



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060363
(43) 공개일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/04 (2006.01) C08C 1/02 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01) C08F 279/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 279/04 (2013.01)
C08C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7007358
(22) 출원일자(국제) 2018년10월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/077886
(87) 국제공개번호 WO 2019/073041
국제공개일자 2019년04월18일
(30) 우선권주장
17196276.4 2017년10월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베켄 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
페라리스 데인
네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피오 박스 3008
리 데진
네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피오 박스 3008
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

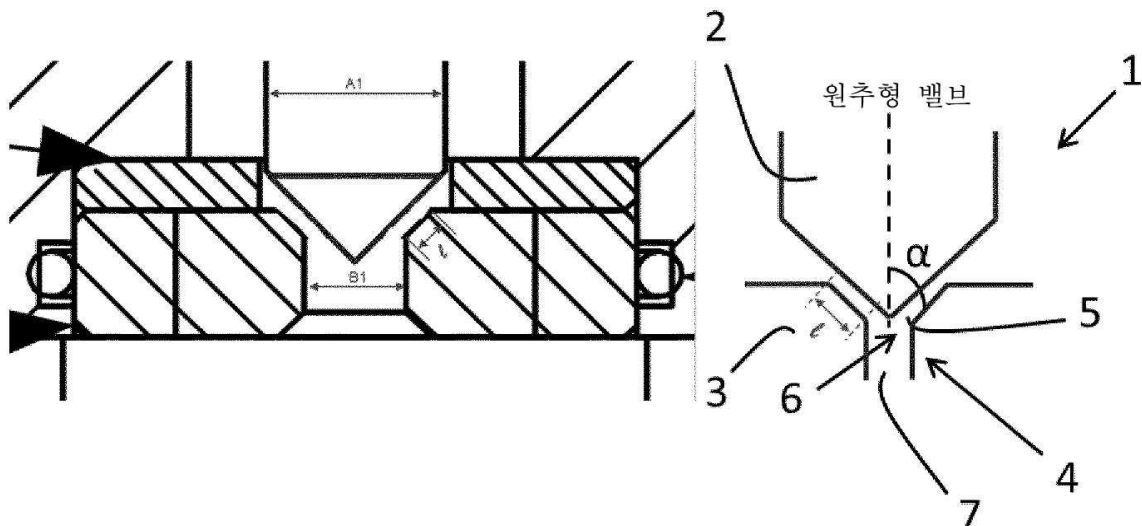
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정

(57) 요약

본 발명은 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정에 관한 것으로, 상기 방법은 (a) 수중의 탄성중합체 입자를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 슬러리는 40℃ 내지 80℃의 온도를 갖고, 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자, 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 50 중량%로 포함하는 폴리(스티렌부타디엔) 입자, 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 입자, 폴리부틸아크릴레이트 입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 슬러리에는 실질적으로 화학 응집제가 없고, 바람직하게는 화학 응집제의 양은 슬러리 및 입자의 화학 응집제 내의 고형물 함량의 총합에 대해 0.01 중량% 미만인 단계; 및 (b) 개구부를 통해 슬러리를 밀어 넣어 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하는 단계를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08F 265/04 (2013.01)

C08F 279/06 (2013.01)

(72) 발명자

넬슨 마크 에릭

네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008

로리 베른

네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008 사빅

인텔렉추얼 프로퍼티 그룹

명세서

청구범위

청구항 1

가압 응집을 이용하여 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정으로서,

(a) 수중의 탄성중합체 입자를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 상기 슬러리는 40℃ 내지 80℃의 온도를 갖고, 상기 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자, 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 50 중량%로 포함하는 폴리(스티렌부타디엔) 입자, 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 입자, 폴리부틸아크릴레이트 입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 슬러리에는 실질적으로 화학 응집제가 없고, 바람직하게는 화학 응집제의 양은 상기 슬러리 및 임의의 화학 응집제 내의 고형물 함량의 총량에 대해 0.01 중량% 미만이고; 상기 탄성중합체 입자는 ISO 9276-2:2014에 따라 측정할 때 평균 입자 크기(D₅₀)를 갖는 단계; 및

(b) 개구부를 통해 상기 슬러리를 밀어 넣어 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하는 단계를 포함하며,

이때 상기 탄성중합체 응집체 조성물은 상기 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 최대 200 nm의 크기를 갖는 저균질화 부분 및 입자 중 적어도 하나, 바람직하게는 저균질화 부분을 최대 40 부피%, 바람직하게는 최대 30 부피%로 갖고;

상기 탄성중합체 응집체 조성물은 상기 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 과균질화 부분을 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 8 부피%로 갖는 것인 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (a)에서 제공된 슬러리는 45℃ 내지 80℃의 온도를 갖는 것인 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자인 것인 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체 입자는 최대 150 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 공정.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리 내의 상기 탄성중합체 입자의 양은 슬러리의 총 중량에 대해 적어도 20.0 중량%인 것인 공정.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리는 상기 탄성중합체 입자에 대해 유화제를 0.05 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 0.2 중량% 내지 5 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%의 양으로 추가로 포함하고, 상기 단계 (b)에서 개구부를 통해 밀려들어갈 상기 단계 (a)에서 제공된 슬러리는 40℃ 내지 80℃, 바람직하게는 45℃ 내지 80℃의 온도를 갖는 것인 공정.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리는 적어도 400 bar, 적어도 500 bar 또는 적어도 700 bar의 압력으로 상기 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리는 적어도 850 bar, 예를 들어 850 bar 내지 1,000 bar의 압력으로 상기 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리는 적어도 3 m/초, 예를 들어 5 m/초 내지 15 m/초의 유동 속도로 상기 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리는 적어도 500 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 600 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 700 m/초, 예를 들어 적어도 700 m/초 및 최대 1,000 m/초의 유동 속도로 상기 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 b)는 상기 개구부가 구비된 유화용 유동 채널 단면을 갖는 상기 슬러리용 유동 채널을 제공하기 위해 서로 마주보고 배열되어 있는 밸브 및 시트를 포함하는 밸브 조립체를 이용하여 수행되며, 이때 상기 유화용 유동 채널 단면은 상기 밸브 조립체의 단면도에서 상기 밸브의 축방향 중심선에 대해 예각으로 배열되어 있는 것인 공정.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 10% 내지 30% 또는 20% 내지 30%이고, 상기 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 최대 10%이며; 이때 상기 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따라 측정되는 것인 공정.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 상기 공정에 의해 수득되거나 수득 가능한 탄성중합체 응집체 조성물.

청구항 14

아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체의 생산에서의 제13항에 따른 상기 탄성중합체 응집체 조성물의 용도.

청구항 15

그래프트 공중합체를 형성하기 위한 방법으로서,

제14 양태에 따른 상기 탄성중합체 응집체 조성물을 가열하는 단계; 및

상기 탄성중합체 응집체 조성물을 스티렌 및 아크릴로니트릴과 반응시켜 그래프트 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것인 그래프트 공중합체를 형성하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이에 의해 수득되는 이 같은 탄성중합체 응집체 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이 같은 탄성중합체 응집체 조성물을 이용하여 생산되는 열가소성 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

열가소성 공중합체의 분야에서, 하나 이상의 탄성중합체 상(들) 및 하나 이상의 열가소성 상(들)을 포함하는 특정 공중합체는 상당한 상업적 및 기술적 가치를 갖는 것으로 알려져 있다. 이 같은 다중 상의 존재로 인해 각각의 상에 존재하는 재료의 바람직한 물성을 단일 중합체 시스템에 도입하기 위한 수단이 제공된다. 이 같은 공중합체는 매우 바람직한 물성 균형을 갖출 수 있어서, 이들은 매우 다양한 응용으로의 변환에 유용하게 된다. 예를 들어, 이 같은 공중합체는 재료 물성, 예를 들어 바람직한 충격 강도, 인장 강도 및 굴곡 탄성율을 비롯한

기계적 물성; 열변형 온도와 같은 열적 물성; 사출 성형을 통한 성형성과 같은 가공 물성; 및 표면 광택 및 내스크래치성과 같은 광학 물성의 바람직한 균형을 나타낼 수 있다.

[0003] 하나 이상의 탄성중합체 상(들) 및 하나 이상의 열가소성 상(들)을 포함하는 이 같은 공중합체는, 예를 들어 코어-셸 공중합체일 수 있다. 본 발명의 문맥에서, 코어-셸 공중합체는 열가소성 재료의 매트릭스에 분산되어 있는 탄성중합체 입자를 포함하는 공중합체, 특히 열가소성 재료의 특정 일부가 탄성중합체 입자의 표면에 화학적으로 결합되어 있는 열가소성 재료의 매트릭스에 분산되어 있는 탄성중합체 입자를 포함하는 공중합체인 것으로 이해될 수 있다.

[0004] 이 같은 코어-셸 공중합체는, 예를 들어 특정 탄성중합체 입자를 특정 단량체와 반응시킴으로써 생산될 수 있으며, 이때 단량체 둘 모두는 서로 반응하여 열가소성 재료를 형성할 뿐만 아니라 탄성중합체 입자와 반응하여 탄성중합체 입자에 화학적으로 결합되는 열가소성 재료의 중합체 구조를 형성한다. 이는, 열가소성 상을 형성하는 열가소성 재료가 탄성중합체 상과 상용성임을 보장한다. 이 같은 상용성은 탄성중합체 상(들) 및 열가소성 상(들)의 상 분리가 일어나지 않으면서도 용융 가공을 가능케 하는 것으로 이해될 수 있다.

[0005] 본 발명에 따른 탄성중합체 입자를 이용하여 생산될 수 있는 잘 알려져 있는 유형의 코어-셸 공중합체는 ABS 공중합체로도 지칭되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체이다. 이 같은 ABS 공중합체는, 예를 들어 폴리부타디엔 입자가 탄성중합체 입자로서 작용하는 유화 중합 공정에 의해 생산될 수 있으며, 이때 상기 탄성중합체 입자는 단량체(스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함함)를 포함하는 혼합물과 반응하여 ABS 공중합체를 형성할 수 있다.

[0006] 이 같은 코어-셸 공중합체의 기타 예로는 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 및 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이 같은 코어-셸 공중합체의 재료 물성의 목적하는 균형을 구현하기 위해, 코어-셸 공중합체의 생산 공정에서 사용되는 탄성중합체 입자가 특정 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 예를 들어 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 및 폴리(부틸아크릴레이트)와 같은 탄성중합체의 생산 공정에 의해 흔히 이 같은 목적하는 평균 입자 크기보다 작은 평균 입자 크기를 갖는 탄성중합체 입자가 생성된다.

과제의 해결 수단

[0008] 따라서 ABS 공중합체와 같은 코어-셸 공중합체의 생산에 사용하기에 바람직한 평균 입자 크기를 갖는 탄성중합체 입자를 획득하기 위해, 평균 입자 크기를 증가시키는 방식으로 이 같은 탄성중합체 입자의 생산 공정으로부터 획득된 탄성중합체 입자를 개질할 필요성이 있다.

[0009] 이 같은 탄성중합체 입자의 평균 입자 크기를 증가시키는 몇몇 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 탄성중합체 입자에는 초기 탄성중합체 입자를 형성하기 위해 사용되었던 단량체(들)를 이용하는 추가적인 중합 단계가 적용될 수 있다. 이는 직접 성장 접근법으로서 알려져 있다. 이러한 방법의 단점은, 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체의 생산에 사용하기 위한 목적하는 평균 입자 크기를 갖는 탄성중합체 입자를 생산하는데 필요한 중합 시간이 상당히 더 길다는 것이다.

[0010] 또 다른 방법은, 초기 탄성중합체 입자를 화학물질(예를 들어, 아크릴산)과 반응시켜 화학적으로 응집된 탄성중합체 입자를 생산하는 것과 같은 화학적 응집에 의한 것이다. 그러나 이러한 방법의 단점은, 이러한 방법에 의해 코어-셸 공중합체의 최종 물성에 영향을 미칠 수 있는 불순물이 도입될 수 있다는 것이다.

[0011] 목적하는 평균 입자 크기를 갖는 탄성중합체 입자를 구현하기 위한 제3의 방법은, 입자가 융합하여 탄성중합체 성 응집체 조성물을 형성하려는 이 같은 특성의 압력이 초기 탄성중합체 입자에 적용되는 가압 응집에 의한 것이다. 이 같은 방법은 비교적 빠를 수 있으며, 이 같은 방법에 의해 어떠한 추가적인 불순물도 탄성중합체 입자 내로 도입되지 않는다. 따라서, 이는, 특히 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체, 예를 들어 ABS 공중합체의 생산에 사용하기에 적합한 탄성중합체 입자를 제공할 목적으로 탄성중합체 입자의 평균 입자 크기를 증가시키기 위한 바람직한 방법이다.

- [0012] 그러나, 가압 응집 방법의 단점은, 이 같은 가압 응집 방법을 이용하여 수득되는 탄성중합체 응집체의 평균 입자 크기를 제어하는 것이 어렵다는 것이다.
- [0013] US 3,573,246에는 합성 고무 라텍스가 제한 구역을 통해 흘러감에 따라 가압 응집에 의해 합성 고무 라텍스의 평균 입자 크기를 증가시키는 방법이 개시되어 있다. 이 경우, 강화제를 첨가한 이후에 응집이 진행된다. 강화제로서 이용되는 수지 분산액은 응집될 라텍스 분산액(예를 들어, 실리카)과 상용성이며, 화학 응집제로서는 작용하는 것이 아니라, 오로지 얻어진 라텍스 발포체로부터 생산되는 성형물에서 보다 큰 정도 및 압축 강도를 구현하도록 작용한다. 강화제는 스티렌의 단독 중합체이거나, 소수의 부타디엔과 다수의 스티렌의 공중합체이다.
- [0014] 가압 응집에 관한 것이 아니라 화학적 응집에 관한 것인 JP H11 80208A에는 고무 라텍스를 생산하는 방법이 개시되어 있으며, 이때 상기 방법은 소입자 고무 라텍스에 산 또는 산 무수물을 첨가함으로써 라텍스 입자를 확장시키는 단계를 포함한다. 소입자 고무 라텍스가 산성 환경에서 불안정하게 되면, 이를 이전 확장 단계에서 수득된 확장된 라텍스에 첨가한 후, 여기에 산 또는 산 무수물을 첨가한다.
- [0015] 또한 EP 1,647,558에는 화학적 응집 공정이 개시되어 있다. 확장된 라텍스 입자를 함유하는 라텍스 유화액을 이용하여 그래프트 공중합체 조성물 및 다중 모드 중합체 조성물을 제조하기 위한 공정, 및 확장된 라텍스 입자, 그래프트 공중합체 조성물 및 다중 모드 중합체 조성물의 용도가 또한 개시되어 있다. 이 공정은 (a) 적어도 하나의 pH-감응성 음이온성 계면활성제 및 적어도 하나의 pH-비감응성 음이온성 계면활성제를 갖는 라텍스 유화액을 제공하는 단계; 및 (b) (i) 물과 상호작용하여 산을 형성하는 물질을 라텍스 유화액 내로 혼합하는 단계; (ii) 서로 상호작용하여 산을 형성하는 적어도 2개의 물질의 조합을 라텍스 유화액 내로 혼합하는 단계; (iii) 활성 광선에 노출 시에 산을 형성하는 물질을 라텍스 유화액 내로 혼합하고 라텍스 유화액을 이 같은 활성 광선에 노출시키는 단계; 및 (iv) 단계 (i), (ii) 및 (iii) 중 2개 이상의 임의의 조합 중 하나를 수행함으로써 라텍스 유화액의 pH를 7 미만으로 낮추는 단계; 및 (c) 일차 라텍스 입자가 경우에 따라 기계적 교반 없이 확장된 라텍스 입자 내로 응집되도록 하는 단계를 포함한다.
- [0016] US 6,080,803에는 화학적 응집과 가압 응집의 조합을 이용하는 조질의 중합체 분산액을 제조하기 위한 공정이 개시되어 있다. 화학적 응집은 폴리에틸렌글리콜과 같은 응집제를 이용하여 실시된다. 화학 응집제의 양은 약 0.01 중량% 내지 5 중량%이다. 응집 동안의 온도는 일반적으로 약 10℃ 내지 70℃의 범위, 바람직하게는 20℃ 내지 50℃의 범위이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a는 밸브 조립체의 예시적이고 비제한적인 실시형태의 단면도이다.
- 도 1b는 도 1a의 밸브 조립체의 분해도이다.
- 도 2는 부피 분율에 대한 압력을 그래프로 나타낸 도면이다.
- 도 3은 부피 백분율에 대한 입자 직경을 그래프로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 목적은 상술한 문제 및/또는 기타 문제가 해결된 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정을 제공하는 것이다.
- [0019] 따라서, 본 발명은 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정을 제공하며, 이때 상기 방법은 (a) 수중의 탄성중합체 입자를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 슬러리는 40℃ 내지 80℃의 온도를 갖고, 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자, 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 50 중량%로 포함하는 폴리(스티렌부타디엔) 입자, 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 입자, 폴리부틸아크릴레이트 입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 슬러리에는 실질적으로 화학 응집제가 없고, 바람직하게는 화학 응집제의 양은 슬러리 및 임의의 화학 응집제 내의 고형물 함량의 총합에 대해 0.01 중량% 미만인 단계; 및 (b) 개구부를 통해 슬러리를 밀어 넣어 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0020] 본 발명은, 탄성중합체 응집체 조성물로 만들어진 코어-셸 공중합체의 최종 물성에 영향을 미칠 수 있는 화학 응집제 및 불순물의 사용을 피하는 바람직한 입자 크기 분포를 갖는 가압 응집 방법을 제공한다. 놀랍게도, 40℃ 내지 80℃의 온도를 갖는 슬러리의 사용으로 인해 바람직한 입자 크기 분포를 갖는 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하기 위한 공정의 광범위한 작동 범위(operating window)가 허용되는 것으로 밝혀졌다.

- [0021] "화학 응집제"란 용어는 본원에서 친수성 단량체에 기반을 둔 일반적으로 수용성 또는 수분산성 중합체, 예를 들어 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, C1-C18 카르복실산의 폴리비닐 에스테르(이의 예로는 폴리비닐 포르메이트, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 프로피오네이트, 폴리비닐 n-부티레이트, 폴리비닐 라우레이트 및 폴리비닐 스테아레이트가 있음), 폴리에테르(예를 들어, 폴리알킬렌글리콜) 및 이들의 조합으로서 의미한다.
- [0022] 슬러리 내의 탄성중합체 입자 또는 탄성중합체 응집체 조성물 내의 탄성중합체 응집체의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포를 측정할 수 있다. 본 발명의 문맥에서, 평균 입자 크기는 ISO 9276-2:2014에 따라 측정할 때 D_{50} 입자 크기인 것으로 이해된다. 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따라 벡크만 쿨터(Beckman Coulter)의 다중 파장 레이저 회절 입자 크기 분석기 유형 LS 13320에 의해 측정된다.
- [0023] 단계 (a)
- [0024] 슬러리
- [0025] 본 발명의 공정에서 사용되는 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자, 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 50 중량%로 포함하는 폴리(스티렌부타디엔) 입자, 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 입자, 폴리부틸아크릴레이트 입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 탄성중합체 입자가 폴리(스티렌부타디엔) 입자를 포함하는 경우, 폴리(스티렌부타디엔) 입자는 바람직하게는 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량% 또는 적어도 90 중량%로 포함한다.
- [0026] 바람직하게는, 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자이다.
- [0027] 슬러리 내의 탄성중합체 입자(즉, 비균질화 입자)는 균질화 이전의 평균 입자 크기(D_{50}), 예를 들어 초기 D_{50} 을 갖는다. 탄성중합체 입자는 바람직하게는 최대 150 nm, 보다 바람직하게는 최대 130 nm 또는 더욱 더 바람직하게는 최대 120 nm, 예를 들어 80 nm 내지 120 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 이 같은 탄성중합체 입자를 사용하면 탄성중합체 입자를 수득하기 위해 단량체의 장시간의 중합에 대한 요구가 불필요하다는 이점이 있다.
- [0028] 탄성중합체 입자의 입자 크기 분포가 중요한 것은 아니지만, 전형적으로 슬러리 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 적어도 90%이다.
- [0029] 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 슬러리는 슬러리의 총 중량에 대해 탄성중합체 입자를 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 20 중량% 및 최대 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 30 중량% 및 최대 60 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 30 중량% 및 최대 50 중량%로 포함할 수 있다.
- [0030] 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 슬러리는 슬러리의 총 중량에 대해 탄성중합체 입자를 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 20 중량% 및 최대 70 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 30 중량% 및 최대 60 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 30 중량% 및 최대 50 중량%로 포함하며, 이때 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자로 이루어져 있다.
- [0031] 슬러리는 바람직하게는 수성 유화액이다. 슬러리는 슬러리가 수성 유화액의 형태임을 확보하기 위한 유화제를 추가로 포함할 수 있다. 이 같은 수성 유화액은 또한 라텍스로도 지칭될 수 있다. 의심의 여지를 없애기 위해, 본원에서는 유화제를 화학 응집제로서 고려하지 않는다.
- [0032] 유화제의 양은, 예를 들어 탄성중합체 입자에 대해 0.05 중량% 내지 15% 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 0.2 중량% 내지 5 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.
- [0033] 적합한 유화제로는 당업자에게 알려져 있는 이들 유화제가 있고, 수성 유화 중합의 문맥에서 흔히 분산제로서 이용되며; 이 같은 유화제는, 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular substances], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 411~420]에 기술되어 있다. 음이온성, 양이온성 및 비이온성 유화제가 적합하다. 음이온성 유화제 및 특히 비누의 사용이 바람직하다.
- [0034] 적합한 음이온성 유화제(E)로는, 예를 들어 알칼리 금속(예를 들어, Na 및 K), 암모늄, 휘발성 아민(예를 들어, 트리에틸아민 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모르폴린 등) 및 2가 및 3가 양이온(예를 들어, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 등)을 갖는 C8-C18 지방산의 염이 있다. 추가적인 적합한 음이온성 유화제의 예로는 알킬설페이트(알킬: C8-C22), 에톡실화 알칸올(E0 단위: 2개 내지 50개, 알킬: C12-C18) 및 에톡실화 알킬페놀(E0 단위: 3개 내지 50개, 알킬: C4-C9)을 갖는 황산 모노에스테르, 알킬설포산(알킬: C12-C18) 및 알킬아릴설포산(알킬: C9-C18)의 알칼리 금속 및 암모늄 염이 있다. 추가적인 적합한 유화제는 문헌[Houben-Weyl, 인용한

텍스트의 pp. 192~208]에 제시되어 있다.

- [0035] 바람직한 유화제로는 팔미트산, 마르가린산, 스테아르산, 팔미톨레산 및 올레산의 나트륨 또는 칼륨 비누, 및 수지 비누(수지산염(resinate)), 예를 들어 리시놀산, 아비에트산 및 피마르산의 나트륨 및 칼륨 염 등이 있다. 우지 지방산의 칼륨 염 또는 올레산칼륨이 바람직한 유화제로 사용된다.
- [0036] 슬러리 온도
- [0037] 단계 (b)에서 개구부를 통해 밀려들어갈 단계 (a)에서 제공된 슬러리는 40℃ 내지 80℃, 바람직하게는 45℃ 내지 80℃, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 70℃의 온도를 갖는다.
- [0038] 단계 b)
- [0039] 단계 (b)에서, 탄성중합체 입자를 포함하는 슬러리는 개구부를 통해 밀려들어간다. 개구부를 통과함으로써 탄성중합체 입자는 응집하여 탄성중합체 응집체를 포함하는 탄성중합체 응집체 조성물을 제공한다.
- [0040] 슬러리는 특정 압력에서 개구부를 통해 밀려들어간다. 예를 들어, 슬러리는 적어도 400 bar, 예를 들어 적어도 500 bar, 적어도 600 bar, 적어도 700 bar 또는 적어도 800 bar의 압력에서 개구부를 통해 밀려들어갈 수 있다. 특히 바람직하게는, 슬러리는 적어도 850 bar, 예를 들어 850 bar 내지 1,000 bar의 압력에서 개구부를 통해 밀려들어간다.
- [0041] 슬러리는 적어도 3 m/초, 예를 들어 5 m/초 내지 15 m/초의 유동 속도로 개구부를 통해 밀려들어갈 수 있다.
- [0042] 바람직하게는, 슬러리는 적어도 500 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 600 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 700 m/초, 예를 들어 적어도 700 m/초 및 최대 1,000 m/초의 유동 속도로 개구부를 통해 밀려들어간다.
- [0043] 바람직하게는, 단계 b)는 개구부가 구비된 유화용 유동 채널 단면을 갖는 슬러리용 유동 채널을 제공하기 위해서 서로 마주보고 배열되어 있는 밸브 및 시트를 포함하는 밸브 조립체를 이용하여 수행되며, 이때 유화용 유동 채널 단면은 밸브 조립체의 단면도에서 밸브의 축방향 중심선에 대해 예각으로 배열되어 있다.
- [0044] 바람직하게는, 유동 채널은 Y자형 단면을 갖는다.
- [0045] 바람직하게는, 밸브는 시트를 향해 있는 원추형 표면을 갖는다.
- [0046] 바람직하게는, 유화용 유동 채널 단면은 슬러리의 유동에 수직인 방향으로 볼 때 제1 너비를 가지며, 이때 제1 너비는 밸브 및 시트를 서로에 대해 이동시킴으로써 조절 가능하다.
- [0047] 바람직하게는, 유동 채널은 슬러리의 유동에 수직인 방향으로 볼 때 제2 너비를 갖는 유입구 유동 채널 단면을 가지며, 이때 제2 너비는 밸브 조립체가 사용될 때 제1 너비보다 크다.
- [0048] 밸브의 축방향 중심선에 대한 유화용 유동 채널 단면의 각도는 90° 미만, 예를 들어 85° 미만, 10° 내지 80°, 20° 내지 70°, 30° 내지 60°, 40° 내지 50° 이다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 특정 실시형태에서 사용될 수 있는 밸브 조립체(1)의 예시적이고 비제한적인 실시형태의 단면도를 보여준다. 밸브 조립체(1)는 개구부(6)가 제공된 유화용 유동 채널 단면(5)을 갖는 슬러리용 유동 채널(4)을 제공하기 위해 서로 마주보고 배열되어 있는 밸브(2) 및 시트(3)를 포함한다. 유화용 유동 채널 단면(5)은 밸브(2)의 축방향 중심선에 대해 예각(α)으로 배열되어 있다. 도 1은 밸브 조립체(1)의 예시적인 실시형태에 있어서 유동 채널(4)이 Y자형 단면을 갖는다는 것을 보여준다. 밸브 조립체(1)의 밸브(2)는 유화용 유동 채널 단면(5)을 갖는 유동 채널(4)을 제공하기 위해 시트(3)로 향해 있는 원추형 표면을 갖는다. 밸브 조립체(1)의 사용 시에, 슬러리는 개구부(6)를 경유하여 유화용 유동 채널 단면(5)에 진입한다. 유화용 유동 채널 단면(5)은 슬러리의 유동에 수직인 방향에서 볼 때 제1 너비를 갖는다. 제1 너비는 밸브(2) 및 시트(3)를 서로에 대해 이동시킴으로써 조절 가능하다. 유동 채널(4)은 슬러리의 유동에 수직인 방향에서 볼 때 제2 너비를 갖는 유입구 유동 채널 단면(7)을 갖는다. 밸브 조립체(1)가 사용될 때 제2 너비는 제1 너비보다 크다.
- [0050] 이러한 실시형태에서, 밸브 직경(A1)은 6.84 mm이고, 시트의 내부 보어 직경은 1.8 mm이고, 유화용 유동 채널 단면은 2 mm이었다.
- [0051] 탄성중합체 응집체 조성물
- [0052] 최종 코어-셸 공중합체의 균형 잡힌 유동/충격 및 기타 물성을 구현하기 위해, 탄성중합체 응집체 조성물은 매우 작은 입자의 상대적으로 작은 부분(예를 들어, 저균질화 부분(underhomogenized portion)) 및 매우 큰 입자

의 상대적으로 작은 부분(예를 들어, 과균질화 부분(overhomogenized portion))을 갖는 것이 바람직하다. 저균질화 부분은 응집하지 않은 초기 입자의 일부를 지칭한다. 예를 들어, 도 3을 참고하면, 라인 1은 비균질화 탄성중합체 입자(예를 들어, 슬러리 내 초기 입자)를 나타낸다. 비균질화 탄성중합체 입자 모두는 200 nm 미만의 크기를 갖는다. 따라서 저균질화 입자는 200 nm 미만의 크기를 갖는 입자로 간주된다. 과균질화 부분은 비균질화 입자의 평균 입자 크기보다 10배(바람직하게는 9배, 보다 바람직하게는 8배) 이상의 크기를 갖는 균질화된 입자의 일부를 지칭한다:

- [0053] 과균질화 부분 = 10(비균질화 입자의 D_{50})
- [0054] 도 3의 실시예에서, 라인 1(비균질화 입자)의 D_{50} 은 100 nm일 수 있으며, 이때 입자 분포는 40 nm 내지 200 nm이다. 저균질화 입자는 최대 200 nm의 입자 크기를 가질 수 있고, 고균질화 입자는 1,000 nm 이상, 바람직하게는 900 nm 이상의 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0055] 탄성중합체 응집체 조성물은 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 최대 40 부피%, 바람직하게는 최대 30 부피%의 저균질화 입자를 가질 수 있다.
- [0056] 탄성중합체 응집체 조성물은 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 8 부피%의 고균질화 입자를 가질 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 바람직하게는 상대적으로 작다. 예를 들어, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 최대 50%, 보다 바람직하게는 최대 40%, 더욱 더 바람직하게는 최대 30%, 예를 들어 10% 내지 30% 또는 20% 내지 30%이다. 그 결과, 탄성중합체 응집체 조성물을 이용하여 만들어진 그래프트 공중합체의 충격 강도가 보다 양호하게 된다. 이로 인해 그래프트 공중합체의 가공 안정성이 추가로 개선된다.
- [0058] 예를 들어, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 바람직하게는 상대적으로 작다. 예를 들어, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 최대 15%, 보다 바람직하게는 최대 10%이다. 그 결과, 탄성중합체 응집체를 이용하여 만들어진 그래프트 공중합체의 용융 유동이 바람직하게 된다. 이로 인해 또한 그래프트 공중합체의 불투명도(opacity)에 미치는 악 영향이 방지된다.
- [0059] 바람직한 실시형태에서, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 10% 내지 30% 또는 20% 내지 30%이고, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 최대 10%이다. 이 같은 조성물은 탄성중합체 응집체를 이용하여 만들어진 그래프트 공중합체에 목적하는 재료 물성을 제공할 뿐만 아니라 목적하는 가공성 물성을 제공하는데 유리한 바람직하고 좁은 입자 크기 분포를 보여준다.
- [0060] 바람직하게는, 탄성중합체 응집체 조성물 내의 탄성중합체 응집체는 적어도 150 nm 또는 적어도 250 nm, 예를 들어 적어도 150 및 최대 1,000 nm 또는 적어도 250 및 최대 1,000 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 보다 바람직하게는, 탄성중합체 입자는 적어도 200 nm 및 최대 500 nm 또는 적어도 250 nm 및 최대 400 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 이 같은 조성물은 탄성중합체 응집체를 이용하여 생산된 그래프트 공중합체에 목적하는 재료 물성을 제공할 뿐만 아니라 목적하는 가공성 물성을 제공하는데 유리하다.
- [0061] 추가적인 양태
- [0062] 본 발명의 공정에 따라 수득된 탄성중합체 응집체 조성물은, 예를 들어 유화 중합을 통해 그래프트 공중합체와 같은 탄성중합체-강화 열가소성 공중합체의 생산에서와 같은 추가적인 중합 공정에서 사용될 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 탄성중합체 응집체 조성물을 반응 용기에 첨가하여 가열할 수 있다. 스티렌을 용기에 첨가하여, 경우에 따라 소정의 기간에 걸쳐 개시제(예를 들어, 쿠멘 하이드로퍼옥시드 개시제)를 첨가하기 전에 선택적인 예비 침지(pre-soak)를 허용할 수 있다. 예를 들어, 개시제의 첨가가 시작된 이후에 아크릴로니트릴 및 스티렌 공급물을 반응 용기에 또한 첨가할 수 있다. 경우에 따라, 아크릴로니트릴 및 스티렌은 소정의 기간에 걸쳐 또한 첨가될 수 있다. 중합 공정의 일례가 미국 특허 제6,784,253호에 개시되어 있다.
- [0064] 특정 실시예에서, 초기 충전량의 폴리부타디엔 유화액을 3 리터(ℓ) 반응 용기에 첨가하고, 57.2℃까지 가열할 수 있다. 그 후, "예비 침지"로서 12.06 중량부의 스티렌을 반응 용기에 첨가할 수 있다. 약 20분의 예비 침지 이후, 0.375 중량부의 쿠멘 하이드로퍼옥시드 개시제의 첨가가 시작될 수 있다. 개시제는 70분의 기간에 걸쳐

반응 용기에 첨가될 수 있다. 개시체의 첨가를 시작한지 5분 후에, 12.05 중량부의 아크릴로니트릴의 공급이 시작될 수 있다. 아크릴로니트릴은 65분의 기간에 걸쳐 반응 용기에 첨가될 수 있다. 개시체의 첨가를 시작한지 10분 후에, 24.09 중량부의 스티렌의 공급이 시작될 수 있다. 스티렌은 60분의 기간에 걸쳐 반응 용기에 첨가될 수 있다.

- [0065] 또한 본 발명은 본 발명의 공정에 의해 수득되거나 수득 가능한 탄성중합체 응집체 조성물에 관한 것이다.
- [0066] 또한 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체의 생산에서의 본 발명에 따른 탄성중합체 응집체 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0067] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 탄성중합체 응집체 조성물을 이용하여 생산되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체에 관한 것이다.
- [0068] 또한 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체를 생산하기 위한 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 본 발명에 따른 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정, 및 바람직하게는 유화 중합을 통해 탄성중합체 응집체 조성물로부터 공중합체를 생산하기 위한 공정을 포함한다.
- [0069] 하기 실시예가 폴리부타디엔 입자에 관한 것일지라도 본 발명은 기타 유형의 탄성중합체, 즉 니트릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리부틸아크릴레이트 고무 등에 적용된다. 이러한 이론과 결부되지 않지만, 이들 고무가 다양한 화학적 물성을 가질지라도 입자들 사이의 상호작용은 여전히 정전기 반발력 및 반데르발스 인력에 의해 좌우된다. 정적 조건 하에, 실시예의 라텍스 입자는 이들의 하전된 표면으로부터의 정전기 반발력으로 인해 안정화되거나 응집이 예방된다. 이러한 정전기적 표면 전하는 라텍스의 생산에 사용되는 계면활성제의 흡착의 결과이다. 균질기는 라텍스 분산액에 에너지를 제공하며, 그 결과 입자가 인력과 궁극적으로는 응집을 초래하는 반발 에너지를 극복하도록 한다. 다양한 밸브 구성 또는 기하학 구조에 의한 공정 조건의 조절에 의해 에너지 분산 분포와 궁극적으로는 입자 크기 분포의 제어가 가능하게 된다.
- [0070] 또한 본 발명은 공중합체를 생산하기 위한 본 발명에 따른 공정에 의해 수득되거나 수득 가능한 공중합체에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명이 본원에 개시된 특징부의 모든 가능한 조합에 관한 것일지도 청구범위에서 있는 특징부의 이들 조합이 특히 바람직하다는 것을 주지한다. 따라서 본 발명에 따른 조성물과 관련이 있는 특징부의 모든 조합; 본 발명에 따른 공정과 관련이 있는 특징부의 모든 조합; 및 발명에 따른 조성물과 관련이 있는 특징부 및 본 발명에 따른 공정과 관련이 있는 특징부의 모든 조합이 본원에 기술되어 있는 것으로 인지될 것이다.
- [0072] "포함하는"이란 용어는 기타 구성요소의 존재를 배제하지 않는다는 것을 추가로 주지한다. 그러나 특정 구성요소를 포함하는 생성물/조성물에 대한 설명에 또한 이들 구성요소로 이루어져 있는 생성물/조성물이 개시되어 있는 것으로 또한 이해되어야 한다. 이들 구성요소로 이루어져 있는 생성물/조성물은 생성물/조성물의 제조를 위한 보다 단순하고 보다 경제적인 공정을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다. 유사하게, 특정 단계를 포함하는 공정에 대한 설명에 또한 이들 단계로 이루어져 있는 공정이 개시되어 있는 것으로 또한 이해되어야 한다. 이들 단계로 이루어져 있는 공정은 보다 단순하고 보다 경제적인 공정을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다. 본원에서 달리 규명하지 않는 한, 모든 시험 표준(ISO, ASTM 등을 포함함)은 2017년 10월 12일 현재로 실시되는 가장 최근의 표준이다.
- [0073] 매개변수의 하한 및 상한에 대한 값이 언급되는 경우, 하한 값과 상한 값의 조합에 의해 만들어진 범위가 또한 개시되어 있는 것으로 이해된다.
- [0074] 이제, 본 발명은 하기 실시예에 의해 설명되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 실시예
- [0076] 고형물 총량이 38.52 중량%인 13,800 g의 폴리부타디엔 라텍스에 고형물 총량이 10 중량%인 292 g의 우지 지방산 칼륨 염 비누를 첨가하고, 충분히 교반하였다. 부가적으로 154 g의 탈이온수를 첨가하여 고형물 총량이 37.5 중량%이고 비누 총량이 0.9 중량%인 최종 라텍스를 수득하였다.

- [0077] 이러한 슬러리의 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따라 벡크만 쿨터의 다중 파장 레이저 회절 입자 크기 분석기 유형 LS 13320에 의해 측정되었다.
- [0078] 실온(23.9℃) 또는 51.7℃에서 슬러리를 균질기에 공급하였다. 균질기는 도 1에 도시된 밸브를 가지며, 이를 통해 라텍스를 통과시켜 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하였다. 슬러리의 압력은 도 2에 도시된 바와 같이 변화하였다.
- [0079] 이들 탄성중합체 응집체 조성물의 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따라 벡크만 쿨터의 다중 파장 레이저 회절 입자 크기 분석기 유형 LS 13320에 의해 측정되었다.
- [0080] 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율(본원에서 <214 nm 부분으로도 지칭됨) 및 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율(본원에서 >868 nm 부분으로도 지칭됨)은 도 2에 도시된 바와 같이 균질화 공정의 압력 변화에 대해 모니터링하였다.
- [0081] 슬러리 및 탄성중합체 응집체 조성물 둘 모두에서, 압력이 증가하면 <214 nm 부분이 감소하고, >868 nm 부분이 증가하게 된다. 라텍스를 보다 높은 온도에서 공급하는 경우 보다 큰 응집체를 수득하기 위해 보다 높은 압력이 요구된다.
- [0082] 이상적으로 균형 잡힌 유동/충격 및 기타 물성을 구현하기 위해, <214 nm 부분은 20%와 30% 사이이고, >868 nm 부분은 10% 미만인 것이 바람직하다.
- [0083] 라텍스가 실온에서 8,000 psi(55 MPa)로 공급되는 경우, <214 nm 부분은 30 부피%보다 약간 큰 반면, >868 nm 부분은 10 부피%에 근접한다. 압력이 낮아지면 <214 nm 부분이 커진다. 압력이 높아지면 >868 nm 부분이 커진다. 따라서 이상적인 입자 크기 분포를 갖는 응집체 조성물을 수득하기 위한 작동 범위는 매우 제한적이다.
- [0084] 이에 반해, 라텍스가 51.7℃에서 공급되는 경우, 13,000 psi(90 MPa) 및 14,000 psi(97 MPa)에서 이상적인 입자 크기 분포가 수득된다. 따라서 이상적인 입자 크기 분포를 갖는 응집체 조성물을 수득하기 위한 작동 범위가 보다 넓다.
- [0085] 탄성중합체 응집체 조성물 및 이의 용도에 대한 몇몇 양태가 하기에 개시되어 있다.
- [0086] 제1 양태: 가압 응집을 이용하여 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정으로서,
- [0087] (a) 수종의 탄성중합체 입자를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 슬러리는 40℃ 내지 80℃의 온도를 갖고, 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자, 부타디엔에서 유래하는 단위를 적어도 50 중량%로 포함하는 폴리(스티렌 부타디엔) 입자, 폴리(아크릴로니트릴부타디엔) 입자, 폴리부틸아크릴레이트 입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 슬러리에는 실질적으로 화학 응집제가 없고, 바람직하게는 화학 응집제의 양은 슬러리 및 임의의 화학 응집제 내의 고형물 함량의 총합에 대해 0.01 중량% 미만인 단계; 및 (b) 개구부를 통해 슬러리를 밀어 넣어 탄성중합체 응집체 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 것인 탄성중합체 응집체 조성물을 생산하기 위한 공정.
- [0088] 제2 양태: 제1 양태에 있어서, 슬러리 내의 탄성중합체 입자는 ISO 9276-2:2014에 따라 측정할 때 평균 입자 크기(D₅₀)를 갖고; 탄성중합체 응집체 조성물은 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 저균질화 부분 중 적어도 하나를 최대 40 부피%, 바람직하게는 최대 30 부피%로 갖고, 과균질화 부분을 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 8 부피%로 갖는 것인 공정.
- [0089] 제3 양태: 제2 양태에 있어서, 과균질화 부분은 평균 입자 크기(D₅₀)보다 10배 이상, 바람직하게는 평균 입자 크기(D₅₀)보다 9배 이상, 보다 바람직하게는 평균 입자 크기(D₅₀)보다 8배 이상의 입자 크기를 갖는 탄성중합체 응집체 조성물의 일부인 것인 공정.
- [0090] 제4 양태: 제2 양태 또는 제3 양태에 있어서, 저균질화 부분은 탄성중합체 입자의 가장 큰 입자 크기 이하인 입자 크기를 갖는 탄성중합체 응집체 조성물의 일부인 것인 공정.
- [0091] 제5 양태: 제1 양태에 있어서, 슬러리 내의 탄성중합체 입자는 ISO 9276-2:2014에 따라 측정할 때 평균 입자 크기(D₅₀)를 갖고; 탄성중합체 응집체 조성물은 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 최대 200 nm의 크기를 갖는 입자를 최대 40 부피%, 바람직하게는 최대 30 부피%로 갖고, 1,000 nm보다 큰 크기를 갖는 입자를 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 8 부피%로 갖는 것인 공정.

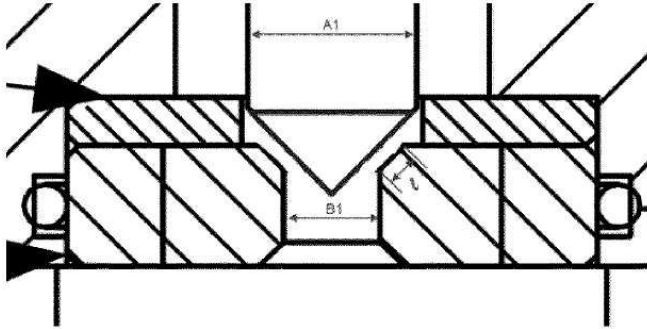
- [0092] 제6 양태: 제5 양태에 있어서, 탄성중합체 응집체 조성물은 탄성중합체 응집체 조성물의 총 부피를 기준으로 900 nm보다 큰 크기를 갖는 입자를 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 8 부피%로 갖는 것인 공정.
- [0093] 제7 양태: 제1 양태 내지 제6 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리는 탄성중합체 입자에 대해 유화제를 0.05 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 0.2 중량% 내지 5 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%의 양으로 추가로 포함하고, 단계 (b)에서 개구부를 통해 밀려들어갈 단계 (a)에서 제공된 슬러리는 40℃ 내지 80℃, 바람직하게는 45℃ 내지 80℃의 온도를 갖는 것인 공정.
- [0094] 제8 양태: 제1 양태 내지 제7 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리는 적어도 400 bar, 적어도 500 bar 또는 적어도 700 bar의 압력으로 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.
- [0095] 제9 양태: 제1 양태 내지 제8 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리는 적어도 850 bar, 예를 들어 850 bar 내지 1,000 bar의 압력으로 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.
- [0096] 제10 양태: 제1 양태 내지 제9 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리는 적어도 3 m/초, 예를 들어 5 m/초 내지 15 m/초의 유동 속도로 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.
- [0097] 제11 양태: 제1 양태 내지 제10 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리는 적어도 500 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 600 m/초, 보다 바람직하게는 적어도 700 m/초, 예를 들어 적어도 700 m/초 및 최대 1,000 m/초의 유동 속도로 개구부를 통해 밀려들어가는 것인 공정.
- [0098] 제12 양태: 제1 양태 내지 제11 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 단계 b)는 개구부가 구비된 유화용 유동 채널 단면을 갖는 슬러리용 유동 채널을 제공하기 위해 서로 마주보고 배열되어 있는 밸브 및 시트를 포함하는 밸브 조립체를 이용하여 수행되며, 이때 유화용 유동 채널 단면은 밸브 조립체의 단면도에서 밸브의 축방향 중심선에 대해 예각으로 배열되어 있는 것인 공정.
- [0099] 제13 양태: 제1 양태 내지 제12 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 214 nm보다 작은 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 10% 내지 30% 또는 20% 내지 30%이고, 탄성중합체 응집체 조성물 내에서 868 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 입자의 부피 분율은 최대 10%이며; 이때 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따라 측정되는 것인 공정.
- [0100] 제14 양태: 제1 양태 내지 제13 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 단계 (a)에서 제공된 슬러리는 45℃ 내지 80℃의 온도를 갖는 것인 공정.
- [0101] 제15 양태: 제1 양태 내지 제14 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 탄성중합체 입자는 폴리부타디엔 입자인 것인 공정.
- [0102] 제16 양태: 제1 양태 내지 제15 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 탄성중합체 입자는 최대 150 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 공정.
- [0103] 제17 양태: 제1 양태 내지 제16 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 슬러리 내의 탄성중합체 입자의 양은 슬러리의 총 중량에 대해 적어도 20.0 중량%인 것인 공정.
- [0104] 제18 양태: 제1 양태 내지 제17 양태 중 어느 한 양태에 따른 공정에 의해 수득되거나 수득 가능한 탄성중합체 응집체 조성물.
- [0105] 제19 양태: 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체의 생산에서의 제18 양태에 따른 탄성중합체 응집체 조성물의 용도.
- [0106] 제20 양태: 제19 양태에 따른 탄성중합체 응집체 조성물을 이용하여 생산되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체 또는 스티렌 부틸아크릴레이트 공중합체.
- [0107] 제21 양태: 탄성중합체 응집체 조성물을 가열하는 단계 및 탄성중합체 응집체 조성물을 스티렌 아크릴로니트릴과 반응시키는 단계를 포함하는 도식화 반응(graphing reaction)에서의 제18 양태에 따른 탄성중합체 응집체 조성물의 용도.
- [0108] 제22 양태: 그래프트 공중합체를 형성하기 위한 방법으로서,

[0109] 제18 양태에 따른 탄성중합체 응집체 조성물을 가열하는 단계; 및

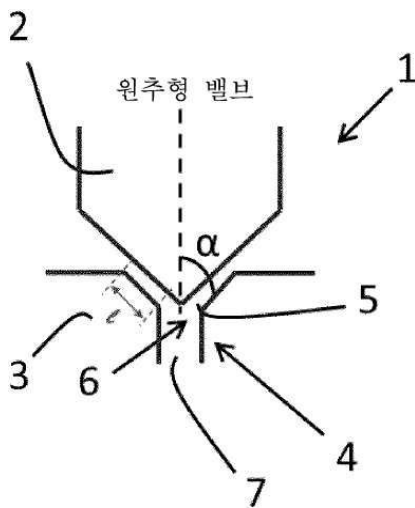
[0110] 탄성중합체 응집체 조성물을 스티렌 및 아크릴로니트릴과 반응시켜 그래프트 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것인 그래프트 공중합체를 형성하기 위한 방법.

도면

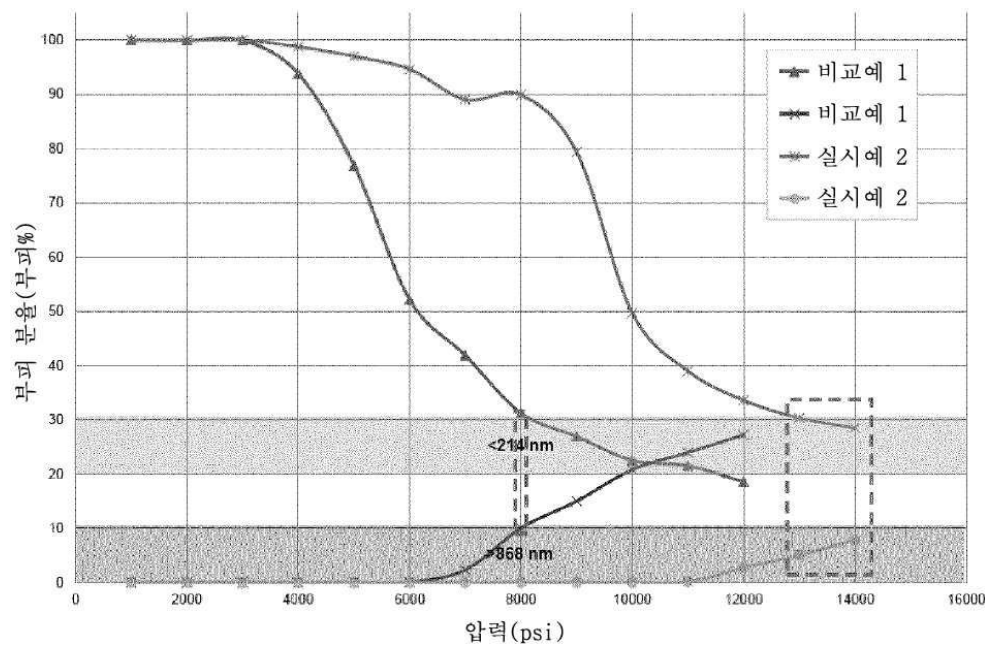
도면1a



도면1b



도면2



도면3

