(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160634
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/06 (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C09D 127/06* (2006.01)
C09J 127/06 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
D06N 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/06 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7033632
(22) 출원일자(국제) 2023년03월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/057210
(87) 국제공개번호 WO 2023/180317
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
22163327.4 2022년03월21일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
이노빈 유럽 리미티드
영국 더블유에이7 4제이이 체셔 렁컨 뱅크스 레인 피오 박스 9 뱅크스 레인 오피스
(72) 발명자
보다르 뱅상 피에르 프랑수아 마리
벨기에 5001 벨그라드 나뮈르 뤼 데뉴무스띠에르 27
보셰 프레데릭
벨기에 5190 쥬메쁘 쉬르 상브르 뤼 드 라 따유 19
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **PVC 및 PVC 제품을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 유화 중합에 의한 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 특히 하기의 단계를 포함하는 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법을 제공한다:

a. 유화 중합 방법에서, 비닐 클로라이드 단량체 (A) 와 공단량체 (B) 를 포함하는 혼합물을 배치 공중합시키는 단계, 여기에서:

i. 중합 방법에 첨가되는 A:B 의 중량비는 10:1 초과이고, 상응하는 공중합체가 10 wt% 미만의 공단량체를 포함하도록 함,

ii. 공단량체 (B) 는 다음과 같이 첨가됨:

1. 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속적으로, 또는

2. 여러번 첨가로, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 50 % 이상 차이가 남, 또는

3. 이들의 조합으로,

b. 반응 시간 후,

i. 반응 혼합물의 온도를 상승시키고,

ii. 10 분 이상의 기간에 걸쳐 미반응 비닐 클로라이드를 스트리핑하는 단계, 및

c. 비닐 클로라이드 함유 공중합체를 회수하는 단계.

본 발명은 또한 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체, PVC 제품에서의 상기 공중합체의 용도, 및 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체를 포함하는 PVC 제품을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/1804 (2022.08)
C09D 127/06 (2013.01)
C09J 127/06 (2013.01)
C09K 3/1006 (2013.01)
D06N 3/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법:

a. 유화 중합 방법에서, 비닐 클로라이드 단량체 (A) 와 공단량체 (B) 를 포함하는 혼합물을 배치 공중합시키는 단계, 여기에서:

i. 중합 방법에 첨가되는 A:B 의 중량비는 10:1 초과이고, 상응하는 공중합체가 10 wt% 미만의 공단량체를 포함하도록 함,

ii. 공단량체 (B) 는 다음과 같이 첨가됨:

1. 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속적으로, 또는

2. 여러 번 첨가로, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 50 % 이상 차이가 남, 또는

3. 이들의 조합으로,

b. 반응 시간 후,

i. 반응 혼합물의 온도를 상승시키고,

ii. 10 분 이상의 기간에 걸쳐 미반응 비닐 클로라이드를 스트리핑하는 단계, 및

c. 비닐 클로라이드 함유 공중합체를 회수하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 공단량체 (B) 의 첨가가 반응 시간의 시작 후 1 시간 이내에 및/또는 반응 시간의 25 % 가 경과하기 전에 시작되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공단량체 (B) 가 알킬 (메트)아크릴레이트인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 공단량체 (B) 가 n-부틸 아크릴레이트인 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 3 내지 10 wt% 의 공단량체 (B) 를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 공단량체 (B) 가 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 방법에 연속적으로 첨가되는 방법.

청구항 7

다음과 같은 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체:

A) ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 24 Pa.s 이하이고,

B) 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 76 ℃ 이하이며,

여기에서 플라스티졸 레올로지 및 겔화 온도는 공중합체를 55 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정됨.

청구항 8

제 7 항에 있어서, ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 23 Pa.s 이하, 예컨대 22 Pa.s 이하, 또는 21 Pa.s 이하인 공중합체.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 74 ℃ 이하, 예컨대 72 ℃ 이하인 공중합체.

청구항 10

다음과 같은 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체:

A) ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 20 Pa.s 이상이고,

B) 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 76 ℃ 이하이며,

여기에서 플라스티졸 레올로지 및 겔화 온도는 공중합체를 100 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정됨.

청구항 11

제 10 항에 있어서, ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 25 Pa.s 이상, 예컨대 30 Pa.s 이상, 40 Pa.s 이상, 또는 심지어 50 Pa.s 이상인 공중합체.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 74 ℃ 이하, 예컨대 72 ℃ 이하인 공중합체.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 ISO 2813 에 따라서 측정되는 광택이 75 GU (광택 단위) 이상, 바람직하게는 80 GU 이상인 공중합체.

청구항 14

제 7 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의해 결정되는 Tg (유리 전이 온도) 가 80 ℃ 이하, 예컨대 78 ℃ 이하, 또는 75 ℃ 이하인 공중합체.

청구항 15

제 7 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 3 wt% 이상 15 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트를 포함하는 공중합체.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 공중합체가 3 wt% 이상 15 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트를 포함하는 공중합체.

청구항 17

바닥재, 자동차 하부 코팅재, 접착제 및 실런트 소재 또는 인조가죽 소재로서의, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라서 제조된 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체, 및 바람직하게는 제 7 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체의 용도.

청구항 18

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라서 제조된 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공

중합체, 및 바람직하게는 제 7 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체를 포함하는 PVC 제품으로서, 상기 PVC 제품은 바닥재, 자동차 하부 코팅재, 접착제 및 실런트 소재 또는 인조가죽 소재인 PVC 제품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유화 중합에 의한 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 는 오늘날 시장에서 가장 중요한 열가소성 물질 중 하나이다. 매우 우수한 기계적 및 물리적 특성으로 인해, 이것은 많은 응용 분야에서 사용된다.

[0003] PVC 를 제조하는 데에는 여러가지 방법이 알려져 있다. 예를 들어, PVC 는 현탁액과 현탁제의 존재하에서 비닐 클로라이드를 현탁 중합시켜 제조할 수 있다. 이것은 일반적으로 30 내지 200 마이크론 입자 크기의 PVC 입자 슬러리 (또는 현탁액) 를 생성한다. 이어서, 생성된 PVC 슬러리는 일반적으로 원심분리 후 유동층 건조를 통해 건조시켜 다공성 (즉, 수착성) PVC 를 제공한다. 현탁 방법으로 제조된 PVC 는 "S-PVC" 라고 한다. S-PVC 는 가소제를 흡수하여 건조한 블렌드를 제공할 수 있다.

[0004] PVC 는 또한 일반적으로 페이스트 또는 유화 중합 방법으로 알려진 방법을 통해 제조될 수 있다. 유화 중합 방법은 중합이 S-PVC 방법에 비해 상대적으로 작은 크기, 일반적으로 0.01 내지 5 마이크론의 중합체 입자의 라텍스를 생성하는 것을 특징으로 할 수 있다. 라텍스는, 예를 들어 분무 건조를 통해 건조되어 응집물 형태의 PVC 입자를 생성할 수 있다. 건조된 PVC 중합체 입자는 일반적으로 현탁 PVC 방법에서 생성된 건조 입자보다 훨씬 작다.

[0005] PVC 에 첨가제를 첨가하여 다양한 용도에 적합하게 하는 것이 알려져 있다. 또한, 향상된 특성을 제공하는 공단량체의 존재하에서 비닐 클로라이드 단량체를 중합시키는 것이 알려져 있다. PVC 의 가장 일반적인 공단량체는 비닐 아세테이트이다. PVC 에서의 용도가 발견된 특정한 추가의 부류의 공단량체는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.

[0006] 예를 들어, WO 2014/188971 은 아크릴 공중합체 30 내지 98 wt% 와 비닐 클로라이드 단량체 2 내지 70 wt% 를 공중합시켜 제조된 비닐 클로라이드 함유 공중합체를 기술하고 있으며, 여기에서 아크릴 공중합체는 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 100 중량부와 다관능성 단량체 0.1 내지 10 중량부를 공중합시켜 제조된다.

[0007] 예를 들어, WO 2015/090657 은 비닐 할라이드 단량체와 하나 이상의 추가의 단량체 B 의 공중합체의 제조 방법을 기술하고 있으며, 여기에서 단량체 B 는 하나 이상의 비닐 할라이드 단량체를 중합시켜 제조된 중합체보다 Tg 가 낮은 중합체의 단량체이다. 이러한 방법은 중합 방법 동안에 각각의 단량체의 다양한 양을 도입하는 일련의 방법 단계를 포함한다.

[0008] 알킬 아크릴레이트를 첨가하면 낮은 겔화 온도의 관점에서 개선된 특성을 가진 중합체, 즉, 겔화 온도가 낮은 중합체를 얻을 수 있으며, 이는 많은 응용 분야에서 유리하다. 그러나, 이것은 점도를 비롯한 다른 유리하거나 바람직한 특성을 희생해야 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 비닐 클로라이드와 공단량체의 공중합체에 관한 것으로서, 상기 공단량체는 최종 생성물에서 비교적 낮은 수준으로 존재한다.

[0010] 본 발명의 목적은 개선된 특성 조합을 가지며, 특히 겔화 온도가 비교적 낮은 PVC 공중합체를 제공하는 것이다.

[0011] 특히, 본 발명자들은 유화 중합 방법에서 공단량체의 도입을 특정하게 제어하여 공단량체와 함께 비닐 클로라이드를 중합시킴으로써 개선된 비닐 클로라이드 함유 공중합체를 수득할 수 있다는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 제 1 양태에서, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법을 제공한다:

[0013] a. 유화 중합 방법에서, 비닐 클로라이드 단량체 (A) 와 공단량체 (B) 를 포함하는 혼합물을 배치 공중합시키는 단계, 여기에서:

[0014] i. 중합 방법에 첨가되는 A:B 의 중량비는 10:1 초과이고, 상응하는 공중합체가 10 wt% 미만의 공단량체를 포함하도록 함,

[0015] ii. 공단량체 (B) 는 다음과 같이 첨가됨:

[0016] 1. 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속적으로, 또는

[0017] 2. 여러번 개별 첨가로, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 50 % 이상 차이가 남, 또는

[0018] 3. 이들의 조합으로,

[0019] b. 반응 시간 후,

[0020] i. 반응 혼합물의 온도를 상승시키고,

[0021] ii. 10 분 이상의 기간에 걸쳐 미반응 비닐 클로라이드를 스트리핑하는 단계, 및

[0022] c. 비닐 클로라이드 함유 공중합체를 회수하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 유화 중합 방법에 관한 것이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "유화 중합" 은 IUPAC 정의에 따르면, "단량체(들), 개시제, 분산 매질 및 아마도 콜로이드 안정화제가 초기에 불균일한 시스템을 구성하여 형성된 중합체를 포함하는 콜로이드 치수의 입자를 생성하는 중합" 이다.

[0024] 상기 정의에 따르면, 본 명세서에서 사용되는 유화 중합에는 "미니유화" 및 "미세현탁" 중합 방법이 포함되며, 두 방법 모두 IUPAC 에서 정의한 바와 같다.

[0025] 일부 구현예에 있어서, 중합은 "시드 중합" 일 수 있으며, 이는 사전에 제조된 중합체 입자 ("시드") 가 방법에 첨가되고, 이에 대해 중합이 일어나 더 큰 입자를 형성하는 중합이다. 이를 통해, 예를 들어 단일 단계 중합 방법에서 수득할 수 있는 것보다 큰 입자를 제조할 수 있고/거나 기계적 안정성과 같은 향상된 특성을 가진 이중 모드 입자를 생성할 수 있다.

[0026] 공중합체는 비닐 클로라이드 단량체 (A) 와 공단량체 (B) 를 포함한다. 공단량체 (B) 는 바람직하게는 PVC 단일중합체에 비해 공중합체의 유리 전이 온도를 낮추는 공단량체이다. 특히, 바람직하게는 비닐 클로라이드 함유 공중합체는 유리 전이 온도 Tg 가 82 ℃ 미만이다. 이러한 공단량체는 당해 기술 분야에 알려져 있으며, 실제로 유리 전이 온도를 낮추기 때문에 일반적으로 "연질 단량체" 라고 불린다. 따라서, 본 발명의 방법에서 공단량체 (B) 에 특히 바람직한 예 및 공단량체는 비닐 카르복실레이트, 비닐 에테르, 올레핀 및 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 특히 바람직한 공단량체 (B) 는 비닐 카르복실레이트, 특히 비닐 아세테이트 및 알킬 (메트)아크릴레이트이다.

[0027] 추가의 공단량체가 중합에 존재할 수 있으며, 이는 상기에서 언급한 유형의 추가의 "연질 단량체" 또는 다른 공단량체일 수 있다. 그러나, 본 발명의 제 1 양태의 모든 구현예에 있어서, 상응하는 공중합체는 10 wt% 미만의 공단량체를 포함해야 한다. 따라서, 2 개 이상의 공단량체가 존재하는 경우, 생성된 공중합체의 공단량체의 총량은 여전히 10 wt% 미만이어야 한다.

[0028] 바람직한 구현예에 있어서, 공단량체 (B) 는 알킬 (메트)아크릴레이트이다. 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트" 는 본원에서 알킬 아크릴레이트와 알킬 메타크릴레이트를 지칭하는 약어로 사용된다. 예를 들어, 부틸 (메트)아크릴레이트는 부틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 지칭한다.

[0029] 바람직한 구현예에 있어서, 공단량체 (B) 는 알킬 아크릴레이트이다. 그럼에도 불구하고, 아래에서 설명되는 경우, 아크릴레이트에 대한 언급만 있는 경우에도, 문맥상 명확히 달리 표시되지 않는 한, 본 발명의 구현예는 동등한 메타크릴레이트 및 임의의 다른 공단량체에도 동일하게 적용될 수 있다는 점을 고려해야 한다.

[0030] 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트는 C1 내지 C10 알킬기를 포함한다. 바람직한 알킬기는 C2 내지 C8 알킬

을 포함한다. 본 발명에 따른 특히 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트는 알킬 메타크릴레이트 보다는 알킬 아크릴레이트이다. 본 발명에 따른 공단량체로서 사용하기에 특히 바람직한 알킬 아크릴레이트는 에틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트이며, n-부틸 아크릴레이트가 가장 바람직하다.

[0031] 본 발명의 제 1 양태의 특정한 특징은 제조된 비닐 클로라이드 함유 공중합체가 10 wt% 미만의 공단량체를 포함한다는 것이다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 용어 "공중합체" 는 단일 공단량체 (예를 들어, n-부틸 아크릴레이트를 갖는 비닐 클로라이드) 를 갖는 생성물, 뿐만 아니라 2 개 이상의 공단량체 (예를 들어, n-부틸 아크릴레이트를 갖는 비닐 클로라이드 및 추가의 공단량체) 를 갖는 생성물도 포함한다. 비닐 클로라이드와 2 개의 공단량체를 포함하는 생성물은 또한, 예를 들어 삼중합체라고도 하지만, 이는 본 명세서에서 사용되는 공중합체의 정의에 포함된다.

[0033] n-부틸 아크릴레이트와 같은 단일 공단량체가 있는 경우, 이는 공중합체가 이러한 공단량체의 10 wt% 미만 (전체 단량체 대비) 을 구성한다는 것을 의미한다. 추가의 공단량체가 존재하는 경우, 이는 모든 공단량체의 총 10 wt% 미만을 의미한다.

[0034] 일반적으로, 생성물의 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술에 의해 결정될 수 있다. 적합한 기술 중 하나이며, 본 발명의 목적에 바람직한 것은 ^{1}H 핵 자기 공명 (NMR) 을 사용하는 것이다.

[0035] 바람직하게는, 공중합체는 1 wt% 이상의 공단량체, 예를 들어 2 wt% 이상의 공단량체, 및 가장 바람직하게는 3 wt% 이상의 공단량체를 포함한다. 바람직하게는, 공중합체는 9 wt% 미만의 공단량체, 예를 들어 8 wt% 미만의 공단량체, 및 보다 바람직하게는 7 wt% 미만의 공단량체를 포함한다.

[0036] 공단량체 (B) 가 알킬 (메트)아크릴레이트인 바람직한 구현예에 있어서, 바람직하게는 공중합체는 1 wt% 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2 wt% 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 가장 바람직하게는 3 wt% 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 바람직하게는, 공중합체는 9 wt% 미만의 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 8 wt% 미만의 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 보다 바람직하게는 7 wt% 미만의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0037] 구현예에 있어서, 공중합체는 바람직하게는 3 내지 7 wt% 의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0038] 다른 구현예에 있어서, 특히 공중합체가 미세현탁 중합에 의해 생성되는 경우, 공중합체는 바람직하게는 4 내지 8 wt% 의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이러한 범위는 낮은 겔화 온도와 낮은 점도를 갖는 중합체를 생성하는 것으로 밝혀졌다.

[0039] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 함량의 범위는 알킬 (메트)아크릴레이트가 유일한 공단량체이거나, 또는 다른 공단량체가 존재하는 경우에 적용된다. (그리고 2 개 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트가 존재하는 경우, 상기 3 가지 범위는 존재하는 총 알킬 (메트)아크릴레이트에 적용된다.)

[0040] 공단량체 (B) 가 알킬 (메트)아크릴레이트인 경우, 일반적인 추가의 공단량체는 존재하는 경우, 제 2 알킬 (메트)아크릴레이트 또는 또다른 적합한 공단량체를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 공단량체의 예는 (메트)아크릴산, 말레산 무수물, 비닐 아세테이트, 카르복실레이트기를 포함하는 다른 단량체 (예를 들어, 디알릴 프탈레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 디알릴 말레에이트, 아래에서 더 자세히 설명됨), 아크릴아미드 및 유도체, 비닐리덴 클로라이드, 및 알릴 및 비닐 에테르를 포함한다.

[0041] 일부 바람직한 구현예에 있어서, 중합에는 2 개의 알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 2 개의 알킬 아크릴레이트가 존재할 수 있다. 예를 들어, 중합은 비닐 클로라이드 단량체 (A) 와 2 개 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 공단량체, 바람직하게는 2 개의 알킬 아크릴레이트 공단량체의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0042] 특히 바람직한 조합에는 n-부틸 아크릴레이트와 에틸헥실 아크릴레이트를 모두 공단량체로서 사용하는 것이 포함된다.

[0043] 공단량체 (B) 이외에 하나 이상의 추가의 공단량체가 존재하는 모든 구현예에 있어서, 존재할 수 있는 추가의 공단량체의 특히 바람직한 부류는 가교제 또는 사슬 연장제 단량체를 포함한다. 이러한 단량체는 비닐 클로라이드와 함께 공단량체로서 사용하기 위해 당업계에 충분히 공지되어 있다. 바람직한 예는 디알릴 프탈레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 트리메틸올 프로판 디알릴 에테르 및 트리- 또는 디-에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 등을 포함한다.

[0044] 중합 방법에 첨가되는 A:B 의 중량비는 10:1 보다 크며, 상응하는 공중합체가 10 wt% 미만의 공단량체를 포함하도록 하는 것이다. 의심을 피하기 위해, 이러한 "중량비" 는 중합 동안에 첨가되는 총 A 양과 첨가되는 총 B 양을 비교한 것을 의미한다.

[0045] 본 발명의 주요 특징은 공단량체 (B) 가 중합 전반에 걸쳐 다양한 시간에 첨가된다는 것이다. 따라서, 공단량체는 다음과 같이 첨가된다:

[0046] 1. 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속적으로,

[0047] 2. 여러번 개별 첨가로, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 50 % 이상 차이가 남, 또는

[0048] 3. 이들의 조합으로.

[0049] 알킬 (메트)아크릴레이트를 공단량체로서 사용하는 것과 관련하여, 예를 들어 알킬 (메트)아크릴레이트는 비닐 클로라이드보다 더 빨리 반응하는 경향이 있다. 공단량체 (B) 로서 사용하기에 적합한 다른 여러 공단량체에 대한 경우에도 마찬가지이다. 적어도 이러한 이유에서, 뿐만 아니라 모든 구현예에 있어서 공단량체 (B) 가 최종 공중합체에 비교적 낮은 수준으로만 존재하기 때문에, 여러 단계에서 공단량체를 첨가하면 공중합체의 조성이 중합 방법 전체에 걸쳐 더 균일하게 생성되어 생성물에 더 균일한 구조가 제공된다. 이론에 얽매이지 않으면서, 이것은 또한 수득된 향상된 특성과 관련이 있다고 믿어진다.

[0050] (본 발명에 의해 얻어진 생성물은 공단량체를 첨가하는 시점에 대한 요건으로 인해 중합체 입자의 벌크 전체에 공단량체가 보다 균일하게 분포되어 있다고 여겨진다. 이는 공단량체가 초기에 존재하지만 중합의 "나중에" 첨가되지 않은 경우에 얻어지는 생성물과 대조될 수 있는데, 이 경우 공단량체의 대부분은 입자의 코어에서 발견되거나, 공단량체는 중합의 후기 단계에서만 첨가되고 초기에는 첨가되지 않으며, 공단량체는 생성물의 외부층에서 발견된다.)

[0051] 본원에서 사용되는 "반응 시간" 이란 중합이 개시된 후에, (i) 반응을 멈추기 위한 조치를 취하거나 및/또는 (ii) 비닐 클로라이드가 고갈되어 반응 압력이 감소할 때까지 측정되는 총 시간을 말한다.

[0052] 특히, 일반적인 배치 유화 중합 방법에 있어서, 교반되고, 온도 조절되며, 압력에 강한 반응 용기 (오토클레이브라고도 함) 는 단량체, 분산 매질 (일반적으로 물) 및 안정화제가 충전된다. 오토클레이브와 반응 매질에서 산소 (라디칼 제거제이기 때문) 를 제거하는 것이 중요하다. 비닐 클로라이드 단량체는 물에 섞이지 않고, 반응 매질에 분산된 비닐 클로라이드 방울의 형태를 띠며, 또한 유화액 위에 증기 상으로서 존재한다. 중합 반응 온도는 일반적으로 40 내지 80 ℃, 특히 45 내지 55 ℃ 의 범위이다. (반응은 발열 반응이며, 온도는 생성 속도에서 반응열을 제거하여 제어한다.) 비닐 클로라이드의 증기압으로 인해 압력이 발생한다.

[0053] 일반적으로, 이러한 방법은 4 내지 8 시간과 같이 몇 시간 동안 반응할 수 있으며, 이러한 시간 동안에 비닐 클로라이드 단량체와 다른 공단량체의 전환이 증가한다. 반응 압력은 일반적으로 대부분의 반응에서 상당히 균일하지만, 방법 동안에 단량체 또는 다른 성분이 첨가되면 작은 변화, 일반적으로 압력의 "스파이크" 가 발생할 수 있다. 일부 단계에서, 비닐 클로라이드 단량체는 액상에서 고갈되기 시작하고, 증기 상의 비닐 클로라이드 양은 포화 증기압을 유지하기에 충분하지 않게 된다. 이는 반응 프로필에서 반응기 압력이 꾸준히 감소하는 것으로 관찰된다.

[0054] 본 발명에 따르면, 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 바와 같이, 이러한 압력 강하는 "반응 시간" 의 종료를 나타낸다 (예를 들어, 종료제 또는 "킬러" 제를 첨가하여, 이보다 먼저 반응이 중단되지 않는 한).

[0055] 일반적인 반응 시간은 방법 조건에 따라 달라지지만, 당업자는 특정한 시스템/조건에 대한 이전의 경험을 통해 잘 알고 있을 것이다. 일반적으로, 반응 시간은 4 시간과 8 시간 사이이다.

[0056] 이러한 시간 이후에도 추가의 공중합 (비닐 클로라이드와 공단량체) 이 여전히 일어날 수 있다는 점에 유의해야 하며, 특히 본 발명의 단계 (b) 동안에 더욱 그러하고, 이에 대해서는 나중에 논의한다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 목적을 위해, 임의의 이러한 후속 시간은 "반응 시간" 의 일부가 아니다.

[0057] 본 발명의 제 1 옵션이 바람직하며, 여기에서 공단량체는 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속적으로 첨가된다.

[0058] 의심을 피하기 위해, 이러한 요구 사항에 따른 첨가는 총 반응 시간의 50 % 이상에 걸쳐 연속 첨가가 있는 한, 일시적으로 정지되거나 중단될 수 있다. 예를 들어, 반응 시간이 4 시간인 경우, 공단량체 (B) 는 반응 시간의 처음 60 분 동안 연속적으로 첨가되고, 15 분 동안 중단된 후, 다음 60 분 동안 연속적으로 첨가되고, 또 다른 15 분 동안 중단된 후, 또다른 60 분 동안 연속적으로 첨가된 후, 마지막 30 분 동안 중단될 수 있다 (압

력 강하가 관찰되기 전). 이러한 예에서 연속 첨가의 총 시간은 3 시간이며, 이는 4 시간의 반응 시간의 75 % 이다. 가장 바람직하게는, 공단량체 (B) 는 반응 시간의 75 % 이상에 걸쳐 방법에 연속적으로 첨가된다.

[0059] 본 발명의 제 2 옵션에서, 공단량체 (B) 는 다중 첨가로 첨가되며, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 50 % 이상 동안 차이가 난다. 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 75 % 이상 차이가 나는 것이 바람직하다. 이러한 옵션에서는, 공단량체의 2 회 이상의 개별 첨가, 바람직하게는 3 회 이상, 보다 바람직하게는 4 회 이상의 개별 첨가가 있을 수 있다. 각각의 첨가는 단일 (즉, "일회성" 또는 "즉각적") 주입을 포함할 수 있거나, 5 내지 10 분 이상과 같이 더 긴 시간에 걸친 첨가를 포함할 수 있다. (이것이 초기 및 최종 첨가 중 하나 또는 둘 다인 경우, 초기 및 최종 첨가가 반응 시간의 특정한 백분율 차이라는 언급은 초기 첨가의 시작 및/또는 최종 첨가의 끝을 의미한다.)

[0060] 바람직한 구현예에 있어서, 공단량체 (B) 의 첨가는 반응 시간이 시작된 후 1 시간 이내에 및/또는 반응 시간의 25 % 가 경과하기 전에 시작된다.

[0061] (공단량체 (B) 의 첨가가 반응 시간의 25 % 가 경과하기 전에 시작된다는 옵션과 관련하여, 이러한 요구 사항은 다음과 같은 옵션에서 본질적으로 충족된다는 점에 유의한다:

[0062] (i) 공단량체 (B) 는 반응 시간의 75 % 이상에 걸쳐 방법에 연속적으로 첨가되고,

[0063] (ii) 공단량체 (B) 는 여러번 첨가되며, 여기에서 초기 첨가와 최종 첨가는 반응 시간의 75 % 이상 차이가 남.)

[0064] 절대적으로 말하면, 공단량체 (B) 의 첨가는 반응 시간의 시작 (즉, 반응의 개시) 후 30 분 이내에, 보다 바람직하게는 반응 시간의 시작 후 10 분 이내에 시작하는 것이 바람직하다.

[0065] 또한 또는 대안적으로, 공단량체 (B) 의 첨가는 반응 시간의 10 % 가 경과하기 전에, 보다 바람직하게는 반응 시간의 5 % 가 경과하기 전에 시작하는 것이 바람직하다.

[0066] 가장 바람직하게는, 공단량체 B 는 반응의 개시 시점에 (연속적으로 첨가하든, 또는 초기 첨가를 통해) 존재한다.

[0067] 공단량체 (B) 를 여러번 첨가하는 경우, 반응 시간 전체에 걸쳐 비교적 고르게 분포될 수 있는 개별 첨가로 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 반응 시간이 4 시간이고 첨가 횟수가 4 회인 방법에서, 첨가는 반응 시작 시에 실시한 다음, 약 1 시간, 2 시간 및 3 시간에 실시할 수 있다.

[0068] 제 3 옵션에서는, 옵션 1 과 2 의 조합을 사용할 수 있다. 예를 들어, 제 2 옵션에 속하는 한가지 옵션은 1 회 이상의 첨가가 연속적인 여러번 첨가로 공단량체를 첨가할 수 있다는 것이다. 1 회 이상의 연속 첨가의 총합이 전체 반응 시간의 50 % 를 초과하는 경우, 옵션 1 과 2 를 모두 충족할 수 있다.

[0069] 모든 옵션에서, 최종 15 분의 반응 시간 동안에는 공단량체 (B) 를 첨가하지 않는 것이 바람직하며, 다른 단량체도 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 특히, 이러한 시간 동안에, 반응은 반응 매질에 남아 있는 임의의 공단량체 (B) 를 소모할 수 있다.

[0070] 비닐 클로라이드와 관련하여, 이것은 또한 중합 방법 동안에 연속적으로 또는 개별적으로 첨가될 수 있다. 그러나, 일반적으로 그리고 바람직하게는, 첨가될 비닐 클로라이드의 대부분, 바람직하게는 비닐 클로라이드의 70 % 이상이 반응의 시작 시에 존재한다. 예를 들어, 전체 비닐 클로라이드의 80 % 가 반응의 시작 시에 존재할 수 있으며, 반응 시간 동안에 각각 총량의 약 10 % 씩 2 회 첨가한다.

[0071] 상기 첨가는 공단량체 (B) 및 비닐 클로라이드 첨가와 관련이 있다. 추가의 공단량체가 첨가되는 경우, 이것은 임의의 적합한 방식으로/임의의 적합한 시간 척도에 따라 첨가될 수 있다. 예를 들어, 임의의 추가의 공단량체는 비닐 클로라이드 단량체와 유사한 방식으로 반응의 시작 시에 (개시 전 포함) 단독으로 또는 주로 첨가될 수 있다. 대안적으로, 이들은 공단량체 (B) 와 유사한 방식으로 연속적으로 또는 반응 시간 내내 간격을 두고 여러번 개별적으로 첨가될 수 있다.

[0072] 본 발명의 방법은 반응 시간 이후에, 다음을 포함하는 단계 (b) 를 포함한다:

[0073] i. 반응 혼합물의 온도를 상승시키고,

[0074] ii. 10 분 이상의 기간에 걸쳐 미반응 비닐 클로라이드를 스트리핑함.

[0075] 단계 (b) 는 "반응 시간" 후에 발생한다. 특히, 본 발명의 단계 (b) 는 반응 시간의 끝에서 즉시 시작되는 것으로 간주된다 (즉, 반응 시간의 끝은 단계 (b) 의 시작을 구성함). 그러나, 단계 (i) 또는 (ii) 자체가

단계 (b) 의 시작에서 즉시 시작되는 것은 중요하지 않다. 일반적으로, 그리고 매우 바람직하게는, 단계 (b) 동안 반응 혼합물에 단량체를 첨가하지 않는다.

[0076] 단계 (i) 에서, 반응 혼합물의 온도가 상승한다. 일반적으로, 이것은 적용되는 냉각을 줄이고, 진행 중인 나머지 중합에서 나오는 열이 공정을 가열하도록 함으로써 달성할 수 있다. 그러나, 원하는 경우, 추가의 가열을 적용할 수 있다. 온도는 반응 시간이 끝날 때의 온도에 비해 10 ℃ 이상, 예를 들어 20 ℃ 이상 상승할 수 있다. 일반적으로, 이러한 단계에서 온도는 70 내지 85 ℃, 및 바람직하게는 75 내지 80 ℃ 까지 상승할 수 있다. 이것은 일반적인 중합 온도인 40 내지 70 ℃, 특히 45 내지 55 ℃ 와 비교할 수 있다.

[0077] 일반적으로, 온도는 10 분 이상, 예를 들어 15 분 내지 1 시간에 걸쳐 상승한다.

[0078] 온도의 상승은 미반응 단량체, 특히 비닐 클로라이드의 전환율을 증가시키는 역할을 한다. 일반적으로, 이러한 단계 이후의 전환율은 비닐 클로라이드 단량체의 경우 90 % 를 초과한다.

[0079] 단계 (ii) 에서, 임의의 미반응 비닐 클로라이드는 혼합물로부터 10 분 이상에 걸쳐 스트리핑된다. 이러한 단계는 일반적으로 단계 (i) 이후에 수행되며, 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 반응기에서 임의의 남아 있는 압력을 방출하여 내용물을 배출하고, 특히 단계 (ii) 의 온도에서 증가된 온도를 유지하여 증발을 일으키고, 유화액으로부터 미반응 비닐 클로라이드를 제거함으로써 달성될 수 있다. 이러한 단계에서 제거를 돕기 위해 진공을 적용할 수 있으며, 특히 연속 매질 (물) 의 비점에 도달하도록 할 수 있다.

[0080] 배출된 성분은 수거하여 재사용할 수 있다.

[0081] 그러나, 다른 구현예에 있어서, 반응기 내용물을 반응기로부터 배출하여 스트리핑 단계를 위한 별도의 용기로 옮길 수 있다. 외부 스트리핑 공정은 배치 또는 연속이 될 수 있다.

[0082] 스트리핑은 바람직하게는 20 분 이상 동안, 예를 들어 20 분 내지 1 시간 동안 수행된다.

[0083] 바람직한 구현예에 있어서, 단계 (b) 는 중합 반응 매질에 알칼리 금속 수산화물을 첨가하는 단계를 추가로 포함한다. 수산화 나트륨이 가장 바람직하다.

[0084] 알칼리 금속 수산화물은, 예를 들어 반응 시간이 끝나자마자, 단계 (b) 의 시작 시에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 단계 (i) 의 온도 상승을 먼저 시작하고, 알칼리 금속 수산화물 또는 다른 화합물을 온도 상승 동안에 첨가하거나, 또는 심지어 온도 상승의 끝에 첨가할 수 있다.

[0085] (다른 구현예에 있어서, 알칼리 금속 수산화물은 단계 (b) 후에, 예를 들어 배출 전이나 반응기 방출 전의 임의의 시간에 첨가될 수 있다.)

[0086] 단계 (b) 는 일반적으로 총 30 분과 2 시간 사이가 소요된다. 일반적으로, 단계 (b) 의 시간을 최소화하여 추가의 배치 반응을 가능한 한 빨리 수행할 수 있도록 하는 것이 바람직하지만, 이는 잔류 단량체를 제거하려는 요구와 균형을 이루어야 한다.

[0087] 이어서, 스트리핑된 비닐 클로라이드 공중합체를 상기 공정으로부터 회수한다. 일반적으로, 생성물은 공중합체의 라텍스로서 반응기로부터 회수되며, 예를 들어 당해 기술 분야에서 통상적인 분무 건조를 통해 건조된다. 라텍스는 또한 당해 기술 분야에서 라텍스를 건조시키는데 알려진 임의의 이용 가능한 기술 (응고 포함) 을 사용하여 건조시킬 수 있다. 건조 후, 최종 생성물은 일반적으로 비닐 클로라이드 단량체를 1 ppm 미만 및 공단량체를 100 ppm 미만으로 함유한다.

[0088] 보다 일반적으로, 본 발명은 유화 중합 방법에서 배치 공중합인 비닐 클로라이드 함유 공중합체의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법은 충분히 공지되어 있으며, 일부 전형적인 세부 사항은 이미 설명되었다. 일반적으로, 특히 반응 동안에 공단량체를 첨가하는 것을 포함하는 본 발명의 요건 및 상기에서 명시된 것 이외에, 중합 방법은, 예를 들어 이러한 중합에 적합한 임의의 반응기 유형을 포함하는 임의의 공지된 이러한 배치 유화 중합 방법 조건에 따라서 작동될 수 있다. 또한, 이미 언급한 바와 같이, 이러한 조건에는 "통상적인" 유화 중합 방법 조건, 및 또한 "미니유화" 및 "미세현탁" 중합 방법이라고 보다 일반적으로 불리는 조건이 포함될 수 있으며, 둘 다 해당 기술 분야에서 충분히 공지되어 있다. 예를 들어, 중합은 이러한 반응에서 일반적으로 첨가되는 개시제, 안정화제, 완충제 및 기타 성분을 사용할 수 있다. 적합한 조건 및 성분의 예는, 예를 들어 WO 2013092730 A1, WO 2015090657 A1 및 EP 2960271 A1 에서 확인할 수 있다.

[0089] 이미 언급한 바와 같이, 본 발명의 제 1 양태의 방법에 특히 바람직한 공단량체 (B) 는 n-부틸 아크릴레이트이다.

[0090] 제 2 양태에 있어서, 바람직하게는 본 발명의 제 1 양태의 방법에 따라서 제조된 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체가 제공된다.

[0091] 제 2 양태에 있어서, 바람직한 공중합체는 제 1 양태에서의 공중합체에 대해 바람직한 바와 같으며, 예를 들어 공단량체 함량 및 존재할 수 있는 다른 공단량체의 관점에서 그러하다.

[0092] 예를 들어, 공중합체는 바람직하게는 10 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트, 바람직하게는 9 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 8 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트, 및 보다 바람직하게는 7 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트를 포함한다. 바람직하게는, 공중합체는 1 wt% 이상의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 2 wt% 이상의 n-부틸 아크릴레이트, 및 가장 바람직하게는 3 wt% 이상의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 4 wt% 이상의 n-부틸 아크릴레이트를 포함한다.

[0093] 구현예에 있어서, 공중합체는 바람직하게는 3 내지 7 wt% 의 n-부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 특히 공중합체가 미세현탁 중합에 의해 제조되는 경우, 공중합체는 바람직하게는 4 내지 8 wt% 의 n-부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이러한 범위는 낮은 겔화 온도와 낮은 점도를 갖는 중합체를 생성하는 것으로 밝혀졌다.

[0094] 본 발명의 이러한 제 2 양태의 제 1 구현예에 있어서, 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체는:

[0095] A) ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 24 Pa.s 이하이고,

[0096] B) 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 76 ℃ 이하이며,

[0097] 여기에서 플라스티졸 레올로지 및 겔화 온도는 공중합체를 55 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정된다.

[0098] 특히, 이러한 구현예의 공중합체는 낮은 플라스티졸 레올로지와 낮은 겔화 온도의 유리한 조합을 나타낸다. 이들은 또한 낮은 Tg (유리 전이 온도) 와 우수한 열 안정성을 나타낼 수 있다. 이러한 구현예는 특히 미세현탁 중합 방법에 의해 제조된 공중합체와 관련이 있으며, 여기에서는 낮은 겔화 온도와 플라스티졸 레올로지가 모두 바람직하다. (비닐 클로라이드 공중합체의 미세현탁 및 유화 등급은 일반적으로 상이한 특성을 가지며, 일반적으로 상이한 응용 분야에 사용된다는 점에 유의해야 한다. 이러한 구현예는 점도 (플라스티졸 레올로지) 에 대한 요구 사항으로 인해 미세현탁 등급과 관련이 있는 반면, 유화 등급은 이러한 구현예에 대해 언급된 측정 방법 (55 phr 디이소노닐 프탈레이트) 에서 24 Pa.s 초과의 점도를 가질 것이다.)

[0099] n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 상응하는 비닐 클로라이드 단일중합체에 비해 겔화 온도가 낮아질 수 있다는 것이 알려져 있다. 그러나, n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 또한 플라스티졸 레올로지가 증가할 수 있는데, 이는 바람직하지 않다. 본 발명의 방법에 의해 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 중합 초기에 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하는 것보다 겔화 온도가 더욱 낮아지지만, 플라스티졸 레올로지는 단일중합체에 비해 증가가 적고, 일부 경우에는 감소하는 것으로 밝혀졌다.

[0100] 이러한 제 1 구현예에 있어서, 공중합체는 3 wt% 이상 15 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 3 wt% 이상 10 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 제 1 구현예에 있어서, 공중합체는 4 내지 8 wt% 의 n-부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0101] 바람직하게는, 이러한 제 1 구현예에 있어서, ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지는 23 Pa.s 이하, 예를 들어 22 Pa.s 이하, 또는 21 Pa.s 이하이다. 일부 구현예에 있어서, ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지는 20 Pa.s 이하, 예를 들어 15 Pa.s 이하, 또는 심지어 10 Pa.s 이하이다. 일반적으로, 플라스티졸 레올로지는 2 Pa.s 이상, 예를 들어 3 Pa.s 이상이다.

[0102] 바람직하게는, 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도는 75 ℃ 이하, 예를 들어 74 ℃ 이하, 또는 73 ℃ 이하이다. 일부 구현예에 있어서, 겔화 온도는 72 ℃ 이하, 예를 들어 70 ℃ 이하, 예를 들어 65 ℃ 이하, 또는 60 ℃ 이하이다. 일반적으로, 겔화 온도는 50 ℃ 이상이다.

[0103] (의심의 여지를 없애기 위해, 상기 2 가지 모두 이미 정의된 바와 같이 공중합체를 55 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정된다.)

[0104] 당업자라면 알 수 있는 바와 같이, 플라스티졸 레올로지는 가소제와 혼합한 직후에 측정해야만 결과에 대한 노화 효과를 최소화할 수 있다. 본 발명에 있어서, 레올로지는 공중합체와 디이소노닐 프탈레이트를 혼합한 후 1 시간 이내에 측정된다. 바람직하게는, 겔화 온도는 또한 공중합체와 디이소노닐 프탈레이트를 혼합한 후 1 시간 이내에 측정된다.

[0105] 본 발명의 이러한 제 2 양태의 제 2 구현예에 있어서, 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체는:

[0106] A) ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지가 20 Pa.s 이상이고,

[0107] B) 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되는 겔화 온도가 76 ℃ 이하이며,

[0108] 여기에서 플라스티졸 레올로지 및 겔화 온도는 공중합체를 100 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정된다.

[0109] 특히, 이러한 구현예의 공중합체는 높은 플라스티졸 레올로지와 낮은 겔화 온도의 유리한 조합을 나타낸다. 이러한 구현예는 특히 유화 중합 방법에 의해 제조된 공중합체와 관련이 있으며, 여기에서는 낮은 겔화 온도와 높은 플라스티졸 레올로지가 모두 바람직하다. (더 높은 점도의 PVC 수지는 미세현탁 보다는 유화 공중합에 의해 제조되며, 따라서 상기 측정은 해당 분야에서 일반적으로 수행되는 바와 같이, 제 1 구현예의 미세현탁 등급에 대한 동등한 측정보다 더 높은 수준의 가소제로 수행된다는 점에 유의해야 한다. 더 높은 수준의 가소제에도 불구하고, 플라스티졸 레올로지 값은 제 1 구현예보다 높다.)

[0110] 미세현탁 등급과 마찬가지로, 유화 등급의 경우 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 해당하는 비닐 클로라이드 단일중합체에 비해 겔화 온도를 낮출 수 있다는 것이 알려져 있다. 그러나, 유화 등급을 제조할 때 중합 초기에 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 플라스티졸 레올로지가 상당히 감소할 수 있으며, 이는 이러한 등급에서는 바람직하지 않다. 본 발명의 방법에 의해 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 겔화 온도가 여전히 바람직하게 감소하지만, 겔화 온도가 특정하게 감소하는 경우 플라스티졸 레올로지가 덜 감소하는 것으로 밝혀졌다. 이를 통해, 유사한 겔화 온도와 더 높은 플라스티졸 레올로지를 갖는 공중합체가 가능하다. (대안적으로, n-부틸 아크릴레이트 첨가를 조절하여 겔화 온도와 플라스티졸 레올로지의 최적 균형을 제공할 수 있다.)

[0111] 이러한 제 2 구현예에 있어서, 공중합체는 3 wt% 이상 15 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 3 wt% 이상 10 wt% 미만의 n-부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 제 2 구현예에 있어서, 공중합체는 4 wt% 이상의 n-부틸 아크릴레이트, 예를 들어 4 내지 8 wt% 의 n-부틸 아크릴레이트를 포함한다.

[0112] 바람직하게는, 이러한 제 2 구현예에 있어서, ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지는 25 Pa.s 이상, 예를 들어 30 Pa.s 이상, 40 Pa.s 이상, 또는 심지어 50 Pa.s 이상이다. ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 23 ℃ 1.4 s^{-1} 에서 측정되는 플라스티졸 레올로지는 일반적으로 140 Pa.s 이하, 예를 들어 100 Pa.s 이하이다.

[0113] 바람직하게는, 이러한 제 2 구현예에 있어서, 겔화 온도는 10,000 Pa.s 의 점도에 도달하는 온도로서 측정되며, 75 ℃ 이하, 예를 들어 74 ℃ 이하, 또는 73 ℃ 이하이다. 일부 구현예에 있어서, 겔화 온도는 72 ℃ 이하이다. 전형적으로, 겔화 온도는 50 ℃ 이상이다. 보다 바람직하게는, 겔화 온도는 64 ℃ 이상, 예를 들어 68 ℃ 이상이다.

[0114] (의심의 여지를 없애기 위해, 상기 2 가지 모두 이미 정의된 바와 같이 공중합체를 100 pph 의 디이소노닐 프탈레이트와 혼합하여 형성된 플라스티졸에 대해 측정되며, 제 1 구현예에 대해 이미 언급한 바와 같이 레올로지, 및 바람직하게는 겔화 온도는 공중합체를 디이소노닐 프탈레이트와 혼합한 후 1 시간 이내에 측정된다.)

[0115] 제 2 구현예의 공중합체는 유화 등급의 경우와 같이 직경이 1.5 마이크론 이하인 피크를 갖는 입자 크기 분포를 가지는 1차 입자로 형성될 수 있으며, 여기에서 절반 높이의 피크 폭은 피크의 입자 크기의 50 % 미만이다. 일반적으로, 입자 크기 분포의 피크는 직경이 1 마이크론 이하, 예를 들어 0.5 마이크론 이하, 0.4 마이크론 이하, 심지어 0.2 마이크론 이하일 수 있다. 일반적으로, 입자 크기 분포의 피크는 직경이 0.01 마이크론 이상, 예를 들어 0.05 마이크론 이상일 수 있다.

[0116] (대조적으로, 제 1 구현예에 따른 공중합체/미세현탁 공중합체는 입자 크기 분포에서 직경 5 마이크론 이하의 피크를 가질 수 있다.

[0117] 이들은 일반적으로 피크 폭이 더 넓은 입자 크기 분포를 가진다. 즉, 피크의 절반 높이에서 피크 폭이 피크의 입자 크기의 50 % 초과이다.)

[0118] 또한, 제 2 구현예의 공중합체는 개선된 광택을 갖는 것으로 밝혀졌다. 특히, 이러한 제 2 구현예의 공중합체는 ISO 2813 에 따라서 측정되는 광택이 75 GU (광택 단위) 이상일 수 있다. 바람직하게는, 광택은 80 GU 이상이다. 일부 구현예에 있어서, 광택은 85 GU 이상일 수 있다. 일반적으로, 광택은 최대 97 GU 일 수 있다.

[0119] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 구현예 모두에 적용 가능한 공중합체는 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의해 결정되는 유리 전이 온도 (Tg) 가 80 ℃ 이하, 예를 들어 79 ℃ 이하, 또는 78 ℃ 이하일 수 있다. 일부 구현예에 있어서, Tg 는 75 ℃ 이하이다. 일반적으로, Tg 는 64 ℃ 이상, 예를 들어 68 ℃ 이상, 및 가장 바람직하게는 70 ℃ 이상이다.

[0120] 본 발명의 제 1 양태에 의해 제조된 공중합체 또는 본 발명의 제 2 양태에 따른 공중합체는 이들의 특성의 조합으로 인해, 다수의 일반적인 PVC 응용 분야에서 특히 유용하다. 여기에는, 바닥재, 예를 들어 바닥 커버 및 타일, 자동차 하부 코팅, 접착제 및 실런트 재료, 및 인조 가죽 재료로서의 용도가 포함된다.

[0121] 따라서, 제 3 양태에서는, 제 1 양태의 방법에 따라서 제조된 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체 및/또는 제 2 양태의 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체의 바닥재, 자동차 차체 하부 코팅, 접착제 및 실런트 재료, 또는 인조 가죽 재료로서의 용도가 제공된다.

[0122] 제 4 양태에서는, 제 1 양태의 방법에 따라서 제조된 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체 및/또는 제 2 양태의 비닐 클로라이드 - n-부틸 아크릴레이트 공중합체를 포함하는 PVC 제품이 제공되며, 이러한 PVC 제품은 바닥재, 자동차 하부 코팅, 접착제 및 실런트 재료, 또는 인조 가죽 재료이다.

[0123] 이러한 제 3 및 제 4 양태의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 제 2 양태의 제 1 구현예에 따른 공중합체는 바닥재의 일부로 사용될 수 있다.

[0124] 이러한 제 3 및 제 4 양태의 또다른 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 제 2 양태의 제 2 구현예에 따른 공중합체는 자동차 차체 하부 코팅재의 일부로 사용될 수 있다.

[0125] 본 발명은 다음의 실시예에 의해 설명될 수 있다.

[0126] 실시예

[0127] 측정 방법

[0128] 다음 방법은 본 실시예에서 사용된다. 달리 명시되지 않는 한, 해당하는 매개변수가 본 발명의 청구항 또는 일반적인 설명에서 발견되는 경우, 이러한 매개변수의 값은 이러한 방법을 사용하여 결정되는 값이다.

[0129] ● 중합체 라텍스의 1차 입자 크기 분포는 CPS Instruments Inc. 의 장비를 사용하여 광침전계측법으로 측정되었다. 결과는 각 피크 상단의 크기 (㎛) 와 각 피크의 비율 (%) 로서 표현된다.

[0130] ● 중합체의 단량체 비율과 아크릴레이트 비율은 중수소화 클로로포름 ($CDCl_3$) 또는 중수소화 테트라히드로푸란 ($THF-d_8$) 을 용매로서 사용하여 Brucker 500 MHz 장비에서 수득된 ^1H 핵 자기 공명 (NMR) 스펙트럼으로부터 계산되었다.

[0131] ● 열 안정성은 ISO 182-3 에서 설명된 절차를 사용하여 평가하였다. 즉, 180 ℃ 에서 발생하는 염화수소와 임의의 산성 생성물을 감지하는 것을 기반으로 한다. 사용된 장비는 Metrohm 의 763 PVC Thermomat 이었다. 측정은 0.5 g 의 PVC 수지에 대해 수행되었다. 질소 흐름은 7 L/h 이다. 열 안정성 시간 (분으로 표시) 은 초순수가 들어있는 측정 셀에서 180 ℃ 의 온도에서 탈염소화 반응이 50 μS/cm 의 전도도에 도달하는데 필요한 시간으로서 정의된다.

[0132] ● 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계 (DSC) 로 결정하였다. 사용된 장비는 Perkin Elmer 의 Pyris 1 이며, 질소 흐름은 항상 30 mL/분이다. 샘플 (20 mg) 은 -5 ℃ 에서 5 분간 안정화시킨 후 20 ℃/분으로 170 ℃ 까지 가열하고, -5 ℃ 에서 20 ℃/분으로 냉각시키고, -5 ℃ 에서 15 분간 유지한 후 20 ℃/분으로 170 ℃ 까지 가열한다. 이러한 제 2 가열 동안에, 유리 전이는 표준 방법에 따라 측정된다.

[0133] ● 플라스티졸 유동 특성은 ISO 3219 및 ISO/TC61/N4710 에 따라서 55 또는 100 phr DINP (디이소노닐 프탈레

이트) 와 혼합하여 플라스티졸을 형성한 후 1 시간 이내에 Haake Rheostress 1 회전 레오미터를 사용하여 23 ℃ 에서 1.4 와 1000 s^{-1} 사이에서 측정하였다. (비교예 A 내지 C 및 실시예 1 내지 6 에서는 55 phr 을 사용하였으며, 비교예 D 및 E, 실시예 7 내지 8 에서는 100 phr 을 사용하였다.)

[0134] ● TA instrument 의 ARES 회전 레오미터를 사용하여 플라스티졸의 겔화 곡선을 수득하였다. 실험은 3 ℃ /min 에서 25 ℃ 에서 150 ℃ 까지 1 rad/s 의 일정 각 주파수에서 진동 온도 램프로 이루어진다. 수득된 곡선은 온도에 대한 복합 점도를 표시한다. 겔화의 지표로서 보고된 값은 점도가 10,000 Pa.s 에 도달하는 온도이다.

[0135] ● PVC 필름의 광택은 ISO 2813 에 따라서 측정되었다. 광택은 릴리스 페이퍼 기질과 접촉하지 않은 필름의 면에 대해 측정되었다. 사용된 장치는 교정 표준 LZM 151 (60° 측정 광택 94.5 GU) 과 투명 필름 아래의 무광택 검정 판을 사용하는 Dr Lange REFO 3 이다.

[0136] 비교예 A-C 및 실시예 1-6

[0137] 이러한 예는 미세현탁 조건하에서의 중합을 설명한다.

[0138] 비교예 A

[0139] 이 예에서, 비닐 클로라이드는 공단량체가 없는 미세현탁 조건하에서 중합되었다.

[0140] 특히, 교반기와 더블 재킷을 장착한 용량 15 L 의 프리믹서 오토클레이브에 물 2.7 kg, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 298 g/kg 수용액 79.9 g, 디라우릴 퍼옥사이드 (99.4 %) 4.15 g, 디미리스틸 퍼옥시디카보네이트 (95.4 %) 5.2 g, 디옥틸아디페이트 (100 %) 8.9 g 및 부틸화 히드록시아니솔 (100 %) 0.03 g 을 첨가하여 50 rpm 으로 함께 혼합하였다.

[0141] 또한, 교반기와 더블 재킷을 장착한 용량 15 L 의 중합 반응기에 물 2.7 kg, 탄산 나트륨 (100 %) 1.8 g, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 298 g/kg 수용액 119.9 g, 및 크기가 130 nm 인 작은 PVC 시드 384.1 g/kg 수용액 645.8 g 을 첨가하여 50 rpm 으로 함께 혼합하였다.

[0142] 두 반응기는 서로 연결되고 대기에 대해 닫혔으며, 진공 사이클과 질소 퍼지 사이클이 적용되었고, 마지막으로 진공이 적용되었으며, 교반 속도는 프리믹서 오토클레이브와 중합 반응기의 경우 각각 250 rpm 과 110 rpm 으로 증가하였다. 그 후, 비닐 클로라이드 1985 g 과 2977 g 을 프리믹서 오토클레이브와 중합 반응기에 각각 적재하였다.

[0143] 모든 원료의 혼합을 보장하기 위해서 30 분 동안 교반 단계를 유지하였다. 그 후, 프리믹서 오토클레이브 교반 속도를 50 rpm 으로 낮추고, 프리믹서를 이전에 진공 상태에 두었던 2 단계 고압 균질화기에 연결하고, 혼합물을 중합 오토클레이브로 옮기기 전에 2 단계 압력을 120 bar 와 40 bar 로 5 분간 재순환시켰다.

[0144] 이어서, 프리믹서 오토클레이브를 헹구고 모든 시약이 옮겨졌는지 확인하기 위해서, 1 L 의 물을 프리믹서 오토클레이브에 넣고 3 분간 교반한 후에 중합 오토클레이브로 옮겼다.

[0145] 프리믹서 오토클레이브에서 이송이 완료되면, 반응기 온도가 상승하여 중합 온도 (Tpol) 인 49 ℃ 에 도달하였다. Tpol 에 도달하면, 이것은 중합의 시작 (t0) 을 정의한다.

[0146] 중합이 진행되는 동안, t0 + 2h00 과 t0 + 3h00 에서 496 g 의 비닐 클로라이드를 2 회 더 오토클레이브에 주입하였다.

[0147] 반응은 압력 강하가 감지될 때까지 진행된다 (-1 bar). 이러한 특정한 비교예에서, 압력 강하는 반응 시간이 7 시간 48 분일 때 관찰되었다.

[0148] (이러한 조건하에서 압력 강하는 일반적으로 반응 시간이 7 시간 이상, 일반적으로 7 시간에서 약 8 시간 사이에 관찰된다는 점에 유의할 수 있다. 이것은 일반적으로 본 명세서에서 미세현탁 조건하에서 수행된 실시예에서 발생하였지만, n-부틸 아크릴레이트를 연속적으로 첨가한 일부 실시예에서 반응 시간이 8 시간보다 약간 더 길었다. 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 이것은 보관시 안정성을 유지하기 위해서 n-부틸 아크릴레이트에 첨가되는 소량의 중합 억제제의 존재로 인한 것으로 여겨지지만, 사용시 반응 속도를 늦출 수 있다. 그러나, 아래에 보고된 모든 실시예 1-6 에서, 반응 시간은 7 시간을 초과하였으며, n-부틸 아크릴레이트는 반응 시간의 75 % 이상 동안 첨가되었다.)

[0149] 압력 강하가 감지된 후, 중합 매질의 온도를 80 ℃ 까지 상승시켰다. 이어서, 진공 (3.0 g 의 상업용 소포

제 주입) 시키고, 오토클레이브에서 잔류 비닐 클로라이드를 스트리핑할 수 있었다. 스트리핑 (25 분) 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고 배수하였다.

[0150] 라텍스의 고체 함량 (또는 라텍스 밀도) 과 pH 를 측정하였다. 라텍스를 1 ㎜ 의 메시 크기의 체로 여과하였다. 라텍스를 분무 건조기에서 건조시키고, 수득된 수지를 체질하고, 표준 절차에 따라서 분쇄하였다. 분무 건조기의 경우, 입구 온도는 160 ℃ 이고, 출구 온도는 60 ℃ 이다. 이어서, 수득된 수지를 Kolloplex 160Z (핀 밀) 에서 최대 강도 (14000 rpm) 로 분쇄하였다.

[0151] 수득된 라텍스는 pH 가 9.1 이었고, 고체 함량이 48 % 였으며, 0.75 ㎛ (87.3 %) 와 0.17 ㎛ (12.7 %) 의 입자로 구성되었다.

[0152] 수지의 열 안정성은 28.2 분이었다. 플라스티졸 레올로지는 7.62 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 84.3 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였으며, DSC 는 85.9 ℃ 의 Tg 를 나타냈다.

[0153] 비교예 B

[0154] 비교예 A 의 절차를 반복하였으나, 공정 시작시 (중합 반응기에 연결하기 전, 제 1 단계 동안) 에 프리믹서에 300.7 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 추가로 첨가하였다. (비닐 클로라이드는 여전히 비교예 A 에 대해 설명한 대로 단계적으로 첨가하였다.)

[0155] 수득된 라텍스는 pH 가 8.9 였고, 고체 함량이 46.6 % 였으며, 0.71 ㎛ (88.5 %) 와 0.16 ㎛ (11.5 %) 의 입자로 구성되었다.

[0156] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 3.8 wt% 였다.

[0157] 수지의 열 안정성은 16.8 분이었다. 플라스티졸 레올로지는 24.5 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 76 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였으며, DSC 는 79.6 ℃ 의 Tg 를 나타냈다.

[0158] 실시예 1

[0159] 비교예 B 의 절차를 반복하였으나, 300.7 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 프리믹서에 주입하는 대신 t0 과 t0 + 7h00 사이에 중합 반응기에 연속적으로 주입하였다.

[0160] 수득된 라텍스는 pH 가 8.4 였고, 고체 함량이 46.4 % 였으며, 0.70 ㎛ (88.1 %) 와 0.16 ㎛ (11.9 %) 의 입자로 구성되었다.

[0161] 수지의 열 안정성은 22.2 분이었다. 플라스티졸 레올로지는 14.6 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 71 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였으며, DSC 는 77.9 ℃ 의 Tg 를 나타냈다.

[0162] 이러한 예는 프리믹서에 (비교예 B) 또는 연속적으로 (실시예 1) n-부틸 아크릴레이트를 첨가하면 PVC 단일중합체에 비해 겔화 온도가 낮은 제품 (10 kPa.s 의 점도에 도달하는데 필요한 온도 감소와 Tg 감소로 나타남) 이 생성된다는 것을 보여준다. 그러나, 이것은 점도 증가의 대가이다.

[0163] 그러나, 실시예 1 을 비교하면, n-부틸 아크릴레이트를 초기 중합이 시작될 때 또는 그 이전에 첨가하는 것에 비해, 본 발명에 따라서 연속적으로 첨가하면 겔화 온도를 더욱 향상 (더욱 낮춤) 시키고 점도도 낮추는 것을 알 수 있다.

[0164] 비교예 C

[0165] 비교예 B 의 절차를 반복하였으나,

[0166] i) 공정 시작시 (제 1 단계 동안, 중합 반응기에 연결하기 전) 프리믹서에 330.8 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하였고,

[0167] ii) 중합 반응기에 PVC 시드를 첨가하지 않았으며,

[0168] iii) 상이한 균질화기를 사용하였다. 특히, 콜로이드 밀 균질화기를 사용하였으며, 이를 최대 속도로 작동시켜 혼합물을 5 회 재순환시켰다.

[0169] 반응 시간은 이러한 비교예 C 에서 예상보다 약간 짧았으며, 약 6½ 시간이었다. (그러나, 이미 언급한 바와 같이, 하기 실시예 2 내지 6 에서는 예상대로 7 시간 이상이었다.) 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 이러한 비교예에서 억제제의 소모와 n-부틸 아크릴레이트의 반응은 t0 이전에 중합 온도에 도달하기 위한 가열 기간 동

안에 발생하였을 것으로 생각된다.

[0170] 수득된 라텍스는 pH 가 9 였고, 고체 함량이 49.8 % 였으며, 1.50 ㎛ 의 입자로 구성되었다.

[0171] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 4.3 wt% 였다.

[0172] 플라스티졸 레올로지는 16.2 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 77.4 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였다.

[0173] 실시예 2

[0174] 비교예 C 의 절차를 반복하였으나, 330.8 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 프리믹서에 주입하는 대신 t0 과 t0 + 7h00 사이에 중합 반응기에 연속적으로 주입하였다.

[0175] 수득된 라텍스는 pH 가 8.6 이었고, 고체 함량이 46.2 % 였으며, 1.57 ㎛ 의 입자로 구성되었다.

[0176] 플라스티졸 레올로지는 4.7 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 71 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였으며, DSC 는 75.1 ℃ 의 Tg 를 나타냈다.

[0177] 실시예 2 와 비교예 C 를 비교하면, n-부틸 아크릴레이트를 초기 중합이 다시 시작될 때 또는 그 이전에 첨가하는 것에 비해, 본 발명에 따라서 연속적으로 첨가하면 겔화 온도를 향상 (낮춤) 시키고 점도 (eta 1.4) 도 낮추는 것을 알 수 있다.

[0178] 실시예 3 내지 6

[0179] 실시예 2 의 절차를 반복하였으나, n-부틸 아크릴레이트의 양을 증가시켰다 (각 경우에 t0 과 t0 + 7h00 사이에 연속적으로 첨가).

[0180] 점도에 대한 영향은 다음과 같다:

[0181]

실시예	중합체 중 n-부틸 아크릴레이트 wt%	eta 1.4 (Pa.s)	겔화 온도 (℃)	Tg (℃)
3	6.4	4.0	71	75
4	7.2	6.7	66	73.4
5	8.6	14.4	54	n.d.
6	9.8	23.4	58	69.8

[0182] 이러한 예에서는 n-부틸 아크릴레이트의 함량이 증가함에 따라 겔화 온도와 Tg 가 더욱 감소하는 것을 보여준다.

[0183] 이러한 결과는 또한 본 발명에 따라서 작동함으로써 낮은 점도 (eta 1.4) 를 계속 보여주며, 다만 n-부틸 아크릴레이트의 함량이 증가함에 따라 점도가 다시 증가하는 것을 보여준다.

[0184] 비교예 D 및 E, 및 실시예 7 및 8

[0185] 이러한 예는 유화 조건하에서의 중합을 설명한다.

[0186] 비교예 D

[0187] 이 예에서, 비닐 클로라이드는 공단량체가 없는 유화 조건하에서 중합되었다.

[0188] 중합은 교반기와 더블 재킷이 장착된 용량 25 L 의 중합 반응기에서 수행되었다.

[0189] 물 11.99 kg, 황산구리 5수화물 2 g/L 수용액 28.4 mL, 110 g/L 미리스테이트 용액 ($NaOH/NH_4OH$ 비율) 79.3 g 을 반응기에 첨가하고, 이어서 반응기를 닫고, 교반기를 교반 속도 50 rpm 으로 설정하였다. 반응기의 공기를 진공 및 질소 퍼지 사이클로 퍼지한 후, 최종 진공을 적용하였다. 교반 속도를 160 rpm 으로 높이고, 비닐 클로라이드 7.9 kg 을 적재하였다.

[0190] 온도는 이중 재킷을 사용하여 52 ℃ 의 중합 온도 (Tpol) 에 도달하도록 상승되었다. Tpol 에 도달하면 223 g/L 의 암모니아 45.1 mL 를 주입한 후, 5 분 후에 100 g/L 의 과황산 암모늄 42.6 mL 를 주입하여 중합을 시작하였다. 이는 이러한 예에서 t0 을 구성한다.

[0191] t0 + 0h20 에서, 110 g/L 미리스테이트 용액 (처음에 사용한 것과 동일) 을 연속적으로 공급하기 시작하였다. 시작 후 t0 + 2h45 분까지 연속적으로 첨가하였으며, 이는 총량 1257.9 g 미리스테이트 용액에 해당한다. 이어서, 이것을 중단하고, 48 g/kg 나트륨 라우릴 술페이트 수용액을 연속적으로 주입하여 t0 + 4h00 까지 첨가하였다. 첨가된 나트륨 라우릴 술페이트 수용액의 총량은 1056.3 g 이었다.

[0192] 또한, t0 + 1h30 과 t0 + 2h30 에서 각각 789 g 의 비닐 클로라이드를 2 회 주입하였다.

[0193] 압력 강하가 감지되면 (약 1 bar), 40 g/L 수산화나트륨 용액 75.8 mL 를 첨가하고, 반응기의 온도를 최대 80 ℃ 까지 높였다.

[0194] 압력 강하가 관찰되었고, 반응 시간은 4 시간이 조금 넘었는데, 이는 이런 조건하에서의 반응에 일반적이다.

[0195] 반응기를 비우고 (상업용 소포제 4.7 g 주입), 25 분 동안 미반응 비닐 클로라이드를 스트리핑하였다 (223 g/L 암모니아 용액 2.5 mL 첨가 후). 스트리핑 후, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 탄산 나트륨 50 g/kg 용액 417 mL 를 첨가하였다.

[0196] 라텍스를 배출하고 반응기를 청소하였다.

[0197] 라텍스의 고체 함량과 pH 는 각각 40.8 % 와 10.5 였다. 라텍스는 메시 크기가 1 mm 인 체로 여과하였다. 라텍스는 분무 건조기에서 건조되었고, 얻어진 수지는 표준 절차에 따라 체질 및 분쇄되었다. 분무 건조기의 경우, 입구 온도는 160 ℃ 이고, 출구 온도는 70 ℃ 이다.

[0198] DSC 는 79.9 ℃ 의 Tg 를 나타냈고, 수지의 광택은 69 GU 였다.

[0199] 플라스티졸 레올로지는 eta 1.4 가 92 Pa.s 인 반면, 겔화 온도는 79 ℃ 였다.

[0200] 비교예 E

[0201] 비교예 D 의 방법을 반복하되, 방법 시작시 첫번째 양의 비닐 클로라이드와 함께 489.2 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하였다. (비닐 클로라이드는 여전히 비교예 D 에 대해 설명한 대로 단계적으로 첨가하였다.) 반응 시간은 4 시간이었다.

[0202] 라텍스의 고체 함량과 pH 는 각각 36.2 % 와 12.3 이었다. 라텍스는 비교예 D 에서와 같이 여과, 건조 및 분쇄되었다.

[0203] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 4.6 wt% 였다.

[0204] DSC 는 75.9 ℃ 의 Tg 를 나타냈고, 수지의 광택은 85 GU 였다.

[0205] 겔화 온도는 64 ℃ 였지만, 플라스티졸 레올로지는 eta 1.4 가 6.7 Pa.s 에 불과함을 나타냈다.

[0206] 실시예 7

[0207] 비교예 D 의 절차를 반복했지만, 295.5 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 t0 + 0h30 과 t0 + 4h00 사이에 중합 반응기에 연속적으로 주입하였다 (즉, 먼저 미리스테이트 용액을 주입하는 동안, 그 다음에 라우릴 술페이트 수용액을 주입하는 동안). 반응 시간은 4 시간 35 분이었다.

[0208] 라텍스의 고체 함량과 pH 는 각각 40.9 % 와 10.4 였다.

[0209] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 3.8 wt% 였다.

[0210] DSC 는 Tg 가 72.1 ℃ 였으며, 수지의 광택은 89 GU 였다.

[0211] 겔화 온도는 67 ℃ 이고, 플라스티졸 레올로지는 20 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다.

[0212] 따라서, 비교예 D 와 비교했을 때, 유사한 겔화 온도가 얻어지지만, 플라스티졸 레올로지는 훨씬 더 높다. 더 낮은 Tg 도 얻어진다.

[0213] 실시예 8

[0214] 실시예 7 의 절차를 반복했지만, 492.9 g 의 n-부틸 아크릴레이트를 t0 + 0h30 과 t0 + 4h00 사이에 중합 반응기에 연속적으로 주입하였다. 반응 시간은 5 시간 19 분이었다.

[0215] 라텍스의 고체 함량과 pH 는 각각 39.0 % 와 10.3 이었다.

[0216] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 4.9 wt% 였다.

[0217] DSC 는 70.5 ℃ 의 Tg 를 나타냈고, 수지의 광택은 92 GU 였다.

[0218] 겔화 온도는 63 ℃ 였고, 플라스티졸 레올로지는 eta 1.4 가 52 Pa.s 였다.

[0219] 따라서, 비교예 D 와 비교했을 때, 본 발명의 방법은 다시 유사한 겔화 온도를 나타내지만, 플라스티졸 레올로지는 훨씬 더 높다. 다시 더 낮은 Tg 도 얻어진다.

[0220] 비교예 F

[0221] 이 비교예는 중합의 후반 단계에서만 n-부틸 아크릴레이트를 첨가하는 효과를 설명하기 위해서 제공된 추가의 비교예이다. 중합은 미세현탁 조건하에서 수행된다.

[0222] 특히, 교반기와 더블 재킷을 장착한 용량 15 L 의 프리믹서 오토클레이브에 물 1.5 kg, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 199.7 g/kg 수용액 112.3 g, 디라우릴 퍼옥사이드 3.9 g, 나트륨 디미리스틸퍼옥시디카보네이트 5.88 g, 디옥틸아디페이트 8.4 g 및 부틸화 히드록시아니솔 0.03 g 을 첨가하고, 50 rpm 으로 혼합하였다.

[0223] 교반기와 더블 재킷을 장착한 용량 15 L 의 중합 반응기에 물 3.5 kg, 탄산 나트륨 1.7 g, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 199.7 g/kg 수용액 168.4 g 및 미세 PVC 시드 407.8 g/kg 수성 분산액 572.7 g 을 첨가하고, 50 rpm 으로 혼합하였다.

[0224] 두 반응기는 서로 연결되고 대기에 대해 닫혔으며, 진공 사이클과 질소 퍼지 사이클이 적용되었고, 마지막으로 진공이 적용되었으며, 교반 속도는 프리믹서 오토클레이브와 중합 반응기에 대해 각각 250 rpm 과 110 rpm 으로 증가되었다. 그 후, 비닐 클로라이드 2043.5 g 과 3065.2 g 을 프리믹서 오토클레이브와 중합 반응기에 각각 적재하였다.

[0225] 모든 원료의 혼합을 보장하기 위해서 30 분간 교반 단계를 유지하였다. 그 후, 프리믹서 오토클레이브 교반 속도를 50 rpm 으로 낮추고, 프리믹서를 이전에 진공 상태에 둔 2단계 고압 균질화기에 연결하고, 혼합물을 120 bar 와 40 bar 의 2 단계 압력으로 5 분간 재순환시킨 후, 중합 오토클레이브로 옮겼다.

[0226] 이어서, 프리믹서 오토클레이브를 헹구고 모든 시약이 옮겨졌는지 확인하기 위해서, 1 L 의 물을 프리믹서 오토클레이브에 넣고 3 분간 교반한 후, 중합 오토클레이브로 옮겼다.

[0227] 프리믹서 오토클레이브에서 이송이 완료되면, 중합 오토클레이브 온도가 더블 재킷 덕분에 49 ℃ 의 중합 온도 (Tpol) 에 도달하도록 상승하였다. Tpol 에 도달하면 중합의 시작 (t0) 이 정의된다.

[0228] 이러한 조건하에서의 이전 실험에서, 비닐 클로라이드의 50 % 전환은 약 5 시간에 발생한 것으로 추정되었다. 따라서, 이러한 실험에서, n-부틸 아크릴레이트 첨가는 개시 후 5 시간 후에 시작되었다. 보다 구체적으로, 312.5 g 의 n-부틸 아크릴레이트 (순도 997.5 g/kg) 를 t0 + 5h00 과 t0 + 7h00 사이에 연속적으로 도입하였다. 465 g 의 비닐 클로라이드를 2 회 주입하여 t0 + 2h00 과 t0 + 3h00 에서 오토클레이브에 도입하였다.

[0229] 8 시간 후, 중합 매질의 온도를 80 ℃ 까지 상승시켰다. 이어서, 진공 (2.8 g 의 상업용 소포제 주입) 시키고, 오토클레이브에서 잔류 비닐 클로라이드를 스트리핑할 수 있었다. 스트리핑 (25 분) 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고, 배수하였다.

[0230] 라텍스의 고체 함량 (또는 라텍스 밀도) 과 pH 를 측정하였다. 라텍스를 1 ㎜ 메시 크기의 체로 여과하였다. 라텍스를 분무 건조기에서 건조시키고, 수득된 수지를 체질하여 표준 절차에 따라서 분쇄하였다. 분무 건조기의 경우, 입구 온도는 160 ℃ 이고 출구 온도는 60 ℃ 이다. 이어서, 수득된 수지를 Kolloplex 160Z (핀 밀) 에서 14000 rpm 으로 분쇄하였다.

[0231] 라텍스는 10 분 초과의 기계적 안정성과 함께 pH 11.1 을 가졌으며, 고체 함량은 43.2 % 였고, 0.54 ㎛ (75.2 %) 와 0.18 ㎛ (24.8 %) 의 입자로 구성되었다.

[0232] 수지는 26.4 분의 열 안정성을 가졌으며, 55 phr 의 DINP 플라스티졸 레올로지는 367 Pa.s 의 eta 1.4 를 나타냈다. 겔화 곡선에서, 76.0 ℃ 에서 10 kPa.s 의 점도에 도달하였으며, DSC 는 82.6 ℃ 의 Tg 를 나타냈다.

[0233] 수지의 n-부틸 아크릴레이트 함량은 3.9 wt% 였다.

[0234] 상기에서 알 수 있는 바와 같이, n-부틸 아크릴레이트의 "늦은 첨가" 로 인해, 점도 (eta 1.4) 가 매우 높고, 일반적으로 겔화 온도와 Tg (℃) 도 더 높은 제품이 생성되었다.