

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2017년 11월 2일 (02.11.2017)

WIPO | PCT

WO 2017/188594 A1

- (51) 국제특허분류: *C08F 2/18* (2006.01) *C08K 5/138* (2006.01)  
*C08F 14/06* (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002764
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 14일 (14.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0049960 2016년 4월 25일 (25.04.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임중철 (LIM, Joong Chul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 하현규 (HA, Hyun Kyou); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 전양준 (JEON, Yang Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 주진혁 (JU, Jin Hyuck); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강민정 (KANG, Min Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))



WO 2017/188594 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING VINYL CHLORIDE-BASED POLYMER AND VINYL CHLORIDE-BASED POLYMER PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 염화비닐계 중합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 염화비닐계 중합체

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a vinyl chloride-based polymer, and a vinyl chloride-based polymer prepared thereby, and thus has a high degree of polymerization and an excellent melt processability, the method comprising a step of suspension-polymerizing a vinyl chloride-based monomer, wherein after adding the vinyl chloride-based monomer, an aromatic hydrocarbon-based compound including a hydroxyl group and a reactive functional group having a carbon-carbon double bond is added at the point in time in which a pressure change is 0.5kg/cm<sup>2</sup> to 1.5kg/cm<sup>2</sup> on the basis of the equilibrium pressure at a polymerization temperature within a polymerization reactor.

(57) 요약서: 본 발명에서는 염화비닐계 단량체를 현탁중합하는 단계를 포함하며, 상기 염화비닐계 단량체의 투입 후 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가 0.5kg/cm<sup>2</sup> 내지 1.5kg/cm<sup>2</sup>인 시점에, 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기 및 히드록시기를 포함하는 방향족 탄화수소계 화합물을 첨가하는 염화비닐계 중합체의 제조방법 및 이에 따라 제조되어, 고중합도 및 우수한 용융가공성을 갖는 염화비닐계 중합체가 제공된다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 염화비닐계 중합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 염화비닐계 중합체

#### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]  
[2] 본 출원은 2016.04.25자 한국 특허 출원 제10-2016-0049960호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] [기술분야]

- [5] 본 발명은 고중합도 염화비닐계 중합체의 용융가공성을 향상시킬 수 있는 염화비닐계 중합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 염화비닐계 중합체에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

- [7] 염화비닐계 중합체는 염화비닐의 단독 중합체 또는 50% 이상의 염화비닐을 포함하는 혼성 중합체로서, 가격이 저렴하고 경도 조절이 용이하며, 대부분의 가공기에 적용 가능하여 응용 분야가 다양하다. 게다가, 물리적·화학적 성질, 예컨대 기계적 강도, 내후성, 내약품성 등이 우수한 성형품을 제공할 수 있어 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 염화비닐계 중합체는 그 자체로서 성형 가공성이 낮기 때문에 가소제 등의 여러 첨가제를 적절하게 첨가하여 가공성을 부여하고 있다.
- [8] 종래 염화비닐계 중합체의 가공성을 향상시키기 위한 방법으로서, 염화비닐계 중합체 중합시 폴리비닐 알코올 등과 같은 분산 안정제를 사용하여 염화비닐 중합체 자체의 가공성을 향상시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 상기 방법에 따르면 염화비닐계 중합체의 부피 비중은 증가되지만, 중합체의 용융 특성은 저하되는 문제가 있었다.
- [9] 이에 대해 염화비닐계 중합체의 가공성과 함께 용융 특성을 향상시키기 위한 방법으로서, 염화비닐계 중합체의 중합반응시 온도를 변화시킴으로써 중합도 분포 특성을 조절하는 방법이 제안되었다. 그러나, 상기의 방법들에 따르면 높은 벌크밀도를 가지며 가공성이 향상된 염화비닐계 중합체가 제조될 수는 있으나, 중합반응 시간이 길어져 생산성이 저하되고, 또 중합온도의 변화에 따른 염화비닐계 단량체 등의 반응물과 첨가제 간의 부반응으로 인해 착색성 증가, 기계적 특성 저하 등의 중합체 자체의 물성적 특성이 저하되는 문제가 있었다.
- [10] 염화비닐계 중합체의 가공성을 향상시키기 위한 또 다른 방법으로서, 성형품의 제조시 염화비닐계 중합체와 함께 가소제를 이용하는 방법이 주로 사용되고

있다. 그러나 이와 같이 가소제를 사용할 경우, 가소제가 제품 표면으로 이동하여 표면의 끈적거림이 발생하고, 또 시간의 경과에 따라 가소성이 점차적으로 감소하는 문제가 있으며, 특히 주로 사용되는 프탈레이트계 가소제의 경우 연소시 다량의 연기가 발생하고, 또 상당히 고온에서 가요성을 나타내며, 가공시 높은 에너지를 필요로 하는 단점이 있다.

- [11] 특히 고중합도를 갖는 염화비닐계 중합체의 경우 용융 시간이 길어 가공성형품의 생산성이 크게 저하되는 문제점이 있다. 이를 개선하기 위하여 가공 온도를 높일 경우 염화비닐 중합체의 구조적 특성으로 인해 변색이 발생한다. 또 가공시 가소제를 투입하면 낮은 온도에서도 가공이 가능할 수 있으나 가공성형품의 물성이 저하될 우려가 있기 때문에 사용량에 제한이 있다.
- [12] 이에 따라 우수한 용융가공성을 갖는 고중합도의 염화비닐계 중합체를 우수한 중합생산성으로 제조할 수 있는 염화비닐계 중합체의 제조 방법의 개발이 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하고, 고중합도 염화비닐계 중합체의 용융가공성을 향상시킬 수 있는 염화비닐계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 따라 제조되는 염화비닐계 중합체 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [15]

### 과제 해결 수단

- [16] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면 염화비닐계 단량체를 현탁중합하는 단계를 포함하며, 상기 염화비닐계 단량체의 투입 후 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가  $0.5\text{kg/cm}^2$  내지  $1.5\text{kg/cm}^2$ 인 시점에, 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기 및 히드록시기를 포함하는 방향족 탄화수소계 화합물을 첨가하는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [17] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조되며, 중합도가 1300 내지 3000인 염화비닐계 중합체를 제공한다.
- [18] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 염화비닐계 중합체를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.
- [19]

### 발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 염화비닐계 중합체의 제조방법은, 현탁중합의 말기에 염화비닐 중합체의 용융가공성을 향상시킬 수 있는 첨가제를 첨가함으로써, 제조되는 염화비닐 중합체의 용융가공성을 향상시킬 수 있다.

[21]

**발명의 실시를 위한 최선의 형태**

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

[23] 본 명세서 및 청구범위에서 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.

[24]

[25] 일반적으로 현탁중합에 의한 염화비닐계 중합체의 제조시, 특정 전환율(critical conversion) 이전에는 액상과 기상의 상 평형 상태 유지에 의해 압력이 일정하게 유지되는 반면, 특정 전환율 이후에는 기상의 염화비닐 단량체가 소모되면서 압력이 떨어지는 현상이 발생하게 된다. 본 발명에서는 특정 수준으로의 압력 저하 시점에 중합반응으로 생성된 염화비닐 중합체의 용융가공성을 향상시킬 수 있는 첨가제를 투입함으로써, 염화비닐 중합체의 용융가공성을 크게 향상시킬 수 있다. 그 결과 이를 이용한 가공성형품의 제조시 생산성을 높일 수 있다.

[26]

[27] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 염화비닐계 중합체의 제조방법은, 염화비닐계 단량체를 현탁중합하는 단계를 포함하며, 상기 염화비닐계 단량체의 투입 후 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가 0.5kg/cm<sup>2</sup> 내지 1.5kg/cm<sup>2</sup>인 시점에, 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기 및 히드록시기를 포함하는 방향족 탄화수소계 화합물을 첨가한다.

[28]

[29] 본 발명의 일 실시예에 따른 염화비닐계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 제조되는 염화비닐계 중합체 내에 분산된 형태로 존재하며, 상기 방향족 탄화수소계 화합물에서의 히드록시기는 염화비닐 중합체의 라디칼과 반응하면서 벤젠 고리에 의한 라디칼 공명 구조의 안정성으로 인해 염화비닐 중합체의 중합반응을 종결시킬 수 있다.

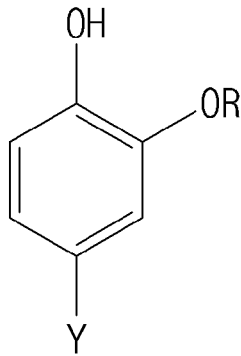
[30]

[31] 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 구체적으로 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기와 히드록시기를 포함하고, 선택적으로 알콕시기를 더 포함하는 탄소수 6 내지 20의 단일환 또는 다환의 방향족 탄화수소계 화합물일 수 있다. 이때 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있으며, 상기 히드록시기와 메타 위치(meta-position)에 위치할 수 있다.

[32] 보다 구체적으로는 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:

[33] [화학식 1]

[34]



[35] 상기 화학식 1에서,

[36] R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 보다 더 구체적으로는 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 알킬기일 수 있고,

[37] Y는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기로서, 비닐기, 알릴기, 이소프로펜일기, 2-부테닐기 또는 3-부테닐기 등과 같은 탄소수 2 내지 10의 알케닐기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 보다 구체적으로는 탄소수 3의 알릴기일 수 있다.

[38] 보다 더 구체적으로, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 유게놀(4-allyl-2-methoxy phenol), 또는 이소유게놀 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘의 혼합물이 사용될 수 있다. 가장 구체적으로는 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 유게놀이다.

[39]

[40] 유게놀은 통상 염화비닐계 중합체를 포함하는 가공조성물의 제조시 첨가되어 가공성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나, 종래와 같이 염화비닐계 중합체의 가공시 사용될 경우, 충분한 용융가공성 개선효과를 얻기 위해서는 과량으로 투입되어야 하고, 또 그 특유의 냄새로 인해 작업환경의 악화를 초래하였다. 또, 염화비닐계 중합체의 중합 초기, 단량체와 함께 투입될 경우, 중합억제제의 역할을 하여 중합반응을 저해하여, 중합도가 낮은 염화비닐계 중합체가 수득되게 된다.

[41]

이에 대해 본 발명에서는 현탁중합의 말기, 구체적으로는 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가 0.5kg/cm<sup>2</sup> 내지 1.5kg/cm<sup>2</sup>인 시점에 상기한 방향족 탄화수소계 화합물을 투입함으로써, 1300 내지 3000의 고중합도를 갖는 동시에 용융가공성이 향상된 염화비닐계 중합체를 제조할 수 있다. 이때 상기 중합온도는 40°C 내지 60°C, 보다 구체적으로는 47°C 내지 52°C일 수 있다. 상기한 압력변화 범위를 벗어난 경우, 고중합도 및 용융가공성 개선의 효과를 동시에 얻을 수 없다. 보다 구체적으로는 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가 0.8kg/cm<sup>2</sup> 내지 1.2kg/cm<sup>2</sup>인 시점에 상기한 방향족 탄화수소계 화합물을 투입할 수 있다.

[42]

[43] 또, 상기한 방향족 탄화수소계 화합물은 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.005중량부 내지 0.1중량부로 투입될 수 있다. 방향족 탄화수소계 화합물의 투입량이 0.005중량부 미만이면, 투입에 따른 중합도 및 용융가공성 개선효과가 미미하고, 또 0.1중량부를 초과할 경우 투입량 대비 개선효과의 증가가 미미하여 비효율적이고, 또 제조되는 염화비닐계 중합체의 물성을 저하시킬 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기한 방향족 탄화수소계 화합물은 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.1중량부로 투입될 수 있다.

[44]

[45] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 염화비닐계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 현탁중합은 용매 및 중합개시제, 그리고 선택적으로 분산제 등 1종 이상의 첨가제가 충전된 중합반응기에 염화비닐계 단량체를 투입하고 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

[46]

여기에서, 상기 "충진된 중합반응기"는 염화비닐계 단량체를 투입하기 전 상기 중합반응기 내에 용매 및 중합개시제, 그리고 선택적으로 분산제 등의 첨가제가 투입되어 있는 상태를 나타내는 것이다.

[47]

본 발명에 있어서, "중합 개시 전"은 상기 충전된 반응기에 염화비닐계 단량체를 투입하기 전을 의미한다.

[48]

[49] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 염화비닐계 중합체의 제조방법에 의해 제조되는 염화비닐계 중합체는 순수하게 염화비닐 단량체로 이루어진 중합체뿐 아니라 염화비닐 단량체를 주체로 하고 상기 염화비닐 단량체와 공중합 가능한 비닐계 단량체와의 공중합체일 수도 있다. 이때, 상기 염화비닐계 중합체가 염화비닐 단량체와 비닐계 단량체의 공중합체일 경우에는 상기 공중합체 내에 염화비닐이 50% 이상 포함되어 있는 것일 수 있다.

[50]

이에 따라 상기 현탁중합시 사용가능한 상기 염화비닐계 단량체는 염화비닐 단일 물질일 수도 있고; 또는 염화비닐, 및 상기 염화비닐과 공중합 가능한 비닐계 단량체의 혼합물일 수도 있다. 상기 비닐계 단량체로는 특별히 제한되는 것은 아니나, 에틸렌, 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; 디알릴 프탈레이트 등의 가교성 단량체 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[51]

[52] 또, 상기 용매는 탈이온수일 수 있고, 상기 용매의 사용량은 중합 반응기 크기와 사용되는 단량체의 양에 따라 적절히 조절하여 사용할 수 있으며, 예컨대 상기 현탁중합에 사용되는 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 70 중량부 이상으로 사용할 수 있다.

[53]

[54] 또 상기 중합개시제는 중합에 사용되는 상기 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.02중량부 내지 0.2중량부로 사용되는 것일 수 있다. 만약, 상기 중합개시제가 0.02중량부 미만으로 사용되는 경우에는 중합 반응시간이 길어지고, 염화비닐계 중합체로의 전환율이 낮아져 생산성이 저하될 우려가 있고, 0.2중량부를 초과하여 사용되는 경우에는 중합 과정 중에서 중합개시제가 완전히 소모되지 못하고 최종 제조된 염화비닐계 중합체 슬러리 내에 잔류하여 열 안정성 등을 저하시킬 우려가 있다. 보다 구체적으로, 상기 중합개시제는 염화비닐계 단량체 100중량부 대비 0.04중량부 내지 0.12중량부로 사용되는 것일 수 있다.

[55]

상기 중합개시제로는 구체적으로, 디큐밀퍼옥사이드, 디펜틸퍼옥사이드, 디-3,5,5-트리메틸 헥사노일퍼옥사이드 또는 디라우릴퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드계 화합물; 디소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트 또는 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트와 같은 퍼옥시디카보네이트계 화합물; t-부틸퍼옥시 피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트 또는 t-부틸퍼옥시 네오데카노에이트와 같은 퍼옥시에스테르계 화합물; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴과 같은 아조계 화합물; t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드계 화합물; 또는 포타슘 퍼설페이트 또는 암모늄 퍼설페이트와 같은 설페이트계 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[56]

[57] 또, 상기 현탁중합은 40°C 내지 60°C, 보다 구체적으로는 47°C 내지 52°C의 온도범위에서 수행될 수 있다. 또, 통상 염화비닐계 중합체의 중합반응은 발열반응이기 때문에 현탁중합 동안에 온도변화가 0.1°C 내지 0.2°C의 범위 내로 유지되도록, 반응기 자켓 및 R/CN을 통한 제열 공정이 선택적으로 더 수행될 수도 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 염화비닐계 중합체의 제조방법은 현탁중합 중 중합온도 유지를 위한 제열 공정을 더 포함할 수 있다.

[58]

상기한 바와 같은 중합온도범위 내에서 일정 수준의 온도를 유지하면서 중합 반응이 이루어질 때, 폼 발생을 방지하고, 재중합 및 스케일 생성을 억제할 수 있으며, 또 반응말기 잔류하고 있는 중합개시제의 분해를 유도하여 반응 후 보다 우수한 물성적 특징, 즉 고중합도 및 개선된 용융가공성을 갖는 염화비닐계 중합체가 제조될 수 있다.

[59]

[60] 또한, 상기 현탁중합은 상기 기재한 유효성분 이외에 필요에 따라 분산제(또는 보호 콜로이드 조제라고도 함), 중합 조절제, 연쇄 이동제, pH 조절제, 산화방지제, 가교제, 대전방지제, 스케일 방지제 또는 계면활성제 등의 첨가제를 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 첨가제의 종류 및 함량은 특별히 제한되지 않고 당업계 공지된 통상의 종류 및 함량으로 사용할 수 있다. 상기 첨가제는 현탁중합 초, 중합 중 또는 중합 후 중 어느 시점에라도 첨가할 수 있으며, 일괄적으로 첨가하거나 연속적으로 첨가할 수도 있다.

[61]

[62] 일례로, 상기 분산제는 중합 중 반응물들을 안정화시키고 균일하고 안정된 입자가 생성될 수 있도록 작용하는 것으로, 현탁중합의 초기에 투입될 수 있다. 상기 분산제로는 구체적으로 비닐 알코올계 수지, 셀룰로오스, 또는 불포화 유기산 중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[63]

[64] 또, 분산제로서 상기 비닐 알코올계 수지로는 구체적으로 수화도가 30중량% 내지 90중량%인 것이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 수화도가 50중량% 초과 90중량% 이하인 제1폴리비닐알코올과, 수화도가 30 내지 50중량%인 제2폴리비닐알코올의 혼합물이 사용될 수 있다. 이때, 제1 및 제2 폴리비닐알코올의 혼합비는 2:1 내지 1:2, 보다 구체적으로는 5:4 내지 2:3일 수 있다.

[65]

또, 분산제로서 상기 셀룰로오스로는 구체적으로 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 또는 히드록시프로필메틸셀룰로오스 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 히드록시프로필메틸셀룰로오스일 수 있으며, 보다 구체적으로는 분자내 히드록시프로필기의 함량이 3중량% 내지 20중량%이고, 23±5°C에서의 2% 수용액 점도가 10cps 내지 20,000cps인 것일 수 있다.

[66]

또, 분산제로서 상기 불포화 유기산 중합체로는 구체적으로 아크릴산 중합체, 메타아크릴산 중합체, 이타콘산 중합체, 푸마르산 중합체, 말레인산 중합체, 또는 숙신산 중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[67]

보다 구체적으로, 상기 현탁중합에 사용가능한 분산제는 비닐 알코올계 수지와 셀룰로오스계 수지의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 비닐알코올계 수지와 셀룰로오스계 수지의 5:1 내지 7:7(중량비)의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[68]

[69] 상기 분산제는 염화비닐계 중합체의 제조에 사용되는 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.005중량부 내지 5중량부로 사용될 수 있다. 분산제의 함량이



0.005중량부 미만이면 염화비닐 중합체의 입자 크기가 지나치게 증가하게 되어 휘시아이(fish-eye)가 발생할 우려가 있고, 또 5중량부를 초과하면 미세입자들의 증가로 인해 초기 착색성 저하의 우려가 있다. 분산제의 사용에 따른 중합효율 및 염화비닐 중합체의 물성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 분산제는 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.005중량부 내지 2.5중량부로 사용될 수 있다.

[70]

[71] 또, 상기 산화방지제는 염화비닐 중합체의 라디칼과 반응하여 중합을 정지시키는 역할을 하는 것으로, 현탁중합의 말기, 구체적으로는 상기한 방향족 탄화수소계 화합물과 동시에 투입될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 중합전환율은 반응 종료 후 회수되는 염화비닐 단량체의 양을 유량계로 측정하고, 이로부터 계산할 수 있다. 상기 중합전환율은 측정시의 오차범위  $\pm 2\%$ 를 포함하며, 또 중합전환율 0%는 중합 개시 시점 또는 개시 전까지를 포함하는 의미이다.

[72]

[73] 상기 산화방지제는 염화비닐계 중합체의 제조에 있어서 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는데, 구체적인 예로는 트리에틸렌글리콜-비스-[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, t-부틸하이드록시아니솔, n-옥타데실-3-(4-히드록시 3,5-디-t-부틸페닐) 프로피오네이트, 2,5-디-t-부틸 하이드로퀴논, 4,4-부틸리텐비스(3-메틸-6-t-부틸 페놀), t-부틸 카테콜, 4,4-티오비스(6-t-부틸-m-크레졸), 토크페롤, 논 디하이드로 구아레틱산(non dihydro guaretic acid) 등의 페놀 화합물; N,N-디페닐-p-페닐렌디아민, 4,4-비스(디메틸 벤질)디페닐아민 등의 아민 화합물; 도데실 메르캅탄, 1,3-디페닐-2-티올 등의 유황 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[74]

[75] 상기 산화방지제는 염화비닐계 중합체의 제조에 사용되는 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.01중량부 내지 1중량부로 사용될 수 있다. 산화방지제의 함량이 0.01중량부 미만이면 염화비닐 중합체의 입자 크기가 지나치게 증가하게 되어 휘시아이가 발생할 우려가 있고, 또 1중량부를 초과하면 미세입자들의 증가로 인해 초기 착색성 저하의 우려가 있다. 분산제의 사용에 따른 중합효율 및 염화비닐 중합체의 물성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 산화방지제는 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.05중량부 내지 1중량부로 사용될 수 있다.

[76]

[77] 상기한 제조방법에 따라 제조되는 염화비닐계 중합체는 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기와 함께 히드록시기를 포함하는 방향족 탄화수소계

화합물을 현탁 중합반응 도중 반응기내 압력이 변화가 소정의 범위 내일 때 첨가함으로써, 고중합도와 함께 우수한 용융가공성을 나타낼 수 있다. 그 결과 이를 이용한 가공 성형품의 제조시 생산성을 높일 수 있다.

[78]

[79] 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조되는 염화비닐계 중합체가 제공된다.

[80]

상기 염화비닐계 중합체는 순수하게 염화비닐 단량체로 이루어진 중합체뿐 아니라 염화비닐 단량체를 주체로 하고 상기 염화비닐 단량체와 공중합 가능한 비닐계 단량체와의 공중합체도 포함할 수 있다. 이때, 상기 염화비닐계 중합체가 염화비닐 단량체와 비닐계 단량체의 공중합체인 경우에는 상기 공중합체 내에 염화비닐이 50% 이상 포함되어 있는 것일 수 있다. 이때, 상기 염화비닐계 단량체와 공중합이 가능한 비닐계 단량체는 앞서 설명한 바와 같다.

[81]

[82] 또, 상기 염화비닐계 중합체는 1300 내지 3000의 중합도를 갖는 것일 수 있다. 본 발명에 있어서 중합도는 JIS K6721-77에 의해 측정된 평균 중합도이다.

[83]

[84] 더 나아가 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 염화비닐계 중합체를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조된 성형품이 제공된다.

[85]

[86] 구체적으로 상기 염화비닐계 수지 조성물은 상기한 제조방법에 따라 제조한 염화비닐계 중합체 100중량부에 대하여 가소제 30중량부 내지 120중량부, 보다 구체적으로는 35중량부 내지 100중량부를 더 포함하는 것일 수 있으며, 필요에 따라 분산 희석제, 안정제, 활제, 점도 조절제 및 발포제 등의 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[87]

상기 염화비닐계 수지 조성물은 상기한 제조방법에 의해 제조되어 우수한 용융가공성을 갖는 염화비닐계 중합체를 포함함으로써, 감소된 용융시간 및 용융부하를 나타내며, 그 결과 우수한 가공성을 나타낼 수 있다. 그 결과 이를 이용한 성형품의 제조시 생성율을 향상시킬 수 있으며, 내열전선피복, 가스켓 등의 제조에 특히 유용할 수 있다.

[88]

[89] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[90]

#### 실시예 1

[91]

환류 응축기 및 교반기가 구비된 내부용적 1m<sup>3</sup>의 스테인레스 중합 반응기에 중합용매로서 탈이온수 140중량부, 분산제로서 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 0.005중량부, 중합 개시제로서

t-부틸퍼옥시네오테카노에이트(BND) 0.088중량부를 첨가한 뒤 교반 하에 내부를 진공펌프로 탈기하고, 염화비닐 단량체 100중량부를 투입하였다. 상기 중합반응기내 온도를 반응 전 과정 동안 52°C로 유지하면서 반응을 수행하였으며, 중합반응기내 압력을 확인하면서, 중합 반응기내 중합온도에서의 평형 압력 대비 1.0kg/cm<sup>2</sup>의 변화가 있는 시점에 산화방지제로서 트리에틸렌글리콜-비스-[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 0.05중량부 및 유계놀 0.05중량부를 첨가하고 중합을 정지시켰다. 반응 완료 후 미반응 단량체 및 수지 슬러리를 중합 반응기로부터 각각 회수하고, 회수된 수지 슬러리를 유동층 건조기에서 건조하여 염화비닐 중합체를 수득하였다.

[92]

[93]     **실시예 2**

[94]     유계놀을 0.1중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐 중합체를 제조하였다.

[95]

[96]     **실시예 3**

[97]     중합온도를 47°C로 유지하면서 반응을 수행하고, 또 유계놀을 0.05중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐 중합체를 제조하였다.

[98]

[99]     **실시예 4**

[100]    유계놀을 0.1중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐 중합체를 제조하였다.

[101]

[102]    **비교예 1**

[103]    유계놀을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐 중합체를 제조하였다.

[104]

[105]    **비교예 2**

[106]    유계놀을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐 중합체를 제조하였다.

[107]

[108]    **비교예 3**

[109]    유계놀 0.1중량부를 중합 개시 전 분산제 및 개시제와 동시에 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[110]    그러나, 유계놀이 산화방지제와 유사한 역할을 하여 중합 반응이 진행되지 않아 염화비닐 중합체를 수득하지 못하였다.

[111]

[112] **비교예 4**

[113] 중합 반응기내 중합온도에서의 평형 압력 대비  $0.1\text{kg/cm}^2$ 의 변화가 있는 시점에 산화방지제 및 유계놀을 첨가하여 중합을 중지시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[114]

[115] **비교예 5**

[116] 중합 반응기내 중합온도에서의 평형 압력 대비  $3.0\text{kg/cm}^2$ 의 변화가 있는 시점에 산화방지제 및 유계놀을 첨가하여 중합을 중지시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[117]

[118] **제조예 1**

[119] 상기 실시예 1에서 제조한 염화비닐계 중합체 각각 100 중량부에, 가소제로서 디옥틸프탈레이트(DOP) 35중량부, 열안정제로서 유기 주석 화합물(MT-800, 송원산업사제) 2중량부 및 활제(SONGSTAB SL-29, 송원산업사제) 1중량부를 첨가한 후 혼합하여 염화비닐계 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[120]

[121] **제조예 2 내지 4, 및 비교제조예 1 내지 5**

[122] 상기 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 염화비닐계 중합체를 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 염화비닐계 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[123]

[124] **실험예**

[125] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 염화비닐계 중합체의 평균 중합도, 및 상기 염화비닐계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 용융시간과 용융부하를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[126] (1) 평균중합도

[127] JIS K6721-77에 의해 측정하였다.

[128] (2) 용융시간(fusion time) 및 용융부하 측정

[129] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 염화비닐 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 대해 Bradender plastograph를 이용하여  $140^\circ\text{C}$ , 30rpm의 조건에서 용융 시간 및 용융 부하를 각각 측정하였다. 용융 시간이 짧을수록 용융성이 우수할 수 있음을 나타낸다.

[130] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
유게놀 투입량( 중량부)	0.05	0.1	0.05	0.1	0	0	0.1	0.05
투입시 점	△1.0kg/ cm <sup>2</sup>	△1.0kg/ cm <sup>2</sup>	△1.0kg/ cm <sup>2</sup>	△1.0kg/ cm <sup>2</sup>	-	-	중합 개시전	△0.1kg/ cm <sup>2</sup>
평균 중합도	1300	1300	1700	1700	1300	1700	ND	1300
용융시 간(초)	274	255	518	495	304	576	ND	268
용융부 하(Nm)	26.2	26.5	26.3	26.1	27.9	27.3	ND	26.3

[131] 상기 표 1에서 ND는 중합이 일어나지 않아 해당 물성을 측정하지 못하였음을 의미한다.

[132] 실험결과, 중합말기 유게놀을 투입한 실시예 1 내지 4의 염화비닐계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 경우, 염화비닐계 중합체의 중합도 및 유게놀의 투입량에 상관없이 비교예 1 및 2에 비해 용융시간이 단축되고, 용융부하가 낮아졌다. 특히 실시예 1과 2를 비교하면, 유게놀의 투입량이 증가함에 따라 용융시간이 더 단축되었지만 용융부하는 거의 동등 수준이었다. 또, 보다 높은 중합도를 갖는 실시예 3 및 4에서도 실시예 1 및 2와 동일한 결과를 나타내었다.

[133] 또, 압력 변화가 0.1kg/cm<sup>2</sup>인 시점에서 유게놀을 첨가하여 반응을 종결한 비교예 4의 경우 제조된 염화비닐 중합체의 물성은 실시예 1과 동등 수준이었으나, 중합시간 대비 염화비닐 중합체의 생성율이 저하되어 생산성 측면에서 비효율적이었다. 또, 압력 변화가 3.0kg/cm<sup>2</sup>인 시점에서 유게놀을 첨가하여 반응을 종결한 비교예 5의 경우에도 역시, 중합시간 대비 염화비닐 중합체의 생성율이 저하되어 생산성 측면에서 비효율적이었다.

[134] 이 같은 실험결과로부터 염화비닐 중합체의 중합시 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가 0.5kg/cm<sup>2</sup> 내지 1.5kg/cm<sup>2</sup>인 시점에 유게놀을 첨가함으로써 용융시간이 단축되고 용융부하가 낮아져 가공품 성형시 보다 유리함을 알 수 있다.

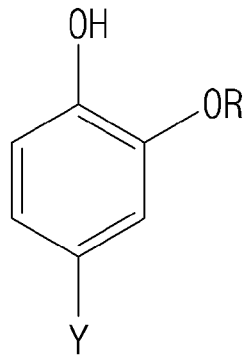
## 청구범위

[청구항 1] 염화비닐계 단량체를 현탁중합하는 단계를 포함하며, 상기 염화비닐계 단량체의 투입 후 중합반응기내 중합온도에서의 평형 압력을 기준으로 압력 변화가  $0.5\text{kg/cm}^2$  내지  $1.5\text{kg/cm}^2$ 인 시점에, 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기 및 히드록시기를 포함하는 방향족 탄화수소계 화합물을 첨가하는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 탄소간 이중결합을 포함하는 반응성 작용기 및 히드록시기를 포함하고, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기를 더 포함하는 탄소수 6 내지 20의 단일환 또는 다환의 방향족 탄화수소계 화합물인 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,  
Y는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[청구항 4] 청구항 2에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 유계놀을 포함하는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 0.005중량부 내지 0.1중량부로 투입되는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 현탁중합은 중합개시제 및 분산제의 존재 하에 용매 중에서 수행되는 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.

- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 중합온도는 40°C 내지 60°C인 것인 염화비닐계 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 따른 제조방법에 의해 제조되며, 중합도가 1300 내지 3000인  
염화비닐계 중합체.
- [청구항 9] 청구항 8에 따른 염화비닐계 중합체를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,  
상기 염화비닐계 중합체 100 중량부에 대하여 가소제를 30중량부 내지  
120중량부로 포함하는 것인 염화비닐계 수지 조성물.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002764

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08F 2/18(2006.01)i, C08F 14/06(2006.01)i, C08K 5/138(2006.01)i, C08F 2/44(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 2/18; C08F 255/00; C08F 14/06; C08F 114/06; C08K 5/138; C08F 2/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, Caplus), Google &amp; Keywords: vinyl chloride, suspension polymerization, pressure change, double bond, hydroxyl group, aromatic hydrocarbon, eugenol

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3160619 A (DELACRETAZ, R. E. et al.) 08 December 1964 See column 1, example 1.	8,9
Y		10
A		1-7
Y	JP 62-038378 B2 (MITSUBISHI KASEI VINYL) 18 August 1987 See claim 1.	10
A	KR 10-2002-0045353 A (LG CHEM. INVESTMENT LTD.) 19 June 2002 See claim 6.	1-10
A	KR 10-2015-0042727 A (LG CHEM, LTD.) 21 April 2015 See claim 1.	1-10
A	SABAA, M. W. et al., "Organic Thermal Stabilizers for Rigid Poly (vinyl chloride) VIII. Phenylurea and Phenyl Thiourea Derivatives", Polymer Degradation and Stability, 2003, vol. 81, no. 1, pages 37-45 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date of the actual completion of the international search

29 MAY 2017 (29.05.2017)

Date of mailing of the international search report

29 MAY 2017 (29.05.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/002764**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 3160619 A	08/12/1964	NONE	
JP 62-038378 B2	18/08/1987	JP 61-016950 A	24/01/1986
KR 10-2002-0045353 A	19/06/2002	KR 10-0561336 B1	16/03/2006
KR 10-2015-0042727 A	21/04/2015	KR 10-1715450 B1	13/03/2017

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08F 2/18(2006.01)i, C08F 14/06(2006.01)i, C08K 5/138(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08F 2/18; C08F 255/00; C08F 14/06; C08F 114/06; C08K 5/138; C08F 2/44

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

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 염화비닐, 현탁중합, 압력변화, 이중결합, 수산기, 방향족 탄화수소, 유계놀

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 3160619 A (DELACRETAZ, R. E. 등) 1964.12.08 컬럼 1, 실시예 1 참조.	8,9
Y		10
A		1-7
Y	JP 62-038378 B2 (MITSUBISHI KASEI VINYL) 1987.08.18 청구항 1 참조.	10
A	KR 10-2002-0045353 A (주식회사 엘지씨아이) 2002.06.19 청구항 6 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0042727 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.21 청구항 1 참조.	1-10
A	SABAA, M. W. 등, "Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) VIII. Phenylurea and phenylthiourea derivatives", Polymer degradation and stability, 2003, 제81권, 제1호, 페이지 37-45 전체 문헌 참조.	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"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  
2017년 05월 29일 (29.05.2017)

국제조사보고서 발송일  
2017년 05월 29일 (29.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)  
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관  
조한솔  
전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 3160619 A	1964/12/08	없음	
JP 62-038378 B2	1987/08/18	JP 61-016950 A	1986/01/24
KR 10-2002-0045353 A	2002/06/19	KR 10-0561336 B1	2006/03/16
KR 10-2015-0042727 A	2015/04/21	KR 10-1715450 B1	2017/03/13