



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0037014  
 (43) 공개일자 2017년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08L 27/06 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
 C08L 33/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 C08L 27/06 (2013.01)  
 C08K 5/0016 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0136042

(22) 출원일자 2015년09월25일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

남상일

전라남도 여수시 안산1길 179, 2동 405호 (안산동, 엘지화학도원사택)

김건수

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 102호 (도룡동, 현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호, 김병필, 박형달

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **아크릴계 가공조제 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 아크릴계 가공조제 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코어-셸 구조의 아크릴계 가공조제 제조시 포스페이트계 유화제 및 pH 조절제를 사용하여 염화비닐계 수지 조성물 가공시 가공조제로 사용할 경우 염화비닐계 수지와 상용성 및 용융 압력을 증가시켜 가공성을 향상시키는 동시에 발포 성형성을 개선하는 아크릴계 가공조제 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류  
*C08L 33/06* (2013.01)

(72) 발명자

**김윤호**

전라남도 여수시 상암로 8, 109동 1101호 (둔덕동,  
라운유아파트)

**이광진**

전라남도 여수시 상암로 8, 102동 302호 (둔덕동,  
라운유아파트)

## 명세서

### 청구범위

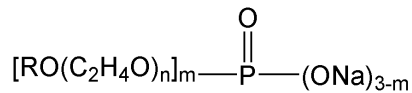
#### 청구항 1

코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 포함하고,

상기 코어 및 셸은 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 단량체의 총합 100 중량부에 대해 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 유화제를 0.5 내지 3.0 중량부로 포함하여 공중합되며,

상기 아크릴계 라텍스의 pH가 8.0 내지 9.0인 아크릴계 가공조제:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 C12 내지 C14의 알킬기이고,

m은 1 또는 2의 정수이고,

n은 4 내지 8의 정수이다)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 라텍스는 건조 후 분말의 pH가 7.0 내지 8.0인 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어 및 셸은 각 단량체의 총 함량이 100 중량%가 되도록 메틸 메타크릴레이트 75 내지 95 중량%, 및 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 5 내지 25 중량%의 함량비로 중합된 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제.

#### 청구항 5

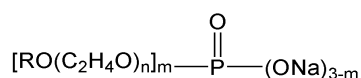
단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 혼합 후 중합하여 코어를 제조하는 단계;

얻어진 코어와 단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 중합하여 코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 제조하는 단계; 및

얻어진 아크릴계 라텍스에 pH 조절제를 첨가하는 단계;를 포함하고,

상기 코어 및 셸 중합 시 하기 화학식 1의 포스페이트계 유화제를 단량체의 총합 100 중량부에 대해 0.5 내지 3.0 중량부로 첨가하는 것인 아크릴계 가공조제의 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,  
R은 C12 내지 C14의 알킬기이고,  
m은 1 또는 2의 정수이고,  
n은 4 내지 8의 정수이다)

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제의 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 코어 및 셸은 각 단량체의 총 함량이 100 중량%가 되도록 메틸 메타크릴레이트 75 내지 95 중량%, 및 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 5 내지 25 중량%의 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제의 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 pH 조절제는 KOH, NaOH Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 가공조제의 제조방법.

**청구항 9**

염화비닐계 수지 100 중량부에 대해,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 아크릴계 가공조제를 0.1 내지 30 중량부로 포함하는 염화비닐계 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 염화비닐계 수지와와의 상용성 및 열 안정성을 향상시켜 가공성을 증가시키는 동시에 발포 성형성을 개선하는 아크릴계 가공조제 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 염화비닐계 수지는 염화비닐의 단독 중합체 또는 50% 이상의 염화비닐을 포함하는 혼성 중합체이다. 상기 염화비닐계 수지는 발포 성형, 압출 성형, 사출 성형, 캘린더링 등의 다양한 가공법에 의해 전선, 전기기계제품, 장난감, 필름, 시트, 인조가죽, 타포린, 테이프, 식품 포장재, 의약품에 이르기까지 다양한 제품들의 소재로 광범위하게 사용된다.

[0003] 상기 염화비닐계 수지는 경도 및 인장 강도가 우수하며, 이외에 여러 가지 물성 및 기능을 부여하기 위해 다양한 첨가제, 일례로 가소제, 안정제, 충전제, 안료 등을 첨가하여 그 응용 분야를 더욱 확대시킬 수 있다.

[0004] 상기 첨가제의 첨가 방식 외에 가공 공정의 변화를 통해 염화비닐계 수지의 응용 분야의 확대가 가능하다. 일례로, 발포 성형을 통해 염화비닐계 수지를 성형할 경우 성형품의 경량화를 달성하고, 공정 비용을 줄일 수 있다. 그러나 발포 성형시 염화비닐계 수지만으로 발포 성형하면 충분한 연신 및 용융 강도를 얻을 수 없어 성형품의 외관이 불량하고, 발포 셀이 크고 균일하지 않아 발포 배율이 낮은 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해소하기 위해 염화비닐계 수지에 가공조제를 발포제와 혼합하여 첨가하는 방법이 널리 연구되고 있다.

- [0005] 대표적인 가공조제로 메틸 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 고분자량 아크릴레이트계 가공조제를 발포제와 혼합하여 염화비닐 수지에 첨가하는 방식이 개발되었다.
- [0006] 그 예로서 미국특허 등록 제6,391,976호에서는 메틸 메타크릴레이트에 아크릴레이트계 단량체를 공단량체로 사용하는 기술을 개시하고 있으며, 미국특허 등록 제6,221,966호에서는 알킬 아크릴레이트를 주 단량체로 사용하여 중합한 라텍스에 메틸 메타크릴레이트를 중합하여 제조하는 기술을 제시하고 있다.
- [0007] 그러나 이러한 가공조제는 단량체 자체가 낮은 pH를 갖고 안정성이 떨어지며, 라텍스로 중합 후에도 pH가 5 내지 6으로 여전히 낮아 라텍스의 안정성, 특히 열 안정성이 낮다. 이러한 낮은 열 안정성은 최종 성형품의 황변 현상을 야기하여 제품의 품질을 저하하는 문제를 야기한다.
- [0008] 더불어, 상기 가공조제와 염화비닐계 수지와와의 상용성이 높을수록 발포 성형 공정에서의 용융 압력을 상승시키고 가공성을 향상시킬 수 있으며, 발포 후 얻어진 성형품의 발포 비중이 낮고 발포 셀의 크기가 균일해진다. 이에 상용성을 높이기 위해 상용화제를 비롯 다양한 첨가제를 첨가하나 첨가제의 추가에 따른 비용 증가, 물성 감소 등의 문제가 있고, 상용화제 없이는 발포 성형시 충분한 가공성과 성형성을 부여하기에는 아직까지 부족하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 미국특허 등록 제6,391,976호, "Processing aid for foam molding use and vinyl chloride resin composition containing the same"
- (특허문헌 0002) 미국특허 등록 제6,221,966호, "Vinyl chloride resin composition"

**발명의 내용**

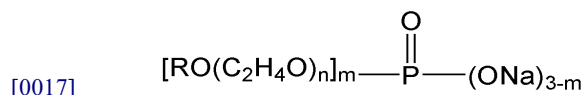
**해결하려는 과제**

- [0010] 이에 본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 가공조제 제조시 특정 유화제를 사용하고 최종 얻어지는 가공조제의 pH를 일정 수준으로 조절할 경우 염화비닐계 수지와와의 상용성 및 이의 열 안정성을 높일 뿐만 아니라 발포 가공성 및 성형성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0011] 이에 본 발명의 목적은 염화비닐계 수지와와의 상용성 및 이의 열 안정성을 향상시킬 수 있는 아크릴계 가공조제를 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 아크릴계 가공조제의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 아크릴계 가공조제를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 포함하고,
- [0015] 상기 코어 및 셸은 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 단량체의 총합 100 중량부에 대해 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 유화제를 0.5 내지 3.0 중량부로 포함하여 공중합되며,
- [0016] 상기 아크릴계 라텍스의 pH가 8.0 내지 9.0인 아크릴계 가공조제를 제공한다:

**화학식 1**



- [0018] (상기 화학식 1에서, R, m, 및 n은 명세서 내에 설명한 바를 따른다)
- [0019] 이때 상기 아크릴계 라텍스는 건조 후 분말의 pH가 7.0 내지 8.0인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 혼합 후 중합하여 코어를 제조하는 단계;
- [0021] 얻어진 코어와 단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 중합하여 코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 제조하는 단계; 및
- [0022] 얻어진 아크릴계 라텍스에 pH 조절제를 첨가하는 단계;를 포함하고,
- [0023] 상기 코어 및 셸 중합 시 상기 화학식 1의 포스페이트계 유화제를 단량체의 총합 100 중량부에 대해 0.5 내지 3.0 중량부로 첨가하는 것인 아크릴계 가공조제의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 아크릴계 가공조제를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.

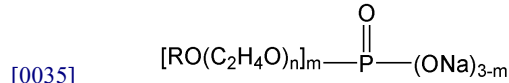
**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 따른 아크릴계 가공조제는 종래 아크릴계 가공조제의 pH 특성에 따른 낮은 열 안정성 문제를 해소할 뿐만 아니라 염화비닐계 수지와와의 상용성을 증가시킨다.
- [0026] 이에 염화비닐계 수지의 발포 성형 공정에서 가공조제로서 일정 함량 첨가되어 용융 압력을 증가시키고 가공성을 향상시키는 동시에 발포 성형성을 개선하여, 고품질의 염화비닐계 수지 성형품의 제작이 가능하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0028] 발포 성형은 몰드 내에 염화비닐계 수지와 아크릴계 가공조제를 넣은 후 발포제를 사용하거나 압력을 인가하여 수행하며, 수지 용융을 위해 온도를 인가하는 공정이 병행된다. 상기 아크릴계 가공조제는 낮은 pH 특성으로 인해 염화비닐계 수지의 열 안정성을 저하시키고 상용성 또한 만족스럽지 못하여 발포가공성 및 성형성을 저하시킨다.
- [0029] 이에 본 발명에서는 아크릴계 가공조제의 pH를 조절하여 발포 성형시 염화비닐계 수지의 열 안정성을 높이고, 특정 유화제를 사용하여 아크릴계 가공조제를 제조함으로써 염화비닐계 수지와와의 상용성을 증가시키며, 발포가공성 및 성형성을 향상시킨다.
- [0030] 아크릴계 가공조제는 통상 SLS(sodium lauryl sulfate)와 같은 유화중합을 통한 라텍스 제조 후 건조 분말 상태로 도입되는데, 이때 라텍스 제조 직후 pH가 통상 5.0 내지 6.0으로 낮으며, 건조 후에는 4.0 내지 5.0으로 더욱 낮아진다. 이러한 낮은 pH로 인해 발포 성형 후 최종 제조된 성형품의 황변을 야기한다. 이에 본 발명에서는 pH 조절제의 첨가로 인해 pH를 8.0 내지 9.0으로 조절하고, 건조시에는 6.0 내지 7.0으로서 중성 범위에 있도록 한다. 본 발명의 바람직한 실험예를 보면, 6.0 이하의 pH를 갖는 아크릴계 가공조제를 사용할 경우 발포 성형 후 얻어진 성형품에서 황변(즉, yellow index 지수가 높음)이 발행하며, 셀 균일성 또한 낮아짐을 확인하였다. 또한, pH 조절제를 과도하게 첨가하여 10 이상의 높은 수치에서도 이와 동일한 경향을 나타내어, 가공조제의 pH의 조절이 발포 성형공정뿐만 아니라 최종 얻어진 성형품의 품질에도 직접적으로 영향을 미침을 알 수 있다.
- [0031] pH 조절제는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용하는 것이면 어느 것이든 가능하다. 일례로, KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 바람직하기에는 KOH를 사용한다.
- [0032] 상기 pH 조절과 함께 본 발명은 염화비닐계 수지와와의 상용성을 높이기 위해 아크릴계 라텍스 제조시 포스페이트계 유화제를 사용한다.
- [0033] 포스페이트계 유화제는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 포스페이트 나트륨염(PAP, polyoxyethylene alkylether phosphate sodium)을 사용한다:

[0034] [화학식 1]



[0036] (상기 화학식 1에서, R은 C12 내지 C14의 알킬기이고,

[0037] m은 1 또는 2의 정수이고,

[0038] n은 4 내지 8의 정수이다)

[0039] 상기 화학식 1에서 R이 탄소수 12 내지 14의 알킬이 아닐 경우 소수성 기의 사슬이 부족하여 유화 기능이 약하거나, 탄소수가 많은 경우 점도가 높아 사용하기에 애로점이 많으며, n의 개수도 4 내지 8을 벗어날 경우 유화제로서의 기능이 떨어지게 된다. m은 1,2의 정수이고, 특히 1인 것이 보다 바람직하다.

[0040] 보다 바람직하기로, 화학식 1의 포스페이트계 유화제는 폴리옥시에틸렌-9-라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-9-스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-8-스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-4-라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-3,5-라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-2,3-라우릴 에테르 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 기를 갖는 포스페이트계 화합물을 사용할 수 있다.

[0041] 상기 화학식 1의 포스페이트계 유화제는 탄소수가 12개 내지 14개의 알킬기의 존재로 인해 높은 소수성을 갖고, 유연성을 가짐에 따라 염화비닐계 수지와 상용성이 통상적으로 사용하는 SLS와 같은 유화제보다 우수하다. 이러한 높은 상용성으로 인해 염화비닐계 수지의 발포 성형시 보다 높은 용융 압력에서 가공이 가능하며 발포 비중을 낮출 수 있어, 결과적으로 가공성 및 발포 성형성의 향상을 가져온다. 본 발명의 바람직한 실험예에 따르면, 화학식 1의 포스페이트계 유화제를 사용한 경우(실시예 1)와 비교하여 SLS계 유화제를 사용한 경우(비교예 2)와 동일한 pH를 가짐에도 불구하고 용융압력과 압출량이 낮고 발포 비중은 높아지면서 셀 불균일성이 높아지는 문제가 발생하였다.

[0042] 이러한 포스페이트계 유화제는 아크릴계 라텍스의 제조과정에서 일정 함량으로 사용하는 것이 바람직하며, 단량체의 총합 100 중량부 기준으로 0.5 내지 3.0 중량부, 보다 바람직하기로 1.0 내지 2.0 중량부로 사용할 수 있다. 만약, 상기 포스페이트계 유화제의 함량이 상기 범위 미만이면 충분한 유화 기능을 수행할 수 없으며, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우 라텍스의 안정성이 저하되는 문제(비교예 4)가 발생하므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[0043] 본 발명에 따른 아크릴계 라텍스는 코어-셸 구조를 갖는다.

[0044] 이때 코어 및 셸을 이루는 코어 중합체 및 셸 중합체는 메틸 메타크릴레이트와 이와 공중합이 가능한 단량체인 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트가 공중합된 재질을 포함한다.

[0045] 본 발명에서 제시하는 포스페이트계 유화제는 코어 및 셸의 중합 공정 모두에 적용되며, 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 단량체의 총합 100 중량부에 대해 0.5 내지 3.0 중량부로 사용한다.

[0046] 상기 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이 가능하며, 바람직하기에는 부틸 아크릴레이트일 수 있다.

[0047] 상기 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트로 대표되는 단량체들은 코어 및 셸 제조시 동일한 단량체 또는 다른 단량체로 사용할 수 있다. 일례로, 본 발명의 실시예에 따르면, 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트를 혼합하여 이를 각각 코어 및 셸에 동일하게 도입하였다.

[0048] 본 발명에 따른 코어 중합체 및 셸 중합체는 중합시 단량체의 총 함량이 100 중량%가 되도록 메틸 메타크릴레이트 75 내지 95 중량%, 및 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 5 내지 25 중량%의 함량비로 중합된다.

[0049] 만약, 상기 메틸 메타크릴레이트의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우 전체적인 물성 저하를 통해 염화비닐 수지의 가공성 및 성형성이 낮아지는 문제가 발생한다.

[0050] 또한, C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트의 함량이 상기 범위 미만일 경우 가공조제 사용을 통해 예상되는 용융 시간 단축 및 미겔화물의 발생량이 감소하는 효과를 기대하기 어렵고, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우 용융 압력을 감소시켜 가공성을 저하시키고, 발포 비중을 증가시키고 셀 균일성을 저하시켜 발포 성형성을 저하시

키는 문제가 발생할 수도 있다.

- [0051] 본 발명의 아크릴계 라텍스의 조성 내 코어 및 셸은 각각 중량평균 분자량(Mw)이 200만 내지 500만 g/mol인 것이 바람직하다. 만약, 그 분자량이 상기 범위 미만이면 발포 비중이 증가하고 발포 성형성이 불량해질 수 있으며, 이에 반대로 상기 범위를 초과할 경우에는 미분산 용융체가 발생하고 가공성이 불량해지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0052] 또한, 아크릴계 라텍스는 코어:셸의 중량비가 0.3~0.7: 0.3~0.7의 비로 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 1:1의 중량비로 사용하였다. 이러한 함량비는 실질적으로 코어와 셸의 조성을 동일하게 할 경우 큰 물성상의 차이는 없으며, 다른 종류의 단량체, 즉 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 사용할 경우 상용성, 분산성 및 가공성 등의 물성을 고려하여 얻어진 범위이다.
- [0053] 전술한 바의 코어-셸 구조를 갖는 아크릴계 라텍스는 2단계에 걸친 중합을 통해 제조될 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 아크릴계 가공조제는 단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 혼합 후 중합하여 코어를 제조하는 단계;
- [0055] 얻어진 코어와 단량체로 메틸 메타크릴레이트와 C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 중합하여 코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 제조하는 단계; 및
- [0056] 얻어진 아크릴계 라텍스에 pH 조절제를 첨가하는 단계;를 거쳐 제조하고,
- [0057] 상기 코어 및 셸 중합 시 하기 화학식 1의 포스페이트계 유화제를 첨가한다.
- [0058] 이하 각 단계별로 설명한다.
- [0059] 먼저, 화학식 1의 포스페이트계 유화제와 함께 메틸 메타크릴레이트, C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트를 혼합 후 유화 중합을 통해 코어를 제조한다.
- [0060] 유화 중합에 필요한 개시제를 필요한 각종 조성 및 반응 조건은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.
- [0061] 개시제로는 수용성 개시제가 가능하며, 예컨대 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기 과산화물; t-부틸퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 이소부틸퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥산올퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소부티레이트 등의 유기과산화물; 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4- 디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스이소낙산(부틸산)메틸 등의 질소화합물 등일 수 있다. 이들 개시제는 총 단량체 100 중량부에 대하여 0.03~0.2 중량부로 사용된다.
- [0062] 상기 중합은 40~80℃에서 2~12시간 동안 중합이 가능할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면 유화 중합시 당업계에 통상적으로 공지된 산화환원촉매, 중합개시제, 유화제(또는 계면활성제), 분자량 조절제, 활성화제, 이온수 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0064] 분자량 조절제는 특별히 한정하는 것은 아니나, 예컨대 a-메틸스티렌다이머, t-노데실 머캡탄, n-도데실머캡탄, 옥틸 머캡탄 등의 머캡탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; 테트라에틸 디우람 디설파이드, 디펜타메틸렌 디우람 디설파이드, 디이소프로필키산토겐 디설파이드 등의 유황 함유 화합물 등일 수 있으며, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부로 사용될 수 있다.
- [0065] 활성화제는 이에 한정하는 것은 아니나, 하이드로아황산나트륨, 소듐포름알데히드 술폰실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 락토오즈, 텍스트로오즈, 리놀렌산나트륨, 및 황산나트륨 중에서 선택된 1 이상을 각 단계별 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.01 내지 0.15 중량부 범위 내로 각각 투입할 수 있다.
- [0066] 상기 산화환원촉매는 특별히 한정하는 것은 아니나, 예컨대 소듐 포름알데하이드 술폰실레이트, 황산 제1철, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트, 제2황산구리 등일 수 있으며, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 사용될 수 있다.
- [0067] 다음으로, 셸 제조를 위해 상기 코어와 메틸 메타크릴레이트, C1 내지 C18의 알킬 아크릴레이트 및 화학식 1의 포스페이트계 유화제를 첨가한 후 유화 중합하여 코어-셸 구조의 아크릴계 라텍스를 제조한다.
- [0068] 이때 셸 제조를 위한 유화 중합은 전술한 바와 동일하게 수행한다.

- [0069] 다음으로, 아크릴계 라텍스에 pH 조절제를 첨가하는 단계를 거쳐 아크릴계 가공조제를 제조한다.
- [0070] pH 조절제는 이미 언급한 바와 같이 KOH, NaOH Ca(OH)<sub>2</sub>, NaCO 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 이때 그 함량은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 전체 라텍스의 pH를 8.0 내지 9.0이 되도록 이 분야의 통상의 기술자에 의해 적절히 첨가할 수 있다.
- [0071] 추가로, 아크릴계 가공조제는 통상의 산, 염 혹은 고분자 응집제를 사용하여 응집시킨 다음 탈수 건조하여 분말 상태로 수득하여 염화비닐계 수지의 발포 성형 가공 시 사용될 수 있다. 이때 분말 상태의 아크릴계 가공조제는 pH가 7.0 내지 8.0으로 중성의 범위를 갖는다.
- [0072] 이러한 아크릴계 가공조제는 염화비닐계 수지의 발포 성형시 가공조제로서 사용하며 열 안정성을 개선해 최종 얻어지는 성형품의 황변 현상을 억제하고, 염화비닐계 수지와 높은 상용성으로 인해 마찰력(friction)을 증가시켜 가공을 촉진할 뿐만 아니라 상기 염화비닐계 수지 조성물의 용융 압력(melt pressure)을 상승시켜 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 발포 비중을 낮추고 셀 크기를 작고 균일하게 해주는 역할을 할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴계 가공조제는 염화비닐계 수지 100 중량부에 대해 0.1 내지 30 중량부로 첨가하여 발포 성형을 통해 다양한 성형품을 제작한다.
- [0074] 아크릴계 가공조제의 함량이 상기 범위 미만이면 가공조제 사용에 의한 가공성, 성형성 및 열 안정성이 낮아 제조된 성형품의 품질이 저하되고, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우에도 가공성이 저하될 뿐만 아니라 각종 기계적 및 화학적 물성이 오히려 저하됨에 따라 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.
- [0075] 이때 필요한 경우 이 분야에서 통상적으로 사용하는 각종 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 열 안정제, 활제, 충격보강제, 가소제, UV 안정제, 난연제, 착색제, 충전제, 난연제, 향균제, 이형제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 염료, 무기물 첨가제, 계면활성제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 안료, 방염제 등의 통상의 첨가제가 부가될 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.
- [0076] 염화비닐계 수지 조성물을 이용한 발포 성형은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 바의 방법을 따른다.
- [0077] 발포 성형을 통한 성형품은 발포 가공시 발포 배율과 발포 셀의 안정성이 향상되어 0.4 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup>의 저비중의 발포체를 얻을 수 있으며, 균일한 발포 셀을 갖는다.
- [0078] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0079] **실시예 1 : 아크릴계 가공조제의 제조**
- [0080] 교반기와 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크 반응기를 준비하고, 이온수(deionized water) 70 중량부, 황산 제1철 0.002 중량부, 디소듐 에틸렌디아민 테트라에세테이트(disodium ethylenediamine tetraacetate) 0.04 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 상기 반응기 내부온도를 40℃로 유지시켰다.
- [0081] 상기 반응기와 분리하여, 이온수 60 중량부, PAP(폴리옥시에틸렌 알킬에테르 포스페이트의 나트륨염) 1.0 중량부, 메틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 이때, 상기 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트는 85:15 중량비로 사용하였다.
- [0082] 상기 반응기 내부온도가 40℃가 되면 단량체 프리에멀전 50 중량부와 t-부틸하이드로퍼옥사이드(TBHP) 0.002 중량부와 소듐 포름알데하이드 술폭실레이트(SFS) 0.03 중량부를 동시 투입하여 3시간 동안 1차 중합을 진행하여 코어를 제조하였다.
- [0083] 얻어진 코어 50 중량부에 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트를 투입하고, 여기에 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.001 중량부, 소듐 포름알데하이드 술폭실레이트 0.02 중량부를 동시 투입하고 2차 중합을 실시하였다. 이때, 상기 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트는 85:15 중량비로 사용하였다.
- [0084] 코어 투입 완료 120분 후 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.002 중량부, 소듐 포름알데하이드 술폭실레이트 0.004 중량부를 추가 투입하고 1시간 동안 숙성시켜 아크릴계 라텍스를 제조하였다.

- [0085] 얻어진 아크릴계 라텍스에 KOH를 첨가하여 라텍스의 pH를 8.0이 되도록 하였다.
- [0086] **실시예 2**
- [0087] KOH 첨가 후 아크릴계 라텍스의 pH를 9.0으로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0088] **실시예 3**
- [0089] 코어 및 셸 제조시 각각 PAP를 2.0 중량부로 첨가하고, KOH 첨가 후 아크릴계 라텍스의 pH를 8.5로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0090] **실시예 4**
- [0091] 코어 및 셸 제조시 각각 PAP를 1.5 중량부로 첨가하고, KOH 첨가 후 아크릴계 라텍스의 pH를 8.0으로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0092] **비교예 1**
- [0093] PAP 대신 SLS를 사용하고, KOH를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0094] **비교예 2**
- [0095] PAP 대신 SLS를 사용하고, KOH 첨가 후 pH를 8.0으로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0096] **비교예 3**
- [0097] 코어 제조시에는 유화제로서 SLS 1.0 중량부를 사용하고, 셸 제조시 PAP를 1.0 중량부 사용하였으며, KOH를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0098] **비교예 4**
- [0099] 코어 및 셸 제조시 유화제로서 PAP를 4.0 중량부를 사용하고, KOH를 첨가하여 pH를 8.0으로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0100] **비교예 5**
- [0101] 코어 및 셸 제조시 유화제로서 PAP를 1.0 중량부를 사용하고, KOH를 첨가하여 pH를 10.0으로 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 가공조제를 제조하였다.
- [0102] **실험예**
- [0103] (1) 염화비닐계 수지 제조
- [0104] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 아크릴계 가공조제와 염화비닐계 수지를 혼합 후 발포 가공을 통해 시편을 제조하였다.
- [0105] 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 아크릴계 라텍스 100 중량부에 대하여 염화칼슘 용액 4 중량부를 투입하여 응집하고 슬러리를 얻은 후, 슬러리를 이온수로 3차례 세척하여 부산물을 제거하였다. 그 후, 여과하여 상기 이온수를 제거하고 소형의 유동층 건조기를 사용하여 80℃에서 3시간 동안 건조하여 아크릴계 가공조제 분말을 수득하였다. 이때 얻어진 아크릴계 가공조제 분말의 pH는 pH 미터로 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0106] 염화비닐계 수지(LS 080, LG 화학 제조) 100 중량부에 열 안정제 OT-700R(송원산업, 주석계 열 안정제) 1.5 중량부, 황계 G-16(Loxiol) 0.8 중량부, G-70S(Loxiol) 0.5 중량부를 첨가하고, 여기에 실시예 또는 비교예의 아크릴계 가공조제 (분말) 5 중량부, 발포제 아조디카르본아미드(azodicarbonamide) 0.8 중량부를 첨가하여 헨셀 믹서기를 이용하여 115℃까지 승온하면서 혼련(mixing)시켜 염화비닐계 수지 조성물을 제조하였다.
- [0107] (2) 물성 측정
- [0108] (2-1) 열 안정성(Yellow Index)
- [0109] 상기 (1)에서 제조된 염화비닐계 수지 조성물을 195℃ 하에 4분간 롤 가공(20rpm/friction -15%)하고 열 안정성 (황변도) 측정을 위한 0.5 mm 두께의 시트를 제조하였다. 가공된 시편은 컬러 컴퓨터(SUGA Color Computer)를

이용하여 YI 값을 측정하였으며 값이 낮을수록 열안정 성이 우수함을 의미한다.

[0110] (2-2) 발포가공 물성 분석

[0111] 상기 실험예 (1)에서 제조한 염화비닐계 수지 조성물을 하케 트윈 압출기(Haake twin extruder)를 이용하여 180 °C의 실린더 온도와 30 rpm의 스크류 속도에서 slit die 크기 2 mm(두께)×30 mm(넓이)로 1분간 뽑아낸 후, 압출량을 측정하고 용융 압력 값도 측정하였다.

[0112] 30mm 길이로 절단하여 발포밀도를 플라스틱 비중 측정기를 사용하여 측정하였다. 이때, 발포밀도가 높을수록 발포배율이 낮아 발포특성이 미흡한 것을 나타낸다. 또한, 상기에서 얻은 발포 성형체의 단면을 광학 현미경으로 관찰하여 발포셀이 균일한 경우 5점, 발포 셀이 약간 균일하지 않은 경우 3점, 대부분의 발포셀이 균일하지 않은 경우 1점으로 하여 셀 균일성을 평가하였다. 이때 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	아크릴계 가공조제 pH		Yellow Index	발포가공 물성			
	라텍스	분말		용융 압력 (bar)	압출량 (g/min)	발포비중 (g/cm <sup>3</sup> )	셀균일성 (5pt)
실시예 1	8.0	7.0	9.5	142	196	0.43	4.5
실시예 2	9.0	8.0	9.3	145	195	0.42	4.5
실시예 3	8.5	7.5	9.7	141	194	0.44	4.5
실시예 4	8.0	7.0	9.4	138	190	0.45	4.5
비교예 1	6.0	5.0	21.7	125	175	0.58	2.5
비교예 2	8.0	7.0	15.2	127	178	0.59	2.5
비교예 3	6.0	5.0	17.4	135	184	0.52	3.0
비교예 4	8.0	7.0	-	-	-	-	-
비교예 5	10.0	9.0	10.2	124	174	0.59	3.0

<발포가공 물성 적정 범위>  
 용융압력 : 130~150 bar  
 압출량 : 180~200 g/min  
 발포비중 : 0.40~0.50 g/cm<sup>3</sup>

[0114] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에서 제시한 pH가 조절된 아크릴계 가공조제를 사용한 염화비닐계 수지 조성물의 경우 YI의 수치가 10 이하로 황변이 거의 없었으며, 이를 통해 열안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0115] 이와 비교하여 비교예 1, 3 (pH가 6.0) 및 5 (pH가 10.0)의 가공조제를 사용한 경우, YI의 수치가 최대 21.7로서 심각한 황변 현상이 일어남을 확인하였다.

[0116] 또한, 발포 성형 물성을 보면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 가공조제를 사용한 경우 용융 압력이 증가하고, 발포 비중이 감소할 뿐 아니라 셀 균일성이 향상되어 우수한 발포 가공성 및 성형성을 가질 수 있음을 확인하였다.

[0117] 이와 비교하여, 유화제로서 SLS를 사용한 비교예 1 및 2의 경우 용융 압력이 저하되고 압출량 또한 낮아질 뿐만 아니라 발포 비중은 증가하고 셀 균일성이 매우 저하됨을 확인하였다. 이러한 경향은 SLS와 PAP를 혼합 사용한 비교예 3의 가공조제를 사용한 경우에서도 동일하게 나타내었다.

[0118] 또한, PAP를 과량 사용한 비교예 4의 경우 라텍스 상태에서 응집하여 건조 샘플을 확보할 수 없었으며, 이는 과량의 PAP 사용에 의해 라텍스의 안정성이 깨졌음을 의미한다.

[0119] 비교예 5를 보면, PAP를 사용하더라도 가공조제의 pH를 9.0(분말) 상태로 조절하더라도 용융 압력, 압출량, 발포 비중 및 셀균일성 등 전체적인 발포 특성이 저하됨을 확인하였다.

[0120] 상기의 실험예의 결과로 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 아크릴계 가공조제는 유화제로 PAP를 사용하고, 가공조제의 pH를 조절함으로써 염화비닐계 수지의 발포 성형시 높은 열안정성을 확보하고, 용융 압력을 적정 범위로 증가시켜 발포 가공성을 향상시킬 뿐 아니라 발포 비중을 감소시키고 셀 균일성을 높여 발포 성형성을 증가시킬 수 있다.

산업상 이용가능성

[0121] 본 발명의 아크릴계 가공조제는 염화비닐계 수지를 이용한 다양한 성형품 제조시 가공조제로서 사용하여 물성이 우수한 성형품의 제작을 가능케 한다.