

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



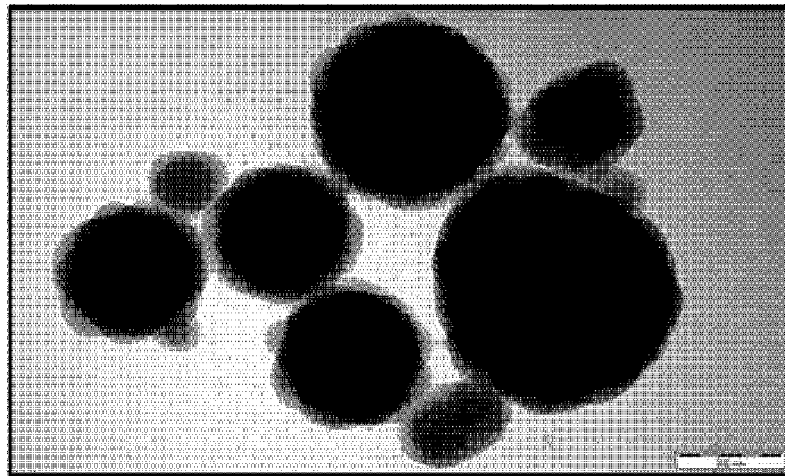
(10) 국제공개번호  
WO 2015/047038 A1

- (51) 국제특허분류: C08F 279/04 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)  
C08F 2/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009220
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 30일 (30.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0116330 2013년 9월 30일 (30.09.2013) KR  
10-2014-0130678 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];  
150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한수정 (HAN, Su Jeong); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정선행 (CHUNG, Sun Haeng); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김유빈 (KIM, Yoo Vin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영민 (KIM, Young Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진형 (LEE, Jin Hyoung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정영환 (JEONG, Young Hwan); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 석재민 (SUK, Jae Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 135-919 서울시 강남구 선릉로 433 신관 5층 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

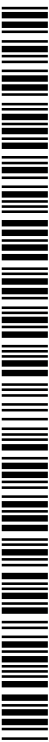
(54) Title: METHOD FOR PREPARING ABS GRAFT COPOLYMER

(54) 발명의 명칭 : ABS 그라프트 공중합체의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an ABS graft copolymer. According to the present invention, provided is a method for preparing an ABS graft copolymer capable of improving surface gloss by inducing the formation of bimodal particles through the formation of existing ABS resin particles and ABS resin particles having a relatively small diameter.

(57) 요약서: 본 발명은 ABS 그라프트 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면 기존의 ABS 수지 입자와 상대적으로 작은 입경의 ABS 수지 입자의 형성에 의한 바이모달(bimodal) 입자형성을 유도하여 표면 광택도를 향상시킬 수 있는 ABS 그라프트 공중합체의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.



WO 2015/047038 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: ABS 그래프트 공중합체의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기존의 ABS 수지 입자와 상대적으로 작은 입경의 ABS 수지 입자의 형성에 의한 바이모달(bimodal) 입자형성을 유도하여 표면 광택도를 향상시킬 수 있는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 일반적으로 ABS 그래프트 공중합체는 유화 중합(emulsion polymerization)에 의하여 제조되며, 폴리부타디엔 라텍스(PBL)를 시드로 하고, SAN을 상기 시드에 그래프트 공중합시켜 수득된다.
- [3] 한편, 텔레비전, 냉장고, 자동차 내부에 가장 많이 사용되고 있는 범용 플라스틱인 ABS 수지(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지; acrylonitrile-butadiene-styrene resin)에 있어서, 표면 광택도 향상은 소비자들이 잠재적으로 요구하는 물성이었다. 왜냐하면, 일반적으로 사람들은 텔레비전, 냉장고, 자동차에 있어서, 광택이 높은 제품들을 고급 제품이라고 인식하기 때문이다.
- [4] 때문에, 이미 범용화된 ABS 수지의 품질을 타사 제품의 ABS 수지의 품질과의 차별화를 위해서도 광택도 향상은 중요한 숙제이기도 하다.
- [5] [선행기술문헌]
- [6] <특허문헌>
- [7] 한국 공개특허 제2005-0067838호(2005.07.05.자 공개)

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [8] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 광택도가 향상된 ABS 그래프트 공중합체를 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 ABS 그래프트 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

##### 과제 해결 수단

- [10] 본 발명에 따른 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법은 고무 라텍스에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 ABS 그래프트 공중합체를 제조함에 있어서, 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 고무 라텍스에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 ABS 그래프트 공중합체를 제조함에 있어서, 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및

상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 (1) 상기 고무 라텍스 50 내지 80중량%(고형분 기준)에 수성 중합개시제 0.0001 내지 0.1중량부를 투입하고, 혼합하여 제1 혼합물을 수득하는 혼합단계; (2) 상기 제1 혼합물에 상기 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체의 제 2 혼합물 20 내지 50중량%를 유화제 0.01 내지 10중량부로 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%를 일괄 투입하여 중합을 개시한 후에, 잔여 단량체 유화혼합물을 연속적으로 투입하여 중합시키는 1차 중합단계; 및 (3) 상기 중합단계의 진행 중에, 중합전환율 80 내지 90%에서 보조 중합개시제 0.0001 내지 0.5중량부를 투입하고 중합시키는 2차 중합단계;를 포함함을 특징으로 한다.

[11] 상기 ABS 그라프트 공중합체의 제조방법, 즉 중합에서 사용되는 물의 양은 일례로 고무 및 단량체 총 100중량부를 기준으로 90 내지 200중량부, 90 내지 150중량부, 또는 90 내지 120중량부일 수 있다.

[12] 상기 중합에서 사용되는 물은 일례로 상기 제 1혼합물의 제조시 70 내지 95중량%, 또는 80 내지 90중량%를 사용하고, 나머지는 상기 단량체 유화혼합물 제조시 사용할 수 있다.

### 발명의 효과

[13] 본 발명에 따르면, 중합개시제의 구분 사용하는 것과 고무 라텍스에 그라프트 중합되는 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체의 유화혼합물 중 일부는 일괄투입하고 그 나머지는 연속적으로 투입하는 것에 의하여 작은 입경의 그라프트 공중합체를 다량 형성시켜 표면광택도가 향상된 ABS 그라프트 공중합체를 제공하는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 수득된 ABS 그라프트 공중합체의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 사진이다.

[15] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 수득된 ABS 그라프트 공중합체의 투과전자현미경 사진이다.

[16] 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 수득된 ABS 그라프트 공중합체의 투과전자현미경 사진이다.

[17] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따라 수득된 ABS 그라프트 공중합체의 투과전자현미경 사진이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 이하에서는 본 발명에 개시된 그라프트 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 그라프트 공중합체에 대하여 하기의 구체적인 실시예를 참조하여 상세히 설명한다.

[19]

[20] 본 발명에서 ABS 그라프트 공중합체는 디엔계 고무에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체가 그라프트 중합된 공중합체를 의미하고, 일례로

아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그래프트 공중합체로 표시될 수 있다.

[21]

[22] 본 발명에 따른 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법은 고무 라텍스에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 ABS 그래프트 공중합체를 제조함에 있어서, 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 고무 라텍스에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 ABS 그래프트 공중합체를 제조함에 있어서, 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 (1) 상기 고무 라텍스 50 내지 80중량%(고형분 기준)에 수성 중합개시제 0.0001 내지 0.1중량부를 투입하고, 혼합하여 제1 혼합물을 수득하는 혼합단계; (2) 상기 제1 혼합물에 상기 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체의 제 2 혼합물 20 내지 50중량%를 유화제 0.01 내지 10중량부로 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%를 투입하여 중합을 개시한 후에, 잔여 단량체 유화혼합물을 투입하여 중합시키는 1차 중합단계; 및 (3) 상기 중합단계의 진행 중에, 중합전환율 80 내지 90%에서 보조 중합개시제 0.0001 내지 0.5중량부를 투입하고 중합시키는 2차 중합단계;를 포함함을 특징으로 한다.

[23]

[24] 상기 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%의 투입은 일례로 일괄투입일 수 있다.

[25]

[26] 상기 1차 중합단계는 일례로 상기 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%를 투입한 후에 반응기의 온도를 70 내지 80°C로 상승시켜 중합을 개시한다.

[27]

[28] 상기 잔여 단량체 유화혼합물의 투입은 일례로 연속식 투입일 수 있다.

[29]

특히, 본 발명에서는 잔여 단량체 유화혼합물의 연속식 투입은 중합 전환율을 이용해 계산한 고분자 입자 함량이 5 내지 10 중량%로 형성되는 시점에 투입을 시작한다. 이는 일괄 투입되는 단량체들이 일정 시간 동안 반응을 해 기존의 고무 라텍스 외에 더 많은 반응 사이트를 만들어서, 중합 전환율을 이용해 계산한 고분자 입자 함량이 5 내지 10 중량%로 형성되는 시점 후에 연속식으로 투입되는 단량체들에 의해 더 많은 입자가 형성되는 효과가 있으며, 이로 인해 광택이 향상된다.

[30]

상기 잔여 단량체 유화혼합물의 연속식 투입은 일례로 중합전환율 80 내지 90%에 도달할 때까지 실시될 수 있다.

[31]

[32] 상기 연속식 투입 방법은 일례로 잔여 단량체 유화혼합물을 최소한 60분 또한 60 내지 120분 동안 끊이지 않게 연속적으로 투입하는 것이다.

[33]

- [34] 또 다른 예로, 상기 연속식 투입 방법은 잔여 단량체 유화혼합물을 중합전환율 5 내지 10%에 투입을 시작하여 최소한 60분 동안, 60분 내지 120분 동안, 또는 중합전환율 최소 60%까지 연속적으로 투입하는 것이다.
- [35]
- [36] 상기 수성 중합개시제로는 본 발명의 그래프트 공중합체의 제조에 사용될 수 있는 개시제인 경우, 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 혹은 포타슘 퍼셀페이트, 소듐 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트 또는 부틸 하이드로퍼옥사이드 동일 수 있다.
- [37]
- [38] 상기 수성 중합개시제는 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 일례로 0.0001 내지 0.1중량부, 0.001 내지 0.09중량부, 0.01 내지 0.05중량부, 또는 0.018 내지 0.036중량부를 투입한다. 상기 수성 중합개시제 함량이 0.0001 중량부 미만이면 반응이 개시되기 위한 라디칼이 충분히 생성되지 못하고, 0.1 중량부를 초과하면 라디칼이 많이 생성되어 오히려 쉽게 반응이 종료되는 문제가 있다.
- [39]
- [40] 상기 2차 중합단계에서는 중합전환율 80 내지 90%에서 보조 중합개시제를 일례로 0.0001 내지 0.5 중량부, 0.001 내지 0.4중량부, 0.01 내지 0.3중량부, 또는 0.05 내지 0.2중량부를 투입한다. 상기 보조 중합개시제 함량이 0.001 중량부 미만이면 반응을 개시하기 위한 라디칼이 충분히 생성되지 못하고, 0.5중량부 초과하면 라디칼이 많이 생성되어 오히려 쉽게 반응이 종료되는 문제가 있다.
- [41]
- [42] 상기 보조 중합개시제로는 상기 그래프트 중합 개시 시 투입된 수성 개시제에 비하여 물에서의 용해도가 낮은 개시제이며, 이 경우 광택, 충격강도 및 그래프트 효율이 우수한 효과가 있다.
- [43]
- [44] 상기 보조 중합개시제는 일례로, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 과황산염 등과 같은 과산화물; 소디움포름알데히드실폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤린나트륨, 아황산 나트륨 등과 같은 환원제와의 혼합물로 된 산화-환원계 촉매;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 될 수 있다.
- [45]
- [46] 상기 혼합단계 또는 상기 1차 중합단계에서 분자량 조절제가 일례로 0.0001 내지 0.3중량부, 0.0001 내지 0.2중량부, 0.0001 내지 0.1중량부, 또는 0.0001 내지 0.01중량부로 더 포함될 수 있다. 상기 분자량 조절제가 0.0001중량부 미만이거나 0.3중량부 초과하면 중량평균분자량이 최종 ABS 제품에서 요구되는 중량평균분자량인 50,000 내지 100,000g/mol보다 크거나 작게 되는 문제가 있다.

[47]

[48] 상기 분자량 조절제로는 바람직하게는 머캅탄류가 될 수 있으며, 보다 바람직하게는 3급 도데실머캅탄 또는 n-옥틸머캅탄, 가장 바람직하게는 3급 도데실머캅탄이 될 수 있다.

[49]

[50] 상기 유화제는 그래프트 공중합체에 사용되는 것 중에서 적절히 선택될 수 있고, 그 함량은 일례로 0.01 내지 10중량부, 0.1 내지 5중량부, 또는 0.2 내지 2중량부이다. 상기 유화제 함량이 0.01 중량부 미만이면 작은 입자 형성에 의해 증가된 표면적을 안정시키기에 부족하고, 10중량부 초과하면 오히려 유화제로 인한 표면 선명성이 저하되는 문제가 있다.

[51]

[52] 상기 고무 라텍스는 평균입경이 1500Å 이상, 바람직하게는 1500 내지 5000Å 보다 바람직하게는 2500 내지 5000Å 대구경 고무 라텍스일 수 있다. 상기 평균 입경은 입도분석기(particle size analyzer ; NICOMP 380)를 이용하여 측정할 수 있다.

[53]

상기 고무 라텍스는 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 합한 총 100중량%를 기준으로 50 내지 80중량%(고형분 기준), 55 내지 75중량%, 또는 60 내지 70중량%이다. 이 때의 상기 고무 라텍스는 겔 함량이 50 내지 95%, 바람직하게는 55 내지 90% 일 수 있다.

[54]

[55] 상기 비닐방향족 단량체로는 스티렌, α-메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌 및 비닐톨루엔 등을 사용할 수 있고, 그 함량은 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 합한 총 100중량%를 기준으로 일례로 0.1 내지 49.9중량%, 10 내지 40중량%, 또는 10 내지 30중량%의 범위 이내의 양이 될 수 있다.

[56]

[57] 상기 비닐시안 화합물로는 일례로 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있고, 그 함량은 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 합한 총 100중량%를 기준으로 일례로 0.1 내지 49.9중량%, 1 내지 30중량%, 또는 1 내지 20중량% 범위 이내의 양이 될 수 있다.

[58]

[59] 상기 그래프트 중합의 그래프트 비율은 일례로 25 내지 40%, 27 내지 35%, 또는 28 내지 32%의 범위 이내이며, 이 범위 내에서 흐름성 및 광택성 등이 우수한 효과가 있다.

[60]

[61] 모든 중합반응이 완료된 후, 중합전환율은 일례로 94% 이상, 바람직하게는 96% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상이다.

[62]

[63] 본 발명에 따라 수득되는 ABS 그래프트 공중합체는 중량평균분자량이 일례로 50,000 내지 100,000g/mol, 65,000 내지 85,000 g/mol, 70,000 내지 80,000 g/mol, 또는 70,000 내지 79,000 g/mol 의 범위 이내가 될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명에 따른 ABS 그래프트 공중합체의 중합은 질소 치환된 중합 반응기에서 중합온도는 45 내지 80°C, 중합시간은 3 내지 6시간으로 한다.

[66]

[67] 본 발명에 따른 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법으로 ABS 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다.

[68]

[69] 상기 ABS 그래프트 공중합체는 광택(gloss)이 91 이상이다.

[70]

[71] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 그래프트 공중합체 라텍스에 산화방지제 및/또는 안정제를 투여한 다음 70°C, 80°C 혹은 90°C 이상의 온도에서 황산 수용액으로 응집시킨 후, 탈수 및 건조하여 분말 상태의 그래프트 공중합체를 수득할 수 있다.

[72]

[73] 본 발명에 따른 그래프트 공중합체는 구체적인 일례로 ABS(acrylonitrile butadiene-styrene) 수지이다.

[74]

[75] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[76]

[77] 실시예 1

[78] 그래프트 공중합체의 제조예

[79] 이하에서 반응에 사용되는 성분들의 함량표시는 고무 라텍스, 비닐방향족 단량체 및 비닐시안 단량체들은 중량%로 표시하고, 단량체 이외의 성분들은 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 중량부로 표시하였다.

[80] 질소 치환된 중합 반응기에 탈이온수 90중량부, 대구경 부타디엔 고무 라텍스 65중량%(고형분 기준)와 수성 중합개시제로서 부틸하이드로퍼옥사이드 0.036중량부를 투입하고 혼합하여 제 1혼합물을 수득한 다음, 스티렌 26중량%, 아크릴로니트릴 9중량%의 제 2 혼합물 35중량%를 유화제 0.5중량부 및 탈이온수 10중량부로 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5중량% 및 분자량 조절제로서 3급 도데실머캡탄 0.306중량부를 일괄 투입한 후에, 반응기의 온도를 72°C로 상승시켜 중합을 개시하고, 잔여 단량체 유화혼합물 30중량%을

중합 전환율을 이용하여 계산한 고분자 입자량이 5중량%가 된 시점부터 중합전환율 85%에 도달한 시점까지 연속적으로 투입하였다. 상기 연속적 투입은 시링게 튜브(syringe tube)에 잔여 단량체 유화혼합물을 넣고 시링게 펌프(syringe pump)를 이용하여 유화혼합물이 끊이지 않게 지속적으로 투입하였다. 중합전환율 85%에서 보조 중합개시제로서 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.12중량부를 투입하고, 2차 중합을 수행하되, 중합전환율이 95%에 도달하였을 때, 중합반응 종결시켜 ABS 그라프트 공중합체를 제조하였다. 상기 ABS 그라프트 공중합체에 충격보강제, 산화방지제 및 기타 첨가제를 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 양으로 투입하여 혼합 및 가공(압출 및 사출)하여 물성 측정을 위한 시편을 제조하였다.

[81]

[82] 다만, 본 기재의 기술분야에서 일반적으로 알려져 있고, 당업자가 필요에 따라 적절히 선택 또는 조절 가능한 사항들은 일부 생략하였다.

[83]

[84] 실시예 2

[85] 상기 실시예 1에서 상기 단량체 유화혼합물 35중량% 중 10중량%를 상기 1차 중합단계에서 일괄 투입한 후 잔여 단량체 유화혼합물 25%은 중합 전환율을 이용하여 계산한 고분자 입자량이 10중량%가 된 시점부터 투입을 시작한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다.

[86]

[87] 실시예 3

[88] 상기 실시예 2에서 상기 비닐방향족 단량체 및 비닐시안 단량체의 제2 혼합물 35중량%에 유화제의 양을 0.5중량부 대신 1중량부로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[89]

[90] 비교예 1

[91] 상기 실시예 1에서 상기 단량체 유화혼합물 35중량%를 제 1 혼합물에 일괄투입한 후에 1차 중합반응을 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[92]

[93] [시험예]

[94] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 ABS 그라프트 공중합체의 특성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[95]

[96] \* 그라프트 효율: 그라프트 공중합체 분말을 테트라하이드로퓨란 (THF)으로 용해시켜 아래의 하기 수학적 식 1에 의거하여 계산하였다.

[97] [수학적 식 1]

[98] 그라프트 효율(%) = (고무에 그라프트된 수지 무게/고무의 무게) X 100



- [99] \* 표면광택도: 45° 각도에서 ASTM D528 규격에 의거하여 측정하였다.
- [100] \* 중합전환율: 반응기에서 중합액을 채취하여 채취 시료량의 3배량의 메탄올을 투입하여 그래프트 공중합 수지를 침전시킨 뒤, 진공건조시켜 최종 무게를 측정하여 중합전환율을 측정하였다. 이때, 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 미반응 단량체의 함량을 측정하여 침전법으로 측정한 중합전환율을 보정하였다.
- [101] \* 응집율(%): 반응이 종료된 라텍스를 거름망(mesh)으로 여과해 낸 다음 오븐에서 80°C에서 24시간 동안 건조시킨 후, 질량을 측정하였다.
- [102] \* 입자 개수: 입도분석기(NICOMP 380)로 입자 크기를 측정하고, 샘플링 했을 때의 고형분 함량을 측정한 다음 식에 의해 계산하였다.
- [103] 고형분 함량 = 입자 개수 \* 한 입자의 부피 \* 밀도
- [104]
- [105] 표 1

[Table 1]

구분	실시예1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
중합전환율(%) (반응시간 90분에서)	90.5	91.0	95.0	90.0
입자 개수	$6.23 \times 10^{14}$	$1.75 \times 10^{15}$	$8.81 \times 10^{15}$	$4.54 \times 10^{14}$
표면광택도(gloss)	91	94	100	90
그래프트 효율(%)	34.0	39.3	35.0	32.0
응집율(%)	0.04	0.03	0.09	0.04

- [106]
- [107] 상기 표 1에서, 유화된 단량체 유화혼합물 전부를 일괄 투입하는 비교예 1에 비해, 단량체 유화혼합물 중 일부는 일괄투입하고 나머지는 연속식으로 투입한 실시예 1이 입자 개수가 월등히 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 중합전환율 향상되었을 뿐만 아니라 광택도 또한 증가하였음을 확인할 수 있었다.
- [108] 또한, 실시예 1에 비해 일괄 투입되는 단량체 유화혼합물의 양은 늘리고, 연속식으로 투입되는 단량체 유화혼합물의 투입량을 줄인 실시예 2는 실시예 1에 비해 입자 개수가 훨씬 늘어났을 뿐만 아니라 중합전환율 및 광택도가 모두 증가하였다.
- [109] 또한, 이러한 증가 경향은 실시예 2에서 보다 유화제의 사용량을 늘린 실시예 3에서 잘 나타났다. 이는 유화제가 작은 SAN 입자 형성을 촉진하였고, 이 SAN 입자들로 인해 중합전환율이 향상되었고 광택도가 증가하였다. 이는 도 1 내지 도 4의 투과전자현미경 사진들에서도 알 수 있는데 비교예 1인 하기도 4에 비해

실시예 1 내지 3인 도 1 내지 3에서 작은 입자가 많이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[110]

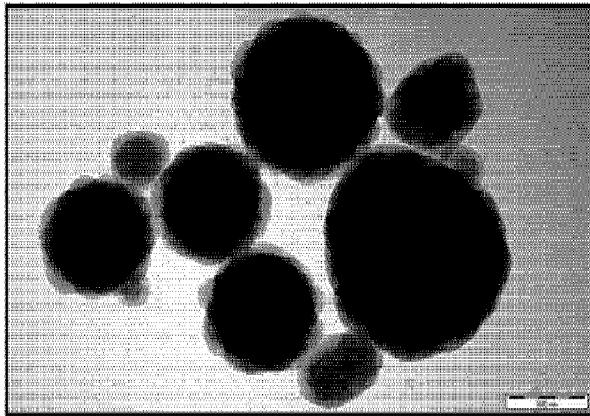
## 청구범위

- [청구항 1] 고무 라텍스에 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체를 그래프트 공중합시켜 ABS 그래프트 공중합체를 제조함에 있어서, 상기 고무 라텍스, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 비닐시안 단량체의 총 중량을 100중량부로 기준하여 (1) 상기 고무 라텍스 50 내지 80중량%(고형분 기준)에 수성 중합개시제 0.0001 내지 0.1중량부를 투입하고, 혼합하여 제1 혼합물을 수득하는 혼합단계; (2) 상기 제1 혼합물에 상기 비닐방향족 단량체와 비닐시안 단량체의 제 2 혼합물 20 내지 50중량%를 유화제 0.01 내지 10중량부로 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%를 투입하여 중합을 개시한 후에, 잔여 단량체 유화혼합물을 투입하여 중합시키는 1차 중합단계; 및 (3) 상기 중합단계의 진행 중에, 중합전환율 80 내지 90%에서 보조 중합개시제 0.0001 내지 0.5중량부를 투입하고 중합시키는 2차 중합단계; 를 포함함을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 유화시킨 단량체 유화혼합물 중 5 내지 10중량%의 투입은 일괄 투입하는 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 잔여 단량체 유화혼합물의 투입시점은 중합전환율으로 계산한 고분자 입자의 함량이 5 내지 10중량%로 형성될 때 투입하는 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 잔여 단량체 유화혼합물의 투입은 연속식으로 투입하는 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 연속식으로 투입은 잔여 단량체 유화혼합물을 중합전환율으로 계산한 고분자 입자의 함량이 5 내지 10중량%로 형성될 때 투입을 시작하여 최소한 60분 동안 연속적으로 투입하는 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 수성 중합개시제가 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄퍼설페이트, 부틸하이드로퍼옥사이드로 이루어지는

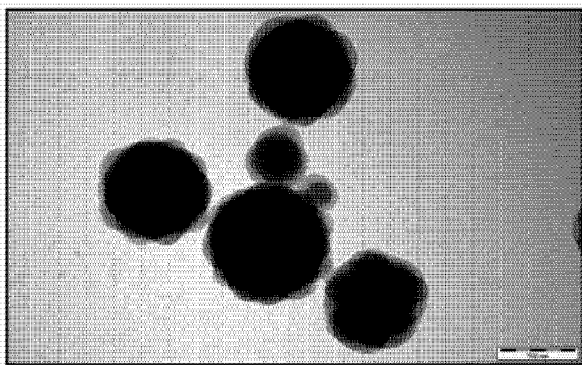
- 균으로부터 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
상기 보조 중합개시제가 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 과황산염;  
소듐포름알데히드실폭실레이트, 소듐에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤린나트륨, 아황산 나트륨;으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,  
상기 혼합단계 또는 상기 1차 중합단계에서 분자량 조절제가 0.0001 내지 0.3중량부로 더 포함됨을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,  
상기 분자량 조절제가 3급 도데실머캅탄 또는 n-옥틸머캅탄 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,  
상기 고무 라텍스는 평균입경이 1500 내지 5000Å 인것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,  
상기 비닐방향족 단량체가 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,  
상기 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 ABS 그래프트 공중합체의 제조방법으로 제조된 ABS 그래프트 공중합체.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,  
상기 ABS 그래프트 공중합체는 그래프트 비율이 25 내지 40%인 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,  
상기 ABS 그래프트 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 100,000g/mol인 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체.
- [청구항 16] 제 13항에 있어서,

상기 ABS 그래프트 공중합체는 광택(gloss)이 91 이상인 것을 특징으로 하는 ABS 그래프트 공중합체.

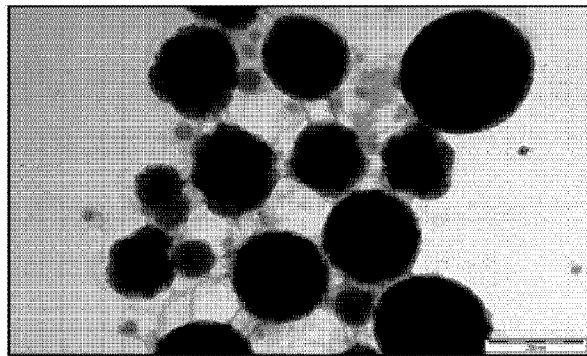
[Fig. 1]



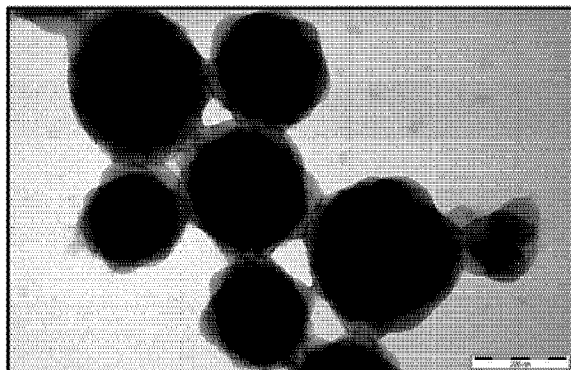
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/009220**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08F 279/04(2006.01)i, C08F 2/22(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 279/04; C08F 006/16; C08F 257/02; C08F 255/00; C08L 25/12; C08L 55/02; C08F 257/00; C08L 51/06; C08F 2/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: latex, graft, copolymer, luster, vinyl aromatic, vinyl cyan, total, consecutive, water, oxidation-reduction

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0052364 A (BASF SE) 25 May 2009 See abstract; paragraphs [319]-[398] and [535]-[537].	1-16
A	KR 10-2012-0061173 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 13 June 2012 See abstract; paragraphs [0037]-[0073].	1-16
A	EP 0003957 B1 (ISR HOLDING S.A.R.L.) 29 September 1982 See abstract; column 4, lines 30-65.	1-16
A	US 4703090 A (FERRARESI, A. et al.) 27 October 1987 See abstract; column 4, lines 15-68.	1-16
A	US 2002-0111435 A1 (GASCHE, H. et al.) 15 August 2002 See abstract; paragraphs [0101]-[0107].	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

14 JANUARY 2015 (14.01.2015)

Date of mailing of the international search report

14 JANUARY 2015 (14.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0052364 A	25/05/2009	CN 101970570 A	09/02/2011
		CN 101970570 B	28/08/2013
		EP 2054472 A2	06/05/2009
		KR 10-2014-0047735 A	22/04/2014
		WO 2008-020012 A2	21/02/2008
		WO 2008-020012 A3	05/05/2011
KR 10-2012-0061173 A	13/06/2012	NONE	
EP 0003957 B1	29/09/1982	CA 1111161 A1	20/10/1981
		DE 2862053 D1	11/11/1982
		EP 0003957 A1	19/09/1979
		GB 1594863 A	05/08/1981
		JP 54-132688 A	15/10/1979
		US 04301264 A	17/11/1981
US 4703090 A	27/10/1987	CA 1249684 A1	31/01/1989
		DE 3581387 D1	21/02/1991
		DK 168017 B1	17/01/1994
		DK 579985 A	19/06/1986
		DK 579985 D0	13/12/1985
		EP 0186926 A2	09/07/1986
		EP 0186926 A3	07/01/1988
		EP 0186926 B1	16/01/1991
		ES 551025 D0	01/03/1987
		ES 8703902 A1	16/05/1987
		IT 1196375 B	16/11/1988
		IT 8424113 D0	18/12/1984
		NO 165549 B	19/11/1990
		NO 165549 C	27/02/1991
		NO 855045 A	19/06/1986
		ZA 8509445 A	27/08/1986
US 2002-0111435 A1	15/08/2002	AT 460440 T	15/03/2010
		AU 2002-819302 A	15/04/2002
		CN 1269859 C	16/08/2006
		CN 1468268 A	14/01/2004
		DE 10049466 A1	11/04/2002
		DE 50115383 D1	22/04/2010
		EP 1326904 A1	16/07/2003
		EP 1326904 B1	10/03/2010
		ES 2341225 T3	17/06/2010
		JP 2004-510852 A	08/04/2004
		KR 10-0821429 B1	10/04/2008
		KR 10-2003-0051702 A	25/06/2003
		MX PA03002935 A	04/05/2004
		US 6620883 B2	16/09/2003
		WO 20-28931 A1	11/04/2002



**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08F 279/04(2006.01)i, C08F 2/22(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08F 279/04; C08F 006/16; C08F 257/02; C08F 255/00; C08L 25/12; C08L 55/02; C08F 257/00; C08L 51/06; C08F 2/22

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 라텍스, 그래프트, 공중합체, 광택, 비닐방향족, 비닐시안, 일괄, 연속, 수성, 산화-환원


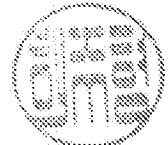
**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0052364 A (마스프 에스이) 2009.05.25 요약; 단락 [319]-[398] 및 [535]-[537] 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0061173 A (금호석유화학 주식회사) 2012.06.13 요약; 단락 [0037]-[0073] 참조.	1-16
A	EP 0003957 B1 (ISR HOLDING S.A.R.L.) 1982.09.29 요약; 컬럼 4, 라인 30-65 참조.	1-16
A	US 4703090 A (FERRARESI, A. 외 1명) 1987.10.27 요약; 컬럼 4, 라인 15-68 참조.	1-16
A	US 2002-0111435 A1 (GASCHE, H. 외 5명) 2002.08.15 요약; 단락 [0101]-[0107] 참조.	1-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일: 2015년 01월 14일 (14.01.2015)      국제조사보고서 발송일: 2015년 01월 14일 (14.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소:  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473  
 심사관: 허주형        
 전화번호 ++82-42-481-8150

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0052364 A	2009/05/25	CN 101970570 A	2011/02/09
		CN 101970570 B	2013/08/28
		EP 2054472 A2	2009/05/06
		KR 10-2014-0047735 A	2014/04/22
		WO 2008-020012 A2	2008/02/21
		WO 2008-020012 A3	2011/05/05
KR 10-2012-0061173 A	2012/06/13	없음	
EP 0003957 B1	1982/09/29	CA 1111161 A1	1981/10/20
		DE 2862053 D1	1982/11/11
		EP 0003957 A1	1979/09/19
		GB 1594863 A	1981/08/05
		JP 54-132688 A	1979/10/15
		US 04301264 A	1981/11/17
US 4703090 A	1987/10/27	CA 1249684 A1	1989/01/31
		DE 3581387 D1	1991/02/21
		DK 168017 B1	1994/01/17
		DK 579985 A	1986/06/19
		DK 579985 D0	1985/12/13
		EP 0186926 A2	1986/07/09
		EP 0186926 A3	1988/01/07
		EP 0186926 B1	1991/01/16
		ES 551025 D0	1987/03/01
		ES 8703902 A1	1987/05/16
		IT 1196375 B	1988/11/16
		IT 8424113 D0	1984/12/18
		NO 165549 B	1990/11/19
		NO 165549 C	1991/02/27
		NO 855045 A	1986/06/19
		ZA 8509445 A	1986/08/27
US 2002-0111435 A1	2002/08/15	AT 460440 T	2010/03/15
		AU 2002-819302 A	2002/04/15
		CN 1269859 C	2006/08/16
		CN 1468268 A	2004/01/14
		DE 10049466 A1	2002/04/11
		DE 50115383 D1	2010/04/22
		EP 1326904 A1	2003/07/16
		EP 1326904 B1	2010/03/10
		ES 2341225 T3	2010/06/17
		JP 2004-510852 A	2004/04/08
		KR 10-0821429 B1	2008/04/10
		KR 10-2003-0051702 A	2003/06/25
		MX PA03002935 A	2004/05/04
		US 6620883 B2	2003/09/16
		WO 20-28931 A1	2002/04/11