



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

(11) 공개번호 10-2019-0080263  
 (43) 공개일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 265/06* (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)  
*C08K 5/14* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C08F 265/06* (2013.01)  
*C08F 2/44* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0182624  
 (22) 출원일자 2017년12월28일  
 심사청구일자 2017년12월28일

(71) 출원인  
**금호석유화학 주식회사**  
 서울특별시 중구 청계천로 100 (수표동, 시그니처  
 타워스 서울)

(72) 발명자  
**이나래**  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 405동 1306호  
**김현도**  
 대전광역시 서구 청사로 281, 204동 1505호  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**특허법인 하나**

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **표면광택 및 체류광택이 우수한 아크릴계 그래프트 공중합체 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명의 일 측면은, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 퍼옥시카보네이트계 제1 개시제를 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체가 그래프트되어 생성된 셀;을 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체를 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08K 5/14* (2013.01)

*C08F 2500/24* (2013.01)

(72) 발명자

**한주현**

서울특별시 금천구 한대로 62, 8동 1305호

**류승환**

대전광역시 유성구 유성대로1665번길 8-2, 404호

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 피옥시카보네이트계 제1 개시제를 포함하는 코어; 및

상기 코어의 표면에 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체가 그래프트되어 생성된 셀;을 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제1 개시제의 함량이 0.005~5.0중량부인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 개시제가 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐피옥시)헥산, t-아밀피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노피옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일피옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-아밀피옥시벤조에이트, 터셔리부틸피옥시아세테이트, t-부틸피옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸피옥시벤조에이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향족 비닐 단량체가 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환 스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비닐 시안 단량체가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체가 탄소수 1~8의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 셀이 제2 개시제를 더 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 개시제가 피옥시카보네이트계, 피옥사이드계, 또는 이들의 혼합물인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제2 개시제의 함량이 0.05~5.0중량부인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 코어의 평균 입경이 2,000~4,000Å인, 아크릴계 그래프트 공중합체.

**청구항 11**

(a) 반응기에 물 및 활성화제를 일괄 투입하고, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 퍼옥시카보네이트계 제1 개시제를 연속 투입하여 코어를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 반응기에 활성화제를 일괄 투입하고, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체를 각각 65~80 : 20~35의 중량비로 포함하는 혼합물을 연속 투입하여 상기 코어의 표면에 그래프트된 셀을 제조하는 단계;를 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제1 개시제의 함량이 0.005~5.0중량부인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 제1 개시제가 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐퍼옥시)헥산, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트, 터셔리부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 방향족 비닐 단량체가 스티렌, α-메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환 스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서,

상기 비닐 시안 단량체가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 16**

제11항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체가 탄소수 1~8의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 17**

제11항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 제2 개시제를 연속 투입하는, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 제2 개시제가 피옥시카보네이트계, 피옥사이드계, 또는 이들의 혼합물인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제2 개시제의 함량이 0.05~5.0중량부인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**청구항 20**

제11항에 있어서,

상기 코어의 평균 입경이 2,000~4,000Å인, 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아크릴계 그래프트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 표면광택 및 체류광택이 우수한 아크릴계 그래프트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로, 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체를 그래프트 공중합시킨 ABS 수지는 내충격성과 가공성이 뛰어나고 기계적 강도나 열 변형 온도 등이 우수하며 착색성이 양호하여 전기·전자용품, 자동차부품, 사무용 기기 등에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 다만, ABS 수지는 사용되는 고무 성분에 화학적으로 불안정한 2중 결합을 함유하고 있어 자외선에 의해 고무 성분이 쉽게 노화되어 내후성에 매우 취약한 문제가 있다.

[0004] 이에 대해, 부타디엔 고무 대신에 화학적으로 안정한 아크릴계 고무를 사용하는 방법, 부타디엔과 아크릴계 중합성 단량체를 중합한 고무질 중합체를 이용하는 방법 등이 이용되고 있다.

[0005] 특히, 아크릴계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체를 그래프트 공중합시킨 ASA(Acrylate-Styrene-Acrylonitrile) 그래프트 공중합체 수지는 일광 노출이 많은 자동차나 농기구 등의 내·외장 부품이나 특별하게 내후성을 요구하는 전기·전자용품 등에 광범위하게 사용되고 있다.

[0006] ASA 수지는 화학적으로 불안정한 2중 결합을 갖지 않기 때문에 내후성에는 특별한 효과를 얻을 수 있으나, ABS 수지에 비해 내충격성, 착색성이 낮은 문제가 있다.

[0007] 이에 대해, 아크릴계 고무 입자 직경을 크게 하거나 고무질 중합체의 겔 함량을 낮게 하는 방법 등이 제안되었으나, 이러한 방법들은 그래프트 공중합체의 물성을 조절하기 어려울 뿐만 아니라 광택도와 같은 수지 외관 물성을 저하시키는 문제가 있다. 또한, 내충격성을 개선하기 위해 입자 직경이 상이한 아크릴계 고무를 각각 제조하여 혼합하는 방법으로 내충격성과 광택도 등의 물성을 개선하고자 하였으나 충분히 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있다.

[0008] 또한, 이들 ASA 수지를 포함한 열가소성 ASA 수지의 기계적 물성은 우수하나 표면광택 및 체류광택이 충분하지 않아 용도에 한계가 있을 수 있다. 그러므로, 내충격성 뿐 아니라 표면광택과 체류광택 또한 우수한 ASA계 그래프트 공중합체에 대한 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 기계적 물성을 유지하면서도 우수한 광택 및 채류광택을 구현할 수 있는 아크릴계 그래프트 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명의 일 측면은, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 피옥시카보네이트계 제1 개시제를 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체가 그래프트되어 생성된 셀;을 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제1 개시제의 함량이 0.005~5.0중량부일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 개시제가 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐피옥시)헥산, t-아밀피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노피옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일피옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-아밀피옥시벤조에이트, 터셔리부틸피옥시아세테이트, t-부틸피옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸피옥시벤조에이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 방향족 비닐 단량체가 스티렌, α-메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 비닐 시안 단량체가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체가 탄소수 1~8의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 셀이 제2 개시제를 더 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 개시제가 피옥시카보네이트계, 피옥사이드계, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제2 개시제의 함량이 0.05~5.0중량부일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 코어의 평균 입경이 2,000~4,000Å일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 반응기에 물 및 활성화제를 일괄 투입하고, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 피옥시카보네이트계 제1 개시제를 연속 투입하여 코어를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 반응기에 활성화제를 일괄 투입하고, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체를 각각 65~80 : 20~35의 중량비로 포함하는 혼합물을 연속 투입하여 상기 코어의 표면에 그래프트된 셀을 제조하는 단계;를 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제1 개시제의 함량이 0.005~5.0중량부일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 개시제가 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐피옥시)헥산, t-아밀피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노피옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일피옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-아밀피옥시벤조에이트, 터셔리부틸피옥시아세테이트, t-부틸피옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸피옥시벤조에이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 방향족 비닐 단량체가 스티렌, α-메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 비닐 시안 단량체가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들

중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체가 탄소수 1~8의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 제2 개시제를 연속 투입할 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 개시제가 퍼옥시카보네이트계, 퍼옥사이드계, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제2 개시제의 함량이 0.05~5.0중량부일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 코어의 평균 입경이 2,000~4,000Å일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0030] 본 발명의 일 측면에 따른 아크릴계 그래프트 공중합체는, 코어-셸 구조를 가지고, 상기 코어 및/또는 셸에 일정 종류 및 일정 량의 개시제를 포함함으로써 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성을 유지하면서도 광택 및 체류광택을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하에서는 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다

**아크릴계 그래프트 공중합체**

- [0035] 본 발명의 일 측면은 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 퍼옥시카보네이트계 제1 개시제를 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체가 그래프트되어 생성된 셸;을 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체를 제공한다.
- [0036] 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제1 개시제의 함량이 0.005~5.0중량부, 바람직하게는, 0.01~2.0중량부일 수 있다. 상기 제1 개시제의 함량이 0.005중량부 미만이면 반응속도 및 아크릴계 단량체의 전환율이 저하될 수 있고, 5.0중량부 초과이면 상기 코어 및/또는 셸의 분자량 및 평균 입도가 작아져 최종 제품의 내충격성이 저하될 수 있다.
- [0037] 상기 제1 개시제는 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐퍼옥시)헥산, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트, 터셔리부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, t-부틸 이소프로필 모노퍼옥시카보네이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, t-부틸-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체에서, 상기 코어 및 셸은 가교제, 예를 들어, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체에 의해 결합될 수 있다. 상기 가교제는, 상기 제1 개시제에 의해 상기 코어의 표면 또는 외곽에 생성된 라디칼과 상기 아크릴계 단량체를 연결할 수 있고, 상기 아크릴계 단량체가 임의로 상호 중합하여 생성된 아크릴계 고무와 상기 라디칼을 연결할 수도 있다.
- [0039] 상기 가교제는 상기 코어 및 셸의 강력한 결합을 형성하여, 상기 아크릴계 그래프트 공중합체를 안정화시킬 수 있으나, 그 투입량이 과다하면 내충격성이 저하될 수 있고, 반대로, 투입량이 적으면 그래프트율이 저하될 수 있다. 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해 상기 가교제의 함량

은 0.1~5중량부, 바람직하게는, 0.1~1중량부일 수 있다.

- [0040] 상기 가교제는 이소시아누르산트리알릴, 시아누르산트리알릴, 트리메탄트리알릴 등일 수 있고, 바람직하게는, 트리아진 고리를 가지는 이소시아누르산트리알릴 또는 시아누르산트리알릴일 수 있으며, 더 바람직하게는, 중합 안정성을 고려하여 시아누르산트리알릴일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 피옥시카보네이트계 제1 개시제는, 가교제를 증량할 필요없이 아크릴계 그래프트 공중합체의 그래프트율을 개선할 수 있고, 최종 제품에서 아크릴계 그래프트 공중합체로부터 유래한 기계적 물성뿐만 아니라, 표면광택 및 채류광택을 모두 균형적으로 구현할 수 있다.
- [0042] 상기 방향족 비닐 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환 스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 스티렌일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 비닐 시안 단량체가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 아크릴로니트릴일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 아크릴계 단량체가 탄소수 1~8의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 부틸 아크릴레이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 셀은 제2 개시제를 더 포함할 수 있고, 상기 제2 개시제는, 예를 들어, 피옥시카보네이트계, 피옥사이드계, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0046] 상기 제2 개시제는 2,5-디메틸-2,5-디-(2-에틸헥사노닐피옥시)헥산, t-아밀피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-부틸이소프로필모노피옥시카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일피옥시)헥산, t-부틸-(2-에틸헥실)모노피옥시카보네이트, t-아밀피옥시벤조에이트, 터셔리부틸피옥시아세테이트, t-부틸피옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸피옥시벤조에이트, 디이소프로필벤젠 하이드로피옥사이드, 큐멘 하이드로피옥사이드, 부틸하이드로피옥사이드, 3급 부틸하이드로피옥사이드, 벤조일 피옥사이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 큐멘 하이드로피옥사이드, t-부틸이소프로필모노피옥시카보네이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체 100중량부에 대해, 상기 제2 개시제의 함량이 0.05~5.0중량부, 바람직하게는, 0.1~2.0중량부일 수 있다. 상기 제2 개시제의 함량이 0.05중량부 미만이면 그래프트율이 저하될 수 있고, 5.0중량부 초과이면 분자량이 작아져 기계적 물성이 저하될 뿐만 아니라 열안정성이 저하되어 임의로 변색되는 문제가 있다.
- [0048] 상기 코어의 평균 입경이 2,000~4,000Å일 수 있다. 상기 코어의 평균 입경이 2,000Å 미만이면 상기 아크릴계 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 수지 조성물로부터 제조된 제품의 표면광택 및 채류광택이 저하될 수 있고, 4,000Å 초과이면 충격강도가 저하될 수 있다.
- [0049] 상기 활성화제는 소듐포름알데하이드 술폭실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1 철, 락토오즈, 텍스트로오스, 리롤린산나트륨, 황산나트륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 소듐포름알데하이드 술폭실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트 및 황산 제1 철의 혼합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 아크릴계 그래프트 공중합체 제조방법

- [0052] 본 발명의 일 측면에 따른 아크릴계 그래프트 공중합체의 제조방법은, (a) 반응기에 물 및 활성화제를 일괄 투입하고, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 피옥시카보네이트계 제1 개시제를 연속 투입하여 코어를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 반응기에 활성화제를 일괄 투입하고, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체를 각각 65~80 : 20~35의 중량비로 포함하는 혼합물을 연속 투입하여 상기 코어의 표면에 그래프트된 셀을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 (a) 단계에서, 반응기에 물 및 활성화제를 일괄 투입하고, 아크릴계 단량체, 방향족 고리를 가지는 다관능 단량체, 및 피옥시카보네이트계 제1 개시제를 연속 투입하여 코어를 제조할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 사용

되는 단량체, 제1 개시제의 종류, 함량 또는 투입량, 및 작용효과에 대해서는 전술한 것과 같다.

- [0054] 상기 (b) 단계에서, 상기 반응기에 활성화제를 일괄 투입하고, 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체를 각각 65~80 : 20~35의 중량비로 포함하는 혼합물을 연속 투입하여 상기 코어의 표면에 그래프트된 셸을 제조함으로써 상기 아크릴계 그래프트 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0055] 상기 방향족 비닐 화합물 및 비닐 시안 화합물의 단량체는 65~80 : 20~35 중량비로 사용될 수 있다. 상기 방향족 비닐 화합물 65~80중량부에 대한 상기 비닐 시안 화합물의 투입량 또는 함량이 20중량부 미만이거나 35중량부 초과이면, SAN 수지와 상용성, 혼련성이 저하되어 상기 아크릴계 그래프트 공중합체 및 SAN 수지가 혼합된 조성물로부터 제조된 제품의 충격강도가 저하되거나, 불필요한 변색이 발생할 수 있다.
- [0056] 상기 방법에 의해 아크릴계 고무로 이루어진 코어에 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체가 그래프트된 셸을 포함하는, 아크릴계 그래프트 공중합체를 제조할 수 있고, 상기 코어 및 셸의 성분, 조성, 종류, 및 작용효과에 대해서는 전술한 것과 같다.
- [0057] 상기 (b) 단계에서 제2 개시제를 상기 방향족 비닐 단량체 및 비닐 시안 단량체와 함께 연속 투입할 수 있다. 상기 제2 개시제의 종류, 함량 또는 투입량, 및 작용효과에 대해서는 전술한 것과 같다.
- [0058] 한편, 상기 (a) 및/또는 (b) 단계에서는 통상의 유화중합 또는 용액중합에 사용되는 물질, 예를 들어, 유화제, 활성화제 등을 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 유화제는 지방산 비누, 로진산, 올레인산, 또는 숙신산의 알칼리염; 알킬 아릴 설포네이트; 알칼리메틸 알킬 설페이트; 알칼리 알킬 설포네이트; 설포네이트화된 알킬 에스테르; 알칼리 알킬 설포석시네이트; 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 알칼리 알킬 설포석시네이트일 수 있으며, 더 바람직하게는, 소듐 설포석시네이트, 소듐도데실벤젠 설포네이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 유화제의 투입량이 0.05중량부 미만이면 라텍스의 안정성이 저하되어 응고물이 증가할 수 있고, 5.0중량부 초과이면 코어-셸 구조의 평균 입도가 작아져 최종 제품의 물성이 저하될 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0063] 실시예 1

[0064] 질소로 치환된 반응기에 이온교환수 100중량부, 소듐포름알데히드 술포실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트 및 황산 제1 철을 포함하는 활성화제 0.25중량부를 일괄 투입하고, 부틸 아크릴레이트( $C_8H_{12}O_2$ ) 50중량부, 시아누르산트리알릴 0.3중량부, 및 t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트 0.02중량부를 4시간 동안 연속 투입하여 평균 입경이 3,150Å인 아크릴레이트 고무 중합체를 제조하였다.

[0065] 상기 아크릴레이트 고무 중합체에, 소듐포름알데히드 술포실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트 및 황산 제1 철을 포함하는 활성화제 0.25중량부를 일괄 투입하고 70°C까지 승온 시킨 후 30분 간 유지시키고, 스티렌( $C_8H_8$ ) 35중량부 및 아크릴로니트릴( $C_3H_3N$ ) 15중량부로 이루어진 단량체 혼합물과 큐멘하이드로퍼옥사이드( $C_9H_{12}O_2$ ) 0.2중량부 및 소듐도데실 벤젠설포네이트( $C_{18}H_{29}NaO_3S$ ) 1.0중량부를 4시간 동안 연속 투입하여 반응시켰고, 99% 이상의 단량체 전환율을 얻기 위해 60분 간 숙성시켜 평균 입경이 3,540Å인 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0066] 실시예 2

[0067] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 t-아밀(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0068] 실시예 3

[0069] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 t-부틸(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0070] 실시예 4

- [0071] 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.2중량부를 t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트 0.25중량부로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.
- [0072] 비교예 1
- [0073] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 큐멘하이드로퍼옥사이드로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.
- [0074] 비교예 2
- [0075] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 t-부틸하이드로퍼옥사이드로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.
- [0076] 비교예 3
- [0077] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 이소부틸퍼옥사이드로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.
- [0078] 비교예 4
- [0079] t-부틸이소프로필모노퍼옥시카보네이트를 과황산나트륨으로 대체한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.
- [0080] 제조예 및 비교제조예
- [0081] 실시예 및 비교예에서 제조된 라텍스를, 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>) 수용액을 사용하여 82℃에서 응집한 후 95℃에서 숙성하고, 건조하여 아크릴계 그래프트 공중합체 수지 분말을 얻었다.
- [0082] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체 수지 분말 34중량부를 SAN 공중합체 66중량부와 컴파운딩하여 압출하여 펠릿 형태의 열가소성 수지를 수득하였다. 상기 펠릿을 사출하여 시편을 제조하였다.
- [0083] 상기 시편에 대한 물성을 아래의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0085] -충격강도(kgf · cm/cm): 시편 두께는 1/8인치이며, ASTM D256 규정에 의거하여 측정하였다.
- [0086] -표면광택(Gloss): 60도 각도에서 Micro Haze Plus를 이용하여 측정하였다.
- [0087] -열안정성(Δgloss): 240℃로 설정된 사출기 스크류 내부에서 수지를 10분간 체류한 후, 성형한 시편에 대해 체류 전 후의 광택도 변화 (ΔGloss)를 나타내었으며 값이 0에 가까울수록 열 안정성이 우수함을 나타낸다.
- [0088] -그래프트율(%): 아크릴계 그래프트 공중합체 분말 1g에 아세톤을 가한 후 상온에서 24hr 동안 교반한 후에 원심분리하여 아세톤에 녹지 않는 부분만 채취 후에 건조 전/후의 무게를 측정하여 아래의 식으로 측정하였다.
- [0089] 그래프트율(%) = (그래프트된 단량체의 무게/코어 중합체의 무게)\*100

**표 1**

| 구분      | 충격강도 | 표면광택 | 열안정성 | 그래프트율 |
|---------|------|------|------|-------|
| 제조예 1   | 20   | 97   | 5    | 52    |
| 제조예 2   | 18   | 98   | 4    | 54    |
| 제조예 3   | 21   | 95   | 6    | 50    |
| 제조예 4   | 19   | 98   | 3    | 55    |
| 비교제조예 1 | 16   | 89   | 9    | 43    |
| 비교제조예 2 | 15   | 91   | 8    | 47    |
| 비교제조예 3 | 17   | 90   | 10   | 47    |
| 비교제조예 4 | 18   | 91   | 7    | 45    |

- [0093] 상기 표 1을 참고하면, 아크릴레이트 고무 중합체 제조 시 피옥시카보네이트계 개시제를 사용한 제조예 1~3은 피옥사이드계 및 과황산나트륨 개시제를 사용한 비교예 1~4에 비해 충격강도, 표면광택, 열안정성 및 그래프트율이 모두 향상되었다.
- [0094] 또한, 아크릴레이트 고무 중합체 제조 시 뿐만 아니라 스티렌 및 아크릴로니트릴의 그래프트 시 모두 피옥시카보네이트계 개시제를 사용한 제조예 4는 전반적인 물성이 가장 우수한 것으로 나타났다.
- [0096] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.