



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월23일
 (11) 등록번호 10-2024138
 (24) 등록일자 2019년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 3/12 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01)
 C08L 67/04 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08J 3/126 (2013.01)
 C08K 9/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0104268
 (22) 출원일자 2015년07월23일
 심사청구일자 2018년01월23일
 (65) 공개번호 10-2017-0011520
 (43) 공개일자 2017년02월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100079986 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
정민아
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
김건수
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
유기현
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **충격보강제, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 폴리유산/폴리카보네이트 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 알콕시 실란을 포함하는 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물에 관한 것으로, 구체적으로 부타디엔계 고무 중합체 코어; 및 상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸로 이루어져 있으며, 상기 복합 그래프트 셸은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 화합물과 알콕시 실란 화합물을 그래프트 중합시킨 셸을 포함하는 것을 특징으로 하는 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 67/04 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150057977 A*

KR1020060129462 A

JP2003535181 A

KR1020100027438 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

부타디엔계 고무 중합체 코어; 및

상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸로 이루어져 있으며,

상기 복합 그래프트 셸은 충격보강제 100 중량부에 대하여

비닐메틸디메톡시 실란 5 내지 20 중량부,

메틸메타크릴레이트 10 내지 25 중량부,

스티렌 3 내지 7 중량부, 및

글리시딜 메타크릴레이트 1 내지 10 중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제는

부타디엔계 고무 중합체 코어 20 내지 60 중량%;

상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸 40 내지 80 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 복합 그래프트 셸은

비닐메틸디메톡시 실란 5 내지 10 중량부,

메틸메타크릴레이트 15 내지 24 중량부,

스티렌 4 내지 6 중량부, 및

글리시딜 메타크릴레이트 1 내지 10 중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 부타디엔 고무 중합체 코어의 입경은 150 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 코어 : 복합 그래프트 셸의 입경의 비는 5:5 내지 7:3인 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제.

청구항 12

(a) 유화중합에 의하여 부타디엔계 고무 중합체 코어를 제조하는 단계;

(b) 상기 제조된 코어 존재하에, 비닐메틸디메톡시 실란, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 및 글리시딜 메타크릴레이트를 첨가하고 그래프트 중합을 수행하여 코어-복합 셸 구조를 갖는 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 청구항 1의 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 (a) 부타디엔 고무 중합체 코어를 제조하는 단계는

(a') 부타디엔 화합물 30 내지 70 중량부, 이온교환수 70 내지 120 중량부, 유화제 0.1 내지 1.5 중량부, 중합개시제 0.1 내지 1.5 중량부 및 전해질 0.5 중량부 내지 2 중량부를 일괄적으로 50 내지 80℃에서 반응시켜 1차 중합 반응물을 제조하는 단계;

(a'') 상기 1차 중합 반응물에 유화제 0.1 내지 1 중량부를 첨가한 후, 상기 부타디엔 단량체 총 100 중량부 중 잔부 15 중량부 내지 35 중량부를 첨가하고 50 내지 85℃에서 반응시켜 2차 중합반응물을 제조하는 단계; 및

(a''') 상기 2차 중합 반응물에 상기 부타디엔계 단량체 총 100 중량부 중 잔부 15 중량부 내지 35 중량부를 첨가하고 60 내지 90℃에서 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 부타디엔 화합물은 1,3-부타디엔인 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

상기 (b) 그래프트 중합 반응은 40 내지 65°C 범위 내에서 실시하는 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법.

청구항 16

폴리유산 수지 50 내지 90 중량% 및 폴리카보네이트계 수지 10 내지 50 중량% 로 이루어진 기초수지 100 중량부; 및

청구항 1 기재의 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 5 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

폴리유산 수지 50 내지 90 중량% 및 폴리카보네이트계 수지 10 내지 50 중량% 로 이루어진 기초수지 100 중량부; 및

알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 5 내지 15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물.

청구항 18

청구항 16 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지는 10,000 내지 35,000 g/mol의 중량평균분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물.

청구항 19

청구항 16 있어서,

상기 폴리유산 수지는 L-이성질체, D-이성질체, L,D-이성질체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물.

청구항 20

청구항 16 있어서,

상기 폴리유산 수지의 중량평균분자량은 80,000 내지 300,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성을 높일 수 있는 충격보강제, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 일반적으로 폴리카보네이트 수지는 뛰어난 내충격성, 전기적 특성, 및 내열성이 우수하기 때문에 최근 산업 전반에 걸쳐 내·외장재로 다양하게 이용되고 있다. 예를 들면, 내충격성 및 난연성이 요구되는 전자 제품, 또는 자동차의 내·외장재로 많이 이용되고 있다.
- [0004] 하지만, 폴리카보네이트 수지는 환경에 따라 가공성, 내약품성, 내습열성 및 저온 내충격성 등이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 사용 후 폐고분자 등이 생성되기 때문에, 이에 따른 환경오염 문제가 사회문제로 대두되고 있다.
- [0005] 이에, 내습열 조건에서도 내충격성이 저하되지 않는 폴리카보네이트 수지 조성물에 대한 관심이 대두되고 있다. 또한, 환경 친화성 고분자 재료의 필요성이 요구됨에 따라, 생분해성 고분자에 대한 연구가 이루어지고 있다.
- [0006] 환경 친화성 생분해성 고분자로는 가공성이 우수하고 분해 특성의 조절이 용이한 지방족 폴리에스테르 고분자가 많이 연구되고 있으며, 이 중에서도 특히 폴리유산(poly-lactic acid: PLA) 수지가 제안되고 있다. 상기 폴리유산 수지의 경우 전 세계에 15만 톤 규모의 시장을 형성하고 있고, 식품 포장재 및 용기, 전자제품 케이스 등 일반 플라스틱이 사용되었던 분야까지 그 적용 범위가 확대되고 있다.
- [0007] 기존 폴리유산 수지는 성형성, 기계적 강도, 내열성이 부족하여 박막 성형품의 경우 쉽게 파손되고, 온도에 대한 저항성이 낮아, 외부온도가 60℃ 이상 상승하게 되면 성형 제품의 형태에 변형이 일어나는 문제가 있었다.
- [0008] 이러한 물성 저하를 개선하기 위하여, 기존 엔지니어링 플라스틱과의 블렌딩을 통하여 내열성이나 충격 강도 등의 물성을 향상시키려는 연구가 계속되고 있다. 일반적으로 폴리카보네이트 수지에 폴리유산 수지가 효과적으로 분산되었을 때, 가장 최적의 효율을 보이는 것으로 알려지고 있다.
- [0009] 하지만, 폴리유산 수지와 폴리카보네이트 수지 간의 낮은 상용성 때문에 블렌딩 자체에 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서, 이를 해결하기 위하여 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성을 높이기 위한 방법의 개발이 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로,
- [0012] 구체적으로 본 발명의 목적은 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성을 높일 수 있는 상용화제로 작용하는 동시에 폴리카보네이트 수지의 충격강도를 향상시킬 수 있는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명의 목적은 상기 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기의 과제를 해결하기 위하여,
- [0017] 본 발명의 일 실시예에서는
- [0018] 부타디엔계 고무 중합체 코어; 및
- [0019] 상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸로 이루어져 있으며,
- [0020] 상기 복합 그래프트 셸은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 알콕시 실란 화합물을 그래프트 중합시킨 셸을 포함하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

- [0023] (a) 유화중합에 의하여 부타디엔계 고무 중합체 코어를 제조하는 단계;
- [0024] (b) 상기 제조된 코어 존재하에, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 알콕시 실란 화합물을 첨가하고 그래프트 중합을 수행하여 코어-복합 셸 구조를 갖는 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0027] 폴리유산 수지 50 내지 90 중량% 및 폴리카보네이트계 수지 10 내지 50 중량%로 이루어진 기초수지 100 중량부; 및
- [0028] 상기 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 5 내지 20 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 포함함으로써, 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 부타디엔계 고무에 실리콘계 고무가 함께 작용하여 기존 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제에 비해 더 적은 함량으로 사용되어도 저온충격강도 및 내습열 충격강도, 기계적 강도 및 내열성이 현저히 향상된 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0033] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0035] 본 발명에서는 생분해성 수지인 폴리유산 수지와 폴리카보네이트 수지를 혼합하여 폴리유산 수지의 단점인 기계적 강도 및 내열성의 한계를 보완할 수 있으며, 특히 충격보강제로서 알콕시 실란 화합물을 포함하는 충격 보강제를 사용함으로써, 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성을 높여 내열성 및 기계적 강도 등이 향상된 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 부타디엔계 고무에 실리콘계 고무가 함께 작용하여 기존 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제에 비해 더 적은 함량으로 사용되어도 저온충격강도 및 내습열 충격강도, 기계적 강도 및 내열성이 현저히 향상된 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공할 수 있다.

[0037] 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제

- [0038] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에서는
- [0039] 부타디엔계 고무 중합체 코어(A); 및
- [0040] 상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸(B)로 이루어져 있으며,
- [0041] 상기 복합 그래프트 셸은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 알콕시 실란 화합물을 그래프트 중합시킨 셸을 포함하는 것을 특징으로 하는 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 제공한다.

[0043] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

- [0044] 부타디엔계 고무 중합체 코어 20 내지 60 중량%;
- [0045] 상기 고무 중합체 코어 표면에 피복된 복합 그래프트 셸 40 내지 80 중량%로 이루어진 알콕시 실란 함유 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 제공한다.

[0047] 코어(A)

- [0048] 이때, 상기 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 부타디엔 고무 중합체 코어의 평균 입경은 150 내지 200nm인

것이 바람직하다. 만약, 상기 코어 입경이 150 nm 미만인 경우 셀이 너무 얇게 두껍게 피복되어 분산이 잘되지 않고, 200nm를 초과하는 경우 충격보강제 파티클 수가 줄어들어 폴리카보네이트의 저온 충격 강도를 저하시키는 단점이 있다.

[0049] 또한, 상기 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 코어를 이루는 고무 중합체의 함량은 20 내지 60 중량%가 바람직하다. 만약, 상기 고무 중합체의 함량이 20 중량% 미만인 경우에는 충격 보강 효과가 미미하고, 60 중량%를 초과하는 경우 셀을 형성하는 그래프트 화합물의 함량이 감소하여 그래프트 율을 충분히 증가시킬 수 없고, 안전성이 저하된다.

[0051] **복합 그래프트 셀(B)**

[0052] 또한, 상기 고무 중합체가 분산이 잘 되도록 하기 위해서는, 상기 코어 표면에 셀을 균일하게 형성하는 것이 중요한데, 이때 셀이 80중량% 이상 너무 두껍게 형성되면 외부로부터의 충격이 코어까지 전달할 수가 없어 충격 강도가 저하된다.

[0053] 구체적으로, 본 발명의 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제에 있어서, 상기 코어 : 복합 그래프트 셀의 입경의 비는 5:5 내지 7:3인 것이 바람직하다.

[0055] 이때, 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 셀을 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물은 메틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트 및 스테아릴메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 들 수 있으며, 가장 바람직하게는 메틸메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 셀을 이루는 방향족 비닐 화합물은 굴절률 차이에 의해 발생하는 빛의 산란을 억제하고, 투명도를 유지시키는 역할을 하는 성분으로서, 그 대표적인 예로 스티렌, α-메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 셀을 이루는 불포화 에폭시계 화합물은 분자 내의 에폭시기와 폴리유산 수지 말단의 히드록시(-OH)와 화학적 반응을 통한 화학적 결합을 형성하면서 상용하는 상용화제 역할을 수행하는 성분으로, 그 대표적인 예로서 에폭시 알킬 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에스테르, 아릴 글리시딜 에스테르, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 3,4-에폭시-1-부텐, 비닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 이타코네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것을 들 수 있으며, 이중 가장 바람직하게는 글리시딜 메타아크릴레이트일 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 충격보강제에 있어서, 상기 셀을 이루는 알콕시 실란 화합물은 1 또는 2 이상의 알콕시기를 함유하는 실란계 화합물을 포함하며, 그 대표적인 예로 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 트리메톡시비닐실란 및 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 충격보강제 100 중량부에 대하여,

[0061] 상기 복합 그래프트 셀은 (메타) 아크릴산 알킬 에스테르 화합물 10 내지 25 중량부; 방향족 비닐 화합물 3 내지 7 중량부, 불포화 에폭시계 화합물 1 내지 10 중량부; 및 알콕시 실란 화합물 5 내지 20 중량부를 포함할 수 있으며, 구체적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 15 내지 24 중량부; 방향족 비닐 화합물 4 내지 6 중량부; 불포화 에폭시계 화합물 1 내지 10 중량부; 및 알콕시 실란 화합물 5 내지 10 중량부;를 포함할 수 있다.

[0062] 이때, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물이 10 중량부 미만일 경우에는 상용성이 좋지 않아 분산성에 문제점이 있으며, 25 중량부를 초과할 경우에는 폴리에틸렌글리콜계 비율이 줄어 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.

[0063] 특히, 상기 불포화 에폭시계 화합물의 함량이 1 중량부 미만인 경우 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 상용성 개선 효과가 미비한 단점이 있고, 10 중량부를 초과하면 폴리카보네이트와 상용성이 떨어져 폴리카보네이트 수지와 폴리유산 수지의 사용성 개선 효과가 미비할 뿐만 아니라, 폴리카보네이트에 분산이 잘 되지 않아 충격 강도를 저하시키는 단점이 있다.

[0064] 또한, 상기 알콕시 실란 화합물이 20 중량부를 초과하여 포함되는 경우에는 충격보강제의 안정성이 저하될 수 있다.

- [0065] 따라서, 상기 복합 그래프트 셀은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 에폭시계 화합물, 및 알콕시 실란 화합물의 함량이 상기한 범위 내로 포함되는 경우, 메타크릴산의 축합반응이 일어나지 않게 함으로써 겔 생성을 방지할 수 있으며, 투명성 또한 유지할 수 있다. 또한, 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물 제조 시에 충격보강제로 사용될 때 폴리유산 수지와 폴리카보네이트 수지 간의 상용성을 향상시키고, 기존 폴리카보네이트의 취약점인 저온충격강도를 향상시키는 등 물성 개선 효과를 구현할 수 있다.
- [0066] 보다 구체적으로, 본 발명의 충격보강제의 경우, 상기 복합 그래프트 셀 내에 함유되어 있는 불포화 에폭시 화합물의 에폭시기에 의해 폴리유산 수지와 폴리카보네이트 수지 사이에 상용성을 부여할 수 있다. 즉, 상기 불포화 에폭시 화합물의 에폭시기와 폴리유산 수지 말단의 히드록시기(-OH)가 화학적 결합을 형성하면서 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제가 폴리카보네이트 수지 내에 잘 분산되도록 하여 상용화제 역할을 수행할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 충격보강제에 함유된 알콕시 실란 화합물은 부타디엔 고무의 효율을 보다 향상시킬 수 있는 성분으로서, 그래프트 중합 반응 중에 알콕시기가 수분(H₂O)에 의하여 하이드록시기(-OH)로 전환되었다가, 이후 축합 반응을 통하여 셀에 폴리실록산(Si-O-Si) 결합을 형성하면서 실리콘 고무 (silicone rubber)의 역할을 할 수 있다. 그 결과, 수지 조성물의 저온 충격 강도를 향상시키는 작용을 부여할 수 있다.
- [0069] **충격보강제 제조방법**
- [0070] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0071] (a) 유화중합에 의하여 부타디엔계 고무 중합체 코어를 제조하는 단계;
- [0072] (b) 상기 제조된 코어 존재하에, 알콕시 실란 화합물과, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물을 순차적으로 첨가하고 그래프트 중합을 수행하여 코어-복합 셀 구조를 갖는 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 제조방법을 제공한다.
- [0074] 상기 본 발명의 충격보강제는 필요에 따라 상기 중합 반응 완료 후, 상기 제조된 충격보강제를 항산화제와 교반하면서 염과 열, 산 (황산 수용액)을 가하여 중합체와 물을 분리시킨 후, 탈수, 건조하여 분말로 제조하는 반응 종결 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 본 발명의 충격보강제 제조 방법에 있어서, (a) 부타디엔 고무 중합체 코어를 제조하는 단계는 부타디엔 화합물, 유화제, 중합개시제, 에틸렌디아민 테트라나트륨 초산염, 황산 제1철 및 이온교환수를 일괄 투입하여 중합 반응을 실시할 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 상기 (a) 부타디엔 고무 중합체 코어를 제조하는 단계는 유화중합에 의해 에멀션으로 형성되며,
- [0078] (a') 부타디엔 화합물 30 내지 70 중량부, 이온교환수 70 내지 120 중량부, 유화제 0.1 내지 1.5 중량부, 중합개시제 0.1 내지 1.5 중량부 및 전해질 0.5 중량부 내지 2 중량부를 일괄적으로 50 내지 80℃에서 반응시켜 1차 중합 반응물을 제조하는 단계;
- [0079] (a'') 상기 1차 중합 반응물에 유화제 0.1 내지 1 중량부를 첨가한 후, 상기 부타디엔 단량체 총 100 중량부 중 잔부 15 중량부 내지 35 중량부를 첨가하고 50 내지 85℃에서 반응시켜 2차 중합반응물을 제조하는 단계; 및
- [0080] (a''') 상기 2차 중합 반응물에 상기 부타디엔계 단량체 총 100 중량부 중 잔부 15 중량부 내지 35 중량부를 첨가하고 60 내지 90℃에서 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0081] 이때, 상기 부타디엔 화합물은 이로 한정하는 것은 아니나, 1,3-부타디엔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 또한, 상기 유화제는 상기 부타디엔 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 3 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 범위 미만으로 소량 사용하면 중합 중 과량의 응고물이 발생하여 비생산적이며, 과다 사용하면 사출 성형시 성형품 외관에서 가스가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0083] 상기 유화제는 그 대표적인 예로 알킬아릴설포네이트, 알칼리메틸알킬설포네이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산 비누, 또는 로진산의 알칼리염, 올레인산칼륨 등을 사용할 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 중합개시제는 상기 부타디엔 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 3 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 그 대표적인 예로는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP), 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드 등의 과산화물 및 소디움포름알데히드 술폭실레이트, 에틸렌디아민 테트라나트륨초산염, 황

산 제1철, 소디움파이로포스페이트, 텍스트로스 등의 산화-환원계 촉매를 사용할 수 있다.

- [0085] 또한, 이온교환수는 이온 교환기를 거친 금속이온 농도가 2 ppm 이하인 순수한 물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 이온교환수의 사용량은 최대 75중량부를 사용하는 것이 좋다. 이때, 이온교환수의 사용량이 상기 범위 보다 소량 사용하면 중합반응시 반응열의 조절이 힘들고, 상기 범위를 초과하여 과량 사용하면 슬러리 함량 (Slurry content)이 낮아 공정에서 생산성 저하를 초래하여 비합리적이다.
- [0086] 상기 (a) 부타디엔 고무 중합체 코어를 제조하기 위한 유화 중합 공정은 약 40 내지 65 °C 범위 내에서 실시하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50 내지 60 °C의 온도에서 실시하는 것이 좋다.
- [0088] 또한, 본 발명의 충격보강제 제조 방법에 있어서, 상기 (b) 그래프트 중합 반응은 상기 부타디엔계 고무 중합체 코어에 유화제 이루어질 수 있고, 구체적으로 알콕시 실란 화합물, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물 및 중합개시제를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0089] 구체적으로, 상기 (b) 그래프트 중합 반응은 상기 부타디엔계 라텍스 중합체 코어에 알콕시 실란 화합물을 스웰링 (swelling)시킨 후, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물 및 불포화 에폭시계 화합물을 포함하는 제1 단량체 유화액을 연속적으로 첨가하는 중합 반응을 실시하여 제조할 수 있다. 이 경우, 상기 알콕시 실란 화합물이 상기 부타디엔계 라텍스 중합체 코어에 먼저 그래프팅될 수 있어, 알콕시 실란 화합물에 의해 발생하는 효과를 최대로 이끌어 낼 수 있다.
- [0090] 이때, 상기 유화제는 상기 부타디엔 고무 중합체 100 중량부에 대하여 약 0.1 내지 0.5 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 고무 중합체 코어를 중합할 때 사용하는 것과 동일한 것으로, 유화중합 기술에서 잘 알려진 다양한 종류 중에서 선택될 수 있으나, 바람직하게는 올레인산 칼륨 등을 사용할 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 중합개시제는 상기 부타디엔 고무 중합체 100 중량부에 대하여 약 0.1 내지 0.3 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 고무 중합체 코어를 중합할 때 사용하는 것과 동일한 것을 사용할 수 있지만, t-부틸하이드로퍼옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 2차 유화 그래프트 중합 반응은 약 40 내지 65 °C 범위 내에서 실시하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50 내지 60 °C의 온도에서 실시하는 것이 좋다.
- [0093] 본 발명에 있어서, 각 단계에서 화합물들의 투입 과정은 일시 투입 방법과 연속식 투입 방법이 병행된다. 예컨대, 상기 고무 중합체 코어를 제조하기 위한 코어 중합단계는 반응 화합물을 프리에멀전으로 만들지 않고 연속식 투입 방법으로 반응시켜 가공성을 증대시킬 수 있다. 또한, 상기 셸 중합 단계는 알콕시 실란 화합물을 먼저 연속식 투입 방법으로 1 시간 정도 중합 반응을 실시한 다음, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 및 불포화 에폭시계 화합물을 프리에멀전으로 만든 후 2.5 시간 정도 연속적으로 투입하여 그래프트시킬 수 있다.
- [0094] 이러한 본 발명의 방법으로 중합한 결과 투입된 화합물들의 합과 동일한 100 중량부의 충격보강제를 수득할 수 있었다.
- [0096] **폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물**
- [0097] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0098] 폴리유산 수지 50 내지 90 중량% 및 폴리카보네이트계 수지 10 내지 50 중량%로 이루어진 기초수지 100 중량부; 및
- [0099] 상기 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 5 내지 20 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공한다.
- [0100] 구체적으로, 상기 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물은
- [0101] 폴리유산 수지 60 내지 80 중량% 및 폴리카보네이트계 수지 20 내지 40 중량%로 이루어진 기초수지 100 중량부; 및
- [0102] 상기 알콕시 실란 함유 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 5 내지 15 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 제공한다.
- [0104] 기존 폴리유산 수지 조성물 제조 시에는 폴리유산 수지 내에서 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 분산 효율이 낮기 때문에, 폴리유산 수지 : 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제의 함량이

75 : 25일 경우에 가장 높은 충격 강도를 보였다.

- [0105] 하지만, 본 발명에선 폴리유산 수지에 폴리카보네이트 수지를 블렌드한 다음, 본 발명의 알콕시 실란 함유 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제를 투입함으로써, 충격을 흡수하는 고무 중합체로 이루어진 코어와 셸의 알콕시 실란 화합물에 의한 실리콘 고무의 시너지 효과로 20 중량부 이하의 적은 양을 사용하여도 더 우수한 충격 효율을 얻을 수 있다.
- [0106] 이때, 상기 충격보강제의 효율은 상기 충격보강제 내에 함유된 불포화 에폭시계 화합물의 함량에 따라서 달라지며, 상기한 범위 내에 포함되는 경우 최적의 효과를 구현할 수 있다.
- [0107] 상기 폴리유산 수지는 L-이성질체, D-이성질체, L,D-이성질체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 폴리유산 수지의 중량평균분자량은 80,000 내지 300,000 g/mol 인 것이 바람직하다.
- [0108] 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지는 10,000 내지 35,000 g/mol의 중량평균분자량을 가지는 수지인 것이 바람직하다.
- [0109] 또한, 상기 폴리카보네이트/폴리유산 블렌드는 250℃에서 압출하여 제조할 수 있다.
- [0110] 상기 수지 조성물은 기타 첨가제로 난연제, 윤활제, 산화방지제, 광안정제, 반응촉매, 이형제, 안료, 대전방지제, 전도성 부여제, EMI 차폐제, 자성부여제, 가교제, 향균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 불소계 적하방지제, 무기 충전제, 유리섬유, 내마찰 내마모제 및 커플링제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0112] 한편, 상기 폴리유산 수지, 폴리카보네이트 수지 및 충격보강제와 기타 첨가제를 용융혼련 및 가공하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 구체적인 예로 슈퍼믹서에서 일차 혼합한 후, 이축압출기, 일축압출기, 롤밀, 니더 또는 밤바리 믹서 등과 같은 통상의 배합 가공기 중 하나를 이용하여 용융혼련하고, 펠릿타이저로 펠릿을 얻은 다음, 이를 제습 건조기 또는 열풍 건조기로 충분히 건조하고 나서 사출 가공하여 최종 성형품을 얻을 수 있다.
- [0114] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0115] **실시예**
- [0116] (실시예 1 내지 3)
- [0117] (a) 부타디엔계 고무 중합체를 제조하는 단계
- [0118] 이때, 하기 표 1에 나타난 화합물들의 중량%는 고무라텍스의 제조를 위하여 사용된 혼합물 전체 100중량%를 기준으로 나타낸 것이고, 중량부는 상기 혼합물 전체 100중량부를 기준으로 나타낸 것이다.
- [0119] 질소 치환된 중합 반응기 (오토크레이브)에 이온교환수 80 중량부, 1,3-부타디엔 70 중량부, 올레인산 칼륨 0.95 중량부, 나트륨포름알데히드 설폭실레이트 0.1 중량부, 디소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드 0.05중량부, 에틸렌디아민 테트라나트륨 초산염 0.11 중량부, 황산 제1철 0.19 중량부를 일괄 투입하고 반응온도 70℃에서 중합 전환율 60% 시점까지 반응시키고, 부타디엔 15 중량부, 올레인산 칼륨 0.65 중량부를 각각 2회에 걸쳐 추가 투입한 다음, 80℃까지 승온시킨 후 중합전환율이 95% 시점에서 반응을 종료하였다. 중합에 소요된 시간은 23시간이었으며, 제조된 부타디엔계 라텍스 중합체 코어의 평균 입경은 190 nm 이었다.
- [0121] (b) 복합 그래프트 셸 제조
- [0122] 하기 표 1에 나타난 함량비로 상기 (a) 단계에서 제조된 부타디엔계 라텍스 중합체 코어(고형분)를 밀폐된 반응기에 투입하고 질소 충전과 함께 온도를 60℃로 승온한 후, 상기 반응기에 비닐메틸디메톡시 실란을 투입한 후, 30분 가량 교반시켰다.
- [0123] 별도의 혼합기에서 하기 표 1에 나타난 함량비로 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 올레인산 칼륨 0.3 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.05 중량부, 나트륨포름알데히드 설폭실레이트 0.1 중량부, 에틸렌디아민 테트라나트륨 초산염 0.02 중량부, 황산 제1철 0.001 중량부, 이온교환수 20 중량부를 혼합하여 단량체 유화액을 제조하였다.
- [0124] 상기 제조된 단량체 유화액을 상기 알콕시 실란이 스웰링된 부타디엔계 라텍스 중합체 코어가 들어있는 반응기에 2.5 시간에 걸쳐 연속적으로 투입한 다음, 30분 후에 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.02 중량부를 투입하고, 동일온도에서 1 시간 동안 숙성시켜 중합 전환율 98% 인 시점에서 반응을 종료하여 코어-셸 구조의 메틸 메타크

릴레이트-부타디엔-스티렌계 라텍스 수지를 제조하였다.

- [0125] 상기 제조된 라텍스 상의 그래프트 공중합체를 염산으로 응고시켜 중합체와 물을 분리시킨 후 탈수 건조하여 알콕시 실란 함유 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 충격보강제 분말을 수득하였다.
- [0127] (c) 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물의 제조
- [0128] 하기 표 1에 나타난 함량비로 폴리유산 수지 및 폴리카보네이트 수지와, 상기 (b) 단계에서 제조된 충격보강제 분말을 혼합하고, 압출기를 이용 250℃에서 용융 혼련하여 펠렛을 얻었다. 얻어진 펠렛을 다이 온도 220℃에서 T-다이 압출을 통하여 0.5mm 두께의 시트를 얻었다.
- [0130] (비교예 1)
- [0131] 충격보강제 및 폴리카보네이트 수지를 포함하지 않고 폴리유산 수지 100중량%만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0133] (비교예 2)
- [0134] 폴리카보네이트 수지를 포함하지 않고, 폴리유산 수지 100중량% 및 충격보강제 10중량% 만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0136] (비교예 3)
- [0137] 충격보강제를 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0139] (비교예 4)
- [0140] 글리시딜 메타크릴레이트를 사용하지 않고, 메틸메타크릴레이트 25 중량%를 사용하여 그래프트 공중합체를 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0142] (비교예 5)
- [0143] 충격보강제를 5 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0145] (비교예 6)
- [0146] 충격보강제를 20 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0148] (비교예 7)
- [0149] 메틸메타크릴레이트 5 중량% 및 글리시딜 메타크릴레이트 20중량%를 사용하여 그래프트 공중합체를 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트를 제조하였다.
- [0151] **실험예**
- [0152] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 7에서 얻은 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물의 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0153] * Izod 충격 강도의 평가: ASTM D-256 시험 방법에 의해 1/8" 상온, 1/8"(-30℃), 1/4" 상온, 1/4"(-30℃)인치 노치 시편에 대하여 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

| 구분 | 수지 조성물 | | | 충격보강제(MBS) 중합 | | Izod 충격 강도 | | | |
|-------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | PLA 함량 (phr) | PC 함량 (phr) | MBS 함량 (phr) | 고무 함량 (%) | 알록시실란/MMA/스티렌/GMA 함량 (%) | 1/8" (상온) (Kgf cm/cm) | 1/8" (-30°C) (Kgf cm/cm) | 1/4" (상온) (Kgf cm/cm) | 1/4" (-30°C) (Kgf cm/cm) |
| 실시예 1 | 70 | 30 | 10 | 60 | 10/24/5/1 | 47 | 35 | 43 | 18 |
| 실시예 2 | 70 | 30 | 10 | 60 | 10/20/5/5 | 65 | 45 | 60 | 25 |
| 실시예 3 | 70 | 30 | 10 | 60 | 10/15/5/10 | 69 | 43 | 63 | 22 |
| 비교예 1 | 100 | 0 | 0 | . | . | 3 | 1 | 2 | 1 |
| 비교예 2 | 100 | 0 | 10 | 60 | 10/25/5/5 | 20 | 18 | 18 | 15 |
| 비교예 3 | 70 | 30 | 0 | . | . | 34 | 7 | 30 | 5 |
| 비교예 4 | 70 | 30 | 10 | 60 | 10/25/5/0 | 38 | 20 | 33 | 15 |
| 비교예 5 | 70 | 30 | 5 | 60 | 10/20/5/5 | 50 | 30 | 43 | 17 |
| 비교예 6 | 70 | 30 | 20 | 60 | 10/20/5/5 | 68 | 45 | 58 | 22 |
| 비교예 7 | 70 | 30 | 10 | 60 | 10/5/5/20 | 58 | 15 | 55 | 10 |

[0154]

[0156]

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 충격보강제를 이용하는 폴리유산-폴리카보네이트 수지 혼합 조성물을 이용하여 제조된 실시예의 시편은 비교예에서 제조된 시편에 비하여 충격강도가 모두 우수한 것을 알 수 있다.