

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 31일 (31.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/208965 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 279/04 (2006.01) *C08L 25/12* (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *B29B 11/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005539
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 23일 (23.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0075323 2013년 6월 28일 (28.06.2013) KR
10-2014-0071139 2014년 6월 12일 (12.06.2014) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];
150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 유근훈 (YOO, Keun Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
안봉근 (AHN, Bong Keun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김대영 (KIM, Dae Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 135-919 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, LT, 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, 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: METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION WITH REMARKABLE SURFACE CLEARNESS AND GLOSS

(54) 발명의 명칭 : 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a thermoplastic resin composition having remarkable surface clearness and gloss and capable of preventing mold deposits during a high speed injection process, by: preparing a resin latex by using a reactive emulsifier during emulsification polymerization of a rubber latex comprising polybutadiene and using a hydrophobic initiator during graft copolymerization of the rubber latex, an aromatic vinyl monomer and a vinyl cyano monomer; aggregating the resin latex; compression hydrating the same to have a water content of less than 10% by using a compression dehydrator; and carrying out a wet powder extrusion process. The method comprises: (1) a rubber latex preparation step of preparing a rubber latex from a conjugated diene monomer by using a reactive emulsifier; (2) a resin latex preparation step of preparing a resin latex by graft copolymerizing an aromatic vinyl monomer and a vinyl cyano monomer to the rubber latex by using a reactive emulsifier and a hydrophobic initiator; (3) a dehydration step of aggregating the resin latex, and obtaining a wet powder by mechanically dehydrating the aggregated product to have a water content of 2-15%; and (4) a wet coextrusion step of preparing a pellet by wet coextruding the wet powder with an aromatic vinyl-vinyl cyano copolymer.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리부타디엔으로 이루어지는 고무 라텍스의 유화중합 시 반응형 유화제를 사용하고, 또한 고무 라텍스와 방향족비닐 단량체 및 비닐시안 단량체의 그래프트 공중합 시 소수성 개시제를 사용하여 수지 라텍스를 제조하고, 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 압착식 탈수기를 사용하여 10% 미만의 함수율을 갖도록 압착탈수시키고, 습식압출가공(wet powder extrusion process)을 통하여 표면선명성과 광택도가 우수하고, 고속 사출 가공 시, 금형 침전(mold deposit)을 방지할 수 있는 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것으로서, (1) 반응형 유화제를 사용하여 공액디엔 단량체로부터 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계; (2) 반응형 유화제 및 소수성 개시제를 사용하여 상기 고무 라텍스에 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계; (3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 함수율 2 내지 15%가 되도록 기계적으로 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하여 펠릿을 제조하는 습식공압출단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

WO 2014/208965 A1

명세서

발명의 명칭: 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리부타디엔으로 이루어지는 고무 라텍스의 유화중합 시 반응형 유화제를 사용하고, 또한 고무 라텍스와 방향족비닐 단량체 및 비닐시안 단량체의 그라프트 공중합 시 소수성 개시제를 사용하여 수지 라텍스를 제조하고, 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 압착식 탈수기를 사용하여 10% 미만의 함수율을 갖도록 압착탈수시키고, 습식압출가공(wet powder extrusion process)을 통하여 표면선명성과 광택도가 우수하고, 고속 사출 가공 시, 금형 침전(mold deposit)을 방지할 수 있는 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(이하 'ABS 수지'라 함)는 기계적 물성과 내화학성이 우수하고, 착색성 및 가공성 등의 품질이 뛰어나, 전기 전자 제품의 내외장 부품, 자동차 및 소형 완구, 가구, 건축 자재 등에 광범위하게 이용되고 있다. ABS 수지의 제조방법은 부타디엔 단량체를 유화중합법으로 중합시켜 폴리부타디엔 고무 라텍스를 만들고, 상기 폴리부타디엔 고무 라텍스를 방향족비닐 단량체 및 비닐시안 단량체와 그라프트 공중합시켜 수지 라텍스를 만들고, 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 탈수기로 탈수시키고, 건조기로 건조시키는 것으로 이루어지며, 그에 의하여 통상 펠릿의 형태의 ABS 수지를 수득하게 된다. 이렇게 수득되는 펠릿 형태의 ABS 수지는 통상적으로 용액중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(이하 'SAN 수지'라 함)와 함께 압출 가공 및/또는 사출 성형 과정을 거쳐 원하는 형태로 가공되어 사용된다.
- [3] 그러나 대부분의 ABS 수지의 제조방법은 로진(Rosin) 이나 지방(Fatty) 등의 일반 유화제를 사용하여 유화중합법으로 만들어지며, 그에 의하여 중합 후 잔류 유화제와 전해질 등의 불순물, 잔류 단량체 등이 잔존하여, 고속 사출 가공 시, 가스 발생으로 인한 표면선명성과 광택도에서 한계를 가지며, 금형 침전 등의 문제점이 있었다.
- [4] 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위하여, 괴상중합법으로 ABS 수지를 제조하는 방법도 일부 사용되어지나, 괴상중합법으로 제조되는 ABS 수지는 광택도가 떨어지고, 고충격성 열가소성수지를 얻는 데는 한계를 갖는다는 문제점이 있었다.
- [5] 최근 스마트 TV, 에어컨 등 가전제품의 고급화와 다양한 디자인 등을 구현하기

위한 노력이 치열하게 경주되고 있으며, 이러한 노력에 걸맞는 소재 개발이 많이 요구되고 있고, 사출 가공 시, 대량생산을 위해서는 고속 사출 가공 시, 열안정성이 우수하고 금형 침전이 생기지 않는 소재 개발이 요구되고 있으며, 또한 저공해(low emission)의 친환경 소재 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서, 본 발명의 하나의 목적은 표면선명성 저해와 금형 침전의 발생 원인이 주로 로진이나 지방 유화제의 사용에 기인하는 점에 착안하여, 고온에서, 특히 압출 및/또는 사출성형 시에 소량의 가스 발생과 금형 침전이 발생하는 요인을 제거하기 위해 유화중합법에 의한 폴리부타디엔 고무 라텍스의 제조 시 및 상기 폴리부타디엔 고무질 라텍스와 방향족비닐 단량체 및 비닐시안 단량체의 그라프트 공중합 시 상기한 로진이나 지방 유화제 대신 반응형 유화제를 사용하여 중합함으로써 표면선명성이 우수하고, 금형 침전이 없는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 하나의 목적은 상기 그라프트 공중합 반응 시 소수성 개시제를 사용하는 것에 의하여 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체의 폴리부타디엔 고무질 라텍스로의 인너 그라프팅(inner grafting; 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체가 상기 폴리부타디엔 고무 라텍스 내로 팽윤(swelling)되어 분지화(grafting) 되는 것)를 다량 유도하여 고속 사출 가공 시 고전단(high shear)에 의한 고무 왜곡(rubber distortion)을 방지하고 사출 체류 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은 수득되는 그라프트 공중합체 라텍스를 응집시킨 후, 탈수 시 압착식 탈수기를 이용하여 습윤 분말(wet powder)의 함수율을 10% 미만으로 낮추어 탈수율을 높임으로써 탈수 시 상기 수지 라텍스 중의 불순물이 물과 함께 최대한 배출되도록 하여 최종 수득되는 수지의 열안정성을 저하시키는 불순물 함량을 최소화할 수 있는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은 함수율 10% 미만의 수지 라텍스의 습윤 분말을 피상중합 또는 용액중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지와 함께 압출혼련하되, 압출가공 시 습식공압출법(wet powder extrusion process)을 적용하여 습식공압출 도중에 가해지는 진공에 의한 물의 휘발과 함께 미반응 단량체, 올리고머 등이 공비현상에 의해 함께 제거되도록 함으로써 표면선명성이나 열안정성, 금형 침전을 유발시킬 수 있는 불순물을 최소화할 수 있는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 반응형 유화제를 사용하여 공액디엔 단량체로부터 고무 라텍스를 제조하는 단계; (2) 소수성 개시제를

사용하여 상기 고무 라텍스에 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체를 그라프트 공중합시켜 그라프트 수지 라텍스를 제조하는 단계; (3) 상기 그라프트 수지 라텍스를 응집시킨 후 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하여 압출물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

- [11] 상기 (2) 단계는 일례로 그라프트 공중합 시 반응형 유화제가 사용될 수 있다.
- [12] 상기 (3) 단계의 탈수는 일례로 압착식탈수방법에 의해 실시될 수 있다.
- [13] 상기 (3) 단계의 습윤 분말은 일례로 함수율이 2 내지 15 중량%일 수 있다.
- [14] 상기 (4) 단계의 습식공압출은 일례로 진공감압 조건하에서 실시될 수 있다.
- [15] 상기 습식공압출은 일례로 1 내지 760 torr의 진공감압 조건 하에서 실시될 수 있다.
- [16] 상기 (4) 단계의 습식공압출은 일례로 수분증발과정을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 (4) 단계의 습식공압출은 일례로 상기 습윤 분말을 먼저 투입한 다음, 방향족-비닐시안 공중합체를 투입할 수 있다.
- [18] 상기 (4) 단계는 일례로 상기 (3) 단계의 탈수 후 건조공정 없이 연속적으로 (4) 단계의 습식공압출이 실시되는 것일 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 의하여 제조됨을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, (1) 반응형 유화제를 사용하여 공액디엔 단량체로부터 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계; (2) 반응형 유화제 및 소수성 개시제를 사용하여 상기 고무 라텍스에 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체를 그라프트 공중합시켜 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계; (3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 함수율 2 내지 15%가 되도록 기계적으로 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하여 펠릿을 제조하는 습식공압출단계;를 포함할 수 있다.
- [21] 또한, 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, (1) 공액디엔 단량체 100중량부를 기준으로 하여 반응형 유화제 1.0 내지 3.0중량부를 사용하여 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계; (2) 방향족비닐 단량체 18 내지 40중량%, 비닐시안 단량체 8 내지 18중량%, 반응형 유화제 0.1 내지 0.7중량%, 소수성 개시제 0.1 내지 0.4중량% 및 잔량으로서 상기 수득된 고무 라텍스를 혼합하여 수득되는 반응혼합물을 유화중합시켜 그라프트 공중합체의 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계; (3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 함수율 2 내지 15%가 되도록 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하되, 최종 수지의 고무함량이 10 내지 30중량%의 범위 이내가

- 되도록 습식공압출하는 습식공압출단계;를 포함할 수 있다.
- [22] 상기 반응형 유화제로는 알릴기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, (메타)아크릴로일기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, 프로페닐기를 갖는 음이온계 또는 중성계 고분자형 유화제 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반응형 유화제가 사용될 수 있다.
- [23] 상기 고무 라텍스 제조단계에는 젤함량조절제가 0.1 내지 1.0중량부의 범위 이내의 양으로 더 포함될 수 있다.
- [24] 상기 젤함량조절제는 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [25] 상기 공액디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 피레리렌 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [26] 상기 고무 라텍스는 5 내지 25 이하의 팽윤지수를 갖는 것일 수 있다.
- [27] 상기 고무 라텍스는 2500 내지 3800 Å의 범위 이내의 평균입경을 갖는 것일 수 있다.
- [28] 상기 고무 라텍스는 70 내지 95%의 범위 이내의 젤함량을 갖는 것일 수 있다.
- [29] 상기 수지 라텍스 제조단계에서는 분자량조절제 0.1 내지 0.4 중량%가 더 포함될 수 있다.
- [30] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 분자량조절제는 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [31] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 방향족비닐 단량체는 스티렌, 알파-메틸스티렌(α -methyl styrene), 파라-메틸스티렌(p- methyl styrene), 비닐톨루엔, 3차-부틸스티렌(t-butyl styrene), 클로로스티렌, 이들의 치환체 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [32] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 비닐시안 단량체는 아크로니트릴, 메타크릴로니트릴, 이들의 치환체 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [33] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 소수성 개시제는 지용성 과산화물 개시제로서 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드; 산화-환원계 중합개시제로서 금속 염류로서 철(II), 철(III), 코발트(II) 또는 세륨(IV) 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 염류와, 환원제로서 텍스트로스, 글루코스, 프록토스, 디하이드록시아세톤, 폴리아민 또는 이들 중

- 2이상의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 환원제;일 수 있다.
- [34] 상기 수지 라텍스의 분자량은 중량평균분자량으로서 50,000 내지 150,000의 범위 이내가 될 수 있다.
- [35] 상기한 바와 같이 응집된 상기 수지 라텍스는 기계적으로 탈수시켜 함수율 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 습윤 분말로 수득될 수 있고, 이 범위 내에서 물의 휘발과 함께 미반응 단량체, 올리고머 등이 공비현상에 의해 효과적으로 제거되는 효과가 있다.
- [36] 상기한 바의 탈수는 기계적으로 가압하는 것에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 원심탈수기로 탈수한 후, 다시 압착식 탈수기로 탈수시키는 것으로 수행될 수 있다.
- [37] 상기 습식공압출은 공압출기 내의 압력을 대기압 이하의 압력으로 진공감압시키면서 상기 수지 라텍스의 습윤 분말과 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 공압출시키는 것으로 이루어질 수 있다.
- [38] 상기 습식공압출은 상기 공압출기 내로 상기 수지 라텍스의 습윤 분말을 투입한 후 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 투입하는 방법으로 구분하여 투입하되, 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체의 투입 전후에서 상기 공압출기 내의 압력을 대기압 이하의 압력으로 진공감압시키면서 상기 수지 라텍스의 습윤 분말과 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 공압출시키는 것으로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 따라 제조되는 열가소성 수지 조성물은 폴리부타디엔으로 이루어지는 고무 라텍스의 유화중합 시 반응형 유화제를 사용하고, 또한 고무 라텍스와 방향족비닐 단량체 및 비닐시안 단량체의 그라프트 공중합 시 소수성 개시제를 사용하여 수지 라텍스를 제조하고, 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 압착식 탈수기를 사용하여 10% 미만의 함수율을 갖도록 압착탈수시키고, 습식압출가공(wet powder extrusion process)을 통하여 표면선명성과 광택도가 우수하고, 고속 사출 가공 시, 금형 침전(mold deposit)을 방지할 수 있는 장점을 갖는다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [41] 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, (1) 반응형 유화제를 사용하여 공액디엔 단량체로부터 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계; (2) 반응형 유화제 및 소수성 개시제를 사용하여 상기 고무 라텍스에 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체를 그라프트 공중합시켜 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계; (3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 함수율 2 내지 15%가 되도록 기계적으로 탈수시켜

습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하여 펠릿을 제조하는 습식공압출단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

- [42] 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, (1) 공액디엔 단량체 100중량부를 기준으로 하여 반응형 유화제 1.0 내지 3.0중량부를 사용하여 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계; (2) 방향족비닐 단량체 18 내지 40중량%, 비닐시안 단량체 8 내지 18중량%, 반응형 유화제 0.1 내지 0.7중량%, 소수성 개시제 0.1 내지 0.4중량% 및 잔량으로서 상기 수득된 고무 라텍스를 혼합하여 수득되는 반응혼합물을 유화중합시켜 그라프트 공중합체의 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계; (3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 함수율 2 내지 15%가 되도록 기계적으로 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하되, 최종 수지의 고무함량이 10 내지 30중량%의 범위 이내가 되도록 습식공압출하는 습식공압출단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

- [43] 상기 반응형 유화제로는 알릴기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, (메타)아크릴로일기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, 프로페닐기를 갖는 음이온계 또는 중성계 고분자형 유화제 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반응형 유화제가 사용될 수 있다. 본 발명에서 반응형 유화제라 함은 중합반응(polymerization)에서 화학적으로 결합할 수 있는 능력이 있는 유화제를 의미한다.

- [44] 상기 알릴기를 가지는 음이온계 유화제로는 폴리옥시에틸렌알릴글리시딜노닐페닐에테르의 설페이트염이 있으며, 알릴기를 가지는 중성계 유화제로는 폴리옥시에틸렌알릴글리시딜노닐페닐에테르 등이 있다. 상기 폴리옥시에틸렌알릴글리시딜노닐페닐에테르의 설페이트염으로는 일본국 소재 아사히덴카사(Asahi Denka)의 상품명 ADEKARIA SOAP SE가 될 수 있다. 또한, 상기 폴리옥시에틸렌알릴글리시딜노닐페닐에테르로는 일본국 소재 아사히덴카사의 상품명 ADEKARIA SOAP NE가 될 수 있다.

- [45] (메타)아크릴로일기를 가지는 음이온계 유화제로 시장에서 유용한 것은 일본국 소재 산요카세이사(Sanyo Kasei)의 제품명 ELEMNOL RS가 있고, 중성계 유화제로는 일본국 소재 니폰서팩탄트사(Nippon Surfactant)의 제품명 RMA-560이 있다. 고분자형 유화제로는 일본국 소재 토아고세이사(Toagosei)의 UM, UX가 있다. 프로페닐기를 가지는 음이온계 유화제로는 폴리옥시에틸렌알릴글리시딜노닐프로페닐페닐에테르의 암모늄설페이트염을 대표적으로 들 수 있으며, 시장에서 유용한 것으로는 일본국 소재 다이이치코교세이야쿠사(Daiichi Kogyo Seiyaku)의 제품명 AQUARON HS 및 일본국 소재 카오사(Kao)의 제품명 LATEMUL)이 있으며, 중성계 유화제로는

일본국 소재 다이이치코교세이야쿠사의 제품명 AQUARON BC가 있다. 이러한 반응형 유화제는 음이온계 유화제가 바람직하다. 중성계 유화제는 입자 생성이 적어 반응 시간이 증가하며, 음이온계 유화제에 비해 라텍스 안정성이 떨어져 응고물 생성이 많은 단점이 있다. 이러한 반응형 유화제는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

- [46] 상기 반응형 유화제는 예를 들면 설포에틸메타크릴레이트(sulfoethyl methacrylate ; SEM), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid ; AMPS), 스티렌설포산 나트륨염(sodium styrene sulfonate ; NaSS), 도데실알릴설포숙신산 나트륨염(sodium dodecyl allyl sulfosuccinate ; 상품명 TREM LF-40), 스티렌과 도데실알릴설포숙신산 나트륨염의 공중합체, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르암모늄설페이트(polyoxyethylene alkylphenyl ether ammonium sulfate ; 상품명 HITENOL-BC, HITENOL-KH, 탄소수 16 내지 18의 알케닐숙신산 이칼륨염(C16-18 alkenyl succinic acid di-potassium salt ; 상품명 Latemul ASK, ELOPLA AS100 series), 메트알릴설포산 나트륨염(sodium methallyl sulfonate ; SMAS) 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 될 수 있다.
- [47] 상기 고무 라텍스 제조단계에서 상기 반응형 유화제는 상기 공액디엔 단량체 100중량부를 기준으로 하여 1.0 내지 3.0중량부, 바람직하게는 1.0 내지 2.0중량부, 보다 바람직하게는 1.2 내지 1.8중량부의 범위 이내로 사용될 수 있으며, 상기 반응형 유화제를 이 범위 내에서 사용하는 것이 표면선명성이 우수하고, 금형 침전이 없는 열가소성 수지를 획득하는 데 적합하다.
- [48] 상기 고무 라텍스 제조단계는 상기 공액디엔 단량체 100중량부 중 중합개시 이전에 50 내지 100중량부를 일괄투여하고 5 내지 15시간 동안 중합시킨 후, 나머지 공액디엔 단량체를 일괄적으로 투여하거나 또는 순차적으로 투여하고 10 내지 20시간 동안 중합시키는 것으로 수행될 수 있다. 이때, 상기 반응형 유화제를 반응 초기에 투입하여 상기 고무 라텍스의 안정성을 향상시킴으로써 상기 반응형 유화제의 총 사용량을 바람직하게는 2.0중량부 이하로 한다. 이때 상기 반응형 유화제는 음이온계 반응형 유화제가 바람직하며, 중간에 공액디엔 단량체가 투입될 때 상기 반응형 유화제 단독 또는 비반응형 유화제와 혼합하여 투여될 수도 있다. 이렇게 생성된 고무 라텍스는 잔존 불순물의 양을 최소화할 수 있으며, 그에 따라 ABS 수지 적용 시, 우수한 표면선명성과 광택도를 제공할 수 있다.
- [49] 상기 고무 라텍스 제조단계에는 겔함량조절제가 상기 공액디엔 단량체 100중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 1.0중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.6중량부, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.4중량부의 범위 이내의 양으로 더 포함되는 것이 2500 내지 3800 Å의 평균입경 및 70 내지 95%의 범위 이내의 겔함량을 갖는 고무 라텍스를 획득하는 데 바람직하다. 상기 겔함량조절제는

메르캅탄류가 바람직하며, 휘발성이 우수한
에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에틸프로피오네이트,
2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄,
t-도데실메르캅탄 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터
선택되는 것이 될 수 있다.

- [50] 상기 공액디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 피레리렌 및
이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 될 수 있다.
상기 공액디엔 단량체는 에틸렌 불포화 단량체와 함께 사용될 수도 있으며, 상기
에틸렌 불포화 단량체는 바람직하게는 후술되는 그라프트 공중합체의 수지
라텍스의 제조에서 사용되는 방향족비닐 단량체, 비닐시안 단량체 및 이들의
혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 될 수 있다.
- [51] 상기 고무 라텍스의 제조와 관련하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [52] 본 발명은 공액디엔 단량체 총 100중량부 중 50 내지 100중량부, 반응형 유화제
1.0 내지 1.5중량부, 중합개시제 0.1 내지 0.6중량부, 전해질 0.2 내지 1.0중량부,
겔함량조절제 0.1 내지 0.5중량부, 이온교환수 75 내지 100중량부를
일괄투여하여 5 내지 15시간 동안 65 내지 75 °C에서 반응시킨 다음, 나머지
공액디엔 단량체와 반응형 유화제 0.1 내지 0.5중량부, 겔함량조절제 0.05 내지
0.5중량부를 일괄적으로 투여하거나 또는 순차적으로 투여하여 70 내지 85
°C에서 10 내지 20시간 동안 반응시키는 중합반응으로 라텍스의 안정성을
향상시켜 유화제 사용량을 2.0중량부를 넘지 않게 함으로써 표면선명성과
광택도가 우수한 열가소성 수지의 제조를 위한 고무 라텍스를 제공할 수 있다.
- [53] 상기 고무 라텍스 제조단계에서 사용되는 중합개시제로는 지용성 과산화물
개시제로서 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드,
3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄하이드로퍼옥사이드, 벤조일
퍼옥사이드; 산화-환원계 중합개시제로서 금속 염류로서 철(II), 철(III),
코발트(II) 또는 세륨(IV) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터
선택되는 금속 염류와, 환원제로서 텍스트로스, 글루코스, 프룩토스,
디하이드록시아세톤, 폴리아민 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는
군으로부터 선택되는 환원제;가 될 수 있다. 과황산염과 같은 수용성 개시제도
사용될 수 있다.
- [54] 상기 전해질은 염화칼륨(KCl), 염화나트륨(NaCl), 탄산수소칼륨(KHCO₃),
탄산수소나트륨(NaHCO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산칼륨(K₂CO₃),
황산수소칼륨(KHSO₃), 황산수소나트륨(NaHSO₃), 피로인산칼륨(K₄P₂O₇),
피로인산나트륨(Na₄P₂O₇), 인산칼륨(K₃PO₄), 인산나트륨(Na₃PO₄),
인산일수소나트륨(Na₂HPO₄) 및 인산일수소칼륨(K₂HPO₄)로 이루어진
군으로부터 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [55] 상기 고무 라텍스는 5 내지 25 이하의 팽윤지수를 갖는 것일 수 있다.
- [56] 상기 고무 라텍스는 2500 내지 3800 Å의 범위 이내의 평균입경을 갖는 것일 수

있다.

[57] 상기 고무 라텍스는 70 내지 95%의 범위 이내의 젤함량을 갖는 것일 수 있다.

[58] 본 발명에서 상기 고무 라텍스의 성질 및 특성은 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다.

[59] 1) 젤함량 및 팽윤지수

[60] 수득되는 고무 라텍스를 묶은 산이나 금속염을 사용하여 응고시킨 후, 세척하여 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 다음 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자른 후, 1g의 고무절편을 톨루엔 100g에 넣고 48시간 동안 실온의 암실에서 보관 후, 졸과 겔로 분리하고, 하기 수학식 1 및 수학식 2로 젤함량 및 팽윤지수를 측정한다.

[61] [수학식 1]

[62] $\text{젤함량}(\%) = (\text{불용분(겔)의 무게} / \text{시료의 무게}) * 100$

[63] [수학식 2]

[64] $\text{팽윤지수} = \text{팽윤된 겔의 무게} / \text{겔의 무게}$

[65] 2) 입경 및 입경분포

[66] 미합중국 소재 파티클사이징시스템즈사(Particle Sizing Systems)의 제품명 Nicomp 370HPL을 이용하여 광원으로 레이저광을 사용하는 동적 광 산란법(DLS; Dynamic Light Scattering)으로 측정하였다.

[67]

[68] 또한, 상기 수지 라텍스 제조단계에서 상기 방향족비닐 단량체는 상기 반응혼합물 총 중량을 기준으로 하여 18 내지 40중량%, 바람직하게는 20 내지 35중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 30중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서 황색화가 적고, 유동성이 저하되지 않으며, 내화학적 및 충격강도가 우수한 효과가 있다.

[69] 상기 비닐시안 단량체는 상기 반응혼합물 총 중량을 기준으로 하여 8 내지 18중량%, 바람직하게는 10 내지 15중량%, 가장 바람직하게는 11 내지 13중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서 황색화가 적고, 유동성이 저하되지 않으며, 내화학적 및 충격강도가 우수한 효과가 있다.

[70] 상기 수지 라텍스 제조단계에서는 상기 반응혼합물 총 중량을 기준으로 하여 분자량조절제 0.1 내지 0.4중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.5중량%, 가장 바람직하게는 0.25 내지 0.3중량%의 범위 이내로 더 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 유리한 분자량을 가져 유동성이 저하되지 않고, 충격강도 및 내화학성이 충분한 효과가 있다.

[71] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 분자량조절제는 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

- [72] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 방향족비닐 단량체는 스티렌, 알파-메틸스티렌(α -methyl styrene), 파라-메틸스티렌(p- methyl styrene), 비닐톨루엔, 3차-부틸스티렌(t-butyl styrene), 클로로스티렌, 이들의 치환체 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [73] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 비닐시안 단량체는 아크로니트릴, 메타크릴로니트릴, 이들의 치환체 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [74] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 상기 반응형 유화제는 상기 반응혼합물 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 0.7중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3중량%의 범위 이내의 양으로 사용하는 것이 바람직하며, 이 범위 내에서 응고물이 발생하지 않고, 중합전환율이 높으며, 유화제가 낭비되지 않아 경제적인 효과가 있다.
- [75] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 사용되는 상기 소수성 개시제는 지용성 과산화물 개시제로서 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드; 산화-환원계 중합개시제로서 금속 염류로서 철(II), 철(III), 코발트(II) 또는 세륨(IV) 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 염류와, 환원제로서 텍스트로스, 글루코스, 프룩토스, 디하이드록시아세톤, 폴리아민 또는 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 환원제;일 수 있다. 상기 소수성 개시제는 상기 반응혼합물 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 0.4중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.4중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하며, 이 범위 내에서 중합전환율이 저하되지 않고, 열안정성이 우수한 효과가 있다.
- [76] 상기 수지 라텍스 제조단계에서 잔량으로서 사용되는 상기 고무 라텍스는 앞서 설명한 바에 따라 수득되는 것으로서, 바람직하게는 2500 내지 3800 Å의 범위 이내의 평균입경 및 70 내지 95%의 범위 이내의 겔함량을 갖는 것일 수 있다.
- [77] 일반적으로 그래프트 공중합 시 단량체 혼합물은 연속투입, 일괄투입 또는 연속투입과 일괄투입을 선택적으로 혼용하여 사용할 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 총 단량체 혼합물의 5 내지 40 중량%를 반응초기 일괄 투입하고, 나머지 단량체 혼합물을 연속 투입하는 것이 바람직하다. 또한, 그래프트 공중합 시 그래프트 반응의 속도 조절을 위하여 반응온도는 45 내지 85 °C의 승온반응을 실시하여 제조한다.
- [78] 상기 그래프트 중합반응 시간이 4시간 이내인 것이 바람직하며, 반응 후 중합 전환율은 98.5 이상이며, 중합체의 분자량은 중량평균분자량으로서 50,000 내지 150,000 g/mol인 것이 바람직하다.
- [79] 상기에서 제조한 그래프트 공중합체의 수지 라텍스의 안정성 여부는 하기 수학적 식 3과 같이 고형 응고분(%)을 측정하여 판단하였다.
- [80] [수학적 식 3]

[81] 고형 응고분(%) = {반응조 내의 생성 응고물 무게(g) / 총 고무 및 단량체의 무게(g)} x 100

[82]

[83] 상기 고형 응고분이 0.5 중량% 미만인 경우 라텍스 안정성이 우수하고, 응고물이 적어 본 발명에 보다 적합한 그래프트 중합체를 얻을 수 있다.

[84] 또한 상기 그래프트 중합체의 그래프트율은 다음과 같이 측정한다. 그래프트 중합체의 수지 라텍스를 응고, 세척, 및 건조하여 분말 형태를 얻고, 이 분말 2g을 아세톤 300ml에 넣고 24 시간 동안 교반한다. 이 용액을 초원심 분리기를 이용하여 분리한 후, 분리된 아세톤 용액을 메탄올에 떨어뜨려 그래프트 되지 않는 부분을 얻고, 이를 건조시켜 무게를 측정한다. 이 무게들로부터 하기 수학적 식 4에 따라서 그래프트율을 계산한다.

[85] [수학적 식 4]

[86] 그래프트율(%) = (그래프트된 단량체의 무게(g) / 고무질 무게(g)) x 100

[87] 이때, 그래프트율이 20% 초과하는 경우 광택성이 좋은 효과가 있다.

[88]

[89] 상기와 같이 제조한 그래프트 공중합체의 수지 라텍스는 가공 시 산화 방지를 위해 산화방지제를 더 포함할 수 있다. 상기 산화방지제로는 통상적으로 사용되는 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제 또는 황계 산화방지제를 사용할 수 있으며, 입경이 0.5 내지 2 μ m로 유화된 상태로 그래프트 공중합체 라텍스 100중량부에 대하여 0.1 내지 2.0중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 산화방지제는 통상적으로 40 내지 80 °C의 그래프트 공중합체의 수지 라텍스에 서서히 투입하여 응집공정 이전까지 연속적으로 교반하여 주는 것이 바람직하다.

[90] 상기와 같이 제조한 그래프트 공중합체의 수지 라텍스의 응집방법은 그래프트 공중합체의 수지 라텍스에 응집제로서 금속염이나 산을 투입한 후, 숙성시키는 과정을 포함하며, 상기 응집제로는 황산마그네슘(MgSO₄), 염화칼슘(CaCl₂), 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃), 황산, 인산, 또는 염산 등이 바람직하다.

[91] 상기한 바와 같이 응집된 상기 수지 라텍스는 기계적으로 탈수시켜 함수율 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 습윤 분말로 수득될 수 있다. 상기한 바의 탈수는 기계적으로 가압하는 것에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 원심탈수기로 탈수한 후, 다시 압착식 탈수기로 탈수시키는 것으로 수행될 수 있다. 일반적인 탈수는 원심 탈수기를 사용하는데, 이러한 원심 탈수기를 사용하는 탈수의 경우, 탈수 시 수득되는 분말의 함수율이 약 30 중량%가 되며, 본 발명에 따라 압착식 탈수기를 사용하는 경우, 탈수 시 수득되는 분말의 함수율을 약 10 중량%까지 낮출 수 있다.

[92] 본 발명의 함수율은 200 °C 조건으로 하기 수학적 식 5를 이용하여 구할 수 있다.

[93] [수학적 식 5]

- [94] $\text{함수율}(\%) = (\text{건조 전 라텍스 수지 분체의 무게(g)} - \text{건조 후 라텍스 수지 분체의 무게(g)}) / \text{건조 전 라텍스 수지 분체의 무게(g)} \times 100$
- [95]
- [96] 이후, 상기 습윤 분말은 피상중합 또는 용융중합으로 만들어진 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출될 수 있으며, 그에 의하여 펠릿으로 제조될 수 있다.
- [97] 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체는 바람직하게는 피상중합으로 얻어진 중량평균분자량 140,000이고, 비닐시안 단량체 함량이 24%인 스티렌-아크릴로니트릴(SAN)공중합체가 될 수 있다.
- [98] 상기 습윤 분말과 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체의 혼합물의 혼합비는 바람직하게는 최종 수득되는 수지 중의 최종 고무함량이 10 내지 30중량%의 범위 이내가 되도록 하여 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 수분 증발 과정을 포함하는 압출혼련으로서의 습식공압출법에 의하여 본 발명에 따른 표면선명성과 광택도가 우수한 열가소성 수지가 바람직하게는 펠릿의 형태로 수득되게 된다. 즉, 상기 습식공압출(Wet Powder Extrusion)은 습식공압출기 내의 압력을 대기압(760torr) 이하의 압력으로 진공감압시키면서 상기 수지 라텍스의 습윤 분말과 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 습식공압출시키는 것으로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 상기 습식공압출은 상기 공압출기 내로 상기 수지 라텍스의 습윤 분말을 투입한 후 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 투입하는 방법으로 구분하여 투입하되, 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체의 투입 전후에서 상기 공압출기 내의 압력을 대기압 이하의 압력으로 진공감압시키면서 상기 수지 라텍스의 습윤 분말과 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 공압출시키는 것으로 이루어질 수 있고, 이 경우 수지 내 잔류 모노머를 비롯한 잔류물 함량이 작아 수지의 열안정성 및 표면 물성 향상에 큰 효과를 가진다.
- [99] 상기 습식공압출 시 진공감압은 또 다른 예로, 1 내지 760 torr 또는 1 내지 100 torr, 1 내지 50 torr이고, 이 범위 내에서 최적의 열안정성 및 표면 물성을 가진다.
- [100] 상기 습윤 분말과 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체의 혼합물에는 바람직하게는 활제 및 열안정제 등의 첨가제들이 더 첨가된 후, 200 내지 250 °C의 압출기 내에서 수분 증발 과정을 포함하는 압출혼련으로서의 습식공압출법에 의하여 습식공압출될 수 있다.
- [101] 상기 수분 증발 과정은 일례로 고온에서 수분이 증발하는 과정으로, 이 경우 수지 내 잔류 모노머를 비롯한 끓는점이 낮은 잔류물들의 제거에 효과적이다.
- [102]
- [103] 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 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[104] [실시예]

[105] 실시예 1

[106] (1) 고무질 라텍스의 제조

[107] 질소 치환된 중합반응기(오토크레이브)에 이온교환수 75중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 100중량부, 반응형 유화제로 탄소수 16 내지 18의 알케닐숙신산 이칼륨염(ELOPLA AS100) 1.5중량부, 전해질로서 탄산칼륨(K_2CO_3) 2.0중량부, 분자량조절체로서 3급 도데실메르캅탄(TDDM) 0.3중량부, 개시제로서 과황산칼륨 0.2중량부를 일괄투여하고, 반응온도 70 °C에서 10시간 동안 반응시켰다. 상기 반응물의 중합전환율이 50%가 되면 3급 도데실메르캅탄 0.05중량%를 일괄 투여하고, 75 °C에서 20시간 동안 반응시켜 중합전환율이 90%가 되면 중합억제제를 투입한 후, 반응을 종료하였다. 그리고 얻어진 고무 라텍스를 분석하였다. 얻어진 고무 라텍스의 입경은 평균입경 3100 Å이었고, 겔함량은 85%였다.

[108] (2) 그라프트 공중합체의 수지 라텍스의 제조

[109] 질소 치환된 중합 반응기(오토크레이브)에 고무 라텍스의 평균입경이 3100 Å이고, 겔함량이 85%인 폴리 부타디엔 고무 라텍스 60중량부(고형분 기준), 이온교환수 70중량부, 단량체로 스티렌 5중량부, 아크릴로니트릴 2중량부를 투입한 후, 반응기 온도를 50 °C로 유지한 다음, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.05중량부 및 피로인산나트륨 0.09중량부, 텍스트로스 0.12중량부, 황화제1철 0.002중량부를 일괄투입 하였다. 이후, 스티렌 23중량부, 아크릴로니트릴 10중량부, 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트 0.25중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.12중량부의 혼합액을 2시간 동안 75 °C로 승온시키면서 연속투입 하였다. 위와 병행 하여, 반응형 유화제로서 탄소수 16 내지 18의 알케닐숙신산 이칼륨염(ELOPLA AS100) 0.2중량부(고형분 기준, 28% 수용액)를 2시간 동안 연속 투입하였다. 상기 연속투입이 끝난 후, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.06중량부, 피로인산나트륨 0.04중량부, 텍스트로스 0.06중량부 및 황화제1철 0.001중량부를 투입하고, 80 °C로 30분간 승온시킨 후, 30분간 유지하고 반응을 종료하였다. 이때 중합전환율은 99%였고, 응고물 함량은 0.03%, 그라프트율은 38%이었다.

[110] 상기 반응 종료된 그라프트 공중합체의 수지 라텍스에 평균입경이 0.9 μ m인 산화방지제(winstay-L/IR1076 = 0.8/0.2) 유화액 0.5 중량부를 투입한 후, 85 °C, $MgSO_4$ 2.0중량% 존재 하에서 1차 응집시키고, 97 °C에서 2차 숙성시킨 후, 원심탈수기로 탈수하여 함수율 30% 수준인 분말상의 그라프트 공중합체를 얻었다. 얻어진 함수율 30%인 분말상의 그라프트 공중합체의 수지 분말을 다시 압착식 탈수기에서 2차적으로 함수율이 10% 수준이 되도록 탈수시켜 습윤 분말을 수득하였다.

[111] (3) 혼련공정 (Wet Powder Extrusion Process)

- [112] 상기에서 제조된 습윤 분말(wet powder) 상태의 ABS 그라프트 공중합체에 일반 SAN 수지(대한민국 소재 엘지화학 제품, Grade명: 80HF, 피상 중합법으로 제조됨; 중량평균분자량 140,000, 아크릴로니트릴 함량이 24%인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체)와 활제, 산화방지제 및 광안정제를 투입한 후, 습식공압출기(Wet Powder Extruder)를 이용하여 200 내지 250 °C에서 혼련시키고, 상기 습식공압출기 내로 상기 수지 라텍스의 습윤 분말을 투입한 후 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 투입하는 방법으로 구분하여 투입하되, 상기 방향족비닐-비닐시안 공중합체의 투입 전후에서 상기 습식공압출기 내의 압력을 8 torr의 압력으로 진공감압시키면서 상기 수지 라텍스의 습윤 분말과 방향족비닐-비닐시안 공중합체를 습식공압출시켜 펠렛을 제조하여 고무함량이 15%가 되도록 시편을 제작한 후, 그 물성을 측정하였다. 이때 수분, 잔류 단량체 등은 압출기 중단에 연결된 진공라인(vacuum line)을 통해 배출되었다.
- [113] 물성 측정은 이 펠렛을 다시 사출하여 측정하였다. 표면선명성은 육안 판정을 하였고, 광택도, 충격강도, 유동성 등의 물성은 ASTM 방법(충격강도는 ASTM D256에 따라, 유동성은 ASTM D1238에 따라 그리고 광택도는 ASTM D528에 따라) 측정하였고, 백색도는 헌터(Hunter Lab.) 칼라측정기(미합중국 소재 헌터랩사(Hunter Lab.) 제품)로 측정하여 비교하였고, 열안정성은 사출 체류 시험(사출 시, 250 °C에서 20분간 체류)을 통하여 비교하였다. 측정된 물성은 표 1에 표시하였다.
- [114] 실시예 2
- [115] 반응형 유화제로 HITENOL KH-10 0.2 중량부를 2시간 동안 연속 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [116] 실시예 3
- [117] 반응형 유화제로 도데실알릴설포숙신산 나트륨염(TREM LF-40) 0.2 중량부를 2시간 동안 연속 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [118] 실시예 4
- [119] 분자량 조절제로서 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트 0.15중량부와 3급 도데실메르캅탄 0.1중량부를 혼합사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [120] 실시예 5
- [121] 고무 라텍스의 입자경이 3,100 Å이고, 젤함량이 85%인 폴리부타디엔 고무 라텍스 70중량부(고형분 기준), 이온교환수 100중량부, 단량체로 스티렌 7.2중량부, 아크릴로니트릴 2.8중량부를 투입 후, 반응기 온도를 50 °C로 유지한 다음, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.05중량부 및 피로인산나트륨 0.09중량부, 텍스트로스 0.12중량부, 황화제1철 0.002중량부를 일괄투입 하였다. 이후, 스티렌 14.0중량부, 아크릴로니트릴 6.0중량부, 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트 0.3중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드

0.12중량부의 혼합액을 2시간 30분 동안 75 °C로 승온하면서 연속투입 하였다. 위와 병행하여 반응형 유화제로 탄소수 16 내지 18의 알케닐숙신산 이칼륨염(ELOPLA AS100) 0.2중량부(고형분 기준, 28% 수용액)를 2시간 30분 동안 연속투입 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[122]

[123] 비교예 1

[124] 반응형 유화제 대신에 지방산 비누 1.2중량부 및 분자량 조절제로 3급 도데실메르캅탄 0.4중량부를 3시간 동안 연속 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 상기 연속투입이 끝난 후, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.06중량부, 피로인산나트륨 0.04중량부, 텍스트로스 0.06중량부 및 황화제1철 0.001중량부를 투입하고 80 °C로 30분간 승온시킨 후 30분간 유지하고 반응을 종료하였다. 측정된 물성은 표 2에 표시하였다.

[125] 비교예 2

[126] 개시제로 큐멘하이드로퍼옥사이드 대신 과황산염 0.3중량부 및 분자량 조절제로 3급 도데실메르캅탄 0.4중량부를 3시간 동안 연속 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 측정된 물성은 표 2에 표시하였다.

[127] 비교예 3

[128] 압착식 탈수기 사용과 습식공압출을 사용하는 대신에 원심 탈수기만 사용하여 함수율이 30%인 것을 건조기를 통해 건조하여 함수율이 0.8%인 펠릿의 형태의 수지를 수득하고, 여기에 습식공압출 대신 일반적인 2축 압출기를 사용하여 압출혼련하여 수지를 제조하였다. 측정된 물성은 표 2에 표시하였다.

[129]

[130] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
그래프트율(%)	38	39	38	37	32
표면 선명도(육안판정)	매우우수	매우우수	매우우수	매우우수	매우우수
표면 광택도	110	109	110	109	107
충격강도(kg · cm/cm)	31	32	31	30	28
유동성(MFR)(g/10min)	23	24	24	22	20
체류광택 변화율(%)	2	1	1	2	3
체류색차저하(ΔE)	< 2.0				
금형 침전성(육안판정)	매우우수	매우우수	매우우수	매우우수	매우우수

[131]

[132] 표 2

[Table 2]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
그래프트율(%)	37	35	38
표면 선명도(육안판정)	보통	우수	보통
표면 광택도	104	107	99
충격강도(kg · cm/cm)	32	23	31
유동성(MFR)(g/10min)	25	21	25
체류광택 변화율(%)	5	4	4
체류색차저하(ΔE)	<5.0	<3.0	<4.0
금형 침전성(육안판정)	보통	우수	보통

[133]

[134] 평가 결과, 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조방법은 그래프트율, 충격강도 및 유동성 등의 물성에서 동일 또는 유사하면서도 특히 표면선명도, 표면 광택도, 체류광택 변화율, 체류색차 저하 등 선명도와 광택 및/또는 색체의 효과면에서 특히 우수하고, 아울러 금형 침전이 없는 우수한 열가소성 수지를 수득할 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] (1) 반응형 유화제를 사용하여 공액디엔 단량체로부터 고무 라텍스를 제조하는 단계;
 (2) 소수성 개시제를 사용하여 상기 고무 라텍스에 방향족비닐 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 그래프트 수지 라텍스를 제조하는 단계;
 (3) 상기 그래프트 수지 라텍스를 응집시킨 후 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 단계; 및
 (4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하여 압출물을 제조하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 (2) 단계는 그래프트 공중합 시 반응형 유화제가 사용되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 (3) 단계의 탈수는 압착식탈수방법에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 (3) 단계의 습윤 분말은 함수율이 2 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 (4) 단계의 습식공압출은 진공감압 조건하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
 상기 습식공압출은 1 내지 760 torr의 진공감압 조건 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
 상기 (4) 단계의 습식공압출은 수분증발과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 (4) 단계의 습식공압출은 상기 습윤 분말을 먼저 투입한 다음, 방향족-비닐시안 공중합체를 투입하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 (4) 단계는 상기 (3) 단계의 탈수 후 건조공정 없이 연속적으로 (4) 단계의 습식공압출을 실시하는 것을 특징으로

[청구항 10]

하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법은,

(1) 공액디엔 단량체 100중량부를 기준으로 하여 반응형 유화제 1.0 내지 3.0중량부를 사용하여 고무 라텍스를 제조하는 고무 라텍스 제조단계;

(2) 방향족비닐 단량체 18 내지 40중량%, 비닐시안 단량체 8 내지 18중량%, 반응형 유화제 0.1 내지 0.7중량%, 소수성 개시제 0.1 내지 0.4중량% 및 잔량으로서 상기 수득된 고무 라텍스를 혼합하여 수득되는 반응혼합물을 유화중합시켜 그라프트 공중합체의 수지 라텍스를 제조하는 수지 라텍스 제조단계;

(3) 상기 수지 라텍스를 응집시킨 후, 탈수시켜 습윤 분말을 수득하는 탈수단계; 및

(4) 상기 습윤 분말을 방향족비닐-비닐시안 공중합체와 함께 습식공압출하되, 최종 수지의 고무함량이 10 내지 30중량%의 범위 이내가 되도록 습식공압출하는 습식공압출단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 11]

제 1 항에 있어서,

상기 반응형 유화제가 알릴기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, (메타)아크릴로일기를 갖는 음이온계 및 중성계 고분자형 유화제, 프로페닐기를 갖는 음이온계 또는 중성계 고분자형 유화제 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반응형 유화제임을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 12]

제 10 항에 있어서,

상기 (1) 고무 라텍스 제조단계에 겔함량조절제가 0.1 내지 1.0중량부의 범위 이내의 양으로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 13]

제 12 항에 있어서,

상기 겔함량조절제가 에틸-2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에틸프로피오네이트, 2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 14]

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계의 고무 라텍스가 5 내지 25의 팽윤지수를 갖는

- [청구항 15] 것임을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법.
제 1 항에 있어서,
상기 (1) 고무 라텍스가 2500 내지 3800 Å의 범위 이내의
평균입경을 갖는 것임을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지
조성물의 제조방법.
- [청구항 16] 제 1 항에 있어서,
상기 (1) 단계의 고무 라텍스가 70 내지 95%의 범위 이내의
겔함량을 갖는 것임을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지
조성물의 제조방법.
- [청구항 17] 제 1 항에 있어서,
상기 (2) 단계의 그라프트 수지 라텍스 제조 시 분자량조절제 0.1
내지 0.4 중량%가 더 포함됨을 특징으로 하는 상기 열가소성 수지
조성물의 제조방법.
- [청구항 18] 제 1 항에 있어서,
상기 (2) 그라프트 수지 라텍스의 분자량이 중량평균분자량으로서
50,000 내지 150,000 g/mol의 범위 이내임을 특징으로 하는 상기
열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 19] 제 3 항에 있어서,
상기 (3) 단계의 탈수가 원심 탈수기로 탈수한 후, 다시 압착식
탈수기로 탈수시키는 것으로 수행됨을 특징으로 하는 상기
열가소성 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 20] 제 1 항 내지 제 19 항의 열가소성 수지 조성물의 제조방법에
의하여 제조됨을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 279/04(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, B29B 11/10(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; C08L 9/10; C08F 279/00; C08L 51/00; C08L 27/06; C08F 36/06; C08F 236/10; C08F 2/22; C08F 36/00; C08F 2/24; C08L 55/02; C08L 25/12; C08J 3/22; B29B 11/10

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: conjugated diene, reactive emulsifier, hydrophobic initiator, graft copolymer, wet-type coextrusion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2008-0017640 A (LG CHEM. LTD.) 27 February 2008 Claims 1, 11 and paragraphs [21]-[23], [34], abstract	1-20
A	KR 10-2002-0039855 A (LG CHEM. LTD.) 30 May 2002 Claims 1, 3, 6, 9 and abstract	1-20
A	KR 10-0570430 B1 (LG CHEM. LTD.) 11 April 2006 Claims 1, 10 and pages 8, 9	1-20
A	KR 10-2012-0073999 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2012 Claim 1 and abstract	1-20
A	JP 2006-274144 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 12 October 2006 Claims 1, 6 and paragraph [13]	1-20



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

06 OCTOBER 2014 (06.10.2014)

Date of mailing of the international search report

06 OCTOBER 2014 (06.10.2014)

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/KR2014/005539

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0017640 A	27/02/2008	CN 101130593 B	14/07/2010
KR 10-2002-0039855 A	30/05/2002	KR 10-0409088 B1	11/12/2003
KR 10-0570430 B1	11/04/2006	NONE	
KR 10-2012-0073999 A	05/07/2012	US 2012-0164363 A1 US 8530017 B2	28/06/2012 10/09/2013
JP 2006-274144 A	12/10/2006	JP 4784127 B2	05/10/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 279/04(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, B29B 11/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 279/04; C08L 9/10; C08F 279/00; C08L 51/00; C08L 27/06; C08F 36/06; C08F 236/10; C08F 2/22; C08F 36/00; C08F 2/24; C08L 55/02; C08L 25/12; C08J 3/22; B29B 11/10

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: 공액디엔, 반응성 유화제, 소수성 개시제, 그래프트 공중합체, 습식공압출

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2008-0017640 A (주식회사 엘지화학) 2008.02.27 청구항 1, 11 및 문단번호 [21]-[23], [34], 요약	1-20
A	KR 10-2002-0039855 A (주식회사 엘지씨아이) 2002.05.30 청구항 1, 3, 6, 9 및 요약	1-20
A	KR 10-0570430 B1 (주식회사 엘지화학) 2006.04.11 청구항 1, 10 및 페이지 8, 9	1-20
A	KR 10-2012-0073999 A (금호석유화학 주식회사) 2012.07.05 청구항 1 및 요약	1-20
A	JP 2006-274144 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 2006.10.12 청구항 1, 6 및 문단번호 [13]	1-20



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

2014년 10월 06일 (06.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 06일 (06.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

하승규

전화번호 +82-42-481-5572



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0017640 A	2008/02/27	CN 101130593 B	2010/07/14
KR 10-2002-0039855 A	2002/05/30	KR 10-0409088 B1	2003/12/11
KR 10-0570430 B1	2006/04/11	없음	
KR 10-2012-0073999 A	2012/07/05	US 2012-0164363 A1 US 8530017 B2	2012/06/28 2013/09/10
JP 2006-274144 A	2006/10/12	JP 4784127 B2	2011/10/05