



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

(45) 공고일자 2013년02월14일  
 (11) 등록번호 10-1233469  
 (24) 등록일자 2013년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 279/06* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)  
*C08L 33/06* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0014785  
 (22) 출원일자 2009년02월23일  
 심사청구일자 2010년02월22일  
 (65) 공개번호 10-2010-0095788  
 (43) 공개일자 2010년09월01일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020080060740 A\*  
 US05183851 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**박춘호**  
 전남 여수시 안산동 LG화학 안산사택 남자기숙사  
 신관  
**류동조**  
 대전광역시 서구 문예로 174, 샘머리아파트 116동  
 804호 (둔산동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**조인제**

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **투명 아크릴계 수지용 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 투명 아크릴계 수지용 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시드-코어-셀 다층 구조의 충격보강제를 제조함에 있어서 외각층인 경질 고분자 셀 층을 2 단계에 걸쳐 중합하면서 셀의 첫번째 단계에서 가교성 단량체를 투입하여 제조되는 것을 특징으로 하는 충격보강제 및 그 제조방법, 그리고 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 투명성, 가공성, 경도 및 내충격성이 우수한 아크릴계 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

(72) 발명자

**안정현**

전라남도 순천시 석현길 70, 103동 1001호 (석현동, 향림현대아파트)

**이재광**

전라남도 여수시 안산6길 5-12 (안산동)

**이세은**

서울특별시 구로구 개봉본동 영화아파트 101동1608호

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

아크릴계 수지용 충격보강제 총 단량체 100 중량부에 대하여

- (a) 알킬 메타크릴레이트 화합물, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 가교성 단량체로 이루어진 시드 0 ~ 15 중량부;
- (b) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물, 및 가교성 단량체로 이루어진 아크릴계 고무 코어 55 ~ 75 중량부;
- (c) 상기 코어를 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물, 알킬 아크릴레이트 및 가교성 단량체로 이루어진 가교셀 5 ~ 25 중량부; 및
- (d) 상기 가교셀을 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진, 가교되지 않은 최외각 셀 5 ~ 25 중량부;를 포함하여 이루어지며, 상기 가교셀 및 최외각 셀은 n층으로 이루어지되, 가교셀은 1 ~ n-1층이고, 최외각 셀은 n층이며, 여기에서 n은 2 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 수지용 충격 보강제.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 가교성 단량체는 1,2-에탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 및 알릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 시드는 시드의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 5 ~ 99 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 ~ 90 중량부, 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 코어의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 화합물 50 ~ 99.5 중량부, 방향족 비닐 혼합물 0 ~ 45 중량부 및 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 가교셀은 가교셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0 ~ 45 중량부, 및 가교성 단량체 0.005 ~ 5 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 최외각 셀은 최외각 셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 및 알킬 아크릴레이트 화합물 0.005 ~ 50 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 가교셀 및 최외각 셀의 총 함량 100 중량부에 대하여 상기 가교셀은 1 ~ 50 중량부이고, 상기 최외각 셀은 50 ~ 99 중량부인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 시드는 평균 입경이 50 ~ 200 nm인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 평균 입경이 100 ~ 400 nm인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 가교셀은 평균 입경이 150 ~ 500 nm인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,

상기 최외각 셀은 평균 입경이 200 ~ 1000 nm인 것을 특징으로 하는 아크릴계 수지용 충격보강제.

**청구항 14**

(a) 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 및 가교성 단량체를 중합하여 선택적으로 시드 5~15 중량부를 제조하는 단계;

(b) 상기 제조된 시드의 존재 하에, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 아크릴계 고무 코어 55~75 중량부를 제조하는 단계;

(c) 상기 제조된 코어의 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물 및 가교성 단량체를 중합하여 가교셀 5~25 중량부를 제조하는 단계; 및

(d) 상기 제조된 가교셀 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물을 중합하여 가교되지 않은 최외각 셀 5~25 중량부를 제조하는 단계; 를 포함하며,

상기 가교셀 및 최외각 셀은 n층으로 이루어지되, 가교셀은 1 ~ n-1층이고, 최외각 셀은 n층이며, 여기에서 n은 2 이상인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

(a) 시드의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 5 ~ 99 중량부, 및 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 ~ 90 중량부로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부를 중합하여 선택적으로 시드를 제조하는 단계;

(b) 상기 제조된 시드의 존재 하에, 코어의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 화합물 50 ~ 99.5 중량부, 방향족 비닐 화합물 0 ~ 50 중량부, 및 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부를 중합하여 아크릴계 고무 코어를 제조하는 단계;

(c) 상기 제조된 코어의 존재 하에, 가교셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0 ~ 45 중량부, 및 가교성 단량체 0.005 ~ 5 중량부를 중합하여 가교셀을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 제조된 가교셀 존재 하에, 최외각 셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.005 ~ 50 중량부로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물을 중합하여 가교되지 않은 최외각 셀을 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 16**

제 14 항에 있어서,

상기 가교셀 및 최외각 셀의 총 함량 100 중량부에 대하여 상기 가교셀은 1 ~ 50 중량부이고, 상기 최외각 셀은 50 ~ 99 중량부인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제 14 항에 있어서,

상기 가교성 단량체는 1,2-에탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 및 알릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는

아크릴계 수지용 충격보강제의 제조방법.

**청구항 19**

제 1 항, 제 3 항 내지 제 8 항 또는 제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 충격보강제 20 ~ 60 중량% 및 아크릴계 수지 40 ~ 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는

수지 조성물.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 투명 아크릴계 수지용 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시드-코어-셀 다층 구조의 충격보강제를 제조함에 있어서 외각층인 경질 고분자 셀 층을 2 단계에 걸쳐 중합하면서 셀의 첫번째 단계에서 가교성 단량체를 투입하여 제조되는 것을 특징으로 하는 충격보강제 및 그 제조방법, 그리고 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 메타크릴 수지는 무색투명으로 아름다운 외관과 뛰어난 내후성을 가지고, 성형성이 양호한 것으로, 루버(louver), 미등(tail lamp), 렌즈(lens), 테이블웨어 등 전기 부품, 차량 부품, 광학 용도, 장식, 잡화, 간판 등에 폭 넓게 사용되지만, 충격에 대한 강도는 충분하지 않아 그 개량, 개질에 대하여 수많은 검토되고 있다.

[0003] 종래 아크릴 수지에 내충격성을 부여하는 방법으로는 성형 공정 등에서 아크릴 수지에 내충격제를 컴파운딩하는 방법이 널리 사용되고 있다.

[0004] 아크릴 수지용 충격보강제로는 메틸메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌 계(MBS계), 아크릴로니트릴-부타디엔-스타렌계(ABS계) 및 아크릴레이트계 충격보강제 등이 사용되고 있다. 이 중에서 MBS계 또는 ABS계 충격보강제의 경우는 제조 시 부타디엔을 사용하게 되어 제조 공정이 매우 번거로우며, 내후성이 낮아 옥외에서 장기간 사용 시 물성이 저하되고, 광학특성의 차이로 인해 주로 불투명 용도로 사용되고 있다. 또한, ABS계 충격보강제의 경우는 동일한 충격보강 효과를 나타나게 하기 위해서는 보다 많은 양의 충격보강제를 사용하여야 하는 단점을 지니고 있다.

[0005] 이와 같은 문제점들을 보완해 주면서 내후성 및 충격강도를 향상시켜 주는 대표적인 충격보강제로 아크릴레이트계 충격보강제를 들 수 있다. 아크릴레이트 충격보강제는 (메타)아크릴계 단량체, 스티렌유도체 및 비닐유도체 등의 비닐계 단량체, 계면활성제, 개시제, 가교제 및 그래프트제를 가교 중합시켜 제조한다.

- [0006] 아크릴레이트계 충격보강제는 다른 충격보강제와 마찬가지로 외부로부터 매트릭스에 가해진 충격을 고무입자가 잘 흡수할 수 있고, 특히 메타크릴레이트와 유사한 굴절율을 갖는 아크릴계 충격보강제는 고무층을 잘 설계하여 굴절율을 매트릭스와 일치하게 제조함으로써 메타크릴수지의 투명성을 유지시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0007] 성형품에 벤딩과 같은 외부응력이 주어졌을 때, 외부 응력이 가해진 주변이 백화현상이 발생하게 된다. 이와 같은 백화현상을 방지하기 위하여 일본 공고특허 1980-148729호, 동 1971-31462호 및 동 1979-1584호에서는 2 ~ 3 단계의 유화 중합으로 충격보강제의 구조를 코어-셀(Core-Shell)구조로 하고 최종 유화중합 시에는 매트릭스 수지와 상용성이 좋은 경질 고분자를 외층에 중합시키는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 충격보강제 내 고무의 함량이 적어 충격보강제의 사용량이 증가하여 경제성에 문제가 있고, 셀이 두꺼우면 충격강도가 저하되는 문제가 발생하므로 셀 층 두께에 제한이 있다.
- [0008] 한편, 일본 공고 특허 1981-96862호에서는 고무상 중합체를 고도로 가교시켜 고무 성분의 함량이 많은 그래프트 공중합체를 사용하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 고도로 가교시킨 고분자는 고무의 탄성이 저하되어 충격흡수 효과가 저하되고 매트릭스 수지와와의 상용성(혼합성)이 저하되어 가공상의 어려움도 발생한다.
- [0009] 또한, 성형시 종래 충격보강제가 균일하게 분산되지 않아 성형물의 투명성이 저하된다. 그 결과 투명성을 유지하기 위해서는 성형물의 두께가 제한되는 문제가 있다.
- [0010] 고무질의 충격보강제를 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 투입하는 경우, PMMA 단독의 경우에 비교하여 경도가 저하되는 문제가 있다. 일본 공고 특허 2006-177333호 및 2006-177334호에서는 메타크릴 수지에 불소계 수지로 된 미분말 필러(filler)를 배합하여, 경도, 치수 안정성, 내약품성의 저하 없이 내충격성을 향상할 수 있다고 하였지만, 사용함량의 제한이 있으므로 PMMA에 아크릴 고무(acryl rubber) 등의 내충격제를 배합하여 내충격성을 높이는 것에 비해 좋은 충격강도를 기대할 수 없었다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- [0011] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 시드-코어-셀 다층 구조의 충격보강제를 제조함에 있어서, 외각층인 경질 고분자 셀 층을 적어도 2 단계 에 걸쳐 중합하면서 셀의 첫번째 단계에서 가교성 단량체를 투입하여 제조되는 충격보강제 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 충격보강제를 포함함으로써 투명성, 가공성 및 경도를 유지하면서 내충격성이 우수한 메타크릴(methacryl)계 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

**과제 해결수단**

- [0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0015] (a) 선택적으로 제조되는, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 시드;
- [0016] (b) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 아크릴계 고무 코어;
- [0017] (c) 상기 코어를 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물, 및 가교성 단량체로 이루어진 가교셀; 및
- [0018] (d) 상기 가교셀을 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 가교되지 않은 최외각 셀;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 수지용 충격보강제를 제공한다.
- [0019] 상기 충격보강제의 시드, 코어, 가교셀 및 가교되지 않은 최외각 셀의 굴절율은 매트릭스의 굴절율과 유사하게 하기 위해서 각각 1.48 ~ 1.50이며, 이들 각각의 굴절율이 동일한 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 본 발명은
- [0021] (a) 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화

합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 선택적으로 시드를 제조하는 단계;

- [0022] (b) 상기 제조된 시드의 존재 하에, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 아크릴계 고무 코어를 제조하는 단계;
- [0023] (c) 상기 제조된 코어의 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 가교셀을 제조하는 단계; 및
- [0024] (d) 상기 제조된 가교셀 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물을 중합하여 가교되지 않은 최외각 셀을 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 수지용 충격보강제의 제조방법을 제공한다.

**효과**

[0025] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 내충격성이 향상된 투명 아크릴계 수지용 충격보강제 및 그 제조방법을 제공하고, 투명성, 가공성, 경도 및 내충격성이 우수한 아크릴계 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제는 (a) 선택적으로 제조되는, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 시드; (b) 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 아크릴계 고무 코어; (c) 상기 코어를 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물, 및 가교성 단량체로 이루어진 가교셀; 및 (d) 상기 가교셀을 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 가교되지 않은 최외각 셀;을 포함하여 이루어진다.
- [0028] 상기 투명 아크릴계 수지용 충격보강제는 (a) 시드의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 5 ~ 99 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 ~ 90 중량부, 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어진 시드 0 ~ 15 중량부; (b) 상기 시드를 감싸며, 코어의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 화합물 50 ~ 99.5 중량부, 방향족 비닐 화합물 0 ~ 45 중량부 및 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어진 아크릴계 고무 코어 50 ~ 75 중량부; (c) 상기 코어를 감싸며, 가교셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0 ~ 45 중량부, 및 가교성 단량체 0.005 ~ 5 중량부로 이루어진 가교셀 5 ~ 25 중량부; 및 (d) 상기 가교셀을 감싸며, 최외각 셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 및 알킬 아크릴레이트 화합물 0.005 ~ 50 중량부로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 가교되지 않은 최외각 셀 5 ~ 25 중량부; 를 포함하여 이루어진다.
- [0029] 본 발명의 충격보강제의 제조 방법은 (a) 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 선택적으로 시드를 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 시드의 존재 하에, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 아크릴계 고무 코어를 제조하는 단계; (c) 상기 제조된 코어의 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 및 가교성 단량체를 중합하여 가교셀을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 제조된 가교셀 존재 하에, 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 이루어진 단량체 혼합물을 중합하여 가교되지 않은 최외각 셀을 제조하는 단계; 를 포함한다.
- [0030] 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제는 각 시드, 고무상 코어 및 경질 셀은 적어도 한 층 이상인 다층

구조로 이루어져 있다. 특히, 다층 구조인 경질 셀은 2 층 이상의 구조를 가지고 있으며, 최외각 셀 층을 제외한 나머지 셀 층 중에 적어도 한 층은 가교되어 있다는 특징이 있다.

[0031] (a) 시드 제조

[0032] 본 발명의 시드는 알킬 메타크릴레이트 화합물 및 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 시드이다. 본 발명의 아크릴계 수지용 충격보강제의 제조에 있어서, 시드는 선택적으로 제조된다.

[0033] 상기 시드는 시드에 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 5 ~ 99 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.5 ~ 90 중량부, 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어진다.

[0034] 본 발명의 시드는 1 층 이상으로 이루어지며, 바람직하게는 1층 ~ 3층으로 이루어질 수 있다. 종래 기술과는 달리, 시드를 적어도 1층 이상으로 이루어지도록 하면, 전체 모폴로지에 맞게 시드의 경질, 연질 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0035] 상기 시드는 알킬 메타크릴레이트 화합물, 알킬 아크릴레이트 화합물을 유화중합하여 제조할 수 있으며, 이 때 유화중합에 통상적으로 사용되는 유화제, 개시제, 가교성 단량체, 이온교환수 등이 사용될 수 있다.

[0036] 상기 알킬 메타크릴레이트 화합물은 메틸 메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트 및 스테아릴메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 알킬 아크릴레이트 화합물은 탄소수가 1 내지 8인 알킬 아크릴레이트로, 구체적으로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0038] 상기 가교성 단량체로는 1,2-에탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 또는 알릴(메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 시드는 평균 입경이 50 ~ 200 nm인 것이 바람직하며, 평균입경이 상기 범위에 해당되는 경우에는 가공 중 고무상의 변형을 방지하는 효과가 있다.

[0040] 상기 시드는 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제 총 단량체 함량에 대하여 0 ~ 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 15 중량부를 초과하는 경우에는 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.

[0041] (b) 아크릴계 고무 코어 제조

[0042] 본 발명의 코어는 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물로 이루어진 아크릴계 고무 코어이다.

[0043] 상기 코어는 코어의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부에 대하여 알킬 아크릴레이트 화합물 50 ~ 99.5 중량부, 방향족 비닐 화합물 0 ~ 45 중량부, 가교성 단량체 0.5 ~ 5 중량부로 이루어진다.

[0044] 본 발명의 고무 코어는 1층 이상으로 이루어지며, 바람직하게는 1층 ~ 3층으로 이루어질 수 있다. 종래 기술과는 달리, 코어를 적어도 1층 이상으로 이루어지도록 하면, 전체 모폴로지에 맞게 코어의 경질, 연질 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0045] 상기 코어는 상기 시드의 존재 하에, 알킬 아크릴레이트 화합물 및 방향족 비닐 화합물을 유화 중합하여 제조할 수 있으며, 이 때 유화중합에 통상적으로 사용되는 유화제, 개시제, 가교성 단량체, 이온교환수 등이 사용될 수 있다.

[0046] 상기 알킬 아크릴레이트 화합물은 탄소수가 1 내지 8인 알킬 아크릴레이트로, 구체적으로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0047] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, 알파메틸스티렌, 알파에틸스티렌, 파라메틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0048] 상기 가교성 단량체로는 1,2-에탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 또는 알릴(메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 코어는 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제 총 단량체 함량에 대하여 50 ~ 75 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 50 중량부 미만인 경우에는 충격강도가 크게 저하되는 문제점이 있고, 75 중량부를 초과하는 경우에는 경도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0050] 상기 코어는 평균 입경이 100 ~ 400nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 100nm 미만인 경우에는 충격강도 저하 및 중합 특성이 나빠지는 문제점이 있고, 400nm를 초과하는 경우에는 충격강도 저하 및 가공성이 나빠지는 문제점이 있다.
- [0051] (c) 메타크릴계 셀 제조
- [0052] 본 발명의 셀 층은 적어도 2층 이상으로 이루어지며, n층으로 이루어지는 경우 1 ~ n-1 층은 적어도 한 층이 가교된 셀을 포함하는 셀이며, n층은 가교되지 않은 최외각 셀을 의미한다. 여기에서, n 은 2 이상, 바람직하게는 2 내지 5이다.
- [0053] 셀을 적어도 2 층으로 제조할 때, 첫번째 층에 경질 단량체와 함께 가교성 단량체로 가교되어 있기 때문에 셀 첫번째 층이 가교 되지 않은 것과 비교할 때, 상대적으로 높은 가교 함량을 가지므로 실제 고무 함량에 비해 높은 충격강도를 가지게 되며, 또한 셀의 첫번째 층의 제조시 가교성 단량체 또는 그래프트 단량체를 첨가하면 고무 코어에 경질 고분자의 높은 그래프트 효율로 인해 가공성, 투명성 및 경도가 종래의 수준과 유사하게 유지되는 장점이 있다.
- [0054] 즉, 본 발명에서는 경질 셀 층을 적어도 2층 이상으로 나누어 적어도 첫번째 층에 가교성 단량체를 첨가함으로써, 경질 셀 층도 유지하면서 가교층도 늘려 아크릴계 수지의 투명성 및 경도를 저하시키지 않으면서 내충격성을 현저하게 향상시킬 수 있게 된다.
- [0055] 가교셀 (1 ~ n-1층)
- [0056] 본 발명의 가교셀은 상기 코어를 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물, 알킬 아크릴레이트 화합물, 및 가교성 단량체로 이루어진 가교셀이다.
- [0057] 상기 가교셀은 1 ~ n-1층으로 이루어지며, 이 중 적어도 한 층이 가교된 셀로 이루어진다. 여기에서 n 은 2 이상, 바람직하게는 2 내지 5이다.
- [0058] 상기 가교셀은 가교셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0 ~ 45중량부, 및 가교성 단량체 0.005 ~ 5 중량부로 이루어진다.
- [0059] 상기 알킬 메타크릴레이트 화합물은 메틸 메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0060] 상기 알킬 아크릴레이트 화합물은 탄소수가 1 내지 8인 알킬 아크릴레이트로, 구체적으로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0061] 상기 가교성 단량체로는 1,2-에탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 또는 알릴(메타)아크릴

레이트 등을 사용할 수 있다.

- [0062] 상기 가교셀은 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제 총 단량체 함량에 대하여 5 ~ 25 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 5 중량부 미만인 경우에는 충격강도가 저하되는 문제점이 있고, 25 중량부를 초과하는 경우에는 가공성이 저하되고, 매트릭스와의 상용성이 떨어져 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0063] 상기 가교셀은 평균 입경이 150 ~ 500nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 150nm 미만인 경우에는 중합 특성이 나빠지는 문제점이 있고, 500nm를 초과하는 경우에는 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0064] 가교되지 않은 최외각 셀 (n 층)
- [0065] 본 발명의 가교되지 않은 최외각 셀은 상기 코어를 감싸며, 알킬 메타크릴레이트 화합물, 알킬 아크릴레이트 화합물로 이루어진 셀이다.
- [0066] 상기 셀은 최외각 셀의 제조에 사용되는 총 단량체 100중량부에 대하여 알킬 메타크릴레이트 화합물 50 ~ 99.995 중량부, 알킬 아크릴레이트 화합물 0.005 ~ 50 중량부로 이루어진다.
- [0067] 상기 알킬 메타크릴레이트 화합물은 메틸 메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0068] 상기 알킬 아크릴레이트 화합물은 탄소수가 1 내지 8인 알킬 아크릴레이트로, 구체적으로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0069] 상기 최외각 셀은 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제 총 단량체 함량에 대하여 5 ~ 25 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 5 중량부 미만인 경우에는 중합 특성 및 매트릭스와의 상용성이 떨어지는 문제점이 있고, 25 중량부를 초과하는 경우에는 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0070] 상기 최외각 셀은 평균 입경이 200 ~ 1000 nm인 것이 바람직하다. 평균입경이 200nm 미만인 경우에는 가공성 및 표면 물성이 저하되는 문제점이 있고, 1000nm를 초과하는 경우에는 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0071] 상기 아크릴계 수지용 충격보강제는 용도에 따라 통상적으로 사용되는 염료, 안료, 활제, 산화방지제, 자외선안정제, 열안정제, 보강제, 충전제, 광안정제 등을 더 포함할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0072] 본 발명의 투명 아크릴계 수지용 충격보강제를 포함하는 수지 조성물은 아크릴 수지 40 ~ 80중량% 및 본 발명의 충격보강제 20 ~ 60 중량%를 포함할 수 있다.
- [0073] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] [실시예]
- [0075] 실시예 1
- [0076] (시트 중합)
- [0077] 먼저 교반기와 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고 이온수 (deionized water; DDI water) 707.13g을 3L 용기에 투입하여 질소 분위기에서 상기 반응기 내부온도를 80℃까지 가열한 다음, 메틸메타아크릴레이트 28.38g, 에틸아크릴레이트 1.47g, 알릴메타아크릴레이트 0.05g, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트 0.11g, 3% 소듐라우릴설페이트 9.99g을 반응기에 투입한 후 15분간 교반한다. 그 후 2.25% 칼륨퍼설페이트용액 26.67g을 투입한 후 60분간 교반한다. 반응 종료 후 평균입자경이 100nm인 글래스상 중합체(시트)의 에멀전을 제조하고 전환율은 97%이고, 굴절율은 1.4891이다.
- [0078] (코어 중합)
- [0079] 여기에 2.25% 칼륨퍼설페이트 용액 33.3g을 첨가한 후 15분간 교반한 다음 부틸아크릴레이트 263.44g, 스티렌

60.18g, 알릴메타아크릴레이트 0.64g, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트 5.73g, 및 3% 소디움라우릴설페이트 44.48g의 혼합용액을 분당 3.1g의 속도로 반응기에 적가한다. 적가 완료 후 2.25% 칼륨페설페이트용액 22.2g을 첨가하고 240분간 더 중합을 진행한 다음 2.25% 칼륨페설페이트용액 11.12g을 반응기에 첨가하여 15분간 더 중합하여 시드에 고무상 중합체(코어)가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 제조된 고무성 코어 라텍스의 중합 전환율은 97%, 입자직경이 평균 240nm, 총 고형분 함량(total solid content; TSC)이 29.9중량%이고, 굴절율은 1.4894이다.

[0080] (가교셀 중합 ; step 1)

[0081] 3% 소디움라우릴설페이트 3.47g, 메틸메타크릴레이트(MMA) 85.24g, 에틸아크릴레이트 4.46g, 및 알릴메타아크릴레이트 0.28g의 혼합용액을 제조하여 반응기에 투입하여 교반 후 2.25% 카롬페설페이트용액 26.7g을 투입하고 60분간 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 코어에 글래스상 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조한다. 이 때 에멀전의 평균입자직경은 250nm이었으며, 총 고형분 함량은 33.4중량%이고, 굴절율은 1.4890이다.

[0082] (최외각 셀 중합 ; step 2)

[0083] 3% 소디움라우릴설페이트 5.78g, 메틸메타크릴레이트(MMA) 142.57g, 에틸아크릴레이트 7.44g, 및 도데실머캅탄(체인트란스퍼제) 0.4g의 혼합용액을 제조하였고, 이 혼합용액을 분당 1.8g의 속도로 반응기에 적가함과 동시에 2.25% 카롬페설페이트용액 40.00g도 다른 투입구를 통해 같은 시간 동안 적가한 후 100분간 더 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 가교된 경질 셀에 글래스상 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조한다. 이 때 에멀전의 평균입자직경은 280nm이었으며, 총 고형분 함량은 38.9중량%이었다. 최외각 셀의 굴절율은 1.4889이고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4892이다.

[0084] 상기 에멀전을 80℃로 예열된 1% 마그네슘설페이트용액에 적가하면서 교반하여 분말상태의 고체를 제조한다. 상기 분말을 여과 후 70℃의 증류수로 3회 수세하고 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 충격보강제를 제조한다.

[0085] 실시예 1의 충격보강제는 상기 시드 5 중량부, 코어 55 중량부, 가교셀 15 중량부, 최외각셀 25 중량부로 이루어진다.

[0086] 상기 제조한 충격보강제 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0087] 실시예 2

[0088] 시드, 코어, 셀의 중합 방법은 상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 실시예 2의 충격보강제는 상기 시드 5 중량부, 코어 65 중량부, 가교셀 11.25 중량부, 최외각셀 18.75 중량부로 이루어진다. 각각의 굴절율은 각각의 중량부만 다르고 조성은 똑같으므로 실시예 1과 동일하고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4893이다.

[0089] 상기 제조한 충격보강제 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0090] 실시예 3

[0091] 시드, 코어, 셀의 중합 방법은 상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 실시예 3의 충격보강제는 상기 시드 5 중량부, 코어 75 중량부, 가교셀 7.5 중량부, 최외각셀 12.5 중량부로 이루어진다. 각각의 굴절율은 각각의 중량부만 다르고 조성은 똑같으므로 실시예 1과 동일하고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4893이다.

[0092] 상기 제조한 충격보강제 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

- [0093] 비교예 1
- [0094] (시드 중합)
- [0095] 실시예 1과 동일. 굴절율은 1.4891이다.
- [0096] (코어 중합)
- [0097] 실시예 1과 동일. 굴절율은 1.4894이다.
- [0098] (셀 중합)
- [0099] 실시예 1과 달리 셀 중합을 1단계로 중합한다. 3% 소디움라우틸설페이트 9.25g, 메틸메타크릴레이트 228.09g, 에틸아크릴레이트 11.91g, 및 도데실머캅탄(체인트랜스퍼제) 0.4g의 혼합용액을 제조하였고, 이 혼합용액을 분당 1.8 g의 속도로 반응기에 적가함과 동시에 2.25% 칼륨퍼설페이트용액 66.67g도 다른 투입구를 통해 같은 시간 동안 적가한 후 100분간 더 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 코어에 글래스상 중합체(셀)가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조한다. 이 때 에멀전의 평균입자경은 280nm이며, 총 고형분 함량은 39.5중량%이고, 셀의 굴절율은 1.4889이고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4892이다.
- [0100] 상기 에멀전을 80℃로 예열된 1% 마그네슘설페이트용액에 적가하면서 교반하여 분말상태의 고체를 제조한다. 상기 분말을 여과 후 70℃의 증류수로 3회 수세하고 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 충격보강제를 제조한다.
- [0101] 비교예 1의 충격보강제는 상기 시드 5중량부, 코어 55 중량부, 셀 40 중량부로 이루어진다.
- [0102] 상기 제조한 충격보강제 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.
- [0103] 비교예 2
- [0104] 시드, 코어, 셀의 중합 방법은 상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 비교예 2의 충격보강제는 상기 시드 5 중량부, 코어 80 중량부, 가교셀 6 중량부, 최외각셀 9 중량부로 이루어진다. 각각의 굴절율은 각각의 중량부만 다루고 조성은 똑같으므로 실시예 1과 동일하고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4893이다.
- [0105] 상기 제조한 충격보강제 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.
- [0106] 비교예 3
- [0107] (시드 중합)
- [0108] 먼저 교반기와 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고 이온수(deionized water;DDI water) 707.13g을 3L 용기에 투입하여 질소 분위기에서 상기 반응기 내부온도를 80℃까지 가열한 다음, 메틸메타아크릴레이트 29.40g, 알릴메타아크릴레이트 0.3g, 3% 소디움라우틸설페이트 9.89g 반응기에 투입한 후 15분간 교반한다. 그 후 2.25% 칼륨퍼설페이트용액 26.67g을 투입한 후 60분간 교반한다. 반응 종료 후 평균입자경이 100nm인 글래스상 중합체(시드)의 에멀전을 제조하고 전환율은 97%이고, 시드의 굴절율은 1.4903이다.
- [0109] (코어 중합)
- [0110] 여기에 2.25% 칼륨퍼설페이트 용액 18.60g을 첨가한 후 15분간 교반한 다음 부틸아크릴레이트 142.44g, 스티렌 39.00g, 알릴메타아크릴레이트 1.8g, 디비닐벤젠 0.90g, 및 3% 소디움라우틸설페이트 24.82g의 혼합용액을 분당 3.0g의 속도로 반응기에 적가한다. 적가 완료 후 2.25% 칼륨퍼설페이트용액 12.40g을 첨가하고 150분간 더 중합을 진행한 다음 2.25% 칼륨퍼설페이트용액 6.20g을 반응기에 첨가하여 15분간 더 중합하여 시드에 고무상 중합체(코어)가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 제조된 고무성 코어 라텍스의 중합 전환율은 97%, 입자직

경이 평균 190nm, 총 고형분 함량(total solid content; TSC)이 20.6중량%이고, 코어의 굴절율은 1.4930이다.

[0111] (가교셀 중합 ; step 1)

[0112] 3% 소디움라우릴설페이트 10.30g, 메틸메타크릴레이트(MMA) 267.00g 및 알릴메타아크릴레이트 0.36g의 혼합용액을 제조하였고, 이 혼합용액을 분당 1.8g의 속도로 반응기에 적가함과 동시에 2.25% 카뮴페설페이트용액 79.22g도 다른 투입구를 통해 같은 시간동안 적가한 후 60분간 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 코어에 글래스상 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조한다. 이 때 에멀전의 평균입자경은 250nm이었으며, 총 고형분 함량은 32.9중량%이고, 가교셀의 굴절율은 1.4900이다.

[0113] (최외각 셀 중합 ; step 2)

[0114] 3% 소디움라우릴설페이트 4.58g, 메틸메타크릴레이트(MMA) 89.58g, 에틸아크릴레이트 23.76g, 및 도데실머캅탄(체인트랜스퍼제) 0.6g의 혼합용액을 제조하였고, 이 혼합용액을 분당 1.8g의 속도로 반응기에 적가함과 동시에 2.25% 카뮴페설페이트용액 31.68g도 다른 투입구를 통해 같은 시간동안 적가한 후 100분간 더 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 가교된 경질 셀에 글래스상 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조한다. 이 때 에멀전의 평균입자경은 270nm이었으며, 총 고형분 함량은 37.0중량%이었고, 최외각셀의 굴절율은 1.4903이고, 코어-셀 전체의 굴절율은 1.4910이다.

[0115] 상기 에멀전을 80℃로 예열된 1% 마그네슘설페이트용액에 적가하면서 교반하여 분말상태의 고체를 제조한다. 상기 분말을 여과 후 70℃의 증류수로 3회 수세하고 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 충격보강제를 제조한다.

[0116] 비교예 3의 충격보강제는 상기 시드 4.95 중량부, 코어 30.69 중량부, 가교셀 44.56 중량부, 최외각셀 19.80 중량부로 이루어진다.

[0117] 상기 제조한 충격보강제 5000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출 성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0118] 비교예 4

[0119] 상기 제조한 비교예 3의 충격보강제 2000g를 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g와 혼합한 후 압출 성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0120] 비교예 5

[0121] 아크릴계 고무와 폴리메틸메타크릴레이트 셀로 이루어진 충격보강제(Mistubish Rayon사) IR-442 2000g, 아크릴 수지(LG MMA사, HP-10) 3000g, 이가녹스 비-900(Irganox B-900) 5g 및 블루-피그먼트 0.01g을 혼합한 후 압출 성형하여 펠렛을 얻은 후, 사출하여 1/8인치 두께의 충격시편을 제조한 후 각종 물성을 평가한다. 충격보강제 및 충격시편의 물성 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0122] [물성 평가]

[0123] 1) 아이조드(Izod) 충격강도시험: ASTM D256 (1/8" 시편)

[0124] 2) 광투과도, 헤이즈 : ASTM D1003 (두께 3mm)

[0125] 3) 경도시험: 한국공업규격 KSM 6518 2-6

표 1

[0126]

		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
구성	시드	5	5	5	5	5	4.95	4.95	-
	코어	55	65	75	55	80	30.69	30.69	
	셸 1	15	11.25	7.5	0	6	44.56	44.56	
	셸 2	25	18.75	12.5	40	9	19.80	19.80	
컴파운딩 방법	혼련 가공 (투명수지/HP-10 = 40/60)					단독 가공	혼련 가공 (투명수지/HP-10 = 40/60)		
Izod 충격강도	4.8	5.5	6.3	2.7	4.3	12.9	3.8	3.4	
광투과율	93.8	93.6	93.0	92.2	88.1	92.0	87.4	93.4	
헤이즈	1.9	2.1	2.5	1.8	3.4	2.0	3.2	1.8	
경도	108.2	106.1	103.8	99.3	90.5	100.5	102.5	107.5	
작업성	양호	양호	양호	양호	양호	나쁨	나쁨	양호	

[0127]

상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 첫번째 셸 층(shell step 1)을 도입하지 않은 비교예 1의 경우 실시예 1 ~ 3의 경우보다 충격 강도 및 경도가 저하되었음을 알 수 있었다. 또한, 비교예 2에서 고무 함량을 너무 높이면 파우더 특성이 나빠져 매트릭스에 분산성이 떨어져 오히려 충격강도가 떨어지고, 경도가 상당히 저하됨을 알 수 있었다. 비교예 3과 같이 단독 가공하게 되면 경제성이 떨어지고, 파우더 특성이 나빠져 작업성이 나쁘며 제조하기에 어려운 문제점이 있었다. 비교예 4의 경우에는 매트릭스와의 균질을 및 상용성이 떨어져 광투과율, 헤이즈가 떨어지는 결과를 얻었다.

[0128]

상기에서 본 발명을 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명하였지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.