



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월03일
(11) 등록번호 10-1489558
(24) 등록일자 2015년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/06 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0085016
(22) 출원일자 2012년08월03일
심사청구일자 2013년08월01일
(65) 공개번호 10-2014-0018640
(43) 공개일자 2014년02월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120071941 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
최정수
대전 유성구 문화원로146번길 7-28, 404호 (봉명동, 위드리버)
유근훈
서울 서초구 방배로 21, 2동 506호 (방배동, 경남아파트)
(74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무명 수지

(57) 요약

본 발명은 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무명 수지에 관한 것으로, 구체적으로는 수지 조성물 내 포함되는 그래프트 공중합체 내 고무 함량을 강화하고도 아크릴계 공중합체와 혼련시 광확산도(Haze value), 광투과율(light transmittance), 황변지수(Yellow Index)를 개선시키고, 개선된 저온백화성까지 제공할 수 있다.

특히 본 발명에 따른 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무명 수지는 제품의 고무함량과 관계없이 투명도가 매우 우수하여 Haze 값이 1.0 이하이고 황변지수가 개선되어 자연 색상에 가까운 열가소성 고무명 수지를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

이원석

대전 유성구 대덕대로603번길 20, 3동 101호 (도룡동, LG화학사원아파트)

장석구

전남 여수시 소호로 619, 엘지화학안산사택 기숙사 신 302호 (안산동)

이루다

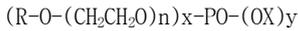
대전 서구 둔산북로 121, 611호 (둔산동, 아너스빌)

특허청구의 범위

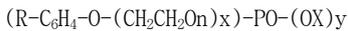
청구항 1

디엔계 고무 코어에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 하기 식 1 내지 3으로 표시되는 1종 이상의 유화제 하에 그래프트 유화 중합되는 고무 강화 그래프트 공중합체 수지를 포함하고, 상기 유화제는 그래프트 공중합체를 이루는 전체 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.1 내지 2 중량부 범위내이고, 광학산도(Haze value)가 1.0 이하이고, 황변지수(yellow index)가 2.0 이하인 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

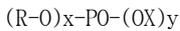
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 25의 알킬아릴기, 혹은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, n은 2 내지 20의 정수이며, X는 H, K 혹은 Na이고, x,y는 각각 1 또는 2이되, x+y=3이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은 추가 공중합체로서, (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 공중합된 공중합체,를 포함하는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체와 추가 공중합체의 공중합체 총중량에 대하여, 상기 그래프트 공중합체는 10 내지 90 중량%, 그리고 상기 추가 공중합체는 90 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 디엔계 고무 코어는 부타디엔 고무 라텍스, 스티렌-부타디엔 공중합 고무 라텍스, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합 고무 라텍스, 에틸렌-프로필렌 공중합 고무 라텍스 또는 이로부터 유도된 평균 입경 50 내지 200 nm의 고무 라텍스인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 부타디엔 고무 라텍스 혹은 스티렌-부타디엔 공중합 고무 라텍스 5-70 중량부, (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20-75 중량부, 방향족 비닐 화합물 5 내지 50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0 내지 10 중량부를 그래프트 유화 중합한 고무 강화 공중합체인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

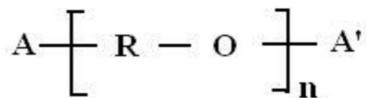
상기 그래프트 유화 중합은 디이소프로필벤젠 하이드로 퍼옥사이드, t-헥실 하이드로 퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, t-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥산 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시)3,3,5-트리메틸사이클로헥산, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트, 및 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트 중에서 선택된 1종 이상의 유용성 중합개시제 0.1 내지 5중량부, 및 소디오포름알데히드 술폭실레이트, 소디움에틸렌 디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로스, 피롤린산나트륨, 및 아황산나트륨으로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제 0.1 내지 1 중량부 투입하여 수행되는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 하기 식 4로 표시된 1종 이상의 단량체를 0.05 내지 5 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

[화학식 4]



(상기 식에서, A는 독립적으로 비닐기를 가진 치환기 혹은 (메트)아크릴레이트기이고, A'는 수소기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 혹은 탄소수 5 내지 24의 아릴알킬기, 혹은 탄소수 5 내지 24의 아릴아민기, 혹은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

R은 독립적으로 에틸기 혹은 프로필기이고,

n은 5 내지 15의 정수이다.)

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 추가 공중합체는 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20 내지 75 중량부, 방향족 비닐 화합물 10 내지 50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0 내지 10 중량부를 피상 중합, 용액 중합 혹은 현탁 중합한 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 10

제5항 또는 제9항에 있어서,

상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물은 (메타)아크릴산 메틸에스테르, (메타)아크릴산 에틸에스테르, (메타)아크릴산 프로필에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 에스테르, (메타)아크릴산 테실에스테르 및 (메타)아크릴산 라우릴에스테르로 이루어진 균으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 11

제5항 또는 제9항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 및 비닐 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 12

제5항 또는 제9항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 디엔계 고무 라텍스와외의 굴절율 차이가 0.005 이내인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서,

상기 추가 공중합체는 그래프트 공중합체와의 굴절율 차이가 0.005 이내인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 조성물은 열안정제, UV 안정제, 활제 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 의한 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물을 압출 및 사출시켜 수득된 열가소성 수지로서, 3mm 시트를 기준으로 상온에서 ASTM D1003을 사용하여 측정된 광 투과율(total transmittance) 91 이상이고, 광확산도(Haze value) 1.0 이하이고, Color Quest II로 측정된 황변지수(YI) 2.0 이하인 것을_특징으로 하는, 열가소성 고무명 수지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 광확산도를 (A)라 하고, -40 ℃에서 4시간 보관 후 상온에서 측정된 광확산도를 (B)라 하면, (A)와(B)의 차(Δ Haze)가 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무명 수지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무 투명 수지에 관한 것으로, 구체적으로는 수지 조성물 내 포함되는 그래프트 공중합체 내 고무 함량을 강화하고도 아크릴계 공중합체와 혼련시 광확산도(Haze value), 광투과율(light transmittance), 황변지수(Yellow Index)를 개선시키고, 개선된 저온 백화성까지 제공할 수 있는 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무 투명 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 산업이 선진화되고 제품의 차별화를 활발히 추진하면서 제품 디자인에 많은 변화가 생겼으며, 색상의 다양화 및 투명한 디자인도 많은 각광을 받고 있는 추세이다. 디자인의 변화에 따라 소재 변화가 요구되며, 따라서 투명 소재 개발의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이를 위해 내충격성, 내화학성, 가공성 등이 우수한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지에 아크릴산 알킬에스테르나 메타크릴산 알킬에스테르 화합물을 도입하여 투명성을 부여하는 기술들이 많이 개발되고 있다(한국 등록 제0360987호, 제0423873호).

[0004] 상기 기술의 일례로는, 공액디엔 고무에 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴을 그래프트 공중합하여 투명하게 만드는 투명 수지를 제조하고 있다. 하지만, 공액디엔계 고무를 사용하는 투명 수지는 그 투명도의 한계가 있어서, 고무 함량이 5% 이하의 매우 낮은 고무 함량에서는 투명도가 우수하지만, 5%를 초과할 경우 투명도가 나빠져서 PC 혹은 내충격 PMMA보다 높은 Haze 값을 갖는다.

[0005] 또한, 색상이 나빠서 압사출 과정에서 colorant를 사용하여 color 조절을 하고 있지만, 자연 색상에 가까운 색을 내지 못하여 사용상의 한계가 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 극복하여 제품의 고무함량과 관계없이 투명도가 매우 우수하여 Haze 값이 1.0 이하이고 자연 색상에 가까운 열가소성 고무 투명 수지 제품을 제공함을 목적으로 한다.

[0007] 즉, 본 발명의 목적은 제품의 고무 함량을 강화하더라도 투명도 및 색상이 매우 우수한 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고무 투명 수지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물은,

[0009] 디엔계 고무 코어에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 하기 식 1 내지 3으로 표시되는 1종 이상의 유화제 하에 그래프트 유화 중합되는 고무 강화 그래프트 공중합체 수지를 포함하고, 상기 유화제는 그래프트 공중합체를 이루는 전체 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.1 내지 2 중량부 범위내이고, 광확산도(Haze value)가 1.0 이하이고, 황변지수(yellow index)가 2.0 이하인 것을 특징으로 한다.

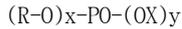
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



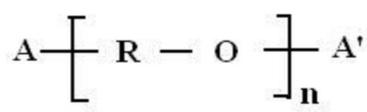
(상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 25의 알킬아릴기, 혹은 탄소수 6 내지 30의 아릴 기이고, n은 2 내지 20의 정수이며, X는 H, K 혹은 Na이고, x,y는 각각 1 또는 2이되, x+y=3이다.)

- [0010] 또한, 본 발명의 열가소성 고무명 수지는, 상술한 고무강화 열가소성 투명 수지조성물을 압출 및 사출시켜 수득된 열가소성 수지로서, 3mm 시트를 기준으로 상온에서 ASTM D1003을 사용하여 측정된 광 투과율(total transmittance) 91 이상이고, 광확산도(Haze value) 1.0 이하이고, Color Quest II로 측정된 황변지수(YI) 2.0 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 이하, 본 발명에 따른 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물에 대하여 살펴본 다음 이로부터 수득되는 열가소성 고무명 수지에 대하여도 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0012] 우선, 본 발명에서는 디엔계 고무 코어에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 그래프트 중합된 고무 강화 그래프트 공중합체 수지로서, 광확산도(Haze value)가 1.0 이하이고, 황변지수(yellow index)가 2.0 이하인 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물을 제공하는데 기술적 특징을 갖는다.
- [0013] 참고로, 상기 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물은 디엔계 고무 코어에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 그래프트 중합된, 고무 강화 그래프트 공중합체를 단독으로 사용할 수 있고(이하, 그래프트 공중합체 수지라 함), 여기에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물이 공중합된 공중합체(이하, 추가 공중합체 수지라 함)를 포함시켜 2원 공중합체 조성물로서 사용할 수도 있다.
- [0014] 구체적으로 상기 고무강화 열가소성 투명 수지의 조성은 최종 수지 기준으로 디엔계 고무 5 내지 40 중량부, (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20 내지 75 중량부, 방향족 비닐 화합물 10 내지 50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0 내지 5 중량부로 구성된 고무 강화 공중합체인 것을 특징으로 한다. 그래프트 공중합체의 수지는 디엔계 고무 라텍스 5-70 중량부에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20-75 중량부, 방향족 비닐 화합물 5-50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0-10 중량부를 그래프트 공중합한 고무 강화 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 추가 공중합체 수지는 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20-75 중량부, 방향족 비닐 화합물 10-50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0-10 중량부를 공중합한 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 그래프트 공중합체 수지는 일례로 디엔계 고무 코어에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물을 그래프트 중합시켜 유화 중합으로 제조할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 추가 공중합체 수지는 일례로 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 및 방향족 비닐 화합물을 괴상 중합, 용액 중합 혹은 현탁 중합으로 제조한 공중합체로서, 상술한 그래프트 공중합체 수지에 배합하여 2원 공중합체 조성물로서 사용할 수 있다.
- [0017] 상기 그래프트 공중합체 수지,와 추가 공중합체,의 공중합체 총중량에 대하여, 상기 그래프트 공중합체 수지는 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 그리고 상기 추가 공중합체 수지는 90 내지 10 중량%, 바람직하게는 80 내지 40 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 그래프트 공중합체 수지가 10 중량%미만일 경우에는 충격 강도가 현저하게 저하되며, 90중량%를 초과하면 수지의 유동성이 좋지 않아 가공성에 문제가 생기면 착색성 및 내스크래치성이 떨어지게 된다.
- [0019] 상기 그래프트 공중합체 수지 중 디엔계 고무 코어는 이에 한정하는 것은 아니나, 부타디엔 고무 라텍스, 스티렌-부타디엔 공중합 고무 라텍스, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합 고무 라텍스, 에틸렌-프로필렌 공중합 고무 라텍스 또는 이로부터 유도된 고무 라텍스일 수 있으며, 일례로 부타디엔 고무 라텍스, 혹은 스티렌-부타디엔

공중합 고무 라텍스일 수 있다.

- [0020] 이 같은 고무 함량을 강화한 기술은 상기 그래프트 공중합체 수지를 구성하는 디엔계 고무 코어의 함량을 조절함으로써 달성될 수 있는 것으로, 특히 본 발명에서는 고무 함량을 강화하고도 투명도를 PC 혹은 내충격 PMMA에서 수득되는 Haze 수준을 만족하고, 별도로 조색제(colorant)를 사용하지 않고도 자연 색상에 가까운 색상을 발현하는데 기술적 특징을 갖는다.
- [0021] 또한, 상기 고무 라텍스를 5 중량부 미만으로 포함하면 열가소성 투명 수지의 내충격면에서 열악하여 깨지기 쉽고, 70 중량부를 초과하면 가공이 어렵고 투명도가 나빠지게 된다.
- [0022] 또한, 본 발명에서 상기 디엔계 고무 코어는 평균 입경 50 내지 200 nm 인 것이 하기 실시예에서 규명된 바와 같이, 저온 백화성 및 광확산도 측면에서 바람직하다. 상기 디엔계 고무 코어의 평균 입경은 최종 생성 수지의 충격강도 및 가공성 등에 매우 큰 영향을 미치는 팩터에 해당하는 것으로, 일반적으로 고무질 중합체의 입경이 작을수록 충격강도 및 가공성이 떨어지고 입경이 클수록 충격강도가 향상된다.
- [0023] 반면, 고무질 중합체의 함량이 많고 입경이 클수록 그래프트 율이 떨어지는 문제가 수반된다. 상기 그래프트 율은 그래프트 공중합체의 물성에 크게 영향을 미치는데 그래프트 율이 떨어지면 그래프트되지 않은 고무질 중합체가 많이 존재하므로 열안정성이 좋지 않게 된다. 따라서, 적절한 입경을 갖는 공액디엔계 고무질 중합체를 제조하는 것이 중요하며, 상기 공액디엔계 고무질 중합체에 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물, 방향족 비닐 단량체 및 비닐시안계 단량체를 그래프트시킬 때 적절한 그래프트 율을 갖도록 하는 것이 중요하다.
- [0024] 상기 평균 입경이 50 nm 미만의 고무 라텍스는 제조하기 어렵고 고무의 효율성이 떨어지며, 200 nm를 초과할 경우 haze가 증가하게 된다. 또한, 평균 입경이 50 내지 200 nm 크기의 공액디엔 고무 라텍스를 사용하면 저온에서 백화가 발생하는 저온백화 현상도 개선되는 것을 하기 실시예를 통해 규명할 수 있었다.
- [0025] 상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물은 (메타)아크릴산 메틸에스테르, (메타)아크릴산 에틸에스테르, (메타)아크릴산 프로필에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 에스테르, (메타)아크릴산 테실에스테르 및 (메타)아크릴산 라우릴에스테르로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.
- [0026] 상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물이 공중합체를 이루는 전체 단량체 100 중량부 기준으로 20 중량부 미만이거나 75 중량부를 초과하는 경우에는 코어인 디엔계 고무와 그래프트된 공중합간 굴절율 차이가 발생하게 되어 헤이즈(haze)가 증가하는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0027] 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 및 비닐 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0028] 상기 방향족 비닐 단량체는 공중합체를 이루는 전체 단량체 100 중량부 기준으로 5 내지 50 중량부인 것이 바람직한데, 5 중량부 미만에서는 반응물의 점도가 높고 생산된 제품의 가공성과 유동성이 나빠지는 문제가 있고, 50 중량부 초과시에는 굴절율이 커져 투명도가 저하되는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0029]
- [0030] 상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 공중합체를 이루는 전체 단량체 기준으로 10 중량부를 초과하면 황변하여 최종 제품의 색상에 나쁜 영향을 미칠 수 있어 바람직하지 않다.
- [0031] 이때 상기 그래프트 율화 중합은 하기 식 1 내지 3으로 표시되는 1종 이상의 율화제를 그래프트 공중합체를 이루는 전체 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.1 내지 2 중량부 투입하에 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] [화학식 1]

- [0033] $(R-O-(CH_2CH_2O)_n)_x-PO-(OX)_y$
- [0034] [화학식 2]
- [0035] $(R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_n)_x-PO-(OX)_y$
- [0036] [화학식 3]
- [0037] $(R-O)_x-PO-(OX)_y$
- [0038] (상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 25의 알킬아릴기, 혹은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, n은 2 내지 20의 정수이며, X는 H, K 혹은 Na이고, x,y는 각각 1 또는 2이되, x+y=3이다.)
- [0039] 상기 유화제를 사용하면 라텍스 고유의 특성이 라텍스 안정성을 유지시켜 주는 한편, 열안정성도 보장되고 수지의 색상을 보장하는 효과를 보인다.
- [0040] 일례로, 상기 유화제는 상기 화학식 1 중 R=C8-16의 알킬기, X=H, n=6, x=1, y=2로 표시되는 화합물과, 화학식 1 중 R=C 8-16의 알킬기, X=H, n=6, x=2, y=1로 표시되는 화합물,의 단독 또는 2:1 내지 1:2 몰비로 배합한 것일 수 있다.
- [0041] 혹은 상기 유화제는 상기 화학식 2 중 R=C8-16의 알킬, X=Na, n=4, x=2, y=1로 표시되는 화합물과, 화학식 1 중 R=C12H25, X=Na, n=4, x=1, y=2로 표시되는 화합물,의 단독 또는 2:1 내지 1:2 몰비로 배합한 것일 수 있다.
- [0042] 혹은 상기 유화제는 상기 화학식 3 중 R=C8-C16 알킬기, X=H, x=1, y=2로 표시되는 화합물과, 화학식 3 중 R=C8-C16 알킬기, X=H, x=2, y=1로 표시되는 화합물,의 단독 또는 2:1 내지 1:2 몰비로 배합한 것일 수 있다.
- [0043] 상기 유화제가 0.1 중량부 미만이거나 2.0 중량부를 초과할 경우 유화 안정성이 저하되고, haze가 발생하게 된다.
- [0044] 또한, 상기 그래프트 유화 중합은 디이소프로필벤젠 하이드로 퍼옥사이드, t-헥실 하이드로 퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, t-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥산은 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시)3,3,5-트리메틸사이클로헥산, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트, 및 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트 중에서 선택된 1종 이상의 유용성 중합개시제 0.1 내지 5중량부, 및 소디오포름알데히드 술폭실레이트, 소디오테틸렌 디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로스, 피롤린산 나트륨, 및 아황산나트륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제 0.1 내지 1 중량부 투입하여 수행될 수 있다.
- [0045] 나아가, 분자량 조절제로서 도데실 메르캡탄 등의 메르캡탄 류를 포함할 수 있다.
- [0046] 나아가, 상기 그래프트 공중합체는 하기 식 4로 표시된 1종 이상의 단량체를 0.05 내지 5 중량부로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0047] [화학식 4]



[0048]

- [0049] (상기 식에서, A는 독립적으로 비닐기를 가진 치환기 혹은 (메트)아크릴레이트기이고, A'는 수소기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 혹은 탄소수 5 내지 24의 아릴알킬기, 혹은 탄소수 5 내지 24의 아릴아민기, 혹은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,
- [0050] R은 독립적으로 에틸기 혹은 프로필기이고,
- [0051] n은 5 내지 15의 정수이다.)
- [0052] 상기 화학식 4로 표시되는 단량체로는 이에 한정하는 것은 아니나, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0053] 본 발명에서 상기 그래프트 공중합체 수지는 투명성을 유지하도록 디엔계 고무 라텍스와의 굴절율 차이가 0.005 이내인 것을 특징으로 한다.
- [0054] 제조된 그래프트 공중합체는 라텍스 형태로서, 응집, 탈수 및 건조의 공정으로 파우더 형태로 회수할 수 있다. 이때 응집제로는 염화칼슘, 황산마그네슘, 황산알루미늄 등의 염이나, 황산, 질산, 염산 등의 산성물질 및 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 추가 공중합체 수지는 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물 20 내지 75 중량부, 방향족 비닐 화합물 10 내지 50 중량부, 및 비닐시안 화합물 0 내지 10 중량부를 피상 중합, 용액 중합 혹은 현탁 중합한 것을 특징으로 한다.
- [0056] 상기 추가 공중합체 수지를 위한 공중합 시 상술한 분자량 조절제를 또한 포함할 수 있고, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물은 상술한 그래프트 공중합체 관련 기재한 종류들을 사용가능하다.
- [0057] 상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물이 공중합체를 이루는 전체 단량체 100 중량부 기준으로 20 중량부 미만이거나 75 중량부를 초과시에는 공중합체 1과의 굴절율 차이가 발생하게 되어 헤이즈(haze)가 증가하는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0058] 상기 방향족 비닐 단량체는 공중합체를 이루는 전체 단량체 100 중량부 기준으로 10 내지 50 중량부인 것이 바람직하데, 10 중량부 미만에서는 반응물의 점도가 높고 생산된 제품의 가공성과 유동성이 나빠지는 문제가 있고, 50 중량부 초과시에는 굴절율이 커져 투명도가 저하되는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0059] 상기 비닐시안 화합물은 공중합체를 이루는 전체 단량체 기준으로 10 중량부를 초과하면 황변하여 최종 제품의 색상에 나쁜 영향을 미칠 수 있어 바람직하지 않다.
- [0060] 이 같은 추가 공중합체 수지는 전체 열가소성 수지 조성물에 대하여 10 내지 90 중량%로 포함할 수 있는데, 90 중량%를 초과하면 충격강도가 저하되는 문제가 있고, 10 중량% 미만에서는 내스크래치성 및 강성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0061] 상기 추가 공중합체 수지는 투명성을 유지하도록 그래프트 공중합체와의 굴절율 차이가 0.005 이내인 것을 특징으로 한다.
- [0062] 상기와 같은 성분으로 이루어진 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 용도에 따라 활제, 산화방지제, 대전방지제, 이형제 및 자외선 안정제 중에서 선택된 첨가제들을 추가하여 제조할 수 있다.

- [0063] 이중 활제는 일례로 에틸렌 비스 스테아르아미드, 산화 폴리에틸렌 왁스, 금속 스테아레이트, 각종 실리콘 오일 중에서 선택될 수 있으며, 그 사용량은 열가소성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부 범위 내인 것이다.
- [0064] 상술한 바에 따른 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물을 혼련하여 최종적으로 열가소성 투명 수지를 제조한다.
- [0065] 상기 조성물을 일축 압출기, 이축 압출기 또는 벤버리 믹서 등을 사용하여 균일하게 분산시킨다. 그런 다음 수조를 통과시키고 절단하면 펠렛 형태의 고투명 수지를 수득하게 된다.
- [0066] 이 같은 고투명 수지는 3mm 시트를 기준으로 상온에서 ASTM D1003을 사용하여 측정된 광 투과율(total transmittance) 91 이상이고, 광확산도(Haze value) 1.0 이하이고, Color Quest II로 측정된 황변지수(YI) 2.0 이하일 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 광확산도를 (A)라 하고, -40 °C에서 4시간 보관 후 상온에서 측정된 광확산도를 (B)라 하면, (A)와 (B)의 차(Δ Haze)가 1.5 이하인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0068] 본 발명에 따른 고무강화 열가소성 투명 수지 조성물 및 열가소성 고투명 수지는 수지 조성물 내 포함되는 그래프트 공중합체 내 고무 함량을 강화하고도 아크릴계 공중합체와 혼련시 광확산도(Haze value), 광투과율(light transmittance), 황변지수(Yellow Index)를 개선시키고, 개선된 저온백화성까지 제공할 수 있다.
- [0069] 특히 제품의 고무함량과 관계없이 투명도가 매우 우수하여 Haze 값이 1.0 이하이고 황변지수가 개선되어 자연 색상에 가까운 열가소성 고투명 수지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위를 하기 실시예에 제한하는 것은 아니다.

제조예 1(그래프트 공중합체 수지 1)

- [0072] 디엔계 고무 라텍스로서 평균 입경이 150 nm이고 겔 함량이 88%인 폴리부타디엔 고무 라텍스를 사용하였다. 참고로 라텍스의 굴절율은 1.516 이었다.
- [0073] 상기 폴리부타디엔 고무 라텍스 50 중량부에 이온교환수 100 중량부, 하기 구조(1,2)를 갖는 유화제 0.8 중량부, 메틸메타크릴레이트 35중량부, 스티렌 12 중량부, 아크릴로니트릴 3 중량부, 3급 도데실 메르캅탄 0.5 중량부, 소듐포름알데히드 술폰실레이트 0.048 중량부, 에틸렌디아민테트라에스테르산나트륨 0.012 중량부, 황화제1철 0.001 중량부 및 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.04 중량부를 75 °C에서 5시간동안 연속하여 투여하여 반응시켰다.
- [0074] 반응 후 80 °C로 승온한 다음 1시간 동안 숙성시키고 반응을 종료시켰다. 그런 다음 염화칼슘 수용액으로 응고시키고 세척하여 분말상 열가소성 투명 수지를 수득하였다.
- [0075] 상기 유화제의 구조는 다음과 같다:
- [0076] 구조 1) $R-O-(CH_2CH_2O)_6-PO-(OH)_2$
- [0077] 구조 2) $(R-O-(CH_2CH_2O)_6)_2-PO-(OH)$

[0078] 상기 구조 1)과 구조 2)중 R은 C8-16의 알킬기이고, 몰비는 1:2이었다.

[0079] 참고로 그래프트 공중합체 수지 1의 굴절율은 1.516이었다.

[0080] **제조예 2(그래프트 공중합체 수지 2)**

[0081] 디엔계 고무 라텍스로서 평균 입경이 100 nm이고 겔 함량이 90%인 폴리부타디엔 고무 라텍스를 사용하였다. 참고로 라텍스의 굴절율은 1.516 이었다.

[0082] 상기 제조예 1에서 폴리부타디엔 고무 라텍스 종류를 대체하고, 유화제로서 하기 구조(3,4)를 갖는 유화제를 1.0 중량부 사용한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[0083] 상기 유화제의 구조는 다음과 같다:

[0084] 구조 3) R-O-PO-(OH)₂

[0085] 구조 4) (R-O)₂-PO-(OH)

[0086] 상기 구조 3)과 구조 4)에서 R은 C8-16의 알킬기이고, 구조 3)과 구조 4)의 몰비는 1:2이었다.

[0087] 참고로 그래프트 공중합체 수지 2의 굴절율은 1.516 이었다.

[0088] **제조예 3(그래프트 공중합체 수지 3)**

[0089] 디엔계 고무 라텍스로서 평균 입경이 300 nm이고 겔 함량이 65%인 폴리부타디엔 고무 라텍스를 사용하였다. 참고로 라텍스의 굴절율은 1.517 이었다.

[0090] 상기 제조예 1에서 폴리부타디엔 고무 라텍스의 종류를 대체한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[0091] 참고로 그래프트 공중합체 수지 3의 굴절율은 1.516 이었다.

[0092] **제조예 4(그래프트 공중합체 수지 4)**

[0093] 상기 제조예 2에서 유화제로서 소듐도데실설포네이트를 1.2 중량부 사용한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다. 참고로 라텍스의 굴절율은 1.516 이었다.

[0094] 참고로 그래프트 공중합체 수지 4의 굴절율은 1.516 이었다.

[0095] **제조예 5(그래프트 공중합체 수지 5)**

[0096] 상기 제조예 2에서 사용된 폴리부타디엔 고무 라텍스(라텍스의 굴절율 1.516)

[0097] 를 이용하고, 폴리부타디엔고무 라텍스 25 중량부에, 하기 구조(5,6)를 갖는 유화제 0.7 중량부, 메틸메타크릴레이트 54.4 중량부, 스티렌 18.6 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부를 사용한 것을 제외하고는 동일한 공정을 반복하였다.

[0098] 구조 5) R-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)₄-PO-ONa

[0099] 구조 6) R-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)₄-PO-(ONa)₂

[0100] 상기 구조 5)와 구조 6)에서 R은 C8-16의 알킬기이고, 몰비는 1:1이었다.

[0101] 참고로 그래프트 공중합체 수지 5의 굴절율은 1.516 이었다.

[0102] **제조예 6(추가 공중합체 수지-1)**

[0103] 메틸메타크릴레이트 73 중량부, 스티렌 25 중량부, 아크릴로니트릴 2 중량부에 용매로서 톨루엔 30 중량부와 분

자량 조절제로서 3급 도데실 메르캅탄 0.15 중량부를 혼합한 원료를 평균 반응 시간이 3시간이 되도록 반응조에 연속 투입하여 반응 온도를 148 ℃로 유지하였다. 반응조에서 배출된 중합액은 예비가열조에서 가열하고 휘발조에서 미반응 단량체를 휘발시켰다.

[0104] 다음으로 210 ℃의 온도에서 유지되도록 하여 폴리머 이송 펌프 압출 가공기를 이용하여 펠렛 형태의 공중합체를 제조하였다.

[0105] **제조예 7(추가 공중합체 수치-2)**

[0106] 메틸메타크릴레이트를 74 중량부로 사용하고, 스티렌을 26 중량부로 사용하고 아크릴로니트릴은 미사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 공정을 반복하였다.

[0107] **제조예 8(추가 공중합체 수치-3)**

[0108] 메틸메타크릴레이트를 60 중량부로 사용하고, 스티렌을 20 중량부로 사용하고 아크릴로니트릴은 20 중량부로 사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 공정을 반복하였다.

[0109] **제조예 9(추가 공중합체 수치-4)**

[0110] 메틸메타크릴레이트를 100 중량부로 사용하고 제조예 5와 동일한 공정을 반복하였다.

[0111] **<실시에 1-4 및 비교예 1-4>**

[0112] 상기 제조예 1-5의 그래프트 공중합체와 제조예 6-9의 추가 공중합체를 하기 표와 같은 조성으로 혼합하고 황제 0.1 중량부 및 0.1 중량부를 투입하여 220 ℃의 실린더 온도에서 2축 압출 혼련기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하였다.

표 1

[0113]

구분	고무강화 그래프트 공중합체 수치				추가 공중합체 수치				
	제조예1	제조예2	제조예3	제조예4	제조예5	제조예6	제조예7	제조예8	제조예9
실시에 1	20					80			
실시에 2	40						60		
실시에 3		60					40		
실시에 4					100				
비교예 1			20			80			
비교예 2				40		60			
비교예 3	40							60	
비교예 4	20								80

[0114] 상기 펠렛을 사출하고 다음과 같은 방법으로 광확산도, 광 투과율, 황변지수, 저온 백화도를 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0115] **<성능 시험>**

[0116] ***광확산도 및 광투과율**: ASTM D-1003을 사용하여 3mm 시트의 헤이즈 값(haze value)와 전광선 투과율(light transmittance)을 각각 측정하였다.

[0117] ***황색지수(YI)**: Color Quest II 기계를 이용하여 3mm 시트의 YI 값(b값)을 측정하였다. 참고로, YI값이 높을수록 노란색에 가깝고, YI값이 0에 가까울수록 자연 색상에 가까운 것이다.

[0118] ***저온 백화도(ΔHaze)**: -40 ℃에서 4시간 보관 후 상온에서 광확산도를 측정하고, 상기 상온에서 측정한 값과의 차를 계산하였다.

표 2

[0119]

구분	광투과율	광확산도	YI	저온 백화도	그래프트 공중합체와 추가 공중합체 간 굴절율 차
실시예 1	92.7	0.6	0.1	0.8	0.001
실시예 2	92.8	0.6	0.5	0.4	0.001
실시예 3	92.6	0.7	1.5	0.3	0.001
실시예 4	92.5	0.7	1.3	0.4	-
비교예 1	91.0	1.7	0.9	15.4	0.001
비교예 2	92.7	1.5	3.7	0.5	0.001
비교예 3	92.7	0.9	5.5	0.7	0.001
비교예 4	85.2	45.2	1.2	0.4	0.026

[0120]

상기 표 1에서 보듯이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4는 저온 백화 특성이 우수하고, 광 확산성이 1.0 이하로 매우 낮으며, 전광선 투과율(Tt)이 높고, 황색지수로서 측정된 b값도 낮게 나타났다.

[0121]

반면, 비교예 1의 경우 사용된 고무 라텍스의 평균 입경이 본 발명의 범위에서 벗어나는 300 nm를 적용한 결과, 저온 백화 특성이 매우 나쁘고, 광확산도도 1.7로서 실시예 대비 개선된 효과를 확인할 수 없었다.

[0122]

또한, 비교예 2의 경우 사용된 유화제가 본 발명에서 제시한 화학식 1 내지 3으로 표시된 유화제가 아닌 소듐도데실설펜레이트를 사용한 결과, 광 투과율은 높은 편이지만, 광확산도가 높고 YI값도 높아 적합하지 않다.

[0123]

나아가, 비교예 3의 경우 추가 공중합체 수지 수지의 아크릴로니트릴의 사용 범위가 본 발명에서 제시한 상한치인 10 중량부를 초과한 결과, 색상(YI값)이 매우 나쁜 것을 확인할 수 있었다.

[0124]

또한, 비교예 4의 경우 추가 공중합체의 조성이 적합하지 않음에 따라 그래프트 공중합체와의 굴절율 차이도 0.026에 이르러 투명도가 본 발명에 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.