



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 279/06 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월02일 10-0733927 2007년06월25일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2006-0000497 2006년01월03일 2006년01월03일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2007-0021894 2007년02월23일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장      1020050076467      2005년08월19일      대한민국(KR)

(73) 특허권자      주식회사 엘지화학  
                          서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자      김운호  
                          부산 수영구 광안2동 188-7 19/7

                          장원석  
                          서울 마포구 망원2동 472-1 삼락빌라 106호

                          김건수  
                          전남 여수시 안산동 29번지 LG사택 8-206

(74) 대리인      리엔목특허법인

(56) 선행기술조사문헌  
    ep1548061      jp17213520

심사관 : 박종일

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) P V C 수지용 충격 보강제 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 다층 구조를 갖는 고무라텍스로서 내층의 고무라텍스의 굴절률이 외층의 고무라텍스의 굴절률보다 큰 것을 특징으로 하는 고무라텍스; 상기 고무라텍스로부터 제조된 그래프트 공중합체; 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 PVC 수지 블렌드; 및 상기 고무라텍스의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 고무라텍스를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 PVC 수지 블렌드는 기존의 PVC 수지에 비하여 컬러 특성과 저온 충격 강도가 개선된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

다층 구조를 갖는 고무라텍스로서 내층 고무라텍스의 굴절률이 외층 고무라텍스의 굴절률보다 큰 것을 특징으로 하는 고무라텍스.

## 청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 고무라텍스가 공액디엔계 단량체 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물의 공중합체 고무라텍스인 것을 특징으로 하는 고무라텍스.

## 청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체가 부타디엔, 이소프렌 및 클로로이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무라텍스.

## 청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물이 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무라텍스.

## 청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 내층 고무라텍스의 굴절률이 1.54 내지 1.59이고, 상기 외층 고무라텍스의 굴절률이 1.51 내지 1.54인 것을 특징으로 하는 고무라텍스.

## 청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 고무라텍스 50 내지 95중량%에 알킬(메타)아크릴레이트 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체 5 내지 50중량%를 그래프트 유화중합시켜 제조된 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체.

## 청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 알킬(메타)아크릴레이트가 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 및 에틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체.

**청구항 8.**

제6항에 있어서,

상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물이 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌, 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그라프트 공중합체.

**청구항 9.**

제6항의 그라프트 공중합체 1 내지 20중량% 및 PVC 수지 80 내지 99중량%를 포함하는 PVC 수지 블렌드.

**청구항 10.**

- (1) 공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제의 단량체 혼합물 중 25 내지 75 중량%를 먼저 유화 중합하여 내층 고무라텍스를 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 내층 고무라텍스에 잔여 단량체 혼합물 25 내지 75 중량%를 유화 중합하여 외층 고무라텍스를 제조하는 단계를 포함하는 고무라텍스의 제조 방법.

**청구항 11.**

제10항에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체가 부타디엔, 이소프렌 및 클로로이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무라텍스의 제조방법.

**청구항 12.**

제10항에 있어서,

상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물이 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무라텍스의 제조방법.

**청구항 13.**

제10항에 있어서,

상기 가교제가 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 아릴메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무라텍스의 제조방법.

## 청구항 14.

제10항에 있어서,

상기 가교제가 전체 단량체 대비 0.1 내지 3 중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 고무라텍스의 제조방법.

## 청구항 15.

제10항에 있어서,

상기 내층 고무라텍스의 굴절률이 1.54 내지 1.59이고, 상기 외층 고무라텍스의 굴절률이 1.51 내지 1.54인 것을 특징으로 하는 고무라텍스의 제조방법.

명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, 이하 "PVC"라 칭함) 수지용 충격보강제 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 PVC 수지의 충격 보강제로 사용되는 알킬(메타)아크릴레이트-공액디엔계 단량체-에틸렌 불포화성 방향족 화합물(이하 "MBS계"라 칭함)의 그래프트 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

PVC 수지는 염화비닐(vinyl chloride)을 50% 이상 함유하는 중합체로, 충격에 대해 매우 약하다는 단점을 지니고 있어 이러한 단점을 보완하기 위한 방법들이 오래 전부터 연구되어 왔다. 내충격성을 향상시키기 위한 방법으로 부타디엔을 기질로 하는 고무라텍스에 스티렌, 메틸메타크릴레이트 또는 아크릴로니트릴과 같은 단량체를 그래프트시킨 그래프트 중합체를 PVC 수지의 충격보강제로 사용하는 방법이 있는데, 이 방법은 PVC 수지의 충격 보강 효과는 있으나 제품의 투명도가 떨어지고 시트(sheet) 성형시 백화를 수반한다는 문제점이 있다.

MBS계 그래프트 공중합체의 물성은 그래프트되는 각 단량체의 함량 및 중합방법, 기질로 사용되는 고무라텍스(latex)의 함량 및 입경 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 충격강도를 향상시키기 위해서는 기질로 사용되는 고무라텍스의 함량 및 입경을 증대시키는 것이 일반적인 방법이지만, 이러한 고무라텍스가 PVC 수지에 포함되는 경우 충격보강제용 그래프트 공중합체 입자의 입경 증대에 따른 광산란 증대 효과에 따라 PVC 수지의 투명도가 떨어질 뿐만 아니라, PVC 수지와 충격보강제용 그래프트 공중합체 입자간의 굴절률의 차이가 큰 경우 또는 변형시 충격보강제용 MBS계 그래프트 공중합체와 PVC 수지의 결합력이 약해서 공극(micro-void)이 쉽게 생성되는 경우에는, 오히려 백화도가 증대되고 충격강도가 좋지 않게 될 수 있는 문제점이 있다.

현재까지 내충격성, 투명도 및 내백화성이 모두 우수한 그래프트 공중합체 입자를 제조하기 위해 고무입자 함량 및 크기, 그래프트 중합방법 및 그래프트 조성 등에 대한 많은 연구가 있어 왔다. 특히, 용도에 따라 고무라텍스의 사용이 제한적인 경우, 그래프트되는 단량체의 함량과 그래프트 중합방법이 제품의 투명도와 충격강도에 미치는 영향이 매우 크다는 것은 잘 알려져 있다.

일반적으로 MBS계 그래프트 공중합체는 PVC 수지의 내충격성, 내백화도, 가공성 및 광학특성의 향상을 위하여 일반적으로 사용되는 첨가제로서, MBS계 그래프트 공중합체는 예를 들어 스티렌-부타디엔 고무라텍스와 같은 공액디엔계 단량체-에틸렌 불포화성 방향족 화합물의 고무라텍스에 알킬(메타)아크릴레이트 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물을 유화중합에 의해 그래프트시킴으로써 제조된다.

이러한 MBS계 그래프트 공중합체의 물성을 좌우하는 요인은 그래프트되는 각 단량체의 함량 및 중합 방법을 포함하며, 가장 중요한 요인은 MBS계 그래프트 공중합체의 기질로 사용되는 고무라텍스의 물성이다. 특히 고무라텍스의 크기, 함량 및 구성 단량체의 조성비는 PVC 수지의 광학 특성 및 물리적 특성에 직접적인 영향을 미친다고 알려져 있다.

특히, 카토(Katto) 등의 미국 특허 제 4,352,910호는 MBS계 그래프트 공중합체의 제조에 있어서 다단계(multi-step) 중합 방법을 사용하여 고무라텍스의 유리전이온도를 조절함으로써 충격강도와 내백화성의 균형이 잘 맞는 MBS계 그래프트 공중합체를 제조하는 방법에 관해 개시하고 있다.

그러나, MBS계 그래프트 공중합체를 사용하여 PVC 수지의 컬러 특성 및 저온 충격 강도를 개선할 수 있는 방법에 관해서는 종래의 기술에서 설명하고 있지 않다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 PVC 수지의 컬러 특성과 저온 충격 강도를 강화할 수 있는 그래프트 공중합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것으로,

본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 상기 PVC 수지의 충격보강용 그래프트 공중합체의 제조에 사용되는 고무라텍스를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 고무라텍스를 포함하는 그래프트 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 PVC 수지 블렌드를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 네번째 기술적 과제는 상기 고무라텍스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명의 구성에 의하여 모두 달성될 수 있다.

### 발명의 구성

상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

다층 구조를 갖는 고무라텍스로서 내층 고무라텍스의 굴절률이 외층 고무라텍스의 굴절률보다 큰 것을 특징으로 하는 고무라텍스를 제공한다.

상기 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 상기 고무라텍스 50 내지 95 중량%에 알킬(메타)아크릴레이트 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체 5 내지 50 중량%를 그래프트 유화중합시켜 제조된 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체를 제공한다.

상기 세번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 상기 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량% 및 PVC 수지 80 내지 99 중량%로 이루어진 PVC 수지 블렌드를 제공한다.

상기 네번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은

- (1) 공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제의 단량체 혼합물 중 25 내지 75 중량%를 먼저 유화 중합하여 내층 고무라텍스를 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 내층의 고무라텍스에 잔여 단량체 혼합물 25 내지 75 중량%를 유화 중합하여 외층의 고무라텍스를 제조하는 단계를 포함하는 고무라텍스의 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 상기 그래프트 공중합체를 충격 보강제로 사용하여 제조된 PVC 수지는 충격 강도, 특히 -10 °C 이하에서의 저온 충격 강도가 매우 우수하고 또한 컬러 특성도 우수한 장점이 있다.

이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

먼저, 본 발명에 따른 고무라텍스; 상기 고무라텍스를 이용하여 제조된 그래프트 공중합체; 및 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 PVC 수지 블렌드에 관하여 설명하면 하기와 같다.

본 발명자들은 MBS계 그래프트 공중합체의 기질로서 사용되는 고무라텍스를 다단계 중합을 통해 제조함에 있어서, 내층과 외층의 고무라텍스의 굴절률을 조절함으로써 MBS계 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 PVC 수지 블렌드의 컬러 특성과 저온 충격 강도가 변화하는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

본 발명에 따른 MBS계 그래프트 공중합체의 제조에 사용되는 고무라텍스는 다층 구조를 갖는 고무라텍스로서 내층 고무라텍스의 굴절률이 외층 고무라텍스의 굴절률보다 큰 것을 특징으로 한다.

본 발명에서 상기 고무라텍스는 공액디엔계 단량체 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물의 공중합체 고무라텍스로서, 여기에서 상기 공액디엔계 단량체는 부타디엔, 이소프렌 및 클로로이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며, 상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물은 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로겐으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

본 발명에서 상기 고무라텍스를 이루는 내층 고무라텍스의 경우는 굴절률이 1.54 내지 1.59인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.545 내지 1.59이다. 상기 내층 고무라텍스의 굴절률이 1.54 미만인 경우에는 충격강도 개선 효과가 미미하고, 상기 굴절률이 1.59를 초과하는 경우에는 백화도가 커져서 투명도에 불리한 영향을 줄 수 있으므로 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에서 상기 고무라텍스를 이루는 외층 고무라텍스의 경우는 굴절률이 1.51 내지 1.54인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.51 내지 1.535이다. 상기 외층 고무라텍스의 굴절률이 1.51 미만인 경우에는 투명도가 저하되는 문제가 있고, 상기 굴절률이 1.54를 초과하는 경우에는 충격강도 개선 효과가 미미한 문제가 있으므로 바람직하지 않다.

본 발명에서는 상기 고무라텍스를 이용하여 알킬(메타)아크릴레이트 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체를 유화중합하여 제조된 그래프트 공중합체를 PVC 수지의 충격보강제로 사용할 수 있다. 본 발명에서 상기 그래프트 공중합체는 상기 단량체를 일괄 투입하여 유화중합함으로써 제조할 수도 있고 상기 단량체를 2단계 이상으로 나누어 유화중합함으로써 제조할 수도 있으며, 상기 유화중합 방법이 본 발명을 제한하지는 않는다.

본 발명에서 상기 그래프트 공중합체의 제조에 이용되는 상기 고무라텍스의 함량은 50 내지 95 중량%이고, 상기 알킬(메타)아크릴레이트 및 에틸렌 불포화성 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체의 함량은 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하다. 상기 그래프트 공중합체의 제조에 사용되는 상기 고무라텍스의 함량이 50 중량% 미만인 경우에는 충격 보강 효과가 미미하고 95 중량%를 초과하는 경우에는 상기 고무라텍스와 PVC 수지와 상용성 부족으로 분산성이 떨어져 결국 충격 강화 효과가 실효적으로 발휘되지 못하는 문제가 있으므로 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 상기 그래프트 공중합체의 제조에 사용될 수 있는 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

또한, 본 발명에 따른 상기 그래프트 공중합체의 제조에 사용될 수 있는 상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물은 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌, 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로겐으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

본 발명에서 상기 고무라텍스로부터 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 유화중합을 실시하기 위한 반응매체, 유화제, 안정제, 개시제 등은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 공지된 것을 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 이것이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

본 발명은 상기 고무라텍스를 이용하여 제조된 상기 그래프트 공중합체를 PVC 수지와 블렌딩하여 PVC 수지 블렌드를 제조할 수 있다.

상기 PVC 수지 블렌드는 본 발명에 따른 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량% 및 PVC 수지 80 내지 99 중량%로 이루어진 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 PVC 수지 블렌드에서 상기 본 발명에 따른 그래프트 공중합체의 함량이 1 중량% 미만이면 내충격성의 개선 효과가 미미하고, 20 중량%를 초과하는 경우에는 함량을 증가시켜도 더 이상 충격 강도가 증가하지 않고 제조단가만 지나치게 상승하는 문제가 있어 바람직하지 않다.

본 발명에서 상기 PVC 수지는 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 공지된 임의의 것을 사용할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 상기 PVC 수지 블렌드는 필요에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 공지된 산화방지제, 열안정제, 가소제, 착색제 및 활제 등의 첨가제를 통상의 함량으로 더 포함할 수 있다.

이어서, 본 발명에 따른 상기 고무라텍스의 제조방법에 관하여 설명하면 하기와 같다.

본 발명에 따른 상기 고무라텍스의 제조 방법은

(1)공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제의 단량체 혼합물 중 25 내지 75 중량%를 먼저 유화 중합하여 내층 고무라텍스를 제조하는 단계; 및

(2)상기 코어층 고무라텍스에 잔여 단량체 혼합물 25 내지 75 중량%를 유화 중합하여 외층 고무라텍스를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 (1)단계 반응에서,

상기 공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제의 단량체 혼합물은 25 내지 75 중량%가 사용되는 것이 바람직하다. 상기 (1)단계 반응에서의 단량체 사용량이 전체 단량체 혼합물 대비 25 중량% 미만인 경우에는 이를 사용한 PVC 수지의 저온 충격 강도가 낮아지는 문제가 있고, 75 중량%를 초과하는 경우에는 상기 PVC 수지의 컬러특성과 저온 충격 강도가 모두 나빠지는 문제가 있다.

본 발명에 따른 상기 고무라텍스의 제조 방법에서 사용되는 공액디엔계 단량체는 부타디엔, 이소프렌 및 클로로이소프렌으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있다. 여기에서 상기 공액디엔계 단량체는 외부로부터의 충격을 흡수하여 내충격성을 향상시키는 역할을 한다.

또한, 본 발명에 따른 상기 고무라텍스의 제조 방법에서 사용되는 에틸렌 불포화성 방향족 화합물은 스티렌, 알파메틸스티렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐나프탈렌, 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬기로 치환된 스티렌, 및 벤젠고리의 각 수소 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있다. 여기에서 상기 에틸렌 불포화성 방향족 화합물은 고무라텍스의 굴절률을 PVC 수지와 동일하게 함으로써 굴절률 차이에 의해 발생하는 빛의 산란을 억제하여 PVC 수지의 투명도를 유지시키는 역할을 한다.

본 발명에서는 상기 고무라텍스의 제조시 가교제를 사용할 수 있으며, 이때 사용되는 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 아릴메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다. 여기에서 가교제는 상기 고무라텍스의 가교도를 조절하는 역할을 한다.

또한, 본 발명에 따른 고무라텍스의 제조 방법에서 사용되는 상기 그래프트 가교제의 함량은 전체 단량체 대비 0.1 내지 3 중량% 사용되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%이다. 상기 그래프트 가교제의 사용량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 내백화도가 악화되는 문제가 있고, 3 중량%를 초과하는 경우에는 내충격성이 저하되는 문제가 있다.

본 발명의 상기 (1)단계 반응에서 제조된 상기 내층 고무라텍스의 굴절률은 1.54 내지 1.59인 것이 바람직하다. 상기 굴절률이 1.54 미만인 경우에는 충격강도 개선 효과가 미미하고, 상기 굴절률이 1.59를 초과하는 경우에는 백화도가 커져서 투명도에 불리한 영향을 줄 수 있다.

또한, 상기 (2)단계 반응에서,

상기 (1)단계 반응에서 제조된 내층 고무라텍스에 상기 (1)단계 반응에 사용되지 않은 잔여 단량체 25 내지 75 중량%를 사용하여 유화중합을 실시한다. 이러한 방법으로 제조된 외층 고무라텍스의 굴절률은 1.51 내지 1.54인 것이 바람직하다. 상기 굴절률이 1.51 미만인 경우에는 투명도가 저하되는 문제가 있고, 상기 굴절률이 1.54를 초과할 경우에는 충격강도 개선 효과가 미미한 문제가 있다.

본 발명의 상기 고무라텍스의 제조 방법에서 사용되는 공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제는 상기 고무라텍스의 굴절률을 조절하는 역할을 하며, 그 함량과 종류는 원하는 물성에 따라 변경이 가능하다. 따라서 공액디엔계 단량체, 에틸렌 불포화성 방향족 화합물 및 가교제의 함량비는 본 발명에서 한정되지 않으며, 다만 굴절률 조절을 통한 투명성 확보를 위하여 공액디엔계 단량체 : (에틸렌 불포화성 방향족 화합물 + 가교제)의 사용량을 (1)단계 및 (2)단계 반응 전체에서 3:1로 유지하는 것이 바람직하다. 다만, (1)단계 반응에서의 단량체는 전체 단량체 혼합물 중 25 내지 75 중량%를, (2)단계 반응에서의 단량체는 잔여 단량체 혼합물 25 내지 75 중량%를 사용되는 것이 바람직하다. 이때, (1)단계에서 제조된 내층 고무라텍스의 굴절률은 1.54 내지 1.59인 것이 바람직하고, (2)단계에서 제조된 외층 고무라텍스의 굴절률은 1.51 내지 1.54인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 상기 고무라텍스의 제조 방법에 있어서, 유화중합을 실시하기 위한 반응매체, 유화제, 안정제, 개시제 등은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 공지된 것이라면 특별한 제한 없이 통상의 함량으로 사용될 수 있으며, 이에 관해서는 하기 실시예의 기재를 참조할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 고무라텍스를 이용하여 제조된 그래프트 공중합체를 PVC 수지에 충격보강제로 사용할 경우 PVC 수지의 컬러 특성은 ASTM 1003 규격의 컬러미터를 이용한 b 값이 10 이하이고, 저온 충격 강도는 하기의 평가방법에 의하여 -20℃에서 300 rpm 이상으로 기존 PVC 수지 대비 컬러특성 및 충격강도, 특히 저온충격강도가 우수하다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 단, 본 발명이 다음 실시예로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기본 사상을 유지한 변형, 개조 등은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해된다.

## 실시예

### 실시예 1

#### (고무라텍스의 제조)

하기 화합물들의 중량%는 고무라텍스의 제조를 위하여 사용된 단량체 혼합물 100 중량%를 기준으로 나타낸 것이고, 중량부는 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 나타낸 것이다.

교반기가 장착된 120리터 고압 중합 용기에 이온 교환수 150 중량부, 첨가제로 완충용액 0.5 중량부, 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.0047 중량부, 황산 제1철 0.003 중량부, 나트륨포름알데히드 술폰시산 0.02 중량부 및 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드 0.1 중량부를 초기 충전시켰다.

여기에 제 1 단계로 부타디엔 30 중량%, 스티렌 19.5 중량% 및 디비닐벤젠 0.5 중량%를 투입하여 35 ℃에서 중합을 실시하고, 투입된 단량체의 중합 전환율이 90 % 이상에서 제 2 단계로 부타디엔 45 중량%, 스티렌 4.5 중량%, 디비닐벤젠 0.5 중량% 및 올레인산칼륨 0.5 중량부를 가하고 10시간 중합하여 입자 크기가 1000 Å 인 스티렌-부타디엔 고무라텍스를 얻었고, 이의 최종 중합 전환율은 98 %였다.

#### (MBS계 그래프트 공중합체의 제조)

하기 화합물들의 중량%는 MBS계 그래프트 공중합체의 제조를 위하여 사용된 상기 고무라텍스 및 새로 첨가된 단량체의 혼합물 100 중량%를 기준으로 나타낸 것이고, 중량부는 상기 고무라텍스 및 새로 첨가된 단량체의 혼합물 100 중량부를 기준으로 나타낸 것이다.

상기 수득한 고무라텍스 70 중량%(고형분)를 밀폐된 반응기에 투입한 후, 질소를 충전하고 여기에 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.0094 중량부, 황산 제1철 0.006 중량부, 나트륨포름알데히드 술폰시산 0.04 중량부를 투입한 후, 메틸메타크릴레이트 14 중량%, 올레인산칼륨 0.14 중량부, 이온 교환수 14 중량부, 및 t-부틸 하이드로퍼옥시드 0.05 중량부를 첨



가하여 10분 동안 60 ℃에서 2시간 동안 중합을 실시하고, 이어서 스티렌 16 중량%, 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.0094 중량부, 황산 제1철 0.006 중량부, 나트륨포름알데히드 설포실레이트 0.04 중량부, 올레인산칼륨 0.16 중량부, 이온교환수 16 중량부 및 t-부틸 하이드로퍼옥시드 0.05 중량부를 투입한 후 60 ℃에서 2시간 동안 중합을 실시하였다.

(MBS 분말의 제조)

상기 제조된 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌의 그래프트 공중합체(MBS 그래프트 공중합체) 반응 생성물(액상) 100중량부에 산화방지제(Irganox-245) 0.5 중량부를 첨가하여 교반하면서 황산마그네슘 4 중량부 및 황산 2 중량부를 가하여 70℃에서 중합체와 물을 분리시킨 후 탈수 건조하여 MBS 분말을 수득하였다.

(PVC 수지 시편의 제조)

PVC 수지의 시편 제조는 가공을 용이하게 하기 위하여 PVC 수지 마스터배치를 제조하여 실시하였다. PVC 수지 마스터배치는 PVC 수지 100 중량부, 열안정제(Sn 스테아레이트) 1.5중량부, 내부활제(스테아린산 칼슘) 1.0 중량부, 외부활제(파라핀 왁스) 0.5 중량부, 가공조제(LG화학, PA-910) 0.5 중량부 및 안료 0.3 중량부를 고속 교반기를 이용하여 130 ℃의 온도에서 충분히 혼합한 후 냉각하여 제조하였다.

PVC 수지 시편 제조를 위하여 사용되는 충격 보강제 사용량은 PVC 수지 100 중량부에 대하여 9 중량부를 사용하였으며 195 ℃의 물을 사용하여 저온 회전 충격 강도 측정을 위한 0.5 mm 두께의 시트를 제조하였다.

### 실시예 2

상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 고무라텍스 중합시 1 단계로 부타디엔 25 중량%, 스티렌 24 중량% 및 디비닐벤젠 1 중량%를 투입하고, 2 단계로 부타디엔 50 중량%를 투입하여 중합을 실시한 것만 다르다.

### 비교예 1

상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 고무라텍스 중합시 1 단계로 부타디엔 37.5 중량%, 스티렌 12 중량% 및 디비닐벤젠 0.5 중량%를 투입하고, 2 단계로 부타디엔 37.5 중량%, 스티렌 12 중량% 및 디비닐벤젠 0.5 중량%를 투입하여 중합을 실시한 것만 다르다.

### 비교예 2

상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 고무라텍스 중합시 1 단계로 부타디엔 45 중량%, 스티렌 4.5 중량% 및 디비닐벤젠 0.5 중량%를 투입하고, 2 단계로 부타디엔 30 중량%, 스티렌 19.5 중량% 및 디비닐벤젠 0.5 중량%를 투입하여 중합을 실시한 것만 다르다.

### 비교예 3

상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 고무라텍스 중합시 1 단계로 부타디엔 50 중량%를 투입하고, 2 단계로 부타디엔 25 중량%, 스티렌 24 중량% 및 디비닐벤젠 1 중량%를 투입하여 중합을 실시한 것만 다르다.

### 비교예 4

상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 고무라텍스 중합시 부타디엔 75 중량%, 스티렌 24 중량% 및 디비닐벤젠 1 중량%를 일괄 투입하여 중합을 1 단계로 실시한 것만 다르다.

(물성 시험)

### 굴절률 평가

굴절률은 상기 제조된 각 단계별 라텍스를 70℃로 가열 건조시켜 얻은 필름을 굴절률계(Abbe사의 Refractometer)를 사용하여 25℃에서 측정하였다.

유리 전이 온도(Tg)의 평가

유리 전이 온도는 Rheometric Scientific 사의 DMTA V를 이용하여 상온에서 승온속도 10 °C/min로 상승시키면서 측정하였다.

저온 충격 강도의 평가

저온 충격 강도는 실시예 1에서의 방법으로 제조한 시트를 잘라 두께 0.5mm, 10cm \* 14cm의 시편을 제작하여 -20 °C에서 2시간 숙성 후 원형 톱날을 회전시키며 15mm/초의 속도로 톱날에 가했을 때 시편이 깨지는 최저 rpm을 측정하였다.

컬러 특성의 평가

상기 방법으로 제조된 시트를 가열 프레스를 이용하여 ASTM 1003규격의 컬러 특성 측정을 위한 3mm 두께의 시편을 제조하고 컬러 컴퓨터(SUGA Color Computer)를 이용하여 b 값을 측정하였다.

실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 4에 대해 중합 단계별 고무라텍스의 단계별 굴절률 및 단계별 유리 전이 온도 및 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PVC 수지 블렌드의 컬러 특성 및 저온 충격 강도를 각각 측정하여 표 1에 나타내었다.

**[표 1]**

구분	단계별 단량체 조성		단계별 굴절률 1 단계/2 단계	단계별 Tg	컬러 특성 (b값)	저온 충격 강도
	1 단계	2 단계				
실시예 1	BD 30 SM 19.5 DVB 0.5	BD 45 SM 4.5 DVB 0.5	1.5466/1.5244	-43/-76	7.81	440rpm
실시예 2	BD 25 SM 24 DVB 1	BD 50	1.5540/1.5170	-27/-84	7.00	480rpm
비교예 1	BD 37.5 SM 12 DVB 0.5	BD 37.5 SM 12 DVB 0.5	1.5355/1.5355	-63/-60	10.96	280rpm
비교예 2	BD 45 SM 4.5 DVB 0.5	BD 30 SM 19.5 DVB 0.5	1.5244/1.5466	-80/-41	11.89	200rpm
비교예 3	BD 50	BD 25 SM 24 DVB 1	1.5170/1.5540	-90/-25	12.20	180rpm
비교예 4	BD 75 SM 24 DVB 1		1.5355	-63	10.68	250rpm

상기 표에서 BD는 부타디엔, SM은 스티렌, DVB는 디비닐벤젠을 각각 나타낸다.

상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 다단계 중합 방법에 따라 굴절률을 단계별로 변화시켜 제조된 고무라텍스를 사용하여 제조된 MBS계 그래프트 공중합체를 충격보강제로 사용한 PVC수지의 컬러 특성과 저온 회전 충격 강도가 개선되었음을 확인하였다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 2에서와 같이 내층 고무라텍스의 굴절률이 1.54 내지 1.59이고, 외층 고무라텍스의 굴절률이 1.51 내지 1.54인 경우, 상기 PVC수지의 컬러 특성은 좋아지고 저온 회전 충격 강도가 증가하였으나, 반면 비교예 1 내지 4에서와 같이 내층과 외층 고무라텍스의 굴절률이 상기 범위를 벗어나는 경우, 상기 PVC 수지의 컬러 특성도 나쁘고 저온 충격 강도도 낮음을 확인하였다. 특히, 비교예 4에서 단량체를 모두 일괄 투입하고 중합할 경우 다단계로 중합할 경우에 비해 상기 PVC 수지의 컬러 특성, 저온 회전 충격 강도 모두 본 발명의 결과보다 열악함을 확인하였다.

따라서 본 발명에 따른 단계별 굴절률을 갖는 고무라텍스를 기질로 사용한 MBS계 그래프트 공중합체를 PVC 수지에 사용할 경우 컬러특성 및 저온 충격강도가 우수함을 확인할 수 있었다.

### **발명의 효과**

이상의 실시예와 비교예를 통하여 설명한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 MBS계 그래프트 공중합체를 PVC 수지의 충격 보강제로 사용하면 컬러 특성 및 저온 충격 강도가 우수한 PVC 수지가 제조된다.

상기에서 본 발명은 실시예를 중심으로 상세히 설명되었지만 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 자명하며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다. 따라서 본 발명의 범위는 이하의 특허청구범위 및 그 균등물에 의하여 정하여진다.