

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/101182 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/38 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 27/24 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/013391

(22) 국제출원일:

2019 년 10 월 11 일 (11.10.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0141167 2018 년 11 월 15 일 (15.11.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Yeongdeungpo-Gu Seoul (KR).

(72) 발명자: 이광진 (LEE, Kwang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김윤호 (KIM, Yoon Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 남상일 (NAM, Sang Il); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성경복 (SUN, Kyung Bok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이창노 (LEE, Chang No); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 한상훈 (HAN, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 펄애포특허법인 (P&P PATENT LAW FIRM); 13487 경기도 성남시 분당구 판교로 228번길 15, 2동 7층 701호, Gyeonggi-do (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 제21조(3))

(54) Title: CORE-SHELL COPOLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 코어-셸 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a core-shell copolymer, and more specifically provides a core-shell copolymer comprising a core and a shell which covers the core, a preparation method therefor, and a thermoplastic resin composition comprising same. In the core-shell copolymer, the core comprises conjugated diene-based monomer-derived repeating units and a phosphate-based crosslinking agent-derived crosslinked part represented by chemical formula 1 (see the description), the shell comprises first alkyl (meth)acrylate monomer-derived repeating units, second alkyl (meth)acrylate monomer-derived repeating units, and sulfonate-based ionic monomer-derived repeating units represented by chemical formula 2 (see the description), the amounts of the core and the shell are, with respect to 100 parts by weight of a total of the core-shell copolymer, 68-92 parts by weight and 8-32 parts by weight, respectively, the core has a swell index of 2.7-10.9, the shell includes 1-16 wt% of the sulfonate-based ionic monomer-derived repeating units, and the shell has a weight average molecular weight of 105,000-645,000 g/mol.

(57) 요약서: 본 발명은 코어-셸 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코어 및 상기 코어를 감싸는 셸을 포함하는 코어-셸 공중합체에 있어서, 상기 코어는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 1(발명의 설명 참조)로 표시되는 포스포네이트계 가교제 유래 가교부를 포함하고, 상기 셸은 제1 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 2(발명의 설명 참조)로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하며, 상기 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셸은 8 중량부 내지 32 중량부이고, 상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며, 상기 셸은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고, 상기 셸의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 코어-셸 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

WO 2020/101182 A1

명세서

발명의 명칭: 코어-셸 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
 [2] 본 출원은 2018년 11월 15일자 한국특허출원 제10-2018-0141167호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 코어-셸 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열가소성 수지 조성물의 충격보강제로서 이용되는 코어-셸 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 염화비닐 수지(PVC)는 물리적 및 화학적 성질이 뛰어나 여러 분야에서 폭 넓게 사용되는 범용의 수지이다. 그러나 염화비닐 수지는 가공온도가 열분해 온도에 가까워 성형 가능한 온도 영역이 좁다. 또한 용융점도가 높고 유동성이 낮아 가공시 가공 기기의 표면에 점착되어 탄화물을 형성하고, 이로 인해 최종 제품의 품질을 저하시키는 등의 문제가 있다.
- [7] 한편, 염화비닐 수지는 염소 함량이 56% 내지 57%이며, 염소화 염화비닐 수지(CPVC)는 염소 함량이 66% 내지 69% 수준으로 염소 함량이 높아 염소화 염화비닐 수지는 염화비닐 수지 대비 기계 강도가 증가하고, 열 변형 온도가 높은 장점이 있다.
- [8] 그러나, 염소화 염화비닐 수지는 염화비닐 수지보다 염소 함량의 증가로 인해 인장 강도와 열 변형 온도가 높은 장점이 있으나, 충격강도와 가공성이 저하되는 문제가 있다.
- [9] 이와 같이 충격강도가 저하되는 문제를 해결하기 위해, 염소화 염화비닐 수지는 충격보강제, 가공조제, 안정제, 충전제 등의 첨가제를 적절하게 선택하여 사용되어 왔다. 이 중, 염소화 염화비닐 수지의 충격보강제로 부타디엔계 충격보강제, 실리콘계 충격보강제 등이 일반적으로 사용되고 있으며, 특히 부타디엔계 충격보강제가 주로 사용되고 있다.
- [10] 그러나, 부타디엔계 충격보강제는 함량을 증가시킬수록 충격강도는 향상되나, 열 변형 온도와 인장강도가 감소하는 문제가 있다.
- [11] 따라서, 염소화 염화비닐 수지에 적용 시 충격강도 뿐만 아니라, 열 변형 온도 및 인장강도가 우수한 충격보강제를 개발하기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

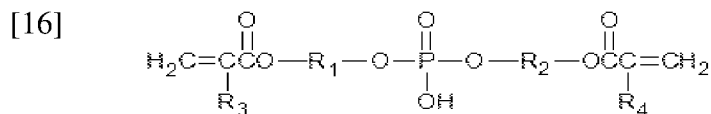
[12] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 염소화 염화비닐 수지에 대한 충격보강제로 코어-셸 공중합체를 적용하는 데 있어서, 이들을 포함하여 제조된 성형품의 열 안정성, 충격강도 및 인장강도를 개선시키는 것이다.

[13] 즉, 본 발명은 염소화 염화비닐 수지와 충격보강제를 포함하는 열가소성 수지 조성물로부터 성형품의 제조 시, 성형품의 열 안정성, 충격강도 및 인장강도를 개선할 수 있는 충격보강제인 코어-셸 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

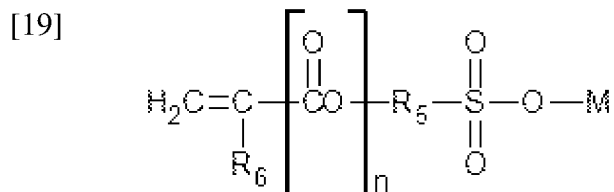
[14] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 코어 및 상기 코어를 감싸는 셸을 포함하는 코어-셸 공중합체에 있어서, 상기 코어는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 포함하고, 상기 셸은 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하며, 상기 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셸은 8 중량부 내지 32 중량부이고, 상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며, 상기 셸은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고, 상기 셸의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 코어-셸 공중합체를 제공한다.

[15] [화학식 1]



[17] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이다.

[18] [화학식 2]



[20] 상기 화학식 2에서, R_5 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, M 은 칼륨(K), 나트륨(Na) 또는 수소이며, n 은 0 또는 1이다.

[21] 또한, 본 발명은 공액디엔계 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계

가교제를 포함하는 코어 형성 혼합물을 중합시켜 코어를 제조하는 단계; 및 상기 단계에서 제조된 코어의 존재 하에, 제1 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하는 셀 형성 혼합물을 중합시켜 코어-셀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 코어-셀 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셀은 8 중량부 내지 32 중량부이고, 상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며, 상기 셀은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고, 상기 셀의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 코어-셀 공중합체 제조방법을 제공한다.

- [22] 또한, 본 발명은 상기 코어-셀 공중합체 및 염소화 염화비닐 수지를 포함하고, 상기 염소화 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여, 상기 코어-셀 공중합체를 5 중량부 내지 10 중량부로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명은 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 이용하는 경우, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 성형된 성형품의 열 안정성, 충격강도 및 인장강도를 향상시키는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선을 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[25]

- [26] 본 발명에서 용어 '단량체 유래 반복단위'는 단량체로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 중합체의 중합 시, 투입되는 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 이루는 반복단위를 의미하는 것일 수 있다.

- [27] 본 발명에서 용어 '가교제 유래 가교부'는 가교제로 이용되는 화합물로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 가교제가 작용 및 반응하여 형성된 중합체 내, 또는 중합체 간 가교(cross linking) 역할을 수행하는 가교부(cross linking part)를 의미하는 것일 수 있다.

- [28] 본 발명에서 용어 '코어(core)'는 코어를 형성하는 단량체가 중합되어 코어-셀 공중합체의 코어 또는 코어층을 이루는 중합체(polymer) 성분, 또는 공중합체(copolymer) 성분을 의미하는 것일 수 있으며, 본 발명에서 용어 '셀(shell)'은 셀을 형성하는 단량체가 코어-셀 공중합체의 코어에 그래프트 중합되어, 셀이 코어를 감싸는 형태를 나타내는, 코어-셀 공중합체의 셀 또는

셀층을 이루는 중합체(polymer) 성분, 또는 공중합체(copolymer) 성분을 의미하는 것일 수 있다.

[29]

[30] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[31] <코어-셀 공중합체>

[32] 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체는 코어 및 상기 코어를 감싸는 셀을 포함하는 것일 수 있다.

[33] 상기 코어는 상기 코어를 포함하는 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 이용하는 경우, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 성형된 성형품의 열 안정성 및 충격강도를 향상시키는 역할을 한다.

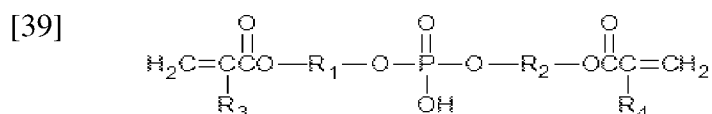
[34] 상기 코어는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 포함할 수 있다.

[35] 상기 공액디엔계 단량체는 코어를 이루는 주성분으로서, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 또는 2-페닐-1,3-부타디엔일 수 있다.

[36] 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위의 함량은 코어 총 중량에 대하여, 89 중량% 내지 99.9 중량%, 90 중량% 내지 99.9 중량%, 또는 92 중량% 내지 99.9 중량%일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 충격강도가 우수한 효과가 있다.

[37] 상기 포스페이트계 가교제 유래 가교부는 코어의 가교도 조절 및 열 안정성을 향상시키기 위한 성분으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

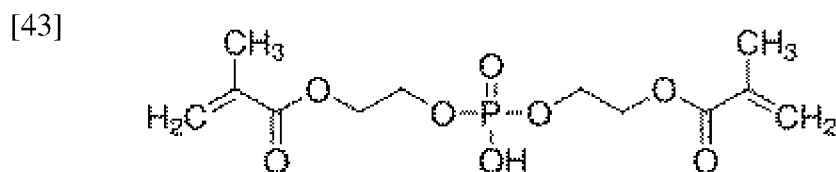
[38] [화학식 1]



[40] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이다.

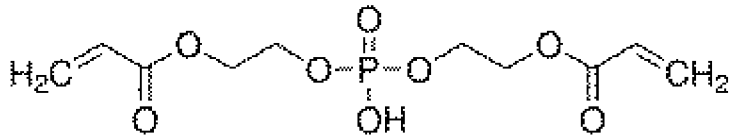
[41] 구체적인 예로, 상기 포스페이트계 가교제는 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[42] [화학식 3]



[44] [화학식 4]

[45]

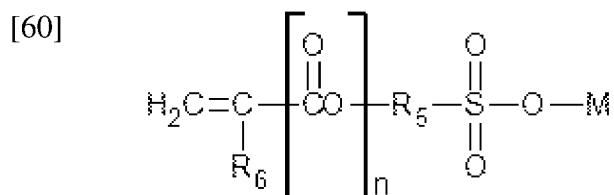


- [46] 상기 포스페이트계 가교제에 의한 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9, 3 내지 10, 또는 4 내지 10 일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 충격강도가 우수한 효과를 달성할 수 있다. 한편, 코어의 팽윤 지수가 낮으면 코어의 가교도가 너무 높아 고무성 코어의 브리틀(brittle)한 특성으로 인해 성형품의 충격강도가 저하될 수 있다. 또한, 팽윤 지수가 높으면 코어의 가교도가 너무 낮아 외부 충격을 흡수하지 못하여 충격강도가 저하될 수 있다.
- [47] 일반적으로, '팽윤 지수(swell index)'는, 가교제가 작용 및 반응하여 형성된 중합체 내, 또는 중합체 간 가교(cross linking)로 인해 중합체가 용매에 의해 용해되지 않고 팽윤되는 경우에 중합체가 용매에 의해 팽윤되는 정도를 의미하는 것일 수 있다. 한편, 팽윤되는 정도(팽윤 지수)는 중합체의 가교되는 정도(가교도)에 따라 다른데, 일반적으로 가교도가 높으면 팽윤이 잘 되지 않는, 즉 팽윤 지수가 낮은 특성이 있다.
- [48] 팽윤 지수는 포스페이트계 가교제 함량으로 조절 가능하며, 이를 통하여 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 충격강도가 우수한 효과를 달성할 수 있다.
- [49] 일반적으로 포스페이트 작용기는 열 안정성이 우수한 작용기로 알려져 있다. 즉, 본 발명의 코어-셸 공중합체는 상기 포스페이트계 가교제를 코어의 가교제로 사용할 경우 포스페이트계 가교제의 함량을 조절하여 팽윤 지수를 조절할 수 있으며, 성형품의 충격강도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 열 안정성을 부여할 수 있다.
- [50] 상기 포스페이트 가교제 유래 가교부의 함량은 코어 총 중량에 대하여, 0.01 중량% 내지 11 중량%, 0.01 중량% 내지 9 중량%, 또는 0.01 중량% 내지 8 중량%일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 충격강도가 우수한 효과가 있다.
- [51]
- [52] 상기 셸은 상기 셸을 포함하는 코어-셸 공중합체를 충격보강제로 이용하는 경우, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 성형된 성형품의 열 안정성 및 가공성을 향상시키는 역할을 한다.
- [53] 상기 셸은 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 설포네이트계 이온성 단량체

유래 반복단위를 포함할 수 있다.

- [54] 상기 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 열가소성 수지(예컨대, 염소화 염화비닐 수지)와 상용성이 우수하여 매트릭스의 분산성을 부여하기 위한 성분이며, 상기 제2 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 상기 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체와 공중합되어 매트릭스의 분산성을 용이하게 성분으로서, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 함유하는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체일 수 있다. 이때, 상기 탄소수 1 내지 8의 알킬기는 탄소수 1 내지 8의 선형 알킬기 및 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, 부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 헵틸 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 여기서, 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 제2 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트를 의미할 수 있으며, 상기 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 제2 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 서로 상이할 수 있다.
- [55] 구체적인 예로, 상기 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 알킬 메타크릴레이트를 의미할 수 있으며, 상기 제2 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 알킬 아크릴레이트 단량체를 의미할 수 있다.
- [56] 상기 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위의 함량은 셀 총 중량에 대하여, 76 중량% 내지 94.2 중량%, 79 중량% 내지 94 중량%, 또는 85 중량% 내지 93 중량%일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [57] 상기 제2 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위의 함량은 셀 총 중량에 대하여, 4.8 중량% 내지 8 중량%, 5 중량% 내지 8 중량%, 또는 6 중량% 내지 8 중량%일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [58] 상기 설포네이트계 이온성 단량체는 셀의 분자량과 유리전이온도를 조절하기 위한 성분으로서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[59] [화학식 2]

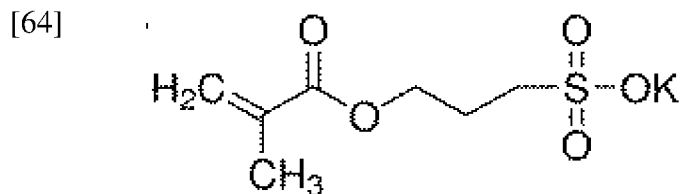


[61] 상기 화학식 4에서, R₅는 단일결합, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 탄소수 1

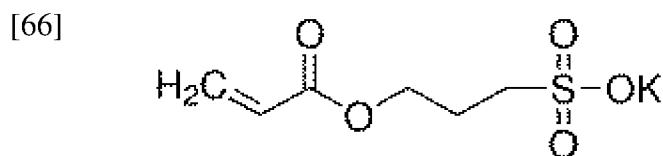
내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이며, R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, M은 칼륨(K), 나트륨(Na) 또는 수소이며, n은 0 또는 1이다.

[62] 구체적 예로, 상기 설포네이트계 이온성 단량체는 하기 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

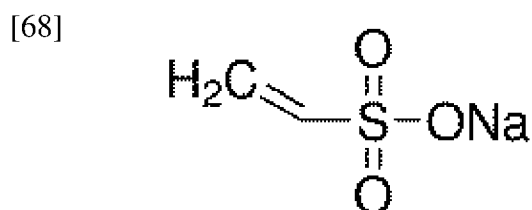
[63] [화학식 5]



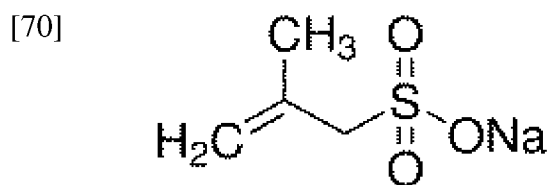
[65] [화학식 6]



[67] [화학식 7]



[69] [화학식 8]



[71] 상기 설포네이트계 이온성 단량체는 고분자간 설포네이트 이온과 메탈 이온의 이온 결합에 의하여 상기 설포네이트계 이온성 단량체가 포함된 셀의 유리전이온도를 증가시킬 수 있다. 이러한, 상기 셀의 유리전이온도는 101 °C 내지 135 °C, 105 °C 내지 130 °C, 또는 108 °C 내지 115 °C일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 인장강도 및 열 안정성이 우수한 효과가 있다.

[72] 상기 설포네이트계 이온성 단량체의 함량은 셀 총 중량에 대하여, 1 중량% 내지 16 중량%, 1 중량% 내지 13 중량%, 또는 1 중량% 내지 7 중량%일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성 및 가공성이

우수한 효과가 있다. 한편, 설포네이트계 이온성 단량체 함량이 상기 범위를 초과할 경우 이온 응집체(ionic cluster)가 크게 형성되어 셀의 유리전이온도가 상승하고 이로 인해 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 가공성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[73] 상기 셀의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol, 110,000 g/mol 내지 640,000 g/mol, 또는 120,000 g/mol 내지 500,000 g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 기계 강도(예컨대, 인장강도, 충격강도 등), 열 안정성 및 가공성이 우수한 효과가 있다. 한편, 상기 셀의 중량평균 분자량이 105,000 g/mol 미만인 경우, 셀 형성 고분자와 매트릭스와의 결합력이 약하여 기계 강도 및 열 안정성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 셀의 중량평균 분자량이 645,000 g/mol을 초과하면 가공 점도의 증가로 인하여 가공성이 저하될 수 있다.

[74] 상기 셀의 중량평균 분자량은 중합온도, 촉매 함량, 분자량 조절제의 함량으로 조절될 수 있으며, 중합온도가 높을수록, 촉매와 분자량 조절제의 함량이 높을수록 분자량이 저하될 수 있다.

[75] 상기 코어 및 상기 셀을 포함하는 본 발명의 코어-셀 공중합체는, 코어-셀 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 코어 68 중량부 내지 92 중량부, 69 중량부 내지 91 중량부, 또는 70 중량부 내지 90 중량부 및 셀 8 중량부 내지 32 중량부, 9 중량부 내지 31 중량부, 또는 10 중량부 내지 30 중량부를 포함하는 것일 수 있다. 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성, 충격강도 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.

[76]

[77] <코어-셀 공중합체 제조방법>

[78] 본 발명에 따른 코어-셀 공중합체 제조방법은, 공액디엔계 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 가교제를 포함하는 코어 형성 혼합물을 중합시켜 코어를 제조하는 단계; 및 상기 단계에서 제조된 코어의 존재 하에, 제1 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하는 셀 형성 혼합물을 중합시켜 코어-셀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 코어-셀 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셀은 8 중량부 내지 32 중량부이고, 상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며, 상기 셀은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고, 상기 셀의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 것일 수 있다.

[79] 상기 코어-셀 공중합체 제조방법은, 상기 코어를 제조하는 단계 및 코어-셀

공중합체를 제조하는 단계에 의해 단계적으로 코어 및 셸을 각각 제조 후 이를 중합시키는 단계를 포함하는 것일 수 있고, 상기 코어를 제조하는 단계를 통해 코어-셸 공중합체의 코어를 중합하고, 이어서 코어-셸 공중합체를 제조하는 단계를 통해 상기 코어 상에 셸을 중합하는 것일 수 있다.

- [80] 상기 코어를 제조하는 단계는, 코어-셸 공중합체의 코어를 제조하기 위한 단계일 수 있고, 상기 코어를 제조하는 단계에서 투입되는 코어 형성 혼합물 내의 각 단량체의 종류 및 함량은 앞서 기재한 코어에 포함되는 단량체 유래 반복단위를 형성하기 위한 각 단량체의 종류 및 함량과 동일한 것일 수 있다.
- [81] 또한, 상기 코어-셸 공중합체를 제조하는 단계는, 코어-셸 공중합체의 셸을 제조하기 위한 단계일 수 있고, 상기 코어-셸 공중합체를 제조하는 단계에서 투입되는 셸 형성 혼합물 내의 각 단량체의 종류 및 함량은 앞서 기재한 셸 상에 포함되는 각 단량체 유래 반복단위를 형성하기 위한 각 단량체의 종류 및 함량과 동일한 것일 수 있다.
- [82] 상기 코어를 제조하는 단계 및 상기 코어-셸 공중합체를 제조하는 단계의 중합은 유화 중합, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합 등의 방법을 이용하여 중합될 수 있으며, 개시제, 유화제, 분자량 조절제, 활성화제, 산화환원촉매, 이온교환수 등의 첨가제를 추가로 이용하여 중합될 수 있다.
- [83] 상기 개시제는 일례로 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화 수소 등의 무기 과산화물; t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, p-멘탄 하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥산을 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 이소부틸레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스 이소낙산(부틸산)메틸 등의 질소 화합물 등일 수 있으며, 이들 개시제에 한정되는 것은 아니다. 이러한 개시제는 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여 0.03 중량부 내지 0.2 중량부로 사용될 수 있다.
- [84] 상기 유화제는 음이온계 유화제, 양이온계 유화제 및 비이온계 유화제로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있으며, 일례로 술포네이트계, 카복실산염계, 석시네이트계, 술포석시네이트 및 이들의 금속 염류, 예를 들면 알킬벤젠술포산, 소듐알킬벤젠 술포네이트, 알 킬술포산, 소듐 알킬술포네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 술포네이트, 소듐 스테아레이트, 소듐 도데실 설페이트, 소듐 도데실 벤젠 술포네이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 도데실 설폜석시네이트, 포타슘올레이트, 아비에틴산 염 등의 일반적으로 유화 중합에 널리 사용되는 음이온성 유화제; 고급 지방족 탄화수소의 관능기로서 아민할로겐화물, 알킬제사암모늄염, 알킬피리디늄염 등이 결합되어 있는 양이온성 유화제; 폴리비닐알코올, 폴리옥시에틸렌노닐페닐등의 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 선택할 수 있으며 이들 유화제에

한정되는 것은 아니다. 이러한 유화제는 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 사용될 수 있다.

- [85] 상기 분자량 조절제는 일례로 a-메틸스티렌다이머, t-도데실머캡탄, n-도데실머캡탄, 옥틸머캡탄 등의 머캡탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; 테트라에틸 디우람 디설파이드, 디펜타메틸렌 디우람 디설파이드, 디이소프로필키산토겐 디설파이드 등의 유황 함유 화합물 등일 수 있으며, 이들 분자량 조절제에 한정되는 것은 아니다. 이러한 분자량 조절제는 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부로 사용될 수 있다.
- [86] 상기 활성화제는 일례로 하이드로아황산나트륨, 소듐포름알데히드 술폰실레이트, 소듐에틸 렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1 철, 락토오즈, 텍스트로오즈, 리놀렌산나트륨, 및 황산나트륨 중에서 선택된 1 종 이상을 선택할 수 있으며 이들 활성화제에 한정되는 것은 아니다. 이러한 활성화제는 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.15 중량부로 사용될 수 있다.
- [87] 상기 산화환원촉매는 일례로 소듐 포름알데하이드 술폰실레이트, 황산 제1철, 디소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 제2 황산구리 등일 수 있으며, 이들 산화환원촉매에 한정되는 것은 아니다. 이러한 산화환원촉매는 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 사용될 수 있다.
- [88] 또한, 상기 코어를 제조하는 단계 및 상기 코어-셸 공중합체를 제조하는 단계에서 제조된 코어 및 코어-셸 공중합체는 각각 코어 및 코어-셸 공중합체가 용매에 분산된 코어 라텍스 및 코어-셸 공중합체 라텍스의 형태로 수득될 수 있고, 상기 코어-셸 공중합체로부터 코어-셸 공중합체를 분체의 형태로 수득하기 위해, 응집, 숙성, 탈수 및 건조 등의 공정이 실시될 수 있다.
- [89]
- [90] <열가소성 수지 조성물>
- [91] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 충격 보강제로서 상기 코어-셸 공중합체를 포함하고, 염소화 염화비닐 수지를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 열가소성 수지 조성물은 염소화 염화비닐 수지 조성물일 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염소화 염화비닐 수지는 염화비닐 수지가 염소화된 것을 의미할 수 있고, 구체적인 예로, 염화비닐 수지 내의 염소의 함량이 염소화되지 않은 염화비닐 수지에 포함된 염소 함량보다 약 10 중량% 이상 높은 염화비닐 수지를 의미하는 것일 수 있다. 구체적인 예로 상기 염소화 염화비닐 수지는 염화비닐 수지 내에 66 중량% 내지 69 중량% 정도의 염소를 포함하고 있고, 이와 같이 수지 내 염소 함량이 높기 때문에 인장 강도와 열 변형 온도가 높은 효과가 있다.
- [93] 상기 열가소성 수지 조성물은 염소화 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여, 상기 코어-셸 공중합체를 5 중량부 내지 10 중량부, 5 중량부 내지 9 중량부, 또는 6

중량부 내지 8 중량부로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체를 충격보강제로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형된 성형품의 열 안정성, 충격강도 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.

[94] 본 발명에 따른 상기 열가소성 수지 조성물은, 상기 코어-셸 공중합체 및 염소화 염화비닐 수지 이외에도, 필요에 따라 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서, 난연제, 윤활제, 산화방지제, 광안정제, 반응촉매, 이형제, 안료, 대전 방지제, 전도성 부여제, EMI 차폐제, 자성부여제, 가교제, 향균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 억연제, 불소계 적하방지제, 무기 충전제, 유리섬유, 내마찰 내마모제, 커플링제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[95] 상기 열가소성 수지 조성물을 용융혼련 및 가공하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 일례로 슈퍼믹서에서 일차 혼합한 후, 이축압출기, 일축압출기, 롤밀, 니더 또는 반바리 믹서 등과 같은 통상의 배합 가공기기 중 하나를 이용하여 용융혼련하고, 펠렛타이저로 펠릿을 얻은 다음, 이를 제습 건조기 또는 열풍 건조기로 충분히 건조하고 나서 사출 가공하여 최종 성형품을 얻을 수 있다.

[96]

[97] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[98]

[99] 실시예

[100] 실시예 1

[101] <코어의 제조>

[102] 질소 치환된 중합 반응기에 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 이온교환수 65 중량부, 1,3-부타디엔 79.2 중량부, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부, 유화제로 올레인산 칼륨 0.6 중량부, 황산수소나트륨 0.7 중량부 투입하여 교반하고, 디이소프로필 하이드로퍼옥사이드 0.05 중량부, 산화 환원 활성제 조성(황산 제1철 0.001 중량부, 에틸렌다이아민테트라아세트산 0.02 중량부, 소듐 폼알데하이드 설폭실레이트 0.02 중량부, 아황산 수소 나트륨 0.02)으로 제조된 산화환원 활성화제 0.15 중량부를 투입하고, 반응온도 40 °C에서 중합전환율 30 내지 40 %인 시점까지 반응시킨 후, 이온교환수 5 중량부, 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 디이소프로필 하이드로퍼옥사이드 0.07 중량부를 추가 투입하고 반응온도를 65 °C로 승온하여 20시간 동안 반응을 진행하여 중합 전환율 95 % 이상에서 종료하여 코어를 포함하는 라텍스를 수득하였다.

[103] <코어-셸 공중합체의 제조>

[104] 질소 치환된 중합 반응기에, 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 수득한 코어를 포함하는 라텍스 80 중량부(고형분 기준)를 투입하고, 이온교환수

10 중량부, 유화제인 올레인산 0.3 중량부, 메틸메타크릴레이트 18.0 중량부, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부를 투입한 후 중합온도 60 °C에서 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부와 산화환원 활성화제 조성(황산 제1 철 0.001 중량부, 에틸렌다이아민테트라아세트산 0.02중량부, 소듐 폼알데하이드 설펡실레이트 0.02 중량부, 아황산 수소 나트륨 0.02으로 제조된 산화환원 활성화제 0.05 중량부를 일괄 투입하여 3시간 중합 반응시켜 코어-셸 공중합체를 포함하는 라텍스를 수득하였다.

[105] <코어-셸 공중합체 분체 제조>

[106] 상기 수득한 코어-셸 공중합체를 포함하는 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여, 응집제인 황산 수용액(농도 5%) 1 중량부를 투입하여 응집시켜 슬러리를 수득한 후, 상기 슬러리를 이온교환수로 3차례 세척(washing)하여 부산물을 씻어내고, 여과(filtration)하여 세척수를 제거하였다. 이어서, 유동층 건조기(fluidized-bed dryer)를 이용하여 80 °C에서 2시간 동안 건조시켜 코어-셸 공중합체 분체를 수득하였다.

[107] <염소화 염화비닐 수지 조성물>

[108] 염소화 염화비닐 수지(HA series, Sekisui) 100 중량부에, 열안정제인 주석 3.0 중량부, 산화방지제(IR1010) 0.3 중량부, 가공조제(PA912) 1.5 중량부, 충전제(CaCO_3) 5 중량부, 이산화티탄 2 중량부, 왁스형 활제(AC316A) 0.2 중량부에 상기 코어-셸 공중합체 분체 7 중량부를 혼합한 후 헨셀 믹서기를 이용하여 110 °C까지 승온하면서 혼련(Mixing)시켜 염소화 염화비닐 수지 조성물을 제조하였다.

[109]

[110] 실시예 2

[111] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 78.0 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 2 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[112]

[113] 실시예 3

[114] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 비스[2-(아크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 4) 0.8 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[115]

[116] 실시예 4

[117] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 비닐 술포산 소듐염(화학식 7)

0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[118]

[119] **실시예 5**

[120] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 50 °C로, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.01 중량부로, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.01 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[121]

[122] **실시예 6**

[123] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 3-술포프로필 아크릴레이트 칼륨염(화학식 6) 0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[124]

[125] **실시예 7**

[126] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 2-메틸-2-프로펜-1-술포산 소듐염(화학식 8) 0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[127]

[128] **실시예 8**

[129] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 69.3 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.7 중량부를 투입하고, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 27 중량부로, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부 대신 2.1 중량부로, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 0.9 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[130]

[131] **실시예 9**

[132] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 89.1 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.9 중량부를 투입하고, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 9.0 중량부로, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부 대신 0.7 중량부로, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 0.3 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[133]

[134] **실시예 10**

- [135] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 73.6 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 6.4 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [136]
- [137] **실시예 11**
- [138] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 79.99 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.01 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [139]
- [140] **실시예 12**
- [141] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 45 °C로, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.005 중량부로, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.005 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [142]
- [143] **실시예 13**
- [144] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 40 °C로, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.0005 중량부로, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.001 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [145]
- [146] **비교예 1**
- [147] 상기 실시예 1에서, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 80.0 중량부로 투입하고, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3)를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [148]
- [149] **비교예 2**
- [150] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부 대신 2.0 중량부로 투입하고, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5)를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [151]
- [152] **비교예 3**
- [153] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 80 °C로, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.15 중량부로, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.15 중량부로 투입하고, 분자량 조절제인 t-도데실 머캅탄 0.01을 더 추가하여 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한

방법으로 실시하였다.

[154]

[155] **비교예 4**

[156] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 59.4 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.6 중량부로 투입하고, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 셸 형성 혼합물 내 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 36 중량부, 부틸아크릴레이트 1.4 대신 2.8 중량부 및 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 1.2 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[157]

[158] **비교예 5**

[159] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 13.5 중량부, 부틸아크릴레이트 1.4 대신 0.5 중량부 및 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 6.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[160]

[161] **비교예 6**

[162] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 40 °C, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.001 중량부, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.002 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[163]

[164] **비교예 7**

[165] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 70.4 중량부로, 비스[2-메타크릴로옥시]에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 9.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[166]

[167] **비교예 8**

[168] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 94.05 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.95 중량부를 투입하고, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 4.5 중량부로, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부 대신 0.35 중량부로, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 0.15 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[169]

[170] **비교예 9**

[171] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 64.35 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.65 중량부를 투입하고, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 메틸메타크릴레이트 18 중량부 대신 31.5 중량부로, 부틸아크릴레이트 1.4 중량부 대신 2.45 중량부로, 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염(화학식 5) 0.6 중량부 대신 1.05 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[172]

[173] **비교예 10**

[174] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 79.996 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 0.004 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[175]

[176] **비교예 11**

[177] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조 시, 1,3-부타디엔 79.2 중량부 대신 68.0 중량부로, 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트(화학식 3) 0.8 중량부 대신 12.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[178]

[179] **비교예 12**

[180] 상기 실시예 1에서, 코어-셸 공중합체의 제조 시, 중합온도 60 °C 대신 70 °C로, 중합 개시제 t-부틸 히드로퍼옥시드 0.05 중량부 대신 0.10 중량부로, 산화환원 활성화제 0.05 중량부 대신 0.10 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[181]

[182] **실험예**

[183] **실험예 1**

[184] 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 코어의 팽윤 지수, 셸의 유리전이온도 및 중량평균 분자량을 하기와 같은 방법으로 측정하였고, 그 결과와 함께 코어-셸 공중합체 조성물의 조성을 하기 표 1 및 2에 기재하였다.

[185] * 팽윤 지수(swell index): 코어(고형분)를 톨루엔에 24시간 담근 후 아래 식으로 팽윤지수를 구하였다. 이때 팽윤지수가 낮을수록 고무 가교도가 높은 것을 의미한다.

[186] [식]

[187] 팽윤지수 = 톨루엔에 팽윤된 코어의 무게 / 톨루엔을 건조한 코어의 무게

[188] * 중량평균 분자량(M_w , g/mol): 분말 형태의 시료를 0.25 중량%의 농도로 테트라히드로퓨란(THF) 용매에 용해시켜, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)를 사용하여 측정하였다.

[189] * 유리전이온도: 분말 형태의 시료를 열풍 건조기 상에서 30분간 추가 건조 후 이를 DSC 측정기기(TA instruments사의 Q20 DSC)를 사용하여 측정하였다. 이때 승온 속도는 10°C/min이다.

[190]

[191]

[표1]

구분		실시예												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
코어	BD(중량부)	79.2	78.0	79.2	79.2	79.2	79.2	79.2	69.3	89.1	73.6	79.9 9	79.2	79.2
	MEP(중량부)	0.8	2	-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	6.4	0.01	0.8	0.8
	AEP(중량부)	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	팽윤 지수	7.6	6.1	7.3	7.6	7.6	7.6	7.6	7.5	7.7	4.0	10.0	7.6	7.6
셀	MMA(중량부)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	27.0	9.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	BA(중량부)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.1	0.7	1.4	1.4	1.4	1.4
	SMAP(중량부)	0.6	0.6	0.6	-	0.6	-	-	0.9	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
	VSA(중량부)	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SAP(중량부)	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
	MSA(중량부)	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-
	유리전 이온도(°C)	110	111	110	110	110	110	110	111	110	110	111	110	111
	중량평 균 분자량(g /mol)	15 만	13 만	15 만	14 만	25 만	16 만	15 만	23 만	12 만	15 만	14 만	35 만	50 만

염소화염화비닐수지 조성물	염소화염화비닐수지(중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	코어-셀 공중합체(중량부)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
BD: 1,3-부타디엔MEP: 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트AEP: 비스[2-(아크릴로옥시)에틸]포스페이트MMA: 메틸 메타크릴레이트BA: 부틸 아크릴레이트SMAP: 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염 SAP: 3-술포 프로필 아크릴레이트 칼륨염MSA: 2-메틸-2-프로펜-1-술포산 나트륨염VSA: 비닐 술포산 소듐염														

[192]

[표2]

구분		비교예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
코어	BD(중량부)	80	79.2	79.2	59.4	79.2	79.2	70.4	94.05	64.35	79.996	68.0	79.2
	MEP(중량부)	0	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	9.6	0.95	0.65	0.004	12.0	0.8
	AEP(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	팽윤지수	12.0	7.6	7.6	7.7	7.6	7.6	1.2	7.7	7.4	14.0	0.5	7.6
셀	MMA(중량부)	18.0	18.0	18.0	36	13.5	18.0	18.0	4.5	31.5	18.0	18.0	18.0
	BA(중량부)	1.4	2.0	1.4	2.8	0.5	1.4	1.4	0.35	2.45	1.4	1.4	1.4
	SMAP(중량부)	0.6	0	0.6	1.2	6.0	0.6	0.6	0.15	1.05	0.6	0.6	0.6
	VSA(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	유리전이온도(°C)	110	90	110	111	160	110	110	105	108	110	111	110
	중량평균분자량(g/mol)	16만	15만	2.5만	20만	11만	80만	15만	12만	22만	15만	13만	8만

염소화염화비닐수지 조성물	염소화염화비닐수지(중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	110
	코어-셀 공중합체(중량부)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

BD: 1,3-부타디엔 MEP: 비스[2-(메타크릴로옥시)에틸]포스페이트 AEP: 비스[2-(아크릴로옥시)에틸]포스페이트 MMA: 메틸 메타크릴레이트 BA: 부틸 아크릴레이트 SMAP: 3-술포 프로필 메타크릴레이트 칼륨염 VSA: 비닐 술폰산 소듐염

[193] **실험예 2**

[194] 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 코어-셀 공중합체를 충격보강제로 포함하는 염소화 염화비닐 수지 조성물로부터 성형된 성형품의 녹는점, 충격강도, 인장강도, 인장탄성율, 가공성 및 열 안정성을 평가하기 위하여, 하기의 방법으로 염소화 염화비닐 수지 조성물의 시편을 제조 및 평가하고, 표 3 및 4에 나타내었다.

[195] * 시편제조: 실시예 및 비교예에서 제조된 염소화 염화비닐 수지 조성물을 200 °C, 30 rpm의 싱글 압출 혼련기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하고, 이 펠렛으로 사출하여 물성시편을 제조하여 하기 물성을 측정하여 표 3 및 4에 나타내었다.

[196] * 용융지수: 실시예 및 비교예에서 제조된 염소화 염화비닐 수지 조성물을 200 °C, 30 rpm의 싱글 압출 혼련기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하고, 이 펠렛을 Toyoseiki Melt Index(F-B01) 기기를 이용하여 200°C, 10kg 하중으로 10분 동안 실린더에서 나온 무게를 측정하였다. 이때 1 g/10min 내지 5 g/10min인 경우 우수한 것을 의미한다.

[197] * 아이조드 충격강도: ASTM D256 시험 방법에 의해 1/4 인치 노치 시편에 대하여 평가하였다. 이때 측정은 상온(25 °C)을 유지하는 챔버에서 모두 측정하였으며, 1/4인치 노치 시편을 6시간 에이징(aging)한 후 시편을 꺼내 ASTM D256 시험 방법에 의해 평가하였다. 이때 6 kgf/cm² 내지 10 kgf/cm²인 경우 우수한 것을 의미한다.

[198] * 인장강도 및 인장탄성율(50 mm/min, kg/cm²): ASTM D638법에 따라 아령 형상의 1/4" 시편을 인스트론 인장강도 측정기의 물림쇠(jaw)에 물리고 50

mm/min의 속도 하에 당겨 절단 시점의 하중을 측정하였다. 이때 인장강도는 45 MPa 이상, 인장탄성율은 2,400 MPa 이상인 경우 우수한 것을 의미한다.

[199] * 가공성(fusion time): 실시예 및 비교예에서 제조된 염소화 염화비닐 수지 조성물을 하케 믹서(hake mixer)에 200 °C, 30 rpm에서 56 g을 투입하여 초기 투입한 후, 토크(Torque)가 최고점에 도달하는데 소요되는 시간을 측정하였다. 이때 80 초 이하인 경우 우수한 것을 의미한다.

[200] * 열 변형 온도: 열 안정성을 확인하기 위해 ASTM D648 시험 방법에 의해 두께 1/4인 시편을 이용하여 18.6 kg의 하중 하에서 열 변형 온도를 측정하였다. 이때 100 °C 내지 120 °C인 경우 우수한 것을 의미한다.

[201] [표3]

구분	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
용융지수(g/10min)	3.2	3.3	3.3	3.2	2.6	3.3	3.2	3.7	3.0	3.4	3.0	2.7	2.4
충격강도(kgf/cm ²)	8	7.6	7.8	7.9	8.5	8.1	7.9	7.0	8.7	6.7	6.5	7.5	8.3
인장강도(MPa)	50	53	51	54	51	51	52	54	52	56	51	53	55
인장탄성율(MPa)	2450	2470	2456	2480	2490	2460	2455	2500	2420	2498	2460	2448	2456
가공성(sec)	65	62	63	68	74	66	64	75	60	69	61	72	75
열 변형 온도(°C)	110	111	112	113	113	110	111	112	109	111	111	112	112

[202]

[표4]

구분	비교예											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
용융지수(g/10min)	3.1	3.0	6.0	2.8	3.4	0.5	2.9	0.5	3.1	0.4	3.2	2.5
충격강도(kgf/cm ²)	4	8.1	5	4	2	8	1.1	5	3.9	3.5	1.5	5.5
인장강도(MPa)	40	39	38	53	60	46	45	35	56	32	52	45
인장탄성율(MPa)	2300	2310	2444	2467	2600	2500	2510	2300	2510	2310	2410	2380
가공성(sec)	70	68	67	98	120	90	78	65	90	68	45	70
열 변형 온도(°C)	95	94	98	112	125	111	120	95	110	96	110	110

- [203] 상기 표 3 및 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 코어-셸 공중합체는 코어에 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 포함하여, 코어의 가교도를 조절함으로써 충격강도와 열 안정성이 우수하며, 셸에 설포네이트계 이온성 단량체를 포함하여 셸의 유리전이온도와 중량평균 분자량을 조절함으로써 열 안정성과 가공성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [204] 반면, 코어에 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 포함하지 않은 비교예 1의 경우 가공성을 제외한 충격강도, 인장강도, 열 안정성 등의 제반 물성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [205] 또한, 코어에 포스페이트계 가교제의 함량이 10 중량%를 초과한 비교예 7의 경우 코어의 가교도가 너무 높아 팽윤지수가 낮아지게 되고, 코어를 이루는 고무가 브리틀(brittle)하여 충격강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [206] 또한, 셸에 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하지 않은 비교예 2의 경우, 인장강도, 인장탄성율 및 열 안정성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [207] 또한, 셸의 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 미만인 비교예 3 및 12의 경우, 충격강도, 인장강도, 열 안정성 등이 저하되는 것을 확인할 수 있으며, 셸의 중량평균 분자량이 500,000 g/mol을 초과한 비교예 6의 경우, 가공성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [208] 또한, 코어의 함량이 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 코어의 함량이 70 중량부 미만인 비교예 4 및 9의 경우, 충격강도 및 가공성이 저하되는 것을 확인할 수 있으며, 코어의 함량이 90 중량부를 초과한 비교예 8의 경우, 가공성을

제외한 충격강도, 인장강도, 열 안정성 등의 제반 물성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

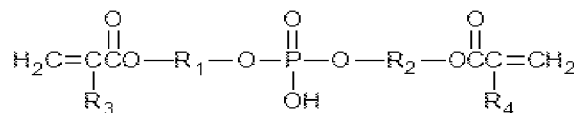
[209] 또한, 코어의 팽윤 지수가 3.7 내지 10을 벗어난 비교예 10 및 11의 경우, 충격강도가 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[210] 또한, 셀에 포함되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위가 20 중량%를 초과한 비교예 5의 경우, 충격강도, 가공성 및 열 안정성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

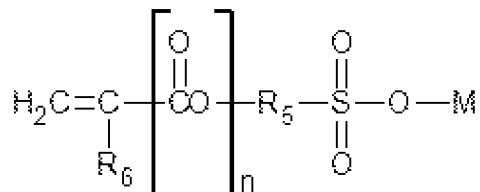
- [청구항 1] 코어 및 상기 코어를 감싸는 셸을 포함하는 코어-셸 공중합체에 있어서, 상기 코어는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 포함하고, 상기 셸은 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하며, 상기 코어-셸 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셸은 8 중량부 내지 32 중량부이고, 상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며, 상기 셸은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고, 상기 셸의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 코어-셸 공중합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이다.

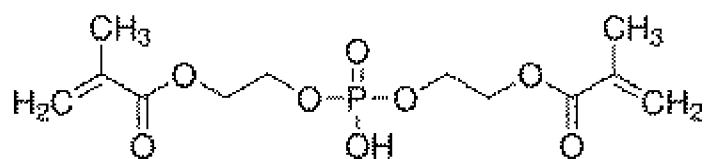
[화학식 2]



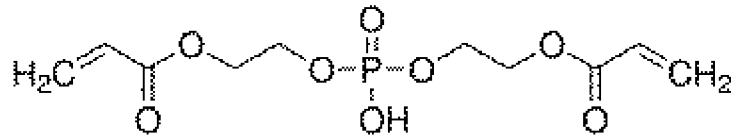
상기 화학식 2에서, R_5 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, M은 칼륨(K), 나트륨(Na) 또는 수소이며, n은 0 또는 1 이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 포스페이트계 가교제는 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 코어-셸 공중합체.

[화학식 3]



[화학식 4]

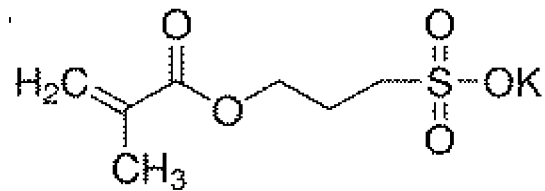


[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 4 내지 10인 코어-셀 공중합체.

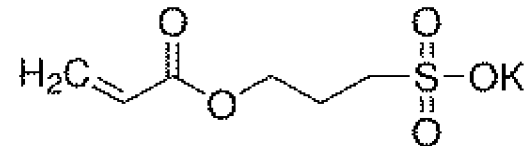
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코어는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 89 중량% 내지 99.9 중량%로 포함하고, 포스페이트계 가교제 유래 가교부를 0.01 중량% 내지 11 중량%로 포함하는 것인 코어-셀 공중합체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 설포네이트계 이온성 단량체는 하기 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 코어-셀 공중합체.

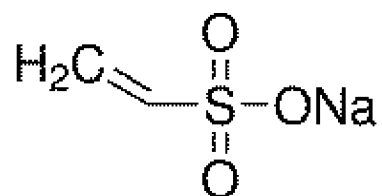
[화학식 5]



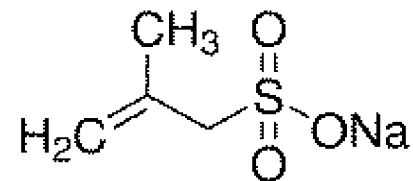
[화학식 6]



[화학식 7]



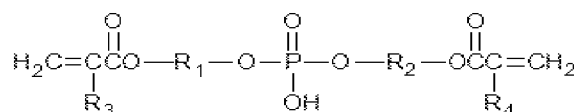
[화학식 8]



[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 셀의 중량평균 분자량은 120,000 g/mol 내지 500,000 g/mol인 코어-셀 공중합체.

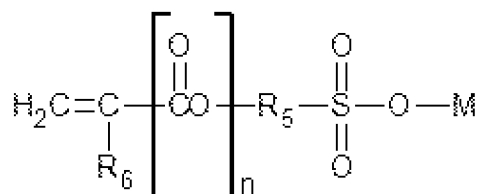
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 셀의 유리전이온도는 101 °C 내지 135 °C인 코어-셀 공중합체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 셀은 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위를 76 중량% 내지 94.2 중량%로 포함하고, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위를 4.8 중량% 내지 8 중량%로 포함하며, 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 내지 16 중량%로 포함하는 것인 코어-셀 공중합체.
- [청구항 9] 공액디엔계 단량체 및 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 가교제를 포함하는 코어 형성 혼합물을 중합시켜 코어를 제조하는 단계; 및
상기 단계에서 제조된 코어의 존재 하에, 제1 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 제2 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 포함하는 셀 형성 혼합물을 중합시켜 코어-셀 공중합체를 제조하는 단계를 포함하며,
상기 코어-셀 공중합체 총 100 중량부에 대하여, 상기 코어는 68 중량부 내지 92 중량부, 상기 셀은 8 중량부 내지 32 중량부이고,
상기 코어의 팽윤 지수(swell index)는 2.7 내지 10.9이며,
상기 셀은 설포네이트계 이온성 단량체 유래 반복단위를 1 중량% 내지 16 중량%를 포함하고,
상기 셀의 중량평균 분자량은 105,000 g/mol 내지 645,000 g/mol인 코어-셀 공중합체 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_5 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기이며, R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, M 은 칼륨(K), 나트륨(Na) 또는 수소이며, n 은 0 또는 1 이다.

- [청구항 10] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 코어-셀 공중합체 및 염소화

염화비닐 수지를 포함하고,
상기 염소화 염화비닐 수지 100 중량부에 대하여, 상기 코어-셸
공중합체를 5 중량부 내지 10 중량부로 포함하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/013391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 279/02(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/38(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, C08L 27/24(2006.01)i, C08L 51/04(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 279/02; C08F 212/10; C08F 220/06; C08L 101/00; C08L 33/00; C08L 51/04; C09D 11/023; C08F 2/44; C08F 220/18; C08F 220/38; C08K 5/521; C08L 27/24

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: core-shell, copolymer, conjugated diene, phosphate, sulfonate, swelling index, polyvinylchloride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0032668 A (LG CHEM, LTD.) 24 March 2016 See claims 1-18.	1-10
A	KR 10-2016-0077982 A (DAESANG CORPORATION) 04 July 2016 See claims 1-20.	1-10
A	KR 10-2010-0060173 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 June 2010 See claims 1-9; example 1.	1-10
A	KR 10-2003-0040696 A (LG CHEM, LTD.) 23 May 2003 See claims 1-10; example 1.	1-10
A	US 5686528 A (WILLS, W. L. et al.) 11 November 1997 See claims 1-21.	1-10



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

"T" 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 JANUARY 2020 (22.01.2020)

Date of mailing of the international search report

22 JANUARY 2020 (22.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/013391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0032668 A	24/03/2016	CN 105612214 A	25/05/2016
		CN 105612214 B	06/04/2018
		EP 3037474 A1	29/06/2016
		EP 3037474 A4	10/05/2017
		EP 3037474 B1	26/06/2019
		KR 10-1644752 B1	01/08/2016
		US 2017-0183455 A1	29/06/2017
		US 9834645 B2	05/12/2017
		WO 2016-043424 A1	24/03/2016
KR 10-2016-0077982 A	04/07/2016	KR 10-1751931 B1	28/06/2017
KR 10-2010-0060173 A	07/06/2010	KR 10-1127099 B1	23/03/2012
KR 10-2003-0040696 A	23/05/2003	KR 10-0479322 B1	30/03/2005
US 5686528 A	11/11/1997	AT 115155 T	15/12/1994
		AU 1988-93387 A	28/04/1988
		AU 606619 B2	14/02/1991
		BR 8705520 A	24/05/1988
		CA 1325689 C	28/12/1993
		DE 3750838 T2	04/05/1995
		EP 0265142 A2	27/04/1988
		EP 0265142 A3	07/03/1990
		EP 0265142 B1	07/12/1994
		ES 2065322 T3	16/02/1995
		IL 84205 A	12/05/1991
		JP 2794032 B2	03/09/1998
		JP 63-117025 A	21/05/1988
		KR 10-1988-0005181 A	28/06/1988
		KR 10-1996-0008308 B1	24/06/1996
		MX 168323 B	18/05/1993
		ZA 8707870 B	21/04/1988

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 279/02(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/38(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, C08L 27/24(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 279/02; C08F 212/10; C08F 220/06; C08L 101/00; C08L 33/00; C08L 51/04; C09D 11/023; C08F 2/44; C08F 220/18; C08F 220/38; C08K 5/521; C08L 27/24

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 코어-셸(core-shell), 공중합체(copolymer), 공액디엔(conjugated diene), 포스페이트(phosphate), 설포네이트(sulfonate), 팽윤 지수(swell index), 폴리염화비닐(polyvinylchloride)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0032668 A (주식회사 엘지화학) 2016.03.24 청구항 1-18	1-10
A	KR 10-2016-0077982 A (대상 주식회사) 2016.07.04 청구항 1-20	1-10
A	KR 10-2010-0060173 A (제일모직주식회사) 2010.06.07 청구항 1-9; 실시예 1	1-10
A	KR 10-2003-0040696 A (주식회사 엘지화학) 2003.05.23 청구항 1-10; 실시예 1	1-10
A	US 5686528 A (WILLS, W. L. 등) 1997.11.11 청구항 1-21	1-10

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 22일 (22.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 22일 (22.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



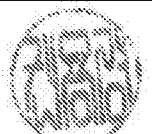
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0032668 A	2016/03/24	CN 105612214 A CN 105612214 B EP 3037474 A1 EP 3037474 A4 EP 3037474 B1 KR 10-1644752 B1 US 2017-0183455 A1 US 9834645 B2 WO 2016-043424 A1	2016/05/25 2018/04/06 2016/06/29 2017/05/10 2019/06/26 2016/08/01 2017/06/29 2017/12/05 2016/03/24
KR 10-2016-0077982 A	2016/07/04	KR 10-1751931 B1	2017/06/28
KR 10-2010-0060173 A	2010/06/07	KR 10-1127099 B1	2012/03/23
KR 10-2003-0040696 A	2003/05/23	KR 10-0479322 B1	2005/03/30
US 5686528 A	1997/11/11	AT 115155 T AU 1988-93387 A AU 606619 B2 BR 8705520 A CA 1325689 C DE 3750838 T2 EP 0265142 A2 EP 0265142 A3 EP 0265142 B1 ES 2065322 T3 IL 84205 A JP 2794032 B2 JP 63-117025 A KR 10-1988-0005181 A KR 10-1996-0008308 B1 MX 168323 B ZA 8707870 B	1994/12/15 1988/04/28 1991/02/14 1988/05/24 1993/12/28 1995/05/04 1988/04/27 1990/03/07 1994/12/07 1995/02/16 1991/05/12 1998/09/03 1988/05/21 1988/06/28 1996/06/24 1993/05/18 1988/04/21