



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월28일
(11) 등록번호 10-1455791
(24) 등록일자 2014년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/22 (2006.01) C08F 14/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7010359
(22) 출원일자(국제) 2012년11월01일
심사청구일자 2014년04월18일
(85) 번역문제출일자 2014년04월18일
(65) 공개번호 10-2014-0063845
(43) 공개일자 2014년05월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/078368
(87) 국제공개번호 WO 2013/069542
국제공개일자 2013년05월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-243780 2011년11월07일 일본(JP)
JP-P-2012-022695 2012년02월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010533678 A
JP2010235487 A
JP2009538878 A
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 가네카
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2쵸
메 3만 18고
(72) 발명자
이나오카 데츠오
일본국 효고켄 다카사고시 다카사고초 미야마에초
1-8 가부시킴가이샤 가네카 내
오하라 다이치
일본국 효고켄 다카사고시 다카사고초 미야마에초
1-8 가부시킴가이샤 가네카 내
오하시 도시아키
일본국 효고켄 다카사고시 다카사고초 미야마에초
1-8 가부시킴가이샤 가네카 내
(74) 대리인
문두현, 문기상

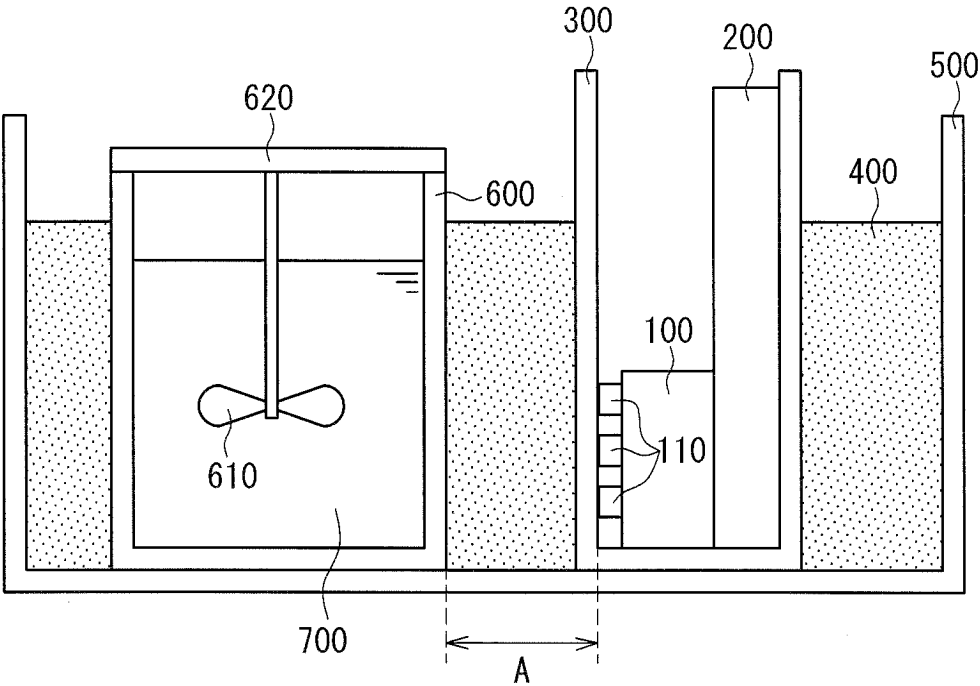
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법은, 염화비닐계 수지와 염소가 도입된 반응기 내에 자외선을 조사함으로써, 염화비닐계 수지를 염소화시켜, 염소화염화비닐계 수지를 얻고 있으며, 상기 자외선 조사는, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 행한다. 본 발명에 따른 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법에 의해, 가열 성형 시의 초기 착색의 억제, 및/또는, 열안정성의 향상이 달성되는 염소화염화비닐계 수지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

염화비닐계 수지와 염소가 도입된 반응기 내에 자외선을 조사함으로써, 염화비닐계 수지를 염소화시켜, 염소화 염화비닐계 수지를 얻고 있으며,

상기 자외선 조사는, 자외선 LED, 유기 EL 광원 및 무기 EL 광원으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 행하며, 상기 광원이 조사하는 자외선은, 피크 파장의 범위가 350nm 이상 400nm 이하인 것을 특징으로 하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광원은, 자외선 LED인 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 반응기에는 염소의 도입은, 상기 반응기 중의 염화비닐계 수지의 수성 현탁액에 염소를 공급함으로써 행해지는 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 광염소화법을 사용한 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염소화염화비닐계 수지의 내열 온도는, 염소화된 것에 의하여, 염화비닐계 수지의 내열 온도보다도 높아진다. 그 때문에, 염소화염화비닐계 수지는, 내열 파이프, 내열 공업판, 내열 필름 및 내열 시트 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 그런데, 염소화염화비닐계 수지는, 염화비닐계 수지 입자를 수성 매체 중에 현탁시켜서 얻어진 수성 현탁액에, 염소를 공급하면서, 염화비닐계 수지를 염소화함에 의하여 제조되는 것이 일반적이다. 통상, 염소화를 광염소화법으로 행할 경우, 염소 라디칼을 생성시키기 위하여, 수은등에 의한 자외선 조사가 행해지고 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특개평10-279627호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 염소화염화비닐계 수지는, 염화비닐계 수지의 높은 기계적 강도, 내후성, 내약품성 등의 우수한 특징을 갖는데다, 또한 염화비닐계 수지보다 내열성이 우수하다. 그러나, 광염소화법으로 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 염화비닐계 수지보다 열안정성이 나빠, 가열 성형 시에 수지가 타기 쉬워, 장기간의 가열 성형을 하기 어려운 등의 문제를 갖고 있었다. 그 때문에, 광염소화법으로 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 가열 성형 시의 초기 착색성 및/또는 열안정성이 충분하지 않은 경우가 있었다.
- [0006] 본 발명은, 가열 성형 시의 초기 착색의 억제, 및, 열안정성의 향상 중 적어도 한쪽이 달성되는 염소화염화비닐계 수지가 얻어지는 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 따른 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법은, 염화비닐계 수지와 염소가 도입된 반응기 내에 자외선을 조사함으로써, 염화비닐계 수지를 염소화시켜, 염소화염화비닐계 수지를 얻고 있으며, 상기 자외선 조사는, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 행하는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 본 발명에 따른 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 광원이 조사하는 자외선은, 피크 파장의 범위가 290nm 이상 400nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 광원이 조사하는 자외선은, 피크 파장의 범위가 350nm 이상 400nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 광원은, 자외선 LED인 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응기에의 염소의 도입은, 상기 반응기 중의 염화비닐계 수지의 수성 현탁액에 염소를 공급함으로써 행해지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따른 염소화염화비닐계 수지의 제조 방법은, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서, 자외선을 조사하여 염화비닐계 수지를 염소화함에 의해, 가열 성형 시의 초기 착색의 억제 및/또는 열안정성의 향상이 달성된 염소화염화비닐계 수지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 사용한 자외선 LED 광원 장치 및 반응기를 포함하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 장치의 모식적 측단면도.
- 도 2는 본 발명에서 사용하는 일례의 자외선 LED의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 사용한 자외선 LED 광원 장치의 모식적 측단면도.
- 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 사용한 자외선 LED 광원 장치 및 반응기를 포함하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 장치의 모식적 측단면도.
- 도 5는 본 발명의 실시예 2에서 사용한 자외선 LED 광원 장치 및 반응기를 포함하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 장치의 모식적 상면도.
- 도 6은 본 발명의 실시예 3에서 사용한 자외선 LED 광원 장치의 모식적 측단면도.
- 도 7은 본 발명의 실시예 3에서 사용한 자외선 LED 광원 장치 및 반응기를 포함하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 장치의 모식적 측단면도.
- 도 8은 본 발명에서 사용하는 일례의 자외선 LED의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 9는 본 발명의 실시예 5에서 사용한 자외선 LED 광원 장치 및 반응기를 포함하는 염소화염화비닐계 수지의 제조 장치의 모식적 측단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명에 있어서, 염소화염화비닐계 수지는, 염화비닐계 수지와 염소가 도입된 반응기에, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서, 바람직하

게는 자외선 LED를 사용해서 자외선을 조사함에 의하여, 염화비닐계 수지를 염소화해서 얻어진 것이다. 본 발명자들은, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서, 바람직하게는 자외선 LED를 사용해서 염화비닐계 수지와 염소에 자외선을 조사하여, 염화비닐계 수지를 염소화함에 의해서, 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색의 억제 및/또는 열안정성의 향상이 달성되는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다. 또한, 반응기 내의 교반성이나, 광원으로 부터 염화비닐계 수지에의 조사 범위가 같으면, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서, 자외선 조사를 행함으로써, 염화비닐계 수지를 염소화하는 공정에 있어서의 총 소비 전력량이 적어져, 생산 코스트가 저감된다. 혹은, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원은, 특히 자외선 LED는, 수은등에 비해서, 장기 사용에 의한 광도의 저하가 억제되기 때문에, 광원의 갱신 횟수가 적어져, 염소화염화비닐계 수지의 생산성이 향상된다. 혹은, 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원은, 총 소비 전력량이 같은 경우, 수은등에 비해서, 반응 시간이 짧아진다. 본 발명에 있어서, 총 소비 전력량은, 광원의 전류값을 $I(A)$ 로 하고, 광원의 전압값을 $V(V)$ 로 하고, 염소화 반응 시간을 $t(h)$ 로 했을 경우, 하기 수식 1에 의하여 산출한다.

[0012] 총 소비 전력량($W \cdot h$)= $I \times V \times t \times (\text{광원의 개수})$ (1)

[0013] 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 염소화염화비닐계 수지는, 염화비닐계 수지의 수성 현탁액에 염소를 공급함과 함께 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 자외선을 조사하여, 수성 현탁액 중의 염화비닐계 수지를 염소화함으로써 얻어진다. 염화비닐계 수지의 수성 현탁액은, 염화비닐계 수지를 수성 매체에 현탁시켜서 얻을 수 있다. 예를 들면, 수성 매체로서 물을 사용하여, 염화비닐계 수지와 물을 혼합해서 염화비닐계 수지의 수성 현탁액을 얻을 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 염소화염화비닐계 수지는, 상술한 바와 같이 염화비닐계 수지의 수성 현탁액을 사용한 염소화에 의하여 얻어지는 이외에, 기상(氣相)에 의한 염소화(기상 염소화) 등에 의하여 얻어지도록 된다. 기상 염소화는, 염화비닐계 수지의 분체에 염소를 직접 넣어넣으면서, 염화비닐계 수지와 염소에 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 자외선을 조사하여, 염화비닐계 수지를 염소화시키는 것을 말한다.

[0015] 자외선 LED로서는, 자외선을 조사할 수 있는 LED이면 되며, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 자외선 LED에는, AlN , $AlGaN$, $AlInGaN$ 등의 질화물 반도체 재료를 발광층에 사용한 반도체 발광 소자, 또는, 다이아몬드 박막을 발광층에 사용한 반도체 발광 소자 등이 사용된다. 바람직하게는, 피크 파장이 하나인 자외선 LED를 사용한다. 또한, 자외선 LED가 조사하는 자외선의 피크 파장은, 발광층의 각 조성의 비율에 의해 조정할 수 있다. 예를 들면, 자외선 LED의 발광층에 질화물 반도체 재료가 사용될 경우, Al 의 함유량이 늘어남에 따라서, 자외선의 피크 파장이 짧아진다. 자외선의 조사에는, 자외선 LED 외에, 자외선을 조사할 수 있는 유기 EL 광원, 무기 EL 광원, 자외선 레이저 등의 광원을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 광원으로서, 자외선 LED를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 EL 광원, 무기 EL 광원, 자외선 레이저 등의 광원도, 자외선 LED가 조사하는 자외선과 같은 피크 파장 및/또는 파장 범위의 자외선을 조사하는 것이 바람직하다. 자외선 LED가 조사하는 자외선의 피크 파장이나 파장 범위에 대해서는, 후술과 같다.

[0016] 자외선 LED가 조사하는 자외선의 피크 파장은, 가열 성형 시의 초기 착색의 억제 및 열안정성의 향상의 관점에서, 290nm 이상 400nm 이하인 것이 바람직하며, 315nm 이상 400nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 315nm 이상 385nm 이하인 것이 더 바람직하고, 320nm 이상 365nm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 자외선 LED가 조사하는 자외선의 피크 파장은, 반응기의 내구성의 관점에서 340nm 이상 400nm 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 355nm 이상 395nm 이하이고, 더 바람직하게는 365nm 이상 385nm 이하이다. 또, 피크 파장이 315nm 이상 400nm 이하인 자외선은, UVA라고도 불린다. 예를 들면, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED 또는 피크 파장이 385nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용할 수 있다.

[0017] 자외선 LED가 조사하는 자외선의 파장 범위는, 260nm 이상 430nm 이하인 것이 바람직하며, 300nm 이상 420nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 305nm 이상 400nm 이하인 것이 더 바람직하다. 본 발명에 있어서, 「자외선의 파장 범위」는, 발광 스펙트럼에 있어서, 피크 파장의 상대 발광 강도에 대해서 2% 이상의 상대 발광 강도를 갖는 파장의 범위를 의미한다. 예를 들면, 도 2에 나타내는 자외선의 발광 스펙트럼에 있어서, 파장 범위는 350nm 내지 392nm이고, 도 8에 나타내는 자외선의 발광 스펙트럼에 있어서, 파장 범위는 355nm 내지 415nm이다.

[0018] 또한, 열안정성의 관점에서, 파장 범위가 300nm 이상 430nm 이하이고, 피크 파장이 350nm 이상 400nm 이하인 자

외선을 조사하는 자외선 LED를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 파장 범위가 325nm 이상 430nm 이하이고, 피크 파장이 355nm 이상 395nm 이하인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 파장 범위가 330nm 이상 430nm 이하이고, 피크 파장이 365nm 이상 385nm 이하인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용하는 것이 바람직하다. 혹은, 염소화 반응 효율이 높다는 관점에서, 파장 범위가 350nm 이상 392nm 이하이고, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED가 바람직하다. 본 발명에 있어서, 염소화 반응 효율은, 같은 조성의 염화비닐계 수지를 사용해서 같은 염소 함유량의 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때에는, 필요한 총 광량 및/또는 반응 시간으로 평가할 수 있다. 필요한 총 광량이 적을수록, 염소화 반응 효율이 높은 것이 된다. 또한, 반응 시간이 짧을수록, 염소화 반응 효율이 높은 것이 된다. 본 발명에 있어서, 「총 광량」은, 이하와 같이 측정·산출하는 것이다. 광량 측정기(TOPCON사제, 품번「UVR-2」)에 센서(TOPCON사제, 품번「UD-36」)를 장착하고, 염소화 반응을 행할 때에 반응기 내에 존재하는 염화비닐계 수지와 광원의 거리가 가장 가까워지는 위치에서, 광원으로부터 조사되는 자외선의 단위 면적당의 광량을 측정한다. 또한, 염소화 반응을 행할 때에 반응기 내에 존재하는 염화비닐계 수지와 광원의 거리가 가장 가까워지는 위치에서, 광원으로부터 조사되는 자외선이 염소화비닐계 수지에 닿는 조사 면적을 측정한다. 상기한 측정으로 얻어지는 조사 면적의 값에 단위 면적당의 광량의 값을 곱한 값을 총 광량으로 한다. 예를 들면, 염소화염화비닐계 수지의 제조에 도 1에 나타내는 제조 장치를 사용할 경우에는, 반응기(600)의 내벽의 위치에서 단위 면적당의 광량 및 조사 면적을 측정하고, 염소화염화비닐계 수지의 제조에 도 7에 나타내는 제조 장치를 사용할 경우에는, 자외선 LED 광원 장치가 삽입되어 있는 원통상 용기(300b)의 외벽의 위치에서 단위 면적당의 광량 및 조사 면적을 측정한다. 또, 상기에 있어서, 단위 면적당의 광량과 조사 면적의 측정은, 공기 분위기 하이고 반응기 내가 빈 상태에서 행한다.

[0019] 염화비닐계 수지의 염소화에 사용되는 자외선 LED의 개수는, 단수이어도 되고, 복수이어도 된다. 복수의 자외선 LED가 사용될 경우, 조사하는 자외선의 피크 파장이 같은 자외선 LED가 각각 조합되어 사용되어도 되고, 조사하는 자외선의 피크 파장이 다른 자외선 LED가 각각 조합되어 사용되어도 된다. 여기에서, 「자외선 LED」는, 자외선 LED 소자, 복수의 자외선 LED 소자를 갖는 자외선 LED 광원 장치의 양쪽을 가리킨다.

[0020] 염소화염화비닐계 수지의 원료로서 사용되는 염화비닐계 수지는, 염화비닐 단량체의 단독 중합체, 또는, 염화비닐 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체를 사용할 수 있다. 다른 공중합 가능한 단량체로서는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐, 염화알릴, 알릴글리시딜에테르, 아크릴산 에스테르, 비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0021] 염화비닐 단량체의 단독 중합, 또는, 염화비닐 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체의 공중합 시에는, 분산제 및 유용성(油溶性) 중합개시제 등이 사용된다. 또, 상기 중합에는, 중합조정제, 연쇄이동제, pH조정제, 대전방지제, 가교제, 안정제, 충전제, 산화방지제, 스케일방지제 등이 더 사용되어도 된다.

[0022] 분산제에는, 예를 들면, 부분 비누화 폴리아세트산비닐, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스 등이 사용된다. 유용성 중합 개시제에는, 예를 들면, 라우로일퍼옥사이드, 디-2-에틸헥실퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, α , α' -아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴 등이 사용된다.

[0023] 염화비닐계 수지는, 특히 한정되지 않지만, 평균 입자경이 0.1~350 μ m인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 80~200 μ m이다. 본 발명에 있어서, 염화비닐계 수지의 평균 입자경은 JIS K0069에 따라서 측정한다.

[0024] 염화비닐계 수지의 수성 현탁액은, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 염화비닐계 수지와 물을 혼합해서, 염화비닐계 수지를 수중에 현탁시킴에 의하여 얻어진다. 얻어진 염화비닐계 수지의 수성 현탁액은, 반응기에 넣어져, 반응기 내에 배치된 교반 날개에 의하여 교반된다. 교반되고 있는 염화비닐계 수지의 수성 현탁액에는, 염소가 공급되면서, 반응기 내 및 반응기 외 중 적어도 한쪽에 배치된 자외선 LED에 의하여 자외선이 조사된다. 자외선 LED로부터의 자외선의 조사의 개시에 의하여, 염화비닐계 수지의 염소화 반응이 개시된다.

[0025] 수성 현탁액 중의 염화비닐계 수지는 원하는 염소 함유량이 될 때까지 염소화된다. 염소화 반응은, 자외선의 조사를 종료함에 의하여 정지한다. 염소화 반응이 정지한 후, 질소 등에 의하여 염소화염화비닐계 수지 중의 미반응 염소를 추출하고, 염소화염화비닐계 수지의 Tg(유리전이온도) 이하의 온도의 온수를 사용해서, 염소화염화비닐계 수지 중의 잔존 염산을 제거한다. 그 후, 탈수, 건조 공정을 거쳐, 염소화염화비닐계 수지가 얻어진다.

[0026] 생산성, 수성 현탁액의 점도 안정성 및 교반 시의 균일 혼합성의 관점에서, 수성 현탁액 중의 염화비닐계 수지의 농도는, 10중량% 이상 40중량% 이하인 것이 바람직하며, 20중량% 이상 35중량% 이하인 것이 더 바람직하다.

- [0027] 반응기에 염소를 공급할 경우, 염소는, 기체상 및 액체상의 어느 쪽이어도 되지만, 취급의 용이함의 관점에서, 기체상인 것이 바람직하다. 염소 공급 방법은, 수성 현탁액 중에, 염소를 공급할 수 있는 방법이면 되며, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 염소 공급 방법에는, 염소화 반응 개시 전에 초기 일괄로 염소를 투입하는 방법, 염소화 반응 중에 단속적으로 염소를 공급하는 방법, 염소화 반응 중에 연속으로 염소를 공급하는 방법 등이 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서, 염소화 반응은, 자외선 조사를 개시함으로써 개시되며, 자외선 조사를 종료함으로써 종료된다.
- [0028] 염소화 반응 시의 최고 반응 온도는, 특히 한정되지 않지만, 90℃ 이하인 것이 바람직하며, 88℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 86℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 최고 반응 온도가 90℃ 이하일 때, 염화비닐계 수지의 열화가 억제됨과 함께, 얻어지는 염소화염화비닐계 수지의 착색이 억제된다. 염소화 반응 시의 최저 반응 온도는, 수성 현탁액의 교반 날개에 의한 유동을 용이하게 하는 관점에서, 0℃를 초과하는 것이 바람직하다. 또한, 최저 반응 온도는, 반응 시간을 단축하는 관점에서, 30℃ 이상인 것이 바람직하며, 50℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0029] 염소화 반응은 발열 반응이므로, 반응기의 내온을 제어하기 위하여, 예를 들면, 반응기에 냉각용 재킷이 장비되는 것이 바람직하다. 이 냉각용 재킷으로 제열량(除熱量)과 발열량과의 밸런스를 잡음으로써, 반응기의 내온이 컨트롤된다. 반응기 내에 배치된 교반 날개는, 프로펠러 날개 등의 축류형(軸流型)이어도 되고, 패들 날개, 터빈 날개 등의 폭류형(幅流型)이어도 된다.
- [0030] 상기와 같이, 염화비닐계 수지와 염소가 도입된 반응기 내에 자외선 LED, 유기 EL 광원, 무기 EL 광원 및 자외선 레이저로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 광원을 사용해서 자외선을 조사하여, 염화비닐계 수지를 염소화시켜서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 가열 성형 시의 초기 착색의 억제 및 열안정성의 향상 중 적어도 한쪽이 달성된다. 바람직하게는, 상기 염소화염화비닐계 수지는, 가열 성형 시의 초기 착색이 억제되며, 또한 열안정성도 향상되어 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색은, 염소화염화비닐계 수지를 가열 성형해서 제작한 샘플을 사용하여, JIS K7373에 준거해서 옐로우 인덱스를 측정함으로써 평가한다. 옐로우 인덱스의 값이 낮을수록 가열 성형 시의 초기 착색이 억제되어 있는 것, 즉 가열 성형 시의 초기 착색성이 양호한 것을 의미한다. 또한, 염소화염화비닐계 수지의 열안정성은, 염소화염화비닐계 수지를 사용해서 제작한 샘플(시트)을 사용하고, 200℃의 오븐에서 가열하여, 시트가 흑화(黒化)하는, 즉 시트의 L값(명도)이 20 이하가 되기까지의 시간을 측정함으로써 평가한다. 흑화하기까지의 시간이 길수록 열안정성이 높은 것을 의미한다. 또한, 염소화염화비닐계 수지의 내열성은, JIS K7206에 따라서, B50법으로, 비캣(Vicat) 연화점을 측정함으로써 평가한다. 비캣 연화점의 값이 높을수록 내열성이 높은 것을 의미한다. 또, 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색, 열안정성 및 내열성의 평가의 상세에 대해서는, 후술한 바와 같다.
- [0032] [실시예]
- [0033] 이하에 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 하등 한정되는 것이 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 부 및 %는 특히 언급이 없는 한 중량 기준이다.
- [0034] (실시예 1)
- [0035] <염소화염화비닐계 수지의 제작>
- [0036] 도 1에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 광원 장치(100)로서, UV-LED 광원 유닛(가부시키가이샤 센테크제, 형번「OX223」)을 준비했다. 자외선 LED 광원 장치(100)는, 피크 파장이 365nm인 자외선 LED 소자(110)(니치아가가 쿠고교 가부시키가이샤제, 품번「NC4U133」, 순전류 500mA, 순전압 14.9V)를 3개 갖는다.
- [0037] 실시예 1에서 사용한 자외선 LED 소자의 발광 스펙트럼은, 도 2에 나타내는 바와 같았다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 소자(110)가 조사하는 자외선은, 파장 범위가 350nm 내지 392nm이고, 피크가 하나이고, 피크 파장이 365nm였다. 여기에서, 파장 범위는, 상술한 바와 같이, 발광 스펙트럼에 있어서, 피크 파장의 상대 발광 강도에 대해서 2% 이상의 상대 발광 강도를 갖는 파장의 범위를 의미한다.
- [0038] 자외선 LED 광원 장치(100)를, 세로 20mm, 가로 20mm, 높이 300mm의 알루미늄제의 지지체(200)에 배치한 후, 내경 75mm, 높이 400mm, 두께 2.5mm의 투명 유리제의 원통상 용기(300){PYREX(등록상표)} 중에 삽입했다.
- [0039] 60℃의 온수(400)가 든 워터 배스(bath)(500) 중에, 원통상 용기(300)에 들어진 자외선 LED 광원 장치(100)와, 두께 3.6mm의 투명 유리제의 용기인 반응기(600){용량 3ℓ, PYREX(등록상표)}를 배치했다. 구체적으로, 워터

배쓰(500)에 배치된 자외선 LED 광원 장치(100)는, 반응기(600)와 대향하며, 3개의 자외선 LED 소자(110)가 15mm의 등간격으로 높이 방향으로 일렬로 나열된 상태로 배치되었다. 이때, 반응기(600)와 자외선 LED 소자(110)와의 거리(A)는 80mm로 했다. 또, 워터 배쓰(500)에는, 온수(400)를 소정의 온도로 유지하기 위한 열원(도시하지 않음)이 마련되어 있었다.

[0040] 다음으로, 반응기(600)에, 순수 1.8kg과, K값이 66.7, 평균 입자경이 170 μ m, 겔보기 밀도가 0.568g/ml인 염화비닐계 수지(가부시키가이샤 가네카제) 0.2kg을 투입하고, 뚜껑(620)으로 반응기(600) 내를 밀폐했다. 또, 염화비닐계 수지의 K값은 JIS K7367-2에 준거해서 구한 값이고, 평균 입자경은 JIS K0069에 따라서 구한 값이고, 겔보기 밀도는 JIS K7365에 따라서 구한 값이었다. 이하에 있어서도, 마찬가지였다. 그리고, 순수와 염화비닐계 수지와 혼합액인 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700)을, 반응기(600)의 터빈 날개(610)를 사용해서, 회전수 340rpm으로 교반했다.

[0041] 반응기(600) 내를 진공 탈기 및 질소 치환했다. 그 후, 염소 가스를 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700) 중에 넣어놓았다. 동시에, 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700)을 터빈 날개(610)로 교반하면서, 자외선 LED 소자(110)으로부터 자외선을 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700)에 조사시켜서, 염소화 반응을 개시시켰다. 또, 염소 가스를 넣어놓을 때에는, 반응기(600) 내가 감압하지 않도록 주의했다. 염소화 반응 중에는, 워터 배쓰(500) 중의 온수(400)를 60℃로 유지시켰다.

[0042] 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 66.3%에 달했을 때, 자외선 LED 소자(110)에 의한 자외선의 조사를 종료해서, 염소화 반응을 정지시켰다. 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량은, 염소화 반응으로 부생(副生)하는 염산의 중화 적정값에 의해 산출했다. 이하에 있어서도, 마찬가지였다. 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 66.3%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 96분이었다. 그리고, 질소로 염소화염화비닐계 수지 중의 미반응 염소를 추출한 후, 잔존 염산을 수세로 제거하고나서 염소화염화비닐계 수지를 건조시켰다. 이에 의해, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0043] (비교예 1)

[0044] 지지체(200)로 지지된 1대의 자외선 LED 광원 장치(100) 대신에, 100W의 고압 수은등(도시바라이테크 가부시키가이샤제, 전류값 1.3A, 전압값 100V)을 1등(燈) 사용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0045] 비교예 1에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 66.3%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 120분이었다.

[0046] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색, 열안정성 측정 및 평가는, 하기와 같이 행했다. 또한, 하기와 같이, 비켓 연화점을 측정 및 평가함에 의해, 내열성의 측정 및 평가를 행했다.

[0047] <가열 성형 시의 초기 착색>

[0048] 염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시키가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B31」)를 10중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시키가이샤제, 품번 「TVS #8831」)를 1중량부, 분말상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시키가이샤제, 품번 「TVS #8813」)를 1중량부, 활제(滑劑)인 스테아르산(가오 가부시키가이샤제, 품번 「루나크(등록상표) S-90V」)을 1중량부, 및 폴리에틸렌 왁스(미쓰이가가쿠 가부시키가이샤제, 품번 「Hiwax 220MP」)를 0.3중량부 배합하고, 8인치 롤로, 195℃에서 5분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다.

[0049] 얻어진 시트를 15매 중첩시킨 것을, 강판에 크롬 도금을 실시해서 경면 마감된 페로판(ferrotype plates) 사이에 끼운 후, 200℃의 조건에서, 압력을 3MPa~5MPa의 범위로 조정해서 10분간 프레스하여, 두께 5mm의 판을 제작했다. 얻어진 판의 옐로우 인덱스(이하, 「YI」라고도 함)를, 색차계(니혼덴쇼쿠고교 가부시키가이샤제, 품번 「ZE-2000」)를 사용하여, JIS-K7373에 준거해서 측정했다.

[0050] <열안정성>

[0051] 염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시키가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B31」)를 10중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시키가이샤제, 품번 「TVS #8831」)를 1중량부, 분말상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시키가이샤제, 품번 「TVS #8813」)를 1중량부, 활제인 스테아르산(가오 가부시키가이샤제, 품번 「루나크(등록상표) S-90V」)을 1중량부, 및 폴리에

틸렌 왁스(미쓰이가가쿠 가부시카가이사제, 품번 「Hiwax 220MP」)를 0.3중량부 배합하고, 8인치 롤로, 195℃에서 5분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다. 얻어진 시트를 세로 3cm, 가로 5cm로 절취하고, 200℃의 오븐에서 가열하여, 시트가 흑화하기까지의 시간을 측정했다. 흑화란, 시트의 L값이 20 이하인 것을 말한다. L값은 색차계(니혼덴쇼쿠고교 가부시카가이사제, 품번 「ZE-2000」)를 사용해서 측정했다.

<비켓 연화점>

염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시카가이사 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B31」)를 10중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시카가이사제, 품번 「TVS #8831」)를 1중량부, 분말상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시카가이사제, 품번 「TVS #8813」)를 1중량부, 황제인 스테아르산(가오 가부시카가이사제, 품번 「루나크(등록상표) S-90V」)을 1중량부, 및 폴리에틸렌 왁스(미쓰이가가쿠 가부시카가이사제, 품번 「Hiwax 220MP」)를 0.3중량부 배합하고, 8인치 롤로, 195℃에서 5분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다. 얻어진 시트를 15매 중첩시킨 것을, 강판에 크롬 도금을 실시해서 경면 마감된 페로판 사이에 끼운 후, 200℃의 조건에서, 압력을 3MPa~5MPa의 범위로 조정해서 10분간 프레스하여, 두께 5mm의 판을 제작했다. 얻어진 판을 사용하여, JIS-K7206에 따라서, 염소화염화비닐계 수지의 비켓 연화점(Vicat 연화점)의 측정을 행했다. 단, 하중을 5kg으로 하고, 승온 속도는 50℃/h(B50법)로 했다.

상기한 측정을 행한 결과, 실시예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 136이고, 흑화에 요한 시간은 40분이고, 비켓 연화점은 112.3℃였다. 비교예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 142이고, 흑화에 요한 시간은 30분이고, 비켓 연화점은 111.6℃였다. 이들 결과를 하기 표 1에 정리해서 나타냈다.

[표 1]

실험 조건	광원	실시예 1	비교예 1
	피크 파장(nm)	자외선 LED	수은등
	365		-
	LED 소자수(개)	3	-
	염소화 반응 시간(분)	96	120
염소화염화비닐계 수지	총 소비 전력량(W·h)	35.8	260
	염소 함유량(%)	66.3	66.3
	가열 성형 시의 초기 착색(YI)	136	142
	열안정성(분)	40	30
	Vicat 연화점(℃)	112.3	111.6

상기 표 1의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, YI가 낮으므로 가열 성형 시의 초기 착색성이 양호하고, 흑화에 요한 시간이 길므로 열안정성도 양호했다. 또한, 실시예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 1에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, 비켓 연화점이 높으므로 내열성도 양호했다. 염소 함유량이 같은 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때, 자외선 LED를 사용해서 자외선 조사를 행한 실시예 1에서는, 수은등을 사용해서 자외선 조사를 행한 비교예 1보다 염소화 반응에 필요한 총 소비 전력량이 현격히 적어, 에너지 절약의 효과가 있어, 코스트가 저감되었다.

(실시예 2)

<염소화염화비닐계 수지의 제작>

도 3에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 광원 장치(100a)로서, UV-LED 광원 유닛(가부시카가이사 센테크제, 형번 「OX224」)을 준비했다. 자외선 LED 광원 장치(100a)는, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED 소자(110a)(니치아가가쿠고교 가부시카가이사제, 품번 「NC4U133」, 순전류 500mA, 순전압 14.9V)를 12개 갖는다. 또, 실시예 2에서 사용한 자외선 LED 소자의 발광 스펙트럼은, 도 2에 나타내는 바와 같았다.

도 3에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 광원 장치(100a)를, 지지체(200a)에 지지시켜서 배치한 후, 내경 74mm, 높이 600mm, 두께 7mm의 투명 유리체의 원통상 용기(300a){PYREX(등록상표)} 중에 삽입했다.

도 4, 도 5에 나타내는 바와 같이, 원통상 용기(300a)에 넣어진 자외선 LED 광원 장치(100a)를 재킷 부착 반응기(600a)(용량 100ℓ) 중에 1대 배치했다. 구체적으로, 자외선 LED 광원 장치(100a)는, 상면시(上面視)에 있어서 원통상의 반응기(600a)의 중심과 원통상 용기(300a)의 중심 사이의 거리, 즉 도 5에 있어서 1점쇄선으로 표시되는 B의 길이가 210mm로 되도록 배치했다. 이때, 12개의 자외선 LED 소자(110a)는, 15mm의 등간격으로 높이

방향으로 일렬로 나열된 상태였다. 또한, 가장 낮은 위치에 배치된 자외선 LED 소자(110a)는, 반응기(600a)의 저면으로부터의 거리가 132mm의 위치에 있었다. 그리고, 자외선 LED 소자(110a)를, 자외선 조사 방향이 교반의 흐름 방향(도 5의 화살표(C)의 방향)과 대항하는 방향으로 배치했다.

[0063] 다음으로, 반응기(600a)에, 순수 45kg과, K값이 57.1이고, 평균 입자경이 125 μ m이고, 겉보기 밀도가 0.496g/ml 인 염화비닐계 수지(가부시킴가이샤 가네카제) 5kg을 투입하고, 뚜껑(620a)으로 반응기(600a) 내를 밀폐했다. 그리고, 순수와 염화비닐계 수지와 혼합액인 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700a)을, 반응기(600a)의 터빈 날개(610a)(직경 180mm)를 사용해서, 회전수 590rpm으로 교반했다.

[0064] 반응기(600a) 내를 진공 탈기 및 질소 치환한 후, 다시 진공 탈기했다. 다음으로, 염소 가스를 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700a) 중에 넣어넣었다. 동시에, 터빈 날개(610a)로 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700a)을 교반하면서, 자외선 LED 소자(110a)로부터 자외선을 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700a)에 조사시켜서 염소화 반응을 개시했다. 반응기(600a) 내의 온도는, 질소 치환 개시 25분에서 50℃까지 승온시키고, 염소화 반응 개시(자외선 조사 개시)로부터 15분에서 40℃까지 냉각하고, 그 후의 염소화 반응 중(자외선 조사 중)에는 40℃로 유지시켰다.

[0065] 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 64.4%에 달했을 때, 자외선 LED 소자(110a)에 의한 자외선의 조사를 종료해서, 염소화 반응을 정지시켰다. 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 64.4%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 147분이었다. 그리고, 질소로 염소화염화비닐계 수지 중의 미반응 염소를 추출한 후, 잔존 염산을 수세로 제거하고 염소화염화비닐계 수지를 건조시켰다. 이에 의해, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0066] (비교예 2)

[0067] 지지체(200a)에 지지된 1대의 자외선 LED 광원 장치(100a) 대신에, 100W의 고압 수은등(선에너지 가부시킴가이샤제, 품번 「SEH1002J01」, 순전류 1.1 \pm 0.1A, 순전압 110 \pm 10V)을 1등 사용한 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0068] 비교예 2에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 64.4%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 234분이었다.

[0069] 실시예 2 및 비교예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색, 열안정성, 내열성(비켓 연화점)의 측정 및 평가는, 하기와 같이 행했다.

[0070] <가열 성형 시의 초기 착색>

[0071] 염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시킴가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B11A」)를 5중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시킴가이샤제, 품번 「N2000C」)를 3중량부, PMMA 수지(가부시킴가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) PA-20」)를 1중량부, 복합 활제(가와켄파인케미컬 가부시킴가이샤제, 품번 「VLTN-4」)를 1중량부 배합하고, 8인치 롤로, 180℃에서 3분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다.

[0072] 얻어진 시트를 15매 중첩시킨 것을, 강판에 크롬 도금을 실시해서 경면 마감된 페로판 사이에 끼운 후, 190℃의 조건에서, 압력을 3MPa~5MPa의 범위로 조정해서 10분간 프레스하여, 두께 5mm의 판을 제작했다. 얻어진 판을, 색차계(니혼덴쇼쿠고교 가부시킴가이샤제, 품번 「ZE-2000」)를 사용하고, JIS-K7373에 준거해서, YI를 측정했다.

[0073] <열안정성>

[0074] 염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시킴가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B11A」)를 5중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시킴가이샤제, 품번 「N2000C」)를 3중량부, PMMA 수지(가부시킴가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) PA-20」)를 1중량부, 복합 활제(가와켄파인케미컬 가부시킴가이샤제, 품번 「VLTN-4」)를 1중량부 배합하고, 8인치 롤로, 180℃에서 3분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다. 얻어진 시트를 세로 3cm, 가로 3.5cm로 절취하고, 200℃의 오븐에서 가열하여, 시트가 흑화하기까지의 시간을 측정했다. 흑화란, 시트의 L값이 20 이하인 것을 말한다. L값은 색차계(니혼덴쇼쿠고교 가부시킴가이샤제, 품번 「ZE-2000」)를 사용해서 측정했다.

[0075] <비켓 연화점>

[0076] 염소화염화비닐계 수지 100중량부에 대해서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 수지(가부시키키가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) B11A」)를 5중량부, 액상의 주석계 안정제(닛토가세이 가부시키키가이샤제, 품번 「N2000C」)를 3중량부, PMMA 수지(가부시키키가이샤 가네카제, 품번 「가네에이스(등록상표) PA-20」)를 1중량부, 복합 활제(가와켄파인케미컬 가부시키키가이샤제, 품번 「VLTN-4」)를 1중량부 배합하고, 8인치 롤로, 180℃에서 3분간 혼련하여, 두께 0.6mm의 시트를 제작했다. 얻어진 시트를 15매 중첩시킨 것을, 강판에 크롬 도금을 실시해서 경면 마감된 페로판 사이에 끼운 후, 200℃의 조건에서, 압력을 3MPa~5MPa의 범위로 조정해서 10분간 프레스하여, 두께 5mm의 판을 제작했다. 얻어진 판을 사용하여, JIS-K7206에 따라서, 염소화염화비닐계 수지의 비켓 연화점의 측정을 행했다. 단, 하중을 5kg으로 하고, 승온 속도는 50℃/h(B50법)로 했다.

[0077] 상기한 측정을 행한 결과, 실시예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 77.6이고, 흑화에 요한 시간은 80분이고, 비켓 연화점은 98.6℃였다. 비교예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 87.1이고, 흑화에 요한 시간은 70분이고, 비켓 연화점은 97.2℃였다. 이들 결과를 하기 표 2에 정리해서 나타냈다.

[0078] [표 2]

실험 조건	광원	실시예 2	비교예 2
	피크 파장(nm)	자외선 LED	수은등
	365		-
	LED 소자수(개)	12	-
	염소화 반응 시간(분)	147	234
염소화염화비닐계 수지	총 소비 전력량(W·h)	219	429
	염소 함유량(%)	64.4	64.4
	가열 성형 시의 초기 착색(YI)	77.6	87.1
	열안정성(분)	80	70
	Vicat 연화점(℃)	98.6	97.2

[0079] 상기 표 2의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, YI가 낮으므로 가열 성형 시의 초기 착색성이 양호하고, 흑화에 요한 시간이 길므로 열안정성도 양호했다. 또한, 실시예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 2에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, 비켓 연화점이 높으므로 내열성도 양호했다. 염소 함유량이 같은 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때, 자외선 LED를 사용해서 자외선 조사를 행한 실시예 2에서는, 수은등을 사용해서 자외선 조사를 행한 비교예 2보다 염소화 반응에 필요한 총 소비 전력량이 현격히 적어, 에너지 절약의 효과가 있어, 코스트가 저감되었다.

[0081] (실시예 3)

[0082] <염소화염화비닐계 수지의 제작>

[0083] 도 6에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 광원 장치(100b)로서, UV-LED 광원 유닛(가부시키키가이샤 센테크제, 형번 「OX558」)을 준비했다. 자외선 LED 광원 장치(100b)는, 피크 파장이 365nm인 자외선 LED 소자(110b)(니치 아가가쿠고교 가부시키키가이샤제, 품번 「NC4U133A」, 순전류 500mA, 순전압 14.9V)를 3개 갖는다.

[0084] 실시예 3에서 사용한 자외선 LED 소자의 발광 스펙트럼은, 도 2에 나타내는 바와 같았다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 소자(110b)가 조사하는 자외선은, 파장 범위가 350nm 내지 392nm이고, 피크가 하나이고, 피크 파장이 365nm였다.

[0085] 자외선 LED 광원 장치(100b)를 내경 25mm, 높이 360mm, 두께 2.5mm의 투명 유리제의 원통상 용기(300b){PYREX(등록상표)} 중에 삽입했다.

[0086] 도 7에 나타내는 바와 같이, 25℃의 온수(400a)가 든 워터 배쓰(500a) 중에, 투명 유리제의 용기인 반응기(600b){용량 10ℓ, PYREX(등록상표)}를 배치하고, 원통상 용기(300b)에 넣어진 자외선 LED 광원 장치(100b)를 반응기(600b) 중에 1대 배치했다. 이때, 3개의 자외선 LED 소자(110b)는, 15mm의 등간격으로 높이 방향으로 일렬로 나열된 상태였다. 또한, 가장 낮은 위치에 배치된 자외선 LED 소자(110b)는, 반응기(600b)의 저면으로부터 90mm의 위치에 있었다. 그리고, 자외선 LED 소자(110b)를, 자외선 조사 방향이 교반의 흐름 방향과 대향하는 방향으로 배치했다. 또, 워터 배쓰(500a)에는, 온수(400a)를 소정의 온도로 유지하기 위한 열원(도시하지 않음)이 마련되어 있었다.

[0087] 다음으로, 반응기(600b)에, 순수 5.4kg과, K값이 66.7, 평균 입자경이 170μm, 겉보기 밀도가 0.568g/ml인 염화

비닐계 수지(가부시킴가이샤 가네카제) 0.6kg을 투입하고, 뚜껑(620b)으로 반응기(600b) 내를 밀폐했다. 그리고, 순수와 염화비닐계 수지와 혼합액인 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b)을, 반응기(600b)의 터빈 날개(610)를 사용해서, 회전수 800rpm으로 교반했다.

[0088] 반응기(600b) 내를 진공 탈기 및 질소 치환한 후, 염소 가스를 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b) 중에 넣어 넣었다. 동시에, 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b)을 터빈 날개(610)로 교반하면서, 자외선 LED 소자(110b)로부터 자외선을 수성 현탁액(700b)에 조사시켜서, 염소화 반응을 개시했다. 또, 염소 가스를 넣어넣을 때에는, 반응기(600b) 내가 감압하지 않도록 주의했다. 염소화 반응 중에는, 워터 배쓰(500a) 중의 온수(400a)를 70℃로 유지시켰다.

[0089] 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.1%에 달했을 때, 자외선 LED 소자(110b)에 의한 자외선의 조사를 종료해서, 염소화 반응을 정지시켰다. 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.1%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 120분이었다. 그리고, 질소로 염소화염화비닐계 수지 중의 미반응 염소를 추출한 후, 잔존 염산을 수세로 제거하고나서 염소화염화비닐계 수지를 건조시켰다. 이에 의해, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0090] (실시예 4)

[0091] 자외선 LED 광원 장치(100b) 대신에, 자외선 LED 광원 장치로서 UV-LED 광원 유닛(가부시킴가이샤 센테크제, 형번 「OX559」)을 1등 사용한 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다. 자외선 LED 광원 장치는, 피크 파장이 385nm인 자외선 LED 소자(니치아가가쿠고교 가부시킴가이샤제, 품번 「NC4U134A」, 순전류 500mA, 순전압 14.8V)를 3개 갖는다.

[0092] 실시예 4에서 사용한 자외선 LED의 발광 스펙트럼은, 도 8에 나타내는 바와 같다. 도 8에 나타내는 바와 같이, 자외선 LED 소자가 조사하는 자외선은, 파장 범위가 355nm 내지 415nm이고, 피크가 하나이고, 피크 파장이 385nm였다. 여기에서, 파장 범위는, 상술한 바와 같이, 발광 스펙트럼에 있어서, 피크 파장의 상대 발광 강도에 대하여 2% 이상의 상대 발광 강도를 갖는 파장의 범위를 의미한다.

[0093] 실시예 4에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.2%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 135분이었다.

[0094] (비교예 3)

[0095] 자외선 LED 광원 장치(100b) 대신에, 100W의 고압 수은등(도시바라이테크 가부시킴가이샤제, 순전류 1.3A, 순전압 100V)을 1등 사용한 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0096] 비교예 3에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.1%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 93분이었다.

[0097] 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 3에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색, 열안정성, 비켓 연화점의 측정 및 평가를 행했다.

[0098] 그 결과, 실시예 3에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 91.1이고, 흑화에 요한 시간은 60분이고, 비켓 연화점은 117.8℃였다. 실시예 4에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 93.3이고, 흑화에 요한 시간은 50분이고, 비켓 연화점은 115.2℃였다. 비교예 3에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 132.3이고, 흑화에 요한 시간은 20분이고, 비켓 연화점은 114.3℃였다. 이들 결과를 하기 표 3에 정리해서 나타냈다.

[0099] 또한, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 3에 있어서의 총 광량을, 이하와 같이 측정·산출했다. 광량 측정기(TOPCON사제, 품번 「UVR-2」)에 센서(TOPCON사제, 품번 「UD-36」)를 장착하고, 염소화 반응을 행할 때에 반응기 내에 존재하는 염화비닐계 수지와 광원의 거리가 가장 가까워지는 위치에서, 광원으로부터 조사된 자외선의 단위 면적당의 광량을 측정했다. 또한, 염소화 반응을 행할 때에 반응기 내에 존재하는 염화비닐계 수지와 광원의 거리가 가장 가까워지는 위치에서, 광원으로부터 조사된 자외선이 염소화비닐계 수지에 닿는 조사 면적을 측정했다. 상기한 측정으로 얻어지는 조사 면적의 값에 단위 면적당의 광량의 값을 곱한 값을 총 광량으로 했다. 또, 상기에 있어서, 단위 면적당의 광량과 조사 면적의 측정은, 공기 분위기 하이고, 반응기 내가 빈 상태에서 행했다. 그 결과를 하기 표 3에 나타냈다.

[0100] [표 3]

		실시에 3	실시에 4	비교예 3
실험 조건	광원	자외선 LED		수은등
	피크 파장(nm)	365	385	-
	LED 소자수(개)	3	3	-
	염소화 반응 시간(분)	120	135	93
	총 광량(mW)	2569	3049	2798
	총 소비 전력량(W·h)	44.7	50.0	201.5
염소화염화비닐계 수지	염소 함유량(%)	67.1	67.2	67.1
	가열 성형 시의 초기 착색(YI)	91.1	93.3	132.3
	열안정성(분)	60	50	20
	Vicat 연화점(℃)	117.8	115.2	114.3

[0101]

[0102]

상기 표 3의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 3, 실시예 4에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 3에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, YI값이 낮으므로 가열 성형 시의 초기 착색성이 양호하고, 흑화에 요한 시간이 길므로 열안정성도 양호했다. 또한, 실시예 3, 실시예 4에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지는, 비교예 3에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 비하여, 비켓 연화점이 높으므로 내열성도 양호했다. 염소 함유량이 같은 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때, 자외선 LED를 사용해서 자외선 조사를 행한 실시예 3, 실시예 4에서는, 수은등을 사용해서 자외선 조사를 행한 비교예 3보다 염소화 반응에 필요한 총 소비 전력량이 현격히 적어, 에너지 절약의 효과가 있어, 코스트가 저감되었다.

[0103]

표 3의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 피크 파장이 385nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 4 대신에, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 3 쪽이, 가열 성형 시의 초기 착색성 및 열안정성이 보다 향상된 염소화염화비닐계 수지가 얻어졌다. 또한, 염소 함유량이 같은 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때, 피크 파장이 385nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 4 대신에, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 3 쪽이, 필요한 총 광량이 적은데다, 반응 시간도 짧아, 반응 효율이 높은 것을 알 수 있었다.

[0104]

(실시에 5)

[0105]

<염소화염화비닐계 수지의 제작>

[0106]

실시예 3과 마찬가지로, 자외선 LED 광원 장치(100b)를 사용했다.

[0107]

도 9에 나타내고 있는 바와 같이, 자외선 LED 광원 장치(100b)를 내경 75mm, 높이 400mm, 두께 2.5mm의 투명 유리제의 원통상 용기(300){PYREX(등록상표)} 중에 삽입했다. 도시는 없지만, 집광을 목적으로 해서 LED 광원 장치(100b)의 주위를 알루미늄 호일로 감싸고, 자외선 LED 소자(110b)의 정면을 세로 50mm, 가로 50mm로 잘라내어, 그 부분 이외로부터 광이 새지 않도록 했다.

[0108]

도 9에 나타내고 있는 바와 같이, 25℃의 온수(400a)가 든 워터 배쓰(500a) 중에, 원통상 용기(300)에 넣어진 자외선 LED 광원 장치(100b)와, 투명 유리제의 용기인 반응기(600b){용량 10ℓ, PYREX(등록상표)}를 배치했다. 구체적으로, 워터 배쓰(500a)에 배치된 자외선 LED 광원 장치(100b)는, 반응기(600b)와 대향하며, 3개의 자외선 LED 소자(110b)가 15mm의 등간격으로 높이 방향으로 일렬로 나열된 상태로 배치되었다. 이때, 반응기(600b)와 자외선 LED 소자(110b)와의 거리(A)는 60mm로 했다. 또, 워터 배쓰(500a)에는, 온수(400a)를 소정의 온도로 유지하기 위한 열원(도시하지 않음)이 마련되어 있었다.

[0109]

다음으로, 반응기(600b)에, 순수 5.4kg과, K값이 66.7, 평균 입자경이 170 μ m, 겉보기 밀도가 0.568g/ml인 염화비닐계 수지(가부시키가이샤 가네카제) 0.6kg을 투입하고, 뚜껑(620b)으로 반응기(600b) 내를 밀폐했다. 그리고, 순수와 염화비닐계 수지와 혼합액인 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b)을, 반응기(600b)의 터빈 날개(610)를 사용해서, 회전수 800rpm으로 교반했다.

[0110]

반응기(600b) 내를 진공 탈기 및 질소 치환한 후, 염소 가스를 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b) 중에 불어 넣었다. 동시에, 염화비닐계 수지의 수성 현탁액(700b)을 터빈 날개(610)로 교반하면서, 자외선 LED 소자(110b)로부터 자외선을 수성 현탁액(700b)에 조사해서, 염소화 반응을 개시했다. 또, 염소 가스를 불어넣을 때에는, 반응기(600b) 내가 감압하지 않도록 주의했다. 염소화 반응 중에는, 워터 배쓰(500a) 중의 온수(400a)를

70℃로 유지시켰다.

[0111] 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.2%에 달했을 때, 자외선 LED 소자(110b)에 의한 자외선의 조사를 종료해서, 염소화 반응을 정지시켰다. 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.2%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 309분이었다. 그리고, 질소로 염소화염화비닐계 수지 중의 미반응 염소를 추출한 후, 잔존 염산을 수세로 제거하고나서 염소화염화비닐계 수지를 건조시켰다. 이에 의해, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0112] (실시예 6)

[0113] 자외선 LED 광원 장치로서, 실시예 4와 같은 자외선 LED 광원 장치를 1등 사용한 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지를 얻었다.

[0114] 실시예 6에 있어서, 염소화염화비닐계 수지의 염소 함유량이 67.2%에 달하기까지에 요한 시간인 염소화 반응의 반응 시간, 즉 자외선의 조사 개시로부터 조사 종료까지의 시간은, 300분이었다.

[0115] 실시예 5 및 실시예 6에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 염소화염화비닐계 수지의 가열 성형 시의 초기 착색, 열안정성, 비캣 연화점의 측정 및 평가를 행했다.

[0116] 그 결과, 실시예 5에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 91.9이고, 흑화에 요한 시간은 90분이고, 비캣 연화점은 117.1℃였다. 실시예 6에서 얻어진 염소화염화비닐계 수지의 YI는 93.8이고, 흑화에 요한 시간은 90분이고, 비캣 연화점은 117.1℃였다. 이들 결과를 하기 표 4에 정리해서 나타냈다.

[0117] 또한, 실시예 3과 마찬가지로 해서, 실시예 5 및 실시예 6에 있어서의 총 광량을 측정·산출했다. 그 결과를 하기 표 4에 나타냈다.

[0118] [표 4]

		실시예 5	실시예 6
실험 조건	광원	자외선 LED	
	피크 파장(nm)	365	385
	LED 소자수(개)	3	3
	염소화 반응 시간(분)	309	300
	총 광량(mW)	200	390
	총 소비 전력량(W·h)	115	111
염소화염화비닐계 수지	염소 함유량(%)	67.2	67.2
	가열 성형 시의 초기 착색(YI)	91.9	93.8
	열안정성(분)	90	90
	Vicat 연화점(℃)	117.1	117.1

[0119]

[0120] 표 4의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 피크 파장이 385nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 6 대신에, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 5 쪽이, 가열 성형 시의 초기 착색성이 보다 양호한 염소화염화비닐계 수지가 얻어졌다. 또한, 염소 함유량이 같은 염소화염화비닐계 수지를 제조할 때, 피크 파장이 385nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 6 대신에, 피크 파장이 365nm인 자외선을 조사하는 자외선 LED를 사용한 실시예 5 쪽이, 반응 시간은 거의 같지만, 필요한 총 광량이 거의 절반이며, 반응 효율이 높은 것을 알 수 있었다. 총 소비 전력량에서는 실시예 5와 실시예 6에 차이는 없었다.

부호의 설명

[0121] 100, 100a, 100b : 자외선 LED 광원 장치

110, 110a, 110b : 자외선 LED 소자

200, 200a : 지지체

300, 300a, 300b : 원통상 용기

400, 400a : 온수

500, 500a : 워터 배스

600, 600a, 600b : 반응기

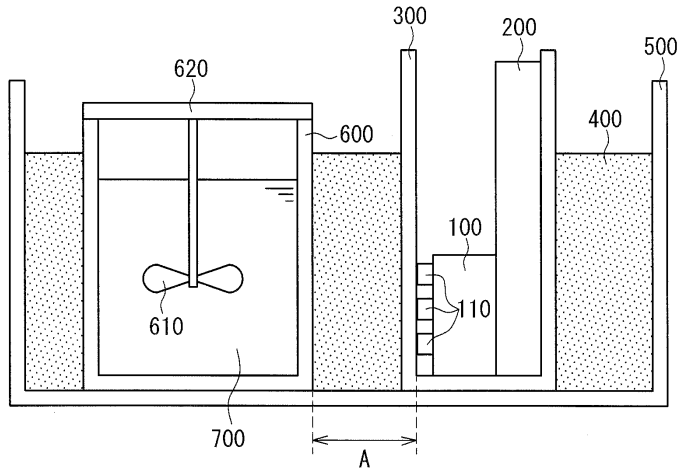
610, 610a : 터빈 날개

620, 620a, 620b : 뚜껑

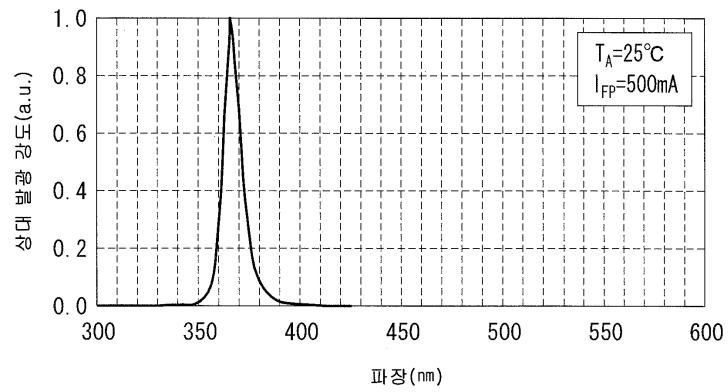
700, 700a, 700b : 염화비닐계 수지의 수성 현탁액

도면

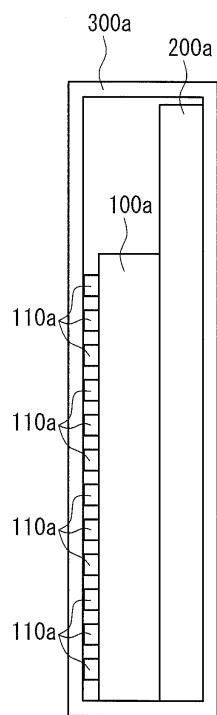
도면1



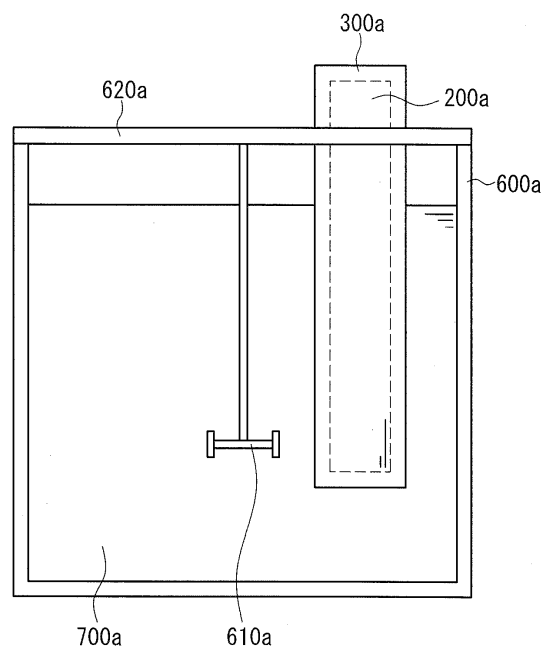
도면2



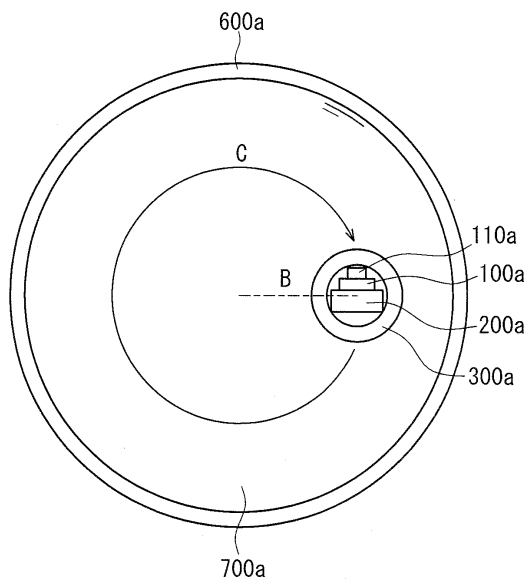
도면3



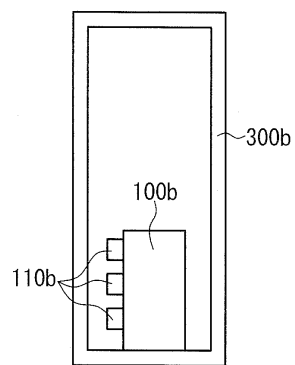
도면4



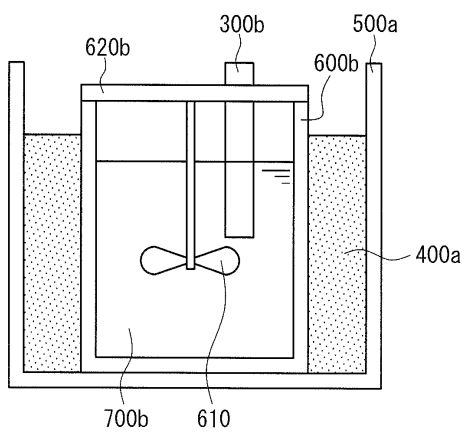
도면5



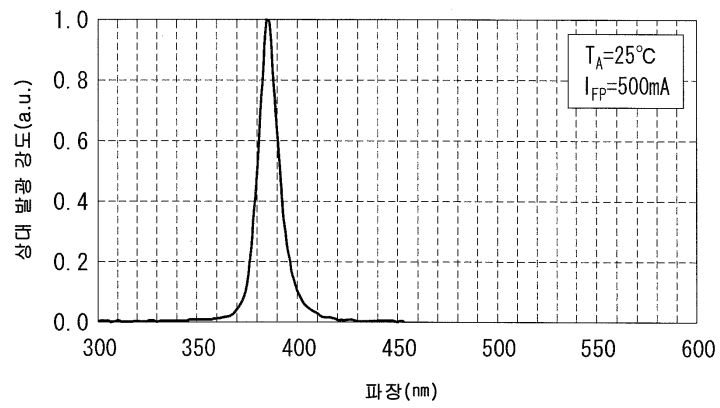
도면6



도면7



도면8



도면9

