

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 22일 (22.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/204485 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 279/04 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08L 9/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006296
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 14일 (14.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0084390 2015년 6월 15일 (15.06.2015) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];
07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 안봉근 (AHN, Bong Keun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 심형섭 (SHIM, Hyung Seop); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유근훈 (YOO, Keun Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신판 5층 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 열가소성 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a thermoplastic resin, a preparation method therefor, and a thermoplastic resin composition containing the same and, more specifically, to: a thermoplastic resin obtained by polymerizing a C₅-C₂₀ conjugated unsaturated fatty acid salt and a monomer mixture, which comprises a rubbery polymer latex, an aromatic vinyl compound and a cyanovinyl compound; a preparation method therefor; and a thermoplastic resin composition containing the same. According to the present invention, there are effects of providing: a thermoplastic resin having excellent latex stability and thermal stability and a small gas generation amount during processing; a preparation method therefor; and a thermoplastic resin composition containing the same, thereby having excellent mechanical properties, surface gloss, whiteness, gloss retention and retention thermochromism and having a low content of remaining total volatile organic compounds (TVOC).

(57) 요약서: 본 발명은 열가소성 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화(conjugated)된 불포화 지방산염;을 포함하여 중합된 열가소성 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 라텍스 안정성 및 열 안정성이 우수하고, 가공 중 가스 발생량이 적은 열가소성 수지와 이의 제조방법을 제공하고, 이를 포함하여 기계적 물성, 표면광택, 백색도, 체류광택 및 체류열변색이 우수하고, 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이 낮은 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

WO 2016/204485 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2015년 06월 15일자 한국 특허 출원 제10-2015-0084390호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 열가소성 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 라텍스 안정성 및 열 안정성이 우수하고, 가공 중 가스 발생량이 적은 열가소성 수지와 이의 제조방법 및 이를 포함하여 기계적 물성, 표면광택, 백색도, 체류광택 및 체류열변색이 우수하고, 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이 낮은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, 이하 ABS) 수지는 아크릴로니트릴의 강성 및 내약품성, 부타디엔과 스티렌의 가공성, 기계적 강도 및 미려한 외관 특성으로 인하여 자동차 용품, 전기·전자 제품, 사무용 기기 등에 다양하게 사용되고 있다.
- [7] 상기 ABS 수지나 그와 유사한 수지는 일반적으로 열 안정성 및 표면 광택을 향상시키기 위해 열 안정제의 투입 양을 증가 시키는 방법, ABS 공중합체 라텍스에 스트리핑(stripping) 공정을 적용하여 잔류 모노머를 제거시키는 방법 및 잔류 유화제의 함량을 최소화하기 위해 응집 및 탈수 시 추가로 물을 투입하는 방법 등이 사용되고 있다.
- [8] 하지만, 열 안정제를 과하게 투입시키는 경우 수지의 기계적 물성이 저하되는 등의 문제가 있고, 스트리핑 공정을 적용하면 잔류 모노머 제거에는 유용하나 별도의 공정이 추가됨에 따라 비용 및 시간이 증가하여 생산성이 저하되며, 이를 이용하더라도 높은 휘발온도를 갖는 유기물의 제거에는 한계가 있는 문제가 있다. 또한, 응집 및 탈수 시 추가적으로 물을 투입하여 잔류 유화제를 제거하는 경우 폐수량이 증가하고, 제거 후에도 남아있는 잔류 유화제로부터 가공 시 가스가 다량 발생하여 표면 광택이 저하되는 문제가 있다.

[9] [특허문헌]

[10] (특허문헌 1) JP1996-143634 A

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 라텍스 안정성 및 열 안정성이 우수하고, 가공 중 가스 발생량이 적은 열가소성 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 또한 본 발명은 상기 열가소성 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 또한 본 발명은 상기 열가소성 수지를 포함하여 기계적 물성, 표면광택, 백색도, 체류광택 및 체류열변색이 우수하고, 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이 낮은 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.
- [16]

과제 해결 수단

- [17] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화(conjugated)된 불포화 지방산염;을 포함하여 중합된 열가소성 수지를 제공한다.
- [18] 또한 본 발명은 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화된 불포화 지방산염;을 포함하여 그래프트 중합시키는 단계를 포함하는 열가소성 수지 제조방법을 제공한다.
- [19] 또한 본 발명은 상기 열가소성 수지; 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체;를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [20]

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따르면 라텍스 안정성 및 열 안정성이 우수하고, 가공 중 가스 발생량이 적은 열가소성 수지를 제공하는 효과가 있다.
- [22] 또한 본 발명에 따르면 상기 열가소성 수지의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.
- [23] 또한 본 발명에 따르면 상기 열가소성 수지를 포함하여 기계적 물성, 표면광택, 백색도, 체류광택 및 체류열변색이 우수하고, 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이 낮은 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.
- [24]

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [26] 본 발명자들은 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안

화합물을 포함하여 중합된 열가소성 수지에 탄소수 5 내지 20의 공액화(conjugated)된 불포화 지방산염을 적용할 경우, 종래의 열가소성 수지에 비해 적은 양의 유화제를 사용하여도 동등 이상의 라텍스 안정성은 유지하면서 가공 중 가스 발생량이 적고, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물 내에 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량을 월등히 낮출 수 있음을 확인하여 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[27]

[28] 본 발명에 의한 열가소성 수지를 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[29] 상기 열가소성 수지는 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화(conjugated)된 불포화 지방산염;을 포함하여 중합된 것을 특징으로 한다.

[30]

[31] 상기 고무질 중합체 라텍스는 일례로 평균 입자경 2,500 내지 5,000 Å, 2,500 내지 4,500 Å, 혹은 2,500 내지 3,800 Å의 대구경 고무질 중합체 라텍스일 수 있고, 이 범위 내에서 중합 전환율이 높아 중합 생산성이 우수하고, 충격강도가 뛰어난 효과가 있다.

[32] 상기 고무질 중합체 라텍스는 일례로 겔 함량이 80 내지 99 중량%, 85 내지 99 중량%, 혹은 90 내지 99 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 고무 입자 외부에 그래프트 공중합이 효과적으로 형성되어 충격강도 및 열 안정성이 우수한 효과가 있다.

[33] 상기 대구경 고무질 중합체 라텍스는 일례로 소구경 고무질 라텍스를 비대화시킨 것일 수 있다. 상기 소구경 고무질 라텍스의 평균 입자경은 100 내지 2,000 Å, 혹은 600 내지 1,500 Å일 수 있으며, 겔 함량은 일례로 80 내지 99 중량%, 85 내지 99 중량%, 혹은 90 내지 99 중량%일 수 있다.

[34] 상기 고무질 중합체 라텍스는 일례로 상기 단량체 혼합물에 대하여 고형분 기준으로 50 내지 80 중량%, 55 내지 80 중량%, 혹은 55 내지 75 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성이 매우 우수한 효과가 있다.

[35]

[36] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, 클로로스티렌 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[37] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 상기 단량체 혼합물에 대하여 15 내지 30 중량%, 18 내지 30 중량%, 혹은 18 내지 28 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[38]

[39] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[40] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 상기 단량체 혼합물에 대하여 1 내지 20

중량%, 5 내지 20 중량%, 혹은 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 그래프트 중합 중에 응고물이 생성되지 않아 생산성이 우수한 효과가 있다.

[41]

[42] 상기 공액화된 불포화 지방산염은 일례로 탄소수가 5 내지 10, 혹은 5 내지 8일 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 안정성이 우수한 효과가 있다.

[43] 또 다른 예로 상기 공액화된 불포화 지방산염은 불포화도가 3 이상, 혹은 3 내지 10, 혹은 3 내지 5일 수 있고, 이 범위 내에서 잔류 유화제의 함량을 낮출 수 있는 효과가 있다.

[44] 상기 공액화된 불포화 지방산염은 일례로 소르빈산 알칼리 금속염 및 소르빈산 알칼리토 금속염로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 공액화된 불포화 지방산염은 50 중량% 수용액의 형태일 수 있다.

[45] 상기 공액화된 불포화 지방산염은 일례로 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 1.0 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 열 안정성이 우수한 효과가 있다.

[46]

[47] 상기 열가소성 수지는 일례로 중량평균 분자량이 30,000 내지 250,000 g/mol, 50,000 내지 200,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 150,000 g/mol일 수 있다.

[48] 상기 열가소성 수지는 일례로 응고물 함량이 0.12 % 미만, 0.01 내지 0.10 %, 혹은 0.01 내지 0.08 %일 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 안정성이 우수한 효과가 있다.

[49] 상기 열가소성 수지는 일례로 잔류 유화제 함량이 23,000 ppm 미만, 20,000 ppm 이하, 혹은 10,000 내지 20,000 ppm일 수 있고, 이 범위 내에서 가공 중 가스 발생을 줄여 표면 광택이 우수한 효과가 있다.

[50]

[51] 본 발명에 의한 열가소성 수지 제조방법은 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화된 불포화 지방산염;을 포함하여 그래프트 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[52] 상기 그래프트 중합은 일례로 유화제, 분자량 조절제 및 중합 개시제를 포함하여 실시될 수 있다.

[53] 상기 그래프트 중합은 일례로 4시간 이하, 혹은 1 내지 4시간 동안 실시될 수 있다.

[54]

[55] 상기 단량체 혼합물은 일례로 일괄 투입, 연속 투입, 또는 일괄 투입과 연속 투입을 선택적으로 혼용하여 투입할 수 있고, 구체적인 예로 1 내지 50 중량%, 혹은 5 내지 40 중량%를 반응 개시 전에 일괄 투입하고, 나머지를 반응 개시 후 1 내지 4시간 동안 연속 투입할 수 있고, 이 경우 반응 시간을 단축시킬 수 있으며,

그래프트올을 조절할 수 있는 효과가 있다.

- [56] 상기 공액화된 불포화 지방산염은 일례로 반응 개시 전에 일괄투입 또는 반응 개시 후 1 내지 4시간 동안 연속 투입할 수 있다.
- [57] 상기 연속 투입은 일례로 투입되는 양에 따라 연속적으로 적하(drop by drop)하거나 스트림(stream)으로 이어서 투입할 수 있다.
- [58] 상기 공액화된 불포화 지방산염이 유화제와 함께 투입될 경우 유화제(50 중량% 수용액)의 pH는 일례로 6.0 내지 12.0일 수 있고, 이 범위 내에서 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다.
- [59]
- [60] 상기 유화제는 일례로 알킬아릴 설포네이트, 알칼리메틸 알킬설페이트, 지방산의 비누, 올레인산 알칼리염, 로진산 알칼리염 및 라우릴산 알칼리염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 안정된 중합 환경을 제공하는 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 유화제는 50 중량% 수용액의 형태일 수 있다.
- [61] 상기 유화제는 일례로 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0 내지 1.0 중량부, 0.001 내지 0.8 중량부, 혹은 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량을 낮출 수 있는 효과가 있다.
- [62] 상기 분자량 조절제는 일례로 메르캅탄류일 수 있고, 구체적인 예로 에틸 2-메르캅토프로피오네이트, 2-메르캅토 에탄올, 메르캅토 아세트산, n-옥틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 및 t-도데실 메르캅탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [63] 상기 분자량 조절제는 일례로 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 1.0, 혹은 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 표면 광택이 우수한 효과가 있다.
- [64] 상기 중합 개시제는 일례로 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로 퍼옥사이드, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로 퍼옥사이드 및 벤조일 퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 지용성 퍼옥사이드계 중합개시제일 수 있다.
- [65] 상기 중합 개시제는 또 다른 예로 철(II), 철(III), 코발트(II) 및 세륨(VI)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 염류; 및 텍스트로스, 글루코스 및 플로토스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 다당류 디하이드록시 아세톤 또는 폴리 아민류의 환원제;로 이루어진 산화-환원계 중합개시제일 수 있다.
- [66] 상기 지용성 퍼옥사이드계 중합개시제 및 산화-환원계 중합개시제는 일례로 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있고, 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 1.0 중량부, 혹은 0.05 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [67]

- [68] 상기 그래프트 중합의 중합 전환율은 일례로 97.5 % 초과, 98.0 % 이상, 혹은 98.0 내지 99.9%일 수 있다.
- [69] 상기 그래프트 중합의 그래프트율은 일례로 30 내지 40 %, 혹은 31 내지 38 %, 혹은 31.5 내지 36 %일 수 있고, 이 범위 내에서 광택성이 우수한 효과가 있다.
- [70]
- [71] 상기 열가소성 수지 제조방법은 일례로 그래프트 중합으로 제조된 그래프트 공중합체 라텍스에 산화 방지제를 투입하여 교반시키는 단계를 포함할 수 있고, 상기 산화 방지제는 일례로 분말 형태의 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제 또는 황계 산화방지제일 수 있다.
- [72] 상기 산화 방지제를 투입하여 교반시키는 단계는 일례로 유화된 상태의 평균 입자경 0.5 내지 2 μm 의 산화 방지제를, 40 내지 80 °C의 그래프트 공중합체 라텍스에 서서히 투입하여 응집 공정 이전까지 연속적으로 교반시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 산화 방지제의 분산성이 우수하여 열안정성이 우수한 효과가 있다.
- [73] 상기 산화 방지제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 2 중량부, 혹은 0.1 내지 1.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 열안정성이 우수한 효과가 있다.
- [74]
- [75] 상기 열가소성 수지 제조방법은 일례로 그래프트 중합으로 제조된 그래프트 공중합체 라텍스를 응집하는 단계를 포함할 수 있다.
- [76] 상기 응집은 일례로 상기 그래프트 공중합체 라텍스에 황산 마그네슘, 염화칼슘, 황산 알루미늄, 황산, 인산 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 응집제를 투입하여 실시될 수 있다.
- [77] 상기 응집은 일례로 75 내지 95 °C, 혹은 80 내지 95 °C에서 실시될 수 있다.
- [78] 상기 열가소성 수지 제조방법은 일례로 상기 응집 단계 후 숙성시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 휘발에 의해 잔류 모노머를 제거할 수 있는 효과가 있다.
- [79] 상기 숙성은 일례로 90 내지 140 °C, 혹은 90 내지 120 °C에서 실시될 수 있다.
- [80]
- [81] 상기 열가소성 수지 제조방법은 일례로 상기 응집 및/또는 숙성된 그래프트 공중합체 라텍스를 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [82] 상기 건조 단계는 일례로 상기 응집 및/또는 숙성된 그래프트 공중합체 라텍스를 탈수기로 수분을 제거하여 20 내지 40 %의 함수율을 갖는 고형분으로 분리한 후, 열풍 건조 방식을 이용하여 건조시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 탈수를 통해 건조 시간을 단축시키며, 열풍 건조를 통해 잔류 모노머를 감소시키는 효과가 있다.
- [83]
- [84] 본 발명에 의한 열가소성 수지 조성물은 상기 열가소성 수지; 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [85] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 상기 열가소성 수지를 10 내지 90 중량%, 10 내지 70 중량%, 혹은 10 내지 50 중량%로 포함할 수 있고, 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체를 10 내지 90 중량%, 30 내지 90 중량%, 혹은 50 내지 90 중량%로 포함할 수 있으며, 이 범위 내에서 내충격성을 비롯한 기계적 물성이 우수하며 가공성이 뛰어난 효과가 있다.
- [86] 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 일례로 중량평균 분자량이 50,000 내지 300,000 g/mol, 80,000 내지 250,000 g/mol, 혹은 100,000 내지 200,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [87]
- [88] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, 클로로스티렌 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [89] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체에 대하여 10 내지 90 중량%, 혹은 30 내지 80 중량%, 혹은 50 내지 80 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [90] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [91] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체에 대하여 10 내지 90 중량%, 20 내지 70 중량%, 혹은 20 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 내화학성이 우수한 효과가 있다.
- [92]
- [93] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 최종 고무 함량이 5 내지 40 중량%, 혹은 10 내지 30 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도가 우수한 효과가 있다.
- [94] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이 1,150 ppm 이하, 900 ppm 이하, 혹은 100 내지 700 ppm일 수 있다.
- [95] 상기 열가소성 수지 조성물은 그 물성에 영향을 주지 않는 범위에서 일례로 열 안정제, 광 안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 항균제 또는 활제 등의 첨가제를 임의로 포함할 수 있다.
- [96]
- [97] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [98]
- [99] [실시예]

[100] 실시예 1

[101] 소구경 고무질 라텍스 제조

[102] 1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제로 지방산 비누 1 내지 4 중량부, 중합 개시제로 과황산 칼륨 0.1 내지 0.6 중량부, 전해질로 탄산칼륨 0.1 내지 1.0 중량부, 분자량 조절제로 3급 도데실메르캡탄 0.1 내지 0.5 중량부 및 이온 교환수 90 내지 130 중량부를 일괄 투입하고 7 내지 12시간 동안 50 내지 65 °C에서 반응시킨 다음 분자량 조절제로 3급 도데실메르캡탄 0.05 내지 1.2 중량부를 추가로 일괄 투입하고 5 내지 15시간 동안 55 내지 70 °C에서 반응시켜 평균 입자경이 600 내지 1,500 Å이고, 젤 함량이 85 내지 99 중량%인 소구경 고무질 라텍스를 제조하였다.

[103]

[104] 대구경 고무질 라텍스 제조

[105] 상기 수득된 소구경 고무질 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 아세트산 수용액 1 내지 4 중량부를 1시간 동안 서서히 투입하여 입자를 비대화 시켜 평균 입자경이 3,400 Å이고, 젤 함량이 97 중량%인 대구경 고무질 라텍스를 제조하였다.

[106]

[107] 열가소성 수지 제조

[108] 질소 치환된 중합 반응기에 상기 수득된 대구경 고무질 라텍스 65 중량부(고형분 기준), 이온 교환수 140 중량부, 스티렌 5 중량부 및 아크릴로니트릴 2 중량부를 일괄 투입한 후 반응기 온도를 50 °C로 유지하고, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.05 중량부, 피로인산 나트륨 0.09 중량부, 텍스트로즈 0.12 중량부 및 황화제1철 0.002 중량부를 일괄 투입하였다. 이후 반응기 온도를 75 °C로 승온하면서, 스티렌 20 중량부, 아크릴로니트릴 8 중량부, t-도데실메르캡탄 0.25 중량부 및 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.12 중량부의 혼합액을 2시간 동안 연속 투입하였다. 또한, 상기 혼합액의 투입과 병행하여 유화제로 로진산 칼륨염 0.4 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액) 및 공액화된 불포화 지방산염으로 포타슘 소르베이트 0.1 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 2시간 동안 연속 투입하였다.

[109] 상기 연속 투입이 끝난 후 큐멘하이드로 퍼옥사이드 0.06 중량부, 피로인산나트륨 0.04 중량부, 텍스트로즈 0.06 중량부 및 황화제1철 0.001 중량부를 일괄 투입하고, 반응기 온도를 80 °C로 20분간 승온한 후 40분간 유지하고 반응을 종료하여 그라프트 공중합체 라텍스를 수득하였다. 이 때, 중합 전환율, 응고물 함량, 그라프트율 및 라텍스 안정성은 하기의 표 1에 나타내었다.

[110] 상기 수득된 그라프트 공중합체 라텍스에 평균 입자경 0.9 μm인 산화방지제(winstay-L/IR1076=0.8/0.2) 유화액 0.5 중량부를 투입한 후, 88°C, 황산 마그네슘 2.3 중량부 존재 하에서 1차 응집시키고, 97 °C에서 2차 숙성한 후 수분 함량 30 % 수준의 분말상의 그라프트 공중합체를 수득하였다. 이 때, 잔류

유화제 함량은 하기의 표 1에 나타내었다.

[111]

[112] 열가소성 수지 조성물 제조

[113] 상기 수득된 분말상의 그래프트 공중합체를 건조하여 수분 함량 1 % 미만의 그래프트 공중합체 분말을 얻은 후, 상기 그래프트 공중합체 23 중량%; 및 중량평균 분자량 140,000 g/mol이고, 아크릴로니트릴 함량이 24 중량%인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 77 중량%;로 이루어진 수지 혼합물 100 중량부에 활제 1.5 중량부 및 산화 방지제 0.2 중량부를 투입하고 이축 압출기를 이용해 200 내지 300 °C에서 용융 및 혼련하여 펠렛 형태의 수지 조성물을 제조하였으며, 제조된 펠렛 형태의 수지 조성물을 사출하여 최종 고무 함량이 15 중량%인 시편을 제작한 후, 그 물성을 하기의 방법으로 측정하여 표 2에 나타내었다.

[114]

[115] 실시예 2

[116] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 유화제인 로진산 칼륨염과 공액화된 불포화 지방산염인 포타슘 소르베이트를 대구경 고무질 라텍스 투입 시 함께 일괄 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[117]

[118] 실시예 3

[119] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 유화제인 로진산 칼륨염을 투입하지 않고, 공액화된 불포화 지방산염인 포타슘 소르베이트를 0.4 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액) 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[120]

[121] 실시예 4

[122] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 유화제인 로진산 칼륨염을 투입하지 않고, 공액화된 불포화 지방산염인 포타슘 소르베이트 0.4 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 대구경 고무질 라텍스 투입 시 함께 일괄 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[123]

[124] 실시예 5

[125] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 질소 치환된 중합 반응기에 대구경 고무질 라텍스 70 중량부(고형분 기준), 이온 교환수 140 중량부, 스티렌 4.9 중량부 및 아크릴로니트릴 2.1 중량부를 일괄 투입한 후 반응기 온도를 50 °C로 유지하고, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.05 중량부, 피로인산 나트륨 0.09 중량부, 텍스트로즈 0.12 중량부 및 황화제1철 0.002 중량부를 일괄 투입하고, 이후 반응기 온도를 75 °C로 승온하면서, 스티렌 16.56 중량부, 아크릴로니트릴 6.44 중량부, t-도데실메르캅탄 0.2 중량부 및 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.12

중량부의 혼합액을 1시간 30분 동안 연속 투입하고, 상기 혼합액의 투입과 병행하여 유화제로 로진산 칼륨염 0.3 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액) 및 공액화된 불포화 지방산염으로 포타슘 소르베이트 0.1 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 1시간 30분 동안 연속 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 제작된 시편은 최종 고무 함량이 16 중량%이었다.

[126]

[127] 실시예 6

[128] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 질소 치환된 중합 반응기에 대구경 고무질 라텍스 60 중량부(고형분 기준) 및 이온 교환수 140 중량부를 일괄 투입한 후 반응기 온도를 50 °C로 유지하고, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.05 중량부, 피로인산 나트륨 0.09 중량부, 텍스트로즈 0.12 중량부 및 황화제1철 0.002 중량부를 일괄 투입하고, 이후 반응기 온도를 75 °C로 승온하면서, 스티렌 28.8 중량부, 아크릴로니트릴 11.2 중량부, t-도데실메르캅탄 0.35 중량부 및 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.12 중량부의 혼합액을 2시간 30분 동안 연속 투입하고, 상기 혼합액의 투입과 병행하여 유화제로 로진산 칼륨염 0.35 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액), 공액화된 불포화 지방산염으로 포타슘 소르베이트 0.1 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 2시간 30분 동안 연속 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 제작된 시편은 최종 고무 함량이 14 중량%이었다.

[129]

[130] 실시예 7

[131] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 공액화된 불포화 지방산염으로 포타슘 소르베이트 대신 소듐 소르베이트 0.1 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[132]

[133] 실시예 8

[134] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, 유화제인 로진산 칼륨염을 투입하지 않고, 공액화된 불포화 지방산염으로 포타슘 소르베이트 대신 소듐 소르베이트 0.4 중량부(고형분 기준, 50 중량% 수용액)를 대구경 고무질 라텍스 투입 시 함께 일괄 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[135]

[136] 비교예 1

[137] 상기 실시예 1의 열가소성 수지 제조 시, t-도데실메르캅탄 0.25 중량부 대신 3급 도데실메르캅탄 0.4 중량부를 투입하고, 로진산 칼륨염 0.4 중량부 대신 1.0 중량부 투입하고, 공액화된 불포화 지방산염인 포타슘 소르베이트를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[138]

[139] [시험예]

[140] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 열가소성 수지의 특성을 하기의 방법으로 측정하여 표 1에 나타내었고, 마찬가지로 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 상기 열가소성 수지 조성물의 특성을 하기의 방법으로 측정하여 표 2에 나타내었다.

[141]

[142] 측정 방법

[143] * 겔 함량(중량%): 고무질 라텍스를 묶은 산 또는 이의 금속 염을 사용하여 응고한 후 세척하여 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 다음 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자른 후 1 g의 고무 절편을 톨루엔 100 g에 넣고 48시간 동안 실온(16 내지 26°C)의 암실에서 보관 후 졸과 겔로 분리하고 하기의 수학적 1로 겔 함량을 계산하였다.

[144] [수식1]

$$\text{겔 함량(중량\%)} = \frac{\text{불용분(겔)의 무게(g)}}{\text{시료의 무게(g)}} \times 100$$

[145] * 평균 입자경 및 입자경 분포(Å): Nicomp 370HPL을 이용하여 다이내믹 레이저라이트 스퀀트링법으로 측정하였다.

[146] * 중합 전환율(%): 그래프트 공중합체 라텍스 1.5g을 150 °C 열풍 건조기 내에서 15분간 건조 후 무게를 측정하여 총 고형분 함량(TSC)을 구하고 하기 수학적 2로 중합 전환율을 계산하였다.

[147]

[148] [수식2]

$$\begin{aligned} \text{중합 전환율(\%)} = & \text{총 고형분 함량(TSC)} \times (\text{투입된 단량체 및 부원료 중량부}) / 100 \\ & - (\text{단량체 외 투입된 부원료 중량부}) \end{aligned}$$

[149] * 응고물 함량(%): 반응조 내에 생성된 응고물의 무게, 총 고무의 무게 및 단량체의 무게를 측정하고, 하기의 수학적 3으로 응고물 함량을 계산하였다.

[150]

[151] [수식3]

$$\text{고형 응고분(\%)} = \frac{\text{반응조 내의 생성 응고물 무게(g)}}{\text{총 고무 및 단량체의 무게(g)}} \times 100$$

[152] * 잔류 유화제 함량(ppm): 0.2 g의 그래프트 공중합체 분말을 50 ml의 vial에 취한 후, 아세톤 10 ml를 가하여 2 시간 동안 소니케이션하여 시료를 용해시켰다. 여기에 메탄올 30 ml를 천천히 가하여 공중합체를 침전시킨 후 1시간 동안 소니케이션하여 첨가제를 추출하였다. 이 후 상등액을 취하여 필터링한 후 Agilent 1100 system을 이용하여 HPLC/DAD(Diode Array Detector)/MSD(Mass Selective Detector)로 측정하였다.

- [153] * 그래프트율(%): 2 g의 그래프트 공중합체 분말을 아세톤 300 ml에 넣고 24시간 동안 교반하였다. 이 용액을 초원심 분리기를 이용하여 분리한 후, 분리된 아세톤 용액을 메탄올에 떨어뜨려 그래프트 되지 않은 부분을 얻고, 이를 건조시켜 무게를 측정하였다. 이 무게들로부터 하기의 수학적 식 4로 그래프트율을 계산하였다.
- [154]
- [155] [수식4]
- $$\text{그래프트율}(\%) = \frac{\text{그래프트된 단량체의 무게(g)}}{\text{고무질 무게(g)}} \times 100$$
- [156] * 라텍스 안정성 테스트(분, min): 100 g(고형분 기준)의 그래프트 공중합체 라텍스를 PRIMIX 사의 T.K ROBOMIX를 이용하여 Ultra high speed emulsifier/disperser로 12,000 rpm의 회전력을 그래프트 공중합체 라텍스에 가했을 때 안정성이 파괴되어 크리밍(creaming)될 때까지의 시간(min)을 측정하였다.
- [157]
- [158] * 충격강도(Notched Izod, kg-cm/cm): 1/4"의 시편을 이용하여 표준측정 ASTM D256에 의거하여 측정하였다.
- [159] * 용융지수(MI, g/10 min): 시편을 이용하여 표준측정 ASTM D1238에 의거하여 220 °C, 10 kg 하중에서 10분간 측정하였다.
- [160] * 인장강도(kg/cm²): 시편을 이용하여 표준측정 ASTM D638에 의거하여 측정하였다.
- [161] * 표면광택: 시편을 이용하여 표준측정 ASTM D528에 의거하여 45 °각도에서 측정하였다.
- [162] * 백색도(W.I): 디스크 시편(1.5 mm)을 사출하여 Suga color computer를 이용해 W.I 값을 측정하였다.
- [163] * 체류광택: 압출기에서 얻어진 펠렛을 사출기에 넣고 270 °C 조건 하에서 15분간 체류시킨 후 광택 측정을 위한 시편을 얻고, 이를 200 °C에서 체류 없이 사출한 시편과 같이 표준측정 ASTM D528에 의거하여 45 ° 각도에서 광택을 측정하고 이에 대한 편차 값(체류 전의 광택 - 체류 후의 광택)을 측정하였다. 측정 값이 작을수록 체류광택이 우수한 것을 나타낸다.
- [164] * 체류열변색(E): 압출기에서 얻어진 펠렛을 사출기에 넣고 270 °C 조건 하에서 15분간 체류시킨 후 열변색 측정을 위한 시편을 얻고, 이를 200 °C에서 체류 없이 사출한 시편과 같이 Suga color computer를 이용하여 체류 전, 후 시편에 대한 각각의 L, a, b 값 및 L', a', b' 값을 구하고 하기의 수학적 식 5로 체류 열변색 정도를 구하였다.
- [165]

[166] [수식5]

$$\Delta E = \sqrt{(L' - L)^2 + (a' - a)^2 + (b' - b)^2}$$

[167] * 총휘발성유기화합물(TVOC) 함량(ppm): 1 g의 시편을 Agilent 6890N GC-FID를 이용하여 Headspace-GC/MSD로 측정하였다. 이 때, 상기 시편은 톨루엔 50 ml에 용해시켰고, 상기 0.02 g/ml로 시편이 용해된 톨루엔을 5 μ l(표준시료)를 취해 분석 후 톨루엔 100 μ g/g에 대한 각 peak의 상대적인 적분 값으로 구하였다.

[168]

[169] [표1]

구분	실시예								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
중합 전환율(%)	99.0	99.2	98.9	98.9	98.9	98.5	98.8	98.6	97.5
응고물 함량(%)	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.12
잔류 유화제 함량(ppm)	16,000	15,500	13,500	13,500	15,000	15,000	15,000	13,000	23,000
그래프트율(%)	34	33.5	33.5	33.7	31.0	35.0	33.5	33.3	31.0
라텍스 안정성(min)	20	20	23	23	23	22	19	22	25

[170]

[171] 상기 [표 1]에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1, 2 및 5 내지 7의 그래프트 공중합체 라텍스는 적은 유화제 투입량으로도 동등 이상의 라텍스 안정성을 유지하면서도 중합 전환율, 응고물 함량, 그래프트율이 우수하며, 상기 그래프트 공중합체 라텍스로부터 수득한 그래프트 공중합체는 잔류 유화제의 함량이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 3, 4 및 8의 그래프트 공중합체 라텍스는 유화제로 유화보조제인 포타슘 소르베이트 또는 소듐 소르베이트만을 투입하여 동등 이상의 라텍스 안정성을 유지하면서도 중합 전환율, 응고물 함량, 그래프트율이 우수하며, 상기 그래프트 공중합체

라텍스로부터 수득한 그래프트 공중합체는 잔류 유화제의 함량이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있는 반면, 유화제를 통상적으로 사용되는 함량으로 투입한 비교예 1의 경우 잔류 유화제의 함량이 여전히 높은 것을 확인할 수 있었다.

[172]

[173] [표2]

구분	실시예								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
충격강도(kg·cm/cm)	24.0	23.5	23.4	23.8	24.0	23.0	23.8	23.3	21.0
용융지수(g/10 min)	21.0	21.5	21.0	21.3	21.0	21.5	20.8	20.8	21.0
인장강도(kg/cm ²)	510	512	513	511	509	509	509	510	515
표면 광택	109.5	109.5	109.0	109.3	109.4	108.4	109.2	109.1	106.5
백색도	58	58	59	59	60	58	58	59	55
체류 광택	2.5	2.6	2.6	2.8	2.1	2.6	2.4	2.5	4.5
체류 열변색	3.5	3.5	3.1	3.0	3.3	3.6	3.4	3.0	5.2
TVOC(ppm)	630.5	628.6	601.1	599.3	612.2	622.2	629.8	600.5	1,169.7

[174]

[175] 상기 [표 2]에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 8의 열가소성 수지 조성물은 유화제를 통상적으로 사용되는 함량으로 투입한 비교예 1에 비해 용융지수 및 인장강도는 동등 이상을 유지하면서도 충격강도는 개선되었고, 표면 광택, 백색도, 체류 광택 및 체류 열변색이 우수하며, 잔류 총휘발성유기화합물의 함량이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[176]

[177] 이로부터, 본 발명에 따른 유화보조제를 사용하는 경우 유화제의 투입량을 최소화할 수 있고, 상기 유화보조제는 응집 및 탈수 시 소량의 물에 의한 워싱(washing)으로 제거가 용이하여 소량의 잔류 유화제의 함량을 현저히 낮출 수 있어, 잔류 유화제로 인한 가공 중 가스 발생을 줄여 표면 광택이 향상되며, 잔류 총휘발성유기화합물의 함량을 감소시켜 열 안정성이 우수하여 가공 후에도 표면 광택이 뛰어난 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있음을 확인할 수

있었다.

청구범위

- [청구항 1] 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화(conjugated)된 불포화 지방산 염;을 포함하여 중합된 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고무질 중합체 라텍스는 입자경 2,500 내지 5,000 Å의 대구경 고무질 중합체 라텍스인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고무질 중합체 라텍스는 겔 함량이 80 내지 99 중량%인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고무질 중합체 라텍스는 고형분 기준으로 상기 단량체 혼합물에 대하여 50 내지 80 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, 클로로스티렌 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐 화합물은 상기 단량체 혼합물에 대하여 15 내지 30 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 비닐시안 화합물은 상기 단량체 혼합물에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 공액화된 불포화 지방산염은 탄소수가 5 내지 10인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 공액화된 불포화 지방산염은 불포화도가 3 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 공액화된 불포화 지방산염은 상기 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 1.0 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지.

- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 수지는 잔류 유화제 함량이 23,000 ppm 미만인 것을
특징으로 하는 열가소성 수지.
- [청구항 13] 고무질 중합체 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을
포함하는 단량체 혼합물; 및 탄소수 5 내지 20의 공액화된 불포화
지방산염;을 포함하여 그라프트 중합시키는 단계를 포함하는 것을
특징으로 하는 열가소성 수지 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 단량체 혼합물은 1 내지 50 중량%를 반응 개시 전에 일괄 투입하고,
나머지를 반응 개시 후 1 내지 4시간 동안 연속 투입하는 것을 특징으로
하는 열가소성 수지 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 공액화된 불포화 지방산염을 반응 개시 전에 일괄투입 또는 반응
개시 후 1 내지 4시간 동안 연속 투입하는 것을 특징으로 하는 열가소성
수지 제조방법.
- [청구항 16] 제13항에 있어서,
상기 그라프트 중합시키는 단계는 유화제를 더 포함하여 실시되는 것을
특징으로 하는 열가소성 수지 제조방법.
- [청구항 17] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지; 및 방향족 비닐
화합물-비닐시안 화합물 공중합체;를 포함하는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 열가소성 수지는 10 내지 50 중량%로 포함되고, 방향족 비닐
화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 50 내지 90 중량%로 포함되는 것을
특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 잔류 총휘발성유기화합물(TVOC)의 함량이
1,150 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006296**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 279/04(2006.01)i, C08L 9/08(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 279/04; C08K 5/09; C08L 55/02; C08L 35/06; C08F 2/22; C08L 9/08; C08L 25/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: latex, aromatic vinyl compound, vinyl cyan compound, styrene, acrylonitrile sorbate, thermal stability, conjugated unsaturated fatty acid salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0082429 A (LG CHEM. LTD.) 19 July 2013 See abstract; claims 1, 2, 4-6, 11; and paragraphs [0019], [0033], [0041].	1-19
A	US 4535117 A (MATHIS, R. D. et al.) 13 August 1985 See abstract; and claims 6, 7.	1-19
A	KR 10-2013-0090364 A (LG CHEM. LTD.) 13 August 2013 See abstract; and claims 1, 3, 6-8, 10.	1-19
A	KR 10-2012-0061173 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 13 June 2012 See abstract; and claims 1-19.	1-19
A	KR 10-2011-0037207 A (LG CHEM. LTD.) 13 April 2011 See abstract; and claims 1-13.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 SEPTEMBER 2016 (21.09.2016)

Date of mailing of the international search report

22 SEPTEMBER 2016 (22.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0082429 A	19/07/2013	CN 103582673 A US 2014-0094556 A1 US 9006330 B2 WO 2013-105737 A1	12/02/2014 03/04/2014 14/04/2015 18/07/2013
US 4535117 A	13/08/1985	CA 1244987 A EP 0140370 A1 EP 0140370 B1 JP 60-115659 A	15/11/1988 08/05/1985 04/03/1987 22/06/1985
KR 10-2013-0090364 A	13/08/2013	NONE	
KR 10-2012-0061173 A	13/06/2012	NONE	
KR 10-2011-0037207 A	13/04/2011	KR 10-1391016 B1	30/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 279/04(2006.01)I, C08L 9/08(2006.01)I, C08L 25/08(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 279/04; C08K 5/09; C08L 55/02; C08L 35/06; C08F 2/22; C08L 9/08; C08L 25/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 라텍스, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 스티렌, 아크릴로니트릴, 소르베이트, 열안정성, 공액화 불포화 지방산염

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0082429 A (주식회사 엘지화학) 2013.07.19 요약; 청구항 1, 2, 4-6, 11; 및 단락 [0019], [0033], [0041] 참조.	1-19
A	US 4535117 A (MATHIS, R. D. 등) 1985.08.13 요약; 및 청구항 6, 7 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0090364 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.13 요약; 및 청구항 1, 3, 6-8, 10 참조.	1-19
A	KR 10-2012-0061173 A (금호석유화학 주식회사) 2012.06.13 요약; 및 청구항 1-19 참조.	1-19
A	KR 10-2011-0037207 A (주식회사 엘지화학) 2011.04.13 요약; 및 청구항 1-13 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 09월 21일 (21.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 22일 (22.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0082429 A	2013/07/19	CN 103582673 A US 2014-0094556 A1 US 9006330 B2 WO 2013-105737 A1	2014/02/12 2014/04/03 2015/04/14 2013/07/18
US 4535117 A	1985/08/13	CA 1244987 A EP 0140370 A1 EP 0140370 B1 JP 60-115659 A	1988/11/15 1985/05/08 1987/03/04 1985/06/22
KR 10-2013-0090364 A	2013/08/13	없음	
KR 10-2012-0061173 A	2012/06/13	없음	
KR 10-2011-0037207 A	2011/04/13	KR 10-1391016 B1	2014/04/30