

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월15일
<i>C08F 14/06</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0645649
<i>C08K 3/08</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년11월06일

(21) 출원번호	10-2004-0088772	(65) 공개번호	10-2006-0039605
(22) 출원일자	2004년11월03일	(43) 공개일자	2006년05월09일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 김영진
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 406-1005

 김봄리
 대전 유성구 도룡동 엘지화학사택 6-406

 서차연
 전남 여수시 안산동 27번지 엘지화학안산사택 2-205

(74) 대리인 조인제

(56) 선행기술조사문헌

KR1019980081636 A	KR1019990071566 A
KR1020020052664 A	

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박종일

(54) 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법

요약

본 발명은 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 염화비닐계 단량체, 아크릴계 단량체, 및 나노크기의 금속산화물을 포함하여 금속산화물이 염화비닐 단량체와 복합되어 있고 염화비닐에 (메타)아크릴레이트 공중합체를 분산제로 균일 분산시켜 입자안정성을 유지하도록 중합함으로써 염화비닐계 수지의 취약점인 열안정성과 내후성을 현저히 향상시켜 건축 외장재류에 사용가능한 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

염화비닐 수지, 나노크기, 금속산화물, 열안정성, 내후성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 염화비닐 수지 조성물에 사용되는 금속산화물의 일예인 이산화티타늄의 루타일 구조와 아나타제 구조를 나타낸 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 염화비닐계 수지의 취약점인 열안정성과 내후성을 현저히 향상시켜 건축 외장재류에 사용가능한 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

지금까지 염화비닐계 수지의 취약점으로 알려진 열안정성을 향상시킨 염화비닐계 수지를 제조하기 위한 여러 방법이 제안되어 왔으며, 근본적인 특성을 개선하기에는 한계가 있었다.

중합반응시 탈염화반응으로 생성되는 염화비닐 중합체 내의 알릴 클로린 또는 제3차 클로린 등의 화학구조적 결함에 의하여 염화비닐계 수지는 고유 열안정성이 저해된다. 이들 탄소와 클로린과의 결합에너지는 정상구조에서의 탄소와 클로린과의 결합에너지에 비해 매우 낮은 값을 가지며, 외부 라디칼 전이로 인하여 탄소와 클로린과의 결합이 해제되면서 중합 활성화점이 되어 염화비닐계 수지의 열안정성을 저해하는 환경을 유발하게 되는 것이다. 상기와 같은 염화비닐계 수지는 가공시 가해지는 열이나 자외선 등에 의하여 탈염화수소 반응이 발생되고 이로 인하여 수지 자체의 변색이 일어나거나 수지 물성이 저하 또는 변화한다는 문제점이 있다.

이러한 염화비닐계 수지의 문제점을 가공과정에서 개선하고자 Ba, Zn, Ca, Pb 등의 금속을 함유한 금속유기화합물을 제조된 염화비닐계 수지에 혼합함으로써 염화비닐 수지가 열분해할 때 생성되는 라디칼이나 이온의 발생을 억제하고, 수지의 열분해 속도를 조절하고자 하였으며, 최근 금속계 또는 유기화합물계 등 다양한 형태의 열안정제를 사용하는 방법이 도입이 되었으나, 중금속 안정제를 사용할 때 야기되는 환경적 문제점 및 높은 가격 때문에 그 사용여부에 많은 제한을 받고 있는 실정이다.

또한 염화비닐계 수지는 기계적 강도와 내약품성이 우수한 수지로 파이프, 윈도우 프로파일, 시트, 필름 등 산업 및 생활소재로 널리 사용되고 있다. 그러나, 경질용도의 염화비닐계 성형품인 경우 열안정성과 그에 따른 내후성이 취약한 단점을 갖고 있기 때문에 가격대비 성능이 우수한 수지임에도 불구하고 특수기능성을 띠는 용도에서의 사용이 어렵다는 문제점이 있다.

상기와 같은 문제점을 보완하고자 일본공개특허공보 제2002-332308호는 폴리비닐 알코올계 분산제를 염화비닐 수지 중합체의 탈수분에 소량 투입하여 혼합하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 중합 제조방법에 있어서 기존에 알려진 제조방법과의 차이점이 없어 근본적으로 수지 자체의 열안정성 및 내후성을 향상시킬 수 없으며, 그 향상 효과 또한 기대하기 어렵다는 문제점이 있다.

또한 내후성을 향상시키기 위하여 염화비닐 수지의 가공시 이산화티타늄과 같은 금속산화물을 다량 투입한 가공법이 일반화 되어 왔다.

그러나 종래의 방법들은 열안정성과 내후성을 동시에 향상시키기 어려웠으며, 이에 따라 열안정성과 내후성을 모두 향상시킬 수 있는 염화비닐 수지의 제조방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 염화비닐계 수지의 취약점인 열안정성과 내후성을 현저히 향상시켜 사이딩재, 윈도우 프레임, 펜서 등의 건축 외장재류에 사용가능한 염화비닐 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 염화비닐 수지 조성물에 있어서,

- a) 염화비닐계 단량체 100 중량부;
- b) 아크릴계 단량체 0.1 내지 10 중량부; 및
- c) 나노크기의 금속산화물 0.1 내지 30 중량부

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물을 제공한다.

또한 본 발명은 현탁중합에 의해 염화비닐 수지를 제조하는 방법에 있어서, 나노크기의 금속산화물을 반응초기에 투입하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 제조방법을 제공한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

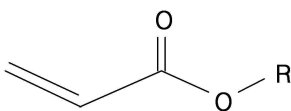
본 발명의 염화비닐 수지 조성물은 염화비닐계 단량체 100 중량부, 아크릴계 단량체 0.1 내지 10 중량부, 및 나노크기의 금속산화물 0.1 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 사용되는 상기 a)의 염화비닐계 단량체는 통상의 염화비닐 수지에 사용되는 단량체를 사용할 수 있으며, 부가적으로 초산비닐, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 올레핀류(에틸렌, 프로필렌 등), 또는 불포화 지방산(아크릴산, 메타크릴산, 이타콘말레인산 등) 및 이들 지방산의 무수물 등이 함유된 염화비닐 단량체를 사용할 수 있다.

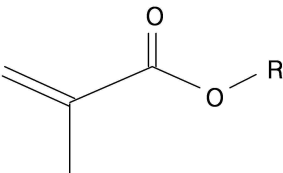
본 발명에 사용되는 상기 b)의 아크릴계 단량체는 염화비닐계 수지와 공중합되는 단량체로 탄소와 탄소간의 이중결합이 존재하여 라디칼 전이가 용이해야하며, 염화비닐계 수지의 원활한 가공성을 위하여 고분자화되었을 때 유리전이온도(Tg)가 100 내지 250 °C인 것이 바람직하다.

상기 아크릴계 단량체는 통상의 아크릴계 단량체를 사용할 수 있음은 물론이며, 특히 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

R은 수소, 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 탄소수 3~16의 아릴, 또는 탄소수 5~8의 시클로 알킬이다.

구체적으로, 상기 아크릴계 단량체가 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 메틸-2-시아노아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 알릴-2-시아노아크릴레이트, 또는 1-에틸프로필-2-시아노아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

상기 아크릴계 단량체는 염화비닐 수지의 고유입자 형태를 유지하여 성형품의 인장강도, 표면강도 등의 고유물성에 영향을 미치지 않는 수준이어야 하며, 바람직하게는 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함되는 것이다. 그 함량이 상기 범위내인 경우에는 염화비닐계 수지의 열안정성을 저해하는 초기 분해물인 염화수소의 연속작용이 억제되어 보다 열안정성이 우수한 염화비닐계 수지를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 c)의 나노크기의 금속산화물은 광촉매의 한 종류로서 빛 반사효과를 극대화하여 백색도 및 내후성을 향상시키는 작용을 한다.

상기 금속화합물은 이산화티탄, 산화아연, 황화카드뮴, 삼산화텅스텐, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 또는 산화실리카 등을 사용할 수 있으며, 특히 이산화티탄을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 이산화티탄은 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적 사용이 가능하며, 염소나 오존보다 높은 산화력을 가지고 있어 강력한 살균력을 가지며, 유기물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 능력을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 인체에 무해하여 윈도우 프레임, 제지, 고무, 페인트, 플라스틱, 화장품류 등에 주로 사용된다.

상기와 같은 금속산화물은 금속산화물 상태로 그대로 사용할 수도 있음은 물론이며, 특히 유기화 처리된 졸 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용하는 것이 좋다.

상기 금속산화물은 입자크기가 5 내지 450 nm인 것을 사용하는 것이다.

상기 금속산화물 중 이산화티타늄은 결정구조에 따라 3 가지로 구분될 수 있으며, 주로 도 1에 나타난 루타일 구조와 아나타제 구조가 사용된다.

타타늄과 산소원자는 루타일 결정체에서 훨씬 촘촘히 배열되어 있기 때문에 루타일 구조가 좀더 빛에 대해 안정하며, 특히 자외선 파장대의 빛(360~400 nm)을 더 많이 흡수하여 고분자를 보호한다. 또한 유기/무기산, 알칼리, 가스 등에 대한 안정도에 있어서도 루타일 구조가 우수하다. 반면, 아나타제 구조의 이산화티타늄은 루타일 구조에 비하여 상대적으로 OH기를 많이 만들어 도료 내 존재하는 수지를 분해하여 도막이 하얗게 들뜨는 초킹현상을 일으켜 본 발명에 적용하기는 부적합하다.

종래에는 일반적으로 염화비닐 수지의 가공시 백색안료 첨가제로서 이산화티타늄을 사용하였으나, 본 발명에서 사용되는 상기 이산화티타늄은 중합반응의 개시 전 염화비닐 단량체와 함께 투입하며, 이는 염화비닐 단량체와의 극성차를 이용하는 것으로 분말상태의 금속산화물을 바로 투입해도 무방하나, 그로 인해 반응기 내에서의 중합반응속도를 억제시킬 수 있으며 중합공정상에서 스케일 형성을 초래하여 반응을 용이하게 진행하기에 다소 복잡한 중합반응이 일어날 수 있으므로, 보다 효과적으로는 반응을 진행시키기 위해 유기화 처리하여 졸 상태로 사용하는 것이 바람직하다.

상기 금속산화물의 유기화 처리는 메틸 셀룰로오즈, 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈, 히드록시 에틸 메틸 셀룰로오즈 등과 같은 셀룰로오스계 분산제, 탄소수 6~18의 알킬 또는 아릴계 카르복실산기 화합물 또는 탄소수 6~18의 알킬 또는 아릴계 인산기 화합물 등의 유기물을 사용하여 실시할 수 있다.

특히, 상기 셀룰로오스계 분산제의 경우 0.5~15 중량%의 용액으로 제조하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1~7 중량%의 용액으로 사용하는 것이다. 상기 0.5 중량% 이하의 묽은 농도에서는 금속산화물의 입자가 충분히 분산되기 어려워 효율이 저하된다는 문제점이 있으며, 15 중량%를 초과하는 진한 농도에서는 점도가 너무 높아 반응에 투입할 경우 처리과정에서 불편함이 야기될 뿐만 아니라, 금속산화물을 분산시키기 위해 사용되는 목적 외에 염화비닐 단량체 액젓에 깊은 영향을 끼쳐 입자가 불안정한 형태로 형성될 수 있다는 문제점이 있다.

상기 금속산화물의 유기화 처리에 사용되는 화합물들은 반응이 일어나는 동안 pH에 큰 영향을 미치지 않으면서 친수기와 친유기를 모두 가지고 있어 반응매체인 현탁 또는 유화액과 염화비닐 단량체와의 친화성이 우수하고, 금속산화물을 고르게 분산시킴으로써 반응매체에서 염화비닐계 단량체와의 반응참여에 용이하여 반응 후 반응기 내벽 및 교반기 모두에 스케일을 형성하지 않는다는 장점이 있다.

상기와 같은 성분을 이용하여 금속산화물을 유기화 처리할 때 금속산화물과 유기화 처리화 처리를 위한 유기물은 1 : 1 내지 1 : 4의 비율로 반응시키는 것이 바람직하며, 상기 유기화 처리시 금속산화물의 비율이 너무 높아지게 되면 점도가 높아지고 유기물에 금속산화물이 고르게 분산되지 않아 고체 입자들이 그대로 존재하여 염화비닐계 단량체 액젓내로 침투하지 못하고 수용액 상에 잔존하게 된다는 문제점이 있으며, 유기물의 비율이 너무 높아지게 되면 pH, 보호 콜로이드성 등 반응에 미치는 영향이 커진다는 문제점이 있다.

상기 금속산화물의 크기는 10 내지 300 nm인 것이 바람직하다.

상기 나노크기의 금속산화물은 염화비닐 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 그 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 중합하여 얻어진 염화비닐 수지의 열안정성이 취약하게 되며, 수지 입자의 불규칙한 구조의 조성물이 얻어진다는 문제점이 있으며, 30 중량부를 초과할 경우에는 중합반응시 첨가되는 분산제의 양적 증가가 수반되며, 이로부터 중합안정성이 저하되고 수지 입자의 불균일한 상태가 발생된다는 문제점이 있다.

상기와 같은 성분을 포함하는 본 발명의 염화비닐 수지 조성물은 필요에 따라 열안정제, 활제, 가공조제, 산화방지제, 또는 광안정제 등의 첨가제를 추가로 배합하여 목적에 따라 수지를 가공할 수 있음은 물론이다.

또한 본 발명은 상기와 같은 성분을 이용하여 현탁중합에 의한 염화비닐 수지의 제조방법에 있어서, 상기 나노크기의 금속산화물을 반응초기에 투입하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 제조방법을 제공하는 바, 상기 염화비닐 단량체와 이산화티타늄은 모두 극성이 존재하여 반응개시 후 금속산화물이 염화비닐계 단량체 액젓 내로 침투한 상태로 반응이 진행되며, 이후 상기 염화비닐계 단량체-금속산화물의 복합체와 아크릴계 단량체의 공중합 반응이 진행되게 된다.

상기와 같은 본 발명에 따르면 금속산화물이 염화비닐 단량체와 복합되어 있고 염화비닐에 (메타)아크릴레이트 공중합체를 분산제로 균일 분산시켜 입자안정성을 유지하도록 중합함으로써 염화비닐계 수지의 취약점인 열안정성과 내후성을 현저히 향상시켜 사이딩재, 윈도우 프레임, 펜서 등의 건축 외장재류에 사용가능한 잇점이 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

40 L의 고압반응기에 탈이온수 180 중량부, 올레인산 0.5 중량부로 유기화 처리한 나노크기의 이산화티탄 1 중량부, 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 0.25 중량부, 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.07 중량부, 및 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부를 일괄투입하였다. 그 다음 상기 반응기에 진공을 가하고 교반하면서 염화비닐 100 중량부를 투입하고 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 올레인산을 대신하여 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈 분산제 5 % 수용액 0.03 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 3

40 L의 고압반응기에 탈이온수 180 중량부, 분말 상태의 이산화티탄 1 중량부, 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 0.25 중량부, 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.07 중량부, 및 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부를 일괄투입하였다. 그 다음 상기 반응기에 진공을 가하고 교반하면서 염화비닐 100 중량부를 투입하고 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 4

상기 실시예 1에서 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 1 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 5

40 L의 고압반응기에 탈이온수 180 중량부, 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈 분산제 5 % 수용액 0.03 중량부로 유기화 처리한 나노크기의 이산화티탄 4 중량부, 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 0.25 중량부, 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.07 중량부, 및 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부를 일괄투입하였다. 그 다음 상기 반응기에 진공을 가하고 교반하면서 염화비닐 100 중량부를 투입하고 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 6

40 L의 고압반응기에 탈이온수 100 중량부, 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈 분산제 5 % 수용액 0.03 중량부로 유기화 처리한 나노크기의 이산화티탄 1 중량부, 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 0.25 중량부, 및 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.07 중량부를 일괄투입하였다. 그 다음 상기 반응기에 진공을 가하고 교반하면서 염화비닐 100 중량부를 투입하고 1 시간 동안 상온 교반하다가, 여기에 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부를 투입하였다. 그 후, 30 분 동안 상온에서 교반하고, 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

실시예 7

40 L의 고압반응기에 탈이온수 100 중량부, 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈 분산제 5 % 수용액 0.03 중량부로 유기화 처리한 나노크기의 이산화티탄 1 중량부 및 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.07 중량부를 일괄투입한 후, 진공을 가하고 교반과 함께 염화비닐 100 중량부를 투입하고 1 시간 동안 상온 교반하였다. 여기에 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부와 메틸 메타 아크릴레이트 단량체 0.25 중량부를 함께 중도투입하였다. 그 후, 30 분 동안 상온에서 교반하고, 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

비교예 1

40 L의 고압반응기에 탈이온수 100 중량부, 반응개시제로 t-부틸퍼옥시-네오데카노에이트(t-butylperoxy-neodecanoate, BND) 0.0065 중량부, 및 검화도가 70~90 몰%인 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)계 분산제 0.3 중량부를 일괄투입하였다. 그 다음 상기 반응기에 진공을 가하고 교반하면서 염화비닐 100 중량부를 투입하고 58 °C의 온도로 승온하여 중합반응을 실시하다가 반응기 압력이 7 kg/cm²에 도달시 반응기를 냉각시키고 미반응 염화비닐 단량체를 회수, 제거한 후, 탈수 및 건조시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

비교예 2

상기 비교예 1에서 58 °C로 승온시키기 직전에 이산화티탄 1 중량부를 추가로 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하여 염화비닐 수지를 제조하였다.

비교예 3

상기 비교예 1로 얻어진 염화비닐 수지에 이산화티탄 1 중량부(part per hundred resin)를 가공 배합시 추가적으로 넣은 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하여 염화비닐 수지를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 각각의 염화비닐 수지가 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

ㄱ) 수지의 열안정성(수지 자체의 열분해 시간 측정) - 열분해분석기(TGA)의 보정작업을 실시하였으며, 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 또는 2에서 제조한 염화비닐 수지의 양을 각각 10.0 ± 0.5 mg의 무게로 하여 질소 기류하에서 하기 표 1과 같은 조건으로 열분해시간을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 1]

단계	Start (C)	Limit (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Gas1
1 단계	30	50	20	5	On
2 단계	150	500	10	0	On

[표 2]

구분		실시예							비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
무게분해온도 (℃)	5 % 시점	274	271	268	274	272	274	274	266	266
	30 % 시점	295	310	290	306	308	311	310	288	288

ㄴ) 가공시 열안정성(HAKKE 열분해시간 측정) - 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 염화비닐 수지 각각을 아래와 같은 배합조건을 가지고 배합기에 넣어 3 분간 혼련한 후, HAKKE 믹서에 넣고 열분해시간을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 이때, HAKKE의 측정조건은 190 ℃의 온도에서 스크류 로테이션 속도 40 rpm으로 하였다.

배합조건: 염화비닐 (공중합)수지 100 중량부, 복합안정제 5 중량부, 충격보강제 6 중량부, 탄산칼슘 5 중량부, 및 이산화티타늄 4 중량부

[표 3]

구분		실시예							비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
가공시 열안정성	토크 (Torque: Nm)	20	21	22	20	19	17	18	22	21	22
	열분해시간 (sec)	1780	1832	1606	1821	1846	1893	1914	1448	1644	1520

ㄷ) 백색도 및 내후성 - 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 염화비닐 수지 각각 100 중량부, 복합안정제 5 중량부, 충격보강제 6 중량부, 탄산칼슘 5 중량부, 및 이산화티타늄 4 중량부를 배합기에 넣어 3 분간 혼련한 후, HAKKE 압출기에 투입하여 160, 165, 170, 180, 190 ℃의 온도범위에서 압출하여 두께 3 mm의 판상 시편을 각각 2 개씩 제작하였다. 상기 시편 중 1 개를 사용하여 백색도 및 황색도를 측정하였으며, 다른 1 개를 사용하여 UV 램프에서 100 시간씩 노출시킨 후 내후성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

구분		실시예							비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
초기	백색도	72.6	74.7	68.7	74.8	74.4	74.8	75.2	65.2	70.3	68.1
	황색도	1.2	1.3	2.6	1	1.4	1.2	1.6	4.2	2.2	2.8
내후성 테스트 후	백색도	70.3	69.7	65.2	68.9	69.9	70	70.1	59.2	67.1	62.4
	황색도	3.0	3.3	5.6	3.6	3.1	3	2.9	10.4	3.2	9.2

상기 표 2 내지 4를 통하여, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1 내지 7의 염화비닐 수지가 비교예 1 내지 2와 비교하여 수지 자체의 열안정성 및 가공시 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 백색도 및 내후성 또한 우수함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면 금속산화물이 염화비닐 단량체와 복합되어 있고 염화비닐에 (메타)아크릴레이트 공중합체를 분산제로 균일 분산시켜 입자안정성을 유지하도록 중합함으로써 염화비닐계 수지의 취약점인 열안정성과 내후성을 현저히 향상시켜 사이딩재, 윈도우 프레임, 펜서 등의 건축 외장재류에 사용가능할 수 있는 효과가 있다.

이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

염화비닐 수지 조성물에 있어서,

- a) 염화비닐계 단량체 100 중량부;
- b) 아크릴계 단량체 0.1 내지 10 중량부; 및
- c) 나노크기의 금속산화물 0.1 내지 30 중량부

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

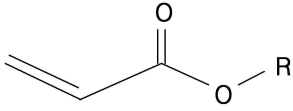
상기 b)의 아크릴계 단량체의 유리전이온도(Tg)가 100 내지 250 °C인 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 3.

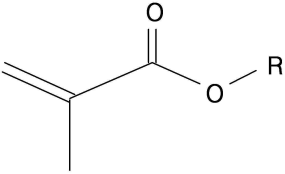
제1항에 있어서,

상기 b)의 아크릴계 단량체가 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

R은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 탄소수 3~16의 아릴, 또는 탄소수 5~8의 시클로 알킬이다.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 b)의 아크릴계 단량체가 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 메틸-2-시아노아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 알릴-2-시아노아크릴레이트, 및 1-에틸프로필-2-시아노아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 c)의 나노크기의 금속산화물이 이산화티탄, 산화아연, 황화카드뮴, 삼산화텅스텐, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 및 산화실리카로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 c)의 나노크기의 금속산화물이 금속산화물 상태로 그대로, 유기화 처리된 졸 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 금속산화물의 유기화 처리가 메틸 셀룰로오즈, 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오즈, 및 히드록시 에틸 메틸 셀룰로오즈의 셀룰로오즈계 분산제, 탄소수 6~18의 알킬 또는 아릴계 카르복실산기 화합물, 및 탄소수 6~18의 알킬 또는 아릴계 인산기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기물을 사용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 셀룰로오즈계 분산제가 0.5~15 중량%의 용액으로 사용되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서,

상기 금속산화물의 유기화 처리시 금속산화물과 유기물이 1 : 1 내지 1 : 4의 비율로 반응되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 c)의 나노크기의 금속산화물이 10 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 염화비닐 수지 조성물이 열안정제, 활제, 가공조제, 산화방지제, 및 광안정제로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

청구항 12.

제1항 기재의 구성성분들을 현탁중합에 의해 염화비닐 수지로 제조하는 방법에 있어서, 상기 나노크기의 금속산화물을 반응초기에 투입하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 제조방법.

도면

도면1

