(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7] C08F 2/24 C08F 2/16		(45) 공고일자	2000년03월15일
		(11) 등록번호	10-0249052
		(24) 등록일자	1999년12월22일
(21) 출원번호	10-1997-0024450	(65) 공개번호	특1998-0002070
(22) 출원일자	1997년06월13일	(43) 공개일자	1998년03월30일
(30) 우선권주장	8/663496 1996년06월14일 미국(US)		

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 마쉬 윌리엄 에프
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201
(72) 발명자 리처드 헨리 보트
미국, 펜실베니아, 매컨지, 체리 레인 1610
프랭크 비토 디스테파노
미국, 펜실베니아, 매컨지, 갭 로드 360
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 백영란

(54) 충분히가수분해된폴리(비닐알코올)존재하에제조되는아크릴계에멀션

요약

본 발명은 유일한 안정화제로서 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 또는 부분적으로 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 및 연쇄 전달제 존재하에 중합하는 아크릴 에스테르 단량체로 구성된 에멀션 조성물에 관한 것으로서 상기 저분자량 폴리(비닐 알코올)의 분자량은 5,000 내지 13,000이다. 본 발명 조성물은 공지된 선행 기술에 비해 기타 계면활성제 또는 특별한 가공을 필요로 하지 않으면서 충분히 가수 분해된 폴리(비닐 알코올)을 혼입시킬 수 있는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리(비닐 알코올) 존재하에 폴리아크릴레이트의 안정한 에멀션을 제조하는 방법 및 그 제조된 에멀션에 관한 것이다.

폴리(비닐 알코올)은 많은 비닐 에스테르 단량체의 에멀션 중합화를 위한 안정화제로 광범위하게 사용된다. 안정화제로서 폴리(비닐 알코올)을 사용하므로써 접착제, 실란트, 코우팅 및 결합제와 같은 용도에 유용한 입자 크기 조절, 유동특성 및 가교특성을 얻게된다. 하나의 제한은 중합하고자 하는 아크릴 단량체의 중량을 기준으로 비교적 적은 양, 예컨대 12 중량%이하의 안정화제를 사용하여서는 안정한 아크릴 에멀션을 제조할 수 없는 것이었다. 폴리(비닐 알코올)의 또 다른 제한은 높은 고체함량 예컨대, 45중량% 이상을 갖는 아크릴 에멀션에 대한 안정화제로서 이것의 사용을 확대하는 것은 산업적으로 불가능하다는 것이었다. 이러한제한을 극복하려는 많은 시도가 있어왔으며 이를 행하는 데 있어서의 모든 시도는 일반적으로 방법 또는 조성상의 변화에 의존하여왔다.

하기 특허 및 관련 문헌은 아크릴 불포화도를 갖는 단량체로 이루어진 단량체 혼합물의 에멀션 중합화에 대한 안정화제 시스템으로서 폴리(비닐 알코올)을 사용하는 것에 관하여 언급하고 있다.

영국 특허 제1348449호 및 파머 디. 비.["폴리비닐 알코올-개발"C. A. Finch ed. John Wiley & Sons, New York, NY, (p 459, 1992)]는 비이온 또는 음이온 표면활성제를 사용하여 아크릴 에멀션을 제조하는 것을 개시하고 있다. 폴리(비닐 알코올)은 그 자체로, 안정한 에멀션을 제조하는 데는 부적합한 것으로 인용하고 있다.

미국 특허 제5,326,809호는 광범위한 에틸렌계 불포화 단량체의 에멀션 중합화에 대한 안정화제로서 비닐 알코올 및 비닐 아민의 공중합체를 사용하는 것을 개시하고 있다. 대표적인 비닐 알코올과 비닐 아민의 공중합체 안정화제는 50 내지 99몰%의 폴리(비닐 알코올) 및 0.1 내지 50%의 폴리(비닐 아민)을 함유한다. 아크릴 단량체만을 단독으로 사용하는 모든 예는 에멀션 안정화도를 강화시키기위해 계면활성제를 첨가하는 것을 보여준다. 몇몇 안정화도 향상은 아민 작용성을 통해 이루어졌다. 또한 상기 아크릴 단량체는 메틸 아크릴레이트인 바, 그것의 큰 수용성으로 인해 본질적으로 PVOH와 함께 안정화시키기가 용이하다.

미국 특허 제5,354,803호는 충분히 가수분해된 저분자량의 폴리(비닐 알코올) 12 내지 35 중량%를 포함하는, 계면활성제를 함유하지 않으며 포름알데히드를 함유하지 않는 폴리(비닐 알코올)그래프트 공중합체

제조를 개시하고 있다. 이 작업에서, 고 농도(12-35중량%) 폴리(비닐 알코올)을 사용하여 상기 폴리(비닐 알코올)에 대한 아크릴 단량체의 화학적 그래프트 중합을 촉진한다. 또한, 제조된 상기 에멀션의 고체함량은 일관되게 40 중량%이하이다.

미국 특허 제5,364,904호는 유리 섬유용 호제(sizing agent)로 사용되는 공중합체 에멀션의 제조를 개시한다. 이 에멀션은 알킬(-메트)아크릴레이트 단량체를 함유하며 폴리(비닐 알코올)로 안정화된 에멀션을 마이크로유동화시킴으로서 형성된다. 비록 상기 폴리(비닐 알코올)의 가수분해 임계값을 기술하지는 않았으나 상기 폴리(비닐 알코올)은 70%이상의 가수분해도를 갖는 것이 바람직하다. 본 예는 상기 에멀션의 안정성을 확실하게 촉진시키는 계면활성제의 첨가를 보여준다.

영국 특허 제1,438,449호는 모든 아크릴 에멀션 조성물을 안정화시키는 수단으로서 산 또는 머캅탄기를 함유하는 폴리(비닐 알코올)을 사용하는 것을 개시하고 있다. 또한 이 특허에는 모든 아크릴 에멀션 조성물에 대한 안정화제로 종래의 폴리(비닐 알코올)을 사용함에 있어 그 유용성이 떨어진다는 것을 지적하고 있다.

미국 특허 제4,670,505호는 보호 콜로이드 및 계면활성제의 존재하에 (메트)아크릴 단량체의 에멀션 중합화를 위한 안정화 시스템의 부분으로서 저분자량 아미노 알코올을 사용하는 것을 개시하고 있다. 50%이상의 분량으로 존재하는, 비닐 아세테이트를 함유하지 않는 아크릴 시스템을 만드는 것은 그것을 폴리(비닐 알코올)의 존재시에 제조하는 경우 불안정한 시스템을 얻는다.

미국 특허 제2,318,429호는 분산제로서 부분적으로 비누화된 폴리비닐 아세테이트를 사용하여 중합된 알킬 메타크릴레이트, 즉 메틸메타크릴레이트 및 이소부틸 아크릴레이트의 수성 분산물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 특허권자는 폴리아크릴레이트의 수성 분산물은 음이온 표면 활성제를 사용하여 얻어지나, 이 에멀션은 양이온 표면 활성제에 의해, 다가 금속 이온에 의해 그리고 양전하를 띠는 에멀션 및 분산물에 의해 쉽게 응고되므로 텍스타일 피니시로서 제한된 이용성을 갖는다고 명시되어있다. 상기 특허권자는 40-130의 비누화값 및 약 20cp의 점도(20℃로서 4% 수용액)를 갖는 부분적으로 비누화된 폴리비닐 아세테이트 존재하에 알킬 아크릴레이트를 중합시킴으로써 콜로이드성 시스템을 만들 수 있다는 것을 개시하고 있다. 표 1 은 폴리메틸메타크릴레이트 및 부분적으로 비누화된 폴리비닐 아세테이트 및 완전히 비누화된 폴리비닐 아세테이트를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 특허권자는 완전히 비누화된 폴리비닐 아세테이트를 함유한 에멀션이 불안정하다는 것을 개시하고 있다.

미국 특허 제2,407,107호는 알킬 아크릴레이트 단량체를 수용액중에서 유화하고 중합시키는 에멀션 중합화에 의해 알킬 아크릴레이트 중합체의 안정한 분산물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 수용성의, 부분적으로 비누화된 폴리비닐 아세테이트는 유화제로서 사용되며 광유 또는 왁스와 같은 소량의 석유 탄화수소와 공존한다. 상기 탄화수소는 알킬 아크릴레이트 단량체 중량을 기준으로 약 0.5-5중량%의 분량으로 사용되며 전형적으로 10-40중량%의 중합된 알킬 아크릴레이트를 함유하는 에멀션의 안정성을 강화하는데 사용된다.

미국 특허 제2,773,050호는 아크릴 에스테르를 중합하는 방법을 개시하고 있는 데 이는 히드록시 라디칼을 함유한 중합체(예, 폴리(비닐 알코올))와 혼화되며 그후 가교제 처리에 의해 경화될 수 있다. 상기 중합화는 히드록시 라디칼을 갖는 비닐 중합체(예, 폴리(비닐 알코올)) 및 임의로 유화제(예, 황산화된 지방족 알코올의 알칼리 금속염)로 구성된 수용액중의 아크릴 에스테르의 분산물을 제조하므로써 수행되는 것이 유리하다. 아크릴 수지 대 폴리(비닐 알코올) 및 에멀션의 중량비 범위는 약 80:20 내지 약 50:50 이며, 바람직하게는 80:20 내지 65:35이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 아크릴 불포화도를 갖는 단량체로 이루어진 단량체 혼합물의 에멀션 중합화에 대한 안정화제 시스템으로서 폴리(비닐 알코올)을 사용하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 개선된 아크릴 에멀션 조성물 및 이것을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 불수용성 아크릴 단량체 시스템을 중합하는 것에 있어서, 특정한 가수분해 정도를 갖는 폴리(비닐 알코올)을 주성분으로 하는 안정화제 시스템 및 연쇄전달제 존재하에서 아크릴 단량체를 중합하는 것을 특징으로 한다. 이 매체는, 접착제, 코우팅, 결합제 및 시멘트 첨가제와 같은 용도에서의 사용에 적합하며 유용한 특성을 갖는 에멀션 제조를 가능하게 한다. 본 발명가들은 거의 모든 아크릴계 불수용성 단량체 시스템(아크릴 단량체 과반수 이상이 메틸 아크릴레이트 보다 큰 탄소 함량을 가지며 그 모든 아크릴 에멀션 시스템을 45 중량%이상의 높은 고체 함량에서, 에멀션 중량을 기준으로 12중량%이하의 폴리(비닐 알코올)농도에서 안정화함)을 거의 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 및 86% 이상의 가수분해값 및 약 5,000 내지 13,000의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리(비닐 알코올)을 주성분으로 하는 안정화제를 사용하여 중합할 수 있다는 것을 발견하였다. 약 96.5 %이하의 가수분해도는 저분자량 폴리(비닐 알코올)중에 사용될 수 있는 반면, 고분자량 폴리(비닐 알코올)은 불안정성을 유도한다.

본 발명과 관련한 몇가지 잇점은 다음과 같다.

* 폴리(비닐 알코올) 보호 콜로이드를 안정화제로 사용하여 높은 고체함량의, 거의 모든 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있으며 ;

* 폴리(비닐 알코올)을 비교적 낮은 수준 예를 들면, 단량체 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 일반적으로 3 내지 5 중량%으로 함유하는 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있으며 ;

* 종래의 계면활성제 또는 탄화수소 가용화제 또는 마이크로 유동화 기술을 사용하지 않고도 안정한 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있으며 ;

* 나무와 같은 다양한 기재에 대한 탁월한 접착성을 가지며 탁월한 습윤 강도 및 내수성을 갖는 아크릴계

에멀션을 제조할 수 있으며 ;

* 탁월한 필름 및 코우팅을 형성할 수 있으며 ;

* 폴리(비닐 알코올)로 안정화된 재분산가능한 아크릴계 중합체를 제조할 수 있으며 ;

* 낮은 점도를 갖는 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있다.

본 발명의 실시에서는, 폴리(비닐 알코올)로 구성된 안정화제 시스템을 안정화제로 사용하여 에멀션 중합법에 의해 거의 모든 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있다. 아크릴계 단량체, 특히 메틸 아크릴레이트의 불수용성 보다 적은 불수용성을 갖는 아크릴계 단량체는 폴리(비닐 알코올)을 안정화제로서 사용하는 에멀션 시스템내에서 중합되는 것이 거의 불가능하였다.

본 명세서에서 개시된 중합화 방법에서는 다양한 아크릴계 단량체를 사용할 수 있으며 이 아크릴계 단량체는 단독으로 또는 기타의 아크릴 계 단량체와 혼합사용될 수 있다. 아크릴산 및 메타크릴 산의 이러한 에틸렌계 불포화된 중합성 C_1-C_8알킬 에스테르로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸-헥실아크릴레이트 및 그것의 상응하는 메타크릴레이트를 포함한다. 이들중, 메틸메타크릴레이트 및 부틸아크릴레이트가 접착제, 코우팅, 결합제 및 시멘트적인 용도에 적합한 다양한 중합체 시스템을 제조하는 중합 방법에서 사용되는 바람직한 저급 알킬 아크릴레이트이다.

기타의 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴 에스테르와 공중합할 수 있다. 수득한 공중합체의 조성물은 용도에 크게 좌우된다. 전형적인 단량체는 비닐 아세테이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산 및 메타크릴산, 말레산 무수물 및 푸마르산 무수물 등을 포함한다. 또한, 히드록시 아크릴레이트 예를 들면, 히드록시 에틸 아크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트를 포함하는 약간 더 수용성인 아크릴레이트는 아크릴 에스테르와 공중합할 수 있다. 아크릴 에스테르외의 단량체는 상기 에멀션이 아크릴계 에멀션으로 간주되기 위해 최소량, 예를 들면 상기 중합체 제조시에 사용되는 단량체의 중량을 기준으로 약 10 중량%이하, 바람직하게는 5 중량%이하의 양으로 유지하여야한다. 더욱 친수성인 단량체, 즉 중합하고자 하는 아크릴 단량체 보다 더 친수성이 큰 단량체는 내수성을 유지하기위해 피하여야한다.

계면활성제, 가용화제 및 마이크로 유동화 기술을 사용하지 않고 높은 고체 함량, 예를 들면, 45 중량%이상의 고체함량을 갖는 모든 아크릴계 에멀션을 생성하는 하나의 열쇠는 거의 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 및 부분적으로 가수분해된(>86%) 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리(비닐 알코올)(분자량은 약 5,000 내지 13,000)을 안정화제로서 사용하는 데 있다. 저분자량, 즉 13,000 이하의 폴리(비닐 알코올)은 86% 가수분해된 것에서부터 충분히 가수분해된 것에 이르기까지 사용할 수 있다. 안정화제로 사용되는 폴리(비닐 알코올)의 농도는 중합된 총 단량체 중량을 기준으로 약 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 약 3 내지 약 7 중량%이다. 폴리(비닐 알코올)의 한 유형은 96.5%의 가수분해값을 갖는 것으로서, 즉 폴리(비닐 아세테이트)중의 아세테이트기의 96.5 %가 히드록실기로 전환된 것이다. 상기 아세테이트 기중의 96.5%미만이 히드록실기로 전환하는 경우, 즉 폴리비닐 아세테이트가 충분히 가수분해되지 않는 경우 그리고 분자량이 약 13,000 이상인 경우, 높은 고체 함량의 아크릴 에멀션 제형은 그릿화하는 경향이 있다. 가수분해값을 실질적으로 96.5%이하로 감소시키는 경우, 상기 라텍스는 불안정하게 될 수 있다. 폴리(비닐 알코올)의 두 번째 유형은 86%이상에서부터 충분히 가수분해된 것의 가수분해값 및 5,000 내지 13,000 범위의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)이다. 낮은 가수분해값 및 높은 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)은 선행 기술 분야에서 공지된 바처럼 낮은 고체함량의 아크릴계 에멀션을 제조할 수 있으나 낮은 폴리(비닐 알코올)안정화제 농도에서 높은 고체 함량의 에멀션을 제조할 수는 없다.

상기 폴리(비닐 알코올)의 분자량은 아크릴계 에멀션을 안정화하는 데 중요한 요소이다. 약 5,000 내지 약 45,000 범위의 수평균 분자량을 갖는 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올)을 사용하여야 한다(바람직한 범위는 약 15,000 내지 약 30,000). 낮은 가수분해값을 갖는 폴리(비닐 알코올)을 사용할 수는 있으나, 단, 그 분자량은 약 13,000을 넘지 않아야 한다.

충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올)들의 혼합물을 사용하여 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 그 혼합물의 한 유형은 저분자량 (5,000 내지 13,000) 폴리(비닐 알코올) 20 내지 80%, 바람직하게는 50 내지 75% 및 고분자량(예, 25,000 내지 45,000) 폴리(비닐 알코올) 20 내지 80%, 바람직하게는 50 내지 75%를 포함한다. 또 다른 혼합물은 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 및 혼자서는 에멀션 안정화를 허용하지 않았던 부분적으로 가수분해된 폴리(비닐 알코올)을 포함한다. 다시 말하면, 상기 안정화용 폴리(비닐 알코올) 모두가 충분히 가수분해될 필요는 없으며 약간 낮은 정도로 가수분해된 물질(예 15,000 이상의 분자량에서 85 내지 90%의 가수분해값)을 함유할 수 있다. 약간 낮은 가수분해값의 물질이 사용된다면, 에멀션이 덜 안정화되므로 그것의 농도를 면밀하게 모니터하여야 한다. 상기 저 가수분해 폴리(비닐 알코올)은 약 0 내지 25% 를 사용할 수 있으나 상기 폴리(비닐 알코올)의 나머지는 안정화제의 기타 성분으로서 98%이상의 가수분해값을 가져야 한다.

안정한 저급 알킬 아크릴레이트를 함유하는 에멀션을 제조하는 또 다른 열쇠는 연쇄전달제를 사용하는 데 있다. 이 연쇄전달제는 중합하고자 하는 단량체의 중량을 기준으로 약 0.2 내지 3%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5%의 분량으로 혼입될 수 있다. 대표적인 연쇄 전달제는 n-도데실 머캅탄과 같은 종래의 머캅탄 및 수용성 연쇄전달제를 포함한다. 전형적으로, 이러한 연쇄 전달제는 메틸메타크릴레이트를 기준으로 0.6 이상의 연쇄 전달계수를 가져야 한다.

폴리(비닐 알코올) 및 연쇄전달제 존재하에서 아크릴 산 및 메타크릴산의 저급알킬 에스테르의 에멀션 중합화는 종래의 지연 첨가중합법을 사용하여 또는 종래의 배치법에 의해 수행될 수 있다. 지연 첨가 중합법이 바람직한 데, 이는 중합하고자 하는 단량체 약 10 내지 30%를 안정화제를 함유한 중합반응기에 가하고, 그 단량체의 나머지를 일정 시간에 걸쳐 첨가한다. 첨가하는 시간은 다양할 수 있으나, 종래의 방법은 2 내지 4 시간의 일정 시간에 걸쳐 단량체를 첨가할 것이다. 추가 상술은 미국 특허 제 5,326,809호에 개시되어있으며 이는 본 명세서에서 참고로 인용한다.

종래의 에멀션 중합방법에서 처럼, 사용되는 촉매는 과산화물(예, t-부틸 하이드로퍼옥사이드), 과황산염

(예, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄등)등과 같은 자유 라디칼 형성 촉매이며 뿐만아니라 아조화합물(예, 2,2-'아조 비스아미디노 프로판 하이드로 클로라이드) 및 환원 시스템(예, 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트 및 나트륨 에리트로베이트)도 촉매로서 사용된다. 산화제는 일반적으로 상기 중합화 시스템내로 도입되는 단량체들의 중량을 기준으로 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%의 분량으로 사용된다. 환원제는 필요한 당량으로 또는 화학량론적 양으로 수성 시스템으로서 첨가된다.

에멀션 상태의 아크릴 중합체 및 공중합체의 입자 크기는 0.3 내지 2㎛의 범위내에 있다. 이러한 입자크기 범위는 마이크로유동화를 통해 얻어지는 매우 미세한 입자크기의 에멀션에 비해 유리하다. 이 잇점으로는 고전단력하에서의 안정성, 습윤 점성, 경화속도, 염에 대한 안정성 및 배합기에 격자를 제공하는 넓은 배합 범위를 포함한다.

본 명세서에 개시된 저급 알킬 아크릴레이트 에멀션의 뚜렷한 하나의 잇점은 전술한 바와 같이, 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 및/또는 부분적으로 가수분해된 폴리(비닐 알코올)을 주성분으로 하는 안정화 시스템을 사용하여 안정화되며, 이는 많은 용도에서 상기 수득한 중합체의 특성에 역효과를 미칠 수 있는 비이온 및 음이온계 계면활성제를 함유하지 않는다. 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올) 존재하에서 상기 중합체와 관련한 특성상의 잇점은 전술한 것과, 바람직한 에멀션 점도를 포함한다. 고농도의 폴리(비닐 알코올)을 함유하는 선행 기술의 에멀션은 원치않는 점도, 불량한 필름 형성 및 내수성과 관련한 가공상의 단점의 원인인 높은 수준으로 그래프트화되는 경향이 있다. 저농도의 폴리(비닐 알코올)을 사용하여 안정화된 에멀션은 이러한 경향이 개선되었다.

하기 실시예는 본 발명의 다양한 실시태양을 예시하는 것으로서 이는 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 모든 양은 특별한 언급이 없는 한, 중량을 기준으로 한 값이다.

실시예 1

폴리(비닐 아세테이트)의 가수분해

이하의 방법을 사용하여 실시예들에서 사용한 폴리(비닐 알코올)의 가수분해정도를 결정했다. 폴리(비닐 알코올)의 중량을 달은 샘플을 플라스크안에 넣고 물 및 메탄올의 75/25 부피/부피 혼합물중에 용해하였다. 그후 공지된 농도의 수산화 나트륨 용액의 분획을 남아있는 모든 아세테이트 기를 완전히 가수분해하는 데 충분한 분량으로 첨가하였다. 그후 그 용액을 1 시간 동안 환류시켜서 반응을 완전하게 하였다. 마지막으로, 과량의 수산화 나트륨을 표준 산용액으로 역적정하므로써 그 가수분해 정도를 결정하였다. 그후 폴리(비닐 알코올)의 가수분해를 완결하는 데 소모된 수산화 나트륨의 양을 이용하여 상기 폴리(비닐 알코올)의 가수분해정도를 결정하였다.

실시예 2

폴리(비닐 알코올) 존재하에서의 부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트 에멀션의 제조

일반적인 합성과정 : 믹서, 콘덴서, 질소 퍼즈 및 용액첨가용 공급부가 장착된 2 ℓ들이 재킷 유리 반응기를 중합화 용기로 사용하였다. 물, 안정화제, 산화제, 소량(10 내지 30%)의 단량체 및 촉진제로 구성된 최초 장입물로 된 수성 시스템을 사용하였다. 이 혼합물을 반응 온도로 가열하고 소정의 온도에서 평형상태가 되게 하였다. 그 후 그 반응을 소량의 환원제를 첨가하므로써 개시하였다. 반응이 열을 발생하기 시작할 때, 공급물 첨가(지연 첨가)를 시작하였다. 상기 반응기의 재킷을 가열 또는 냉각하므로써 그리고 지연 반응 성분들의 첨가 속도를 조절하므로써 상기한 소정의 온도를 유지하였다. 모든 단량체 및 개시제를 첨가한 후, 그 생성물을 반응온도에서 30 내지 90 분간 유지하여 단량체가 완전히 전환되게 하였다. 그후 생성물을 실온으로 냉각하고 분리하였다.

상기한 일반적인 기술을 사용하여 부틸 아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 에멀션 A 내지 F를 제조하였다. 실시예 A 내지 F는 일차적으로 안정화제로서 다양한 폴리(비닐 알코올)중합체를 사용하는 것이 상이한 바, 상기 폴리(비닐 알코올)중합체는 상이한 에멀션에 상응하도록 A 내지 F로 표시하였다. 폴리(비닐 알코올) A-F를 하기한 표 1에 기술하였다.

[표 1]

폴리(비닐 알코올)

폴리(비닐 알코올)	수평균 분자량	가수분해정도(몰%)
A	6,000	97.4
B	7,000-13,000	98-98.8
C	27,000-44,000	96.5-97.5
D-비교예	7,000-13,000	96.7
E-비교예	44,000-65,000	95.5-96.5
F-비교예	15,000-27,000	87-89
G	15,000-27,000	98-98.8

에멀션 폴리(비닐 알코올) A

본 실시예는 유일한 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) A 존재하에 제조되는 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제조를 예시하고 있다.

[표 2]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	230 g
폴리(비닐 알코올) A 10%수용액	340 g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	357 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	1.0 g
황산 암모늄 철(1% 수용액)	5g
아세트산	3.9g

[표 3]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	323.4g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	6.6g
합	330g
2)탈이온수	169.5g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	10.65g
포마스터(Foamaster) VF*	1.5g
합	181.65g
3)n-부틸 아크릴레이트	383g
메틸메타크릴레이트	467g
n-도데실 머캅탄	7g
합	857g
*포마스터 VF는 시판용 탈포제임	

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.2 g/분의 비율로 첨가한 후 2 시간에 걸쳐 1.9 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 지연 용액 2는 처음에 0.1 g/분의 비율로 첨가한 후 15분 후에 0.5 g/분까지 증가시켰다. 단량체 지연 용액 3은 3.3 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응은 4 시간 이내에 완결되었다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 4]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	39ppm
메틸메타크릴레이트	133ppm
%고체 함량	49.5
촉진된 침강작용	4.0%
pH	3.2
Tg	12.1℃
60 RPM Visc	225cps
12 RPM Visc	420cps
100 메쉬 그릿	2500ppm

점도는 브룩필드 점도계를 사용하여 4% 에멀션상에서 측정하였다.

상기 에멀션은 안정하였으므로 높은 고체 함량의 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 에멀션이 폴리(비닐 알코올)을 유일한 안정화제로서 사용하여 제조될 수 있음을 보여준다. 그릿화 정도는 적당했다.

에멀션 폴리(비닐 알코올) B

본 실시예는 98% 내지 98.8%의 가수분해값을 가지면서 폴리(비닐 알코올) B의 존재하에서 제조되는 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제법을 예시한다.

[표 5]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	230 g
폴리(비닐 알코올) B 10%수용액	340 g

단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	357 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	1.0 g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
아세트산	6.2g

[표 6]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	323.4g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	6.6g
합	330g
2)탈이온수	169.5g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	10.65g
포마스터(Foamaster) VF*	1.5g
합	181.65g
3)n-부틸 아크릴레이트	383g
메틸메타크릴레이트	467g
n-도데실 머캅탄	7g
합	857g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.5 g/분의 비율로 첨가한 후 1.5 시간에 걸쳐 1.3 g/분 까지 증가시켰다. 지연 용액 2는 처음에 0.3 g/분의 비율로 첨가한 후 15분 후에 0.7 g/분까지 증가시켰다. 단량체 지연 용액 3은 3.7 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응은 4 시간 이내에 완결되었다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 7]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	80ppm
메틸메타크릴레이트	140ppm
%고체 함량	49
pH	3.1
Tg	20.9℃
12 RPM Visc	ND
60 RPM Visc	265cps
100 메쉬 그릿	100ppm
촉진된 침강작용	3.0%

상기 에멀션은 안정하였으며 약간의 그릿을 가지므로 폴리(비닐 알코올) B가 안정화제로서 유효하다는 것을 입증하였다. 폴리(비닐 알코올) A의 분자량에 비해, 고분자량인 폴리(비닐 알코올) 즉, 7000 내지 13,000의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)은 감소된 그릿 농도의 주된 이유이다. 그 결과는 고분자량 알코올내의 높은 안정화 력에 기인한 것이라 여겨진다.

에멀션 폴리(비닐 알코올) C

본 실시예는 단 하나의 안정화제로서 (96.5% 내지 97.5%의 가수분해값을 갖는) 폴리(비닐 알코올)C 존재하에서 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제법을 예시한다.

[표 8]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	230 g
폴리(비닐 알코올) C 10%수용액	340 g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	357 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	1.0 g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
아세트산	3.1g

[표 9]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	323.4g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	6.6g
합	330g
2)탈이온수	169.5g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	10.65g
포마스터(Foamaster) VF*	1.5g
합	181.65g
3)n-부틸 아크릴레이트	383g
메틸메타크릴레이트	467g
n-도데실 머캅탄	7g
합	857g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.2 g/분의 비율로 첨가한 후 2 시간에 걸쳐 1.2 g/분까지 증가시키면서 첨가하였다. 지연 용액 2는 처음에 0.1 g/분의 비율로 첨가한 후 30분에 걸쳐 0.7 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 단량체 지연 용액 3은 3.6 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응은 4 시간 이내에 완결되었다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 10]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	49ppm
메틸메타크릴레이트*	ND
%고체 함량	50.3
pH	4.0
Tg	22℃
12 RPM Visc	19000cps
60 RPM Visc	7980cps
촉진된 침강작용	7.0%
100 메쉬 그릿	1900ppm
ND=감지되지 않음	

상기 결과는 폴리(비닐 알코올)이 아크릴계 단량체 시스템을 안정화시키는 데 유효함을 보여준다. 그러나, 폴리(비닐 알코올) B와 비교하는 경우 더욱 높은 점도 및 그릿 형성이 있었다. 이는 아마도 폴리(비닐 알코올)의 낮은 가수분해 값에 기인하는 것일 것이다.

에멀션 폴리(비닐 알코올) D

본 실시예는 유일한 안정화제로서 96.7%의 가수분해값을 갖는 폴리(비닐 알코올) D 존재하에서 제조된 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제법을 예시한다.

[표 11]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	230 g
폴리(비닐 알코올) D 10%수용액	340 g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	357 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	1.0 g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
아세트산	4.8g

[표 12]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	323.4g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	6.6g
합	330g
2)탈이온수	169.5g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	10.65g
포마스터(Foamaster) VF*	1.5g
합	181.65g
3)n-부틸 아크릴레이트	383g
메틸메타크릴레이트	467g
n-도데실 머캅탄	7g
합	857g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.2 g/분의 비율로 첨가한 후 2 시간에 걸쳐 1.9 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 지연 용액 2는 처음에 0.1 g/분의 비율로 첨가한 후 15분후에 0.6 g/분까지 증가시켰다. 단량체 지연 용액 3은 3.3 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응의 개시와 동시에 즉시 많은 응괴 양이 관찰되었다. 이러한 불안정성은 반응전체에 걸쳐 지속되었다. 그 반응은 4 시간 이내에 완결되었다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 13]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	24ppm
메틸메타크릴레이트	63ppm
%고체 함량	ND
촉진된 침강작용	ND
pH	ND
Tg	ND
12 RPM Visc	ND
60 RPM Visc	ND
100 메쉬 그릿	ND
ND-생성물의 불안정성으로 인해 측정되지 않음	

전술한 설명으로부터 알 수 있는 바와 같이 상기 중합체는 거의 즉시 응괴되며 폴리(비닐 알코올)의 낮은 가수분해값이 안정화제로서 상기 폴리(비닐 알코올)이 효과적이지 않도록 하는 것으로 여겨진다. 연쇄 전달제의 존재는 도움이 되지 않았다. 이로부터 얻은 결과는 상기 데이타가 다른 작업과 조화될 수 없으므로 다소 사실과 다를 수 있다. 테스트 요약에 관한 실시예 5 를 참조하라. 그러나, 사용된 폴리(비닐 알코올)은 허용가능한 안정화제의 경계에 있으므로 다른 결과를 기대할 수도 있다.

에멀션 폴리(비닐 알코올) E

본 실시예는 유일한 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) E 존재하에서 제조된 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제법을 예시한다.

[표 14]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	230 g
폴리(비닐 알코올) E 10%수용액	340 g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	357 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	1.0 g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
아세트산	3.3g

[표 15]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	323.4g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	6.6g
2)탈이온수	169.5g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	10.65g
포마스터(Foamaster) VF*	1.5g
3)n-부틸 아크릴레이트	383g
메틸메타크릴레이트	467g
n-도데실 머캅탄	7g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.2 g/분의 비율로 첨가한 후 2 시간에 걸쳐 1.9 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 지연 용액 2는 처음에 0.1 g/분의 비율로 첨가한 후 15분후에 0.6 g/분까지 증가시켰다. 단량체 지연 용액 3은 3.3 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응을 개시함과 동시에 즉시 많은 응괴 양이 관찰되었다. 이러한 불안정성은 반응전체에 걸쳐 지속되었다. 그 반응은 2 시간 이후에 정지시켰다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 16]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	43ppm
메틸메타크릴레이트	238ppm
%고체 함량	34%
촉진된 침강작용	ND
pH	2.7
Tg	ND
12 RPM Visc	ND
60 RPM Visc	ND
100 메쉬 그릿	49,000ppm
ND-생성물의 불안정성으로 인해 측정되지 않음	

고분자량, 저 가수분해 폴리(비닐 알코올)의 안정화제로서의 비효율성은 기타 친수성 단량체 및/또는 안정화제의 부재하에서 더욱 불수용성인 아크릴계 단량체를 안정화시키는 폴리(비닐 알코올)의 성능에 관한 선행 연구가들의 결과를 확인시켜주었다.

에멀션 폴리(비닐 알코올)F

본 실시예는 유일한 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) F 존재하에서 제조된 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제법을 예시한다.

[표 17]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	245 g
폴리(비닐 알코올) F 10%수용액	218 g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	40 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	0.5 g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
아세트산	2.3g

[표 18]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	237.5g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	12.5g
합	250g
2)탈이온수	200g

t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	8.0g
합	208g
3)n-부틸 아크릴레이트	289g
메틸메타크릴레이트	193g
n-도데실 머캅탄	1.5g
합	483.5g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연 용액 1을 처음에는 0.2 g/분의 비율로 첨가한 후 2 시간에 걸쳐 0.3 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 지연 용액 2는 처음에 0.1 g/분의 비율로 첨가한 후 15분후에 0.4 g/분까지 증분으로 첨가하였다. 단량체 지연 용액 3은 1.4 g/분의 비율로 첨가하였다. 반응을 개시함과 동시에 즉시 많은 응괴 양이 관찰되었다. 이러한 불안정성은 반응전체에 걸쳐 지속되었다. 그 반응은 6 시간 이내에 완결하였다. 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 19]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	172ppm
메틸메타크릴레이트*	
%고체 함량	39.5
촉진된 침강작용	ND
pH	2.3
Tg	-7.0
12 RPM Visc	ND
60 RPM Visc	ND
100 메쉬 그릿	ND
*감지되지 않음 ND-생성물의 불안정성으로 인해 감지되지 않음	

생성물은 불안정하였으므로 상기 폴리(비닐 알코올)의 분자량이 소정 범위내이더라도 96.5%이상의 가수분해값을 갖는 폴리(비닐 알코올)을 사용하는 것이 중요하다는 것을 보여준다.

실시예 3

부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 에멀션의 배치식 제조법

본 실시예는 실시예 2 에 사용된 지연법과는 구별되는 배치식 제조법을 사용하여 유일한 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) B 존재하에 제조된 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제조를 예시한다.

[표 20]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	140g
폴리(비닐 알코올) B 10%수용액	160g
메틸메타크릴레이트	158g
부틸 아크릴레이트	141g
n-도데실머캅탄	0.9g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	2.3g
황산 암모늄 제1 철(1% 수용액)	5g
포마스터 VF	2.3g

[표 21]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	237.5g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	12.5g
합	250g

40℃에서 반응을 개시하였으며 1 시간에 걸쳐서 70℃까지 상승시켰다. 지연 용액 1을 0.3 g/분의 비율로 첨가하였다. 그 반응 온도는 지연용액 1 의 첨가 비율을 변화시킴으로써 조절하였다. 그 반응을 2 시간

내에 완결하였다. 생성물은 상기 공정 전체에 걸쳐 우수한 안정성을 보인다. 그 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 22]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	31ppm
메틸메타크릴레이트*	
%고체 함량	45.8
촉진된 침강작용	4.0%
pH	--
60 RPM Visc	--
Tg 1	-3.3
12 RPM Visc	--
100 메쉬 그릿	--
*감지되지 않음	

실시예 4

폴리(비닐 알코올) 혼합물 존재하에서의 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 에멀션의 제조

본 실시예는 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) C 및 폴리(비닐 알코올) G의 혼합물 또는 블렌드 존재하에 제조되는 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션의 제조를 예시한다.

[표 23]

반응기내 초기 장입물

탈이온수	403g
폴리(비닐 알코올) C 10% 수용액	619g
폴리(비닐 알코올) G 10% 수용액	185g
단량체 혼합물(하기한 것과 동일한 비율)	434g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	2.2g
황산 암모늄 제1 철(5% 수용액)	5g
아세트산	5.8g

[표 24]

지연 공급물

용액	양
1)탈이온수	393.9g
나트륨 포름알데히드 설폭실레이트	10.1g
합	404g
2)탈이온수	387g
t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액)	15.4g
합	402.4g
3)n-부틸 아크릴레이트	935g
메틸메타크릴레이트	935g
n-도데실 머캅탄	13.2g
합	1883.2g

70℃에서 반응을 수행하였다. 지연용액 1 및 2 를 처음에는 0.3g/분의 비율로 첨가하고 그 후 2 시간에 걸쳐 1.7g/분까지 증분으로 첨가하였다. 단량체 지연용액 3은 16.1g/분의 비율로 첨가하였다. 그 반응을 2.5 시간내에 완결하였다. 전술한 지연용액 1 및 2 의 총량중, 실제 사용된 양은 지연용액 1 의 경우 105.1g, 지연용액 2의 경우는 156.9g이었다. 최종 고체함량을 ~50%로 조절하기위해 추가로 물을 가했다. 그 생성물은 하기한 특성을 갖는다.

[표 25]

미반응 단량체 부틸 아크릴레이트	235ppm
메틸메타크릴레이트*	
%고체 함량	50.4
촉진된 침강작용	3.0%
pH	3.9
60 RPM Visc	2400cps
Tg 1	0.7℃
12 RPM Visc	5400cps
100 메쉬 그릿	50ppm
*감지되지 않음	

본 실시예는 분자량 및 가수분해정도가 상이한 폴리(비닐 알코올)중합체들의 조합물을 사용하여 우수한 특성을 달성할 수 있다는 것을 보여준다. 그릿형성은 단독 사용된 폴리(비닐 알코올) 유형의 어떤 것보다도 적었다.

실시예 5

테스트 요약

다양한 시판용 폴리(비닐 알코올)의 성능을 결정하기위해 일련의 테스트를 수행하였다. 실시예 1 의 일반적인 과정을 따랐다. 폴리(비닐 알코올)은 하기 표에 기술하였다.

[표 26]

테스트된 PVOH	가수분해%	점도/수평균 분자량	아크릴레이트 안정화의 효능
A-502	87-89	3.0-3.7/7,000-13,000	유, 고점도
A-203	87-89	3.0-4.5/7,000-15,000	유
A-205	87-89	5.2-6.2/15,000-27,000	무-그릿형성 및 고침강
A-523	87-89	23-27/44,000-65,000	무-그릿형성 및 고침강
WS-42	96.5-97.5	14-17/27,000-44,000	유
A-425	95.5-96.5	27-31/44,000-65,000	무-그릿형성, 고점도 및 고침강
A-103	98.0-98.8	3.5-4.5/7,000-15,000	유
A-107	98.0-98.8	5.5-6.6/15,000-27,000	유
A-321	98.0-98.8	16.5-20.5/27,000-44,000	유
A-125	99.3+	28-32/44,000-65,000	유
실행 1	97.6	2.6/6,000	유
실행 2	97.2	2.4/5,000	유

상기 표에서, 폴리(비닐 알코올)의 라인에서 A는 에어프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오포레이티드에 의해 소유된 상표명 에어볼(Airvol)의 약어이다. 그 옆의 숫자는 등급 표시이다.

상기 표에서 알 수 있는 바로는, 중간 정도의 중량, 고 가수분해값(>98%)을 갖는 폴리(비닐 알코올)을 사용하여 최적 결과를 얻는다는 것을 알 수 있다. 또한 그 결과, 저분자량에서 낮은 가수분해값을 갖는 폴리(비닐 알코올)은 아크릴계 에멀션을 안정화하는 데 효과적이며 이는 전술한 폴리(비닐 알코올) D와는 대조적이다.

비교예 1

본 실시예에서는, 연쇄 전달제인 도데실 머캅탄을 사용하지 않았다는 것을 제외하고는 유일한 안정화제로서 폴리(비닐 알코올) B를 사용하는 실시예의 과정에 따라 부틸 아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체 에멀션을 제조하였다. 과도한 그릿 형성 및 에멀션 불안정성으로 인해 중합화는 수시간 후에 종결되었다.

발명의 효과

본 발명은 공지된 선행 기술에 비해 기타 계면활성제 또는 특별한 가공을 필요로 하지 않으면서 안정화제로서 충분히 가수분해된 폴리(비닐 알코올)을 혼입시켜서 높은 고체 함량을 갖는 아크릴계 중합체를 제조할 수 있게한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리아크릴계 중합체를 제조하기 위한 안정화제 및 물의 존재하에 하나 이상의 아크릴계 단량체를 주성분으로 하는 중합성 단량체 시스템을 중합시키는, 폴리아크릴 중합체 입자를 제조하기위한, 아크릴 불포화도를 갖는 불수용성의, 에틸렌계 불포화 단량체로 구성된 단량체 혼합물의 에멀션 중합방법으로서, 하기 (a) 및 (b)단계를 포함하여, 마이크로유동화 처리 없이 45 중량% 이상의 고체 함량을 갖는 아크릴계 에멀션을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법 :

(a)96.5 %이상의 가수분해 값과 5,000 내지 45,000의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올) 및 86 %이상의 가수분해값과 약 5,000 내지 13,000의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리(비닐 알코올)(상기 폴리(비닐 알코올)은 중합하고자하는 단량체의 중량을 기준으로 2 내지 약 12 중량%의 분량으로 존재함)을 주성분으로 하는 안정화제를 사용하여 중합화 구간에서, 계면활성제 및 용매의 실질적인 부재하에 중합화를 수행하는 단계 ; 및

(b)연쇄 전달제의 존재하에 중합화를 수행하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

폴리(비닐 알코올)은 중합된 단량체의 중량을 기준으로 약 3 내지 약 7 중량%의 분량으로 에멀션내에 혼입되는 방법.

청구항 3

(정정)

제2항에 있어서,

상기 연쇄전달제는 중합하고자 하는 단량체의 중량을 기준으로 0.2 내지 3 중량%의 분량으로 혼입되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 중합화는 상기 중합화 구간에 아크릴 단량체를 지연 첨가하므로써 수행하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 지연 첨가는 초기 장입물로서 중합하고자 하는 아크릴계 단량체 10 내지 30%를 중합화 구간에 장입한 후, 일정시간 동안 상기 단량체의 나머지를 첨가하여 수행하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산의 C_{1-8}알킬 에스테르인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸-헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)은 98%이상의 가수분해값을 갖는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올) 안정화제는 저분자량(5,000 내지 13,000)폴리(비닐 알코올) 20 내지 80% 및 고분자량(25,000 내지 45,000) 폴리(비닐 알코올) 20 내지 80%를 포함하는 혼합물로서 존재하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올) 안정화제는 저분자량(5,000 내지 13,000) 및 약 86 내지 90%의 가수분해값을 갖는 폴리(비닐 알코올) 50 내지 75% 및 고분자량(25,000 내지 45,000) 폴리(비닐 알코올) 25 내지 50%의 분량으로 존재하는 방법.

청구항 11

폴리아크릴계 중합체 입자를 제조하기위한, 아크릴 불포화도를 갖는 중합된 에틸렌계 불포화 단량체로 구성된 수성 에멀션으로서, 상기 에멀션은 96.5 %이상의 가수분해 값과 5,000 내지 45,000의 분자량을 갖는

폴리(비닐 알코올) 및 86 %이상의 가수분해값과 약 5,000 내지 13,000의 분자량을 갖는 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리(비닐 알코올)을 주성분으로 하는 안정화제로 안정화되고, 상기 에멀션은 계면활성제 및 용매를 거의 함유하지 않으며, 상기 에멀션은 에멀션 중량을 기준으로 45중량% 이상의 고체 함량을 가지며, 상기 폴리(비닐 알코올)은 폴리아크릴계 중합체의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%의 분량으로 혼입되는 것을 특징으로 하는 수성 에멀션.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)은 중합된 단량체의 중량을 기준으로 3 내지 7 중량%의 분량으로 에멀션내에 혼입되는 수성 에멀션.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산의 C_{1-8}알킬 에스테르인 수성 에멀션.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸-헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 수성 에멀션.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)은 98%이상의 가수분해값을 갖는 수성 에멀션.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올) 안정화제는 저분자량(5,000 내지 13,000)폴리(비닐 알코올) 20 내지 80% 및 고분자량(25,000 내지 45,000) 폴리(비닐 알코올) 20 내지 80%의 분량으로 존재하는 수성 에멀션.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올) 안정화제는 저분자량(5,000 내지 13,000) 폴리(비닐 알코올) 50 내지 75% 및 고분자량(25,000 내지 45,000) 폴리(비닐 알코올) 25 내지 50%의 분량으로 존재하는 수성 에멀션.

청구항 18

제11항의 에멀션으로부터 형성된 재분산가능한 분말.