



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

(11) 공개번호 10-2022-0128024  
(43) 공개일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 51/04 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)  
C08L 67/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 51/04 (2013.01)  
C08L 33/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0032556  
(22) 출원일자 2021년03월12일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김윤호  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
유기현  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **공중합체 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 공중합체 조성물에 관한 것으로, 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 포함하고, 상기 그래프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것인 공중합체 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류  
*C08L 67/04* (2013.01)

(72) 발명자

**이광진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**선경복**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그라프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 포함하고,

상기 그라프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하며,

상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공중합체 조성물은 분체상이고,

상기 분체상의 평균 입경은 100  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ 인 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그라프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 85 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 15 중량%를 포함하는 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고무질 중합체는 가교성 단량체 단위를 포함하고,

상기 그라프트 공중합체는 팽윤지수가 3 내지 10인 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그라프트 공중합체는 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 80 중량% 내지 90 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 10 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 것인 공중합체 조성물.

#### 청구항 7

탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 그라프트 공중합체를 제조하는 단계(S10);

메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol 아크릴계 공중합체를 제조하는 단계(S20); 및

상기 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 상기 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 혼합하는 단계(S30)를 포함하는 공중합체 조성물 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 (S10) 단계에서 제조되는 그래프트 공중합체는 그래프트 공중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스의 상태로 제조되고,

상기 (S20) 단계에서 제조되는 아크릴계 공중합체는 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴계 공중합체 라텍스의 상태로 제조되며,

상기 (S30) 단계의 혼합은 상기 그래프트 공중합체 라텍스 및 상기 아크릴계 공중합체 라텍스의 상태로 실시되는 것인 공중합체 조성물 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 공중합체 조성물 제조방법은,

상기 (S30) 단계에서 제조된 공중합체 라텍스 조성물을 응집 및 건조하는 단계(S40)를 포함하는 것인 공중합체 조성물 제조방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 조성물 및 폴리유산 수지를 포함하는 수지 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 수지 조성물은 상기 공중합체 조성물 0.5 중량% 내지 20.0 중량% 및 폴리유산 수지 80.0 중량% 내지 99.5 중량%를 포함하는 것인 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 공중합체 조성물에 관한 것으로, 구체적으로 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로서 가공성 및 충격강도가 우수한 공중합체 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 석유, 석탄 등의 화석 자원을 원료로 하는 플라스틱 소재(PP, ABS 등)는 우수한 물성을 가지고 있기는 하나, 폐기 시 이산화탄소를 배출하여 대기 중 이산화탄소의 증가로 인한 지구 온난화 현상을 유발하고 있다. 따라서, 지구 온난화 방지의 관점에서, 이러한 석유화학 소재의 사용량을 감소시키고, 이를 대체할 수 있는 친환경적인 소재 개발의 필요성이 대두되어 연구되고 있다.

[0003] 한편, 이산화탄소와 물을 원료로 하여 광합성 반응에 의하여 생성된 식물-유래 수지는 이를 소각하여 이산화탄소가 발생한다 해도 발생된 이산화탄소는 원래 대기 중에 존재했던 이산화탄소에 해당되므로, 결과적으로 대기 중의 이산화탄소 양을 증가시키지는 않는다. 이와 같이 카본 뉴트럴(carbon neutral)한 재료를 이용할 경우, 대기 중 이산화탄소의 총량을 증가시키지 않아 지구온난화를 방지한다는 관점에서 그 중요성이 부각되고 있다.

[0004] 이러한 식물-유래 수지의 대표적인 예로서 폴리유산 수지(Polylactic Acid, PLA)를 들 수 있는데, 상기 폴리유산 수지는 옥수수 또는 사탕수수 등으로부터 얻어지고 최종적으로 물과 이산화탄소로 생분해(카본 뉴트럴)된다는 장점뿐만 아니라, 우수한 기계적 물성 및 용융 성형이 가능하기 때문에 여러 분야에서 다양한 용도로 이용되고 있다.

[0005] 상기 폴리유산 수지는 최근 자동차 또는 전자제품의 부품 등에 사용할 수 있어 지속적으로 주목받고 있다.

또한, 매장량이 한정되어 고갈이 예상되는 석유 자원이 아닌, 영속적으로 재생 가능한 식물을 원료로 하고 있어 안정적인 공급이 가능하다는 관점에서 큰 이점이 있다. 이와 관련하여, "생분해 수지"는 박테리아 등과 같은 자연적으로 존재하는 미생물의 작용에 의하여 분해될 수 있는 수지로 알려져 있다.

[0006] 그러나, 폴리유산 수지 단독으로는 다른 범용 고분자 소재에 비하여 비교적 딱딱하고 부서지기 쉬운 성질을 나타내며, 내열성이 낮기 때문에 높은 내충격성 및 내열성이 요구되는 부재에 사용되기 곤란한 경우가 많고, 접착성(몰드 이형성)이 좋지 못하여 성형가공 시 생산성이 저하된다는 단점이 있다. 따라서, 폴리유산 수지를 용이하게 적용하기 위해서는 전술한 단점을 극복할 수 있는 방안이 필요하며, 이에 폴리유산 수지에 폴리카보네이트 수지 또는 다른 종류의 고분자를 블렌드하는 방안이 알려져 있다.

[0007] 예컨대, 일본특허공보 제3279768호는 방향족 폴리카보네이트/폴리락트산 알로이(alloy)로 이루어지고, 진주 광택을 가지며 내충격성 및 내열성이 우수한 수지 조성물을 개시하고 있으나, 폴리락트산계 수지 함량이 제한적으로 이산화탄소 저감 효과가 크지 않은 단점이 있다.

[0008] 이에, 폴리유산 수지의 내충격성을 향상시키기 위해 코어-셸 형태의 충격보강제를 적용하는 방안이 제안되고 있는데, 충격보강제에 의한 내충격성 향상을 위해서는 높은 함량의 고무를 사용할 필요가 있다. 그러나, 충격보강제 내 고무 함량이 증가할수록 셸(그래프트층)이 상대적으로 감소할 수 밖에 없고, 이에 따라 충격보강제의 분산성과 분체 특성이 저하되는 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) JP3279768B2

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 굴절률이 낮은 폴리유산 수지의 투명도 저하를 최소화하면서, 높은 고무 함량으로 수지 조성물의 내충격성을 향상시키고 동시에, 분산성 및 분체 특성이 동시에 향상된 아크릴계 충격보강제로서 공중합체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 공중합체 조성물을 충격보강제로 포함하여, 투명도의 저하 없이 내충격성이 우수하며, 인장강도 및 신율이 뛰어난 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 포함하고, 상기 그래프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것인 공중합체 조성물을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체를 제조하는 단계(S10); 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol 아크릴계 공중합체를 제조하는 단계(S20); 및 상기 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 상기 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 혼합하는 단계(S30)를 포함하는 공중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 공중합체 조성물 및 폴리유산 수지를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명의 공중합체 조성물을 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로 적용하는 경우, 굴절률이 낮은 폴리유산 수지의 투명도의 저하를 최소화하면서, 높은 고무 함량으로 수지 조성물의 내충격성을 향상시킴과 동시에, 분산성 및 분체 특성이 동시에 향상되는 효과가 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 상기 공중합체 조성물을 충격보강제로 포함함으로써, 투명도의 저하 없이 내충격성이 우수하며, 인장강도 및 신율이 뛰어난 효과가 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0018] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 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.

[0019] 본 발명에서 용어 '단량체 단위'는 단량체로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 중합체의 중합 시, 투입되는 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 이루는 반복단위를 의미하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명에서 사용하는 용어 '조성물'은 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[0022] 본 발명은 공중합체 조성물을 제공한다. 상기 공중합체 조성물은 폴리유산 수지에 대한 충격보강제일 수 있고, 구체적인 예로 아크릴계 충격보강제일 수 있으며, 이 경우 부타디엔계 충격보강제 대비 굴절률이 낮은 폴리유산 수지의 투명도 저하를 최소화할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물은 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 포함하고, 상기 그래프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물은 분체상일 수 있다. 즉, 상기 공중합체 조성물은 그래프트 공중합체 및 아크릴계 공중합체를 포함하는 분체상일 수 있고, 이를 앞서 기재한 바와 같이 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로 이용할 수 있다. 이 경우, 이어서 기재하는 바와 같이 그래프트 공중합체 내 코어에 해당하는 고무질 중합체의 함량을 증가시키면서도, 셀에 해당하는 그래프트층의 감소에 따른 분산성 및 분체특성의 저하를 방지하는 것이 가능하여, 높은 충격강도를 확보할 수 있게 된다. 반면, 본 발명과는 달리 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로 그래프트 공중합체만을 이용하는 경우에는, 충격강도를 향상시키기 위해 고무질 중합체의 함량을 증가시키면 감소된 셀(그래프트층)로 인해 분체상의 평균 입경이 증가되어 분산성 및 분체 특성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 아크릴계 공중합체와 같은 고분자량의 아크릴계 공중합체를 본 발명과 같이 공중합체 조성물이 아니라, 수지 조성물에 개별 성분으로 포함하는 경우에는, 수지 조성물로부터 성형품을 성형하기 위한 용융 혼련 시, 그래프트 공중합체와는 별개로 작용하여, 높은 고무질 중합체 함량을 갖는 그래프트 공중합체의 분산성 또는 분체 특성에는 영향을 미치지 못한다. 따라서, 높은 고무질 중합체 함량을 갖는 그래프트 공중합체의 분산성 및 분체 특성을 개선하기 위해서는, 본 발명과 같이 공중합체 조성물로서 아크릴계 공중합체를 포함하여야 한다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물의 분체상의 평균 입경은 100  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  내지 250  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$ , 또는 162  $\mu\text{m}$  내지 195  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 이 범위 내에서 적정 수준의 입자 크기를 나타내어, 입자 크기가 큰 입자에 의한 분산성의 저하를 방지하면서도, 입자 크기가 작은 입자끼리 서로 응집되는 것을 방지하여 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물은 상기와 같은 분산성 및 분체 특성을 확보하기 위해, 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량%, 93 중량% 내지 99 중량%, 95 중량% 내지 99 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 7 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 또는

2 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 공중합체 조성물 분체의 평균 입경을 적정 수준으로 유지하면서도, 수지 조성물의 충격강도는 물론, 인장강도 및 신율을 동시에 향상시키는 효과가 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량%, 85 중량% 내지 95 중량%, 또는 87 중량% 내지 93 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%, 5 중량% 내지 15 중량%, 또는 7 내지 13 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무질 중합체는 코어-셸 형태의 그래프트 공중합체에서 코어 부분으로서, 고무질 중합체의 의한 충격강도를 최대한으로 향상시킬 수 있다. 그래프트 공중합체 내의 고무질 중합체의 함량이 충분하지 못한 경우에는 충격강도의 향상이 미미할 수 있고, 고무질 중합체의 함량이 너무 높은 경우에는 분체상의 평균 입경이 급격하게 증대되어 분산성 저하를 유발할 수 있고, 이에 따라 충격강도가 오히려 저하될 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무질 중합체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 것일 수 있고, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소수 2 내지 12의 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 여기서 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미할 수 있다. 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트 또는 부틸 (메트)아크릴레이트일 수 있고, 구체적인 예로 부틸 아크릴레이트일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체의 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위는 코어-셸 형태의 그래프트 공중합체에서 셸 부분으로서, 폴리유산 수지와 상용성을 확보하면서도 분체 특성의 저하를 방지할 수 있다. 상기 그래프트 공중합체에 있어서, 셸 부분으로서 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위의 함량이 충분하지 못한 경우에는 분체상의 평균 입경이 급격하게 증대되어 분산성 저하를 유발할 수 있고, 이에 따라 고무질 중합체를 높은 함량으로 포함하더라도 충격강도가 오히려 저하될 수 있고, 셸 부분으로서 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위의 함량이 너무 높은 경우에는 충격강도의 향상이 미미할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체의 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위는 상기 고무질 중합체에 그래프트 중합되어 형성된 것일 수 있고, 그 자체로서 셸을 형성할 수 있다. 상기 그래프트 공중합체의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 12의 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 여기서 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미할 수 있다. 상기 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 (메트)아크릴레이트일 수 있고, 구체적인 예로 메틸 메타크릴레이트일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무질 중합체는 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 이외에, 가교성 단량체 단위를 포함하는 것일 수 있고, 상기 가교성 단량체 단위로부터 결정되는 그래프트 공중합체의 팽윤 지수가 3 내지 10, 3 내지 8, 또는 4 내지 7인 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 공중합체 조성물을 충격보강제로 포함하는 수지 조성물의 충격강도가 우수하고, 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가교성 단량체 단위는 고무질 중합체를 가교화하여 충격강도를 더욱 향상시키기 위한 것으로, 상기 가교성 단량체 단위를 형성하는 가교성 단량체는 디비닐벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 네오헥틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아릴아민 및 디알릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알릴 메타크릴레이트일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무질 중합체가 가교성 단량체 단위를 포함하는 경우, 상기 가교성 단량체 단위의 함량은 그래프트 공중합체 내 전체 고무질 중합체의 함량 범위 내에서 포함될 수 있고, 구체적인 예로 그래프트 공중합체에 대하여 0.1 중량% 내지 10.0 중량%, 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 0.1 중량% 내지 1.0 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 0.8 중량%로 포함될 수 있다.

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체는 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 공중합체 조성물 분체의 평균 입경을 적정 수준으로 유지하면서도, 수지 조성물의 충격강도는 물론, 인장강도 및 신율을 동시에 향상시키는 효과가 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량%, 80 중량% 내지 90 중량%, 또는 83 중량% 내지 87 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%, 10 중량% 내지 20 중량%, 또는 13 중량% 내지 17 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 공중합체 조성물 분체의 평균 입경을 적정 수준으로 유지할 수 있다. 아크릴계 공중합체 내의 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위의 함량이 충분하지 못한 경우에는 공중합체 조성물 분체의 평균 입경이 증대되어 분산성 저하를 유발할 수 있고, 함량이 너무 높은 경우에는 오히려 공중합체 조성물 분체의 평균 입경이 감소되어 공중합체 조성물 분체 입자 사이의 응집이 발생하여 분산성 저하를 유발할 수 있는 문제가 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴계 공중합체의 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트 일 수 있고, 구체적인 예로 메틸 메타크릴레이트일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴계 공중합체의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소수 2 내지 12의 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬 (메트)아크릴레이트일 수 있다. 여기서 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미할 수 있다. 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트 또는 부틸 (메트)아크릴레이트일 수 있고, 구체적인 예로 부틸 아크릴레이트일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 매우 높은 분자량을 통해 기계적 물성을 향상시키는 것은 물론, 높은 유리전이온도를 가질 수 있어 그래프트 공중합체와 라텍스 상태로 혼합할 때 응집 특성이 향상되고, 이에 따라 분체상의 평균 입경을 적정 수준으로 유지할 수 있어 분산성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 상기 공중합체 조성물을 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로 적용할 때, 폴리유산 수지와 인탱글(entangle)을 유도하여 수지 조성물의 인장 강도를 증가시킬 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 8,500,000 g/mol 내지 11,500,000 g/mol, 9,000,000 g/mol 내지 11,000,000 g/mol, 또는 9,500,000 g/mol 내지 10,500,000 g/mol인 것일 수 있고, 상기 아크릴계 공중합체의 중량평균 분자량은 아크릴계 공중합체 제조 시 투입되는 개시제의 함량으로부터 조절될 수 있다.
- [0041] 본 발명은 상기 공중합체 조성물을 제조하기 위한 공중합체 조성물 제조방법을 제공한다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물 제조방법은 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체 80 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체를 제조하는 단계(S10); 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 75 중량% 내지 95 중량% 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 5 중량% 내지 25 중량%를 포함하고, 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol 아크릴계 공중합체를 제조하는 단계(S20); 및 상기 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량% 및 상기 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%를 혼합하는 단계(S30)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 그래프트 공중합체를 제조하기 위한 단계로서, 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 중합하여 고무질 중합체를 제조하는 단계(S11) 및 상기 고무질 중합체 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 중합하여 그래프트 공중합체를 제조하는 단계(S12)를 포함하여 실시될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S11) 단계는 고무질 중합체를 제조하기 위한 단계로서, 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 중합시키는 단계일 수 있다. 여기서 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 기재한 고무질 중합체의 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하기 위한 단량체와 동일한 것일 수 있다.

- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S11) 단계는 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 이외에, 가교성 단량체를 더 포함하여 실시될 수 있다. 여기서 상기 가교성 단량체는 앞서 기재한 고무질 중합체의 가교성 단량체 단위를 형성하기 위한 단량체와 동일한 것일 수 있다. 또한, 상기 (S11) 단계가 가교성 단량체를 포함하여 실시되는 경우, 상기 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체는 각각 앞서 기재한 고무질 중합체의 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 형성된 단위의 함량과 동일한 함량으로 투입된 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S11) 단계는 유화 중합에 의해 실시될 수 있고, 이에 따라 고무질 중합체는 고무질 중합체를 포함하는 고무질 중합체 라텍스의 형태로 수득될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S11) 단계는 퍼옥사이드계, 레독스(redox), 또는 아조계 개시제를 이용하여 라디칼 중합에 의해 실시될 수 있고, 상기 레독스 개시제는 일례로 t-부틸 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드 및 큐멘 히드로퍼옥시드로 이루어진 군으로 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 레독스 개시제의 이용 시, 레독스 촉매로 황산 제1철, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 더 포함하여 실시할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 (S11) 단계의 유화 중합 시 이용되는 유화제는 음이온성 유화제, 양이온성 유화제 및 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알킬아릴 설퍼네이트, 알칼리메틸 알킬설퍼이트, 알칼리 알킬설퍼이트, 지방산의 비누, 올레인산 알칼리염, 로진산 알칼리염, 라우릴산 알칼리염, 소듐 디에틸헥실 포스페이트, 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 알코올 및 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 페놀 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다. 상기 유화제는 일례로 (S11) 단계에서 투입되는 단량체 전체 함량 100 중량부를 기준으로, 5.0 중량부 이하, 3.0 중량부 이하, 또는 0.1 중량부 내지 2.5 중량부로 투입될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S11) 단계의 유화 중합은 수계 용매에서 실시될 수 있고, 상기 수계 용매는 이온 교환수일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S12) 단계는 그래프트 공중합체를 제조하기 위한 단계로서, 고무질 중합체에 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 그래프트 중합시키는 단계일 수 있다. 여기서 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 기재한 그래프트 공중합체의 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하기 위한 단량체와 동일한 것일 수 있다. 또한, 상기 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 기재한 그래프트 공중합체의 탄소수 1 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위의 함량과 동일한 함량으로 투입된 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S12) 단계의 그래프트 중합은 유화 중합에 의해 실시될 수 있고, 이에 따라 그래프트 공중합체는 그래프트 공중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스의 형태로 수득될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S12) 단계의 그래프트 중합은 퍼옥사이드계, 레독스(redox), 또는 아조계 개시제를 이용하여 라디칼 중합에 의해 실시될 수 있고, 상기 레독스 개시제는 일례로 t-부틸 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드 및 큐멘 히드로퍼옥시드로 이루어진 군으로 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 레독스 개시제의 이용 시, 레독스 촉매로 황산 제1철, 소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 및/또는 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 더 포함하여 실시할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 (S12) 단계의 유화 중합 시 이용되는 유화제는 음이온성 유화제, 양이온성 유화제 및 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알킬아릴 설퍼네이트, 알칼리메틸 알킬설퍼이트, 알칼리 알킬설퍼이트, 지방산의 비누, 올레인산 알칼리염, 로진산 알칼리염, 라우릴산 알칼리염, 소듐 디에틸헥실 포스페이트, 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 알코올 및 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 페놀 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다. 상기 유화제는 일례로 (S12) 단계에서 투입되는 고무질 중합체 및 단량체 전체 함량 100 중량부를 기준으로, 5.0 중량부 이하, 3.0 중량부 이하, 또는 0.01 중량부 내지 2.5 중량부로 투입될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S12) 단계의 그래프트 중합은 수계 용매에서 실시될 수 있고, 상기 수계 용매는 이온 교환수일 수 있다.

- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 아크릴계 공중합체를 제조하기 위한 단계로서, 메틸 (메트) 아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 공중합시키는 단계일 수 있다. 여기서 상기 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 각각 앞서 기재한 아크릴계 공중합체의 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 형성하기 위한 단량체와 동일한 것일 수 있다. 또한, 상기 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 기재한 아크릴계 공중합체의 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 및 탄소수 2 내지 18의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위의 함량과 동일한 함량으로 투입된 것일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 상기 (S10) 단계와는 개별적으로 실시되는 단계로서, (S10) 단계와 동시에, (S10) 단계를 실시하기 전에, 또는 (S10) 단계를 실시한 후에 실시될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 유화 중합에 의해 실시될 수 있고, 이에 따라 아크릴계 공중합체는 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴계 공중합체 라텍스의 형태로 수득될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 퍼옥사이드계, 레독스(redox), 또는 아조계 개시제를 이용하여 라디칼 중합에 의해 실시될 수 있고, 상기 레독스 개시제는 일례로 t-부틸 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드 및 큐멘 히드로퍼옥시드로 이루어진 군으로 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 레독스 개시제의 이용 시, 레독스 촉매로 황산 제1철, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 더 포함하여 실시할 수 있다.
- [0062] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 (S20) 단계의 유화 중합 시 이용되는 유화제는 음이온성 유화제, 양이온성 유화제 및 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알킬아릴 설포네이트, 알칼리메틸 알킬설페이트, 알칼리 알킬설페이트, 지방산의 비누, 올레인산 알칼리염, 로진산 알칼리염, 라우릴산 알칼리염, 소듐 디에틸헥실 포스페이트, 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 알코올 및 포스포네이트화 폴리옥시에틸렌 페놀 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다. 상기 유화제는 일례로 (S20) 단계에서 투입되는 단량체 전체 함량 100 중량부를 기준으로, 5.0 중량부 이하, 3.0 중량부 이하, 또는 0.1 중량부 내지 2.5 중량부로 투입될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계의 유화 중합은 수계 용매에서 실시될 수 있고, 상기 수계 용매는 이온 교환수일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계에서 제조되는 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 8,000,000 g/mol 내지 12,000,000 g/mol인 것일 수 있고, 구체적인 예로, 8,500,000 g/mol 내지 11,500,000 g/mol, 9,000,000 g/mol 내지 11,000,000 g/mol, 또는 9,500,000 g/mol 내지 10,500,000 g/mol인 것일 수 있으며, 상기 아크릴계 공중합체의 중량평균 분자량은 상기 (S20) 단계에서 투입되는 개시제의 함량으로부터 조절될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S30) 단계는 상기 (S10) 단계에서 제조된 그래프트 공중합체와 상기 (S20) 단계에서 제조된 아크릴계 공중합체를 혼합하여, 공중합체 조성물을 제조하기 위한 단계일 수 있다. 이때, 상기 그래프트 공중합체와 아크릴계 공중합체는 앞서 기재한 바와 같이 분산성 및 분체 특성을 확보하기 위해, 그래프트 공중합체 90 중량% 내지 99 중량%, 93 중량% 내지 99 중량%, 95 중량% 내지 99 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량% 및 아크릴계 공중합체 1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 7 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 또는 2 중량% 내지 3 중량%로 혼합될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계에서 제조되는 그래프트 공중합체는 앞서 (S12) 단계에서 기재한 바와 같이 그래프트 공중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스의 상태로 제조될 수 있고, 상기 (S20) 단계에서 제조되는 아크릴계 공중합체는 앞서 (S20) 단계에서 기재한 바와 같이 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴계 공중합체 라텍스의 상태로 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 (S30) 단계의 혼합은 상기 그래프트 공중합체 라텍스 및 상기 아크릴계 공중합체 라텍스의 상태로 실시되는 것일 수 있고, 이 경우 상기 (S30) 단계 이후 실시될 수 있는 (S40) 단계에 따른 응집 및 건조에 의해 제조되는 분체상에 그래프트 공중합체 및 아크릴계 공중합체가 균일하게 혼합된 형태로 존재할 수 있고, 높은 유리전이온도를 아크릴계 공중합체에 의해 응집 특성이 향상되어, 분체상의 평균 입경을 적정 수준으로 유지할 수 있어 분산성을 향상시키는 효과가 있다.

- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 조성물 제조방법은 상기 (S30) 단계에서 제조된 공중합체 라텍스 조성물을 응집 및 건조하는 단계(S40)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 (S40) 단계를 실시함에 따라, 공중합체 조성물을 분체상으로 수득할 수 있고, 상기 응집 및 건조는 공중합체 조성물의 분체상의 평균 입경을 변화시키지 않는 범위 내에서 통상의 방법에 의해 실시될 수 있다.
- [0069] 본 발명은 상기 공중합체 조성물을 충격보강제로 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수지 조성물은 상기 공중합체 조성물 및 폴리유산 수지를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리유산 수지(polylactic acid resin)는 락트산을 단량체로 하여 제조된 고분자로, 폴리(L-락타이드), 폴리(D-락타이드) 및 폴리(L,D-락트산)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다. 상기 폴리(L-락타이드)는 L-락트산을 단량체로하여 중합된 것이고, 폴리(D-락타이드)는 D-락트산을 단량체로하여 중합된 것이며, 폴리(L,D-락타이드)는 L-락트산 및 D-락트산을 단량체로하여 공중합된 것이다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리유산 수지는 중량평균 분자량이 10,000 g/mol 이상, 30,000 g/mol 이상, 50,000 g/mol 이상, 또는 100,000 g/mol 이상이고, 500,000 g/mol 이하, 450,000 g/mol 이하, 400,000 g/mol, 또는 300,000 g/mol 이하인 것일 수 있고, 수지 조성물에 적용 시 탈수 상태로 적용될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리유산 수지는 PDI가 1.0 내지 3.0, 1.2 내지 2.5, 또는 1.5 내지 2.0인 것일 수 있다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 유리전이온도(Tg)가 45 °C 내지 65 °C, 50 °C 내지 60 °C, 또는 52 °C 내지 58 °C인 것일 수 있고, 용융온도(Tm)가 155 °C 내지 170 °C, 160 °C 내지 170 °C, 또는 162 °C 내지 168 °C인 것일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수지 조성물은 상기 공중합체 조성물 0.5 중량% 내지 20.0 중량%, 5 중량% 내지 20 중량%, 또는 5 중량% 내지 15 중량% 및 폴리유산 수지 80.0 중량% 내지 99.5 중량%, 80 중량% 내지 95 중량%, 또는 85 중량% 내지 95 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 수지 조성물의 충격강도, 인장강도 및 신율이 모두 우수한 효과가 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수지 조성물은 필요에 따라 활제, 열안정제, 난연제, 산화방지제, 광안정제, 반응촉매, 이형제, 안료, 대전방지제, 전도성 부여제, EMI 차폐제, 자성부여제, 가교제, 항균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 역연제, 불소계 적하방지제, 무기 충전제, 유리섬유, 내마찰 내마모제 및 커플링제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 첨가제는 상기 수지 조성물 내 폴리유산 수지 100 중량부, 또는 폴리유산 수지 및 공중합체 조성물의 총합 100 중량부에 대하여, 필요에 따른 함량으로 포함될 수 있다.
- [0077] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0079] **실시예**
- [0080] **실시예 1**
- [0081] <그라프트 공중합체 라텍스 제조>
- [0082] 교반기, 온도계, 질소 투입구 및 순환 콘텐서가 장착된 반응기에, 부틸 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트 총합 100 중량부를 기준으로, 이온 교환수 90 중량부, 첨가제로 탄산수소나트륨 0.02 중량부, 황산 제1철 0.001 중량부, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 0.02 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에 상기 반응기 내부 온도를 55 °C로 유지시켰다. 고무질 중합체를 제조하기 위한 단량체 프리에멀전으로서, 이온 교환수 40 중량부, 소듐 라우릴설페이트 0.8 중량부, 부틸 아크릴레이트 89.5 중량부 및 알릴 메타크릴레이트 0.5 중량부를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 내부 온도가 55 °C로 유지되는 상기 반응기에, 상기

단량체 프리에멀전, t-부틸 히드록시페옥시드 0.07 중량부 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.1 중량부를 3 시간 동안 연속 투입하여 중합 반응을 진행하였다. 이어서, 상기 단량체 프리에멀전의 투입이 완료되고 30 분 후에, t-부틸 히드록시페옥시드 0.01 중량부와 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.01 중량부를 추가 투입하고 1 시간 동안 숙성시켜, 고무질 중합체 라텍스를 제조하였다.

[0083] 상기 제조한 고무질 중합체 라텍스를 밀폐된 반응기에 전량 투입한 후, 반응기 내부 온도를 55 °C로 유지시켰다. 그래프트 공중합체를 제조하기 위한 단량체 프리에멀전으로서, 이온교환수 15 중량부, 소듐 라우릴 설페이트 0.2 중량부, 메틸 메타크릴레이트 10 중량부를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 내부 온도가 55 °C로 유지되는 상기 반응기에, 상기 단량체 프리에멀전, t-부틸 히드록시페옥시드 0.03 중량부 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.03 중량부를 1 시간 동안 연속 투입하여 중합 반응을 진행하였다. 이어서, 상기 단량체 프리에멀전의 투입이 완료되고 30 분 후에, t-부틸 히드록시페옥시드 0.01 중량부와 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.01 중량부를 추가 투입하고 1 시간 동안 숙성시켜, 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0085] <아크릴계 공중합체 라텍스 제조>

[0086] 교반기, 온도계, 질소 투입구 및 순환 콘덴서가 장착된 반응기에, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트 총합 100 중량부를 기준으로, 이온 교환수 100 중량부, 황산 제1철 0.002 중량부, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 0.04 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에 상기 반응기 내부 온도를 40 °C로 유지시켰다. 아크릴계 공중합체를 제조하기 위한 단량체 프리에멀전으로서, 이온 교환수 70 중량부, 소듐 라우릴설페이트 0.6 중량부, 메틸 메타크릴레이트 85 중량부 및 부틸 아크릴레이트 15 중량부를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 내부 온도가 40 °C로 유지되는 상기 반응기에, 상기 단량체 프리에멀전, t-부틸 히드록시페옥시드 0.001 중량부 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.05 중량부를 3 시간 동안 연속 투입하여 중합 반응을 진행하여, 아크릴계 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0088] <공중합체 조성물 제조>

[0089] 상기 제조된 그래프트 공중합체 라텍스 95 중량부(고형분 기준)와, 상기 제조된 아크릴계 공중합체 라텍스 5 중량부(고형분 기준)를 라텍스 상태로 혼합하여 공중합체 라텍스 조성물을 제조하였다. 상기 제조된 공중합체 라텍스 조성물의 온도를 40 °C로 유지하고, 염화칼슘을 상기 공중합체 라텍스 조성물 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 4 중량부를 투입하여 응집하여 슬러리를 얻은 후, 수득된 슬러리를 이온 교환수로 2차례 내지 3차례 세척한 뒤, 여과를 통해 세척수를 제거하고, 소형의 유동층 건조기를 이용하여 건조시켜 공중합체 조성물을 분체 상으로 수득하였다.

[0091] <수지 조성물 제조>

[0092] 폴리유산 수지 및 공중합체 조성물 총합 100 중량부를 기준으로, 폴리유산 수지(제품명: PLA 4032D, 제조사: NatureWorks) 90 중량부 및 상기 제조된 공중합체 조성물 분체 10 중량부와, 황제 0.5 중량부 및 열 안정제 0.2 중량부를 Haake社의 Rheomix 600 Batch mixer를 사용하여 190 °C, 30 rpm에서 10 분간 용융 혼련하여 수지 조성물을 제조하였다.

[0094] 실시예 2

[0095] 상기 실시예 1에서, 공중합체 조성물 제조 시, 그래프트 공중합체 라텍스를 95 중량부(고형분 기준) 대신 98 중량부(고형분 기준)로, 아크릴계 공중합체 라텍스를 5 중량부(고형분 기준) 대신 2 중량부(고형분 기준)로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0097] 실시예 3

[0098] 상기 실시예 1에서, 수지 조성물 제조 시, 폴리유산 수지를 90 중량부 대신 95 중량부로, 공중합체 조성물 분체를 10 중량부 대신 5 중량부로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0100] **비교예 1**

[0101] 폴리유산 수지(제품명: PLA 4032D, 제조사: NatureWorks) 100 중량부를 Haake社의 Rheomix 600 Batch mixer를 사용하여 190 ℃, 30 rpm에서 10 분간 용융하였다.

[0103] **비교예 2**

[0104] <그라프트 공중합체 라텍스 제조>

[0105] 교반기, 온도계, 질소 투입구 및 순환 콘덴서가 장착된 반응기에, 부틸 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트 총합 100 중량부를 기준으로, 이온 교환수 90 중량부, 첨가제로 탄산수소나트륨 0.02 중량부, 황산 제1철 0.001 중량부, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 0.02 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에 상기 반응기 내부 온도를 55 ℃로 유지시켰다. 고무질 중합체를 제조하기 위한 단량체 프리에멀전으로서, 이온 교환수 40 중량부, 소듐 라우릴설페이트 0.8 중량부, 부틸 아크릴레이트 89.5 중량부 및 알릴 메타크릴레이트 0.5 중량부를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 내부 온도가 55 ℃로 유지되는 상기 반응기에, 상기 단량체 프리에멀전, t-부틸 히드로퍼옥시드 0.07 중량부 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.1 중량부를 3 시간 동안 연속 투입하여 중합 반응을 진행하였다. 이어서, 상기 단량체 프리에멀전의 투입이 완료되고 30 분 후에, t-부틸 히드로퍼옥시드 0.01 중량부와 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.01 중량부를 추가 투입하고 1 시간 동안 숙성시켜, 고무질 중합체 라텍스를 제조하였다.

[0106] 상기 제조한 고무질 중합체 라텍스를 밀폐된 반응기에 전량 투입한 후, 반응기 내부 온도를 55 ℃로 유지시켰다. 그라프트 공중합체를 제조하기 위한 단량체 프리에멀전으로서, 이온교환수 15 중량부, 소듐 라우릴 설페이트 0.2 중량부, 메틸 메타크릴레이트 10 중량부를 투입하여 단량체 프리에멀전을 제조하였다. 내부 온도가 55 ℃로 유지되는 상기 반응기에, 상기 단량체 프리에멀전, t-부틸 히드로퍼옥시드 0.03 중량부 및 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.03 중량부를 1 시간 동안 연속 투입하여 중합 반응을 진행하였다. 이어서, 상기 단량체 프리에멀전의 투입이 완료되고 30 분 후에, t-부틸 히드로퍼옥시드 0.01 중량부와 소듐 포름알데히드 술폰실레이트 0.01 중량부를 추가 투입하고 1 시간 동안 숙성시켜, 그라프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0108] <그라프트 공중합체 분체 제조>

[0109] 상기 제조된 그라프트 공중합체 라텍스의 온도를 40 ℃로 유지하고, 염화칼슘을 상기 그라프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 4 중량부를 투입하여 응집하여 슬러리를 얻은 후, 수득된 슬러리를 이온 교환수로 2차례 내지 3차례 세척한 뒤, 여과를 통해 세척수를 제거하고, 소형의 유동층 건조기를 이용하여 건조시켜 그라프트 공중합체를 분체상으로 수득하였다.

[0111] <수지 조성물 제조>

[0112] 폴리유산 수지 및 그라프트 공중합체 총합 100 중량부를 기준으로, 폴리유산 수지(제품명: PLA 4032D, 제조사: NatureWorks) 90 중량부 및 상기 제조된 그라프트 공중합체 분체 10 중량부와, 황제 0.5 중량부 및 열 안정제 0.2 중량부를 Haake社의 Rheomix 600 Batch mixer를 사용하여 190 ℃, 30 rpm에서 10 분간 용융 혼련하여 수지 조성물을 제조하였다.

[0114] **비교예 3**

[0115] 상기 실시예 1에서, 공중합체 조성물 제조 시, 그라프트 공중합체 라텍스를 95 중량부(고형분 기준) 대신 85 중량부(고형분 기준)로, 아크릴계 공중합체 라텍스를 5 중량부(고형분 기준) 대신 15 중량부(고형분 기준)로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0117] **비교예 4**

- [0118] 상기 실시예 1에서, 그래프트 공중합체 라텍스 제조 시, 부틸 아크릴레이트를 89.5 중량부 대신 96.5 중량부로 투입하고, 메틸 메타크릴레이트를 10 중량부 대신 3 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0120] **비교예 5**
- [0121] 상기 실시예 1에서, 그래프트 공중합체 라텍스 제조 시, 부틸 아크릴레이트를 89.5 중량부 대신 74.5 중량부로 투입하고, 메틸 메타크릴레이트를 10 중량부 대신 25 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0123] **비교예 6**
- [0124] 상기 실시예 1에서, 아크릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 메틸 메타크릴레이트를 85 중량부 대신 70 중량부로, 부틸 아크릴레이트를 15 중량부 대신 30 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0126] **비교예 7**
- [0127] 상기 실시예 1에서, 아크릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 메틸 메타크릴레이트를 85 중량부 대신 97 중량부로, 부틸 아크릴레이트를 15 중량부 대신 3 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0129] **비교예 8**
- [0130] 상기 실시예 1에서, 아크릴계 공중합체 라텍스 제조 시, t-부틸 히드로퍼옥시드를 0.001 중량부 대신 0.002 중량부로, 소듐 포름알데히드 술폰살레이트를 0.05 중량부 대신 0.10 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0132] **실험예**
- [0133] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 그래프트 공중합체 입자의 평균 입경, 그래프트 공중합체의 팽윤 지수, 공중합체 조성물 분체 또는 그래프트 공중합체 분체의 평균 입경과, 아크릴계 공중합체의 중량평균 분자량을 아래와 같은 방법으로 측정하여, 각 조성과 함께 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [0134] 또한, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 수지 조성물에 대하여, 하기의 방법으로 충격강도, 인장강도 및 신율을 측정하여 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [0136] \* 그래프트 공중합체 입자의 평균 입경(nm): 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 내지 8에서 제조된 각 그래프트 공중합체 라텍스를 각각 200 ppm 이하의 농도로 증류수에 희석한 후, 상온(23 ℃)에서 NICOMP 380(PSS社)을 이용하여, 동적 레이저 광산란(Dynamic Laser Light Scattering) 방법을 이용하여 인텐시티 가우시안 분포(Intensity Gaussian Distribution)에 따라 그래프트 공중합체 라텍스 내에 분산된 그래프트 공중합체 입자의 평균 입경을 측정하였다.
- [0138] \* 그래프트 공중합체의 팽윤 지수: 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 내지 8에서 제조된 그래프트 공중합체 분체의 일부를 채취하여 무게를 측정하였다. 이 후, 그래프트 공중합체 분체를 톨루엔에 투입하고 24 시간 동안 보관한 후, 팽윤된 그래프트 공중합체의 무게를 측정하고, 하기 수학적 식 1에 따라 팽윤 지수를 계산하였다.
- [0139] [수학적 식 1]

- [0140] 그래프트 공중합체의 팽윤 지수 = 톨루엔에 팽윤된 그래프트 공중합체의 무게/그래프트 공중합체 분체의 무게
- [0142] \* 공중합체 조성물 분체(또는 그래프트 공중합체 분체)의 평균 입경( $\mu\text{m}$ ): 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 내지 8에서 제조된 공중합체 조성물 분체 또는 그래프트 공중합체 분체의 평균 입경을 Sympatec社의 Particle Size Analyzer를 이용하여 측정하였다.
- [0144] \* 아크릴계 공중합체의 중량평균 분자량( $M_w$ , g/mol): 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 내지 8에서 제조된 아크릴계 공중합체를 0.25 중량% 농도가 되도록 테트라히드로퓨란(THF)에 녹인 후, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel Permeation Chromatography)로 하기의 조건에서 중량평균 분자량을 측정하였다.
- [0145] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용
- [0146] - 용매: THF
- [0147] - 유량: 1.0 ml/min
- [0148] - 컬럼온도: 40 °C
- [0149] - 검출기: 시차굴절률검출기(RI)
- [0150] - 기준물질(Standard material): PS(polystyrene)
- [0152] \* 충격강도(Notched Izod Impact Streangth,  $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ ): 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 수지 조성물을 200 °C, 10 분 0.20 MPa에서 압축 성형하여 3.2 mm(1/8") 두께의 시편을 제조하였다. 상기 제조된 시편에 깊이 2.54 mm의 노치를 형성하고, ASTM D256, 방법 A에 의거하여 상온(23±3 °C)에서의 충격강도를 측정하였다.
- [0154] \* 인장강도(Tensile Strength, MPa) 및 신율(Elongation, %): 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 수지 조성물을 200 °C, 10 분 0.20 MPa에서 압축 성형하여 3.2 mm(1/8") 두께의 시편을 제조하였다. 상기 제조된 시편을 이용하여, ASTM D638 방법에 의거하여 인장강도 및 신율을 측정하기 위한 시편을 제조하고, 테스트 기기인 U.T.M (제조사: Instron社, 모델명: 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정하여, 두께 및 폭에 대한 로드(load)값으로부터 인장강도를 측정하였고, 초기 길이 대비 신장 후 길이로부터 신율을 측정하였다.

**표 1**

[0156]

구분			실시예		
			1	2	3
고무질 중합체	BA <sup>1)</sup>	(중량부)	89.5	89.5	89.5
	AMA <sup>2)</sup>	(중량부)	0.5	0.5	0.5
그래프트 공중합체	MMA <sup>3)</sup>	(중량부)	10.0	10.0	10.0
	평균입경	(nm)	250	250	250
	팽윤 지수		6.2	6.2	6.2
아크릴계 공중합체	MMA <sup>3)</sup>	(중량부)	85.0	85.0	85.0
	BA <sup>1)</sup>	(중량부)	15.0	15.0	15.0
	Mw	(g/mol)	10,000,000	10,000,000	10,000,000
공중합체 조성물	그래프트 공중합체	(중량부)	95.0	98.0	95.0

수지 조성물	아크릴계 공중합체	(중량부)	5.0	2.0	5.0
	분체 평균 입경	( $\mu\text{m}$ )	162	195	162
	PLA <sup>4)</sup>	(중량부)	90.0	90.0	95.0
	공중합체 조성물	(중량부)	10.0	10.0	5.0
충격강도	( $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ )	5.2	5.8	4.2	
인장강도	(MPa)	72	56	52	
신율	(%)	21	17	16	

1) BA: 부틸 아크릴레이트  
 2) AMA: 알릴 메타크릴레이트  
 3) MMA: 메틸 메타크릴레이트  
 4) PLA: 폴리유산 수지

표 2

[0158]

구분			비교예							
			1	2	3	4	5	6	7	8
고무질 중합체	BA <sup>1)</sup>	(중량부)	-	89.5	89.5	96.5	74.5	89.5	89.5	89.5
	AMA <sup>2)</sup>	(중량부)	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
그래프트 공중합체	MMA <sup>3)</sup>	(중량부)	-	10.0	10.0	3.0	25.0	10.0	10.0	10.0
	평균입경	(nm)	-	250	250	252	245	250	250	250
	팽윤 지수		-	6.2	6.2	6.5	6.0	6.2	6.2	6.2
아크릴계 공중합체	MMA <sup>3)</sup>	(중량부)	-	-	85.0	85.0	85.0	70.0	97.0	85.0
	BA <sup>1)</sup>	(중량부)	-	-	15.0	15.0	15.0	30.0	3.0	15.0
	Mw	(g/mol)	-	-	10,000,000	10,000,000	10,000,000	9,500,000	10,200,000	5,000,000
공중합체 조성물	그래프트 공중합체	(중량부)	-	100.0	85.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
	아크릴계 공중합체	(중량부)	-	-	15.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	분체 평균 입경	( $\mu\text{m}$ )	-	315	122	684	127	326	84	165
수지 조성물	PLA <sup>4)</sup>	(중량부)	100.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	공중합체 조성물	(중량부)	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
충격강도	( $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ )		0.5	4.3	4.5	0.2	1.1	5.6	5.1	4.5
인장강도	(MPa)		51	35	122	55	56	65	75	38
신율	(%)		15	5	9	6	22	7	8	6

1) BA: 부틸 아크릴레이트  
 2) AMA: 알릴 메타크릴레이트  
 3) MMA: 메틸 메타크릴레이트  
 4) PLA: 폴리유산 수지

[0160] 상기 표 1 및 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 공중합체 조성물은 분체의 평균 입경을 적정 수준으로 유지하면서도, 폴리유산 수지만을 이용한 비교예 1 대비 인장강도 및 신율을 동등 수준 또는 그 이상 수준

으로 향상시킴과 동시에, 충격강도가 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

- [0161] 반면, 아크릴계 공중합체를 포함하지 않고, 그래프트 공중합체 자체만으로 분체를 제조한 비교예 2의 경우, 본 발명의 실시예에 따른 공중합체 조성물 분체 대비 분체의 평균 입경이 증가한 것을 확인할 수 있었고, 인장강도 및 신율은 오히려 저하된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 아크릴계 공중합체를 포함하더라도, 과량으로 포함한 비교예 3의 경우, 인장강도가 급격하게 증가하면서, 신율은 오히려 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [0162] 또한, 그래프트 공중합체 제조 시, 코어의 비율이 과도하게 증가한 비교예 4의 경우 분체의 평균 입경이 급격하게 증가함으로 인해, 분산성이 저하되어 오히려 충격강도가 열악하고, 신율도 저하된 것을 확인할 수 있었고, 셸의 비율이 과도하게 증가한 비교예 5의 경우, 그래프트 공중합체 내 고무질 중합체의 함량이 충분하지 못하여 충격강도의 개선이 극히 미미한 수준인 것을 확인할 수 있었다.
- [0163] 또한, 아크릴계 공중합체 제조 시, 각 단량체의 조성이 바람직한 범위를 벗어나는 비교예 6 및 7의 경우에서도, 분체의 평균 입경이 적정 수준을 벗어나 증가하거나 감소되는 것을 확인할 수 있었고, 이에 따라 신율이 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [0164] 또한, 아크릴계 공중합체의 중량평균 분자량이 충분히 높지 못한 비교예 8의 경우, 인장강도 및 신율이 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [0166] 이와 같은 결과로부터, 본 발명의 공중합체 조성물을 폴리유산 수지에 대한 충격보강제로 적용하는 경우, 굴절률이 낮은 폴리유산 수지의 투명도의 저하를 최소화하면서, 높은 고무 함량으로 수지 조성물의 내충격성을 향상 시킴과 동시에, 분산성 및 분체 특성이 동시에 향상되고, 인장강도 및 신율이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.