

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 5월 27일 (27.05.2021) WIPO | PCT

WO 2021/101101 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 212/12 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

럼 (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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/014700

(22) 국제출원일: 2020년 10월 27일 (27.10.2020) 공개:

(25) 출원언어: 한국어 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0150368 2019년 11월 21일 (21.11.2019) KR

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

(72) 발명자: 주민철 (JU, Min Cheol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신민승 (SHIN, Min Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍성원 (HONG, Sung Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김인수 (KIM, In Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이형섭 (LEE, Hyung Sub); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), 유

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COPOLYMER, COPOLYMER PREPARED THEREBY, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 공중합체 제조방법, 이로부터 제조된 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a method for preparing a copolymer, comprising a step (S10) of polymerizing by injecting an aromatic vinyl-based monomer and a vinylcyan-based monomer in the presence of a polymerization initiator, wherein the polymerization initiator comprises two or more different kinds of polymerization initiators, and a part or the whole of the aromatic vinyl-based monomer is continuously divided and injected during the polymerizing in the step (S10); a copolymer prepared thereby; and a thermoplastic resin composition comprising same.

(57) 요약서: 본 발명은 공중합체 제조방법에 관한 것으로, 중합 개시제의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체를 투입하여 중합하는 단계(S10)를 포함하고, 상기 중합 개시제는 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 포함하고, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법, 이로부터 제조된 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

WO 2021/101101 A1

명세서

발명의 명칭: 공중합체 제조방법, 이로부터 제조된 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 발명은 2019년 11월 21일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2019-0150368호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 공중합체 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체를 이용한 공중합체 제조방법, 이로부터 제조된 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 일반적으로 스티렌계 공중합체는 성형성, 강성, 전기적 특성이 우수하여 컴퓨터, 프린터, 복사기 등의 OA 기기, 텔레비전, 오디오 등의 가전제품, 전기전자부품, 자동차 부품, 잡화 등을 포함한 다양한 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.
- [6] 특히, 자동차의 내외장재 등과 같이 내열성이 요구되는 제품은 내열성 스티렌계 공중합체와, ABS 수지 등과 같은 디엔계 그라프트 공중합체를 혼합하여 사용되고 있다. 여기서, 상기 내열성 스티렌계 공중합체는 말레이미드계 단량체 또는 α -메틸스티렌 단량체 등의 내열성 단량체를 첨가하여 제조되는데, 말레이미드계 단량체는 가격이 높고, 중합 반응 시 반응성의 제어가 어려운 문제가 있고, α -메틸스티렌 단량체는 가공성이 우수하고 색상이 양호하나, 중합 반응 시 반응성이 낮은 문제가 있다. 또한, α -메틸스티렌 단량체 등의 내열성 단량체를 이용한 내열성 스티렌계 공중합체를 디엔계 그라프트 공중합체와 혼합하여 사용하는 경우, 스티렌계 공중합체 대비 내열성은 우수하나, 압출 가공 온도에서 열안정성이 열악하여 압출 가공 시 가스가 발생하고, 이에 따라 압출 가공을 실시하는 작업자에게 악영향을 미치는 문제가 있다.
- [7] 한편, 내열성 스티렌계 공중합체를 포함하여, 스티렌계 공중합체는 일반적으로 유화 중합, 현탁 중합 또는 괴상 중합에 의해 제조되고 있다. 유화 중합 방법을 이용하는 경우, 다른 중합 방법에 비하여 제조되는 입자크기가 작아 중합에 참여할 수 있는 표면적이 넓게 분포되어 반응계의 온도조절이 용이하고 빠른 시간 내에 중합이 가능하여 안정된 중합을 이룰 수 있다는 장점이 있으나, 미반응 단량체, 중합 첨가제 등이 중합체 내에 잔류하여 공중합체의 착색 또는 변색이 문제되고, 중합 반응 이후 응고 과정을 거쳐 슬러리를 제조하고 이를

다시 수세, 탈수 및 건조하는 후처리 과정을 거쳐야 하기 때문에 생산 효율의 저하, 설비 및 폐수처리의 문제가 있다.

- [8] 반면에, 현탁 중합 방법 및 괴상 중합 방법을 이용하는 경우에는, 유화 중합에 비하여 중합 시 필요한 첨가제가 적고, 후처리 과정이 유화 중합 방법 보다 간단하여 최종 생상품에 대한 착색 문제는 거의 발생하지 않는 장점이 있다. 그러나, 괴상 중합 방법을 이용하는 경우에는 생산성 측면에서는 다른 중합 방법에 비하여 뛰어날 수 있으나, 다품종 소량 생산에 적용에는 한계가 있는 문제가 있다. 이와 달리, 현탁 중합은 첨가제의 사용량이 적고 후처리 과정이 비교적 간단하면서 다품종 소량생산에도 용이하게 적용할 수 있다.

- [9] 현탁 중합 방법은 일반적으로 교반되는 반응기에 물, 분산제, 단량체 및 중합 개시제 등을 일괄적으로 투입하여 중합 반응을 수행하는 것으로, 물에 일부 용해되는 단량체를 사용하는 경우 초기 투입하는 단량체의 비율과 초기 중합에 참여하는 단량체의 비율이 달라지게 된다. 예컨대, 방향족 비닐계 단량체와 비닐시안계 단량체를 사용하여 현탁 중합을 수행하는 경우 상기 비닐시안계 단량체 일부가 물에 용해되어 중합 반응의 초기에, 중합에 참여하는 비닐시안계 단량체가 투입 비율과 달라지게 되고, 결과적으로 중합체 사슬 말단에 비닐시안계 단량체만 연속적으로 결합되는 등 불균일한 조성의 중합체가 제조되어 공중합체의 물성이 저하되고 황색도가 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

- [10] 이에, 내열성 스티렌계 공중합체를 현탁 중합 방법으로 제조할 때, 상기과 같은 현탁 중합 방법의 단점을 보완하기 위하여 중합 개시 후, α -메틸스티렌 단량체 등의 내열성 단량체를 중합 중에 분할하여 투입하는 방안이 제시되었고, 이에 따라 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성은 개선이 되었지만, 압출 가공 온도에서의 열안정성은 여전히 열악한 문제가 남아있다.

- [11] 따라서, 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성을 개선하면서, 이와 동시에 압출 가공 온도에서의 열안정성이 개선된 내열성 스티렌계 공중합체의 제조방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

- [12] [선행기술문헌]

- [13] [특허문헌]

- [14] (특허문헌 1) JP3241815B2

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명의 목적은 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성을 개선하면서, 이와 동시에 열안정성이 우수한 공중합체 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 중합 개시제의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체를 투입하여 중합하는 단계(S10)를

포함하고, 상기 중합 개시제는 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 포함하고, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법을 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위를 포함하고, 하기 수학식 1로부터 계산되는 가열 잔량이 97.6% 이상인 공중합체를 제공한다.

[18] [수학식 1]

[19] $\text{가열잔량}(\%) = (\text{오븐 체류 후 공중합체 무게} / \text{오븐 체류 전 공중합체 무게}) \times 100$

[20] 상기 수학식 1에서, 오븐 체류는 250 °C에서 2시간 동안 실시된다.

[21] 또한, 본 발명은 상기 공중합체 및 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[22] 본 발명에 따른 공중합체 제조방법에 의해 공중합체를 제조하는 경우 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선된 스티렌계 공중합체를 제조할 수 있다.

[23] 또한, 본 발명에 따른 공중합체 제조방법에 의해 공중합체를 제조하는 경우 열안정성이 우수한 내열성 스티렌계 공중합체를 제조할 수 있다.

[24] 또한, 본 발명에 따라 제조된 공중합체는 공중합체 내 단량체 단위가 균일하게 분포되고, 열안정성이 우수하여, 압출 가공 시 가스의 발생을 방지하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[26] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[27]

[28] 본 발명에서 사용하는 용어 및 측정방법은 별도로 정의하지 않는 한 하기와 같이 정의될 수 있다.

[29] 본 발명에서 사용하는 용어 '조성물'은 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[30] 본 발명에서 사용하는 용어 '단량체 단위'는 단량체로 이용되는 화합물이 중합 반응에 참여하여 형성된 반복 단위, 그로부터 기인한 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.

[31] 본 발명에서 사용하는 용어 '유도체'는 원 화합물을 구성하는 수소 원자 중 하나 이상이 할로젠기, 알킬기 또는 히드록시기로 치환된 구조의 화합물을 나타내는

것일 수 있다.

- [32] 본 발명에서 '중합 전환율'은 단량체들이 중합 반응에 의해 중합되어 중합체를 형성한 정도를 나타내는 것으로, 중합 중 반응기 내 중합물을 일부 채취하여 하기의 수학적 2를 통해 계산한 것일 수 있다.

[33] [수학적 2]

- [34]
$$\text{중합 전환율}(\%) = [(\text{투입된 단량체들의 총 함량} - \text{미반응 단량체들의 총 함량}) / \text{투입된 단량체들의 총 함량}] \times 100$$

[35]

- [36] 본 발명은 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선되고, 열안정성이 우수한 공중합체의 제조방법을 제공한다.

- [37] 본 발명에 따른 공중합체 제조방법은 스티렌계 공중합체 제조방법일 수 있고, 구체적인 예로 내열성 스티렌계 공중합체 제조방법일 수 있다.

- [38] 본 발명에 따른 공중합체 제조방법은 중합 개시제의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체를 투입하여 중합하는 단계(S10)를 포함하고, 상기 중합 개시제는 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 포함하고, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것을 특징으로 한다.

- [39] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 현탁 중합 방법에 의해 실시되는 것일 수 있다. 현탁 중합 방법은 첨가제의 사용량이 적고 후처리 과정이 비교적 간단하면서 다품종 소량생산에도 용이하다는 이점이 있다. 현탁 중합 방법은 회분식 중합으로 중합 개시 전 중합에 사용되는 단량체를 포함한 반응물을 반응기에 일괄투입하여 중합을 진행한다. 이 때, 약간의 수용성을 갖는 비닐시안계 단량체가 수용성 용매에 용해되어 중합 초기에는 방향족 비닐계 단량체와 일부의 비닐시안계 단량체만이 중합 반응에 참여하게 되고, 중합이 후기로 갈수록 비닐시안계 단량체만이 잔류하여 중합 반응을 이어가게 된다. 따라서, 공중합체의 말단 부분에 비닐시안계 단량체 단위만 연속적으로 결합되게 되고, 이에 따라 공중합체를 형성하는 단량체 단위가 불균일하게 형성된 공중합체가 제조되어 황색도가 증가하는 등 색상에 문제가 있다.

- [40] 이에, 공중합체를 현탁 중합 방법으로 제조할 때, 상기과 같은 현탁 중합 방법의 단점을 보완하기 위하여 중합 개시 후, α -메틸스티렌 단량체 등의 내열성 단량체를 중합 중에 분할하여 투입하는 방안이 제시되었고, 이에 따라 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성은 개선이 되었지만, 압출 가공 온도에서의 열안정성은 여전히 열악한 문제가 남아있다.

- [41] 그러나, 본 발명에 따른 공중합체 제조방법에 의하여 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 중합 개시제로 투입하는 경우, 2종 이상의 중합 개시제 중에서 상대적으로 저온에서 중합을 개시하는 저온 중합 개시제가 중합 반응 초기부터 중합을 개시하고, 중합 반응 말기(예를 들면, 중합 전환율이 50% 내지 100%인 시점)에 저온 중합 개시제가 부족해지더라도, 2종 이상의 중합 개시제 중에서

상대적으로 고온에서 중합을 개시하는 고온 중합 개시제가 부족한 저온 중합 개시제를 보완하여, 중합 반응 말기에도 중합 반응 속도를 저하시키지 않으면서 유지시키는 것이 가능하고, 이와 동시에 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부를 중합 중에 연속적으로 분할하여 투입하는 경우, 중합 전환율 및 중합 반응 속도에 따라 반응계 내 중합 반응에 참여할 수 있는 방향족 비닐계 단량체의 함량을 조절함으로써, 공중합체 내 단량체 단위를 균일하게 형성하는 것이 가능하여, 제조되는 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선되고, 열안정성이 우수한 효과가 있다.

[42] 한편, 본 발명에 따른 공중합체 제조방법과는 달리, 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 중합 개시제로 투입하더라도, 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부를 중합 개시 전에 일괄 투입하는 경우에는, 각 단량체 간의 반응성 차이에 따른 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성의 문제가 여전히 남게 된다.

[43]

[44] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 개시제는 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산, 디(*t*-부틸퍼옥시-이소프로필)벤젠, *t*-부틸큐밀 퍼옥사이드, 디-(*t*-아밀)-퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 부틸 4,4-디(*t*-부틸퍼옥시)말레레이트, *t*-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,2-디(*t*-부틸퍼옥시)부탄, *t*-아밀 퍼옥시-벤조에이트, *t*-부틸퍼옥시-아세테이트, *t*-부틸퍼옥시-(2-에틸헥실)카보네이트, *t*-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트, *t*-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸-헥사노에이트, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산, *t*-아밀 퍼옥시아세테이트, *t*-아밀퍼옥시-(2-에틸헥실)카보네이트, 1,1-디(*t*-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디(*t*-아밀퍼옥시)시클로헥산, *t*-부틸-모노퍼옥시-말레이트, 1,1'-아조디(헥사하이드로벤조니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-시클로니트릴) 및 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시시클로헥산)프로판)으로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 중합 개시제는 상대적으로 저온에서 중합을 개시하는 저온 중합 개시제와, 상대적으로 고온에서 중합을 개시하는 고온 중합 개시제를 포함하는 것일 수 있다. 이 때, 저온 중합 개시제 및 고온 중합 개시제는 상기 열거된 중합 개시제 중에서 각각 선택되는 것일 수 있고, 선택된 중합 개시제 중에서 상대적으로 저온에서 중합을 개시하는 중합 개시제가 저온 중합 개시제일 수 있고, 선택된 중합 개시제 중에서 상대적으로 고온에서 중합을 개시하는 중합 개시제가 고온 중합 개시제일 수 있다. 보다 구체적인 예로, 상기 중합 개시제는 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 및 *t*-부틸퍼옥시벤조에이트일 수 있고, 이 경우 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산이 저온 중합 개시제일 수 있으며, *t*-부틸퍼옥시벤조에이트가 고온 중합 개시제일 수 있다. 상기 열거된 중합 개시제로부터 2종 이상을 포함하여 중합을 개시하는 경우, 중합 반응 온도를 적정 범위 내로 유지하는 것이 가능하여, 높은 중합 온도(예를 들면, 110

°C 초과)에서 발생할 수 있는 해중합(depolymerization)을 방지하고, 낮은 중합 온도(예를 들면, 90 °C 미만)에서 발생할 수 있는 중합 반응성 저하를 방지하여, 높은 중합 전환율로 공중합체를 제조하는 것이 가능한 효과가 있다.

- [45] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제의 투입 함량은 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 0.001 중량부 내지 1.000 중량부, 0.100 중량부 내지 1.000 중량부, 또는 0.500 중량부 내지 0.700 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 높은 중합 전환율로 공중합체를 제조하는 것이 가능한 효과가 있다. 여기서 상기 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제의 투입 함량은, 전체 중합 개시제의 투입 함량일 수 있다.
- [46] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제 중 중합 개시제 각각의 투입 함량은 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 0.001 중량부 내지 1.000 중량부, 0.010 중량부 내지 0.800 중량부, 또는 0.100 중량부 내지 0.500 중량부일 수 있되, 중합 개시제 각각의 투입 함량은 상기 전체 중합 개시제의 투입 함량 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [47] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 개시제는 서로 상이한 제1 중합 개시제 및 제2 중합 개시제를 포함할 수 있고, 제1 중합 개시제 및 제2 중합 개시제는 10:1 내지 1:10의 중량비, 10:1 내지 1:5, 또는 5:1 내지 1:5로 투입되는 것일 수 있다. 이 때, 상기 제1 중합 개시제는 저온 중합 개시제일 수 있고, 상기 제2 중합 개시제는 고온 중합 개시제일 수 있으며, 상기와 같은 중량비의 범위 내에서 중합 반응 말기(예를 들면, 중합 전환율이 50% 내지 100%인 시점)에 저온 중합 개시제가 부족해지더라도, 고온 중합 개시제가 부족한 저온 중합 개시제를 보완하여, 중합 반응 말기에도 중합 반응 속도를 저하시키지 않으면서 유지시키는 것이 가능한 효과가 있다.
- [48]
- [49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, o-t-부틸스티렌, 브로모스티렌, 클로로스티렌, 트리클로로스티렌 및 이들의 유도체로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체는 알킬기로 치환된 스티렌 단량체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 알킬기로 치환된 스티렌 단량체는 α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌 및 o-t-부틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이는 공중합체에 내열성을 부여하기 위한 내열성 단량체일 수 있다.
- [51] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌; 및 α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌 및 o-t-부틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점, 또는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합

시간을 기준으로 10.00% 또는 10.00% 이후인 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 중합 개시 시점, 또는 상기 (S10) 단계의 중합에 따른 중합 전환율이 5%, 또는 5% 이후인 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 이와 같이, 중합 반응 초기부터 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부를 연속적으로 분할하여 투입하는 경우에는, 제조되는 공중합체 내 단량체 단위의 균일성을 향상시켜, 열안정성이 개선되는 효과가 있다.

[53] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점, 또는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 10.00% 내지 20.00%, 또는 10.00% 내지 16.67%인 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점, 또는 상기 (S10) 단계의 중합에 따른 중합 전환율이 5% 내지 40%, 또는 5% 내지 31%인 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다.

[54] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바람직한 예로서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있고, 이 경우 중합 전환율 및 중합 반응 속도에 따라 반응계 내 중합 반응에 참여할 수 있는 방향족 비닐계 단량체의 함량을 더욱 용이하게 조절하는 것이 가능하여, 제조되는 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선되고, 열안정성이 우수한 효과가 있다.

[55] 여기서, 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점은 중합 개시 전 투입된 단량체의 존재 하에, 중합 반응을 실시하기 위한 중합 온도까지 승온 시, 초기 온도 도달 시점을 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 중합 반응 실시하기 위한 중합 온도까지의 승온 과정에서, 초기 온도 도달 전에 일부 중합이 진행되는 경우가 발생할 수 있는데, 이 때의 초기 온도 도달 시점은 중합 전환율이 5% 또는 5% 이전인 시점일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 초기 온도 도달 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 70.00% 또는 70.00% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 또 다른 예로, 또 다른 예로, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합에 따른 중합 전환율이 85%, 또는 85% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 상기 시점까지 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부를 연속적으로 분할하여 투입하는 경우, 중합 전환율에 따라 중합되는 반응계 내의 공중합체와, 연속적으로 분할되어 투입되는 단량체의 혼합이 원활히 이루어져, 반응계 내의 공중합체와 상이한 중합체(예를 들면, 올리고머, 단독 중합체 등)가 생성되는 것을 방지할 수 있고, 이에 따라, 중합 반응에

참여하지 못한 단량체, 반응계 내의 공중합체와 상이한 중합체 등이 잔류함으로써 발생될 수 있는 물성 저하 및 헤이즈(haze)의 발생을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[57] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 50.00% 내지 70.00%, 또는 50.00% 내지 66.67%인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합에 따른 중합 전환율이 71% 내지 85%인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다.

[58] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 중합 개시 시점부터 70.00% 또는 70.00% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있고, 또는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점부터 중합 전환율이 85% 또는 85% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다.

[59] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 중합 개시 시점부터 50.00% 또는 66.67% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있고, 또는 상기 (S10) 단계의 중합 개시 시점부터 중합 전환율이 71% 내지 85%인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다.

[60] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체는 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 50 중량부 내지 90 중량부, 60 중량부 내지 80 중량부, 또는 70 중량부 내지 80 중량부로 투입될 수 있다. 여기서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 투입 함량은, 방향족 비닐계 단량체의 전부가 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입될 때의 방향족 비닐계 단량체의 투입 함량이거나, 방향족 비닐계 단량체의 일부가 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입될 때 상기 (S10) 단계의 중합 개시 전에 일괄 투입되는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 방향족 비닐계 단량체 전체의 함량일 수 있다.

[61] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 상기 방향족 비닐계 단량체 5 중량부 내지 30 중량부, 10 중량부 내지 30 중량부, 또는 15 중량부 내지 25 중량부가 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있고, 이 경우 중합 반응 속도가 급격히 증가하는 것을 방지하여 중합 반응 속도를 적정 속도로 유지할 수 있어, 높은 중합 전환율로 공중합체를 제조하는 것이 가능한 효과가 있다. 여기서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 투입 함량은 방향족 비닐계 단량체의 일부가 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입될 때, 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 방향족 비닐계 단량체의 함량일 수 있다.

[62] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는

전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 일정한 속도를 유지하며 연속적으로 분할되어 투입되는 것일 수 있다. 여기서, 일정한 속도는 연속적으로 분할되어 투입되는 방향족 비닐계 단량체의 투입 속도를 의미하는 것일 수 있고, 구체적인 예로 일정한 유량을 의미하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부가 일정한 속도를 유지하며 연속적으로 분할 투입되는 경우에는, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부의 분할 투입이 시작되는 시점부터 종료되는 시점까지 일정한 유량을 유지하며 계속하여 투입되는 것일 수 있다. 이와 같이, 상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부가 일정한 속도를 유지하며 연속적으로 분할 투입되는 경우에는, 특정 시점에 일정량의 단량체를 일괄 분할 투입하는 것 보다 반응계 내 체류하는 방향족 비닐계 단량체의 함량을 적절히 조절하는 것이 가능하여, 단량체 간의 반응성 차이에 따른 중합 속도 차이를 최소화시키는 것이 가능하여, 중합 속도가 일정하게 유지되면서, 제조되는 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선되고, 열안정성이 우수한 효과가 있다.

[63]

[64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비닐시안계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 구체적인 예로 아크릴로니트릴일 수 있다.

[65] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비닐시안계 단량체는 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 10 중량부 내지 50 중량부, 20 중량부 내지 40 중량부, 또는 20 중량부 내지 30 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 높은 중합 전환율로 공중합체를 수득할 수 있고, 공중합체의 기계적 물성은 유지하면서도, 열가소성 수지와와의 상용성이 뛰어난 효과가 있다.

[66] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비닐시안계 단량체는, 상기 (S10) 단계의 중합 개시 전에 일괄 투입되는 것일 수 있다.

[67]

[68] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 제조방법은 현탁 중합 방법에 의해 실시될 수 있고, 이에 따라 중합을 실시하기 위한 용매로서 수용성 용매, 분자량 조절제 및 분산제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제의 존재 하에 실시될 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수용성 용매는 이온교환수 또는 탈이온수일 수 있다.

[70] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분자량 조절제는 α -메틸스티렌 다이며, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화메틸렌, 테트라에틸 티우람 디설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 디설파이드 및 디이소프로필키산토젠 디설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 t-도데실 머캅탄일 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분자량 조절제는 전체 단량체 투입량 100

중량부를 기준으로 0.01 중량부 내지 0.15 중량부, 0.05 중량부 내지 0.15 중량부, 또는 0.05 내지 0.10 중량부로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 적절한 중량평균 분자량을 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.

[72] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분산제는 수용성 폴리비닐알코올, 부분 검화된 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 초산비닐과 무수말레산의 공중합체, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스, 젤라틴, 칼슘 포스페이트, 트리칼슘 포스페이트, 하이드록시아파타이트, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌, 라우릴황산나트륨, 도데실벤젠설포산 나트륨 및 디옥틸설포숙신산 나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적인 예로 트리칼슘 포스페이트일 수 있다.

[73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분산제는 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로 0.5 중량부 내지 2.0 중량부, 0.5 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 1.0 중량부 내지 1.5 중량부로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 중합체 내 단량체들의 분산 안정성을 높여 보다 균일한 입자를 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.

[74] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체 제조방법은, 중합 시 분산 보조제를 더 포함하여 실시될 수 있고, 구체적인 예로 상기 분산 보조제는 폴리옥시에틸렌계 분산 보조제일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트일 수 있고, 이 경우 중합 안정성이 우수한 효과가 있다.

[75]

[76] 본 발명은 상기 공중합체 제조방법에 의해 제조된 공중합체를 제공한다. 상기 공중합체는 스티렌계 공중합체 일 수 있고, 구체적인 예로 내열성 스티렌계 공중합체일 수 있다.

[77] 본 발명에 따른 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위를 포함하고, 하기 수학식 1로부터 계산되는 가열 잔량이 97.6% 이상인 것을 특징으로 한다.

[78] [수학식 1]

[79] $\text{가열잔량}(\%) = (\text{오븐 체류 후 공중합체 무게} / \text{오븐 체류 전 공중합체 무게}) \times 100$

[80] 상기 수학식 1에서, 오븐 체류는 250 °C에서 2시간 동안 실시된다.

[81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 상기 수학식 1로부터 계산되는 가열 잔량이 97.6% 이상, 97.6% 이상 100.0% 이하, 또는 97.6% 이상 98.1% 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 열안정성이 우수한 효과가 있다.

[82] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위는, 각각 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체가 중합 반응에 참여하여 형성된 반복 단위를 의미할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 중합 반응은 라디칼 중합 반응일 수 있고, 이에 따라, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체 내에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합으로부터 유래된 반복 단위를 의미할

수 있다.

- [83] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 공중합체 내 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위의 조성이 균일한 것일 수 있다. 상기 단량체 단위의 조성이 균일하다는 것은, 단량체의 중합 반응에 의해 중합되어 성장하는 중합체 내에 존재하는 각 단량체 단위의 비율이 균일하게 유지되는 것을 의미할 수 있다. 구체적인 예로, 중합이 진행됨에 따라, 즉 중합 시 중합 시간 변화에 따라, 반응기 내 중합물을 일부 채취하였을 때, 해당 중합물을 형성하고 있는 각 단량체 단위의 비율이 균일하게 유지되는 것을 의미할 수 있다.
- [84] 본 발명은 상기 단량체 단위의 조성의 균일도를 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차로 나타낸다. 상기 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차는, 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량에 대한 평균 값을 계산하고, 계산된 비닐시안계 단량체 단위의 함량 평균 값에 대한 편차를 제공한 값의 평균 값을 계산하고, 이에 대한 제공근으로부터 확인할 수 있다. 상기 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 작다는 것은 중합 시간 별(즉, 중합 전환율 별) 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 변화가 적다는 것을 의미하고, 이는 곧 중합 시간 별 공중합체와 중합이 완료된 공중합체의 각 단량체 단위의 비율이 균일하게 유지되는 것을 의미할 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 시간 변화는 중합 개시 시점, 중합 개시 후 60분(1시간), 120분(2시간), 240분(4시간), 480분(8시간), 600분(10시간), 720분(12시간)인 시점에 따른 변화를 의미하는 것일 수 있다.
- [86] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 0.20 이하, 0.01 내지 0.20, 또는 0.09 내지 0.17인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 공중합체 내 각 단량체 단위의 조성이 균일하여, 내열성이 뛰어난 효과가 있다.
- [87]
- [88] 본 발명은 상기 공중합체 및 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 구체적인 예로, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 공중합체 및 디엔계 그래프트 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [89] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디엔계 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 공중합체일 수 있고, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 성형성 및 내충격성을 제공하는 역할을 하는 것으로, 공액디엔계 단량체 단위를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싸며 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 그래프트 공중합체일 수 있다.

- [90] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디엔계 그래프트 공중합체의 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, o-t-부틸스티렌, 브로모스티렌, 클로로스티렌, 트리클로로스티렌 및 이들의 유도체로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 구체적인 예로 스티렌일 수 있다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디엔계 그래프트 공중합체의 비닐시안계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 구체적인 예로 아크릴로니트릴일 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디엔계 그래프트 공중합체의 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 구체적인 예로 1,3-부타디엔일 수 있다.
- [93] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 공중합체는 유화중합 및 유화 그래프트 중합을 통해 제조된 것일 수 있으며, 예컨대 공액디엔계 단량체를 유화중합하여 고무질 중합체인 코어(혹은 시드)를 제조하고, 상기 코어에 비닐시안계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 첨가하고 유화 그래프트 중합하여 제조된 것일 수 있다.
- [94] 또한, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 공중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위를 포함하는 코어를 30 중량% 내지 70 중량%; 및 상기 코어를 둘러싸며 방향족 비닐계 단량체 유래단위 및 비닐시안계 단량체 유래단위를 포함하는 셸을 30 중량% 내지 70 중량%로 포함하는 것일 수 있고, 이때 상기 셸은 방향족 비닐계 단량체 유래단위와 비닐시안계 단량체 유래단위를 7:3 내지 8:2의 중량비로 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우 상기 공중합체의 내충격성, 기계적 특성 및 성형성이 보다 우수할 수 있다.
- [95] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라 충격 보강제, 활제, 열안정제, 적하 방지제, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 차단제, 안료, 및 무기 충전제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 첨가제는 공중합체 및 열가소성 수지 100 중량부 기준으로 5.0 중량부 이하, 또는 0.1 중량부 내지 1.0 중량부로 사용할 수 있다.
- [96] 또한, 상기 첨가제의 구체적인 물질은 열가소성 수지 조성물에 사용되는 것이면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으나, 예컨대 상기 적하 방지제는 추가의 난연성 개선측면에서 테프론, 폴리아마이드, 폴리실리콘, PTFE(polytetrafluoroethylene) 및 TFE-HFP(tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene) 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 상기 무기 충전제는 황산바륨, 바륨 글라스 필러 및 산화바륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [97]

[98] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[99]

[100] 실시예

[101] 실시예 1

[102] 반응기에 이온교환수 114 중량부, α -메틸스티렌 48 중량부, 아크릴로니트릴 32 중량부와, 제1 중합 개시제로 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.5 중량부, 제2 중합 개시제로 *t*-부틸 퍼옥시벤조에이트 0.1 중량부, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 0.005 중량부, 트리칼슘 포스페이트 1.3 중량부를 투입하고 100 °C에서 중합을 개시하였다. 중합이 개시되고 2시간이 지난 후(중합 전환율 31%), α -메틸스티렌 20 중량부를 3.33 중량부/hr의 속도를 유지하며 6시간 동안 연속적으로 투입하였다. α -메틸스티렌의 투입이 완료된 후(중합 전환율 85%), 4시간 동안 중합을 더 진행하고, 포름산을 투입하여 중합 슬러리의 pH가 2.5가 되도록 한 후, 수세, 탈수 및 건조하여 분말의 공중합체를 제조하였다.

[103] 여기서, 상기 각 중량부는 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로 한 중량부이다.

[104]

[105] 실시예 2

[106] 상기 실시예 1에서, α -메틸스티렌 20 중량부를 중합이 개시된 시점에서 2.50 중량부/hr의 속도를 유지하며 8시간 동안 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, α -메틸스티렌의 투입이 완료된 시점의 중합 전환율은 85%이었다.

[107]

[108] 실시예 3

[109] 상기 실시예 1에서, α -메틸스티렌 20 중량부를 중합이 개시된 시점에서 3.33 중량부/hr의 속도를 유지하며 6시간 동안 연속적으로 투입하고, α -메틸스티렌의 투입이 완료된 후(중합 전환율 71%), 6시간 동안 중합을 더 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[110]

[111] 비교예 1

[112] 반응기에 이온교환수 114 중량부, α -메틸스티렌 68 중량부, 아크릴로니트릴 32 중량부와, 중합 개시제로 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시 시클로헥산)프로판 0.2 중량부, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 0.005 중량부, 트리칼슘 포스페이트 1.3 중량부를 투입하고 100 °C에서 중합을 개시하였다. 12시간 동안 중합 반응을 실시한 후, 포름산을 투입하여 중합 슬러리의 pH가 2.5가 되도록 한 후, 수세, 탈수 및 건조하여 분말의 공중합체를 제조하였다.

[113] 여기서, 상기 각 중량부는 전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로 한 중량부이다.

[114]

[115] **비교예 2**

[116] 상기 비교예 1에서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸페옥시)시클로헥산)프로판을 0.2 중량부 대신 0.4 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[117]

[118] **비교예 3**

[119] 상기 비교예 1에서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸페옥시)시클로헥산)프로판을 0.2 중량부 대신 0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[120]

[121] **비교예 4**

[122] 상기 비교예 1에서, 105 °C에서 중합을 개시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[123]

[124] **비교예 5**

[125] 상기 비교예 4에서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸페옥시)시클로헥산)프로판을 0.2 중량부 대신 0.4 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

[126]

[127] **비교예 6**

[128] 상기 비교예 4에서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸페옥시)시클로헥산)프로판을 0.2 중량부 대신 0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

[129]

[130] **비교예 7**

[131] 상기 비교예 1에서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸페옥시)시클로헥산)프로판 0.2 중량부 대신 1,1-비스(*t*-부틸페옥시)시클로헥산을 0.6 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[132]

[133] **비교예 8**

[134] 상기 실시예 1에서, 1,1-비스(*t*-부틸페옥시)시클로헥산 0.5 중량부 및 *t*-부틸페옥시벤조에이트 0.1 중량부 대신 1,1-비스(*t*-부틸페옥시)시클로헥산 0.6 중량부를 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[135] 이 때, 중합이 개시되고 2시간이 지난 후의 중합 전환율은 36%이었고,

α -메틸스티렌의 투입이 완료된 시점의 중합 전환율은 85%이었다.

[136]

[137] **비교예 9**

[138] 상기 실시예 1에서, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.5 중량부 및 *t*-부틸퍼옥시벤조에이트 0.1 중량부 대신 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.6 중량부를 투입하고, α -메틸스티렌 20 중량부를 중합이 개시된 시점에서 3.33 중량부/hr의 속도를 유지하며 6시간 동안 연속적으로 투입하였으며, α -메틸스티렌의 투입이 완료된 후(중합 전환율 71%), 6시간 동안 중합을 더 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[139]

[140] **비교예 10**

[141] 상기 실시예 2에서, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.5 중량부 및 *t*-부틸퍼옥시벤조에이트 0.1 중량부 대신 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.6 중량부를 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

[142] 이 때, α -메틸스티렌의 투입이 완료된 시점의 중합 전환율은 85%이었다.

[143]

[144] **비교예 11**

[145] 상기 비교예 1에서, 중합 개시제로 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산)프로판 0.2 중량부 대신 제1 중합 개시제로 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산 0.5 중량부, 제2 중합 개시제로 *t*-부틸퍼옥시벤조에이트 0.1 중량부를 투입한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[146]

[147] **실험예**

[148] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 11에서 제조된 공중합체에 대하여, 하기의 방법으로 가열잔량을 측정하여, 표 1 및 2에 나타내었다.

[149] 또한, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 11의 공중합체 제조 시, 중합 개시 시점, 중합 개시 후 60분(1시간), 120분(2시간), 240분(4시간), 480분(8시간), 600분(10시간)인 시점의 공중합체와, 중합 개시 후 720분(12시간)인 시점에서 제조된 공중합체로부터 하기의 방법으로 각각의 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량을 측정하고, 이에 대한 표준편차(AN 표준편차)를 계산하여, 표 1 및 2에 나타내었다.

[150]

[151] 1) 가열잔량(%): 공중합체 4g을 오븐에 투입하고, 250 °C에서 2시간 동안 체류시킨 후, 하기 수학적 식 1을 이용하여 가열잔량을 계산하였다.

[152] [수학적 식 1]

[153] 가열잔량(%) = (오븐 체류 후 공중합체 무게/오븐 체류 전 공중합체 무게)×100

[154]

[155] 2) 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량(중량%): 중합 개시 시점, 중합 개시 후 60분(1시간), 120분(2시간), 240분(4시간), 480분(8시간), 600분(10시간) 및 720분(12시간)인 시점의 공중합체로부터 0.02 g의 시료를 채취한 후, Universal Film Maker를 이용하여, 220 °C에서 필름 형태의 시편을 제작하고, 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)의 방법으로 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량을 측정하였다.

[156]

[157] [표1]

구분			실시예		
			1	2	3
개시 제	종류		A ¹⁾ /B ²⁾	A ¹⁾ /B ²⁾	A ¹⁾ /B ²⁾
	투입 합량	(중량부)	0.5/0.1	0.5/0.1	0.5/0.1
분할 투입	단량체 합량	(중량부)	20	20	20
	전체 시간	(시간)	6	8	6
	시작 시간	(시간)	2	0	0
	시작 중합 전환율	(%)	31	0	0
	종료 시간	(시간)	8	8	6
	종료 중합 전환율	(%)	85	85	71
	투입 속도	(중량부/ hr)	3.33	2.50	3.33
중합 온도		(°C)	100	100	100
전체 중합 시간		(시간)	12	12	12
가열잔량		(%)	97.6	98.1	98.0
AN 표준편차			0.15	0.09	0.17
1) A: 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 2) B: t-부틸 퍼옥시벤조에이트					

[158]

[159] [표2]

구분			비교예										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
개시 제	종류		C ³⁾	C ³⁾	C ³⁾	C ³⁾	C ³⁾	C ³⁾	A ¹⁾	A ¹⁾	A ¹⁾	A ¹⁾	A ¹⁾ / B ²⁾
	투입 합량	(중량부)	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5/ 0.1
분할 투입	단량체 합량	(중량부)	0	0	0	0	0	0	0	20	20	20	0
	전체 시간	(시간)	-	-	-	-	-	-	-	6	6	8	-
	시작 시간	(시간)	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0	-
	시작 중합 전환율	(%)	-	-	-	-	-	-	-	36	0	0	-
	종료 시간	(시간)	-	-	-	-	-	-	-	8	6	8	-
	종료 중합 전환율	(%)	-	-	-	-	-	-	-	85	71	85	-
	투입 속도	(중량부/ hr)	-	-	-	-	-	-	-	3.33	3.33	2.50	-
중합 온도		(°C)	100	100	100	105	105	105	100	100	100	100	100
전체 중합 시간		(시간)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
가열잔량		(%)	87.4	91.5	97.9	91.3	95.2	98.0	94.8	93.7	97.8	97.7	97.9
AN 표준편차			0.42	0.87	0.92	0.47	0.90	0.99	0.71	0.30	0.33	0.27	1.10
1) A: 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 2) B: t-부틸 퍼옥시벤조에이트 3) C: 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시 시클로헥산)프로판													

[160]

- [161] 상기 표 1 및 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 공중합체 제조방법에 따라 제조된 실시예 1 내지 3의 공중합체는 오븐 체류 후 가열잔량이 높게 유지되어 내열성이 뛰어나고, 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 매우 낮게 나타나 공중합체 내 단량체 단위가 균일한 것을 확인할 수 있었다.
- [162] 반면, 공중합체 제조 시, 1종의 중합 개시제만을 이용하고, 방향족 비닐계 단량체의 전부를 중합 개시 전에 일괄 투입한 비교예 1의 경우에는, 가열잔량이 낮아 내열성이 열악한 것을 확인할 수 있었다.
- [163] 또한, 비교예 1 대비 내열성을 향상시키기 위해, 본 발명과는 달리 중합 개시제의 투입 함량만을 증가시킨 비교예 2 및 3의 경우, 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 증가하여 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [164] 또한, 비교예 1 내지 3 대비 내열성을 향상시키기 위해, 본 발명과는 달리 중합 온도를 증가시킨 비교예 4 내지 6의 경우에도, 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 증가하여 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [165] 또한, 비교예 1 대비 내열성을 향상시키기 위해, 본 발명과는 달리 중합 개시제의 종류를 달리하고, 투입 함량을 증가시킨 비교예 7의 경우에도, 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 증가하여 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [166] 나아가, 공중합체 제조 시, 방향족 비닐계 단량체의 일부를 중합 중에 연속적으로 분할하여 투입하더라도, 1종의 중합 개시제만을 이용한 비교예 8 내지 10의 경우에도, 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 높게 나타나 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성의 개선 효과가 미미한 것을 확인할 수 있었다.
- [167] 이는, 1종의 중합 개시제만을 이용하는 경우, 중합 반응 말기에 반응계 내 체류하는 중합 개시제가 부족해지고, 이에 따라 중합 반응 속도가 저하되는 것으로부터 기인한 것으로 해석된다.
- [168] 또한, 공중합체 제조 시, 2종의 중합 개시제만을 이용하더라도, 방향 비닐계 단량체의 전부를 중합 개시 전에 일괄 투입한 비교예 11의 경우에도, 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 매우 높게 나타나 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [169] 이는, 비닐시안계 단량체가 수용성 용매인 이온교환수에 용해되어, 중합 초기에는 방향족 비닐계 단량체와 일부의 비닐시안계 단량체만이 중합 반응에 참여하게 되고, 중합이 후기로 갈수록 비닐시안계 단량체만이 잔류하여 중합 반응을 이어가게 되는 것으로부터 기인한 것으로 해석된다.
- [170]
- [171] 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 공중합체 제조방법에 따라 중합

개시제로 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 이용하고, 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부를 중합 중에 연속적으로 분할하여 투입하여 공중합체를 제조하는 경우, 공중합체 내 단량체 단위의 불균일성이 개선됨과 동시에, 열안정성이 우수한 내열성 스티렌계 공중합체를 제조할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 중합 개시제의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐시안계 단량체를 투입하여 중합하는 단계(S10)를 포함하고,
상기 중합 개시제는 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제를 포함하고,
상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 중합 개시제는 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산,
디(*t*-부틸퍼옥시-이소프로필)벤젠, *t*-부틸 큐밀 퍼옥사이드,
디-(*t*-아밀)-퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 부틸
4,4-디(*t*-부틸퍼옥시)말레레이트, *t*-부틸퍼옥시벤조에이트,
2,2-디(*t*-부틸퍼옥시)부탄, *t*-아밀 퍼옥시-벤조에이트,
t-부틸퍼옥시-아세테이트, *t*-부틸퍼옥시-(2-에틸헥실)카보네이트,
t-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트, *t*-부틸
퍼옥시-3,5,5-트리메틸-헥사노에이트, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)시클로헥산,
t-아밀 퍼옥시아세테이트, *t*-아밀퍼옥시-(2-에틸헥실)카보네이트,
1,1-디(*t*-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산,
1,1-디(*t*-아밀퍼옥시)시클로헥산, *t*-부틸-모노퍼옥시-말레이트,
1,1'-아조디(헥사하이드로벤조니트릴),
1,1'-아조비스(시클로헥산-1-시클로니트릴) 및
2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시 시클로헥산)프로판)으로 이루어진 군에서
선택되는 2종 이상을 포함하는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 서로 상이한 2종 이상의 중합 개시제의 투입 함량은 전체 단량체
투입량 100 중량부를 기준으로, 0.001 중량부 내지 1.000 중량부인
공중합체 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 중합 개시제는 서로 상이한 제1 중합 개시제 및 제2 중합 개시제를
포함하고,
제1 중합 개시제 및 제2 중합 개시제는 10:1 내지 1:10의 중량비로
투입되는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐계 단량체는 알킬기로 치환된 스티렌 단량체를
포함하는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합
개시 시점부터 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 전체 중합 시간을 기준으로 70.00% 또는 70.00% 이전인 시점까지 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
전체 단량체 투입량 100 중량부를 기준으로, 상기 방향족 비닐계 단량체 5 중량부 내지 30 중량부가 상기 (S10) 단계의 중합 중에 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 방향족 비닐계 단량체의 일부 또는 전부는 상기 (S10) 단계의 중합 중에 일정한 속도를 유지하며 연속적으로 분할되어 투입되는 것인 공중합체 제조방법.
- [청구항 10] 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐시안계 단량체 단위를 포함하고,
하기 수학적 식 1로부터 계산되는 가열 잔량이 97.6% 이상인 공중합체:
[수학적 식 1]

$$\text{가열잔량}(\%) = (\text{오븐 체류 후 공중합체 무게} / \text{오븐 체류 전 공중합체 무게}) \times 100$$
 상기 수학적 식 1에서, 오븐 체류는 250 °C에서 2시간 동안 실시된다.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 공중합체는 중합 시 중합 시간 변화에 따라 측정된 공중합체 내 비닐시안계 단량체 단위의 함량의 표준편차가 0.20 이하인 공중합체.
- [청구항 12] 제10항에 따른 공중합체 및 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/014700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 212/12(2006.01)i; C08F 220/44(2006.01)i; C08F 2/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08L 25/12(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 212/12(2006.01); C08F 2/18(2006.01); C08F 2/22(2006.01); C08F 212/10(2006.01); C08F 220/44(2006.01); C08F 279/02(2006.01); C08F 4/04(2006.01)

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) & keywords: 중합개시제(polymerization initiator), 방향족 비닐(aromatic vinyl), 비닐 시아나이드(vinyl cyanide), 공중합체(copolymer), 스티렌(styrene), 열가소성수지(thermoplastic resin)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3931128 A (TAKIZAWA, H. et al.) 06 January 1976 (1976-01-06) See claims 1-2; and example 1.	1-12
A	KR 10-2015-0037473 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2015 (2015-04-08) See entire document.	1-12
A	KR 10-0193022 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 15 June 1999 (1999-06-15) See entire document.	1-12
A	JP 2000-264926 A (NOF CORP.) 26 September 2000 (2000-09-26) See entire document.	1-12
A	US 4713429 A (IKUMA, S.) 15 December 1987 (1987-12-15) See entire document.	1-12



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 “D” document cited by the applicant in the international application “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

01 February 2021

Date of mailing of the international search report

01 February 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/014700

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3931128	A	06 January 1976	JP	49-067987	A	02 July 1974
				JP	50-033917	B2	04 November 1975
KR	10-2015-0037473	A	08 April 2015	CN	105189587	A	23 December 2015
				CN	105189587	B	24 November 2017
				KR	10-1633173	B1	23 June 2016
				US	2016-0264703	A1	15 September 2016
				US	9663606	B2	30 May 2017
				WO	2015-046729	A1	02 April 2015
KR	10-0193022	B1	15 June 1999	KR	10-1997-0042630	A	24 July 1997
JP	2000-264926	A	26 September 2000	None			
US	4713429	A	15 December 1987	BE	904985	A	16 October 1986
				CA	1255444	A	06 June 1989
				DE	3621444	A1	02 January 1987
				JP	06-099529	B2	07 December 1994
				JP	62-001710	A	07 January 1987

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 212/12(2006.01)i; C08F 220/44(2006.01)i; C08F 2/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08L 25/12(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 212/12(2006.01); C08F 2/18(2006.01); C08F 2/22(2006.01); C08F 212/10(2006.01); C08F 220/44(2006.01); C08F 279/02(2006.01); C08F 4/04(2006.01)

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: 중합개시제(polymerization initiator), 방향족 비닐(aromatic vinyl), 비닐 시아나이드(vinyl cyanide), 공중합체(copolymer), 스티렌(styrene), 열가소성수지(thermoplastic resin)

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 3931128 A (TAKIZAWA, H. 등) 1976.01.06 청구항 1-2; 실시예 1	1-12
A	KR 10-2015-0037473 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 전체 문헌	1-12
A	KR 10-0193022 B1 (제일모직주식회사) 1999.06.15 전체 문헌	1-12
A	JP 2000-264926 A (NOF CORP.) 2000.09.26 전체 문헌	1-12
A	US 4713429 A (IKUMA, S.) 1987.12.15 전체 문헌	1-12

☐ 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 이후에 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

2021년02월01일(01.02.2021)

국제조사보고서 발송일

2021년02월01일(01.02.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 3931128 A	1976/01/06	JP 49-067987 A	1974/07/02
		JP 50-033917 B2	1975/11/04
KR 10-2015-0037473 A	2015/04/08	CN 105189587 A	2015/12/23
		CN 105189587 B	2017/11/24
		KR 10-1633173 B1	2016/06/23
		US 2016-0264703 A1	2016/09/15
		US 9663606 B2	2017/05/30
		WO 2015-046729 A1	2015/04/02
KR 10-0193022 B1	1999/06/15	KR 10-1997-0042630 A	1997/07/24
JP 2000-264926 A	2000/09/26	없음	
US 4713429 A	1987/12/15	BE 904985 A	1986/10/16
		CA 1255444 A	1989/06/06
		DE 3621444 A1	1987/01/02
		JP 06-099529 B2	1994/12/07
		JP 62-001710 A	1987/01/07