



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월14일
(11) 등록번호 10-1144881
(24) 등록일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 4/38 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7020643
(22) 출원일자(국제) 2004년04월27일
심사청구일자 2009년03월26일
(85) 번역문제출일자 2005년10월31일
(65) 공개번호 10-2006-0015564
(43) 공개일자 2006년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/004500
(87) 국제공개번호 WO 2004/096871
국제공개일자 2004년11월11일
(30) 우선권주장
03076390.8 2003년05월01일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성07082304 A
US4727110 A
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
아크조 노벨 엔.브이.
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76
(72) 발명자
베스트미즈체 한스
네덜란드 바트렌 부르그, 보레엘라안 1
메우렌브루그게 람버투스
네덜란드 베스터부르트 자거스캠프 46
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김명신, 박장규, 유미특허법인

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 특정 개시제 시스템을 사용함으로써 중합 반응기 생성량을증가시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 1개 이상의 모노머들을 중합하는 방법에 관한 것으로서,

제1 개시제는 90 중량% 이하의 안전하게 이용가능한 양을 사용하고, 제2 개시제는 적어도 중합 개시 이후에 본질적으로 중합 반응기의 완전 냉각 용량이 사용되는 양으로 공급되어 효율적인 비용으로 폴리머, 특히 중합된 비닐 클로라이드를 포함하는 폴리머를 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

반듀프펠 코엔 안톤 코르넬리스

네덜란드 데벤터 스테빈호프 18

반 스비에덴 안드레아스 페트루스

네덜란드 벨프 레이날드스트라아트 6

특허청구의 범위

청구항 1

비닐 클로라이드를 포함하는 1개 이상의 모노머들을 중합시키는 방법으로서,

제1 개시제는 안전하게 이용가능한 양의 2-90 중량%를 사용하고, 상기 안전하게 이용가능한 양은 온도가 설정 온도를 초과하지 않고 최대 냉각 용량이 사용되는 경우와 동일한 방법에 사용될 수 있는 상기 개시제의 최대량이며,

제2 개시제는, 중합 온도에서 0.0001 시간 내지 1.0 시간의 반감기를 가지며 제1 개시제보다는 온도 안정성이 떨어지는 것으로서, 모노머의 10-100 중량%가 중합되는 시간 동안 최대 냉각 용량(maximum cooling capacity)의 92-100%가 사용되는 양으로, 일부 또는 전부를 중합 개시시부터 모노머(들)의 10%가 중합될 때까지 첨가하고,

상기 제1 개시제의 반감기는 중합 온도에서 0.1 시간 내지 10 시간이며, 상기 온도 안정성이 떨어지는 제2 개시제의 반감기는 중합 온도에서 0.0001 시간 내지 1.0 시간인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

현탁 중합 공정(suspension polymerization process)으로 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제2 개시제를 압력 강하 개시 이후에, 압력 강하 중에, 또는 압력 강하 개시 이후 압력 강하 중에 주기적, 연속적, 또는 주기적 및 연속적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

보호 콜로이드를 중합 공정 중에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제1 개시제 및 제2 개시제의 전체 양은 중합되는 모노머의 중량을 기준으로 하여 0.01 중량% 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

중합 반응기는 15 m³ 이상의 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 특정의 냉각 용량(cooling capacity)을 갖는 반응기내에서 1개 이상의 모노머들을 중합시키는 방법에 관한 것으로서, 상기 냉각 용량은 반응기의 공간-시간 수득율(space-time yield)을 제한한다.

배경기술

- [0002] DE-OS-1 570 963에서는 개시제 또는 용매와 혼합된 개시제를 물(water) 스트림을 통해 중합될 혼합물에 공급하는 것이 개시되어 있다. 상기 특허 출원에서 예시된 유기 퍼옥시드는 퍼옥시디카르보네이트 및 아세틸시클로헥실-설폰닐-퍼옥시드(ACSP)가 있다. DE-OS-1 570 963의 방법은 산업에서의 수많은 문제점을 해결하였다. 그러나 상기 방법은 중합 반응 중의 열 피크(heat peak)를 제어하는데 불충분하고, 냉각 용량 제한에 의해 반응기의 최적 공간-시간 수득율이 떨어진다는 문제가 있었다. 따라서 이러한 문제점을 갖지 않는 다른 방법이 요망된다.
- [0003] 유사하게, EP-A-0 096 365에서는 중합 중에 퍼옥시드를 3부분으로 공급하는 방법이 개시되어 있다. 이 또한 연이어 발생하는 열을 제어하는데 어려움이 있다고 보고되었다.
- [0004] JP-A-07082304에서는 제1 퍼옥시드를 중합 개시시에 사용하는 방법을 기술하고 있다. 상기 공정 이후에, 환류 응축기가 추가의 냉각 장치로서 사용되는 경우, 제2 퍼옥시드를 반응기에 공급하여 추가 응축기의 냉각 용량을 더 효율적으로 사용한다. 제1 퍼옥시드는 종래의 양으로 사용된다는 사실때문에 제한된 양의 제2 퍼옥시드만이 사용될 수 있다. 상기와 같이 실시함으로써, 제1 퍼옥시드만이 사용되는 종래의 방법에 대해 중합 시간이 5시간 3분에서, 추가로 제2 퍼옥시드가 공급되는 방법에 대해 중합 시간이 4시간 17분으로 감소된다. 종래 기술에 비해 크게 개선되었음에도 불구하고, 얻어진 시간은 목적하는 시간보다는 떨어지는 것으로 사료된다. 더 높은 시간-공간 수득율을 얻을 수 있는 것이 요망된다.
- [0005] 또한, 상기 종래 방법은 매우 큰 중합 반응기, 특히 15 m³ 이상, 더 특히 20 m³ 이상의 중합 반응기의 공간-시간 수득율을 증가시키는데는 매우 적당하지 않으며, 중합 함량이 감소(running away)되는 것을 방지하기 위해 안전역(safety margin)이 유지되며, 이는 과량의 열이 발생함으로써 반응기 함량이 이의 설정 온도 이상으로 가열되어 종래의 퍼옥시드가 분해되어 중합율이 추가로 증가되고 반응기 함량이 정지되거나 또는 덩핑(dumping)되거나, 또는 반응기를 과열하는 순간까지 자동-가속(auto-acceleration)되는 것을 의미한다.

발명의 상세한 설명

- [0006] 본 발명은 상기 문제점들이 크게 해결되어진 신규한 방법에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명자들은 중합 초기에 공급되는 개시제의 적당한 양 및 연이어 공급되는 개시제의 적당한 공급 조건을 선택함으로써, 중합율이 매우 잘 조절될 수 있고 중합열이 최대 냉각 용량에서 유지될 수 있어 중합 이후에 최적의 반응기 공간-시간 수득율, 매우 유효한 퍼옥시드 취급 및 수지 중의 매우 낮은 잔류 퍼옥시드 수준을 나타낼 수 있는 중합 반응을 수득할 수 있다. 또한, 종래의 제1 개시제가 중합 개시시에 적게 공급된다는 사실에서, 모노머에 대한 상기 제1 개시제의 분포가 개선되는 것을 발견하였다. 특히 현탁 및 에멀전 중합 공정에 있어서, 피쉬-아이(fish-eye, 모노머 액적 중에 너무 높은 퍼옥시드 농도에 의해서 발생하는 것으로 사료됨)와 같은 결함이 적은 폴리머 입자가 생성되는 것을 발견하였다. 상기 효과는 개시제와 보호 콜로이드를 동시에 계량(metering)함으로 논의될 수 있다. 또한, 폴리머의 다공성(porosity)은 적당한 보호 콜로이드의 선택 및 보호 콜로이드 및/또는 퍼옥시드가 계량되는 방법을 통해서 개선되고 더 잘 조절될 수 있다.
- [0007] 본 발명은 모든 개시제가 중합 개시시에 공급되어 최대 속도로 실시되는 방법과 비교하여, 상기 개시제(또는 개시제들의 혼합물)의 90 몰% 이하만이 중합 개시시에 공급되고 제2 개시제는, 개시시에 공급되는 제1 개시제보다 온도 안정성이 떨어지며 중합 온도에서 0.0001 시간 내지 1.0 시간의 반감기를 가지는 것으로서, 모노머의 10 중량%(%w/w) 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 30 중량% 이상, 가장 바람직하게는 40 중량% 이상이 중합되는 시간 이상 동안에 최대 냉각 용량의 92% 이상, 바람직하게 96% 이상, 더 바람직하게 98% 이상이 사용되는 양으로, 바람직하게는 가변 속도(varying rate)에서 중합 혼합물에 공급되는 것을 특징으로 한다. 모노머의 10 중량% 이상, 바람직하게 20 중량% 이상, 더 바람직하게 30 중량% 이상, 가장 바람직하게 40 중량% 이상이 중합되는 시간동안에 최대 냉각 용량이 사용되는 방법으로 제2 개시제가 공급되는 것이 바람직하다(중합

혼합물의 실제 온도는 목적하는 온도 ± 0.2 °C로 유지하며, 이는 최대 냉각 용량이 사용되면 중합 공정의 효율성이 더 좋아지기 때문이다). 제1 개시제의 사용과 조합하여 제2 개시제를 공급함으로써 (i) 퍼옥시드 공급을 제어에 의한 중합을 및 관련된 중합열 발생(및 따라서 중합 온도)의 정확한 제어, (ii) 반응기의 공간-시간 수득율, 및 (iii) 매우 경제적인 개시제 취급이 가능하다.

[0008] 중합 개시시에 첨가되는 개시제의 양이 조심스럽게 선택되고 제2 개시제가 본 발명에 따라 공급된다면, 종래 방법에서 요구되는 감소 안전역이 크게 감소 또는 제거되고, 상기 방법은 중합열이 냉각 용량에 매우 근접하는 속도에서, 또는 중합열이 냉각 용량을 일시적으로 초과할 수 있는 속도에서 실제로 실시된다(상기의 감소가 관찰되지 않음). 이러한 관점에서, JP-A-07082304(실시예 1 참조)는 종래 안전역이 전체 냉각 용량의 15% 이상을 유지한다. 본 발명에 따른 방법에서, 반응 혼합물의 실제 온도가 목적하는 중합 온도보다 6 °C 이상 높은 온도에 도달할 수 없다. 바람직하게, 중합 혼합물의 온도 초과는 4 °C 이하, 더 바람직하게는 2 °C 이하, 좀 더 바람직하게는 1 °C 이하이다. 가장 바람직하게 중합 혼합물의 실제 온도는 목적하는 온도 ± 0.2 °C에서 유지된다.

[0009] 중합 개시시에 첨가된 개시제의 양은 최대 냉각 용량에서 실시되는 동일한 방법에 사용될 수 있는 상기 개시제의 최대량의 90 중량% 이하이어야 하며, 온도는 과잉의 중합열에 의해 설정 온도를 초과하지 않아야 한다. 상기 개시제가 최대량 이상 사용된다면, 중합열은 반응기의 열 전달 용량을 초과하고, 반응기 함량은 최대 허용가능한 중합 온도 이상의 온도까지 가열될 것이다. 상기 초과하는 온도는 개시제를 더 빠르게 분해시키고, 반응이 감소되어 제어불가능하고, 위험하게되는 시점까지 온도가 추가로 증가될 수 있다. 이러한 이유로, 상기 개시제의 최대량은 안전하게 이용가능한 양이라고 한다. 바람직하게 상기 안전하게 이용가능한 양은 80 중량% 이하, 더 바람직하게 70 중량% 이하, 가장 바람직하게 65 중량% 이하이다. 제1 개시제의 양이 적어지면, 공정 중에 중합을(및 따라서 중합열)을 더 잘 조절할 수 있다. 제1 개시제의 안전하게 이용가능한 양은 바람직하게 2 중량% 이상, 더 바람직하게 5 중량% 이상, 가장 바람직하게 10 중량% 이상이 사용된다.

[0010] 본 명세서에서 사용된 "최대 냉각 용량(maximum cooling capacity)"이라는 용어는 이의 종래의 의미인 (1) 상기 반응 혼합물이 선정된 중합 온도와 동일한 온도를 가지는 경우, 및 (2) 냉각 용량이 정상 중합 조건하에 이의 최대 수준에 있는 경우(전형적으로 냉각 매질이 정상 중합 조건하에 이의 최하 온도에서 이의 최대 속도로 흐르는 상황) 중합 반응 혼합물로부터 제거될 수 있는 열의 양을 의미한다.

[0011] 사용되는 제2 개시제의 양은 공정에서 중합되는 모노머의 중량을 기준으로 하여 바람직하게 0.01 중량% 이상, 더 바람직하게 0.015 중량% 이상, 가장 바람직하게 0.02 중량% 이상이다.

[0012] WO 00/17245에서는 모든 개시제가 0.05 시간 내지 1.0 시간의 반감기를 갖는 온도에서 중합 반응기로 개시제가 공급되는 방법을 기술하고 있다. 아직 공고되지 않은 출원 PCT/EP02/14518에서 중합 온도에서 0.0001 시간 내지 0.050 시간의 반감기를 갖는 초고속 유기 개시제가 사용되어 중합을 조절을 개선시키고, 중합을 더 높혀서, 중합 반응기의 공간-시간 수득율을 증가시키고, 매우 낮은 잔류량의 개시제를 갖는 폴리머를 제조하였다. 그러나, 상기 방법은 개시제 효율이 개시시에 공급되는 종래 퍼옥시드의 효율보다 낮기때문에 고속 또는 초고속 퍼옥시드를 다량 사용하는 것이 요구된다. 본 방법에 의해서, 사용되는 고속 또는 초고속 퍼옥시드의 양은 WO 00/17245 및 PCT/EP02/14518에 개시된 양보다는 적었다. 또한 WO 00/17245 및 PCT/EP02/14518의 방법과 비교하여, 동일한 중합 시간으로 본 방법에서 요구되는 활성 산소의 총량은 감소되는 것을 발견하였다. 그러므로, 본 발명은 더 경제적이며, 개시제의 분해 생성물이 적은 폴리머가 수득되며, 개선된 관능적 특성, 특히 냄새가 개선된 생성물이 수득된다. 또한, 250 달톤 이하의 분자량을 갖는 잔류 분해 생성물은 포깅(fogging)을 일으키는 것이 알려져 있으며(분해 생성물이 수지로부터 증발하여 다른 표면에 응축됨), 이는 바람직하지 않다. 또한 WO 00/17245의 실시예 F의 재실시에서 가열 개시후 2.9시간 후에만, 예컨대 최대 냉각 용량이 사용되는 것을 나타낸다. 또한 본 발명은 중합이 분산 중합(예컨대, 에멀전 중합 또는 현탁 중합)인 경우 모노머에 대해 개시제가 양호하게 분포되어 개선된 특성을 갖는 폴리머가 생성된다. 특히 폴리머의 분자량 및/또는 분자량 분포 및/또는 퍼쉬-아이의 수(너무 높은 퍼옥시드 농도가 존재하는 경우 모노머 액적의 중합으로부터 기인됨)가 개선되었다.

[0013] 본 발명에 따른 방법은 비닐 클로라이드 모노머(VCM)를 포함하는 모노머 혼합물을 중합하는데 매우 적합하다. 바람직하게, 본 발명에 따른 방법은 모든 모노머의 중량을 기준으로 하여 VCM의 50 중량% 이상을 포함하는 모노머 혼합물의 중합을 포함한다. 사용될 수 있는 코모노머(comonomer)는 종래의 타입이며, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 더 바람직하게 중합될 모노머(들)의 80 중량% 이상은 VCM으로 이루어져 있으며, 가장 바람직하게는 모노머는 VCM을 필수 구

성 성분으로 포함한다. 당 분야에 공지된 바와 같이, 상기 공정의 중합 온도가 최대 정도에 이르면 생성된 수지의 분자량을 결정한다.

- [0014] "공급(dosing)"이라는 용어는 중합 조건에서 중합 반응 혼합물에 개시제를 첨가하는 단계를 기술하기 위해서 사용되는 것으로 이해된다. 공급은 중합을 실시하는 동안 주기적으로 실시하거나(이는 개시제가 2 이상의 부분으로 반응 혼합물에 첨가되는 것을 의미함), 또는 연속적으로 실시하거나(이는 개시제가 특정 시간동안 연속해서 반응 혼합물에 첨가되는 것을 의미함), 또는 이들 기술들을 조합하여 실시할 수 있다. 상기 기술들의 조합된 형태의 예로는 예컨대 먼저 개시제를 연속적으로 첨가하고, 그후 첨가를 중지하고, 다시 개시제를 연속적으로 첨가하는 방법을 포함한다. 주기적으로 첨가되는 작업을 선택한다면 개시제가 공급되는 중합 온도에서 2회 이상, 바람직하게 4회 이상, 더 바람직하게 10회 이상, 가장 바람직하게 20회 이상 공급된다. 가장 바람직하게 퍼옥시드는 중합 반응의 개시시부터 5% 이상, 더 바람직하게 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상의 모노머(들)이 이미 중합되어진 이후에 연속적 및/또는 주기적으로 공급되며, 공급되는 기간동안 공정에 사용된 모든 모노머의 2% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 더 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상, 더욱더 바람직하게는 40% 이상이 중합된다.
- [0015] 본 발명에 따른 방법에서, 1개 이상의 개시제들이 제2 개시제로서 사용될 수 있으며, 바람직하게 상기 개시제들은 유기 퍼옥시드로부터 선택되지만, 그러나 종래의 아조-개시제들로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 제2 개시제로서 사용되는 퍼옥시드의 바람직한 예로는 하기와 같다:
- [0016] - 35~70 °C, 바람직하게 40~65 °C에서 중합 반응을 위한 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 메톡시 아세테이트, 또는 헥사노일 피발로일 퍼옥시드.
- [0017] - 40~85 °C, 바람직하게 45~80 °C에서 중합 반응을 위한 디이소부타노일퍼옥시드, 비스(tert-부틸퍼옥시)옥살레이트 또는 2,2-비스(2,2-디메틸프로파노일퍼옥시)-4-메틸 펜탄.
- [0018] - 53~99 °C, 바람직하게 60~95 °C에서 중합 반응을 위한 α -쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, 2-(2,2-디메틸프로파노일퍼옥시)-2-(2-에틸헥사노일퍼옥시)-4-메틸 펜탄 또는 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시네오데카노에이트.
- [0019] - 62~107 °C, 바람직하게 75~100 °C에서 중합 반응을 위한 tert-아밀, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 또는 퍼옥시디카르보네이트.
- [0020] 다른 퍼옥시드가 또한 사용될 수 있다. 이들의 반감기는 당 기술 분야에 잘 공지되어 있는 바와 같이 모노클로로벤젠에서 종래 열 분해 연구에 의해서 결정될 수 있다(예컨대, 브로셔 "Initiators for high polymers" with code 10737, Akzo Nobel 제). 본 명세서에서 사용된 중합 온도는 이의 종래 문헌에 포함된 것을 사용하며, 대부분의 모노머가 중합되는 기간 중의 평균 온도를 나타낸다. 의심스러운 경우 처음도 아니고 마지막도 아닌 5%의 모노머가 중합되는 중합 기간 중의 평균 온도이다.
- [0021] 바람직하게, 중합 개시시에(10% 이하의 모노머가 중합되는 경우, 바람직하게는 5% 이하의 모노머가 중합되는 경우, 더 바람직하게는 2% 이하의 모노머가 중합되는 경우, 좀 더 바람직하게는 1% 이하의 모노머가 중합되는 경우, 가장 바람직하게는 본질적으로 모노머가 아직 중합되지 않은 경우를 의미함) 첨가되는 제1 개시제는 0.1 시간 내지 10.0 시간의 반감기(중합 온도에서 모노클로로벤젠 중에서 측정됨)를 갖는다. 더 바람직하게 개시시에 첨가된 본질적으로 모든 퍼옥시드는 0.2 시간 내지 5.0 시간, 더 바람직하게는 0.4 시간 내지 2.0 시간, 가장 바람직하게는 0.5 시간 내지 1.0 시간의 반감기를 갖는다. 제1 개시제는 개시제들의 혼합물일 수 있으며, 단 혼합물 중의 개시제들의 중량 평균 반감기는 0.1~10 시간이내이다. 상기에서와 같이, 제1 개시제는 제2 개시제보다 더 긴 반감기를 가져야 한다(중합 온도에서). 바람직한 제1 개시제는 α -쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, 2-(2,2-디메틸프로파노일퍼옥시)-2-(2-에틸헥사노일퍼옥시)-4-메틸 펜탄, 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시네오데카노에이트, 3-히드록시-1,1-디메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 퍼옥시디카르보네이트[예컨대, 디-(2-에틸헥실)퍼옥시디카르보네이트 및 디-(sec-부틸)퍼옥시디카르보네이트], tert-부틸 퍼옥시네오헵타노에이트, tert-부틸 퍼옥시 피발레이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트 및 디라우로일 퍼옥시드를 포함한다.
- [0022] "중합 온도"라는 용어가 사용되는 경우, 이는 대부분의 모든 모노머가 중합되는(예컨대, 50 중량% 이상, 바람직하게 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 75 중량% 이상의 모노머가 중합됨) 온도이다. 중합 온도 설정점은 시간에 따라 변화될 수 있다고 공지되어 있다. 비닐 클로라이드의 중합을 위한 공지된 중합 온도 변화는 중합이 개시되는 경우 의도적으로 높은 온도 및/또는 압력 강하시 높은 온도를 포함하며, 상기 둘다의 경우가 사용되어

반응기의 생성량을 증가시킨다. 중합 온도에 변화가 적용된다면, 중합 온도는 중합 온도에 도달하는 순간부터 압력 강하될 때까지의 시간에 따른 평균 온도인 것으로 사료된다. 본 발명의 방법에서 개시 및 압력 강하 단계 동안 중합 온도 설정점은 평균 중합 온도 설정점보다 더 높을 수 있다.

[0023]

바람직하게, 중합하는 동안 공급되는 제2 개시제는 0.0001 시간 내지 1.0 시간의 반감기(중합 온도에서 모노클로로벤젠 중에서 측정됨)를 갖는다. 더 바람직하게, 사용되는 본질적으로 모든 제2 개시제는 0.0005 시간 내지 0.8 시간, 더 바람직하게는 0.001 시간 내지 0.5 시간, 가장 바람직하게는 0.005 시간 내지 0.35 시간의 반감기를 갖는다. 제2 개시제는 산화환원 개시 시스템(redox initiation system)일 수 있다. 상기 경우에 환원제, 산화제, 또는 환원제 및 산화제가 본 발명에 따라 공급될 수 있다. 상기 산화환원 시스템에 있어서, 산화환원 시스템의 반감기는 시스템의 모든 성분들이 존재하는 경우 측정되는 반감기이다. 그러나 산화환원 시스템이 전형적으로 중금속 및/또는 바람직하지 않은 환원제를 포함한다는 사실때문에, 본 발명의 개시제들은 상기 산화환원 개시 시스템을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 제2 개시제는 단일 개시제 또는 수개의 개시제들의 혼합물일 수 있다. 혼합물이 사용된다면, 상기 혼합물의 모든 개시제들은 반감기 요건을 만족시켜야 한다. 제2 개시제들의 혼합물이 사용된다면, 혼합물의 모든 개시제는 제1 개시제보다 온도 안정성이 떨어지는 것이 바람직하다. 제1 개시제가 개시제들의 혼합물인 경우, 제2 개시제는 상기 혼합물 중의 모든 개시제들보다 온도 안정성이 떨어지는 것이 바람직하다. 제1 개시제 및 제2 개시제는 개시제들의 혼합물로 구성된다면, 가장 열적으로 안정한 제2 혼합물의 개시제는 제1 혼합물의 개시제의 안정성보다 안정성이 떨어지는 것이 바람직하다.

[0024]

바람직한 실시양태에서, 본 발명은 반응(중합) 온도 이하의 온도에서 중합 혼합물이 제제화되고, 연이어 상기 목적하는 반응 온도까지 가열하는 방법에 관한 것이다. 냉-개시 공정(cold-start process)에서, 제1 개시제가 상기에서 정의된 바와 같이 개시시에 첨가된다. 그러나 상기 공정에서 가열 단계 동안 더 반응성인 제2 개시제를 약간 첨가하는 것이 바람직하며, 이는 반응 혼합물의 가열을 활성화시키기 때문이다. 바람직하게, 중합 반응 동안 사용된 제2 개시제의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게 0~60 중량%, 더 바람직하게 5~40 중량%, 가장 바람직하게 5~20 중량%의 퍼옥시드가 가열 단계 개시시에 존재하며, 나머지는 중합 시간에 따라 1시간 이상, 바람직하게는 2시간 이상, 더 바람직하게는 2~4 시간에 걸쳐서 공급된다. 더 바람직하게 나머지의 퍼옥시드는 반응 혼합물 온도가 목적하는 반응 온도에서 제어되는 시간에서부터 공급된다. 제2 개시제의 소량과 제1 개시제의 배합물을 개시시부터 사용함으로써 더 빠르게 가열되고 중합을 개시하며, 이는 중합 혼합물을 가열하는 동안 상기 개시제들이 이미 (부분적으로) 분해되기 때문이다. 중합 혼합물이 중합 온도에 도달되는 경우 나머지 퍼옥시드가 혼합물에 공급되어 추가로 중합을 제어한다. 바람직하게 공급은 연속적으로 이루어지며, 바람직하게는 가변 속도로 공급되며, 이는 중합율을 가장 정확하게 제어하고, 중합열 생성량을 일정하게 한다. 제1 개시제와 제2 개시제의 배합물은 최고의 개시제 효율 및 공간-시간 반응기 수득율을 수득한다. 이는 특히 시판용 반응기에서 중요하다. 그러므로 본 발명에 따른 중합 공정은 15 m³ 이상의 반응기에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0025]

다른 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물은 중합 온도에서 또는 중합 온도에 근접한 온도에서 제제화된다. 상기 공정에서, 이후에 온-개시 공정(warm-start process)이라 하며, 제2 개시제의 특정 양을 개시시에 첨가할 필요가 없고, 나머지는 시간이 경과함에 따라 첨가된다. 그러나 상기 온-개시 공정에서 반응 혼합물의 형성 직후에 제2 개시제의 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하가 첨가되는 것이 바람직하고, 나머지는 경시적으로 첨가된다. 상기 절차가 사용된다면, 제2 개시제는 최종 성분으로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 절차는 특정량의 중합 억제제[라디칼 트래핑 종(radical trapping species)]가 반응 혼합물 중에 존재하는 경우 특히 바람직하다. 상기 라디칼 스캐빈저(scavenger)가 존재한다면, 예컨대 전형적으로 안정화제로서 사용되는 모노머를 도입하기 때문에 초기에 공급된 퍼옥시드는 상기 스캐빈저와 반응하여 중합 반응의 개시가 지연되는 것을 방지할 것이다.

[0026]

또한 중합 온도에 도달한 후에 공정이 2단계로 존재하는 것이 바람직하다. 90분 이하, 바람직하게 60분 이하, 더 바람직하게 45분 이하의 기간 및 최소 1분, 바람직하게는 최소 5분, 더 바람직하게는 최소 10분동안의 기간을 갖는 제1 단계에서 목적하는 냉각 용량, 바람직하게는 최대 1, 더 바람직하게는 안전성의 관점에서 허용가능한 최대 냉각 용량이 공급 단계 마지막에 도달되도록 모든 제2 개시제의 1~60 중량%, 바람직하게는 5~40 중량%가 공급된다. 그후, 제2 단계에서, 모노머의 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게 30 중량% 이상, 가장 바람직하게 40 중량% 이상이 중합되는 시간 이상 동안 최대 냉각 용량의 92% 이상, 바람직하게는 96% 이상, 더 바람직하게는 98% 이상이 사용되도록 중합을 조절할 수 있는 양과 속도로 나머지 개시제가 공급(경시적으로 첨가)된다. 전형적으로 상기는 가변 공급 속도가 제2 단계에서 사용되는 것을 의미한다.

[0027]

본 발명에 따른 방법에 사용되는 제1 개시제 및 제2 개시제의 전체 양은 중합 방법에 종래에 사용된 범위내에

있다. 전형적으로 중합될 모노머(들)의 중량을 기준으로 하여 0.01 중량% 내지 1 중량%, 더 바람직하게 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 개시제가 사용된다.

[0028] 반응기로 공급되는 제2 개시제의 일부는 순수한 형태 또는 바람직하게는 희석된 용액 또는 분산액의 형태(예컨대, 현탁액 또는 에멀전)일 수 있다. 1개 이상의 적당한 용매가 사용되어 개시제를 희석할 수 있다. 바람직하게, 상기 용매가 중합 공정 이후에 폴리머를 제조하는 단계 동안 용이하게 제거될 수 있거나(예컨대, 알콜) 또는 최종 폴리머 중에 잔류물로서 이들이 허용가능하게 잔류하도록 할 수 있다. 또한, 필수적으로 요구되는 것은 아니지만, 상기 용매는 용매 중에 용해된 개시제의 열 안정성에 역효과를 내지 않으면 유익하며, 이는 상기 용매 중에 개시제의 반감기 온도를 분석함에 의해서 입증된다. 적당한 용매의 예로는 이소도데칸이 있다. 개시제 분산액이 공급된다면, 분산액은 개시제 자체 또는 개시제의 용액, 바람직하게는 적당한 용매 중에 있을 수 있다. 바람직하게, 분산액은 수성 분산액이다. 개시제는 바람직하게 0.1 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게 0.5 중량% 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 2 중량% 내지 15 중량%의 농도로 공급된다. 개시제 용액 또는 분산액을 더 희석시키면 퍼옥시드와 중합 혼합물을 빠르게 혼합시킬 수 있어 퍼옥시드를 더 효율적으로 사용할 수 있게 한다.

[0029] 제2 개시제는 보호 콜로이드와 함께 공급되는 것이 바람직하다.

[0030] 중합 공정의 시간-공간 수득율을 향상시키기위해서, 압력 강하 개시 이후 및/또는 압력 강하 중에 제2 개시제의 전부 또는 일부를 공급하는 것이 유익하며, 모노머의 고갈에 의해서 압력 강하가 일어난다. "압력 강하 개시 이후 및/또는 압력 강하 중에"라는 표현은 중합 반응기 중에 압력이 강해지는 시간(30분, 바람직하게는 20분, 더 바람직하게는 10분, 가장 바람직하게는 5분을 포함함), 압력 강하가 실제로 관찰되기 이전의 시간을 의미한다. 전형적으로 압력 강하는 압력이 중합 초기 동안 (선행 외삽된) 압력보다 더 낮은 0.2 bar, 바람직하게 0.1 bar인 경우 발생하는 것을 의미한다. 압력 강하 개시 이후 및/또는 압력 강하 중에 첨가되는 제2 개시제는 중합 온도에서 1시간 이하의 반감기를 가지며, 이는 개시제의 비교적 적은 잔류량이 형성된 폴리머 중에 잔류하기 때문이다. 좀 더 잔류하는 양을 감소시키기위해서, 중합 온도에서 0.05 시간 이하의 반감기를 갖는 초고속 제2 개시제를 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나 더 느린 개시제가 사용될 수도 있다. 이러한 경우에, 연이은 단계에서 폴리머 중에 개시제의 잔류량이 허용가능한 정도로 잔류 개시제를 중화 또는 파괴시킬 수 있는 스캐빈저를 첨가하는 것이 바람직하다. 고속 및/또는 초고속 퍼옥시드가 사용되는 경우 스캐빈저를 첨가하는 것이 계획된다.

[0031] 바람직하게, 공급은 반응의 적당한 진입 시점에서 실시할 수 있다. 물이 중합 공정 중에 첨가되어 중합 반응에 의한 반응기 함량의 수축을 보충한다면, 상기 물이 공급되는 라인을 통해서 개시제를 공급하는 것이 바람직하다. 개시제의 형성이 충분히 빠르게 실시된다면, 상기 개시제용 원료를 파이프 또는 보유 용기로 공급하는 것이 바람직하며, 그후 개시제가 중합 혼합물로 공급된다. 선택적으로 덜 바람직하지만, 원료가 중합 혼합물에 첨가되는 공정이 있다. 모든 경우에, 효율을 최적화하기위해서 공급 라인에 교반 장비 및/또는 열 교환기를 추가하는 것이 유익할 수 있다.

[0032] 더 안정한 제1 개시제를 사용함으로써 모든 모노머의 80% 이상이 2시간 이내에 중합되도록 본 방법을 실시하는 것은 바람직하지 않다는 것을 알았다. 상기와 같은 짧은 중합 시간에 의해서 잔류하는 제1 개시제 양이 너무 많다.

[0033] 중합 공정은 반응 혼합물이 주로 모노머인 피상 방법(mass process)으로 실시하거나, 또는 반응 혼합물이 수중 모노머의 현탁액인 현탁 공정으로 실시하거나, 또는 모노머는 수중에 유화된 에멀전 또는 미세-에멀전 공정으로 실시한다. 바람직하게, 본 방법은 피상, 현탁 또는 에멀전 공정이 있다. 더 바람직하게 현탁 중합 공정으로 실시한다. 가장 바람직하게는 회분식 현탁 공정(batch suspension process)으로 실시한다. 상기 공정들에서 통상의 첨가제가 사용될 수 있다. 예를들면 모노머가 수중에 현탁액의 형태로 존재한다면, 통상의 첨가제로, 예컨대 계면활성제(들), 보호 콜로이드(들), 방오제(들), pH-완충제(들) 등이 존재할 수 있다. 목적하는 폴리머의 타입에 따라서, 상기 공정들 각각이 바람직할 수 있다.

[0034] 1개 이상의 보호 콜로이드가 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 적당한 보호 콜로이드의 예로는 폴리비닐 알콜(PVA)과 같은 보호 콜로이드[가수분해도가 40% 이상, 더 바람직하게는 60% 이상, 가장 바람직하게는 62% 이상, 90% 이하, 더 바람직하게는 85% 이하, 가장 바람직하게는 80% 이하인 (부분)사포닐화 폴리비닐 아세테이트일 수 있음]가 있다. 예를들면 2개의 PVA가 사용된다면, 2개의 PVA는 유사한 가수분해도를 가질 수 있다. 또한 2개의 PVA가 다른 가수분해도를 갖는 것을 가상할 수도 있다. 제1 PVA는 상기에 기술된 바와 같은 가수분해도를 가질 수 있다. 제2 PVA는 10% 이상, 더 바람직하게는 20% 이상, 가장 바람직하게는 30% 이상, 80% 이하, 더 바

바람직하게는 70% 이하, 가장 바람직하게는 60% 이하의 가수분해도를 가질 수 있다. 1개 이상의 PVA가 사용된다면 지시된 가수분해도는 사용된 생성물의 중량평균 가수분해도이다. 상기 PVA는 본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직한 보호 콜로이드임에도 불구하고, 다른 종래의 보호 콜로이드, 가령 셀룰로스 수지(cellulosics), 수용성 폴리머, 유용성(oil-soluble) 유화제, 또는 수용성 유화제를 사용할 수 있다. 상기 셀룰로스 수지의 예로는 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 및 히드록시프로필 메틸 셀룰로스가 있다. 수용성 폴리머의 예로는 폴리아크릴산, 젤라틴, 스티렌 말레산 코폴리머 및 폴리비닐 피롤리돈이 있다. 유용성 유화제는 예를들면 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 글리세린 트리스테아레이트 및 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 코폴리머가 있다. 수용성 유화제의 예로는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 글리세린 올레이트, 및 소듐 라우레이트가 있다. 또한 상기 보호 콜로이드들의 2개 이상을 배합하여 사용할 수 있다.

[0035] 보호 콜로이드는 순수한 형태이거나 또는 적당한 용매로 희석하며, PVA의 경우에, 물, 또는 물과 알코올의 혼합물로 희석할 수 있다. 수용액은 PVA를 0.05 중량% 이상, 바람직하게 0.5 중량% 이상, 가장 바람직하게 1 중량% 이상, 40 중량% 이하, 바람직하게 20 중량% 이하, 가장 바람직하게 10 중량% 이하 포함할 수 있다. 목적한다면, 반응 혼합물로 실제로 혼합되는 용액 중의 PVA의 양은 상기에 제시된 바와 같이 보호 콜로이드 수용액이 반응 혼합물로 공급되는 추가의 물과 함께 반응기로 공급되는 경우 더 낮을 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 방법에 사용된 보호 콜로이드의 양은 중합 공정에 종래에 사용된 것보다 더 낮은 범위내에 있다. 전형적으로 보호 콜로이드의 범위는 중합될 모노머(들)의 중량을 기준으로 하여, 하한은 0.01 중량%, 더 바람직하게 0.02 중량%이고, 상한은 1 중량%, 바람직하게는 0.3 중량%, 가장 바람직하게는 0.15 중량%가 사용된다. 보호 콜로이드 및 개시제가 동시에 첨가되는 경우 개시제 및 보호 콜로이드가 동시에 또는 함께 첨가되는 방법 뿐만아니라 개시제 및 보호 콜로이드가 중합 온도에서 교대로 또는 임의적인 순서로 연이어 첨가 또는 공급되는 방법(2회 이상으로 공급됨)을 의미한다. 또한, 본 발명의 방법에 압력 강하 이전에 상기 콜로이드를 전부 또는 일부를 공급하는 것을 포함한다.

[0037] 중합 이후에, 수득된 (코)폴리머(또는 수지)가 당분야의 통상의 방법으로 제조될 것이다. 본 발명에 따른 현탁 중합에 의해 수득된 폴리머는 통상의 건조 단계 및 스크리닝 단계를 거친다. 수득된 수지는 60 °C에서 1시간동안 건조하고 스크리닝한 직후에 50 ppm 이하, 더 바람직하게는 40 ppm 이하, 가장 바람직하게는 25 ppm 이하의 잔류 퍼옥시드를 포함하는 것을 특징으로 한다. ISO 182-2(1990E)에 따라 Metrastat PSD260(상표명) 시험 오븐으로 측정하여 수지는 우수한 열 안정성을 나타내는 것을 알았다. 개선된 열 안정성을 나타내며, 이는 용융-공정 단계를 거치는 경우(예컨대, 성형 물품을 제조하는 경우) 수지가 거의 변색이 일어나지 않았다.

실시예

[0038] 표준 현탁 중합 공정에 따라 1개의 배플(baffle), 3개의 레벨(level)에서 3개의 플랫 블레이드(flat-bladed) 교반기, 압력 변환기, 비닐 클로라이드(VCM) 공급 라인, 질소 퍼지(purge) 라인, 퍼옥시드 공급 라인 및 퍼옥시드 주입 포인트를 구비한 10ℓ의 부치(Buchi) 반응기를 사용하여 실험을 실시하였다. 상기 반응기에 탈염수 4700 g, 탈염수 중의 5% 알코텍스(Alcotex) B72(상표명)(폴리비닐 아세테이트/알콜) 용액 40.2 g를 충전하고, 질소로 15 bar로 가압하였다. 누출이 관찰되지 않는다면, 반응기는 75 mbar에서 5분동안 진공시켜서(교반하면서) 공기를 제거하고, 연이어 VCM(Akzo Nobel Salt & Base제) 2870 g을 채우고, 30~60 분내에 57 °C의 목적하는 중합 온도로 반응기를 가열시킨다. 안정한 온도에 도달한 이후에, 초기 퍼옥시드는 중합 공정 중에 또는 요구되는 경우에 퍼옥시드 공급 라인으로 1분내에 주입 포인트에 의해서 공급된다. 공급 라인을 통한 (초)고속 퍼옥시드 공급은 최대 속도(예컨대, 33 %/h)가 0.5~0.65 시간내에 도달하는 방법으로 실시한다. 냉각 용량은 약 33 %/h의 최대 중합율에 상응하는 값으로 한정한다(대조군 실험의 최대값). 반응기를 냉각시키고 반응기를 탈기시킴에 의해서 압력 강하가 2 bar에 도달하는 경우 중합이 정지된다. 진공에 의해서 잔류하는 VCM을 제거한 이후에, 여과, 세척 및 건조에 의해서 폴리머가 수득된다. 제2 개시제의 수성 분산액은 공정 중에 공급되는 경우, 공급된 예상 부피에서 초기에 첨가된 물의 양을 빼면, 전체 물의 양은 반응 마지막에서와 동일할 것이다.

[0039] 실험 1 및 2, 및 비교 실시예 A 및 B

[0040] 상기에 기술된 실험 장치를 사용하여, 종래의 개시제[트리고녹스(Trigonox) EHP(Akzo Nobel제)]가 제1 개시제로 사용된다. 비교 실시예 A에서, 상기 개시제는 유일한 개시제로 사용되며, 반응 혼합물은 57 °C의 목적하는 반응 온도를 유지시킴으로써 656 ppm이 사용할 수 있는 최대량을 알았다. 비교 실시예 B에서, 초기 개시제의 최대량은 추가량의 제2 개시제와 배합된다.

[0041] 실시예 1 및 2에서, 제1 개시제의 최대량보다 적은 양이 제2 개시제인 트리코녹스 187(상표명, Akzo Nobel 제)의 수성 분산액과 배합하여 사용된다. 관찰된 최대 온도와 57 °C의 선정된 온도 사이의 차이가 T incr로서 표에 개시되어 있다. 수득된 폴리머의 양은 모노머에 대한 수득율로 제시하였다. 또한 표에는 수득된 폴리머의 몇 가지 특성을 개시하였다. Psd는 평균 폴리머 입자 크기이고, DOP는 폴리머의 다공성의 척도이다. 압력 강하까지의 시간(CPT) 뿐만아니라 압력 강하 개시시 압력보다 2 bar 낮은 압력으로 강하하는데 걸리는 시간이 중합율의 척도로서 보고되었다:

실험	Tx EHP (ppm)	Tx 187 (ppm)	T incr (°C)	수득율 (%)	Psd (μm)	DOP (%)	CPT (분)	-2bar 까지 시간 (분)
A	656	0	0	83.4	155.3	25.9	197	226
B	656	310	6.0	89.1	154.8	24.8	139	170
1	500	410	0.8	86	153.6	25.5	146	177
2	400	450	0	86.3	161.1	25.5	154	184

[0042]

[0043] 상기 결과로부터, 종래 방법과 비교했을 때, 반응 혼합물 온도의 감소가 관찰되지 않고 초고속의 중합율이 얻어질 수 있다는 것을 알았다.

[0044] 실험 1 및 2로부터 수득된 PVC는 양호한 관능적 특성을 갖는다.