

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2010/143893 A2

(43) 국제공개일

2010년 12월 16일 (16.12.2010)

PCT

(51) 국제특허분류:

C08F 259/04 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01)
C08F 214/06 (2006.01) E04F 15/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003720

(22) 국제출원일: 2010년 6월 10일 (10.06.2010)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2009-0051372 2009년 6월 10일 (10.06.2009) KR

(71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20번지 LG 트윈타워빌딩, 150-721 Seoul (KR). 김한홍 (KIM, Han Hong) [KR/KR]; 전남 여수시 안산동 29번지 LG 안산 사택 연립 2호, 555-050 Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 신현진 (SHIN, Hyun Jin) [KR/KR]; 서울 성동구 성수동 2가 임광아파트 101-301, 133-120 Seoul (KR). 육경석 (YOUK, Kyung Seog) [KR/KR]; 전남 여수시 안산동 모아미래도 아파트 105-202, 555-050 Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 김인한 (KIM, In Han) 등; 서울 서초구 서초동 1490-25 일흥빌딩 6층, 137-070 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

(54) Title: VINYL-CHLORIDE-BASED RESIN FOR FOAMING HAVING OUTSTANDING LOW-VISCOSITY CHARACTERISTICS, AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 저점도 특성이 우수한 발포용 염화비닐계 수지 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a vinyl-chloride-based resin made by the polymerisation of vinyl-chloride-based small seed particles having a mean particle size of from 0.15 to 0.5 μm produced by emulsion polymerisation, and vinyl-chloride-based large seed particles having a mean particle size of from 0.51 to 0.8 μm produced by suspension polymerisation, wherein the content ratio of the large seed particles relative to the small seed particles is from 1 to 2. The present invention also relates to a production method for the vinyl chloride based resin. The outstanding low viscosity characteristics at high shear and at low shear of the vinyl chloride resin can be brought out by adjusting the particle size of the small seeds produced by emulsion polymerisation.

(57) 요약서: 본 발명은 유화 중합으로 제조된 평균입경 0.15~0.5μm인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 미세 현탁 중합으로 제조된 평균입경 0.51~0.8μm의 염화비닐계 큰 시드 입자를 중합하여 이루어지며, 상기 작은 시드 입자에 대한 큰 시드 입자에 대한 함량비는 1~2인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지와 이의 제조방법에 관한 것으로, 유화 중합으로 제조된 작은 시드의 입경을 조절하여 염화비닐 수지의 우수한 고전단 및 저전단에서 저점도 특성을 구현할 수 있다.



WO 2010/143893 A2

명세서

발명의 명칭: 저점도 특성이 우수한 발포용 염화비닐계 수지 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2009년 6월 10일 한국특허청에 제출된 한국특허출원 제10-2009-0051372호의 우선권을 청구하며, 본 명세서에서 참조로서 통합된다.
- [2] 본 발명은 저점도 특성이 우수한 염화비닐계 수지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시드 유화중합법의 시드로서 평균입경이 상이한 2종 이상의 시드 입자를 사용하되, 입자 크기가 작은 시드 입자크기를 조절함으로써 고전단 및 저전단에서 저점도 특성을 구현할 수 있다.

배경기술

- [3] 종래에 바닥재 발포용으로 사용되는 페이스트 수지는 통상 크기가 다른 두 개 이상의 입자(large/small)를 사용하여 저전단 및 고전단에서 낮은 점도를 갖도록 하여 가공 용이성을 제공할 수 있도록 한다.
- [4] 여기에 사용되는 페이스트 수지를 중합하는 방법으로는 미세 현탁중합과 시드 유화중합 등이 사용되고 있다. 미세 현탁중합의 경우 입경 분포조절이 어려워 통상 크기가 다른 두 개 이상의 염화비닐 수지 라텍스를 섞어 제조하고 있으며, 반응 시간도 시드 유화중합에 비해 길기 때문에 생산 원가가 높은 단점이 있다.
- [5] 시드 유화중합에 사용되는 시드는 각기 다른 시드 입자, 보통 두 가지 시드를 사용하는데, 작은 시드는 유화중합으로 제조되며, 큰 시드는 미세 현탁중합으로 제조된다. 큰 시드는 염화비닐계 단량체, 유화제, 유용성 중합개시제를 첨가하고 압력을 가하는 호모게나이저를 이용하거나, 혹은 원심력에 의한 로터-스테이터 타입의 균질화 펌프를 이용하여 모노머 액적을 만든 후 중합하여 제조된다.
- [6] 시드 유화중합은 각기 다른 시드 입자를 사용하여 만들기 때문에 입도 조절이 용이한 장점이 있으나, 최종 제품의 입경은 미세 현탁중합으로 제조된 큰 시드 및 유화중합으로 제조된 작은 시드의 입자 크기에 크게 의존하게 된다. 종래에는 0.5 ~ 0.8 μm 의 큰 시드 입자와 0.08 ~ 0.13 μm 의 작은 시드 입자가 사용되었다.
- [7] 시드 유화중합에서는 큰 시드와 작은 시드의 비율을 조절하여 점도 및 발포 물성을 조절하게 된다. 여기서 작은 시드의 크기 및 시드 유화중합에 투입되는 함량은 점도 및 발포 셀 치밀도, 복원력, 백색도 등의 발포 물성에 큰 영향을 미치게 된다.
- [8] 통상 작은 시드는 2.5 μm 이상 투입되어야 우수한 발포 물성을 나타낼 수 있으나 종래에 사용되는 0.08 ~ 0.13 μm 의 작은 시드 입자는 저전단 점도를 악화시키기 때문에 투입에 한계가 있다. 이는 제품 생산공장에서 플라스틱 줄 배합 및 펌핑에 문제가 발생될 소지가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 입자크기가 상이한 2종의 시드 입자를 시드 유화중합으로 중합하여 염화비닐계 수지를 제조함에 있어 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 목적은 시드 유화중합법에 사용되는 작은 시드의 입도를 조절하여 고전단 및 저전단 점도 물성이 개선된 염화비닐계 수지를 제공하는 데 있다.
- [11] 본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같은 특성을 가진 염화비닐계 수지를 제조하는 방법을 제공한다.
- [12] 또한, 본 발명은 추가로 상기 염화비닐계 수지를 포함하여 이루어진 플라스틱이질을 제공하는 데도 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명에서는 입자 크기가 상이한 2종의 시드입자를 시드 유화중합시켜 염화비닐계 수지를 제조시에, 입자크기가 상대적으로 작은 시드 입자의 크기를 종래 사용하던 수준인 $0.08 \sim 0.13\mu\text{m}$ 과 다르게 입도를 조절함으로써 저전단 점도를 악화 시키기 때문에 투입에 한계가 있고, 이에 따라 저점도를 가지는 염화비닐 수지를 제조할 수 없었던 문제들을 해결할 수 있게 되었다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 의하면 시드 유화중합에 사용되는 작은 시드의 입자 크기 조절을 통하여 페이스트 염화비닐계 수지의 입도 분포를 조절할 수 있으며, 조절된 분포의 입자 크기를 가진 입자는 페이스트 제품의 가공 반제품인 플라스틱이질의 저전단 및 고전단 점도를 낮추게 되며, 우수한 발포 물성을 나타내기에 업체의 작업 여건에 맞는 수지의 개발이 가능하여, 바닥재 발포용 페이스트 수지에서 저점도 페이스트 수지 플라스틱이질을 가능하게 하여, 코팅 및 펌핑 작업이 용이하도록 하며, 플라스틱이질 배합 시 휘발성 액상 부원료를 절감, 저가 희석제 사용, Filler 투입량 증량의 가능성을 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [15] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 염화비닐계 수지는 평균입경 $0.15 \sim 0.5\mu\text{m}$ 인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 평균입경 $0.51 \sim 0.8\mu\text{m}$ 의 염화비닐계 큰 시드 입자를 중합하여 이루어지며, 상기 작은 시드 입자에 대한 큰 시드 입자에 대한 함량비는 1~2인 것을 특징으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명의 염화비닐계 수지의 제조방법은 평균입경 $0.15 \sim 0.5\mu\text{m}$ 인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 평균입경 $0.51 \sim 0.8\mu\text{m}$ 의 염화비닐계 큰 시드 입자, 염화비닐계 단량체, 유화제, 및 개시제를 첨가하여 시드 유화중합하는 단계를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.
- [17]
- [18] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [19] 본 발명은 저점도 특성이 우수한 염화비닐계 수지에 관한 것으로, 염화비닐

단량체, 유화제 및 유용성 개시제를 사용하여 시드 유화중합하는 방법에서, 종래에 사용한 범위의 크기를 벗어난 특정한 범위의 작은 시드를 사용하여 점도 및 발포 물성이 우수한 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

- [20] 본 발명에서는 2종의 염화비닐계 시드를 미리 제조하여 사용한다. 먼저 입자 크기가 작은 염화비닐계 시드는 유화중합으로 제조되며, 그 입자 크기는 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 것이다. 종래에 $0.08 \sim 0.13 \mu\text{m}$ 를 가지는 작은 입자 크기의 시드를 사용하는 것에 비해, 상기의 범위의 평균입경을 가진 시드를 사용하여 시드 유화중합하여 제조된 염화비닐계 최종 수지는 플라스틱 제조시 점도 저하의 효과가 있어, 가공시 액상원료의 절감 및 고경도 제품 생산과 우수한 작업성 등을 가능하게 한다.
- [21] 상기 작은 크기의 염화비닐계 시드 입자를 제조하는 방법은 통상의 유화중합에 따르며, 본 발명에서는 구체적인 합성 과정에 대한 설명은 생략한다.
- [22] 본 발명의 입자 크기가 큰 염화비닐계 시드는 미세 현탁 중합으로 제조된 것으로, 평균입경 $0.51 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 의 것이다. 본 발명에 따른 입자 크기가 큰 염화비닐계 시드를 제조하는 방법은 통상의 미세 현탁중합에 따르며, 본 발명에서는 구체적인 합성 과정에 대한 설명은 생략한다.
- [23] 상기와 같은 2종의 상이한 평균입경 범위를 가지는 염화비닐계 유화중합 시드를 사용하여 최종 제조된 수지의 평균입경을 크게 만들 수 있으며, 통상 사용되는 미세현탁중합 및 유화중합의 서로 다른 두 가지의 시드를 적절한 비율로 사용할 수도 있다.
- [24] 즉, 상기 시드 입자의 투입 비율을 조절하여 최종 입도 분포를 조절할 수도 있는데, 통상 사용되는 두가지 시드 라텍스 투입량은 각각 염화 비닐 모노머(vinyl chloride monomer, 통상 “VCM”이라 칭함) 대비 1.0 ~ 10.0중량부로 사용될 수 있다. 본 발명에서는 특별히 상기 작은 시드에 대한 큰 시드의 함량비를 1~2로 조절하여 투입하는 것이 바람직하다. 상기 작은 시드에 대한 큰 시드의 함량비가 1 미만인 경우 저전단 영역에서 점도 상승 폭이 크므로 바람직하지 못하며, 2를 초과하는 경우 고전단 영역에서 점도 상승이 크게 발생(Dilatancy)하며, 발포 물성 또한 바람직하지 못하게 된다.
- [25] 상기와 같은 상이한 입자 크기를 가지는 염화비닐계 2종의 시드 입자를 상기와 같은 혼합 비율로 첨가시킴에 따라 제조된 본 발명에 따른 염화비닐계 수지는 통상 입자크기가 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 범위이며, 평균입경이 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 인 염화비닐계 수지를 얻을 수 있다.
- [26] 한편, 본 발명은 평균입경 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 평균입경 $0.51 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 의 염화비닐계 큰 시드 입자, 염화비닐계 단량체, 유화제, 및 개시제를 첨가하여 시드 유화중합하는 단계를 거쳐 저점도의 염화비닐계 수지의 제조방법을 제공한다.
- [27] 본 발명에서는 먼저 입자 크기가 상이한 2종의 염화비닐계 시드 입자를 제조한다. 상기 기재된 바와 같이, 입자 크기가 큰 염화비닐계 시드 입자는 미세

- 현탁중합으로 제조하여 평균 입경 $0.51\sim 0.8\mu\text{m}$ 범위의 시드 입자를 제조한다.
- [28] 또한, 입자 크기가 작은 염화비닐계 시드 입자는 유화중합으로 제조하여 평균입경 $0.15 \sim 0.5\mu\text{m}$ 범위의 시드 입자를 제조한다. 작은 시드 제조 시 중합개시제는 수용성 중합개시제로 포타시움퍼설페이트가 널리 사용되고 있다.
- [29] 평균입경이 상이한 2종의 염화비닐계 시드 입자를 제조한 다음, 고압반응기에 탈이온수, 염화비닐 단량체, 상기 2종의 염화비닐계 시드 입자, 유화제, 및 개시제를 첨가하여 시드 유화중합시켜 염화비닐계 라텍스를 제조한다.
- [30] 상기 시드 유화중합법은 통상의 방법을 따르며, 반응 온도는 $50 \sim 64^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 50°C 미만에서는 중합시간이 길어지게 되며, 64°C 초과하면 압력 제어가 용이하지 않다.
- [31] 시드 유화중합시에는 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 염화비닐계 작은 시드 입자와 염화비닐계 큰 시드 입자는 각각 $1.0 \sim 10.0$ 중량부, 유화제 $0.5 \sim 2$ 중량부, 개시제는 투입되는 큰 시드 내에 포함되어 있다.
- [32] 본 발명의 유화제는 음이온계 유화제, 비이온계 유화제 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하며, 통상 음이온계 유화제는 중합 시 라텍스의 안정성을 유지시켜주며, 비이온계 유화제는 저점도 특성을 구현하기 위해 사용된다. 상기 음이온계 유화제로는 카르본산, 알킬 술폰산, 알킬 벤젠 술폰산, 술포 호박산, α -올레핀 술폰산, 및 알킬 인산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이다.
- [33] 상기 음이온계 유화제는 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 $0.5 \sim 1.5$ 중량부를 사용할 수 있다. 상기 함량으로 사용하는 경우에는 중합 및 라텍스의 기계적 안정성 등이 우수한 효과가 있다.
- [34] 점도를 조절하기 위하여 사용될 수 있는 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)과 이의 유도체, 및 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene-glycol)과 이의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이다. 상기 비이온계 유화제는 그 함량이 특별히 제한되지는 않으며, 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 최대 0.5 중량부로 사용할 수 있다.
- [35] 본 발명에 따른 개시제는 큰 시드 안에 포함되어 있으며, 경우에 따라서 본 중합 시 추가 개시제는 설페이트 계열의 수용성 개시제를 $0.001\sim 0.01\%$ 정도 첨가하기도 한다.
- [36] 상기와 같은 조성 이외에도, 본 발명의 염화비닐계 수지의 물성을 해치지 않는 범위 내에서 통상의 시드 유화중합에 포함될 수 있는 계면활성제, 충전제 및 기타첨가제 등을 사용할 수 있음은 물론이다.
- [37] 상기와 같은 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조되는 염화비닐의 입자는 입도분포가 바이모달(bimodal) 분포를 가지며, 따라서 고전단과 저전단에서 모두 점도 저하의 효과를 얻을 수 있는데, 이는 크고 작은 두 가지 이상의 시드

입자로부터 중합을 하게 되면, 0.1~0.3 μm 정도의 작은 시드에서 생성되는 입자들은 저전단 점도를 높게 만들게 되는 원인이 되기도 하지만, 이와 더불어 고전단에서의 점도를 낮추는 역할 및 발포 물성을 개선 시키는 역할을 병행하게 되기 때문이다.

- [38] 따라서 본 발명과 같이 작은 시드 입자의 크기 선정이 고전단 및 저전단에서 점도를 낮추는데 있어 중요한 관건이라 할 수 있고, 이러한 점을 감안하여 본 발명과 같이 작은 시드 입자의 크기를 적절하게 조절함으로써 고전단 및 저전단 모두에서 저점도 특성을 가지는 염화비닐계 수지를 얻을 수 있게 된다.
- [39] 통상 플라스틱 졸 배합 및 이송에는 저전단 점도가 중요하며, 코팅 작업시에는 고전단 점도가 중요하므로, 상기 두 점도를 용이하게 조절하는 것이 중요하다 할 수 있다.
- [40] 상기와 같이 저점도 특성을 가지는 염화비닐계 수지의 경우, 페이스트 제품의 가공 반제품인 플라스틱졸의 저전단 및 고전단 점도를 낮추게 되며, 우수한 발포 물성을 나타내기에 업체의 작업 여건에 맞는 수지의 개발이 가능하여, 바닥재 발포용 페이스트 수지에서 저점도 페이스트 수지 플라스틱졸을 가능하게 하여, 코팅 및 펌핑 작업이 용이하도록 하며, 플라스틱졸 배합 시 휘발성 액상 부원료를 절감, 저가 희석제 사용, 첨가제 투입량 증량의 가능성을 제공한다.

[41]

- [42] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[43]

[44] 실시예 1

- [45] 미세 현탁중합법을 이용하여 평균입경이 0.7 μm 이고, 입자 내의 중합 개시제 함량은 1.8%인 시드 입자 크기가 큰 염화비닐 입자를 제조하였다. 유화중합을 이용하여 평균입경 0.2 μm 인 시드 입자 크기가 작은 염화비닐 입자를 제조하였다.
- [46] 200 ℓ 고압반응기에 탈이온수 60kg, 염화비닐 모노머 80kg, 소듐라우릴설페이트 0.46kg, 및 염화비닐계 큰 시드 입자/작은 시드 입자의 함량비가 1.5가 되도록 큰 시드 입자와 작은 시드 입자를 첨가한 다음, 상기 고압반응기의 온도를 51 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켜 7시간 동안 시드 유화중합시켜 통상 입자크기가 0.1 ~ 4 μm 범위이며, 평균입경이 0.8 ~ 1.5 μm 인 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[47]

[48] 실시예 2

- [49] 평균입경이 0.3 μm 인 염화비닐계 작은 시드 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 시드 유화중합시켜 통상 입자크기가 0.1 ~ 4 μm 범위이며, 평균입경이 0.8 ~ 1.5 μm 인 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[50]

[51] 비교예 1

[52] 평균입경 $0.5\mu\text{m}$ 인 염화비닐계 큰 시드 입자 및 평균입경 $0.1\mu\text{m}$ 의 염화비닐계 작은 시드 입자를 사용하며, 작은 시드 입자에 대한 큰 시드입자의 함량비를 1.4로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 시드 유화중합시켜 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[53]

[54] 비교예 2

[55] 염화비닐계 큰 시드 입자의 평균입경이 $0.7\mu\text{m}$ 인 것을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시드 유화중합시켜 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[56]

[57] 비교예 3

[58] 염화비닐계 작은 시드 입자에 대한 큰 시드 입자의 함량비가 2.3이 되도록 첨가시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 시드 유화중합시켜 염화비닐계 라텍스를 제조하였다.

[59]

[60] 시험예

[61] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 염화비닐계 중합체의 평균입경 및 점도를 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[62] - 평균입경: Microtrac사의 UPA 150 기기를 이용하여 평균 입경을 측정하였다.

[63] - 저전단 점도(Physica사 Rheometer) : 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 분체상 페이스트 염화비닐 수지 100 중량부에 가소제로 디옥틸프탈레이트 55 중량부, Filler 80 중량부, 점도 저하제 10 중량부, 안정제 2.5 중량부, 발포제 2 중량부를 가하여 500rpm에서 10분간 교반한 후 800rpm에서 10분간 혼합하여 페이스트 졸을 제조한 후, 진공 탈포하여 25°C 1시간 보관 후 Cylinder Type으로 전단속도 1/s에서 측정하였다.

[64] - 고전단 점도(Physica사 Rheometer) : Cylinder Type으로 전단속도 1000/s 에서 점도를 측정하였다.

[65] - 발포 Cell : 코팅 용지에 플라스틱 졸을 코팅한 후 마티스 오븐을 이용하여 200°C 에서 2분간 가열한 후 광학 현미경을 이용하여 육안 식별하여 상대 비교를 하였다.

[66] 표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
큰 시드 크기(μm)	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7
작은 시드 크기(μm)	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2
시드 함량비(큰시드/작은 시드)	1.5	1.5	1.4	2.5	2.3
저전단 점도(Pa.s)	7.4	8.1	19	9.3	7.6
고전단 점도(Pa.s)	7.8	5.0	4.7	7.6	6.6
발포 Cell	◎	○	◎	○	△

- [67] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1의 염화 비닐수지는 고전단 영역에서의 점도 상승 경향성을 효과적으로 억제하며 저전단 영역의 점도를 획기적으로 개선하는 특징이 있다.
- [68] 상기 결과에서 확인할 수 있듯이 점도와 발포 셀 특성은 서로 상반되는 특성을 가지므로, 두 가지 모두를 만족하는 것은 매우 어려운 일이다. 상기 비교예 1은 고전단 점도는 좋지만 저전단 점도가 높아 작업에 문제가 있으며, 발포 Cell 치밀도 역시 떨어진다. 비교예 2는 점도는 우수하지만 발포 Cell이 너무 악화되어 제품으로 사용되기는 어려운 문제가 있다.
- [69] 비교예 3에서 작은 시드의 사용량을 줄인 결과, 유동성을 실시예 1과 유사하게 유지 되었으나, 발포 물성에 악영향이 있었다. 따라서 적정 함량 이상의 작은 시드가 포함되어야 발포 물성까지 개선할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 평균입경 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 평균입경 $0.51 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 의 염화비닐계 큰 시드 입자를 중합하여 이루어지며, 상기 염화비닐계 작은 시드 입자에 대한 큰 시드 입자에 대한 함량비는 1~2인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 염화비닐계 작은 시드 입자는 유화중합으로 제조된 것이고, 상기 염화비닐계 큰 시드 입자는 미세 현탁중합으로 제조된 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 염화비닐계 수지는 마이모달(bimodal) 입도 분포를 가지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 염화비닐계 수지는 입자크기가 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 이며, 평균입경이 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지.
- [청구항 5] 평균입경 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 염화비닐계 작은 시드 입자, 및 평균입경 $0.51 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 의 염화비닐계 큰 시드 입자, 염화비닐계 단량체, 유화제, 및 개시제를 첨가하여 시드 유화중합하는 단계를 포함하는 염화비닐계 수지의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서, 상기 염화비닐계 단량체 100중량부에 대하여 염화비닐계 작은 시드 입자와 염화비닐계 큰 시드 입자는 각각 1.0 ~ 10.0중량부, 및 유화제 0.5 ~ 2 중량부로 포함된 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 따른 염화비닐계 수지를 포함하는 플라스틱이 졸로부터 구성된 바닥재.