

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 279/02	(45) 공고일자 2000년02월01일	(11) 등록번호 10-0241570
(21) 출원번호 10-1997-0019830	(24) 등록일자 1999년11월04일	(65) 공개번호 특1997-0074810
(22) 출원일자 1997년05월21일	(43) 공개일자 1997년12월10일	
(30) 우선권주장 MI 96/A 001016	1996년05월21일	이탈리아(IT)
(73) 특허권자 에니켄 에스.피.에이.	마르코 제나리 이탈리아 밀란 피아짜 델라 리퍼블리카 16	
(72) 발명자 쁘레띠 다비드	이탈리아 46036 레베르 (망또바) 비아 그라찌올리 14 로씨 안나 그라짜아 이탈리아 46100 망또바 비아 까이롤리 4 노치 로베르도 이탈리아 46030 비르길리오 (망또바) 비아 치사 86/4 베키니 니콜라 이탈리아 37054 노가라 (베로나) 비아 까셀라 18	
(74) 대리인 박해선, 조영원		

심사관 : 백영란

(54) ABS 수지의 제조방법

요약

본 발명은

- 스티렌 및 아크릴로니트릴을 함유하는 단량체의 혼합물 내에 용해된 S-B 형의 디블록 선형 고무로 구성된 용액을 제조하고;
- 단계 (a) 의 용액에, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 평균 부피 직경이 1.5 μm 이상인, 1종 이상의 예비성형된 ABS 수지를 공급하고;
- 예비성형된 ABS 수지를 단계 (a) 의 용액에 용해시키고;
- 상기 수득된 용액을 ABS 수지용 중합화 반응기에 연속적으로 공급하고;
- 최종 용액을 중합화시켜 다형성 형태의 ABS 를 제조하는 것으로 이루어진, ABS 의 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 ABS 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

보다 상세히, 본 발명은 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자가 다형성 분포된 ABS 중합체의 연속식 및 덩어리-용액식 제조 방법에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 또한 고광택과 함께 충격강도, 탄성계수, 항복점 및 극한 인장강도와 같은 우수한 물리기계적 특성을 갖는 ABS 수지에 관한 것이다.

고무, 특히 디엔 고무로 강화된 비닐방향족 공중합체는, 시중에 공지되고 문헌상에 널리 기재된, 잘 알려진 테크로폴리머 군의 일례이다. 이들 공중합체의 특정 예로는, 예를 들어, 중합체성 매트릭스 내에 분산된, 폴리부타디엔과 같은 고무 입자를 함유하는, 일반적으로는 ABS 수지로 알려진 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체가 있다.

상기 공중합체는 연속식 또는 뱃치식, 에멀션식, 덩어리식, 용액식 또는 조합된 덩어리/현탁식 방법일 수 있는 다양한 중합 방법에 따라 제조될 수 있다.

덩어리-용액식 및 연속식 중합화 방법은 공지되어 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제 2.694.692 호, 제 3.243.481 호 및 제 3.658.946 호, 및 유럽특허출원공개명세서 제 400.479 호에 개시되어 있다. 상기

방법은 고무재료를 비닐 방향족 단량체 내 또는 단량체들의 혼합물 내에 용해시키고, 라디칼성 중합화 개시제 및 임의로 불활성 희석제를 첨가한 후, 생성된 용액을 중합화하는 것으로 구성된다. 중합화 반응 개시 직후, 단량체들의 혼합물 내 고무재료 용액은 2 개의 상으로 분리되는데, 이들 중 단량체의 혼합물 내 고무 및 용매의 용액으로 구성된 첫번째 상은 먼저 연속상을 형성하는 반면에, 단량체의 혼합물 내 상기 생성된 공중합체 및 용매의 용액으로 구성된 두번째 상은 상 내에 물방울의 형태로 분산된 채 존재한다.

중합화 및 그에 따른 변환이 진행됨에 따라, 첫번째 상이 줄어들면서 두번째 상의 양이 증가한다. 두번째 상의 부피가 첫번째 상의 부피와 동일해지는 순간, 일반적으로 상-역전이라 불리는 상-변화가 일어난다. 상기 상-역전이 일어날 때, 고무 용액의 물방울이 중합체 용액 내에 형성된다. 상기 고무 용액의 물방울이 차례로, 이제는 중합체성 연속상이 된 작은 방울을 동그렇게 감싼다. 상기 과정 중 예 중합체 사슬의 일부분 상에서 그래프트화도 일어난다.

중합화는 일반적으로 몇 개의 단계로 수행된다. 예비중합화라고 불리는 1차 중합화 단계에서, 단량체 내 또는 단량체들의 혼합물 내 고무의 용액이 상-역전이 일어나는 변환에 이를 때까지, 중합되어진다. 중합화는 목적하는 변환에 이를 때까지 연속적으로 계속된다.

덩어리-용액식 중합화는, 고무가 입자 형태로 중합체성 매트릭스 내에 분포되어 있는, 물리기계적 성질 및 고풍택이 양호한 균형을 이루는 비닐 방향족 공중합체의 제조를 가능하게 한다. 그러나, 적어도 ABS 공중합체의 경우, 에멀션식 합성 방법으로 수득된 제품의 대표값에 이르는 것은 불가능하다.

ABS 의 물리기계적 특성 및 광택 사이의 균형을 개선하기 위하여 다양한 시도가 있었으며, 문헌에 개시되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 4.421.895 호, 제 4.587.294 호 및 제 4.639.494 호 또는 유럽특허출원공개명세서 제 277.687 호에 개시된 바와 같이, 저점도 또는 블록 고무 (방사상 또는 분지형) 인 것 중에서 작동하면서, 고무를 사용하고 선택하려는 시도가 있었다. 고무 입자의 이형성분포를 갖는 ABS 수지에 대한 기타 시도가 있었다.

유럽특허출원공개명세서 제 412.801 호는 입자가 이형성(bimodal) 분포된 고무 (HIPS 및 ABS) 로 강화된 공중합체의 덩어리-용액식 및 연속식 제조 방법을 개시하고 있다. 본 방법에 따라, 초기 단량체의 10 내지 50 % 의 변환율로, 2 개의 예비중합체가 2 개의 플러그-플로우형 평행 반응기 내에서 별도로 형성된다.

첫번째 예비중합체는 0.05 내지 1.5 μm 크기의 고무 입자를 함유하며, 두번째 예비중합체는 0.7 내지 10 μm 크기의 고무 입자를 함유한다. 상기 2 개의 예비중합체는 각각의 반응기로부터 연속적으로 추출되고, 적절한 비율로 혼합되고, 원하는 변환도(65 ~ 80 %)에 이를 때까지 연속적으로 배열된 2 개 이상의 반응기 내에서 중합화된다. 용매 및 미변환된 단량체들은 이후에 탈장 (devolatilization) 에 의해 제거된다.

예비중합체의 2 흐름 사이의 비율은 첫번째 예비중합체로부터 유래한 고무 입자가 최종 생성물의 고무 함량의 50 내지 95 중량% 를 형성하는 정도라야만 한다. 이렇게 제조된 중합체의 기계적 성질/광택의 균형은 단일 성분을 압출기 내에서 기계적으로 혼합함으로써 수득되는 생성물보다 우수한 균형을 이룬다.

상기 방법은 고탄성 및 고풍택의 내충격성 폴리스티렌 제조에 특히 바람직한 반면에 현저한 탄성수치가 수득되지 않기 때문에 ABS 수지에는 덜 유리하다는 것이 판명되었다. 또한, 후자의 생성물에 대해서는, 그들의 가치 평가의 기본적인 파라미터인 광택 수치가 제공되지 않는다.

상기 방법의 또다른 단점, 특히 ABS 수지의 제조와 관련된 방법의 단점은, 전통적인 공장설비 레이아웃에 대해서, 1 개 이상의 가외 중합화 반응기가 추가되어야만 한다는 사실에 있다. 또한, 형성된 형태의 공정조절을 무엇보다도 2 개의 예비중합체의 혼합상 내에서 수행할 필요가 있다. 공장설비의 상기 섹션에서 발생하는 임의의 생산적인 오기능이 상기 생성물의 품질을 회복불가능할 정도로 위태롭게 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원인은 이제 이형성 구조 또는 다형성 구조를 갖고 광택 및 기계적 성질이 우수한 균형을 이루는 ABS 공중합체의 신규 제조방법을 발견하여, 선행기술의 단점을 극복하였다.

따라서, 본 발명은

- a) 스티렌 및 아크릴로니트릴을 함유하는 단량체의 혼합물 내에 용해된 S-B 형의 디블록 선형 고무로 구성된 용액을 제조하고;
- b) 단계 (a) 의 용액에, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 평균 부피 직경 (D_w) 이 1.5 μm 이상인, 1 종 이상의 예비성형된 ABS 수지를 공급하고;
- c) 예비성형된 ABS 수지를 단계 (a) 의 용액 내에 용해시키고;
- d) 이 용액을 ABS 수지용 중합화 반응기에 연속적으로 공급하고;
- e) 최종 용액을 중합화시켜 다형성 형태의 ABS 를 생산하는 것으로 이루어진, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 크기가 다형성 분포된 ABS 의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 방법은, 연속적으로 배열된 2 개 이상의 플러그-플로우 반응기 및 1 개 이상의 탈장기로 구성된, 통상적인 덩어리-용액식 및 연속식 ABS 중합화 공장설비로 수행될 수 있다. 상기 형태의 공장설비 및 관련 제조 방법이 미국특허 제 2.694.692 호, 제 3.243.481 호 및 제 3.658.946 호 또는 유럽특허출원공개명세서 제 400.479 호에 개시되어 있다.

본 발명의 방법에 따라, 단계 (a) 의 용액을 제조하기 위하여, S-B 형의 디블록 선형 고무를 사용하며, 여기서 S 는 5,000 내지 50,000 의 평균 분자량 (Mw) 을 갖는, 스티렌과 같은 비닐방향족 단량체로부터 유래한 비-엘라스토머성 중합체 블록을 나타내고, 반면에 B 는 2,000 내지 250,000 의 평균 분자량 (Mw) 을 갖는, 부타디엔과 같은 공액 디엔으로부터 유래한 엘라스토머성 중합체 블록을 나타낸다. 상기 고무 내에서, S 블록의 양은 총 S-B 고무에 대해서 5 내지 15 중량% 이다.

본 발명의 방법에 사용된 S-B 고무는, ABS 수지를 제조하는 덩어리-용액 방법에서, 평균 부피 직경이 0.1 ~ 1.5 μm 인 고무 입자를 갖는 공중합체를 제공한다는 특징을 갖는다.

실온 또는 100 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않는 온도에서 단량체들의 혼합물 내에 디블록 고무를 용해시킴으로써, 통상적인 기술로 단계 (a) 의 용액을 제조한다. 고무의 양은, ABS 수지를 위한 중합화 방법에 상응하여, 총 용액의 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 이다.

디블록 고무의 용매로 작용하는 단량체들의 혼합물은 스티렌 및 아크릴로니트릴로 구성된다. 상기 혼합물에서, 아크릴로니트릴은 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량% 인 반면에, 스티렌은, 이에 상응하여, 95 내지 55 중량%, 바람직하게는 85 내지 65 중량% 이다. 임의로, 스티렌은, 예를 들어, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌 등과 같은 또다른 비닐방향족 단량체로, 또는, 예를 들어, 말레산 무수물과 같은 다른 에틸렌성 불포화 단량체로 50 중량% 까지 부분적으로 치환될 수 있다. 또한, 아크릴로니트릴도 또 다른 아크릴성 단량체, 예를 들어, 알킬기가 1 내지 8 개의 탄소원자를 함유하는 아크릴산 또는 메트아크릴산의 알킬 에스테르로부터 선택된 단량체로 50 중량% 까지 부분적으로 치환될 수 있다.

단량체들뿐만 아니라, 용매 베이스도 중합화 온도에서 액체상태로 존재하는 방향족 탄화수소로부터 선택된 추가 희석제들을 함유할 수 있다. 희석제들의 예로는 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 또는 이들의 혼합물들이 있다. 선택적으로, 비극성 화합물, 예를 들어, 1 종 이상의 상기 방향족 탄화수소 및 극성 화합물의 혼합물이 용매로서 사용될 수 있다. 극성 성분은, 탄소 및 수소로 구성되며, 분자 내에 산소 또는 질소와 같은 1 종 이상의 이형원자를 함유하는 유기 화합물을 칭한다. 상기 유도체는 지방족

이고, 포화상태이며, 중합화 온도에서 액체인 것이 바람직하며, 그의 분자가 대칭이 아닐 경우, 3×10^{-30} C*m 이상의 양극 모멘트값에 의해 특징지어진다. 디옥산과 같은 대칭형 분자도 상기 군에 포함된다. 극성 성분의 예로는 시클로헥세논, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디옥산 등이 있다. 이들 중 아세토니트릴 및 프로피오니트릴이 바람직하다. 용매 혼합물 내 극성 성분의 함량은 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량% 로 다양할 수 있다.

본 발명에 따라, 단량체들의 혼합물 내 디블록 고무 용액에, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 평균 부피 직경이 1.5 μm 이상, 예를 들어 3 내지 15 μm 인 것을 특징으로 하는 1 종 이상의 예비성형된 ABS 수지를 첨가한다. 상기 예비성형된 ABS 수지를 최종-생성물에 대해 0.5 ~ 15 중량% 의 양으로 첨가한다.

상기 예비성형된 ABS 수지는 연속 덩어리식 또는 덩어리-현탁액 방법으로 중합화하여 수득되는 것이 바람직하고, 20 중량% 이상의 고무상 함량, 220 $^{\circ}\text{C}$ /10 Kg (ASTM D1238) 에서 측정시 5 g/10' 이상의 MF1, 및 12.7 mm 시험시료 (ASTM D256) 상에서 80 J/m 이상의 충격강도를 특징으로 한다. 또한, 상기 생성물은 시중에서, 예를 들어 본 출원사의 상표명 SINKRAL 시리즈 X2000 으로 수득가능하다.

블록 고무입자의 크기가 다형성 분포인 본 발명의 ABS 가, 예를 들어, 덩어리식, 용액식 및 덩어리-현탁액식 중합화와 같이, 가교-결합된 내충격성 중합체의 제조를 위해 사용된 어떠한 통상적인 방법으로도 제조될 수 있다 하더라도, 중합화가 연속식 및 덩어리-용액식으로 수행될 때, 상기 장점이 보다 명백해진다.

본 중합화 기술에 따라, 고무 및 예비성형된 ABS 수지는 가능한 용매의 존재하에 단량체 내에 용해된다. 후자는, 단량체, 고무 및 예비성형된 ABS 의 총량에 대해서, 0 내지 100 중량% 의 양으로 존재하고, 생성된 용액은 개시제의 존재하에 중합화된다.

중합화는 일반적으로, 연속적으로 배열된, 플러그-플로우를 가진 2 개 이상의 수직 튜브형 교반 반응기내에서 수행된다. 길이/직경의 비율이 2 이상, 바람직하게는 3 내지 10 인 수직 튜브형 반응기가 바람직하다.

각 반응기는 공급된 성분의 증발이 일어나는 압력보다 높은 압력으로 유지된다. 상기 압력은 일반적으로 0.5 내지 5 바이며, 반면에 온도는 70 내지 170 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

첫번째 반응기의 출구에서, 단량체에 대해서, 20 ~ 60 중량%, 바람직하게는 25 ~ 50 중량% 의 중합화 변환을 수득하고, 이후의 반응기에서 중합화를 완료하는 것이 바람직하다.

목적하는 변환도 (65 ~ 95%) 에 이르렀을 때, 남아있는 용매 및 미변환된 단량체들은 진공 하 및 고온 (200 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$) 에서 제거되고, 생성된 중합체는 다이를 통하여 압출, 냉각되고, 목적하는 크기의 과립으로 절단된다. 진공 하에서 제거된 가스성 생성물은 응축되고, 임의로 첫번째 반응기 또는 고무 및 ABS 의 용해장차로 재활용되어진다.

단량체/용매 혼합물 내 고무 및 예비성형된 ABS 수지의 용해는 단일 혼합기 내에서 또는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도로 유지되는 첫번째 혼합기에는 스티렌, 용매, 고무 및 예비성형된 ABS 수지가 도입되고, 가열되지 않는 두번째 혼합기에는 중합화 개시제, 아크릴로니트릴 및 가능하다면 추가적인 용매 분량을 첨가하는 2 개의 별도 혼합기 내에서 수행될 수 있다.

사용되는 개시제는, 예를 들어, 유기 과산화 라디칼성 개시제와 같이 스티렌의 중합화에서 일반적으로 사용되는, 통상적인 것들이다. 상기 개시제들의 예로는 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥토산염, t-부틸 퍼벤조산염, 디-터부틸 퍼옥시드, 1,1'-디-터부틸 퍼옥시시클로헥산 등이 있다. 상기 개시제들은 단

량체에 대하여 0.005 내지 0.5 중량%의 양으로 첨가된다.

본 발명의 방법으로 제조된 ABS는, 직경이 이형성 분포된 고무 입자로 이루어진다. 상기의 분포에서, 일상적인 투과성 전자현미경 기술을 사용하여, 0.1 내지 1.5 μm 의 평균 부피 직경을 갖는 1차 집단 및 1.5 내지 12 μm 의 평균 부피 직경을 갖는 2차 집단을 발견할 수 있다. 상기 입자들은 그라프트화 및 비-그라프트화된 공중합체의 흡장(occlusion)을 갖는 전형적인 세포형태를 갖는다.

본 발명의 이형성 구조를 갖는 ABS는, 실온 또는 0 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서의 충격강도, 파단신장율, 항복점 및 파단하중, 인장탄성율과 같은 물리기계적 성질과 고광택이 우수한 균형을 이룬다. 이들 특성들에 대해서, 본 발명의 ABS는 모든 양질의 용도에 사용하기에 적합하며, 에멀션 방법으로 수득되는 ABS의 전형이다.

본 발명의 보다 나은 이해 및 그의 구현을 위하여, 몇몇 예시적인, 그러나 비제한적인 실시예들이 이하에 제공된다. 실시예에서, 수득된 공중합체의 특징들을 결정하기 위하여 하기의 방법들이 사용되었다.

기계적 성질

두께 3.2 mm 및 12.7 mm의 시험시료 상에서 ASTM D256에 따른 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 노치의 아이조드(Izod) 탄성율; ASTM D638에 따른 파단신장율 및 인장 탄성율을 측정하였다.

열적 성질

오일 중 5 Kg에서의 비캣(Vicat) 연화온도를 ISO 306에 따라 측정하였다.

기계유동학적 성질

용융 흐름 지수(M. F. I.)를 220 $^{\circ}\text{C}$, 10 Kg에서 ASTM D1238에 따라 측정하였다.

광학적 성질

10cm x 10cm x 3mm의 크기를 갖는 시료 상에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 입사각으로 ASTM D523-80에 따라 광택을 결정 및 측정하였다. 상기 시료를, 부드러운 표면 및 0.02의 표면조도를 갖는, 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유지되는 금형으로 215 $^{\circ}\text{C}$ 에서 사출성형하였다. 측정은 시료의 사출점 반대 방향에서 3.5 cm 떨어진 곳에서 수행되었다.

실시예 1 (참고)

하기 생성물로 구성된 혼합물을 부피 1 리터, CFSTR 형의 혼합 반응기로 공급하였다 :

- 스티렌 53.5 중량부;
- 아크릴로니트릴 17.8 중량부;
- 에틸벤젠 20.0 중량부;
- 페놀성 황산화제 0.10 중량부 (IRGANOX 1076);
- 과산화물성 개시제 (1,1'-디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산) 0.02 중량부;
- 연쇄이동제 (t-도데실메르캅탄) 0.05 중량부;
- 폴리스티렌 함량 10 중량% 및 폴리부타디엔 함량 90 중량%인 폴리스티렌-폴리부타디엔 선형 디블록 공중합체 8.70 중량부; 폴리부타디엔 (Mark-Houwink 상수: $k = 3.9 \times 10^{-4}$ 및 $a = 0.713$)으로 조정된 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography: GPC)에 의해 측정되어진 중량 평균 분자량 120,000, 및 폴리스티렌 (Mark-Houwink 상수: $k = 1.5 \times 10^{-4}$ 및 $a = 0.7$)으로 조정된 GPC에 의해 측정되어진 폴리스티렌 블록의 중량 평균 분자량 약 20,000.

2 리터의 부피 및 길이/직경비가 7.4인 1차 수직, 튜브형 플러그-플로우 반응기의 상단에 99 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.65 kg/시간의 유속으로 생성 혼합물을 공급한다.

상기 반응기는 하기의 온도 프로파일에 따라 반응혼합물을 유지하기 위해 각각 온도-조절되는 2개의 반응 지역으로 나뉘어 있다:

1차 지역: 99 $^{\circ}\text{C}$

2차 지역: 104 $^{\circ}\text{C}$

상기 반응기는 100 rpm으로 회전하는 20개의 수평날개로 구성된 교반기가 장착되어 있다. 반응기의 압력은 4 바이다.

1차 반응기의 1차 지역 내 반응혼합물의 체류시간은 약 85 분인 반면에, 총 체류시간은 약 2.8 시간이었다.

반응기로부터 연속적으로 방출되며 고형물 함량 약 33 중량%인 상기 반응혼합물에 0.06 중량부의 n-도데실메르캅탄을 첨가하여, 1차 반응기와 동일하며 하기의 온도 프로파일에 따라 반응혼합물을 유지하기 위해 온도-조절되는 2차 수직 튜브형 반응기에 공급하였다:

1차 지역: 125 $^{\circ}\text{C}$

2차 지역: 160 $^{\circ}\text{C}$

2차 반응기 내 반응혼합물의 체류시간은 약 2.8 시간이었다.

2차 반응기의 출구에서의 반응 덩어리의 고형물 함량은 약 85 중량%의 변환에 해당하는 약 70 중량%였

다.

그 후, 상기 반응 덩어리를 예비가열기 내에서 250 °C 로 가열하고, 용매 및 미변환된 단량체들을 40 mm Hg 의 진공 하에 증발기 내에서 탈장시켰다.

상기 증발기로부터 방출된 ABS 의 총 휘발성 생성물의 함량은 약 0.3 중량% 였다. 그의 성질을 표 1 에 나타낸다.

실시에 2

8.7 중량부의 디블록 공중합체를 7.75 중량부의 동일 공중합체로, 53.5 중량부의 스티렌을 51.6 중량부의 동일 단량체로, 17.8 중량부의 아크릴로니트릴을 17.2 중량부의 동일 단량체로 대체하여, 실시예 1 을 반복하였다. 또한, 상표명 SINKRAL X2002M 으로 시판중인 예비성형된 ABS 공중합체 3.45 중량부를 도입하였다.

연쇄이동제 (t-도데실메르캅탄) 의 중량을 0.05 중량부에서 0.04 중량부로 낮추었다. 최종 생성물의 중량비는 (작은입자의 고무)/(큰입자의 고무) = 95.1/4.9 였다.

이렇게 생성된 생성물의 특징을 표 1 에 나타낸다.

실시에 3

8.7 중량부의 디블록 공중합체를 7.25 중량부의 동일 공중합체로, 53.5 중량부의 스티렌을 50.6 중량부의 동일 단량체로, 17.8 중량부의 아크릴로니트릴을 16.9 중량부의 동일 단량체로 대체하여, 실시예 1 을 반복하였다. 또한, 상표명 SINKRAL X2002M 으로 시판중인 예비성형된 ABS 공중합체 5.25 중량부를 도입하였다.

연쇄이동제 (t-도데실메르캅탄) 의 중량을 0.05 중량부에서 0.035 중량부로 낮추었다. 최종 생성물의 중량비는 (작은입자의 고무)/(큰입자의 고무) = 92.3/7.7 이었다.

이렇게 생성된 생성물의 특징을 표 1 에 나타낸다.

실시에 4

8.7 중량부의 디블록 공중합체를 5.35 중량부의 동일 공중합체로, 53.5 중량부의 스티렌을 46.8 중량부의 동일 단량체로, 17.8 중량부의 아크릴로니트릴을 15.6 중량부의 동일 단량체로 치환하여, 실시예 1 을 반복하였다. 또한, 상표명 SINKRAL X2002M 으로 시판중인 예비성형된 ABS 공중합체 12.25 중량부를 도입하였다.

연쇄이동제 (t-도데실메르캅탄) 의 중량을 0.05 중량부에서 0.025 중량부로 낮추었다. 최종 생성물의 중량비는 (작은입자의 고무)/(큰입자의 고무) = 79.2/20.8 이었다.

이렇게 생성된 생성물의 특징을 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

실시에	1	2	3	4
MFI g/10 ¹	8.5	9.2	9.5	10.0
비캇 °C	103	103	103	103
인장성				
파단신장율%	8.0	13.0	15.0	20.0
탄성율 N/mm ²	2600	2500	2550	2500
아이조드 탄성				
1/8" , 23 °C J/m	70	190	180	140
1/2" , 23 °C J/m	105	230	210	175
광택 (60°C) %	95	90	90	80
부피직경(*)				
작은 입자 μ	0.26	0.26	0.27	0.3
큰 입자 μ	-	6.0	6.0	6.0
(*) 고무 입자의 평균 부피 직경은 TEM (투과전자현미경)에서 수득된 박막 사진에 의하여 측정되었다.				

실시에 5 및 6 (비교)

230 °C 의 온도에서 베이커-퍼킨스 형의 트윈-스크류 압출기 내에서 실시예 1 의 물질 및 SINKRAL X2002M 수지를 혼합하여 실시예 2 및 3 의 물질을 용융-혼합시킴으로써 반복하였다. 또한, 입자분포의 정량비를 조절하기 위하여, 특정량의 본 출원인의 KOSTIL B25/5 형의 SAN 수지 (스티렌-아크릴로니트릴) 를 상기 혼합물에 첨가하였다. 최종 생성물의 중량비 (작은입자의 고무/큰입자의 고무) 는 각각 95/5 및 92/8 이었다.

이렇게 생성된 생성물의 특징으로 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

실시예	5	6
MFI g/10'	9.5	10.5
비캣 °C	103	103
인장성		
파단신장율%	18.0	25.0
탄성율 N/mm ²	2500	2500
아이조드 탄성		
1/8" , 23 °C J/m	160	155
1/2" , 23 °C J/m	200	175
광택 (60°C) %	88	85
부피직경(*)		
작은 입자 μ	0.26	0.26
큰 입자 μ	5.6	5.6
(*) 고무 입자의 평균 부피 직경은 TEM (투과 전자현미경)에서 취득된 박막 사진에 의하여 측정되었다.		

표 3 은 압출기로 공급된 혼합물의 조성을 나타낸다.

[표 3]

실시예	5	6
실시예 1 의 ABS %	90	85
SINKRAL X2000M %	5	7.5
KOSTIL B25/5 %	5	7.5

발명의 효과

본 발명은 고광택과 함께 충격강도, 탄성계수, 항복점 및 극한 인장강도와 같은 우수한 물리기계적 특성을 갖는 ABS 수지 및 그의 제조방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- 스티렌 및 아크릴로니트릴을 함유하는 단량체의 혼합물 내에 용해된 S-B 형 디블록 선형 고무로 구성된 용액을 제조하고;
- 단계 (a) 의 용액에, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 평균 부피 직경이 1.5 μm 이상인, 1 종 이상의 예비성형된 ABS 수지를 공급하고;
- 예비성형된 ABS 수지를 단계 (a) 의 용액 내에 용해시키고;
- ABS 수지용 중합화 반응기에 상기 취득된 용액을 연속으로 공급하고;
- 최종 용액을 중합화시켜 다형성 형태의 ABS 를 생산하는 것으로 이루어진, 중합체성 매트릭스 내에 함유되어 있는 고무 입자의 크기가 다형성 분포된 ABS 의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 디블록 선형 고무가, S 는 5,000 내지 50,000 의 평균 분자량 (Mw) 을 갖는, 비닐 방향족 단량체로부터 유리한 비-엘라스토머성 중합체 블록을 나타내고, 반면에 B 는 2,000 내지 250,000 의 평균 분자량 (Mw) 을 갖는, 공액 디엔으로부터 유래한 엘라스토머성 중합체 블록을 나타내는 S-B 형인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, S 블록의 양이 총 S-B 고무에 대해서 5 내지 15 중량% 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 생성물의 0.5 내지 15 중량% 를 형성토록 하는 양의 예비성형된 ABS 를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 예비성형된 ABS 수지가 연속-덩어리식 또는 덩어리-현탁

중합화에 의해 수득되고, 고무상의 함량이 20 중량% 이상이고, 220 °C/10 kg (ASTM D1238) 에서 측정된 MFI 가 5 g/10' 이상이고, 충격강도가 12.7 mm 시험시료상 (ASTM D256) 에서 80 J/m 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항의 방법으로 수득가능하고, 중합체성 매트릭스 내에 함유된 고무 입자의 크기가 다형성 분포인 ABS 수지.