



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

(45) 공고일자 2014년08월19일  
 (11) 등록번호 10-1429801  
 (24) 등록일자 2014년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 257/02* (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01)  
*C08L 33/12* (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0054013  
 (22) 출원일자 2011년06월03일  
 심사청구일자 2012년07월18일  
 (65) 공개번호 10-2012-0134832  
 (43) 공개일자 2012년12월12일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090074979 A  
 KR1020070044603 A  
 KR1020120083069 A  
 KR100274658 B1

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**최성현**  
 대전광역시 서구 둔산북로 121, 아너스빌 1229호 (둔산동)  
**김건수**  
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 연구원 현대APT 102동 102호 (도룡동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**조인제**

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **충격강도 및 투명도가 우수한 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명에 의한 메틸메타크릴레이트가 중합되어 형성되는 시드, 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체가 중합되어 형성되는 고무 코어 및 상기 코어를 감싸며, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물이 중합되어 형성되는 셸을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제는 코어 생성 단계에서 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 첨가함으로써 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물의 투명도가 저하되지 않으면서도 내충격강도를 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

**김윤호**

전남 여수시 상암로 16, 109동 1101호 (둔덕동, 라온유아파트)

**위연화**

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 2동 307호  
(도룡동, 엘지화학사원아파트)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (A) 메틸메타크릴레이트를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 시드;
- (B) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 고무 코어; 및
- (C) 상기 코어를 감싸며, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 포함하는 혼합물이 중합되어 형성되는 셸;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,  
 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체는  $A-(CH_2-CH_2-O)_n-A$ ,  $A-(CH_2-CH_2-O)_n-H$  또는  $A-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ 이며, 여기에서 A는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이고, n은 4 내지 8의 정수이며, 500 내지 10,000의 중량평균분자량을 가진 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,  
 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체는 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(polyethylene glycol acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(polyethylene glycol methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate) 및 폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트(polypropylene glycol acrylate)로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 4**

제 3항에 있어서,  
 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,  
 상기 (A) 시드는 5 내지 25중량%, 상기 (B) 고무 코어는 50 내지 60중량% 및 상기 (C) 셸은 15 내지 45중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,  
 상기 (B) 고무 코어는 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 고무코어를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 상기 알킬 아크릴레이트 50 내지 99중량부, 상기 방향족 비닐 화합물 0 초과 내지 40중량부, 가교성 단량체 0.5 내지 5중량부 및 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체 0.5 내지 5중량부가 중합되어 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,  
 상기 (C) 셸은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 셸을 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 상기 메틸메타크릴레이트 50 내지 99.995중량부, 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물 0.005 내지 50중량부가 중합되어 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴

레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 (A) 시드는 평균입경이 180 내지 220nm인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 (B) 고무 코어는 평균입경이 250 내지 300nm인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 (C) 셀은 평균입경이 280 내지 340nm인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

상기 (B) 및 (C)의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

상기 (B) 및 (C)의 방향족 비닐 화합물은 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬기로 치환된 알킬스티렌 및 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제.

**청구항 13**

(a) 메틸메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 가교성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 시드를 제조하는 단계;

(b) 제조된 시드의 존재하에, 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 혼합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 고무 코어를 제조하는 단계; 및

(c) 제조된 코어의 존재하에, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 포함하는 혼합물을 중합하여 셀을 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

(a) 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 시드를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 메틸메타크릴레이트 5 내지 99중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 내지 90중량부, 가교성 단량체 0.5 내지 5중량부를 중합하여 시드를 제조하는 단계;

(b) 제조된 시드의 존재하에, 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 고무코어를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 50 내지 99중량부 및 방향족 비닐 화합물 0 초과 내지 40중량부, 가교성 단량체 0.5 내지 5중량부 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체 0.5 내지 5중량부를 중합하여 고무 코어를 제조하는 단계; 및

(c) 제조된 코어의 존재하에, 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 셀을 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 메틸메타크릴레이트 50 내지 99.995중량부 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 화합물 0.005 내지 50중량부를 중합하여 셀을 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 15**

제 13항에 있어서,

상기 (b)의 가교성 단량체는 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부타디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리 아크릴레이트 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 16**

제 13항에 있어서,

상기 (b) 및 (c)의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조 방법.

**청구항 17**

제 13항에 있어서,

상기 (b) 및 (c)의 방향족 비닐 화합물은 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬기로 치환된 알킬스티렌 및 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 18**

제 1항에 의한 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 15 내지 25중량%; 및

폴리메틸메타크릴레이트 수지 75 내지 85중량%;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 코어 생성 단계에서 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 첨가함으로써 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물의 투명도가 저하되지 않으면서도 내충격강도를 향상시킬 수 있는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지는 투명성, 내후성이 탁월할 뿐만 아니라 경도, 내약품성, 표면광택, 접착성 등이 우수하여 유리의 대용품으로 널리 사용되고 있다. 그러나 PMMA 수지는 다른 플라스틱 소재와 비교하여 내충격성이 떨어져 제품의 두께를 증가시켜 사용하거나, 제한적인 용도에만 사용되고 있다.

[0003] 이러한 PMMA 수지의 내충격성을 향상시키기 위하여 충격보강제를 이용하여 개질한 후 사용하는 방법이 제안되었다.

[0004] 일본공개특허공보 제2006-131803호는 아크릴계 고무를 사용한 충격보강제를 이용하여 개질한 PMMA 수지에 대하여 개시하고 있다. 상기와 같은 방법으로 PMMA 수지의 내충격성은 향상되었으나, 만족할만한 수준이 아니었으

며, 내충격성의 향상을 위해 충격보강제를 다량 사용하는 경우에는 PMMA 수지의 경도와 투명도가 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 미국특허 제4,999,402호는 아크릴계 고무 코어에 폴리메틸메타크릴레이트 셀층으로 이루어진 투명수지를 제조함에 있어서, 상기 셀층에 분자량 조절제를 첨가하여 가공성을 향상시키는 방법을 개시하고 있다. 상기와 같은 방법으로 제조된 투명 수지는 단독 가공이 가능하나, 그 구조적인 문제점으로 인하여 만족할만한 수준의 충격강도를 얻지 못하였으며, 층간의 굴절율을 조절하지 않아 투명도가 저하되어 그 용도가 필름 수준의 두께에만 한정되는 문제점이 있다.

[0006] 대한민국 공개특허 제2010-0095788호는 아크릴계 고무 코어를 제조함에 있어서 가교성 단량체를 투입하여 투명성, 가공성, 경도 및 내충격성을 향상시켰으나, 그 향상 효과 정도가 미미하다는 문제점이 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 적용하여 투명도가 저하되지 않으면서 내충격 강도를 향상시킬 수 있는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 상기 목적 및 다른 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성 될 수 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, (A) 메틸메타크릴레이트를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 시드; (B) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 고무 코어; 및 (C) 상기 코어를 감싸며, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 포함하는 혼합물이 중합되어 형성되는 셀;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제를 제공한다.

[0010] 그리고 본 발명은 (a) 메틸메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 가교성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 시드를 제조하는 단계; (b) 제조된 시드의 존재하에, 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 혼합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 고무 코어를 제조하는 단계; 및 (c) 제조된 코어의 존재하에, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 포함하는 혼합물을 중합하여 셀을 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기한 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 15 내지 25중량%; 및 폴리메틸메타크릴레이트 수지 75 내지 85중량%;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0012] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면, 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제의 코어 생성 단계에서 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 사용함으로써 투명도가 저하되지 않으면서도 내충격 강도를 향상시키는 효과가 있다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명은 (A) 메틸메타크릴레이트를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 시드; (B) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물, 가교성 단량체 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 중합되어 형성되는 고무 코어; 및 (C) 상기 코어를 감싸며, 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 포함하는 혼합물이 중합되어 형성되는 셀;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제를 제공한다.

- [0015] 상기 (A) 시드는 5 내지 25중량%, 상기 (B) 고무 코어는 50 내지 60중량% 및 상기 (C) 셸은 15 내지 45중량%를 포함하여 이루어진다.
- [0016] (A) 시드
- [0017] 본 발명에 따른 (A) 시드는 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 알킬 메틸메타크릴레이트 화합물 5 ~ 99중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 ~ 90중량부, 가교성 단량체 0.5 ~ 5중량부로 이루어진 시드 5 ~ 25중량부를 유화중합하여 제조할 수 있으며, 이 때 유화중합에 통상적으로 사용되는 유화제, 개시제, 가교제 및 이온교환수 등이 사용될 수 있다.
- [0018] 상기 (A) 시드는 평균입경이 180 내지 220nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 180nm 미만이면 충격강도가 저하되는 문제점이 발생하며, 220nm 초과할 때에는 투명도가 급격히 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0019] 상기 (A) 시드는 5 내지 25중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 그 함량이 5중량% 미만인 경우에는 시드 입경에 따른 최종 입자의 입경이 작아 충분한 충격강도를 발현할 수 없다는 문제점이 있으며, 25중량%를 초과하는 경우에는 최종 입자의 입경이 너무 커져 충분한 투명도를 낼 수 없다는 문제점이 있다.
- [0020] (B) 고무 코어
- [0021] (B) 고무 코어는 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 상기 알킬 아크릴레이트 화합물 50 내지 99중량부, 상기 방향족 비닐 화합물 0 내지 40중량부 및 가교성 단량체 0.5 내지 5중량부 및 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체 0.5 ~ 5중량부가 중합되어 형성된다.
- [0022] 상기 알킬 아크릴레이트는 탄소수 1 내지 8인 아크릴레이트로서, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬기로 치환된 알킬스티렌 및 할로젠으로 치환된 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 가교성 단량체는 1,3-부타디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부타디올 디메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 폴리에틸렌글리콜계 공단량체는 A-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-A, A-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H 또는 A-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>이며, 여기에서 A는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이고, n은 4 내지 8의 정수이며, 500 내지 10,000의 중량평균분자량을 가지는 것이 바람직하며, 그 대표적인 화합물로는 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(polyethylene glycol acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(polyethylene glycol methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate) 및 폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트(polypropylene glycol acrylate)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 본 발명에 따른 고무 코어는 상기 시드의 존재하에 알킬 아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물 및 폴리에틸렌글리콜계 공단량체가 중합되어 형성된다.
- [0027] 상기 (B) 고무 코어는 평균입경이 250 내지 300nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 250nm 미만이면 충격강도가 저하되는 문제점이 발생하며, 300nm 초과할 때에는 투명도가 급격히 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0028] 상기 (B) 고무 코어는 50 내지 60중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 그 함량이 50중량% 미만인 경우에는 코어 입경에 따른 최종 입자의 입경이 작아 충분한 충격강도를 발현할 수 없다는 문제점이 있으며, 60중량%를 초과하는 경우에는 최종 입자의 입경이 너무 커져 충분한 투명도를 낼 수 없다는 문제점이 있다.
- [0029] (C) 셸
- [0030] 상기 (C) 셸은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제를 이루는 총 단량체 100중량부에 대하여 상기 메틸메타크릴레이트 50 내지 99.995중량부, 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 1

중 이상 선택된 화합물 0.005 내지 50중량부가 중합되어 형성된다.

- [0031] 상기 (C) 셀은 평균입경이 280 내지 340nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 280nm 미만이면 충격강도가 저하되는 문제점이 발생하며, 340nm 초과일 때는 투명도가 급격히 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0032] 상기 (C) 셀은 15 내지 45중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 최종 셀 함량이 15중량% 미만인 경우에는 시드 입경에 따른 최종 입자의 입경이 작아 충분한 충격강도를 발현할 수 없다는 문제점 있으며, 45중량%를 초과하는 경우에는 최종 입자의 입경이 너무 커져 충분한 투명도를 낼 수 없다는 문제점이 있다.
- [0033] 상기 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물은 상기 (B) 코어의 제조에 사용된 화합물과 동일한 성분이 사용될 수 있다.
- [0034] 상기 셀은 상기 코어의 존재하에 메틸메타크릴레이트, 및 알킬 아크릴레이트 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 화합물을 유화 중합하여 제조할 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명에 의한 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물은 상기한 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제 15 내지 25중량% 및 폴리메틸메타크릴레이트 수지 75 내지 85중량%를 포함하여 이루어진다.
- [0036] 본 발명의 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물은 용도에 따라 통상적으로 사용되는 염료, 안료, 활제, 산화방지제, 자외선 안정제, 열안정제, 보강제, 충전제 및 광안정제 등의 첨가제를 더욱 포함하여 사용할 수 있다.
- [0037] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0038] [실시예]
- [0039] 실시예 1
- [0040] (a) 시드의 제조
- [0041] 이온교환수 80중량부를 반응기 내부에 투입하고 질소 세척과 함께 온도를 70℃까지 상승시켰다. 이온교환수의 온도가 70℃에 도달하였을 때 소듐도데실설페이트(SLS, 3중량% 용액) 0.05중량부, 메틸 메타크릴레이트(MMA) 4.48중량부, 부틸 아크릴레이트(BA) 0.5중량부 및 알릴 메타크릴레이트(AMA) 0.02중량부를 일시에 투입하였다. 반응기 내 온도가 70℃로 안정화될 때 포타슈퍼설페이트(KPS, 3중량% 용액) 0.1중량부를 첨가하여 중합을 개시시켰다. 1시간 동안 숙성 단계를 거친 후 소듐도데실설페이트(SLS, 3중량% 용액) 0.1중량부, 메틸 메타크릴레이트(MMA) 13.44중량부, 부틸 아크릴레이트(BA) 1.5중량부 및 알릴 메타크릴레이트(AMA) 0.06중량부를 교반하여 단량체를 유화시켰다. 상기 유화된 단량체를 70℃의 온도와 질소 분위기에서 1시간 동안 적하시킴과 동시에 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.0094중량부, 황산 제 1철 0.006중량부, 나트륨포름알데히드 설폭실레이트 0.04중량부 및 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드(DIPHP, 50중량% 용액) 0.05중량부를 투입하여 반응이 종결된 후 1시간 동안 숙성 단계를 거치도록 하였다. 이 때 시드는 본 발명의 투명 수지 조성물을 이루는 총 단량체 100중량%에 대하여 20중량%의 비율이었다.
- [0042] 중합된 시드 라텍스의 평균입경을 레이저 광산란 장치인 NICOMP을 사용하여 측정된 결과 190nm이고, 굴절율은 1.4901이었다.
- [0043] (b) 아크릴계 고무 코어의 제조
- [0044] 먼저 이온교환수 25중량부, 소듐도데실설페이트 0.4중량부, 부틸 아크릴레이트 45중량부, 스티렌 9중량부, 알릴 메타크릴레이트 0.5중량부 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA) 0.5중량부를 교반하여 단량체를 유화시켰다. 시드 중합이 완료된 반응기에 상기 유화된 단량체를 70℃의 온도와 질소 분위기에서 4시간 동안 적하시킴과 동시에 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.0235중량부, 황산 제 1철 0.015중량부, 나트륨포름알데히드 설폭실레이트 0.1중량부, 및 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 0.1중량부를 투입하여 반응이 종결된 후 1시간 동안 숙성 단계를 거치도록 하였다. 이 때, 아크릴계 고무 코어는 본 발명의 투명 수지 조성물을 이루는 총 단량체 100중량%에 대하여 55중량%의 비율이었다.
- [0045] 중합된 코어 라텍스의 전환율은 99%, 평균입경은 280nm, 굴절율은 1.4901이었다.

- [0046] (c) 셀 제조
- [0047] 코어 중합이 종결되면 이온교환수 12중량부, 소듐도데실설페이트 0.2중량부, 메틸메타크릴레이트 24중량부, 메틸 아크릴레이트 1중량부를 유화시킨 후 2시간 동안 적하 투입하였다. 동시에 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염 0.00235중량부, 황산 제 1철 0.0015중량부, 나트륨포름알데히드 설펍실레이트 0.01중량부, 및 디소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드 0.02중량부를 투입하여 반응이 종결된 후 1시간 동안 숙성 단계를 거치도록 하였으며, 질소 세척은 반응이 종결될 때까지 연속적으로 실시하였다. 이 때, 셀은 본 발명의 투명 수지 조성물을 이루는 총 단량제 100중량%에 대하여 25중량%의 비율이었다.
- [0048] 최종 중합된 투명 수지 라텍스의 전환율은 99%, 평균입경은 320nm, 굴절율은 1.4901이었다.
- [0049] 상기와 같이 제조된 최종 투명 수지 라텍스에 이온 교환수를 첨가하여 최종 고형분 함유율을 15중량% 이하로 낮춘 뒤 교반기로 서서히 교반하면서 온도를 80℃까지 상승시켰다. 여기에 22중량% 농도의 염화칼슘 수용액을 투입하여 슬러리 형태의 혼합물을 제조하고, 90℃ 이상으로 승온시켜 숙성시킨 뒤 냉각하였다. 냉각된 혼합물을 이온교환수로 세척하고 여과한 뒤, 건조 과정을 거쳐 분말 상태의 투명 수지를 수득하였다.
- [0050] 상기 수득된 분말 상태의 투명 수지 20중량%와 폴리메틸메타크릴레이트 80중량%를 혼합하고, 여기에 활제 0.2중량%, 산화방지제 0.1중량%, 및 광안정제 0.01중량%를 투입하고 혼련하여 2축 압출기를 이용하여 펠렛을 제조하고, 이 펠렛을 다시 사출하여 시편을 제조하였다.
- [0051] 실시예 2
- [0052] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 함량이 1.5중량부인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0053] 실시예 3
- [0054] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 함량이 2.5중량부인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0055] 실시예 4
- [0056] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 n수가 6인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0057] 실시예 5
- [0058] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 n수가 8인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0059] 실시예 6
- [0060] 상기 실시예 5에서 PEGDA의 함량이 1.5중량부인 것을 제외하고는 상기 실시예 5과 동일하게 실시하였다.
- [0061] 실시예 7
- [0062] 상기 실시예 6에서 가공시 15중량%의 충격보강제와 85중량%의 폴리메틸메타크릴레이트를 혼합하여 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0063] 비교예 1
- [0064] 폴리메틸메타크릴레이트 수지 (LG-MMA사, IF830A) 100중량%으로 펠렛을 사출하여 시편을 제조하여 실시하였다.

[0065] 비교예 2

[0066] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 n수가 2인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0067] 비교예 3

[0068] 상기 실시예 1에서 PEGDA를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0069] 비교예 4

[0070] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 n수가 16인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0071] 비교예 5

[0072] 상기 실시예 1에서 PEGDA의 n수가 6이고, 가공시 10중량%의 충격보강제와 90중량%의 폴리메틸메타크릴레이트를 혼합하여 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0073] [시험예]

[0074] 상기 실시예1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 수지 조성물의 물성을 하기의 방법으로 측정하여 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0075] \* Haze - 두께 3.175mm의 사출 각판 성형품을 이용하여 ASTM D1003에 의거하여 측정하였다.

[0076] \* 굴절율 - 수지를 2mm의 두께의 얇은 필름으로 제조한 후, ASTM D1298에 의거하여 25℃에서 아베굴절계를 이용하여 측정하였다.

[0077] \* 충격강도(kgf · m/m) - 1/8" 시편을 이용하여 ASTM D256에 의거하여 아이조드(Izod) 충격강도를 측정하였다.

표 1

[0078]

	시드	코어의 조성(중량부)					충격보강제의 사용량	PMMA	물성		
		A M A	PEGDA		BA	SM			광학특성		충격강도
			n수	함량					Haze (%)	굴절율	
실시예 1	20	0.5	4	0.5	45	9	20	80	1.0	1.4901	4.8
실시예 2	20	0.5	4	1.5	44	9	20	80	1.1	1.4901	4.8
실시예 3	20	0.5	4	2.5	43	9	20	80	1.0	1.4901	5.0
실시예 4	20	0.5	6	0.5	45	9	20	80	1.0	1.4901	5.0
실시예 5	20	0.5	8	0.5	45	9	20	80	1.0	1.4901	5.0
실시예 6	20	0.5	8	1.5	44	9	20	80	1.1	1.4901	5.1
실시예 7	20	0.5	8	1.5	44	9	15	85	1.1	1.4901	4.4
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	100	0.9	1.4901	1.8
비교예 2	20	0.5	2	0.5	45	9	20	80	1.2	1.4901	3.8
비교예 3	20	0.5	4	0	45	9	20	80	1.2	1.4901	3.6

비교예 4	20	0.5	16	0.5	45	9	20	80	2.1	1.4901	4.8
비교예 5	20	0.5	6	0.5	45	9	10	90	1.1	1.4901	3.6

[0079]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 코어의 생성 단계에서 반복단위  $(CH_2-CH_2-O)_n$  ( $n=4\sim 8$ 의 정수)를 포함하는 폴리에틸렌글리콜계 공단량체를 첨가함으로써 제조한 본 발명에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 수지용 충격보강제는 비교예 1 및 3과 비교해 보았을 때, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 포함되어 투명도가 저하되지 않으면서도 내충격 강도를 매우 향상시키는 효과를 보인다. 폴리에틸렌글리콜의  $n$ 의 수가 본 발명에 따른 범위보다 낮은 경우인 비교예 2를 보면, 충격강도가 저하되는 것을 알 수 있으며,  $n$ 의 수가 16으로 본 발명의 범위보다 매우 높은 경우에는 충격강도는 비슷한 수준으로 유지되나, 헤이즈(haze)가 매우 높아지는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 충격보강제의 범위를 벗어나는 함량으로 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 포함되는 비교예 5 또한 충격강도가 매우 저하되는 것을 확인할 수 있다.