

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 3월 7일 (07.03.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/032142 A2

- (51) 국제특허분류:
C08K 5/05 (2006.01) C08F 6/10 (2006.01)
C08F 14/06 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/006220
- (22) 국제출원일: 2012년 8월 6일 (06.08.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0088862 2011년 9월 2일 (02.09.2011) KR
10-2012-0011522 2012년 2월 3일 (03.02.2012) KR
10-2012-0011621 2012년 2월 6일 (06.02.2012) KR
10-2012-0051703 2012년 5월 15일 (15.05.2012) KR
10-2012-0051705 2012년 5월 15일 (15.05.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울특별시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이현섭 (LEE, Hyun Sup) [KR/KR]; 305-509 대전 유성구 관평동 DTVAN A235 호, Daejeon (KR). 육경석 (YOUK, Kyung Seog) [KR/KR]; 305-340 대전 유성구 도룡동 LG 화학 사원아파트 8 동 310 호, Daejeon (KR). 김한홍 (KIM, Han

Hong) [KR/KR]; 305-320 대전 유성구 덕명동 524 번지 네오미아 아파트 101 동 601 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 조인제 (CHO, In-je); 135-911 서울특별시 강남구 역삼동 648-18 번지 부곡빌딩 3층 301호 뉴코리아 국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

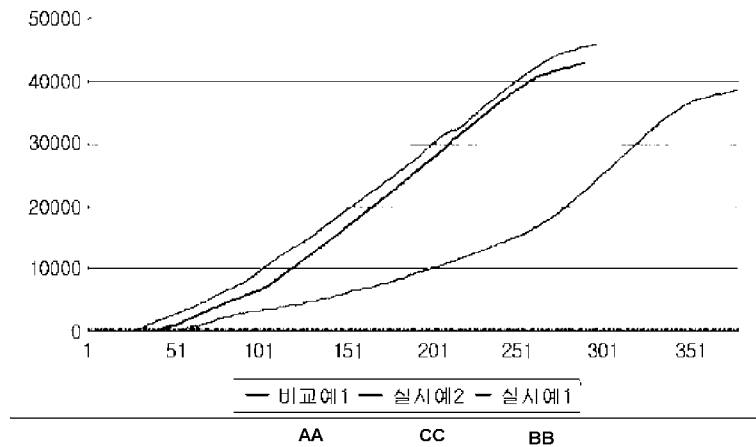
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGHLY FUNCTIONAL POLYMERIZING ADDITIVE AND METHOD FOR PREPARING A VINYL CHLORIDE-BASED SEED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고기능성 중합용 첨가제 및 이를 이용한 염화비닐계 시드의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Comparative example 1
BB ... Example 1
CC ... Example 2

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a vinyl chloride-based seed by adding a vinyl chloride monomer, an emulsifier, and a polymerization initiator into an aqueous medium, and then homogenizing a liquid drop using a rotor-stator-type homogenizer pump. The method of the present invention can provide a more stable latex by minimizing residual monomers by performing polymerization after adding an aliphatic higher alcohol serving as a monomer absorption enhancer and then performing homogenization, and additionally, can improve productivity and reduce the scale of production by increasing the efficiency of monomer consumption during polymerization. Further, by applying the vinyl chloride-based seed to a seed emulsion polymerization of a vinyl chloride-based resin, polymer reactivity is improved to effectively reduce the reaction time of the seed emulsion polymerization, enabling the sizes of small and large particles to be controlled to thereby adjust the particle diameter of the vinyl chloride resin.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2013/032142 A2



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 염화비닐 모노머, 유화제, 중합 개시제를 수성 매체에 첨가하고 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기 펌프를 이용하여 액적을 균질화 한 후 염화비닐계 시드를 제조하는 방법에 있어서, 상기 균질화 전 모노머 흡수 촉진제로 작용하는 지방족 고급 알코올을 첨가하고, 균질화 후 중합을 수행함으로써 잔류 모노머의 양을 최소화하여 보다 안정한 라텍스를 얻을 수 있으며, 부가적으로 중합 중 모노머의 소비 효율을 증가시켜 생산성 향상 및 스케일 발생량을 줄일 수 있다. 또한, 본 발명의 염화비닐계 시드를 염화비닐계 수지의 시드 유화중합에 적용하면, 중합 반응성을 개선시켜 시드유화중합의 반응 시간을 효과적으로 단축시킬 수 있으며, 작은 입자와 큰 입자의 사이즈 조절을 가능하게 하여 염화비닐 수지의 입경을 조절할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 고기능성 중합용 첨가제 및 이를 이용한 염화비닐계 시드의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제(monomer absorption accelerator) 및 이를 이용한 염화비닐계 시드의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제(monomer absorption accelerator)로 작용하는 지방족 고급 알코올을 중합 전에 투입하여 잔류 모노머의 양을 최소화하여 보다 안정한 라텍스를 얻을 수 있으며, 부가적으로는 중합 중 모노머의 소비 효율 및 중합 반응성을 증가시키는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제 및 이를 이용한 염화비닐계 시드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 페이스트 염화비닐계 수지는 생활 및 산업용 소재로 전 세계적으로 가장 널리 사용되는 범용 수지로 통상 유화중합, 미세 현탁중합, 시드 유화중합 방법 등으로 제조된다.
- [3] 시드 유화중합법은 페이스트 염화비닐계 수지는 2가지 종류의 평균 입경이 다른 시드를 중합 초기에 투입하여, 염화비닐 단량체가 시드와 반응하면서 성장하여 최종 라텍스 입자를 제조하는 것이다.
- [4] 두 가지 종류의 시드 중 제1 시드는 염화비닐계 단량체, 유화제, 유용성 개시제를 첨가하고 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기 펌프를 이용해 균질화한 후 중합하여 제조되고 제2 시드는 유화중합으로 제조한다. 제1 시드는 입자 내에 유용성 개시제를 포함하고 있기 때문에 그 자체로 반응 사이트를 가지게 된다. 따라서 제1 시드 중합 시에 개시제를 과량 투입하여 중합이 완료된 입자 내에 개시제 함량을 적정량 남겨 시드 유화중합시 중합 개시가 잘 활성화되도록 할 필요가 있다.
- [5] 일반적으로 제1 시드의 입자 내에 분해되지 않은 개시제를 잔류시키기 위해 중합 온도를 50°C 이하로 낮게 하고, 개시제도 LPO(라우릴 퍼옥사이드) 등 반감기가 느린 것을 사용한다. 이 같은 제1 시드의 입자 크기 혹은 잔류 개시제의 종류 혹은 함량 등이 중합 반응성에 큰 영향을 미치는 요인에 해당한다. 이에 중합 반응성을 개선하기 위해서는 이들을 효과적으로 제어할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.
- [6] 염화비닐계 수지를 제조하는 중합에는 모노머와 유화제 외에도 사용 용도나 원하는 물성에 따라서 다양한 첨가제들이 사용되고 있다. 이온성 혹은 비이온성 유화제를 넣어 라텍스 안정성을 향상시키기도 하고 수소이온 농도 조절 목적으로 산이나 염기를 사용하기도 한다. 그 중에서도 비이온성 유화제로

쓰이는 물질은 종류가 매우 다양하며 그에 따른 결과도 매우 다르게 나타난다. 따라서 원하는 목적에 따라 적절한 물질을 선택하는 것이 매우 중요하며 간단하게 원하는 물성을 쉽게 발현시킬 수 있다.

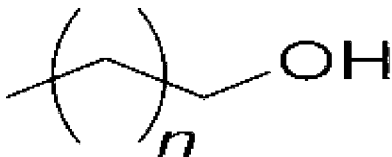
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은 염화비닐계 수지의 중합 완료 후 최종 라텍스의 물성에 영향을 끼치는 잔류 모노머의 양을 최소화하여 보다 안정한 라텍스를 얻을 수 있으며, 부가적으로 중합 중 모노머의 소비 효율을 증가시키며 생산성 향상 및 스케일 발생량을 줄일 수 있는 염화비닐계 수지의 제조방법에 사용되는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 제공하기 위한 것이다.
- [8] 본 발명은 페이스트 염화비닐계 수지용 염화비닐계 시드를 균질화하기 전에 특정 종류의 모노머 흡수 촉진제를 투입하여 시드 유화중합 적용시 중합 반응성이 우수한 시드를 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명으로부터 제조되는 시드를 사용하면 기 첨가해놓은 모노머 흡수 촉진제가 시드 유화 중합 도중 액적(droplet) 안정화 효과를 부여하고, 본 중합 적용시 염화비닐 모노머가 시드 입자 내로 들어가는 속도와 농도를 높여서 반응성을 강하게 해주는 역할을 수행할 수 있어 스케일 발생이 증가하지 않으면서도 평균 입경이 큰 페이스트 염화비닐계 수지를 제조할 수 있다. 또한, 이로부터 플라스틱졸의 점도 물성을 개선할 수 있다.
- [10] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.
- [11] 본 발명에 따르면, 하기 화학식 1로 나타내어지는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 제공한다.
- [12] 화학식 1



- [13] 상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이다.
- [14] 그리고 본 발명은 염화비닐 단량체, 유화제, 중합 개시제를 수성 매체에 첨가하고 균질기 펌프를 이용하여 액적을 균질화 후 중합하여 염화비닐계 시드를 제조하는 방법에 있어서, 상기 균질화 전 상기 화학식 1로 나타내어지는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 투입하고, 균질화 후 중합을 수행하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법을 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명은 상기한 염화비닐계 시드의 제조방법에 의해 제조되며 상기

모노머 흡수 촉진제의 종류와 사용량에 따라 동일한 균질화 조건 하에 다른 입자 직경(MV)으로 수득한 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드를 제공한다.

도면의 간단한 설명

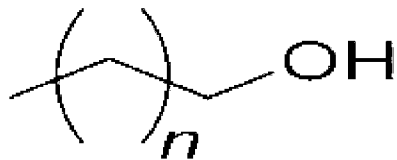
- [16] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 모노머 흡수 촉진제를 사용한 경우와 그렇지 않은 경우의 중합 시간에 따른 총 누적 제열량 그래프를 나타낸 도면이다.
- [17] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염화비닐계 시드의 제조공정을 도시화한 도면이다.
- [18] 도 3은 모노머 흡수 촉진제 종류에 따른 평균 입경 변화를 도시한 그래프이다. STD은 모노머 흡수 촉진제를 도입하지 않은 경우의 입경을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 본 발명에 따르면, 하기 화학식 1로 나타내어지는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 제공한다.

[20] [화학식 1]

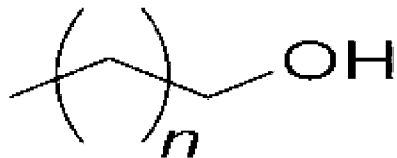
[21]



- [22] 상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이다.
- [23] 본 발명에서는 모노머 흡수 촉진제(monomer absorption accelerator)로 작용하는 지방족 고급 알코올을 중합 전에 투입하여 잔류 모노머의 양을 최소화한다.
- [24] 중합에 사용된 지방족 고급 알코올의 구조는 다음과 같다. 염화비닐계 수지의 중합에 하기한 지방족 고급 알코올을 투입하여 중합한다.

[25] [화학식 1]

[26]



- [27] 상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이며, 불포화 상태와 포화 상태 모두를 포함한다.
- [28] 상기에서 n은 구체적으로 4 내지 24의 정수이며, 더욱 구체적으로는 8 내지 18의 정수이며, 이 범위 내에서 라텍스 입자 내부 침투를 용이하게 하는 효과가 있다.
- [29] 상기 지방족 고급 알코올은 C₈내지 C₁₈의 지방족 고급 알코올이며, 구체적으로는 C₈지방족 고급 알코올, C₁₀지방족 고급 알코올, C₁₂지방족 고급 알코올, C₁₄지방족 고급 알코올, C₁₆지방족 고급 알코올 및 C₁₈지방족 고급

알코올로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

- [30] 즉, 고급 지방족 알코올의 일례로는 C_8 지방족 고급 알코올: C_{10} 지방족 고급 알코올=0~100:0~100의 중량비로 혼합된 혼합물을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 $C_8:C_{10}$ =0~55:0~45의 중량비로 혼합된 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, C_{12} ~ C_{18} 지방족 알코올 화합물 단독 또는 혼합물을 사용할 수 있으며, 이 때 각 지방족 알코올 화합물의 함량비는 0~100중량%일 수 있는데, 특히 C_{12} 또는 C_{14} 의 비율이 60중량% 이상이다.
- [31]
- [32] 또한, 본 발명은 모노머 흡수 촉진제의 알킬 체인 길이를 다양하게 선택하여 물에 대한 용해도를 조절할 수 있다. PVC 중합에 사용되는 염화비닐 단량체(vinyl chloride monomer, VCM)은 물에 거의 녹지 않는 유용성 특징을 갖고 있기 때문에 일반적인 유화제로 덮여 있는 PVC 입자 표면 혹은 내부로의 침투가 어렵다. 따라서 모노머 흡수 촉진제를 사용하게 되면 유화제 사이사이에 지용성인 촉진제가 배치되어 모노머의 표면으로의 접근을 용이하게 해 준다. 이 때 사용되는 모노머 흡수 촉진제의 체인 길이에 따라서 입자에서 위치하는 곳이 달라지게 된다. 따라서 모노머 흡수 촉진제의 체인 길이 조절을 통해 용해도를 조절하였고, 최종적으로 입자 표면에 위치할 수 있도록 한다.
- [33] 본 발명에 따르면, 각 염화비닐수지 시드 중합 시 체인 길이가 다른 모노머 흡수 촉진제를 투입하여 각각 중합한다. 이 때 균질기 순환 횟수를 조절하여 입자 사이즈를 동일하게 제조하여 입자 사이즈 감소에 의한 반응 시간 단축 효과를 배제한다. 이렇게 중합된 시드를 투입 후 시드 유화중합을 실시하여 체인 길이에 따른 중합시간 단축 효과를 비교한다.
- [34] 즉, 본 발명은 10000 내지 0.001mg/1L-water의 물에 대한 용해도를 가진 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 제공한다. 본 발명의 일례로 상기 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제는 800 내지 0.1mg/1L-water의 물에 대한 용해도를 가질 수 있다. 상기 범위의 용해도를 가진 지방족 고급 알코올을 사용할 경우에 본 중합시 반응 시간 단축 및 생산성 향상 효과를 얻을 수 있으며, 라텍스 안정성 또한 향상될 수 있다.
- [35] 지방족 고급 알코올의 체인(chain) 길이가 짧을수록 반응시간의 단축에 더욱 효과적인 것을 감안하였을 때, 8 내지 14의 탄소수를 가진 지방족 고급 알코올을 사용하는 것이 좋다.
- [36] 또한, 상기 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제 염화비닐계 중합체 제조시 0.1 내지 10phm(염화비닐 모노머에 대한)으로 사용되어 염화비닐계 수지의 중합 완료 후 최종 라텍스의 물성에 영향을 끼치는 잔류 모노머의 양을 최소화하여 보다 안정한 라텍스를 얻을 수 있다. 보다 구체적으로는 0.5 내지 3phm로 사용된다. 상기 하한치 미만에서는 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입경 조절 효과가 미미하며, 상한치를 초과하면 기존 유화제가 위치할 자리를

차지하여 오히려 안정성이 떨어지게 되므로 또한 바람직하지 않다.

[37] 표 1

[Table 1]

알코올의 물에 대한 용해도

알코올	용해도(mg/1L-water)	
CH ₃ -OH	∞	Water soluble
C ₂ H ₅ -OH	∞	
C ₃ H ₇ -OH	∞	
C ₄ H ₉ -OH	63200	
C ₅ H ₁₁ -OH	22000	
C ₆ H ₁₃ -OH	6260	
C ₇ H ₁₅ -OH	1800	
C ₈ H ₁₇ -OH	540	
C ₉ H ₁₉ -OH	140	Oil soluble
C ₁₀ H ₂₁ -OH	37	
C ₁₂ H ₂₅ -OH	4	
C ₁₄ H ₂₉ -OH	0.191	
C ₁₆ H ₃₃ -OH	0.0412	
C ₁₈ H ₃₇ -OH	0.0011	

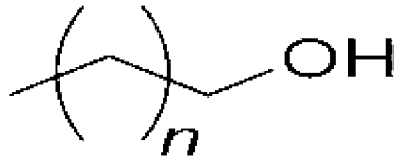
[38] 구체적으로는 상기 고급 알코올은 C08~C10 알코올(하기 실시예에서는 (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C0810'에 해당), C12 ~ C14 알코올(하기 실시예에서는 (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1214'에 해당), C12 ~ C18 알코올 (stripped palm kernel lauryl alcohol, (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1218'에 해당), 혹은 스테아릴 알코올(C18 99%, solid, (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1899'에 해당) 등을 들 수 있다. 상기 염화 파라핀으로는 하기 실시예에서 사용한 것과 같은 Handy chemical corporation사 제 상품명 Plastoil 152 등을 들 수 있다.

[39]

[40] 본 발명은 염화비닐 단량체, 유화제, 중합 개시제를 수성 매체에 첨가하고 균질기 펌프를 이용하여 액적을 균질화 후 중합하여 염화비닐계 시드를 제조하는 방법에 있어서, 상기 균질화 전 하기 화학식 1의 모노머 흡수 촉진제(monomer absorption accelerator)를 첨가하고, 균질화 후 중합을 수행하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법을 제공한다.

[41] [화학식 1]

[42]



[43] 상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이며, 불포화 상태와 포화 상태 모두를 포함한다.

[44] 상기 염화비닐계 시드의 제조방법은 구체적으로는 중합수, 염화비닐 단량체, 유화제 및 상기 모노머 흡수 촉진제를 프리-믹싱 탱크(pre-mixing tank)에 투입하고 교반시켜 혼합물을 얻는 팽윤 촉진 단계; 상기 혼합물을 회전형 균질화기를 통과시키는 균질화 단계; 및 상기 균질화된 혼합물을 반응기에서 중합시키는 중합 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[45] 상기 제조방법에서 회전형 균질화기의 회전수를 조절하여 입자를 제조할 수 있다. 1차적으로 모노머 흡수 촉진제, 부원료 및 모노머를 프리-믹싱 탱크에 투입한 후 진공 상태에서 일정 시간 교반시켜 준다. 그 후 회전형 균질화기를 통과시켜 드랍렛을 형성한 후 중합하여 원하는 크기의 시드를 만들 수 있다. 이때 원하는 크기의 입자를 만들기 위해 균질화 과정에서 순환 횟수를 조절 및 로터 스테이터(rotor stator) 간극 조절을 통해 원하는 입자 사이즈의 입자를 제조한다. 균질화기를 통과하기 전 지용성 모노머 흡수 촉진제를 약 0.1~5kg/cm² 압력 하에서 5~60분 정도 충분한 교반을 시켜 주는 과정을 팽윤 촉진 공정이라고 한다. 이런 방법을 통해 생성된 라텍스는 액적의 안정성이 높고 기존 유화제 조절 방식으로는 안정적으로 얻기 어려웠던 크기의 입자를 만들어 낼 수 있다. 또한 이렇게 제조된 시드를 사용하여 시드 유화중합을 실시할 경우 약 30분 이상 중합시간을 단축되는 효과를 얻을 수 있다.

[46] 상기 염화비닐 단량체 100중량부를 기준으로 상기 중합수는 20 내지 150중량부, 상기 유화제는 0.1 내지 10중량부 및 상기 모노머 흡수 촉진제는 0.1 내지 10중량부를 투입한다.

[47] 상기 팽윤 촉진 단계는 0.1 내지 5kg/cm² 압력 하에서 5 내지 60분 동안 교반하여 진행된다.

[48] 또한, 상기 균질화 단계에서는 균질화 펌프를 사용하여 1 내지 3시간 동안 수행되며, 상기 회전형 균질화기의 순환 횟수는 10 내지 150회일 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 85회일 수 있다. 또한 로터-스테이터(rotor stator) 간격은 0.05 내지 10mm일 수 있으며, 구체적으로 0.1 내지 1mm일 수 있다. 너무 적은 횟수를 순환하면 입자의 크기가 다소 커지고 분포가 다소 넓어질 수 있으며 너무 많은 횟수를 순환하면 시간이 오래 걸리고 너무 좁은 입자의 분포를 얻을 수 있다. 간격 조절 또한 좁게 할수록 입자 사이즈가 작아지며 간격이 너무 넓으면 균일한 입자를 얻기 어렵고 안정성이 떨어질 수 있다.

[49]

- [50] 상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS), 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate, SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(ammonium lauryl sulfate, ALS), 소듐 세틸 스테아릴 설페이트(sodium cetyl stearyl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate, SLES) 및 석시네이트(succinate)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있으나, 구체적으로는 소듐 도데실 벤젠 술포네이트를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 상기 유화제로는 음이온(anion)계 유화제, 또는 비이온(nonionic)계 유화제 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [52] 상기 음이온계 유화제로는 카르본산, 알킬 술포산, 알킬 벤젠 술포산, 술포 호박산, α -올레핀 술포산, 또는 알킬 인산 등을 사용할 수 있다. 상기 음이온계 유화제는 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 최대 1중량부로 사용할 수 있다. 상기 함량으로 사용하는 경우에는 중합 및 라텍스의 기계적 안정성 등이 우수한 효과가 있다.
- [53] 상기 비이온계 유화제로는 폴리옥시에틸렌 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌알케닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 실리콘계 유화제, 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene-glycol) 및 이의 유도체, 또는 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene-glycol) 및 이의 유도체 등을 사용할 수 있다. 상기 비이온계 유화제는 그 함량이 특별히 제한되지는 않으며, 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 최대 3 중량부로 사용할 수 있다.
- [54] 상기 유화제는 시드 유화중합 반응 전에 수성 매체 중에 일괄 투입할 수 있으며, 중합반응 중 수성 매체에 연속 투입할 수 있으며, 중합반응 완료 후 라텍스에 첨가할 수도 있으며 필요에 따라 상기 방법을 조합하여 사용할 수 있다.
- [55]
- [56] 상기 제1 시드는 미세현탁중합으로 제조할 수 있다. 즉, 염화비닐 모노머, 유화제, 중합개시제 및 팽윤 촉진제를 수성 매체에 첨가하고 균질기 펌프를 이용하여 액적을 균질화 한 후 중합반응시킴으로써 얻어진다.
- [57] 이때 사용되는 중합개시제는 유용성 중합개시제로 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트 등의 퍼옥시 카보네이트(peroxy dicarbonate)류; t-부틸퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에트 등의 퍼옥시 에스테르(peroxy ester)류 등의 유기 과산화물계 개시제, 또는 2,2-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조(azo)계 개시제 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 중합개시제는 염화비닐계 모노머 100phm 기준 0.01~10phm 범위 내로 사용하는 것이 바람직하다.
- [58] 상기와 같은 성분들을 수성 매체에 첨가하여 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기 펌프를 이용하여 액적을 균질화 한 후 중합하여 염화비닐계 시드를

제조할 수 있다.

- [59] 이때 균질화는 이에 한정하는 것은 아니나, 1시간 내지 3시간 진행될 수 있고, 균질기 펌프는 로터-스테이터(rotor-stator) 타입일 수 있다.
- [60] 또한, 40 내지 50°C 온도에서 9 내지 12시간 동안 중합이 수행될 수 있다.
- [61]
- [62] 그리고 본 발명의 일 실시예에 의하여 염화비닐계 모노머, 유화제, 개시제 및 중합 억제제를 포함하는 염화비닐계 수지용 조성물로서, 화학식 1의 지방족 고급 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물을 제공한다.
- [63] 상기 지방족 고급 알코올은 보조 유화제 겸용 모노머 흡수 촉진제 인 것을 특징으로 한다.
- [64] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하여 염화비닐계 수지용 조성물을 이용하여 라텍스 중합 반응을 수행하되, 라텍스 중합용 반응기에 반응수, 개시제, 중합 억제제, 모노머 흡수 촉진제, 염화비닐계 모노머와 유화제를 투입하여 균질화시킨 다음 중합 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지 조성물을 이용한 라텍스 중합 방법.
- [65] 상기 모노머 흡수 촉진제는 수득하고자 하는 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입자 직경에 따라 종류와 투입량을 조절할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시예는 라텍스 중합 방법에 의해 수득되되, 상기 지방족 고급 알코올의 종류와 사용량에 따라 동일한 균질화 조건 하에 다른 입자 직경(MV)으로 수득할 수 있는 페이스트 염화비닐계 수지를 제공한다.
- [67] 또한, 본 발명의 일 실시예는 상기 염화비닐계 시드의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드를 제공한다. 그리고 상기한 염화비닐계 시드를 제1 시드로 3 내지 15pHm 사용하여 50 내지 65°C 범위 내에서 시드 유화중합함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 페이스트 염화비닐계 수지를 제공한다.
- [68] 상기 방법으로 염화비닐계 시드를 제조하면, 평균 입경 0.3~1.5 μ m의 염화비닐계 시드를 제조할 수 있다. 이러한 시드를 페이스트 염화비닐계 수지의 시드 유화중합법에 적용하면, 중합 시간은 단축하면서 스케일의 발생이 증가하지 않으며 평균 입경이 증가된 페이스트 염화비닐계 수지를 제조할 수 있다. 또한, 이러한 수지를 사용하면 플라스틱질의 점도 물성 개선을 도모할 수 있다.
- [69] 이 같은 페이스트 염화비닐계 수지의 시드 유화중합법은 염화비닐계 단량체를 수성 매체 중에서 유화제, 제1 시드, 제2시드, 완충제, 산화 환원 촉매 등을 투입해 중합 반응시키는 것이다.
- [70] 이때 페이스트 염화비닐계 수지 중합에 있어서 사용된 염화비닐계 단량체는 일반적으로 80~98wt%가 페이스트 염화비닐계 수지로 되고 나머지 미 반응의 단량체는 제거한다. 중합 후의 페이스트 염화비닐계 수지의 라텍스를 분무

건조를 통해 얻는다. 건조할 때 일반적으로 탈수 여과 등을 행하지 않기 때문에 유화제 등의 원료는 수지 중에 잔류한다. 페이스트 염화비닐계 수지는 기본적으로 입경이 0.1~50 μm 인 것이 가소제의 분산성이 양호하고 페이스트(paste) 가공에 적합하다.

[71] 또한, 이를 시드 유화중합에 적용하면, 스케일 발생이 늘어나지 않으면서도 중합안정성이 우수한 평균 입경 0.1~15 μm 의 페이스트 염화비닐계 수지를 제조할 수 있다. 구체적으로는 이에 한정하는 것은 아니나, 하기 실시예에서 규명된 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 염화비닐계 시드를 제1 시드로 3 내지 5 μm 사용하여 50 내지 65 $^{\circ}\text{C}$ 범위 내에서 시드 유화중합시켜 제조할 수 있다.

[72]

[73] 상기 지방족 고급 알코올은 수득하고자 하는 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입자 직경에 따라 종류와 투입량을 조절하여 동일한 순환횟수로 제조하였을 때 다른 크기의 입자를 얻을 수 있다.

[74]

[75] 상기 방법으로 염화비닐계 시드를 제조하면, 평균 입경 0.4~1.5 μm 의 염화비닐계 시드를 제조할 수 있다. C810을 사용할 경우 평균 입경이 약 25~6%, C1214는 14~7%, C1218은 11~9% 정도 감소하였으며 C1899는 0.5~2.5% 정도 증가하였다.

[76]

[77] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[78] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[79]

[80] [실시예]

[81] [제1 시드 중합 관련 실험]

[82] 실시예 1

[83] 200L의 고압반응기에 교반기(agitator)를 40rpm으로 교반하면서 탈이온수 111phm, 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide) 1.8phm, 파라퀴논(paraquinone) 0.001phm, 모노머 흡수 촉진제로서 고급 알코올(주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C0810') 2phm을 투입하고 반응기에 -730mmHg로 진공을 걸었다. 진공상태의 반응기에 염화비닐 모노머 100phm과 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, 15%) 1.5phm을 투입 후 15분간 교반하였다.

[84] 반응기의 내온을 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 낮추고 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기를 이용해 균질화를 2시간 동안 실시하였다. 균질화가 완료되면 반응기 온도를 43 $^{\circ}\text{C}$ 로 맞추고 중합을 실시하였다.

- [85] 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 652분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.52 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [86] 실시예 2
- [87] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 2phm 대신 1phm을 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5 kg/cm²에 도달하는 595분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.62 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [88] 실시예 3
- [89] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 대신 ELOCOL C1214 (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1214')를 2phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 568분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.59 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [90] 실시예 4
- [91] 상기 실시예 3에서 ELOCOL C1214 2phm 대신 ELOCOL C1214 1phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 597분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.63 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [92] 실시예 5
- [93] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 대신 ELOCOL C1218 (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1219')를 2phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 612분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.63 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [94] 실시예 6
- [95] 상기 실시예 5에서 ELOCOL C1218 2phm 대신 ELOCOL C1218 1phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 526분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.62 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [96] 실시예 7
- [97] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 대신 ELOCOL C1899 (주)LG 생활건강, 상품명 'ELOCOL C1899')를 2phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 579분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.69 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.
- [98] 실시예 8
- [99] 상기 실시예 7에서 ELOCOL C1899 2phm 대신 ELOCOL C1899 1phm 투입한

것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 576분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.70 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.

[100] 실시에 9

[101] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 대신 염화 파라핀 (Handy chemical corporation사 제 상품명 'Plastoil 152')를 2phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 592분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.74 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.

[102] 실시에 10

[103] 상기 실시예 9에서 염화 파라핀 2phm 대신 염화 파라핀 1phm 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 574분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.71 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.

[104] 비교예 1

[105] 상기 실시예 1에서 ELOCOL C0810 2phm을 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 558분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.68 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.

[106] 비교예 2

[107] 상기 비교예 1에서 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기를 이용하여 균질화를 3시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 541분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 평균 입경은 0.62 μ m인 제1 시드 라텍스를 얻을 수 있었다.

[108] [시드 유화중합(페이스트 염화비닐계 수지) 관련 실험]

[109] 실시에 11

[110] 500ℓ 고압반응기에 탈이온수 75phm(part per hundred monomer), 실시예 2의 제1 시드 4.6phm을 투입 후 교반하면서 반응기에 진공을 걸었다.

[111] 진공 상태의 반응기에 염화비닐 단량체 100phm을 투입한 후 반응기의 온도를 55°C로 승온시키고 시드 유화중합을 실시하였다. 상기 중합 반응이 시작되면 유화제로서 소듐 라우릴 설페이트 0.8phm을 연속적으로 반응기에 투입하여 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[112] 260분 후 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하면 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 820g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다. 그 후 라텍스를 분무 건조하여 분체상의 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.

[113] 실시에 12

[114] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 실시예 4의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 300분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 800g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[115] 실시예 13

[116] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 실시예 5의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 294분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 940g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[117] 실시예 14

[118] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 실시예 6의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 275분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 780g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[119] 실시예 15

[120] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 실시예 8의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 326분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 900g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[121] 실시예 16

[122] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 실시예 10의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 340분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 240g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[123] 비교예 3

[124] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 비교예 1의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 375분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 630g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[125] 비교예 4

[126] 상기 실시예 11에서 실시예 2의 제1 시드 대신 비교예 2의 제1 시드를 투입한 것을 제외하고는 동일한 실험을 반복하고 반응기의 압력이 3.5kg/cm²에 도달하는 326분 후 반응을 종결하고 미반응 염화비닐 단량체를 회수하여 제거한 후 스케일 670g의 시드 유화중합 라텍스를 얻을 수 있었다.

[127]

[128] 각 실험예에서 평균 입경, 중합 시간을 다음과 같이 측정하였다.

[129] * 평균 입경: Microtrac 사의 NPA150 기기를 사용하여 측정하였다.

[130] * 중합 시간: 중합 반응기의 온도 heat up 완료부터 반응기의 압력이 3.5 kg/cm²에

도달할 때까지의 시간을 측정하였다.

[131] 측정치는 하기 표 2(제1 시드 중합 결과), 표 3(시드유화 중합 결과)로 나누어 정리하였다.

[132] 표 2

[Table 2]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2
LPO 투입량(phm)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
중합온도 (°C)	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
ELOCOL C0810 (phm)	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1214 (phm)	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1218 (phm)	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1899 (g)	0	0	0	0	0	0	132	660	0	0	0	0
염화 파라핀(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	132	660	0	0
균질화 시간(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
중합 시간(min)	652	595	568	597	612	526	579	576	592	574	558	541
평균 입경(μm)	0.52	0.62	0.59	0.63	0.61	0.62	0.69	0.7	0.74	0.71	0.68	0.62

[133] 표 3

[Table 3]

중합 처방	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 3	비교예 4
제1 시드(4.6phm)	실시예 2	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 8	실시예 10	비교예 1	비교예 2
중합온도(°C)	55	55	55	55	55	55	55	55
중합시간(min)	260	300	294	275	326	340	375	336
스케일(g)	820	800	940	780	900	240	1630	1380

[134]

[135] 상기 표 2에서 보듯이, 실시예 1-10과 비교예 1-2를 대비하면, 실시예의 경우 입경이 줄어드는 결과를 확인할 수 있었다. 더불어, 표 3에서 보듯이, 실시예 11-16과 비교예 3-4를 대비하면 중합 시간이 단축되는 효과를 또한 확인할 수 있었다.

[136]

[137] [모노머 흡수 촉진제의 첨가에 따른 잔류 모노머의 양]

[138] 각 중합시 투입량을 변량하였으며, 비교예에서는 지방족 알코올을 투입하지 않았다. 중합 완료 후 모노머 리커버리 공정에서 잔류하는 모노머의 양을 확인하였다.

[139] 실시예 17

[140] 200L의 고압반응기에 탈이온수 110phm, 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide) 1.7phm, 파라퀴논(paraquinone) 0.003phm, 모노머 흡수 촉진제로 지방족 고급 알코올(CO810) 0.5phm을 투입하고 반응기에 -730mmHg로 진공을 걸은 후 염화비닐 모노머 100phm과 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate) 1.6phm을 투입한 후 3kg/cm²압력에서 20분간 교반하였다. 이후 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기를 이용하여 65회 순환하였다. 균질화가 완료되면 반응기 온도를 42°C로 맞추고 중합을 실시하였다. 이렇게 얻어진 시드를 사용하여 61°C에서 시드 유화중합하였다.

[141] 실시예 18

[142] 상기 실시예 17에서 지방족 고급 알코올의 투입량이 1phm이고 순환횟수가 50회인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[143] 실시예 19

[144] 상기 실시예 17에서 지방족 고급 알코올의 투입량이 2phm이고 순환횟수가 40회인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[145] 비교예 5

[146] 상기 실시예 17에서 지방족 고급 알코올을 투입하지 않고 순환횟수를 55회인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[147] [시험예]

[148] 상기 실시예 17-19 및 비교예 5에서 제조한 염화비닐계 중합체의 잔류 모노머의 양은 리커버리 라인에 설치된 유량계를 통해 확인하였다.

[149] * 잔류 모노머: 중합 완료 후 잔류 모노머 회수 라인에 설치된 유량계를 통해 양을 확인하였다.

[150] * 누적 제열량: 중합 중 매 분마다 제거된 열량을 시간에 따라 반응 종료시까지 누적 그래프를 표시하였다.

[151]

[152] 표 4

[Table 4]

		실시예 17	실시예 18	실시예 19	비교예 5
시드	지방족 알코올 (phm)	0.5	1	2	미투입
	순환횟수	65	50	40	55
본중합	잔류 모노머(kg)	2.9	3	3.2	5.2

[153]

[154] 상기 표 4에서 보는 바와 같이, 실시예 17 내지 실시예 19에 의하여 지방족 고급 알코올을 사용하여 염화비닐계 수지를 중합한 경우 중합 완료 후에 최종 라텍스의 물성에 영향을 미칠 수 있는 잔류 모노머의 양을 상당히 감소시킬 수 있으며, 중합 중 모노머의 소비 효율을 증가시킬 수 있는 것을 확인하였다. 또한, 모노머 흡수 촉진제를 사용한 경우와 그렇지 않은 경우의 총 누적 제열량 그래프를 비교해 보아도 모노머의 소비 효율이 개선되는 것을 확인할 수 있을 뿐만 아니라 잔류 모노머 양의 상대적인 비교가 가능하다.

[155]

[156] [로터-스테이터에 의한 균질화]

[157] 실시예 20

[158] 200L의 고압반응기에 탈이온수 105phm, 라우릴 퍼옥사이드 1.7phm, 파라퀴논(paraquinone) 0.003phm, 모노머 흡수 촉진제로 지방족 고급 알코올 1phm을 투입하고 반응기에 -730mmHg로 진공을 걸은 후 염화비닐 모노머 100phm과 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate) 1.6phm을 투입한 후 3kg/cm²압력에서 20분간 교반하였다.

[159] 이후 로터-스테이터 타입의 균질기를 이용하여 0.5mm 간격으로 40-회 순환하였다. 균질화가 완료되면 반응기 온도를 40°C로 맞추고 중합을 실시하였다.

- [160] 실시에 21
- [161] 로터-스테이터의 순환 횟수가 80회인 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [162] 실시에 22
- [163] 로터-스테이터의 순환 횟수가 20회인 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [164] 실시에 23
- [165] 로터-스테이터의 간격이 0.3mm인 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [166] 비교예 6
- [167] 팽윤 촉진 공정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [168] 비교예 7
- [169] 팽윤 촉진 공정을 실시하지 않고 유화제 투입량이 0.4phm인 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [170] 비교예 8
- [171] 팽윤 촉진 공정을 실시하지 않고 로터-스테이터 간격을 1.5mm로 조절한 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 염화비닐계 라텍스 및 분체상 페이스트 염화비닐 수지를 제조하였다.
- [172]
- [173] [시험예]
- [174] 상기 실시예 20-23 및 비교예 6-8에서 제조한 염화비닐계 중합체의 평균입경 및 스케일 양은 아래와 같이 측정하였다.
- [175] * 평균입경: 제조된 염화비닐 라텍스의 입경을 Microtrac사 nanotrac150을 이용하여 측정하였다.
- [176] * 스케일 양: 중합 후 스트레이너에 걸리는 물질의 무게를 대략적으로 측정하였다.
- [177] 표 5

[Table 5]

	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예 6	비교예 7	비교예 8
순환횟수	40	80	20	40	40	40	40
팽윤 촉진 공정	실시	실시	실시	실시	미실시	미실시	미실시
로터-스테이터 간격(mm)	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	1.5
유화제 양(phm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.8
입경(μm)	0.65	0.42	0.91	0.58	0.68	-	-
스케일	100g 미만	100g 미만	100g 미만	100g 미만	780g	응집	응집

[178]

[179] 상기 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예 20 내지 23을 팽윤 촉진 공정을 실시하지 않은 비교예 6 내지 8과 비교하여 보면, 스케일이 많이 발생하지 않아 액적의 안정성이 높고 기존 유화제 조절 방식으로는 안정적으로 얻기 어려웠던 크기의 입자를 만들어 낼 수 있었다.

[180]

[181] [모노머 흡수 촉진제의 체인 길이에 따른 효과]

[182] 각 염화비닐수지 시드 중합 시 체인 길이가 다른 모노머 흡수 촉진제를 투입하여 각각 중합하였다. 이 때 균질기 순환 횟수를 조절하여 입자 사이즈를 동일하게 제조하여 (체인이 긴 C1899와 염화파라핀은 작게 제조되지 않았다) 입자 사이즈 감소에 의한 반응 시간 단축 효과를 배제하였다. 이렇게 중합된 시드를 투입 후 시드 유화중합을 실시하여 체인 길이에 따른 중합시간 단축 효과를 비교하였다.

[183] 실시예 24

[184] 200L의 고압반응기에 탈이온수 110phm, 라우릴 퍼옥사이드 1.7phm, 파라퀴논(paraquinone) 0.003phm, 모노머 흡수 촉진제로 지방족 고급 알코올(C0810) 1phm을 투입하고 반응기에 -730mmHg로 진공을 걸은 후 염화비닐 모노머 100phm과 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate) 1.6phm을 투입한 후 3kg/cm²압력에서 20분간 교반하였다. 이후 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기를 이용하여 45회 순환하였다. 균질화가 완료되면 반응기 온도를 42°C로 맞추고 중합을 실시하였다. 이렇게

얻어진 시드를 500L 반응기에 4.6phm 투입한 후 55°C로 승온 후 시드
유화중합하였다.

[185] 실시에 25

[186] 상기 실시에 24에서 지방족 고급 알코올이 C1214이고, 균질기 순환횟수가
50회인 것을 제외하고는 실시에 24와 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를
제조하였다.

[187] 실시에 26

[188] 상기 실시에 24에서 지방족 고급 알코올이 C1218이고, 균질기 순환횟수가
55회인 것을 제외하고는 실시에 24와 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를
제조하였다.

[189] 실시에 27

[190] 상기 실시에 24에서 지방족 고급 알코올이 C1299이고, 균질기 순환횟수가
70회인 것을 제외하고는 실시에 24와 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를
제조하였다.

[191] 실시에 28

[192] 상기 실시에 24에서 지방족 고급 알코올이 염화파라핀(plastoil 152)이고,
균질기 순환횟수가 70회인 것을 제외하고는 실시에 24와 동일한 방법으로
염화비닐계 중합체를 제조하였다.

[193] 비교예 9

[194] 상기 실시에 24에서 지방족 고급 알코올을 투입하지 않고 균질기 순환횟수가
60회인 것을 제외하고는 실시에 24와 동일한 방법으로 염화비닐계 중합체를
제조하였다.

[195] [시험예]

[196] 상기 실시에 24-28 및 비교예 9에서 제조한 염화비닐계 중합체의 입자 크기를
확인하기 위하여 아래의 방법을 사용하였고 중합 시간을 측정하였다.

[197] * 평균 입경: 제조된 염화비닐 라텍스의 입경을 Microtrac사 nanotracs150을
이용하여 측정하였다.

[198] * 중합 시간: 가열 완료 시점부터 반응 압력 3.5kg까지 걸린 시간을 측정하였다.

[199] 표 6

[Table 6]

		실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	비교예 9
시드 중합	모노머 흡수 촉진제	C0810	C1214	C1218	C1899	염화파 라핀	-
	투입량(p hm)	1	1	1	1	1	-
	사이즈(μm)	0.63	0.63	0.62	0.7	0.72	0.62
본 중합온도($^{\circ}\text{C}$)		55	55	55	55	55	55
시드 투입량(phm)		4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
반응시간(시간:분)		4:20	5:00	4:45	5:26	5:40	5:46

[200]

[201] 상기 표 6에서 보는 바와 같이, 실시예 24 내지 실시예 28에 의하여 지방족 고급 알코올을 사용하여 염화비닐계 수지를 중합한 경우 반응시간 단축 효과를 나타내어 중합 생산성을 높일 수 있다. 또한, 지방족 고급 알코올의 체인 길이가 짧을수록 반응시간의 단축에 더욱 효과적인 것을 알 수 있다.

[202]

[203] [모노머 흡수 촉진제의 첨가에 따른 염화비닐계 수지의 입경 조절]

[204] 실시예 29

[205] 200L의 고압 반응기에 탈이온수 110phm, 라우렐 퍼옥사이드 1.7phm, 파라퀴논 0.003ppm, 모노머 흡수 촉진제로 C₈:C₁₀=55:45(중량비)로 혼합된 지방족 고급 알코올 혼합물 2phm을 투입하고 반응기에 -730mmHg로 진공을 걸은 후 염화비닐계 모노머 100phm과 소디움 도데실 벤젠 술포네이트 1.6phm을 투입 후 3kg/cm²압력에서 20분간 교반하였다. 이후 로터-스테이터(rotor-stator) 타입의 균질기를 이용해 45회 순환하였다. 균질화가 완료되면 42 $^{\circ}\text{C}$ 로 맞추고 중합을 실시하였다.

[206] 실시예 30

[207] 지방족 고급 알코올의 투입량이 1 phm인 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.

[208] 실시예 31

[209] 지방족 고급 알코올이 C₁₂:C₁₄=55:45(중량비)인 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.

[210] 실시예 32

- [211] 지방족 고급 알코올의 투입량이 2phm인 것을 제외하고 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.
- [212] 실시예 33
- [213] 지방족 고급 알코올이 C1218 (C1214 65중량%, C1618 35중량%)인 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.
- [214] 실시예 34
- [215] 지방족 고급 알코올의 투입량이 1phm인 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 방법으로 중합하였다.
- [216] 실시예 35
- [217] 지방족 고급 알코올이 C18=99중량%인 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.
- [218] 실시예 36
- [219] 지방족 고급 알코올의 투입량이 2phm인 것을 제외하고 실시예 35와 동일한 방법으로 중합하였다.
- [220] 비교예 10
- [221] 지방족 고급 알코올을 투입하지 않은 것을 제외하고 실시예 29와 동일한 방법으로 중합하였다.
- [222]
- [223] [시험예]
- [224] 상기 실시예, 및 비교예에서 각각 제조한 염화비닐계 중합체의 입자 크기를 확인하기 위해 아래의 방법을 사용하였다.
- [225] *평균 입경: 제조된 염화비닐 라텍스의 입경(MV)을 Microtrac사 nanotracs150을 이용하여 측정하였다.
- [226] *입자의 안정성: 중합 완료된 라텍스를 블로우 다운 시 스트레이너에 통과시켜 걸리는 스케일의 양을 측정하였다.
- [227] 표 7

[Table 7]

구분	실시 예 29	실시 예 30	실시 예 31	실시 예 32	실시 예 33	실시 예 34	실시 예 35	실시 예 36	비교예 10
C810	2	1	0	0	0	0	0	0	0
C1214	0	0	2	1	0	0	0	0	0
C1218	0	0	0	0	2	1	0	0	0
C1899	0	0	0	0	0	0	2	1	0
순환 수	45	45	45	45	45	45	45	45	45
MV(μm)	0.527	0.599	0.594	0.638	0.615	0.65	0.691	0.704	0.688
스케일	100g 이하	100g 이하	100g 이하	100g 이하	100g 이하	100g 이하	100g 이하	100g 이하	240g

[228]

[229] 상기 표 7에서 보듯이, 지방족 고급 알코올이 염화비닐계 모노머의 투입 전 투입된 실시예 29 내지 36의 경우에는 지방족 고급 알코올의 투입 종류 및 투입량에 따라, 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입경(MV) 조절을 확인할 수 있었다.

[230] 참고로, 지방족 고급 알코올을 투입하지 않은 비교예 10에서는 입경이 0.688 μm 이었으나, 지방족 고급 알코올의 투입으로 인하여 동일한 균질화 조건하에 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입경(MV)은 0.527 μm 로 조절된 것을 확인할 수 있었다.

[231] 또한, 본 발명에서 제조된 최종 페이스트 염화비닐계 수지 입자들은 안정성 측면에서도 비교예 10에 의해 제조된 입자들보다 개선된 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[232] 본 발명의 모노머 흡수 촉진제를 이용하여 제조한 특정 시드를 시드유화중합 도중 제1 시드로 사용한 방법에 따르면, 중합 반응성이 종래 기술 대비 우수하여 중합 시간이 짧아진 효과를 확인할 수 있다. 또한, 염화비닐계 수지의 중합 완료 후 최종 라텍스의 물성에 영향을 끼치는 잔류 모노머의 양을 최소화하여 보다 중합 안정성이 우수한 라텍스를 얻을 수 있으며, 부가적으로 중합 중 모노머의 소비 효율을 증가시키며 반응시간 단축, 생산성 향상 및 스케일 발생량을 줄일 수 있다.

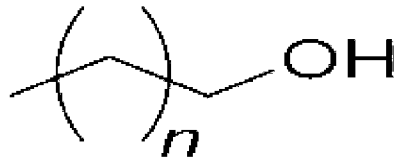
[233] 모노머 흡수 촉진제의 도입을 통하여 입자 사이즈 조절을 위해 필요하던 장치 및 순환횟수나 압력 등의 별도의 조절 없이도 입자의 크기를 간단한 방식으로 조절할 수 있게 되어 조절 범위가 넓어진다.

[234]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 나타내어지는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 n은 8 내지 18의 정수인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제.

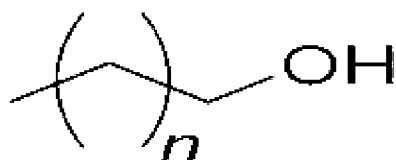
[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제는 C₈내지 C₁₈의 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제.

[청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 고급 지방족 알코올은 C₈지방족 고급 알코올, C₁₀지방족 고급 알코올, C₁₂지방족 고급 알코올, C₁₄지방족 고급 알코올, C₁₆지방족 고급 알코올 및 C₁₈지방족 고급 알코올로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제.

[청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 모노머 흡수 촉진제는 10000 내지 0.001mg/1L-water의 물에 대한 용해도를 가진 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제.

[청구항 6] 염화비닐 단량체, 유화제, 중합 개시제를 수성 매체에 첨가하고 균질화 펌프를 이용하여 액적을 균질화 후 중합하여 염화비닐계 시드를 제조하는 방법에 있어서,
상기 균질화 전 화학식 1로 나타내어지는 염화비닐계 수지 제조용 모노머 흡수 촉진제를 투입하고, 균질화 후 중합을 수행하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.

[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서 n은 4 내지 24의 정수이다.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 모노머 흡수 촉진제는 10000 내지 0.001mg/1L-water의 물에 대한 용해도를 가진 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 모노머 흡수 촉진제는 C₈내지 C₁₈의 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 지방족 고급 알코올은 C₈지방족 고급 알코올, C₁₀지방족 고급 알코올, C₁₂지방족 고급 알코올, C₁₄지방족 고급 알코올, C₁₆지방족 고급 알코올 및 C₁₈지방족 고급 알코올로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 모노머 흡수 촉진제는 염화비닐계 중합체 제조시 0.1 내지 10phm으로 사용하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 11] 제 6항에 있어서,
상기 중합은 40 내지 50°C의 온도에서 9 내지 12시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 12] 제 6항에 있어서,
상기 염화비닐계 시드의 제조방법은
중합수, 염화비닐 단량체, 유화제 및 모노머 흡수 촉진제를 프리-믹싱 탱크에 투입하고 교반시켜 혼합물을 얻는 팽윤 촉진 단계;
상기 혼합물을 회전형 균질화기를 통과시키는 균질화 단계; 및
상기 균질화된 혼합물을 반응기에서 중합시키는 중합 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 염화비닐 단량체 100중량부를 기준으로 상기 중합수는 20 내지 150중량부, 상기 유화제는 0.1 내지 10중량부 및 상기 모노머 흡수 촉진제는 0.1 내지 10중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 14] 제 6항에 있어서,
상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS), 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 소듐 도데실 알킬설페이트(sodium dodecyl alkylsulfate,

- SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(ammonium lauryl sulfate, ALS), 소듐 세틸 스테아릴 설페이트(sodium cetyl stearyl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate, SLES) 및 석시네이트(succinate)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 15] 제 12항에 있어서,
상기 팽윤 촉진 단계는 0.1 내지 5kg/cm²압력 하에서 5 내지 60분 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 16] 제 12항에 있어서,
상기 균질화 단계에서는 균질화 펌프를 사용하여 1 내지 3시간 동안 수행하며, 상기 회전형 균질화기의 순환 횟수는 10 내지 150회이고, 로터-스테이터 간격은 0.05 내지 10mm인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드의 제조방법.
- [청구항 17] 염화비닐계 모노머, 유화제, 개시제 및 중합 억제제를 포함하는 염화비닐계 수지용 조성물로서, 제 1항에 의한 지방족 고급 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물.
- [청구항 18] 제 17항에 있어서,
상기 지방족 고급 알코올은 보조 유화제 겸용 모노머 흡수 촉진제인 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물.
- [청구항 19] 제 17항에 있어서,
상기 지방족 고급 알코올은 C₈내지 C₁₈의 지방족 고급 알코올인 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물.
- [청구항 20] 제 19항에 있어서,
상기 지방족 고급 알코올은 C₈지방족 고급 알코올, C₁₀지방족 고급 알코올, C₁₂지방족 고급 알코올, C₁₄지방족 고급 알코올, C₁₆지방족 고급 알코올 및 C₁₈지방족 고급 알코올로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물.
- [청구항 21] 제 17항에 있어서,
상기 지방족 고급 알코올은 염화비닐계 모노머에 대하여 0.1phm 내지 10phm 포함되는 것을 특징으로 하는 모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지용 조성물.
- [청구항 22] 제 21항의 염화비닐계 수지용 조성물을 이용하여 라텍스 중합 반응을 수행하되, 라텍스 중합용 반응기에 반응수, 개시제, 중합 억제제, 모노머 흡수 촉진제, 염화비닐계 모노머와 유화제를

투입하여 균질화시킨 다음 중합 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는

모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지 조성물을 이용한 라텍스 중합 방법.

[청구항 23]

제 22항에 있어서,

상기 모노머 흡수 촉진제는 수득하고자 하는 최종 페이스트 염화비닐계 수지의 입자 직경에 따라 종류와 투입량을 조절한 것을 특징으로 하는

모노머 흡수 촉진제 기반 염화비닐계 수지 조성물을 이용한 라텍스 중합 방법.

[청구항 24]

제 22항의 라텍스 중합 방법에 의해 수득되되, 상기 지방족 고급 알코올의 종류와 사용량에 따라 동일한 균질화 조건 하에 다른 입자 직경(MV)으로 수득한 것을 특징으로 하는 페이스트 염화비닐계 수지.

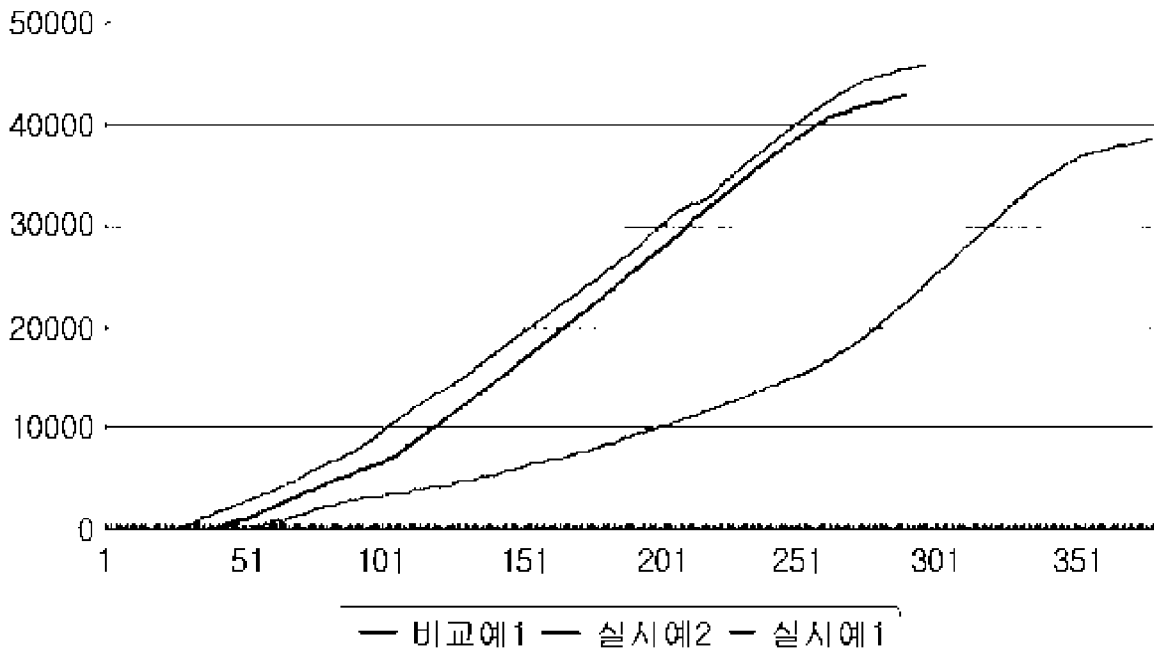
[청구항 25]

제 6항 내지 제 16항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 시드.

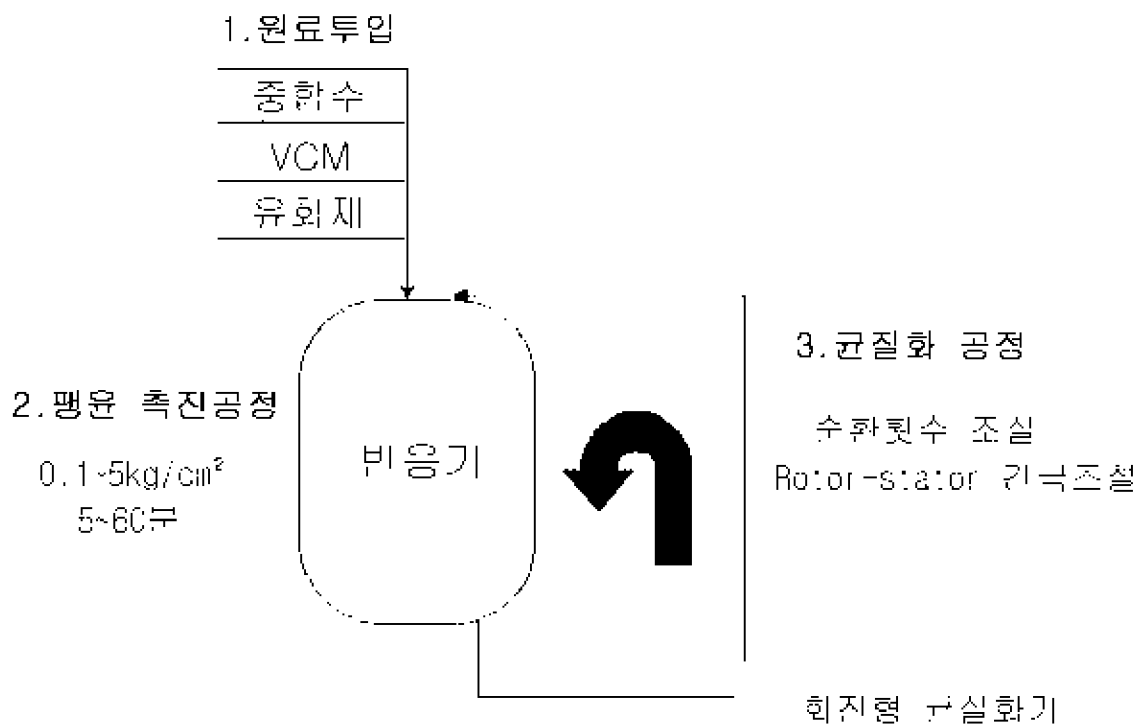
[청구항 26]

제 25항의 염화비닐계 시드를 제1 시드로 3 내지 5phm 사용하여 4 내지 6시간 동안 50 내지 65°C 범위 내에서 시드 유화중합함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 페이스트 염화비닐계 수지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

