

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08F 279/04

C08L 55/02

C08L 51/04

(45) 공고일자 1998년 12월 01일

(11) 등록번호 특0155018

(24) 등록일자 1998년 07월 13일

(21) 출원번호

특1994-037086

(65) 공개번호

특1995-018105

(22) 출원일자

1994년 12월 27일

(43) 공개일자

1995년 07월 22일

(30) 우선권주장

93-332396 1993년 12월 27일 일본(JP)

93-332400 1993년 12월 27일 일본(JP)

93-332398 1993년 12월 27일 일본(JP)

93-332399 1993년 12월 27일 일본(JP)

94-81429 1994년 04월 20일 일본(JP)

(73) 특허권자

미쓰이카가쿠 가부시기아이사 사토 아키오

일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3조오메 2반 5고

(72) 발명자

이와모토 무네

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-14-1-141

나카지마 아키히코

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-8-7-756

타카쿠 마사토

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-8-8-827

모리타 히사오

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-15-2-231

안도 토시히코

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-8-9-946

시라후지 토모후미

일본국 오오사까후 타카이시시니시 히가시하고로모 6-21-11-428

우치다 무쓰코

일본국 오오사까후 타카이시시니시 토리이시 3-9-2-245

(74) 대리인

신중훈, 임옥순

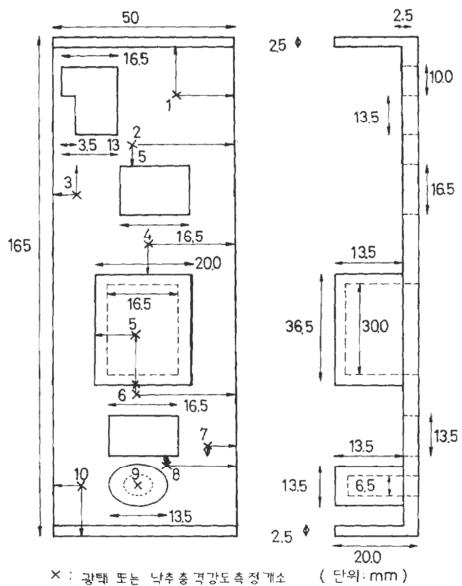
심사관 : 조성신**(54) ABS계 수지의 품질제어방법 및 그 성형물****요약**

본 발명은, 특정의 모르풀로지를 가진 ABS계수지의 성형물 및 이와 같은 성형물을 부여하도록 ABS수지의 품질을 제어하는 방법이 제공된다.

본 발명의 ABS계수지의 성형물에서는, 성형물 표면으로부터 0.5~1.5μm의 깊이에 존재하는 고무입자가 특정의 2종류의 형태를 가진 입자 A 및 입자 B로 적어도 구성되고, 입자 A의 합계면적이 적어도 10%이상, 입자 B의 합계면적은 0.01~90%이다. 이와같은 성형물은, ABS수지의 종합공정에 계속되는 회수공정에 있어서 회수공정의 온도를 변동시키면서 적어도 제어할 수 있다.

본 발명에 따르면, ABS계수지성형물의 광택, 광택얼룩, 윤지우기성, 윤지우기얼룩, 충격강도, 충격강도얼룩등의 품질을 다양하고 또한 광범위하게 제어할 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

ABS계수지의 품질제어방법 및 그 성형물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 사출성형품의 광택과 낙추총격강도를 측정한 위치를 표시한 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 ABS계수지성형물 및 ABS계수지의 품질을 제어하는 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는 특정의 모르풀로지(morphology)를 가진 ABS계수지성형물 및 ABS계수지의 품질을 제어하는 방법에 관한 것이다.

또, 본 발명은 하기의 품질의 ABS계수지를 제공하는데 있다.

ABS계수지(A)성형물표면의 광택얼룩이 작고 또한 광택이 높은 ABS계수지의 성형물.

ABS계수지(B)낙추총격강도얼룩이 적은 ABS계수지의 성형물.

ABS계수지(C)성형물표면이 뛰어난 윤지우기성을 가지고, 또한 윤지우기얼룩이 적고, 또한 충격강도가 높은 ABS계수지의 성형물.

ABS계수지(D)성형물표면의 광택특성(고광택 또는 윤지우기특성)이 균일하고 장소에 따른 불균일이 작고, 충격강도가 높은 ABS계수지의 성형물.

현재까지, 엔지니어링용등의 성형물로서, ABS계수지의 성형물은, 그 뛰어난 기계적강도, 내열성, 내약품강도, 나사제결시의 토오크강도, 색조, 표면외관등에서, 전기제품이나 전자기기, 자동차용부품등의 공업용재료로서, 널리 사용되고 있다.

ABS수지는 목적에 따라서 여러 가지 성질의 폴리머가 필요하며, 예를들면 고광택의 성형물로부터 윤지우기의 성형물과 전혀 정반대의 성질까지, 또 충격강도가 높은 것등, 또는 광택이나 윤지우기성이나 충격강도가 성형물의 개소에 따라서 불균일이 있어서는 안되는 등의 다양하고 또한 엄한 성질의 제어가 요구된다.

상기 제어에는 통상 그라프트중합하는 고무성분의 종류, 그 입자직경, 또는 그라프트중합의 조건등 상당히 복잡한 조건을 조절해서 물성을 제어하지 않으면 안되고, 또 그들을 조절해도 고레벨의 물성의 제어는 곤란한 것이 현실이다.

이들 성형물은, 그 성형물이 제조되는 공정에 있어서, 성형가공조건을 성형물전체에 걸쳐 균일한 조건으로 처리하는 것이 곤란하기 때문에, 여러 가지의 품질상의 문제점이 존재하고 있었다. 즉,

(1)광택이 불충분하거나, 성형물의 표면이 균일하게 되지 않고, 특히 광택특성에 있어서는, 성형물전체의 평균적인 광택은 뛰어나도, 장소에 따라서 광택의 불균일(이것을 광택얼룩이라고 칭함)이 있고, 외관재료로서, 이 광택얼룩의 개선이 요구되어 왔다.

(2)성형물의 낙추총격강도특성에 있어서는 부분적으로 낙추총격강도의 불균일(이것을 낙추총격강도얼룩이라 칭함)이 있어, 공업재료로서 낙추총격강도얼룩의 개선이 요구되어 왔다.

(3)성형물의 윤지우기성이 불충분하며, 또한 윤지우기얼룩이 크다.

상기 광택얼룩에 대해서, 예를 들면, 사출성형기에 의한 성형물에 대해서 더 상세하게 설명하면, 사출성

형시에 표면이 형성될 때, 금형내에 응용폴리머를 송입하는 게이트부로 호칭되는 부근과, 이 게이트부로부터 떨어진 지점(금형속을 흐르는 수지의 유동말단부)에서는 성형압력에 구배를 발생하기 때문에, 일반적으로 성형물말단부의 광택은 낮아지는 현상이 발생한다.

또, 실용적인 성형물은 강도유지를 위한 리브, 또는 보스가공이나 금형분리용의 돌출핀이나 기타부분과의 접합을 위한 것 등, 매우 복잡한 형상으로 되어 있어, 성형물의 표면의 광택은 장소에 따라 크게 달라서 균일하게 되지 않고, 특히 광택특성에 있어서는, 성형물전체의 평균적인 광택은 뛰어나도, 혹은 윤지우기성이 뛰어나도, 장소에 따라서 광택얼룩이나 윤지우기얼룩이 있어, 성형물을 사용한 최종제품인, 예를 들면, 전기기기등의 상품가치를 저하시키고 있다.

ABS계수지성형물에 있어서, 표면의 평균적 광택을 향상시키는 방법은, 다수 제안되어 있고, 고무번성스티렌계의 수지조성을에서는, 예를 들면, 다른 고무입자작경의 수지를 블렌드해서 평균광택치와 충격강도의 밸런스를 향상시키는 방법이, 일본국특공소 46-41467호, 동 특개소 59-1519호, 동 63-241053호, 미국 특허, 4,146,589호등에 개시되어 있다.

상기의 일본국특공소 46-41467호 제 1페이지오른쪽란 27~31행에는, 입자작경 0.05~0.5 μm 크기의 입자와, 입자작경 2~10 μm 의 다른 고무입자작경의 수지를 블렌드해서 평균광택치와 충격강도의 밸런스를 향상시키는 방법이 기재되어 있고, 크기가 다른 입자를 공존시키는 일이 충격강도의 향상에 유효하다고 개시되어 있으나, 그러나 광택얼룩을 저감하는 문제에 대해서는 유효한 제안이 되어 있지 않다.

그와 같은 광택의 얼룩에 대해서, 이제까지, 성형물의 제조시에, 성형조건을 연구하거나, 혹은, 성형용 금형의 디자인을 변경하는 일이 행하여지고 있다.

또, 최근, 자동차내장부품, 가정전기기기부품등의 분야에 있어서 성형물표면을 윤지우기한 것에 대한 수요가 높아지고 있다. 일반적인 성형물표면의 윤지우기방법으로서는, 성형가공시의 방법은 금형표면에 잔주름가공을 실시하는 방법, 성형물표면에 액상의 윤지우기제를 도포하는 방법이 공지되어 있으나, 특별한 금형을 필요로 하거나, 특별한 조작을 필요로 한다. 또 홀석, 탄산칼슘, 실리카겔등의 무기총전제를 혼합하는 방법이 알려져 있다. 이 경우는 표면의 윤지우기성을 균일하게 하기 위해서는, 다량의 무기총전제를 첨가할 필요가 있어, 충격강도가 대폭으로 저하해서 바람직하다.

상기, 고광택성 또는 윤지우기성의 광택얼룩을 저감하기 위해, 성형물의 성형조건을 연구하거나, 혹은, 성형용금형의 디자인을 연구하므로서 경험적으로 대응해 왔으나, 다대한 시간과 경비를 요할뿐 아니라, 예를 들면 금형의 디자인변경에서는, 결과적으로 광택얼룩이 저감되어도, 강도면, 구조면에서의 밸런스가 잡히지 않는 경우도 많이 발생되고 있다.

수지의 개질법으로서는 블렌드법이 알려지고, 예를 들면, 일본국 특개평 54-142259호, 동특공소 62-59725호등을 들 수 있다. 그러나 이들 방법으로서는 기타의 물성을 저하시키는 일없이 윤지우기얼룩을 해소할 수 없고, 또 후기하는 바와같은 성형물의 모르풀로지의 것은 얻지 못한다.

종래부터, 수지를 성형할때에는 수지내부에 발생하는 응력에 의해서 고무입자는, 타원형상으로 변형되는 것이 알려져 있고, 그와 같은 형상은 전자현미경에 의해 관찰된다. 예를 들면 (1)「ABS 수지」 제 1편, 제 3장 ABS 수지의 성질, P 126, 고분자기계재료위원회편(1970)에 기재되어 있다. (2)플라스틱스에이지 Vol. 39, JAN, 139(1993)에도 기재가 있다.

그러나, 이와같은 고무입자의 형태(모르풀로지)에 의한 성형물의 물성의 제어에 대해서는 하등 검토된 바가 없다. 상술한 (1)에 기재된 성형물에 있어서는, 모든 고무입자가 똑같이 약간 편평하게 변형되어 있고, 또, (2)에 기재된 성형물에 있어서도, 표면으로부터 일정거리에 있는 고무입자는 모두 현저한 변형을 받고 있다. 즉, 종래의 예에 있어서는 표면부근에서 고무입자는 대략 균일하게 변형된 형태였다.

낙추충격강도얼룩에 대해서, 예를 들면, 사출성형기에 의한 성형물을 대해서, 더 상세히 설명하면, 사출성형시에 표면이 형성될 때, 수지에 배향이 발생된다. 특히 금형내의 용융수지의 유동속도가 빠른 개소에서는 수지에 강한 배향이 걸리고, 그 부분의 낙추충격강도는, 금형내의 용융수지의 유동속도가 느린 부분과 비교해서 낮아지는 경향이 있다. 예를 들면, 단순한 평판의 성형물에서는 게이트부부근은 금형내의 용융수지의 유동속도가 빠르기 때문에, 게이트부에 가까운 지점일수록, 낙추충격강도가 낮은 경향에 있다. 또, 실용적인 성형물은 강도유지를 위해 리브, 또는 보스가공이나 금형분리용의 돌출핀이나 기타부분과의 접촉을 위한 것 등, 매우 복잡한 형상으로 되어 있고, 성형물의 표면의 성형조건은, 장소에 따라 크게 다르고 강도의 불균일도 크다. 예를 들면 아이조드충격강도시험치가 높은 수지를 사용해도 성형시에 발생되는 낙추충격강도얼룩, 부분적으로 강도가 작은 부분이 문제가 되고, 그 부분의 강도를 올리기 위해, 예를 들면 ABS수지와 폴리카보네이트의 블렌드의 경우에는 사용하는 수지속의 폴리카보네이트의 함유율을 증가시키는 등으로 대응하고 있었다. ABS계수지성형물에 있어서의 이제까지의 평균적인 충격강도 또는, 평균적낙추충격강도를 향상 시키는 방법은 다수 제안되고 있으나, 본 발명의 낙추충격강도얼룩해소에 대한 유효한 방법은 제안되어 있지 않다.

이와같은, 낙추충격강도얼룩해소를 위하여, 이제까지 성형시에서의 성형조건의 연구, 혹은, 성형용금형의 디자인 변경, 또 상기와 같은 블렌드계에서는 강도가 높은 고가의 수지의 블렌드비율을 높이는 것등으로 대응해 왔으나, 이들 방법으로서는 다대한 경비를 요할뿐아니라, 예를 들면 성형용금형의 디자인의 변경으로서는 밸런스가 잡히지 않는 경우가 많이 발생하여 해결이 곤란하였다.

본 발명자들은 광택얼룩, 윤지우기얼룩, 낙추충격강도얼룩등의 해소에 대해서 예의검토하고, 상기 성형조건이나 금형의 디자인변경, 블렌드비의 변경이라고 하는 경험적 방법이 아닌, 놀랍게도 성형물속의 고무입자의 모르풀로지를 특정의 형상으로 제어하므로서 ABS계수지의 여러 가지 품질상의 문제점을 해소하는 것을 발견하여 본 발명에 도달하였다. 따라서, 본 발명의 목적은 특정의 고무입자(모로풀로지)를 가진 ABS계수지의 성형물과 매우 간단한 방법에 의해 모로풀로지나 물성등의 품질을 광범위하게 제어하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명에서 설명하는 후기의 입자 B와 입자 A가 혼재하는 존재형태는 전혀 알려져 있지 않았다.

즉, 본 발명은, ABS수지, 또는 ABS수지를 성분으로서 함유하는 재료의 성형물에 있어서, 성형물표면으로부터 $0.5\sim1.5\mu\text{m}$ 의 깊이에 존재하는 고무입자가, 성형물표면과의 평행면의 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무상중합체입자(이하 고무입자)중에서

(1) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 1.50이하인 입자 A 및

(2) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 5이상인 입자 B의 적어도 2종류의 형태를 가지고, 또한 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고 있고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위인 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물이다.

또, 본 발명은 상기 특정의 입자 A 및 B의 면적범위를 부여하는 성형물을 얻는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 ABS계수지이며, 또 이와 같은 성형물을 부여하는 ABS계수지를 제공하는데 있다.

또한, 본 발명에서 ABS계수지란 ABS수지, 또는 ABS수지를 성분으로서 함유하는 수지이며, ABS수지와 기타수지의 블렌드물도 포함하는 것을 의미한다.

또, 본 발명은, ABS수지, 또는 ABS수지를 성분으로서 함유한 재료의 성형물에 있어서, 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자중에서,

(1) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 1.50이하인 입자 A 및

(2) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 5이상인 입자 B로 했을때에, 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위이고, 또한, 성형물표면으로부터 $0.5\sim1.5\mu\text{m}$ 의 깊이(성형물표면부근)와, 이 표면으로부터 두께방향으로 $200\mu\text{m}$ 이상의 깊이(성형물깊이부)에서의 고무입자에 대해서,

a. 성형물표면부근에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을때의, 이 표면부근의 입자 B의 면적의 비율을 $X_1\%$, 입자 A의 면적의 비율을 $Y_1\%$, $X_1/Y_1=\alpha s$ 로 하고,

b. 성형물깊이부에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을때의, 입자 B의 면적의 비율을 $X_2\%$, 입자 A의 면적의 비율을 $Y_2\%$, $X_2/Y_2=\alpha m$ 으로 했을 때, 이하의 식이 성립되는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물이다.

$$\begin{aligned} 1 \times 10^{-4} &\leq \alpha s \leq 9 \\ \alpha m &\leq 1 \times 10^{-2} \\ \alpha m/\alpha s &\leq 5 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

또 본 발명은, ABS수지 또는 ABS수지를 성분으로서 함유한 재료의 성형물에 있어서, 성형물표면에서 $0.5\sim1.5\mu\text{m}$ 의 깊이에 존재하는 입자가, 성형물표면과의 평행면의 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자중에서,

(1) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 1.50이하인 입자 A, 및

(2) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b 가 5이상인 입자 B의 적어도 2종류의 형태를 가지고, 또한 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을때에, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위가 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법이다.

또 본 발명은, 적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체, 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무상중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하고, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 혹은 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응단량체 및/또는 용체를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 단량체 및/또는 용체를 수지성분으로부터 분리하는 회수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리형상중합에 의해 ABS수지를 제조할때에, 회수공정의 출구의 온도(회수조작후의 수지의 온도)를 $180\sim3200^\circ\text{C}$ 의 범위로 하고, (1)이 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이온도의 변동횟수의 곱(F)을 $0.5\sim150$ 의 범위가 되도록 회수공정의 온도를 변동시키거나 또는 (2)이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 $0.5\sim1500$ 이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법이다.

특히 바람직하게는, 상기 품질의 제어방법에 있어서, 회수공정의 출구의 온도의 변동률을 $1\sim15\%$, 1시간당의 이온도의 변동횟수를 $0.5\sim33$ 회의 범위에서 변동시키므로서 성형물의 모르풀로지나 물성등의 품질을 제어하는 방법이다.

1. ABS계수지의 제조방법

본 발명에서 말하는 ABS수지란, 고무상중합체와 스티렌계단량체, 아크릴로니트릴계단량체 및, 필요하면, 기타의 단량체의 공중합체로 이루어진 수지이며, 스티렌계단량체로서는, 스티렌, α -알킬모노비닐리덴방향족단량체(예를 들면 α -메틸스티렌; α -에틸스티렌; α -메틸비닐톨루엔; α -메틸디알킬스티렌 등), 고리치환알킬스티렌(예를 들면 α -m- 및 p -비닐톨루엔; α -에틸스티렌; p -에틸스티렌; 2,4-디메틸스티렌; p -제3급부틸스티렌 등), 고리치환할로스티렌(예를 들면 α -클로로스티렌; p -클로로스티렌; α -브로모스티렌; 2,4-디클로로스티렌 등), 고리-알킬, 고리-할로지환스티렌(예를 들면 2-클로로-4-메틸스티렌; 2,6-디클로로스티렌 등)비닐나프탈렌, 비닐안트라센등의 1종 또는 이들의 혼합물이 사용된다. 알킬지환기는,

일반적으로 1~4개의 탄소원자를 가지고, 그리고 이소프로필 및 이소부틸기를 함유한다. 이 모노비닐리덴방향족단량체의 혼합물이 사용된다.

또, 아크릴로니트릴계단량체로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

또 고무상중합체는, 상온에서 고무상태를 표시하는 것이면 되고 특히 한정을 요하지 않으나, 바람직하게는, 공역 1,3-디엔(예를 들면 부타디엔; 이소프렌 등)등의 폴리부타디엔류나 스티렌-부타디엔공중합체 또는 EPDM(에틸렌-프로필렌-디엔메틸렌링케이지)등을 들 수 있다.

본 발명에서 말하는 기타의 단량체란, 스티렌, 아크릴로니트릴과 공중합가능한 단량체이면 특히 한정하지 않으나, 메틸메타크릴레이트등의 아크릴레이트류나, N-페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드등의 말레이미드류를 들 수 있다.

본 발명중에서 사용되는 ABS계수지란, 상기의 ABS수지 및 ABS수지를 성분으로 하는 수지이며, ABS수지를 성분으로 하는 수지란, ABS수지와 기타의 수지, 예를 들면, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌공중합수지등의 혼합물이나, ABS수지와 난연제등의 혼합물 또 유리필러, 활석등의 혼합물등, ABS수지를 성분으로 하는 수지이면 특히 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서는 특히 본 발명의 ABS계수지 100중량부속에 폴리카보네이트를 10~75부 함유하므로서 광택얼룩이 없는 내열성이 높은 ABS계수지성형물을 얻을 수 있다.

본 발명중에서 사용되는 ABS계수지의 성형률이란 ABS계수지를 성형가공한 성형물이며, ABS계수지의 기계적, 화학적특징을 이용해서, 기계부품으로서, 혹은 문방구용품, 완구등 그 자체가 최종제품으로서 사용되는 것이다. 성형가공은 이제까지 알려져 있는 통상의 수지의 성형방법이 사용되고, 예를 들면 사출성형, 압출성형등을 들 수 있다. 상기한 바와 같이, 본 발명은 성형물표면의 고무입자의 모르풀로지를 제어하는 일에 특징을 가진다.

본 발명의 ABS수지의 성형은 통상의 조건, 예를 들면, 실린더온도 180~280°C, 바람직하게는 200~280°C, 금형온도는 20~90°C, 바람직하게는 40~90°C에서 행하여진다.

2. 본 발명의 ABS계수지성형물의 모르풀로지

본 발명에 있어서, 성형물표면부근에 있어서 고무입자는 적어도 2종류의 형태로 존재하지 않으면 안된다. 즉, 성형물표면으로부터 0.5~1.5μm의 깊이에 존재하는 고무입자가 적어도 2종류의 형태로 존재하지 않으면 안된다.

본 발명에서 문제로 하는 형태를 정하는 영역을 성형물표면으로부터의 깊이로 해서, 0.5~1.5μm로 하는 것은, 이 깊이의 고무입자의 특별한 존재형태가 표면의 광택얼룩과 상관되고 있는 것을 발견한 것에 기인된다. 또, 0.5~1.5μm의 깊이의 사이에서는, 고무입자의 존재형태가 깊이에 대해서, 의존성이 없고 대략 일정한 것을 발견한 점에서도 기인되고 있다. 즉, 깊이가 0.5μm보다 얕은 경우는, 고무입자의 형태의 불균일이 많고, 또, 1.5μm를 초과하면, 깊이에 따라 존재상태가 변화되기 때문에, ABS계수지성형물속의 고무입자의 형태를 특정하는데 적합하지 않다.

본 발명에 있어서, 고무입자의 형태는, 성형물표면에 평행면에 있어서 측정한다.

이 평행한 단면은, 성형물표면에 평행으로 미크로톰을 사용해서 초박절편으로 성형물을 절취해서 얻게 된다. 이때, 미크로톰에 의해 절취되는, 1매당 시료의 두께는 0.05μm로서, 표면으로부터 차례로 절취하고, 11매째 이후 30매째까지의 시료를 사용해서 형태를 측정한다.

본 발명에 있어서의 입자 A란, 그와 같은 표면의 시료의 전자현미경사진에 있어서, 고무입자의 긴 직경을 $a\mu m$, 짧은 직경을 $b\mu m$ 로 했을 때, a 와 b 의 비인 a/b 가 1.50이하의 것을 입자 A로 정한다. 입자 B는 a/b 가 50이상인 입자이다.

본 발명에서 말하는 긴 직경 a 란 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자의 둘레상의 2점간의 거리의 최대의 길이를 표시하고, 짧은 직경 b 란, 긴 직경 a 에 있어서 $a/2$ 의 점에 있어서의, 긴 직경 a 에 수직인 고무입자의 길이를 표시한다.

그와 같은 제약조건에 있어서, 입자 A,B의 면적을 산출할 때, 전체면적은 $1000\mu m^2$ 이상 취할 수 있도록 전자현미경으로 관찰하는 시야의 크기를 정한다. 이 수는 특히 한정하지 않지만, 상기의 전자현미경의 시야는, 고무입자의 수로서 1000개 이상 포함되는 시야의 크기이다. 본 발명의 방법에서는 이 2종류의 입자 A와 입자 B의 함유율을 제어하고, 그것에 의해서 성형물의 물성을 제어하는 것이다.

여기서 말하는 입자 A의 평균고무입자직경이란, 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자중 입자 A에 대해서 500~700개의 긴 직경 및 짧은 직경을 측정해서, 측정한 각각의 고무입자에 대한 긴 직경 및 짧은 직경의 산술평균을, 여기서 고무입자직경 D_i 라 호칭하고, 다음식(1)에 의해 평균고무입

자작경을 구한다.

$$\text{고무입자작경} = (\alpha_i + \beta_i)/2$$

(이면 입자의 긴 직경 α 와 짧은 직경 β 의 산술평균치) ... (1)

$$\text{평균고무 입자작경} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$$

$$\bar{i} = 0 \quad i = 0$$

본 발명의 성형물의 모르풀로지는 입자 A의 면적이 적어도 10% 이상을 점유하고 있고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위인 것이다.

본 발명의 방법에서는 입자 A와 입자 B에 의해 평가되는 모르풀로지를 제어하므로서

(A) 고광택으로, 광택얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지

(B) 낙추충격강도의 얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지

(C) 윤지우기성이 양호하고, 그 얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지

(D) 성형물표면의 광택특성(고광택 또는 윤지우기특성)이 균일하며 장소에 따른 불균일이 적고, 충격강도가 높은 성형물을 부여하는 ABS계수지의 4종류의 ABS계수지를 얻을 수 있도록 제어하는 방법을 제공하는 것이다.

(A)의 성형물은, 입자 A의 면적은, 10~99%가 바람직하고, 더 바람직하게는 10~80%이다. 10%에 차지 않는 경우에는 광택얼룩이 발생될 뿐 아니라 성형물표면에 있어서 고무입자의 배향에 의한 영향이 미치기 때문에, 외관상의 색상에도 불균일이 발생되어 바람직하지 않다. 또 입자 A의 평균고무입자작경은, 0.1~1.5μm가 아니면 안되고, 바람직하게는 0.3~1.3μm, 더 바람직하게는 0.3~0.8μm의 범위이다. 1.5μm를 초과하면 광택이 부족하다. 또 0.1μm에 차지 않는 경우는 강도가 저하되어 바람직하지 않다.

또, 초박질편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰하는 방법에 있어서, 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때에, 입자 A로서, 그 평균고무입자작경이 0.1~1.0μm의 범위이고, 또한 그 고무입자작경이 1.0~1.5μm인 입자의 비율이 0.5~5.0%의 범위인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5~3.0%, 더욱 바람직하게는, 0.5~1.5%의 범위이다. 이 범위를 만족한 경우, 광택얼룩이 작고 또한 광택이 높을 뿐 아니라, 더 높은 강도를 가진 성형물을 얻을 수 있다. 또 입자 B의 면적이 0.01~1.0%의 범위에 있을 필요가 있고, 입자 B가 없으면 광택얼룩이 발생하여 바람직하지 않다.

본 발명은, 입자 B의 면적이 0.01~1.0% 범위에 있고, 입자 A의 평균입자작경이 0.1~1.0μm의 범위를 부여하는 성형물을 얻을 수 있는 ABS계수지를 제공할 수 있다.

본 발명의 수지성형물은, 높은 광택을 가지고, 또한 종래와 같은 광택얼룩이 없기 때문에 전기기기, 컴퓨터등의 산업분야의 부품으로서 유용하며, 또 화장품용기나 완구, 문방구등의 성형물로서 특히 유용하다.

(B)의 성형물은 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때, 입자 A의 면적이 10% 이상이며 또한 입자 B의 면적이 1%를 초과 40% 미만의 범위에 있고, 바람직하게는 1~30, 더 바람직하게는 1~25%이다. 후술하는 입자 B의 a/b 치의 변동계수 α 가 0.05~0.5의 범위인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 입자 A의 평균고무입자작경은 0.1~3μm의 범위, 바람직하게는 0.3~1.5μm, 더 바람직하게는 0.3~1.2μm이다.

입자 A의 면적은, 10~60%, 바람직하게는 15~57%, 더 바람직하게는 20~50%이다. 10%에 차지 않는 경우에는 낙추충격강도얼룩이 발생될 뿐 아니라 성형물표면에 있어서 고무입자의 배향에 의한 영향이 미치므로, 외관상의 색상에도 불균일이 발생되어 바람직하지 않다.

본 발명은, 입자 B의 면적이 1%를 초과 40% 미만의 범위에 있고, 입자 A의 평균고무입자작경이 0.1~3μm의 범위를 부여하는 성형물을 얻을 수 있는 ABS계수지를 제공할 수 있다.

또 본 ABS계수지(B)는 입자 B의 긴 직경 a 와 짧은 직경 b 의 비 a/b 의 변동계수 α 가 바람직하게는 0.05~0.5, 더 바람직하게는 0.1~0.4의 것이 사용된다.

여기서 말하는 변동계수 α 란, 관찰되는 입자 B의 긴 직경 a 와 짧은 직경 b 의 비 a/b 의 값을 X_i 로 해서,

그 평균치를 X로 했을 때, 하기식(2)로 표시된다.

$$\alpha = \sigma_{n-1} / \sqrt{X}$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1) \right)}$$

$$\bar{X} = 1/n * \sum_{i=1}^n (X_i)$$

... (2)

σ_{n-1} : 표준偏差

또, 입자 A에 있어서 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 평균치가 1.0~1.5μm의 범위에 있는 입자를, 초박질편법에 의한 전자현미경으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때에, 1%이상, 바람직하게는 2% 이상, 더 바람직하게는 5%이상 포함하는 것이 바람직하다. 이 범위에 들어가는 입자가 적으면 낙추충격 강도얼룩이 발생될 뿐 아니라, 강도가 저하해서 바람직하지 않다.

(C)의 성형물은, 입자 A의 면적은, 10~40%가 바람직하고, 더 바람직하게는 10~35%, 더욱 바람직하게는 10~30%이며, 10%에 차지 않는 경우에는 윤지우기얼룩이 발생될 뿐 아니라, 성형물표면에 있어서 고무입자의 배향에 의한 영향이 미치므로, 외관상의 색상에도 불균일이 발생되어 바람직하지 않다.

또, 입자 A로서, 입자직경 1.0~1.5μm의 범위에 있는 입자를 1%이상 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 전자현미경에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때, 입자 A의 면적이 10% 이상이며, 또한 입자 B의 면적이 40~90%의 범위, 바람직하게는 40~80%, 더 바람직하게는 40~60%이다. 입자 A의 평균고무입자직경이 0.2~5.0μm의 범위, 바람직하게는 0.2~4.0μm, 더 바람직하게는 0.3~3.0μm이다. 입자 A의 평균고무입자직경이 0.2μm에 차지 않는 경우는 충격강도가 극단으로 저하되어 바람직하지 않다.

본 발명은 입자 B의 면적이 40~90%의 범위에 있고, 입자 A의 평균고무입자직경이 0.2~5.0μm의 범위를 부여하는 성형물을 얻을 수 있는 ABS계수지를 제공할 수 있다.

본 발명의 ABS수지의 성형은 통상의 조건, 예를 들면, 실린더온도 180~280°C, 바람직하게는 200~280°C, 금형온도는 20~90°C, 바람직하게는 40~90°C에서 행하여진다(이 성형조건은 본 발명의 각 실시태양에 있어서 공통이다).

(D)의 성형물은 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고 있고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위인 것이며 또한, 이하의 모르풀로지를 가진 것이다.

성형물표면에서 0.5~1.5μm의 깊이(성형물표면부근)와, 이 표면으로부터 두께방향으로 200μm이상의 깊이(성형물깊이부)에서의 고무입자에 대해서,

a. 성형물표면부근에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때의, 이 표면부근의 입자 B의 면적의 비율을 $X_1\%$, 입자 A의 면적의 비율을 $Y_1\%$, $X_1/Y_1=\alpha_s$ 로 하고,

b. 성형물깊이부에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때의, 입자 B의 면적의 비율을 $X_2\%$, 입자 A의 면적의 비율을 $Y_2\%$, $X_2/Y_2=\alpha_m$ 이라 했을 때, 이하의 식이 성립되는 것을 특징으로 하는 ABS계수지 성형물이다.

$$1 \times 10^{-4} \leq \alpha_s \leq 9$$

$$\alpha_m \leq 1 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_m / \alpha_s \leq 5 \times 10^{-2}$$

본 발명의 ABS계수지(D)는, 성형물표면의 광택특성(고광택 또는 윤지우기특성)이 균일하고 장소에 따른 불균일이 적고, 충격강도가 높은 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물이며, 상기의 특정의 고무입자의 모르풀로지를 가진 성형물이 표면광택얼룩을 현저하게 저감시킨 것이다.

ABS계수지(D)의 성형물에 있어서, 바람직하게는 성형물표면으로부터 100μm까지의 깊이(성형물표출부)에 있는 수지의 화학조성과, 성형물표면으로부터 200μm이상의 깊이(성형물깊이부)에 있는 수지의 화학조성이 동일하며, 레이저회절식 입자도 분석장치를 사용해서, 용액법으로 측정한 성형물표출부와 성형물깊이부의 고무입자평균직경의 차가 0~15%인 것이다.

또, ABS계수지(D)의 성형물에 있어서, 바람직하게는 α_s , α_m , α_m / α_s 가 이하의 식이 성립될 수 있는 ABS

계수지성형률.

$$1 \times 10^{-4} \leq \alpha_s \leq 5$$

$$\alpha_m \leq 5 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_m / \alpha_s \leq 1 \times 10^{-2}$$

또 더 고광택이며 광택얼룩이 적고 충격강도를 높게 유지하기 위해서는, 바람직하게는 α_s , α_m , α_m / α_s 가 이하의 식이 성립되고,

$$1 \times 10^{-4} \leq \alpha_s \leq 0.3$$

$$\alpha_m \leq 5 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_m / \alpha_s \leq 5 \times 10^{-2}$$

또한, 레이저회절식 입자도분석장치를 사용해서, 용액법으로 측정한 성형물깊이부의 고무입자평균직경이 0.1~1.5μm인 것을 특징으로 하는 ABS계수지성형률이다.

또, 윤지우기성이 양호하고 윤지우기얼룩이 적고 충격강도를 높게 유지하기 위해서는, 바람직하게는 α_s , α_m , α_m / α_s 가 이하의 식이 성립되고,

$$0.5 \leq \alpha_s \leq 9$$

$$\alpha_m \leq 1 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_m / \alpha_s \leq 3 \times 10^{-2}$$

또한, 레이저회절식 입자도분석장치를 사용해서, 용액법으로 측정한 성형물표층부와 성형물깊이부의 고무입자평균직경이 0.7~3μm인 것을 특징으로 하는 ABS계수지성형률이다.

α_s 가 1×10^{-4} 미만에서는 광택얼룩이 발생하고, 9를 초과하면 성형물의 표면에 줄무늬모양이 나타나서 바람직하지 않다. 본 발명이 문제시하는 모르풀로지를 정하는 영역을 표면부근인 표면으로부터 0.5~1.5μm의 깊이와, 성형부깊이부인 표면으로부터 200μm 이상의 깊이로 하는 것은, 이 범위의 깊이에 존재하는 고무입자를 종래에 없는 특정의 모르풀로지로 하므로서, 성형물표면의 광택의 균일성을 제어할 수 있고, 또한 충격강도를 높게 유지할 수 있다는 것을 발견한데 기인되는 것이다. 표면부근의 0.5~1.5μm란 것은, 이 깊이의 사이에서는 고무입자의 존재상태가, 깊이에 대해서 의존성이 없고 대략 일정한 것을 발견한데 기인되는 것이다. 즉, 깊이가 0.5μm보다 얕은 경우는, 고무입자의 모르풀로지의 불균일이 많고, 또 1.5μm를 초과하면, 깊이에 따라 존재상태가 변화되기 때문에, 광택얼룩이 작은 ABS계수지성형물속의 고무입자의 모르풀로지를 특정하는데는 적합하지 않다. 또 깊이부를 표면으로부터 두께방향으로 200μm 이상의 깊이로 하는 것은 이 범위의 고무입자의 모르풀로지가 성형물속에서 주요한 역할을 점하고 있고, 성형물전체의 충격강도와 직접 연관되어 있기 때문이다. 특히 이 범위의 속의 고무입자의 모르풀로지가 성형물의 충격강도에 영향을 미친다.

또, 본 발명에 있어서, 성형물표면으로부터 100μm까지의 깊이를 성형물표층부로서 화학분석, 레이저회절식 입자도 분석장치를 사용해서 용액법으로 고무입자평균입자직경을 측정하나, 성형물표면으로부터 100μm까지의 시료는 마크로톰커터에 의해서 절취해서 얻는다. 여기서 100μm라고 하는 것은 마크로톰커터의 정밀도가 있어 실제로는 10%미만의 오차가 포함된다. 또, 성형물깊이부는 고무입자의 현미경에 의한 모르풀로지관찰과 마찬가지로 표면에서 깊이 200μm까지를 마크로톰커터에 의해 절제하고, 200μm이하의 깊이에서, 바람직하게는 200~300μm의 깊이에서 필요한 양을 절취해서 분석시료로 한다.

또 본 발명에서는 성형물표층부와 깊이부의 레이저회절식 입자도 분석장치를 사용해서 용액법으로 측정한 표면부근과 깊이부의 고무입자평균직경의 차가 0~15%, 바람직하게는 0~10%, 더 바람직하게는 0~5%가 되도록 한다. 15%를 초과하면 광택얼룩이 발생해서 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 수지의 화학조성이 동일하다는 것은 성형물표층부와 깊이부의 스티렌계단량체, 아크릴로니트릴계단량체, 고무상중합체, 필요하면 기타의 단량체의 조성비의 차가 0에서 2%이내, 고무입자를 제외한 공중합체의 환원점도의 차가 0~2% 바람직하게는 0~1%의 범위내인 것이 필요하다.

3. 본 발명의 ABS계수지의 모르풀로지와 품질의 제어방법.

본 발명의 성형물은 상기 2. 기재의 모르풀로지를 갖는 것이면 되므로 제조방법에 대해서는 한정되지 않지만, ABS수지의 바람직한 제조방법이 일례에 대해서 설명한다. 또한, 이 제조방법은 본 발명의 모르풀로지와 품질의 간단한 제어방법의 설명에 상당한다.

용액 또는 덩어리형상중합의 ABS수지의 제조방법에 있어서는, 예를 들면 고무입자 형성을 포함한 중합의 종료후에 있어서, 종합종료후의 중합체 및 미반응단량체 및 용제를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 모노머 및 용제를 수지성분과 분리하는 회수공정이 있을 때, 이 공정에 있어서 회수공정의 출구의 온도를 130~300°C의 범위로 해서 이 온도를 일정하게 하지 않고, 불균일하게 해서 회수하면, 입자 B로 될 수 있는 고무입자의 비율이 증가한다.

본 발명의 ABS 수지, 또는 ABS수지를 성분으로서 함유한 재료의 성형물에 있어서, 성형물표면으로부터 0.5~1.5μm의 깊이에 존재하는 고무입자가, 성형물표면과의 평행면의 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 입자중에서,

(1) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 1.50이하인 입자 A 및

(2) 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 5이상인 입자 B의 적어도 2종류의 형태를 가지고, 또한 초박 절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때, 입자A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고, 입자B의 면적이 0.01~90%의 범위가 되도록 제어하므로서 ABS계수지의 품질이 제어된다.

더 구체적으로는, 적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체, 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무형상중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하고, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 혹은 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응 단량체 및/또는 용제를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 단량체 및/또는 용제를 수지성분으로부터 분리하는 회수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리형상중합에 의해 ABS수지를 제조할때에, 회수공정의 출구의 온도(회수조작후의 수지의 온도)를 180~300°C의 범위로 하고,

(1)이 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)을 0.5~150의 범위가 되도록 회수공정의 온도를 변동시키거나 또는 (2)이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~150이 되도록 혼합하므로서 ABS계수지의 품질을 제어할 수 있다.

본 방법에 대해서 더 예시하면, 예를 들면, 상기의 회수공정의 출구의 온도범위 180~300°C에 있어서, 바람직하게는, 220~270°C의 범위에 있어서, 회수공정의 출구의 온도의 평균치(Tav)를 일정하게 해서, 이 온도를 1시간당 평균치(Tav)의 1~15%의 비율의 범위에서 0.5~33회 변동시키므로서 달성할 수 있다.

본 발명에서는 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수는 하기의 방법으로 결정된다.

평균치(Tav)에 대한 변동의 폭을 온도변동률(Tde)이라 칭하고, 이 온도변동률(Tde)이 크게 될 수록, 최종적으로는 성형물에 의해 입자 B가 되는 고무입자의 수를 증가시킬 수 있다.

본 발명에서의 회수공정의 출구의 온도의 평균치(Tav)는 하기식(3)으로 산출된다.

$$\text{회수온도의 평균치 (Tav)} = \frac{60}{\sum_{i=1}^{n-1}} / 60 (T_i : 1\text{시간당의 온도의 값}) \dots (3)$$

본 발명에서 말하는 회수공정의 출구의 온도의 변동률(Tde : 1시간당의 이 온도 변동률)은 하기식으로 산출된다.

회수공정의 출구의 온도변동률(Tde)={ (Tmax-Tmin) / Tav } × 100

(단 Tmax는 1시간당의 회수공정의 출구의 온도의 최대온도, Tmin은 이 온도의 최소온도), 또 1시간당의 이 온도의 변동횟수를 변동횟수라 칭하고(단, 이 온도변동률 1%미만의 변동은 무시한다), 시간에 대한 온도의 미분치가 정부(正負)로 변화되는 횟수를 표시하고, 매시 온도변동횟수를 증가시킬수록, 최종적으로 성형물에 의해 입자 B가 되는 고무입자수가 증가된다. 그와 같은 ABS수지의 전체량 또는 일부를 본 발명의 목적에 적합하도록 사용해서 성형하므로서 본 발명의 성형물을 얻게 된다.

상기의 수지를 사용하는 경우는, 적어도 1시간, 바람직하게는 3시간이상의 사이에 제조된 수지를 1로트로서 혼합해서 사용하여 본 발명의 회수공정의 출구의 온도변동의 영향이 나타나도록 할 필요가 있다.

본 발명에서는 또, 적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무상중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하고, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 또는 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응 단량체 및/또는 용제를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 단량체 및/또는 용제를 수지성분과 분리하는 회수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리형상중합에 의해 ABS수지를 제조할때에, 회수공정의 출구의 온도를 180~300°C의 범위로 해서 변동시켜, 이 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)으로해서, 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~150이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법을 제공하고, 또 상기 조성물을 얻을 수 있다. 이에 대해서 보다 바람직한 성능의 ABS계수지를 얻게된다.

특히, 바람직하게는 2종이상의 ABS수지를 혼합해서 ABS수지조성을 얻는 방법에 있어서, 상기 2종이상의 ABS수지의 평균치의 회수의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 온도의 변동횟수의 곱의 가장 작은 것에 대한 이 곱의 가장 큰 ABS수지의 이 곱의 비가 1~20, 바람직하게는 1~15, 더 바람직하게는 1~10인 ABS수지조성을이다.

본 발명방법의 다른 실시태양은, 적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무상중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하고, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 혹은 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응, 단량체 및/또는 용제를 함유한 혼합

액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 강압실에 도입해서 단량체 및/또는 용제를 수지성분과 분리하는 회수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리형상중합의 ABS수지의 제조방법이며, 회수공정인 강압실을 병렬로 적어도 2실이상가지고, 이 각 실의 출구의 온도를 180~300°C의 범위로 하고, 각 실의 횃수의 출구의 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 회수조건이 다른 ABS수지를 혼합해서 얻게되는 수지조성물에 있어서, 이 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도이 변동횟수의 곱(F)으로서, 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종 이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~1500이 되도록 하는 것을 특징으로 하는 ABS수지조성물의 제조방법이다. 이 방법에서는 블렌드등의 조작이 불필요하고 직접 블렌드 된 것과 동등한 뛰어난 성능의 ABS계수지조성물을 직접 얻을 수 있다.

본 발명의 방법에서는, 상기와 같이 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수를 조절하므로서 하기의 다른 성질의 성형물을 얻을 수 있도록 ABS계수지 및 ABS계수지조성물을 제어하는 방법을 제공하는 것이다.

- (A) 고광택이며, 광택얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지.
- (B) 낙추충격강도의 얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지
- (C) 윤지우기성이 양호하며, 그 얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지
- (D) 성형물표면의 광택특성(고광택 또는 윤지우기특성)이 균일하며 장소에 따라 불균일이 적고, 충격강도가 높은 성형물을 부여하는 ABS계수지

4. 본 발명의 특징의 모르풀로지를 가진 ABS계수지의 제조방법

(A)의 성형물을 제조하는데 사용되는 ABS수지의 바람직한 제조방법의 일례에 대해서 설명하나, 본 발명의 성형물이 본원발명의 고무입자인 성형물이면 특히 이하에 설명하는 ABS수지의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

본 성형물을 얻는 ABS의 제조방법으로서는 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)(이하 온도와 횃수의 곱이라고 약칭)또는, 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합(이하 F와 혼합비율의 곱이라고 약칭)을 0.5~15가 되도록 제어하는 방법을 들 수 있다. 이 제조방법에 있어서, 회수의 출구의 온도의 변동률이 1~5%, 1시간당의 이 온도의 변동횟수가 0.5~15회인 ABS수지의 제조방법이며, 또 이것으로부터 얻게된 ABS수지를 성형해서 얻게되는 성형물이다.

2종류이상의 ABS계수지조성물을 사용하는 경우는, 상기 2종이상의 ABS수지의 온도와 횃수의 곱의 가장 작은 것에 대한 이 곱의 가장 큰 ABS수지의 이 곱의 비가 1~20, 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5인 것을 특징으로 하는 ABS수지조성물이며, 또 상기 방법으로 얻게된 ABS수지조성물을 성형해서 얻게되는 성형물이다.

본 발명중에서 사용하는 ABS계수지의 성형물이란 ABS계수지를 성형가공한 성형물이며, ABS계수지의 기계적, 화학적특징을 이용해서, 기계부품으로서, 혹은 문방구용품, 완구등 그 자체가 최종제품으로서 사용되는 것이다. 성형가공은 이제까지 알려져 있는 통상의 수지의 성형방법이 사용되고, 예를 들면 사출성형, 압출성형등을 들 수 있다. 상기한 바와같이, 표면의 광택얼룩은 성형가공조건과 직접 관계되는 것이나, 본 발명은 성형물표면의 고무입자의 모르풀로지를 제어하는 것에 특징을 가진다.

제조조건이 다른 2종이상의 ABS수지를 사용하므로서, 특히 광택의 균일성이 양호한 성형물을 얻게된다.

본 발명의 방법으로 얻게되는 수지성형물(A)은, 높은 광택을 가지고, 또한 종래와 같은 광택얼룩이 없기 때문에, 전기기기, 컴퓨터등의 산업분야의 부품으로서 유용하며, 또 화장품용기나 완구, 문방구 등이 성형물로서 특히 유용하다.

(B)의 성형물을 제조하는데 사용되는 ABS수지의 바람직한 제조방법의 일례에 대해서 설명하나, 본 발명의 성형물이 본원발명의 고무입자인 성형물이면 특히 이하에 설명하는 ABS수지의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

본 성형물을 얻는 ABS의 제조방법으로서는 상기의 온도와 횃수의 곱 또는 F와 혼합비율의 곱의 합을 15를 초과 350이하가 되도록 제어하는 방법을 들 수 있다. 이 제조방법에 있어서, 회수공정의 출구의 온도의 변동률을 3~10%, 1시간당의 이 온도의 변동횟수를 5~15회 변동시키는 ABS 수지의 제조방법이며, 또 이것으로부터 얻게된 ABS수지를 성형해서 얻게되는 성형물이다. 2종이상의 ABS수지의 온도와 횃수의 곱의 가장 작은 것에 대한 이 곱의 가장 큰 ABS수지의 이 곱의 비가 1~20, 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5인 것을 특징으로 하는 ABS수지의 제조방법이며, 또 이것으로부터 얻게된 ABS수지를 성형해서 얻게되는 성형물이다.

본 발명중에서 사용되는 ABS계수지의 성형물이란 ABS계수지를 성형가공한 성형물이며, ABS계수지의 기계적, 화학적특징을 이용해서, 기계부품으로서, 혹은 문방구용품, 완구등 그 자체가 최종제품으로서 사용되는 것이다. 성형가공은 이제까지 알려져 있는 통상의 수지의 성형방법이 사용되고, 예를 들면 사출성형, 압출성형등을 들 수 있다. 상기한 바와같이, 낙추충격강도얼룩은 성형가공조건에도 관계되는 것이나, 본 발명은 성형물표면의 고무입자의 모르풀로지를 제어하므로서 그것을 가능하게 하는 것이다.

본 발명의 방법으로 얻게되는 수지성형물(B)은 종래와 같은 낙추충격강도얼룩이 적기 때문에, 전기기기, 컴퓨터등의 산업분야의 부품으로서 유용하며, 또 자동차부품등의 공업용재료로서 특히 유용하다.

(C)의 성형물을 제조하는데 사용되는 ABS수지의 바람직한 제조방법의 일례에 대해서 설명하나, 본 발명의 성형물이 본원발명의 고무입자인 성형물이면 특히 이하에 설명하는 ABS수지의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

본 성형물을 얻는 ABS의 제조방법으로서는 상기의 온도와 횃수의 곱 또는 F와 혼합비율의 곱의 합을 35를 초과 1500이하가 되도록 제어하는 방법을 들 수 있다.

이 제조방법에 있어서, 회수공정의 출구의 온도의 변동률을 3~15%, 1시간당의 이 온도의 변동횟수를 11~33회 변동시키는 ABS수지의 제조방법이며, 또 이것으로부터 얻게된 ABS수지를 성형해서 얻게되는 성형물이다. 2종이상의 ABS수지의 온도와 횟수의 곱의 가장 작은 것에 대한 이 곱의 가장 큰 ABS수지의 이 곱의 비가 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5인 것을 특징으로 하는 ABS수지의 제조방법이며, 또 이것으로부터 얻게된 ABS수지를 성형해서 얻게되는 성형물이다.

본 발명의 방법으로 얻게되는 수지성형물(C)은 뛰어난 윤지우기성을 가지고, 또한 종래와 같은 윤지우기 얼룩이 없기 때문에, 전기기기, 컴퓨터등의 산업분야의 부품으로서 유용하며, 또 화장품용기나 완구, 문방구등이 성형물로서 특히 유용하다.

(D)의 성형물을 제조하는데 사용되는 ABS수지의 바람직한 제조방법의 일례에 대해서 설명하나, 본 발명의 성형물이 본원발명의 고무입자인 성형물이면 특히 이하에 설명하는 ABS수지의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 성형물을 제조하는데 사용되는 ABS수지의 바람직한 제조방법의 일례에 대해서 설명하나, 본 발명은 성형물속의 고무입자의 모르풀로지를 특정하므로 광택얼룩이 적고, 내충격성이 양호한 성형물을 얻는데 있으므로, 본 발명은 이하에 설명하는 ABS수지의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체, 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무상중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하고, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 혹은 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응단량체 및/또는 용제를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 단량체 및/또는 용제를 수지성분과 분리하는 횟수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리형상중합에 의한 ABS수지의 제조방법에 있어서, 이 공정에 있어서 횟수의 출구의 온도를 180~300°C의 범위로 하고, 회수공정의 출구의 온도를 변동시켜, 온도와 횟수의 곱 또는 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~1500이 되도록 제어하는 ABS수지의 제조방법으로서 또, 이 공정에서 상기 중합종료후의 혼합액을 회수공정에 송입하는 송입속도를 일정하게 하지 않고 불균일하게해서 횟수하고, 또한 회수공정출구의 온도의 평균치를 특정의 범위로 해서 회수하므로서, 본 발명의 특허청구범위에 기재한 특정의 성형물을 부여하는 ABS수지를 얻게된다. 횟수공정후는 조립공정을 거쳐 입자상의 ABS수지를 얻는다. 이때의 조립공정의 조건은 특히 한정은 없고 통상의 조건에서 행하여진다.

여기서 말하는 회수공정에 송입하는 혼합물의 송입속도를 일정하게 하지 않고 불균일하게 해서 회수하는 방법으로서의 바람직한 실시태양에 대해서 설명한다.

혼합물을 회수공정에 장입하는 유량을 FW로 했을 때, FW의 변동률(FWde)과 장입량변동횟수 NFWch의 곱을 결정하므로서 이루어진다. FWde는, 평균의 장입량 FWav에 대해서 정의된다(식 4)

평균의 장입량(FWav)은,

180

$$FW_{av} = \sum FW_i / 180 \quad \dots \quad (4)$$

1 = 1

(FWi : 1분간의 장입량의 값 l/min)

또, 장입량의 변동률(FWde)은 하기식(5)에 의해 산출된다.

$$DFW_1 = | FW_{ch} - FW_{av} | \quad \dots \quad (5)$$

(FWch : 시간에 대한 FW의 미분치가 +에서 -, 혹은 -에서 +로 변화할때의 FW의 값)

NFWch

$$FW_{de} = \{ \sum (DFW_1 / FW_{av}) \} / NFW_{ch} \times 100 \quad \dots \quad (5)$$

1 = 1

(NFWch : 1시간당의 상기 부분치의 +에서 -, 혹은 -에서 +로 변화하는 횟수)

또, 회수공정의 출구의 수지의 온도의 평균치(T_{av})를 특정의 범위로 하기 위하여 하기식으로 산출되는 TF를 사용한다.

$$TF = 300 - T_{av}$$

이들 값은 3시간이상, 해당 ABS수지의 제조를 행하고, FWav의 값이 0.5%미만인 경우는 변화가 없던 것으로 간주해서 산출한다.

본 발명에서의 α_s 를 가진 성형물을 얻기 위해서는 TF가 0~100, 바람직하게는 20~80, 더 바람직하게는 30~75이며, 또한 TF와 FWde의 곱이 0~3000, 바람직하게는 100~2000, 더 바람직하게는 300~2000이다. TF와 FWde의 곱이 3000을 초과하면 α_s 는 9를 초과한다.

또, 본 발명에서의 α_m 은 FWde와 NFWch의 곱(fFW)이 1.5~500인 것이 바람직하고, 2~200이 더 바람직하고, 5~50이 특히 바람직하다. fFW가 500을 초과하면 α_m 은 1×10^{-2} 을 초과한다.

이와 같은 현상에 대해서는 그 상세한 메카니즘을 명확하지 않으나 중합으로 생성된 고무입자간에 FW 및 TF의 영향하에서 무엇인가의 상호작용이 작용되고 있는 것으로 사료된다. 이 상호작용은 중합종료후의 단계에 있어서는 명확하지 않으나, 성형가공하므로서 그 특징이 나타나는 것으로 추정된다.

다음에 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하나, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명한다. 각종 시험방법을 하기에 표시한다. 실시예에서 얻게된 펠릿을 사용해서 사출성형을 행하였다. 금형은(제1도)의 성형물을 만드는 금형을 사용하고, 금형온도는 50°C로 하였다. 또, 얻게된 성형물의 성능평가를 하기의 기준으로 측정하였다.

(1) 광택, 윤지우기의 측정

(제1도)에 표시한 성형물을 사용해서, JIS K 7105중의 광택도의 측정(60°경면광택)에 의해서, 10개소의 광택을 측정하고, 광택치의 10점평균치, 광택치의 표준편차를 구하였다. 이 표준편차의 크기로부터 광택율 또는 윤지우기율의 크기를 표시한다.

(2) 줄무늬모양의 관찰

광택을 측정한 시험편의 외관을 눈으로 관찰하고, 줄무늬모양의 유,무를 판정하였다.

(3) 충격강도의 측정

충격강도는 성형물을 절취해서, 시험편으로 하고, 아이조드충격시험법(JIS-K7110)으로 행하였다.

(4) 낙추충격강도의 측정

제1도에 표시한 성형물을 사용해서, JIS K7211의 방법에 의해서, 10개소의 낙추충격강도를 측정하고, 낙추충격강도의 표준편차를 구하였다. 이 낙추충격강도의 표준편차가 클수록 낙추충격강도율이 큰 것을 표시한다.

(5) 내열온도의 측정

비키트연화점은 ASTM D1525에 준거해서 성형물로부터 시험편을 절취한 샘플을 사용해서 평가하였다.

(6) 고무입자측정

TEM(투과형전자현미경)의 초박절편법에 의해, 고무입자형상을 측정하였다.

(7) 성형물의 표면부근과 깊이부의 고무입자평균직경의 측정

성형물의 표면부근과 깊이부를 각각 마크로톰터에 의해 입자직경측정에 필요량을 절취하고, 레이저회절식 입자도 측정장치에 의해 측정하였다.

(8) 성형물표층부와 깊이부의 화학조성

성형물의 표층부와 깊이부를 각각 마크로톰터에 의해 측정에 필요한 양을 절취해서, 각 시료를 요드로 적정해서 부타디엔량을 구하였다. 또 절취한 시료 10중량부를 메틸에틸케톤 100중량부의 용제에 10시간 접촉후, 원심분리기에 걸어서 겔분을 제외하고, 가용분으로부터 스티렌/아크릴로니트릴성분(AS성분)을 분리하고, 얻게된 AS성분을 원소분석으로 C, H, N의 비율에 따라 아크릴로니트릴량을 구한다. 또 AS성분을 디메틸포름아이드를 용매로서 용액점도법에 의해 환원점도(7sp/c)를 구하였다.

(9) 입자B의 변동계수 : α

관찰되는 입자B의 긴 직경 a 와 짧은 직경 b 의 비 a/b 의 값을 X_i 로 하고, 그 평균치를 \bar{X} 로 했을 때, 하기식(6)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \sigma_{n-1} / \bar{X}$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

... (6)

$$\bar{X} = 1/n * \sum_{i=0}^n (X_i)$$

σ_{n-1} : 표준편차

[실시예 0-1]

실시예0에서는 ABS계수지의 품질의 제어방법에 대해서 기재한다.

a. ABS수지의 제조방법

매시 스티렌 75.5중량부, 아크릴로니트릴 24.5중량부, 에틸벤젠 5중량부, 고무상중합체 7중량부(스티렌-부타디엔블록공중합체, 스티렌속에 5wt%용해하고 25°C에서 측정한 용액점도 10cst), 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸페록시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산]0.05중량부, 메르캅탄 0.2중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다.

이 원료를 3단의 교반식중합조일반용기에서 중합을 행하였다. 제 1단째의 조로부터 원료용액을 연속적으로 공급하였다.

제 1단째의 조의 교반수는 350rpm으로 하고, 반응온도는 110°C로 하였다. 2단째의 조, 3단째의 조에서는, 온도를 앞단의 반응조보다 20°C올린 온도로 하였다. 3단째의 조로부터 중합액을 별별로 2개의 예열기와 감압실로 이루어진 회수공정에 동일량씩 유도하고, 회수후의 수지는 또 혼합되었다. 회수공정입구의 단량체의 양은 매시 35중량부이며, 중합체로 전화된 단량체의 총량은 매시 65중량부였다. 회수공정의 출구에서의 수지의 온도(회수온도(Tav)), 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(NCT)를 변경해서 (표 1)각 조건에서 10시간씩 30시간 연속운전을 행하고, 7~10시간(0-1), 17~20시간(0-2) 및 27~30시간(0-3)의 시료의 물성과 성형물의 모르풀로지를 평가하였다.

본 실시예의 제조조건을 표 1에, 성형물의 모르풀로지의 평가결과를 표 2에 표시한다.

[표 1]

항 목	단위	폴리머시료		
		O - 1	O - 2	O - 3
제 1반응조 교반수	rpm	350		
제 1회수공정				
회수온도 (Tav)	°C	250	220	200
온도변동률 (Tde)	%	1.0	2.0	5.0
매시온도변동횟수 (NCT)	회	2	7	16
제 2회수공정				
회수온도 (Tav)	°C	230	200	180
온도변동률 (Tde)	%	2.0	3.0	7.0
매시온도변동횟수 (NCT)	회	3	10	11
온도변동률과 변동횟수의 곱	-	4	22	76

[표 2]

항 목	단위	실 시 예		
		0 - 1	0 - 2	0 - 3
사출 성형온도	°C	220	220	200
광택치평균치	%	95	83	32
광택치표준편차 (광택·온 지우 기업록)	%	3.1	8.1	4.2
낙추 총 격치평균치	cm	71	85	80
낙추 총 격치표준편차	cm	34	15.2	41.3
아이조드총 격	kg cm/cm ²	17	18	18
비커트 연화점	°C	106	106	105
고무 입자의 측정 (입자 A, B의 면적)	입자A	%	72	52
	입자B	%	0.2	12
고무입자 A의 평균입자직경	μm	0.5	0.55	0.6
입자 A1~1.5 μm의 비율	%	2.3	5.4	7.8

[실시예 A]

실시예A에서는 고광택이며, 광택얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지(A)의 제조예를 기재한다.

a. ABS수지의 제조방법

스티렌 75.5중량부, 아크릴로니트릴 24.5중량부, 에틸벤젠 5중량부, 고무상중합체 7중량부(스티렌-부타디엔블록공중합체, 스티렌속에 5wt%용해하고 25°C에서 측정한 용액점도 10cst), 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸퍼옥시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산]0.05중량부, 메르캅탄 0.2중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다.

이 원료를 3단의 교반식중합조일반용기에서 중합을 행하였다. 제 1단째의 조에서 원료용액을 연속적으로 공급하였다.

제 1단째의 조의 교반수는 70~400rpm으로 하고, 반응온도는 110°C로 하였다.

2단째의 조, 3단째의 조에서는, 온도를 앞단의 반응조보다 20°C올린 온도로 하였다.

3단째의 조로부터 중합액을 예열기와 강압실로 이루어진 회수공정으로 유도하였다.

회수공정입구의 단량체의 양은 35중량부이며, 중합체로 전화한 단량체의 총량은 65중량부였다. 또한, 실험에 사용한 시료는 3시간을 1로트로 해서 혼합해서 사용하였다.

제 1단째의 반응조의 교반수 및 회수공정의 출입구에서의 수지의 온도(회수온도(Tav)), 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(N)를 변경해서 (표 3)에 표시한 폴리머시료 a1~a4를 얻었다. 또한 온도변동률(Tde) 및 1시간당의 온도변동횟수(N)는 예열기의 자켓의 가열매체의 평균온도 및 유량을 바꾸어서 변경하였다.

[표 3]

항 목	단위	폴리머시료			
		a 1	a 2	a 3	a 4
고 반회전수	r p m	400	250	70	400
회수온도 (T_{d_v})	°C	200	220	250	210
온도변동률 (T_{d_e})	%	1.0	3.0	1.0	5.0
매시온도변동횟수 (N_{CT})	회/h	2	1	3	10
온도변동률과 변동 횟수의 금		2	3	3	50

[실시예 A-1]

폴리머시료 a1을 50중량부, 폴리머시료 a2를 50중량부 압출기에 의해 용융혼합해서, 얻게된 시료를 실린더온도 230°C에서 성형하였다(금형온도는 50°C). 얻게된 성형물은 입자 B가 0.8% 존재하고, 광택치 표준편차는 3.0%로 낮은 값으로, 광택얼룩이 작은 것을 표시하고 있다. 결과를 (표 4)에 표시한다.

[비교예 A-1]

폴리부타디엔라텍스(고무입자직경 0.5μm) 16중량부의 존재하에서 스티렌 70%, 아크릴로니트릴 30%로 이루어진 단량체 혼합물 84중량부를 유화종합하였다. 얻게된 그라프트공중합체는 황산으로 응고하고, 가성소다에 의해 중화, 세정, 여과, 건조해서 ABS수지를 얻었다. 얻게된 시료를 사출성형온도 220°C에서 성형하였다. 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 0%이고, 광택치표준편차가 8.2%로 커서, 광택얼룩이 큰 결과로 되었다. 결과를 (표 4)에 표시한다.

[실시예 A-2]

a에서 얻은 폴리머시료 a3을 90중량부, 폴리머시료 a4를 10중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 220°C에서 성형하였다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 0.18%이며, 광택치표준편차는 2.1%로 낮아, 광택얼룩이 작은 결과가 되었다. 결과를 (표 4)에 표시한다.

[실시예 A-3]

a에서 얻게된 폴리머시료 a2를 70중량부, 폴리머시료 a3을 30중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 200°C에서 성형하였다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 0.5%이며, 광택치표준편차는 2.0%로 낮아, 광택얼룩이 작은 결과가 되었다. 결과를 (표 4)에 표시한다.

[표 4]

항 목	단위	실 시 예			비교 예
		A - 1	A - 2	A - 3	
폴리머시료 번호	중량부	1 / 2	3 / 4	2 / 3	유화중합
상기의 혼합비	50 / 50	90 / 10	70 / 30		
사출 성형온도	°C	230	220	200	220
블렌드 후의 굽		2.5	7.7	3.0	
곡의 비		1.5	16.7	1	
광택명운치	%	99	97	98	98
광택치 표준 편차 (광택얼룩)	%	3.0	2.1	2.0	5.2
아이 조드 총 견적	kg cm/cm ²	19	19	18	18
비커트 연회장	°C	106	106	105	101
고무 입자의 측정	입자 A	%	88.0	71.0	74.0
(입자 A, B 면적)	입자 B		0.80	0.18	0.30
고무 입자 A의		%	0.3	2.0	1.4
1.0 ~ 1.5 μm 입자					0.5
고무 입자 A의 평균 입자직경	μm	0.6	0.5	0.4	0.5

[실시예 B]

실시예 B에서는 낙추충격강도의 얼룩이 적은 성형을 부여하는 ABS계수지(B)의 제조예를 기재한다.

a. ABS수지의 제조방법

스티렌 75.5중량부, 아크릴로니트릴 24.5중량부, 에틸벤젠 10중량부, 고무상중합체 9중량부(스티렌-부타디엔블록공중합체, 스티렌속에 5wt%용해해서 25°C에서 측정한 용액점도 10cst), 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸페록시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산] 0.03중량부, 메르캅탄 0.1중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다.

이 원료를 3단의 교반식중합조일반용기에서 중합을 행하였다. 제 1단째조로부터 원료용액을 연속적으로 공급하였다.

제 1단째의 조의 교반수는 200rpm으로 하고, 반응온도는 100°C로 하였다. 2단째의 조, 3단째의 조에서는, 온도를 앞단의 반응조보다 20°C올린 온도로 하였다. 3단째의 조로부터 중합액을 예열기와 감압실로 이루어진 회수공정으로 유도하였다. 회수공정입구의 단량체의 양은 35중량부이며, 중합체로 전환한 단량체의 총량은 65중량부였다.

회수공정의 출구에서의 수지의 온도(회수온도(Tav)), 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(N)를 변경해서 (표 5)에 표시한 폴리머시료 b1~b5를 얻었다. 또한 온도변동률 및 1시간당의 온도변동횟수는, 예열기의 자켓의 가열매체의 평균온도 및 유량을 바꾸어 변경하였다.

[표 5]

항 목	단위	폴리머시료				
		b 1	b 2	b 3	b 4	b 5
회수온도 ($T_{d,v}$)	°C	180	200	230	180	170
온도변동률 (T_{de})	%	2.0	2.0	3.0	5.0	3.0
매시온도변동횟수 (N_{CT})	회/h	7	9	7	15	20
온도변동률과 변동횟수의 곱		14	18	21	75	60

[실시예 B-1]

폴리머시료 b2를 80중량부, 폴리머시료 b3를 20중량부 압출기에 의해 용융하고, 얻게된 시료를 실린더온도 200°C, 금형온도 50°C에서 사출성형한 결과를 표 6에 표시한다. 얻게된 성형물은 입자 B가 1.4%존재하고, 입자 B의 변동계수 α 는 0.13이었다. 이 낙추충격강도의 표준편차는 19.6cm로, 낙추충격강도얼룩이 작다.

[비교예 B-1]

폴리부타디엔라텍스(고무입자직경 0.8μm)20중량부의 존재하에서 스티렌 70%, 아크릴로니트릴 30%로 이루어진 단량체혼합물 80중량부를 유화종합하였다. 얻게된 그라프트공중합체는 황산으로 응고하고, 가성소다에 의해 중화, 세정, 여과, 건조해서 ABS수지를 얻었다. 얻게된 ABS수지를 사출성형온도 220°C에서 성형하였다.

얻게된 성형물은 입자 B가 관찰되지 않고, 이 낙추충격강도의 표준편차는 40.5cm로, 낙추충격강도얼룩이 크다.

[실시예 B-2]

a에서 얻은 폴리머시료 b1을 50중량부, 폴리머시료 b2를 50중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 230°C에서 성형한 결과를 표 6에 표시한다. 얻게된 성형물은 입자 B가 15.7%존재하고, 입자 B의 변동계수 α 는 0.30이었다. 이 낙추충격강도의 표준편차는 17.4cm로, 낙추충격강도얼룩이 작다.

[실시예 B-3]

a에서 얻은 폴리머시료 b3을 90중량부, 폴리머시료 b4를 10중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 210°C에서 성형한 결과를 표 6에 표시한다. 얻게된 성형물은 입자 B가 7.2%존재하고, 입자 B의 변동계수 d는 0.29였다. 이 낙추충격강도의 표준편차는 15.2cm로, 낙추충격강도얼룩이 작다.

[실시예 B-4]

a에서 얻은 폴리머시료 b2를 80중량부 폴리머시료 b5를 20중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 200°C에서 성형한 결과를 표 6에 표시한다. 얻게된 성형물은 입자 B가 22.0%존재하고, 입자 B의 변동계수 α 는 0.4였다. 이 낙추충격강도의 표준편차는 14.3cm로 낙추충격강도얼룩이 작다.

[표 6]

항 목		단위	실시예				비교 예
			B-1	B-2	B-3	B-4	
폴리머시료 번호		중량부	2 / 3 80 / 20	1 / 2 50 / 50	3 / 4 90 / 10	2 / 5 80 / 20	유기증합
상기의 폰 탑비		°C	200	230	210	200	220
시출 성형온도			18.6	16.0	26.4	26.4	
불란드 후의 굽			1.2	1.3	3.6	3.3	
굽의 비							
느춘 총 격차 평균치		cm	83	93	98	90	50
느춘 총 격차 표준 편차		cm	19.6	17.4	15.2	14.3	40.5
아이조 드럼		kg cm/cm	19	18	19	18	16
비커트 연파정		°C	106	103	104	105	102
고무 입자의 측정	입자 A	%	45.0	30.3	57.0	43.2	72.0
(입자 A, B 면적)	입자 B	%	1.4	15.7	7.2	22.0	0.0
입자 B의 변동 계수			0.13	0.30	0.29	0.4	-
고무 입자 A의 평균 입자직경		μm	0.9	1.2	1.5	1.2	0.5

[실시예 C]

실시예 C에서는 윤지우기성이 양호하고, 그 얼룩이 적은 성형물을 부여하는 ABS계수지(C)의 제조예를 기재한다.

a. ABS수지의 제조방법

스티렌 75.5중량부, 아크릴로니트릴 24.5중량부, 에틸벤젠 8중량부, 고무상중합체 7중량부(스티렌-부타디엔중합체, 스티렌속에 5wt%용해하여 25°C에서 측정한 용액점도 35cst), 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸퍼옥시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산]0.04중량부, 메르캅탄 0.15중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다. 이 원료를 3단의 교반식중합조열반응기에 의해 중합을 행하였다. 제 1단째의 조로부터 원료용액을 연속적으로 공급하였다.

제 1단째의 조의 교반수는 200rpm으로 하고, 반응온도는 110°C로 하였다. 2단째의 조, 3단째의 조에서는, 온도를 앞단의 반응조보다 20°C올린 온도로 하였다.

3단째의 조로부터 중합액을 예열기와 감압실로 이루어진 회수공정으로 유도하였다.

회수공정입구의 단량체의 양은 35중량부이며, 중합체로 전화한 단량체의 총량은 65중량부였다.

제 1단째의 반응조의 교반수 및 회수공정의 출구에서의 수지의 온도(회수온도 Tav), 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(Nct)를 변경해서 표 7에 표시한 폴리머시료 c1~c5를 얻었다. 또한 온도변동률(Tde) 및 1시간당의 온도변동횟수(Nct)는 예열기의 자켓의 가열매체의 평균온도 및 유량을 바꾸어 변경하였다.

또한, 실험에 사용한 폴리머시료는 3시간을 1로트로해서 혼합해서 사용하였다.

[표 7]

항 목	단위	폴리머시료				
		c 1	c 2	c 3	c 4	c 5
외수온도 (T_{av})	°C	170	190	200	170	180
온도변동률 (T_{de})	%	3.0	7.0	5.0	12.0	15.0
매시온도변동횟수 (N_{CT})	회/h	24	13	18	25	2
F ($T_{de} \times N_{CT}$)		72	91	80	300	30

[실시예 C-1]

폴리머시료 c1을 60중량부, 폴리머시료 c5를 40중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 실린 더온도 210°C에서 성형하였다(금형온도는 50°C). 얻게된 성형물은 입자 B가 62.2%존재하고, 광택치표준편자는 4.2%로 낮은 값이며, 윤지우기얼룩이 작고, 광택평균치가 20%로 매우 뛰어난 윤지우기성을 가진 것을 표시하고 있다. 결과를 표 8에 표시한다.

[비교예 C-1]

폴리부타디엔라텍스(고무입자직경 1.5mm) 16중량부의 존재하에서 스티렌 70%, 아크릴로니트릴 30%로 이루어진 단량체혼합물 84중량부를 유화중합하였다. 얻게된 그라프트공중합체는 황산으로 응고하고, 가성소다로 중화, 세정, 여과, 건조해서 ABS수지를 얻었다. 얻게된 시료를 사출성형온도 200°C에서 성형해서 평가한 결과를 표 8에 표시한다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 0%이며, 광택치표준편자가 8.2%로 커서, 윤지우기얼룩이 크고, 광택평균치도 48%로 실시예 C-1과 비교해서 윤지우기성도 윤지우기얼룩도 떨어졌다.

[실시예 C-2]

a에서 얻은 폴리머시료 c3를 20중량부, 폴리머시료 c5를 80중량부 압출기에 의해 용융혼합하고 얻게된 시료를 사출성형온도 200°C에서 성형하였다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 48.5%이며, 광택표준편자는 3.0%로 낮고, 윤지우기얼룩이 작고, 광택평균치가 19%로 매우 뛰어난 윤지우기성을 가진 것을 표시하고 있다. 결과를 표 8에 표시한다.

[실시예 C-3]

a에서 얻은 폴리머시료 c1을 90중량부, 폴리머시료 c4를 10중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 240°C에서 성형한 결과를 표 8에 표시한다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 88.1%이며, 광택치표준편자는 2.1%로 낮고, 윤지우기얼룩이 작고, 광택평균치가 29.0%로 뛰어난 윤지우기성을 가지고 있다.

[실시예 C-4]

a에서 얻게된 폴리머시료 c1을 70중량부, 폴리머시료 c5를 30중량부 압출기에 의해 용융혼합하고, 얻게된 시료를 사출성형온도 220°C에서 성형해서 평가한 결과를 표 8에 표시한다. 얻게된 성형물의 고무입자를 관찰하면, 입자 B가 77.2%이며, 광택치표준편자는 2.5%로 낮고, 윤지우기얼룩이 작고, 광택평균치도 31.0%로 뛰어난 윤지우기성을 가지고 있었다.

[표 8]

항 목		단 위	실시예					비교예
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	
폴리에스터 흰색 사기의 혼합비 시, 흰색 불연화성 금		중량부 °C	1/2 60/40 210 79.6 1.3	3/5 20/80 200 40.0 2.7	1/4 90/10 240 94.8 4.2	1/5 70/30 220 59.4 2.4	유화증합 220	
글리세린 글리세린 (온수우기성) 아이조드충격치 비커트연화점 낙주충격강도		% kg cm/cm ² °C cm	20 4.2 19 106 88.0	19 3.0 18 103 81.0	29 2.1 17 104 81.0	31 2.5 19 104 85.0	48 8.2 16 102 82.0	
고무입자의 측정 (입자A, B 면적)	입자A	%	25.7	45.3	10.5	19.5	82.0	
	입자B	%	62.2	48.5	88.1	77.2	0.0	
고무입자 A의 평균입자직경		μm	1.2	1.5	1.8	1.4	1.5	

[실시예 D]

실시예 D에서는 성형물 표면의 광택특성(고광택 또는 윤지우기특성)이 균일하며 장소에 따른 불균일이 적고, 충격강도가 높은 성형물을 부여하는 ABS계수지(D)의 제조예를 기재한다.

[실시예 D-1]

스티렌 75.5중량부, 아크릴로니트릴 24.5중량부, 에틸벤젠 15중량부, 고무상중합체 10중량부(스티렌-부타디엔블록공중합체, 스티렌속에 5wt%용해하고 25°C에서 측정한 용액점도가 11cst), 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸퍼옥시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산]0.04중량부, 메르캅탄 0.12중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다. 이 원료를 3단의 교반식중합조열반응기에서 중합을 행하였다. 제 1단째의 조로부터 원료용액을 연속적으로 공급하였다. 제 1단째의 조의 교반수는 250rpm으로 하고, 반응온도는 110°C로 하였다. 2단째의 조는 반응온도를 120°C, 3단째의 조는 반응온도를 130°C로 하였다. 3단째의 조로부터 중합액을 예열기과 감압실로 이루어진 회수 공정에 유도하였다.

회수공정에 장입시의 평균장입량 FW를 일정하게 하고, FW, FWde, NFWch, TF, 회수공정의 출구에서의 수지의 온도(회수온도(Tav)), 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(N)를 표 9에 표시된 바와 같이 해서 폴리머를 회수하고, 이것을 압출기를 사용해서 실린더온도 220°C에서 조립해서 폴리머를 얻었다(조립조건은 실시예와 비교예에서 모두 본 실시예와 동일하게 하였다). 얻게된 폴리머를 성형하고, 성형물의 물성의 측정결과를 표 10에 표시한다. 얻게된 성형물은 α 가 1.98X10, α_0 가 1.2X10으로, α / α_0 가 6.06X10이 되고, 광택치는 92%, 광택치의 표준편차는 1.8%, 충격강도 17kg · cm/cm²가 되어, 광택얼룩이 작고, 광택치와 충격강도의 밸런스가 좋은 것을 표시하고 있다.

[실시예 D-2]

회수공정에 장입할때까지는 실시예 D-1과 마찬가지로 행하여, 회수공정에 장입시의 FW, FWde, NFWch, TF, Tav, 온도변동률(Tde), 1시간당의 온도변동횟수(Nct)를 표 9에 표시한 조건으로 해서 폴리머를 얻었다. 결과를 표 10에 표시한다.

얻게된 성형물은 α 가 0.64, α_0 가 3X10으로, α / α_0 가 4.7X10이 되며, 광택치는 53%, 광택치의 표준편차는 3.2%, 충격강도 17kg · cm/cm²로 광택얼룩이 작은 것을 표시하고 있다.

[실시예 D-3]

에틸벤젠 20중량부, 고무상 중합체 12중량부, 메르캅탄 0.15중량부, 제 1단째의 교반속도를 200rpm, 반응온도 100°C로 하고, 회수공정에 장입할때까지는 실시예 D-1과 마찬가지로 행하여, 회수공정에 장입시의 FW, FWde, NFWch, TF, Tav, Tde, N를 표 9에 표시한 조건으로 해서 폴리머를 얻었다. 결과를 표 10에 표시한다. 얻게된 성형물은 α 가 4, α_0 가 3.3X10으로, α / α_0 가 8.25X10이 되며, 광택치는 25%, 광택치의 표준편차는 2.3%, 충격강도 18kg · cm/cm²로 윤지우기성이 높고, 광택얼룩이 작은 것을 표시하고 있다.

[실시예 D-4]

실시예 D-1에서 얻게된 폴리머 80중량부와 폴리카보네이트(일본국 테이진카세이제품, 판라이트L-1225, 멜트플로레이트 10g/min, 비커트연화점 151°C)20중량부를 혼합해서 평가를 행한 결과를 표 2에 표시한다. 얻게된 성형물은 α 가 4.7X10, α_0 가 4.2X10으로, α / α_0 가 8.9X10이 되어, 광택치는 96%, 광택치의 표준편차는 1.2로 광택얼룩이 작은 것을 표시하고 있다. 또 비커트연화점은 118°C로 높은 내열성을 가지고 있었다.

[표 9]

설정예	D-1	D-2	D-3
FW_{AV} (g/min)	1	1	1
FW_{de} (%)	3	21	35
NFW_{ch} (회)	2	4	7
TF (°C)	55	70	70
$TF \times FW_{de}$	165	1470	2450
$FW_{de} \times NFW_{ch}$	6	42	175
T_{av} (°C)	245	230	230
T_{de} (%)	1	6	11
NCT (회)	2	4	7
$T_{de} \times NCT$	2	24	77

[표 10]

적 요	단 위	실험 예		
		D-1	D-2	D-3
사출성형온도	°C	210	210	210
고무입자 측정	면	1.93×10^{-3}	0.64	4
	깊이부	1.2×10^{-5}	3.0×10^{-4}	3.3×10^{-4}
	α_s/α_m	6.06×10^{-3}	4.7×10^{-4}	8.25×10^{-5}
고무입자 평균직경	표층부	μm	0.61	0.62
	깊이부	μm	0.60	0.60
환원점도	표층부		0.709	0.708
	깊이부		0.706	0.705
스티렌/아크릴로니트릴/부타디엔비	표층부	%	65/21/14	65/21/14
	깊이부	%	65/21/14	62/20/18
광택기 평균		%	92	53
광택기 표준편차 (광택업록)		%	1.8	3.2
아이조드충격치	$\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$		17	17
비커트인자		°C	105	106
성형물 표면 준무늬 모양			없음	없음

[실험 예 E]

실험 예 E에서 표시한 실험은 ABS계수지를 블렌드하지 않고 (A), (B), (C)의 수지를 제조해서 그것을 사용하여 성형물을 제조해서 평가한 결과를 표시한다.

[실험 예 EA-1]

스티렌 74.5중량부, 아크릴로니트릴 25.5중량부, 에틸벤젠 10중량부, 고무상중합체(스티렌-부타디엔블록 공중합체, 스티렌속에 5wt%용해하고 25°C에서 측정한 용액점도가 10cst)7.4중량부, 유기과산화물 [1, 1-비스(t-부틸페록시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산]0.05중량부, 메르캅탄 0.2중량부로 이루어진 원료용액을 조제하였다. 이 원료를 3단의 교반식중합조열 반응기에서 중합을 행하였다. 제 1단째의 조로부터 원료용액을 연속적으로 공급하였다. 제 1단째의 조의 교반속도는 200rpm, 제 2단째, 제 3단째의 교반속도는 각각 100rpm, 80rpm으로 하고, 반응온도는 각각 1단째의 조는 105°C, 2단째 110°C, 3단째 120°C로 하였다. 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 230°C, 온도변동률(Tde) 3%, 온도변동횟수(N)를 3회로 제어해서 폴리머시료를 얻었다. 얻게된 폴리머를 사용해서 실린더온도 210°C, 금형온도 50°C의 조건에서 사출성형을 행하였다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

성형물표면의 입자 A의 비율은 71.3%, 입자 B의 비율은 0.4%이며, 고무입자 A중에서 입자직경이 1.0~1.5 μm 인 입자의 비율은 0.2%, 고무입자 A의 평균입자직경은 0.4 μm 였다. 압출기에 의해 용융혼합성형해서 얻은 성형물의 광택의 평균치는 95%이며, 광택치의 표준편자는 3.9%, 아이조드충격치는 17 $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$, 비커트연화점은 106°C였다.

[실험 예 EA-2]

회수공정전까지는 실험 예 EA-1과 마찬가지로 행하고, 회수공정의 조건만을 변경하였다. 즉, 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 250°C, 온도변동률(Tde)을 2%, 온도변동횟수(N)를 2회로 하는 이외는 마찬가지로 해서 성형물을 얻었다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

상기 성형률 표면의 입자 A의 비율은 78.1%, 입자 B의 비율은 0.15%이며, 고무입자 A중에서 입자직경이 1.0~1.5 μm 인 입자의 비율은 0.3%, 고무입자 A의 평균입자직경은 0.4 μm 였다. 성형률의 광택의 평균치는 97%이며, 광택치의 표준편자는 3.0%, 아이조드총격치는 18kg · cm/cm², 비커트연화점은 106°C였다.

[실시 예 EB-1]

회수공정전까지는 실시예 EA-1과 마찬가지로 행하고, 회수공정의 조건만을 변경하였다. 즉, 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 210°C, 온도변동률(Tde)을 8%, 온도변동횟수(N)를 4회로 하는 이외는 마찬가지로 해서 성형물을 얻었다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

상기 성형률표면의 입자 A의 비율은 41%, 입자 B의 비율은 28%이며, 고무입자 A의 평균입자 직경은 0.6 μm 였다. 성형률의 낙추총격치의 평균치는 87cm이며, 낙추총격치 표준편차치는 18.2cm, 아이조드총격치는 17kg · cm/cm², 비커트연화점은 106°C였다.

[실시 예 EB-2]

회수공정전까지는 실시예 EA-1과 마찬가지로 행하고, 회수공정의 조건만을 변경하였다. 즉, 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 230°C, 온도변동률(Tde)을 6%, 온도변동횟수(N)를 3회로 하는 이외는 마찬가지로 해서 성형물을 얻었다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

상기 성형률 표면의 입자 A의 비율은 52%, 입자 B의 비율은 12%이며, 고무입자 A의 평균입자 직경은 0.5 μm 였다. 성형률의 광택의 평균치는 26%이며, 광택치 표준편차치는 3.8%, 아이조드총격치는 17kg · cm/cm², 비커트연화점은 106°C였다.

[실시 예 EC-1]

회수공정전까지는 실시예 EA-1과 마찬가지로 행하고, 회수공정의 조건만을 변경하였다. 즉, 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 230°C, 온도변동률(Tde)을 5%, 온도변동횟수(N)를 10회로 하는 이외는 마찬가지로 해서 성형물을 얻었다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

상기 성형률 표면의 입자 A의 비율은 22%, 입자 B의 비율은 51%이며, 고무입자 A의 평균입자 직경은 0.5 μm 였다. 성형률의 광택의 평균치는 26%이며, 광택치 표준편차치는 3.8%, 아이조드총격치는 17kg · cm/cm², 비커트연화점은 106°C였다.

[실시 예 EC-2]

분리 공정전까지는 실시예 EA-1과 마찬가지로 행하고, 회수공정의 조건만을 변경하였다. 즉, 회수공정의 출구의 수지온도(Tav)를 210°C, 온도변동률(Tde)을 10%, 온도변동횟수(N)를 8회로 하는 이외는 마찬가지로 해서 성형물을 얻었다. 제조조건과 평가결과를 표 11에 표시한다.

상기 성형률 표면의 입자 A의 비율은 16%, 입자 B의 비율은 65%이며, 고무입자 A의 평균입자 직경은 0.7 μm 였다. 성형률의 광택의 평균치는 35%이며, 광택치 표준편차치는 4.9%, 아이조드총격치는 18kg · cm/cm², 비커트연화점은 106°C였다.

[표 11]

	EA - 1	EA - 2	EB - 1	EB - 2	EC - 1	EC - 2
분리 회수 출구						
Temp (°C)	230	250	210	230	230	210
변동률 (%)	3	2	8	6	5	10
변동 횟수 (회)	3	2	4	3	10	8
급	9	4	32	18	50	80
입자 A (%)	71.3	78.1	41	52	22	16
A의 평균직경(μm)	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6	0.7
입자B (%)	0.4	0.15	28	12	51	65
광택치평균치 (%)	95	97			26	35
광택표준편차 (%)	3.9	3.0			3.8	4.9
낙추총격치평균치 (cm)			87	82		
낙추총격치표준편차 (cm)			18.2	19.1		
아이조드 (kg · cm/cm ²)	17	18	17	17	17	18
총격치 VSP (°C)	106	106	106	106	106	106

(57) 청구의 범위

청구항 1

ABS수지 또는 ABS수지를 성분으로 함유하는 재료의 성형물에 있어서, 성형물 표면에서 0.5~1.5 μm 의 깊이에 존재하는 고무입자가, 성형물 표면과의 평행면의 초박절편법에 의한 전자현미경 사진으로 관찰되는 고무상 중합체입자(이하 고무입자)중에서, ① 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 1.50이하인 입자 A 및 ② 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 50이상인 입자 B의 적어도 2종류의 형태를 가지고, 또한 초박절편법에 의한 전자현미경 사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때에, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고 있고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위인 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물.

청구항 2

청구항 제 1항 기재의 입자 A 및 B의 면적범위로서, 초박절편법에 의한 전자현미경사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때에, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고 있고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위인 성형물을 얻는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 ABS수지.

청구항 3

제 1항에 있어서, 입자 B의 면적이 0.01~1.0%의 범위에 있고, 입자 A의 평균입자직경이 0.1~1.5 μm 인 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 입자 B의 면적이 1%를 초과 40%미만의 범위에 있고, 입자 A의 평균입자직경이 0.1~3 μm 인 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 입자 B의 면적이 40~90%의 범위에 있고, 입자 A의 평균입자직경이 0.2~5 μm 인 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 성형물.

청구항 6

제 1항에 있어서, ABS수지 또는 ABS수지를 성분으로서 함유한 재료의 성형물에 있어서, 초박절편법에 의한 전자현미경 사진으로 관찰되는 고무입자중에서, ① 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 1.50이하인 입자 A 및 ② 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 50이상인 입자 B로 했을때에, 성형물 표면으로부터 0.5~1.5 μm 의 깊이(성형물표면부근)와, 이 표면으로부터 두께방향으로 200 μm 이상의 깊이(성형물깊이부)에서의 고무입자에 대해서, a. 성형물 표면부근에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을때의, 이 표면부근의 입자 B의 면적의 비율을 X₁%, 입자 A의 면적의 비율을 Y₁%, X₁/Y₁= α_s 로 하고, b. 성형물 깊이부에서 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을때의, 입자 B의 면적의 비율을 X₂%, 입자 A의 면적의 비율을 Y₂%, X₂/Y₂= α_m 으로 했을 때, 이하의 식이 성립되는 것을 특징으로 하는 ABS계수지성형물.

$$\begin{aligned} 1 \times 10^{-4} &\leq \alpha_s \leq 0 \\ \alpha_m &\leq 1 \times 10^{-2} \\ \alpha_m/\alpha_s &\leq 5 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

청구항 7

청구항 제 1항 기재의 ABS 수지를 성분으로서 함유한 재료 100중량부속에 폴리카보네이트를 10~75중량부 함유하는 것을 특징으로 하는, 광택얼룩이 없는 내열성이 높은 ABS계수지성형물.

청구항 8

ABS수지 또는 ABS수지를 성분으로서 함유하는 재료의 성형물에 있어서, 성형물 표면에서 0.5~1.5 μm 의 깊이에 존재하는 고무입자가, 성형물 표면과의 평행면의 초박절편법에 의한 전자현미경 사진으로 관찰되는 고무입자중에서, ① 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 1.50이하인 입자 A 및 ② 긴 직경 a와 짧은 직경 b의 비율 a/b가 50이상인 입자 B의 적어도 2종류의 형태를 가지고, 또한 초박절편법에 의한 전자현미경 사진으로 관찰되는 고무입자의 전체면적을 100%로 했을 때에, 입자 A의 면적이 적어도 10%이상을 점유하고, 입자 B의 면적이 0.01~90%의 범위가 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 적어도 스티렌계단량체 및 아크릴로니트릴계단량체, 및 용액중합법에 의해서 얻게되는 고무상 중합체를 함유한 원료를 중합공정에 공급하여, 고무입자를 형성하면서 이 단량체의 일부 혹은 전체량을 중합하는 공정 및 이 공정후, 중합체, 미반응 단량체 및/또는 용제를 함유한 혼합액을 가열하고, 동시에 또는 가열후 감압실에 도입해서 단량체 및/또는 용제를 수지성분으로부터 분리하는 회수공정으로 이루어진 용액 또는 덩어리상 중합에 의해 ABS수지를 제조할때에, 회수공정의 출구의 온도를 180~300°C의 범위로 하고, (1)이 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)을 0.5~150의 범위가 되도록 회수공정의 온도를 변동시키거나 또는 (2)이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~150이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, ① 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)이

0.5~15의 범위가 되도록 회수공정의 출구의 온도를 변동시키거나 또는 ② 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 0.5~15가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법.

청구항 11

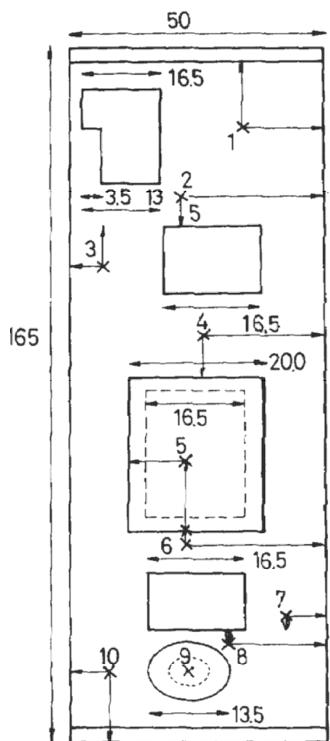
제 9항에 있어서, ① 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)이 15를 초과 35이하의 범위가 되도록 회수공정출구의 온도를 변동시키거나 또는 ② 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 15를 초과 35이하의 범위가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법.

청구항 12

제 9항에 있어서, ① 회수공정의 출구의 온도의 변동률(%)과 1시간당의 이 온도의 변동횟수의 곱(F)이 35를 초과 1500이내의 범위가 되도록 회수공정의 출구의 온도를 변동시키거나 또는 ② 이 온도를 변동시켜서 얻게된 2종이상의 ABS수지의 각각의 F와 혼합비율의 곱의 합이 35를 초과 1500이내의 범위가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 ABS계수지의 품질제어방법.

도면

도면 1a



× : 광택 또는 낙추 총 격강도 측정 개소 (단위: mm)

도면 1b

