



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0073612
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/04 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 279/04 (2013.01)
C08F 2/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0161976
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
전태영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
정유성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 공액 디엔계 공중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열가소성 수지에 우수한 착색성, 양호한 내열성 및 충격강도를 부여할 수 있는 공액 디엔계 공중합체의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법은 중합 반응 개시 이후에 실리콘 오일을 연속적으로 투입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)

(72) 발명자

김중범

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김창술

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

박은선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

채주병

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1); 및

상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하는 단계(S2);를 포함하는 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 S1 단계는 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 60 내지 75℃로 승온하여 중합 반응을 개시하는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 S2 단계는 S1 단계의 반응 개시 이후 0.5 내지 2시간 후부터 수행되는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 S2 단계는 일정한 유량으로 2 내지 4시간 동안 투입하는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 S1 단계는 상기 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대해 방향족 비닐계 단량체 5 내지 35 중량부 및 비닐 시안계 단량체 2 중량부 내지 20 중량부를 투입하는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 S2 단계는 S1 단계에서 투입된 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대해 방향족 비닐계 단량체 10 내지 90 중량부 및 비닐 시안계 단량체 20 내지 80 중량부를 투입하는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 S1 단계에서 투입하는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총량과 상기 S2 단계에서 투입하는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총량의 중량비는 5:5 내지 2:8인 것인 공액 디엔계 공중합체의

제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 오일은 페닐계 실리콘 오일인 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘 오일은 S2 단계에서 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합산 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부로 투입되는 것인 공액 디엔계 공중합체의 제조방법.

청구항 10

공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1);

상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하여 공액 디엔계 공중합체를 수득하는 단계(S2); 및

상기 공액 디엔계 공중합체와 스티렌계 공중합체를 혼합하는 단계(S3);를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 S3 단계는 공액 디엔계 공중합체 및 스티렌계 공중합체를 2:8 내지 5:5의 중량비로 혼합하는 것인 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공액 디엔계 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 공액 디엔계 공중합체를 열가소성 수지 조성물에 적용할 경우, 상기 수지 조성물로부터 사출된 사출품의 착색성이 우수할 뿐만 아니라, 충분한 충격강도 및 내열성을 나타낸다.

배경 기술

[0002] 유화중합을 통하여 제조되는 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene) 수지의 경우, 기존 ABS 수지 대비 착색성을 향상시키기 위해 주로 수지의 굴절률 차이를 줄이는 방법을 사용하였다. 예컨대, 스티렌 단량체를 PBL(Poly Butadiene Latex) 중합 시에 도입하여 SB 고무(SBR)를 제조하고, 이후 SAN(Styrene Acrylonitrile) 그래프트를 통하여 굴절률을 줄이거나, 분말 및 SAN 혼합시 SAMMA(Styrene-methyl methacrylate)를 추가하는 방법을 사용하였다.

[0003] 그러나, 전자의 방법으로 제조된 수지는 충격강도 등의 주요 물성이 낮아지는 문제가 있었으며, 후자의 경우 비싼 원재료를 도입하여야 하기 때문에 생산 비용이 증가하는 문제가 있었다. 또한, 충격강도를 비롯한 기타 물성의 향상을 위해 첨가되던 PDMS(Polydimethylsilicon) 계열의 실리콘 오일의 경우, 그 함량이 증가함에 따라 착색 및 내열성을 저해하는 문제가 발생하였다.

[0004] 따라서, 충격강도 등의 주요 물성이 낮아지지 않으면서도, 착색성이 향상된 공액 디엔계 수지를 제조할 수 있는 제조방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 2011-0019501

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 열가소성 수지에 적용되었을 때, 수지의 착색성을 향상시키면서도, 양호한 충격강도 및 내열성을 나타낼 수 있는 공액 디엔계 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1); 및

[0008] 상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하는 단계(S2);를 포함하는 공액 디엔계 공중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 공액 디엔계 공중합체는 열가소성 수지에 적용되어 수지의 착색성을 개선할 수 있으며, 양호한 충격강도 및 내열성이 나타나게 하여, 우수한 착색성을 갖는 열가소성 수지가 요구되는 다양한 산업 분야에 적용 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0011] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

공액 디엔계 공중합체의 제조방법

[0014] 본 발명은 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1); 및

[0015] 상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하는 단계(S2);를 포함하는 공액 디엔계 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 이하에서, 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법을 단계별로 구체적 설명한다.

중합 반응 개시 단계(S1)

[0019] 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법은 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1)를 포함한다.

[0020] 상기 S1 단계는 공액 디엔계 중합체에 방향족 비닐계 단량체와 비닐 시안계 단량체가 그래프트되어 그래프트 공중합체를 형성하는 중합 반응이 개시되는 단계이다.

[0021] 상기 공액 디엔계 중합체로는 부타디엔 중합체, 부타디엔-스티렌 공중합체(SBR), 부타디엔-아크릴로니트릴 공중

합체(NBR), 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPDM) 등을 사용할 수 있으며, 그 중 부타디엔 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, σ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 사용할 수 있으며, 그 중 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 비닐 시안계 단량체로는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 사용할 수 있으며, 그 중 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 S1 단계는 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 60 내지 75℃, 바람직하게는 65 내지 75℃로 승온하여 중합 반응을 개시하는 것일 수 있다. 상술한 범위보다 낮은 온도에서는 중합 반응이 원활하게 진행되지 않아 공중합체의 전환율이 낮을 수 있으며, 상술한 범위보다 높은 온도에서는 반응물인 방향족 비닐계 단량체 또는 비닐 시안계 단량체가 기화하여 반응물의 농도가 낮아지기 때문에 충분한 전환율이 나타날 수 없고, 승온에 필요한 에너지가 많아져 공정이 경제적이지 않을 수 있다는 문제점이 발생할 수 있다.

[0027] 상기 S1 단계는 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대해 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 각각 5 내지 35 중량부 및 2 내지 20 중량부, 바람직하게는 10 내지 30 중량부 및 5 중량부 내지 15 중량부로 투입하는 것일 수 있다.

[0028] 방향족 비닐계 단량체가 상술한 범위보다 적게 포함될 경우, 제조되는 공액 디엔계 공중합체의 그래프트율이 좋지 않으며, 이보다 많게 포함될 경우, 상대적으로 공액 디엔계 중합체의 함량이 낮아져 충격강도 등의 물성이 나빠질 수 있다.

[0029] 비닐 시안계 단량체가 상술한 범위보다 적게 포함될 경우, 제조되는 공액 디엔계 공중합체의 기계적 물성이 저하되며, 이보다 많게 포함될 경우 수지 전체의 유동성이 감소하는 문제가 발생한다.

[0030] 상기 중합 반응은 현탁 중합, 피상 중합 및 유화 중합으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 수행될 수 있으며, 유화 중합으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0032] 상기 S1 단계는 반응기에 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체 이외에 물, 유화제, 분자량 조절제, 개시제 및 산화-환원계 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 투입하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 물은 이온 교환수인 것이 바람직하다.

[0035] 상기 유화제는 pH 9 내지 13이고, 탄소수 12 내지 20의 지방산 금속염의 카르복실산 금속염 유도체를 사용할 수 있다. 상기 지방산 금속염으로는, 지방산 나트륨, 지방산 칼륨, 라우린산 나트륨, 올레인산 나트륨 또는 올레인산 칼륨 등이 사용될 수 있으며, 지방산 칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 상기 유화제는 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 5 중량부로, 바람직하게는 1 내지 3 중량부로 투입될 수 있다.

[0037] 상술한 범위로 유화제가 투입될 경우, 본 발명의 유화 중합이 원활하게 수행될 수 있다.

[0039] 상기 분자량 조절제는 a-메틸 스티렌 다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화메틸렌, 테트라 에틸 티우람 다이 설펜이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이 설펜이드, 디이소프로필키산토젠 다이 설펜이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 t-도데실 머캅탄이 바람직하다.

[0040] 상기 분자량 조절제는 상기 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 1 중량부, 또는 0.05 내지 0.8 중량부로 투입될 수 있고, 이 중 0.05 내지 0.8 중량부로 투입되는 것이 바람직하다.

- [0041] 상술한 조건을 만족하면, 중합 속도를 적절하게 유지할 수 있다.
- [0043] 상기 개시제는 중합 반응을 개시하는 역할을 수행하며, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸로니트릴, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라멘탄 하이드로퍼옥사이드 및 벤조일퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 과황산칼륨 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0044] 상기 개시제는 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 1 중량부, 또는 0.05 내지 0.5 중량부로 투입될 수 있고, 이 중 0.05 내지 0.5 중량부로 투입되는 것이 바람직하다.
- [0045] 개시제가 상술한 범위로 투입되면, 중합 속도 및 중합 안정성의 밸런스를 맞출 수 있다.
- [0047] 상기 산화-환원계 촉매는 나트륨 포름알데히드 설펍실레이트, 나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1철, 텍스트로즈, 피로인산나트륨, 무수 피로인산나트륨 및 나트륨 설펍이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 황산제1철, 텍스트로즈 및 피로인산나트륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 산화-환원계 촉매는 상기 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.001 내지 1 중량부 또는 0.01 내지 0.5 중량부로 투입될 수 있고, 이 중 0.01 내지 0.5 중량부로 투입되는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 산화-환원계 촉매로 황산제1철, 텍스트로즈 및 피로인산나트륨을 병용하는 경우, 상기 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 황산제1철 0.001 내지 0.003 중량부, 텍스트로즈 0.01 내지 0.5 중량부, 피로인산나트륨 0.01 내지 0.3 중량부가 투입되는 것이 바람직하다.
- [0050] 상술한 범위를 만족하면, 중합 반응의 전환율을 보다 높일 수 있다.
- [0052] **단량체 및 실리콘 오일 연속 투입 단계(S2)**
- [0053] 본 발명의 열가소성 수지 제조방법은 상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하는 단계(S2)를 포함한다.
- [0054] 상기 S2 단계는 공액 디엔계 중합체에 그래프트되는 단량체와 실리콘 오일을 동시에 연속적으로 투입하여 그래프트 중합을 진행시키는 단계이다.
- [0055] 상기 S2 단계에서 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체는 S1 단계에서 투입되는 것과 동일한 것일 수 있다.
- [0057] 상기 S2 단계는 상기 S1 단계의 반응 개시 이후 0.5 내지 2시간 후부터 수행되는 것일 수 있다. 상기 S1 단계의 반응 개시 시점은 60 내지 75℃의 온도로 승온이 완료된 시점일 수 있다.
- [0058] S2 단계가 이보다 이른 시점에서 수행될 경우, 공액 디엔계 공중합체의 기초 골격 구조가 형성되지 않은 상태에서 추가 단량체 및 실리콘 오일이 투입되어 중합 반응이 원활하게 진행되지 않을 수 있고, 이보다 늦은 시점에서 투입될 경우, 중합 반응이 충분히 수행된 이후라서 연속 투입되는 단량체 및 실리콘 오일의 영향이 미미하여, 본 발명이 목적하는 효과를 달성하는 것이 어려울 수 있다.
- [0060] 상기 S2 단계에서 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체는 총 2 내지 4시간 동안, 바람직하게는 총 2.5 내지 3.5시간 동안 일정한 유량으로 연속 투입되는 것일 수 있다. 이보다 더 짧은 시간 내에 상기 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체가 모두 투입될 경우, 중합 라텍스의 안정성이 저해되고, 수지의 유동성이 하락하는 문제가 발생하며, 이보다 더 긴 시간에 걸쳐 상기 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체가 모두 투입될 경우에는 수지의 전환율이 떨어지고, 방향족 비닐계 단량체와 비닐 시안계 단량체의 그래프트율이 떨어져 물성이 열악해질 수 있다.

- [0062] 상기 S2 단계는 S1 단계에서 투입되는 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 각각 10 내지 90 중량부 및 20 내지 80 중량부, 바람직하게는 30 내지 60 중량부 및 10 내지 30 중량부로 투입하는 것일 수 있다.
- [0063] 상기 S1 단계에서 투입하는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총량과 상기 S2 단계에서 투입하는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총량의 중량비는 5:5 내지 2:8, 바람직하게는 4:6 내지 2:8일 수 있다.
- [0064] 상술한 범위로 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체가 투입될 경우, 제조되는 공액 디엔계 공중합체의 그래프트율이 및 충격강도가 우수할 수 있으며, 초기 투입되는 단량체와 반응 개시 이후 연속 투입되는 단량체 양의 균형이 적절하여, 우수한 효과를 갖는 공액 디엔계 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법 중 S2 단계에서 투입되는 실리콘 오일은 제조된 공액 디엔계 공중합체를 포함하는 열가소성 수지에 우수한 착색성을 부여하는 역할을 수행한다. 상기 실리콘 오일은 페닐계 실리콘 오일을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 페닐계 실리콘 오일의 구체적인 예로는 DC550F(제품명, Dow corning 사), KF-50(제품명, 이하 Sinn-Etsu 사), KF-54, HIVAC F-4, HIVAC F-5, KF-56 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법에서는 상기 실리콘 오일을 초기 원료 블렌딩 시(S1 단계)나 이후 컴파운딩 시에 투입하는 것이 아니라, 중합 반응 개시 이후 그래프트되는 단량체와 함께 연속적으로 투입함으로써 열가소성 수지에 포함되었을 때 착색성을 향상시키면서도, 양호한 충격강도 및 내열성을 나타나게 하는 공액 디엔계 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0068] 상기 S2 단계는 상기 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합산 100 중량부에 대해 실리콘 오일 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량부를 투입하는 것일 수 있다. 실리콘 오일이 이보다 적게 포함될 경우, 착색성을 향상시키는 효과가 미미할 수 있으며, 이보다 많게 포함될 경우, 내열성이 저하될 수 있다.
- [0069] 상기 S2 단계에서 투입되는 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일은 혼합된 후 미리 유화된 채로 투입되는 것일 수 있다. 따라서, 상기 S2 단계에서도 S1 단계에서와 마찬가지로 유화제가 투입될 수 있다. S2 단계에서 투입되는 유화제는 S1 단계에서 정의한 종류의 유화제가 사용될 수 있으며, S1 단계에서 사용된 유화제와 S2 단계에서 사용된 유화제의 종류는 동일할 수도, 상이할 수도 있다.
- [0070] 상기 S2 단계에서 투입되는 유화제는 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합산 100 중량부에 대해 0.05 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.35 중량부로 투입될 수 있다. 상술한 범위내로 유화제로 투입될 경우, 미리 단량체들과 실리콘 오일을 적절하게 유화시킬 수 있어 반응기 투입 이후의 반응이 원활하게 진행될 수 있다.
- [0072] 상기 S2 단계에서는 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일 이외에 분자량 조절제 및 개시제를 더 투입할 수 있다. 상기 분자량 조절제 및 개시제는 상기 S1 단계에서 정의된 종류로 사용될 수 있으며, 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합산 100 중량부에 대해 각기 0.3 내지 1.5 중량부 및 0.1 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 1 중량부 및 0.1 내지 0.3 중량부로 투입될 수 있다.
- [0073] 상기 분자량 조절제 및 개시제가 상술한 범위 내로 투입될 경우에는, 중합 속도가 적절하며 중합 속도 및 중합 안정성의 밸런스를 맞출 수 있다.
- [0075] **열가소성 수지 조성물의 제조방법**
- [0076] 본 발명은 공액 디엔계 중합체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합 반응을 개시하는 단계(S1);
- [0077] 상기 반응기에 방향족 비닐계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 실리콘 오일을 연속 투입하면서 중합을 수행하여 공액 디엔계 공중합체를 수득하는 단계(S2); 및
- [0078] 상기 공액 디엔계 공중합체와 스티렌계 공중합체를 혼합하는 단계(S3);를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 제

조방법을 제공한다.

[0080] 상기 S1 및 S2 단계는 상술한 것과 같다.

[0081] 상기 S3 단계는 S1 및 S2 단계에서 제조된 공액 디엔계 공중합체와 스티렌계 공중합체를 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 수득하는 단계이다.

[0082] 상기 스티렌계 공중합체는 방향족 비닐계 단량체와 비닐 시안계 단량체를 공중합하여 제조할 수 있다.

[0083] 상기 방향족 비닐계 단량체와 비닐 시안계 단량체는 상술한 것과 같다.

[0084] 상기 S3 단계에서 공액 디엔계 공중합체 및 스티렌계 공중합체는 2:8 내지 5:5의 중량비, 바람직하게는 3:7 내지 4:6의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 내에서 제조되는 열가소성 수지 조성물의 물성이 우수하다.

[0086] 실시예

[0087] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것이 아니다

[0089] 실시예 1

[0090] 질소 충전된 중합 반응기에 이온 교환수 100 중량부, 폴리부타디엔 중합체 50 중량부, 스티렌 단량체 10 중량부, 아크릴로니트릴(ACN) 단량체 5 중량부, 유화제로서 지방산 칼륨 0.3 중량부, 분자량 조절제로서 머캅탄류(t-도데실머캅탄) 0.1 중량부, 개시제로서 하이드로 퍼옥사이드 0.05 중량부 및 산화-환원계 촉매로서 황산제 1철 0.001 중량부, 텍스트로즈 0.15 중량부 및 피로인산나트륨 0.1 중량부를 일괄 투입하고, 70℃로 승온하면서 중합을 실시하였다.

[0091] 70℃로 승온 완료된 시점으로부터 1시간 이후에 스티렌 단량체 25 중량부, 아크릴로니트릴 단량체 10 중량부, 페닐계 실리콘 오일로서 DC550F(제품명, Dow Corning 사) 0.5 중량부, 유화제로서 지방산 칼륨 0.3 중량부, 분자량 조절제로 머캅탄류(t-도데실머캅탄) 0.3 중량부, 개시제로 하이드로 퍼옥사이드 0.1 중량부를 유화시킨 혼합물을 3시간에 걸쳐 일정한 유량으로 연속 투입하였다. 3시간 동안의 연속 투입과 동시에 온도를 80℃로 승온시켰으며, 3시간이 경과된 시점에 반응을 종료하여 본 발명의 공액 디엔계 공중합체가 포함된 라텍스를 수득하였다.

[0092] 그 후, 수득된 라텍스를 황산 2 중량부로 응집하여 탈수 과정을 거친 뒤 건조하여 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체를 수득하였으며, 상기 분말 상태의 공액 디엔계 공중합체 36 중량부와 스티렌-아크릴로니트릴(SAN, 제품명: 80HF, LG화학) 64 중량부를 혼합기에 넣고 혼합하여 열가소성 수지를 제조하였고, 압출기를 이용하여 상기 열가소성 수지를 펠렛화한 다음 사출 성형기를 이용하여 사출하여 사출품을 수득하였다.

[0094] 실시예 2

[0095] 실시예 1에서 페닐계 실리콘 오일인 DC550F를 0.1 중량부 사용하였다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0097] 실시예 3

[0098] 실시예 1에서 페닐계 실리콘 오일인 DC550F를 1.0 중량부 사용하였다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0100] 비교예 1

[0101] 실시예 1에서 페닐계 실리콘 오일을 사용하지 않았다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0103] **비교예 2**

[0104] 실시예 1에서 페닐계 실리콘 오일인 DC550F 0.5 중량부를 반응 초기에 바로 반응기에 투입하였다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0106] **비교예 3**

[0107] 실시예 1에서 페닐계 실리콘 오일인 DC550F 0.5 중량부 대신에 DPS(Dimethylpolysiloxane, Dow Corning 사, 점도 100cps) 0.5 중량부를 사용하였다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0109] **비교예 4**

[0110] 실시예 1에서 고무질 중합체 50 중량부 대신 스티렌-부타디엔 공중합체 50 중량부를 사용하고, 페닐계 실리콘 오일인 DC550F 0.5 중량부를 사용하지 않았다는 점 이외에는 모두 동일하게 실시하여 라텍스, 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체, 열가소성 수지 및 사출품을 수득하였다.

[0112] **비교예 5**

[0113] 페닐계 실리콘 오일인 DC550F를 사용하지 않은 비교예 1의 분말 형태의 공액 디엔계 공중합체 36 중량부, 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 64 중량부 및 DC550F 0.5 중량부를 혼합기에 넣고 혼합하여 열가소성 수지를 제조하였다. 그 후 압출기를 이용하여 상기 열가소성 수지를 펠렛화한 다음 사출 성형기를 이용하여 사출하여 사출품을 수득하였다.

[0115] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 사출품에 포함되는 성분 중 차이가 있는 부분을 정리한 것은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0116]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
DC550F	0.5	0.1	1	-	0.5 (초기 투입)	-	-	0.5 (펠렛화 단계에서 투입)
DPS	-	-	-	-	-	0.5	-	-
고무질 중합체	50	50	50	50	50	50	-	50
스티렌-부타디엔 공중합체	-	-	-	-	-	-	50	-

[0118] **실험예 - 실시예 및 비교예의 라텍스, 공중합체 및 사출품의 물성 확인**

[0119] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 공중합체의 중합 전환율, 라텍스의 응고물 함량, 열가소성 수지의 착색성, 사출품의 아이조드 충격강도, 광택도 및 열 변형 온도를 측정하였으며, 그 방법은 아래와 같다.

- [0121] 1) 중합 전환율: 공액 디엔계 공중합체를 포함하는 라텍스 1.5g을 150℃ 열풍 건조기 내에서 15분 간 건조한 후 무게(g)를 측정하여 총 고형분 함량(TSC, (측정된 무게/1.5)*100, %)을 구하고, 하기 수학적 식 1에 대입하여 중합 전환율을 계산하였다:
- [0122] [수학적 식 1]
- [0123] 중합 전환율(%) = {(투입된 단량체 및 첨가제의 총 중량부)/100 x 총 고형분 함량(TSC)} - 투입된 첨가제 고형분의 총 중량부
- [0125] 2) 라텍스 내 응고물 함량(Coagulum, %): 실시예에서 제조한 라텍스 내 생성된 응고물 함량은 제조한 라텍스를 60메쉬의 철망을 사용하여 거른 후, 여과되지 않은 응고물을 건조시킨 뒤 무게를 측정하고, 이의 함량을 총 고형분 함량에 대한 백분율로 산출하였다.
- [0127] 3) 아이조드 충격강도(IMP, kgfcm/cm): ASTM D256에 의거하여 두께 1/4 인치의 사출품 시편에 노치(notch)를 내어 측정하였다.
- [0129] 4) 광택도: 두께 1/4인치인 사출품 시편의 광택도를 ASTM D523에 의거하여 45° 각도에서 측정하였다.
- [0131] 5) 착색성(Color Strength %) : 사출물의 gloss 시편을 이용하여 HunterLab Ultra Scan Pro Spectrophotometer 장비로 평가하였다.
- [0133] 6) 열 변형 온도(℃): 사출품 시편을 이용하여 표준측정 ASTM D648에 의거하여 측정하였다.
- [0135] 상기 방법으로 측정된 물성 값을 하기 표 2로 정리하였다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
중합 전환율(%)	98.8	98.8	98.6	98.7	96.5	98.6	97.9	98.7
응고물 함량(%)	0.018	0.020	0.030	0.020	0.110	0.025	0.045	0.020
IMP(kgfcm/cm)	33.1	31.1	34.8	30.2	31.8	32.5	24.5	32.7
광택도	100.7	100.5	98.2	100.4	98.7	100.4	101.1	100.5
착색성(%)	105.5	101.2	105.3	92.1	102.5	88.4	100.5	97.5
열 변형 온도(℃)	88.3	87.0	88.5	86.2	87.6	85.7	87.0	88.1

- [0138] 상기 표 2로부터 본 발명의 제조방법으로 제조된 공액 디엔계 공중합체는 비교예와 비슷한 수준의 중합 전환율을 나타낸다는 점을 확인할 수 있으며, 이로부터 본 발명의 공액 디엔계 공중합체 제조방법을 사용하더라도, 종래 기술과 유사한 정도의 중합 전환율을 갖는 공중합체를 제조할 수 있다는 점을 확인하였다.
- [0139] 또한, 본 발명의 공액 디엔계 공중합체를 포함하는 라텍스의 응고물 함량은 비교예 2의 응고물 함량보다 현저하게 적었으며, 이로부터 실리콘 오일을 초기에 투입하는 것보다 중합 개시 이후에 연속 투입하는 것이 안정성 측면에서 우수하다는 점을 확인하였다.
- [0140] 더 나아가, 본 발명의 공액 디엔계 공중합체를 포함하는 사출품의 경우, 충격강도, 광택도 및 열 변형 온도가 비교예의 사출품과 유사한 정도로 양호한 충격강도, 광택도 및 열 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 착색성의 경우 특히 비교예 1, 3 및 5보다 현저하게 우수하여 실리콘 오일을 중합 개시 이후에 연속 투입하는 것이

이후 컴파운딩시에 투입하는 것보다 더욱 착색성을 높일 수 있는 방법이라는 점을 확인하였다.

[0141]

따라서, 본 발명의 공액 디엔계 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 포함될 경우, 양호한 충격강도, 광택도 및 내열성을 가지면서도, 착색성이 우수한 열가소성 수지를 제공할 수 있다.