(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 9 월 4 일 (04.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/133254 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 25/12 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01) *C08F 257/02* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011817

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 18 일 (18.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0021870 2013 년 2 월 28 일 (28.02.2013) KR
10-2013-0153182 2013 년 12 월 10 일 (10.12.2013) KR

(71) 출원인: **(주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김윤호 (KIM, Yoon Ho)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김건수 (KIM, Geon-Soo)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이광진 (LEE, Kwang Jin)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조인제 (CHO, Inje)**; 135-911 서울시 강남구 테헤란로 129 부옥빌딩 3 층 301 호 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))

WO 2014/133254 A1

(54) **Title**: PVC FOAM PROCESSING AID, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : ＰＶＣ 발포 가공조제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물

(57) **Abstract**: This description relates to a polyvinyl chloride (PVC) foam processing aid, a method for manufacturing the same, and an obtained polyvinyl chloride resin composition comprising the same. The present invention provides a PVC foam processing aid, and a polyvinyl chloride resin composition therefrom which has excellent cohesion properties and reinforces the foam formability of PVC.

(57) **요약서**: 본 기재는 PVC 발포 가공조제와 제조방법 및 이를 포함하는 수득된 염화비닐 수지 조성물에 관한 것으로, PVC 발포 가공조제 및 이로부터 응집 특성이 탁월하고, 염화비닐 수지(Polyvinylchloride, PVC)의 발포 성형성을 보강하는 염화비닐 수지 조성물을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: PVC 발포 가공조제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물

기술분야

[1] 본 기재는 PVC 발포 가공조제와 제조방법 및 염화비닐 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 응집 특성이 탁월하고, 염화비닐 수지(Polyvinylchloride, PVC)의 발포 성형성을 보강하는 PVC 발포 가공조제와 제조방법 및 염화비닐 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[2] 염화비닐 수지(PVC)는 염화비닐을 50% 이상 함유하는 중합체로서, 가격이 저렴하고 경도 조절이 용이하며 대부분의 가공기기에 적용 가능하고, 물리적/화학적 성질이 우수한 성형체를 제공하므로 다양한 분야에 광범위하게 사용된다.

[3] 그러나, 이들 염화비닐 수지는 충격강도, 가공성, 열안정성, 열변형 온도가 불량하여 이를 보완하기 위한 첨가제들이 개발되고 있다. 일례로 충격보강제, 가공조제, 안정제, 충진제 등이 용도에 따라 적절하게 선택된다.

[4]

[5] 근래에는 염화비닐 수지를 경량화하고 성형품 가격을 저하시키기 위한 수단으로서 발포성형에 대한 관심이 고조되고 있다. 참고로, 염화비닐 수지를 단독으로 발포 성형하면 충분한 연신 및 용융강도를 얻을 수 없어 성형품의 외관이 불량하고 발포 셀이 크고 균일하지 않아 발포배율이 낮은 단점이 있다.

[6]

[7] 따라서, 이를 보완하도록 메틸 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 고분자량 아크릴레이트계 가공조제를 발포제와 혼합하여 염화비닐 수지에 첨가하는 방식이 개발되었다.

[8] 구체적인 예로서 미국특허 제6,391,976호에서는 메틸 메타크릴레이트에 아크릴레이트계 단량체를 공단량체로 사용하는 기술을 개시하고 있으며, 미국특허 제6,221,966호에서는 알킬 아크릴레이트를 주 단량체로 사용하여 중합한 라텍스에 메틸 메타크릴레이트를 중합하여 제조하는 기술을 제시하고 있다.

[9]

[10] 반면, 고분자량의 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 상술한 고분자량 아크릴레이트계 가공조제보다 가격 측면에선 경쟁력을 갖지만 염화비닐 수지의 발포 가공시 품질이 저하되는 특성을 보이고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 이에 본 기재는 고 분자량의 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 이용하되 고 분자량 아크릴레이트계 가공조제 수준의 발포 특성을 발휘할 수 있는 PVC 발포 가공조제 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

[12] 또한 본 기재는 상기 PVC 발포 가공조제를 이용하여 발포 성형성이 보강된 염화비닐 수지 조성물을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[13] 본 기재에 따르면,

[14] 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 50~90wt%; 및 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 50~10wt%;를 포함하고,

[15] 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 2,000,000~5,000,000g/mol범위 내이고, 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 중량평균 분자량(Mw)이 200,000~1,000,000g/mol범위 내인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제를 제공한다.

[16]

[17] 또한, 본 기재에 따르면,

[18] 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴계 단량체를 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 2,000,000~5,000,000g/mol 인 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 수득하는 제 1 단계; 및

[19] 상기 제 1 단계 공중합체 50~90 wt%에 알킬 메타크릴레이트계 단량체 7.5~40wt%와 알킬 아크릴레이트계 단량체2.5~10wt%를 투입하고 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 200,000~1,000,000g/mol인 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체가 상기 제 1 단계 공중합체를 감싸는 구조의 고분자를 수득하는 제 2 단계;로 구성된 PVC 발포 가공조제의 제조방법을 제공한다.

[20]

[21] 나아가, 본 기재에 따르면,

[22] 염화비닐 수지 및 상술한 PVC 발포 가공조제를 포함하는, 염화비닐 수지 조성물을 제공한다.

[23]

[24] 이하, 본 기재에 대하여 보다 자세하게 설명하면 다음과 같다.

[25] 본 기재에서는 응집 특성이 우수하고, 염화비닐 수지의 발포 성형성을 보강할 수 있는 PVC 발포 가공조제로서의 PVC 발포 가공조제를 제공하는데 기술적 특징을 갖는다.

[26]

[27] 구체적으로, 상기 PVC 발포 가공조제는 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체와 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체를 포함하여 구성될

수 있으며, 일례로 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 50~90wt%와 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 50~10wt%로 구성되는 것이 응집 특성을 개선할 뿐 아니라 발포 가공 시 발포가 균일하지 않아 셀 사이즈(cell size)가 증가하는 등 발포 성형성이 저하되던 염화비닐 수지의 발포 성형성 또한 보강할 수 있어 바람직하다.

[28] 구체적인 예로, 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 60~85wt%와 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 15~40wt%로 구성될 수 있다.

[29]

[30] 일례로 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 발포 특성을 개선하도록 중량평균 분자량(Mw)이 2,000,000~5,000,000g/mol, 2,000,000~4,000,000g/mol, 3,000,000~4,000,000g/mol, 혹은 3,200,000~3,500,000g/mol인 것일 수 있다.

[31] 일례로 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 발포 특성과 응집 특성을 개선하도록 중량평균 분자량(Mw)이 200,000~1,000,000g/mol, 300,000~850,000g/mol, 혹은 500,000~700,000g/mol일 수 있다.

[32]

[33] 또한 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 PVC 발포 가공조제 총 함량 중50~90wt%로 포함되는 것이 응집 특성을 개선할 뿐 아니라 염화비닐 수지의 발포 성형성 또한 보강할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 PVC 발포 가공조제 총 함량 중 60~85wt%로 포함될 수 있다.

[34]

[35] 본 기재에서 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 아크릴로니트릴계 단량체를, PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 중량 기준 13~28wt% 혹은 18~22.5wt% 범위 내로 포함하는 것이 상용성 확보 측면에서 바람직하다. 일례로, 상기 아크릴로니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴, 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[36]

[37] 또한, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체에 사용되는 스티렌계 단량체는 PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 중량 기준 38~66wt% 혹은 42~59.5wt% 범위 내로 포함하는 것이 발포 성형성을 적절하게 보강할 수 있다.

[38] 상기 스티렌계 단량체는 일례로 스티렌, α-메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 클로로 스티렌, 및 p-메틸 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[39]

[40] 다른 일례로, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는, 알킬 메타크릴레이트계 단량체를, PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총

중량 기준으로, 0.01~28wt%, 혹은0.1~15wt% 범위 내로 더 포함할 수 있다.

[41] 상기 알킬 메타크릴레이트계 단량체는 일례로 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[42]

[43] 구체적인 일례로, 스티렌계 단량체과 아크릴로니트릴계 단량체를 50~80:50~20의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 총 100 중량% 기준으로 스티렌계 단량체 50~80wt% 및 아크릴로니트릴계 단량체 20~50wt%를 포함하는 것일 수 있다.

[44] 또 다른 일례로, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 공중합체를 구성하는 단량체 총 100 중량% 기준으로 스티렌계 단량체 50~70wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 15~25wt% 및 알킬 메타크릴레이트계 단량체 15~25wt%를 포함하는 것일 수 있다.

[45] 또 다른 일례로, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 공중합체를 구성하는 단량체 총 100 중량% 기준으로 스티렌계 단량체 50~70wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 15~25wt% 및 알킬 메타크릴레이트계 단량체 15~25wt%를 포함하고, 상기 공중합체 총 100 중량부 기준으로 공단량체0.01~30 중량부 범위 내로 포함하는 것일 수 있다. 여기서 공단량체로는 이 기술분야에서 통상적으로 사용하는 종류라면 한정하지 않는다.

[46]

[47] 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체에 투입하는 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 사용 함량에 따라 유리전이온도 조절을 통해 응집 특성이 우수한 가공조제를 제공하는 역할을 수행할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 알킬 아크릴레이트계 단량체를, PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 중량 기준 2.5~10wt%, 혹은 3~8wt% 범위 내로 포함하는 것이 정상 분체 입도 분포로 응집시킬 수 있어 적절하다.

[48] 일례로, 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 총 100wt% 기준으로 알킬 메타크릴레이트계 단량체 60~90wt% 및 알킬 아크릴레이트계 단량체 10~40wt%를 포함하는 것일 수 있다.

[49] 다른 일례로, 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 총 100wt% 기준으로 알킬 메타크릴레이트계 단량체 60~90wt%, 알킬 아크릴레이트계 단량체 10~30wt% 및 공단량체0.01~30wt%를 포함하는 것일 수 있다. 여기서 공단량체로는 이 기술분야에서 통상적으로 사용하는 종류라면 한정하지 않는다.

[50] 또 다른 일례로, 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 감싸는 구조를 갖는 공중합체인 것일 수 있다.

[51]

[52] 또한, 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체에 사용되는 알킬 메타크릴레이트계 단량체는 일례로 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 중량 기준 7.5~40wt% 혹은 12~32wt% 범위 내로 포함하는 것이 응집 특성을 충분히 개선할 수 있다.

[53] 상기 알킬 메타크릴레이트계 단량체는 일례로 앞서 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 의 설명에서 기재한 종류 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[54]

[55] 상기 알킬 아크릴레이트계 단량체는 일례로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[56]

[57] 필요에 따라 공단량체를 일례로 0.01~10wt% 포함하는 것일 수 있다. 여기서 공단량체로는 이 기술분야에서 통상적으로 사용하는 종류라면 한정하지 않는다.

[58]

[59] 본 기재에서 사용되는 중합 방식은 유화 중합, 현탁 중합, 혹은 용액 중합 방식 등 통상의 중합 방식이라면 특정하지 않는다.

[60]

[61] 구체적인 예로, 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴계 단량체를 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 2,000,000~5,000,000g/mol 인 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 수득하는 제 1 단계; 및

[62] 상기 제 1 단계 공중합체 50~90 wt%에 알킬 메타크릴레이트계 단량체 7.5~40wt%와 알킬 아크릴레이트계 단량체2.5~10wt%를 투입하고 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 200,000~1,000,000g/mol인 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체가 상기 제 1 단계 공중합체를 감싸는 구조를 갖는 고분자를 수득하는 제 2 단계;로 구성될 수 있다.

[63]

[64] 상기 제 1 단계는 PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 중량 기준, 알킬 메타크릴레이트계 단량체 0.001~28wt%를 더 포함하여 중합시킬 수 있다.

[65] 즉, 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 총 100 중량% 기준으로 스티렌계 단량체 50~70wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 15~25wt% 및 알킬 메타크릴레이트계 단량체 15~25wt%를 포함하는 것일 수 있다.

[66]

[67] 또한, 상기 제 2 단계는 제 1 단계 생성물41~94wt%에 상기 알킬 메타크릴레이트계 단량체와 알킬 아크릴레이트계 단량체를 총 59~6wt% 함량으로 투입하고 중합시킬 수 있다.

[68]

[69] 각 중합에서 개시제로는 공지의 유기계 과산화물, 무기계 과산화물, 질소 산화물 등의 개시제를 사용할 수 있으며, 일례로 t-부틸하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, 퍼옥시말레산 t-부틸 에스테르, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, 과황산 칼륨, 과황산 나트륨 등의 무기 과산화물, 또는 아조비스 이소부티로니트릴 등의 유용성 개시제일 수 있다.

[70] 또한, 상기 개시제는 아황산 나트륨, 티오류산 나트륨, 소디움 메타비술파이트, 소디움 비술파이트, 소디움 디티오나이트, 소디움 2-히드록시-2-술피나토아세트산, 아스코르빈산, 히드록시아세톤, 혹은 황산 제1철,과 EDTA 착체의 환원제를 조합시켜 수득된 레독스형 개시제 타입일 수 있다.

[71]

[72] 상기 중합 개시제는 PVC 발포 가공조제를 구성하는 전체 단량체의 총 100 중량부 기준, 0.003 내지 0.3 중량부씩, 0.004 내지 0.1 중량부씩, 혹은 0.004 내지 0.007 중량부씩 투입할 수 있다.

[73]

[74] 이중에서, 유화 중합에는 공지의 계면활성제를 사용할 수 있으며, 일례로 알킬술폰산 나트륨, 알킬벤젠 술폰산 나트륨, 디옥틸술폰산 나트륨, 라우릴 황산 나트륨, 지방산 나트륨 등의 음이온성 계면활성제, 혹은 알킬 페놀류, 지방족 알코올류, 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드와의 반응 생성물 등의 비이온성 계면활성제 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[75]

[76] 나아가, 산화방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제 등 통상의 첨가제 중에서 선택된 1종 이상을 필요에 따라 조합할 수 있다.

[77]

[78] 일례로, 상기 제 1 단계와 제 2 단계의 중합은 각각 30~55℃ 혹은 35~45℃ 하에 3.5~5.5hr, 혹은 3.5~5hr 동안 수행할 수 있다.

[79]

[80] 상기 제 2 단계 생성물은 응집시켜 분체로 수득할 수 있다. 여기서 응집 온도는 일례로 58~97℃ 혹은 66~80℃일 수 있다.

[81]

[82] 이같이 수득된 분체는 발포 성형성을 보강하고자 하는 염화비닐 수지에 배합하여 조성물을 제공할 수 있다. 또 다른 일례로 염화비닐 수지 100 중량부에 수득된 분체를1~20 중량부, 혹은 1~10 중량부 범위 내로 배합할 수 있다.

발명의 효과

[83] 본 기재에 따르면, 응집 특성이 탁월하고, 염화비닐 수지(Polyvinylchloride, PVC)의 발포 성형성과 응집 특성을 효과적으로 보강하는 PVC 발포 가공조제 및 이를 포함하는 염화비닐 수지 조성물을 제공한다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[84] 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 기재를 더욱 상세히 설명하지만, 본 기재의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[85]

[86] **실시예 1~5 및 비교예 1~4**

[87] 〔실시예 1〕

[88] 교반기가 부착된 5L 중합 반응기에 탈이온수 160 중량부, 유화제(KAO사, Latemul ASK) 0.8 중량부, 에틸렌디아민 테트라나트륨 초산염 0.01 중량부, 황산 제 1철 0.001 중량부를 투입 후 반응기 내부를 질소 가스로 충분히 치환하고, 온도를 40 ℃로 승온하였다.

[89] 그런 다음 스티렌 52.5 중량부 및 아크릴로니트릴 22.5 중량부를 투입하고, 나트륨 포름알데히드 술폭시산 0.05 중량부와 터셔리부틸 하이드로퍼옥시드 0.005 중량부를 투입하고 6시간 동안 중합하여 평균 입경이 120nm인 1 단계 공중합체 라텍스를 수득하였다(중합 전환율: 96%, 1 단계 공중합체의 Mw:3,500,000g/mol).

[90] 이때 평균 입경은 PSS(Particle Sizing Systems) 사의 Submicron Particle Sizer, NICOMP 380을 이용하여 측정한 값에 해당한다.

[91]

[92] 상기 반응기에 2 단계로 유화제(KAO사, Latemul ASK) 0.2 중량부, 에틸렌디아민테트라나트륨초산염 0.002 중량부, 황산 제 1 철 0.0002 중량부를 투입한 다음 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 20 중량부 및 부틸 아크릴레이트 5 중량부를 투입하고, 나트륨 포름알데히드 술폭시산 0.01 중량부와 터셔리부틸 하이드로퍼옥시드 0.005 중량부를 투입하고 40℃에서 4시간 동안 중합하여 평균 입경이 140 nm인 2 단계 공중합체 라텍스를 수득하였다(중합 전환율: 98%, 2 단계 공중합체의 Mw: 600,000g/mol).

[93] 수득된 라텍스를 염화 칼슘으로 응집하고, 수세 및 건조하여 분체를 수득하였다.

[94] 〔실시예 2〕

[95] 상기 실시예 1에서, 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 17 중량부 및 부틸 아크릴레이트 8 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다. 이때 2 단계 공중합체의 Mw는 600,000g/mol이었다.

[96] 〔실시예 3〕

[97] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 59.5 중량부 및 아크릴로니트릴

25.5 중량부를 투입하였고 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 12 중량부 및 부틸 아크릴레이트 3 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[98] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 3,500,000g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 500,000g/mol이었다.

[99] 〔실시예 4〕

[100] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 42 중량부, 아크릴로니트릴 18 중량부를 투입하였고 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 32 중량부 및 부틸 아크릴레이트 8중량부를 투입한 것을 제외하고는 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[101] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 3,500,000g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 700,000g/mol이었다.

[102] 〔실시예 5〕

[103] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 42 중량부, 아크릴로니트릴 18 중량부 및 메틸 메타크릴레이트 15 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[104] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 3,200,000g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 500,000g/mol이었다.

[105]

[106] 〔비교예 1〕

[107] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부를 투입하였고 2 단계 중합 없이 수득된 1 단계 공중합체 라텍스를 염화칼슘으로 응집하고, 수세 및 건조하여 분체를 수득하였다.

[108] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 3,500,000g/mol이었다.

[109] 〔비교예 2〕

[110] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 80 중량부 및 부틸 아크릴레이트 20 중량부를 투입하고 2 단계 중합 없이 수득된 1 단계 공중합체 라텍스를 염화 칼슘으로 응집하고, 수세 및 건조하여 분체를 수득하였다.

[111] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 700,000g/mol이었다.

[112] 〔비교예 3〕

[113] 상기 실시예 1에서 2 단계 중합 시 개시제인 터셔리부틸 하이드로퍼옥시드 0.04 중량부를 투입하고 60℃에서 3시간 동안 중합을 진행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[114] 이때 2 단계 공중합체의 Mw는 100,000g/mol이었다.

[115] 〔비교예 4〕

[116] 상기 실시예 1에서 1 단계 중합 시 개시제인 터셔리부틸 하이드로퍼옥시드 0.01 중량부를 투입하고 60℃에서 4시간 동안 중합을 진행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[117] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 1,800,000g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 700,000g/mol이었다.

[118] 〔비교예 5〕

[119] 상기 실시예 1에서 2 단계 중합 시 개시제인 터셔리부틸 하이드로퍼옥시드 0.002 중량부를 투입하고 35℃에서 6시간 동안 중합을 진행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[120] 이때 2 단계 공중합체의 Mw는 1,200,000g/mol이었다.

[121]

[122] 상기 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 5에서 수득된 고분자 분체 4 중량부를 염화비닐 수지(LG080, LG화학 제조) 100 중량부, 열안정제(OTL-9, 선경 화성) 4 중량부, 탄산칼슘 7 중량부, 윤활제 2 중량부, TiO_2 2 중량부, 발포제(아조디카르본아미드) 0.7 중량부와 함께 헨셀 믹서기를 이용하여 115 ℃까지 승온하면서 혼합하고 렉텡귤러 슬릿 다이(rectangular slit die)를 장착한 Haake twin 압출기를 이용하여 발포 성형을 진행하여 두께 5 mm, 넓이 30 mm의 시험용 시편을 제작하였다.

[123]

[124] 그런 다음 하기 시험 항목에 따라 측정된 물성값들을 하기 표 1에 나타내었다.

[125] 〈시험 항목〉

[126] 응집온도(℃): 공중합체 라텍스를 응집 후 건조한 다음 mesh size가 200인 mesh (seive size 0.075mm)에서 통과분의 함량이 20% 이하가 되는 온도를 측정하였다(응집 온도가 너무 높거나 낮은 경우 적정 크기의 분말상 중합체를 제조할 수 없음).

[127] 발포 압출시 토크(Torque)(%), 용융압(bar), 용융온도(℃): Hakke발포 압출기 (압출온도: C1/C2/A/D=170/178/180/178℃, 스크류 속도: 25rpm)에서 측정된 수치.

[128] 발포 압출시 압출량(g/min): 발포 성형시 1 분에 압출기에서 가공되어 나오는 성형물의 질량.

[129] 발포 압출시 발포 비중(g/cc): 비중측정기를 사용하여 측정한 수치.

[130] 발포 압출시 발포셀 사이즈(mm): 광학 현미경을 사용하여 측정된 셀 사이즈 50개의 평균값.

[131] 표 1

[Table 1]

구분	응집온도 (℃)	토크 (%)	용융압(Bar)	압출량(g/min)	발포 비중 (g/cc)	발포셀 사이즈 (mm)
실시예1	71	79	124.2	68.3	0.427	101
실시예2	66	84	125.0	68.7	0.466	97
실시예3	80	80	121.8	67.7	0.489	91
실시예4	70	84	125.8	68.8	0.471	99
실시예5	72	87	135.7	68.5	0.409	111
비교예1	-	72	112	62.5	0.713	69
비교예2	64	70	104.7	66.1	0.719	62
비교예3	68	70	115.5	67.0	0.612	83
비교예4	69	76	114.0	64.0	0.580	74
비교예5	76	75	114.7	61.1	0.655	72

[132]

[133] 상기 표 1 에서 보듯이, 실시예 1 ~ 5의 경우 90℃ 이하의 온도에서도 분체의 형성이 용이하며 발포 압출 가공 시에도 가공을 촉진하여 압출량이 높고 발포 특성을 좋게 하여 발포 비중이 낮다.

[134]

[135] 반면 비교예 1과 같이 적정 분자량의 2 단계 공중합체를 가지고 있지 않은 경우 발포 비중이 높고 압출량이 낮아지는 문제점이 있다. 또 높은 Tg로 인해 분체의 사이즈가 너무 작아지는 문제점을 갖게 된다.

[136] 비교예 2와 같이 1 단계에 고분자량의 스티렌과 아크릴로니트릴 공중합체를 가지고 있지 않거나 비교예 4와 같이 1 단계 공중합체의 분자량이 낮은 경우 발포 특성이 악화되며 비교예 3,5와 같이 2 단계의 분자량이 너무 높거나 낮은 경우에도 발포 특성이 악화되는 문제점이 있었다.

[137]

[138] 이하 사용하는 단량체 함량 및 분자량 변화에 따른 물성 변화를 확인하도록 추가 실험을 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하고 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

[139] 〔**비교예 6**〕

[140] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 66.5 중량부 및 아크릴로니트릴 28.5 중량부를 투입하였고 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 4 중량부 및 부틸 아크릴레이트 1 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[141] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 350만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 30만 g/mol이었다.

[142] 〔**비교예 7**〕

[143] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 28 중량부 및 아크릴로니트릴 12 중량부를 투입하였고 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 48 중량부 및 부틸 아크릴레이트 12 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[144] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 350만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 90만 g/mol이었다.

[145] 〔**비교예 8**〕

[146] 상기 실시예 1에서, 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 23 중량부 및 부틸 아크릴레이트 2 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[147] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 350만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 50만 g/mol이었다.

[148] 〔**비교예 9**〕

[149] 상기 실시예 1에서, 2 단계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 12.5 중량부 및 부틸 아크릴레이트 12.5 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[150] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 350만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 70만 g/mol이었다.

[151] 〔**비교예 10**〕

[152] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 67.5 중량부, 아크릴로니트릴 7.5 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[153] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 370만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 60만 g/mol이었다.

[154] 〔**비교예 11**〕

[155] 상기 실시예 1에서, 1 단계 단량체로서 스티렌 37.5 중량부, 아크릴로니트릴 37.5 중량부를 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하였다.

[156] 이때 1 단계 공중합체의 Mw는 250만 g/mol이었고, 2 단계 공중합체의 Mw는 60만 g/mol이었다.

[157] 표 2

[Table 2]

구분	응집온도(℃)	토크(%)	용융압(Bar)	압출량(g/min)	발포 비중(g/cc)	발포셀 사이즈 (mm)
비교예6	98	76	113.8	62.3	0.627	77
비교예7	68	76	114.2	61.5	0.604	78
비교예8	-	79	120.7	66.0	0.487	95
비교예9	57	76	113.4	61.8	0.599	74
비교예10	72	72	107.1	61.2	0.724	66
비교예11	69	76	114.2	61.0	0.609	84

[158]

[159] 상기 표 2에서 보듯이, 비교예 6과 7처럼 2 단계 공중합체의 함량이 너무 낮거나 높은 경우 발포 비중이 높고 압출량이 낮아지는 문제점이 있다. 또 비교예 6과 같이 2 단계의 공중합체의 함량이 부족한 경우 비교예 8과 같이 2 단계 단량체 중 부틸 아크릴레이트의 함량이 낮은 경우 높은 Tg로 인해 분체의 사이즈가 너무 작아지는 문제점을 갖게 된다.

[160] 또한 비교예 9와 같이 2 단계 단량체 중 부틸 아크릴레이트의 함량이 높은 경우 응집은 용이하나 발포 특성이 저하되는 문제점이 있었다.

[161] 나아가 비교예 10 및 11과 같이 1 단계 공중합체 중 아크릴로니트릴의 비율이 높거나 낮은 경우에도 PVC와의 상용성 저하로 발포 특성이 저하되었다.

청구범위

[청구항 1] 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 50~90wt%; 및 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 50~10wt%;를 포함하고,
상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 2,000,000~5,000,000g/mol범위 내이고,
상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 중량평균 분자량(Mw)이 200,000~1,000,000g/mol범위 내인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴계 단량체를 50~80:50~20의 중량비로 포함하고 중합시켜 수득된 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 스티렌계 단량체 및 아크릴로니트릴계 단량체에 알킬 메타크릴레이트계 단량체를 중합시켜 수득된 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체는 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 총 100wt% 기준으로, 스티렌계 단량체50~70wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 15~25wt% 및 알킬 메타크릴레이트계 단량체 15~25wt%를 포함하고 중합시켜 수득된 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체 총 100wt% 기준으로 알킬 메타크릴레이트계 단량체 60~90wt% 및 알킬 아크릴레이트계 단량체 10~40wt%를 포함하고 중합시켜 수득된 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 알킬 아크릴레이트계 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 7] 제3항 또는 제5항에 있어서,

상기 알킬 메타크릴레이트계 단량체는 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 8] 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스티렌계 단량체는 스티렌, α-메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 클로로 스티렌, 및 p-메틸 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 9] 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 아크릴로니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴, 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체는 상기 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 감싸는 구조를 갖는 공중합체인 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제.

[청구항 11] 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴계 단량체를 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 2,000,000~5,000,000g/mol 인 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체를 수득하는 제1 단계; 및
상기 제1단계 공중합체 50~90 wt%에 알킬 메타크릴레이트계 단량체 7.5~40wt%와 알킬 아크릴레이트계 단량체2.5~10wt%를 투입하고 중합 개시제 하에 중합시켜 중량평균분자량(Mw) 200,000~1,000,000g/mol인 알킬 메타크릴레이트계 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체가 상기 제1 단계 공중합체를 감싸는 구조의 고분자를 수득하는 제2 단계;로 구성된 PVC 발포 가공조제의 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 제1 단계는 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체 총 100 중량% 기준으로, 스티렌계 단량체 50~70wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 15~25wt% 및 알킬 메타크릴레이트계 단량체 15~25wt%를 포함하고 중합시킨 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제의 제조방법.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 제2단계 생성물은 응집시켜 분체로 수득하는 단계;를 더

포함하는 것을 특징으로 하는 PVC 발포 가공조제의 제조방법.

[청구항 14] 염화비닐 수지; 및 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 PVC 발포 가공조제;를 포함하는, 염화비닐 수지 조성물.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 조성물은 염화비닐 수지 100 중량부 및 PVC 발포 가공조제 1~20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/12(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08F 257/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 25/12; C08L 27/06; C08J 3/12; C08L 51/04; C08K 5/49; C08F 220/00; C08L 33/12; C08J 9/00; C08F 257/02

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: PVC, foam, styrene, Acrylonitrile, methacrylate, acrylate, copolymerization, polyvinyl chloride resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0871560 B1 (YOUNG SHIN PLA-TEC CO.,LTD.) 01 December 2008 Abstract; paragraphs [17], [25], [27], [40]-[42]; claims 1, 4.	1-13
A	KR 10-2001-0015640 A (KANEKA CORP.) 26 February 2001 Abstract; pages 3, 4; claims 1-3.	1-13
A	KR 10-0179356 B1 (ROHM & HAAS) 15 May 1999 Abstract; pages 2-4, 6; claims 1, 10.	1-13
A	KR 10-0225271 B1 (ROHM & HAAS) 15 October 1999 Abstract; pages 3, 4; claims 1-3.	1-13
A	KR 10-2006-0107084 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 13 October 2006 Abstract; pages 5, 8; claims 1, 9, 10.	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 MARCH 2014 (11.03.2014)	**12 MARCH 2014 (12.03.2014)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011817

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **15**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 15 refers to claim 14, which is not drafted in accordance with the provisions of PCT Rule 6.4(a). Thus, the matter for which protection is sought is unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **14**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/011817

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0871560 B1	01/12/2008	NONE	
KR 10-2001-0015640 A	26/02/2001	AU 1999-53050 A1	21/03/2000
		AU 1999-53050 B2	13/03/2003
		CA 2306148 A1	09/03/2000
		CN 1275146 A0	29/11/2000
		CN 1275146 B	23/06/2010
		EP 1045004 A1	18/10/2000
		EP 1045004 B1	13/04/2005
		JP 03892225 B2	14/03/2007
		TW 486502 A	11/05/2002
		TW 486502 B	11/05/2002
		US 2004-0116580 A1	17/06/2004
		US 7432320 B2	07/10/2008
		WO 00-12621 A1	09/03/2000
KR 10-0179356 B1	15/05/1999	NONE	
KR 10-0225271 B1	15/10/1999	CN 1047602 C	22/12/1999
		CN 1070413 A	31/03/1993
		CN 1070413 C0	31/03/1993
		EP 0478193 A2	01/04/1992
		JP 05-214042 A	24/08/1993
		US 05212251 A	18/05/1993
KR 10-2006-0107084 A	13/10/2006	JP 04153959 B2	24/09/2008
		JP 2006-291200 A	26/10/2006
		US 2006-0228642 A1	12/10/2006

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011817

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 25/12(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08J 9/00(2006.01)i, C08F 257/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 25/12; C08L 27/06; C08J 3/12; C08L 51/04; C08K 5/49; C08F 220/00; C08L 33/12; C08J 9/00; C08F 257/02

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: PVC, 발포, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 공중합, 염화비닐수지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0871560 B1 (영신프라텍 주식회사) 2008.12.01 요약; 문단 [17], [25], [27], [40]-[42]; 청구항 1, 4.	1-13
A	KR 10-2001-0015640 A (KANEKA CORP.) 2001.02.26 요약; 페이지 3, 4; 청구항 1-3.	1-13
A	KR 10-0179356 B1 (ROHM & HAAS) 1999.05.15 요약; 페이지 2-4, 6; 청구항 1, 10.	1-13
A	KR 10-0225271 B1 (ROHM & HAAS) 1999.10.15 요약; 페이지 3, 4; 청구항 1-3.	1-13
A	KR 10-2006-0107084 A (삼성전자 주식회사) 2006.10.13 요약; 페이지 5, 8; 청구항 1, 9, 10.	1-13

☐ 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

"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	국제조사보고서 발송일
2014년 03월 11일 (11.03.2014)	2014년 03월 12일 (12.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김은희
전화번호 +82-42-481-5543

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011817

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☒ 청구항: 15
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제15항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 위반하는 항인 청구항 제14항을 인용하고 있어 보호받고자 하는 사항이 명확하지 않습니다.

3. ☒ 청구항: 14
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011817

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0871560 B1	2008/12/01	없음	
KR 10-2001-0015640 A	2001/02/26	AU 1999-53050 A1	2000/03/21
		AU 1999-53050 B2	2003/03/13
		CA 2306148 A1	2000/03/09
		CN 1275146 A0	2000/11/29
		CN 1275146 B	2010/06/23
		EP 1045004 A1	2000/10/18
		EP 1045004 B1	2005/04/13
		JP 03892225 B2	2007/03/14
		TW 486502 A	2002/05/11
		TW 486502 B	2002/05/11
		US 2004-0116580 A1	2004/06/17
		US 7432320 B2	2008/10/07
		WO 00-12621 A1	2000/03/09
KR 10-0179356 B1	1999/05/15	없음	
KR 10-0225271 B1	1999/10/15	CN 1047602 C	1999/12/22
		CN 1070413 A	1993/03/31
		CN 1070413 C0	1993/03/31
		EP 0478193 A2	1992/04/01
		JP 05-214042 A	1993/08/24
		US 05212251 A	1993/05/18
KR 10-2006-0107084 A	2006/10/13	JP 04153959 B2	2008/09/24
		JP 2006-291200 A	2006/10/26
		US 2006-0228642 A1	2006/10/12