



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0029524
(43) 공개일자 2017년03월15일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 279/04</i> (2006.01) <i>C08F 6/22</i> (2006.01)
 <i>C08L 25/12</i> (2006.01) <i>C08L 55/02</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 279/04</i> (2013.01)
 <i>C08F 6/22</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7002145
 (22) 출원일자(국제) 2015년06월17일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년01월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/063570
 (87) 국제공개번호 WO 2015/197442
 국제공개일자 2015년12월30일
 (30) 우선권주장
 14173953.2 2014년06월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 이네오스 스티롤루션 그룹 게엠베하
 독일 60325 프랑크푸르트 마인츠 란트슈트라쎄 50</p> <p>(72) 발명자
 발커 톨란트
 독일 49076 오스나브뤽 웨르만슈트라쎄 3
 오펜 사빈
 독일 67158 엘러슈타트 로비니엔슈트라쎄 12
 미헬스 기스버트
 독일 51375 레버쿠젠 쿨만베크 8</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **ABS 그래프트 코폴리머의 분리 방법**

(57) 요약

수성 분산액에 존재하는 그래프트 코폴리머 B를 MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 및/또는 H_2SO_4 의 혼합물의 수용액인 침전제에 의해 분리하는 단계를 포함하는, ABS 그래프트 코폴리머의 제조 방법이 기재된다. 얻어진 ABS 성형 조성물은 개선된 황색 지수 및 높은 표면 광택을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08L 25/12 (2013.01)

C08L 55/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

ABS 그래프트 코폴리머의 제조 방법으로서, 수성 분산액에 존재하는 그래프트 코폴리머 B를 침전제에 의해 분리하는 단계를 포함하고, 여기서 하기 성분 A1) 및 A2); A1) 및 A3); A2) 및 A3); 또는 그 밖에 A1), A2) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되며:

A1) 물의 총량을 기준으로 0.10 내지 0.65 중량%의 MgSO_4 , 및

A2) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의 황산,

여기서 A1)의 양은 A2)의 양보다 더 많음; 또는

A1) 물의 총량을 기준으로 0.1 내지 0.65 중량%의 MgSO_4 , 및

A3) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,

여기서 A1)의 양은 A3)의 양보다 더 많음; 또는

A2) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의 황산, 및

A3) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 또는

A1) 물의 총량을 기준으로 0.10 내지 0.40 중량%의 MgSO_4 ,

A2) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.10 중량%의 황산, 및

A3) 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,

여기서 A1)의 양은 A3)의 양보다 더 많고 A3)의 양은 A2)의 양보다 더 많음;

상기 방법은 염 및/또는 산의 존재 하에 후처리를 위한 또는 분리를 위한 어떠한 추가 단계도 포함하지 않으며;

그래프트 코폴리머 B는 바이모달 입도 분포를 가지고 하기 B1 및 B2로 구성되며:

B1: 그래프트 코폴리머 B의 고형분을 기준으로 40 내지 85 중량%의, 하기 (B11) 및 (B12)의 (a) 중합에 의해 얻어질 수 있는 그래프트 베이스(B1):

(B11): 그래프트 베이스 B1을 기준으로 10.5 내지 24.5 중량%의 하나 이상의 비닐방향족, 특히 스티렌, 및

(B12): 그래프트 베이스 B1을 기준으로 75.5 내지 89.5 중량%의 하나 이상의 디엔, 특히 부타디엔,

여기서 (B11) 및 (B12)는 100 중량%의 B1을 구성함;

및

B2: 그래프트 코폴리머 B의 고형분을 기준으로 15 내지 60 중량%의, 하기 (B21) 및 (B22)의 혼합물과 그래프트 베이스 B1의 반응에 의해 얻어질 수 있는 그래프트 셀:

(B21) 그래프트 셀(B2)을 기준으로 70 내지 90 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌, 및

(B22) 그래프트 셀(B2)을 기준으로 10 내지 30 중량%의 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴,

여기서 그래프트 베이스 B1 및 그래프트 셀 B2의 총합이 100 중량%의 B를 구성하고 수성 분산액 중 그래프트 코폴리머의 고형분이 20 내지 60 중량%인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 조성의 성분 A1) 및 A2)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

A1) 0.20 내지 0.60 중량%의 MgSO_4 , 및

A2) 0.02 내지 0.10 중량%의 황산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 조성의 성분 A1) 및 A2)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

A1) 0.30 내지 0.60 중량%의 MgSO_4 , 및

A2) 0.03 내지 0.08 중량%의 황산.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 조성의 성분 A1) 및 A2)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

A1) 0.30 내지 0.60 중량%의 MgSO_4 , 및

A2) 0.03 내지 0.08 중량%의 황산.

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 조성의 성분 A1) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

A1) 0.2 내지 0.60 중량%의 MgSO_4 , 및

A3) 0.02 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 하기 조성의 성분 A1) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

A1) 0.20 내지 0.50 중량%의 MgSO_4 , 및

A3) 0.05 내지 0.30 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 그래프트 코폴리머의 분산액의 수성 상 및 침전제의 수용액 a1)의 수성 용매가 용매로서 물만을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 회분 공정으로 또는 연속 공정으로 또는 반회분 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1 내지 10 bar의 범위, 바람직하게는 1 내지 5 bar 범위의 압력에서, 그리고 70 내지 100℃, 바람직하게는 80 내지 95℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 침전제의 수용액 a1)을 초기에 충전하고 수성 상에 존재하는 그래프트 코폴리머를 교반하면서 도입하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

하나 이상의 열가소성 코폴리머 A, 하나 이상의 그래프트 코폴리머 B 및 경우에 따라 추가 성분 K를 하기 조성으로 포함하는 열가소성 성형 조성물:

A: 40 내지 80 중량%의, 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는 하나 이상의 열가소성 코폴리머 A:

A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및

A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,

B: 20 내지 60 중량%의, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 하나 이상의 그래프트 코폴리머 B;

및

K: 0 내지 5 중량%의 추가 성분 K,

여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

A: 50 내지 74.95 중량%의, 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는 (또는 얻어지는) 하나 이상의 열가소성 코폴리머 A:

A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및

A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,

B: 25 내지 49.95 중량%의, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 하나 이상의 그래프트 코폴리머 B;

및

K: 0.05 내지 5 중량%의 추가 성분 K

를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

A: 55 내지 74.9 중량%의, 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는 하나 이상의 열가소성 코폴리머 A:

A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및

A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,

B: 25 내지 44.9 중량%의, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 하나 이상의 그래프트 코폴리머 B;

및

K: 0.1 내지 5 중량%의 추가 성분 K

를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 성형 조성물의 열성형, 압출, 사출 성형, 캘린더링, 증공 성형, 프레

싱, 프레스 소결, 딥 드로잉 또는 소결에 의해 얻어질 수 있는 성형물.

청구항 15

의료 또는 위생 분야에서, 차량 제조에서, 레저 분야에서 또는 가정에서 소비재를 위한 제14항에 따른 성형물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 ABS 그래프트 코폴리머의 분리 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천연 고무는 염 용액에 의해 응집될 수 있는 것으로 알려져 있다. 이에 대한 개요가 문헌[Rev. Gen. Caoutchouc Indochine, Paris (1956, 33, 615-22 and 644-50)]에서 제공된다.

[0003] WO 00/049053은 0.5 중량% 농도의 $MgSO_4$ 용액을 사용하여 침전되고 건조를 돕기 위해 5 내지 40 중량% 농도의 염, 알콜, 산 또는 당의 수용액으로 처리된 ABS 그래프트 코폴리머를 기재한다.

[0004] US 5,514,772는 2단계 응집을 포함하는, 분상 폴리머의 제조 방법을 기재한다. 제1 단계에서는, 표면 활성 황 산 에스테르 또는 설폰산 에스테르가 산과 함께 응집을 위해 사용되지만, 제2 단계에서는 산 및/또는 염이 응집을 위해 사용된다. 황산의 단독 사용이 바람직하다.

[0005] 에멀전 또는 분산액으로부터 그래프트 코폴리머의 산업적 응집에 일반적으로 사용되는 침전제 예컨대 클로라이드 또는 설페이트는 잔량이 복잡한 방식으로 제거되어야 하거나 생성물 내에 남게 되는 단점을 갖는다. 이는 제조 공정을 보다 고가이도록 만들거나 가공처리된 완제품의 품질에 있어 저하를 받아들일 수 밖에 없도록 한다.

[0006] 품질 저하는 일반적으로, 그래프트 코폴리머가 매트릭스 내에 도입되는 경우, 침전제 잔사가 이 매트릭스와 상호작용하여, 그 결과, 후속 가공처리 동안 변색, 특히 황색 변색(높은 황색 지수)이 일어나 완제품에 가해진다는 사실에 기인할 수 있다. 완제품에서 표면 결함은 또한, 예를 들면, 침전제 잔사와 완제품 제조에 사용되는 기계의 재료 간의 상호작용에 의해 야기될 수 있다.

[0007] 나아가, 침전제 잔사는 또한 부차 반응을 겪어 클러스터 및 미결정을 형성할 수 있으며, 이는 다시 한번 완제품의 품질에 악영향을 미치는 것으로 밝혀져 있다. 게다가, 내온도성 및/또는 풍화 안정성이 손상될 수 있다. 투명 제품의 경우, 침전제의 잔사는 투명도를 감소시킬 수 있으며, 이는 헤이즈의 증가에 의해 명백해진다.

[0008] DE 103 53 952에서는, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 포르메이트가 ABS 그래프트 코폴리머의 침전을 위한 침전제로서 사용된다. SAN 매트릭스를 갖는 그래프트 코폴리머의 시험 시편이 제조되었다. 시험의 황색 지수, 투명도 및 헤이즈에 대한 개선이 달성될 수 있었다. 그러나, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 포르메이트를 이용한 침전은 무엇보다, 그러한 침전제가 산업적 사용을 위해서는 너무 값비싸다는 단점을 갖는다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 일 목적은 산업적으로 사용될 수 있으면서 공지된 공정들의 앞서 언급된 단점들을 해결하여 ABS 그래프트 코폴리머를 우수한 수율로 얻는, ABS 그래프트 코폴리머의 분리를 위한 대안적인 공정을 제공하는데 있다. ABS 성형 조성물 및 얻어진 성형물(molding)은 낮은 황색 지수 및 높은 광택을 갖는다.

[0010] 본 발명은 특히, 수성 분산액에 존재하는 그래프트 코폴리머 B를 침전제에 의해 분리하는 단계를 포함하는, ABS 그래프트 코폴리머의 제조 공정을 제공하며, 여기서 성분 A1) 및 A2); A1) 및 A3); A2) 및 A3); 또는 그 밖에 A1), A2) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 사용되고, 여기서:

[0011] A1)는 물의 총량을 기준으로 0.10 내지 0.65 중량%의 $MgSO_4$ 이고,

[0012] A2)는 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의 황산이며,

[0013] 여기서 A1)의 양은 A2)의 양보다 더 많거나; 또는

[0014] A1)은 물의 총량을 기준으로 0.1 내지 0.65 중량%의 $MgSO_4$ 이고,

- [0015] A3)은 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$ 이며,
- [0016] 여기서 A1)의 양은 A3)의 양보다 더 많거나; 또는
- [0017] A2)는 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의 황산이고,
- [0018] A3)은 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$ 이거나; 또는
- [0019] A1)은 물의 총량을 기준으로 0.10 내지 0.40 중량%의 $MgSO_4$ 이고,
- [0020] A2)는 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.10 중량%의 황산이며,
- [0021] A3)은 물의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.20 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$ 이며,
- [0022] 여기서 A1)의 양은 A3)의 양보다 더 많고 A3)의 양은 A2)의 양보다 더 많으며;
- [0023] 상기 공정은 염 및/또는 산의 존재 하에 후처리를 위한 또는 분리를 위한 어떠한 추가 단계도 포함하지 않고;
- [0024] 그래프트 코폴리머 B는 바이모달 입도 분포를 가지며 하기 B1 및 B2로 구성되고:
- [0025] B1: 그래프트 코폴리머 B의 고형분(solids content)을 기준으로 40 내지 85 중량%의, 하기 (B11) 및 (B12)의 (a) 중합에 의해 얻어질 수 있는 그래프트 베이스(B1):
- [0026] (B11): 그래프트 베이스 B1을 기준으로 10.5 내지 24.5 중량%의 적어도 하나의 비닐방향족, 특히 스티렌, 및
- [0027] (B12): 그래프트 베이스 B1을 기준으로 75.5 내지 89.5 중량%의 적어도 하나의 디엔, 특히 부타디엔,
- [0028] 여기서 (B11) 및 (B12)는 100 중량%의 B1을 구성함;
- [0029] 및
- [0030] B2: 그래프트 코폴리머 B의 고형분을 기준으로 15 내지 60 중량%의, 하기 (B21) 및 (B22)의 혼합물과 그래프트 베이스 B1의 반응에 의해 얻어질 수 있는 그래프트 셀:
- [0031] (B21) 그래프트 셀(B2)을 기준으로 70 내지 90 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌, 및
- [0032] (B22) 그래프트 셀(B2)을 기준으로 10 내지 30 중량%의 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴,
- [0033] 여기서 그래프트 베이스 B1 및 그래프트 셀 B2의 총합이 100 중량%의 B를 구성하고 수성 분산액 중 그래프트 코폴리머의 고형분이 20 내지 60 중량%이다.
- [0034] 성분 A1), A2) 및 A3)의 앞서 언급된 농도(중량%)는 반응기(또는 반응 용기)에서 물의 총량을 기준으로 한다. 본 발명의 목적상, 물의 총량은 총 수성 상, 즉, 그래프트 코폴리머의 수성 분산액 및 침전제의 수용액 a1) 중의 물의 양이다.
- [0035] 그래프트 베이스(B1)
- [0036] 디엔 성분(B12)으로서, 예를 들면, 이소프렌, 부타디엔 및/또는 클로로프렌을 사용할 수 있으며, 이소프렌 및/또는 부타디엔을 사용하는 것이 바람직하고, 부타디엔이 특히 바람직하다.
- [0037] 성분 (B11)로서, 스티렌 또는 스티렌 유도체 예컨대 C_1 - C_8 -알킬-치환된 스티렌 예컨대 알파-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 p-t-부틸스티렌, 바람직하게는 알파-메틸스티렌 및/또는 스티렌을 사용할 수 있으며; 특히, 스티렌만이 사용된다.
- [0038] 그래프트 베이스 B1을 위해, 디엔 성분(B12)은 일반적으로 75.5 내지 89.5 중량%, 특히 76 내지 89 중량%, 바람직하게는 78 내지 88 중량%, 매우 특히 바람직하게는 79 내지 86 중량%의 양으로 사용되고, 비닐방향족 성분 (B11)은 일반적으로 10.5 내지 24.5 중량%, 특히 11 내지 24 중량%, 바람직하게는 12 내지 22 중량%, 매우 특히 바람직하게는 14 내지 21 중량%의 양으로 사용된다.

- [0039] 앞서 언급된 조성의 부타디엔 및 스티렌으로 구성된 그래프트 베이스 B1이 바람직하다.
- [0040] 그래프트 베이스 B1의 제조는 당업자에게 공지되어 있거나 또는 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 불균질, 입자-형성 중합 공정이 그래프트 베이스 B1의 제조에 바람직하다. 이러한 분산 중합은 예를 들면, 공급 스트림 공정에서, 연속적으로 또는 회분식으로, 에멀전 중합, 역 에멀전 중합, 미니에멀전 중합, 마이크로에멀전 중합 또는 마크로서스펜션 중합의 방법에 의해 그 자체로 알려진 방식으로 수행될 수 있다. 그래프트 베이스(B1)는 또한 초기에 충전된 미립자 라텍스의 존재하에 제조될 수 있다 ("시드 라텍스" 중합 공정으로 알려짐). 적합한 시드 라텍스는 예를 들면, 폴리스티렌으로 이루어진다. 본 발명의 공정에 따르면, 그래프트 베이스(B1)는 제조된 후 그리고 그래프팅 이전에 우선 응집 공정에 의해 응집되어 보다 큰 입자를 형성한다.
- [0041] 그래프트 베이스(B1)를 제조하기 위해, 성분 (B12) 및 (B11)은 일반적으로 20 내지 100℃, 바람직하게는 50 내지 90℃의 온도에서 당업자에게 공지된 방법에 의해 수성 에멀전에서 중합된다.
- [0042] 바람직한 실시양태에서, 모노머의 첨가는, 우선 단지 비닐방향족(B11), 특히 스티렌이 모노머 (B11) 및 (B12)의 총량을 기준으로 3 내지 10 중량%, 바람직하게는 5 내지 8 중량%의 양으로 첨가되고 중합되는 그러한 방식으로 실시된다. (B11)의 첨가는 바람직하게는 5 내지 30분에 걸쳐 실시된다. 이후에 일반적으로 30 내지 80℃, 바람직하게는 50 내지 80℃의 온도에서, 1 내지 18 시간, 바람직하게는 2 내지 16 시간, 특히 바람직하게는 4 내지 12 시간에 걸쳐 디엔(B12)과 나머지 비닐방향족(B11)의 혼합물의 첨가 및 중합이 행해진다. 앞서 언급된 모노머 혼합물의 초기에 충전된 반응 혼합물로의 도입은 한번에, 여러 부분으로 또는 바람직하게는 중합 동안 연속적으로 수행될 수 있다.
- [0043] 일반 유화제 예컨대 알킬설포산 또는 아릴설포산의 알칼리 금속 염, 알킬 설페이트, 지방 알콜 설포네이트, 10 내지 30개 탄소 원자를 가진 고급 지방산의 염 또는 경비누(hard soaps)가 중합에 사용될 수 있다. 10 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 지방산 또는 알킬설포네이트의 나트륨 또는 칼륨 염을 사용하는 것이 바람직하다. 유화제를 그래프트 베이스(B1)를 위해 사용되는 모노머의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%의 양으로 사용하는 것이 유리하다. 일반적으로, 중합은 2 : 1 내지 0.7 : 1의 물/모노머 비에서 수행된다.
- [0044] 사용되는 중합 개시제는 특히, 통상적인 퍼설페이트 예컨대 칼륨 퍼옥소디설페이트이지만, 레독스 시스템이 또한 적합하다.
- [0045] 개시제의 양은, 예를 들면, 그래프트 베이스(B1)를 제조하는데 사용되는 모노머의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%는 원하는 분자량에 좌우된다.
- [0046] 중합 보조제로서, 이에 의한 pH 값이 바람직하게는 6 내지 10인 통상적인 완충 물질, 예를 들면 중탄산나트륨 및 피로인산나트륨, 및 일반적으로 0.1 내지 3 중량%의 연쇄 이동제 예컨대 머캅탄, 테르피올 또는 이합체성 α-메틸스티렌을 사용할 수 있다.
- [0047] 정밀한 중합 조건, 특히 유화제의 종류, 계량(metering) 및 양은 그래프트 베이스(B1)가 80 내지 800 mm, 바람직하게는 80 내지 600 nm, 특히 바람직하게는 85 내지 400 mm 범위의 입자 크기(평균 값 d₅₀)를 갖도록 앞서 언급된 범위 내에서 선택된다.
- [0048] 반응 조건은 폴리머 입자가 바이모달 입도 분포, 특히 2개의 최대치(이의 간격은 달라질 수 있음)를 갖는 입도 분포를 갖도록 선택된다. 입자 크기 및 이의 분포는 통상적인 방법에 의해 결정될 수 있다. 제1 최대치는 제2 최대치보다 더 명확히 구분되며 (비교적 좁은 피크) 일반적으로 25 내지 200 mm, 바람직하게는 60 내지 170 mm 및 특히 바람직하게는 70 내지 150 mm에 있다. 제2 최대치는 비교적 더 폭넓고 일반적으로 150 내지 800 mm, 바람직하게는 180 내지 700 mm, 특히 바람직하게는 200 내지 600 mm에 있다.
- [0049] 바이모달 입도 분포는 그래프트 베이스 B1의 폴리머 입자의 (부분) 응집에 의해 달성될 수 있다. 이는 예를 들면, 하기 방법에 의해 시행될 수 있다:
- [0050] 코어를 구성하는 모노머 B11 및 B12가 모노머 B11 및 B12를 기준으로 적어도 90%, 바람직하게는 95% 초과인 전환율로 우선 중합된다. 이러한 전환율은 일반적으로 4 내지 20 시간 만에 달성된다. 얻어지는 고무 라텍스는 200 mm 이하의 평균 입자 크기 d₅₀ 및 좁은 입도 분포(실제로 단분산 시스템)를 갖는다.
- [0051] 고무 라텍스는 이후에 응집된다. 그래프트 베이스(B1)의 응집에 대한 효과를 통해, 응집 작용을 가지며 바람직하게는, 하나 이상의 소수성 C₁-C₁₂-알킬 알킬레이트, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬 아크릴레이트, 또는 C₁-C₁₂-알킬

메타크릴레이트, 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬 메타크릴레이트, 특히 바람직하게는 에틸 아크릴레이트, 및 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 하나 이상의 극성 모노머 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드 및 N-비닐피롤리돈, 특히 메타크릴아미드로 구성된 코폴리머인 성분 (C)가 이용된다.

- [0052] 소수성 모노머의 비율은 일반적으로 80 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 90 내지 99.9 중량%이고, 극성 모노머의 비율은 일반적으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 92 내지 98 중량%의 에틸 아크릴레이트 및 2 내지 8 중량%의 메타크릴아미드로 구성된 코폴리머가 특히 바람직하다.
- [0053] 앞서 언급된 소수성 모노머 중 적어도 하나, 바람직하게는 에틸 아크릴레이트로 구성된 코어를 갖는 앞서 기재된 바와 같은 코폴리머 (C)가 바람직하며, 이때 이 코어는 앞서 언급된 극성 모노머로 구성된 코폴리머가 그래프팅된다.
- [0054] 코폴리머 (C)는 바람직하게는 응집 라텍스로 알려진, 수성 분산액으로서 사용된다.
- [0055] 그래프트 베이스(B1)의 응집은 일반적으로 앞서 기재된 코폴리머 (C)의 분산액의 첨가에 의해 이루어진다. 응집을 위해 사용되는 분산액에서 코폴리머 (C)의 농도는 일반적으로 3 내지 60 중량%의 범위이고, 바람직하게는 5 내지 40 중량%의 범위이다.
- [0056] 응집은 일반적으로 그래프트 베이스(B1) 100부 당 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량부의, 코폴리머 (C)의 분산액을 사용하여 수행되며, 각 경우에 고형분을 기준으로 계산된다.
- [0057] 응집은 일반적으로 20 내지 120℃, 바람직하게는 30 내지 100℃, 특히 바람직하게는 30 내지 75℃의 온도에서 수행된다. 코폴리머 C는 한번에 또는 부분적으로, 연속적으로 또는 특정 기간에 걸쳐 공급 프로파일에 따라 첨가될 수 있다. 응집 시간, 즉, C의 첨가의 시작부터 후속 그래프트 공중합의 개시까지의 시간은 바람직하게는 1 분 내지 수 시간, 예를 들면 최대 2 시간, 특히 바람직하게는 10 내지 60분이다.
- [0058] 응집 동안 pH는 일반적으로 6 내지 13, 바람직하게는 8 내지 13이다.
- [0059] 앞서 언급된 코폴리머 (C)의 분산액과는 별도로, 다른 화학 응집제 예컨대 고무 라텍스의 응집을 위한 아세트산 무수물을 사용할 수도 있다. 물리적 방법 예컨대 동결 또는 압력 응집 공정이 또한 사용될 수 있다. 언급된 방법들은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0060] 그래프트 베이스 B1의 라텍스는 바이모달 입도 분포가 나타나도록 앞서 언급된 조건하에 단지 부분적으로 응집된다. 60% 초과, 바람직하게는 70 내지 85%의 입자(번호로 분포)가 일반적으로 응집 후 비응집 상태로 존재한다. 그래프트 베이스 B1의 최종적인 부분적으로 응집된 라텍스는 비교적 안정하며 이에 따라 용이하게, 즉, 응집이 일어남이 없이, 저장 및 수송될 수 있다.
- [0061] 그래프트 베이스 B1의 바이모달 입도 분포를 달성하기 위해, 평균 입자 크기 측면에서 상이한 2종의 상이한 그래프트 베이스 B1 및 B1'을 별도로 제조하고 이들 그래프트 베이스 B1 및 B1'를 원하는 혼합비로 혼합할 수도 있지만 덜 바람직하다.
- [0062] 그래프트 코폴리머 B
- [0063] 그래프트 코폴리머 B는 부분적으로 응집된 그래프트 베이스 B1 및 하나 이상의 그래프트 셀 B2로 구성될 수 있다. 본 발명의 목적상, 용어 그래프트 코폴리머 B는 그래프트 코폴리머 B 단독 및 또한 2종 이상의 상이한 그래프트 코폴리머 B의 혼합물 둘다를 포함한다. 바람직한 실시양태에서는, 1종의 그래프트 코폴리머 B가 단독으로 사용된다.
- [0064] 본 발명에 따른 그래프트 코폴리머 B를 생성하기 위해, 응집된 그래프트 베이스 B1은 모노머 B21 및 B22로 그래프팅된다.
- [0065] 그래프트 코폴리머 B는 일반적으로 그래프트 코폴리머 B의 고형분을 기준으로 40 내지 85 중량%의 그래프트 베이스(B1) 및 그래프트 코폴리머 B의 고형분을 기준으로 15 내지 60 중량%의 그래프트 셀(B2)을 포함한다. B1 및 B2의 합은 100 중량%이다.
- [0066] 그래프트 셀(B2)은 응집된 그래프트 베이스(B1)의 존재하에 (B21) 70 내지 90 중량%, 바람직하게는 75 내지 85 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌과, 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴의 반응에 의해 얻어질

수 있다. B21 및 B22의 합은 100 중량%이다.

- [0067] 바람직한 그래프트 셀 B2는 하기로 구성된다: B2-1 스티렌 및 아크릴로니트릴의 코폴리머, B2-2 α -메틸스티렌 및 아크릴로니트릴의 코폴리머. B2-1 스티렌 및 아크릴로니트릴의 코폴리머가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 그래프트 셀 B2는 75 내지 85 중량%의 스티렌과 15 내지 25 중량%의 아크릴로니트릴의 반응에 의해 얻어진다.
- [0068] 그래프트 셀(B2)은 바람직하게는 그래프트 베이스(B1)의 응집 후 에멀전 중합 공정에 의해 얻어진다.
- [0069] 그래프트 셀(B2)의 생성을 위한 그래프트 중합은 그래프트 베이스(B1)의 제조를 위한 에멀전 중합과 동일한 시스템에서 수행될 수 있으며, 필요하다면, 추가유화제 및 보조제가 첨가될 수 있다. 그래프팅될 모노머 혼합물은 반응 혼합물에 한번에 첨가되거나, 예를 들면 복수의 그래프팅된 층을 만들기 위해, 복수의 단계에 걸쳐 분배되거나, 또는 중합 동안 연속 첨가될 수 있다. 모노머 B21 및 B22(특히 스티렌 및 아크릴로니트릴)은 바람직하게는 동시에 첨가될 수 있다.
- [0070] 그래프트 셀(B2)은, 본 발명의 일 실시양태에서, 상술된 방법에 의해 얻어진 응집된 그래프트 베이스(B1)의 존재하에 성분 B21 및 B22, 특히 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어진 모노머 혼합물로부터 중합된다. 여기서, 모노머는 서로 개별적으로 또는 혼합물로서 도입될 수 있다. 예를 들면, B21이 단독으로 우선 그래프팅된 다음, B21 및 B22의 혼합물이 그래프팅될 수 있다. 그래프트 베이스에 대해 앞서 기재된 일반적인 조건하에 수성 에멀전에서 이러한 그래프트 공중합을 다시 한번 실시하는 것이 유리하다.
- [0071] 그래프팅 반응에 대한 절차와 관련한 상세한 설명은 당업자에게 공지되어 있으며 예를 들면, DE-A 24 27 960 및 EP-A 0 062 901에 개시되어 있다.
- [0072] 하기 B1 및 B2로 구성된 그래프트 코폴리머 B를 사용하는 것이 바람직하다:
- [0073] B1: 하기 (B11) 및 (B12)의 (a) 중합에 의해 얻어질 수 있는, 40 내지 85 중량%의 그래프트 베이스(B1):
- [0074] (B11): 11 내지 24 중량%의 비닐방향족, 특히 스티렌, 및
- [0075] (B12): 76 내지 89 중량%의 디엔, 특히 부타디엔, 및
- [0076] B2: 하기 (B21) 및 (B22)의 혼합물과 응집된 그래프트 베이스 B1의 반응에 의해 얻어질 수 있는, 15 내지 60 중량%의 그래프트 셀 B2:
- [0077] (B21): 70 내지 90 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌, 및
- [0078] (B22): 10 내지 30 중량%의 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴.
- [0079] 하기 B1 및 B2로 구성된 그래프트 코폴리머 B를 사용하는 것이 특히 바람직하다:
- [0080] B1: 하기 (B11) 및 (B12)의 (a) 중합에 의해 얻어질 수 있는, 40 내지 85 중량%의 그래프트 베이스(B1):
- [0081] (B11): 12 내지 22 중량%의 비닐방향족, 특히 스티렌, 및
- [0082] (B12): 78 내지 88 중량%의 디엔, 특히 부타디엔, 및
- [0083] B2: 하기 (B21) 및 (B22)의 혼합물과 응집된 그래프트 베이스 B1의 반응에 의해 얻어질 수 있는, 15 내지 60 중량%의 그래프트 셀 B2:
- [0084] (B21): 70 내지 90 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌, 및
- [0085] (B22): 10 내지 30 중량%의 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴.
- [0086] 하기 B1 및 B2로 구성된 그래프트 코폴리머 B를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다:
- [0087] B1: 하기 (B11) 및 (B12)의 (a) 중합에 의해 얻어질 수 있는, 40 내지 85 중량%의 그래프트 베이스(B1):
- [0088] (B11): 14 내지 21 중량%의 비닐방향족, 특히 스티렌, 및
- [0089] (B12): 79 내지 86 중량%의 디엔, 특히 부타디엔, 및
- [0090] B2: 하기 (B21) 및 (B22)의 혼합물과 응집된 그래프트 베이스 B1의 반응에 의해 얻어질 수 있는, 15 내지 60 중량%의 그래프트 셀 B2:
- [0091] (B21): 70 내지 90 중량%의 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌, 특히 스티렌, 및

- [0092] (B22): 10 내지 30 중량%의 아크릴로니트릴 및/또는 메틸 메타크릴레이트, 특히 아크릴로니트릴.
- [0093] 그래프트 코폴리머의 분리
- [0094] 본 발명에 따르면, 그래프트 코폴리머 B는 수성 분산액으로부터 분리된다. 본 발명의 목적상, 분산액의 수성 상은 그래프트 코폴리머 B가 불연속 상으로서 존재하는 연속 상이다. 분산액의 수성 상은 물, 또는 그 밖에 낮은 비율, 즉, 적어도 20 중량%의 물을 함유하는 혼합물에서의 염을 기반으로 한다. 수성 상은 물 이외에, 예를 들면, 아세톤 또는 알콜과 같은 용매를 함유할 수 있으며, 이들 중 에탄올이 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 수성 상은 주로 물, 특히 오직 물을 포함한다. 용매 및 폴리머와 별도로, 제조 공정에서 유래하는 화합물, 예를 들면, 제거되지 않은 유화제, 모노머 잔사 또는 안정제가 물론 수성 상에 존재할 수 있다.
- [0095] 그래프트 코폴리머 B가 우선 별도 공정에서 제조되고 이후에 수성 상으로 제조되는지 혹은 그래프트 코폴리머 B가 수성 상을 형성하는 반응 혼합물로부터 직접 분리되는지는 원칙적으로 중요하지 않다. 그러나, 공정의 단순성으로 인해, 그래프트 코폴리머 B가 이의 반응 혼합물로부터 직접 분리되는 것이 가장 바람직하다. 본 발명의 목적상, 용어 그래프트 코폴리머 B는 또한 본 발명에 따라 사용되는 다양한 그래프트 코폴리머 B의 혼합물을 포함한다. 이에, 예를 들면, 하나 이상의 추가 그래프트 코폴리머 B 또는 그 밖에 추가 그래프트 코폴리머(들) B 자체의 용액, 현탁물 또는 에멀전이 그래프트 코폴리머 B의 수성 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 이들 그래프트 코폴리머 B의 혼합물은 그후 분리될 수 있다. 그래프트 코폴리머 B는 특히 바람직하게는 이의 반응 혼합물로부터 분리된다.
- [0096] 본 발명에 따르면, 하기 조성의 성분 A1) 및 A2)의 수용액 a1)이 침전제로서 바람직하게 사용된다:
- [0097] A1) 0.20 내지 0.60 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0098] A2) 0.02 내지 0.10 중량%의 황산;
- [0099] 특히 바람직하게는
- [0100] A1) 0.30 내지 0.60 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0101] A2) 0.03 내지 0.08 중량%의 황산; 및
- [0102] 매우 특히 바람직하게는
- [0103] A1) 0.40 내지 0.60 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0104] A2) 0.04 내지 0.06 중량%의 황산,
- [0105] 특히
- [0106] A1) 0.40 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0107] A2) 0.05 중량%의 황산.
- [0108] 본 발명에 따르면, 하기 조성의 성분 A1) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 보다 바람직하게 사용된다:
- [0109] A1) 0.20 내지 0.60 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0110] A3) 0.02 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$;
- [0111] 특히 바람직하게는
- [0112] A1) 0.20 내지 0.50 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0113] A3) 0.05 내지 0.30 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$; 및
- [0114] 매우 특히 바람직하게는
- [0115] A1) 0.30 내지 0.50 중량%의 $MgSO_4$, 및
- [0116] A3) 0.05 내지 0.20 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$.

- [0117] 본 발명에 따르면, 하기 조성의 성분 A2) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 보다 바람직하게 사용된다:
- [0118] A2) 0.02 내지 0.10 중량%의 황산, 및
- [0119] A3) 0.02 내지 0.40 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$;
- [0120] 특히 바람직하게는
- [0121] A2) 0.03 내지 0.08 중량%의 황산, 및
- [0122] A3) 0.05 내지 0.30 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$; 및
- [0123] 매우 특히 바람직하게는
- [0124] A2) 0.04 내지 0.06 중량%의 황산, 및
- [0125] A3) 0.05 내지 0.20 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$.
- [0126] 본 발명에 따르면, 하기 조성의 성분 A1), A2) 및 A3)의 수용액 a1)이 침전제로서 보다 바람직하게 사용된다:
- [0127] A1) 0.10 내지 0.40 중량%의 $MgSO_4$,
- [0128] A2) 0.02 내지 0.08 중량%의 황산, 및
- [0129] A3) 0.02 내지 0.15 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$; 및
- [0130] 특히 바람직하게는
- [0131] A1) 0.10 내지 0.30 중량%의 $MgSO_4$,
- [0132] A2) 0.03 내지 0.06 중량%의 황산, 및
- [0133] A3) 0.05 내지 0.15 중량%의, 물에서 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염, 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3$.
- [0134] 앞서 언급된 침전제들 중에서, 침전제로서 상술한 바와 같은 성분 A1) 및 A2)의 수용액 a1)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0135] 본 발명의 공정에서, 황산마그네슘($MgSO_4$)은 $MgSO_4 \cdot x \cdot 7$ 수화물 또는 무수 황산마그네슘으로서 사용된다.
- [0136] 본 발명의 공정에서, 황산은 진한 황산으로서 사용될 수 있다.
- [0137] 본 발명의 목적상, 물에 단분산 방식으로 용해되는 황산의 알루미늄 염은 물과 "진용액(true solution)"을 제공하는 알루미늄 염이다. 이러한 알루미늄 염의 예는 $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$, $NaAl(SO_4)_2$ 또는 $NH_4Al(SO_4)_2$ 이며, $Al_2(SO_4)_3$ 이 특히 바람직하다.
- [0138] 앞서 언급된 알루미늄 염은 바람직하게는 산업에서 무수 알루미늄 염으로서 사용되고; 실험실에서 또한 상응하는 수화물로서 사용된다.
- [0139] 본 발명에 따라 사용되는 침전제의 성분들은 수용액으로서 사용된다. 수용액은 수성 용매에, 예를 들면 물 또는 물/에탄올 혼합물에, 특히 물에 용해되는 본 발명에 따라 사용되는 성분들을 포함한다. 이들 성분은 특히 바람직하게는 수 중 용액으로서 사용된다.
- [0140] 침전제는 한번에, 부분적으로 또는 공급 스트림 공정에서 프로파일의 존재 또는 부재 하에 첨가될 수 있다. 첨가는 바람직하게는 불연속적으로 또는, 산업에서, 연속적으로 실시된다. 그래프트 코폴리머가 존재하는 수성 상의 pH는 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 수성 상의 pH는 침전 후 특히 바람직하게는 4 내지 11의 범위이고, 예를 들면 5 내지 10의 범위이다. 특히, 사용되는 침전제가 어떠한 성분 A2)를 함유하지 않는다면 수성 상의 pH는 침전 후에 7의 영역에 있고; 이와 달리, 성분 A2)의 존재하에서는, pH가 5의 영역에 있다.
- [0141] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 침전제의 성분을 포함하는 수용액 a1)은 초기에 충전되고 수성 상에 존재하는 그래프트 코폴리머가 침전제의 초기 충전된 용액에 공급된다.

- [0142] 침전에 필요한 침전제의 양은 넓은 범위 내에서 달라질 수 있고 그 중에서도, 사용되는 보조제 예컨대 유화제 및 수성 상 중의 그래프트 코폴리머의 농도에 좌우된다. 일반적으로, 전체 수성 상을 기초로 한 그래프트 코폴리머(고형분)의 양은 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%, 특히 18 내지 22 중량%이다. 본 발명의 목적상, 전체 수성 상은 그래프트 코폴리머 분산액 및 침전제의 수용액 a1)으로 구성된 수성 상이다.
- [0143] 침전은 대기압에서 수행될 수 있다. 그러나, 이는 또한 이보다 낮거나 높은 압력에서, 예를 들면 1 내지 10 bar 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 1 내지 5 bar 범위, 특히 4 bar의 압력이 본 발명의 공정에 유리하다. 침전이 수행되는 온도는 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 20 내지 140℃, 바람직하게는 70 내지 100℃, 특히 바람직하게는 80 내지 95℃ 범위의 온도가 본 발명에 따라 사용되는 그래프트 코폴리머에 유리한 것으로 확인되었다.
- [0144] 침전 동안, 수용액에 대해, 예를 들면 교반에 의해, 전단을 실시하는 것이 유리하다. 전단 속도는 존재하는 시스템에 크게 의존한다. 전단 속도는 또한 침전의 과정 동안 달라질 수 있다. 침전은 다양한 반응기에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기는 교반 용기, 교반 용기들의 캐스케이드, 스태틱 믹서를 갖는 튜브 반응기 및 다이내믹 믹서를 갖는 튜브 반응기를 포함한다. 침전은 회분 공정으로 또는 연속 공정으로 또는 반회분 공정으로 실시될 수 있다. 작업의 불연속 모드에서는, 예를 들면, 교반 용기에서, 후처리(work-up)를 행할 수 있다. 특히 연속 절차의 경우, 그래프트 코폴리머의 분산액이 믹싱 엘리먼트가 있거나 없는 플로우 튜브 내에 도입될 수 있다. 침전제의 용액은 예를 들면, 그 속에 분무될 수 있다.
- [0145] 본 발명의 공정은 후처리를 위한 추가 단계 또는 조치를 포함할 수 있으며, 이는 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있다.
- [0146] 그래프트 코폴리머는 본 발명에 따라 분리되어진 후 바람직하게는 소결된다. 소결 작업은 매우 짧을 수 있으며, 예를 들면 수 초가 소요되거나 수 분 범위일 수 있다. 그러나, 장시간에 걸쳐 그래프트 코폴리머를 소결할 필요가 있을 수도 있다. 이에, 소결 작업은 수 시간 소요될 수 있다. 그래프트 코폴리머는 종종 1분 내지 2 시간의 기간 동안 소결된다. 소결 작업시 온도는 일반적으로 약 70 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 125℃의 범위이다. 소결 작업 동안, 온도는 일정할 수 있다. 그러나, 소결 단계 동안 온도를 변경하는 것이 유리할 수도 있다. 소결 작업 동안 압력은 바람직하게는 1 내지 5 bar 범위이다.
- [0147] 침전되고 경우에 따라 소결된 그래프트 코폴리머는 예를 들면, 체질, 프레싱, 여과, 디캔테이션, 침강, 바람직하게는 원심분리에 의해, 또는 부분 열 건조에 의해 수성 상으로부터 분리될 수 있다. 분리는 또한 당업자에게 그 자체로 공지된 적절한 구조를 가진 압출기에서 스퀴징에 의해 수행될 수 있다. 물론, 그래프트 코폴리머는 게다가 언급된 단계들의 조합에 의해 수성 상으로부터 분리될 수 있다.
- [0148] 본 발명의 공정에 의해 얻어질 수 있는 그래프트 코폴리머로부터, 하기 조성의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A, 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B 및 경우에 따라 추가 성분 K를 포함하는 열가소성 성형 조성물을 생성할 수 있다:
- [0149] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는, 40 내지 80 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0150] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및
- [0151] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0152] B: 20 내지 60 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조되는 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B;
- [0153] 및
- [0154] K: 0 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0155] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.
- [0156] 하기를 포함하는 (또는 하기로 이루어진) 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물이 바람직하다:
- [0157] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는 (또는 얻어지는), 50 내지 75 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0158] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및

- [0159] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0160] B: 25 내지 50 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조되는 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B;
- [0161] 및
- [0162] K: 0 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0163] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.
- [0164] 하기를 포함하는 (또는 하기로 이루어진) 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물이 특히 바람직하다:
- [0165] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는, 55 내지 75 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0166] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및
- [0167] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0168] B: 25 내지 45 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조되는 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B;
- [0169] 및
- [0170] K: 0 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0171] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.
- [0172] 코폴리머 A
- [0173] 코폴리머 A는 바람직하게는 성분 아크릴로니트릴 및 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌으로부터 벌크 중합에 의해 또는 하나 이상의 용매의 존재하에 제조된다. 물 질량 M_w 가 50 000 내지 300 000 g/mol인 코폴리머 A가 바람직하며, 이때 물 질량은 예를 들면, 테트라히드로푸란에서 광 산란에 의해 (UV 검출을 이용하는 GPC) 결정될 수 있다. 코폴리머 A는 열가소성 성형 조성물의 매트릭스를 형성한다.
- [0174] 코폴리머 A는 특히 하기를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다:
- [0175] (Aa) (Aa)를 기준으로, 69 내지 80 중량%의 스티렌 및 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴로부터 제조되는 폴리 스티렌-아크릴로니트릴, 또는
- [0176] (Ab) (Aa)를 기준으로, 69 내지 80 중량%의 α -메틸스티렌 및 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴로부터 제조되는 폴리- α -메틸스티렌-아크릴로니트릴, 또는
- [0177] (Ac) 코폴리머 매트릭스(Aa) 및 코폴리머 매트릭스(Ab)의 혼합물.
- [0178] 코폴리머 A는 또한 아크릴로니트릴, 스티렌 및 α -메틸스티렌의 공중합에 의해 얻어질 수 있다. 그러나, 원칙적으로 추가의 모노머 빌딩 블록을 포함하는 폴리머 매트릭스를 사용할 수도 있다.
- [0179] 코폴리머 매트릭스 A의 점도(V_z)는 (DIN 53726에 따라 25°C에서 0.5 중량% 농도 DMF 용액에서 측정) 예를 들면, 50 내지 120 ml/g이다. 코폴리머 매트릭스 A는 예를 들면, 문헌[Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, volume V, (Polystyrene), Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, pages 122 ff., lines 12 ff]에 기재된 바와 같은 공정에 의해 예를 들면, 톨루엔 또는 에틸벤젠에서 용액 중합 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다.
- [0180] 앞서 기재한 바와 같이, 바람직한 코폴리머 매트릭스 성분 A는 폴리스티렌-아크릴로니트릴, 폴리- α -메틸스티렌-아크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 성분 A는 제조되어진 후에 당업자에게 공지된 방법에 의해 분리되고 바람직하게는 펠렛이 얻어지도록 가공처리된다.
- [0181] 성형 조성물에서 본 발명에 따라 사용되는 코폴리머 A는 예를 들면, 또한 추가 열가소성 폴리머(TP)와 혼합될 수 있다. 본원에서 사용가능한 것으로는 특히, 부분 결정성 폴리아미드, 부분 방향족 코폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리옥시알킬렌, 폴리아릴렌 설페이드, 폴리에테르 케톤, 폴리비닐 클로라이드 및/또는 폴리카보네이트가 있다.
- [0182] 적합한 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트는 선형 또는 분지형일 수 있다. 분지형 생성물은 바람직

하계는, 사용되는 디페놀의 함을 기준으로 0.05 내지 2.0 mol%의 삼작용성 화합물 또는 3 초과와 작용가(functionality)를 갖는 화합물, 예를 들면 3개의 또는 3개 초과와 페놀성 OH 기를 가진 화합물의 도입에 의해 얻어진다. 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트는 방향족 결합된 할로젠, 바람직하게는 브롬 및/또는 염소를 함유할 수 있다. 그러나, 이들은 바람직하게는 할로젠 무함유이다. 이들은 10 000 내지 200 000, 바람직하게는 20 000 내지 80 000의 평균 분자량(M_w , 중량 평균; 예를 들면, 초원심분리 또는 광 산란에 의해 결정됨)을 갖는다.

[0183] 적합한 열가소성 폴리에스테르는 바람직하게는 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 즉, 방향족 디카르복실산 또는 이의 반응성 유도체(예를 들면 디메틸 에스테르 또는 무수물) 및 지방족, 지환족 또는 아릴지방족 디올의 반응 생성물 및 이러한 반응 생성물의 혼합물이다. 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 (또는 이의 반응성 유도체) 및 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 디올로부터 공지된 방법에 의해(Kunststoff-Handbuch, volume VIII. p. 695 ff, Carl Hanser Verlag, Munich 1973 참조) 제조될 수 있다. 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트에서, 80 내지 100 mol%, 및 바람직하게는 90 내지 100 mol%의 디카르복실산 라디칼이 테레프탈산 라디칼이고 80 내지 100 mol%, 바람직하게는 90 내지 100 mol%의 디올 라디칼은 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올 라디칼이다. 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올 라디칼 이외에, 0 내지 20 mol%의, 3 내지 12개의 탄소 원자를 가진 다른 지방족 디올 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 가진 지환족 디올의 라디칼을 함유할 수 있다 (예를 들면, DE 2 407 647, DE 2 407 776 및 DE 2715 932 참조). 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 DE 1 900 270 및 US 3,692,744에 기재된 바와 같이, 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3염기 또는 4염기 카르복실산의 도입에 의해 분지화될 수 있다.

[0184] 바람직한 분지화제의 예는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이다. 산 성분을 기준으로 1 mol% 이하의 분지화제를 사용하는 것이 바람직하다. 오직 테레프탈산 및 이의 반응성 유도체(예를 들면 이의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 바람직하다. 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 또한 앞서 언급된 알킬 성분 중 적어도 2종으로부터 제조되어진 코폴리에스테르를 포함하며: 특히 바람직한 코폴리에스테르는 폴리(에틸렌 글리콜-1,4-부탄디올) 테레프탈레이트이다.

[0185] 적합한 폴리아미드는 공지된 호모폴리아미드, 코폴리아미드 및 이들 폴리아미드의 혼합물이다. 이들은 부분 결정성 및/또는 무정형 폴리아미드일 수 있다.

[0186] 적합한 부분 결정성 폴리아미드는 폴리아미드-6, 폴리아미드-6,6, 이들 성분의 혼합물 및 상응하는 코폴리머이다. 추가 가능한 것으로는 산 성분이 전체적으로 또는 부분적으로 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 및/또는 수베르산 및/또는 세바스산 및/또는 아젤라산 및/또는 아디프산 및/또는 시클로헥산디카르복실산으로 이루어지고, 디아민 성분이 전체적으로 또는 부분적으로 m- 및/또는 p-크실릴렌디아민 및/또는 헥사메틸렌디아민 및/또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 및/또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 및/또는 이소포론디아민으로 이루어지며 그 조성이 공지된 부분 결정성 폴리아미드이다. 고리에 7-12개의 탄소 원자를 갖는 락탐으로부터 전체적으로 또는 부분적으로 제조된, 경우에 따라 앞서 언급된 출발 성분들 중 하나 이상의 부수적 사용에 의해 제조된 폴리아미드가 또한 언급될 수 있다.

[0187] 무정형 폴리아미드로서, 디아민 예컨대 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, m- 및/또는 p-크실릴렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노시클로헥실)-프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3-아미노메틸,3,5,5-트리메틸시클로헥실아민, 2,5- 및/또는 2,6-비스(아미노메틸)노르보르난 및/또는 1,4-디아미노메틸시클로헥산과 디카르복실산 예컨대 옥살산, 아디프산, 아젤라산, 테칸디카르복실산, 헵타데칸디카르복실산, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸아디프산, 이소프탈산 및 테레프탈산의 중축합에 의해 얻어진 공지의 생성물을 사용할 수 있다.

[0188] 복수의 모노머의 중축합에 의해 얻어지는 코폴리머는 또한 아미노카르복실산 예컨대 ϵ -아미노카프로산, ω -아미노운데칸산 또는 ω -아미노라우르산 또는 이의 락탐의 첨가로 제조되는 코폴리머도 적합하다. 특히 적합한 무정형 폴리아미드는 이소프탈산, 헥사메틸렌디아민 및 추가 디아민 예컨대 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,5- 및/또는 2,6-비스(아미노메틸)노르보르난으로부터; 또는 이소프탈산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 및 ϵ -카프로락탐으로부터; 또는 이소프탈산, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 및 라우로락탐으로부터; 또는 테레프탈산 및 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성체 혼합물로부터 제조된 폴리아미드이다.

- [0189] 또한 언급된 폴리머들(TP)의 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 코폴리머 A 및 그래프트 코폴리머 B의 양을 기준으로, 0 내지 90 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 20 중량%의 앞서 언급된 폴리머(TP)를 포함할 수 있다.
- [0190] 앞서 언급된 폴리머(TP) 중 적어도 하나가 열가소성 성형 조성물에 존재한다면, 이의 최소 비율은 일반적으로 0.1 중량%이다.
- [0191] 코폴리머 A 및 그래프트 코폴리머 B 및 경우에 따라 추가 성분 K로 이루어진 열가소성 성형 조성물이 바람직하다.
- [0192] 추가 성분(K)으로서, 열가소성 성형 조성물은 분산제(DM), 충전제(F) 및 첨가제(D)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다.
- [0193] 성분 (K)가 존재한다면, 이는 종종 0.01 내지 5 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0194] 성분 (K)가 존재한다면, 본 발명에 따른 앞서 언급된 열가소성 성형 조성물은 종종 하기 조성을 갖는다:
- [0195] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는, 40 내지 79.99 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0196] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및
- [0197] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0198] B: 20 내지 59.99 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조된 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B;
- [0199] 및
- [0200] K: 0.01 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0201] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.
- [0202] 성분 (K)가 존재한다면, 하기를 포함하는 (또는 하기로 이루어진) 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물이 바람직하다:
- [0203] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는, 50 내지 74.95 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0204] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및
- [0205] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0206] B: 25 내지 49.95 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조된 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B; 및
- [0207] K: 0.05 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0208] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.
- [0209] 성분 (K)가 존재한다면, 하기를 포함하는 (또는 하기로 이루어진) 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물이 특히 바람직하다:
- [0210] A: 하기 A1 및 A2로부터 얻어질 수 있는, 55 내지 74.9 중량%의 적어도 하나의 열가소성 코폴리머 A:
- [0211] A1: 코폴리머 A를 기준으로 20 내지 31 중량%의 아크릴로니트릴, 및
- [0212] A2: 코폴리머 A를 기준으로 69 내지 80 중량%의 스티렌 또는 α -메틸스티렌 또는 스티렌과 α -메틸스티렌의 혼합물,
- [0213] B: 25 내지 44.9 중량%의, 본 발명의 공정에 의해 제조된 적어도 하나의 그래프트 코폴리머 B;
- [0214] 및
- [0215] K: 0.1 내지 5 중량%의 추가 성분 K,
- [0216] 여기서 A, B 및 K의 합은 100 중량%이다.

- [0217] 성분 K로서, 열가소성 성형 조성물은 또한 0 내지 5 중량%, 종종 0.1 내지 5 중량%의 섬유상 또는 입자상 충전제(F) 또는 이의 혼합물을 함유할 수 있으며, 각각의 경우에 성분 A 및 B 및 K의 양을 기준으로 한다. 예를 들면, 사이즈 및 분당체가 제공될 수 있는 유리 섬유, 유리 구, 미네랄 섬유, 산화알루미늄 섬유, 운모, 석영분 또는 규회석이 충전제 또는 보강 재료로서 첨가될 수 있다. 부가적으로, 금속 플록, 금속 분말, 금속 섬유, 금속-코팅된 충전제, 예를 들면 니켈-유리 코팅된 섬유, 및 또한 전자기파로부터 보호하는 다른 집합체가 본 발명의 성형 조성물에 혼합될 수 있다. 부가적으로, 탄소 섬유, 카본 블랙, 특히 컨덕터 카본 블랙, 또는 니켈-코팅된 탄소 섬유가 첨가될 수 있다.
- [0218] 보조제 및 가공 첨가제로서, 다양한 첨가제(D)가 0 내지 5 중량%, 종종 0.1 내지 5 중량%의 양으로 성형 조성물에 첨가될 수 있다. 가능한 첨가제(D)는 폴리머의 가공처리 또는 마무리에 통상적으로 사용되는 모든 물질이다.
- [0219] 예를 들면 염료, 안료, 착색제, 대전방지제, 항산화제, 열 안정성을 개선하기 위한 안정제, 광 안정성을 증가시키기 위한 안정제, 가수분해 내성 및 화학물질에 대한 내성을 증가시키기 위한 안정제, 열 분해 방지제 및 특히 성형물 또는 성형 부품을 제조하는데 유리한 윤활제/슬라이딩제가 언급될 수 있다. 이들 추가 첨가제는 제조 공정의 임의 단계에 도입될 수 있지만 바람직하게는 첨가제의 안정화 효과(또는 다른 특이적 효과)의 조기 사용을 위해 조기 시점에 도입될 수 있다. 추가의 통상적인 보조제 및 첨가제에 대해, 예를 들면, 문헌["Plastics Additives Handbook", edited by Gaechter and Mueller, 4th edition, Hanser Publ., Munich, 1996]을 참조할 수 있다.
- [0220] 적합한 안료는 예를 들면, 이산화티탄, 프탈로시아닌, 울트라마린 블루, 산화철 또는 카본 블랙, 및 또한 모든 부류의 유기 안료이다.
- [0221] 적합한 착색제는 예를 들면, 폴리머의 투명한, 반투명한 또는 불투명한 착색에 사용될 수 있는 모든 염료, 특히 스티렌 코폴리머의 착색에 적합한 염료이다.
- [0222] 적합한 난연제로서, 예를 들면, 당업자에 공지된 할로겐 함유 또는 인 함유 화합물, 수산화마그네슘 및 또한 다른 통상의 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0223] 적합한 항산화제는 예를 들면, 다양한 방식으로 치환될 수 있고 또한 치환기를 통해 브리지될 수 있는 입체 장애된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 페놀계 항산화제이다. 이들은 모노머성 화합물뿐만 아니라 복수의 페놀계 베이스 분자로 구성될 수 있는 올리고머성 화합물을 포함한다. 추가의 가능한 것은 히드로퀴논 및 히드로퀴논에 유사한 치환된 화합물, 게다가 토포페롤 및 이의 유도체에 기초한 항산화제이다. 다양한 항산화제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 원칙적으로 상업적으로 입수가능한 모든 화합물 또는 스티렌 코폴리머에 적합한 화합물, 예를 들면 Irganox 시리즈의 항산화제를 사용할 수 있다. 앞서 예시적으로 언급되어진 페놀계 항산화제와 함께, 공안정제(costabilizer), 특히 인- 또는 황-함유 공안정제를 부수적으로 사용할 수 있다. 이러한 P- 또는 S-함유 공안정제는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0224] 광의 작용에 대한 적합한 안정제는 예를 들면, 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이다. 가능한 매트제(matting agent)는 무기 재료 예컨대 탈크, 유리 구 또는 금속 카보네이트(예를 들면 $MgCO_3$, $CaCO_3$) 및 또한 폴리머 입자, 특히 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 화합물, 아크릴로니트릴 또는 이의 혼합물에 기초한, 1 mm를 넘는 직경 d_{50} 을 갖는 구형 입자 둘다이다. 산성 또는 염기성 모노머를 공중합된 형태로 포함하는 폴리머가 또한 사용될 수 있다.
- [0225] 적합한 점적 방지제는 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(Teflon) 폴리머 및 초고 분자량 폴리스티렌(몰 질량 M_w 2 000 000 초과)이다.
- [0226] 섬유상 또는 분상 충전제의 예로서, 탄소 섬유 또는 유리 섬유로서 직조 유리 직물, 유리 매트 또는 유리 실크로빙의 형태의 것들, 초핑된 유리, 유리 구 및 규회석이 언급될 수 있으며, 특히 바람직하게는 유리 섬유이다. 유리 섬유가 사용되는 경우, 이들은 블랜드 성분과의 상용성을 높이기 위해 사이즈 및 분당체로 코팅될 수 있다.
- [0227] 유리 섬유는 짧은 유리 섬유의 형태로 또는 연속 가닥(로빙)의 형태로 도입될 수 있다.
- [0228] 적합한 입자상 충전제는 예를 들면, 카본 블랙, 무정형 실리카, 마그네슘 카보네이트, 분말 석영, 운모, 벤토나이트, 탈크, 펠트스와 또는 특히 칼슘 실리케이트 예컨대 규회석 및 카올린이다.

- [0229] 적합한 대전방지제는 예를 들면, 아민 유도체 예컨대 N,N-비스(히드록시-알킬)알킬아민 또는 N,N-비스(히드록시-알킬)알킬렌아민, 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 에틸렌 옥시드 글리콜과 프로필렌 옥시드 글리콜의 코폴리머(특히, 에틸렌 옥시드 블록 및 프로필렌 옥시드 블록으로 구성된 2-블록 또는 3-블록 코폴리머) 및 글리세릴 모노스테아레이트 및 디스테아레이트, 및 또한 이들의 혼합물이다.
- [0230] 적합한 안정제는 예를 들면, 장애 페놀 및 또한 비타민 E 또는 유사한 구조를 가진 화합물, 예를 들면 p-크레졸 및 시클로펜타디엔의 부틸화된 축합 생성물 이다. HALS(장애 아민 광안정제), 벤조페논, 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸이 또한 적합하다. 다른 적합한 화합물은 예를 들면, 티오키아복실산 에스테르이다. 또한 티오프로피온산의 C₆-C₂₀-알킬 에스테르, 특히 스테아릴 에스테르 및 라우릴 에스테르를 이용할 수 있다. 티오프로피온산의 디라우릴 에스테르(디라우릴 티오프로피오네이트), 티오프로피온산의 디스테아릴 에스테르(디스테아릴 티오프로피오네이트) 또는 이들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 추가 충전제의 예는 HALS 흡수제 예컨대 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트 또는 UV 흡수제 예컨대 2H-벤조트리아졸-2-일(4-메틸페놀)이다. 이러한 충전제는 일반적으로 0.01 내지 2 중량%의 양으로 (총 혼합물 기준) 사용된다.
- [0231] 적합한 윤활제 및 이형제는 스테아르산, 스테아릴 알콜, 스테아르산 에스테르, 아미드 왁스(비스스테아릴아미드), 폴리올레핀 왁스 및 고급 지방산 일반적으로, 이의 유도체 및 12 내지 30개 탄소 원자를 가진 상응하는 지방산 혼합물이다. 에틸렌비스스테아르아미드(예를 들면 Irgawax, 스위스 Ciba에서 제조)가 또한 특히 적합하다.
- [0232] 이들 첨가제의 양은 0.05 내지 5 중량% 범위이다.
- [0233] 실리콘 오일, 올리고머성 이소부틸렌 또는 유사한 재료가 또한 첨가제로서 가능하다. 사용된다면, 통상적인 양은 성분 A 및 B 및 K의 양을 기준으로 0.001 내지 3 중량%이다. 또한 안료, 염료, 컬러 광택제 예컨대 울트라마린 블루, 프탈로시아닌, 이산화티탄, 카드뮴 셀파이드, 페틸렌테트라카르복실산의 유도체를 사용할 수 있다. 가공 조제 및 안정제 예컨대 UV 안정제, 열 안정제(예를 들면 p-크레졸 및 디시클로펜타디엔의 부틸화된 반응 생성물; Wingstay L; 제조사: Omnova; 또는 디라우릴 티오프로피오네이트, Irganox PS 800, 제조사: BASF), 윤활제 및 대전방지제(예를 들면 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 코폴리머 예컨대 Pluronic(제조사: BASF)가 사용된다면 총 성형 조성물을 기준으로 일반적으로 0.01 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0234] 개개 첨가제는 일반적으로 각각의 경우에 통상적인 양으로 사용된다.
- [0235] 성분 A 및 B(및 경우에 따라 추가 폴리머(TP) 및 성분 K 예컨대 충전제(F) 및 또한 통상적인 첨가제(D))로 구성된 성형 조성물의 제조는 공지된 모든 방법에 의해 수행될 수 있다. 그러나, 성분들의 블렌딩은 바람직하게는 성분들의 용융 혼합, 예를 들면 조인트 압출, 니딩(kneading) 또는 롤-밀링에 의해 수행된다. 이는 160 내지 400°C, 바람직하게는 180 내지 280°C 범위의 온도에서 수행된다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (B)는 각각의 제조 단계에서 얻어진 수성 분산액으로부터 미리 부분적으로 또는 완전히 분리된다. 예를 들면, 그래프트 코폴리머 B는 매트릭스 폴리머와 습한 또는 건조한 가루/분말의 형태로 (예를 들면 1 내지 40%, 특히 20 내지 40%의 잔류 수분 함량을 가짐) 혼합될 수 있으며, 그래프트 코폴리머의 완전한 건조가 혼합 도중 일어난다. 입자의 건조는 또한 DE-A 19907136에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.
- [0236] 본 발명의 공정에 의해 제조된 그래프트 코폴리머는 특히, 실질적으로 겔이 없는 상태이며 쉽고 빠르게 건조될 수 있다. 그래프트 코폴리머로부터 얻어질 수 있는 성형 조성물은 성형물 제조를 위한 열가소성 물질 가공처리의 공지된 공정에 의해 가공처리될 수 있고; 특히, 성형물의 제조는 열성형, 압출, 사출 성형, 캐스팅, 중공 성형, 프레스, 프레스 소결, 딥 드로잉(deep drawing) 또는 소결에 의해, 바람직하게는 사출 성형에 의해 수행될 수 있다.
- [0237] 앞서 언급된 성형물은 원칙적으로 모든 산업 분야에 사용될 수 있다. 이들의 사용 범위는 예를 들면, 의료 또는 위생 분야에서부터 차량 제조를 거쳐 레저 분야에서 또는 가정에서 소비재에 이를 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 그래프트 코폴리머를 사용하여 생성되는 성형물은 우수한 기계적 특성을 나타낸다. 특히, 이들은, 표면 결함을 거의 또는 전혀 함유하지 않고 높은 표면 광택을 가진 표면을 갖는다. 추가로, 이들은 황변을 겪는 경향을 거의 나타내지 않고 우수한 내열성 및 풍화 안정성을 갖는다. 본 발명에 따라 제조된 그래프트 코폴리머를 사용하여 생성되는 투명 성형물은 또한 클라우딩에 대한 매우 낮은 성향을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0238] 본 발명은 하기 실시예 및 청구범위에 의해 설명된다:

- [0239] 우선, 폴리머를 특징규명하기 위해 사용된 방법들이 간단히 요약될 것이다:
- [0240] a) 샤르피 노치 충격 인성 $[kJ/m^2]$:
- [0241] 노치 충격 인성은 시험 시편(80 x 10 x 4 mm, 240℃의 용융 온도 및 70℃의 공구 온도에서 사출 성형에 의해 제조됨)에 대해, 23℃에서 ISO 179-1A에 따라 결정된다.
- [0242] b) 유동성 (MVR $[ml/10\ min]$):
- [0243] 유동성은 폴리머 용융물에 대해 220℃에서 10 kg의 로드(load) 하에 ISO 1133에 따라 결정된다.
- [0244] c) 입자 크기 $[nm]$:
- [0245] 그래프트 베이스 B1의 고무 분산액의 중량 평균 입자 크기 d_w 가 CPS Instruments Inc.의 디스크 원심분리기 DC 24000을 사용하여 측정되었다. 측정은 입자의 안정한 부양 거동을 달성하기 위해 8에서 20 중량%의 수크로스 밀도 구배를 갖는 수성 당 용액 17.1 ml에서 수행되었다. 좁은 분포 및 평균 입자 크기 405 nm를 갖는 폴리 부타디엔 라텍스가 보정을 위해 사용되었다. 측정은 0.1 ml의 희석된 고무 분산액(약 0.2 - 2 중량%의 고무 입자를 함유하는 24 중량% 농도의 수성 수크로스 용액)을 8에서 20 중량%의 수크로스 밀도 구배를 갖는 수성 당 용액을 함유하는 디스크 원심분리기 내에 주입함으로써, 24 000 rpm의 디스크 회전 속도에서 수행되었다.
- [0246] 중량 평균 입자 크기 d_w 및 중량 평균 입자 직경 d_{50} 및 또한 d_{10} 및 d_{90} 의 계산은 하기 식에 의해 수행되었다:
- $$d_w = \frac{\sum (n_i \cdot d_i^4)}{\sum (n_i \cdot d_i^3)}$$
- [0247]
- [0248] n_i : 직경 d_i 를 갖는 입자의 수
- [0249] 고형분은 건조 오븐에서 180℃에서 25분간 샘플의 건조 후 측정되었다.
- [0250] d) 표면 광택
- [0251] 표면 광택을 결정하기 위해, 치수 60 mm x 40 mm x 2 mm를 갖는 직사각 플레이트가, 사출 성형기에 의해 240℃의 용융 온도 및 70℃의 공구 온도에서 폴리머 용융물로부터 제조된다. 표면 광택은 DIN 67530에 따라 20 ° 각에서 반사 측정에 의해 측정된다.
- [0252] e) 황색 지수 YI
- [0253] YI 값의 결정은 240℃의 용융 온도 및 70℃의 공구 온도에서 사출 성형에 의해 제조된 치수 60 x 40 x 2 mm를 갖는 플레이트에 대해 ASTM법 E313-96(광 타입/옵서버 조합 C/2°)에 의해 수행되었다.
- [0254] 실시예
- [0255] 그래프트 베이스 B1
- [0256] (본 발명에 따르지 않은) 그래프트 베이스 B1-V의 제조는 에멀전 중합에 의해 공급 스트림 공정을 사용하여 수행된다. 7 중량%의 스티렌이 코모노머로서 사용된다.
- [0257] 에멀전 중합은 150 l 반응기에서 67℃의 온도에서 수행된다. 43 120 g의 모노머 혼합물(부타디엔 및 스티렌)이 67℃에서 431.2 g의 tert-도데실 머캅탄(TDM), 311 g의 칼륨 스테아레이트, 82 g의 칼륨 퍼셀레이트, 147 g의 나트륨 수소카보네이트 및 58 400 g의 물의 존재하에 중합되어, 고형분이 42.1 중량%인 그래프트 베이스의 라텍스를 얻는데, 이들은 하기 순서로 반응기 내에 도입된다: 스티렌이 우선 모노머의 총량을 기준으로 7 중량%의 양으로 20분에 걸쳐 첨가된다. 스티렌의 첨가 후에, 부타디엔의 제1 부분이 모노머의 총량을 기준으로 7 중량%의 양으로 25분에 걸쳐 첨가된다. 부타디엔의 나머지 부분(모노머의 총량을 기준으로 86 중량%에 상응함)은 이후에 8.5 시간에 걸쳐 첨가된다. TDM은 반응의 초기에 한번에 첨가된다. 전환율은 $\geq 95\%$ 이다.
- [0258] (본 발명에 따른) 그래프트 베이스 B1-2의 제조는 에멀전 중합에 의해 공급 스트림 공정을 사용하여 수행된다. 14 중량%의 스티렌이 코모노머로서 사용된다.
- [0259] 에멀전 중합은 150 l 반응기에서 67℃의 온도에서 수행된다. 43 120 g의 모노머 혼합물(부타디엔 및 스티렌)이 67℃에서 431.2 g의 tert-도데실 머캅탄(TDM), 311 g의 칼륨 스테아레이트, 82 g의 칼륨 퍼셀레이트, 147 g의 나트륨 수소카보네이트 및 58 400 g의 물의 존재하에 중합되어, 고형분이 42.1 중량%인 그래프트 베

이스의 라텍스를 얻는다.

[0260] 모노머들은 하기 순서로 반응기 내에 도입된다:

[0261] 스티렌이 우선 모노머의 총량을 기준으로 7 중량%의 양으로 20분에 걸쳐 첨가된다. 스티렌의 첨가 후, 모노머의 총량을 기준으로 0.527 중량%의 스티렌과 6.473 중량%의 부타디엔의 혼합물이 25분에 걸쳐 첨가된다.

[0262] 모노머의 총량을 기준으로 6.473 중량%의 스티렌과 79.527 중량%의 부타디엔의 혼합물이 이후 8.5 시간에 걸쳐 첨가된다. TDM은 반응의 초기에 한번에 첨가된다. 전환율은 $\geq 95\%$ 이다.

[0263] 그래프트 베이스 B1-V 및 B1-2에 대한 추가 데이터가 표 1에 제시된다. 총 스티렌 함량은 모노머의 총량을 기준으로 한 스티렌의 총량이고; 코어 스티렌 함량은 우선 중합된 스티렌과 관련되며, 모든 실험에서 모노머의 총량을 기준으로 7 중량%이다.

표 1

그래프트 베이스		B1-V	B1-2
총 스티렌 함량	중량%	7	14
코어 스티렌 함량	중량%	7	7
겔 함량	중량%	78.9	72.2
QI		22	29
d _w	nm	88.4	104.0
d ₁₀	nm	72.3	90.5
d ₅₀	nm	90.0	105.8
d ₉₀	nm	101.1	114.8
U		0.32	0.23

[0264]

[0265] 응집 작용을 가진 코폴리머 C-1

[0266] 코폴리머 C-1의 제조는 에멀전 중합에 의해 수행된다.

[0267] 6.29 g의 Mersolat H95(Lanxess Deutschland GmbH, 유화제, C₁₂-C₁₈-SO₃⁻ K⁺)를 우선 1177.2 g의 탈염수에 용해시키고 질소 분위기 하에 교반하면서 60℃로 가열한다.

[0268] 교반을 계속하면서, 209.2 g의 탈염수에 용해된 4.87 g의 칼륨 퍼설페이트를 이 용액에 첨가한다. 15분 후, 211.2 g의 에틸 아크릴레이트를 18분에 걸쳐 도입하면서, 동시에 온도를 60에서 80℃로 증가시켰다. 이후, 하기의 3개의 공급 스트림을 405분에 걸쳐 도입한다:

[0269] a) 1691.3 g의 에틸 아크릴레이트

[0270] b) 170.9 g의 탈염수에 용해된 3.98 g의 칼륨 퍼설페이트

[0271] c) 1248.8 g의 탈염수 중 32.95 g의 Mersolat H95(Lanxess Deutschland GmbH) 및 90.6 g의 메타크릴아미드의 용액.

[0272] 공급 스트림 a-c)의 도입이 완료된 후, 80℃에서 교반하면서 60분간 중합을 지속한다. 이후, 혼합물을 실온으로 냉각하고 150.9 g의 탈염수를 첨가한다. 응집 작용을 갖는 코폴리머 C1의 라텍스의 고형분은 40.8 중량%이다.

코폴리머 C-1 에 대한 추가 데이터 :

코폴리머		C-1
d_w	nm	127.0
d_{10}	nm	110.6
d_{50}	nm	128.9
d_{90}	nm	140.8
U		0.238

[0273]

[0274]

응집된 그래프트 베이스 B1

[0275]

일반 과정:

[0276]

라텍스의 고형분을 기준으로 59 중량부의 그래프트 베이스 B1의 라텍스를 우선 68℃의 온도에서 반응 용기에 넣고 교반한다. (라텍스 중 고형분을 기준으로) 1.357 중량부의, 응집 작용을 갖는 코폴리머 C의 라텍스를 10.24 중량부의 탈염수로 희석한다. 이렇게 희석된 라텍스를 이후에 응집이 일어나도록 교반하면서 25분에 걸쳐 그래프트 베이스 B1에 첨가한다. 5분 후에, 68℃에서 40.98 중량부의 탈염수에 용해된 0.56 중량부의 칼륨 스테아레이트를 그래프트 베이스 B1의 응집된 라텍스에 연속 교반하면서 첨가한다.

[0277]

응집된 그래프트 베이스 B1의 입도 분포를 측정한다. 그래프트 베이스 B1의 라텍스 중 입자의 일부분 만이 응집되어 보다 큰 입자를 형성한다. 응집 수율은 입자의 총량을 기준으로 한 응집된 입자의 비율(중량%)이다. 응집 수율은 입자 크기 측정의 누적 분포 곡선으로부터 결정된다. 그래프트 베이스 B의 최종의 응집된 라텍스 중 응집된 입자(= 분획 y)의 중량 평균 입자 크기 d_{50} 및 입도 분포의 다분산도 U를 결정한다.

[0278]

표 2는 결정된 값들을 보여준다.

표 2

응집된 그래프트 베이스		
(본 발명에 따른) 실시예		x
비교예	x	
그래프트 베이스 B1	B1-V	B1-2
응집 수율 (중량%)	65.8	64.3
분획 y 의 d_{50} (nm)	386	390
분획 y 의 U	0.23	0.24

[0279]

[0280]

그래프트 코폴리머 B

[0281]

일반 과정:

[0282]

응집 단계가 완료된 후, 3.13 중량부의 탈염수에 용해된 0.074 중량부의 칼륨 퍼셀페이트를 그래프트 베이스 B1의 응집된 라텍스에 68℃에서 연속 교반하면서 첨가한다. 32.8 중량부의 스티렌과 8.2 중량부의 아크릴로니트릴의 모노머 혼합물을 2 시간 44분에 걸쳐 연속 교반하면서 첨가한다.

[0283]

스티렌/아크릴로니트릴 혼합물의 도입 시간 동안, 온도를 80℃로 상승시킨다. 스티렌/아크릴로니트릴 혼합물의 도입이 완료된 후, 3.13 중량부의 탈염수에 용해된 0.074 중량부의 칼륨 퍼셀페이트를 연속 교반하면서 첨가한다. 중합을 80℃에서 80분간 지속하고 생성된 그래프트 코폴리머 B의 라텍스를 주위 온도로 냉각한다.

[0284]

0.37 중량부의 안정제 분산액을 (60 중량%의 고형분을 갖는 분산액의 고형분을 기준으로) 얻어진 그래프트 라

텍스에 첨가한다. 그래프트 코폴리머의 분산액을 그후 교반기가 구비된 스팀-가열식 침전 용기에서 4 bar 및 88℃의 온도에서 침전제의 수용액에 의해 침전시킨다. 침전이 일어나도록 하기 위해, 침전제의 수용액을 스팀-가열식 침전 용기에 넣고, 88℃의 온도에 도달한 후, 그래프트 코폴리머의 분산액을 교반하면서 서서히 도입한다. 모든 성분이 첨가된 후, 각각의 반응기 혼합물은 하기 조성을 가졌다:

[0285] 0.40 중량%의 $MgSO_4$ 및 0.10 중량%의 $Al_2(SO_4)_3$ (본 발명에 따름)

[0286] 탈이온수 12 996 g

[0287] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 156.6 g

[0288] 황산 (50% 농도) 0 g

[0289] 그래프트 코폴리머 분산액(42% 고형분) 11 905 g

[0290] $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 39.1 g

[0291] 0.80 중량%의 $MgSO_4$ (비교용)

[0292] 탈이온수 12 928 g

[0293] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 327.6 g

[0294] 황산 (50% 농도) 0 g

[0295] 그래프트 코폴리머 분산액(42% 고형분) 11 905 g

[0296] $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 0 g

[0297] 0.50 중량%의 $Al_2(SO_4)_3$ (비교용)

[0298] 탈이온수 12 995 g

[0299] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0 g

[0300] 황산 (50% 농도) 0 g

[0301] 그래프트 코폴리머 분산액(42% 고형분) 11 905 g

[0302] $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 195.7 g

[0303] 0.60 중량%의 $MgSO_4$ 및 0.05 중량%의 H_2SO_4 (본 발명에 따름)

[0304] 탈이온수 12 960 g

[0305] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 245.7 g

[0306] 황산 (50% 농도) 20 g

[0307] 그래프트 코폴리머 분산액(42% 고형분) 11 905 g

[0308] $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 0 g

[0309] 0.40 중량%의 $MgSO_4$ 및 0.05 중량%의 H_2SO_4 (본 발명에 따름)

[0310] 탈이온수 13 001 g

[0311] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 163.8 g

[0312] 황산 (50% 농도) 20 g

[0313] 그래프트 코폴리머 분산액(42% 고형분) 11 905 g

[0314] $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 0 g

[0315] 침전 현탁액을 이후에 교반기가 구비된 스팀-가열식 소결 용기로 옮긴다. 소결은 4 bar 및 116℃에서 60분간 실시된다. 소결된 그래프트 코폴리머를 그후 원심분리기에서 원심분리하고, 550 중량부의 탈염수로 2회 세척한다. 이러한 방식으로 후처리된 폴리머를 15 내지 30%의 잔류 수분 함량에서 압출에 의해 추가 가공처리한다.

[0316] 열가소성 코폴리머 A

[0317] SAN 폴리머: Luran VLN, 아크릴로니트릴 함량이 24 중량%이고, Mw가 120 000 g/mol이고, 점도 수가 67 ml/g 이고 (20℃에서 측정된 디메틸포름아미드 중 5 g/l의 농도) 및 (220℃ 및 10 kg의 로드에서 ISO 1133에 따라 측정된) 용융 유속 MVR이 64 [ml/10 min]인, 스티렌과 아크릴로니트릴의 랜덤 코폴리머.

[0318] 첨가제

[0319] 열 및 광 안정제를 포함하는 안정제 마스터배치, 예를 들면 SAN 폴리머(Luran VLN)에서 Tinuvin 770, Cyasorb 3853, Chimasorb 944

[0320] SAN 폴리머 A 및 그래프트 코폴리머 B로 구성된 열가소성 성형 조성물

[0321] 앞서 언급된 SAN 폴리머 A 및 그래프트 코폴리머 B를 각각의 표에 제시된 비율로 (전체 성형 조성물을 기준으로) 혼합하고 이때 앞서 언급된 안정제 마스터배치 1 중량%를 스크루 직경이 25 mm인 이축 압출기에 첨가한다. 압출 구역에서, 온도를 200 내지 250℃로 설정하고 이축 압출기의 700 rpm에서 가공처리를 실시했다. 모든 실시예에 대한 배치(batch) 사이즈가 4 kg이었다. 유동성(MVR), 샤르피 노치 충격 인성, 황색 지수(YI) 및 표면 광택을 결정하기 위한 시험을 얻어진 ABS 성형 조성물에 대해 실시했다. 앞서 제시된 시험 방법들을 여기서 이용했다. 표 3 및 4는 시험된 ABS 성형 조성물에 대한 시험 결과를 요약한다.

표 3

침전제	0.80 중량%의 MgSO ₄			0.40 중량%의 MgSO ₄ + 0.10 중량%의 Al ₂ (SO ₄) ₃			0.50 중량%의 Al ₂ (SO ₄) ₃		
그래프트 코폴리머 B-2 (중량%)	35.2	37.0	39.2	33.0	34.6	36.8	31.0	33.9	35.6
SAN 코폴리머 (중량%)	63.8	62.0	59.8	64.0	64.4	62.2	68.0	65.1	63.4
샤르피 ak [kJ/m ²]	29.3	31	31.1	23	28.1	31.1	25.1	29.4	31.5
MVR [ml/10min]	13.76	12.03	10.67	16.49	13.55	11.78	15.60	13.50	11.40
황색 지수	25.19	25.72	25.99	29.67	30.65	30.94	34.87	34.11	32.91
침전 용액의 Al 함량 [%]	검출 한계 미만			0.025			0.263		

[0322]

[0323] 본 발명에 따라 사용된 MgSO₄ /Al₂(SO₄)₃ 침전제는 매우 효율적인데 이는 그래프트 코폴리머 B의 대등하게 높은 수율을 달성하는데 비교적 소량의 염이 필요하기 때문이다. 부가적으로, 조사된 본 발명의 공정에 의해 얻어진 그래프트 코폴리머를 함유하는 ABS 성형 조성물은 동일한 염 농도의 순수한 Al₂(SO₄)₃ 용액과 비교해서 동일한 노치 충격 인성 및 개선된 황색 지수를 갖는다 (표 3).

[0324] 표 4는 그래프트 코폴리머 B-2(그래프트 베이스 B1-2를 가짐)를 본 발명에 따른 그래프트 코폴리머 B로서 그리고 그래프트 코폴리머 B-V(그래프트 베이스 B1-V를 가짐)를 비교용으로 사용하여, SAN 폴리머 A 및 그래프트 코폴리머 B로 구성된 상응하는 성형 조성물에 대한 연구결과를 보여준다.

표 4

침전제	0.60 중량%의 MgSO ₄ 및 0.05 중량%의 H ₂ SO ₄	0.60 중량%의 MgSO ₄ 및 0.05 중량%의 H ₂ SO ₄	0.40 중량%의 MgSO ₄ 및 0.05 중량%의 H ₂ SO ₄	0.40 중량%의 MgSO ₄ 및 0.05 중량%의 H ₂ SO ₄
그래프트 코폴리머 (중량%)	31.1	33.9	30.1	31.7
SAN 코폴리머 (중량%)	67.9	65.1	68.9	67.3
20°에서 광택	87.5	80.6	88.3	75.9
황색 지수	20.3	33.22	24.47	32.16
MVR [ml/10min]	19.23	12.87	19.11	15.83
그래프트 코폴리머	B-2	B-V	B-2	B-V

[0325]

[0326]

표 4는 비교에 의해 인상적으로 확인되는 바와 같이, 청구된 MgSO₄/H₂SO₄ 침전제의 사용으로 인해 그래프트 코폴리머 및 이것으로 제조된 ABS 성형 조성물이 상당히 개선된 황색 지수 및 표면 광택을 나타내는 것을 보여주며, 여기서 그래프트 코폴리머는 본 발명의 공정에서 청구된 바와 같이 스티렌-풍부 그래프트 베이스를 가진 그래프트 코폴리머이다.