



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0082491
(43) 공개일자 2015년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/20 (2006.01) C08F 261/04 (2006.01)
C08L 31/02 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/20 (2013.01)
C08F 261/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7014790
(22) 출원일자(국제) 2013년11월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079675
(87) 국제공개번호 WO 2014/069616
국제공개일자 2014년05월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-244018 2012년11월05일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시킴가이사 구라레
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
(72) 발명자
후쿠하라, 다다히토
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471 가부시킴가이사 구라레 내
구마키 요스케
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471 가부시킴가이사 구라레 내
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **현탁 중합용 분산 안정제 및 그것을 사용한 비닐 수지의 제조 방법**

(57) 요약

수성 에멀션으로 이루어진 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제로서, 상기 수성 에멀션이, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 폴리비닐 알코올에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 그래프트 중합체(C)를 함유하는 고흡분을 함유하고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 폴리비닐 알코올(A)의 양이 0.1 내지 18질량%이고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양이 7 내지 80질량%이며, 또한, 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 상기 고흡분의 중량 평균 분자량이 110만 이하인 현탁 중합용 분산 안정제로 한다. 이러한 현탁 중합용 분산 안정제는 중합 안정성이나 취급성이 우수하다. 또한, 당해 현탁 중합용 분산 안정제를 사용하여 수득되는 비닐 수지는 가소제 흡수성이 양호하다.

(52) CPC특허분류

C08L 31/02 (2013.01)

C08L 51/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수성 에멀션으로 이루어진 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제로서,
 상기 수성 에멀션이, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 폴리비닐 알코올에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 그래프트 중합체(C)를 함유하는 고형분을 함유하고,
 (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 폴리비닐 알코올(A)의 양이 0.1 내지 18질량%이고,
 (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양이 7 내지 80질량%이며, 또한,
 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 상기 고형분의 중량 평균 분자량이 110만 이하인 현탁 중합용 분산 안정제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수성 에멀션 중의, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 합계 함유량이 30 내지 70질량%인, 현탁 중합용 분산 안정제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리비닐 에스테르(B)가 폴리아세트산 비닐인, 현탁 중합용 분산 안정제.

청구항 4

수성 매체 중에서, 폴리비닐 알코올(A)의 존재 하에, 비닐 에스테르 단량체를 중합시킴으로써 상기 수성 에멀션을 수득하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리비닐 알코올(A) 1 내지 32질량부에 대하여, 상기 비닐 에스테르 단량체 100질량부를 중합시키는, 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 연쇄 이동제의 존재 하에, 상기 중합을 실시하는, 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 원료의 폴리비닐 알코올(A)의 반응률이 20 내지 97질량%인, 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 현탁 중합용 분산 안정제의 존재 하에, 수성 매체 중에서, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 비닐 수지의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 수성 매체에 대한 상기 비닐 화합물의 질량비(비닐 화합물/수성 매체)가 0.75 내지 1.25인, 비닐 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 수성 에멀션으로 이루어진 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제 및 이의 제조 방법에 관한

[0001]

것이다. 또한, 본 발명은, 현탁 중합용 분산 안정제의 존재 하에서, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 비닐 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래로부터, 비닐 화합물(예를 들어, 염화 비닐)의 현탁 중합용 분산 안정제로서, 부분 비누화 폴리비닐 알코올(이하, 폴리비닐 알코올을 PVA라고 약기하는 경우가 있음)을 사용하는 것이 알려져 있다. 현탁 중합용 분산 안정제에 요구되는 효과로서는, 가소제 흡수성이 높고 가공성이 우수한 비닐 수지가 수득되는 것; 중합 후에 잔존하는 단량체 성분의 제거가 용이한 것, 중합 안정성이 향상되고, 조대(粗大) 수지 입자의 발생이 억제되는 것 등을 들 수 있다. 또한, 고형분 비율이 높은 경우에서도, 분산 안정제 용액이 안정적이고, 분산 안정제가 취급성이 우수한 것도 요구되고 있다. 하지만, 부분 비누화 PVA는 물에 대한 용해성이 낮고, 고농도의 수용액을 수득하는 것이 곤란하며, 취급성이 불충분하였다. 또한, 중합 안정성도 낮았다.

[0003] 분산 안정제의 취급성을 향상시키기 위해, PVA의 수용성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다. 특허문헌 1 및 2에는, 저중합도, 저비누화도, 및 측쇄에 친수성인 옥시알킬렌기를 갖는 PVA를 사용한 현탁 중합용 분산 안정제가 기재되어 있다. 하지만, 당해 분산 안정제는 취급성이 여전히 불충분한 경우가 있는데다, 수득되는 중합체의 가소제 흡수성을 향상시키는 효과 및 중합 안정성을 향상시키는 효과도 불충분하였다. 특허문헌 3 및 4에는, 이온성기를 갖는 PVA를 사용한 현탁 중합용 분산 안정제가 기재되어 있다. 하지만, 당해 분산 안정제는 취급성이 여전히 불충분한데다, 중합 안정성을 향상시키는 효과도 불충분한 경우가 있었다.

[0004] 특허문헌 5에는, 수성 에멀션을 사용한 현탁 중합용 분산 안정제가 기재되어 있다. 하지만, 당해 분산 안정제는 가소제 흡수성이나 중합 안정성이 불충분한 경우가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 특개평9-100301호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 특개평10-147604호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 특개2007-063369호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 특개평10-168128호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 공개특허공보 특개평9-132608호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 염화 비닐을 비롯한 비닐 화합물을 현탁 중합할 때에 분산 안정제에 요구되는, 중합 안정성이 우수하고, 수득되는 비닐 수지의 가소제 흡수성이 양호하며, 또한 취급성이 우수한 현탁 중합용 분산 안정제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이러한 현탁 중합용 분산 안정제의 존재 하에서, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 비닐 수지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 이러한 현상을 감안하여 예의 검토한 결과, 수성 에멀션으로 이루어진 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제로서, 상기 수성 에멀션이, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 폴리비닐 알코올에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 그래프트 중합체(C)를 함유하는 고형분을 함유하고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 폴리비닐 알코올(A)의 양이 0.1 내지 18질량%이고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양이 7 내지 80질량%이고, 또한, 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 상기 고형분의 중량 평균 분자량이 110만 이하인 현탁 중합용 분산 안정제에 의해, 상기 과제가 해결되는 것을 발견하였다.

[0008] 상기 현탁 중합용 분산 안정제에 있어서, 상기 수성 에멀션 중의, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르(B)

및 그래프트 중합체(C)의 합계 함유량이 30 내지 70질량%인 것이 적합하다. 폴리비닐 에스테르(B)가 폴리아세트산 비닐인 것도 적합하다.

[0009] 상기 과제는, 수성 매체 중에서, 폴리비닐 알코올(A)의 존재 하에, 비닐 에스테르 단량체를 중합시킴으로써 상기 수성 에멀션을 획득하는 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법에 의해서도 해결된다.

[0010] 이때, 폴리비닐 알코올(A) 1 내지 32질량부에 대하여, 상기 비닐 에스테르 단량체 100질량부를 중합시키는 것이 적합하다. 연쇄 이동제의 존재 하에, 상기 중합을 실시하는 것도 적합하다. 원료의 폴리비닐 알코올(A)의 반응율이 20 내지 97질량%인 것도 적합하다.

[0011] 상기 현탁 중합용 분산 안정제의 존재 하에, 수성 매체 중에서, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 비닐 수지의 제조 방법이 본 발명의 적합한 실시형태이다. 이때, 상기 수성 매체에 대한 상기 비닐 화합물의 질량비(비닐 화합물/수성 매체)가 0.75 내지 1.25인 것이 적합하다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제는, 중합 안정성을 향상시키는 효과가 우수하다. 특히, 중합이 불안정해지기 쉬운 조건 하에서 중합을 실시한 경우라도, 조대 입자의 형성이 억제되고, 입자 직경이 균일한 입자를 획득할 수 있다. 또한, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제는, 획득되는 수지의 가소제 흡수성을 향상시키는 효과도 우수하다. 특히, 분산 안정제의 사용량이 적은 경우라도, 가소제 흡수성이 높고 가공이 용이한 비닐 수지 입자를 획득할 수 있다. 또한, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제는, 고형분 비율이 높은 경우에서도, 에멀션이 안정적이며, 취급성 및 생산성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] [현탁 중합용 분산 안정제]

[0014] 본 발명의 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제는, 수성 에멀션(이하, 수성 에멀션을 에멀션이라고 약기하는 경우가 있음)으로 이루어진 것으로서, 상기 수성 에멀션이, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 폴리비닐 알코올에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜서 이루어진 그래프트 중합체(C)를 함유하는 고형분을 함유하고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 PVA(A)의 양이 0.1 내지 18질량%이고, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양이 7 내지 80질량%이고, 또한, 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 상기 고형분의 중량 평균 분자량이 110만 이하인 것이다.

[0015] 본 발명의 에멀션은 고형분으로서, 폴리비닐 알코올(A), 폴리비닐 에스테르 (B), 및 폴리비닐 알코올에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 그래프트 중합체(C)를 함유한다. 이 중, PVA(A)는 분산제로서 기능한다. 그리고, 상기 에멀션을 분산 안정제로서 사용하여 현탁 중합을 실시했을 때에, PVA(A)에 의해 에멀션의 친수성이 향상되기 때문에, 계면 활성 작용이 강해지고, 중합 안정성이 향상되는 동시에, 획득되는 비닐 수지의 가소제 흡수성이 향상된다.

[0016] 에멀션이 보다 안정화되는 관점, 에멀션의 친수성 향상에 의한 현탁 중합용 분산 안정제로서의 성능이 보다 향상되는 관점, 및, 에멀션을 후술하는 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법에 의해 획득할 경우의 그래프트 중합체(C) 함유량의 조절의 용이성의 관점에서, 본 발명의 에멀션 중의 PVA(A)의 비누화도는, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 73몰% 이상이다. PVA(A)의 비누화도는, 바람직하게는 99.5몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 85몰% 이하이다. PVA(A)의 비누화도는 JIS-K6726에 준하여 측정함으로써 획득되는 값이다.

[0017] 에멀션이 안정화되는 관점 및 현탁 중합용 분산 안정제로서의 성능이 보다 향상되는 관점에서 PVA(A)의 점도 평균 중합도는, 바람직하게는 100 내지 8000이고, 보다 바람직하게는 100 내지 4000이고, 더욱 바람직하게는 150 내지 3000이다. PVA(A)의 점도 평균 중합도는, 당해 PVA를 실질적으로 완전히 비누화한 후, 아세틸화하여 폴리비닐 에스테르로 한 후, 아세톤 용액 중의 극한 점도의 측정으로부터 나카지마의 식(나카지마 아키오(中島章夫): 고분자 화학 6(1949))을 이용해서 산출 되는 것이다.

[0018] PVA(A)는, 종래 공지의 방법에 따라, 비닐 에스테르 단량체를 중합하고, 획득된 중합체를 상법(常法)에 의해 비누화함으로써 획득할 수 있다. 비닐 에스테르 단량체를 중합하는 방법으로서, 용액 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등, 종래 공지의 방법을 적용할 수 있다. 중합 촉매로서는, 중합 방법에 따라, 아조계

촉매, 과산화물계 촉매, 레독스계 촉매 등이 적절히 선택된다. 비누화 반응은, 종래 공지의 알칼리 촉매 또는 산 촉매를 사용하는 가알코올 분해, 가수분해 등을 적용할 수 있고, 이 중에서도 메탄올을 용제로 하고, 가성소다(NaOH) 촉매를 사용하는 비누화 반응이 간편해서 가장 바람직하다.

[0019] PVA(A)의 제조에 사용되는 비닐 에스테르 단량체는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 이소부티르산 비닐, 피발산 비닐, 버사르산 비닐, 카프로산 비닐, 카프릴산 비닐, 라우르산 비닐, 팔미트산 비닐, 스테아르산 비닐, 올레산 비닐, 벤조산 비닐 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아세트산 비닐이 가장 바람직하다.

[0020] PVA(A)는, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 기타 단량체를 공중합시킨 것이라도 문제 없다. 이러한 PVA의 합성에 사용할 수 있는 기타 단량체로서, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, n-부틸, 이소부틸렌 등의 α-올레핀; 아크릴산 및 이의 염; 아크릴 아마이드; N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드프로판설폰산 및 이의 염, 아크릴아미드프로필디메틸아민 및 이의 염 또는 이의 4급염, N-메틸올아크릴아미드 및 이의 유도체 등의 아크릴아미드 유도체; 메타크릴아미드; N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, 메타크릴아미드프로판설폰산 및 이의 염, 메타크릴아미드프로필디메틸아민 및 이의 염 또는 이의 4급염, N-메틸올메타크릴아미드 및 이의 유도체 등의 메타크릴아미드 유도체; 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-프로필 비닐 에테르, i-프로필 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, i-부틸 비닐 에테르, t-부틸 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 스테아릴 비닐 에테르, 2,3-디아세톡시-1-비닐옥시프로판 등의 비닐 에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴류; 염화 비닐, 불화 비닐 등의 할로겐화 비닐류; 염화 비닐리덴, 불화 비닐리덴 등의 할로겐화 비닐리덴류; 아세트산 알릴, 2,3-디아세톡시-1-알릴옥시프로판, 염화 알릴 등의 알릴 화합물; 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등의 불포화 디카복실산 및 이의 염 또는 이의 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물; 아세트산 이소프로페닐 등을 들 수 있다. PVA(A) 중의 이러한 기타 단량체의 공중합량은 통상 10몰% 이하이다. 또한, 비닐 에스테르 단량체를 통상의 중합 조건보다도 높은 온도 하에서 중합하여 수득한 중합체를 비누화하여 수득되는, 1,2-글리콜 함유량이 높은 폴리비닐 알코올도 PVA(A)로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우의 1,2-글리콜 결합 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 1.9몰% 이상, 바람직하게는 2.0몰% 이상, 더욱 바람직하게는 2.1몰% 이상의 것을 사용할 수 있다. 1,2-글리콜 결합이 상기 범위에 있을 때, 에멀션에 포함되는 입자의 입자 직경이 보다 작은 분산 안정제를 수득하는 것이 가능하다.

[0021] 또한, PVA(A)를 합성할 때에, 그 중합도를 조절, 또는 그 말단에 변성기를 도입할 목적으로, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 연쇄 이동제를 사용해도 문제 없다. 연쇄 이동제로서는, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 알데히드류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류; 2-하이드록시에탄티올, 3-머캅토 프로피온산, 도데칸티올, 티오아세트산 등의 티올류; 4염화탄소, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌 등의 할로겐화 탄화수소류; 포스핀산 나트륨 1수화물 등의 포스핀산염류를 들 수 있다. 그 중에서도 티올류, 알데히드류 및 케톤류가 적합하게 사용된다. 연쇄 이동제의 첨가량은, 첨가하는 연쇄 이동제의 연쇄 이동 상수 및 목적으로 하는 폴리비닐 에스테르의 중합도에 따라 결정하면 좋다. 일반적으로 비닐 에스테르 단량체에 대하여 0.1질량% 이상 10질량% 이하가 바람직하다.

[0022] PVA(A)의 중량 평균 분자량/수평균 분자량(Mw/Mn)의 값에는 특별히 제한은 없지만, 통상 10 이하이고, 6 이하인 것이 에멀션의 안정성의 관점에서 바람직하다.

[0023] PVA(A)의 잔존 비닐 에스테르기의 블록 캐릭터는 특별히 제한은 없지만, 통상 1.0 이하이고, 에멀션의 입자 직경을 컨트롤함으로써, 에멀션의 안정성을 확보하는 관점에서는 바람직하게는 0.8 이하이고, 보다 바람직하게는 0.6 이하이다.

[0024] 상술한 블록 캐릭터란 잔존 에스테르기와 에스테르기의 비누화에 의해 생기는 수산기의 분포를 나타낸 수치이며, 0에서 2 사이의 값을 취한다. 0이 완전히 블록적으로 에스테르기 또는 수산기가 분포되어 있다는 것을 나타내고, 값이 증가함에 따라 교호성(交互性)이 증가하고, 1이 에스테르기와 수산기가 완전히 랜덤하게 존재하는 것을 나타내고, 2가 에스테르기와 수산기가 완전히 교호하여 존재하는 것을 나타내고 있다.

[0025] 상술한 블록 캐릭터는 비닐 에스테르 단량체의 종류, 촉매나 용매 등의 비누화 조건, 비누화 후의 열처리 등으로 조정할 수 있다.

[0026] 본 발명의 에멀션 중의 폴리비닐 에스테르(B)는 분산질을 구성한다. 폴리비닐 에스테르(B)의 합성에 사용되는 비닐 에스테르 단량체로서는, 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 발레르산 비닐,

라우르산 비닐, 스테아르산 비닐, 피발산 비닐, 아세트산 이소프로페닐, 팔미트산 비닐, 벤조산 비닐 등을 들 수 있다. 비닐 에스테르 단량체는 단독 중합시켜도 좋고, 비닐 에스테르 단량체에 대하여 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 기타 단량체를 공중합시켜도 상관 없다. 이 중에서도 아세트산 비닐의 단독 중합체, 또는 공중합체가 생산성, 경제성, 취급성의 관점에서 바람직하다.

[0027] 상기 비닐 에스테르 단량체에 공중합시키는 기타 단량체로서는 예를 들어, (메트)아크릴산, 말레산, 이타콘산, 크로톤산 등의 불포화산 또는 이의 에스테르 또는 염 또는 무수물, (메트)아크릴아미드 또는 이의 유도체, 알릴 설펜산 나트륨 또는 메탈알릴설펜산 나트륨 등의 불포화 설펜산염류, 알킬 비닐 에테르, 아세토아세틸 기 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 옥시알킬렌기 함유 불포화 단량체, 제4급 암모늄 염 함유 불포화 비닐 단량체, 에틸렌, 프로필렌, α -옥텐, α -도데센 등의 α -올레핀류, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 불화 비닐, 불화 비닐리덴, (메트)아크릴로니트릴, 비닐알콕시실란류, 스티렌 등을 들 수 있다. 폴리비닐 에스테르(B) 중의 이러한 기타 단량체의 공중합량은 통상 10몰% 이하이다.

[0028] 폴리비닐 에스테르(B)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법을 사용하여, 그래프트 중합체(C)와 동시에 생성시킴으로써 수득하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 에멀션 중의 그래프트 중합체(C)는, PVA에 비닐 에스테르 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 것이다. 그래프트 중합체(C)의 제조에 사용되는 PVA는 특별히 한정되지 않지만, PVA(A)로서 사용되는 것으로서 상술한 것을 적합하게 사용할 수 있다. 그래프트 중합체(C)의 제조에 사용되는 비닐 에스테르 단량체도 특별히 한정되지 않지만, 폴리비닐 에스테르(B)의 제조에 사용되는 비닐 에스테르 단량체로서 상술한 것을 적합하게 사용할 수 있다. 그래프트 중합체(C)는 PVA에 대하여, 비닐 에스테르 단량체와 함께, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 기타 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 것이라도 상관없다. 기타 단량체로서는, 폴리비닐 에스테르(B)를 제조할 경우에, 비닐 에스테르 단량체에 대하여, 공중합시키는 기타 단량체로서 상술한 것을 적합하게 사용할 수 있다. 그래프트 중합체(C)에서의, 그래프트 중합에 의해 도입된 단량체 단위의 합계에 대한, 기타 단량체에 유래하는 단위의 양은 통상 10몰% 이하이다. 그래프트 중합체(C)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 제조 방법을 사용하여, 폴리비닐 에스테르(B)와 동시에 생성시킴으로써 수득하는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 에멀션 중의 고형분은, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C) 이외의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 고형분 중에서의, 이러한 성분의 함유량은 통상 10질량% 이하이다.

[0031] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제는, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 각종 첨가제를 함유해도 좋다. 첨가제로서는 예를 들어, 알데히드류, 할로겐화 탄화수소류, 머캅탄류 등의 중합 조절제; 페놀 화합물, 황 화합물, N-옥사이드 화합물 등의 중합 금지제; pH 조정제; 가교제; 방부제; 방미(防黴)제; 블로킹 방지제; 소포제 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제를 사용하여 비닐 화합물의 현탁 중합을 실시했을 때에, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B), 및 그래프트 중합체(C)는 각각 다른 작용을 가진다. PVA(A)는 주로, 비닐 화합물의 계면에 존재해서 계면 활성제로서 작용하거나, 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 분산 안정제로서 작용하거나 한다. 폴리비닐 에스테르(B)는 주로, 비닐 화합물에 용해되어 수득되는 비닐 수지의 모폴로지 변화에 관여한다. 그래프트 중합체(C)는, 비닐 화합물에 용해되는 부위와 친수성기를 갖고 있기 때문에, PVA(A)가 갖는 작용과 폴리비닐 에스테르(B)가 갖는 작용의 양쪽을 갖는다. 그리고, 그래프트 중합체(C)는 주로, 비닐 화합물 계면에 존재하여 계면 활성제로서 작용하거나, 수득되는 비닐 수지의 모폴로지 변화에 관여하거나 한다. 이들 3종류의 성분은 서로 상호 작용하고 있고, 현탁 중합용 분산 안정제로서 비닐 화합물의 중합 안정성이나, 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성의 향상에 기여한다. 즉, 이들 비율이 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 성능 향상에 중요하다.

[0033] 본 발명의 에멀션에 있어서, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 합계량에 대한 PVA(A)의 양이 0.1질량% 이상 18질량% 이하인 것이 중요하다. PVA(A)의 양은 0.5질량% 이상 16질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. PVA(A)의 양이 0.1질량% 미만이면, 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)를 분산 안정화시키는 것이 곤란해져 에멀션의 안정성이 저하되거나, 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성이 저하되거나, 현탁 중합을 실시할 때의 중합 안정성이 저하되는 등의 문제가 발생한다. 한편, PVA(A)의 양이 18질량%를 초과하면, 에멀션 점도가 증대하여 취급하기 어려워지거나, 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성이 저하되거나, 현탁 중합을 실시할 때의 중합 안정성이 저하되는 등의 문제가 발생한다.

- [0034] 후술하는, 본 발명의 제조 방법을 사용하여 현탁 중합용 분산 안정제를 제조할 경우, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 PVA(A)의 양은, PVA(A)의 비누화도 또는 중합도를 조정하는 것, PVA(A)의 사용량을 조정하는 것, 연쇄 이동제나 첨가제 등을 사용하는 것 등에 의해 그래프트 반응의 확률을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 에멀션에 있어서, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양이 7질량% 이상 80질량% 이하인 것이 중요하다. 그래프트 중합체(C)의 양이 10질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이상 65질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 그래프트 중합체(C)의 양이 7질량% 미만인 경우 및 80질량%를 초과할 경우에는, 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성이 저하되거나, 현탁 중합을 실시할 때의 중합 안정성이 저하되거나 한다.
- [0036] 후술하는, 본 발명의 제조 방법을 사용하여 현탁 중합용 분산 안정제를 제조할 경우, (A), (B) 및 (C)의 합계량에 대한 그래프트 중합체(C)의 양은, PVA(A)의 비누화도 또는 중합도를 조정하는 것, PVA(A)의 사용량을 조정하는 것, 합성 시의 조건, 연쇄 이동제를 사용하는 것 등에 의해 PVA(A)에 그래프트하는 폴리비닐 에스테르(B)의 양을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.
- [0037] 에멀션 중의 PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 함유량은, 이들의 물 또는 유기 용매에 대한 용해성의 차이를 이용하여 구할 수 있다. 본 발명에 있어서, 에멀션 중의 PVA(A)의 함유량은 이하와 같이 구한다. 에멀션을 원심 분리하여 상청액을 회수한다. 당해 상청액 중에는 수용성의 PVA(A)만 포함되기 때문에, 당해 상청액을 건조시켜서 석출한 고체의 중량을 측정함으로써, PVA(A)의 함유량을 구한다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 에멀션 중의 그래프트 중합체(C)의 함유량은, 톨루엔에 대한 용해성의 차이(일본 공개특허공보 특개평10-081865호 참조)를 이용하여 구한다. 이 방법은, PVA(A) 및 그래프트 중합체(C)가 톨루엔에 불용해성인 것을 이용한다. 에멀션을 건조시켜서 수득된 고형분을 톨루엔에 침지시킨다. 가용분이 용해되기 위해서 충분한 시간(1일 정도)이 경과한 후, 톨루엔 중의 불용분을 회수한다. 당해 불용분을 건조시켜서 중량을 측정함으로써, 에멀션 중의 PVA(A) 및 그래프트 중합체(C)의 합계 함유량을 구할 수 있다. 이 합계 함유량으로부터 상술한 방법으로 구한 PVA(A)의 함유량을 뺀으로써, 에멀션 중의 그래프트 중합체(C)의 함유량을 구할 수 있다. 또한, 아세톤 및 물로 에멀션을 세정함으로써 그래프트 중합체의 함유량을 구하는 방법(특허문헌 5, 일본 공개특허공보 특개2005-82665호 참조)도 알려져 있다. 아세톤에 의해 폴리비닐 에스테르를 제거한 후에 물에 의해 PVA를 제거함으로써, 그래프트 중합체의 함유량을 구할 수 있다. 당해 방법에 의해 수득된 값과, 상술한 톨루엔을 사용한 방법에 의해 수득된 값은 거의 일치한다.
- [0039] 본 발명의 에멀션 중의, PVA(A), 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 합계 함유량이 30질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 35질량% 이상 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 35질량% 이상 65질량% 이하가 더욱 바람직하다. 이 함유량이 30질량% 미만이면 생산성, 경제성의 면에서 바람직하지 않거나, 에멀션의 점도가 너무 내려가서 에멀션의 용액 안정성이 저하되는 등의 문제가 생길 가능성이 있다. 또한 70질량%를 초과할 경우, 에멀션의 점도가 증대하고, 취급성이 저하될 가능성이 있다.
- [0040] 본 발명의 에멀션 중의 고형분의 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정된 중량 평균 분자량이 110만 이하인 것이 중요하다. 당해 중량 평균 분자량은 100 만 이하가 바람직하고, 85만 이하가 보다 바람직하고, 65만 이하가 더욱 바람직하고, 55만 이하인 것이 특히 바람직하고, 35만 이하가 가장 바람직하다. 고형분의 중량 평균 분자량이 110만을 초과하면, 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성이 저하되거나, 비닐 화합물의 현탁 중합을 실시할 때의 중합 안정성이 저하된다. 또한, 에멀션의 점도가 증대하거나, 방치 안정성이 악화되기 때문에 바람직하지 않다. 고형분의 중량 평균 분자량은 통상 3만 이상이다. 본 발명에 있어서, 에멀션 중의 고형분의 중량 평균 분자량은, 에멀션을 건조시켜서 수득되는 고형분을 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 측정함으로써 구한다.
- [0041] 후술하는, 본 발명의 제조 방법을 사용하여 현탁 중합용 분산 안정제를 제조할 경우, 상기 중량 평균 분자량의 값은, PVA(A)의 비누화도 또는 중합도를 조정하는 것, PVA(A)의 종류나 사용량을 조정하는 것, 중합 개시제의 선택, 연쇄 이동제를 사용하는 것 등에 의해 그래프트 중합체(C)의 골격이나 분지의 길이를 변화시킴으로써 조절할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 에멀션에 있어서, 에멀션에 포함되는 입자의 평균 직경은, 동적 광산란법에 의한 측정값이 2 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 μ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.8 μ m 이하이다. 평균 입자 직경이 2 μ m를 초과한 경우, 에멀션의 안정성이 저하될 우려가 있다. 동적 광산란법에 의한 측정값은, 예를 들어, 오즈카 덴시 가부시기가이샤 제조의 레이저 제타 전위계 ELS-8000 등을 사용하여 실시할 수 있다. 평균 입자 직경은,

합성 시의 비닐 에스테르 단량체와 PVA(A)의 중량비, 또한 에멀션의 제조 조건(중합 온도, 중합 시간, 단량체의 종류, 중합 개시제의 종류, PVA(A)의 첨가 시기, 연쇄 이동제의 사용량 등)을 적절히 선택함으로써 조정된다.

[0043] 본 발명의 에멀션은, 수성 매체 중에서, PVA(A)의 존재 하에, 비닐 에스테르 단량체를 중합시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다. 당해 방법에 의하면, 간편하게 본 발명의 에멀션을 제조할 수 있다. 원료의 비닐 에스테르 단량체는, 폴리비닐 에스테르(B)의 제조에 사용되는 것으로서 상술한 것을 적합하게 사용할 수 있다. 상기 제조 방법에 있어서, 비닐 에스테르 단량체와 함께, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 기타 단량체를 중합시켜도 상관없다. 기타 단량체로서는, 폴리비닐 에스테르(B)를 제조할 경우에, 비닐 에스테르 단량체에 대하여, 공중합시키는 기타 단량체로서 상술한 것을 적합하게 사용할 수 있다.

[0044] 상기 제조 방법에 있어서, 중합 방법은 특별히 제한되지 않지만, PVA(A) 수용액 중에, 비닐 에스테르 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 유화 중합하는 방법을 들 수 있다. 여기에서, 비닐 에스테르 단량체는 동시에 첨가해도 좋고, 연속적으로 첨가해도 좋다. 상기 중합 개시제로서는, 과산화수소, 과황산 암모늄 및 과황산 칼륨 등의 과산화물계 중합 개시제 등을 들 수 있다. 당해 중합 개시제는 환원제와 병용하여, 레독스계에서 사용되는 경우도 있다. 그 경우, 통상, 과산화 수소는 타르타르산, 타르타르산 나트륨, L-아스코르브산, 론갈리트 등과 함께 사용할 수 있다. 또한, 과황산 암모늄, 과황산 칼륨은 아황산 수소 나트륨, 탄산수소 나트륨 등과 함께 사용되는 경우도 있다.

[0045] 상기 제조 방법에 있어서, 에멀션이 안정화되는 관점 또는 그래프트 중합체(C)의 비율의 조정이 용이해지는 관점에서, 연쇄 이동제의 존재 하에, 중합을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 연쇄 이동제를 사용함으로써, 에멀션 중의 고형분의 중량 평균 분자량이 낮아지기 때문에, 현탁 중합용 분산 안정제의 성능이 보다 향상된다. 연쇄 이동제의 첨가 방법은 일시에 첨가해도 좋고, 연속적으로 첨가해도 좋다. 연쇄 이동제의 사용량은, 비닐 에스테르 단량체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 이상 50질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.05질량부 이상 50질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.1질량부 이상 40질량부 이하의 비율이다.

[0046] 상기 연쇄 이동제로서는, 티올 화합물 및 알데히드 화합물을 들 수 있다. 상기 티올 화합물은 특별히 한정되지 않고, 알킬티올, 관능기를 갖는 티올의 어느쪽도 사용할 수 있다. 알킬티올을 사용할 경우, 취급면, 악취의 면에서 탄소수 4 이상 18 이하의 직쇄 또는 분기(分岐)의 알킬티올이 바람직하다. 그 예로서, n-부탄티올, n-펜탄티올, n-헥산티올, 사이클로헥산티올, 아다만틸티올, n-헵탄티올, n-옥탄티올, n-노난티올, n-데칸티올, n-운데칸티올, n-도데칸티올, t-도데칸티올, n-헥사데칸티올, n-옥타데칸티올 등을 들 수 있다. 관능기를 갖는 티올로서는, 티오 아세트산, 머캅토아세트산, 3-머캅토프로피온산, 3-머캅토프로판설폰산, 2-머캅토테탄올 등을 들 수 있다. 상기 제조 방법에 있어서, 연쇄 이동제는 단독으로, 또는, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0047] 본 발명의 제조 방법에 있어서, PVA(A) 1 내지 32질량부에 대하여, 상기 비닐 에스테르 단량체 100질량부를 중합시키는 것이 바람직하다. 비닐 에스테르 단량체 100질량부에 대한 PVA(A)의 양은 2 내지 27질량부가 보다 바람직하고, 2 내지 24질량부가 더욱 바람직하고, 2 내지 21질량부가 특히 바람직하다. PVA(A)의 양이 32질량부를 초과하는 경우, 수득되는 에멀션의 점도가 증대되어 생산성 및 취급성이 저하될 가능성이 있다. 또한, 에멀션 합성시의 PVA(A) 수용액의 점도가 증대되어 고형분량이 높은 에멀션을 얻는 것이 곤란해질 가능성이 있어, 그것에 의해, 생산성, 취급성이 저하될 가능성이 있다. 한편, PVA(A)의 양이 1질량부 미만인 경우, 수득되는 에멀션의 입자 직경이 증대되어 에멀션의 안정성이 저하될 가능성이 있다. 또한, 에멀션 합성 중에 비닐 에스테르 단량체가 블록화되고, 에멀션을 수득할 수 없게 될 우려나 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제로서의 성능이 저하될 우려가 있다.

[0048] 상기 제조 방법에 있어서, 원료의 PVA(A)의 반응율이 20질량% 이상 97질량% 이하인 것이 바람직하고, 22질량% 이상 95질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25질량% 이상 93질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 원료의 PVA(A)의 반응율이란, 원료의 PVA(A) 중, 그래프트 중합체(C)에 도입된 것의 비율이다. 이 비율은 PVA(A)의 비누화도나 중합도를 조정하는 것, 또는 PVA(A)와 비닐 에스테르 단량체의 반응의 용이성을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. PVA(A)의 반응율이 20질량% 미만이면, 그래프트 중합체(C)의 친수성이 저하됨으로써 수득되는 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성 저하가 저하될 우려가 있다. 또한, 수득되는 비닐 수지의 가공 공정에서 피쉬 아이(fish eye)가 증가할 우려도 있다. 한편, 97질량%를 초과하면 에멀션 중의 폴리비닐 에스테르(B) 및 그래프트 중합체(C)의 분산 안정성이 낮아지고, 에멀션의 용액 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0049] [비닐 수지의 제조]

- [0050] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 존재 하에, 수성 매체 중에서, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 비닐 수지의 제조 방법이 본 발명의 적합한 실시 형태이다. 원료의 비닐 화합물로서는, 염화 비닐 등의 할로겐화 비닐; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 등의 비닐 에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 이들의 에스테르 및 염; 말레산, 푸마르산, 이들의 에스테르 및 무수물; 스티렌; 아크릴로니트릴; 염화 비닐리덴; 비닐 에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제는, 특히 적합하게는 염화 비닐을 단독으로, 또는 염화 비닐 및 염화 비닐과 공중합하는 것이 가능한 단량체와 함께 현탁 중합할 때에 사용된다. 염화 비닐과 공중합할 수 있는 단량체로서는, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 등의 비닐 에스테르; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸 등의 (메트)아크릴산 에스테르; 에틸렌, 프로필렌 등의 α -올레핀; 무수 말레산, 이타콘산 등의 불포화 디카복실산류; 아크릴로니트릴; 스티렌; 염화 비닐리덴; 비닐 에테르 등을 들 수 있다.
- [0051] 비닐 화합물의 현탁 중합에는, 종래부터 염화 비닐 단량체 등의 중합에 사용되고 있는, 유용성(油溶性) 또는 수용성의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 유용성의 중합 개시제로서는, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트, 디에톡시에틸 퍼옥시디카보네이트 등의 퍼카보네이트 화합물; t-부틸 퍼옥시네오데카네이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-헥실 퍼옥시피발레이트, α -쿠밀 퍼옥시네오데카네이트 등의 퍼에스테르 화합물; 아세틸사이클로헥실설포닐 퍼옥사이드, 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시 아세테이트, 3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 등의 과산화물; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스(4-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 수용성의 중합 개시제로서는, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과산화수소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 유용성 또는 수용성의 중합 개시제는 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 비닐 화합물의 현탁 중합시에, 중합 온도에는 특별히 제한은 없고, 20℃ 정도의 낮은 온도는 물론, 90℃를 초과하는 높은 온도라도 좋다. 또한, 중합 반응계의 제열(除熱) 효율을 높이기 위해서, 리플러스 콘덴서 부착의 중합기를 사용하는 것도 바람직한 실시형태의 하나이다.
- [0053] 비닐 화합물의 현탁 중합시에, 주입하는 비닐 화합물과 수성 매체의 비는 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로, 수성 매체에 대한 비닐 화합물의 비율이 낮을수록, 중합은 안정적이지만 생산성이 낮아지고, 수성 매체에 대한 비닐 화합물의 비율이 높을수록, 생산성은 높아지지만, 중합이 불안정해진다. 본 발명의 비닐 수지의 제조 방법에 있어서, 수성 매체에 대한 비닐 화합물의 질량비(비닐 화합물/수성 매체)는 바람직하게는 0.57 내지 1.25이며, 보다 바람직하게는 0.57 내지 1.11이다. 질량비(비닐 화합물/수성 매체)가 0.57 미만인 경우, 수득되는 비닐 수지의 생산성이 낮아질 우려가 있다. 한편, 질량비(비닐 화합물/수성 매체)가 1.25를 초과하는 경우, 중합 안정성이 저하되고, 조대 수지 입자가 생성될 우려가 있다. 또한, 수득되는 비닐 수지를 성형한 제품의 피쉬 아이가 증가할 우려도 있다.
- [0054] 생산성이 향상되는 관점에서, 본 발명의 비닐 수지의 제조 방법에 있어서, 수성 매체에 대한 비닐 화합물의 질량비(비닐 화합물/수성 매체)가 0.75 내지 1.25인 것이 바람직하다. 이러한 비닐 화합물의 비율이 높고, 일반적으로, 중합이 불안정해지기 쉬운 조건 하에서, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제에 의한 중합 안정성을 향상시키는 효과가 보다 발휘된다.
- [0055] 본 발명의 비닐 수지의 제조 방법에 있어서, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제, 및, 점도 평균 중합도가 650 이상이고, 또한 비누화도가 65몰% 이상인 PVA의 존재 하에, 비닐 화합물을 현탁 중합하는 것이 바람직하다. 이러한 PVA를 병용함으로써, 중합 안정성이 더욱 향상되고, 조대 수지 입자의 발생이 더욱 억제된다.
- [0056] 상기 비닐 수지의 제조 방법에 있어서, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제와 병용되는 PVA의 비누화도는 65몰% 이상인 것이 바람직하고, 65몰% 이상 95몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70몰% 이상 90몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 PVA의 비누화도가 65몰% 미만인 경우에는, 당해 PVA의 수용성이 저하되어 취급성이 악화될 우려가 있다. 또한, 상기 PVA의 비누화도는, JIS-K6726에 준하여 측정하여 수득되는 값이다.
- [0057] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제와 병용되는 PVA의 점도 평균 중합도는 650 이상인 것이 바람직하고, 650 이상 8000 이하인 것이 보다 바람직하고, 650 이상 3500 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 PVA의 점도 평균 중합도가 650 미만인 경우에는, 중합 안정성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 PVA의 점도 평균 중합도는, 당해 PVA를 실질적으로 완전하게 비누화한 후, 아세틸화하여 폴리비닐 에스테르로 한 후, 아세톤 용액 중의 극한 점도의 측정으로부터 나카지마의 식(나카지마 아키오: 고분자 화학 6(1949))을 사용하여 산출된 것이다.
- [0058] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제와 병용되는 PVA의 첨가량에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제 100질량부에 대하여, 40 내지 900질량부가 바람직하고, 100 내지 900질량부가 보다 바람

직하다. 상기 PVA의 첨가량이 40질량부 미만인 경우에는, 중합 안정성에 악영향을 미칠 우려가 있다. 한편, 첨가량이 900질량부를 초과하는 경우에는, 본 발명의 현탁 중합용 분산제를 첨가하는 것에 의한 효과가 불충분해질 우려가 있다.

[0059] 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제와 병용되는 PVA는 단독으로 사용해도 좋고, 특성이 다른 2종류 이상의 것을 병용해도 좋다.

[0060] 본 발명의 비닐 수지의 제조 방법에 있어서, 비닐 화합물을 현탁 중합할 때에 통상 사용되는 메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스 등의 수용성 셀룰로오스 에테르; 젤라틴 등의 수용성 중합체; 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 트리올리레이트, 글리세린 트리스테아레이트, 에틸렌 옥사이드 프로필렌 옥사이드 블록 공중합체 등의 유용성 유화제; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 글리세린 올리에이트, 라우르산 나트륨 등의 수용성 유화제 등을 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제와 병용해도 좋다. 그 첨가량에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 비닐 화합물 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 1.0질량부 이하가 바람직하다.

[0061] 실시예

[0062] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 특별히 언급이 없는 한, 「부」 및 「%」는 각각 질량부 및 질량%를 나타낸다.

[0063] 하기의 제조예에 의해 취득된 에멀션에 대하여, 이하의 방법에 따라서 평가를 실시하였다.

[0064] [에멀션의 중량 평균 분자량(Mw)]

[0065] 에멀션을 온도 20℃, 습도 65%에서 건조(乾固)시키고, 두께 약 500 μ m의 에멀션 필름을 작성하였다. 당해 필름을 헥사플루오로이소프로판올에 용해시키고, 에멀션 중의 고형분이 용해된 용액을 취득한 후, 당해 용액을 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다. [장치: 토소 가부시키가이샤 제조 HLC-8220GPC, 컬럼: GMHHR-H(S)×2, 이동상: 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)+20mM CF₃COONa, 측정 온도: 40℃, 표준(標品): 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)]

[0066] [에멀션 고형분 전량에 대한 PVA(A)의 비율]

[0067] 에멀션을 농도 약 5%로 희석하였다. 희석한 에멀션 약 2g을 알루미늄 용기에 넣고 105℃에서 3시간 건조시켜서, 취득된 고형분의 중량을 측정하였다. 상기희석액의 정확한 고형분 함유량a(%)를 하기 식에 의해 구하였다.

[0068] 고형분 함유량a(%)=[고형분(g)/건조 전의 희석 에멀션(g)]×100

[0069] 이렇게 해서 미리 고형분 함유량을 측정한 희석 에멀션 약 100g을 정밀 칭량하고, 온도 10℃, 회전수 20000rpm의 조건 하 1시간 원심분리를 실시한 후, 상청을 전부 회수하였다. 취득된 상청 약 80g을 알루미늄 용기에 넣고, 105℃에서 24시간 건조시켜서 바짝 말리고, 건조한 고형분을 취득하였다. 상청으로부터 취득된 고형분의 중량을 측정 후, 에멀션 고형분 전량에 대한 PVA(A)의 비율을 하기식에 의해 구하였다.

[0070] PVA(A)의 비율(%)=100×c/[(a/100)×b]

[0071] a: 희석 에멀션의 고형분 함유량(%)

[0072] b: 희석 에멀션의 중량(g)

[0073] c: 상청 중의 고형분 중량(g)

[0074] [PVA(A)의 반응율]

[0075] 에멀션 고형분 전량에 대한 PVA(A)의 비율을 구하기 위하여 사용한 a, b 및 c를 사용하고, 하기 식에 의해, 원료의 PVA(A)의 반응율을 구하였다. 단, 원료의 비닐 에스테르 단량체가 전부 소비된 것으로 한다.

[0076] 원료의 PVA(A)의 반응율(%)=100×{1-c/[(a/100)×b×d]}

[0077] a, b, c: 에멀션 고형분 전량에 대한 PVA(A)의 비율을 구할 경우와 동의(同義)이다.

[0078] d: 에멀션의 제조에 사용한 PVA와 비닐 에스테르 단량체의 합계량에 대한, 에멀션의 제조에 사용한 PVA의 질량

비[PVA/(PVA+ 단량체)]

- [0079] [에멀션 고형분 전량에 대한 폴리비닐 에스테르(B)의 비율]
- [0080] 에멀션을 약 500 μ m의 두께가 되도록 온도 20℃, 습도 65%로 건조(乾固)시켜 에멀션 필름을 작성하였다. 당해 필름 약 0.5g을 정밀 칭량하여 알루미늄 용기에 넣고 105℃에서 3시간 건조시킨 후, 다시 중량을 측정하였다. 하기 식에 의해, 상기 필름 중의 고형분 함유량 α (%)를 구하였다.
- [0081] 필름 중의 고형분 함유량 α (%)=
- [0082] $100 \times [\text{건조 후의 필름 중량(g)}/\text{건조 전의 필름 중량(g)}]$
- [0083] 이렇게 해서 미리 고형분 함유량을 측정한 건조 전의 에멀션 필름 약 0.5g을 정밀 칭량하여 약 50mL의 톨루엔에 침지하고, 실온 중에서 24시간 정치하였다. 이들이 들어간 용기를 손으로 가볍게 흔들어, 바로 불용분을 200메시의 스테인리스 철망으로 회수하였다. 불용분을 철망마다 105℃에서 24시간 건조시킨 후, 중량을 측정하였다. 하기 식에 의해, 에멀션 고형분 전량에 대한, 톨루엔에 불용해성인 PVA(A) 및 그래프트 중합체(C)의 비율을 구하였다.
- [0084] 톨루엔 불용해 성분(%)=
- [0085] $100 \times \text{불용분의 건조 중량(g)}/[\text{건조 전의 필름(g)} \times (\alpha/100)]$
- [0086] 또한, 하기 식에 의해, 에멀션 고형분 전량에 대한 폴리비닐 에스테르(B)의 비율을 구하였다.
- [0087] 폴리비닐 에스테르(B)의 비율(%)=100-톨루엔 불용해 성분(%)
- [0088] [에멀션 고형분 전량에 대한 그래프트 중합체(C)의 비율]
- [0089] 에멀션 고형분 전량에 대한 그래프트 중합체(C)의 비율을, 상술한 방법에 의해 구한, 에멀션 고형분 전량에 대한 PVA(A)의 비율 및 에멀션 고형분 전량에 대한 폴리비닐 에스테르(B)의 비율을 사용하여, 하기 식에 의해 구하였다.
- [0090] 그래프트 중합체(C)의 비율(%)=
- [0091] $100 - [\text{PVA(A)의 비율(%) + 폴리비닐 에스테르(B)의 비율(%)}]$
- [0092] [제조예 1: Em-1의 제조]
- [0093] 환류 냉각기, 적하 깔대기, 온도계, 질소 취입구를 구비한 2L 유리제 중합 용기에 이온 교환수 240부, PVA(A)로서 PVA-2(중합도 300, 비누화도 80몰%) 20부를 주입하고 80℃에서 완전하게 용해하였다. 다음에, 이 PVA 수용액을 질소 치환한 후, 200rpm으로 교반하면서, 1% 과황산 암모늄 수용액 40부 및 아세트산 비닐 단량체 100부를 3시간에 걸쳐서 연속적으로 첨가하고 반응액 중의 단량체가 소실된 것을 확인하고, 중합을 완결시켰다. 수득된 에멀션의 고형분 함유량은 30%, 중량 평균 분자량(Mw)이 85만, 에멀션 고형분 전량에 대한 PVA-2의 비율이 12%, 에멀션 고형분 전량에 대한 폴리비닐 에스테르(B)의 비율이 27%, 에멀션 고형분 전량에 대한 그래프트 중합체(C)의 비율이 61%, 원료의 PVA-2의 반응율이 31%인 에멀션을 수득하였다.
- [0094] [제조예 2 내지 10, 16 내지 18, 20 내지 22, 24: Em-2 내지 10, 16 내지 18, 20 내지 22, 24의 제조]
- [0095] 원료의 비닐 에스테르 단량체의 종류, 원료의 PVA의 종류나 사용량, 이온 교환수의 주입량을 변경한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 표 1에 기재한 에멀션(Em-2 내지 10, 16 내지 18, 20 내지 22, 24)을 제조하였다. 제조 조건 및 수득된 에멀션의 물성값을 표 1에, 원료의 PVA의 종류를 표 2에 기재한다.
- [0096] [제조예 11 내지 15, 19: (Em-11 내지 15, 19)의 제조]
- [0097] 사용하는 PVA의 종류나 사용량, 이온 교환수의 주입량을 변경한 것, 연쇄 이동제를 비닐 에스테르 단량체에 미리 혼합시킨 후, PVA 수용액에 연속적으로 첨가하여 중합을 실시한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 표 1에 기재한 에멀션(Em-11 내지 15, 19)을 제조하였다. 제조 조건 및 수득된 에멀션의 물성값을 표 1에 기재한다. 원료의 PVA의 종류를 표 2에 기재한다. 비닐 에스테르 단량체에 대한 연쇄 이동제의 첨가량을 표 1에 기

재하고, 연쇄 이동계의 종류를 표 3에 기재한다.

[0098]

[제조예 23: (Em-23)의 제조]

[0099]

원료의 PVA의 사용량, 이온 교환수의 주입량 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 중합을 실시하려고 시도해 보았지만, PVA를 용해시킬 때에 수용액의 점도가 너무 상승하여, 겔화되어 버렸기 때문에 중합을 실시할 수 없었다.

[0100]

[제조예 25: (Em-25)의 제조]

[0101]

원료의 PVA의 사용량, 이온 교환수의 주입량 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 중합을 실시하였지만, 중합이 안정적이지 않고 조대한 입자가 생성되어, 역편전을 수득할 수 없었다.

표 1

제조예	수정 에밀션	합성				수정 에밀션 물질값					A의 반응율 (%)		
		비닐 에스테르 단량체		PVA(A)		인쇄 이동계 종류	첨가량계 wt%/VAc	고형분 (%)	A/(A+B+C) (%)	B/(A+B+C) (%)		C/(A+B+C) (%)	
		종류	부	종류	부								
제조예 1	Em-1	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	-	-	30	12	27	61	85만	31
제조예 2	Em-2	프로피온산 비닐	100	PVA-2	20	-	-	30	11	30	59	88만	32
제조예 3	Em-3	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	-	-	30	11	29	60	86만	32
제조예 4	Em-4	아세트산 비닐	100	PVA-3	20	-	-	30	8	26	66	79만	55
제조예 5	Em-5	아세트산 비닐	100	PVA-6	20	-	-	30	11	22	67	98만	32
제조예 6	Em-6	아세트산 비닐	100	PVA-2	5	-	-	40	3	24	73	80만	42
제조예 7	Em-7	아세트산 비닐	100	PVA-2	30	-	-	40	17	26	57	88만	28
제조예 8	Em-8	아세트산 비닐	100	PVA-2	10	-	-	40	6	25	69	87만	37
제조예 9	Em-9	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	-	-	15	11	27	62	86만	32
제조예 10	Em-10	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	-	-	50	11	27	62	88만	34
제조예 11	Em-11	아세트산 비닐	100	PVA-1	20	A	0.5	40	13	45	42	62만	24
제조예 12	Em-12	아세트산 비닐	100	PVA-1	20	B	0.5	40	13	62	25	50만	24
제조예 13	Em-13	아세트산 비닐	100	PVA-1	20	C	0.5	40	13	40	47	80만	24
제조예 14	Em-14	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	A	2.0	40	11	56	33	21만	37
제조예 15	Em-15	아세트산 비닐	100	PVA-2	20	A	5.0	40	10	71	19	10만	40
제조예 16	Em-16	아세트산 비닐	100	PVA-7	20	-	-	40	15	37	48	99만	12
제조예 17	Em-17	아세트산 비닐	100	PVA-8	20	-	-	40	6	22	72	131만	62
제조예 18	Em-18	아세트산 비닐	100	PVA-1	20	-	-	40	14	31	55	120만	15
제조예 19	Em-19	아세트산 비닐	100	PVA-4	7.5	A	0.5	40	7	89	4	80만	4
제조예 20	Em-20	아세트산 비닐	100	PVA-5	2.5	-	-	40	1	12	87	132만	51
제조예 21	Em-21	아세트산 비닐	100	PVA-9	20	-	-	40	4	11	85	67만	79
제조예 22	Em-22	아세트산 비닐	100	PVA-4	7.5	-	-	40	7	88	5	144만	3
제조예 23	Em-23	아세트산 비닐	100	PVA-2	120	-	-	40	-	-	-	-	-
제조예 24	Em-24	아세트산 비닐	100	PVA-2	100	-	-	15	43	32	25	69만	22
제조예 25	Em-25	아세트산 비닐	100	PVA-2	1	-	-	40	-	-	-	-	-

[0102]

표 2

종류	중합도	비누화도 (mol%)
PVA-1	300	88
PVA-2	300	80
PVA-3	300	74
PVA-4	2000	98
PVA-5	1700	88
PVA-6	1700	80
PVA-7	150	88
PVA-8 ¹⁾	300	92
PVA-9 ¹⁾	300	80

1) 말단 티오아세트산 변성 폴리아세트산 비닐 비누화물

[0103]

표 3

종류	연쇄 이동제
A	도데칸티올
B	옥탄티올
C	데실알데히드

[0104]

[실시에 1]

[0105]

[0106]

용량 5L의 오토클레이브에, 염화 비닐 단량체에 대하여 800ppm이 되는 양의 PVA(중합도 2000, 비누화도 80몰%)가 용해된 탈이온수용액 100부, 염화 비닐 단량체에 대하여 고형분 환산으로 400ppm이 되는 양의 Em-1을 각각 주입하고, 주입하는 탈이온수의 합계가 1200부가 되도록 탈이온수를 추가 주입하였다. 이어서, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트의 70% 톨루엔 용액 0.65부 및 t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트의 70% 톨루엔 용액 1.05부를 오토클레이브에 주입하였다. 오토클레이브 안에 압력 0.2MPa가 되도록 질소를 도입한 후, 퍼지(purge)하였다. 이 작업을 5회 반복함으로써, 오토클레이브 안을 충분히 질소 치환한 후, 염화 비닐 940부를 주입하고, 오토클레이브 안의 내용물을 57℃로 승온하고 교반 하에서 염화 비닐 단량체의 중합을 개시하였다. 중합 개시 시에서의 오토클레이브 안의 압력은 0.80MPa이었다. 중합을 개시하고나서 약 3.5시간 경과 후, 오토클레이브 안의 압력이 0.70MPa가 된 시점에서 중합을 정지하고, 미반응의 염화 비닐 단량체를 제거한 후, 중합 반응물을 추출하고, 65℃에서 16시간 건조를 행하여, 염화 비닐 수지 입자를 수득하였다.

[0107]

(염화 비닐 수지 입자의 평가)

[0108]

실시에 1에서 수득된 염화 비닐 수지 입자에 대하여, 평균 입자 직경, 입도 분포, 가소제 흡수성 및 부피 비중을 이하의 방법에 따라서 평가하였다. 평가 결과를 표 4에 기재한다.

[0109]

(1) 평균 입자 직경

[0110]

타일러 메시(Tyler mesh) 기준의 철망을 사용하고, 건식 체(篩) 분석에 의해 입도 분포를 측정하여, 염화 비닐 수지 입자의 평균 입자 직경을 구하였다.

[0111]

(2) 입도 분포

[0112]

수득된 염화 비닐 수지 입자 중에서의, JIS 표준체(篩) 42메시(mesh on)의 것의 함유량을 질량%로

표시하였다.

[0113] A: 0.5% 미만

[0114] B: 0.5% 이상 1% 미만

[0115] C: 1% 이상

[0116] 수득된 염화 비닐 수지 입자 중에서의, JIS 표준체 60메시온의 것의 함유량을 질량%로 표시하였다.

[0117] A: 5% 미만

[0118] B: 5% 이상 10% 미만

[0119] C: 10% 이상

[0120] 또한, 42메시온의 입자의 함유량 및 60메시온의 입자의 함유량은 둘 다, 값이 작을수록 조대 입자가 적고 입도 분포가 샤프하며, 중합 안정성이 우수한 것을 나타내고 있다.

[0121] (3) 가소제 흡수성

[0122] 바닥에 탈지면(0.02g)을 채운 용량 5mL의 주사기에, 염화 비닐 수지 입자 0.5g을 넣고, 추가로 디옥틸 프탈레이트(DOP) 1g을 넣은 후, 15분 정치하였다. 당해 주사기를 3000rpm으로 40분간 원심분리하였다. 원심분리 전후의 주사기 중량의 차로부터, 염화 비닐 수지 입자가 흡수한 DOP의 중량을 구하고, 하기의 계산식으로부터 가소제 흡수성(%)을 구하였다.

[0123] 가소제 흡수성(%)=100×[흡수된 DOP(g)/염화 비닐 수지 입자(g)]

[0124] (4) 부피 비중

[0125] JISK6721에 준거하여, 비닐 수지 입자의 부피 비중을 측정하였다.

[0126] [실시에 2 내지 16]

[0127] Em-1 대신에 Em-2 내지 16을 각각 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하여, 염화 비닐 수지 입자를 수득하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다.

[0128] [실시에 17]

[0129] 사용하는 탈이온수의 양을 함께 1390부로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하고, 염화 비닐 수지 입자를 수득하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 5에 기재한다.

[0130] [비교예 1]

[0131] Em-1을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자는, 42메시온의 것의 비율이 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.

[0132] [비교예 2]

[0133] Em-1 대신에, Em-17을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.

[0134] [비교예 3]

[0135] Em-1 대신에, Em-18을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.

[0136] [비교예 4]

[0137] Em-1 대신에, Em-19를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 비율이 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.

- [0138] [비교예 5]
- [0139] Em-1 대신에, Em-20을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.
- [0140] [비교예 6]
- [0141] Em-1 대신에, Em-21을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고 중합이 다소 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.
- [0142] [비교예 7]
- [0143] Em-1 대신에, Em-22를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 비율이 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.
- [0144] [비교예 8]
- [0145] Em-1 대신에, Em-24를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고 중합 불안정하며, 가소제 흡수성도 불충분하였다.
- [0146] [비교예 9]
- [0147] Em-1 대신에, 중합도 250, 비누화도 60몰%의 무변성 부분 비누화 PVA의 4% 수용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 4에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의 가소제 흡수성은 우수하지만, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고, 평균 입자 직경이 매우 크고 중합이 불안정하였다.
- [0148] [비교예 10]
- [0149] 사용하는 탈이온수의 양을 함께 1390부로 한 것 이외에는 비교예 7과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하고, 염화 비닐 수지 입자를 수득하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 5에 기재한다. 이 경우, 수득된 염화 비닐 수지 입자의 60메시온의 비율이 많고 중합이 다소 불안정하고, 가소제 흡수성이 불충분하였다.
- [0150] [비교예 11]
- [0151] 사용하는 탈이온수의 양을 함께 1390부로 한 것 이외에는 비교예 10과 동일하게 하여 염화 비닐의 현탁 중합을 실시하고, 염화 비닐 수지 입자를 수득하였다. 염화 비닐 수지 입자의 평가 결과를 표 5에 기재한다. 이 경우, 42메시온의 것의 비율, 60메시온의 것의 비율이 둘 다 많고, 평균 입자 직경이 매우 크고 중합이 불안정하였다. 또한, 표 5의 실시예 1, 17, 비교예 6, 10, 비교예 9, 11을 각각 비교하면 본 발명의 에멀션은, 사용하는 염화 비닐의 비율이 많고, 통상, 중합이 불안정해지기 쉬운 조건 하라도, 다른 분산제에 비하여 42메시온의 것이나 60메시온의 것의 비율을 낮게 유지할 수 있고, 특히 중합 안정성에 관하여 우수한 효과를 발휘할 수 있음을 알 수 있다.

표 4

	현탁 중합용 분산 안정제	염화 비닐 수지 입자의 평가 결과				
		평균 입자 직경 (μm)	입도 분포		가소제 흡수성 (%)	부피 비중 (g/cc)
			42 메시온	60 메시온		
실시예 1	Em-1	159.4	A	A	20.7	0.490
실시예 2	Em-2	161.2	A	A	20.5	0.488
실시예 3	Em-3	163.4	A	A	20.6	0.491
실시예 4	Em-4	165.4	A	A	21.0	0.484
실시예 5	Em-5	150.3	A	A	20.0	0.503
실시예 6	Em-6	163.7	A	A	21.0	0.494
실시예 7	Em-7	154.3	A	A	20.1	0.499
실시예 8	Em-8	161.3	A	A	20.9	0.484
실시예 9	Em-9	159.3	A	A	20.6	0.488
실시예 10	Em-10	160.1	A	A	20.3	0.489
실시예 11	Em-11	163.5	A	A	21.6	0.488
실시예 12	Em-12	165.3	A	A	22.0	0.486
실시예 13	Em-13	161.3	A	A	20.5	0.483
실시예 14	Em-14	165.7	A	A	23.5	0.479
실시예 15	Em-15	166.3	A	A	25.0	0.468
실시예 16	Em-16	149.9	B	B	19.0	0.504
비교예 1	-	150.3	C	A	11.8	0.533
비교예 2	Em-17	154.6	C	B	15.5	0.519
비교예 3	Em-18	152.5	C	B	17.3	0.502
비교예 4	Em-19	154.8	C	A	15.3	0.505
비교예 5	Em-20	150.2	C	B	15.9	0.510
비교예 6	Em-21	153.8	B	B	15.6	0.514
비교예 7	Em-22	146.2	C	A	15.0	0.529
비교예 8	Em-24	156.7	C	C	16.3	0.470
비교예 9	PVA	213.4	C	C	24.7	0.450

[0152]

표 5

	현탁 중합용 분산 안정제	염화 비닐 단량체/물	염화 비닐 수지 입자의 평가 결과				
			평균 입자 직경 (μm)	입도 분포		가소제 흡수성 (%)	부피 비중 (g/cc)
				42 메시온	60 메시온		
실시예 1	Em-1	940/1200	159.4	A	A	20.7	0.490
실시예 17	Em-1	940/1390	154.0	A	A	20.8	0.490
비교예 6	Em-21	940/1200	153.8	B	B	15.6	0.514
비교예 10	Em-21	940/1390	152.1	A	B	15.5	0.510
비교예 9	PVA	940/1200	213.4	C	C	24.7	0.459
비교예 11	PVA	940/1390	190.7	C	C	24.6	0.462

[0153]

[0154]

실시예에서 기재되어 있는 바와 같이, 본 발명의, 수성 에멀션으로 이루어진 비닐 화합물의 현탁 중합용 분산 안정제는, 중합 안정성이 높기 때문에 초대 입자가 적고, 입자 직경이 균일한 비닐 수지 입자를 수득할 수 있다. 또한 당해 비닐 수지 입자는 가소제 흡수성도 우수하다. 또한, 고흡분 함유량이 30%를 초과하는 에멀션으로서 생산할 수 있고, 그대로 비닐 화합물의 현탁 중합을 실시하는 중합조에 주입하는 것이 가능하기 때문에, 핸들링성, 경제성이 매우 우수하다. 따라서, 본 발명의 현탁 중합용 분산 안정제의 공업적인 유용성은 극히 높다.