



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08F 265/06 (2006.01)  
C08L 25/04 (2006.01)  
C08L 13/00 (2006.01)  
C08L 27/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년04월18일  
(11) 등록번호 10-0708965  
(24) 등록일자 2007년04월11일

(21) 출원번호 10-2004-0069598  
(22) 출원일자 2004년09월01일  
심사청구일자 2005년08월09일

(65) 공개번호 10-2006-0020891  
(43) 공개일자 2006년03월07일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 서부호  
전남 여수시 안산동 29번지 엘지화학기숙사 신관 313호

이혜경  
전북 완주군 봉동읍 834-1 진성아파트 301호

안정현  
전남 순천시 석현동 향림현대아파트 103-1001

이광진  
부산 기장군 기장읍 대라리 178-3 부강빌라 101호

(74) 대리인 조인제

(56) 선행기술조사문헌

JP08176385 A  
KR1019940003956 B1  
05872155

JP57073036 A  
KR1020040057069 A

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박종일

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 우수한 내충격성과 내후성을 갖는 아크릴-공액디엔계 복합고무성 충격보강제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명은 아크릴-공액 디엔계 복합 충격보강제에 있어서, 충격보강제 100 중량부에 대하여, a) 시이드 0.01 내지 10 중량부; b) 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 100 중량부에 대하여, b-1) 상기 시이드를 둘러싸는 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 50 내지 98 중

량부; 및 b-2) 상기 제1 복합 고무성 코어를 둘러싸는 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 2 내지 50 중량부를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 60 내지 90 중량부; 및 c) 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 상기 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 둘러싸는 셀 10 내지 40 중량부;를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제를 제공한다. 본 발명에 따른 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제는 우수한 저온 충격강도 및 내후성과 분말 특성을 갖는 효과가 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

아크릴-공액디엔계 복합 충격보강제에 있어서,

충격보강제 100 중량부에 대하여,

a) 시이드 라텍스 0.01 내지 10 중량부;

b) 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 100 중량부에 대하여,

b-1) 상기 시이드를 둘러싸는 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 50 내지 98 중량부; 및 b-2) 상기 제1 복합 고무성 코어를 둘러싸는 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 2 내지 50 중량부를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 60 내지 90 중량부; 및

c) 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는, 상기 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 둘러싸는 셀 10 내지 40 중량부;를 포함하여 이루어지며,

여기서, 상기 시이드는 시이드 총 단량체 100 중량부에 대하여 i) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부; ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및 iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부를 포함하고,

상기 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어는 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 47.0 내지 99.8 중량부, 공액디엔계 단량체 0.1 내지 50.0 중량부, 및 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부를 포함하고,

상기 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어는 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 37.0 내지 99.89 중량부, 공액디엔계 단량체 0.1 내지 60.0 중량부, 및 가교제 단량체 0.01 내지 3.0 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 가교제 단량체는 디비닐 벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

### 청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

### 청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액 디엔계 복합 충격보강제.

### 청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 가교제 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액 디엔계 복합 충격보강제.

### 청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 셀은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 보조 단량체를 셀의 단량체 합 100 중량부 기준으로 0.1 내지 20 중량부를 추가로 포함하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제.

## 청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어의 유리전이온도가  $-40\sim 25^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 아크릴-공액 디엔계 복합 충격보강제.

## 청구항 13.

아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제의 제조방법에 있어서,

a) 시이드 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부;
- ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;

를 함유하는 유화액을 유화중합으로 가교반응시켜 시이드 라텍스를 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계에서 제조된 시이드 0.01 내지 10 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)를 포함하는 시이드 라텍스에

b-1) 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 47.0 내지 99.8 중량부;
- ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 50.0 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;

를 포함하는 유화액 47 내지 79.9 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 제1 아크릴-공액디엔계 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및

b-2) 상기 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 포함하는 라텍스에

제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 37.0 내지 99.89 중량부;
- ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 60 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.01 내지 3.0 중량부;

를 포함하는 유화액 0.1 내지 60 중량부(제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및

c) 상기 b)단계의 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 라텍스 60 내지 90 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 유화액 6 내지 40 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)를 가하고 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셸을 형성시켜 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 라텍스를 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 제조방법.

#### 청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상기 c)단계에서 얻은 충격보강제 라텍스를 0 내지 100℃의 온도에서 전해질, 유기산 또는 무기산으로 응집시킨 후, 여과 및 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 제조방법.

#### 청구항 15.

염화비닐계 수지 조성물 100 중량부에 대하여,

a) 염화비닐수지 80 내지 99 중량부; 및

b) 제 1 항 기재의 아크릴-공액디엔계 충격보강제 1 내지 20 중량부;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 조성물.

#### 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 저온 내충격성과 내후성 및 분말 흐름성을 갖는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 본 발명은 소량의 공액디엔계 고무를 알킬 아크릴레이트 고무와 공중합시켜 제조하며, 알킬 아크릴레이트-공액디엔계 복합고무를 외곽 고무층에 2중으로 적용하여 가교제나 그래프팅제를 적게 사용하는데 특징이 있는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

염화비닐수지는 우수하고 다양한 특성을 가지고 있어 잘 알려진 반면 충격강도는 취약한 단점이 있다. 소위 MBS로 불리는 수지는 부타디엔 고무위에 메틸 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌을 그래프팅시켜 제조되며 염화비닐수지의 충격보강제로 널리 사용되고 있다. 하지만, 부타디엔은 분자내에 이중결합이 남아있어 자외선에 쉽게 분해되며 염화비닐수지의 내후성을 악화시켜 옥외용으로 쓰기에는 적합하지 않다.

이러한 내후성의 취약점을 개선하고자 다양한 방법이 제안되었으며 그 중 아크릴계 고무 위에 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 등을 그래프팅 시키는 방법이 있다. 이런 방법으로 제조된 충격보강제의 사용으로 염화비닐 수지의 내

후성은 우수해지지만 염화비닐수지의 내충격성을 향상시키는 데는 한계가 있다. 또한 가교된 아크릴계 고무는 그래프팅 활성사이트가 MBS와 달리 없어 그래프팅 효율이 떨어지며 분말 흐름성이 떨어지게 되고 가공성 또한 떨어지게 된다. 이를 위한 개선책으로 다양한 반응성을 갖는 가교제의 도입이 제안되었다.

이 밖에 또다른 방법으로 가교된 알킬 아크릴레이트 고무 대신 알킬 아크릴레이트-공액 디엔계 공중합 고무위에 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로 니트릴등을 그래프팅 시키는 것이 제안되었다. 위 방법은 미국특허 제3,959,408호와 미국특허 제4,078,018호에 기재된 것으로 역시 내충격성 및 분말 흐름성등의 가공성은 향상되었으나 분자내의 이중결합의 존재로 내후성이 떨어지는 단점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 소량의 공액디엔계 고무를 알킬 아크릴레이트 고무와 공중합 시켜 내후성의 감소없이 내충격성을 향상시킬 수 있는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 아크릴-공액디엔계 복합 고무를 외곽 고무층에 사용하여 가교제나 그래프팅제를 적게 사용하여 그래프팅 효율을 높일 수 있는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

### 발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

아크릴-공액디엔계 복합 충격보강제에 있어서,

충격보강제 100 중량부에 대하여,

a) 시이드 라텍스 0.01 내지 10 중량부;

b) 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 100 중량부에 대하여,

b-1) 상기 시이드를 둘러싸는 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 50 내지 98 중량부; 및 b-2) 상기 제1 복합 고무성 코어를 둘러싸는 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 2 내지 50 중량부를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 60 내지 90 중량부; 및

c) 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 상기 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 둘러싸는 셀 10 내지 40 중량부;

를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제를 제공한다.

상기 시이드는 시이드 총 단량체 100 중량부에 대하여 i) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부; ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및 iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

상기 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어는 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 47.0 내지 99.8 중량부, 공액디엔계 단량체 0.1 내지 50.0 중량부, 및 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

상기 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어는 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 37.0 내지 99.89 중량부, 공액디엔계 단량체 0.1 내지 60.0 중량부, 및 가교제 단량체 0.01 내지 3.0 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.

상기 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 가교제 단량체는 디비닐 벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 가교제 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 셀은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 보조 단량체를 셀의 단량체 합 100 중량부 기준으로 0.1 내지 20 중량부를 더 포함할 수 있다.

상기 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어의 유리전이온도가  $-40\sim 25^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 아크릴-공액 디엔계 복합 충격보강제.

또한, 본 발명은 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제의 제조방법에 있어서,

a) 시이드 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부;
- ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;

를 함유하는 유화액을 유화중합으로 가교반응시켜 시이드 라텍스를 제조하는 단계;

b) 상기 a)단계에서 제조된 시이드 0.01 내지 10 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)를 포함하는 시이드 라텍스에

b-1) 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 47.0 내지 99.8 중량부;
- ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 50.0 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;

를 포함하는 유화액 47 내지 79.9 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 제1 아크릴-공액디엔계 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및

b-2) 상기 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 포함하는 라텍스에

제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부에 대하여,

- i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 37.0 내지 99.89 중량부;
- ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 60 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.01 내지 3.0 중량부;

를 포함하는 유화액 0.1 내지 60 중량부(제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및

c) 상기 b) 단계의 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 라텍스 60 내지 90 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 유화액 6 내지 40 중량부(충격보강제 100 중량부 기준)를 가하고 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셀을 형성시켜 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 라텍스를 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 제조방법을 제공한다.

상기 c) 단계에서 얻은 충격보강제 라텍스를 0 내지 100℃의 온도에서 전해질, 유기산 또는 무기산으로 응집시킨 후, 여과 및 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함하여 이루어진다.

또한, 본 발명은 염화비닐계 수지 조성물 100 중량부에 대하여,

- a) 염화비닐수지 80 내지 99 중량부; 및
- b) 제 1 항 기재의 아크릴-공액디엔계 충격보강제 1 내지 20 중량부;

를 포함하여 이루어지는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 시이드는 시이드 총 단량체 100 중량부를 기준으로

- i) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부;
- ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및
- iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;

를 함유하는 유화액을 유화중합으로 반응시켜 시이드 라텍스를 제조한다.

상기 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.

상기 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.

상기 가교제 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, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.

이하에서는 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어에 대하여 설명한다.

아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어는 코어 단량체 합 100 중량부를 기준으로

i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 47.0 내지 99.8 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준);

ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 50 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준); 및

iii) 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 포함하는 유화액 50 내지 98 중량부(제1 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 아크릴계 고무성 코어 라텍스를 제조하고,

상기 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 포함하는 라텍스에

i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 37.0 내지 99.89 중량부(제2 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준);

ii) 공액디엔계 단량체 0.1 내지 60 중량부(제2 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준); 및

iii) 가교제 단량체 0.01 내지 3.0 중량부(제2 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 포함하는 유화액 2 내지 50 중량부(제2 복합 고무성 코어 총 단량체 100 중량부 기준)를 가하고 유화중합하여 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 라텍스를 제조한다.

상기 유화중합은 통상의 유화제 또는 중합개시제가 사용될 수 있음은 물론이다.

이와 같이 제조되는 고무성 코어 라텍스의 유리전이온도(Tg)는 -40~25℃이다.

상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다. 특히 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌 중에서 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

상기 가교제 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다. 특히 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

상기 가교제는 본 발명의 제1 복합 고무성 코어 층에서 사용되는 단량체 중 0.1 내지 3.0 중량부를 사용하는 것이 좋다. 가교제의 함량이 0.1 중량부 미만인 경우 가공 중에 매트릭스와 구형의 입자가 변형되기 쉽고 분자내에 남아있는 이중결합으로 인해 내후성이 떨어지며, 3.0 중량부를 초과하여 사용하면 코어가 취성(Brittle)의 특성을 나타내어 충격보강 효과가 저하된다.

상기 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어에 소량의 공액디엔계 단량체를 사용함으로써 낮은 유리 전이온도를 갖는 부타디엔의 고무에 기인하여 충격보강제 전체의 유리전이 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 저온 내충격성을 향상시킬 수 있다. 부타디엔이 임계량 이상 사용되면 남아있는 이중결합으로 인해 충격보강제의 내후성을 악화시키기 때문에 적당량을 사용하여 내충격성과 내후성을 모두 만족시킬 수 있다.

또한 제2 복합 고무성 코어에 남아있는 부타디엔 이중결합은 그래프팅 효율을 높게 해주어 가교제나 그래프팅제를 적게 사용할 수 있게 해준다. 이러한 그래프팅 효율의 상승으로 최종 분말의 흐름성이 향상되고 이에 따라 가공성 등이 향상될 수 있다.

상기 제2 복합 고무성 코어의 가교제나 그래프팅 단량체로는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다. 이 중 작용기가 3개 이상인 단량체를 소량 혼합 사용함으로써 그래프팅 효율을 높일 수 있다.

상기 제2 복합 고무성 코어의 가교제나 그래프팅 단량체는 0.01 내지 3 중량부를 사용하는 것이 좋다. 가교제나 그래프팅제가 0.01 중량부 미만인 경우 경성 셀의 그래프팅 효율이 감소하여 매트릭스내의 분산이 저하하기 때문에 내 충격성이 감소하고, 3.0 중량부를 초과하여 사용하면 가격적 측면에서 불리하다.

이하에서는 셀의 형성에 대하여 설명한다.

본 발명의 셀은 실리콘 고무성 코어를 포함하는 아크릴-공액디엔계 고무성 코어 라텍스 60 내지 90 중량부(충격보강제 총 단량체 100 중량부 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 유화액 10 내지 40 중량부(충격보강제 총 단량체 100 중량부 기준)를 가하고 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셀을 형성시켜 아크릴-공액디엔계 복합충격보강제 라텍스를 제조한다.

상기 유화 그래프트 중합은 통상의 유화제 또는 중합개시제가 사용될 수 있음은 물론이다.

이러한 셀 그래프트 중합은 염화비닐수지와 상용성이 있는 메틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트 단량체를 고무성 코어의 표면에 그래프트 시켜서 고무성 코어를 감싸도록 하는 것으로, 특히 메틸 메타크릴레이트는 비교적 높은 유리전이온도를 가지고 있어서 최종 아크릴계 충격보강제의 응집 특성을 향상시키는 역할을 하고, 염화비닐수지의 매트릭스와 상용성이 우수하여 가공시 충격보강제 입자의 분산을 촉진시킨다.

이러한 셀은 셀 성분의 유리전이온도를 조절하기 위하여 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 또는 매트릭스(matrix)와의 상용성을 더욱 증가시키기 위하여 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴 성분의 보조 단량체를 추가적으로 사용할 수도 있다. 보조 단량체는 1 종 이상 선택하여 사용할 수도 있으며, 셀 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부 내에서 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제가 최종 분말로 제조되기 위하여, 제조된 충격보강제 라텍스를 상온 25℃에서 전해질, 유기산 또는 무기산으로 응집시킨 후, 여과 및 건조하여 충격보강제 분말로 분리 수득할 수 있다. 응집시 전해질은 염화칼슘과 황산 마그네슘 등의 무기물이 사용될 수 있는 것은 통상적인 아크릴계 충격보강제 라텍스의 응집 방법과 동일하다.

이와 같이 제조된 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제 분말은 염화비닐계 수지에 첨가되면, 매트릭스 수지인 염화비닐 수지에 잘 분산되어 내충격성의 중요한 인자인 고무함량과 유리전이온도, 입자크기 및 충격보강제 사이의 거리를 동시에 만족시키게 되어 우수한 저온 내충격성 및 내후성, 분말 흐름성을 발현하게 된다.

특히 PVC 사이딩(sidring), PVC 윈도우 프로파일(window profile) 등과 같이 효율적인 가공 및 내충격성, 내후성이 모두 필요한 염화비닐계 수지를 사용하는 제품의 제조에 매우 유용하다. 본 발명의 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제의 염화비닐계 수지에 대한 첨가량은 염화비닐수지 80 내지 99 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부가 가공작업성, 내충격성, 내후성, 분말흐름성 및 경제적인 면을 고려할 때 바람직하다.

이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

(사이드 라텍스 제조)

먼저 교반기와 온도계, 질소 투입구, 순환 콘텐서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고, 탈이온수(deionized water; DDI water) 48 중량부, 소듐라우릴설페이트(Sodium lauryl sulfate; SLS) 0.038 중량부, 및 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.025 중량부를 투입하였다. 질소 분위기 하에서 상기 반응기 내부온도를 70°C까지 상승시켰다. 반응기가 70°C가 되었을 때 스티렌(Styrene; ST) 2.23 중량부, 아크릴로니트릴(Acrylonitrile; AN) 0.25 중량부, 및 아릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate; AMA) 0.0175 중량부를 일시에 투입하여 시이드 라텍스를 제조하였다.

제조된 시이드 라텍스의 중합전환율은 99%, 입자직경이 평균 75nm, 총 고형분 함량(total solid content; TSC)이 약 5 중량% 이었다.

(제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 형성)

상기에서 제조한 시이드 라텍스에 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어를 형성시키기 위하여 미리 제조한 탈이온수(deionized water; DDI water) 20 중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 71.92 중량부, 부타디엔(Butadiene; BD) 5 중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.58 중량부, 소듐라우릴설페이트(Sodium lauryl sulfate; SLS) 0.05 중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.95 중량부를 온도 70°C에서 4시간 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다. 단량체 프리 에멀전과 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate)의 투입이 끝난 후 온도 55°C에서 1시간 숙성시키고 아크릴-공액디엔계 고무성 코어 부분을 완성한다.

(제2 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 형성)

상기에서 제조한 제1 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 코어 중합분에 미리 제조한 탈이온수(deionized water; DDI water) 10 중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 4.9 중량부, 부타디엔(Butadiene; BD) 0.075 중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.025 중량부, 소듐 라우릴 설페이트(Sodium lauryl sulfate; SLS) 0.02 중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.55 중량부를 온도 70°C에서 4시간 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다. 단량체 프리 에멀전과 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate)의 투입이 끝난 후 온도 55°C에서 1시간 숙성시키고 제2 아크릴-공액디엔계 고무성 코어 부분을 완성한다.

(경성 셀의 형성)

셀 중합을 위하여 탈이온수 10 중량부, 메틸 메타크릴레이트 15 중량부, 소듐 라우릴 설페이트(Sodium lauryl sulfate; SLS) 0.04 중량부, n-도데실멜캅탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.015 중량부, tert-부틸 하이드로 퍼옥시드(tert-butyl hydroperoxide; TBHP) 0.09 중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다.

반응기 온도를 55°C로 상승시키고 디소듐 에틸렌 디아민 테트라 아세테이트(Disodium ethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.1 중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.0079 중량부, 포름 알데히드 소듐 설풍시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.235 중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다. 최종 아크릴-공액디엔계 복합 라텍스 입자크기는 256nm이었으며 총 고형분 함량은 45중량%이었다.

[실시예 2]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 10 중량부, 부틸아크릴레이트 66.92 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 3]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 15 중량부, 부틸아크릴레이트 61.92 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 4]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 45 중량부, 부틸아크릴레이트 31.92 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 1]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 0 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 2]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 60 중량부, 부틸아크릴레이트 16.92 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 3]

제1 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 76.9 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 5]

(염화비닐계 수지의 제조)

폴리염화비닐 수지(PVC; LG화학 제조 LS-100, 중합도=1000) 100 중량부, 열 안정제(DLP) 4.0 중량부, 칼슘 스테아레이트(Ca-St) 0.9 중량부, 폴리에틸렌 왁스(PE Wax) 1.36 중량부, 가공조제(LG화학 제조 PA-821) 1.0 중량부, CaCO<sub>3</sub> 5.0중량부, TiO<sub>2</sub> 4.0 중량부를 상온에서 혼련기(Mixer)에 투입한 후, 1000 rpm으로 115℃까지 승온시키면서 혼련시켰다. 115℃에 도달하면 400 rpm으로 낮춘 후 40℃까지 냉각시켜 마스터 배치(master batch)를 제조하였다.

상기 마스터배치에 충격보강제를 6 중량부를 첨가한 후, 2 롤 밀을 사용하여 190℃에서 7 분간 가공(milling)하여 0.6 mm 두께의 시트(sheet)를 제조하였다.

이 시트를 140 X 140 mm 크기로 자른 다음 가공(milling) 방향을 일정하게 하여 150 X 150 mm두께의 몰드(mold)에 적층하고, 180℃ 가열 프레스를 사용하여 7분간 예열(압력 5bar), 1 분간 압축(압력 50bar), 2 분간 압축(압력 100bar), 3분간 압축(압력 200bar)한 후, 10분간 냉각(압력 200bar)하여 2 mm 두께의 염화비닐계 수지 시트를 제조하였다.

상기 시트를 잘라 QUV 촉진 내후성 분석 및 아이조드 충격강도(ASTM D256) 시험용 시편(6.5 X 1.0 X 1.8/인치)을 제조하였다. ASTM D4329 Cycle C(Q-UVA 340광원; 8시간 빛점, 50℃에서 촉합과 함께 4시간 빛제거)에 의해 QUV 촉진 기후 조건을 수행하였다. QUV 촉진 기후실험 결과로써 Hunter Lab 착색계(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia)를 사용하여 광 투과 및 색에 있어 변화를 측정하여 색 유지도를 측정함으로써 ΔYI를 측정하였다. 상기값 측정절차는 Instruction Manual: HUNTER LAB TRISTIMULUS COLORIMETER MODEL D25P-9(rev.A)에 기술되어있다. 측정은 노출시간 최소 0시간과 최대 300시간 후에 수행하였다. 분말 흐름성은 ASTM D-1895의 편넬 흐름 시험(funnel flow test)으로 측정하였다.

[표 1]

합량(중량부)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
사이드	St	2.23						
	AN	0.25						
	AMA	0.0175						
제1 복합 고무성 코어	BD	5	10	15	45	0	60	76.9
	BA	71.92	66.92	61.92	31.92	76.92	16.92	0
	AMA	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
제2 복합 고무성 코어	BD	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	BA	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	AMA	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
경성 셀	MMA	15	15	15		15	15	15
Izod(kg.cm/cm) 0시간 노출	23℃	145	153	157		148	163	165
	0℃	42	45	49		55	50	53
Izod(kg.cm/cm) 300시간 노출	23℃	138	147	148		134	150	155
	0℃	41	43	45		40	35	33
ΔYI 300시간 노출		15	18	20		6	55	70

[실시예 6]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 0.75 중량부, 부틸아크릴레이트 4.75 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 7]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔 0.15 중량부, 부틸아크릴레이트 4.825 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 4]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔을 적용하지 않고, 부틸아크릴레이트 4.875 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 5]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부틸 아크릴레이트를 적용하지 않고, 부타디엔 4.975 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(줄-겔 분리)

상기 실시예와 비교예에서 제조한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제를 입자로 분리 건조하여, 실온에서 톨루엔에 담가 24 시간 동안 팽윤시킨 후, 이를 0℃, 12000 rpm에서 120분간 원심분리시켜 톨루엔 불용분 겔과 톨루엔 용해분 줄을 취하여 열풍건조기에서 건조시켜서 다음 식으로부터 값을 구하였다.

$$\text{겔 함량 \%} = (\text{건조 겔의 중량} / \text{충격 보강제의 총 중량}) \times 100$$

$$\text{그래프트효율 \%} = (\text{그래프트된 모노머의 총 중량} / \text{셀 모노머의 총 중량}) \times 100$$

[표 2]

합량(중량부)		실시예 1	실시예 6	실시예 7	비교예 4	비교예 5
시이드	St	2.23				
	AN	0.25				
	AMA	0.0175				
제1 복합 고무성 코어	BD	5				
	BA	71.92				
	AMA	0.58				
제2 복합 고무성 코어	BD	0.075	0.1	0.15	0	4.975
	BA	4.9	4.88	4.83	4.98	0
	AMA	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
경성 셀	MMA	15	15	15	15	15
겔 함량 (%)		84.6	85.7	86.9	80.1	88.3
그래프트효율 (%)		37.6	43.5	49.8	23.5	48.8
분말 흐름성(sec)		15.3	14.5	12	25.6	30.4
Izod (kg.cm/cm)	23℃	150	155	160	119	125
	0시간 노출	54	56	61	27	30
ΔYI 300시간 노출		15	17	18	30	54

[실시예 8]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 함량을 0.013 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 9]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 함량을 2.5 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 10]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 대신 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 함량을 0.025 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 11]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 대신 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 함량을 0.025 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 12]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 대신 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 함량을 0.025 중량부로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[실시예 13]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 아릴 메타크릴레이트 0.013 중량부, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 함량을 0.013 중량부를 동시에 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 6]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 가교제나 그래프팅제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 7]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부틸 아크릴레이트와 가교제나 그래프팅제를 사용하지 않고 부타디엔함량을 5 중량부로 한것을 제외하고는 상기 실시예-1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 8]

제2 아크릴-공액 디엔계 복합 고무성 코어에서 부타디엔과 가교제나 그래프팅제를 사용하지 않고 부틸아크릴레이트 함량을 5 중량부로 한것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[표 3]

합량(중량부)		실시예							비교예		
		1	8	9	10	11	12	13	6	7	8
시이트	St	2.23									
	AN	0.25									
	AMA	0.0175									
제1 복합 고무성 코어	BD	5									
	BA	72.50									
	AMA	0.58									
제2 복합 고무성 코어	BD	0.075							0.075	5	0
	BA	4.9							4.9	0	5
	AMA	0.025	0.013	2.50				0.013			
	BDMA				0.025						
	EDMA					0.025					
	TMPTA						0.025	0.013			
경성 셀	MMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
겔 함량 (%)		84.6	85.3	82.6	87.7	87.6	89.2	86.6	77.6	80.7	75.9
그래프트효율 (%)		37.6	43.7	42.4	46.0	45.5	50.6	48.8	35.5	42.2	19.5
분말 흐름성(sec)		15.3	18.4	25.0	17.7	17.5	12.3	9	45	43	60
Izod (kg.cm/cm)	23℃	138	135	128	140	139	147	146	120	138	90
	0℃	41	32	30	35	33	43	40	28	33	16
ΔYI 300시간 노출		15	5	7	6	7	4	4	45	48	30

**발명의 효과**

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 아크릴-공액디엔계 복합 고무성 충격보강제는 우수한 저온 내충격성과 내후성 및 분말 흐름성을 갖는 효과가 있는 유용한 발명이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.