

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 14/06	(45) 공고일자 2000년03월02일
	(11) 등록번호 10-0245833
	(24) 등록일자 1999년12월01일
(21) 출원번호 10-1993-0003420	(65) 공개번호 특 1993-0019706
(22) 출원일자 1993년03월08일	(43) 공개일자 1993년10월18일
(30) 우선권주장 92-51939 1992년03월10일 일본(JP)	

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 구라레 나카무라 하사오 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈 1621
(72) 발명자 다까다 시게끼 일본국 오까야마肯 구라시키시 사까즈 1621 가부시끼가이샤 구라레 내 마루야마 히토시
일본국 오까야마肯 구라시키시 사까즈 1621 가부시끼가이샤 구라레 내 후지와라 나오끼
일본국 오까야마Ken 구라시키시 사까즈 1621 가부시끼가이샤 구라레 내 데라다 가즈토시
일본국 오까야마Ken 구라시키시 사까즈 1621 가부시끼가이샤 구라레 내 이후동
(74) 대리인

심사관 : 백영란

(54) 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산조제

요약

본 발명은 다공성으로서 가소흡수 속도 및 충전비중이 높고, 더구나 잔류염화 비닐모노머의 제거가 용이한 비닐계 중합체 입자를 제조하는데 적합한 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산조제 및 분산안정제에 관한 것으로서, 경화도 60몰 % 이하 및 평균중합도 4,000 이상이며, 평균 입자지름이 100μm이하인 폴리초산 비닐등의 폴리비닐 에스테르계 중합체를 분산질로 하는 수성분산액으로 된 비닐계화합물(염화비닐등)의 혼탁중합용 분산조제이다.

또한, 이 분산조제 5-70중량%(고형분획)과 중합도 500이상의 수용성 고분자(폴리비닐알코올등) 30-95중량%(고형분획)을 함유하는 혼탁중합용 분산 안정제이다.

영세서

[발명의 명칭]

비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산조제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산조제, 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산안정제 및 비닐계 중합체의 제조방법, 상세하게는 염화비닐 등의 비닐계 화합물의 혼탁중합에 있어서 소량의 사용으로 높은 분산력을 갖고 얻어지는 비닐계 중합체 입자를 다공성으로 하는 능력이 우수한 분산조제, 분산안정제 또는 비닐계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

종래부터 공업적으로 염화비닐계 수지 등의 비닐계 중합체를 제조하는 경우, 수성매체중에서 분산안정제의 존재하에 염화비닐 모노머 등의 비닐계 화합물을 분산시켜 유용성촉매를 사용해 중합하는 혼탁중합법이 널리 실시되고 있다.

일반적으로 비닐계 중합체의 품질을 지배하는 인자로서는 중합율, 물-모노머비율, 중합온도, 촉매의 종류 및 양, 중합조의 형식, 교반속도 또는 분산안정제의 종류 등을 들 수 있으나, 그중에서도 분산안정제 종류에 의한 영향이 매우 큰 것으로 알려지고 있다.

비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산안정제에 요구되는 성능으로서는, (i) 소량으로도 높은 분산력은 나타내고, 얻어지는 비닐계 중합체 입자의 입경분포를 가능한한 예리하게 하는 것, (ii) 가소제의 흡수속도를 크게하여 가공성을 용이하게 하기위해 또는 성형품 중의 피시아이(fisheve : 제품표면에 생기는 불균질한 공동) 등의 생성을 방지하기 위해 각 중합체 입자를 가급적 균일하게 또한 다공성으로 만드는 것, 또한 (iii) 충전밀도가 큰 중합체 입자를 형성하는 것 등을 들 수 있다.

종래, 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산안정제로서는, 메틸셀룰로오스, 카르복시 메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체 또는 부분 가수분해 폴리비닐 알코올 등이 각각 단독 또는 조합되어 사용되고 있다.

예를 들면 일본국 특개소 52-115890 호 공보에는, 비누화값 300-500(가수분해도 37.3-69.7몰%에 상당함)

및 평균분자량 10,000 - 30,000(평균중합도 141-530에 상당함)의 부분 가수분해 폴리비닐 알코올을 분산조제로 사용하여 염화비닐을 혼탁중합하는 방법이 개시되어 있다.

또한, 일본국 특개소 55-112210 호 공보에는 비누화값 505-600(가수분해도 14.6-36.3 몰%에 상당함) 및 4% 메탄올용액의 점도가 0.5-2.0 cp s(평균중합도 550 이하에 상당함)의 부분 가수분해 폴리비닐 알코올을 분산조제로 사용하여 염화비닐을 혼탁중합하는 방법에 개시되어 있다. 그러나, 이들 분산조제는 얻어진 염화비닐 중합체 입자의 다공성 측면에서는 약간의 효과가 인정되나, 염화비닐 중합체 입자의 충전밀도가 저하된다는 치명적인 결점이 있었다.

또한, 특개소 53-6392호 공보에는 가수분해도 40-55몰% 및 이소프로판올과 물이 4%혼합용매(이소프로판올 : 물 = 1 : 1) 속에서의 점도가 5-15 mPas(평균중합도 74-780에 상당)인 부분 가수분해 폴리비닐 알코올을 분산조제로 사용하여 염화비닐을 혼탁중합하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 이 공보에 기재된 분산조제는 얻어지는 염화비닐 중합체 입자를 다공성으로 하는 능력이 낮고, 가소제흡수속도가 느리며, 잔류하는 비닐모노머의 제거가 곤란하다는 결점이 있었다.

또한, 특개평 2-167319 호 공보에는 가수분해도 80몰%, 평균중합도 3000인 폴리비닐 알코올과 가수분해도 40 몰%, 평균중합도 3000인 폴리비닐알코올로된 염화비닐의 혼탁중합용 분산제가 개시되어 있으며, 특개소 56-167745 호 공보에는 가수분해도 65몰% 이상, 평균중합도 100-3000인 폴리비닐 알코올을 분산제로 하고, 가수분해도 20-65몰%, 평균중합도 1000 이하인 폴리비닐 에스테르를 분산질로하는 수성분산제가 개시되어 있으며, 이 수성분산액은 염화비닐의 혼탁중합용 분산제로 사용할 수 있다는 요지의 기재가 있다.

그러나, 이들 공보에 기재되어 있는 분산제를 사용하여도 상술한 문제(염화비닐중합체 입자의 다공성이 낮고 충전밀도가 낮은 문제)는 충분하게 해결되지 않는다.

또한, W091/15518호 공보에는, 가수분해도 60몰%이하, 평균중합도 50-3000인 말단 이온성기 변성 폴리비닐에스테르계 중합체를 분산질로 하는 수성분산액을 염화비닐 등의 비닐 단량체의 혼탁중합용 분산조제로 사용하는 것이 개시되어 있다.

그러나, 이 분산조제를 사용하여도 문제(특히 염화비닐중합체의 충전밀도가 작은 문제)는 여전히 남아있다.

그외, 특개소 52-110797호 공보에는, 가수분해도 30-65몰%, 중합도 60-6000의 부분 가수분해 폴리비닐 알코올로된 염화비닐의 혼탁중합용 분산조제가 개시되어 있다.

그러나, 이 분산조제를 사용하면 얻어지는 염화비닐 중합체 입자의 다공성은 약간 개선되나 충전밀도가 낮고, 가소제흡수속도가 낮다는 문제가 있었다.

이러한 상황에서, 본 발명자들은 상기한 문제를 극복하여 보다 우수한 혼탁중합용 분산조제 및 분산안정제를 개발하고자 예의 연구를 거듭한 결과, 가수분해도 60몰% 이하, 평균중합도 4000이상, 또한 평균입자지를 100μm 이하인 폴리비닐에스테르계 중합체(이하, PVES계 중합체라 약기하는 경우가 있음)를 분산질로 하는 수성분산액이 상기한 목적을 달성할 수 있는 효과를 갖는 분산조제가 된다는 사실을 발견했다.

본 발명은 이러한 점에 기초하여 완성한 것이다.

즉, 본 발명은, 가수분해도 60몰%이하 및 평균중합도 4000이상이며, 평균입자 지름이 100μm 이하인 폴리비닐에스테르계 중합체를 분산질로 수성분산액으로된 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산조제(A)를 제공함과 동시에, 이 분산조제(A) 및 중합도 5000이상의 수용성고분자(B)로 되며, 고형분획산시 배합비율이 성분(A) 5-70중량% 및 성분(B) 30-95중량% 인 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산안정제를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은, 상기한 분산안정제를 사용하여 비닐계 화합물을 혼탁중합하는 것을 특징으로 하는 비닐계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 의한 분산조제는 상기한 바와 같이 PVES계 중합체를 분산질로 하는 수성분산액으로서 이 PVES계 중합체는 평균중합도 4,000이상, 바람직하게는 7,000이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상의 것이다.

PVES계 중합체의 평균중합도의 상한값에 대해서는 특별한 제한이 없으나, 이 중합체의 제조상의 관점에서 40,000이하가 바람직하고 특히 35,000이하가 보다 바람직하다.

여기서, PVES계 중합체의 평균중합도는 PVES계 중합체를 완전히 가수분해한 수, 아세틸화하여 폴리초산비닐로 만들고, 30°C의 아세톤 용액의 고유점도[η]와 다음식으로 구한 점도-평균중합도(P)로 나타낸 것이다.

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 7.94)^{(1/0.62)}$$

또한, PVES계 중합체의 가수분해도 60 몰% 이하이며, 바람직하게는 40몰% 이하, 보다 바람직하게는 15몰%, 이하, 특히 바람직하게는 0-5몰%, 특히 0몰%이다.

여기서, 가수분해도란 비닐에스테르 성분의 가수분해도를 의미하며, 다른 성분을 혼성중합하고 있는 경우는 그 성분은 포함하지 않는다.

가수분해도는 종래의 공지된 화학분석법이나 핵자기공명분석법등으로 분석할 수 있다.

이 PVES계 중합체를 구성하는 비닐에스테르 단위로서는 여러 가지 비닐에스테르 화합물에 유래하는 단위가 있으나, 예를 들면 초산비닐, 포름산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 피발린산비닐, 카프릴산비닐, 바사틱산 비닐등에 유래하는 비닐에스테르 단위를 들 수 있으나, 이들 비닐에스테르계 단위중에서도 공업적으로는 초산비닐단위가 바람직하다.

본 발명의 PVES계 중합체는 그 분자중에 이온기, 친수성기, 친유성기를 10몰% 이상 함유해도 지장이

없다.

또한, 분산질의 평균입자지름은 $100\mu\text{m}$ 이하이며, 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하, 한층 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하, 보다 더 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하이다.

또한, 분산질의 평균 입자지름은 고체로 측정하는 경우는 스크리닝법에 의해, 수성분산액으로 측정하는 경우는 광투과식 입도분포측정기, 침강식 입도분포측정기 또는 동적 광산란 입도분포측정기를 사용하여 측정된다.

본 발명에 사용되는 PVES 계 중합체를 제조하는데는 통상 공지의 방법, 예를 들면 고상중합, 용액중합, 혼탁중합, 에멀션중합, 분산중합의 어느 방법도 채용할 수 있으나, 공업적으로는 용액중합, 에멀션중합, 분산중합이 바람직하다.

또한, 중합공정으로는 회분법, 반회분법, 연속법의 어느 공정으로도 제조 가능하다.

이 PVES계 중합체가 부분가수분해물인 경우에는, 폴리비닐 에스테르를 가수 분해하여 PVES계 중합체를 얻을 수 있다.

구체적으로는 통상 공지의 방법, 즉 알칼리 가수분해, 산 가수분해 어느 것도 가능하나, 공업적으로는 수산화나트륨이나 나트륨메톡시드를 촉매로한 메탄올 분해가 가장 유리하다.

가수분해온도는 특별한 제한은 없으나, 얻어지는 PVES계 중합체의 착색방지라는 관점에서 $20\text{--}60^\circ\text{C}$ 에서 하는 것이 바람직하다.

또한, 촉매인 수산화나트륨이나 나트륨메톡시드의 양은, 비닐에스테르단위 1몰에 대하여 PVES계 중합체의 착색방지나 초산나트륨의 양을 감소시키기 위해 0.2몰이하로 하는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 PVES계 중합체를 분산질로 하는 수성분산액은, 분산질의 평균 입자지름이 $100\mu\text{m}$ 이하이면 어떤 제조방법을 이용해서 제조해도 좋다.

예를 들면 혼탁중합, 에멀션중합, 분산중합에 의해 얻어진 수성분산액을 그대로 사용하는 방법, 또는 이들 수성분산액을 슬러리상에서 가수분해하는 방법이 가능하다.

또한, 일단 PVES계 중합체 또는 부분 가수분해 PVES계 중합체로 분리한후, 제트밀분쇄 등 기계적인 분쇄 방법, 또는 이온계, 비이온계 계면활성제나 일반 공지의 폴리비닐알코올(이하, PVA라 약기함) 등을 본 발명의 성능을 저하시키지 않는 정도로 첨가하여 분산질의 평균 입자지름이 $100\mu\text{m}$ 이하인 수성분산액을 얻은 방법등이 가능하다.

또한, 상술한 PVES계 중합체를 일단 분리하여 일반공지의 분산안정제와 함께 용매에 용해하고 교반하에 물에 투입함으로써 수성분산액을 얻은 방법도 가능하다.

또한, 수성분산액이 농도에 관해서는 특별한 제한은 없다.

계속해서, 본 발명의 비닐계 화합물의 혼탁중합용 분산안정제(C)에 대해 설명한다.

본 발명의 분산안정제(C)는 상기한 분산조제(A) 및 중합도 500이상의 수용성 고분자(B)로 되며, 고형분획산시 배합비율이 성분(A) 5-70중량% 및 성분(B) 30-95중량%인 것이다.

여기서, 수용성고분자(B)로서는 중합도가 500이상이면 특별한 제한은 없으나, 종래 공지의 비닐계화합물의 혼탁중합용 분산제(또는 분산안정제)가 바람직하고, 그 중에서도 가수분해도가 60몰% 내지 90몰%이고, 평균중합도가 500 이상인 PVA계 중합체가 특히 바람직하다. 또한, 종래 공지의 히드록시 프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체의 사용도 가능하다. 이들의 수용성고분자(B)는 주분산제로 가능하다.

본 발명의 분산안정제(C)에 있어서, 분산안정제(A)의 배합비율은 5중량% 미만일 경우 첨가효과가 적고, 또한 70중량%를 넘으면 중합안정성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

본 발명의 분산안정제(C)의 보다 바람직한 태양으로서, 고형분획산시 분산안정제(C) 100중량부에 대하여 가수분해도 60몰% 이하 및 평균중합도 1,000이하의 PVES계 중합체(D)를 5-100 중량부로 함유하는 분산안정제(E)를 들 수 있다.

PVES계 중합체(D)의 가수분해도는 60몰%이하이며 15-55몰%가 바람직하고 25-45몰%가 더욱 바람직하다.

PVES계 중합체의 평균중합도는 1,000이하이며, 600이하가 바람직하고 150-550이 보다 바람직하다.

이 PVES계 중합체(D)는 카르복실기, 솔포닐기, 아미노기 또는 이들의 염, 또는 각종 이온기로 변성된 것 이어도 좋다.

또한, 본 발명에 의한 비닐계 중합체의 제조방법에 대해 설명한다.

본 발명의 방법은 분산안정제(C)를 사용하여 비닐계화합물을 혼탁중합하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 분산안정제(C)를 사용하여 비닐계화합물을 혼탁중합체(예를 들면 염화비닐을 단독 또는 이것을 주체로하여, 이것과 혼성중합할 수 있는 모노머와의 혼합물을 혼탁중합)할때는 통상 수성매체에 분산안정제를 첨가하고 염화비닐 또는 이것과 혼성중합할 수 있는 모노머와의 혼합물을 분산시켜 유용성 촉매의 존재하에 진행된다.

분산안정제는 상기한 분산조제(A)와 수용성 고분자(B)를 별도로 가해도 좋으며 양자를 혼합한 후 가해도 좋다.

또한, 본 발명의 분산안정제(C)를 사용하면, 승온시간을 단축할 목적으로 40°C 이상의 열수를 분산매체로 사용하여 중합반응계에 넣는 경우에도 피시아이가 적고 가소제흡수성, 탈모노머성이 양호한 고품질의

비닐계중합체를 얻을 수 있다.

본 발명의 분산안정제(C)는 중합원료인 비닐계화합물에 대하여 통상 고형분 환산으로 0.005-1중량%, 바람직하게는 0.01-0.5중량%의 범위로 사용된다.

현탁중합시 사용되는 촉매는 유용성 촉매이면 모두 좋고, 예를 들면 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 2,2'-아조비스 이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸벨레로니트릴 또는 이들의 혼합물이 사용된다.

또한, 중합도는 일반적으로는 30-70°C 정도의 범위에서 선택된다.

본 발명의 분산안정제(C)를 사용하여 비닐계 화합물을 현탁중합할때는 양이 온성, 비이온성 각종 계면활성제를 1종 또는 2종이상 병용하여도 좋다.

또한, 첨가제로서 폴리메타크릴산메틸, 폴리스티렌 등을 소량 첨가할 수도 있다.

본 발명의 방법으로 중합되는 비닐계화합물로서는, 염화비닐 단독외에도 염화비닐을 주체로 하는 단량체 혼합물(염화비닐 50중량% 이상)이 포함되고, 이 염화비닐과 혼성중합되는 코모노머로서는 초산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 등의 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀, 무수 말레인산, 아크릴로니트릴, 이타콘산, 스티렌, 염화비닐리덴, 비닐에테르, 기타 염화비닐과 혼성중합 가능한 단량체를 예시할 수 있다.

또한, 염화비닐을 함유하지 않는 상기 비닐 화합물의 단독중합이나 혼성중합에 있어서도 본 발명의 방법을 적용하는 것은 가능하다.

이상 주로 염화비닐의 중합에 대해 설명했으나, 본 발명의 분산조제(A) 및 분산안정제(C)는 반드시 염화비닐의 혼탁중합에 한정되는 것이 아니고 스티렌, 메타크릴레이트 등의 비닐계화합물의 혼탁중합에도 사용된다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 분산조제로된 분산안정제는 종래의 분산조제 및 분산안정제에 비하여, 얻어지는 비닐계중합체 입자를 다공성으로 하는 능력이 매우 높고, 가소제흡수속도가 높고 잔류염화비닐 모노머의 제거가 용이하며 충전밀도가 높은 것 등 우수한 성능을 갖는다.

또한, 얻어지는 비닐계중합체 입자는, 입자지름이 크고 그 분포가 예리하며, 취급시의 분말분산이 적고 또한 성형기 등에의 물림성이 양호한 것 등, 여러 가지 점에서 우수한 것이다.

얻어진 염화비닐중합체 입자중의 잔류 염화비닐모노머(발암성물질)이 적다는 것은, 염화비닐 중합체 입자를 취급하는 작업자의 염화비닐모노머 피폭량이 저하하므로 작업환경과 작업위생의 관점에서 중요하다.

또한, 얻어진 염화비닐중합체 입자의 가소제흡수속도가 느리다는 것은 성형시의 가소제와의 혼합반죽시간이 짧아도 좋다는 것을 의미하며, 염화비닐 수지의 성형효율의 관점에서 중요하다.

또한, 얻어진 염화비닐 중합체 입자의 충전밀도가 높다는 것은 성형기에 넣는 효율이 높게되는 것을 의미하며 염화비닐 수지의 성형 효율의 관점에서 중요하다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 좀더 상세히 설명하겠으나 본발명의 분산조제 및 분산안정제는 이들 실시예만에 한정되는 것은 아니다.

실시예의 비율은 중량비율을 의미한다.

[실시예 1-11 및 비교예 1-5]

표 1에 나타낸 분산조제(A)(폴리초산비닐) 및 주분산제(B)(PVA)로된 분산안정제(C)를 사용하여 염화비닐의 혼탁중합을 하기방법으로 실시했다.

성분(A)의 수성분산액 조정방법은 성분(B)을 물에 용해할 때 교반하여 성분(A)의 분말을 첨가하여 분산시켰다(이하의 실시예 및 비교예에서도 동일).

즉 30ℓ의 글라스라인 오오토클레이브에 탈이온수 50부, 표 1에 나타낸 주분산제(B)(PVA)의 2중량% 수용액의 소정량, 분산조제(A)(폴리초산비닐)의 2중량% 수성분산액의 소정량 및 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트의 50중량% 톨루엔용액 0.009부를 넣고, 오오토클레이브내를 50mmHg로 될 때까지 탈기하여 산소를 제거한후, 염화비닐모노머를 30부 넣고 교반하여 57°C로 승온하여 중합했다.

중합개시시에 오오토클레이브내의 압력은 8.5kg/cm²G였으나, 중합개시 7시간후에 4.5kg/cm²G로 되는 시점에서 중합을 정지하고 미반응 염화비닐모노머를 배출해내고 내용물을 꺼내 탈수건조했다.

얻어진 염화비닐수지의 중합수율은 88%이고 평균 중합도는 1050이었다.

분산안정제는 물성과 사용량 및 얻어진 염화비닐 수지의 성능을 표 1에 나타낸다.

[표 1-1]

	주 분 산 제(B)			분 산 조 제(A)		
	가수분해도 (물%)	평균중합도	사용량 (부)	가수분해도 (물%)	평균중합도	평균입자 지름(μm)
실시 예 1	78	700	0.09	58	8000	32
실시 예 2	78	700	0.08	42	4500	68
실시 예 3	78	700	0.08	38	6800	12
실시 예 4	85	1800	0.08	38	7200	8
실시 예 5	85	1800	0.08	16	17000	2
실시 예 6	85	1800	0.08	13	4500	1
실시 예 7	85	1800	0.08	13	7200	0.1
실시 예 8	70	1400	0.05	2	22000	28
실시 예 9	70	1400	0.13	0	8000	0.08
실시 예 10	70	1400	0.08	0	8000	0.05
실시 예 11	75	1700	0.08	0	20000	0.02
비교 예 1	78	700	0.08	62	8000	22
비교 예 2	78	700	0.02	62	8000	22
비교 예 3	85	1800	0.08	13	7200	130
비교 예 4	85	1800	0.08	0	18000	250
비교 예 5	85	1800	0.08	0	18000	800

성분(A) 및 성분(B)의 양은 모든 염화비닐모노머 100부에 대한 고형분 환산의 사용량

[표 1-2]

	염화비닐수지의 성능			
	평균입자 지름(μm)	충전밀도	가소제 흡수속도(분)	잔류염화비닐 모노머(ppm)
실시 예 1	150	0.598	3.5	0.3
실시 예 2	130	0.595	3.0	0.3
실시 예 3	145	0.597	2.8	0.3
실시 예 4	140	0.599	2.8	0.3
실시 예 5	128	0.601	2.5	0.2
실시 예 6	142	0.602	2.0	0.18
실시 예 7	131	0.602	1.5	0.15
실시 예 8	150	0.615	1.5	0.10
실시 예 9	139	0.611	1.0	0.10
실시 예 10	130	0.610	1.0	0.09
실시 예 11	135	0.620	1.0	0.08
비교 예 1	132	0.551	4.8	8.5
비교 예 2	250	0.480	15.0	15.2
비교 예 3	142	0.579	4.0	5.8
비교 예 4	130	0.550	8.6	6.8
비교 예 5	135	0.521	12.5	10.1

[실시 예 12-20 및 비교 예 6]

표 2에 나타낸 주분산제(B) 및 분산조제(A)를 사용하여 염화비닐의 혼탁중합을 하기 방법으로 실시했다.

즉, 30ℓ의 글라스라인 오오토클레이브에 표 2의 분산제(B)(PVA)의 2중량% 수용액의 소정량, 분산조제(A)(풀리초산비닐)의 2중량% 수성분산액의 소정량 및 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트의 50중량% 툴루엔용액 0.009부를 넣고 오오토클레이브내를 50mmHg로 될 때까지 탈기하여 산소를 제거한 후, 염화비닐 단량체 30부 및 63°C로 가열한 탈이온수 45부를 넣고 교반하에 중합시켰다.

넣은후의 내부온도는 57°C였다.

중합개시시에 오오토클레이브내의 압력은 8.5kg/cm²G로 되어서 이 시점에서 중합을 정지하고 미반응의 염화비닐 단량체를 배출해내고 내용물을 꺼내 탈수 건조했다.

얻어진 염화비닐 수지의 중합수율은 88%이며 평균 중합도는 10500이었다.

이 염화비닐 수지의 성능을 표 2에 나타낸다.

[표 2-1]

	주 분산제(B)			분산조제(A)			
	가수분해도 (몰%)	평균중합도	사용량 (부)	가수분해도 (몰%)	평균중합도	평균입자 지름(μm)	사용량 (부)
실시 예 12	65	1800	0.06	58	4200	86	0.02
실시 예 13	70	700	0.06	23	7100	1.8	0.02
실시 예 14	70	700	0.06	19	7100	1.8	0.02
실시 예 15	80	2000	0.06	15	4200	8	0.04
실시 예 16	80	2000	0.06	3	4500	11	0.06
실시 예 17	80	2000	0.06	3	6800	9	0.06
실시 예 18	85	2800	0.06	3	7100	1.0	2.0
실시 예 19	72	720	0.06	0	4500	1.8	0.04
실시 예 20	72	720	0.06	0	25000	0.02	0.04
비교 예 6	72	720	0.06	55	550	10	0.02

성분(A) 및 성분(B)의 양은 모두 염화비닐모노머 100부에 대한 고형분환산 사용량

[표 2-2]

	염화비닐수지의 물성			
	평균입자 지름(μm)	파사아이 (개/100㎠)	가소제흡수속도 (분)	잔류염화비닐 모노머(μm)
실시 예 12	150	38	4.8	2.0
실시 예 13	132	35	3.8	2.0
실시 예 14	141	22	3.5	2.0
실시 예 15	142	20	3.0	1.7
실시 예 16	138	19	2.5	0.5
실시 예 17	135	15	2.5	0.4
실시 예 18	135	13	2.0	0.4
실시 예 19	142	6	1.5	0.2
실시 예 20	145	5	1.5	0.1
비교 예 6	120	100	12.5	5.0

[실시예 21-25 및 비교예 7-8]

표 3에 나타난 주분산제(A)(PVA) 및 분산조제(A)(폴리초산비닐)을 사용한 이외는, 실시예 1-11과 같이 하여 염화비닐의 혼탁중합을 했다.

얻어진 염화비닐 수지의 성능을 표 3에 나타낸다.

[표 3-1]

	주 분산제(B)			분산조제(A)			
	가수분해도 (몰%)	평균중합도	사용량 (부)	가수분해도 (몰%)	평균중합도	평균입자 지름(μm)	사용량 (부)
실시 예 21	78	1000	0.06	0	8000	0.05	0.03
실시 예 22	78	1000	0.06	0	8000	0.05	0.03
실시 예 23	78	1000	0.06	0	8000	0.05	0.03
실시 예 24	78	1000	0.06	0	8000	0.05	0.03
실시 예 25	78	1000	0.06	0	8000	0.05	0.03
비교 예 7	78	1000	0.06	-	-	-	-
비교 예 8	78	1000	0.06	-	-	-	-

성분(A) 및 성분(B)의 양은 모두 염화비닐모노머 100부에 대한 고형분환산의 사용량

[표 3-2]

염화비닐수지의 물성					
가수분해도 (몰%)	평균중합도	평균입자 지름(μm)	사용량 (부)	변성	
실시 예 21	58	540	3.1	0.03	없음
실시 예 22	42	380	0.12	0.03	말단카르복실기 변성
실시 예 23	35	230	0.10	0.03	이타콘산 1몰% 랜덤혼성중합변성
실시 예 24	16	230	0.08	0.03	슬포산 0.3몰% 랜덤혼성중합변성
실시 예 25	5	160	4.5	0.03	없음
비교 예 7	42	380	0.15	0.03	말단카르복실기 변성
비교 예 8	35	3400	3.05	0.03	없음

성분(D)의 양은 염화비닐모노머 100부에 대한 고형분 환산의 사용량

[표 3-3]

염화비닐수지의 물성				
평균입자 지름(μm)	충전밀도	가소제흡수속도 (분)	잔류염화비닐 모노머(μm)	
실시 예 21	132	0.610	1.0	0.05
실시 예 22	155	0.620	0.8	0.04
실시 예 23	157	0.620	0.9	0.04
실시 예 24	148	0.621	1.0	0.04
실시 예 25	143	0.613	1.0	0.07
비교 예 7	142	0.548	4.8	0.4
비교 예 8	128	0.522	8.7	3.2

또한, 표 1, 표 2 및 표 3에서의 결과는 하기의 방법으로 측정한 것이다.

(1) 평균입자지름

타일러메시(Tyler mesh)기준의 금망을 사용하여 건식체질 분석으로 측정했다.

(2) 충전밀도

JIS K 6721-1959에 준하여 측정했다.

(3) 가소제흡수속도

플라스토 그래프에 접속시킨 유성믹서(planetary mixer)를 사용하여 80°C로 유지한 용기내에 염화비닐수지 100부, 디옥틸프탈레이트 50부를 투입하여 교반하면서 각 시간마다의 혼합반죽 토오크를 기록하고, 혼합반죽오토크가 저하한 점에서의 혼합반죽 시간으로 표시한다.

(4) 잔류 염화비닐모노머

헤드스페이스 기체 크로마토그래피에 의해 염화비닐 수지중의 염화비닐 모노머 함유량을 정량했다.

(5) 분산조제의 평균 입자지름의 측정은, 오츠카 덴시(주) 제 ELS-800(1μm 미만의 경우) 또는 호리바(주) 제 CAPA-700(1-30μm의 경우) 또는 세이신기교(주) 제S KC-2000 S(30μm보다 큰 경우)를 사용했다.

(6) 피시아이 측정법

종합으로 얻어진 염화비닐수지 100중량부, 3염기성 황산아연 1중량부, 스테아린산 아연 1.5중량부, 2산화티탄 0.2중량부, 카본블랙 0.1 중량부, 디옥틸프탈레이트 50중량부를 혼합한 조성을 25g을 145°C의 로울로 5분간 혼합 반죽하고, 0.2mm 두께의 사이트로 나누고 이 사이트 100cm²의 투명입자의 수를 모아 나타냈다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

가수분해도 60몰% 이하 및 평균중합도 4,000 내지 25,000의 범위와 또한 평균입자지름이 100μm 이하인 폴리비닐 에스테르를 분산질로하는 수성분산액으로된 비닐계화합물의 혼탁중합용 분산조제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐 에스테르의 가수분해도가 0몰%인 것을 특징으로 하는 혼탁중합용 분산조제.

청구항 3

제1항의 분산조제(A) 및 중합도 500 이상의 수용성고분자(B)로 구성되며 이들의 배합비율은 고형분획산으로 화합물(A)이 5-70중량%이고 화합물(B)이 30-95중량%인 것을 특징으로 하는 비닐계화합물 혼탁중합용 분산안정제(C).

청구항 4

제3항의 분산안정제(C)와 또한 가수분해도 60몰% 이하 및 평균중합도 1,000이하의 또 다른 폴리비닐 에스테르(D)로 구성되며, 이들의 배합비율은 고형분획산으로 분산안정제(C) 100중량부에 대해 에스테르(D)가 5-100중량부인 것을 특징으로 하는 비닐계화합물 혼탁중합용 분산안정제(E).

청구항 5

제3항의 분산안정제(C)를 사용하여 비닐계화합물을 혼탁중합하는 것을 특징으로 하는 비닐계중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐 에스테르의 평균입자지름이 0.02 내지 86 μm 인 것을 특징으로 하는 분산조제.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐 에스테르의 평균입자지름이 30 μm 이하인 것을 특징으로 하는 분산조제.