



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0054430
 (43) 공개일자 2009년05월29일

(51) Int. Cl.
C08J 3/00 (2006.01) *B29B 7/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7003856
 (22) 출원일자 2009년02월25일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2009년02월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/007129
 국제출원일자 2007년08월13일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/025446
 국제공개일자 2008년03월06일
 (30) 우선권주장
 10 2006 040 058.5 2006년08월26일 독일(DE)
 10 2007 029 010.3 2007년06월23일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 데-51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
슈베를러, 크리스토프
 독일 42799 라이홀링엔 암 클로스터 35
뤼데케, 마르틴
 독일 47800 크레펠트 우에르딩어 스트라쎬 753
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 중합체의 배합 방법

(57) 요약

본 발명은 최종 생성물이 특히 낮은 함량의 잔류 용매와 동시에 낮은 함량의 단량체 또는 올리고머를 가지는, 스크류 압출기 상에서의 중합체 및 중합체 블렌드의 온화한 배합 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

코르트스, 크리스티안

독일 47829 크레펠트 암 오베르펠트 39

루돌프, 라이너

독일 51373 레버쿠젠 카를-두이스베르크-스트라췌
325

특허청구의 범위

청구항 1

스크류 샤프트 압출기(screw shaft extruder)를 사용하여 중합체 성분을 혼합하고 용융시키고 휘발성 성분을 제거하는, 휘발성 화합물의 총 잔류 함량이 1 중량% 미만이고 적어도 1종의 중합체는 열에 노출시 단량체 또는 올리고머로 분해되는 것인 2종 이상의 중합체의 배합 방법으로서,

(i) 압출기가 1개 이상의 용융 대역, 2개 이상의 탈기 대역 및 연행제(entraining agent)를 위한 1개 이상의 혼합 대역을 갖는 것이고,

(ii) 중합체 용융물에 도입되고 휘발성 화합물과 함께 압출기로부터 제거되는 비활성 연행제를 사용하여 탈기를 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 연행제를 500 mbar 미만의 감압 p_{abs} 를 가하여 휘발성 화합물과 함께 압출기로부터 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 질소, 영족 기체(noble gas) 또는 이산화탄소를 연행제로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체가 열가소성 중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체 또는 폴리스티렌 그래프트 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬렌 및 폴리아미드로 이루어진 제1 군으로부터 선택되는 중합체 ("분해 중합체"), 및 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 제2 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 ("비분해 중합체")를 중합체로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체와 폴리카르보네이트의 조합을 중합체로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 2종 이상의 중합체가 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체 또는 폴리스티렌 그래프트 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬렌 및 폴리아미드로 이루어진 분해 중합체의 군으로부터 선택되고, 중합체로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 분해 중합체와 나머지 비분해 중합체 사이의 두 중합체 성분의 혼합 비가 1 대 10 내지 2 대 1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 연행제의 첨가 및 휘발성 성분의 제거를 다수의 단계, 특히 2 또는 3 단계, 특히 바람직하게는 2 단계로 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 이중- 또는 다중-샤프트 스크류 압출기, 특히 이중-샤프트 스크류 압출기를 압출기로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 스크류 압출기가 샤프트가 동방향회전(co-rotation) 이중-샤프트 스크류 압출기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 압출기의 스크류 샤프트의 길이 대 직경 비가 32 내지 44인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 1개 이상의 용융 대역, 2개의 탈기 대역, 연행체를 위한 1개 내지 2개의 혼합 대역 및 계량(metering) 대역을 가지는 압출기를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 1개 이상의 용융 대역, 2개의 탈기 대역, 연행체를 위한 2개의 혼합 대역 및 계량 대역을 가지는 압출기를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 연행체의 양이 출발 물질의 총 처리량을 기준으로 0.1 내지 0.5%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 용융물로 충전된 스크류 구획으로의 연행체의 첨가를 혼합 대역 내에서 또는 스크류의 혼합 대역 직전에 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

중합체 성분의 모든 휘발성 성분의 총 함량이 1 중량% 미만인 중합체 혼합물의 제조를 위한 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 최종 생성물이 특히 낮은 함량의 잔류 용매와 동시에 낮은 함량의 단량체 또는 올리고머를 가지는, 스크류 압출기 상에서의 중합체 및 중합체 블렌드의 온화한 배합(compounding)을 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 중합체 제조에서, 충전제 및 보강재, 가소제, 커플링제, 윤활제, 안정화제 등을 첨가하여 플라스틱 원료 물질로부터 완성된 플라스틱 성형 조성물인 화합물(compound)을 생성하는 것을 배합이라 칭한다. 배합은 주로 압출기에서 실시하고 전달, 용융, 분산, 혼합, 탈기 및 압력 증대의 공정 작업을 포함한다.

<3> 보다 최근에는, 가능한 한 낮은 함량의 휘발성 성분이 플라스틱 혼합물 중에 요구된다. 따라서, 플라스틱 원료 물질의 배합에서 탈기가 점점 중요해지고 있다. 전형적으로, 플라스틱 원료 물질 중 탈기하고자 하는 휘발성 성분의 수준은 대략 500 내지 2000 ppm이고 완성된 화합물 중 잔류 함량은 400 ppm 미만이다.

<4> 감온성 중합체 또는 중합체 블렌드에서는 원료 물질에 이미 함유되어 있는 탈기하고자 하는 용매 및 잔류 단량체와는 별개로 배합 과정 동안의 분해에 의해 단량체가 또한 형성될 수 있으며, 이는 예를 들어 고무-개질된 폴리카르보네이트 블렌드의 경우 1,3-부타디엔 및 아크릴로니트릴이다. 분해 동역학은 매우 온도 의존적이다. 즉, 온도가 상승함에 따라 분해는 과비례하게 증가한다. 저압과 무관한 휘발성 성분의 효과적인 탈기에는 고온이 요구되나, 동시에 고온에서의 분해가 매우 증가한다는 점이 배합에서의 어려움이다. 또한, 에너지 투입량의 감소로 온도를 감소시키고 분해를 피하는 것은 화합물 성분의 용융 및 블렌딩에 문제를 일으킬 수 있으며 이것은 생성물 품질 (즉 기계적 특성 및 조성)에 부정적인 효과를 미친다는 것이 상황을 더 어렵게 만든다. 이는

특히 경제적인 배합 방법을 위해 요구되는 높은 처리 속도, 그에 따른 짧은 체류 시간에 적용된다. 처리량이 높은 경우, 휘발성 성분의 양호한 탈기는 종래 기술로는 분해 성분의 증가가 동시에 허용될 때에만 경제적으로 달성될 수 있다.

<5> 압출기에서의 연행제(entraining agent)의 사용은 사실상 공지되어 있지만, 흡입 용매 함량이 1% 초과인 중합체 용액의 탈기에 대해서만 공지되어 있다. 그러나, 중합체 용액은 블렌드 성분 및 첨가제의 추가 분산 없이 첨가된 액체이므로 고체 성분의 동시 용융은 일어나지 않는다. 여기서 DE 199 14 143 A1호를 예로서 언급하여야 한다. 그러나, 단량체 (또는 올리고머)의 분해 문제는 이 경우 제기되지 않는다. 1 중량% 이상의 함량을 가지는 휘발성 성분을 중합체의 용융과 함께 임의로는 연행제를 사용하여 제거하는 중합체 분말의 건조 방법은 또한 EP 0 768 157 A1호로부터 공지되어 있다. 이 기법은 큰 부피의 장치로 제한되고 단일의 고 용매-함유 중합체의 건조를 다룬다. 압출기를 이용한 중합체, 특히 폴리카르보네이트 블렌드의 배합에서의 연행제의 사용은 공지되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

<6> 본 발명은 감온성 중합체 화합물의 경제적인 제조 방법과 동시에 특히 고무-개질된 폴리카르보네이트 블렌드의 제조에서 매우 낮은 휘발성 및 분해 성분의 잔류 함량을 제공하는 목적을 기초로 한다.

<7> 상기 목적은 본 발명에 따라 압출기에서의 배합 동안 연행제, 특히 질소의 도입에 의해 탈기를 개선시킴으로써 달성된다. 연행제의 도입을 위한 스크류 충전은 특히 통상적인 스크류 충전과 비교하여 추가로 요구되는 연행제용 혼합 대역이 추가 에너지 투입량을 야기함에도 불구하고, 용융 온도가 경미하게만 증가되므로, 결국 분해가 통상적인 배합 과정에서보다 더 높지 않도록 실시할 수 있다.

<8> 본 발명은 스크류 샤프트 압출기(screw shaft extruder)를 사용하여 중합체 성분을 혼합하고 용융시키고 휘발성 성분을 제거하는, 휘발성 화합물의 총 출발 잔류 함량이 최종 생성물의 조성을 기준으로 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 이하이고 적어도 1종의 중합체는 열에 노출시 단량체 또는 올리고머로 분해되는 것인 2종 이상의 중합체의 배합 방법으로서,

<9> (i) 압출기가 1개 이상의 용융 대역, 2개 이상, 바람직하게는 2개 내지 4개, 특히 바람직하게는 2개의 탈기 대역 및 연행제를 위한 1개 이상, 바람직하게는 1개 내지 2개, 특히 바람직하게는 2개의 혼합 대역을 갖는 것이고,

<10> (ii) 중합체 용융물에 도입되고 휘발성 화합물과 함께 압출기로부터 제거되는 비활성 연행제를 사용하여 탈기를 실시하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

<11> 바람직하게는 압출기는 또한 계량(metering) 대역을 가진다.

<12> 바람직한 실시양태에서, 연행제는 500 mbar 미만, 특히 바람직하게는 100 mbar 미만의 감압 p_{abs} 을 가하여 휘발성 화합물과 함께 압출기로부터 제거한다.

<13> 질소, 영족 기체(noble gas) 또는 이산화탄소가 연행제로 바람직하게 사용되며, 질소가 특히 바람직하다.

<14> "1종 이상의 중합체의 열에 대한 노출"은 중합체 성분을 통상적으로 용융 가공하는 온도인 것으로 이해된다. 상기 온도는 중합체 또는 중합체 혼합물에 개별적으로 맞추어져 있고 당업자에게 공지되어 있다. 대개, 상기 온도는 400°C 이하의 범위이다. 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 (ABS)와 폴리카르보네이트의 조합의 경우, 240°C 내지 310°C, 바람직하게는 270 내지 300°C의 온도가 열에 대한 노출인 것으로 이해된다.

<15> 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 열가소성 중합체, 특히 바람직하게는 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체 또는 폴리스티렌 그래프트 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬렌 및 폴리아미드로 이루어진 제1 군으로부터 선택된 1종 이상의 중합체 (이하 "분해 중합체"로 지칭함), 및 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 제2 군으로부터 선택된 1종 이상의 중합체 (이하 "비분해 중합체"로 지칭함)가 중합체로 사용되고; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 (ABS)와 폴리카르보네이트의 조합이 특히 바람직하게 사용된다.

<16> 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체 및 폴리스티렌 그래프트 공중합체, 폴리아크릴레이트 및 폴리알킬렌으로 이루어진 분해 중합체의 군으로부터 선택된 2종 이상의 중합체가 사용되고; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체와 폴리아미드의 조합이 특히 바람직하게 사용된다.

- <17> 언급한 둘 모두의 실시양태에서, 바람직하게는 분해 중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 (ABS), 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <18> 바람직한 방법에서 두 중합체 성분의 혼합 비는 단량체 분해 중합체와 나머지 비분해 중합체 사이에서 1 대 10 내지 2 대 1이다.
- <19> 이중- 또는 다중-샤프트 스크류 압출기, 특히 이중-샤프트 스크류 압출기를 특징으로 하는 방법이 또한 바람직하게 사용된다. 스크류 압출기는 특히 바람직하게는 샤프트가 동방향회전(co-rotation) 이중-샤프트 스크류 압출기이다.
- <20> 통상적인 기법에 의한 배합 방법으로는, 예를 들어 대략 50%의 폴리카르보네이트 함량을 가지는 폴리카르보네이트/ABS 블렌드에 대해 각 경우 분해 1,3-부타디엔의 잔류 함량이 최대의 목적하는 값을 초과함 없이 단지 58% 미만의 탈기 효율이 달성가능하다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법으로는, 한층 더 낮은 분해로 동일한 처리량의 동일한 중합체 블렌드에 대해 68%의 탈기 효율을 달성할 수 있다 (표 2 및 3 참조). 통상적인 기법으로 68%의 탈기 효율을 달성하는 것이 바람직하지만, 분해 1,3-부타디엔의 잔류 함량이 대략 300% 상승할 것이다.
- <21> 사용되는 압출기의 스크류 샤프트의 길이/직경 비는 특히 바람직하게는 32 내지 44이다. 최상의 결과는 36의 길이/직경 비로 달성되었다.
- <22> 특히 바람직한 형태에 따라, 압출기는 1개 이상의 용융 대역, 1개 내지 2개의 탈기 대역, 연행체를 위한 1개 내지 2개의 혼합 대역 및 계량 대역을 가진다.
- <23> 최상의 결과는 특히 바람직한 방법에 따라 출발 물질의 총 처리량을 기준으로 0.1% 내지 0.5%의 연행체의 양으로 달성되었다.
- <24> 방법의 추가 바람직한 형태에 따라, 연행체를 위한 혼합 대역이 용융물로 채워지도록 한다.
- <25> 또한 용융물-충전된 스크류 구역에서 연행체를 직접적으로 혼합 대역 또는 스크류의 혼합 대역 직전에 첨가하는 추가 바람직한 방법에 의해서도 매우 양호한 결과가 달성되었다.
- <26> 용융물 스트림의 빈번한 재배열 및 넓은 체류 시간 분포를 생성하는 스크류 요소가 연행체의 도입을 위해 바람직하다. 톱니 모양의 혼합 요소로 매우 양호한 결과가 달성되었다. 또한, 스크류 혼합 요소, 혼련 블록(kneading block), 편심판(eccentric disk), 회귀 요소 등을 예를 들어 연행체의 도입을 위해 사용할 수 있다.
- <27> 본 발명은 또한 중합체 성분의 모든 휘발성 성분 (특히 1,3-부타디엔, 아크릴로니트릴, 스티렌, 4-비닐-1-시클로헥센, 에틸벤젠, 클로로벤젠; 헤드스페이스(headspace) 기체 크로마토그래피에 의해 측정함)의 총 함량이 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 미만인 중합체 혼합물의 제조를 위한 본 발명의 다른 방법의 용도를 제공한다.

실시예

- <29> 이중-스크류 압출기는 2개의 서로 맞물리는 동방향회전 샤프트 (나타내진 없음)가 배열된 11개의 부분으로 이루어진 하우징을 가진다. 배합하고자 하는 성분을 하우징 부분 (2)에 형성된 흡입 개구 (1)을 통해 압출기에 공급한다. 하우징 부분 (9 및 11)은 각 경우 배기 장치 (나타내진 없음)에 연결된 통풍 개구 (14, 16)을 함유한다. 하우징 부분 (7 및 10)은 각 경우 연결부 (13, 15)가 장치되어 있으며, 이를 통해 연행체인 질소가 첨가된다.
- <30> 마지막 하우징 부분 (12)는 계량 대역을 형성하며, 그 끝에서 배합되고 탈기된 생성물이 압출기를 나간다.
- <31> 하우징 부분 (4 내지 6)의 영역은 스크류 샤프트의 혼련 요소가 있는 용융 대역이다.
- <32> 하우징 부분 (7 및 10)의 영역에서, 혼합 요소가 스크류 샤프트의 전달 요소 사이에 배열된다.
- <33> 통풍 개구 (14, 16) 아래의 하우징 부분 (9 및 11)의 영역에서, 피치(pitch)는 각 경우 스크류의 외부 직경보다 더 크다.
- <34> 하우징 부분 (3 및 8)은 각 경우 과립을 위한 전달 대역 (3) 또는 용융물을 위한 전달 대역 (8)을 함유한다.
- <35> 휘발성 성분 (1,3-부타디엔, 아크릴로니트릴, 스티렌, 4-비닐-1-시클로헥센, 에틸벤젠, 클로로벤젠)의 잔류 함량은 헤드스페이스 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 물질의 시료를 γ -부티로락톤 중에 용해시키고 헤드스페이스 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 화염 이온화 검출기를 검출기로 사용하였다. 내부 스텐

다드를 사용하여 정량적인 평가를 수행하였다. 방법의 작동 범위는 관련 물질에 의존하였고, 0.1 내지 500 mg/kg의 범위였다. 1,3-부타디엔에 대한 검출 한계는 0.1 mg/kg이었고; 기타 물질에 대한 검출 한계는 5 mg/kg 이었다.

<36> 50개의 과립 중 용융되지 않은 입자의 수는 출발 물질의 용융되지 않은 입자에 대해 현미경을 사용하여 50개의 과립 입자 (대략 3 mm x 3 mm x 3 mm의 부피)를 시험하여 측정하였고 관측된 입자를 세었다.

<37> **실시예 1 (참고예)**

<38> 휘발성 화합물의 투입 농도가 660 ppm인 폴리카르보네이트 (PC)와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 (ABS) (대략 50 중량%의 PC 함량; PC 유형: 마크롤론(Makrolon) 2600, 제조처 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG); ABS 유형: 대략 1000 ppm의 잔류 단량체가 있는 유화액 ABS)의 배합을 우선 ZSK 120 유형 (코페리온 베르너 운트 플라이데러(Coperion Werner & Pfleiderer))의 이중-샤프트 스크류 압출기로 종래 기술에 따른 통상적인 방법으로, 즉 연행제의 첨가 없이 실시하였다.

<39> 모든 중합체 성분 및 첨가제 (이형제, 열 안정화제, 산화방지제)를 하우징의 제1 부분 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 용융물을 하우징의 끝에서 두번째 부분에서 탈기하였다. 공정 파라미터 및 잔류 함량은 하기 표에 나타내었다. 모든 실시예에서, 압출기를 나갈 때 용융물의 온도는 대략 300℃였다.

표 1

처리량	속도	압력	잔류 함량		탈기 효율
			모든 휘발성 성분의 합	1,3-부타디엔	
kg/h	l/min	mbar	ppm	ppm	%
1700	250	110	343	0.4	48

<40> <41> 상기 언급한 처리량으로 단지 48%의 탈기 효율이 달성되었다.

<42> 탈기 효율은 하기 식에 따라 계산하였다:

$$\frac{\sum \text{잔류 함량}_{\text{투입량}} - \sum \text{잔류 함량}_{\text{생산량}}}{\sum \text{잔류 함량}_{\text{투입량}}} \cdot 100\%$$

<43> <44> **실시예 2 (참고예)**

<45> PC/ABS (대략 50%의 PC 함량)의 배합을 실시예 1에서와 같이 660 ppm의 휘발성 성분의 투입 농도로 ZSK 58Mc (코페리온 베르너 운트 플라이데러)로 현행 통상적인 방법으로 실시하였다.

<46> 모든 성분을 제1 하우징 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 용융물을 끝에서 두번째 하우징에서 탈기하였다. 2개 군의 시험을 수행하였다:

<47> 제1 시험군: 속도의 변화

<48> 제2 시험군: 탈기 압력의 변화

<49> 공정 파라미터 및 잔류 함량을 하기 표에 나타내었다.

표 2

처리량	속도	압력	잔류 함량		탈기 효율	비에너지 투입량
			모든 휘발성 물질의 합	1,3-부타디엔		
kg/h	l/min	mbar	ppm	ppm	%	kWh/kg
제1 시험군						
1000	550	50	376.2	0.2	43	0.129
1000	720	50	315.3	0.3	53	0.139
1000	920	50	273.15	0.7	59	0.149
1000	1000	50	278.8	0.8	58	0.151
1160	1200	50	259.1	1.1	61	0.154
제2 시험군						
1000	720	100	305.2	0.2	54	0.135
1000	720	50	298.3	0.3	55	0.134
1000	720	9	307.2	0.2	54	0.138
800	540	100	350.2	0.2	47	0.129
800	540	45	316.2	0.2	52	0.128
800	540	8	293.2	0.2	56	0.127

<50>

<51> 결과:

<52> 제1 시험군: 속도의 상승으로 (이는 에너지 투입량의 상승과 동일한 효과를 가짐), 휘발성 화합물의 모든 잔류 함량의 합은 떨어졌으나, 동시에 분해된 1,3-부타디엔의 함량은 1 ppm 초과로 상승하였다. 1 ppm 미만의 1,3-부타디엔 함량이 여전히 달성되는 최대 탈기 효율은 59%였다.

<53> 제2 시험군: 진공의 감소로는, 일련의 제1 시험과 비교하여 탈기 효율의 상승이 달성될 수 없었다.

<54> 또한, 제1 및 제2 시험군의 최종 생성물에서, 50개의 과립 중 18개 내지 44개의 큰 용융되지 않은 중합체 입자가 있었다.

<55> **실시예 3 (2개의 탈기 대역이 있는 참고예)**

<56> 휘발성 화합물의 투입 농도가 990 ppm인 PC/ABS (대략 50%의 PC 함량; 실시예 1에서와 같은 성분)의 배합을 용융 대역 후 두 지점에서 진공 탈기가 있는 이중-샤프트 스크류 압출기 유형 ZSK 32Mc (코페리온 베르너 운트 플라이트러)로 실시하였다.

<57> 모든 중합체 성분 및 첨가제 (이형제, 열 안정화제, 산화방지제)를 제1 하우징 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 공정 파라미터 및 잔류 함량은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

처리량	속도	압력 1	압력 2	잔류 함량		탈기 효율	비에너지 투입량	50 개의 과립 중 용융되지 않은 입자의 수
				모든 휘발성 성분의 합	1,3-부타디엔			
kg/h	l/min	mbar	mbar	ppm	ppm	%	kWh/kg	
168.5	600	54	57	428.6	0.6	56.7	0.135	4

<58>

<59> 결과:

<60> 2개의 탈기 대역로는 탈기 효율의 증가를 달성할 수 없었다.

<61> **실시예 4 (1개의 탈기 대역 및 1개의 연행 기체 공급이 있는 참고예)**

- <62> 휘발성 화합물의 투입 농도가 990 ppm인 PC/ABS (대략 50%의 PC 함량; 실시예 1에서와 같은 성분)의 배합을 진공 탈기 및 연행제 기체 공급이 있는 이중-샤프트 스크류 압출기 유형 ZSK 32Mc (코페리온 베르너 운트 플라이테러)로 실시하였으며, 중합체 용융물로의 연행제 기체 공급은 탈기 전에 실시하였다.
- <63> 모든 중합체 성분 및 첨가제 (이형제, 열 안정화제, 산화방지제)를 제1 하우징 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 공정 파라미터 및 잔류 함량은 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

처리량	속도	질소	압력	잔류 함량		탈기 효율	비에너지 투입량	50 개의 과립 중 용융되지 않은 입자의 수
				모든 휘발성 물질의 합	1,3-부타디엔			
kg/h	l/min	%	mbar	ppm	ppm	%	kWh/kg	
168.5	600	0.5	57	358.5	0.5	63.8	0.136	4
168.5	600	1	53	352.5	0.5	64.4	0.136	11
168.5	600	1.3	53	371.5	0.5	62.5	0.135	4

- <64>
- <65> 결과:
- <66> 탈기 효율은 낮은 1,3-부타디엔 잔류 함량과 동시에 실시예 1 내지 3과 비교하여 개선될 수 있었다. 그러나, 50개의 과립 중 여전히 4개 내지 11개의 용융되지 않은 입자가 있었다.

실시예 5 (본 발명에 따름; 2개의 탈기 대역 및 1개의 연행제 기체 공급이 있음)

- <67>
- <68> 휘발성 화합물의 투입 농도가 990 ppm인 PC/ABS (대략 50%의 PC 함량; 실시예 1에서와 같은 성분)의 배합을 2회의 진공 탈기 및 중합체 용융물로의 연행제 기체 공급이 있는 이중-샤프트 스크류 압출기 유형 ZSK 32Mc (코페리온 베르너 운트 플라이테러)로 실시하였으며, 연행제 기체 공급은 두 탈기 대역 사이에 실시하였다.
- <69> 모든 중합체 성분 및 첨가제 (이형제, 열 안정화제, 산화방지제)를 제1 하우징 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 공정 파라미터 및 잔류 함량은 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

처리량	속도	질소	압력 1	압력 2	잔류 함량		탈기 효율	비에너지 투입량	50 개의 과립 중 용융되지 않은 입자의 수
					모든 휘발성 성분의 합	1,3-부타디엔			
kg/h	l/min	%	mbar	mbar	ppm	ppm	%	kWh/kg	
168.5	600	0.5	53	54	291.5	0.5	70.5	0.133	8
168.5	600	1	50	51	307	0.5	69	0.136	4
168.5	600	1.3	52	53	310	0.5	68.7	0.135	8

- <70>
- <71> 결과:
- <72> 탈기 효율은 낮은 1,3-부타디엔 잔류 함량과 동시에 실시예 1 내지 4와 비교하여 개선될 수 있었다. 그러나, 50개의 과립 중 여전히 4개 내지 8개의 용융되지 않은 입자가 있었다.

실시예 6 (본 발명에 따름; 2개의 탈기 대역 및 2개의 연행제 기체 공급이 있음)

- <73>
- <74> 휘발성 화합물의 투입 농도가 671 ppm인 PC/ABS (대략 50%의 PC 함량; 실시예 1에서와 같은 성분)의 배합을 본 발명에 따른 연행제 기체 공급이 있는 개조된 이중-샤프트 스크류 압출기 유형 ZSK 32Mc (코페리온 베르너 운트 플라이테러)로 실시하였다 (도 1 참조).
- <75> 모든 중합체 성분 및 첨가제 (이형제, 열 안정화제, 산화방지제)를 제1 하우징 내의 공급 호퍼에 공급하였다. 168.5 kg/h의 출발 물질을 기준으로 0.5%의 질소를 두 지점에서 용융물에 공급하였다. 공정 파라미터 및 잔류 함량은 하기 표 6에 나타내었다.
- <76> 매우 낮은 잔류 함량의 휘발성 화합물 및 양호한 기계적 및 유동학적 특성을 가지는 화합물을 제6항에 따른 본

발명에 따른 방법으로 제조하였다. 매우 낮은 1,3-부타디엔 함량 (0.6 ppm)과 동시에 탈기 효율은 68.2%였다.

<77> 168.5 kg/h (이는 통상적인 방법과 동일한 토크 밀도를 가지는 이중-스크류 압출기에 대해 현재 사용되는 것으로 증가된 처리량에 상응한다)의 처리량에서, 50개의 과립 중 단지 하나의 용융되지 않은 입자가 관측되었다.

표 6

처리량	속도	질소 1	질소 2	압력 1	압력 2	잔류 함량		탈기 효율	비에너지 투입량	50 개의 과립 중 용융되지 않은 입자의 수
						모든 휘발성 성분의 합	1,3-부타디엔			
kg/h	l/min	%	%	mbar	mbar	ppm	ppm	%	kWh/kg	
168.5	600	0.5	0.5	55	50	213.6	0.6	68.2	0.138	1

<78>

도면의 간단한 설명

<28> 본 발명은 예시적인 실시양태를 나타내는 도면에 의해 하기에 더 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명에 따른 방법을 사용하기 위한 이중-스크류 압출기의 개략적인 종방향 단면도를 나타낸다.

도면

도면1

