

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 18일 (18.06.2020) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2020/122407 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 279/02 (2006.01) C08F 6/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/013802
- (22) 국제출원일: 2019년 10월 21일 (21.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0161808 2018년 12월 14일 (14.12.2018) KR
10-2019-0129090 2019년 10월 17일 (17.10.2019) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];
07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 석재민 (SUK, Jae Min); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김유빈
(KIM, Yoo Vin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영민 (KIM, Young
Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연
구원, Daejeon (KR). 이진형 (LEE, Jin Hyoung); 34122
대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Dae-
jeon (KR). 한수정 (HAN, Sujeong); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정용환
(JEONG, Young Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박찬홍 (PARK,
Changhong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화
학 기술연구원, Daejeon (KR). 허재원 (HEO, Jaewon);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 뉴코리아 (NEWKOREA PATENT &
LAW FIRM); 06133 서울시 강남구 테헤란로 13길 12,
4층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 역
내 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), 유
럽 (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 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING VINYL CYAN COMPOUND-CONJUGATED DIENE COMPOUND-AROMATIC VINYL
COMPOUND GRAFT COPOLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION COMPRISING GRAFT COPOLYMER

(54) 발명의 명칭: 비닐시안 화합물- 공액디엔 화합물- 방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체의 제조방법 및 이 그
라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present description relates to a method for preparing a graft copolymer and a thermoplastic resin composition
comprising the graft copolymer and, more specifically, to a method for preparing a graft copolymer, comprising the step of adding an
acid coagulant with respect to 100 parts by weight (based on the solid content) of a graft copolymer latex in which an aromatic vinyl
compound and a vinyl cyan compound are graft polymerized with a conjugated diene rubber latex to cause coagulation, and then adding
again a salt coagulant thereto to cause coagulation. According to the present description, when preparation is performed according to
the above-described method, there are effects of excellent coagulation efficiency, a high degree of gloss, excellent color due to a low b
value measured using a HunterLab colorimeter and a low b value measured after a retention time of 15 minutes at 250 °C, and excellent
processing properties due to low heating loss and a long scorch time.

(57) 요약서: 본 기재는 그라프트 공중합체 및 이 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한
것으로, 보다 상세하게는 공액디엔 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 그라프트 중합시킨 그라프트
공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제를 투입하여 응집한 후 다시 염 응집제를 투입하여 응집시키는
단계를 포함하는 그라프트 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 기재에 따르면, 상기와 같은 방법으로 제조되는 경우
응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정된 b 값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정된 b
값이 낮아 색상이 우수하고 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.



WO 2020/122407 A1

명세서

발명의 명칭: 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법 및 이 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물

기술분야

[1] [출원(들)과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2018년 12월 14일자 한국특허출원 제10-2018-0161808호 및 이를 2019년 10월 17일자로 재출원된 한국특허출원 제10-2019-0129090호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 그래프트 공중합체의 제조방법 및 이 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공액디엔 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 공중합체 라텍스에 대하여 산 응집제로 응집한 후 다시 염 응집제로 응집하여 응집효율이 우수하면서 광택도, 색상 및 가공 특성이 우수한 효과를 갖는 그래프트 공중합체의 제조방법 및 이 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[5] 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체로 대표되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(이하, "ABS계 공중합체"라 함)는 내충격성, 기계적 강도, 성형성, 광택도 등의 물성이 양호하여 전기부품, 전자부품, 사무용 기기, 자동차 부품 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

[6]

[7] 일반적으로 공액 디엔계 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 단량체를 유화중합으로 그래프팅시켜 ABS계 공중합체를 제조하는 경우, 괴상중합으로 제조된 ABS계 공중합체 대비 양호한 물성 밸런스를 나타내고 우수한 광택 등을 가지는 장점이 있어 ABS계 공중합체는 주로 유화중합에 의해 제조된다.

[8]

또한, 유화중합에 의해 제조되는 ABS계 공중합체 라텍스는 부피의 감소, 다양한 활용성 및 취급의 용이성을 위해 분체로 가공되는 것이 바람직하며, 통상적으로 ABS계 수지 라텍스를 응집, 숙성, 탈수 및 건조시켜 ABS계 수지 분체를 수득할 수 있다.

[9]

[10] 상기 유화중합으로 제조된 ABS계 공중합체 라텍스의 응집은 유화중합에

사용된 유화제에 의해 안정화된 라텍스 입자들을 다양한 응집제를 사용하여 화학적으로 응집시킬 수 있으며, 상기 응집제는 산(acid) 또는 금속염을 사용할 수 있다. 산을 이용한 라텍스의 응집은 잔류 산에 의해 ABS계 수지의 열안정성이 저하되고, 열성형 공정 중 가스 발생량이 많아 수지의 황색도가 높다는 단점이 있었다. 또한, 금속염을 이용한 라텍스의 응집은 상대적으로 가스 발생량 및 황색도는 낮으나, 생산성이 낮다는 문제가 있었다.

[11]

[12] 따라서, ABS계 공중합체 라텍스를 효율적으로 응집시키면서 색상이 우수한 ABS계 공중합체의 제조방법의 개발이 필요한 실정이다.

[13]

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌] (특허문헌 1) 한국 등록특허 제10-0463482호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[16] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 공액디엔 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부를 투입하여 응집시키는 제1 응집단계; 및 제1 응집단계 후 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부를 투입하여 응집시키는 제2 응집단계;를 포함하되, 상기 산 응집제와 염 응집제의 총중량을 1.66 내지 2.20 중량부로 조절하여, 응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값(b value) 및 250°C에서 15분간 사출기에서 체류 후 측정한 b값(b value)이 낮아 색상이 우수하면서도 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[17]

[18] 본 기재의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[19] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 고형분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 70 중량%에 방향족 비닐 화합물 20 내지 40 중량% 및 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량%를 그래프트 중합시켜 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계; 제조된 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부를 투입하여 응집시키는 제1 응집단계; 및 제1 응집단계 후 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부를 투입하여 응집시키는 제2 응집단계;를 포함하되, 상기 산 응집제와 염 응집제의 총합은 1.66 내지 2.20 중량부인 것을 특징으로 하는 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[20]

[21] 또한, 본 기재는 상기의 제조방법에 의하여 제조된 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체를 제공한다.

[22]

[23] 또한, 본 기재는 상기의 제조방법에 따른 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체 20 내지 40 중량% 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 60 내지 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[24] 본 기재에 따르면, 공액디엔 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 그래프트 중합시킨 그래프트 공중합체 라텍스를 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부로 응집시킨 후 다시 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부로 응집시키되, 상기 산 응집제와 염 응집제의 총합이 1.66 내지 2.20 중량부인 경우, 응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮아 색상이 우수하며 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 본 발명자들은 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체 라텍스를 산 응집제로 응집시킨 후 다시 염 응집제로 응집시키되, 상기 산 응집제와 염 응집제를 특정 함량으로 사용하는 경우, 광택도, 색상 및 가공 특성이 우수한 효과를 확인하고, 이를 토대로 더욱 연구에 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[26]

[27] 본 기재에 의한 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[28]

[29] 본 기재의 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법은 고형분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 70 중량%에 방향족 비닐 화합물 20 내지 40 중량% 및 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량%를 그래프트 중합시켜 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계; 제조된 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부를 투입하여 응집시키는 제1 응집단계; 및 제1 응집단계 후 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부를 투입하여 응집시키는 제2 응집단계;를 포함하되, 상기 산 응집제와 염 응집제의 중량의 총합은 1.66 내지 2.20 중량부인 것을 특징으로 하고, 이 경우에 응집 효율이 우수하고 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮고 광택도가 높아 색상이 우수한 효과가 있다.

[30]

[31] 본 기재의 제조방법을 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[32]

[33] 공액디엔 고무 라텍스 준비 단계

[34] 상기 공액디엔 고무 라텍스의 제조방법은 일례로 공액디엔 화합물 100 중량부에, 이온 교환수 30 내지 100 중량부, 유화제 0.5 내지 3 중량부, 전해질 0.01 내지 0.5 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 0.5 중량부 및 개시제 0.1 내지 1 중량부를 투입하고 중합하여 공액디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우에 내충격성이 우수한 효과가 있다.

[35]

[36] 또 다른 예로, 공액디엔 고무 라텍스의 제조방법은 공액디엔 화합물 100 중량부에, 이온 교환수 40 내지 70 중량부, 유화제 1 내지 2.5 중량부, 전해질 0.05 내지 0.3 중량부, 분자량 조절제 0.2 내지 0.4 중량부 및 개시제 0.3 내지 0.8 중량부를 투입하고 중합하여 공액디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우에 내충격성이 우수한 효과가 있다.

[37]

[38] 구체적인 일례로 상기 공액디엔 고무 라텍스의 제조방법은 공액디엔 화합물 100 중량부 중 75 내지 90 중량부에 이온 교환수 30 내지 100 중량부, 유화제 0.3 내지 2 중량부, 전해질 0.01 내지 0.5 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 0.5 중량부 및 개시제 0.05 내지 0.5 중량부를 투입하고 1차 중합하는 단계; 상기 1차 중합단계 후 중합전환율 35 내지 45%인 시점에 개시제 0.05 내지 0.5 중량부를 투입하고 공액디엔 화합물 10 내지 25 중량부를 연속 투입하고 2차 중합하는 단계; 상기 2차 중합단계 후 중합전환율 70 내지 80%인 시점에서 유화제 0.2 내지 1 중량부를 투입하고 3차 중합하는 단계; 상기 3차 중합단계 후 중합전환율 93 내지 99 중량%에서 중합을 종료하는 단계;를 포함할 수 있고, 이 경우 내충격성이 우수한 효과가 있다.

[39]

[40] 본 기재에서 중합전환율은 중합 종료시까지 투입되는 단량체의 총 중량 100%를 기준으로 측정시까지 중합체로 전환된 단량체의 중량%로 정의될 수 있고, 상기 중합전환율의 측정방법은 이러한 정의에 따라 측정하는 중합전환율 측정방법인 경우 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로 제조된 라텍스 1.5g을 150°C 열풍 건조기 내에서 15분간 건조 후, 무게를 측정하여 하기 수학적 식 1로 총 고형분 함량(Total Solid Content; TSC)을 구하고, 이를 가지고 하기 수학적 식 2를 이용하여 산출할 수 있다. 이러한 수학적 식 2는 투입된 단량체의 총 중량이 100 중량부인 것을 기준으로 한다.

[41]

[42] [수학적 식 1]

[43] 총 고형분 함량 (TSC; %) = (건조 후 무게 / 건조 전 무게) × 100

[44]

[45] [수학식 2]

[46] 중합 전환율(%) = [총 고형분 함량(TSC) × (투입된 단량체, 이온교환수 및 부원료를 합한 총 중량) / 100] - (단량체 및 이온교환수 외 투입된 부원료 중량)

[47]

[48] 상기 수학식 2에서 부원료는 개시제, 유화제, 전해질 및 분자량 조절제를 지칭한다.

[49] 상기 투입된 단량체는 공액디엔 화합물을 지칭한다.

[50]

[51] 상기 공액디엔 화합물은 일례로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[52]

[53] 상기 유화제는 일례로 알킬 아릴 설포네이트, 알칼리 메틸 알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누 및 로진산의 알칼리염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[54]

[55] 상기 전해질은 일례로 KCl, NaCl, KHCO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHSO₃, NaHSO₃, K₄P₂O₇, Na₄P₂O₇, K₃PO₄, Na₃PO₄, K₂HPO₄ 및 Na₂HPO₄로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[56]

[57] 상기 개시제는 일례로 수용성 과황산 중합개시제, 지용성 중합개시제 또는 산화-환원계 촉매계 등을 사용할 수 있으며, 상기 수용성 과황산 중합개시제로는 일례로 과황산 칼륨, 과황산 나트륨 및 과황산 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 지용성 중합개시제로는 일례로 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸로니트릴, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로 퍼옥사이드 및 벤조일퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 산화-환원계 촉매계로는 일례로 소듐포름알데히드 술폭실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1철, 텍스트로즈, 피롤리산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[58] 상기 공액디엔 고무 라텍스 제조시 가장 바람직하게는 과황산 칼륨일 수 있다.

[59]

[60] 상기 분자량 조절제는 일례로 메르캅탄류계 분자량 조절제일 수 있고, 특히 3급 도데실메르캅탄이 바람직하다.

[61]

[62] 본 기재의 공액디엔 고무 라텍스는 일례로 평균입경 1,800 내지 5,000 Å,

바람직하게는 2,000 내지 4,000 Å, 보다 바람직하게는 2,500 내지 3,500 Å일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성이 우수한 효과가 있다.

- [63] 본 기재에서 평균입경은 공액디엔 고무 라텍스를 충고형분 함량(TSC) 0.1% 이하로 물게 처리하여 시료를 제조한 후, 다이내믹 레이저라이트 스퀘트링법으로 Nicomp™ 380 기기(미국, PSS·Nicomp사)를 이용하여 측정할 수 있다.

[64]

[65] 그래프트 공중합체 라텍스 제조 단계

- [66] 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 일례로 고평분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 70 중량%에 방향족 비닐 화합물 20 내지 40 중량% 및 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량%를 그래프트 중합할 수 있고, 바람직하게는 고평분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 55 내지 65 중량%에 방향족 비닐 화합물 25 내지 35 중량% 및 비닐시안 화합물 5 내지 15 중량%를 그래프트 중합할 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 기계적 강도 및 성형성이 우수한 효과가 있다.

- [67] 본 기재에서 고평분 함량은 라텍스 내 수분을 모두 증발시켰을 때 남은 유효성분의 함량으로 정의되고, 알루미늄 디쉬에 2.5g의 라텍스를 저울로 측정 후 150°C의 열로 5분간 가열하여 수분을 모두 증발시킨 후 무게를 측정하여 하기 식 3으로 구할 수 있다.

[68]

[69] [수학식 3]

- [70]
$$\text{고형분 함량(중량\%)} = 100 - \frac{(\text{수분 건조 전 라텍스의 무게(g)} - \text{수분 건조 후 남은 분체의 무게(g)})}{\text{수분 건조 전 라텍스의 무게}} \times 100$$

[71]

- [72] 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 일례로 공액디엔 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부에, 이온 교환수 70 내지 200 중량부, 개시제 0.1 내지 2 중량부, 유화제 0.1 내지 2 중량부 및 분자량 조절제 0.05 내지 1.5 중량부를 투입하여 중합반응시킨 후 중합전환율 93 내지 99 중량%에서 중합반응을 종료할 수 있다.

- [73] 본 단계에서 중합전환율은 상기 공액디엔 고무 라텍스 준비 단계에서 상술한 중합전환율의 정의 및 측정방법을 따르나, 투입된 단량체는 고무 라텍스에 포함된 공액디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 의미한다.

[74]

- [75] 또 다른 예로, 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 공액디엔 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부에, 이온 교환수 100 내지 170 중량부, 개시제 0.3 내지 1 중량부, 유화제 0.5 내지 1.5 중량부 및 분자량 조절제 0.1 내지 1.0 중량부를 투입하여 중합반응시킨 후 중합전환율 95 내지 98 중량%에서 중합반응을 종료할 수 있다.

[76]

[77] 구체적 일례로 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 공액디엔 고무, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부를 기준으로 고휘분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 70 중량% 및 이온 교환수 60 내지 150 중량부에, 별도의 혼합장치에서 혼합된 방향족 비닐 화합물 20 내지 40 중량%, 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량%, 이온 교환수 10 내지 50 중량부, 개시제 0.09 내지 1.5 중량부, 유화제 0.1 내지 2 중량부 및 분자량 조절제 0.05 내지 1.5 중량부를 포함하는 혼합용액을 65 내지 75°C에서 2 내지 4 시간 동안 투입한 후 개시제 0.01 내지 0.5 중량부를 투입하고 30분 내지 90분에 걸쳐 75 내지 80°C로 승온시킨 다음 중합전환율 93 내지 99 중량%에서 그래프트 중합을 종료할 수 있고, 이 경우에 내충격성, 기계적 강도 및 성형성이 우수한 효과가 있다.

[78]

[79] 상기 공액디엔 고무 라텍스는 일례로 고휘분 함량이 30 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 55 내지 60 중량%일 수 있고, 이 경우에 중합반응이 균일하게 진행되는 효과가 있다.

[80]

[81] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α -메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, 에틸 스티렌, 이소부틸 스티렌, t-부틸 스티렌, o-브로모 스티렌, p-브로모 스티렌, m-브로모 스티렌, o-클로로 스티렌, p-클로로 스티렌, m-클로로 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 플루오로스티렌 및 비닐나프탈렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

[82] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[83]

[84] 상기 유화제, 개시제 및 분자량 조절제는 일례로 상기 공액디엔 고무 라텍스 준비 단계에서 사용된 범위 내에서 사용할 수 있다.

[85]

[86] 본 기재에서 구체적으로 언급하지 않은 전해질 등과 같은 기타 다른 첨가물은 필요에 따라 적절히 선택할 수 있고, 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체 라텍스 제조에 일반적으로 적용되는 범위인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[87]

[88] 상술한 기재 이외에 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어 반응시간, 반응온도, 압력, 반응물의 투입 시점 등과 같은 기타 반응 조건들은 본 발명이 속한 기술분야에서 통용되고 있는 범위 내인 경우 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택하여 실시할 수 있다.

[89]

[90] 그래프트 공중합체 라텍스의 응집단계

[91] 상기에서 제조된 그래프트 공중합체 라텍스는 응집제에 의하여 응집되어 그래프트 공중합체 슬러리를 형성한다.

[92] 상기 응집단계는 일례로 제조된 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부를 투입하여 응집시키는 제1 응집단계; 및 제1 응집단계 후 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부를 투입하여 응집시키는 제2 응집단계;를 포함하되, 상기 산 응집제와 염 응집제의 총합은 1.66 내지 2.20 중량부일 수 있고, 경우에 응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정된 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정된 b값이 낮아 색상이 우수하며 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.

[93]

[94] 상기 제1 응집단계는 일례로 그래프트 공중합체 라텍스에 산 응집제를 75 내지 85°C에서 투입한 후 이로부터 온도 5 내지 10°C 만큼 5 내지 35분에 걸쳐 승온시키는 단계일 수 있고, 바람직하게는 산 응집제를 78 내지 82°C에서 투입한 후, 이로부터 6 내지 8°C만큼 10 내지 30분에 걸쳐 승온시키는 단계일 수 있으며, 이 경우에 응집이 균일하게 이루어지고 응집 효율이 우수한 효과가 있다.

[95]

[96] 상기 제2 응집단계는 일례로 염 응집제를 80 내지 95°C에서 투입하고, 이로부터 5 내지 10°C만큼 5 내지 35분에 걸쳐 승온시킬 수 있고, 바람직하게는 염 응집제를 84 내지 90°C에서 투입하고, 이로부터 온도 6 내지 8°C만큼 10 내지 30분에 걸쳐 승온시킬 수 있고, 이 경우에 응집이 균일하게 이루어지고 응집 효율이 우수하고 숙성되는 효과가 있다.

[97]

[98] 구체적인 예로, 상기 제1 응집단계가 끝난 온도와 상기 제2 응집단계가 시작되는 온도는 동일할 수 있다.

[99]

[100] 상기 제1 응집단계 및 제2 응집단계는 일례로, 교반 속도 5 내지 450 rpm, 또는 10 내지 400 rpm, 바람직하게는 30 내지 300 rpm, 보다 바람직하게는 30 내지 100 rpm인 조건하에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 교반 속도 범위 내에서 생산성이 우수하고, 응집효율이 높으면서 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[101]

[102] 상기 산 응집제는 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 일례로 0.10 내지 0.80 중량부, 바람직하게는 0.15 내지 0.75 중량부, 보다 바람직하게는 0.20 내지 0.70 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.20 내지 0.50 중량부, 또는 0.50 내지 0.70 중량부를 포함하여 응집시킬 수 있고, 이 범위 내에서 응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헌터랩 칼라미터를 사용하여

측정한 b 값 및 250°C에서 15분간 사출기에서 체류 후 측정한 b 값이 낮아 색상이 우수하며 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.

[103]

[104] 상기 염 응집제는 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 일례로 0.96 내지 1.85 중량부, 또는 0.96 내지 1.80 중량부, 바람직하게는 1.00 내지 1.80 중량부, 보다 바람직하게는 1.25 내지 1.80 중량부, 보다 더 바람직하게는 1.30 내지 1.50 중량부를 포함하여 응집시킬 수 있고, 이 범위 내에서 광택도가 우수하고 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.

[105]

[106] 상기 산 응집제와 염 응집제의 총합은 일례로 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 1.66 내지 2.20 중량부, 또는 1.70 내지 2.10 중량부, 바람직하게는 1.70 내지 2.00 중량부, 보다 바람직하게는 1.75 내지 2.00 중량부를 투입할 수 있고, 이 범위 내에서 응집효율이 우수하면서 광택도가 높고 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b 값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b 값이 낮아 색상이 우수하며 가열감량이 낮고 스코치 타임이 길어서 가공특성이 우수한 효과가 있다.

[107]

[108] 상기 산 응집제는 일례로 황산, 염산, 포름산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 황산일 수 있으며, 이 경우에 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b 값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b 값이 우수한 효과가 있다.

[109]

상기 염 응집제는 일례로 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄, 염화마그네슘, 염화칼슘 및 염화알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 황산마그네슘일 수 있으며, 이 경우에 응집효율이 양호하며 광택도가 우수한 효과가 있다.

[110]

[111] 상기 산 응집제와 염 응집제가 물 등과 같은 용매를 포함하는 경우, 이들의 중량은 용매를 제외한 중량을 의미한다.

[112]

[113] 상기 응집단계는 일례로 산화방지제, 안정제 또는 이들의 혼합이 더 포함될 수 있고, 이 경우 압출 후 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[114]

[115] 상기 응집된 그래프트 공중합체 라텍스는 탈수 및 건조하여 그래프트 공중합체 분체로 얻을 수 있다.

[116]

[117] 본 기재에서 분체(powder)는 고체입자가 다수 집합한 상태에 있는 물체를

의미하고, 일례로 고체입자가 다수 집합한 상태에 있는 평균입경이 1 내지 10,000 μm , 또는 10 내지 2,000 μm 인 물체일 수 있다.

- [118] 본 기재에서 분체의 평균입경은 DP 케이킹 테스트(DP caking test)로 측정할 수 있다. DP 케이킹 테스트는 구체적으로 10g의 분체를 20kg의 추로 10분간 압축한 후 독일 Fritsch사의 체 진동기(Analysette 3)에 #8 메쉬(2380 μm)부터 #625 메쉬(20 μm)까지를 층층이 쌓고, #625 메쉬를 통과하는 분체를 채집할 수 있는 스테인레스 재질의 용기를 #625 메쉬 하단에 설치한 후, 체 진동기에 20분간 진동을 준 뒤, 메쉬에 남아 있는 분체의 입도분포를 확인하여 입도분포에서 누적 중량이 50 중량%를 통과하는 입자의 직경을 분체의 평균입경으로 한다.

[119]

- [120] 상기 탈수 및 건조시키는 단계는 당업계에서 일반적으로 사용되는 방법인 경우, 특별히 제한되지 않는다.

- [121] 상기 응집 후 수득된 슬러리를 일례로 원심탈수기, 압착식 탈수기 등을 이용하여 탈수하여 웨트 파우더(wet powder) 상태의 그라프트 공중합체를 얻을 수 있다.

- [122] 상기 탈수는 일례로 1회 이상, 바람직하게는 1 내지 3회, 보다 바람직하게는 2 내지 3회 수행하는 것이 바람직할 수 있으며, 이 경우에 잔류 유화제 함량이 저감되어 광택도 등의 표면특성이 향상되는 효과가 있다.

- [123] 상기 탈수 후 수득된 웨트 파우더(wet powder) 상태의 그라프트 공중합체는 함수율이 일례로 40 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 35 중량% 또는 10 내지 30 중량%일 수 있으며, 이 경우 후공정인 건조 단계에서의 효율이 증가하여 생산성이 우수한 이점이 있다.

[124]

- [125] 상기 건조는 본 발명의 속하는 기술분야에서 통상적으로 실시되고 있는 공지된 건조 공정인 경우 특별히 제한되지 않으나, 일례로 웨트 파우더(wet powder) 상태의 그라프트 공중합체를 유동층 건조기를 사용하여 에어(air)를 공급하여 건조한 후 그라프트 공중합체 분체를 얻을 수 있다.

- [126] 또한, 웨트 파우더 상태의 그라프트 공중합체를 건조시켜 수득된 그라프트 공중합체 분체는 함수율이 일례로 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 공중합체의 생산성이 우수하고, 기계적 강도, 내열성, 표면 광택 등의 물성이 우수한 이점이 있다.

- [127] 본 기재에서 함수율은 수분 분석기를 사용하여 측정할 수 있고, 구체적으로는 스위스 소재 메틀러 토레도사의 수분 분석기로 측정할 수 있다.

[128]

- [129] 상기 그라프트 공중합체 분체는 일례로 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체와 용융혼련 후 압출시킬 수 있고, 이 경우에 내충격성, 내화학적, 성형가공성 등이 우수하고 광택성이 우수하고 헌터랩 칼라미터를 사용하여

측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮아 색상이 미려한 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[130] 상기 용융혼련 및 압출 단계는 일례로 220 내지 240°C 및 250 내지 400 rpm 하, 바람직하게는 225 내지 235°C 및 300 내지 400 rpm 하에서 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[131]

[132] 상기 용융혼련은 일례로 반바리 믹서, 일축 압출기, 이축 압출기, 니더 등을 사용하여 수행할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[133] 상기 용융혼련 시, 일례로 착색제, 열안정제, 광안정제, 보강제, 충전제, 난연제, 윤활제, 가소제, 대전방지제 및 가공조제로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제 1종 이상을 0.1 내지 10 중량부 또는 0.1 내지 5 중량부 범위 내에서 투입할 수 있다.

[134]

[135] 또한, 본 기재의 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체는 상기의 제조방법에 의하여 제조된 것을 특징을 하고, 이 경우에 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮고 광택도가 높아 색상이 우수한 효과가 있다.

[136]

[137] 또한, 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 상기 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체 20 내지 40 중량%, 바람직하게는 25 내지 35 중량% 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 60 내지 80 중량%, 바람직하게는 65 내지 75 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하고, 이 경우에 내충격성, 내화학성, 성형가공성 및 광택성이 우수하고 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮아 색상이 미려한 효과가 있다.

[138]

[139] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 두께 1/8인치(3.2mm)인 시편의 광택도를 ASTM D523에 의거하여 광택도 측정기기(Gloss meter)로 45°각도에서 측정한 광택도가 90 이상, 또는 90 내지 110, 바람직하게는 92 내지 102, 보다 바람직하게는 96 내지 100일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 색상이 우수한 효과가 있다.

[140]

[141] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값이 3.6 이하, 바람직하게는 3.0 내지 3.6, 보다 바람직하게는 3.2 내지 3.5일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 색상이 우수한 효과가 있다.

[142]

[143] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 250°C에서 15분간 체류 후 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값이 9 이하, 바람직하게는 3 내지 9, 보다

바람직하게는 5 내지 9, 보다 바람직하게는 5 내지 8일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 색상이 우수한 효과가 있다.

[144]

[145] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 190°C에서 스코치 테스트(scorch test)에 의한 스코치 타임(scorch time)이 60분 이상, 또는 80분 이상 바람직하게는 80 내지 180분, 보다 바람직하게는 80 내지 150분일 수 있고, 이 범위 내에서 가공 특성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[146] 본 기재에서 스코치 타임(scorch time)은 금형에서 흐름이 멎고 고무가 익기 시작하는 시간으로, 스코치 타임이 짧으면 고온에서의 성형 중에 미가황 배합물이 가황되어서 성형불량이 발생하는 빈도가 높아진다.

[147] 본 기재에서 스코치 타임은 함수율 1 중량% 이하인 열가소성 수지 조성물 분체를 대기 중 산소와 접촉이 가능한 상태의 알루미늄 호일에 담아서 190°C의 열풍 오븐에 방치하고 탄화가 시작되는 시간을 측정하여 이를 스코치 타임으로 한다. 스코치 타임이 길수록 열안정성이 우수한 것으로 평가한다.

[148] 본 기재에서 함수율은 수분 분석기를 사용하여 측정할 수 있고, 구체적으로는 스위스 소재 메틀러 토레도사의 수분 분석기로 측정할 수 있다.

[149]

[150] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 가열감량이 0.8 중량% 이하, 또는 0.1 내지 0.8 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.6 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 가공 특성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[151] 본 기재에서 가열감량은 물질을 일정한 조건 하에서 가열시에 생기는 중량의 감소로, 질소 분위기 하에서 80°C에서 250°C까지 승온속도 20°C/분으로 상승 후, 250°C에서 60분 동안 유지하는 조건으로 가열하여 가열 전후의 수지의 중량을 측정하여 하기 수학식 4에 의해 구할 수 있다. 또한, 가열 전후의 중량은 열 중량 분석(TGA)에 의해 측정함으로써 구할 수 있다. 상기 가열감량이 낮을수록 가공특성이 우수한 효과가 있다.

[152]

[153] [수학식 4]

[154] 가열 감량(중량%) = $\{(\text{가열 전 중량} - \text{가열 후 중량}) / \text{가열 전 중량}\} \times 100$

[155]

[156] 이하, 본 기재의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[157]

[158] [실시예]

[159] 하기 실시예 및 비교예에서 사용한 성분은 다음과 같다.

[160] * 산 응집제: 황산

[161] * 염 응집제: 황산 마그네슘

[162]

[163] <공액디엔 고무 라텍스 제조>

[164] 질소 치환된 중합반응기에 이온교환수 55 중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 100 중량부 중 85 중량부, 유화제로 C16 내지 C18인 지방산 금속염 1.5 중량부, 전해질로 탄산칼륨(K_2CO_3) 0.15 중량부, 분자량조절제로 3급 도데실메르캅탄 (TDDM) 0.3 중량부, 개시제로 과황산 칼륨 0.3 중량부를 일괄 투입하고, 반응온도 70°C에서 중합반응시켰다. 중합전환율 35 내지 45%에서 과황산 칼륨 0.3 중량부를 일괄 투입하고, 잔량의 1,3-부타디엔을 연속투입하여 반응시켰다. 중합전환율 70 내지 80%까지 반응시킨 후 로진산 비누화물 0.3 중량부를 일괄 투입하여 반응시킨 후 전환율 93%에서 반응을 종료하여 공액디엔 고무 라텍스를 제조하였다.

[165] 상기 제조된 공액디엔 고무 라텍스의 평균입경은 3,000 Å이었고, 고형분 함량은 55 내지 60 중량%이었다.

[166]

[167] <비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체(이하 "ABS 그래프트 공중합체"라 함)의 제조>

[168] 질소 치환된 중합반응기에 상기에서 제조된 고형분 함량 55 내지 60 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 60 중량부 및 이온교환수 100 중량부에, 별도의 혼합장치에서 혼합된 아크릴로니트릴 10 중량부, 스티렌 30 중량부, 이온교환수 25 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.12 중량부, 로진산 칼륨 0.9 중량부 및 3급 도데실메르캅탄 0.35 중량부로 이루어진 혼합용액과 텍스트로즈 0.054 중량부, 피롤인산 나트륨 0.004 중량부 및 황산제일철 0.002 중량부를 함께 70°C에서 3시간 동안 투입하였다. 상기 투입이 끝난 후, 텍스트로즈 0.05 중량부, 피롤인산 나트륨 0.03 중량부, 황산제일철 0.001 중량부 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.05 중량부를 일괄적으로 상기 중합반응기에 투입하고, 온도를 80°C까지 1 시간에 걸쳐 승온시킨 다음 반응을 종결하여 ABS 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다. 이때 중합전환율은 97%였다.

[169]

[170] 실시예 1

[171] 상기에서 제조된 ABS 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 황산 0.20 중량부를 80°C에서 투입한 후 87°C까지 20분에 걸쳐 승온하여 응집시키는 후(제1 응집단계), 87°C에 황산 마그네슘 1.80 중량부를 투입한 후 93°C까지 15분에 걸쳐 승온하여 응집시켰다(제2 응집단계). 응집된 ABS 그래프트 공중합체를 탈수 및 건조하여 ABS 그래프트 공중합체 분체를 제조하였다. 상기 제조된 ABS 그래프트 공중합체 분체 27 중량부와 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(LG 화학, 92HR) 73 중량부를 혼합기에 넣어

혼합한 후 압출기를 이용하여 210°C에서 용융혼련한 후 펠렛화하고, 이를 사출기를 이용하여 물성 측정을 위한 시편을 제조하였다.

[172]

[173] 실시에 2 내지 6

[174] 실시예 1에서 황산 및 황산 마그네슘의 함량을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[175]

[176] 비교예 1

[177] 상기에서 제조된 ABS 그라프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 황산 2.0 중량부를 80°C에서 투입한 후 93°C까지 30분에 걸쳐 승온하여 응집 및 숙성시킨 후 응집 및 숙성된 ABS 그라프트 공중합체를 탈수 및 건조하여 ABS 그라프트 공중합체 분체를 제조하였다. 상기 제조된 ABS 그라프트 공중합체 분체 27 중량부와 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(LG 화학, 92HR) 73 중량부를 혼합기에 넣어 혼합한 후 압출기를 이용하여 210°C에서 용융혼련한 후 펠렛화하고, 이를 사출기를 이용하여 물성 측정을 위한 시편을 제조하였다.

[178]

[179] 비교예 2

[180] 비교예 1에서 황산 2 중량부 대신에 황산마그네슘 2 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[181]

[182] 비교예 3

[183] 비교예 1에서 황산 2 중량부 대신에 황산 1 중량부 및 황산마그네슘 1 중량부를 혼합하여 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[184]

[185] 비교예 4 내지 7

[186] 비교예 1에서 황산 및 황산마그네슘을 하기 표 2와 같은 함량으로 혼합하여 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[187]

[188] 비교예 8 내지 17

[189] 실시예 1에서 황산 및 황산마그네슘의 투입순서 및 함량을 하기 표 3과 같이 변경하여 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[190]

[191] [시험예]

[192] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 17에서 제조된 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기의 표 1 내지 3에 나타내었다.

[193]

[194] 측정방법

[195] * 광택도: 두께 1/8인치(3.2mm)인 시편의 광택도를 ASTM D523에 의거하여

45°각도에서 측정하였다.

[196] * b값: 헌터랩 칼라미터를 사용하여 b값을 측정하였다.

[197] * 체류 후 b값: 250°C에서 15분간 사출기에 체류시킨 후 헌터랩 칼라미터를 사용하여 b값(b value)을 측정하였다.

[198] * 스코치 테스트(min.): 함수율 1 중량% 이하인 열가소성 수지 조성물 분체를 대기 중 산소와 접촉이 가능한 상태의 알루미늄 호일에 담아 190°C의 열풍 오븐이 방치하고 탄화가 시작되는 시간을 측정하였다.

[199] * 가열감량(중량%): 질소 분위기 하에서 80°C에서 250°C까지 승온속도 20°C/분로 상승 후, 250°C에서 60분 동안 유지하는 조건으로 가열하여 가열 전후의 수지의 중량을 열 중량 분석(TGA)에 의해 측정하여 하기 수학식 4에 의해 계산하였다.

[200] [수학식 4]

[201] 가열 감량(중량%)={ (가열 전 중량-가열 후 중량)/가열 전 중량 }X100

[202]

[203] [표1]

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
응집제 투입방법	제1 응집제 투입 후 제2 응집제 투입					
제1 응집제(중량부)	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.3	H ₂ SO ₄ 0.5	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.45
제2 응집제(중량부)	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 1.7	MgSO ₄ 1.5	MgSO ₄ 1.3	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.4
응집제 총합(중량부)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7	1.85
b값	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2
체류 후 b값	9	9	8	8	8	8
광택도	97	97	97	97	96	97
스코치 타임(min.)	80분 이상	80분 이상	80분 이상	80분 이상	80분 이상	80분 이상
가열감량(중량%)	0.4	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5

[204] [표2]

구 분	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
응집제투입 방법	제1 응집제와 제2 응집제를 혼합하여 투입						
제1 응집제(중량 부)	H ₂ SO ₄ 2. 0	-	H ₂ SO ₄ 1. 0	H ₂ SO ₄ 0. 5	H ₂ SO ₄ 0. 5	H ₂ SO ₄ 0. 2	H ₂ SO ₄ 1.0
제2 응집제(중량 부)	-	MgSO ₄ 2. 0	MgSO ₄ 1. 0	MgSO ₄ 1. 5	MgSO ₄ 1. 0	MgSO ₄ 1. 0	MgSO ₄ 0.2
응집제 총합(중량부)	2	2	2	2	1.5	1.2	1.2
b값	6.2	3.2	4.8	3.9	4.5	3.3	4.9
체류 후 b값	8	14	11	13	13	14	9
광택도	85	95	90	93	90	93	89
스코치 타입(min.)	80분이 상	15	25	20	24	17	70
가열감량(중 량%)	3.2	0.2	1.8	0.9	1.1	0.5	2.9

[205] [표3]

구 분	비 교 예									
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
응집제 투입방법	제1 응집제 투입 후 제2 응집제 투입									
제1 응집제(중량부)	MgSO ₄ 0.2	MgSO ₄ 1.3	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 1.3
제2 응집제(중량부)	H ₂ SO ₄ 1.8	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 1.0	MgSO ₄ 0.9	MgSO ₄ 1.9	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 0.7
응집제 총합(중량부)	2.0	2.0	2.0	1.2	1.2	1.6	2.1	1.2	2.5	2.0
b값	5.9	3.3	3.3	3.4	4.7	3.7	3.3	3.3	3.7	4.7
체류 후 b값	9	11	12	11	9	8	12	12	9	8
광택도	86	90	93	91	88	89	94	92	89	91
스코치 타임(min.)	80분 이상	55	25	33	70	80분 이상	40	45	58	80
가열감량(중량%)	3	1.0	0.4	0.5	2.2	0.9	0.4	0.4	0.9	1.6

[206] 상기 표 1 내지 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6은 광택도가 높고, 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값이 낮아서 색상이 우수하였을 뿐 아니라 스코치 타임이 길고 가열감량이 낮아 가공특성이 우수하였다.

[207] 반면에, 산 응집제 또는 염 응집제를 단독으로 포함한 비교예 1, 2와 산 응집제와 염 응집제를 혼합하여 일괄 투입한 비교예 3 내지 7은 광택도, 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값, 스코치 타임 및 가열감량이 열악하였다.

[208] 또한, 염 응집제를 투입하여 응집시킨 후 산 응집제를 투입한 비교예 8 내지 12는 광택도, 헨터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 50°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값, 스코치 타임 또는 가열감량이 열악하였다.

[209] 또한, 산 응집제를 투입 후 염 응집제를 투입하여 응집시키지만 응집제의

총합이 소량이거나 과량인 비교예 13, 15, 16; 및 염 응집제가 과량인 비교예 14는 광택도, 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값, 250°C에서 15분간 체류 후 측정한 b값, 스코치 타임 또는 가열감량이 열악하였다.

[210] 또한, 산 응집제가 과량으로 포함된 비교예 17은 헌터랩 칼라미터를 사용하여 측정한 b값 및 가열감량이 열악하였다.

[211]

청구범위

- [청구항 1] 고형분 함량 30 내지 65 중량%의 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 70 중량%에 방향족 비닐 화합물 20 내지 40 중량% 및 비닐시안 화합물 1 내지 20 중량%를 그래프트 중합시켜 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계;
제조된 그래프트 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여 산 응집제 0.10 내지 0.80 중량부를 투입하여 응집시키는 제1 응집단계; 및 제1 응집단계 후 염 응집제 0.96 내지 1.85 중량부를 투입하여 응집시키는 제2 응집단계;를 포함하되,
상기 산 응집제와 염 응집제의 총합은 1.66 내지 2.20 중량부인 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산 응집제는 황산, 염산, 포름산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 염 응집제는 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄, 염화마그네슘, 염화칼슘 및 염화알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
제1 응집단계는 산 응집제를 75 내지 85°C에서 투입하고, 이로부터 온도 5 내지 10°C만큼 5 내지 35분에 걸쳐 승온시키는 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
제2 응집단계는 염 응집제를 80 내지 95°C에서 투입하고, 이로부터 온도 5 내지 10°C 만큼 5 내지 35분에 걸쳐 승온시키는 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 공액디엔 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부에, 이온

교환수 70 내지 200 중량부, 개시제 0.1 내지 2 중량부, 유화제 0.1 내지 2 중량부 및 분자량 조절제 0.05 내지 1.5 중량부를 투입하여 중합반응시킨 후 중합전환율 93 내지 99 중량%에서 중합반응을 종료하는 것을 특징으로 하는

비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 단계는 공액디엔 화합물 100 중량부에, 이온 교환수 30 내지 100 중량부, 유화제 0.5 내지 3 중량부, 전해질 0.01 내지 0.5 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 0.5 중량부 및 개시제 0.1 내지 1 중량부를 투입하고 중합하여 공액디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법은 응집단계 후 탈수 및 건조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조됨을 특징으로 하는
비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체.

[청구항 10] 제9항의 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그래프트 공중합체 20 내지 40 중량% 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 60 내지 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 헨터랩 칼라미터를 사용하여 250°C에서 15분간 체류 후 측정된 b값(b value)이 9 이하인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 12] 제 10항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D523에 의거하여 광택도 측정기기(Gloss meter)로 45°각도에서 측정된 광택도가 90 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 13] 제 10항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 함수율 1 중량% 이하인 열가소성 수지 조성물 분체를 대기 중 산소와 접촉이 가능한 상태의 알루미늄 호일에 담아 190°C의 열풍 오븐에 방치하고 탄화가 시작되는 시간을 측정하는 스코치 테스트에 의한 스코치 타임(scorch time)이 60분 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/013802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 279/02(2006.01)i, C08F 6/18(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 279/02; C08F 2/24; C08F 279/04; C08F 6/02; C08F 6/22; C08J 3/12; C08J 3/16; C08K 5/13; C08L 33/12; C08L 55/02; C08F 6/18

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, rubber latex, aromatic vinyl compound, vinyl cyanide compound, acid coagulation agent, first coagulation step, salt coagulation agent, second coagulation, grafted copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5514772 A (SUZUKI, F. et al.) 07 May 1996 See claims 1-4.	1-13
A	KR 10-1999-0017231 A (KUMHO CHEMICAL, INC.) 15 March 1999 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2018-0051839 A (LG CHEM, LTD.) 17 May 2018 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2009-0079372 A (LG CHEM, LTD.) 22 July 2009 See the entire document.	1-13
A	KR 10-1993-0012958 A (HANNAM CHEMICAL CO.) 21 July 1993 See the entire document.	1-13



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

29 JANUARY 2020 (29.01.2020)

Date of mailing of the international search report

29 JANUARY 2020 (29.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/013802

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 5514772 A	07/05/1996	EP 0611788 A1 EP 0611788 B1 JP 06-240009 A JP 06-256415 A JP 06-256416 A JP 3163189 B2 JP 3172616 B2 JP 3317734 B2	24/08/1994 03/05/2000 30/08/1994 13/09/1994 13/09/1994 08/05/2001 04/06/2001 26/08/2002
KR 10-1999-0017231 A	15/03/1999	KR 10-0231012 B1	15/11/1999
KR 10-2018-0051839 A	17/05/2018	None	
KR 10-2009-0079372 A	22/07/2009	KR 10-1042443 B1	16/06/2011
KR 10-1993-0012958 A	21/07/1993	KR 10-1995-0010124 B1	07/09/1995

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 279/02(2006.01)i, C08F 6/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 279/02; C08F 2/24; C08F 279/04; C08F 6/02; C08F 6/22; C08J 3/12; C08J 3/16; C08K 5/13; C08L 33/12; C08L 55/02; C08F 6/18

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 (conjugated diene), 고무 라텍스 (rubber latex), 방향족 비닐 화합물 (aromatic vinyl compound), 비닐시안 화합물 (vinyl cyanide compound), 산 응집제 (acid coagulation agent), 제1 응집단계 (first coagulation), 염 응집제 (base coagulation agent), 제2 응집 (second coagulation), 그래프트 공중합체 (grafted copolymer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5514772 A (SUZUKI, F. 등) 1996.05.07 청구항 1-4	1-13
A	KR 10-1999-0017231 A (금호케미칼 주식회사) 1999.03.15 전체 문헌	1-13
A	KR 10-2018-0051839 A (주식회사 엘지화학) 2018.05.17 전체 문헌	1-13
A	KR 10-2009-0079372 A (주식회사 엘지화학) 2009.07.22 전체 문헌	1-13
A	KR 10-1993-0012958 A (한남화학 주식회사) 1993.07.21 전체 문헌	1-13

☐ 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
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “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 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 29일 (29.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 29일 (29.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



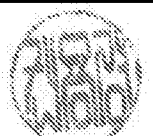
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 5514772 A	1996/05/07	EP 0611788 A1 EP 0611788 B1 JP 06-240009 A JP 06-256415 A JP 06-256416 A JP 3163189 B2 JP 3172616 B2 JP 3317734 B2	1994/08/24 2000/05/03 1994/08/30 1994/09/13 1994/09/13 2001/05/08 2001/06/04 2002/08/26
KR 10-1999-0017231 A	1999/03/15	KR 10-0231012 B1	1999/11/15
KR 10-2018-0051839 A	2018/05/17	없음	
KR 10-2009-0079372 A	2009/07/22	KR 10-1042443 B1	2011/06/16
KR 10-1993-0012958 A	1993/07/21	KR 10-1995-0010124 B1	1995/09/07