

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0061173 (43) 공개일자 2012년06월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 279/04</i> (2006.01) <i>C08L 55/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0122301 (22) 출원일자 2010년12월02일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 금호석유화학 주식회사 서울특별시 중로구 새문안로 76, 금호아시아나 본관 (신문로1가) (72) 발명자 김현도 대전광역시 서구 청사로 281, 샘머리 아파트 20 4동 1505호 (둔산동) 이현옥 대전광역시 유성구 가정로 43, 삼성한울아파트 105동 405호 (신성동, 한울아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 박상훈	
전체 청구항 수 : 총 19 항		

(54) 발명의 명칭 열안정성이 우수한 그래프트 공중합체 라텍스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유화제 사용에 따른 열안정성 저하를 방지할 수 있는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 그래프트 공중합체 제조방법은 부타디엔 고무의 함량이 70-75중량%에 친수성 스티렌계 단량체를 포함하는 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴 단량체의 혼합물 20-25 중량%를 중합한 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 그래프트 공중합체는 그래프트 중합과정에서 유화제를 사용하지 않음에도 반응 안정성이 높고, 기계적 특성과 열안정성이 우수하다.

(72) 발명자

최장현

대전광역시 서구 둔산로 15, 향촌아파트 116동
403호 (둔산동)

이섭주

대전광역시 서구 청사로 281, 샘머리 아파트 216
동 401호 (둔산동)

특허청구의 범위

청구항 1

부타디엔계 고무 70-75중량%에 친수성 단량체, 스티렌계 단량체, 및 아크릴로니트릴 단량체의 혼합물 20-25 중량%를 유화제의 추가 투입없이 그래프트 중합하여 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 친수성 단량체는 아크릴릭 엑시드, 메타크릴릭 엑시드, 소디움 파라스티렌술포네이트, 2-술포에틸메타크릴레이트의 소디움염, 소디움 언데실레닉 아이세티오네이트, 소디움 메타아릴 술포네이트 등으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 친수성 단량체는 파라스티렌술포네이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 파라스티렌술포네이트는 그래프트 공중합체 100 중량부에 0.05-3중량부가 사용된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 고무함량이 60-65%가 되도록 SAN라텍스와 혼합하여 파우더로 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 파우더를 피상 중합된 SAN과 혼합하여 고무함량 10-30 중량%의 ABS 수지를 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

a) 평균입경이 0.30 ~ 0.35 μ m이고, 겔 함량이 80 ~ 95 중량%인 고무라텍스를 70 내지 75중량부를 투입하고, 유화제를 포함하지 않고, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 혼합물 1 내지 15중량부, 친수성 개시제, 활성화제 및 분자량 조절제를 일괄 투입하여 반응을 개시하는 단계;

b) 상기 a)단계의 반응물에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 10내지 29 중량부 및 레독스 개시제, 유화제와 동일한 역할을 하는 친수성 단량체를 연속 투입하여 반응시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서

상기 a) 단계는 고무라텍스를 열교환기를 통해 55 ~ 65 $^{\circ}$ C로 유지시켜 투입하고, 반응 개시 후 반응시간을 10 내지 60분 동안 유지하며 종결하고;

상기 b) 단계는 a)단계의 반응이 종결됨과 동시에 상기 방향족 비닐 화합물과 비닐 시안 화합물의 단량체 혼합비는 70 ~ 80 : 20 ~ 30 중량비로 구성된 단량체 혼합물 총 10내지 29 중량부, 하이드로 퍼옥사이드레독스 개시제 0.01 내지 0.5 중량부, 친수성 단량체 0.05 내지 0.5 중량부를 2 내지 4 시간 동안 연속투여 하면서 중합 온도를 65 ~ 80 $^{\circ}$ C로 유지하면서 반응시키는 것;

것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물이 스티렌, 알파메틸스티렌, 또는 파라메틸스티렌으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 또는 에타크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 단량체 혼합물의 상기 성분 이외의 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-페닐말레이미드, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 무수 말레산, 또는 이들의 혼합물 등의 비닐계 단량체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 친수성 개시제가 나트륨 퍼설페이트, 칼륨 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트로 이루어지는 군에서 단독 또는 혼합 사용하는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 활성화제가 상기 활성화제는 소디움포름알데히드 술폰실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 락토오즈, 텍스트로오스, 리롤린산나트륨, 또는 황산나트륨 등으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 14

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 레독스 개시제로는 3급 부틸 하이드로 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드로 이루어지는 군에서 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 15

제7항 또는 제8항에 있어서,

친수성 단량체로는 아크릴릭 애시드, 메타크릴릭 애시드, 소디움 상기 파라스티렌술포네이트, 2-술포에틸메타크릴레이트의 소디움염, 소디움 언데실레닉 아이세티오네이트, 소디움 메타아릴 술포네이트 등으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 16

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 분자량 조절제가 머캡탄류인 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 17

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 그래프트율이 30% ~ 45%인 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법.

청구항 18

부타디엔계 고무 70-75중량%, 스티렌계 단량체과 아크릴로니트릴 단량체가 70:30내지 80:20의 중량비를 이루는 SAN 20-25 중량%로 이루어진 그래프트 공중합체에 있어서, 파라스티렌술포네이트를 0.01-3 중량% 포함하고, 그래프트율이 25-45%인 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체.

청구항 19

제18항에 따른 그래프트 공중합체 72-93 중량부와 SAN 7-28 중량부로 이루어지며, 부타디엔의 함량이 50-65 중량%인 것을 특징으로 하는 ABS 파우더.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유화제 사용에 따른 열안정성 저하를 방지할 수 있는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스의 제조 방법에 관한 것이다

배경기술

[0002] ABS 수지를 제조하는 방식 중 하나로, 유화 중합에 의해서 제조되는 높은 고무함량의 ABS 그래프트 공중합체 파우더와 피상 중합으로 제조되는 SAN 수지를 배합하여 압출하는 방식이 알려져 있다. 이 방식은 배합 비율에 따라 고무의 함량을 자유롭게 조절할 수 있어, 다양한 그레이드 제품을 생산할 수 있어 소량 다품종 생산 방식에 유리하다.

[0003] 그래프트 ABS 공중합체는 유화중합으로 제조된 고무라텍스에 스티렌과 아크릴로니트릴을 개시제 및 유화제와 함께 그래프트 중합하여 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하고, 이를 응집 건조하여 파우더 형태로 제조하는 방식이 주로 사용된다. 그러나, 제조 과정에서 사용되는 다량의 유화제는 제품에 잔존하게 되어 최종 제품의 열안정성을 저하시키는 주 원인이 된다.

[0004] 이에 따라 유화제의 사용량을 줄이는 방안도 고려되었으나, 유화제의 사용량을 줄일 경우 반응의 안정성이 떨어지고, 유화제가 파손되어 응집물이 찌꺼기 형태로 발생하는 문제가 있었으며, 저장 안정성도 낮아져 장기간 보관이 어려워지게 된다. 따라서, 최종 제품의 열안정성은 그래프트 공중합체 파우더와 SAN을 혼합하여 압출하는 과정에서 산화방지제를 도입하거나, 라텍스를 응집 건조하여 파우더를 제조하는 과정에서 파우더를 세척 시간을 늘려 유화제의 잔존량을 줄이는 방안들이 사용되어 왔다.

[0005] 이러한 문제를 개선하기 위해, 대한민국 공개특허 제 10-2004-0057408호는 반응형 유화제를 도입하여 열안정성을 개선하고자 하였으나, 반응형 유화제는 통상적으로 사용되는 저분자량의 유화제 대비 가격이 고가이므로 최종 제품 가격 상승 요인이 될 뿐만 아니라, 유화제를 함유하고 있다는 점에서는 동일하다는 문제가 있다.

[0006] 이에 따라, 유화제 사용으로 인한 문제를 보다 원천적으로 해결할 수 있는 새로운 방안에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 그래프트 중합과정에서 유화제를 사용하지 않는 새로운 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 그래프트 중합과정에서 유화제를 사용하지 않을 경우 발생하는 중합의 불안정성이나 최종 제품의 물성 저하를 방지할 수 있는 새로운 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 그래프트 중합과정에서 유화제를 사용하지 않아 열안정성이 좋으면서도, 물성이 우수한 새로운 ABS 수지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 그래프트 공중합체 제조방법은 부타디엔계 고무 70-75중량%

에 친수성 단량체, 스티렌계 단량체, 및 아크릴로니트릴 단량체의 혼합물 20-25 중량%를 그래프트 중합한 것을 특징으로 한다.

- [0011] 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 상기 친수성 단량체는 스티렌 및 아크릴로니트릴과 함께 부타디엔 고무에 그래프트 중합되면서 중합 입자의 안정성을 높여 유화제의 투입 없이 그래프트 중합이 이루어지는 것이다.
- [0012] 본 발명에 있어서, 상기 친수성 단량체는 SAN과 공중합 가능하면서 물에 대한 용해도가 물100g 당 5g 이상인 단량체를 의미한다. 예를 들어, 아크릴릭 엑시드, 메타크릴릭 엑시드, 소듐 파라스티렌술포네이트, 2-술포에틸메타크릴레이트의 소듐염, 소듐 언데실레닉 아이세티오네이트, 소듐 메타아릴 술포네이트 등으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택된다. 특히 바람직하게는 스티렌과 유사한 벤젠그룹을 포함하여 매트릭스를 이루는 SAN과 상용성이 좋아 물성 저하를 방지할 수 있는 소듐 파라스티렌술포네이트를 사용하는 것이 좋다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 친수성 단량체는 그래프트 공중합체에서 0.05-3중량부로 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.1-2 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.2-1.0 중량부의 범위로 사용하는 것이 좋다. 친수성 단량체의 함량이 상기 범위를 초과하면 SAN 매트릭스와의 상용성이 저하되어 물리적 특성이 저하될 수 있으며, 친수성 단량체의 함량이 상기 범위에 미치지 못할 경우, 중합과정에서 입자의 안정성이 낮아져 원하지 않는 응집물이 형성되게 된다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 부타디엔계 고무는 유화중합에 의해서 제조된 고무 입자가물에 분산된 라텍스 형태로 이루어진다. 본 발명에 있어서, 상기 부타디엔계 고무는 부타디엔 단량체, 부타디엔과 부타디엔과 공중합 가능한 소량의 비닐계 단량체를 공중합한 고무를 의미한다. 상기 부타디엔과 공중합 가능한 비닐계 단량체는 예를 들어 스티렌 또는 아크릴로니트릴이며, 이에 한정되지는 않는다. 부타디엔계 고무에서 부타디엔과 공중합 가능한 단량체는 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 25 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20 중량%이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하로 포함된다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 부타디엔계 고무는 그래프트 중합 시 총 단량체의 70내지 75중량부로 사용되는 것이 바람직하고, 70 중량부 미만일 경우에는 열가소성 수지의 효율이 낮아 생산단가가 높아질 뿐만 아니라, 반응계가 불안정해지는 문제점이 있고, 75중량부를 초과할 경우에는 그래프트 시킬 수 있는 단량체의 양이 부족하여 그래프트율이 저하된다는 문제점이 있다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 부타디엔계 고무에 그래프트 되는 단량체는 반응계의 안정성을 유지할 수 있도록 초기에 일부 단량체를 일괄 투입하고, 잔존 단량체를 연속적으로 투입하면서 반응을 유지하는 반연속식이 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 그래프트 되는 단량체는 비교적 소량으로 투입되는 친수성 단량체가 반응계의 안정에 효과적으로 참여할 수 있도록, 일괄 투입되는 단량체는 친수성 단량체를 포함하지 않는 스티렌과 아크릴로니트릴의 혼합 모노머를 투입하고, 연속 투입되는 단량체는 친수성 단량체가 혼합된 것이 좋다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 일괄 투입되는 단량체는 이온화되는 친수성 개시제, 예를 들어 쏘든포타슘설페이트등을 사용하여 반응을 안정화시키는 것이 바람직하고, 상기 친수성 단량체를 포함하는 단량체는 레독스계 개시제, 예를 들어 퍼옥사이드 계열의 촉매를 사용하는 것이 더욱 좋다.
- [0019] 본 발명은 바람직한 측면에서, 부타디엔계 고무에 스티렌 단량체 및 아크릴로니트릴 단량체를 일괄 투입하여 친수성 개시제로 중합하는 단계와 친수성 단량체, 스티렌 단량체, 아크릴로니트릴을 혼합하여 퍼옥사이드 촉매로 연속 중합하여 투입하는 단계로 이루어진다.
- [0020] 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유화중합을 이용으로 제조되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체의 제조방법에 고무함량이 70%이상이고, 유화제를 포함하지 않고, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 혼합물, 친수성 개시제, 활성화제 및 분자량 조절제를 일괄 투입하여 반응을 개시하는 단계, 상기 반응 종결 후 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 및 레독스 개시제, 친수성 단량체를 연속 투입하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명에 따라 제조된 그래프트 공중합체 라텍스를 선택적으로 연속 유화중합으로 제조된 스티렌-아크릴노니트릴 공중합체와 일정 비율로 섞어 통상적인 방법으로 파우더로 제조한 다음, 기존에 사용되던 벌크 스티렌-아크릴로니트릴의 공중합체와 압출, 사출 성형하여 내충격 특성과 인장 강도 등의 기계적 물성과 자연 색상이

우수하게 유지되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지를 제조할 수 있다.

- [0022] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체에 있어 70%이상의 높은 고무함량을 지니면서 유화제를 사용하지 않고, 친수성 단량체와 친수성 개시제를 사용하는 것을 특징으로 하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체의 제조방법의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 있어
- [0024] a) 상기 방법으로 제조된 그래프트 공중합체;
- [0025] b) 유화 중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(유화 SAN)수지 및
- [0026] c) 벌크 또는 용액 중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(벌크 SAN) 수지
- [0027] 를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 열가소성 수지 조성물을 제공한다
- [0028] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하는데 있어 a) 평균입경이 0.30 ~ 0.35 μ m이고, 겔 함량이 80 ~ 95 중량%인 고무라텍스를 70내지 75중량부를 투입하고, 유화제를 포함하지 않고, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 혼합물 1 내지 15중량부, 친수성 개시제, 활성화제 및 분자량 조절제를 일괄 투입하여 반응을 개시하는 단계,
- [0029] b) 상기 a)단계의 반응물에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 10내지 29 중량부 및 레독스 개시제, 유화제와 동일한 역할을 하는 친수성 단량체를 연속 투입하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 방향족 비닐 화합물이 스티렌, 알파메틸스티렌, 알파에틸스티렌, 및 파라메틸스티렌으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 바람직하게는 스티렌이다. 본 발명에 있어서, 상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되며, 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 친수성 개시제가 나트륨 퍼셀페이트, 칼륨 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되며, 바람직하게는 칼륨 퍼셀페이트가 바람직하게는 칼륨 퍼셀페이트이다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 레독스 개시제가 3급 부틸 하이드로 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되며, 바람직하게는 상기 하이드로퍼옥사이드 레독스 개시제 이다.
- [0033] 본 발명에서, 상기 활성화제는 소디움포름알데히드 술폰실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 락토오즈, 텍스트로오즈, 리롤린산나트륨, 또는 황산나트륨 등으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택된다.
- [0034] 본 발명에서, 상기 분자량 조절제가 머캅탄류인 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명에서 제조되는 상기 그래프트 공중합체는 그래프트율이 30% ~ 45%인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0037] a) 반응 개시 단계
- [0038] 평균입경이 0.30 ~ 0.35 μ m이고, 겔 함량이 80 ~ 95 중량%인 고무라텍스를 열교환기를 통해 55 ~ 65 $^{\circ}$ C로 유지시켜 70내지 75중량부를 투입하고, 유화제를 포함하지 않고, i) γ -방향족 비닐 화합물 및 ii) 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체 혼합물 1 내지 15중량부, iii) 친수성 개시제, iv) 활성화제 및 v) 분자량 조절제를 일괄 투입하여 반응시간 10내지 60분 동안 유지하여 반응을 개시하는 단계이다.
- [0039] 상기 고무라텍스의 평균입경이 0.30 ~ 0.35 μ m이고, 겔 함량이 80 ~ 95 중량%인 것이 바람직하다. 상기 평균입경이 0.30 μ m 미만일 경우에는 작은 고무 입경에 따른 충격강도 저하의 문제점이 있고, 0.35 μ m를 초과할 경우에는 표면 광택 저하된다는 문제점이 있으며, 겔 함량이 80중량% 미만일 경우에는 표면 그래프트 저하에 따라 전반적인 기계적 물성이 저하되고, 95중량%를 초과할 경우에는 그래프트 저하, 유리 전이온도 상승에 따른 충격강도가 저하 된다.
- [0040] 상기 열교환기를 사용한 고무라텍스의 투입 온도는 55 ~ 65 $^{\circ}$ C 로 유지시켜 투입되는 것이 바람직하다. 55 $^{\circ}$ C 이하 투입 시 낮은 반응 온도로 반응 시간이 길어 질 수 있고, 65 $^{\circ}$ C 이상의 온도로 투입할 경우 차후 반응 개

시 단계에서 많은 반응열로 인한 공정상 제어에 어려움이 있다.

- [0041] 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, 알파메틸스티렌, 또는 파라메틸스티렌 등을 사용할 수 있으며, 특히 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴, 또는 에타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있으며, 특히 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 방향족 비닐 화합물과 비닐 시안 화합물의 단량체 혼합비는 70 ~ 80 : 20 ~ 30 중량비로 혼합 사용하는 것이 바람직하다. 비닐 시안 화합물이 20 중량부 미만의 경우에는 벌크 또는 용액중합으로 생산된 SAN 수지와 혼합시 혼련이 어렵고, 충격강도가 현저히 떨어지는 문제점이 있고, 30 중량부를 초과할 경우 역시 벌크 또는 용액 중합으로 생산된 SAN과의 혼련이 어렵고, 자연 색상이 노랗게 되는 문제점이 있다.
- [0044] 상기와 같이 방향족 비닐 화합물 및 비닐 시안 화합물로 이루어지는 단량체 혼합물은 상기 성분 이외의 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-페닐말레이미드, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 무수 말레산, 또는 이들의 혼합물 등의 비닐계 단량체를 추가로 사용할 수 있다. 이때, 상기 비닐계 단량체 혼합물에 소량으로 사용될 수 있다.
- [0045] 상기 i)의 단량체 혼합물은 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 25내지 30 중량부 중 1 내지 15 중량부를 포함되는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만일 경우 기계적 물성 저하의 문제점이 있고, 15중량부를 초과할 경우에는 반응열 제어가 어렵다는 문제점이 있다.
- [0046] 상기 ii)의 친수성 개시제는 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 총 0.05 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.05 중량부 미만일 경우에는 그래프트가 저하되는 문제점이 있으며, 0.5 중량부를 초과할 경우에는 저분자량의 그래프트 공중합체가 제조되어 기계적 물성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0047] 상기 ii)친수성 개시제가 나트륨 퍼셀페이트, 칼륨 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트로 이루어지는 군에서 단독 또는 혼합 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 iii)의 활성화제는 상기 ii)의 친수성 개시제 및 레독스 개시제와 함께 사용되어 50℃이하에서도 중합반응을 가능하게 하고, 또한 사용양에 따라 중합 반응을 촉진시킬 수 있고, 그래프트율을 향상시키는 작용을 한다.
- [0049] 상기 활성화제는 소디오포름알데히드 슬펙실레이트, 소디오테틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 락토오즈, 텍스트로오스, 리롤린산나트륨, 또는 황산나트륨 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 락토오즈, 피롤린산나트륨, 및 황산 제1철을 사용하는 것이다.
- [0050] 상기 활성화제는 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 총 0.051 내지 0.51 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 락토오즈 0.03 내지 0.3 중량부, 피롤린산나트륨 0.02 내지 0.2 중량부 및 황산 제1철 0.001 내지 0.01 중량부로 포함되는 것이 좋다. 그 함량이 0.051 이하이거나 0.51을 초과할 경우 기계적 물성의 균형을 맞추기 어려운 문제점이 있다.
- [0051] 상기 iv)의 분자량조절제는 머캅탄류를 사용할 수 있고, 특히 3급 도데실 머캅탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 분자량조절제는 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 0.1 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0053] b) 단량체의 연속 투여 단계
- [0054] 본 단계는 상기 a)단계의 반응이 종결됨과 동시에 상기 반응물에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물로 이루어진 단량체, i)레독스 개시제, ii)친수성 단량체를 연속투여하여 반응하는 단계이다.
- [0055] 구체적으로, 본 단계는 방향족 비닐 화합물과 비닐 시안 화합물의 단량체 혼합비는 70 ~ 80 : 20 ~ 30 중량비로 구성된 단량체 혼합물 총 10내지 29 중량부, 하이드로 퍼옥사이드레독스 개시제 0.01 내지 0.5 중량부, 친수성 단량체 0.05 내지 0.5 중량부를 2 내지 4 시간 동안 연속투여 하면서 중합 온도를 65 ~ 80℃로 유지하면서 반응시킨다.
- [0056] 상기 i)의 레독스 개시제로는 3급 부틸 하이드로 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드로 이루어지는 군에서 1 종 이상 선택되며, 바람직하게는 상기 하이드로퍼옥사이드 레독스 개

시제 이다.

- [0057] 상기 레독스 개시제는 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 총 0.01 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 그래프트가 저하되는 문제점이 있으며, 0.5 중량부를 초과할 경우에는 저분자량의 그래프트 공중합체가 제조되어 기계적 물성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0058] 상기 ii)의 친수성 단량체로는 아크릴릭 애시드, 메타크릴릭 애시드, 소듐 상기 파라스티렌술포네이트, 2-술포에틸메타크릴레이트의 소듐염, 소듐 언데실레닉 아이세티오네이트, 소듐 메타아릴 술포네이트 등으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택된다. 바람직하게는 상시 소듐 파라스티렌술포네이트 이다.
- [0059] 상기 친수성 단량체는 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 총 0.05 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.05 중량부 미만일 경우에는 중합 안정성이 저하되는 문제점이 있으며, 0.5 중량부를 초과할 경우에는 고가인 친수성 단량체의 함량이 증가하여 제조원가가 상승하는 문제점이 있다.
- [0060] 상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 그래프트 공중합체의 최종 그래프트율은 25%이상인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30% ~ 45% 인 것이다.
- [0061] 본 발명에 있어서, 상기 고무라텍스의 중량부는 라텍스에 포함된 고휘분 고무를 기준으로 한다.
- [0062] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 그래프트 공중합체 및 벌크 또는 용액 중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(벌크 SAN) 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0063] a) 상기 방법으로 제조된 그래프트 공중합체;
- [0064] b) 유화 중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(유화 SAN)수지 및
- [0065] c) 벌크 또는 용액 중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(벌크 SAN) 수지
- [0066] 를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 열가소성 수지 조성물을 제공한다
- [0067] 본 발명에 있어서, a)그래프트 공중합체 72 내지 93 중량부, b)유화중합으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴(유화 SAN) 7 내지 28 중량부로 사용하여 고무함량이 50 내지 65 중량%를 갖는 ABS 파우더를 제조한다. 고무함량이 65% 이상이 되는 ABS 파우더 제조시 겔보기 비중이 떨어져 포장 비용 및 물류 비용이 많이 들게 되고, 고무함량이 50%이하인 ABS 파우더는 최종 ABS제품에 파우더 함량이 높아져 가격이 비싸지게 된다.
- [0068] 상기 벌크 SAN과 ABS 파우더와 함께 사용되어 최종 ABS 제품으로 생산되고, 용도에 따라 벌크 SAN의 종류와 함량이 결정되며, 일반적으로 50내지 80 중량%의 벌크 SAN을 사용하는 것이 기계적 물성에 좋다. 본 발명에서는 금호석유화학의 SAN326을 사용하였다.
- [0069] 상기의 방법으로 제조된 ABS파우더는 열가소성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 20 중량부 미만일 경우 충격강도가 저하되고, 50 중량부를 초과할 경우에는 가공성 및 표면 광택저하가 발생하는 문제점이 있다.
- [0070] 본 발명에 따르면 유화제를 사용하지 않고 높은 고무함량에서 중합 안정성이 우수하고, 열안정성이 우수한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.
- [0071] 본 발명은 그래프트 중합체에 대한 일 측면에서, 부타디엔계 고무 70-75중량%, 스티렌계 단량체과 아크릴로니트릴 단량체가 70:30내지 80:20의 중량비를 이루는 SAN 20-25 중량%로 이루어진 그래프트 공중합체에 있어서, 파라스티렌술포네이트를 0.01-3 중량% 포함하고, 그래프트율이 25-45%인 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체를 제공한다.
- [0072] 본 발명은 고무함량이 높은 하이라바 ABS에 있어서, 본 발명에 따른 그래프트 공중합체 72-93 중량부와 SAN 7-28 중량부로 이루어지며, 부타디엔의 함량이 50-65 중량%인 것을 특징으로 하는 하이라바 ABS 파우더를 제공한다.

발명의 효과

- [0073] 본 발명에 따르면 유화제를 사용하지 않고 높은 고무함량에서 중합 안정성이 우수하고, 열안정성이 우수한 아

크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 실시예 1
- [0075] 질소 치환된 중합반응기에 평균 입경이 0.33 μ m이고, 겔 함량이 85%인 부타디엔 고무라텍스 70 중량부를 열교 환기를 통해 62 °C로 투입하고 스티렌 9 중량부, 아크릴로니트릴 3 중량부, 칼륨 퍼셀페이트 0.25 중량부, 락 토오즈 0.12 중량부, 피롤린산나트륨 0.05 중량부, 황화 제1철 0.002 중량부, 3급 도데실 머캅탄 0.2 중량부를 연속 또는 일괄 투입 하였고, 45분 후 반응기 내 온도는 65 °C 였다.
- [0076] 이후 스티렌 13.5 중량부, 아크릴로니트릴 4.5 중량부, 3급 부틸 하이드로 퍼옥사이드 0.085, 소듐 파라스티렌술포네이트 0.3 중량부 180분 동안 연속 투입 하였다. 이때 반응 온도는 65°C 에서 75°C로 상승 되었다.
- [0077] 상기 중합된 그래프트 공중합체 라텍스의 그래프트 율은 35%였고, 중합 전환율은 99.5%였고, 중합 응고물은 0.01% 였다.
- [0078] 그 다음, 상기 중합라텍스에 유화 SAN을 86 : 14 비율로 혼합하여 고무함량 60.2%를 갖는 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하고 MgSO₄로 응집 한 후 건조하여 분말상태의 ABS파우더를 얻었다.
- [0079] 상기 그래프트율은 분말상의 그래프트 공중합체 수지 2g을 아세톤 100mL로 24시간 동안 교반하여 고무성분에 그래프트되지 않은 스티렌계 공중합체를 용해한 후, 초원심분리로 겔과 졸을 분리하여 수학적 1에 따라 계산 하였다.
- [0080] [수학적 1]
- [0081]
$$\text{그래프트율} = \frac{[(\text{겔무게}-\text{고무무게})]/\text{고무무게}}{100}$$
- [0082] 실시예 2 내지 3
- [0083] 상기 실시예 1에서 동일한 조성으로 하되 하기 표 1과 같이 함량을 변환하여 그래프트 공중합체를 제조하였다
- [0084] [비교예]
- [0085] 비교예 1
- [0086] 반응개시 단계에서 개시제 종류를 하이드로퍼옥사이드를 사용한 것을 제외한 실시예 1과 같은 방법으로 그래프트 공중합체를 제조 하였다.
- [0087] 비교예 2
- [0088] 단량체 연속투여 단계에서 소듐 파라스티렌술포네이트를 사용하지 않는 것을 제외한 실시예 1과 같은 방법으로 그래프트 공중합체를 제조 하였다.
- [0089] 비교예 3
- [0090] 단량체 연속투여 단계에서 개시제를 칼륨퍼셀페이트를 사용한 것을 제외한 실시예 1과 같은 방법으로 그래프트 공중합체를 제조 하였다.
- [0091] 비교예 4
- [0092] 단량체 연속투여 단계에서 소듐 파라스티렌술포네이트를 사용하지 않고, 올레인산칼륨을 사용한 것을 제외한 실시예 1과 같은 방법으로 그래프트 공중합체를 제조하였다.

[표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
반응개시 단계	고무라텍스 중량부	70	70	75	70	70	70	70
	개시제 종류	칼륨 퍼설페이트	칼륨 퍼설페이트	칼륨 퍼설페이트	하이드로퍼옥사이드	칼륨퍼설페이트	칼륨퍼설페이트	칼륨퍼설페이트
	개시제 중량부	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
단량체 연속투여 단계	소디움 파라스티렌술포네이트	0.3	0.5	0.3	0.3	0	0.3	0
	하이드로퍼옥사이드	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085		0.085
	칼륨퍼설페이트						0.085	
	올레인산칼륨							1.0

[0093]

[0094]

비교예 1 내지 2에서 제조한 그래프트 공중합체 라텍스 안정성이 상기 실시예 1 내지 3과 비교하여 현저히 떨어지는 것을 확인하였다.

[0095]

비교예 3에서 제조한 그래프트 공중합체는 최종 그래프트율이 23%로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 열가소성 수지의 기계적 물성이 떨어지는 것을 확인하였다.

[0096]

비교예 4에서 제조한 그래프트 공중합체는 기계적 물성은 우수하나, 열안정성이 떨어지는 것을 확인하였다.

[0097]

상기 실시예 1내 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 그래프트 공중합체 수지 30중량부, 중량평균분자량이 100,000이고 아크릴로니트릴 함량이 25%인 SAN 수지 75 중량부 및 활제 0.75, 열안정제 0.25 중량부를 첨가하여 혼합한 후, 압출, 사출 성형하여 최종 고무 18%중량%가 되는 시편을 제조하였다. 상기 시편을 이용하여 하기의 방법으로 응고물의 함량, 아이조드 충격강도, 인장강도 및 사출체류 열안정성을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

[0098]

ㄱ) 응고물의 함량 : 제조된 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체 라텍스를 200 메쉬 철망으로 여과하여 메쉬를 통과하지 못한 응고물을 150 °C에서 30분 동안 건조한 후 무게를 측정하여 고형분에 대한 응고물의 함량을 계산하였다

[0099]

ㄴ) 아이조드 충격강도 시험 : ASTM D256의 방법에 의거하여 측정하였다. 이때, 시편의 두께는 1/4인치로 하였다.

[0100]

ㄷ) 인장강도 : 인장강도는 ASTM D638 방법으로 측정하였다.

[0101]

ㄹ) 사출체류 열안정성 : 250°C로 설정된 사출기 스크류 내부에서 수지를 15분간 체류한 후, 성형한 시편에 대해 하기 수학적 1로서 변색도 (?E)를 나타내었으며 여기서 하기 ΔE는 체류 전후의 헌터랩(Hunter Lab)값의 산술평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 열안정성이 우수함을 나타낸다.

[0102]

수학적 1

[0103] $\Delta E = \{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2\}^{1/2}$

[표 2]

구 분	실시예			비교예			
	1	2	3	1	2	3	4
응고물의 함량(%)	0.01	0.005	0.005	0.5	2.0	0.01	0.01
아이조드 충격강도 (1/4", Kg • cm/cm)	30	32	31	29	26	18	31
인장강도 (kg / cm ²)	505	495	500	490	492	460	495
사출체류 열안정성 (ΔE)	2.3	2.1	2.4	2.4	2.8	2.9	5.2

[0104]

[0105]

상기 표2를 통하여, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1 내지 3의 그래프트 공중합체를 이용하여 제조한 열가소성 수지는 비교예 1 내지 4와 비교하여 라텍스 안정성을 유지하면서, 기계적 강도 및 열안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.