

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/142172 A1

- (51) 국제특허분류:  
*C08F 236/10* (2006.01)    *C08F 2/38* (2006.01)  
*C08F 236/12* (2006.01)    *C08F 279/04* (2006.01)  
*C08F 2/24* (2006.01)    *C08L 51/06* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013914
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 29일 (29.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2016-0019827 2016년 2월 19일 (19.02.2016) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];  
07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이진형 (LEE, Jin Hyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영민 (KIM, Young Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한수정 (HAN, Su Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김유빈 (KIM, Yoo Vin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정영환 (JEONG, Young Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정선행 (CHUNG, Sun Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 석재민 (SUK, Jae Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신관 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, DJ, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2017/142172 A1

(54) Title: RUBBER POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR, GRAFT COPOLYMER, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 고무질 중합체와 이의 제조방법, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: Disclosed are: a method for preparing a rubber polymer; a rubber polymer; a graft copolymer and a thermoplastic resin composition, comprising the rubber polymer. According to the present disclosure, there is an effect of providing: a rubber polymer having a large-diameter rubber polymer and a small-diameter rubber polymer, which are formed in a desired ratio by controlling the content of the cross-linking agent, the emulsifier and the molecular weight controller, injection time and the type thereof, when a conjugated diene monomer, a cross-linking agent, a molecular weight controller and an emulsifier are polymerized; a graft copolymer having excellent surface gloss and mechanical properties; and a thermoplastic resin composition.

(57) 요약서: 본 기재는 고무질 중합체의 제조방법, 고무질 중합체와 이를 포함하는 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 본 기재에 따르면 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합함에 있어서, 가교제, 유화제 및 분자량 조절제의 함량, 투입 시점 및 종류를 제어함으로써 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체가 원하는 비율로 형성된 고무질 중합체, 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성을 갖는 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 고무질 중합체와 이의 제조방법, 그래프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물

#### 기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2016년 02월 19일자 한국 특허 출원 제10-2016-0019827호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 기재는 고무질 중합체와 이의 제조방법, 이를 포함하는 그래프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합함에 있어서, 가교제, 유화제 및 분자량 조절제의 함량, 투입 시점 및 종류를 제어함으로써 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체가 원하는 비율로 형성된 고무질 중합체, 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성을 갖는 그래프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있는 고무질 중합체 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 그래프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [5] 일반적으로 열가소성 수지는 내충격성, 기계적 강도, 성형성, 광택도 등의 물성이 비교적 양호하여 전기부품, 전자부품, 사무용 기기, 자동차 부품 등에 광범위하게 사용되고 있다.
- [6] 상기 열가소성 수지로 대표적인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)수지는 충격 보강제로서 우수한 고무 특성을 갖는 폴리부타디엔으로 대표되는 고무질 중합체를 주 성분으로 포함하고 있다. 상기 고무질 중합체는 유화 중합으로 제조되며, 상기 고무질 중합체에 방향족 비닐 화합물과 비닐시안 화합물을 혼합하고 그래프트 반응시켜 그래프트 공중합체와 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [7] 상기 유화중합은 우선적으로 요구되는 품질 수준에 따른 처방의 수정이 용이한 동시에 분체 형태로 생산된 제품을 이용하여 압출과정을 거쳐 다양한 매트릭스 수지(SA, PC, PBT, PVC 등) 및 첨가제(난연제, 내후성 안정제, 대전방지제, 향균제 등)와 혼련 시 다양한 제품군을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [8] 한편, 상기 유화중합을 이용한 고무질 중합체 제조시 중합 시간과 고무질 중합체의 입자경은 밀접한 관련이 있는 것으로, 입자경이 큰 고무질 중합체를 얻는데 장시간의 중합 시간이 소요된다. 이에, 비교적 단시간에 입자경이 큰 고무질 중합체를 얻기 위해서 중합 개시 전에 소량의 유화제와 비닐시안 화합물

등을 투입하는 방법, 혹은 상기 유화제를 연속하여 투입하는 방법 등이 제안되고 있다. 그럼에도 불구하고 여전히 여전히 반응 시간이 30 시간 이상 소요되어 생산성이 낮은 단점이 있다.

- [9] 실제로 짧은 반응시간과 높은 반응온도 조건 하에 유화 중합을 실시할 경우 고무질 중합체의 입자경이 작아지고 반응 응고물이 많아질 뿐 아니라 반응열 과다로 인한 반응압 상승으로 양산 공정 시에 안정성이 낮은 문제가 있다. 따라서 짧은 반응시간에 높은 전환율로 입자경이 큰 고무질 중합체를 제조하는 것이 용이하지 않다.

[10]

- [11] 또한, 종래 방법에 따라 제조된 입자경이 큰 고무질 중합체를 포함하는 그래프트 공중합체를 사용한 열가소성 수지 조성물의 경우 표면 광택 상승에 한계가 있을 뿐 아니라 저온 충격강도의 저하가 심하게 나타나는 단점이 있다. 이를 개선할 목적으로 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체를 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 제조한 경우, 비교적 높은 저온 충격강도와 함께 높은 표면 광택을 보이지만, 이러한 방법은 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체를 별도 제조후 혼합 공정을 포함하므로 공정이 복잡하고 비용이 증가될 뿐 아니라 반응 초기부터 사용된 소구경의 고무질 중합체에 의해 입자경의 한계를 낳는다.

- [12] 이에 생산성 및 물성을 고려하여 대구경 고무질 중합체와 소구경 고무질 중합체를 포함하면서도 상술한 단점을 해소할 수 있는 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 물성을 확보할 수 있는 기술이 여전히 요구되고 있다.

- [13] [특허문헌] 한국 등록특허 제0749657호

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [14] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하고 중합함에 있어서, 상기 가교제, 단량체, 유화제 및 분자량 조절제의 함량, 투입 시점 및 종류를 제어함으로써 대구경 고무질 중합체 제조 도중 특정 시점에 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체를 원하는 비율로 형성하도록 중합하고, 그래프트 공중합체, 및 열가소성 수지 조성물에 포함시 향상된 표면 광택과 기계적 물성을 제공할 수 있는 고무질 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 본 기재의 다른 목적은 상기 고무질 중합체의 제조방법에 따라 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체가 원하는 비율로 형성된 고무질 중합체를 제공하는 것이다.
- [16] 본 기재의 또 다른 목적은 상기 고무질 중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 및 상기 그래프트 공중합체를 포함하고 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성을

제공할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

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

### 과제 해결 수단

- [18] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합하되,
- [19] 상기 가교제는 하기 화학식 1
- [20] [화학식 1]
- [21]  $[\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3]_m\text{C}(\text{R}^4)_l$
- [22] (여기서  $\text{R}^1$ 은 수소 혹은 탄소수 1 내지 3로부터 선택된 알킬기이고,  $\text{R}^2$ 는 탄소수 1 내지 4로부터 선택된 알킬렌기이고,  $\text{R}^3$ 는 탄소수 1 내지 3으로부터 독립적으로 선택된 알킬렌기이고,  $\text{R}^4$ 는 탄소수 1 내지 3으로부터 선택된 알킬기이고,  $l$ 은 0 내지 2의 정수이고,  $n$ 은 4 내지 15의 정수이고,  $m$ 은 3 또는 4의 정수이고, 상기  $m$ 과  $n$ 은 곱한 값이 12 내지 60이다)로 표시되는 화합물로 중합 개시전 또는 중합전환율 30% 이하에서 0.05 중량부 내지 0.5 중량부로 투입하고,
- [23] 상기 분자량 조절제는 중합전환율 40% 내지 75%에서 0.01 중량부 이상 내지 0.25 중량부 미만으로 투입하며,
- [24] 상기 유화제는 임계 미셀 농도(CMC) 150 mg/L 이하의 유화제로 중합전환율 50% 내지 85%에서 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [25]
- [26] 또한 본 기재는 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å 및 20 내지 70 nm인 인시츄(in-situ) 바이모달 고무질 중합체를 포함하되,
- [27] 상기 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å인 고무질 중합체 부분과 상기 평균 입자경이 20 내지 70 nm인 고무질 중합체 부분의 중량비는 98:2 내지 99.9:0.1인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체를 제공한다.
- [28]
- [29] 또한 본 기재는 비닐시안 단량체-공액디엔 고무-방향족 비닐 단량체의 그라프트 공중합체로서, 상기 공액디엔 고무는 40 내지 70중량%; 상기 방향족 비닐 단량체는 20 내지 50 중량%; 그리고 상기 비닐시안 단량체는 10 내지 40 중량%이며, 상기 공액디엔 고무는 상기 고무질 중합체인 것을 특징으로 하는 그라프트 공중합체를 제공한다.
- [30]
- [31] 또한 본 기재는 상기 그라프트 공중합체 5 내지 70 중량%; 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 30 내지 95 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

### 발명의 효과

[32] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 기재에 따르면 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합함에 있어서, 가교제, 유화제 및 분자량 조절제의 함량, 투입 시점 및 종류를 제어함으로써 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체가 원하는 비율로 형성된 고무질 중합체, 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성을 갖는 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하 본 기재를 상세하게 설명한다.

[34] 본 기재의 고무질 중합체의 제조방법은, 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합함에 있어서, 가교제, 유화제 및 분자량 조절제의 함량, 투입 시점 및 종류를 제어함으로써 대구경의 고무질 중합체와 소구경의 고무질 중합체가 원하는 비율로 형성되어 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성을 갖는 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있는 고무질 중합체가 제조되는 효과가 있다.

[35]

[36] 상기 고무질 중합체의 제조방법은 일례로 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합하되,

[37] 상기 가교제는 하기 화학식 1

[38] [화학식 1]

[39]  $[\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3]_m\text{C}(\text{R}^4)_l$

[40] (여기서 R<sup>1</sup>은 수소 혹은 탄소수 1 내지 3로부터 선택된 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 4로부터 선택된 알킬렌기이고, R<sup>3</sup>는 탄소수 1 내지 3으로부터 독립적으로 선택된 알킬렌기이고, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 3으로부터 선택된 알킬기이고, l은 0 내지 2의 정수이고, n은 4 내지 15의 정수이고, m은 3 또는 4의 정수이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 60이다)로 표시되는 화합물로 중합 개시전 또는 중합전환율 30% 이하에서 0.05 중량부 내지 0.5 중량부로 투입하고,

[41] 상기 분자량 조절제는 중합전환율 40% 내지 75%에서 0.01 중량부 이상 내지 0.25 중량부 미만으로 투입하며,

[42] 상기 유화제는 임계 미셀 농도(CMC) 150 mg/L 이하의 유화제로 중합전환율 50% 내지 85%에서 투입하는 것을 특징으로 한다.

[43]

[44] 상기 공액디엔 단량체는 일례로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 피페리렌 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[45]

[46] 상기 공액디엔 단량체는 다단계로 분할 투입될 수 있으며, 일례로 중합 개시 전, 중합전환율 30% 내지 40%, 및 중합 전환율 60% 내지 70%에 각각 분할 투입될 수

있다. 중합 전환율 시점에 따라 다단계로 투입함으로써 적정 입경크기를 갖는 고무질 중합체를 용이하게 형성할 수 있다.

[47]

[48] 상기 중합은 방향족 비닐 단량체, 비닐시안 단량체 또는 이들 모두를 더 포함할 수 있다.

[49]

상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[50]

상기 비닐시안 화합물은 단량체는 아크릴로니트릴, 메틸아크릴로니트릴, 에틸아크릴로니트릴, 이소프로필아크릴로니트릴 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[51]

[52]

상기 공액디엔 단량체와 상기 방향족 비닐 단량체, 비닐시안 단량체 또는 이들 모두를 포함할 경우, 사용된 전체 단량체 총 중량 기준으로 상기 공액디엔 단량체는 일레로 55 내지 99.8 중량%, 55 내지 95 중량%, 또는 60 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 0.1 내지 40 중량%, 1.5 내지 22.5 중량%, 또는 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 상기 비닐시안 단량체는 일레로 0.1 내지 40 중량%, 2.5 내지 22.5 중량%, 또는 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 안정성, 기계적 물성, 광택 특성이 우수한 효과가 있다.

[53]

[54]

상기 중합은, 일레로 공액디엔 단량체 60 내지 75 중량부, 유화제 0.05 내지 3 중량부, 개시제 0.01 내지 1 중량부, 전해질 0.01 내지 3 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 1 중량부, 및 이온교환수 30 내지 200 중량부를 포함하여 65 내지 70°C, 혹은 66 내지 70°C 하에서 개시될 수 있고, 이 경우 충분한 공액디엔 단량체의 중합을 수행하는 효과를 제공할 수 있다.

[55]

[56]

상기 개시제는 일레로 과황산 칼륨, 과황산 나트륨, 과황산 암모늄, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄하이드로퍼옥사이드 및 벤조일퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[57]

상기 개시제는 다른 예로 소듐 포름알데히드 술폭실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1철, 텍스트로즈, 피롤린산 나트륨, 아황산나트륨 등의 산화환원 촉매를 사용할 수 있다.

[58]

상기 개시제는 일레로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.01 내지 1 중량부, 0.01 내지 0.7 중량부, 또는 0.2 내지 0.4 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 효율적으로 중합을 수행하는 효과가 있다.

[59]

[60] 상기 전해질은 일례로 KCl, NaCl, KHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[61] 상기 전해질은 일례로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부 기준으로 0.01 내지 3 중량부, 또는 0.2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.

[62]

[63] 상기 유화제는 CMC 값에 특정되지 않을 수 있고, 일례로 CMC가 530 mg/L인 소듐라우릴 설페이트를 포함하여 설포네이트화 알킬에스테르, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 도데실 알릴 술포숙시네이트, 소듐 아크릴아미도 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 설페이트 에스테르 암모늄염, 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 디-포타슘염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트, 로진산 칼륨, 로진산 나트륨, 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[64] 상기 유화제는 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부 또는 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 효과적으로 유화중합을 수행하는 효과가 있다.

[65]

[66] 상기 중합 개시전 투입되는 분자량 조절제는 일례로 n-데실머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄, 및 n-옥타데실머캡탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[67] 중합 개시 전 투입되는 분자량 조절제는 일례로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.

[68]

[69] 본 기재에서 중합 개시 전 또는 중합전환율 30% 이하에서 투입되는 가교제는 일례로, 상기 식 1에서, R<sup>1</sup>이 H 혹은 CH<sub>3</sub>이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 혹은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l이 0 내지 2의 정수이고, n은 4 내지 15의 정수이고, m은 3 또는 4의 정수이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 60인 것이 표면 광택과 기계적 물성을 제공할 수 있어 바람직하다.

[70] 다른 일례로, 상기 식 1에서, R<sup>1</sup>이 H 혹은 CH<sub>3</sub>이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 혹은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l이 0 내지 1의 정수이고, n은 4 내지 10의 정수이고, m은 3 또는 4의 정수이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 40인 것이 뛰어난 표면 광택과 기계적 물성의 개선 효과를 제공할 수 있어 바람직하다.

[71] 다른 일례로, 상기 식 1에서, R<sup>1</sup>이 H 혹은 CH<sub>3</sub>이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 혹은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l이 0 내지 1의 정수이고, n은 4 내지 10의 정수이고, m은 3이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 30일 수 있고, 이 범위 내에서 표면 광택과 기계적 물성을 개선하며 중합 안정성 개선 효과가 탁월하며 특히

충격강도 개선 효과가 탁월할 수 있다. 이때, m과 n의 곱한 값이 15인 경우 충격강도의 향상과 고무 라텍스 안정성이 동반하여 극대화되는 효과를 확인할 수 있다.

[72]

[73] 상기 가교제는 일레로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 0.5 중량부, 또는 0.1 내지 0.35 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 표면 광택과 기계적 물성 등이 우수한 효과가 있다. 또한 상기 가교제의 함량이 0.05 중량부 미만인 경우 충격 강도 상승 효과가 미미하거나 거의 발생하지 않을 수 있고, 0.5 중량부를 초과하는 경우에는 고무 라텍스 안정성이 저하될 수 있다.

[74]

[75] 상기 중합은 일레로 중합전환율 30% 내지 40%에서 공액디엔 단량체 10 내지 20 중량부 및 유화제 0.1 내지 1.0 중량부를 일괄 또는 연속 투입할 수 있다.

[76]

상기 중합은 일레로 72 내지 75°C, 혹은 72 내지 74°C 하에 중합할 수 있고, 이 경우 중합 개시 온도 대비 중합이 진행될수록 온도 조건을 상승시켜 중합을 수행함으로써 중합 효율을 개선하는 효과를 제공할 수 있다.

[77]

상기 유화제는 CMC 값에 특정되지 않을 수 있고, 일레로 CMC 가 530 mg/L인 소듐라우릴 설페이트를 포함하여 일레로 설포네이트화 알킬에스테르, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 도데실 알릴 술포숙시네이트, 소듐 아크릴아미도 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 술페이트 에스테르 암모늄염, 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 디-포타슘염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트, 로진산 칼륨, 로진산 나트륨, 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[78]

상기 유화제는 일레로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 효과적으로 유화중합을 수행하는 효과가 있다.

[79]

[80] 본 기재에서 중합전환율 40% 내지 75%, 바람직하게는 45% 내지 65%에서 투입하는 분자량 조절제는 일레로 n-옥틸머캡탄, sec-옥틸머캡탄, n-노닐머캡탄, n-데실머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄, 및 n-옥타데실머캡탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[81]

상기 분자량 조절제는 일레로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 이상 내지 0.25 중량부 미만, 0.01 내지 0.15 중량부, 혹은 0.1 내지 0.15 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 진행하는 것이 반응속도의 저하없이 높은 기계적 물성을 부여하는 효과가 있다.

[82]

참고로, 상술한 중합 개시 전 투입하는 분자량 조절제와 중합전환율 40% 내지 75%에서 투입하는 분자량 조절제의 사슬 길이가 동일한 경우에는 tert, iso, normal의 순서 중 앞선 순서의 물질을 중합 개시 전 투입하고 남은 물질을

중합전환율 40% 내지 75%에서 후 투입하는 것이 반응속도와 중합안정성 효과를 고려할 때 바람직하다.

- [83] 또한 상술한 중합 개시 전 투입하는 분자량 조절제와 중합전환율 40% 내지 75%에서 투입하는 분자량 조절제의 사슬 길이가 다른 경우에는 라디칼 소모 속도가 느린 종류를 중합 개시 전 투입하고, 라디칼 소모 속도가 빠른 종류를 중합전환율 40% 내지 75%에서 후 투입하는 것이 반응속도와 중합안정성 효과를 고려할 때 바람직하다.
- [84] 구체적인 예로, t-도데실 머캡탄(TDDM)을 중합 개시 전 투입할 경우 중합전환율 40% 내지 75%에서 투입하기에 바람직한 분자량 조절제 종류는 t-도데실 머캡탄(TDDM), n-도데실 머캡탄(NDDM), 혹은 데실 머캡탄(DM)을 사용할 수 있다.
- [85]
- [86] 본 기재에서 중합전환율 50% 내지 85%에서 CMC 150 mg/L 이하인 유화제를 별개로 투입하는 것이 중합 안정성이 우수하고 중합속도가 향상되는 효과를 제공할 수 있고 열가소성 수지의 표면광택을 향상시키는 효과가 있다.
- [87] 상기 CMC 150 mg/L 이하의 유화제는 CMC가 10 mg/L 이하인 유화제 또는 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제를 포함할 수 있다.
- [88] 구체적으로, 상기 CMC가 10 mg/L 이하인 유화제는 중합전환율 60% 내지 85%에서 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 0.3 중량부, 혹은 0.1 내지 0.3 중량부로 투입할 수 있다. 이때, 상기 CMC 10 mg/L 이하인 유화제는 그 대표적인 예로 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 이칼륨염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트 등을 들 수 있다.
- [89] 또한 상기 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제는 중합전환율 50% 내지 85%에서 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.05 중량부 내지 0.5 중량부, 혹은 0.1 내지 0.4 중량부로 투입할 수 있다. 이 때, 상기 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제는 그 대표적인 예로, 지방산 비누 또는 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [90] 상기 임계미셀 농도는 표면장력계에 의해 측정되며 증류수에 유화제의 농도를 변화시켜가며 표면장력을 측정하여 확인하게 된다.
- [91]
- [92] 상기 유화제는 일례로 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 총 사용량이 0.01 내지 0.5 중량부, 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있는데, 전체 중합 반응을 실시하는 동안 0.5 중량부를 초과하는 경우 저온 충격 강도 감소폭과 높은 광택도를 확보할 수 있으나, 소구경의 생성비율이 높아져, 평균 입자경 사이즈가 감소하면서 기존 대비 충격 강도가 감소하는 등 물성의 저하를 가져올 수 있고, 중합 과정 중 점도의 증가를 가져와 반응의 안정성을 저하시킬 수 있다. 또한 총 사용량이 0.01 중량부 미만이면 생성되는 소구경의 비율이

미미하게 되거나, 기존 입자경의 안정화에 사용되어 의도하는 효과의 발현이 어려울 수 있다.

[93]

[94] 아울러, 상기 유화제의 투입 시점의 전환율이 예컨대 50% 미만으로 낮은 경우 소구경 고무 라텍스 생성율이 증가하여 높은 광택도 및 낮은 저온 충격 강도 감소폭을 기대하기 어려울 수 있고, 투입 시점의 전환율이 예컨대 85% 초과로 높은 경우 반응에 참여하지 않은 단량체 함량이 낮아 유화제가 적정량보다 미량 투입하는 것과 마찬가지로 생성되는 소구경의 비율이 미미하게 되거나, 기존 입자경의 안정화에 사용되어 의도하는 효과의 발현이 어려울 수 있다.

[95] 한편, 상기 유화제로 CMC가 높은, 예컨대 150 mg/L 초과인 유화제(ex. CMC 530 mg/L인 소듐라우릴 설페이트)를 포함하는 경우 대구경 고무 라텍스와 소구경 고무 라텍스를 동시에 제조하기가 용이하지 않다.

[96]

[97] 상기 중합은 일례로 중합전환율 60% 내지 70%에서 공액디엔 단량체 5 내지 30 중량부 및 유화제 0 내지 1 중량부를 일괄 또는 연속 투입할 수 있다.

[98] 상기 중합은 일례로 80 내지 85°C, 혹은 81 내지 84°C 하에 중합할 수 있고, 이 경우 중합 개시 및 중합 전환율 30% 내지 40%에서의 중합 온도 대비 중합이 진행될수록 온도를 점차 상승시켜 가면서 중합을 수행함으로써 충분한 중합 효율을 제공할 수 있다.

[99] 상기 유화제는 일례로 설포네이트화 알킬에스테르, 소듐라우릴 설포네이트, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 도데실 알릴 술포숙시네이트, 소듐 아크릴아미도 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 술페이트 에스테르 암모늄염, 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 디-포타슘염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트, 로진산 칼륨, 로진산 나트륨, 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[100] 상기 유화제는 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0 내지 1 중량부, 0.1 내지 1 중량부 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 효과적으로 유화중합을 수행하는 효과가 있다.

[101]

[102] 상기 이온교환수는 일례로 중합에 사용된 공액디엔 단량체 총 100 중량부를 기준으로 30 내지 200 중량부, 50 내지 150 중량부, 또는 50 내지 100 중량부를 포함하여 중합할 수 있고, 이 범위 내에서 중합 효율을 개선할 수 있다.

[103]

[104] 상기 고무질 중합체의 제조 방법은 일례로 중합 전환율 92% 이상, 혹은 92.5% 이상으로 중합할 수 있고, 이 범위 내에서 생산성이 우수한 효과가 있다.

[105]

[106] 상술한 바와 같이, 본 기재의 방법은 중합 개시전 또는 중합전환율30%

이하에서 상기 식 1로 표시되는 가교제를 0.05 내지 0.5 중량부를 투입하고, 중합 개시전 투입하는 분자량 조절제와 별도로 중합전환율 40% 내지 75%에서 탄소수 8 이상의 알킬기를 갖는 머캡탄류 분자량 조절제를 0.01 중량부 이상 내지 0.25 중량부 미만으로 투입하고, CMC가 낮은 유화제를 중합 반응의 중합전환율 50% 내지 85%에서 대략 0.01 중량부 내지 0.5 중량부를 투입함으로써, 열가소성 수지에서 물성의 변화를 가져올 수 있다. 즉, 대구경 고무 라텍스와 소구경 고무 라텍스를 동시에 제조할 수 있어 중합 전환율은 높이면서 겔 함량의 증가를 억제할 수 있다. 이에, 결과적으로 기존의 충격강도를 유지하면서 저온 충격 강도 및 표면 광택이 향상된 열가소성 수지를 제조할 수 있다. 한편, 고무 라텍스 상에서 TEM 분석 사진에서 혹은 입자경 측정 장비에서 미미하게 소구경 라텍스는 관찰될 수 있으나, 평균 입자경 등에 있어서는 별다른 차이를 보이지 않는다.

[107]

[108] 본 기재의 고무질 중합체는 일례로 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å, 혹은 3,000 내지 3,500Å이면서 20 내지 70 nm, 혹은 30 내지 70 nm인 인시츄(in-situ) 바이모달 고무질 중합체를 포함하되, 상기 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å인 고무질 중합체 부분과 상기 평균 입자경이 20 내지 70nm인 고무질 중합체 부분의 중량비는 98:2 내지 99.9:0.1, 혹은 98:2 내지 99:1일 수 있으며, 이 범위 내에서 입자경의 한계를 해소하고 그래프트 공중합체가 중합안정성을 제공하면서 탁월한 표면 광택과 기계적 물성을 제공하는 효과가 있다.

[109]

[110] 본 기재에서 인시츄 바이모달 고무질 공중합체란 단일의 중합반응으로 바이모달이 된 고무질 중합체를 의미하고, 평균입자경이 다른 두 고무질 공중합체를 물리적으로 혼합한 것과 구별된다.

[111] 상기 고무질 중합체는 일례로 중합체 내에 가교결합 정도, 즉 중합체의 가교도를 나타내는 겔 함량이 70 내지 84 중량%, 또는 72 내지 80 중량%일 수 있고, 겔 함량 수치가 클수록 중합체의 가교도가 높을 수 있다.

[112]

[113] 상기 고무질 중합체는 일례로 0.01 내지 0.7 중량%, 또는 0.01 내지 0.5 중량%의 응고물 함량을 갖는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 뛰어난 중합 안정성을 제공할 수 있다.

[114]

[115] 본 기재의 비닐시안 단량체-공액디엔 고무-방향족 비닐 단량체 그래프트 공중합체는 일례로 상기 공액디엔 고무는 40 내지 70중량%, 또는 45 내지 70 중량%; 상기 방향족 비닐 단량체는 20 내지 50 중량%, 또는 20 내지 30 중량%; 그리고 상기 비닐시안 단량체는 10 내지 40 중량%, 또는 10 내지 20 중량%이며, 상기 공액디엔 고무는 상기 고무질 중합체인 것을 특징으로 하는 것으로, 이 범위 내에서 표면 광택과 충격강도와 저온 충격강도 등의 기계적 물성이

개선되는 효과를 제공할 수 있다.

[116]

[117] 상기 공중합체는 일례로 25 내지 55%, 또는 30 내지 45%의 그래프트율을 갖을 수 있고, 이 범위 내에서 중합 안정성과 표면 광택, 기계적 물성의 개선 효과를 제공할 수 있다.

[118]

[119] 상기 그래프트 공중합체는 일례로 유화제, 개시제, 분자량 조절제 및 레독스계 촉매를 더 포함하여 그래프트 중합된 공중합체일 수 있다.

[120] 상기 유화제, 개시제, 분자량 조절제와 레독스계 촉매는 통상적으로 그래프트 공중합체 제조 시 사용되는 종류라면 한정하지 않고 필요에 따라 선택하여 사용할 수 있다.

[121] 상기 유화제는 일례로 소듐라우릴 설페이트, 설포네이트화 알킬에스테르, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 도데실 알릴 술포숙시네이트, 소듐 아크릴아미도 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 술페이트 에스테르 암모늄염, 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 디-포타슘염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트, 로진산 칼륨, 로진산 나트륨, 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[122] 상기 유화제는 0.1 내지 3 중량부 범위 내에서 사용될 수 있다.

[123] 상기 레독스계 촉매는 일례로 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤인산나트륨, 아황산 나트륨, 소듐포름알데히드술포실레이트, 및 소듐에틸렌디아민테트라아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[124] 상기 레독스계 촉매는 구체적인 예로, 황산제1철 0.0001 내지 0.002 중량부, 텍스트로즈 0.01 내지 0.2 중량부, 및 피롤인산나트륨 0.01 내지 0.001 중량부일 수 있다.

[125] 또한 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경조정제, 노화방지제, 산소포착제(oxygen scavenger)와 같은 첨가제를 추가로 사용할 수 있으며, 상기 중합은 통상적으로 10 내지 90°C, 혹은 25 내지 85°C의 온도범위에서 수행할 수 있다.

[126]

[127] 본 기재의 그래프트 공중합체는 일례로 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 응집, 숙성, 탈수 및 건조하여 그래프트 공중합체 분체로 제공할 수 있다.

[128] 상기 응집, 숙성, 탈수 및 건조 방법은 통상적으로 그래프트 중합 시

[129] 적용되는 방법인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[130] 상기 응집 시 일례로 상기 라텍스에 산화방지제를 투입할 수 있고, 이 경우 다른 물성을 떨어뜨리지 않으면서 산화방지 효과가 극대화되는 효과가 있다.

[131]

- [132] 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 본 기재의 그래프트 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [133] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 상기 그래프트 공중합체; 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물의 공중합체;를 포함할 수 있다.
- [134] 상기 그래프트 공중합체는 일례로 5 내지 70 중량% 또는 20 내지 60 중량%; 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 30 내지 95 중량% 또는 40 내지 80 중량%일 수 있으며, 이 범위 내에서 기계적 물성과 광택 특성이 우수한 효과가 있다.
- [135]
- [136] 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 일례로 중량평균 분자량이 80,000 내지 150,000 g/mol, 90,000 내지 130,000 g/mol, 또는 100,000 내지 120,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 그래프트 공중합체와의 혼련성이 우수하여 광택, 표면특성 및 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [137] 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 일례로 비닐시안 화합물이 20 내지 35 중량%, 또는 25 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [138]
- [139] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 산화방지제, 활제 및 열안정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [140] 상기 산화방지제는 일례로 상기 그래프트 공중합체 및 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물의 공중합체 총 100 중량부 기준으로 0.05 내지 5 중량부, 0.05 내지 2 중량부, 또는 0.1 내지 1 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성에 영향을 미치지 않으면서 산화방지 효과가 극대화되는 효과가 있다.
- [141] 상기 산화방지제는 일례로 상기 그래프트 공중합체가 중합된 후 라텍스에 응집 전 또는 응집 시 투입할 수 있고, 이 경우 다른 물성에 영향을 미치지 않으면서 산화방지 효과가 극대화될 수 있다.
- [142] 상기 활제는 일례로 상기 그래프트 공중합체 및 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 총 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5 중량부, 0.5 내지 2 중량부, 또는 0.5 내지 1.5 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성에 영향을 미치지 않으면서 가공성이 극대화되는 효과가 있다.
- [143] 상기 열안정제는 일례로 상기 그래프트 공중합체 및 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 총 100 중량부 기준으로 0.01 내지 2 중량부, 0.05 내지 1 중량부, 또는 0.05 내지 0.5 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성에 영향을 미치지 않으면서 열 안정성이 극대화되는 효과가 있다.
- [144] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 총 고무 함량이 10 내지 30 중량%, 15 내지 25 중량%, 또는 15 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도 등과 같은 기계적 물성, 광택 특성, 표면 특성이 우수한 효과가 있다.
- [145]
- [146] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 그래프트 공중합체의 분체와 방향족 비닐

- 화합물-비닐시안 화합물 공중합체를 용융혼련 및 압출하여 제공할 수 있다.
- [147] 상기 용융혼련 및 압출 방법은 통상적으로 그래프트 중합 시 적용되는 방법인 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [148] 상기 용융혼련 전 또는 용융혼련 시 일례로 상기 그래프트 공중합체 분체와 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체에 활제, 열안정제 또는 이들 모두를 투입할 수 있고, 이 경우 다른 물성을 떨어뜨리지 않으면서 가공성 및/또는 열안정성을 개선시키는 효과가 있다.
- [149] 상기 열가소성 수지 조성물로부터 성형품을 제공할 수 있다. 상기 성형품은 일례로 사출 성형품 또는 압출 성형품일 수 있다.
- [150]
- [151] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정할 수 있음은 당업자에게 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [152]
- [153] [실시예]
- [154] 실시예 1
- [155] < 고무질 중합체의 제조 >
- [156] 질소 치환된 중합 반응기(오토크레이브)에 이온교환수 65 중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 70 중량부, 로진산 칼륨 1.5 중량부, 올레인산 칼륨 0.8 중량부, 탄산칼륨 0.8 중량부, 분자량 조절제로 3급 도데실 머캅탄(TDDM) 0.3 중량부, 과황산칼륨( $K_2S_2O_8$ ) 0.3 중량부 및 가교제로서 하기 식 1a의 화합물 0.1 중량부를 일괄 투입하고 반응온도 70 °C에서 반응시켰다.
- [157] [식 1a]
- [158]  $[CH_2=CR^1CO_2(R^2O)_nR^3]_mC(R^4)_l$
- [159] (여기서  $R^1$ 이 H이고,  $R^2$ 가  $C_2H_4$ 이고,  $R^3$ 가  $CH_2$ 이고,  $R^4$ 가  $C_2H_5$ 이고, l이 1이고, n은 5이고, m은 3이다)
- [160]
- [161] 그런 다음 중합전환율 30%에서 1,3-부타디엔 20 중량부, 로진산 칼륨 0.15 중량부를 일괄투여한 후 75 °C에서 반응시키고, 중합전환율 52%에서 분자량 조절제로 3급 도데실머캅탄(TDDM) 0.1 중량부를 투입하고 중합전환율 60%까지 반응시켰다. 그리고 중합전환율 61%에서 CMC 35 mg/L인 올레인산 칼륨 0.35 중량부를 투입하고 잔량 1,3-부타디엔(15 중량부)를 일괄 투입하고, 82°C까지 승온시킨 후 중합전환율 92.7%, 입자경 3,125Å, 겔함량 75%이고 대구경 고무질 중합체와 소구경 고무질 중합체(평균 입자경: 30-70 nm)의 중량비가 98:2인 고무질 중합체를 제조하였다. 총 반응 소요시간은 21시간이었고, 생성 응고물 함량은 0.03%이었다.
- [162]

- [163] 상기 고무질 중합체의 분석방법은 다음과 같다.
- [164] 1) 중합 전환율(%): 제조된 라텍스 1.5g을 150℃ 열풍 건조기 내에서 15분간 건조 후 무게를 측정하여 총 고형분 함량(TSC)을 구하고, 하기 수식 1로 중합 전환율을 계산하였다.
- [165] [수식 1]
- [166]  $\text{중합 전환율(\%)} = (\text{투입된 단량체 및 부원료 중량부} - \text{단량체 외 투입된 부원료 중량부}) \times \text{총고형분 함량} / 100$
- [167] 2) 평균 입자경: 다이내믹 레이저라이트 스퀀링법으로 Nicomp™ 380 기기(미국, PSS·Nicomp사)를 이용하여 측정하였다.
- [168] 3) 겔 함량: 고무질 중합체를 묶은 산이나 금속 염을 사용하여 응고한 다음 세척하여 60℃의 진공 오븐에서 24시간 건조시킨 다음 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자르고 1g의 고무 절편을 톨루엔 100 g에 넣고 48시간 동안 실온 암실에서 보관한 다음 졸과 겔로 분리하고 분리한 겔 부분을 85℃ 오븐에서 6시간 건조 후 건조된 겔의 무게를 이용하여 수식 2로 겔 함량을 측정하였다.
- [169] [수식 2]
- [170]  $\text{겔 함량(중량\%)} = \text{불용분(겔)의 무게} / \text{시료의 무게} \times 100$
- [171] 4) 소구경과 대구경 고무질 중합체의 평균 입자경, 및 비율: TEM(JEM-1400, Jeol사) 분석장비에서 입자경 별 카운팅 분석치를 활용하여 측정하였다.
- [172]
- [173] 5) 응고물 함량: 중합 안정성의 지표로서 수식 3으로부터 계산된다:
- [174] [수식 3]
- [175]  $\text{고형 응고물(중량\%)} = (\text{반응조 내의 생성 응고물 무게(g)} / \text{총 고무 및 단량체의 무게(g)}) \times 100$
- [176] 상기 고형 응고물이 0.7중량% 이상이면 라텍스 안정성이 극히 떨어지며 다량의 응고물로 인해 적절한 그래프트 공중합체를 얻기 어렵다.
- [177]
- [178] <그래프트 공중합체의 제조>
- [179] 상기 고무질 중합체 65 중량부(고형분 기준)를 질소 치환된 반응기 내에 투입하고, 여기에 별도의 혼합장치에서 아크릴로니트릴 10 중량부, 스티렌 25 중량부, 이온교환수 20 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.1 중량부, 로진산 칼륨 1 중량부, 및 3급 도데실머캅탄(TDDM) 0.3 중량부를 혼합하여 만들어진 유화액을 70℃에서 3시간 동안 연속 투입하였다. 이때, 텍스트로스 0.054 중량부, 피롤린산 나트륨 0.004 중량부, 황산제일철 0.002 중량부를 함께 연속적으로 투입하였다.
- [180] 상기 단량체 유화액의 투입이 끝난 후, 텍스트로스 0.05 중량부, 피롤린산 나트륨 0.03 중량부, 황산제일철 0.001 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.005 중량부를 일괄적으로 상기 반응기에 투입한 다음 온도를 80℃까지 1시간에 걸쳐 승온한 다음 반응을 종결하였다. 이때 수득된 그래프트 공중합체 라텍스의 중합

전환율은 98.5%, 그래프트율은 38%이었다.

[181]

[182] 상기 그래프트 공중합체 라텍스의 분석방법은 다음과 같다.

[183] 6) 그래프트율: 그래프트 중합체 라텍스를 응고, 세척 및 건조하여 분말 형태를 얻고, 이 분말 2g을 아세톤 300 ml에 넣고 24시간 동안 교반하였다. 이 용액을 초원심분리기로 분리 후 분리된 용액을 메탄올에 떨어뜨려 그래프트되지 않는 부분을 얻고, 이를 60 내지 120°C에서 건조시켜 무게를 측정한다. 측정된 무게들로부터 수식 4에 따라 그래프트율을 계산한다:

[184] [수식 4]

[185]  $\text{그래프트율(중량\%)} = (\text{그래프트된 단량체의 무게(g)}/\text{고무질 무게(g)}) \times 100$

[186] 계산된 그래프트율이 25% 미만이면 광택성이 저하되어 바람직하지 않다.

[187]

[188] <열가소성 수지 조성물의 제조>

[189] 상기 그래프트 공중합체 라텍스에 산화방지제 IR1076 0.5 중량부를 투입한 후 이를 응집조 온도 85°C를 유지하면서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10% 수용액) 2.0 중량부와 함께 떨어뜨려 1차 응집시키고, 97°C에서 2차 숙성한 후, 탈수 및 건조하여 분말상의 그래프트 공중합체를 수득하였다. 얻어진 그래프트 공중합체 26 중량부에 중량평균분자량 110,000 g/mol이고 아크릴로니트릴 함량이 27 중량%인 스티렌-아크릴로니트릴(LG SAN 92HR) 공중합체 74 중량부, 활제 1.0 중량부 및 열안정제 0.1 중량부를 첨가하고 압출 및 사출성형하여 최종 고무 함량이 16.5 중량%가 되는 시편을 제작하였다.

[190]

[191] 실시예 2

[192] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 50%에서 분자량 조절제로 n-도데실 머캡탄(NDDM) 0.1 중량부를 투입하고, 유화제로서 CMC 35 mg/L인 올레인산 칼륨을 중합전환율 58%에서 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[193]

[194] 실시예 3

[195] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 53%에서 분자량 조절제로 데실 머캡탄(DM) 0.1 중량부를 투입하고, 유화제로서 CMC 35 mg/L인 올레인산 칼륨을 중합전환율 62%에서 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[196]

[197] 실시예 4

[198] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 56%에서 분자량 조절제로 데실 머캡탄(DM) 0.15 중량부를 투입하고, 유화제로서 CMC 35 mg/L인 올레인산 칼륨을 중합전환율 58%에서 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예

1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[199]

[200] 실시예 5

[201] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 30%에서 가교제를 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[202]

[203] 비교예 1

[204] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합 개시 전 가교제의 미투입, 중합전환율 52%에서 분자량 조절제 미투입 그리고 중합전환율 61% 시점에 유화제를 미투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[205]

[206] 비교예 2

[207] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 가교제로서 하기 식 1b의 화합물로 대체하고, 중합전환율 52%에서 분자량조절제(TDDM)을 투입하지 않고, 중합전환율 59%에서 유화제를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[208] [식 1b]

[209]  $[\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3]_m\text{C}(\text{R}^4)_l$

[210] (여기서 R<sup>1</sup>이 H이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l=2, n=4, m=2이다)

[211]

[212]

[213] 비교예 3

[214] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 47%에서 분자량조절제(TDDM) 0.25 중량부를 투입하고, 중합전환율 60%에서 유화제를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[215]

[216] 비교예 4

[217] 상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 가교제로서 하기 식 1c의 화합물로 대체하고, 중합전환율 51%에서 분자량조절제(TDDM)을 투입하고, 중합전환율 58%에서 유화제를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[218] [식 1c]

[219]  $[\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3]_m\text{C}(\text{R}^4)_l$

[220] (여기서 R<sup>1</sup>이 H이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l=1, n=1, m=3이다)

[221]

[222]      **비교예 5**

[223]      상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 60%에서 유화제를 투입하고, 중합전환율 52% 대신 중합전환율 80%에서 분자량조절제(TDDM) 0.1 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[224]

[225]      **비교예 6**

[226]      상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 52%에서 분자량조절제(TDDM) 0.1 중량부를 미투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[227]

[228]      **비교예 7**

[229]      상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합 개시 전 가교제를 투입하는 대신 중합전환율 35%에서 가교제를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[230]

[231]      **비교예 8**

[232]      상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 61%에서 투입한 올레인산 칼륨 유화제 대신 CMC 530 mg/L 인 소듐 라우릴 설펜네이트를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[233]

[234]      **비교예 9**

[235]      상기 실시예 1의 고무질 중합체의 제조에서 중합전환율 0%, 즉 중합 개시 전 투입한 가교제를 0.6 중량부 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[236]

[237]      **참고예 1**

[238]      상기 실시예 1의 <고무질 중합체의 제조>에서 중합전환율 61%에서 CMC 35 mg/L인 올레인산 칼륨을 0.6 중량부 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 제조하였다.

[239]

[240]      **[시험예]**

[241]      상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 9 및 참고예 1에서 측정된 고무질 중합체와 그라프트 공중합체의 특성을 하기 표 1에 나타내었고, 각각 제조된 열가소성 수지 조성물 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하고 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[242]      <열가소성 수지 조성물의 특성>

[243]      7) 아이조드 충격강도(kgf.cm/cm): 시편의 두께를 1/4"로 하여 ASTM D256

방법으로 측정하였다.

[244] 8) 표면광택: 45°각도에서 ASTM D528 방법으로 측정하였다.

[245] 9) 저온 충격강도(kgf.cm/cm): -20°C에서 아이조드 충격강도 시편을 2시간 이상 보관 후 충격강도 측정기가 설치된 저온 챔버에서 충격강도를 측정하였다.

[246] [표1]

구분	고무질 중합체							그래프트 공중합체	
	반응 시간(h r)	전환 율(%)	입자 경(Å)	소구 경(nm)	대구 경:소 구경( 중량 비)	겔함 량(%)	응고 물(%)	전환율 (%)	그래프 트율(%)
실시예1	21	92.7	3125	30-70	98:2	75	0.03	98.5	38.0
실시예2	20.5	93.1	3085	30-70	98:2	77	0.04	98.2	37.2
실시예3	19.5	92.8	3047	30-70	98:2	75	0.03	97.9	36.0
실시예4	20	92.5	3109	30-70	98:2	78	0.03	98.6	40.1
실시예5	20.3	92.5	3085	30-70	98:2	80	0.04	98.1	37.2
비교예1	20	92.1	3050	-	100:0	81	0.02	98.5	38.1
비교예2	19.7	92.5	3100	30-70	98:2	84	0.03	98.6	40.1
비교예3	23	91.8	3120	30-70	98:2	72	0.05	97.5	35.7
비교예4	19	93.4	3025	30-70	98:2	85	0.05	98.7	38.5
비교예5	22	92	3085	30-70	98:2	79	0.04	98.1	36.9
비교예6	20	93.1	3150	30-70	98:2	80	0.02	97.8	39.4
비교예7	21	92.5	3075	30-70	98:2	78	0.06	98.4	38.1
비교예8	22	92.3	3008	-	100:0	75	0.02	97.9	38.7
비교예9	21	93.1	3056	30-70	98:2	83	0.10	98.3	37.6
참고예1	18.8	94.1	2885	30-70	96:4	80	0.03	98.5	42.0

[247] [표2]

구분	열가소성 수지 조성물		
	충격강도	광택도	저온 충격
실시예1	35.7	93.2	13.2
실시예2	38.4	93.4	13
실시예3	35.2	94.1	13.4
실시예4	36.1	93.7	13.8
실시예5	35.4	94.1	13
비교예1	32	88.2	10.8
비교예2	33.7	93.7	12.7
비교예3	36	90.8	13.1
비교예4	30.7	94.3	9.8
비교예5	32.7	93.1	11.9
비교예6	32.4	93.4	11.4
비교예7	34.7	90.1	12.2
비교예8	35.1	90	11.2
비교예9	31.8	93.2	12.7
참고예1	28.9	96.5	11.5

- [248] 상기 표 1 및 2에 나타낸 바와 같이, 본 기재에 따라 제조된 열가소성 수지 조성물(실시예 1-5)은 고무질 중합체 제조 도중 소구경 고무질 중합체를 적정 비율로 포함된 고무 라텍스를 응고물 함량을 저감하면서 얻을 수 있었으며, 이를 포함하는 그래프트 공중합체를 함유함으로써 우수한 기계적 물성과 표면 광택을 갖는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 확인할 수 있었다.
- [249] 그러나 비교예 1과 같이 가교제와 유화제를 투입하지 않고 분자량 조절제 또한 분할 투입하지 않은 경우, 충격강도, 광택도, 저온 충격강도가 모두 열악함을 확인할 수 있었다.
- [250] 또한, 비교예 2와 같이 가교제로서 가교제의 분지쇄 수가 충분하지 않고 분자량 조절제가 적절히 분할 투입되지 않은 경우 충격강도와 저온 충격강도가 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [251] 또한, 비교예 3과 같이 분할 투입하는 분자량 조절제를 과량 투입할 경우 반응시간이 더 소요될 뿐 아니라 광택도가 열악함을 확인할 수 있었다.
- [252] 또한, 비교예 4와 같이 가교제가 적절하지 않은 경우 충격강도, 및 저온 충격강도가 열악함을 확인할 수 있었다.

- [253] 또한, 비교예 5와 같이 분자량 조절제의 분할 투입 지점이 적절하지 않은 경우 반응시간이 더 소요될 뿐 아니라, 충격강도와 저온 충격강도가 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [254] 또한, 비교예 6과 같이 중합전환율 40 내지 75%에 분자량 조절제를 미투입한 경우 충격강도, 특히 저온 충격강도가 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [255] 또한, 비교예 7과 같이 가교제의 투입지점이 전환율 30%를 초과하면 응고물 함량도 늘어날 뿐 아니라 저온 충격강도, 특히 광택도가 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [256] 또한, 비교예 8과 같이 CMC 150 mg/L 초과 유화제를 분할 투입한 경우 반응시간이 더 소요될 뿐 아니라 소구경 고무질 중합체가 형성되지 않아 열악한 광택도와 저온 충격강도를 확인할 수 있었다.
- [257] 또한, 비교예 9와 같이 가교제 투입량을 초과한 경우 겔 함량과 응고물 함량이 현저하게 늘어나므로 저온 충격강도와 충격강도가 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [258] 한편, 실시예의 대구경 고무질 중합체와 소구경 고무질 중합체의 중량비를 96:4로 제조하는 경우 참고예 1로서 제시한 바와 같이, 대구경 입자경의 입자한계를 보이며, 충격강도와 저온 충격강도가 열악해지는 결과를 추가로 확인하였다.
- [259]

## 청구범위

- [청구항 1] 공액디엔 단량체, 가교제, 분자량 조절제 및 유화제를 포함하여 중합하되, 상기 가교제는 하기 화학식 1
- [화학식 1]
- $$[\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3]_m\text{C}(\text{R}^4)_l$$
- (여기서 R<sup>1</sup>은 수소 혹은 탄소수 1 내지 3로부터 선택된 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 4로부터 선택된 알킬렌기이고, R<sup>3</sup>는 탄소수 1 내지 3으로부터 독립적으로 선택된 알킬렌기이고, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 3으로부터 선택된 알킬기이고, l은 0 내지 2의 정수이고, n은 4 내지 15의 정수이고, m은 3 또는 4의 정수이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 60이다)로 표시되는 화합물로 중합 개시전 또는 중합전환율 30% 이하에서 0.05 중량부 내지 0.5 중량부로 투입하고, 상기 분자량 조절제는 중합전환율 40% 내지 75%에서 0.01 중량부 이상 내지 0.25 중량부 미만으로 투입하며, 상기 유화제는 임계 미셀 농도(CMC) 150 mg/L 이하의 유화제로 중합전환율 50% 내지 85%에서 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 공액디엔 단량체는 중합 개시 전, 중합전환율 30% 내지 40%, 및 중합 전환율 60% 내지 70%에 각각 분할 투입되는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 중합은 방향족 비닐 단량체, 비닐시안 단량체 또는 이들 모두를로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 중합은, 공액디엔 단량체 60 내지 75 중량부, 유화제 0.05 내지 3 중량부, 개시제 0.02 내지 1 중량부, 전해질 0.01 내지 3 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 1 중량부, 및 이온교환수 30 내지 200 중량부를 포함하여 65 내지 70°C 하에서 개시하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 개시제는 과황산 칼륨, 과황산 나트륨, 과황산 암모늄, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드, 파라메탄하이드로퍼옥사이드 및 벤조일퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.

- [청구항 6] 제4항에 있어서,  
상기 전해질은 KCl, NaCl, KHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,  
상기 분자량 조절제는 n-데실머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄, 및 n-옥타데실머캡탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup>이 H 혹은 CH<sub>3</sub>이고, R<sup>2</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 혹은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이고, R<sup>3</sup>가 CH<sub>2</sub>이고, R<sup>4</sup>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고, l이 0 내지 2의 정수이고, n은 4 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 4의 정수이고, 상기 m과 n은 곱한 값이 12 내지 30인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 중합은 중합전환율 30% 내지 40%에서 공액디엔 단량체 10 내지 20 중량부 및 유화제 0.1 내지 1.0 중량부를 일괄 또는 연속 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,  
상기 중합은 72 내지 75°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 분자량 조절제는 n-옥틸머캡탄, sec-옥틸머캡탄, n-노닐머캡탄, n-데실머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄, 및 n-옥타데실머캡탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 CMC 150 mg/L 이하의 유화제는 CMC가 10 mg/L 이하인 유화제 또는 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
상기 CMC가 10 mg/L 이하인 유화제는 상기 중합전환율 60% 내지 85%에서 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 0.3 중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,  
상기 CMC가 10 mg/L 이하인 유화제는 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 이칼륨염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종

- 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,  
상기 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제는 상기 중합전환율 50 내지 85%에서 중합에 사용된 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.05 중량부 내지 0.5 중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 16] 제12항에 있어서,  
상기 CMC가 10 초과 내지 150 이하 mg/L인 유화제는 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,  
상기 중합은, 중합전환율 60% 내지 70%에서 공액디엔 단량체 5 내지 30 중량부 및 유화제 0 내지 1 중량부를 일괄 혹은 연속 투입하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,  
상기 중합은 80 내지 85°C 하에 수행하는 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 19] 제4항, 제9항 또는 제18항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유화제는 소듐라우릴 설페이트, 설포네이트화 알킬에스테르, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 도데실 알릴 술포숙시네이트, 소듐 아크릴아미도 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 술페이트 에스테르 암모늄염, 탄소수 16 내지 18의 알케닐 숙신산 디-포타슘염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 암모늄 설페이트, 로진산 칼륨, 로진산 나트륨, 지방산 비누, 올레인산 칼륨 및 올레인산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체의 제조방법.
- [청구항 20] 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å 및 20 내지 70 nm인 인시츄(in-situ) 바이모달 고무질 중합체로서,  
상기 평균입자경이 2,600 내지 5,000Å인 고무질 중합체 부분과 상기 평균 입자경이 20 내지 70nm인 고무질 중합체 부분의 중량비는 98:2 내지 99.9:0.1인 것을 특징으로 하는 고무질 중합체.
- [청구항 21] 비닐시안 단량체-공액디엔 고무-방향족 비닐 단량체의 그래프트 공중합체로서, 상기 공액디엔 고무는 40 내지 70중량%; 상기 방향족 비닐 단량체는 20 내지 50 중량%; 그리고 상기 비닐시안 단량체는 10 내지 40 중량%이며, 상기 공액디엔 고무는 제20항의 고무질 중합체인 것을 특징으로 하는 비닐시안 단량체-공액디엔 고무-방향족 비닐 단량체 그래프트 공중합체.
- [청구항 22] 제21항의 그래프트 공중합체 5 내지 70 중량%; 및 방향족 비닐

화합물-비닐시안 화합물 공중합체 30 내지 95 중량%를 포함하는 것을  
특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013914

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08F 236/10(2006.01)i, C08F 236/12(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08L 51/06(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 236/10; C08F 36/04; B32B 15/082; C08F 220/10; C08F 2/44; C08F 279/06; B29C 71/00; C08L 51/04; C08F 265/04; C08F 2/24; C08F 236/12; C08F 2/38; C08F 279/04; C08L 51/06

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, butadiene, polymer, crosslinking agent, molecular weight regulator, emulsifying agent, polymerization conversion rate, bimodal, bimodal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1288752 B1 (LG CHEM. LTD.) 23 July 2013 See claims 1, 3, 6.	1-22
A	US 5726259 A (HAYES, P. C. et al.) 10 March 1998 See column 2, lines 40-45.	1-22
A	KR 10-2013-0090735 A (LG CHEM. LTD.) 14 August 2013 See claims 1-26.	1-22
A	KR 10-2015-0106053 A (LG CHEM. LTD.) 21 September 2015 See claims 1-15.	1-22
A	US 2012-0034478 A1 (PEPERS, M. et al.) 09 February 2012 See claim 17; paragraph [0110].	1-22



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

13 MARCH 2017 (13.03.2017)

Date of mailing of the international search report

13 MARCH 2017 (13.03.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/013914**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1288752 B1	23/07/2013	KR 10-2011-0065019 A	15/06/2011
US 05726259 A	10/03/1998	JP 09-104725 A	22/04/1997
		JP 2864369 B2	03/03/1999
		KR 10-0189212 B1	01/06/1999
KR 10-2013-0090735 A	14/08/2013	KR 10-1472632 B1	16/12/2014
		KR 10-1566118 B1	04/11/2015
		KR 10-2014-0114311 A	26/09/2014
KR 10-2015-0106053 A	21/09/2015	NONE	
US 2012-0034478 A1	09/02/2012	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08F 236/10(2006.01)i, C08F 236/12(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08L 51/06(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 236/10; C08F 36/04; B32B 15/082; C08F 220/10; C08F 2/44; C08F 279/06; B29C 71/00; C08L 51/04; C08F 265/04; C08F 2/24; C08F 236/12; C08F 2/38; C08F 279/04; C08L 51/06

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, 부타디엔, 중합체, 가교제, 분자량 조절제, 유화제, 중합전환율, 바이모달, bimodal

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1288752 B1 (주식회사 엘지화학) 2013.07.23 청구항 1, 3, 6 참조.	1-22
A	US 5726259 A (HAYES, P. C. 등) 1998.03.10 컬럼 2, 라인 40-45 참조.	1-22
A	KR 10-2013-0090735 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.14 청구항 1-26 참조.	1-22
A	KR 10-2015-0106053 A (주식회사 엘지화학) 2015.09.21 청구항 1-15 참조.	1-22
A	US 2012-0034478 A1 (PEPERS, M. 등) 2012.02.09 청구항 17; 단락 [0110] 참조.	1-22

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

2017년 03월 13일 (13.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 13일 (13.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1288752 B1	2013/07/23	KR 10-2011-0065019 A	2011/06/15
US 05726259 A	1998/03/10	JP 09-104725 A JP 2864369 B2 KR 10-0189212 B1	1997/04/22 1999/03/03 1999/06/01
KR 10-2013-0090735 A	2013/08/14	KR 10-1472632 B1 KR 10-1566118 B1 KR 10-2014-0114311 A	2014/12/16 2015/11/04 2014/09/26
KR 10-2015-0106053 A	2015/09/21	없음	
US 2012-0034478 A1	2012/02/09	없음	