

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6001777号
(P6001777)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016. 10. 5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016. 9. 9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 279/02

(2006.01)

C O 8 F 279/02

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-523033 (P2015-523033)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成25年12月26日 (2013. 12. 26)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-522693 (P2015-522693A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成27年8月6日 (2015. 8. 6)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/012231	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02014/204071		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成26年12月24日 (2014. 12. 24)	(72) 発明者	チョン、ユースン
審査請求日	平成26年8月14日 (2014. 8. 14)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0070036		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成25年6月19日 (2013. 6. 19)		・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	チェ、ジューピョン
(31) 優先権主張番号	10-2013-0164212		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(32) 優先日	平成25年12月26日 (2013. 12. 26)		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		・パーク
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックス、その製造方法及びこれを含むアクリロニトリル-ブタジエンスチレングラフト共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する単量体 100 重量部に対し、

1) 共役ジエン系単量体 75 重量部から 85 重量部を重合反応器に投入し、重合を開始して平均粒径が 2000 Å から 3000 Å であるジエン系ゴムコアを形成させる工程；

2) 重合転換率が 40% から 60% の地点でビニル系単量体 1 重量部から 10 重量部及び架橋剤 0.01 重量部から 0.1 重量部を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら前記ビニル系単量体を重合させ、前記ジエン系ゴムコア上にブリッジシェルを形成させる工程； 及び

3) 重合転換率が 70% から 90% の地点でアクリル系単量体 10 重量部から 15 重量部及び架橋剤 0.01 重量部から 0.1 重量部を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら前記アクリル系単量体を重合させ、前記ブリッジシェル上に最外部シェルを形成させる工程を含む多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 2】

前記工程 1 において、前記共役ジエン系単量体は、65 から 75 で、前記重合反応器に一括的に全量投入するか、又は連続して投入される、請求項 1 に記載の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 3】

前記ビニル系単量体は、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体又はこれらの組合せである、請求項 1 または 2 に記載の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造

10

20

方法。

【請求項 4】

前記工程 2 のブリッジシェルと工程 3 の最外部シェルは、前記架橋剤によりそれぞれ架橋されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多層コア - シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 5】

前記架橋剤は、ポリエチレングリコールジメタクリレート ($n = 1 \sim 60$)、ポリエチレングリコールジアクリレート ($n = 1 \sim 60$)、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 4 - ブチレングリコールジメタクリレート、アリアルメタクリレート、ジエチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリビスフェノール A - エチレンオキサイドジアクリレート ($n = 1 \sim 40$)、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン及び末端に 2 つ以上のビニル官能基を有する化合物からなる群から選択された 1 種以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層コア - シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 6】

前記工程 1、前記工程 2 及び前記工程 3 における重合は、乳化剤の存在下で行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層コア - シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 7】

前記乳化剤は、陰イオン系吸着型乳化剤、非イオン系乳化剤、反応型乳化剤、及び高分子型反応型乳化剤からなる群から選択された 1 種以上である、請求項 6 記載の多層コア - シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジエン系ゴムコア、前記ジエン系ゴムコアを包むブリッジシェル及び、前記ブリッジシェルを包む最外部シェルからなる多層コア - シェル構造のゴム重合体ラテックス、その製造方法及びこれを含むアクリロニトリル - ブタジエン - スチレングラフト共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

共役ジエンゴム重合体は、その優秀なゴム特性によってアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) 樹脂及びメタクリレート - ブタジエン - スチレン (MBS) 樹脂など、各種熱可塑性樹脂の衝撃補強剤として広く用いられている。特に、ABS 系樹脂は、耐衝撃性、耐化学性、成型加工性などの物性に優れており、事務用機器、電気・電子部品、自動車内装材などに広く用いられている素材である。しかし、ゴム成分に共役ジエン系二重結合を多量含むアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂は、光や熱などの外部エネルギーにより容易に老化され得る。

【0003】

このような問題を解決するため、ブタジエンゴムの代わりにアクリルゴムを用いた樹脂とエチレンプロピレンジエンゴムを用いた樹脂とを提供したが、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂に比べて耐衝撃性が著しく低いとの問題を有する。また、耐衝撃性の向上のため大口径の粒子を製造すれば、最終製品の光沢と着色性が低下されて価値が落ちることになる。

【0004】

一方、添加剤の添加によりアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂の耐候性を向上させようとする研究が引き続けられている。しかし、添加剤の添加、あるいは組合変更が原価上昇の要因として作用し、加工時の添加剤による成型品表面上の不純物のため成型品の

10

20

30

40

50

商品価値を損傷させる欠点がある。

【0005】

さらに、近年には、ジエン系共重合体ラテックスとアルキルアクリレート共重合体ラテックスの混合、及び酸肥大化工程を経た複合ゴム共重合体を製造する試みがあった。しかし、耐衝撃性を改善させようとジエン系共重合体ラテックスの含量を増加させる場合、アルキルアクリレート共重合体ラテックスとのガラス転移温度の差により酸肥大化の際ラテックス間の融着がなされず、結果的に粒子の肥大化が発生しないため効果を期待し難く、過量のラテックス凝集物の発生により製造上の困難もある。

【0006】

前記のような背景下に、本発明者達はジエン系ゴム成分の優秀な耐衝撃性及び着色性を維持しながら耐候性を改善させることができる方法を研究したところ、ジエン系ゴムコア、前記ジエン系ゴムコアを包むビニル系単量体を含むブリッジシェル、及び前記ブリッジシェルを包むアクリル系単量体を含む最外部シェルからなる多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを製造し、これを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いて熱可塑性樹脂を製造した結果、前記熱可塑性樹脂が優れた衝撃強度及び着色性を有するだけでなく、著しく改善された耐候性を表すことを確認することにより本発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ジエン系ゴム成分の優れた物性は維持しながら、低い耐候性を改善することができる、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を提供することにある。

【0010】

さらに進んで、本発明のさらに他の目的は、前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するため、本発明は、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、共役ジエン系単量体75重量部から85重量部を含むジエン系ゴムコア；前記ゴムコア上に形成され、ビニル系単量体1重量部から10重量部を含むブリッジシェル；及び前記ブリッジシェル上に形成され、アクリル系単量体10重量部から15重量部を含む最外部シェルを含み、前記ジエン系ゴムコアの平均粒径が2000Åから3000Åの範囲であり、前記コア対ブリッジシェル対最外部シェルの重量比が15から17:1から2:2から3であることを特徴とする多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを提供する。

【0012】

また、本発明は、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、共役ジエン系単量体75重量部から85重量部を重合反応器に投入し重合を開始して平均粒径が2000Åから3000Åであるジエン系ゴムコアを形成させる工程(工程1)；前記共役ジエン系単量体の重合転換率が40%から60%の地点でビニル系単量体1重量部から10重量部、及び架橋剤0.01重量部から0.1重量部を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら前記ビニル系単量体を重合させ、前記ジエン系ゴムコア上にブリッジシェルを形成させる工程(工程2)；及び前記共役ジエン系単量体の重合転換率が70%から90%の地点でアクリル系単量体10重量部から15重量部、及び架橋剤0.01重量部から0.1重量部を含

10

20

30

40

50

む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら 前記アクリル系単量体を重合させ、前記ブリッジシェル上に最外部シェルを形成させる工程(工程3)を含む前記の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法を提供する。

【0013】

また、本発明は、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックス50重量%から70重量%; 及びビニル芳香族単量体及びビニルシアン単量体のうち選択された1種以上のビニル系単量体30重量%から50重量%を含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)グラフト共重合体を提供する。

【0014】

併せて、本発明は熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体21重量部から30重量部; 及び重量平均分子量120,000g/molから150,000g/molである、芳香族ビニル単量体とビニルシアン系単量体の共重合体70重量部から79重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るジエン系ゴムコア、前記ゴムコアを包むビニル系単量体を含むブリッジシェル、及び前記ブリッジシェルを包むアクリル系単量体を含む最外部シェルからなる多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスは、ジエン系ゴム成分の物性は維持しながら前記ジエン系ゴム成分の低い耐候性を改善することができ、これを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体の耐衝撃性、着色性及び耐候性を向上させる効果がある。

【0016】

したがって、前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂の衝撃強度、着色性及び耐候性を改善することができ、これを要する産業に容易に適用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

【0018】

この時、本明細書及び請求範囲に用いられた用語や単語は、通常的且つ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するため用語の概念を適切に定義することができるとの原則に即し、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0019】

本発明は、耐候性の低いジエン系ゴムの特性を改善することができ、最終的に衝撃強度と着色性に優れるだけでなく、高い耐候性を有する熱可塑性樹脂を製造することができる多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを提供する。

【0020】

一般に、ジエン系ゴム重合体は、優秀なゴム特性によりアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、又はメタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)グラフト共重合体のような形態で各種熱可塑性樹脂の衝撃補強剤として広く用いられている。このような、ジエン系ゴム重合体を含むグラフト共重合体(ABS又はMBSのような)は、耐衝撃性、耐化学性、成型性などの物性が優秀なのでその活用性を認められているが、不飽和結合を有するジエン系ゴム成分により空気中の酸素、オゾン及び熱、又は光(紫外線)などに脆弱な弱点がある。

【0021】

ここに、不飽和結合を有するジエン系ゴム成分の代りに、不飽和結合を有しないアクリル系ゴム重合体を用いたアクリレート-スチレン-アクリロニトリル(ASA)樹脂が提案されたことがあるが、不飽和結合を有しないアクリル系ゴム成分はジエン系ゴム成分に比べて衝撃強度補強の効果が劣り、低温で衝撃強度補強の効果の低い欠点があるだけでなく、光

10

20

30

40

50

沢度が低下されるとの問題がある。

【 0 0 2 2 】

したがって、本来のジエン系ゴム成分が有する優秀な耐衝撃性及び耐化学性を有しながらも、耐候性を向上させることができる研究が必要な実情である。

【 0 0 2 3 】

ここに、本発明は耐衝撃性及び着色性に優れるだけでなく高い耐候性を有する、ジエン系ゴムコア、前記ジエン系ゴムコア上に形成されたビニル系単量体を含むブリッジシェル、及び前記ブリッジシェル上に形成されたアクリル系単量体を含む最外部シェルを含む多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを提供する。

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施例に係る前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスは、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、共役ジエン系単量体75重量部から85重量部を含むジエン系ゴムコア；前記ゴムコア上に形成され、ビニル系単量体5重量部から10重量部を含むブリッジシェル；及び前記ブリッジシェル上に形成され、アクリル系単量体10重量部から15重量部を含む最外部シェルを含み、前記ジエン系ゴムコアの平均粒径が2000Aから3000Aの範囲であり、前記コア対ブリッジシェル対最外部シェルの重量比が15から17:1から2:2から3であることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

前記ジエン系ゴムコアの平均粒径は、前記で言及したところのように、2000Aから3000Aの範囲であり得、好ましくは2400Aから2800A、さらに好ましくは2500Aから2700A、特に好ましくは2500Aから2650Aの範囲であり得る。また、前記ジエン系ゴムコアは、これを含む多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し75重量部から85重量部の共役ジエン系単量体を含むことができ、好ましくは80重量部から85重量部であり得る。若し、前記共役ジエン系単量体が前記範囲を外れて含まれる場合は、耐衝撃性が低下されて結果的にこれを含む最終樹脂の衝撃強度を低下させることができる。

【 0 0 2 6 】

前記共役ジエン系単量体は、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン及びクロロプレンからなる群から選択された1種以上のものであり得、好ましくは1,3-ブタジエンであり得る。

【 0 0 2 7 】

前記ブリッジシェルは別に特定しない限り、ジエン系ゴムコアとアクリル系最外部シェルとの間に形成され、相互反応性のない前記ジエン系ゴムコアとアクリル系最外部シェルのブリッジの役割を果たすものであり得る。前記ブリッジシェルは、最外部シェルを形成するアクリル系単量体の磁気重合性を抑制し、ゴム粒子の内部の構造制御により耐衝撃性を向上させ、最外部シェルの効率を改善させることができる。

【 0 0 2 8 】

前記ブリッジシェルは、これを含む多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、1重量部から10重量部のビニル系単量体、好ましくは5重量部から10重量部のビニル系単量体を含むことができる。もし、前記ビニル系単量体が前記範囲を外れて含まれる場合、耐衝撃性が低下して結果的にこれを含む最終樹脂の耐衝撃性を低下させることができる。

【 0 0 2 9 】

前記ブリッジシェルに含まれるビニル系単量体は、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体又はこれらの組合せであり得る。前記ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体の組合せである場合、前記芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体の重量比は9:1から7:3であるように含まれることがある。

【 0 0 3 0 】

前記芳香族ビニル単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン及びp-メチルスチレンからなる群から選択された1種以上のものであり得、好ましくはスチレンであり得る。

10

20

30

40

50

【0031】

前記ビニルシアン単量体は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びエタクリロニトリルからなる群から選択された1種以上のものであり得、好ましくはアクリロニトリルであり得る。

【0032】

前記最外部シェルは前記で言及したところのように、これを含む多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、10重量部から15重量部のアクリル系単量体を含むことができる。もし、アクリル系単量体が10重量部未満に含まれる場合、耐候性向上の程度が微々たることがあり得、15重量部を超過して含まれる場合は耐候性が大きく向上され得るが、ガラス転移温度が高くなって耐衝撃性が低下されることがある。

10

【0033】

前記アクリル系単量体は、(メタ)アクリル酸及び炭素数1から16のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートのうち選択された1種以上のものであり得る。具体的に、前記アクリル系単量体はアクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートからなる群から選択された1種以上のものであり得、好ましくはブチルアクリレートであり得る。

【0034】

本発明に係る前記ジエン系ゴムコア、ブリッジシェル及び最外部シェルは、前記で言及したところのように、15から17:1から2:2から3の重量比を有することができ、好ましくは16:1:3又は17:1:2の重量比を有することができる。

20

【0035】

また、本発明に係る前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスは、ジエン系ゴムコア、前記ジエン系ゴムコアを包むビニル系単量体を含むブリッジシェル及び前記ビニル系ブリッジシェルを包むアクリル系単量体を含む最外部シェルからなり、平均粒径が3000Åから3500Åの範囲であり得る。好ましくは、3200Åから3400Å、さらに好ましくは3250Åから3300Åの範囲であり得る。もし、平均粒径が3000Å未満であれば、これを含むグラフト共重合体の製造時の耐衝撃性が低下されることがあり、3500Åを超過すればこれを含むグラフト共重合体製造時の着色性が低下され得る。

30

【0036】

また、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスは、前記平均粒径を有すると共に、ゲル含量が70%から90%であり得、好ましくは80%から85%であり得る。

【0037】

また、本発明は、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法を提供する。

【0038】

本発明の一実施例に係る前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの製造方法は、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、共役ジエン系単量体75重量部から85重量部を重合反応器に投入し重合を開始して平均粒径が2000Åから3000Åであるジエン系ゴムコアを形成させる工程(工程1); 重合転換率が40%から60%の地点でビニル系単量体1重量部から10重量部、及び架橋剤0.01重量部から0.1重量部を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら前記ビニル系単量体を重合させ、前記ジエン系ゴムコア上にブリッジシェルを形成させる工程(工程2); 及び重合転換率が70%から90%の地点でアクリル系単量体10重量部から15重量部及び架橋剤0.01重量部から0.1重量部を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら前記アクリル系単量体を重合させ、前記ブリッジシェル上に最外部シェルを形成させる工程(工程3)を含むことを特徴とする。

40

【0039】

また、前記工程1、前記工程2及び前記工程3における重合は、ラテックスの円滑な重合

50

及び貯蔵安定性を確保するため、乳化剤の存在下で行われることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

前記工程1は、ジエン系ゴムコアを形成させるためのものであって、共役ジエン系単量体は、65 から75 で、前記重合反応器に一括的に全量投入するか、又は連続して投入される工程である。

【 0 0 4 1 】

具体的に、前記工程1は、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し共役ジエン系単量体75重量部から85重量部、好ましくは80重量部から85重量部と乳化剤0.5重量部から3.0重量部、水10重量部から70重量部、分子量調節剤0.1重量部から1.5重量部、重合開始剤0.05重量部から2.5重量部及び電解質0.1重量部から2.0重量部が、65 から75 で、前記重合反応器に一括的に全量投入するか、又は連続して投入されて行うことができる。

10

【 0 0 4 2 】

前記共役ジエン系単量体は、前記で言及したものと同一のものであり得る。

【 0 0 4 3 】

前記乳化剤は、陰イオン系吸着型乳化剤、非イオン系乳化剤、反応型乳化剤、及び高分子型反応型乳化剤からなる群から選択された1種以上のものであり得る。

【 0 0 4 4 】

具体的に、前記陰イオン系吸着型乳化剤は、ロジン酸カリウム、脂肪酸カリウム、ソジウムラウリルスルホネート及びソジウムアルキルベンゼンスルホネートからなる群から選択された1種以上のものであり得、前記非イオン系乳化剤はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルであり得る。

20

【 0 0 4 5 】

また、前記反応型乳化剤は、ソジウムドデシルアリルスルホサクシネート (TREM LF-40)、 C_{16} - C_{18} アルケニルスクシン酸ジボタシウム塩 (Latemul ASK series)、ソジウムアクリルアミドステアレート (NaAAS) 及びソジウム 3-スルホプロピルテトラドデシルマレート (M14) からなる群から選択された1種以上のものであり得、前記高分子型反応型乳化剤はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウムスルフェート及びポリオキシエチレンアルキルエテルスルフェートエステルアンモニウム塩 (HITENOL series) のうち選択された1種以上のものであり得る。

30

【 0 0 4 6 】

前記重合開始剤は、特に限定されるものではないが、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム又は過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸塩系重合開始剤；過酸化水素、キュメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、3級ブチルハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシドなどの過酸化物を1成分とするレドックス系重合開始剤を単独又は2種以上を混合したものであり得る。

【 0 0 4 7 】

前記電解質は、特に限定されるものではないが、例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、重炭酸カリウム ($KHCO_3$)、炭酸ナトリウム ($NaHCO_3$)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、亜硫酸水素カリウム ($KHSO_3$)、亜硫酸水素ナトリウム ($NaHSO_3$)、ピロリン酸4カリウム ($K_4P_2O_7$)、ピロリン酸4ナトリウム ($Na_4P_2O_7$)、リン酸3カリウム (K_3PO_4)、リン酸3ナトリウム (Na_3PO_4)、リン酸水素2カリウム (K_2HPO_4) 及びリン酸水素ナトリウム (Na_2HPO_4) からなる群から選択された1種以上のものであり得る。

40

【 0 0 4 8 】

前記分子量調節剤は特に限定されず、当業界に公知された通常的なものを用いることができ、例えばメルカプタン類であり得る。

【 0 0 4 9 】

前記工程2は、前記工程1で形成されたジエン系ゴムコア上にブリッジシェルを形成させるためのものであって、重合転換率が40%から60%の地点でビニル系単量体及び架橋剤を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら重合する工程である。

50

【 0 0 5 0 】

具体的に、前記工程2は、多層ゴム重合体を構成する全単量体100重量部に対し、ビニル系単量体1重量部から10重量部、好ましくは5重量部から10重量部、架橋剤0.01重量部から0.1重量部及び乳化剤0.1重量部から0.5重量部の混合物を、前記重合転換率が40%から60%の地点に連続して投入し重合させることで行うことができる。

【 0 0 5 1 】

前記重合時、ビニル系単量体と架橋剤及び乳化剤の使用範囲が前記範囲を外れる場合、最終的に製造された多層-コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの耐衝撃性が低下され得る。

【 0 0 5 2 】

また、前記重合転換率の下限値である40%地点は、ジエン系ゴムコアの粒子が安定化され、内部架橋が始まる地点であるものであって、60%地点まで連続的にビニル系単量体、架橋剤及び乳化剤を含む混合物を連続して投入しながら重合することにより、前記ジエン系ゴムコア上にブリッジシェルを効果的に形成させることができる。また、前記ブリッジシェルは、前記架橋剤により架橋された形態であり得る。

【 0 0 5 3 】

前記ビニル系単量体は、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体又はこれらの組合せであることがあり、具体的な芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体は前記で言及したものと同一なものであり得る。

【 0 0 5 4 】

前記架橋剤は、ポリエチレングリコールジメタクリレート($n=1\sim60$)、ポリエチレングリコールジアクリレート($n=1\sim60$)、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、アリアルメタクリレート、ジエチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリビスフェノールA-エチレンオキサイドジアクリレート($n=1\sim40$)、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート及びジビニルベンゼンからなる群から選択された1種以上であるか、又は末端に2つ以上のビニル官能基を有する化合物であり得る。

【 0 0 5 5 】

前記乳化剤は、前記で言及したものと同一なものであり得る。

【 0 0 5 6 】

前記工程3は、前記ブリッジシェル上に最外部シェルを形成させるためのものであって、前記共役ジエン系単量体の重合転換率が、70%から90%の地点でアクリル系単量体、及び架橋剤を含む混合物を前記重合反応器に連続して投入しながら重合し、前記ブリッジシェル上に最外部シェルを形成させる工程である。

【 0 0 5 7 】

具体的に、前記工程3は、多層ゴム重合体を構成する全単量体100重量部に対し、アクリル系単量体10重量部から15重量部、架橋剤0.01重量部から0.1重量部及び乳化剤0.1重量部から0.5重量部を含む混合物を前記共役ジエン系単量体の重合転換率が70%以上の地点、好ましくは70%から90%の地点に連続して投入し重合させることで行うことができる。

【 0 0 5 8 】

前記重合転換率が70%の地点は、内部架橋がある程度起こった地点で最外部シェルを安定的に形成させるのに適当な時点であり得る。ここに、重合転換率70%以上の地点でアクリル系単量体を含む混合物を連続的に投入し重合させることにより、最外部シェルを効果的に形成させることができる。また、前記最外部シェルは前記架橋剤により架橋されている形態であり得る。

【 0 0 5 9 】

前記アクリル系単量体、架橋剤及び乳化剤は、前記で言及したものと同一なものであり得る。

【 0 0 6 0 】

また、本発明は、前記多層コア-セル構造のゴム重合体ラテックス50重量%から70重量%；及びビニル系単量体30重量%から50重量%を含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)グラフト共重合体を提供する。

【0061】

本発明の一実施例に係る前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体は、好ましくは前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックス60重量%から70重量%；及び前記ビニル系単量体30重量%から40重量%を含むことができる。

【0062】

前記ビニル系単量体は、芳香族ビニル単量体、ビニルシアン単量体又はこれらの組合せであり得る。

【0063】

前記ビニル系単量体が芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体の組合せの場合、前記芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体は1:1から9:1の重量比で混合したものであり得る。好ましくは、1:1から7:1の重量比を有することができる。

【0064】

前記芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体は、前記で言及したものと同一なものであり得る。

【0065】

一方、本発明に係る多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体は特に限定されず、当業界に通常公知された方法により製造することができる。

【0066】

例えば、前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスに芳香族ビニル単量体及びビニルシアン単量体と乳化剤、重合開始剤、分子量調節剤などの添加剤を投入してグラフト共重合して製造することができる。

【0067】

前記乳化剤、重合開始剤、分子量調節剤などの添加剤は、前記で言及したものと同一なものであり得る。

【0068】

併せて、本発明は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体21重量部から30重量部；及び重量平均分子量120,000g/molから150,000g/molである、芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体70重量部から79重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0069】

好ましくは、本発明の前記熱可塑性樹脂組成物は、前記熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体21重量部から26重量部；及び前記芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体74重量部から79重量部を含むことができる。

【0070】

本発明の一実施例に係る前記熱可塑性樹脂組成物は、ゴム質含量により前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体の含量を調節することができ、具体的に前記ゴム質含量が10%から20%、好ましくは12%から18%、さらに好ましくは14%から16%となるように前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体の含量を調節することができる。

【0071】

前記芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体は、前記で言及したところのように、重量平均分子量が120,000g/molから150,000g/molである、芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体であり得、好ましくは130,000g/molから140,000g/molである、芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体であり得る。

【0072】

10

20

30

40

50

前記芳香族ビニル単量体とビニルシアン単量体の共重合体は、特に限定されるものではないが、例えば芳香族ビニル単量体72重量%から77重量%、及びビニルシアン単量体は23重量%から28重量%を含むものであり得る。

【0073】

以下、下記実施例及び実験例により、本発明をより詳しく説明する。しかし、下記の実施例及び実験例は本発明を例示するためのもので、これらだけに本発明の範囲が限定されるものではない。

【0074】

[実施例1]

多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを構成する全単量体100重量部に対し、窒素置換された重合反応器(オートクレーブ)にイオン交換水60重量部、1,3-ブタジエン単量体85重量部、乳化剤としてロジン酸カリウム塩1重量部、オレイン酸ポタシウム塩0.8重量部、電解質として炭酸カリウム(K_2CO_3)1.2重量部、分子量調節剤として3級ドデシルメルカプタン(TDDM)0.3重量部、重合開始剤として過硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)0.3重量部を一括して投与し、反応温度70℃で重合を進めてジエン系ゴムコアを形成させた。

【0075】

前記重合途中(ジエン系ゴムコア形成中)、重合転換率50%地点でイオン交換水5重量部、スチレン5重量部、アリールメタクリレート0.01重量部、ロジン酸カリウム塩0.1重量部の混合物を重合転換率60%地点まで連続的に一定量ずつ投与しながら75℃で重合を行って、前記ジエン系ゴムコア上に前記ジエン系ゴムコアを包むブリッジシェルを形成させた。

【0076】

前記ブリッジシェル形成の重合途中、重合転換率70%の地点でイオン交換水10重量部、ブチルアクリレート10重量部、アリールメタクリレート0.01重量部、ロジン酸カリウム塩0.1重量部混合物を重合転換率90%地点まで連続的に一定量ずつ投与しながら重合を行って、前記ブリッジシェル上に前記ブリッジシェルを包む最外部シェルを形成させた。

【0077】

その後、80℃まで重合温度を昇温させた後反応を終了し、多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを収得した。

【0078】

[実施例2]

1,3-ブタジエン単量体を80重量部で用い、ブチルアクリレートを15重量部で用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介して多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを収得した。

【0079】

[比較例1]

1,3-ブタジエン単量体を100重量部で用い、スチレン及びブチルアクリレートをを用いないことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介してゴム重合体ラテックスを収得した。

【0080】

[比較例2]

ブリッジシェルを形成させるための単量体として、スチレンの代わりに1,3-ブタジエン単量体5重量部を用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介してゴム重合体ラテックスを収得した。

【0081】

[比較例3]

1,3-ブタジエン単量体を70重量部で用い、ブチルアクリレートを25重量部で用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介してゴム重合体ラテックスを収得した。

【0082】

[比較例4]

ブリッジシェルの形成のためのスチレンを含む混合物と、最外部シェルの形成のための

10

20

30

40

50

ブチルアクリレートを含む混合物をそれぞれ連続的に投入せず、配置(一括)投入して重合を進めたことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介してゴム重合体ラテックスを収得した。

【0083】

[比較例5]

ブリッジシェルの形成のためのスチレンを含む混合物を重合転換率30%地点で投入し、最外部シェルの形成のためのブチルアクリレートを含む混合物を重合転換率50%地点で投入したことを除いては、前記実施例1と同一の方法を介してゴム重合体ラテックスを収得した。

【0084】

10

記実施例及び比較例で製造した各ゴム重合体ラテックスの物性を下記の方法により測定し、下記表1に前記実施例及び比較例のゴム重合体ラテックス製造に用いられた物質と物性測定の結果を表した。

【0085】

ラテックスの平均粒径(A): レーザー分散分析機(Laser Scattering Analyzer、Nicomp 380機器)を用いて平均粒径を測定した。

【0086】

ゲル含量(%): 製造されたラテックスにメタノールを投入した後、硫酸で沈澱させ洗浄/乾燥してゴム成分である固形粉(A)を抽出した後、これをトルエンに入れて24時間放置後80メッシュ網で篩って残ったものを乾燥し、重さ(B)を測定して下記式によりゲル含量を計算した。

20

【0087】

【数1】

$$\text{ゲル含量 (\%)} = \frac{\text{溶解後残ったゴム重合体の重さ (B)}}{\text{初期ゴム重合体の重さ (A)}} \times 100$$

【0088】

30

【表 1】

区分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
コア (重量部)	BD(85)	BD(80)	BD(100)	BD(85)	BD(70)	BD(85)	BD(85)
ブリッジシェル (重量部)	ST(5)	ST(5)	—	BD(5)	ST(5)	ST(5)	ST(5)
最外部シェル (重量部)	BA(10)	BA(15)	—	BA(10)	BA(25)	BA(10)	BA(10)
ブリッジシェル投与地点 (転換率%)	50	50	—	50	50	50	30
最外部シェル 投与地点 (転換率%)	70	70	—	70	70	70	50
投与方式	連続	連続	—	連続	連続	一括	連続
コア粒径 (Å)	2650	2500	2700	2600	2450	2650	2570
最終粒径 (Å)	3300	3250	3250	3300	3100	2900	2700
ゲル含量(%)	80	85	76	80	93	82	90
*BD:1,3-ブタジエン *ST:スチレン *BA:ブチルアクリレート							

【0089】

[実施例 3]

前記実施例1で製造した多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を製造し、これを用いた熱可塑性樹脂試片を製造した。

【0090】

まず、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を構成する主要物質(前記ゴム重合体ラテックス及び単量体化合物)100重量部に対し、窒素置換された重合反応器に実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックス65重量部とイオン交換水140重量部、ソディウムエチレンジアミンテトラアセテート0.1重量部、硫酸第一鉄0.005重量部、ホルムアルデヒドソディウムスルホキシレート9.23重量部、ロジン酸カリウム0.35重量部を一括して投入し70 に昇温させた。

【 0 0 9 1 】

また、イオン交換水30重量部、ロジン酸カリウム0.65重量部、スチレン25重量部、アクリロニトリル10重量部、3級ドデシルメルカプタン0.4重量部、ジイソプロピレンベンゼンハイドロパーオキサイド0.4重量部の混合乳化溶液を2時間の間連続して投入した後、再び重合温度を80 に昇温した後、1時間の間熟成させ反応を終了させてアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を形成させ、形成されたアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を硫酸マグネシウム水溶液で凝固させて洗浄及び乾燥して粉末形態のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を収得した。

【 0 0 9 2 】

熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、修得したアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体粉末23重量部(ゴム質含量15%基準)と、重量平均分子量(Mw)が140,000 g/molである、スチレン76重量%及びアクリロニトリル24重量%を含むスチレン-アクリロニトリル共重合体77重量部とを混練した後、圧出器を用いてペレット化して射出機を利用して熱可塑性樹脂試片を製造した。

10

【 0 0 9 3 】

[実施例 4]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、実施例2の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

【 0 0 9 4 】

[比較例 6]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、比較例1のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

20

【 0 0 9 5 】

[比較例 7]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、比較例2のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

【 0 0 9 6 】

[比較例 8]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、比較例3のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

30

【 0 0 9 7 】

[比較例 9]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、比較例4のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

【 0 0 9 8 】

[比較例 1 0]

前記実施例1の多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスの代りに、比較例5のゴム重合体ラテックスを用いたことを除いては、前記実施例3と同一の方法を介して熱可塑性樹脂試片を製造した。

40

【 0 0 9 9 】

< 実験例 >

前記実施例3から4及び比較例6から10で製造した各熱可塑性樹脂試片の物性比較分析のため、以下の方法によって衝撃強度、着色性及び耐候性を測定した。結果を下記の表2に示した。

【 0 1 0 0 】

50

(1) 衝撃強度(アイゾット衝撃強度)

前記実施例3と4及び比較例6から10の各熱可塑性樹脂試片を厚さ1/4"で製作し、ASTM D256方法に基づいて衝撃強度を測定した。

【0101】

(2) 着色性

各熱可塑性樹脂試片100重量部に対し、カラーコンピューター(Suga Color Computer)を用いて識別が容易な黒色カラー0.2重量部を前記実施例3と4及び比較例6から10の各熱可塑性樹脂試片に添加して混練し、それぞれのL値を比べて着色性の程度を分析した。参考までにL値の低い場合、着色性が良好なものと判断した。

【0102】

(3) 耐候性

ウェザロメーター(Weather-o-meter)(ATLAS社Ci35A)に83、ウォータースプレーサイクルを18分/120分にして前記実施例3と4、及び比較例6から10の各熱可塑性樹脂試片を72時間の間テストした後、テストした試片に対する変色度(E)値を下記数式により算出した。参考までに、0に近いほど耐候性が優秀なことを表す。

【0103】

【数2】

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

【0104】

【表2】

区分	実施例3	実施例4	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
衝撃強度 (1/4"、kgf・cm/cm ²)	25	23	25	24	15	17	14
着色性(L)	6.5	7.0	6.0	6.7	13.6	11.2	8.5
耐候性(ΔE)	4.1	3.2	9.0	5.0	2.8	5.5	6.5

【0105】

前記表2に表れたように、本発明の一実施例に係る前記多層コア-シェル構造のゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた実施例3及び4の熱可塑性樹脂が、比較例6から10の熱可塑性樹脂と比べて優れた衝撃強度、着生性及び耐候性を有することを確認した。

【0106】

具体的に、多層コア-シェル構造ではないゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた熱可塑性樹脂(比較例6)、及び多層コア-シェル構造やブリッジシェルの構成成分として芳香族ビニル単量体でないブタジエンを用いたゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた熱可塑性樹脂(比較例7)と比べ、本発明に係る実施例3及び4の熱可塑性樹脂が類似するか、または優れた衝撃強度及び着色性を表すとともに著しく高い耐候性を表すことを確認した。

【0107】

また、本発明に係る構成成分からなるか、各構成成分の含量比率が本発明で提示した含

10

20

30

40

50

量を外れたゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた熱可塑性樹脂(比較例8)と比べて著しく優れた衝撃強度及び着色性を表し、本発明に係る構成成分及び含量比率で構成されているが、重合時に連続して投入しないか、投入時点として本発明で提示した重合転換率の範囲を外れて製造したゴム重合体ラテックスを含むアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた熱可塑性樹脂(比較例9又は10)に比べても、本発明に係る実施例3及び4の熱可塑性樹脂が著しく優れた衝撃強度、着色性及び耐候性を表した。

フロントページの続き

- (72)発明者 パク、ウン - ソン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チョン、テ - ヨン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ユ、クン - ホン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 アン、ボン - クン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 佐藤 のぞみ

- (56)参考文献 特表２００９ - ５３５４７６（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００６／００７９６４９（ＵＳ，Ａ１）
特開平０８ - ２２５６２３（ＪＰ，Ａ）
特表２００７ - ５１７１０５（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
- C 08 F 279 / 00 - 279 / 06
 - C 08 F 236 / 00 - 236 / 22
 - C 08 F 285 / 00
 - C 08 L 25 / 00 - 25 / 18
 - C 08 L 33 / 00 - 33 / 26
 - C 08 L 55 / 00 - 55 / 04
 - C 08 F 2 / 00 - 2 / 60
 - C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)