

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C09F 3/104

(45) 공고일자 1984년 10월 19일
(11) 공고번호 특 1984-0001755

(21) 출원번호	특 1981-0003084	(65) 공개번호	특 1983-0006361
(22) 출원일자	1981년 08월 24일	(43) 공개일자	1983년 09월 24일
(30) 우선권 주장	181521 1980년 08월 26일 미국(US)		
(71) 출원인	더 비. 에프. 굿드리치 캄파니 그레거리 엘. 루트맨 미합중국 뉴욕주 10017 뉴욕시 파크 아베뉴 277		
(72) 발명자	에이런 제임스 올슨 미합중국 오하이오주 44145, 웨스트레이크 버켈리 드라이브 2050 로버트 제라드 빌하버 미합중국 오하이오주 44230, 도일스타운 호먼드라이브 98		
(74) 대리인	남상육, 남상선		

심사관 : 김학수 (책자공보 제992호)

(54) 염소화된 폴리(염화비닐)수지의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

염소화된 폴리(염화비닐)수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

과거 십수년에 걸쳐 염소처리된 폴리(염화비닐)수지(이하에서는 "CPVC"로 칭하기로 한다)는 파이프, 케이블 재킹, 그리고 건축물의 구조 성분 등에 이용되는 그 견고한 성분의 적합성으로 인해 염화비닐수지 가운데 그 청단을 걸어 왔다. 여러가지 폴리(염화비닐)수지(이하에서는 "PVC"로 칭하기로 한다)의 염소처리는 "폴리염화비닐과 염화비닐-미스크폴리머라이제이트" pp. 120125(스프링거, 베를린 1951) 및 C.A. Schild knecht의 "비닐 및 그에 연관되는 중합체"(1952); 그리고 미국특허 제 2,426,808호, 2,590,651호 및 2,996,489호(이하에서는 "489공정"이라고 약칭하기로 한다) 등에 밝혀져 있다.

본 발명의 공정은 팽창제 없이 물 속에서 PVC의 염소처리를 가능케 하고 있다. 팽창제의 사용은 489공정에 나타나 있다. 489공정에서는 고품질 CPVC이 생산되는데 이에서는 CPVC가 잔류 팽창제로부터 분리되어야 한다(미국특허 제4,147,859호에 보기로서 언급되어 있다). 또한 CPVC는 그 생산 속도가 느려서 그만큼 비경제적이다. 이 분야에서는 공지인 바와 같이 PVC의 높은 비용과 PVC를 염화시킬 때의 손실 때문에 그 공정의 비용은 그의 CPVC생성물이 상품으로서의 가치가 있다면 최소로 되어야 한다. 따라서 보다 개선된 공정을 개발하는 것은 이 분야에서 집중적인 관심사였다.

염화비닐 수지의 비교적 완전한 염소처리와 문제는 오래전부터 인지되어 왔으며 CPVC의 질을 손상시키지 않고 이 문제를 해결하려는 노력이 부단히 이루어져 왔다. 예를 들면 미국특허 제3,100,762호(이하에서는 "762공정"으로 약칭하기로 한다)에서는 보다 높은 온도 및 압력에서 팽창제를 써서 광조명없이 염소처리를 행함으로써 489공정에서 보다 빠르게 염소처리를 행할 수 있음을 밝히고 있다. 그 공정에서는 60°~100°C의 온도와 20~80psig 압력범위에서 산소가 반응기로부터 축출된다면 광조명이 필요치 않고 촉매도 필요치 않음을 밝히고 있다. 그러나 염화메탄 팽창제가 반응 혼합물에 없다면 보다 나쁜 질의 염소화생성물이 얻어진다는 사실도 밝히고 있다.

762공정에서는 필수적으로 존재해야 하는 팽창제 때문에 광조명의 임계성이 간과되었다고 말할 수 있어도 광조명의 중요성을 밝히지 못하고 있다. 그러나 489공정은 팽창제 하에서의 광조명에서는 65°C이하의 온도가 이용되어야 함을 밝히고 있다. 762공정의 결점은 (a) 팽창제가 요구되고, (b) 일정 온도에서 유지되어야 하며, (c) CPVC생성물은 115°C이하의 열 뒤틀림 온도(HDT로 약칭됨)를 가진다는 점이다. 본 발명에서 언급된 바와 같이 어느 특정한 공정조건하에서는 팽창제의 사용이 불필요하게 되며 동시에 생성물의 질과 공정의 경제성이 보다 향상됨이 밝혀졌다.

팽창제를 쓰지 않은 PVC의 물염소 처리 공정의 개발에 노력이 집중되었다. 예를 들면 미국특허 3,506,637호에서는 팽창제 없이 조절된 산소 공급하에서 염소처리되는 특별히 제조된 PVC의 사용을 밝히고 있다. 미국특허 3,534,013호에서는 또한 염소화된 저급알칸 존재하에서 염화비닐단량체의 현탁 또는 에멀전 중합으로 제조된 PVC의 염소화를 다루고 있다. 미국특허 4,049,517호(이하에서는

517공정이라고 약칭하기로

자체온도 변화나 65℃이상의 등온반응의 중요성은 517공정에서는 간과되었다. 이는 용해되는 Cl₂의 양이 상압하에서 및 배로 증가될지라도 그 반응 속도는 상압하에서는 거의 같다는 사실로서 명백한 기체에 대한 온도와 압력의 기대되는 상관관계 때문이었다. 이로부터 Cl₂는 상압하의 반응에서는 불충분하다는 결론을 얻을 수 있다. 이 사실은 본 발명의 공정과는 상치됨이 밝혀졌다.

앞에서의 여러 참증들에서는 PVC의 느린 염소화반응 속도가 인지되고 있으며 팽창제의 제거가 바람직함을 다루고 있는 것들도 있지만 높은압력, 높은온도, 산소의 부재, 그리고 자외선의 일정한 양과 강도가 이용된다면 팽창제는 배제될 수 있다는 사실을 밝힌 참증들은 없다. 또한 그러한 공정조건들의 조합으로 액상에서의 Cl₂의 농도가 매우 증가되어서 낮은 Cl₂ 농도의 속도제한 효과가 회피될 수 있음을 밝히고 있는 것들도 없으며 아울러 수용액상에서 PVC의 CPVC로의 전환속도가 반응 기내에서의 자체온도 변화 중에 압력이 뚜렷하게 변하지 않을 정도의 속도일 것이라고 기대할 수 있는 것들도 없다. 또한 PVC의 높은 공극율은 염소화 속도를 증가시킨다는 사실은 알려져 있으며 고압에서 저급의 CPVC생성물이 형성된다는 사실도 알려져 있다. 또한 상기의 참증들은 팽

본 발명에 따른 공정은 거대입자 폴리(염화비닐)수지의 수중염소화에 있어서 압력과 온도와의 유일한 상관관계에 근거하고 있다. 이 상관관계는 생산되는 CPVC의 열안정성(DTS라 약칭하기로 한다)에 영향을 미치며 CPVC의 생성 속도에도 영향을 미친다. 지금까지 압력은 광조명되는, 즉 화학선복사에 의해 촉매화되는 물염소화에 영향을 미치지 않는 것으로 생각되어 왔다. 광조명되지 않는 반응에서는 팽창제가 없으면 나쁜 결과를 초래하는 것으로 여겨져 왔다. 이전의 기술은 클로로포름과 같은 팽창제 하에서의 수용액상 현탁액의 광조명염소화에 대한 것이었는데 이에서는 반응 온도는 65℃이상 올라가지 않는다. 이는 팽창제가 저비점의 용매일 뿐 아니라 65℃이상의 온도는 상업적으로 이용가능한 CPVC의 생산에 해롭기 때문이다. 따라서 고온과 고압의 임계성은 필요치가 않았다. 또한 팽창제 없이 PVC의 현탁액이 광-염소화되는 경우 산소부재의 임계성도 불필요하였다.

본 발명에서 사용될 수 있는 PVC는 공극성의 고체 거대입자 형태로 질량 혹은 현탁 중합 기술에 의해 얻어질 수 있는 염화비닐의 중합체이다. "거대입자"란 임의로 뭉쳐진 중합체의 1차 입자들의 덩어리를 의미한다. 한중의 거대입자는 미세한 모래같은 느낌을 준다. "알갱이"라고 칭하여지기도 한다. PVC의 거대입자들은 그 형태를 그대로 유지한다. PVC나 CPVC의 거대입자는 그 평균직경이 20마이크론이며 50마이크론 이상의 것들이 많다. 각 거대입자들의 크기의 분포는 50~500마이크론 범위이며 일반적으로는 0.05~5마이크론 범위이다. 각 거대입자들은 100~200마이크론, 대개는 0.5마

PVC와 CPVC의 형상(특히 공극성과 표면적)은 중합체가 주도된 뒤의 물리적 성질을 결정하여 주는 중요한 성질 등이다. CPVC는 PVC의 염화에 의해 유도되는 것이기 때문에 CPVC의 성질들은 PVC가 중합되는 조건을 잘 조절함으로써 상당히 변화시킬 수 있다. 그러한 공정은 미국특허 3,506,637호 및 3,534,103호에 나타나 있다.

PVC 거대입자들의 내부 형상은 화학선복사로 촉매화 되는 유동층 공정내에서 비교적 빠른 염소화를 제공하여 주도록 조절될 수 있다. 따라서 높은 염소화속도를 얻으려면 공극율이 큰 PVC를 사용하는 것이 바람직할지라도 얻어지는 PVCP의 성질들은 너무 나빠서 상업적 요건을 충족시킬 수 없는 것이다. 그러므로 PVC출발물질의 선택은 주로 이용되는 공정의 특성에 따라 좌우된다. 공정의 선택은 어느 특정된 출발물질에 따라야 하기 때문에 이러한 상호 의존성은 각 선택에 있어 어느 것에 고정시켜야 하는지에 대한 선택의 여지를 없애 준다.

출발물질로 가장 일반적인 것을 공극율이 0.23~0.35cc/g, 표면적이 1.0m²/g, 그리고 고유공극성이 0.95~1.2인 현탁중합된 PVC이다. PVC의 분자량은 그 자체의 공극성과 관련될 수 있다. 이것은 0.24g의 수지를 시클로헥산은 50ml에 용용시킴으로써 결정되어진다. 이때 이 용액을 적당한 우벨로드 점도계내에 여과시켜 넣는다. 용액의 유동시간은 다수의 농도에서 유동데이터를 얻기 위하여 네개의 다른 희석액에서 결정된다."

$$\text{고유점도} = n_1 = (2.303/C) (\log n_{rel}) = \ln(n_{rel}/C)$$

본 발명의 공정에서 유용한 PVC수지 출발물질은 분자량이 커서 그의 n₁는 0.5~1.4범위이며 가장 흔히 사용되는 PVC수지는 n₁이 0.8~1.1 정도인 수지이다.

상업적 및 경제적으로 유용한 CPVC를 얻기 위해서는 고농도의 수성 현탁액의 PVC가 염소화되어야 함이 밝혀졌다. 그러나 그러한 고농도의 현탁액은 균일하게 염소처리될 수 없다. "균일한 염소처리"란 평균밀도의 20%를 벗어나지 않는 밀도를 가지며 평균 표면적의 30%를 벗어나지 않는 표면적을 갖는 CPVC를 의미한다. "비교적 고농도"란 현탁액중에 PVC고체가 15~35중량% 함유되어 있음을 의미한다. 수중의 PVC현탁액의 그러한 고농도액의 물리적 성질은 저농도액의 그것과 매우 다르기 때문에 그것과 매우 다르기 때문에 그 각각의 염소처리 문제는 매우 다르며 현탁액의 점도, 자외선관의 침투, 액체와 고체 내외로의 가스의 확산등과 같은 인자들은 공지의 방법으로 산정하여 이용할 수 없다. 규정된 범위 이상의 PVC농도는 비균일하며 비경제적인 생성물을 야기시킨다. "현탁 수용액"이란 물속에 현탁된 PVC거대입자들의 슬러리 모양의 혼합물을 의미한다. 산을 가함으로써 물이 처음에는 산화되지 않더라도 염소화 중에 염산이 형성되며 이는 물 속에 흡수된다. 현탁액 중의 PVC의 상기와 같은 규정 농도는 생성물의 질을 손상시키지 않고 주어진 반응기 부피에 대해 CPVC의 높은 수율을 제공하여

염소화가 시작되기 이전에 현탁 수용액으로부터의 제거는 원하는 CPVC를 얻기에 꼭 필수적이다. 이는 통상의 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어 60° ~75℃에서 30% PVC를 유지시키면서 뜨거운 현탁액을 회분식 반응기에 넣고 그 온도에서 진공으로 하여 비등시킨다. 20℃ 정도의 낮은 온도도 이용할 수 있지만 저온에서의 산소의 제거는 비실제적이다. 산소의 제거는 현탁액을 교반시켜줌으로써 용이하게 된다. 수분 후에 반응기의 충전물의 크기, 온도 및 현탁액의 초기산소 함량에 따라 모든 산소

가 제거됨이 밝혀졌다. 산소 농도의 측정에는 어떠한 테스트 방법도 사용될 수 있으며 슬러리 내에 100ppm이하의 산소를 유지하는 것이 바람직하다.

산소가 제거되는 동안에 현탁액의 온도는 낮아져서 광염소화 반응이 시작되는 초기온도인 60~75°C 범위 내의 온도까지 다시 가열시키는 것이 필요하다. 그러한 가열은 Cl₂가 액체 Cl₂로부터 현탁액중으로 유입된 후에 요구된다. 또한 그 압력이 25psig에 이를 때까지 요구되는데 이 시점에서 현탁액은 Cl₂로 포화된다. 압력은 다소 높은 압력, 즉 35~100psig정도가 일반적이다. 100psig이상의 고압도 이용할 수 있다. 반응기에 충전되는 Cl₂의 양은 Cl₂실린더 내의 중량 손실에 의해 결정된다.

반응기가 Cl₂로 가압된 후 그 반응기는 60~75°C 온도 범위로 올려지며 이 온도에서 현탁액은 1~45분 동안 유지된다. 이로써 Cl₂가 거대입자 내로 확산될 기회가 부여된다.

75~120°C 정도의 온도 범위도 이용될 수 있다. 열 개시는 75°C에서 시작되며 염소화 속도는 온도 증가와 함께 증가된다. 온도가 현탁액의 비등점을 초과하게 되면 반응기가 적절히 가압되어야 함은 물론이다.

60°C 이하에서는 보다 긴 침잠시간이 요구되지만 45분 이상의 시간은 좋지 못하다. 불필요하게 긴 침잠시간은 CPVC생성을 가속시키려는 본 물염소화 공정의 일차적인 목적의 달성을 저해시킨다.

반응기 내의 비교적 높은 압력은 거대입자들로부터 HCl과 HOCl의 이탈을 이완시킬 뿐 아니라 CPVC의 안정성을 해치는 정도로 거대 입자들의 공극율에 악영향을 미친다. 침잠시간중에 현탁액을 교반시키는 것이 일반적이다. 현탁 수용액은 예열된 PVC현탁액이 반응기에 충전되는 시간부터 CPVC슬러리의 배출이 완료되는 시간까지 계속 교반되는 것이 보통이다.

본 발명의 공정은 침잠단계 없이 행할 수도 있지만 이는 비경제적이다. 예를 들면 PVC현탁 수용액으로부터 산소를 제거한 뒤 도입 이전에 광선이 조사될 수 있다. 염소화는 반응기내의 온도와 압력에 좌우되는 속도로 진행된다. 온도와 압력이 침잠단계 없이 알맞은 속도를 제공하기에 충분한 수준까지 상승되면 CPVC의 균일성이 부여된다.

침잠시간 후에 현탁액은 489공정에서 언급된 방법에 따라 자외선 광으로 광-조사된다. 비교적 고농도의 현탁액을 이용하여 높은 속도의 염소처리를 이루기 위해서는 현탁액 1갤런당 5~50와트 정도로 일정한 고강도의 광선이 이용되어야 함이 밝혀졌다. 우선적인 높은 수준의 광-조사를 써서 이전의 현탁 수용액 염소화에서 보다 매우 높은

높은 반응 속도는 생성물의 질이 손상됨이 없이 이루어져야 한다.

비광조사 현탁액의 염소화 공정에 관한 762공정과는 반대로 본 공정에 따른 60°C 및 40psig에서 침잠시간 및 광조사를 이용한 PVC의 현탁 수용액의 염소화는 0.01~0.04min⁻¹의 반응 속도와 100~130°C의 HDT를 제공한다. 반응 속도는 1차 반응이기 때문에 다음 공식을 기초로 하여 계산된다.

$$K = -2.303 \ln \frac{(1-x)}{t}$$

위에서 x 는 탄소 1원자당 염소원자 1개의 부분전환 비율, 그리고 t 는 시간(단위 : 분)이다.

현탁액을 광조사시키는 동안에 상승된 온도와 압력을 넓게 변화시키면서 염소화 반응을 행하면 적당한 품질과 안정성을 지닌 CPVC가 생성되지 않음이 밝혀졌다. 상승된 압력에서는 (a) 염소화 반응을 60° ~75°C에서 시작해서 그보다 고온에서 완결시키거나, (b) 60° ~125°C범위내에서 온도를 일정하게 유지시키는 것이 필수적이다.

아무런 추가적인 가열도 필요하지 않다. 이는 자체 발생된 열이 온도를 증가시켜 주기에 충분하기 때문이다. 압력이 충분히 높을 경우 120°C 정도의 높은 종료 온도도 가능하다. "종료온도"는 염소화 반응이 "종료"되는 온도이다. 위의 "(a)"항에서의 정확한 종료 온도는 여러가지 요인에 따라 좌우된다. 침잠온도, 수지의 질량, 그리고 광조사수준을 조정하는 것이 가장 일반적이다.

상기의 "(a)"에서 언급한 과정에서처럼 PVC현탁액을 등온상에서 광염소화시키

상기의 "(a)", "(b)" 중 어느 과정이 이용되건 염소화 반응의 진행은 반응기 내의 유리염소를 고갈시키며 추가의 Cl₂가 압력의 유지를 위해 반응기 내에 도입되어서 이로써 PVC의 CPVC로의 원하는 전환수준을 이루게 한다.

전환 수준은 Cl₂공급실린더로부터 공급되는 Cl₂의 양으로 측정된다. 압력의 지나친 교란은 CPVC의 질을 나쁘게 하기 때문에 압력이 20%이상 교란되도록 허용하는 것은 바람직하지 못하다.

충분한 염소가 반응기에 가해져서 PVC가 50% 정도 전환되거나 CPVC의 원하는 밀도가 1.5~1.65g/cc로 되면 반응기로의 염소의 흐름은 정지된다. 그 현탁액은 냉각되지 않고 원심 분리되며 수용액상으로부터 CPVC가 공급된 후 염산이 CPVC로부터 제거된다. 이 CPVC는 대개 알칼리 수용액으로 중화된다. CPVC생성물을 물로 씻어 잔

본 발명의 염소화 생성물은 25°C에서 1.5~1.8g/cc의 밀도를 가지며 100~135°C의 HDT를 갖는다. 보통의 공정으로 제조된 CPVC이상의 HDT의 증가는 CPVC분자에 보통 이상의 1,1,2-3염화 에틸렌이 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. 489공정이 연장된 시간 동안 조작되면 수지의 상당부분이 탈색되며 나쁜 성질을 갖게 된다.

본 발명의 물-염소화공정에 따라 제공된 CPVC는 그 화학적 저항성, 내구성, 유연성, 그리고 열에 대한 안정성들이 기타의 공정에 의한 CPVC보다 우수하다. 안정화제 없는 수지는 공기중에서 400°F~425°F로 최소 10분간 가열되었을 때에도 그 질이 떨어지지 않았다. 그의 염소함량은 57.4~70.9중량%이

다. 일반적인 수지는 1.50~1.65g/cc(65.3~69.7% 염소)의 밀도를 가지며 100° ~135℃의 HDT를 갖는다. 가장 일반적인 수지는 그 밀도 범위가 25℃에서 1.53~1.6g/cc(65.5~67%염소), HDT는 최소 100℃이다.

CPVC는 파이프, 탱크, 부속물, 특히 뜨거운 물이나 다른 뜨거운 부식성 액체를 처리하는 분야에서의 부속물들의 제조에 유용하다. 그의 용도는 특히 공업용 및 가정용의 온수 제조에 있어 유용함이 밝혀졌다.

보통 소량의 다른 수지나 고무, 즉 염소화된 폴리에틸렌, 스티렌-아크릴로니트릴-공중합체, 또는 염소화된 이소부틸렌이 염소화된 PVC와 혼합되어 그의 충격에 대한 저항이나 역학적인 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 안료, 윤활제, 그리고 안정화제 등이 그들과 조합될 수 있다. 본 발명에 따라 팽창제를 쓰지 않는 CPVC의 제조 속도가

역학적 열안정성("DTS")시험 : CPVC생성물을 안정화제, 플라스틱화제, 안료등과 혼합시킨 뒤 그것이 사용되는 특정된 상업적 제품에 맞는 선택된 첨가제를 가한다. 혼합된 조성물(이하에서 "생성화합물"로 칭함)은 몇번의 시험을 거쳐야 하는데 그 중 가장 중요한 시험 중의 하나가 DTS시험이다. 이 시험은 소량의 생성화합물을 가지고 행하여진다.

대표적인 시험 화합물의 처방은 P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss등의 "염화 폴리비닐 및 염소화된 염화 폴리비닐을 위한 폴리에테르 조절제"(Advenaces in chemistry series, No. 128, Amerchem. Soc., 1973)에서 언급되었다. 이는 다음과 같다.

품 질	중량부분
CPVC (Geon 633×561)	100.
안정제(디부틸틴티오글리콜레이트)	2.5
TiO ₂ (루틸)	5.0
윤활제(저분자량의 폴리에틸렌)	1.0
염소화된 폴리에틸렌	8.75

위의 요소들을 400°F로 가열된 직경 6인치의 밀에서 갈아 혼합시킨다. 시험화합물을 냉각시킨 다음 두꺼운 조각으로 자른다.

로울러 타워 5의 브라벤더 플라스토그래프 측정 헤드모델 GT 545를 써서 혼합용기 온도를 400°F에서 유지시킨다. 다음에 65g의 시험화합물을 헤드에 가한 뒤 3분간 가열시킨 후 믹서를 35rpm으로 시동시킨다. 혼합 헤드의 토오크와 화합물의 온도는 시간의 함수로 기록된다.

토오크(m-g)을 시간의 함수로 기록하여 토오크 곡선을 얻는다. DTS시간은 굴곡점("점 B"로 약칭됨)을 통하는 기울기와 곡선의 일정한 토오크의 연장선의 교차점을 결정된다. 점 B는 토오크 곡선으로부터 쉽게 얻을 수 있다. 이에서 얻은 DTS시간은 시험화합물의 상업용 장치내에서의 성능에 따라 연관지을 수 있다.

DTS시간은 혼합헤드 내의 화합물의 온도에 의해 영향을 받으며 높은 온도는 DTS시간을 지수함수적으로 감소시킨다. DTS시간은 다음의 식에 의해 435°F의 표준온도로 보정된다.

$$\log \theta_c = \frac{435 - T_B}{-81.04} + \log \theta_A$$

위에서 T_B : 굴곡점에서의 화합물의 온도

θ_A : DTS시간

그리고 θ_c : 435°F 로 보정된 DTS시간이다.

다음의 실시예들은 일반적인 목적의 PVC수지의 염소화에 대한 다양한 시험들의 보기이다. 이들 중 몇몇은 이전의 기술에 따른 공정에 따라 행해지고 있다. 팽창제를 쓰는 PVC의 염소화를 위한 이전의 공정과는 달리 본 공정은 현탁중합된 PVC의 사용에만

[실시예 1]

489공정에 따른 염소화 : 외부에 재킷이 있으며 날개 있는 터빈이 설치된 2,500갤런용 반응기에 물 1,450gal과 슬러리 탱크내에서 약 52℃로 예열된 슬러리나 현탁액 형태의 GeOn 103Ep수지(고유점도 =1.0)와 같은 PVC 2,700lb를 충전시킨다. 약 100psig까지의 압력에서 조작하기에 적당한 반응기를 꼭 막아서 적어도 6psig까지 조금씩 가압되도록 한다. 따뜻한 현탁액에 클로로포름 675lb를 가하고 교반시켜서 클로로포름이 반응 기내에 고루 분산되도록 한다. 다음에 PVC의 현탁액이 교반되는 동안에 염소를 직접 터빈의 아래쪽으로 분출시키고 현탁액 중에 잠긴 4개의 4,500와트 자외선 광원을 켜서 염소화반응을 시작한다.

냉각수를 반응기의 재킷을 통해 순환시켜서 온도를 52℃로 유지한다. 압력이 5psig가 될 때까지 염소를 계속 주입하며 그 속도는 압력이 조절될 수 있도록 제어하여 준다. 총 1,500lb의 염소가 주입되면 그 공급을 중단한다. 충전되는 염소의 양은 반응의 완결시에 예정된 밀도를 갖는 CPVC생성물을 형성시켜 주는 양으로 되도록 계산된다. 이 실시예에서는 밀도는 약 1.56g/cc이고 염소함량은 66.8%이다.

실질적으로 모든 유리염소가 반응될 때까지 염소화 반응이 계속된다. 이는 반응기의 압력 게이지에

나타나는 진공도에 의해 확인될 수 있다. 광원을 끄고 약 15분 후 반응기를 연 뒤 내용물을 비운다. 반응기가 PVC현탁액으로 충전되기 시작해서부터 반응기를 비울 때까지의 시간은 약 8시간이다. CPVC 생성물은 비운 현탁액으로부터 회수되며 부착된 HCl은 증기추출로 제거되거나 알칼리로 중화시킨다. HCl이 없는 CPVC는 용.

[실시에 2]

762공정을 이용한 염소화 : 실시예 1에서와 같은 반응기내에서 2,700lb의 GeOn 103Ep PVC수지와 60℃로 가열된 물 1.450gal의 현탁액을 교반시키면서 675lb의 클로로포름을 가한다. 15분 후 염소를 반응기에 주입시켜서 그 양이 1,500lb로 되게 한다. 반응이 시작되고 염소가 계속 주입되어서 압력이 80psig로 유지되게 한다. 염소공급을 중단한 뒤 반응을 종결시킨다. 앞서와 같이 냉각수를 재킷으로 순환시켜 온도를 60℃로 유지한다. 반응에 걸린 시간은 9시간 정도이다. CPVC생성물을 회수하여 시험한다. 이 실시예에서 얻은 CPVC의 DTS는 약 9분이었는데 이는 상업용 CPVC로는 불충분한 값이다.

[실시에 3]

앞의 실시예에서와 같은 반응기에 Geon 103Ep PVC수지 2,700lb와 물 1,450gal의 현탁액을 적어도 그 표면 근처에서 끓을 때까지 진공으로 유지한다. 거의 모든 산소가 현탁액으로부터 배출될 때까지 진공과 교반을 유지한다. 대표적인 진공조절은 62℃에서 164mmHg로 15분간 유지시키는 것이다. 터버빈 아래에서 염소를 주입시킴으로써 진공을 깨고 현탁액중에 염소를 고루 분산시킨다. 반응기가 33psig의 압력이 될 때까지 염소를 계속 공급시킨다.

30분 정도의 침잠기간동안 62℃, 33psig에서 반응기를 유지시킨 뒤 4개의 자외

반응기의 내용물을 비워서 중성으로 만들어 여과시킨 뒤 세척, 건조시킨다. 총 반응 소요시간은 4시간 이하이다. 형성된 CPVC는 겉모양이 실시예 1에서의 그것과 거의 같지만 그의 DTS는 12분 이상이다. 65^o ~120℃의 온도변위 하에서 유사한 방법으로 다시 가동시키면 보다 우수한 DTS를 지나는 CPVC를 얻는다. 특히 30psig이상의 압력 및 65℃이상의 온도에서 조작하면 DTS가 12분 이상인 생성물을 얻는다.

[실시에 4]

앞에서와 같은 반응기에 80℃로 가열된 Geon 103Ep PVC수지 5,700lb와 물 1.450gal의 현탁액을 실시예 3에서와 같이 진공으로 유지시켜 산소를 제거한다. 압력이 38psig가 될 때까지 염소를 반응기에 주입시킨다.

염소화가 개시되는데 광원은 켜지 않은 채로 둔다. 약 1,000lb의 염소가 반응기 내로 주입되는 동안 반응기 재킷에 적절한 냉각수를 순환시켜서 반응 온도를 80℃로 유지한다. 이 시점에서 반응은 느리게 나타나며 반응기 내의 압력은 염소공급이 중단된 때에도 뚜렷하게 감소되지 않는다. 반응이 완결될 때까지 광원을 켜고 총 1,450lb의 양이 될 때까지 염소를 계속 공급한다. 실시예 3에서와 같이 하여 반응이 종결되도록 하고

총 반응소요 시간은 4시간 이하이다. 첫 단계의 열 개시와 두번째 단계의 반응완결에서 형성된 CPVC의 DTS는 12분이다. 위와 유사한 방법으로 65^o ~120℃에서 현탁액이 비등되지 않도록 주입되는 염소에 의해 충분한 압력을 유지시켜 주면서 행하면 좋은 품질과 높은 열안정성을 지니는 CPVC를 얻는다.

[실시에 5]

단일 단계 등은 염소처리 : 실시예 4에서와 유사한 방법으로 같은 반응기에 80℃로 가열된 PVC현탁액을 충전시켜 교반을 유지하면서 진공으로 유지하여 산소를 이탈시킨다. 압력이 38psig가 될 때까지 반응기에 염소를 주입시키고 즉시 광원을 켜다. 반응의 개시는 뚜렷하게 나타나지 않으며 반응기 재킷 내에 냉각수를 공급함으로써 80℃로 유지되는 단일단계 반응에서 광 염소화가 진행된다.

실시예 4에서와 같이 1,450lb의 염소를 충전하고 광원을 켜채 반응하도록 한 다음 염소 공급을 중단시킨다. 총 반응소요시간은 4시간 이하이다.

형성된 CPVC는 회수되어 앞에서와 같이 시험된다. 그의 DTS는 12분 이상이다.

상기의 실시예 3,4 및 5에서는 클로로포름 팽창제를 쓰는 실시예 및 3에서 보다 소량의 염소(1,450lb)가 반응기 내로 주입됨을 알 수 있다. 이 차이는 팽창제와 함께 부반응에서 소모되는 염소에 기인된다.

또한 실시예 3,4 및 5에서는 자외선 광원의 존재여부에 관계없이 PVC출발물질의 Tg이하의 온도에서 염소화가 시작되고 있다. 그러나 Tg는 보통 ±3℃의 오차로 측_{cc}

(57) 청구의 범위

청구항 1

15 내지 35중량%의 폴리(염화비닐)을 함유하는 폴리(염화비닐)의 현탁수용액을 상승시킨 압력하에서 조작가능한 반응기에 도입하고, 그 현탁액으로부터 모든 산소를 필수적으로 배출시킨 뒤, 압력이 25 내지 100psig범위 내로 될 때까지 염소를 반응기에 주입하고, 상기 폴리(염화비닐)을 자외선광으로 조사하면서, 염소화중에 약 65^o ~120℃범위로 종료 온도를 유지시키고, 반응이 진행됨에 따라 반응기내의 압력이 상기 압력 범위 내에서 일정하게 유지되도록 반응기 내에 염소를 주입시킨 다음, 염소화된 폴리(염화비닐)의 현탁액을 생성시키기에 충분한 만큼의 염소가 주입되었을 때 그 염소의 공

급을 중단한 후, 상기의 염소화된 폴리(염화비닐) 현탁액으로부터 고체상의 거대입자의 염소화된 폴리(염화비닐)을 분리시키고 그 현탁액 내에 존재하는 염산수용액을 제거함을 특징으로 하는 밀도가 25°C에서 1.50~1.65g/cc인 염소화된 폴리(염화비닐)수지의 제조 방법.