



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0105984
 (43) 공개일자 2010년10월01일

(51) Int. Cl.

C08F 259/04 (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0024377
 (22) 출원일자 2009년03월23일
 심사청구일자 2010년09월14일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

이현민
 전라남도 여수시 안산동 엘지화학 안산 사택 기숙사 구관 20

김한홍

전라남도 여수시 안산동 29번지 엘지안산 사택 연립 2호

이동길

전라남도 여수시 안산동 엘지안산사택 신관 302호

(74) 대리인

박용순, 김인한, 김희곤

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지의 제조방법에 관한 것으로, 내 충격성, 기계적 강도 및 내열성이 우수하고 외관 및 장기간 가공 안정성이 우수한 염화 비닐계 그래프트 공중합체를 제공한다.

아크릴계 공중합체 라텍스와 염화비닐 단량체를 현탁중합에 의해 그래프트 공중합시킴에 있어 가공 시에 들어가는 가공조제를 라텍스 상태로 중합 중에 투입하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 내 충격성과 고 인장강도성을 유지하면서도 가공 시 성형이 용이하고 성형물의 두께 편차를 개선하는 효과가 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴계 공중합체 라텍스, 가공조제 라텍스 및 염화비닐 단량체의 현탁중합에 의해 그래프트 공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가공조제 라텍스는 메틸 메타크릴레이트 단량체 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 단량체로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가공조제 라텍스는 중량 평균 분자량이 100,000 내지 10,000,000의 아크릴계 공중합체 라텍스인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가공조제 라텍스는 중량 평균 분자량이 800,000 내지 1,200,000의 아크릴계 공중합체 라텍스인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체 라텍스는 알킬 (메타) 아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 모노머와 다관능성 모노머를 공중합한 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다관능성 모노머는 에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디 (메타) 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디 (메타) 아크릴레이트 등의 디 (메타) 아크릴레이트 류; 트리메틸올프로판트리 (메타) 아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변형 트리 (메타) 아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리 (메타) 아크릴레이트 등의 트리 (메타) 아크릴레이트 류; 펜타에리스리톨 테트라 (메타) 아크릴레이트, 디 펜타에리스리톨 헥사 (메타) 아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 트리 알릴 이소시아누레이트 등의 디 또는 트리 알릴 화합물; 및 디비닐벤젠, 부타디엔 등의 디비닐 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 3~10중량부 및 상기 가공조제 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 1~6중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 8

아크릴계 공중합체 라텍스를 제조하는 단계;

분자량 100,000~10,000,000의 가공조제 라텍스를 제조하는 단계;

상기 제조된 아크릴계 라텍스와 가공조제 라텍스를 염화비닐 단량체와 현탁중합시켜 그래프트 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에 첨가제를 배합하여 가공하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아크릴계 공중합체 라텍스에 염화비닐 단량체를 현탁중합에 의해 그래프트 공중합시킴에 있어, 가공 시 첨가하는 가공조제 라텍스를 중합 초반에 아크릴계 공중합체 라텍스와 함께 투입하여 그래프팅 시키는 것에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염화비닐계 수지는 생활 및 산업용 소재로 전 세계적으로 가장 널리 사용되는 범용 수지로 스트레이트 염화비닐계 수지는 100~200 μm 정도 크기의 분체 입자로 현탁 중합방법에 의하여 제조되며 페이스트 염화 비닐 수지는 0.1~2 μm 정도 크기의 분체 입자로 유화 중합 방법에 의하여 제조된다. 염화비닐계 수지 조성물은, 기계적 강도, 내후성, 내약품성 등에 있어서 우수한 재료이기 때문에 건축재, Pipe, 공기재, 주택자재 등에 넓게 사용된다.

[0003] 염화비닐계 수지는 대표적인 열가소성 탄성체 소재로써 매우 넓은 범위의 물성을 나타낼 수 있기 때문에 다양한 범위에서 응용이 되고 있다. 반면에 염화비닐계 수지 자체는 취성(brittleness)이 강하여 충격강도가 취약한 단점이 있고 이 한계를 극복하기 위해 고무상의 물질을 혼입하는 방법이 가장 많이 개발되고 있다. 최근 염화비닐계 수지의 이용 분야에서는 실용강도와 관계에서 다양한 평가 방법으로 높은 내 충격강도를 가질 것이 요구되고 있다. 예를 들어 파이프에 있어서는 운반하거나 땅속에 매립하거나 할 때의 타격으로 인한 파손에 견딜 수 있는 지표인 낙추강도와 함께, 균열이 발생하고 충격을 받았을 때의 균열부의 노치 효과로 인해 용이하게 파손되는 것에 견딜 수 있는 지표인 아이조드 충격강도도 모두가 우수한 것이 필요로 되어 왔다.

[0004] 충격보강제는 크게 두 종류로써, 첫번째는 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS)공중합체, 아크릴계 충격보강제(AIM)로 대표되는 코어-셸 타입이고, 두번째는 그 자체로 가소성을 지니는 염소화 폴리에틸렌(CPE), 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체(NBR)가 있다. 충격보강제는 보통 염화비닐계 수지에 6~10 중량부를 첨가하여 사용하지만 가격이 비싸지고 내후성이 나빠지는 문제점이 있다.

[0005] 그래프트 중합 방법은 염화비닐계 수지의 내충격성을 향상시키기 위한 방법으로 염화비닐계 수지를 아크릴계 공중합체에 그래프트 공중합할 경우 수지의 기계적 강도, 내약품성은 유지하면서 내충격성 및 내후성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0006] 이러한 수지의 합성방법으로 통상 유화중합을 사용하고 있는 바, 유화중합을 할 경우 입자의 크기가 작고 분포가 좁아 응용 가능성이 연질 염화비닐계 수지 또는 충격보강제로 응용이 제한되는 문제점이 있다.

[0007] 아크릴계 공중합체에 그래프트 공중합할 때에 현탁중합을 이용할 경우 경질 염화비닐계 수지로 응용 가능성이 넓어지지만 입자의 형상이 균일하지 않고, 입자의 형태가 굴곡이 커지며, 이에 따라 수지의 강도 및 겉보기 비중과 같은 물리적 성질에 한계를 보이게 된다.

[0008] 통상적으로 PVC 가공 시 분자량이 크고 겔화온도가 높은 부원료인 가공 조제 (Processing aid)를 첨가한다. 이는 압출기 같은 가공기 내부에서 보다 PVC의 mixing을 효과적으로 하고 금형물에서의 성형물의 swell을 막아주며 가공물의 표면을 양호하게 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 상기 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 입자의 모양이 균일하고 재현성 있게 생성이 되며, 그래프트된 아크릴계 공중합체 입자가 염화비닐 입자 내부에 고루 분포함으로써 내충격성이 뛰어나며, 가공조제 또한 수지 내에 고루 분포됨으로써 충분한 Gelation을 통해 가공 성형물의 표면과 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조방법을 제공하는 데 목적이 있다.

[0010] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 아크릴계 공중합체 라텍스, 가공조제 라텍스 및 염화비닐 단량체의 현탁중합에 의해 그래프트 공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법을 제공한다.

[0012] 상기 가공조제 라텍스는 메틸 메타크릴레이트 단량체 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 단량체로부터 제조될 수 있다.

[0013] 바람직하게, 상기 가공조제 라텍스는 중량 평균 분자량이 100,000 내지 10,000,000의 아크릴계 공중합체 라텍스이다.

[0014] 바람직하게, 상기 가공조제 라텍스는 중량 평균 분자량이 800,000 내지 1,200,000의 아크릴계 공중합체 라텍스이다.

[0015] 상기 아크릴계 공중합체 라텍스는 알킬 (메타) 아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 모노머와 다관능성 모노머를 공중합한 것일 수 있다.

[0016] 상기 다관능성 모노머는 에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디 (메타) 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디 (메타) 아크릴레이트 등의 디 (메타) 아크릴레이트 류; 트리메틸올프로판트리 (메타) 아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변형 트리 (메타) 아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리 (메타) 아크릴레이트 등의 트리 (메타) 아크릴레이트 류; 펜타에리스리톨 테트라 (메타) 아크릴레이트, 디 펜타에리스리톨 헥사 (메타) 아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 트리 알릴 이소시아누레이트 등의 디 또는 트리 알릴 화합물; 및 디비닐벤젠, 부타디엔 등의 디비닐 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상일 수 있다.

[0017] 바람직하게, 상기 아크릴계 공중합체 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 3~10중량부 및 상기 가공조제 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 1~6중량부이다.

[0018] 본 발명은 또한, 아크릴계 공중합체 라텍스를 제조하는 단계; 분자량 100,000~10,000,000의 가공조제 라텍스를 제조하는 단계; 상기 제조된 아크릴계 라텍스와 가공조제 라텍스를 염화비닐 단량체와 현탁중합시켜 그래프트 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지 제조 방법을 제공한다.

[0019] 상기 그래프트 공중합체에 첨가제를 배합하여 가공하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

효과

[0020] 본 발명에 의한 염화비닐계 그래프트 공중합체 및 그 제조방법은 염화비닐계 수지 입자의 내부에 그래프트된 아크릴계 공중합체가 입자 내부에 고루 분포하여 수지의 충격강도와 신율 및 광택 등을 획기적으로 개선하게

되며, 단순 레진 블렌드 가공 대비 충격보강제 및 가공조제의 사용을 줄일 수 있는 효과를 가진다.

[0021] 또한, 현탁중합을 통해 입자를 생산함으로써 수지의 응용 범위가 넓으며, 라텍스의 사용량에 따라 물성을 조절할 수 있으므로 원하는 물성의 제품에 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지의 제조방법에 관한 것으로, 아크릴계 공중합체 라텍스와 가공조제 라텍스를 염화비닐 단량체와 현탁중합시킴으로써 그래프트 공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지의 제조방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명에서는 염화비닐 수지와와의 혼화성을 부여하기 위해 메틸메타크릴레이트를 이용한 코어-셸 타입의 충격보강용 아크릴 공중합체 라텍스를 제조하고, 약 100만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 가공조제 라텍스를 제조하여, 염화비닐 모노머와 그래프트 공중합을 하였다.

[0024] 이하, 본 발명에 대하여 자세히 설명하도록 한다.

[0025] 본 발명은 아크릴계 공중합체 라텍스를 제조하는 단계, 분자량 100만 이상의 가공조제 라텍스를 제조하는 단계, 상기 제조된 아크릴계 공중합체 라텍스와 가공조제 라텍스를 염화비닐 단량체와 물에 분산시켜 현탁액을 만들고 승온시켜 그래프트 공중합체를 만드는 단계, 제조된 공중합체 수지에 첨가제를 배합하고 가공물을 제조하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0026] 각 단계별 구체적인 설명은 다음과 같다.

[0027] 1. 아크릴계 공중합체 라텍스(충격보강제)의 제조

[0028] 아크릴계 공중합체 라텍스는 알킬 (메타) 아크릴레이트를 주성분으로 하는 아크릴계 모노머와 다관능성 모노머를 공중합하는 것에 의하여 얻어진다. 이것은 충격보강용이므로 이하 충격 보강제라는 용어를 사용하기도 한다.

[0029] 상기 알킬 (메타) 아크릴레이트로서는 그 단독 중합체의 유리 전이 온도가 -90 내지 -20 °C 인 것으로 사용하며 이것의 비율은 80 내지 100 중량%이어야 충분한 내충격성을 가질 수 있다. 여기서 유리 전이 온도가 -90 내지 -20 °C 인 것의 예로는 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 (메타) 아크릴레이트, iso-옥틸 아크릴레이트, n-노닐 (메타) 아크릴레이트, iso-노닐 아크릴레이트, n-데실 (메타) 아크릴레이트, 라우릴 (메타) 아크릴레이트 등 일 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있다.

[0030] 상기 아크릴계 공중합체 라텍스는 알킬 (메타) 아크릴레이트 외에, 단독 중합체의 유리 전이 온도가 -20 내지 160 °C 인 비닐 단량체를 병용할 수 있으며 이것의 비율은 0 내지 20 % 중량%이어야 충분한 내충격성을 얻을 수 있다. 여기서 유리 전이 온도가 -20 내지 160 °C인 비닐 단량체의 예로는, 메틸 메타 아크릴레이트, 에틸 메타 아크릴레이트, n-프로필 메타 아크릴레이트, iso-프로필 (메타) 아크릴레이트, n-부틸 메타 아크릴레이트, iso-부틸 메타 아크릴레이트, sec-부틸 메타 아크릴레이트, t-부틸 (메타) 아크릴레이트, n-헥실 메타 아크릴레이트, 시클로헥실 (메타) 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 미리스틸 (메타) 아크릴레이트, 팔미틸 (메타) 아크릴레이트, 스테아릴 (메타) 아크릴레이트 등의 알킬 (메타) 아크릴레이트 류; 2-히드록시 에틸 (메타) 아크릴레이트, 2-히드록시 프로필 (메타) 아크릴레이트, 2-아크릴로일 옥시 에틸 프탈산 등의 극성 비닐 모노머; 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 등의 방향족 비닐 모노머; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴 모노머; 초산비닐, 비닐 프로피온산 등의 비닐 에스테르 일 수 있고, 상기 비닐 단량체는 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있다.

[0031] 상기 아크릴계 공중합체의 구성성분으로서 다관능성 모노머는 아크릴계 공중합체를 가교시키고, 라텍스 입자 사이의 영김을 방지함과 동시에, 얻어지는 수지의 내충격성을 향상시키기 위하여 넣는다. 이러한 다관능성 모노머

는 에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디 (메타) 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디 (메타) 아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 디 (메타) 아크릴레이트 등의 디 (메타) 아크릴레이트 류; 트리메틸롤프로판트리 (메타) 아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변형 트리 (메타) 아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리 (메타) 아크릴레이트 등의 트리 (메타) 아크릴레이트 류; 펜타에리스리톨 테트라 (메타) 아크릴레이트, 디 펜타에리스리톨 헥사 (메타) 아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 트리 알릴 이소시아뉴레이트 등의 디 또는 트리 알릴 화합물; 디비닐벤젠, 부타디엔 등의 디비닐 화합물 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있다. 상기 다관능성 모노머의 함량은 0.3 내지 10 중량%인 것이 충분한 내충격성을 얻기 위해 바람직하다.

[0032] 아크릴계 공중합체 라텍스는 알킬 (메타) 아크릴레이트를 주성분으로 하는 아크릴계 모노머와 다관능성 모노머를 유화제와 개시제의 존재하에 유화중합함으로써 얻어질 수 있다.

[0033] 상기 유화제로는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스 계, 젤라틴 등을 사용할 수 있다. 또한 상기 개시제로는 과황산 칼륨, 과황산암모늄, 과산화수소 등의 수용성 중합 개시제, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 등의 유용성 과산화물, 아조계 중합 개시제 등이 있다. 상기 유화중합에 있어서 필요에 따라 pH 조절제, 산화 방지제 등을 첨가할 수 있다.

[0034] 상기 충격보강용 아크릴계 공중합체 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 3~10중량부의 비율로 본 발명의 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지에 포함되는 것이 바람직하다. 3중량부 미만으로 사용하는 경우, 충분한 내충격성을 달성할 수 없다는 문제가 있고, 10중량부를 초과하여 사용하는 경우, 굴곡강도나 인장강도 등 기계적 물성의 문제가 있기 때문이다.

[0035] 2. 가공조제 라텍스의 제조

[0036] 본 발명의 염화 비닐 수지용 가공조제 조성물은 메틸 메타크릴레이트 단량체 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 단량체를 포함하는 단량체로부터 제조되는 공중합체 라텍스를 특징으로 한다. 본 발명에서 사용되는 상기 메틸 메타크릴레이트 단량체는 공중합체 라텍스에 포함되는 주성분으로 공중합체 라텍스에 55내지 95중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 60내지 80중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 55중량% 미만일 경우에는 염화비닐계 수지와 상용성이 저하되어 충분한 가공을 이룰수 없다는 문제점이 있으며, 95중량%를 초과할 경우에는 가공 분산성이 저하되어 미분산 용융체의 발생을 유발할 수 있다는 문제점이 있다. 본 발명에 사용되는 상기 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트는 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 곁가지형, 시클릭형 알킬 아크릴레이트 또는 알킬기의 탄소수가 2~18 선형 또는 시클릭형 알킬 메타크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0037] 구체적으로 상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 또는 스테아릴 아크릴레이트 등의 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형 알킬 아크릴 레이트; 2-에틸헥실 아크릴레이트 등의 알킬기의 탄소수가 1~18인 곁가지형 알킬 아크릴레이트 ; 또는 시클로 헥실 아크릴레이트 등의 알킬기의 탄소수가 1~18인 시클릭형 알킬 아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 알킬 메타크릴레이트는 n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, I-부틸 메타크릴레이트, t- 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 또는 시클로 헥실 메타크릴레이트 등의 알킬기의 탄소수가 2~18인 선형 또는 시클릭형 알킬 메타크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0039] 상기와 같은 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 단량체는 공중합체 라텍스에 5내지 45%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 15내지 35중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 5중량% 미만일 경우에는 분산성 저하로 인하여 미분산 용융체의 발생을 유발할 수 있다는 문제점이 있으며, 45중량%를 초과할 경우에는 염화 비닐 수지와 상용성이 저하되어 충분한 가공성을 이룰 수 없으며, 에어 마크를 발생시킬 수 있다는 문제점이 있다.

[0040] 또한 상기 메틸 메타크릴레이트와 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 단량체와 공중합 가능한 단량체가 추가로 사용될 수 있으며, 구체적으로 스티렌, α-메틸 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 방향족 비닐 단량체 또는 프리 라디칼 반응이 가능한 작용기를 함유하는 단량체 등이 사용될 수 있다.

- [0041] 상기 공중합 가능한 단량체는 공중합 라텍스에 최대 10중량%로 포함되는 것이 좋다.
- [0042] 상기와 같은 단량체로부터 제조되는 공중합의 라텍스는 유화중합에 의해 제조되며, 상기 유화 중합 시 통상의 유화제, 중합 개시제, 산화 환원 촉매 등을 투입하여 실시됨은 물론이다.
- [0043] 상기 유화제는 통상의 유화중합에 사용되는 유화제를 사용할 수 있으며, 구체적으로 알리파틱 에스테르 알킬 벤젠 설포네이트, 알킬 포스페이트염 또는 디알킬 설포설퍼네이트 등의 음이온 유화제 또는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 또는 알킬아민 에스테르 등의 비이온성 유화제를 단독 또는 2종 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 유화제는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5 중량부로 포함되는 것이 좋다.
- [0044] 상기 중합 개시제는 포타슘 퍼셀페이트, 암모니움 퍼셀페이트, 또는 소듐 퍼셀페이트 등의 수용성 개시제; t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 또는 라우릴 퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥사이드 등의 지용성 개시제; 또는 레독스 개시제 등을 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 중합 개시제는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.0005 내지 2.0 중량주로 포함되는 것이 좋다.
- [0046] 상기 산화환원 촉매로는 나트륨 포름알데히드 설피드설페이트, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트, 포름 알데히드 소듐 설피드설페이트, 페러스 설피드, 황산 제1철, 에틸렌 소듐 디아민테트라아세테이트, 또는 제 2황산구리 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 산화환원 촉매는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2.0 중량부로 포함되는 것이 좋다.
- [0048] 상기 공중합체 라텍스는 중량 평균 분자량이 100,000 내지 10,000,000인 것이 바람직하며, 상기 중량 평균 분자량이 100,000 미만일 경우에는 기계적 물성이나 에어 마크가 발생할 수 있다는 문제점이 있으며, 10,000,000을 초과할 경우에는 플로우 마크의 감소를 기대하기 어려우며, 균일한 가공이 이루어지지 않는다는 문제점이 있다.
- [0049] 상기 가공조제 라텍스는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 1~6중량부의 비율로 본 발명의 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지에 포함되는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만으로 사용하는 경우, 가공물의 표면에 문제가 있고, 6중량부를 초과하여 사용하는 경우 인장강도 저하의 문제가 있기 때문이다.

[0050] 3. 그래프트 공중합체의 현탁중합

- [0051] 현탁중합은 하기의 원료들을 단계별로 투입하여 분산시키고 온도를 높여줌으로써 행해진다. 이렇게 제조된 수지는 탈수 및 건조 공정을 거치면서 최종 입자가 된다.
- [0052] 먼저, 상기 제조된 아크릴계 공중합체 라텍스 및 가공조제의 존재 하에 응집제, 염화비닐 단량체를 미리 탈이온수 속에 투입한 후 교반을 한다.
- [0053] 상기 응집제는 라텍스 내의 유화제의 활성을 줄이기 위해 사용하며, 대표적으로 암모늄 알루미늄 설피드, 염화철, 황산철, 황산 마그네슘, 염화칼슘, 실리케이트 나트륨 등이 있다. 상기 응집제는 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 0.01~10 중량부를 사용하는 것이 좋다. 0.01 중량부 미만인 경우는 라텍스의 잔류 유화제를 제거하지 못하므로 유화현탁 중합 시 얻어지는 입자의 안정성을 확보하지 못해 무정형의 입자를 형성하고 염화비닐 단량체와 아크릴계 공중합체 간 충분히 접촉하지 못하므로 라텍스에 대한 그래프트 효율을 떨어뜨리게 되며 10 중량부 이상의 함량을 초과하면 공중합체의 분산성 및 분산제의 성능을 저하시키고 과도한 응집으로 인해 반응기 내부의 Scale을 다량으로 형성하게 된다.
- [0054] 다음으로 분산제를 투입하며 승온하는 단계를 수행한다. 중합 개시제는 이 단계에서 함께 넣거나 아니면 전단계에서 라텍스와 함께 넣어도 관계 없다. 분산제는 아크릴계 공중합체 라텍스의 안정성을 향상시키고 입자의 모양과 분포를 조절하기 위해 사용하며, 대표적으로 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 부분감화 폴리비닐 알코올, 젤라틴, 폴리비닐 피롤리돈, 전분 등을 들 수 있고, 이것들은 2개 이상 병용하여 사용할 수 있다. 상기 분산제의 함량은 염화비닐 단량체 100중량부 기준으로 0.1~20 중량부를 사용하며 0.1 미만일 경우는 과도하게 커지는 입자를 얻게 되고 20일 초과할 경우는 10 μ m이하의 극심한 미세입자를 증가시킬 수 있다.
- [0055] 반응 온도를 승온하며 반응온도에 도달하기 전에 분산제를 투입한다. 상기 분산제를 특별히 라텍스 및 응집제의 투입단계에 모두 넣지 않음으로써 얻는 효과는 (1) 이전 단계에서 아크릴계 공중합체의 염화비닐 단량체 내로의

균일한 분산을 돕고, (2) 이에 따라 그래프트되는 효율을 향상시키며, (3) 입자 모양이 분산제 농도에 영향을 받으므로 투입 정도를 조절함으로써 입자 형상을 조절하게 되고, (4) 입자 내부와 외부 형상에 따라 겔보기 비중을 향상시킬 수 있다.

[0056] 중합 개시제는 라우로일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시퍼발레이트, 디소프로필 퍼옥시디카보네이트, t-부틸 퍼옥시데카노에이트, α-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, 2,2'-아조비스 이소부티로니트릴 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수도 있다. 그 사용량은 53℃에서 0.3중량%~0.15 중량% 정도가 바람직하다.

[0057] 상기 현탁중합에 있어서는 필요에 따라 pH조절제, 산화방지제, 소포제 등을 추가적으로 사용할 수 있다.

[0058] 상기 제조 방법으로 얻어지는 염화비닐계 수지의 중합도는 너무 작거나 크면 충분한 가공성을 보이지 않으므로 500~2000이 바람직하다.

[0059]

[0060] 4. 그래프트 공중합체의 가공물 성형

[0061] 상기 제조방법으로 얻은 그래프트 공중합체 수지의 가공 시에는 필요에 따라 열안정제, 안정화 조력제, 윤활제, 가공 조력제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 충전제, 안료 등의 첨가제를 선택적으로 첨가한다.

[0062] 열안정제로서는 디옥틸틴 말레이트, 옥틸틴 라우레이트, 디옥틸틴 메르캡타이드, 디옥틸틴 말레이트 폴리머, 디메틸틴 메르캡타이드, 디부틸틴 말레이트, 부틸틴 메르캡타이드, 디부틸틴 말레이트 폴리머, 디부틸틴 메르캡타이드, 디부틸틴 말레이트 폴리머 등의 유기주석계 안정제; 삼염기성 황산납, 이염기성 아인산납, 스테아린산납 등의 납계 안정제; 갈슘-아연계 안정제; 바륨-아연계 안정제; 바륨-카드뮴계 안정제 등을 들 수 있다.

[0063] 안정화 조력제로서는 에폭시화 콩기름, 에폭시화 아마니 기름, 에폭시화 테트라 히드로 프탈레이트, 에폭시화 콜리 부타디엔, 인산 에스테르 등을 들 수 있고, 상기 윤활제로서는 예를 들면 몬텐산 왁스, 파라핀 왁스, 폴리 에틸렌 왁스, 스테아린산, 스테아릴 알코올, 부틸 스테아린산 등을 들 수 있다.

[0064] 산화 방지제로서는 페놀계 항산화제를 들 수 있고, 광안정제로서는 예를 들면, 살리실산 에스테르계, 벤조페논 계, 벤조트리아졸계, 시아노 아크릴레이트계 등의 자외선 흡수제; 힌디드 아민계의 광안정제 등을 들 수 있다.

[0065] 충전제로서는 탄산칼슘, 활석 등을 들 수 있고, 안료로서는 아조계, 프탈로시아닌계, 스렌계, 염료 레이크계 등의 유기 안료; 산화물계, 크롬산 폴리브덴계, 셀렌계, 페로시아닌계 등의 무기안료 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 염화비닐계 수지에는 성형시의 가공성을 향상시키기 위해 디-2-에틸헥실프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 아디페이트 등의 가소제가 첨가되어도 좋다.

[0067] 염화비닐계 수지에 첨가제를 혼합하는 방법으로서의 핫 블렌드 또는 콜드 블렌드에 의한 어느 방법도 좋고, 성형법으로서의 사출 성형법, 캘린더 성형법, 프레스 성형법 등이 채용된다.

[0068] 이하의 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] [실시예1 내지 3]

[0070] 아크릴계 공중합체 라텍스(충격 보강제)의 제조

[0071] 고압 반응기에 탈이온수, n-부틸 아크릴레이트(BA), 알릴메타크릴레이트(AMA), 라우릴산 나트륨(SLS), 포타슘 퍼옥시설페이트를 표 1에 기재된 바와 같이 넣고 용기 내의 산소를 질소에 의하여 치환한 뒤 교반 조건 하에서 반응용기를 53 °C 로 승온하고 5시간 반응시킴으로써 고휘분 농도 35 중량%의 아크릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[0072] 가공조제 라텍스의 제조

[0073] 고압 반응기에 탈이온수, n-부틸 아크릴레이트(BA), 메틸메타크릴레이트(MMA), 라우릴산 나트륨(SLS)를 표 1에 기재된 바와 같이 넣고 용기 내의 산소를 질소에 의하여 치환한 뒤 교반 조건 하에서 반응용기를 70 °C 로 승온하고 5시간 반응시킴으로써 고형분 농도 48 중량%의 아크릴계 공중합체 라텍스를 얻었다. 이때 포타슘 퍼옥시설페이트는 5시간 동안 분할 투입을 한다.

[0074] 그라프트 공중합체 현탁 중합

[0075] 고압 반응기에 탈이온수, 아크릴계 공중합체 라텍스, 가공조제 라텍스, 염화칼슘, 염화비닐을 표 1 에 기재된 바와 같이 투입하고 100 rpm에서 15분간 균일하게 교반하며, 승온을 시작한다. 셀룰로오스계의 분산제, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, α-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트를 균일하게 섞은 것을 투입하고, 300 rpm 으로 교반 속도를 증가시킨다. 중합 개시 후 내압이 2 K/G 저하되면 소포제를 투입한 후 중합을 정지하고, 내부에 남은 염화비닐을 제거한 후, 얻어진 슬러리를 탈수, 건조한다.

[0076] 얻어진 염화비닐계 수지 100 중량부에 열안정제와 활제를 포함하는 복합안정제 (WPS-60) 5 중량부, 티타늄 옥사이드 2 중량부를 첨가하고, 롤 밀을 이용하여 190 °C에서 5분간 캘린더한 후, 프레스로 압력 10 K/G 및 온도 185 °C 하에서 2분간 압착하여 경질 시편을 제조하였다. 얻어진 시편을 이용하여 ASTM D638 및 ASTM D256 ASTM 과 D2457-90 에 의거하여 인장강도 측정용 시편과 충격강도, 광택도 측정용 시편을 제조하였다.

[0077] 상기 방법으로 얻어진 염화비닐계 수지 및 수지 가공 시편에 대하여 광택도(ASTM D2457-90), 중합도 (JIS K6721), 인장강도와 신율 (ASTM D638)평가를 행하였다.

표 1

[0078]

	성분	실시예1	실시예2	실시예3
아크릴계 라텍스 중합 (충격보강제)	탈이온수	18000	18000	18000
	SLS	50	50	50
	KPS	8	8	8
	BA	10000	10000	10000
	AMA	40	40	40
가공조제 라텍스	탈이온수	18000	18000	18000
	SLS	70	70	70
	KPS (5시간 동안 2g/hr)	10	10	10
	BA	2000	2000	2000
	MMA	8000	8000	8000
염화비닐계 그라프트 공중합체 수지	탈이온수	15500	15500	15500
	충격보강제 (고형분 35%)	1000	1000	1000
	가공조제 라텍스 (고형분 48%)	292 (2phm)	437 (3phm)	583 (4phm)
	90SH100 (2% 수용액)	1050	1050	1050
	BND	4.6	4.6	4.6
	CND	1.1	1.1	1.1
	CaCl ₂	25	25	25
	소포제	12	12	12
	VCM	7000	7000	7000
	중합온도 (°C)	53	53	53
기본물성	중합도	1220	1210	1220
	입자형상	양호	양호	양호

[0079]

SLS	sodium lauryl sulfate
KPS	potassium peroxydisulfate
BA	n-butyl acrylate
AMA	allyl methacrylate
BND	t-butyl peroxyneododecanoate
CND	a-cumyl peroxyneododecanoate

[0080] [비교예 1 내지 3]

[0081] 하기 표2에 기재된 성분으로부터 제조된 PVC 현탁중합체에 실시예1 내지 3에서의 충격보강제용 아크릴레이트 공중합체 라텍스 및 가공조제 라텍스를 첨가하여 가공함으로써 염화비닐계 수지를 제조하였다.

[0082] 구체적인 가공은 하기와 같이 이루어졌다.

[0083] 비교예 1

[0084] PVC 현탁 중합 수지분 100 중량부 기준에 충격보강제 5 중량부 및 가공 조제 2 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

[0085] 비교예 2

[0086] PVC 현탁 중합 수지분 100 중량부 기준에 충격보강제 5 중량부, 가공 조제 3 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

[0087] 비교예 3

[0088] PVC 현탁 중합 수지분 100 중량부 기준에 충격보강제 5 중량부, 가공 조제 4 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

[0089] [비교예 4 내지 6]

[0090] 하기 표2에 기재된 성분으로부터 염화비닐 단량체와 충격보강제용 아크릴레이트 공중합체 라텍스의 그래프트 공중합체를 얻고, 이의 슬러리를 건조하여 얻은 레진에 실시예1 내지 3에서의 가공조제 라텍스를 첨가하여 가공함으로써 염화비닐계 그래프트 공중합체 수지를 제조하였다.

[0091] 비교예 4

[0092] 충격 보강제를 포함한 PVC Graft 공중합 수지분 100 중량부 기준에 가공 조제 1.9 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

[0093] 비교예 5

[0094] 충격 보강제를 포함한 PVC Graft 공중합 수지분 100 중량부 기준에 가공 조제 2.86 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

[0095] 비교예 6

[0096] 충격 보강제를 포함한 PVC Graft 공중합 수지분 100 중량부 기준에 가공 조제 3.81 중량부를 레진 블렌드하여 가공하였다.

표 2

[0097]

성분	비교예 1~3	비교예 4~6
	PVC 현탁중합체	충격보강제용 라텍스를 포함한 그래프트 공중합체 수지

아크릴계 공중합체 라텍스(충격보강제)	탈이온수	-	18000
	SLS	-	50
	KPS	-	8
	BA	-	10000
	AMA	-	40
현탁중합체	탈이온수	15500	15500
	충격 보강제(고형분 35%)	-	1200
	90SH100(2% 수용액)	900	1050
	BND	4.6	4.6
	CND	1.1	1.1
	CaCl ₂	25	25
	소포제	12	12
	VCM	7000	7000
	중합온도 (°C)	53	53
기본 물성	중합도	1210	1210
	입자형상	양호	양호

표 3

[0098]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
인장강도 (Kgf/cm ²)	542	539	535	530	527	524	535	533	528
신율(%)	250	270	280	190	200	220	220	230	250
아이조드 충격강도 (Kgf-cm/cm)	65	50	25	24	20	20	60	50	24
광택도 (60° 측정)	45	48	50	38	40	41	40	43	45

[0099]

상기 표 3에 나타난 바와 같이 본 발명의 제조방법에 따른 실시예 1 내지 3의 경우 충격보강제의 사용량이 비교예 4 내지 6에서 사용된 양보다 적음에도 불구하고, 충격강도는 동등 이상의 결과를 보이고 있다. 이것은 중합 과정에서 그래프트된 아크릴계 공중합체가 입자 내부에 고루 분포하여 내 충격성을 크게 향상시킬 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명의 제조방법에 의하면 충격보강제의 사용량을 획기적으로 줄일 수 있다.

[0100]

나아가, 라텍스의 함량을 조절할 경우 충격강도를 원하는 정도로 조절할 수 있다.

[0101]

한편, 가공조제 라텍스의 사용을 증량하면 외관은 개선되는 반면 물성의 저하, 특히 충격강도의 저하가 일어나는 것이 통상의 경우이다. 그러나, 실시예 1 내지 3에서 보여지듯 본 발명의 제조방법 즉, 충격보강제와 가공조제를 중합 중에 그래프트한 경우에는 가공조제의 사용량이 증가하더라도 상대적으로 적은 충격강도의 저하를 피할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 가공조제를 첨가함으로써 증가되는 신율 값이 가장 높은 수준임을 알 수 있다.