

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 12일 (12.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/006185 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 214/06 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)
C08G 73/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/IB2016/001074
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 29일 (29.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0095412 2015년 7월 3일 (03.07.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 주진혁 (JU, Jin Hyuck); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 하현규 (HA, Hyun Kyou); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 임중철 (LIM, Joong Chul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 전양준 (JEON, Yang Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강민정 (KANG, Min Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))
- 하나 또는 그 이상의 우선권주장과 관련된 우선권 회복 신청에 관한 정보와 함께 (규칙 26 의 2.3 및 48.2(b)(viii))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR VINYL CHLORIDE BASED COPOLYMER, AND VINYL CHLORIDE BASED COPOLYMER PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 염화비닐계 공중합체

(57) Abstract: The present invention relates to a production method for an outstandingly heat resistant vinyl chloride based copolymer, and to a vinyl chloride based copolymer produced thereby. In the production method according to the present invention, during a step of prepolymerising an N-substituted maleimide compound used as a comonomer, same is not introduced *en masse* together with the vinyl chloride based monomer, but rather is introduced after having been divided up in specific proportions, such that the copolymer can be easily formed with a uniform distribution of the N-substituted maleimide compound and the vinyl chloride based monomer, and the vinyl chloride based copolymer so produced can exhibit outstanding heat resistance. Consequently, the production method for a vinyl chloride based copolymer and the vinyl chloride based copolymer according to the present invention can readily be used not only in an industry in which same is required, and particularly an industry in which a vinyl chloride based resin is used, but also in an industry in which an outstandingly heat resistant resin is required.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 내열성을 갖는 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 염화비닐계 공중합체에 관한 것이다. 이에 따른 제조방법은 공단량체로 사용되는 N-치환 말레이미드 화합물을 전중합 단계에서 염화비닐계 단량체와 함께 일괄적으로 투입하지 않고, 특정 비율로 분할 투입함으로써 N-치환 말레이미드 화합물과 염화비닐계 단량체가 균일한 분포로 용이하게 공중합체를 형성할 수 있으며, 이에 제조된 염화비닐계 공중합체는 우수한 내열성을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 염화비닐계 공중합체는 이를 필요로 하는 산업, 특히 염화비닐계 수지를 이용하는 산업뿐 아니라 우수한 내열성을 갖는 수지를 필요로 하는 산업에 용이하게 적용될 수 있다.

WO 2017/006185 A1

명세서

발명의 명칭: 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 염화비닐계 공중합체

기술분야

- [1] 본 발명은 우수한 내열성을 갖는 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 염화비닐계 공중합체에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 종래의 소방용 합성 수지재는 일반적으로 하수관을 제조하는 염화비닐계 수지를 사용하였다. 상기 염화비닐계 수지는 염화비닐을 50% 이상 함유하는 중합체로서, 가격이 저렴하고 경도 조절이 용이하며, 대부분의 가공기에 적용 가능하여 응용분야가 다양하다. 게다가, 물리적·화학적 성질, 예컨대 기계적 강도, 내후성, 내약품성 등이 우수하여 건축자재, 생활용품, 자동차 내장재, 장식재 등 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

[4]

- [5] 그러나, 옥내 소화전 설비의 설치 유지 및 안전관리에 따라 상기 소방용 합성 수지재는 내열성 및 난연성이 우수한 것으로서 80°C에서 24시간 이내에 열로 인한 변형이 생기지 않는 내열성 및 난연성이 우수한 특성을 갖는 것을 사용하도록 소방 설비법이 강화되면서, 염화비닐계 수지의 소방용 합성 수지재로서의 적용이 제한되고 있다.

[6]

- [7] 상기 염화비닐계 수지는 내열성 및 난연성이 좋지 못하여 화재에 노출되거나 온수배관용이나 온천수 배관용 등 고열에 노출되는 경우 내압성과 기계적 강도 및 화학적 성능이 급격히 저하되는 문제가 있다. 이에, 염화비닐계 수지의 최대약점인 내열성, 난연성 및 내구성을 향상시킨 염소화 염화비닐계 수지(CPVC, chlorinated polyvinyl chloride)가 개발되었다.

[8]

상기 염소화 염화비닐계 수지(CPVC)는 통상적인 염화비닐계 수지보다 염소화물을 20% 더 높인 염소화 수지로, 유리전이온도 및 열변형 온도가 증가하여 120°C까지의 열에 견딜 수 있는 내열성, 황산, 염산, 질산 등 부식에 강한 특성, 자기 소화성 및 가공성이 우수하여 소방용은 물론 내약품성이 뛰어나 고온의 화학약품 배관용으로도 용이하게 적용되고 있으며, 세계 시장 및 국내 시장의 높은 점유율(세계시장 성장률 약 7.2%/년, 국내시장 성장률 약 10%/년)을 보이고 있다.

[9]

- [10] 따라서, 상기의 시장의 변화에 부응하기 위하여 염소화 염화비닐계 수지를 대체할 수 있는 수지의 개발이 요구되고 있으며, 특히 국내의 경우 염소화

염화비닐계 수지(CPVC)를 전량 수입에 의존하고 있어 이를 대체할 수 있는 수지의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[11]

[12] 이에, 다양한 방안들이 제안되고 있으며, 일례로 영국 특허 제1,293,542호에는 N-아릴 말레이미드 화합물과 메타크릴산 메틸을 적어도 50 중량% 이상 함유하는 메타크릴산 에스테르계 단량체와의 공중합체, 또는 N-아릴 말레이미드 화합물과 상기 단량체에 다시 공중합 가능한 다른 단량체를 조합시킨 공중합체와 염화비닐계 중합체를 혼합한 열가소성 수지 조성물을 제안하고 있으나, 상기 조성물은 상기 염소화 염화비닐계 수지(CPVC)를 대체하기에는 내열성이 충분하지 못한 문제가 있다.

[13] 또한, 염화비닐계 단량체에 N-치환 말레이미드계 단량체를 초기 일괄투입하거나 분할투입하는 현탁중합을 통하여 내열성을 높인 염화비닐계 수지를 제조하는 방안이 제안된 바 있다. 그러나, 상기 현탁중합을 통한 제조방법은 N-치환 말레이미드계 단량체를 투입하면 반응시간이 지연되고 N-치환 말레이미드계 단량체의 공명구조 형성으로 인하여 반응성이 감소하는 단점이 있다. 뿐만 아니라 중합 시 염화비닐계 단량체와 N-치환 말레이미드계 단량체의 불균일로 인하여 제조된 공중합체가 두 점의 유리전이온도를 가지게 되고, 결과적으로 내열성 향상은 미미한 문제가 있다.

[14]

[15] 따라서, 염소화 염화비닐계 수지를 대체할 수 있는, 내열성 및 난연성 특성이 우수한 수지의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 상기의 종래기술의 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 우수한 내열성을 갖는 염화비닐계 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18] 본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법으로부터 제조된 염화비닐계 공중합체를 제공하는 것이다.

[19]

과제 해결 수단

[20] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 염화비닐계 단량체와 제1 공중합성 단량체를 중합하여 입자핵을 형성시키는 전중합 단계(단계 1); 및 상기 입자핵에 제2 공중합성 단량체를 첨가하고 중합하는 후중합 단계(단계 2)를 포함하고, 상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체 합계량이 염화비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 30 중량부인 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[21]

[22] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로부터 제조된 염화비닐계 공중합체를 제공한다.

[23]

발명의 효과

[24] 본 발명에 따른 제조방법은 공단량체로 사용되는 N-치환 말레이미드 화합물을 전중합 단계에서 염화비닐계 단량체와 함께 일괄적으로 투입하지 않고, 특정 비율로 분할 투입함으로써 N-치환 말레이미드 화합물과 염화비닐계 단량체가 균일한 분포로 용이하게 공중합체를 형성할 수 있다.

[25] 또한, 본 발명에 따른 염화비닐계 공중합체는 상기의 제조방법으로 제조됨으로써 단일의 상승된 유리전이온도를 나타낼 수 있으며, 이와 동시에 열변형 온도가 높아질 수 있어 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.

[26] 따라서, 본 발명에 따른 염화비닐계 공중합체의 제조방법 및 염화비닐계 공중합체는 이를 필요로 하는 산업, 특히 염화비닐계 수지를 이용하는 산업뿐 아니라 우수한 내열성을 갖는 수지를 필요로 하는 산업에 용이하게 적용될 수 있다.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[29] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[30]

[31] 본 발명은 우수한 내열성을 갖는 염화비닐계 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 염화비닐계 단량체와 제1 공중합성 단량체를 중합하여 입자핵을 형성시키는 전중합 단계(단계 1); 및 상기 입자핵에 제2 공중합성 단량체를 첨가하고 중합하는 후중합 단계(단계 2)를 포함하고, 상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체 합계량이 염화비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 30 중량부인 것을 특징으로 한다.

[33]

[34] 상기 단계 1은 염화비닐계 단량체와 제1 공중합성 단량체를 중합하여 입자핵을 형성시키기 위한 전중합 단계로, 전중합 반응기에 염화비닐계 단량체 및 제1 공중합성 단량체를 투입하고 교반중합하여 수행할 수 있다.

[35]

- [36] 상기 염화비닐계 단량체는 순수한 염화비닐 단량체 단독 또는 염화비닐 단량체와 상기 염화비닐 단량체와 공중합 가능한 비닐계 단량체의 혼합물일 수 있다. 상기 염화비닐계 단량체가 염화비닐 단량체와 이와 공중합 가능한 비닐계 단량체의 혼합물일 경우에는 최종 제조된 염화비닐계 수지 내 염화비닐이 50% 이상 포함될 수 있도록 상기 혼합물의 비율을 조절하여 사용하는 것일 수 있다.
- [37] 상기 염화비닐 단량체와 공중합이 가능한 비닐계 단량체로는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 프로필렌, 부텐 등의 올레핀(olefin) 화합물, 초산 비닐, 프로피온산 비닐, 스테아린산 비닐 등의 비닐 에스테르(vinyl ester)류, 아크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴류, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 옥틸 에테르, 비닐 라우릴 에테르 등의 비닐 알킬 에테르류, 염화 비닐리덴 등의 할로젠화 비닐리덴(vinylidene)류, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 지방산 및 이들 지방산의 무수물, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 말레인산 모노 메틸, 말레인산 디메틸, 말레인산 부틸벤질 등의 불포화 지방산 에스테르(ester)류, 디아릴 프탈레이트 등의 가교성 단량체 등일 수 있으며, 상기 비닐계 단량체는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [38]
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1 공중합성 단량체는 후술하는 단계 2에서 투입되는 제2 공중합성 단량체와 서로 동일한 물질인 것일 수 있다.
- [40] 구체적으로, 상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체는 둘 다 N-치환 말레이미드계 단량체일 수 있다. 즉, 상기 제1 공중합성 단량체와 제2 공중합성 단량체에서 “제1” 및 “제2”는 투입 시점의 차이를 나타내는 것일 수 있다. 예컨대, 제1 공중합성 단량체는 전중합 단계에서 투입되는 N-치환 말레이미드계 단량체를 나타내는 것이고, 제2 공중합성 단량체는 후중합 단계에서 투입되는 N-치환 말레이미드계 단량체를 나타내는 것일 수 있다.
- [41]
- [42] 상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 N-메틸 말레이미드, N-에틸 말레이미드, N-n-프로필 말레이미드, N-이소프로필 말레이미드, N-n-부틸 말레이미드, N-페닐 말레이미드, N-히드록시페닐 말레이미드, N-카르복시페닐 말레이미드, N-니트로페닐 말레이미드 및 N-메틸페닐 말레이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 N-페닐 말레이미드일 수 있다.
- [43]
- [44] 상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 상기 염화비닐계 단량체 100 중량부 대비 5 중량부 내지 30 중량부로 사용될 수 있다. 즉, 전중합 단계에서 투입되는 제1 공중합성 단량체와 후중합 단계에서 투입되는 제2 공중합성 단량체 합계량이 상기 염화비닐계 단량체 100 중량부 대비 5 중량부 대비 30 중량부일 수 있다. 이때, 전중합 단계에서 투입되는 제1 공중합성 단량체가 후중합 단계에서

투입되는 제2 공중합성 단량체에 비하여 상대적으로 적은 양일 수 있으며, 구체적으로는 제1 공중합성 단량체와 제2 공중합성 단량체가 3:7 내지 4:6의 중량비를 가지는 것일 수 있다. 예컨대, 사용되는 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체의 총량이 10 중량부일 경우 제1 공중합성 단량체는 3 중량부 내지 4 중량부이고, 제2 공중합성 단량체는 6 중량부 내지 7 중량부일 수 있다. 만약, 상기 제1 공중합성 단량체가 제2 공중합성 단량체보다 다량일 경우, 즉 상기 제1 공중합성 단량체와 제2 공중합성 단량체의 비율이 상기의 범위를 벗어날 경우에는 입자핵을 안정적으로 형성하지 못할 수 있으며, 결과적으로 내열성 향상 효과가 감소될 수 있다.

[45] 여기서, 상기 입자핵은 염화비닐계 단량체끼리 결합하여 형성된 기초 입자들이 응집되어 형성된 1차 입자와 제1 공중합성 단량체 입자가 서로 응집되어 형성된 1차 입자핵들이 서로 응집하여 형성된 2차 입자를 나타내는 것일 수 있다. 이때, 입자핵은 최종 제조된 공중합체 내 공극보다 상대적으로 큰 공극을 가질 수 있다.

[46]

[47] 상기 단계 1의 전중합은 필요에 따라 전중합 개시제의 존재하에 수행될 수 있다. 상기 전중합 개시제의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 1 중량부일 수 있다. 또한, 상기 전중합 개시제의 종류로는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 퍼옥시 에스터 또는 퍼옥시 디카보네이트의 화합물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 디-2-에틸헥실퍼옥시 디카보네이트, t-부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 디이소프로필퍼옥시 디카보네이트, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 디-3-메톡시부틸퍼옥시 디카보네이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트(pivalate), t-아밀퍼옥시 피발레이트, t-헥실퍼옥시 피발레이트 또는 이들을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다.

[48]

[49] 또한, 상기 전중합은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 8.5 K/G 내지 13 K/G의 반응압 및 30°C 내지 70°C의 온도범위 조건에서 수행하는 것일 수 있다.

[50]

[51] 상기 단계 2는, 상기 전중합 단계에서 제조된 입자핵을 성장시켜 염화비닐계 공중합체를 제조하기 위한 후중합 단계로, 전중합 단계에서 제조된 입자핵에 제2 공중합성 단량체를 투입하고 피상중합하여 수행할 수 있다. 이때, 필요에 따라 염화비닐계 단량체를 추가로 사용할 수 있으며, 사용량은 목적하는 바에 따라 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[52]

구체적으로, 후중합 반응기에 상기 전중합 단계에서 제조된 입자핵을 이송시키고 제2 공중합성 단량체를 투입한 후 반응압과 반응기 온도를 조절한 후 피상중합을 진행시켜 수행할 수 있다. 이때, 후중합 단계에서 염화비닐계 단량체를 추가로 사용할 경우에는 상기 입자핵을 이송시키기 전 후중합 반응기

내에 상기 염화비닐계 단량체를 충전시켜 놓을 수 있다.

[53] 여기서, 상기 “충진”은 투입 또는 존재함을 나타내는 것일 수 있다.

[54]

[55] 상기 제2 공중합성 단량체는 전술한 바와 같이 제1 공중합성 단량체와 동일한 물질일 수 있으며, 상기 제2 공중합성 단량체의 사용량은 전술한 바와 같은 비율 범위 내에서 사용하는 것일 수 있다.

[56] 또한, 상기 제2 공중합성 단량체는 후중합 개시와 함께, 개시 직후, 또는 후중합 개시 후 후중합 전체 공정 중 1/4 이내 시점에 첨가하는 것일 수 있다. 이때, 상기 후중합 전체 공정 중 1/4 이내 시점은 후중합 개시 직후부터 후중합을 수행하는데 걸리는 총 시간 중 1/4 시간에 도달한 시점을 나타내는 것이다. 예컨대, 후중합 전체 공정 시간이 100분일 경우, 상기 1/4 이내 시점은 후중합 개시 직후부터 25분 이내인 시점일 수 있다. 만약, 상기 제2 공중합성 단량체를 후중합 개시 후 후중합 전체 공정 중 1/4이 지난 시점에서 투입할 경우에는 투입된 상기 제2 공중합성 단량체가 상기 입자핵과 반응하여 중합되기보다 제2 공중합성 단량체끼리 반응하여 별도의 입자를 형성하는 문제가 발생할 수 있으며, 결과적으로 염화비닐계 수지의 내열성이 저하될 수 있다.

[57]

[58] 상기 단계 2의 후중합은 필요에 따라 후중합 개시제의 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 후중합 개시제의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 2 중량부일 수 있다. 또한, 상기 후중합 개시제는 상기 입자핵과 함께 후중합 반응기에 투입되거나, 상기 입자핵의 이송이 완료된 시점 또는 후중합 중 어느 시점에나 투입할 수 있으며, 구체적으로는 상기 입자핵의 이송이 완료된 후 바로, 이송이 완료된 후 후중합 개시 후, 또는 후중합 개시 후 후중합 전체 공정 중 1/4 이내 시점에 투입할 수 있다. 이때, 상기 후중합 개시제는 한 시점에 일괄적으로 투입하거나, 여러 시점으로 나누어 분할 투입 또는 연속 투입하는 것일 수 있다.

[59] 상기 후중합 개시제의 종류로는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 퍼옥시 에스터 또는 퍼옥시디카보네이트의 화합물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기 후중합 개시제는 큐밀 퍼옥시 에스터, t-부틸 퍼옥시 에스터, 옥틸 퍼옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸 퍼옥시 네오디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시 디카보네이트, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 디-3-메톡시부틸퍼옥시 디카보네이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트(pivalate), t-아밀퍼옥시 피발레이트, t-헥실퍼옥시 피발레이트 또는 이들 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[60]

[61] 또한, 상기 후중합은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 7.5 K/G 내지 11 K/G의 반응압 및 30°C 내지 70°C의 온도범위 조건에서 수행하는 것일 수 있다.

[62]

- [63] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 후중합 말기에 중합 억제제를 투입하여 잔류하는 상기 후중합 개시제의 반응성을 제거할 수 있다.
- [64] 상기 중합 억제제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 하이드로퀴논, 부틸레이티드 하이드록시 톨루엔, 모노메틸 에테르 하이드로퀴논, 4차 부틸 카테콜, 디페닐 아민, 트리아소프로파놀 아민, 트리에탄올 아민 등일 수 있다. 상기 중합 억제제의 사용량은 잔류하는 후중합 개시제의 양에 따라 적절히 조절하여 사용될 수 있으나, 예컨대 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 0.1 중량부로 사용될 수 있다.
- [65]
- [66] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 염화비닐계 단량체와 함께 반응매질을 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 기재한 유효성분 이외에 분자량 조절제, 산화 방지제와 같은 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [67]
- [68] 상기 반응매질은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 화합물과 메틸에틸케톤, 아세톤, n-헥산, 클로로포름, 사이클로 헥산 등이 사용될 수 있다.
- [69]
- [70] 상기 분자량 조절제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-부틸머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, t-도데실머캅탄 등일 수 있다.
- [71] 또한, 상기 산화 방지제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 2,5-디-t-부틸-p-크레솔(BHT), 폴리비닐아세테이트-co-크로노닉 애시드, 트리에틸렌 글리콜-비스-[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피노에이트]일 수 있다.
- [72]
- [73] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 후중합 단계 이후에 탈휘발 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [74]
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 공단량체로 사용되는 N-치환 말레이미드 화합물을 전중합 단계에서 염화비닐계 단량체와 함께 일괄적으로 투입하지 않고, 특정 비율로 분할 투입함으로써 N-치환 말레이미드 화합물이 염화비닐계 단량체와 용이하게 중합하여 균일한 분포를 보일 수 있으며, 이에 제조된 염화비닐계 공중합체의 내열성이 용이하게 향상될 수 있다.
- [76]
- [77] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로부터 제조된 염화비닐계 공중합체를 제공한다.
- [78] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 염화비닐계 공중합체는 N-치환 말레이미드계 단량체 유래 부분을 5 중량% 내지 30 중량% 포함하는 것을 특징으로 한다.

[79]

[80] 상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 전술한 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 N-치환 말레이미드계 단량체 유래 부분은 염화비닐계 공중합체 내 N-치환 말레이미드계 단량체로부터 유래된 부분을 나타내는 것으로, N-치환 말레이미드계 단량체 자체 성분이거나 상기 N-치환 말레이미드계 단량체를 주체로 하여 형성된 어떠한 입자 등을 나타내는 것일 수 있다.

[81]

[82] 상기 염화비닐계 공중합체는 100°C 내지 120°C 온도범위의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것일 수 있다. 또한, 상기 염화비닐계 공중합체는 92°C 내지 110°C 온도범위의 열변형온도(HDT)를 갖는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 유리전이온도는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) Ta instrument Q10을 이용하여 상온에서 200°C까지 10 °C/min으로 승온시킨 후 -80°C까지 20 °C/min으로 감온시키고, 다시 두 번째 승온시킬 때 상변화가 일어난 구간 중 heat flow의 최고 변이점을 측정하는 것이다. 또한, 상기 열변형 온도(HDT)는 염화비닐계 공중합체 100 중량부에 주석계 안정제 3 중량부, 스테아린산 0.5 중량부를 190°C의 물 혼련기에서 3분 동안 혼련한 후 190°C의 온도 및 80 kg/cm²의 압력으로 10분 동안 프레스 성형하여 두께 3 mm의 판상 시편을 제작하고, ASTM D648 규격에 의거하여 각 시편을 오일에 침적하여 4분 동안 예열하고 120 °C/시간 승온속도로 가열하면서 시편이 0.254 mm 처질 때의 온도를 측정하는 것이다.

[83]

[84] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 염화비닐계 공중합체는 상기의 제조방법을 통하여 제조됨으로써 상승된 유리전이온도와 열변형온도를 가질 수 있다. 이에, 상기의 염화비닐계 공중합체는 종래의 염화비닐계 중합체에 비하여 상대적으로 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.

[85]

[86] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[87]

[88] 실시예 1

[89] 교반기가 부착된 내부 용적 1 m³의 스테인레스 전중합 반응기에 염화비닐 단량체 100 중량부, N-페닐 말레이미드 2 중량부, t-부틸퍼옥시 네오데카노네이트(BND) 0.03 중량부를 투입한 후 교반하면서 내부를 진공 펌프로 탈기하고 전중합 반응기 내 압력을 12 K/G로 유지하면서 20분동안 전중합 반응을 진행하여 입자핵을 제조하였다. 제조된 입자핵을 교반기가 부착된 내부 용적 1 m³의 스테인레스 후중합 반응기에 이송하고 이송이 완료된 시점에 N-페닐 말레이미드 3 중량부, 2,6-디-t-부틸-p-크레솔(BHT) 0.0001 중량부,

폴리비닐아세테이트-co-크로토닉 애시드(CT-5) 0.00009 중량부,
1,1,3,3-테트라메틸 부틸 퍼옥시 네오디카보네이트(OND) 0.078 중량부를
투입하고 내부를 진공 펌프로 탈기하여 후중합 반응기 내 압력을 7.8 K/G로
유지하면서 180분 동안 후중합 반응을 진행하였다. 그 후
트리에틸렌글리콜-비스-[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]
0.05 중량부를 첨가하여 미반응 단량체를 회수하고 염화비닐계 공중합체를
수득하였다.

[90]

[91] 실시예 2

[92] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 8 중량부를 투입하고, 후중합 단계에서
12 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여
염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[93]

[94] 실시예 3

[95] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 12 중량부를 투입하고, 후중합
단계에서 18 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을
통하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[96]

[97] 실시예 4

[98] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 6 중량부를 투입하고, 후중합 단계에서
14 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여
염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[99]

[100] 실시예 5

[101] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 8 중량부를 투입하고, 후중합 단계에서
후중합 개시 후 30분이 된 시점에 12 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기
실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[102]

[103] 비교예 1

[104] N-페닐 말레이미드를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한
방법을 통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.

[105]

[106] 비교예 2

[107] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서만 5 중량부를 투입하고 후중합
단계에서는 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을
통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.

[108]

[109] 비교예 3

- [110] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서는 투입하지 않고 후중합 단계에서만 5 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.
- [111]
- [112] **비교예 4**
- [113] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 2 중량부 투입하고, 후중합 단계에서 18 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.
- [114]
- [115] **비교예 5**
- [116] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 4 중량부 투입하고, 후중합 단계에서 16 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.
- [117]
- [118] **비교예 6**
- [119] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 12 중량부 투입하고, 후중합 단계에서 8 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 중합체를 수득하였다.
- [120]
- [121] **비교예 7**
- [122] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 8 중량부를 투입하고, 후중합 단계에서 후중합 개시 후 60분이 된 시점에 12 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.
- [123]
- [124] **비교예 8**
- [125] N-페닐 말레이미드를 전중합 단계에서 8 중량부를 투입하고, 후중합 단계에서 후중합 개시 후 90분이 된 시점에 12 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.
- [126]
- [127] **비교예 9**
- [128] 환류 응축기 및 교반기가 부착된 내부 용적 1 m³의 스테인레스 중합 반응기에 중합수 140 중량부, 수화도가 88%인 폴리비닐알코올 0.05 중량부, 수화도가 72%인 폴리비닐알코올 0.02 중량부, 수화도가 55%인 폴리비닐알코올 0.015 중량부, 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 0.005 중량부, t-부틸 퍼옥시 네오디카노네이트(BND) 0.088 중량부를 투입하고 교반하면서 진공펌프로 탈기하고 염화비닐 단량체 100 중량부와 N-페닐 말레이미드 5 중량부를 일괄투입하였다. 반응 전 과정동안 중합 반응기내 온도를 62°C로 유지하면서 반응을 진행하였다. 중합 반응기 압력이 1.0 kg/cm² 변화가 있는 시점에 중합을

정지시키고 트리에틸렌

글리콜-비스-[3[(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 0.088 중량부를 첨가한 후 미반응 단량체를 회수하고 형성된 공중합체 슬러리를 회수하였다. 얻어진 슬러리를 유동층 건조기에서 건조하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[129]

[130] **비교예 10**

[131] N-페닐 말레이미드를 20 중량부로 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 9와 동일한 방법을 통하여 염화비닐계 공중합체를 수득하였다.

[132]

[133] **실험예**

[134] 상기 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 염화비닐계 공중합체, 비교예 1의 염화비닐계 중합체 및 비교예 2 내지 비교예 10에서 제조된 염화비닐계 공중합체의 물성을 비교분석하기 위하여, 상기 각 염화비닐계 공중합체 및 염화비닐계 중합체의 유리전이온도 및 열변형 온도를 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[135] 1) 유리전이온도(T_g , °C)

[136] 유리전이온도는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) Ta instrument Q10을 이용하여 측정하였다. 구체적으로는, 상기 각 염화비닐계 공중합체 및 염화비닐계 중합체를 상온에서 200°C까지 10 °C/min으로 승온시킨 후 -80°C까지 20 °C/min으로 감온시키고, 다시 두 번째 승온시킬 때 상변화가 일어난 구간 중 heat flow의 최고 변이점을 측정하였다.

[137] 2) 열변형 온도(HDT)

[138] 상기 각 염화비닐계 공중합체 및 염화비닐계 중합체 100 중량부에 주석계 안정제 3 중량부, 스테아린산 0.5 중량부를 190°C의 롤 혼련기에서 3분 동안 혼련한 후 190°C의 온도 및 80 kg/cm²의 압력으로 10분 동안 프레스 성형하여 두께 3 mm의 판상 시편을 제작하였다. 제작한 각 시편을 ASTM D648 규격에 의거하여 정교하게 절단하여 내열시험 시편을 만들고, 만들어진 시편의 크기에 따라 하중을 계산하여 결정된 하중을 시편에 가하였다. 그 후, 각 시편을 오일에 침적하여 4분 동안 예열하고 120 °C/시간 승온속도로 가열하면서 시편이 0.254 mm 처질 때의 온도를 측정하였다.

[139] [표1]

구분	유리전이온도(Tg, °C)	열변형 온도(HDT, °C)
실시예 1	109.7	94.1
실시예 2	114.5	100.2
실시예 3	117.2	104.2
실시예 4	113.9	100
실시예 5	113.5	100.2
비교예 1	100.3	80.7
비교예 2	119.2	88.1
비교예 3	108.6	88.4
비교예 4	108.6	88.6
비교예 5	110.4	94.6
비교예 6	110.1	94.0
비교예 7	110.6	95.1
비교예 8	104	90.2
비교예 9	106	83.7
비교예 10	106.8	93.3

[140]

[141] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 5의 염화비닐계 공중합체가 비교예 1의 염화비닐계 중합체 및 비교예 2 내지 10의 염화비닐계 공중합체와 비교하여 전반적으로 높은 유리전이온도를 나타내면서 상승된 열변형 온도를 나타내었다.

[142] 구체적으로, 실시예 1의 염화비닐계 공중합체(N-페닐 말레이미드 5 중량부 사용)와 비교예 1의 염화비닐계 중합체(염화비닐 단량체 단독 중합)를 비교한 결과, 실시예 1의 염화비닐계 공중합체의 유리전이온도가 비교예 1의 염화비닐계 중합체 보다 약 10% 상승하였으며, 열변형 온도는 약 16% 상승하였다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 상기 실시예 1의 염화비닐계 공중합체가 종래의 염화비닐계 중합체 대비 현저히 우수한 내열성을 가질 수 있음을 나타내는 결과이다.

[143] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따라 N-페닐 말레이미드를 전중합과 후중합에서 3:7 내지 4:6의 비율로 분할 투입하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 4의 염화비닐계 공중합체와 N-페닐 말레이미드를 사용하였으나 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에서 제시하는 투입 비율을 벗어나게

- 투입하여 제조된 비교예 2 내지 비교예 6의 염화비닐계 공중합체를 비교한 결과 실시예 2 내지 실시예 4의 염화비닐계 공중합체가 비교예 2 내지 비교예 6의 염화비닐계 공중합체 대비 전반적으로 다소 향상된 유리전이온도를 나타내었으며, 동일한 함량의 N-페닐 말레이미드를 사용하여 제조된 각 염화비닐계 공중합체와 비교한 결과 전반적으로 실시예 2 내지 실시예 4의 염화비닐계 공중합체가 비교예 2 내지 비교예 6의 염화비닐계 공중합체에 비하여 열변형 온도가 약 6%~12% 상승된 것을 확인하였다.
- [144] 아울러, N-페닐 말레이미드를 후중합 단계에서 투입 시 후중합 개시 후 1/4 내인 시점에 투입하여 제조된 실시예 5의 염화비닐계 공중합체가 1/4 이내인 시점을 벗어나 투입하여 제조된 비교예 7 및 비교예 8의 염화비닐계 공중합체에 비하여 를 비교한 결과 유리전이온도가 약 3% 또는 9% 상승하였고, 이와 동시에 열변형 온도가 약 5% 또는 11% 상승하였다.
- [145] 상기의 결과는, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따라 N-페닐 말레이미드를 전중합과 후중합에 특정 비율 및 시점에 분할 투입함으로써 N-페닐 말레이미드와 염화비닐 단량체가 균일한 분포로 용이하게 공중합체를 형성함으로써 내열성이 더 크게 향상될 수 있음을 나타낸 결과이다.
- [146] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 괴상중합을 통한 제조방법이 아닌 종래의 통상적으로 알려진 현탁중합을 통해 제조한 비교예 9 및 비교예 10의 염화비닐계 공중합체는 실시예 1(비교예 9 대비) 및 실시예 2(비교예 10 대비)의 염화비닐계 공중합체에 비하여 감소된 유리전이온도를 나타낼 뿐 아니라 열변형 온도도 각각 약 89% 수준(실시예 1 대비 비교예 9) 및 약 93% 수준(실시예 2 대비 비교예 10)으로 감소되었다. 이는, 본 발명에 따른 괴상중합을 통한 제조방법이 종래의 현탁중합을 통한 제조방법에 비하여 현저히 우수한 내열성을 갖는 염화비닐계 공중합체를 제조할 수 있음을 의미하는 결과이다.

청구범위

- [청구항 1] 염화비닐계 단량체와 제1 공중합성 단량체를 중합하여 입자핵을 형성시키는 전중합 단계; 및
상기 입자핵에 제2 공중합성 단량체를 첨가하고 중합하는 후중합 단계를 포함하고,
상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체 합계량이 염화비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 30 중량부인 것인
염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 공중합성 단량체와 제2 공중합성 단량체는 3:7 내지 4:6의 중량비로 사용되는 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 공중합성 단량체는 후중합 개시 후 후중합 전체 공정 중의 1/4 이내 시점에 첨가하는 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체는 서로 동일한 물질인 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 공중합성 단량체 및 제2 공중합성 단량체는 N-치환 말레이미드계 단량체인 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 N-메틸 말레이미드, N-에틸 말레이미드, N-n-프로필 말레이미드, N-이소프로필 말레이미드, N-n-부틸 말레이미드, N-페닐 말레이미드, N-히드록시페닐 말레이미드, N-카르복시페닐 말레이미드, N-니트로페닐 말레이미드 및 N-메틸페닐 말레이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 N-페닐 말레이미드인 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 전중합은 8.5 K/G 내지 13 K/G의 반응압 및 30°C 내지 70°C의 온도에서 피상중합하여 수행하는 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 후중합은 7.5 K/G 내지 11 K/G의 반응압 및 30°C 내지 70°C의 온도에서 피상중합하여 수행하는 것인 염화비닐계 공중합체의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1의 제조방법으로부터 제조된 염화비닐계 공중합체.

- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 염화비닐계 공중합체는 N-치환 말레이미드계 단량체 유래 부분을 5
중량% 내지 30 중량% 포함하는 것인 염화비닐계 공중합체.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 N-치환 말레이미드계 단량체는 N-페닐 말레이미드인 것인
염화비닐계 공중합체.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 염화비닐계 공중합체는 100°C 내지 120°C 온도범위의
유리전이온도(Tg)를 갖는 것인 염화비닐계 공중합체.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서,
상기 염화비닐계 공중합체는 92°C 내지 110°C 온도범위의
열변형온도(HDT)를 갖는 것인 염화비닐계 공중합체.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2016/001074**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 214/06(2006.01)i, C08G 73/12(2006.01)i, C08L 27/06(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 214/06; C08F 2/44; C08F 2/00; C08F 222/40; C08F 14/06; C08G 73/12; C08L 27/06

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), Google & Keywords: heat resistance, vinyl chloride, malate, particle nucleus, prepolymerization, afterpolymerization, bulk polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0006223 A (LG CHEM, LTD.) 20 January 2011 See abstract; claims 14-15; paragraphs [0081]-[0082]; examples 5-6.	1-4,8-10,13-14
Y		5-7,11-12
Y	JP 06-107732 A (TOSOH CORP.) 19 April 1994 See abstract; claim 1; paragraph [0012].	5-7,11-12
A	JP 02-229813 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 12 September 1990 See claim 1.	1-14
A	KR 10-2012-0007227 A (LG CHEM, LTD.) 20 January 2012 See abstract; claim 1; paragraphs [0043]-[0044].	1-14
A	JP 06-107734 A (TOSOH CORP.) 19 April 1994 See abstract; claim 1; paragraph [0022].	1-14



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

15 NOVEMBER 2016 (15.11.2016)

Date of mailing of the international search report

15 NOVEMBER 2016 (15.11.2016)

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/IB2016/001074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0006223 A	20/01/2011	KR 10-1198530 B1	06/11/2012
JP 06-107732 A	19/04/1994	NONE	
JP 02-229813 A	12/09/1990	NONE	
KR 10-2012-0007227 A	20/01/2012	CN 103038262 A	10/04/2013
		CN 103038262 B	02/09/2015
		KR 10-1251727 B1	05/04/2013
		WO 2012-008654 A1	19/01/2012
JP 06-107734 A	19/04/1994	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 214/06(2006.01)i, C08G 73/12(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 214/06; C08F 2/44; C08F 2/00; C08F 222/40; C08F 14/06; C08G 73/12; C08L 27/06

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), 구글 & 키워드: 내열성, 염화비닐, 말레이미드, 입자핵, 전중합, 후중합, 과상중합

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0006223 A (주식회사 엘지화학) 2011.01.20 요약; 청구항 14-15; 단락 [0081]-[0082]; 실시예 5-6 참조.	1-4, 8-10, 13-14
Y		5-7, 11-12
Y	JP 06-107732 A (TOSOH CORP.) 1994.04.19 요약; 청구항 1; 단락 [0012] 참조.	5-7, 11-12
A	JP 02-229813 A (SEKISUI CHEM CO., LTD.) 1990.09.12 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2012-0007227 A (주식회사 엘지화학) 2012.01.20 요약; 청구항 1; 단락 [0043]-[0044] 참조.	1-14
A	JP 06-107734 A (TOSOH CORP.) 1994.04.19 요약; 청구항 1; 단락 [0022] 참조.	1-14

☐ 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

2016년 11월 15일 (15.11.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 11월 15일 (15.11.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0006223 A	2011/01/20	KR 10-1198530 B1	2012/11/06
JP 06-107732 A	1994/04/19	없음	
JP 02-229813 A	1990/09/12	없음	
KR 10-2012-0007227 A	2012/01/20	CN 103038262 A CN 103038262 B KR 10-1251727 B1 WO 2012-008654 A1	2013/04/10 2015/09/02 2013/04/05 2012/01/19
JP 06-107734 A	1994/04/19	없음	