



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년09월25일  
 (11) 등록번호 10-1185688  
 (24) 등록일자 2012년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08F 285/00** (2006.01) **C08F 265/00**  
 (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01) **C08J 5/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0004088  
 (22) 출원일자 2010년01월15일  
 심사청구일자 2011년03월23일  
 (65) 공개번호 10-2011-0084045  
 (43) 공개일자 2011년07월21일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009270115 A  
 KR100373308 B1  
 KR100580414 B1  
 KR1020010100916 A

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**이광진**  
 전라남도 여수시 둔덕동 라온유아파트 102동 302호  
**안정현**  
 전라남도 순천시 석현길 70, 130동 1001호 (석현동, 향림현대아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**조인제**

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **가공성이 우수한 아크릴계 충격 보강제 제조 방법과 이를 포함하는 폴리염화비닐 조성물**

**(57) 요약**

열가소성 수지의 내충격성을 높이고 압출 가공성을 개선하는 충격 보강과 가공 보조제 기능을 동시에 갖춘 아크릴계 충격 보강제와 이를 포함하는 충격 보강 열가소성 수지를 개시한다. 본 발명의 아크릴계 충격 보강제는 아크릴계 고무 코어, 상기 코어를 둘러싸는 메타크릴계 셸과 이 셸을 둘러싸는 윤활 셸로 이루어진다. 충격 보강제 내부에서 아크릴계 고무 코어 65~95 중량%, 메타크릴계 셸은 4~20 중량%, 윤활 셸은 1~15 중량%를 차지한다. 이 때, 상기 윤활 셸은 30~90 중량%의 스티렌계 모노머와 10~70 중량%의 아크릴계 모노머의 공중합체와 분자량 조절제를 함유하는데, 이 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1~5.0 중량부의 분자량 조절제를 함유하고 있다. 본 발명은 시드 제조 단계 없이 바로 고무 코어를 합성하여 진행하므로 생산성을 향상시킬 수 있는 효과도 있다.

(72) 발명자

**박춘호**

전라남도 여수시 안산동 LG화학 안산사택기숙사  
신관 309

**이혜경**

전라남도 여수시 소호로 619, 2동 50호 (안산동,  
엘지화학안산사택)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

아크릴계 고무 코어 65~95 중량%

상기 코어를 둘러 싸는 메타크릴계 셸 4~20 중량%;

상기 메타크릴계 셸을 둘러 싸는 윤활 셸 1~15 중량%로 이루어지되,

상기 윤활셸은 모노머 함량이 30~90 중량%인 스티렌계 모노머와 10~70 중량%인 아크릴계 모노머의 공중합체 및 상기 공중합체 수지 100 중량부에 대하여 0.1~5.0 중량부의 분자량 조절제를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 고무 코어는 아크릴계 기본 수지를 포함하되, 상기 기본 수지는 아크릴계 모노머 97~99.8 중량%와 가교성 모노머 0.2~3 중량%의 공중합체인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 가교성 모노머는 디비닐벤젠, 디아크릴산3-부탄디올, 디메타크릴산 1,3-부탄디올, 아크릴산1,4-부탄디올, 디메타크릴산1,4-부탄디올, 아크릴산알릴, 메타크릴산알릴, 트리아크릴산 트리메틸올 프로판, 디아크릴산 테트라에틸렌글리콜, 디메타크릴산 테트라에틸렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 메타크릴계 셸은 메타크릴계 기본 수지를 포함하되, 상기 기본 수지는 아크릴계 모노머 1~50 중량%와 메타크릴계 모노머 50~99 중량%를 중합한 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

### 청구항 5

제2항 또는 제4항에 있어서,

상기 아크릴계 고무 코어 또는 메타크릴계 셸은 기본 수지에 대하여 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서

상기 아크릴계 모노머는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산2-에틸헥실 및 이들의 혼합물로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 첨가제는 중합 개시제, 유화제, 활성화제 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

**청구항 8**

제4항에 있어서

상기 메타크릴계 모노머는 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸 등의 메타크릴산알킬과 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 분자량 조절제는 3-메르캅토프로피오닉에시드, 2-메르캅토에탄올, 노르말옥틸메르캅탄, 노르말도데실메르캅탄, 2급 도데실 메르캅탄, 3급 도데실메르캅탄 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 메타크릴계 셀의 공중합체 고분자는 중량평균 분자량이 30만~500만이고,

상기 윤활 셀의 공중합체 고분자는 중량평균 분자량이 5000~20만인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격 보강제.

**청구항 11**

제1항의 아크릴계 충격 보강제와 열가소성 수지를 혼련한 고분자 컴파운드.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 열가소성 수지는 폴리염화비닐인 것을 특징으로 하는 고분자 컴파운드.

**청구항 13**

제1항의 아크릴계 충격 보강제와 열가소성 수지를 혼련한 고분자 혼합물을 압출한 성형품.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 열가소성 수지, 특히 염화비닐 수지와 그 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 열

[0001]

가소성 수지에 내충격성을 부여하는 아크릴계 충격 보강제와 이를 포함하는 충격 보강 열가소성 수지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 열가소성 수지의 내충격성을 높이기 위한 방법 중 하나로 충격 보강제를 혼입하는 방법이 있다. 예를 들어 열가소성 수지의 하나인 염화비닐 수지에는 내충격성을 향상시키기 위하여 일반적으로 충격 보강제를 첨가하는데, 이러한 충격 보강제로는 메틸메타크릴레이트 부타디엔 스티렌(MBS)계 수지, 염화 에틸렌(CPE)계 수지, 아크릴계 수지 등이 있다. 이들 중 아크릴계 수지는 내후성이 우수하여 일광 노출 시간이 많은 옥외용 플라스틱 제품의 충격 보강제로 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 염화비닐 수지의 성형 가공시 겔화를 촉진하거나, 성형체의 표면 품질 및 기계적 물성을 향상시키기 위하여 종종 가공 보조제를 투입하기도 한다. 그러나, 충격 보강제와 가공 보조제를 각각 열가소성 수지에 별도로 하여 투입하는 것은 제조시 불편하다. 따라서 최근 들어서는 상기 충격 보강제와 가공 보조제의 기능을 동시에 가지는 첨가제를 주목하고 있다.

[0004] 유럽 등록특허 제1,111,001호는 염화비닐 수지의 첨가제로서 충격 보강제와 가공 보조제를 라텍스 상태로 혼합한 후 응집과 건조를 실시하여 충격 보강제 입자와 가공 보조제 입자를 동시에 갖는 분말 입자를 염화비닐 수지에 첨가하여 내충격성을 늘릴 수 있는 방법에 관하여 게재하고 있다. 그러나 이러한 방법은 라텍스 상태의 혼합에 의해 이루어져야 하기 때문에 제조 방법이 번거롭고 시간이 추가적으로 들여야 하며, 충분한 충격 강도를 제공하지 못하고 있다.

[0005] 대한민국 공개특허 제10-2005-0024038호는 염화비닐 수지를 첨가제인 가공 보조제와 함께 중합하고 응집 건조를 통해 분말을 제조한 다음 충격 보강제를 건조 분말 상태에서 혼합하는 수단을 개시하고 있다. 그러나 이 방법 또한 가공 보조제와 충격 보강제의 벌크 밀도 차이로 인해 균일한 혼합이 불가능하여 일관된 물성을 얻는데 한계가 있고, 가공 온도에 따른 가공 특성이 상이하게 틀려질 수 있어 충격 효율을 떨어뜨릴 수 있는 문제점을 여전히 지니고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명에서는 소량의 충격 보강제를 열가소성 수지에 첨가하여 그 압출 가공성을 향상시키고, 표면 형태 특성과 충격 강도를 우수하고 보존할 수 있는 방법을 제공하는데 그 목적을 두고 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은 아크릴계 충격 보강제를 제공한다. 본 발명의 충격 보강제는 아크릴계 고무 코어, 상기 코어를 둘러싸는 메타크릴계 셸과 이 셸을 둘러싸는 윤활 셸로 이루어진다. 충격 보강제 내부에서 아크릴계 고무 코어 65~95 중량%, 메타크릴계 셸은 4~20 중량%, 윤활 셸은 1~15 중량%를 차지한다. 이 때, 상기 윤활 셸은 30~90 중량%의 스티렌계 모노머와 10~70 중량%의 아크릴계 모노머의 공중합체 및 분자량 조절제를 포함하는데, 이 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1~5.0 중량부의 비율로 분자량 조절제를 함유한다.

[0008] 본 발명에서 메타크릴계 셸의 공중합체 고분자는 중량평균 분자량이 30만~500만이고, 윤활 셸의 공중합체 고분자는 중량평균 분자량이 5000~20만인 것이 바람직하다.

[0009] 본 발명의 충격 보강제는 아크릴계 모노머를 97~99 중량%, 가교성 모노머를 0.2~3 중량%로 공중합하여 고무 코어의 고분자를 제조할 수 있다. 또한 메타크릴계 모노머를 50~99 중량%, 아크릴계 모노머를 1~50 중량%로 공중합하여 메타크릴계 셸의 고분자를 제조할 수 있다. 그리고 상기 윤활용 셸은 스티렌계 모노머 30~90 중량%, 아크릴계 모노머 10~70 중량%의 공중합체 100 중량부에 대하여 분자량 조절제 0.1~5.0 중량부를 포함한다.

[0010] 본 발명에서는 아울러 이러한 아크릴계 충격 보강제를 염화비닐 수지와 함께 혼련한 충격 보강 컴파운드와 이 같은 컴파운드를 압출한 성형품도 제공한다.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명에 따른 아크릴계 충격 보강제를 매트릭스 수지에 혼입하면 매트릭스 수지인 열가소성 수지, 특히 폴리염화비닐에 우수한 내충격성과 광택도, 황변 방지 특성 등으로 대표되는 양호한 표면 형태 특성을 부여할 수 있다. 게다가 폴리염화비닐의 압출 가공성도 제고할 수 있어 물성 향상과 압출 공정의 생산성 증가 효과를 얻을 수 있다. 본 발명은 시드 제조 단계 없이 바로 고무 코어를 합성하여 진행하므로 전체적인 생산성을 더 한층 향상시킬 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0013] 본 발명은 열가소성 수지, 특히 염화비닐계 수지의 매트릭스에 혼입되었을 때 내충격성과 압출 가공성을 높여 줄 수 있는, 가공 보조제의 기능을 함께 갖추고 있는 아크릴계 충격 보강제에 관한 것이다. 종래 기술의 충격 보강제의 경우 압출 가공성 등의 가공 보조제 효과가 미약하였거나, 가공성 향상 효과가 있어도 표면 특성의 악화라는 대가가 따라 외관이 나빠지는 문제가 있었다.

[0014] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제는 고무 코어와 이를 둘러싼 메타크릴계 셸, 그리고 이 셸을 둘러싼 윤활 셸을 갖추고 있는 입자로서 위와 같은 종래 기술의 문제점을 개선한 것이다.

[0015] 상기 고무성 코어는 i)아크릴계 모노머와 ii)가교성 모노머를 중합하여 제조하는데, 본 발명의 한 바람직한 실시 태양에서는 유화 중합하여 제조한다. 상기 i)의 아크릴계 모노머의 예를 일부만 들자면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산2-에틸헥실 등 아크릴산알킬 모노머를 들 수 있다. 상기 ii)의 가교성 모노머로는 고분자 사슬 사이에 가교를 형성할 수 있는 작용기를 복수 개 가지고 있는 반응성의 분자라면 사용할 수 있으며 특별히 구애되지 않는다. 가교성 모노머의 예를 일부만 들자면, 디비닐벤젠, 디아크릴산3-부탄디올, 디메타크릴산 1,3-부탄디올, 아크릴산1,4-부탄디올, 디메타크릴산1,4-부탄디올, 아크릴산알릴, 메타크릴산알릴, 트리아크릴산 트리메틸올프로판, 디아크릴산 테트라에틸렌글리콜, 디메타크릴산 테트라에틸렌글리콜이 있다.

[0016] 상기 고무성 코어의 중합시 모노머의 배합 비율은 중량 기준으로 아크릴계 모노머:가교성 모노머가 97:3내지 99.8:0.2로 하여 중합한 공중합체인 것이 바람직하다. 모노머의 배합 비율이 이 범위에 있으면, 높은 충격 강도와 적절한 탄성을 확보할 수 있어서 적당하다. 상기 가교성 모노머의 비율이 고무 코어용 모노머 전체 중량의 0.2 중량% 미만일 경우에는 가공 중에 매트릭스 수지와 구형의 입자가 변형될 수 있다는 문제점이 있으며, 3.0 중량% 초과일 경우에는 고무 코어가 취성(brittle)을 나타내어 충격 보강 효과가 저하된다는 문제점이 있다.

[0017] 또한, 상기 고무성 코어 라텍스 제조시 모노머 외에 라디칼 중합 반응을 위한 개시제나 유화 중합을 위한 유화제를 반응 혼합물에 포함시킬 수 있다. 또한 활성화 용액 등 기타 이 분야에서 잘 알려진 첨가제를 더 사용할 수 있음은 물론이다. 이러한 첨가제들은 중합 반응 조건, 예를 들어 중합 온도, 개시제나 유화제의 종류, 모노머의 반응성, 활성화 용액의 종류에 따라 그 첨가량이 크게 달라질 수 있으므로, 굳이 일괄적으로 함량을 정하는 것은 큰 의미가 없다. 이러한 첨가량 조절은 이 분야의 평균적 기술자에게 있어서 잘 알려진 통상적인 지식이므로 상술하지 않는다. 본 발명의 한 실시 태양에서는 고무 코어의 중합시 유화 중합을 채택하므로 이를 위하여 유화제, 환원제와 활성화제를 사용한다.

[0018] 본 발명의 특징 중 하나는 시드 제조 단계 없이 바로 고무 코어의 합성에 돌입할 수 있어, 시드 제조와 고무 코어 합성의 두 단계를 거치는 제조 방법에 비하여 중합 시간을 단축할 수 있다는 점이다. 예를 들어 이는 고무 코어의 유화 중합시 모노머 혼합물에 투입하는 유화제의 양을 조절함으로써 가능한데, 이를테면 유화제 함량을 늘려 라텍스 입자의 크기를 줄임으로써 가능하다.

[0019] 상기와 같이 제조된 고무성 코어는 전체 충격 보강제의 고분자를 이루는 모노머의 총 중량 기준, 즉 고무 코어, 메타크릴계 셸, 윤활 셸의 모노머 중량 합계 기준으로 65 내지 95%를 차지한다. 한편 코어와 셸을 이루는 고분자 중량의 압도적인 부분은 모노머에서 유래한 것이고, 첨가제의 양은 모노머 중량에 비하여 미미한 점을 감안하고 또한 측정 오차 범위를 고려하면, 함량의 기준을 충격 보강제에 쓰인 전체 모노머 중량의 총합에 대한 개별 셸이나 코어의 모노머 총량의 비로부터 측정이 더 용이한 충격 보강제 전체 중량에 각 코어 또는 셸 중량의 비로 바꾸어도 실질적으로 그 차이는 무시할만하다고 볼 것이다. 고무 코어의 비율이 이 범위에 있을 때에는 충격 흡수 효과가 우수하면서 압출시 부하를 낮추고 압출량을 높일 수 있다. 고무 코어가 전체 충격 보강제 중량에서 차지하는 비중이 70 중량% 미만일 경우에는 고무 성질이 적어 내충격성이 떨어질 수

있고, 95 중량%를 초과할 경우 상대적으로 메타크릴계 셀 함량이 적어지는 결과, 매트릭스 수지와 상용성과 분산성이 떨어져 결과적으로 가공성이 부족해질 수 있다.

- [0020] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제에서 메타크릴계 셀은 열가소성 수지, 특히 폴리염화비닐에 대한 충격 보강제의 분산성을 향상시키면서 폴리염화비닐의 압출 가공성을 높이는 가공 보조제 역할을 한다.
- [0021] 메타크릴계 셀은 메타크릴계 모노머와 아크릴계 모노머의 공중합체이다. 메타크릴계 셀의 아크릴계 모노머로는 앞서 본 아크릴계 모노머를 그대로 사용할 수 있다. 메타크릴계 셀의 메타크릴계 모노머의 예를 일부만 들자면 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸 등의 메타크릴산알킬과 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐 시안 모노머가 있다.
- [0022] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제에서 메타크릴계 셀은 50~99 중량%의 메타크릴계 모노머와 1~50 중량%의 아크릴계 모노머의 공중합체이다. 아크릴계 모노머의 중량비가 1 중량% 미만일 경우에는 매트릭스 수지에 대한 결합력이 강하지 못해 내충격성이 저하될 수 있고, 50 중량%를 초과할 때에는 응집 특성이 저하된다는 문제점이 있으므로, 매트릭스 수지와 상용성과 응집 특성의 조화를 위하여 상기 범위를 유지하는 것이 중요하다.
- [0023] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제에서 메타크릴계 셀 공중합체를 제조하는 모노머의 양은 전체 충격 보강제에 쓰이는 모노머 중량합의 4~20%를 차지한다. 모노머 중량의 비율로 함량을 정하는 것이지만, 앞서 본 바와 같이 편의상 전체 충격 보강제 중량 중 메타크릴계 셀의 중량이 4~20 중량%를 차지하는 것으로 보아도 큰 무리가 없다. 메타크릴계 셀의 함량은 매트릭스 수지에 대한 높은 분산성과 내충격성, 우수한 표면 특성을 유지하기 위하여 상기 범위를 만족하여야 한다. 만약 메타크릴계 셀의 비중이 충격 보강제의 4 중량%에 못 미칠 경우에는 압출 가공성이 나빠지고 표면 특성도 악화된다. 메타크릴계 셀의 비중이 충격 보강제의 20 중량%를 넘어도 고무 코어의 비중이 상대적으로 줄어들어 내충격성이 나빠진다.
- [0024] 본 발명의 충격 보강제의 메타크릴계 셀을 이루는 고분자는 30만~500만의 높은 분자량을 가지는 것이 바람직하다.
- [0025] 메타크릴계 셀에 전술한 고무 코어와 마찬가지로 모노머 외에 필요한 경우 첨가제를 추가할 수 있는 것은 물론이다. 그 추가 비율이나 첨가제의 종류에 관해서는 전술한 내용을 그대로 원용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제에서 윤활 셀은 메타크릴계 셀의 표면에 최외곽층으로 자리잡아 압출기, 사출기, 롤-밀 등 가공 기기 내에서 외부 윤활제의 역할을 수행하며 가공 기기와 수지 사이의 마찰을 줄여 주고 용융 흐름성을 늘려 준다. 다시 말하여 윤활 셀은 가공 보조제의 역할을 맡는다. 윤활 셀의 공중합체를 이루는 모노머들은 본 발명의 충격 보강제 모노머 총 중량의 1~15 중량%를 차지하는데, 단순히 충격 보강제 전체 중량 중 윤활 셀의 중량의 비율로 이 값을 대체하여도 무방하다는 점은 앞서 본 바와 같다. 윤활 셀의 충격 보강제에서의 비중이 이 범위에 있으면 높은 충격 강도뿐만 아니라 우수한 압출 가공성과 표면 특성을 겸비할 수 있어서 바람직하다. 윤활 셀의 비중이 1 중량% 미만이면 압출 가공성이 나빠지며, 15 중량%를 넘어도 매트릭스 수지와 상용성이 나빠 표면 특성이 좋지 못하다.
- [0027] 본 발명에서 윤활 셀은 스티렌계 모노머와 아크릴계 모노머의 공중합체로서 분자량 조절제를 함유한다. 본 발명의 윤활 셀에서 쓰일 수 있는 아크릴계 모노머는 앞서 고무 코어와 메타크릴계 셀과 마찬가지로 아크릴계 모노머의 군에서 선택하여 사용할 수 있다. 상기 스티렌계 모노머의 예를 일부만 들자면, 스티렌, 알파메틸 스티렌, 알파에틸스티렌 또는 파라메틸스티렌 등의 방향족 비닐 모노머를 사용할 수 있다. 본 발명의 윤활 셀에서 분자량 조절제로는 메르캅탄류가 사용되며, 일례로 n-메르캅토프로피오닉에시드, 2-메르캅토에탄올, n-부틸 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, n-메르캅탄 및 n-도데실메르캅탄, t-도데실 메르캅탄 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물로 이루어진 분자량 조절제가 사용되어 질 수 있다. 본 발명에서는 3-메르캅토프로피오닉에시드, 2-메르캅토에탄올, 노르말옥틸메르캅탄, 노르말도데실메르캅탄, 2급 도데실 메르캅탄, 3급 도데실메르캅탄 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 윤활 셀은 스티렌계 모노머와 아크릴계 모노머의 공중합체와 분자량 조절제로 이루어지거나 여기에 이 분야에 흔히 쓰이는 첨가제를 소량 포함할 수 있다. 이 공중합체는 스티렌계 모노머가 30~90 중량%를 차지하고 아크릴계 모노머가 그 잔부를 차지하는 비율의 모노머 혼합물로부터 중합한 고분자이다. 분자량 조절제는 이러한 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1~5.0중량부의 비율로 포함되면 적당하다.
- [0029] 윤활 셀의 스티렌계 모노머와 아크릴계 모노머의 비율이 상기 범위에 있으면 압출 가공 특성의 개선, 즉 압출 부하를 낮추고 압출량은 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 스티렌계 모노머의 비율이 30 중량%에 못 미치면 가공 부하가 커지고, 90 중량%를 넘어도 내충격 강도가 감소하므로 불리해진다. 분자량 조절제의 양이 0.1

phr 미만이면 윤활 셀 공중합체의 분자량을 후술하는 바람직한 범위로 조절할 수 없어 물성 저하가 따르고, 5.0 phr을 넘어 첨가하여도 오히려 가공성이 나빠지므로 바람직하지 못하다.

- [0030] 본 발명의 윤활 셀을 이루는 고분자의 분자량은 앞서 본 메타크릴계 셀의 고분자와 달리 5000~20만의 상대적으로 낮은 분자량인 것이 바람직하다. 충격 보강제의 구조가 분자량이 30만~500만인 고분자량의 내부 메타크릴계 셀과 5000~20만의 저분자량인 최외곽 윤활 셀의 이중 구조이면 압출 부하가 낮아지고 압출량이 증가하며 표면 광택이 향상되고 내충격 강도도 커진다. 본 발명의 효과를 설명하는데 하나의 특정 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 이는 압출 가공시 폴리염화비닐과 상용성이 떨어지기 마련인 저분자량의 윤활 셀이 압출기 실린더와 스크류 면으로 이행(移行)하여 수지와 압출 장비 사이의 마찰을 줄이기 때문인 것으로 보인다. 한편 이와 동시에 고분자량의 메타크릴계 셀이 폴리염화비닐과 상용성이 큰 데다가 분자량이 높으므로 수지 용융을 촉진하고 충격 보강제 분산도 수월하게 하여 유리한 표면 광택과 충격 강도 특성을 얻는 것으로 생각된다. 메타크릴계 셀과 윤활 셀의 고분자를 위와 같은 분자량 범위로 제조하는 것은 이 분야의 평균적 기술자라면 잘 알고 있는 통상적인 내용이므로 본 명세서에서는 그에 관한 기재는 생략한다.
- [0031] 윤활 셀에 전술한 고무 코어와 마찬가지로 모노머 외에 필요한 경우 첨가제를 추가할 수 있는 것은 물론이다. 그 추가 비율이나 첨가제의 종류에 관해서는 전술한 내용을 그대로 원용할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제의 고무 코어, 메타크릴계 셀과 윤활 셀의 제조는 이 분야에서 널리 쓰이는 중합 방법을 이용하면 충분하므로 상술하지 않는다.
- [0033] 본 발명의 아크릴계 충격 보강제를 매트릭스 수지인 열가소성 수지, 특히 폴리염화비닐에 혼련 등의 방법으로 혼입함으로써 충격 보강 열가소성 수지를 제조할 수 있다. 이렇게 하여 얻은 열가소성 수지는 압출 등의 성형 가공을 통하여 최종 성형 제품으로 제조할 수 있다.

- [0034] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명에 따른 실시예 아크릴계 충격 보강제와 종래 기술의 비교에 아크릴계 충격 보강제를 다음과 같이 제조한 후 염화비닐 수지와 혼련하여 그 물성을 평가하였다.
- [0036] 이하 실시예와 비교예에서는 고무 코어, 메타크릴계 셀과 윤활 셀 구성 고분자를 이루는 모든 모노머, 즉 아크릴계, 메타크릴계 모노머와 가교성 모노머 중량의 총합을 100 중량부로 하여 중량 기준점으로 삼았다. 마찬가지로 고무 코어, 메타크릴계 셀 또는 윤활 셀 각각이 전체 충격 보강제 중에서 차지하는 중량% 값도 그 구성 모노머 중량의 합으로 정해진다. 예를 들어 아래 비교예 2의 경우 모든 모노머들의 중량부 총합은 100 중량부이며, 윤활 셀은 스티렌과 아크릴산부틸 모노머의 중량 합이 12 중량부를 이루므로 전체 충격 보강제에서는 12 중량%를 차지한다. 중합 반응에 쓰이는 용매, 첨가제, 개시제 등 모노머 이외의 성분들의 함량은 상기 모노머의 총합인 100 중량부에 대한 상대값이다.

**실시예 1**

- [0037] 1-1 고무 코어의 제조
- [0038] 교반기, 온도계, 질소 투입구와 순환 콘덴서를 4구 플라스크에 연결하여 반응기로 삼았다. 탈이온수(deionized water) 70중량부를 여기에 투입하고 이 반응기 내부 온도를 50℃까지 올렸다. 한편으로, 탈이온수 40 중량부에 라우릴술포산나트륨(sodium lauryl sulphonate) 0.4 중량부, 아크릴산부틸 84.57 중량부, 메타크릴산알릴 0.43중량부를 가하여 모노머의 프리에멀전(pre-emulsion)을 제조하였다. 상기 반응기의 내부 온도가 50℃에 이르면 이 프리에멀전을 6시간에 걸쳐 상기 반응기에 투입하고 개시제로 과황산칼륨(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 0.3 중량부와 활성화제로 히드로아황산나트륨(sodium hydrosulfite Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 0.15 중량부를 동시 투입 하여 반응을 진행하였다. 모노머 프리에멀전 투입 후 과황산칼륨 0.1 중량부와 히드로아황산나트륨 0.05 중량부를 더 투입하고, 반응 혼합물을 1시간 동안 숙성하였다.
- [0039] 이렇게 하여 얻는 고무 코어 라텍스의 중합 전환율은 99%, 입자 지름이 평균 170 nm, 총 고형분 함량은 40 중량%였다.
- [0040] 1-2 메타크릴계 셀의 제조



[0041] 메타크릴계 셀의 중합 전에 이온 교환수 20 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.1 중량부, 메타크릴산메틸 9 중량부, 아크릴산에틸 1.0 중량부를 혼합하여 셀 중합용 모노머 프리에멀전을 제조하였다. 상기 제조한 고무 코어 라텍스를 포함하고 있는 반응기의 온도를 50℃로 유지하면서 상기 셀 중합용 프리에멀전과 과황산칼륨 0.03 중량부, 히드로아황산나트륨 0.01 중량부를 한꺼번에 이 반응기에 투입하여 반응을 진행하였다. 이후 과황산칼륨 0.01 중량부, 히드로아황산나트륨 0.01 중량부를 더 투입하고 반응 혼합물을 30분 동안 숙성하여 메타크릴계 셀을 완성하였다.

[0042] 1-3 윤활 셀의 제조

[0043] 윤활 셀의 중합 전에 이온 교환수 10 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.1 중량부, 스티렌 2.5 중량부, 아크릴산부틸 2.5 중량부, 노르말옥틸메르캡탄 0.05 중량부를 혼합하여 윤활 셀 중합용 모노머 프리에멀전을 제조하였다. 상기 제조한 메타크릴계 셀을 포함하고 있는 반응기의 온도를 75℃로 유지하면서 상기 윤활 셀 중합용 프리에멀전과 과황산칼륨 0.15 중량부, 히드로아황산나트륨 0.05 중량부를 1시간에 걸쳐 이 반응기에 동시에 투입하여 반응을 진행하였다.

[0044] 최종 라텍스 입자의 크기는 200 nm였고, 총 고형분 함량은 42 중량%였다.

**실시예 2**

[0045] 윤활 셀 제조 단계에서 프리에멀전에 노르말옥틸메르캡탄을 0.15 중량부 투입하는 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

**실시예 3**

[0046] 다음과 같은 차이점 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 고무 코어용 모노머 프리에멀전을 위해서 성분들을 다음과 같이 혼합하였다. 탈이온수 40 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.4 중량부, 아크릴산부틸 64.57 중량부, 아크릴산2-에틸헥실 20 중량부, 메타크릴산알릴 0.43 중량부.

[0047] 윤활 셀 제조 단계에서는 프리에멀전 배합 비율을 라우릴술폰산나트륨 0.1 중량부, 스티렌 2.5 중량부, 아크릴산에틸 2.5 중량부, 노르말옥틸메르캡탄을 0.25 중량부로 정하였다.

[0048] <비교예 1>

[0049] 비교예 1은 윤활 셀을 갖추지 않은 충격 보강제이다. 고무 코어 제조 단계는 실시예 1과 동일하며, 메타크릴계 셀 중합용 프리에멀전의 조성이 다음과 같이 다른 것 외에는 메타크릴계 셀 제조 단계도 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 이온 교환수 20 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.15 중량부, 메타크릴산메틸 13.5 중량부, 아크릴산에틸 1.5 중량부.

[0050] 윤활 셀 제조는 누락하였다.

[0051] <비교예 2>

[0052] 비교예 2는 윤활 셀 비율이 과도한 충격 보강제이다. 고무 코어와 윤활 셀 제조시 모노머 프리에멀전 조성을 다음과 같이 달리한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0053] 고무 코어 제조용 프리에멀전: 탈이온수 40 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.4 중량부, 아크릴산부틸 72.64 중량부, 메타크릴산알릴 0.36 중량부.

[0054] 윤활 셀 제조용 프리에멀전: 이온 교환수 10 중량부, 라우릴술폰산나트륨 0.1 중량부, 스티렌 10 중량부, 아크릴산부틸 7.0 중량부, 노르말옥틸메르캡탄 0.12 중량부.

[0055] <비교예 3>

[0056] 비교예 3은 충격 보강제 제조 순서를 고무 코어-윤활 셀-메타크릴계 셀로 뒤바꾼 것 외에는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0057] 상기 실시예 1~3과 비교예 1~3의 충격 보강제의 조성을 아래 표 1에 정리하였다.

**표 1**

[0058]

	실시예 번호			비교예 번호		
	1	2	3	1	2	3

고무 코어	BA	84.57%	84.57%	64.57%	84.57%	72.64%	84.57%
	2-EHA			20			
	AMA	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%	0.36%	0.43%
메타크릴계 셀	MMA	9%	9%	9%	13.5%	9%	실시예 1의 운 활 셀을 먼저 중합하고 메타 크릴계 셀 중 합
	EA	1%	1%	1%	1.5%	1%	
윤활 셀	SM	2.5%	2.5%	2.5%		7%	
	EA			2.5%		10%	
	BA	2.5%	2.5%			7%	
수지 중량	100%(100 중량부 기준점)						
분자량 조절 제	NOM	0.05 중량부	0.15 중량부	0.25 중량부	0.05 중량부		0.12 중량부

[0059] \* 표에 사용된 약어

[0060] BA: 아크릴산부틸                      2-EHA: 아크릴산 2-에틸헥실

[0061] AMA: 메타크릴산알릴      MMA: 메타크릴산메틸      EA: 아크릴산에틸

[0062] SM: 스티렌                                      NOM: 노르말옥틸 메르캡탄

[0063] <충격 보강제 라텍스의 분말화와 PVC 혼련>

[0064] 상기 실시예와 비교예 충격 보강제 라텍스에 이온 교환수를 가하여 라텍스 고형분 함량을 10 중량%로 낮추고, 온도를 50℃로 높인 다음, 이 희석 라텍스에 염화칼슘 수용액(약 20 중량% 농도)을 교반과 함께 섞어 줌으로써 중합체 입자들을 응집시켜 응집 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 90℃까지 가열하고 30분 동안 숙성한 뒤 냉각하였다. 이어서 이온 교환수로 2~3차례 세척하여 잔류 모노머를 제거한 다음, 여과기를 이용하여 탈수하였다. 탈수한 충격 보강제를 유동층 건조기(fluidized bed dryer)에서 80℃로 2시간 동안 건조하여 분말 상태의 아크릴계 충격 보강제를 얻었다.

[0065] 아크릴계 충격 보강제 분말을 염화비닐 수지와 기타 첨가제와 함께 컴파운드로 만든 다음, Henschel 믹서에서 5000 rpm으로 120℃까지 가열하여 혼련함으로써 충격 보강 염화비닐 수지를 얻었다. 컴파운드의 조성은 아래 표 2에 정리하였다

표 2

성분명	분 량
PVC(엘지화학 LS100)	100 중량부
실시예/비교예 아크릴계 충격 보강제	6 중량부
납계 복합 안정제(송원산업의 WPS 60)	5 중량부
탄산칼슘(스위스 Omva사의 1T)	5 중량부
이산화티타늄(미국 Tronox사의 CR-834)	5 중량부
폴리에틸렌계 왁스 (미국 Honeywell사의 A-C 316A)	0.01 중량부

[0067] <충격 보강제와 염화비닐 수지의 특성 파악>

[0068] 위와 같이 얻은 충격 보강제의 분자량과 충격 보강 염화비닐 수지의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[0069] ㄱ) 아이조드(Izod) 충격강도: 시편의 두께를 3 mm로 하여 절단하여 ISO 180 규격 소정의 방법으로 측정하였다. 충격 보강 염화비닐 수지의 아이조드 충격 강도는 10 이상인 것이 바람직하다.

[0070] ㄴ) 표면 광택도: 일본 도요세이키社의 광택계(gloss meter) UD 를 써서 60° 각도에서 측정하였다. 충격 보강 염화비닐 수지의 표면 광택도는 40 이상인 것이 바람직하다.

[0071] ㄷ) 황변 지수(yellowness index, YI): 일본 스가 테스트인스트루먼트즈(Suga Test Instruments)社의 표면 칼라 측정기를 써서 측정하였다. 충격 보강 염화비닐 수지의 황변 지수는 15 이하인 것이 바람직하다.

[0072] ㄹ) 압출 가공성: 압출량과 부하를 측정하기 위하여 충격 보강 염화비닐 수지를 Haake압출기로 압출 성형하였

다. 실린더와 다이 온도는 C1/C2/C3/D=170/175/180/182℃로 하였고, 40 rpm에서 압출 부하와 압출량을 측정하였다.

[0073]    口) 쉘의 중량 평균 분자량: 아크릴계 충격 보강제 분말 3 g을 50 mL의 아세톤에 48시간 동안 녹인 후, 15,000 rpm으로 4시간 동안 원심분리하여 졸과 겔을 분리한다. 분리한 졸 부분을 상온 건조한 뒤 테트라하이드로퓨란 속에 24시간에 걸쳐 녹인 후 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 중량 평균 분자량을 측정하였다.

[0074]    물성 평가와 분자량 측정 결과를 아래 표 3에 정리하였다.

**표 3**

		실시예 번호			비교예 번호		
		1	2	3	1	2	3
중량 평균 분자량	메타크릴계 쉘	250만	230만	180만	280만	240만	25만
	윤활 쉘	4만	2만	1만	없음	2만	2만
압출	부하(N·m)	102	95	105	145	105	142
가공성	압출량(g/분)	85	90	83	68	86	65
표면 특성	60° 광택	55	53	60	42	32	39
	YI	9	11	10	18	14	17
Izod 충격 강도		15.0	14.5	15.3	13.9	8.8	8.6

[0076]    실시예 1 내지 3은 종래 기술의 비교예 1 내지 3에 비하여 충격 보강 염화비닐 수지의 압출 부하가 낮고 압출량이 높아 압출 가공성이 우수하여 압출 공정의 생산성이 더 높았다. 윤활 쉘이 없는 비교예 1이나 윤활 쉘의 외부에 메타크릴계 쉘을 갖추고 있는 비교예 3의 경우, 압출 가공성이 낮았다. 비교예 1과 3의 경우 황변 현상도 심했다. 윤활 쉘의 비중이 과다한 비교예 2는 압출 특성이 좋았지만, 염화비닐 수지와와의 상용성이 떨어져 광택도가 낮고, 황변 현상이 심하며 충격 강도가 떨어졌다.

[0077]    표 3의 데이터를 통하여, 본 발명의 아크릴계 충격 보강제를 채택한 충격 보강 염화비닐 수지는 충격 강도, 표면의 형태적 특성과 압출 가공성 면에서 고루 우수하여 종래 기술의 염화비닐 수지보다 물성이 우수하다는 점을 확인할 수 있었다.

[0078]    이와 같이 실시예를 들어 본 발명을 설명하였다. 본 명세서의 상세한 설명과 실시예에 사용된 용어는 해당 분야에서 평균적인 기술자에게 본 발명을 상세히 설명하기 위한 목적으로 쓰인 것일 뿐, 어느 특정 의미로 한정하거나 청구 범위에 기재된 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니었음을 밝혀 둔다.