



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월18일
(11) 등록번호 10-2123789
(24) 등록일자 2020년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/12 (2006.01) C08F 216/06 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 8/12 (2013.01)
C08F 216/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7033002
(22) 출원일자(국제) 2014년04월17일
심사청구일자 2018년11월14일
(85) 번역문제출일자 2015년11월18일
(65) 공개번호 10-2015-0144792
(43) 공개일자 2015년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/060891
(87) 국제공개번호 WO 2014/171502
국제공개일자 2014년10월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-088189 2013년04월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
DE102011084478 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
(72) 발명자
구마키 요스케
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471 가부시킴가이사 구라레 내
다니다 다쓰야
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471 가부시킴가이사 구라레 내
(74) 대리인
장훈

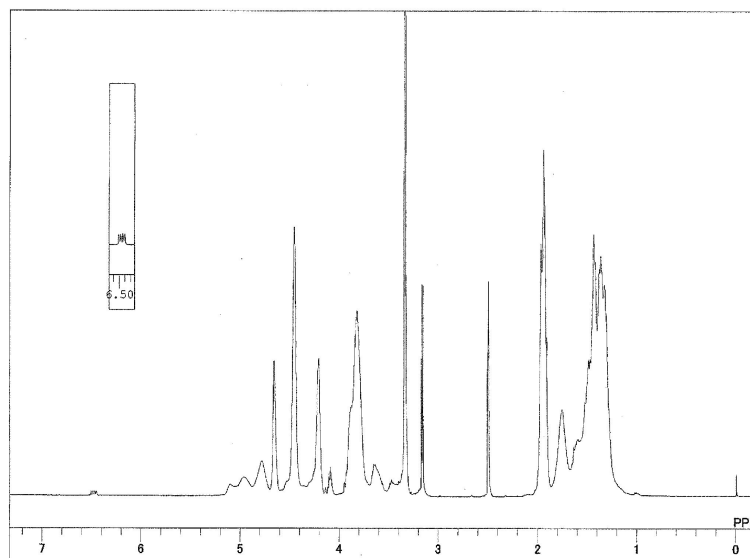
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 비닐알코올계 공중합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합체를 비누화하여 수득되는 비닐알코올계 공중합체로서; 상기 다관능 단량체가, 분자 중에 에틸렌성 이중결합을 2개 이상 함유하고, 상기 비닐알코올계 공중합체가, 이의 측쇄에 에틸렌성 이중결합을 함유하고, 비닐알코올 단위와 아세트산비닐 단위의 합계에 대한 당해 에틸렌성 이중결합의 몰 비(d)가 0.05/100 내지 2/100이고, 또한 상기 비닐알코올계 공중합체가 수용성인 것을 특징으로 하는 비닐알코올계 공중합체.

대표도



(52) CPC특허분류
C08F 218/08 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2001072720 A
KR1020010007301 A
JP2008255225 A
US05367015 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합체를 비누화하여 수득되는 비닐알코올계 공중합체로서;

상기 다관능 단량체가, 분자 중에 에틸렌성 이중결합을 2개 이상 함유하고,

상기 비닐알코올계 공중합체가, 이의 측쇄에 알릴기를 함유하고, 비닐알코올 단위와 아세트산비닐 단위의 합계에 대한 당해 알릴기의 몰 비(d)가 0.05/100 내지 2/100이고, 또한

상기 비닐알코올계 공중합체가 수용성이고, 이는 상기 비닐알코올계 공중합체가 90℃의 온도에서 4 중량%의 농도로 완전하게 수용액으로서 용해가능한 것을 특징으로 하는, 비닐알코올계 공중합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 기재된 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법으로서, 상기 아세트산비닐과 상기 다관능 단량체를 공중합시켜 비닐에스테르계 공중합체를 수득하고 나서, 당해 비닐에스테르계 공중합체를 비누화시키는 것을 특징으로 하는, 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아세트산비닐에 대한 상기 다관능 단량체의 몰 비(p)를 0.1/100 내지 5/100로서 공중합시키는, 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 몰 비(d)와 몰 비(p)의 비(d/p)가 0.2 내지 0.8인, 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 아세트산비닐의 중합율이 20 내지 90%인, 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 기재된 비닐알코올계 공중합체로 이루어진 비닐계 단량체의 중합용 분산 안정제.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합체를 비누화하여 수득되는 수용성의 비닐알코올계 공중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 비닐알코올계 공중합체로 이루어진 비닐계 단량체의 중합용 분산 안정제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비닐알코올계 중합체(이하, PVA라고 약기하는 경우가 있음)의 분자 내에 에틸렌성 이중결합을 도입한 것으로서, 이하의 특허문헌 1 내지 5에 기재된 것이 알려져 있다. 특허문헌 1에는, 에틸렌성 이중결합을 함유하는 반응성 분자로 PVA를 후변성(後變性)함으로써, 당해 PVA의 측쇄에 에틸렌성 이중결합을 도입한 것이 기재되어 있

다. 특허문헌 2에는, 보호된 에틸렌성 이중결합을 갖는 비닐에스테르계 공중합체를 수득한 후에 보호를 해제하는 동시에, 비누화하여 수득된 것이 기재되어 있다. 특허문헌 3에는, 알데히드 등을 연쇄 이동제로서 사용하여 PVA 분자쇄의 말단에 에틸렌성 이중결합을 도입한 것이 기재되어 있다. 특허문헌 4에는, 말레산 유도체와 비닐에스테르 단량체를 공중합시킨 후에 비누화하여 카복실기 함유 PVA를 수득한 후, 세정, 건조를 실시하고, 당해 카복실기를 기점으로 하는 에틸렌성 이중결합을 주쇄에 랜덤으로 도입한 것이 기재되어 있다. 특허문헌 5에는, 일산화탄소와 비닐에스테르 단량체를 공중합시킨 후에 비누화하고, 세정, 건조를 실시하고, 주쇄에 에는 구조를 도입한 것이 기재되어 있다.

[0003] 분자 내에 에틸렌성 이중결합을 도입한 이들 PVA는, 감광성 재료나, 비닐계 단량체의 현탁 중합용 및 유화 중합용의 분산 안정제로서 널리 이용되고 있다. 이 중에서도 이들 PVA를 중합용 분산 안정제로서 사용한 경우, 당해 PVA의 분자쇄에 존재하는 에틸렌성 이중결합이 분산질(分散質)과의 화학 결합 생성에 관여하여, 적은 사용량으로도 높은 중합 안정성을 나타낸다.

[0004] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 2에 기재된 제조 방법에서는, PVA를 제조하는 공정 이외에 당해 PVA에 에틸렌성 이중결합을 도입하기 위한 공정이 별도 필요하다. 따라서, 경제적인 관점에서 이의 실시가 한정되어 있다. 또한, 상기 특허문헌 3, 4 및 5에 기재된 제조 방법에 의해 PVA 분자의 주쇄 중에 에틸렌성 이중결합을 도입한 경우, 이들 PVA는 가열에 의해 용이하게 착색하기 때문에 사용이 한정되어 있다. 또한, 이들 PVA를 중합용 분산 안정제로서 사용한 경우, 생성하는 중합체의 착색이 문제가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 특개평04-283749호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 특개2001-072720호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 특개2004-250695호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 특개2007-063369호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제공개 제2008/96727호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 측쇄에 에틸렌성 이중결합이 도입된, 수용성의 비닐알코올계 공중합체를 제공하는 것이다. 또한, 이러한 공중합체를 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 비닐계 단량체를 현탁 중합 또는 유화 중합함에 있어서, 적은 사용량으로도 높은 중합 안정성을 나타내는 동시에, 생성하는 중합체의 착색을 억제할 수 있는 중합용 분산 안정제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제는, 아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합체를 비누화하여 수득되는 비닐알코올계 공중합체로서; 상기 다관능 단량체가, 분자 중에 에틸렌성 이중결합을 2개 이상 함유하고, 상기 비닐알코올계 공중합체가, 이의 측쇄에 에틸렌성 이중결합을 함유하고, 비닐알코올 단위와 아세트산비닐 단위의 합계에 대한 당해 에틸렌성 이중결합의 몰 비(d)가 0.05/100 내지 2/100이고, 또한 상기 비닐알코올계 공중합체가 수용성인 것을 특징으로 하는 비닐알코올계 공중합체를 제공함으로써 해결된다.

[0008] 이때, 상기 측쇄가 비닐에테르기를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 측쇄가 알릴기를 함유하는 것도 바람직하다.

[0009] 상기 과제는, 상기 아세트산비닐과 상기 다관능 단량체를 공중합시켜 비닐에스테르계 공중합체를 수득하고 나서, 당해 비닐에스테르계 공중합체를 비누화시키는 것을 특징으로 하는 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법을 제공함으로써도 해결된다.

[0010] 이때, 상기 아세트산비닐에 대한 상기 다관능 단량체의 몰 비(p)를 0.1/100 내지 5/100로서 공중합시키는 것이 바람직하고, 몰 비(d)와 몰 비(p)의 비(d/p)가 0.2 내지 0.8인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 아세트산비닐의 중합율이 20 내지 90%인 것도 바람직하다.

[0011] 상기 과제는, 상기 비닐알코올계 공중합체로 이루어진 비닐계 단량체의 중합용 분산 안정제를 제공함으로써도 해결된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 의해, 측쇄에 에틸렌성 이중결합이 도입된, 수용성의 비닐알코올계 공중합체를 제공할 수 있다. 또한, 이러한 공중합체를 용이하게 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 또한, 비닐계 단량체를 현탁 중합 또는 유화 중합함에 있어서, 적은 사용량으로도 높은 중합 안정성을 나타내는 동시에, 생성하는 중합체의 착색을 억제할 수 있는 중합용 분산 안정제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예 1에서 수득된 폴리아세트산비닐의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에서 수득된 비닐알코올계 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합체를 비누화하여 수득되는 비닐알코올계 공중합체에 관한 것이다. 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 특징은, 이의 측쇄에 필요량의 에틸렌성 이중결합을 함유하면서도 수용성인 것이다.

[0015] 분자 중에 에틸렌성 이중결합을 2개 이상 함유하는 다관능 단량체를 아세트산비닐과 함께 중합시키는 경우에는, 다관능 단량체 중의 복수의 에틸렌성 이중결합이 반응하는 것을 피할 수 없다. 그리고 이 경우, 당해 다관능 단량체 단위가 가교점(架橋點)이 되므로, 수득되는 중합체가 가교되어, 용매에 대해 불용성인 것으로 되는 경우가 많았다. 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 필요량의 에틸렌성 이중결합을 함유하면서도 가교를 억제하여, 수용성의 비닐알코올계 공중합체를 수득할 수 있었다. 이하, 당해 비닐알코올계 공중합체에 대해 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명에서 사용되는 다관능 단량체는 분자 중에 에틸렌성 이중결합을 2개 이상 함유하는 것이며, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 과잉의 가교 반응이 진행됨으로써 비닐알코올계 공중합체의 수용성이 저해되지 않고, 게다가 필요량의 이중결합을 도입할 수 있는 것이 아니면 안 된다. 아세트산비닐에 대한 다관능 단량체의 배합 비율, 중합 온도, 단량체 농도, 중합율, 중합도 등 다양한 요인을 고려하면서, 적절한 반응성을 갖는 다관능 단량체를 선택할 필요가 있다. 과잉의 가교 반응을 억제하는 관점에서는, 다관능 단량체에 포함되는 에틸렌성 이중결합의 수가 2개인 것이 바람직하다.

[0017] 그 중에서도, 에탄디올디비닐에테르, 프로판디올디비닐에테르, 부탄디올디비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디비닐에테르, 프로필렌글리콜디비닐에테르, 폴리프로필렌글리콜디비닐에테르 등의 디비닐에테르 화합물과 같은 비닐에테르기를 함유하는 단량체를 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0018] 또한, 알릴기를 함유하는 단량체도 적합하다. 알릴기를 함유하는 단량체로서는 펜타디엔, 헥사디엔, 헵타디엔, 옥타디엔, 노나디엔, 데카디엔 등의 디엔 화합물, 글리세린디알릴에테르, 디에틸렌글리콜디알릴에테르, 에틸렌글리콜디알릴에테르, 트리에틸렌글리콜디알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜디알릴에테르, 트리메틸올프로판디알릴에테르, 펜타에리트리톨디알릴에테르 등의 디알릴에테르 화합물, 글리세린트리알릴에테르, 트리메틸올프로판트리알릴에테르, 펜타에리트리톨트리알릴에테르 등의 트리알릴에테르 화합물, 펜타에리트리톨테트라알릴에테르 등의 테트라알릴에테르 화합물과 같은 알릴에테르기를 함유하는 단량체; 프탈산디알릴, 말레산디알릴, 이타콘산디알릴, 테레프탈산디알릴, 아디프산디알릴 등 카복실산디알릴과 같은 알릴에스테르기를 함유하는 단량체; 디알릴아민, 디알릴메틸아민 등의 디알릴아민 화합물, 트리알릴아민 등의 알릴아미노기를 함유하는 단량체; 디알릴디메틸암모늄클로라이드 등 디알릴암모늄염과 같은 알릴암모늄기를 함유하는 단량체; 이소시아눌산 트리알릴; 1,3-디알릴우레아; 인산 트리알릴; 디알릴디설파이드 등이 예시된다. 이들 중에서도, 알릴에테르기를 함유하는 단량체는, 중합도나 이중결합 함유량의 제어가 용이하여, 더 적합하게 사용된다.

- [0019] 또한, 상술한 다관능 단량체 이외에, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 글리세린 디(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 이소시아눌산 트리(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산을 갖는 단량체; N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드를 갖는 단량체, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 등도 들 수 있다.
- [0020] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 아세트산비닐과 상기 다관능 단량체를 공중합시켜 비닐에스테르계 공중합체를 수득하고 나서, 당해 비닐에스테르계 공중합체를 비누화시키는 방법이 적합하다.
- [0021] 상기 제조 방법에 있어서, 아세트산비닐에 대한 상기 다관능 단량체의 몰 비(p)를 0.1/100 내지 5/100로서 공중합시키는 것이 바람직하다. 몰 비(p)가 0.1/100 미만이면, 측쇄에 에틸렌성 이중결합이 도입되기 어려워질 우려가 있다. 몰 비(p)는 0.15/100 이상이 보다 바람직하고, 0.2/100 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 몰 비(p)가 5/100를 초과하면, 비닐에스테르계 공중합체의 중합도를 제어하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 또한, 당해 비닐에스테르계 공중합체를 비누화하여 수득된 비닐알코올계 공중합체가 물에 용해되지 않을 우려가 있다. 몰 비(p)는 3/100 이하가 보다 바람직하고, 2/100 이하가 더욱 바람직하다.
- [0022] 공중합의 방법으로는 기상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등 임의의 중합 방법을 채용할 수 있다. 또한, 공중합은 무용매 또는 알코올계 용매의 존재하에 실시할 수 있다. 이 중에서도, 무용매의 기상 중합법 및 알코올계 용매를 사용한 용액 중합법이 적합하게 채용된다. 알코올계 용매는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등을 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 공중합의 방식은 특별히 한정되지 않고, 회분 중합, 반회분 중합, 연속 중합, 반연속 중합 중 어느 것이라도 좋다.
- [0023] 아세트산비닐과 다관능 단량체를 중합할 때의 온도(공중합 온도)는 특별히 한정되지 않는다. 공중합 온도는 0 내지 200℃가 바람직하고, 30 내지 140℃가 보다 바람직하다. 당해 온도가 0℃보다 낮은 경우, 충분한 중합 속도가 수득되지 않는 경우가 있다. 당해 온도가 200℃보다 높은 경우, 사용하는 아세트산비닐이나 다관능 단량체의 분해가 걱정된다.
- [0024] 공중합 온도의 제어 방법은 특별히 한정되지 않는다. 당해 제어 방법으로는, 예를 들면, 중합 속도의 제어에 의해, 중합에 의해 생성되는 열과, 중합 용기 표면에서의 방열과의 밸런스를 취하는 방법을 들 수 있다. 또한, 적당한 열매(熱媒)를 사용한 외부 재킷에 의해 제어하는 방법도 들 수 있다. 안전성의 면에서는 후자의 방법이 바람직하다.
- [0025] 아세트산비닐과 다관능 단량체를 공중합할 때에 사용되는 중합 개시제는, 중합 방법에 따라 공지된 개시제(예를 들면 아조계 개시제, 과산화물계 개시제, 레독스계 개시제 등)로부터 선택하면 좋다. 아조계 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다. 과산화물계 개시제로서는, 예를 들면, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 디에톡시에틸퍼옥시디카보네이트 등의 퍼카보네이트 화합물; t-부틸퍼옥시네오데카네이트, α-쿠밀퍼옥시네오데카네이트, t-부틸퍼옥시데카네이트 등의 퍼에스테르 화합물; 아세틸사이클로헥실설포닐퍼옥사이드; 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 개시제에, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과산화수소 등을 조합하여 개시제로 해도 좋다. 레독스계 개시제로서는, 예를 들면, 상기 과산화물과, 아황산수소나트륨, 탄산수소나트륨, 타르타르산, L-아스코르브산, 론갈리트 등의 환원제를 조합한 개시제를 들 수 있다. 공중합을 고온에서 실시한 경우에, 아세트산비닐의 분해에 기인하는 착색이 보이는 경우가 있다. 이 경우, 착색의 방지를 목적으로, 타르타르산과 같은 산화 방지제를, 아세트산비닐에 대해 1 내지 100ppm 정도 중합계에 첨가하는 것은 아무런 지장을 주지 않는다.
- [0026] 아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합에 있어서, 본 발명의 주지(主旨)를 손상하지 않는 범위에서 다른 단량체를 공중합해도 좋다. 당해 다른 단량체로서는 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 등의 α-올레핀류; (메타)아크릴산 및 이의 염; (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 i-프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 i-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 옥타데실 등의 (메타)아크릴산 에스테르류; (메타)아크릴아미드; N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴아미드,

(메타)아크릴아미드프로판설폰산 및 이의 염, (메타)아크릴아미드프로필디메틸아민 및 이의 염 또는 이의 4급 염, N-메틸올(메타)아크릴아미드 및 이의 유도체 등의 (메타)아크릴아미드 유도체; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, i-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 도데실비닐에테르, 스테아릴비닐에테르 등의 비닐에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴류; 염화비닐, 불화비닐 등의 할로겐화 비닐류; 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 등의 할로겐화 비닐리덴류; 아세트산알릴, 염화알릴 등의 알릴 화합물; 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등의 불포화 디카복실산 및 이의 염 또는 이의 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물; 아세트산이소프로페닐 등을 들 수 있다. 이러한 것 외의 단량체의 공중합량은 통상 5몰% 이하이다.

[0027] 아세트산비닐과 다관능 단량체의 공중합은, 수득되는 공중합체의 중합도를 조절하는 것 등을 목적으로, 본 발명의 주지를 손상하지 않는 범위에서 연쇄 이동체의 존재하에 실시해도 좋다. 연쇄 이동체로서는, 예를 들면, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 알데히드류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 2-하이드록시에탄티올 등의 메르캡탄류; 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌 등의 할로겐화 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이 중에서도 알데히드류 및 케톤류가 적합하게 사용된다. 연쇄 이동체의 첨가량은, 첨가하는 연쇄 이동체의 연쇄 이동정수, 및 목적으로 하는 비닐알코올계 공중합체의 중합도에 따라 결정하면 좋지만, 일반적으로 아세트산비닐에 대해 0.1 내지 10중량% 정도가 바람직하다.

[0028] 또한, 아세트산비닐의 중합율이 20 내지 90%인 것이 바람직하다. 중합율이 20% 미만이면 단위 시간당 제조할 수 있는 비닐에스테르계 공중합체의 양이 감소함에 따른 생산 효율의 저하 우려가 있는 동시에, 아세트산비닐을 회수하기 위한 비용이 증가할 우려가 있다. 생산 효율과 비용의 관점에서, 중합율은 30% 이상이 보다 바람직하고, 40% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 중합율이 90%를 초과하면, 가교 반응이 과잉으로 진행하여, 수득되는 비닐알코올계 공중합체의 수용성이 저하할 우려가 있다. 가교 반응의 억제 관점에서, 중합율은 80% 이하가 보다 바람직하고, 70% 이하가 더욱 바람직하다.

[0029] 아세트산비닐과 다관능 단량체를 공중합함으로써 수득되는 비닐에스테르계 공중합체의 비누화 방법은 특별히 한정되지 않고 공지된 비누화 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메톡시드 등의 염기성 촉매나 p-톨루엔설폰산 등의 산성 촉매를 사용한 가알코올 분해 반응 또는 가수분해 반응을 들 수 있다. 이 반응에 사용할 수 있는 용매로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르류; 아세톤메틸에틸케톤 등의 케톤류; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 중에서도, 메탄올 또는 메탄올/아세트산메틸 혼합 용액을 용매로 하고, 수산화나트륨을 촉매로 하여 비누화시키는 것이 간편하고 바람직하다.

[0030] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 비누화도는 60 내지 99.9몰%가 바람직하다. 비누화도가 60몰% 미만에서는 비닐알코올계 공중합체가 물에 불용이 되는 경우가 있다. 비누화도는 65몰% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 비누화도가 99.9몰%를 초과하면, 공업적 제조가 어려울 뿐만 아니라, 비닐알코올계 공중합체 수용액의 점도 안정성이 나빠져 취급이 곤란한 경우가 있다. 비누화도는 98몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0031] 상기 비누화도는 JIS-K6726에 기재되어 있는 비누화도의 측정 방법에 의해 측정된 값으로 한다. 이때, 비닐알코올 단위, 아세트산비닐 단위 및 에틸렌성 이중결합을 포함하는 단량체 단위 이외의 단위에 대해서는, 가령 포함되어 있다고 해도 소량이므로 무시한다.

[0032] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 점도 평균 중합도 P_n 는 100 내지 8000이 바람직하다. 점도 평균 중합도 P_n 가 100 미만에서는 공업적 생산이 어려워질 우려가 있다. 또한, 이러한 비닐알코올계 공중합체를 현탁 중합용 또는 유화 중합용의 분산 안정제로서 사용하여 비닐계 단량체의 중합을 실시한 경우에, 중합 안정성이 저하되는 경우가 있다. 점도 평균 중합도 P_n 는 200 이상이 보다 바람직하다. 한편, 점도 평균 중합도 P_n 가 8000을 초과하면, 공업적 생산이 어려울 뿐만 아니라, 비닐알코올계 공중합체 수용액의 점도가 매우 높아져 취급이 곤란한 경우가 있다. 점도 평균 중합도 P_n 는 5000 이하가 보다 바람직하다.

[0033] 상기 점도 평균 중합도 P_n 는 JIS-K6726에 준하여 측정된다. 구체적으로는, 비닐알코올계 공중합체를 재비누화하고, 정제한 후, 30℃의 수중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ (단위: L/g)로부터, 이하의 식에 의해 산출할 수 있다.

[0034]
$$\text{중합도} = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0035] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 사이즈 배제 크로마토그래피로부터 구하는 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균 분량(M_n)의 비(M_w/M_n)는 2 내지 5가 바람직하다. M_w/M_n 이 2 미만에서는 공업적 생산이 어려워질 우려가 있다.

또한, Mw/Mn이 5를 초과하는 경우에는 비닐알코올계 공중합체를 현탁 중합용 또는 유화 중합용의 분산 안정제로서 사용하여 비닐계 단량체의 중합을 실시한 경우에, 중합 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0036] 본 발명의 수용성의 비닐알코올계 중합체는 이의 측쇄에 에틸렌성 이중결합을 함유한다. 그리고, 비닐알코올 단위와 아세트산비닐 단위의 합계에 대한 당해 에틸렌성 이중결합의 몰 비(d)가 0.05/100 내지 2/100이다. 몰 비(d)가 0.05/100 미만이면, 현탁 중합용 또는 유화 중합용의 분산 안정제로서 사용하여 비닐계 단량체의 중합을 실시한 경우에 중합 안정성이 저하하여, 수득되는 중합체 입자가 거칠고 영성해진다. 몰 비(d)는 0.07/100 이상이 바람직하고, 0.1/100 이상이 보다 바람직하다. 한편, 몰 비(d)가 2/100를 초과하면, 비닐에스테르계 공중합체의 중합도 제어가 매우 곤란해져서, 수득되는 비닐알코올계 공중합체가 물에 불용이 되기 쉽다. 에틸렌성 이중결합의 몰 비(d)는 1.5/100 이하가 바람직하고, 1/100 이하가 보다 바람직하다.

[0037] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 측쇄가 비닐에테르기를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 측쇄가 알릴기를 함유하는 것도 바람직하다. 이러한 측쇄를 함유하는 비닐알코올계 공중합체는 필요량의 이중결합을 갖고 있으면서도 수용성을 가지므로, 비닐계 단량체의 중합용 분산 안정제로서 사용했을 때에 중합 안정성이 우수하다.

[0038] 에틸렌성 이중결합의 도입량은, 비닐알코올계 공중합체의 중수(重水) 또는 중(重)디메틸설폭사이드 용매 중에서의 ¹H-NMR 스펙트럼, 또는 비누화 전의 비닐에스테르계 공중합체의 중(重)클로로포름 용매 중에서의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 측정한다. 에틸렌성 이중결합의 도입량은 다관능 단량체의 비닐에스테르계 단량체에 대한 혼합비나 중합율로 제어한다.

[0039] 가교 반응을 억제하면서 비닐알코올계 공중합체에 필요량의 이중결합을 도입하고, 또한 생산 효율도 유지하는 관점에서, 비닐알코올 단위와 아세트산비닐 단위의 합계에 대한 에틸렌성 이중결합의 몰 비(d)와 아세트산비닐에 대한 다관능 단량체의 몰 비(p)의 비(d/p)가 0.2 이상인 것이 바람직하다. 비(d/p)가 0.2 미만이면, 아세트산비닐과 다관능 단량체가 가교한 생성물의 비율이 많아져, 비닐알코올계 공중합체의 수용성이 저해될 우려가 있다. 아세트산비닐에 대한 다관능 단량체의 배합 비율이나 중합 조건에 의해 비(d/p)를 높게 할 수 있지만, 생산 효율을 고려하면 비(d/p)는 0.8 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 본 명세서에 있어서 비닐알코올계 공중합체가 수용성이라는 것은, 온도가 90℃에서 비닐알코올계 공중합체의 농도가 4중량%인, 비닐알코올계 공중합체가 완전하게 용해한 수용액이 수득되는 수용성인 것을 말한다.

[0041] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체의 적합한 용도는, 비닐계 단량체의 중합용 분산 안정제이고, 비닐계 단량체의 현탁 중합에 적합하게 사용된다. 비닐계 단량체로서는, 염화비닐 등의 할로겐화 비닐; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르 단량체; (메타)아크릴산, 이들 에스테르 및 염; 말레산, 푸마르산, 이들 에스테르 및 무수물; 스티렌, 아크릴로니트릴, 염화비닐리덴, 비닐에테르 등을 들 수 있다. 이들 중, 염화비닐을 단독으로, 또는 염화비닐과 공중합하는 것이 가능한 단량체와 함께 현탁 중합하는 것이 적합하다. 염화비닐과 공중합할 수 있는 단량체로서는, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르 단량체; (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸 등의 (메타)아크릴산에스테르; 에틸렌, 프로필렌 등의 α-올레핀; 무수말레산, 이타콘산 등의 불포화 디카복실산류; 아크릴로니트릴, 스티렌, 염화비닐리덴, 비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0042] 비닐계 단량체의 현탁 중합에는, 종래부터 염화비닐 단량체 등의 중합에 사용되고 있는 유용성(油溶性) 또는 수용성의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 유용성의 중합 개시제로서는, 예를 들면, 디소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 디에톡시에틸퍼옥시디카보네이트 등의 퍼카보네이트 화합물; t-부틸퍼옥시네오데카네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-헥실퍼옥시피발레이트, α-쿠밀퍼옥시네오데카네이트 등의 퍼에스테르 화합물; 아세틸사이클로헥실설포닐퍼옥사이드, 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시아세이트, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등의 과산화물; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스(4-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 수용성의 중합 개시제로서는, 예를 들면, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과산화수소, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 이들의 유용성 또는 수용성의 중합 개시제는 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0043] 비닐계 단량체의 현탁 중합에 있어서, 필요에 따라, 중합 반응계에 그 외의 각종 첨가제를 가할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 알데히드류, 할로겐화 탄화수소류, 메르캅탄류 등의 중합 조절제, 페놀 화합물, 유허 화합물, N-옥사이드 화합물 등의 중합 금지제 등을 들 수 있다. 또한, pH 조정제, 가교제 등도 임의로 가할 수 있다.

[0044] 비닐계 단량체의 현탁 중합에 있어서, 중합 온도에는 특별히 제한은 없고, 20℃ 정도의 낮은 온도는 물론, 90℃를 초과하는 높은 온도로 조정할 수도 있다. 또한, 중합 반응계의 제열(除熱) 효율을 높이기 위해, 리플렉스

콘덴서 부착의 중합기를 사용하는 것도 바람직한 실시형태 중 하나이다.

- [0045] 또한, 본 발명의 비닐알코올계 공중합체는 유화 중합용 분산 안정제로서 사용할 수도 있다. 본 발명의 비닐알코올계 공중합체를 유화 중합용 분산 안정제로서 사용하는 경우, 이의 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 사용량은, 유화 중합에 사용되는 불포화 단량체 100중량부에 대해, 고휘분 환산으로 바람직하게는 1 내지 20중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 15중량부, 더 바람직하게는 3 내지 13중량부이다. 비닐알코올계 공중합체를 분산 안정제로서 상기한 범위 내의 양으로 사용하면 중합 안정성이 보다 향상된다.
- [0046] 상기 불포화 단량체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 올레핀; 염화비닐, 불화비닐, 비닐리덴클로라이드, 비닐리덴플루오라이드 등의 할로겐화 올레핀; 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 버세테이틱산비닐 등의 비닐에스테르 단량체; (메타)아크릴산, 메타크릴산, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산2-에틸헥실, (메타)아크릴산도데실, (메타)아크릴산2-하이드록시에틸 등의 (메타)아크릴산에스테르; (메타)아크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산디메틸아미노에틸 및 이들의 4급화물을 들 수 있다. 또한, (메타)아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴아미드2-메틸프로판설폰산 및 이의 나트륨염 등의 (메타)아크릴아미드계 단량체; 스티렌, α -메틸스티렌, p-스티렌설폰산 및 나트륨, 칼륨 염 등의 스티렌계 단량체; N-비닐피롤리돈; 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디엔계 단량체를 들 수 있다. 이들 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 적합한 불포화 단량체의 중합체로서는, 폴리아세트산비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, (메타)아크릴산에스테르계 (공)중합체를 들 수 있다.
- [0047] 분산 안정제에는, 필요에 따라, 현탁 중합 및 유화 중합에 통상 사용되는 방부제, 곰팡이 방지제, 블로킹 방지제, 소포제 등의 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체를 현탁 중합 또는 유화 중합의 분산 안정제로서 사용하는 경우, 당해 분산 안정제는 단독으로 사용해도 좋지만, 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 등의 수용성 셀룰로오스에테르; 폴리비닐알코올, 젤라틴 등의 수용성 중합체; 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄트리올레이트, 글리세린트리스테아레이트, 에틸렌옥사이드 프로필렌옥사이드 블록 공중합체 등의 유용성 유화제; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌글리세린올레이트, 라우르산나트륨 등의 수용성 유화제 등과 함께 사용할 수도 있다.
- [0049] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체를 현탁 중합용의 분산 안정제로서 사용하는 경우에는, 수용성 또는 수분산성의 분산 안정 조제를 병용할 수 있다. 당해 분산 안정 조제로서는, 비누화도가 65몰% 미만으로 중합도 50 내지 750의 부분 비누화 PVA, 바람직하게는 비누화도가 30 내지 60몰%로 중합도 180 내지 650의 부분 비누화 PVA가 사용된다. 또한, 분산 안정 조제는, 카복실산이나 설폰산과 같은 이온성 기(基) 등을 도입함으로써, 자기 유화성이 부여된 것이라도 좋다. 분산 안정 조제를 병용하는 경우의 분산 안정제와 분산 안정 조제의 첨가량의 중량 비(분산 안정제/분산 안정 조제)는, 사용되는 분산 안정제의 종류 등에 따라 변화되므로 이를 일률적으로 규정할 수는 없지만, 95/5 내지 20/80의 범위가 바람직하고, 90/10 내지 30/70이 보다 바람직하다. 분산 안정제와 분산 안정 조제는, 중합 초기에 일괄하여 주입해도 좋고, 또는 중합 도중에 분할하여 주입해도 좋다.
- [0050] 본 발명의 비닐알코올계 공중합체는 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖기 때문에, 용이하게 그래프트체를 형성할 수 있다. 예를 들면, 비닐알코올계 공중합체의 용액, 또는 여기에 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 이중결합을 갖는 단량체를 첨가한 용액에, 광중합 개시제를 가한 감광성 조성물로서도 적합하다. 상기 조성물로 성형되는 시트에 노광하고, 세정하여 수득되는 수지 첩판(凸版) 등에도 응용 가능하다.
- [0051] 또한, 본 발명의 비닐알코올계 공중합체는, 상기의 용도 이외에, 그래프트 중합체 원료, 각종 접착제 등에 특히 유용하다. 또한, 종래의 PVA 용도, 예를 들면 필름, 시트, 파이프, 분리막, 섬유, 섬유용 호제(糊劑), 종이 가공제, 안료 분산제, 각종 바인더 용도, 모르타르나 시멘트의 첨가제 등에도 사용할 수 있다.
- [0052] **실시예**
- [0053] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 「부」 및 「%」는 특별히 기재하지 않는 한 중량 기준을 의미한다.
- [0054] 실시예 1
- [0055] (측쇄에 에틸렌성 이중결합을 갖는 비닐알코올계 공중합체의 합성)
- [0056] 교반기, 질소 도입구, 첨가제 도입구 및 개시제 첨가구를 구비한 6L의 반응조에 아세트산비닐 1200g, 메탄올

1800g, 다관능 단량체로서 1,4-부탄디올디비닐에테르 19.8g을 주입하고, 60℃로 승온한 후 30분간 질소 버블링에 의해 계(系) 중을 질소 치환하였다. 반응조 내의 온도를 60℃로 조정하고, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.5g을 가하여 중합을 개시하였다. 중합 중에는 중합 온도를 60℃로 유지하였다. 3시간 후에 중합율이 58%에 도달한 곳에서 냉각하여 중합을 정지시켰다. 이어서, 감압하에서 미반응의 아세트산비닐을 제거하고, 폴리아세트산비닐(이하, PVAc라고 약기하는 경우가 있음)의 메탄올 용액을 수득하였다. 이렇게 하여 수득된 PVAc를 양용매(良溶媒)로서 아세톤, 빈용매(貧溶媒)로서 헥산을 사용한 재침전 정제를 5회 실시하고, 진공 건조에 의해 건조시켰다. 그 후에, 수득된 PVAc를 중클로로포름에 용해하여 ¹H-NMR의 측정을 실시하였다. 측정 결과를 도 1에 도시한다. 수득된 도 1의 스펙트럼으로부터 에틸렌성 이중결합의 도입량은 0.5몰%로 산출되었다. 상기 PVAc의 메탄올 용액의 농도를 30%로 조정하고, 알칼리 몰 비(NaOH의 몰수/PVAc 중의 비닐에스테르 단위의 몰수)가 0.006이 되도록 NaOH 메탄올 용액(10% 농도)을 첨가하여 비누화시켰다. 수득된 비닐알코올계 공중합체는 메탄올로 세정하였다. 이상의 조작에 의해 중합도 1070, 비누화도 79.6몰%의 비닐알코올계 공중합체를 수득하였다. 수득된 비닐알코올계 공중합체를 90℃의 물에 용해시켜 4중량%의 수용액을 조제한 바, 완전하게 용해하였다. 또한, 수득된 비닐알코올계 공중합체를 중디메틸설폭사이드에 용해하여 ¹H-NMR의 측정을 실시하였다. 측정 결과를 도 2에 도시하였다.

[0057] (염화비닐의 현탁 중합)

[0058] 상기에서 수득된 비닐알코올계 공중합체를, 염화비닐에 대해 800ppm에 상당하는 양이 되도록 탈이온수에 용해시켜, 분산 안정제 수용액을 조제하였다. 이렇게 하여 수득된 분산 안정제 수용액 1150g을 용량 5L의 오토클레이브에 주입하였다. 이어서, 오토클레이브에 디소프로필퍼옥시디카보네이트의 70% 톨루엔 용액 1.5g을 주입하였다. 오토클레이브 내의 압력이 0.0067MPa이 될 때까지 탈기하여 산소를 제거하였다. 그 후에 염화비닐 1000g을 주입하고, 오토클레이브 내의 내용물을 57℃로 승온하여 교반하여 중합을 개시하였다. 중합 개시에서의 오토클레이브 내의 압력은 0.83MPa이었다. 중합을 개시하고 나서 7시간이 경과하여, 오토클레이브 내의 압력이 0.44MPa이 된 시점에서 중합을 정지하고, 미반응의 염화비닐을 제거하였다. 그 후에 중합 슬러리를 꺼내고, 65℃로 밤새 건조하여 염화비닐 중합체 입자를 수득하였다.

[0059] (염화비닐 중합체 입자의 평가)

[0060] 염화비닐 중합체 입자에 대해, 평균 입자 직경, 조대 입자량, 스케일 부착량, 및 시트 착색성을 이하의 방법에 따라 측정하였다. 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0061] (1) 염화비닐 중합체 입자의 평균 입자 직경

[0062] 타일러메쉬 기준의 금망을 사용하여, 건식 체 분석에 의해 입도 분포를 측정하고, 평균 입자 직경을 구하였다.

[0063] (2) 염화비닐 중합체 입자의 조대 입자량

[0064] JIS 표준체 42 메쉬온의 함유량을 중량%로 표시하였다. 숫자가 작을수록 조대 입자가 적어서 중합 안정성이 우수한 것을 나타내었다.

[0065] (3) 스케일 부착량

[0066] 중합체 슬러리를 중합조로부터 꺼낸 후의 중합조의 내벽에서의 스케일의 부착 상태를 목시 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.

[0067] A: 스케일의 부착이 거의 없다.

[0068] B: 스케일의 부착이 적다.

[0069] C: 백색의 스케일 부착이 현저하다.

[0070] (4) 염화비닐 중합체 조성물 시트의 착색성

[0071] 자성 비이커에, 상기에서 수득된 염화비닐 중합체 입자를 100g, 디부틸주석비스(말레산모노아릴킬에스테르) 염을 3g, 피그먼트블루 29를 0.01g 각각 첨가 혼합하여, 염화비닐 수지 조성물을 수득하였다. 수득된 폴리염화비닐 조성물을 테스트 물에 의해 170℃에서 5분간 혼련하여, 두께 0.4mm의 시트를 제작하였다. 상기의 시트를 45×30mm의 복수 시트편으로 잘랐다. 수득된 시트편을 12 내지 14매 포개고, 195℃에서 5분간 프레스하여 두께 5mm의 시험편을 제작하고, 컬러미터(스가시험기 가부시키가이샤 제조의 「SM-T-H」)를 사용하여 옐로·인덱스

(YI)를 측정하였다.

- [0072] 실시예 2 내지 12
- [0073] 표 1에 기재한 바와 같이 사용하는 단량체의 종류, 중합 조건을 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 같게 하여 비닐알코올계 공중합체를 수득하였다. 그리고, 실시예 1과 같게 하여 염화비닐의 현탁 중합을 실시하여, 수득된 염화비닐 중합체 입자의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 기재한다.
- [0074] 표 1 및 표 2에 기재한 바와 같이, 본 발명의 구성을 만족하는 비닐알코올계 공중합체를 90℃의 물에 용해시켜 4중량%의 수용액을 조제한 바, 완전하게 용해하였다. 또한, 당해 비닐알코올계 공중합체를 함유하는 분산 안정제 수용액을 사용하여 염화비닐의 현탁 중합을 행하면, 수득되는 중합체 입자의 평균 입자 직경은 작고, 조대 입자의 형성도 적고 높은 중합 안정성을 나타내었다. 또한, 스케일 부착을 저감할 수도 있었다. 또한, 수득된 중합체 입자로부터 제작한 시트의 착색성을 평가한 바, 착색이 억제되어 있는 것을 알았다.
- [0075] 비교예 1 내지 9
- [0076] 표 1에 기재한 바와 같이 사용하는 단량체의 종류, 중합 조건을 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 같이 PVA를 수득하였다. 그리고, 실시예 1과 같게 하여 염화비닐의 현탁 중합을 실시하고, 수득된 중합체 입자의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 기재한다.
- [0077] 비교예 1 및 2는 분자 중에 이중결합을 갖지 않는 무변성 PVA의 평가 결과를 나타낸다. 염화비닐 단량체의 현탁 중합은 매우 불안정하고, 중합 도중에 입자가 응집하여 블록을 생성하였다.
- [0078] 비교예 3은 분자 중에 도입한 에틸렌성 이중결합의 양이 0.04몰%의 비닐알코올계 공중합체의 평가 결과를 나타낸다. 수득된 중합체 입자의 평균 입자 직경은 230 μ m이며 입자 직경이 커졌다. 또한, 조대 입자량은 10중량%이며 조대 입자가 많이 보이고 중합이 불안정하였다.
- [0079] 비교예 4, 비교예 5는 아세트산비닐의 중합율이 90%를 초과하고, 도입된 이중결합의 양이 0.02몰%인 비닐알코올계 중합체의 평가 결과를 나타낸다. 수득된 비닐알코올계 공중합체를 90℃의 물에 용해시켜 4중량%의 수용액을 조제하려고 시도해 보았지만, 당해 비닐알코올계 공중합체는 완전하게는 용해하지 않고, 목적으로 하는 수용액을 수득할 수 없었다. 또한, 그 후에 염화비닐의 현탁 중합은 실시하지 않았다.
- [0080] 비교예 6은 분자 중에 도입한 에틸렌성 이중결합의 양이 2.5몰%인 비닐알코올계 공중합체의 평가 결과를 나타낸다. 수득된 비닐알코올계 공중합체를 90℃의 물에 용해시켜 4중량%의 수용액을 조제하려고 시도해 보았지만, 당해 비닐알코올계 공중합체는 완전하게는 용해하지 않고, 목적으로 하는 수용액을 수득할 수 없었다. 또한, 그 후에 염화비닐의 현탁 중합은 실시하지 않았다.
- [0081] 비교예 7은 특허문헌 3에 기재된 바와 같이, 아세트산비닐을 중합할 때에 연쇄 이동제로서 아세트알데히드를 사용하여, 분자 말단에 에논 구조가 도입된 PVA의 평가 결과를 나타낸다. 수득된 중합체 입자의 평균 입자 직경은 195 μ m이며 입자 직경이 커졌다. 또한, 조대 입자량은 3.5중량%이며 조대 입자가 많이 보이고 중합이 불안정하였다. 또한 제작한 폴리염화비닐 시트의 YI는 25.6이며 착색이 보였다.
- [0082] 비교예 8 및 9는 특허문헌 4에 기재된 바와 같이, 아세트산비닐과 무수말레산을 공중합하여 수득되는, 분자쇄 중에 에논 구조가 도입된 PVA의 평가 결과를 나타낸다. 수득된 중합체 입자의 평균 입자 직경은 각각 220 μ m 및 180 μ m이며 입자 직경이 커졌다. 또한, 조대 입자량은 각각 8중량% 및 2.8중량%이며 조대 입자가 많이 보이고 중합이 불안정하였다. 또한 제작한 폴리염화비닐 시트의 YI는 각각 31.9 및 33.2이며 착색이 보였다.
- [0083] 상기 실시예에서 게시하고 있는 바와 같이, 본 발명의, 측쇄에 에틸렌성 이중결합을 갖는 신규의 수용성 비닐알코올계 공중합체를 사용하면, 염화비닐 단량체의 현탁 중합은 매우 안정되고, 또한 수득된 성형물의 착색이 억제되어 매우 의미가 있다.

표 1

	중합 조건					증합율 (%)	
	아세트산비닐		메탄올		다관능 단량체		
	주입량 (g)	주입량 (g)	주입량 (g)	종류	주입량 (g)		다관능 단량체 몰비 ^{b)}
실시예 1	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	19.8	1	58
실시예 2	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	19.8	1	80
실시예 3	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	2.97	0.15	30
실시예 4	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	49.5	2.5	25
실시예 5	840	2160	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	13.9	1	62
실시예 6	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	9.9	0.5	55
실시예 7	1050	1950	1800	트리에틸헥실글리콜디비닐에테르	24.7	1	60
실시예 8	840	2160	1800	폴리에틸헥실글리콜디알릴에테르	49.3	1	60
실시예 9	500	1286	1800	폴리에틸헥실글리콜디알릴에테르	14.6	0.5	60
실시예 10	420	1080	1800	헥사에리트리톨디알릴에테르	8.3	0.67	50
실시예 11	1200	1800	1800	1, 9-테카디엔	28.9	1	50
실시예 12	1200	1800	1800	1, 9-테카디엔	57.8	2	50
비교예 1	1800	1200	1200	-	-	-	60
비교예 2	1800	1200	1200	-	-	-	60
비교예 3	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	1.98	0.09	58
비교예 4	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	19.8	1	95
비교예 5	840	2160	1800	폴리에틸헥실글리콜디알릴에테르	49.3	1	92
비교예 6	1200	1800	1800	1, 4-부탄디올디비닐에테르	99	5	30
비교예 7	1800	1200	1200	(아세트알데히드)	25	-	60
비교예 8	1800	1200	1200	(무수말레산)	b)	-	60
비교예 9	1500	1500	1500	(무수말레산)	c)	-	60

- a) 아세트산비닐 100몰에 대해
- b) 초기의 주입량은 5g, 20중량% 메탄올 용액 187ml을 4시간에 걸쳐 후취가
- c) 초기의 주입량은 4.2g, 20중량% 메탄올 용액 156ml을 4.5시간에 걸쳐 후취가

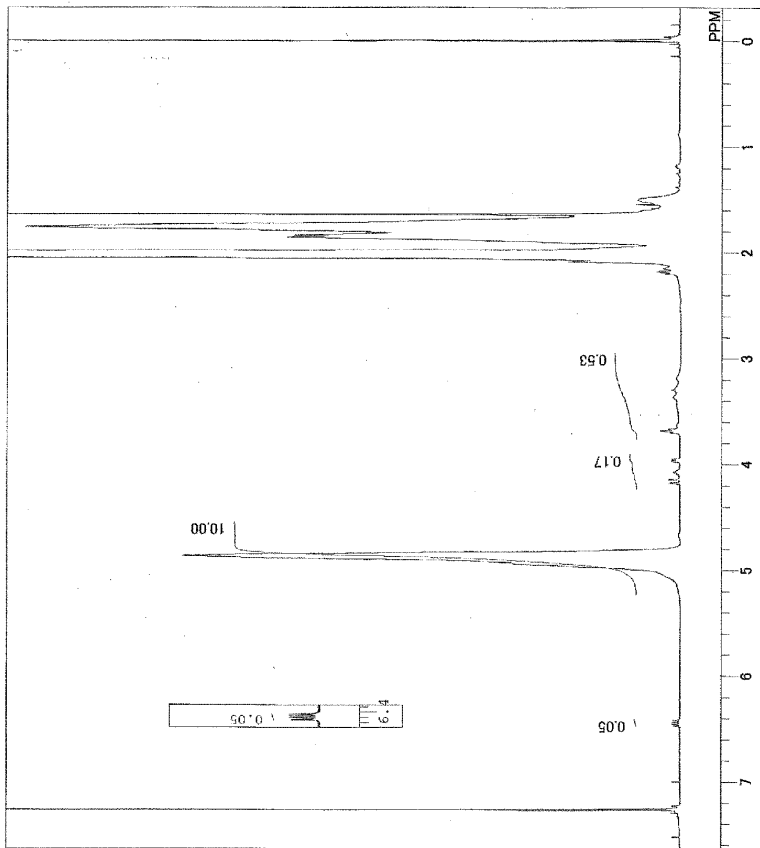
표 2

	비닐알코올계 공중합체				염화비닐 중합체 입자			
	에틸렌성 이중결합 도입량 (몰%)	중합도	비누화도 (몰%)	수용성	평균 입자 직경 (μm)	조대 입자량 (중량%)	스케일 부각량	시트 착색성 (YI)
실시예 1	0.5	1070	79.6	가용	143	1.3	A	20.1
실시예 2	0.1	1350	77.0	가용	150	0.1	A	20.3
실시예 3	0.12	800	78.0	가용	135	0.8	A	20.0
실시예 4	1.6	1500	75.8	가용	143	0.8	B	22.0
실시예 5	0.4	670	73.7	가용	158	0.6	A	19.8
실시예 6	0.2	760	72.2	가용	137	1.3	B	20.0
실시예 7	0.5	520	78.0	가용	135	0.8	B	21.5
실시예 8	0.3	1200	72.0	가용	117	1.2	A	21.8
실시예 9	0.2	420	71.9	가용	130	0.4	B	20.5
실시예 10	0.3	1280	75.0	가용	158	1.5	B	21.0
실시예 11	0.8	850	79.0	가용	148	0.8	A	20.0
실시예 12	1.6	1500	85.0	가용	155	0.3	B	20.4
비교예 1	-	1050	80.0	가용	불투화 때문에 측정할 수 없음			
비교예 2	-	1050	72.5	가용	불투화 때문에 측정할 수 없음			
비교예 3	0.04	800	77.8	가용	230	10	C	20.5
비교예 4	0.02	-	-	불용	-	-	-	-
비교예 5	0.02	-	-	불용	-	-	-	-
비교예 6	2.5	-	-	불용	-	-	-	-
비교예 7	-	650	71.5	가용	195	3.5	C	25.6
비교예 8	(무수)말레산 단위 도입량 2몰%	1100	79.4	가용	220	8	C	31.9
비교예 9	(무수)말레산 단위 도입량 2몰%	720	71.5	가용	180	2.8	B	33.2

[0085]

도면

도면1



도면2

