

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 214/06

(45) 공고일자 2003년12월24일

(11) 등록번호 10-0398741

(24) 등록일자 2003년09월04일

(21) 출원번호 10-1998-0049911

(65) 공개번호 특2000-0033168

(22) 출원일자 1998년11월20일

(43) 공개일자 2000년06월15일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 김 경 현
전라남도 여천시 화치동 70-1 (주) 엘지화학 피브이씨 연구소
이 경 우
전라남도 여천시 화치동 70-1 (주) 엘지화학 피브이씨 연구소
김 현 득
전라남도 여천시 화치동 70-1 (주) 엘지화학 피브이씨 연구소

(74) 대리인 김성기

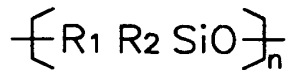
심사관 : 김장강

(54) 영화비닐계수지의제조방법

요약

본 발명은 영화비닐계 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조 방법은 영화비닐 단량체와 제 1 중합 반응 개시제를 혼합하여 제 1 중합물을 형성하는 단계, 상기 제 1 중합물에 영화비닐 단량체와 제 2 중합 반응 개시제를 첨가하고 반응시켜 제 2 중합물을 형성하는 단계로 구성된 영화비닐계 수지를 제조하는 방법에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실록산계 중합체를 상기 제 1 및 제 2 중합 반응 단계에 각각 또는 모두 첨가한다. 상기한 방법으로 제조된 영화비닐 수지는 열안정성 및 충격강도가 우수하고, 다이 스웰(Die Swell) 현상이 거의 발생하지 않는다.

[화학식 1]



(상기 식에서 R₁은 수소원자, 알킬기, 할로알킬기, 아릴기, 할로아릴기, 아라알킬기, 폴리에테르기, 불소기, 이미노기, 에폭시기, 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 치환기를 함유하고 있는 탄소수가 1~12인 탄화수소이고,

R₂는 불포화 결합을 함유하지 않는 탄소수 1~12인 탄화수소이며,

n은 10~2,000이다.)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

<1> [산업상 이용 분야]

<2> 본 발명은 영화비닐계 수지의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 성형성 및 충격성이 우수한 영화비닐계 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 영화비닐계 수지는 저렴한 가격과 우수한 기계적 강도, 화공약품에 대한 안정성 및 내후성 특성을 가지고 있어서 종래부터 프로파일(Profile), 파이프, 전선용관, 바닥재, 건축용 내, 외장재 등에 광범위하게 사용되어 왔다.

<5> 그러나 영화비닐계 수지는 압출 가공할 때에 다이 스웰(Die Swell) 현상이 심하게 발생하여 두께가 얇은 박막이나 이형 압출 등과 같은 고도의 치수 안정성(Dimensional Stability)과 정밀도를 요구하는 제품 성형이 어려웠다. 또한, 영화비닐계 수지는 충격성이 다른 소재에 비하여 취약하여 성형품이 사용되

는 도중이나 설치 후에 파괴되기 쉬운 단점이 있다. 따라서, 영화비닐계 수지의 다이 스웰 현상을 방지하고, 충격성을 향상시키기 위하여 다음과 같이 다양한 시도가 있어왔다.

- <6> 먼저, 영화비닐계 수지의 다이 스웰 현상을 방지하기 위한 한가지 방법으로는 영화비닐계 수지 배합시 활성이 강한 활제를 과량으로 첨가하여 수지의 활성을 크게 증가시키는 방법이다. 그러나 이 방법은 첨가되는 활제의 영화비닐계 수지에 대한 상용성이 상대적으로 나빠 성형된 제품의 표면으로 활제가 전이되어 제품 외관을 손상시키고 가공시 성형 제품의 금형에 축적되어 제품 오염 및 결함의 원인이 되는 플레이트-아웃(Plate-Out) 현상이 발생하는 등의 문제점이 있다.
- <7> 영화비닐계 수지의 다이 스웰 현상을 개선하기 위한 다른 방법으로는 가공조제(Processing-aid)인 고중합도 메틸메타아크릴레이트계 중합수지를 첨가하여 영화비닐계 수지의 용융을 촉진시키는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 외관 물성에는 문제가 없으나 수지의 용융점도가 높아져 오히려 정밀 가공이 어려워지는 문제점이 있다.
- <8> 또한, 영화비닐계 수지의 충격성을 향상시키기 위하여, 영화비닐계 수지 성형시 유리 전이 온도(Tg)가 낮은 고무 성분(니트릴 부타디엔 고무(nitrile butadiene rubber))을 혼합하는 방법, 염소화 폴리에틸렌(chlorinated polyethylene)을 혼합하는 방법 또는 고무 변성 충격 보강제를 혼합하는 방법 등이 사용되어 왔다.
- <9> 상기 방법 중에서, 유리 전이 온도가 낮은 고무와 혼합하는 방법은 최종 제품의 연화 온도를 낮추어 사용 가능한 온도범위가 좁아지는 단점이 있어 극히 제한적으로만 사용되고 있으며, 염소화 폴리에틸렌 또는 고무 변성 충격 보강제와 혼합하는 방법이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 사용되는 고무 변성 충격 보강제는 저온 충격성이 우수한 미립자(100~500 nm)의 고무 성분(부타디엔계 고무나 아크릴계 고무 입자를 유화 중합법으로 제조한 것)에 영화비닐 수지에 대한 분산성을 향상시키기 위하여 메틸메타아크릴레이트 등의 단량체를 그래프트 공중합하여 제조된다.
- <10> 염소화 폴리에틸렌 또는 고무 변성 충격보강제는 영화비닐계 수지에 대한 분산성이 우수하여 연화온도를 크게 낮추지 않고 충격성을 개선하는 효과는 있으나, 내후성(weatherability)과 투명성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 사용되는 고무 변성 충격 보강제가 주로 응집된 상태의 수지임에 따라, 이 수지를 영화비닐계 수지 가공시 재분산시켜야 하므로, 완전한 균일 분산상태가 이루기는 곤란하여 상대적으로 사용량이 과다해지는 단점이 있다.
- <11> 이러한 고무 변성 충격 보강제의 취약한 성질을 보완하기 위하여 폴리올레핀계(에틸렌-비닐 아세테이트(Ethylene-Vinyl acetate)계 공중합체) 고무를 영화비닐 단량체(Vinyl Chloride Monomer)로 그래프트 공중합(Graft Copolymerization)시킨 내충격 영화비닐수지가 생산되고 있으나 상대적으로 가공 특성이 나쁘고 고무 변성 충격보강제를 사용하는 것보다 최종 제품의 다양성을 추구하는 면에서 상대적으로 불리한 단점이 있다.
- <12> 한편 이러한 고무 변성 충격 보강제의 영화비닐계 수지에 대한 분산성을 향상시켜 영화비닐계 수지의 충격 강도를 향상시키기 위한 방법이 미국 특허 제 3,969,431 호에 기술되어 있다. 이 특허에는 영화비닐계 수지 중합 초기 단계에서 가교화된 부틸아크릴레이트와 2-에틸 헥실 아크릴레이트 고무 입자 라텍스를 영화비닐 단량체 또는 영화비닐 및 영화비닐과 공중합 가능한 단량체 총량에 대하여 100-160중량%를 첨가하여 고무 입자계 충격 보강제의 분산성을 향상시켜 충격성을 향상시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법에 의하여 제조된 영화비닐계 수지는 제조과정중 중합 반응 초기에 첨가되는 고무입자 충격보강제 라텍스에 잔류하고 있는 유화제로 인하여 영화비닐 중합 공정 자체가 불안정하고 얻어진 성형 제품은 초기착색이 심하여 변색이 심하게 발생하는 문제가 있어 제품 가치를 떨어뜨리는 문제가 있다.
- <13> 영화비닐계 수지의 충격성을 향상시키기 위한 종래에 제안된 또 다른 방법으로는 연화온도가 매우 낮은 단량체류와 공중합하거나 그러한 공중합체와 함께 영화비닐 중합을 실시하는 방법이 일본 특허 공개 소 60-255813 호에 기술되어 있다. 이 특허에는 아크릴산 에스테르와 영화비닐을 공중합하거나 아크릴산 에스테르 중합체 존재하에 영화비닐은 수성 현탁중합하는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법에 의하면 아크릴산 에스테르 단량체의 함량이 증가함에 따라 가공성과 동적 열안정성(Dynamic Heat stability), 굴곡 탄성률(Flexural Modulus)의 저하 및 초기 착색이 심하게 발생하는 등 물성의 손상이 초래되는 문제점이 있다.

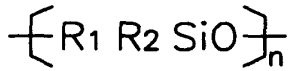
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 다이스웰 현상이 적게 발생하는 영화비닐계 수지를 제조할 수 있는 영화비닐계 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 다른 목적은 영화비닐계 수지의 다른 물성은 저하시키지 않으면서 성형성 및 충격성은 향상된 영화비닐계 수지를 제조할 수 있는 영화비닐계 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <16> [과제를 해결하기 위한 수단]
- <17> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 영화비닐 단량체와 제 1 중합 반응 개시제를 혼합하여 제 1 중합물을 형성하는 단계; 상기 제 1 중합물에 영화비닐 단량체, 제 2 중합 반응 개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실록산계 중합체를 첨가하여 제 2 중합물을 형성하는 단계를 포함하는 영화비닐계 수지의 제조방법을 제공한다.
- <18> 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 유기 실록산계 중합체를 제 1 중합물 형성단계에 사용하지 않고, 상기 제 2 중합물 형성단계에 사용하여 영화비닐계 수지를 제조할 수도 있다.

<19> [화학식 1]



<21> (상기 식에서 R_1 은 수소원자, 알킬기, 할로알킬기, 아릴기, 할로아릴기, 아라알킬기, 폴리에테르기, 불소기, 이미노기, 에폭시기, 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 치환기를 함유하고 있는 탄소수가 1~12인 탄화수소이고,

<22> R_2 는 불포화 결합을 함유하지 않는 탄소수 1~12인 탄화수소이며,

<23> n 은 10~2,000이다.

<24> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<25> 본 발명에 있어서, 염화비닐계 수지는, 수지 전체 조성 중 염화비닐 단량체의 함량이 중량비로 60% 이상의 조성을 갖는 중합체로서 순수하게 염화비닐 단량체로만 이루어진 수지 또는 염화비닐 단량체와 공중합 가능한 단량체류가 공중합된 중합체를 의미한다. 염화비닐 단량체와 공중합가능한 단량체류로는 염화비닐 단량체와 공중합될 수 있는 어떠한 단량체도 사용가능하며, 그러한 단량체의 종류로는 비닐 에테르류, 불포화 이중 결합을 갖거나 에폭시기를 함유하거나 또는 수산기를 함유하는 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 에틸렌 및 프로필렌 등의 올레핀류, 카르복실기를 함유하는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 등과 같은 불포화 지방산과 이들 지방산의 무수물 등이 있다.

<26> 사슬한 단량체류의 대표적인 화합물의 예를 들면 다음과 같다. 상기 비닐 에테르류로는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 기타 탄소수가 12 이하인 지방족 화합물을 갖는 비닐 에테르류가 사용된다. 또한, 상기 불포화 이중결합을 가지는 단량체로는 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 노말-프로필 아크릴레이트, 노말-프로필 메타크릴레이트, 이소-프로필 아크릴레이트, 이소-프로필 메타크릴레이트, 2차(Secondary, 이하 "세크"로 표기)-부틸 아크릴레이트, 세크-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 알파메틸스티렌 등이 사용된다. 또한, 에폭시기를 함유하는 단량체류로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트가 사용되며, 카르복실기를 함유하는 단량체로는 아클리산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레인산 등이 사용된다. 아울러, 수산기를 함유하는 단량체로는 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시 부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시 부틸 메타크릴레이트가 사용가능하다.

<27> 이와 같은 염화비닐계 수지를 제조하는 과상 중합 방법을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<28> 제 1 단계 중합 반응기에 제 1 중합 반응 개시제를 투입한 후, 감압한다. 이어서, 상기 반응기에 염화비닐 단량체를 투입한 후, 소정의 중합 온도로 승온하여 제 1 단계 중합 반응을 진행한다. 이 제 1 단계 중합 반응은, 염화비닐 단량체만 사용할 수도 있으나, 염화비닐 단량체 및 이 염화비닐 단량체와 공중합할 수 있는 단량체를 첨가하여 실시할 수도 있다. 상기 승온된 온도에서 일정시간 유지하여, 제 1 단계 중합 반응 전환율이 10~12%에 도달하였을 때 제 1 단계 중합 반응기내 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송한다. 제 1 단계 중합 반응 전환율이 10% 미만일 때 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송하는 경우에는 염화비닐계 수지 제조 공정이 불안정하여 입자를 형성하기가 어렵고, 12%보다 큰 경우에는 불필요한 생산시간 소요로 인하여 생산성이 저하된다.

<29> 상기 제 2 단계 중합 반응기에 염화비닐 단량체와 제 2 중합 반응 개시제 및 하기 화학식 1의 유기 실록산계 중합체를 투입한다. 화학식 1의 유기 실록산계 중합체의 첨가량은 전체 단량체의 중량에 대하여 0.01~20 중량%이다. 유기 실록산계 중합체의 첨가량이 상기 범위 미만일 때에는 이형압출 성형성과 충격성 향상 효과가 미약하며 범위보다 큰 경우에는 유기 실록산 중합체와 염화비닐과의 상용성이 저하되어 성형품의 표면으로 이행되어 외관 물성이 저하되는 문제가 있다. 상기 유기 실록산계 중합체의 정도는 20~100,000 Cst이며, 정도가 상기 범위 미만일 때는 이형압출성은 향상되나 충격성 향상효과가 미약하며 상기 범위보다 큰 경우에는 충격성 향상 효과는 크지만 이형압출성이 저하되는 문제점이 있다.

<30> 상기 제 2 단계 중합 반응기의 온도를 소정의 중합 온도로 승온하여 제 2 단계 중합 반응을 진행한다. 제 2 단계 중합 반응 전환율이 60~70%에 도달하면 미반응 염화비닐 단량체를 회수하고 중합 반응을 종료하여 염화비닐계 수지를 얻는다. 상기 제조 방법에 있어서, 상기 제 1 단계 중합 반응기에 하기 화학식 1의 유기 실록산계 중합체를 더욱 투입할 수도 있으며, 화학식 1의 유기 실록산계 중합체를 제 2 단계 중합 반응기에 첨가하는 대신 1 단계 중합 반응기에만 첨가할 수도 있다.

<31> 중합 온도는 제조되는 염화비닐계 수지의 중합도를 조절하는 중요한 요인으로서, 중합도는 가공 조건 및 제품의 물성에 크게 영향을 미치는 요인이므로 적합한 반응온도를 선택하여야 한다. 본 발명에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 단계 중합온도는 산업적으로 염화비닐계 수지를 제조하는 공정에서의 일반적인 중합 온도인 30~80 °C이다.

<32> 상기 제 1 및 제 2 중합 반응 개시제로는 유기 과산화물을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는, 디-펜틸퍼옥사이드, 디-3,5,5-트리메틸 헥사-노일퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류나 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-세크부틸퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥시디카보네이트류 또는 3차(tertiary 이하 "터트"로 표기) 부틸퍼옥시피발레이트(t-butyl peroxy pivalate), 터트 부틸퍼옥시네오데카보네이트 등의 퍼옥시 에스테르류, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2-에틸부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴 등의 아조 화합물, 포타슘 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트 등의 셀페이트 류들이 있으며 이들의 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 그 개시제의 사용량은 제조 공정, 생산성, 품질 등의 요인에 의하여 결정되는 것이나, 일반적으로 총투입 단량체에 0.8~1.5 중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 개시제

의 사용량이 상기의 범위보다 작을 때에는 반응 시간이 지연되어 생산성이 저하되며 상기의 범위보다 많을 때에는 중합과정 중에서 개시제가 완전히 소모되지 않고 최종 수지에 잔류하게 되어 수지의 열안정성과 색상, 품질을 저하시키는 문제점이 있다.

- <33> 본 발명에서 사용되는 유기 실록산계 중합체를 구체적으로 예시하면, A: (디메틸 실록산, 메틸 클로리네이티드 페닐 실록산(methyl chlorinated phenyl siloxane), 메틸 하이드로겐 실록산(methyl hydrogen siloxane), 아미노-모디파이드 실록산(amino-modified siloxane), 에폭시 모디파이드 실록산(epoxy modified siloxane), 옥타메틸 사이클로테트라 실록산, 데카메틸 사이클로펜타 실록산, 도데카메틸 사이클로헥사실란, 트리메틸 트리페닐 사이클로트리실란, 디메틸 실록산 및 3-머캅토프로필메틸 실록산)의 단독 혹은 공중합체; B: (디메틸 실록산과 비닐 디메톡시 실란)과의 공중합체; C: (3-머캅토프로필메틸 실록산과 디메틸 실록산과 비닐 메틸 디메톡시 실란)과의 공중합체; D: (디메틸 실록산과 테트라 비닐 테트라 메틸 사이클로 실록산)과의 공중합체; E: (디메틸 실록산과 p-비닐 페닐 메틸 디메톡시 실란)과의 공중합체; 또는 F: (유기 실록산과 아크릴산 에스테르가 30~80 중량% 공중합된) 공중합체;의 단독 또는 2중 이상 혼합 사용도 가능하다.
- <34> 본 발명의 유기 실록산과 아크릴산 에스테르 공중합체에서 사용될 수 있는 아크릴산 에스테르를 예시하면 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸 헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트의 단독 또는 2중 이상 혼합하여 30~80 중량%가 공중합된 디메틸 실록산과 아크릴산 에스테르 공중합체의 사용이 적절하다.
- <35> 이러한 유기 실록산 중합체를 사용하여, 제 1 단계 중합 반응 및 제 2 단계 중합 반응을 실시하는 과상 중합법을 이용하여 염화비닐계 수지를 제조하면 압출성 형성과 이형압출성, 충격성이 향상된 염화비닐계 수지를 제조할 수 있다.
- <36> [실시에]
- <37> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <38> (실시예 1)
- <39> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g, 점도가 1,000 Cst인 폴리디메틸실록산 5 kg을 반응기에 투입하고 감압하였다. 이 제 1 단계 중합 반응기에 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 ℃로 승온하여 유지하면서 제 1 단계 중합 반응을 진행하였다. 제 1 단계 중합 반응 전환율이 10 중량% 도달시 제 1 단계 중합반응기의 반응물을 제 2 단계 중합반응기로 이송하고 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g을 반응기 내로 추가 투입하고 반응 온도를 58 ℃로 유지하면서 제 2 단계 중합반응을 수행하였다. 중합반응 전환율이 65 % 도달시 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.
- <40> (실시예 2)
- <41> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g을 반응기에 투입하고 감압하였다. 상기 제 1 단계 중합 반응기에 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 ℃로 승온하여 유지하면서 제 1 단계 중합 반응을 진행시켰다. 제 1 단계 중합반응 전환율이 10 %에 도달하면 제 1 단계 중합 반응기의 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송하였다. 이 제 2 단계 중합 반응기에 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g, 점도가 1,000 Cst인 폴리디메틸실록산 5 kg을 반응기내로 추가 투입하고 반응 온도를 58 ℃로 유지하면서 제 2 단계 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 전환율이 65 %에 도달하면 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.
- <42> (실시예 3)
- <43> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g, 점도가 5000 Cst인 폴리디메틸 실록산 2 kg을 반응기에 투입하고 감압하였다. 상기 제 1 단계 중합 반응기에 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 ℃로 승온하여 유지하면서 제 1 단계 중합 반응을 진행시켰다. 제 1 단계 중합 반응 전환율이 10%에 도달하면 제 1 단계 중합 반응기의 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송하였다. 상기 제 2 단계 중합 반응기에 염화비닐 400 kg, 2-에틸 헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g, 점도가 1,000 Cst인 폴리디메틸실록산 3 kg을 추가로 투입하고 반응 온도를 58 ℃로 유지하면서 제 2 단계 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 전환율이 65 %에 도달하면 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.
- <44> (실시예 4)
- <45> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실퍼옥시 디카보네이트 120 g을 반응기에 투입하고 감압하였다. 상기 제 1 단계 중합 반응기에 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 ℃로 승온하여 유지하면서 제 1 단계 중합 반응을 진행시켰다. 제 1 단계 중합 반응 전환율이 10 %에 도달하면 제 1 단계 중합 반응기의 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송하였다. 이 제 2 단계 중합 반응기에 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g, 점도가 50 Cst인 디메틸실록산과 부틸메타크릴레이트의 중량 조성비 60 : 40인 공중합체 5 kg을 반응기내로 추가로 투입하였다. 제 2 단계 중합 반응기의 반응 온도를 58 ℃로 유지하면서 제 2 단계 중합 반응을 수행하였다. 중합반응 전환율이 65 %에 도달하면 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.
- <46> (실시예 5)
- <47> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g을 반응기에 투입하고 진공을 가한 후 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 ℃로 승온하여 유지하면서 1단계 중합반응을 진행시켰다. 1단계 중합반응 전환율이 10 %에 도달하면 제 1 단계 중합 반응기의 반응물을 제 2 단계 중합 반응

기로 이송하였다. 상기 제 2 중합 반응기에 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g, 점도가 50 Cst인 3-머캅토프로필메틸 실록산 3 kg을 반응기내로 추가로 투입하고 반응온도를 58 °C로 유지하면서 2단계 중합반응을 수행하였다. 중합반응전환율이 65 %에 도달하면 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.

<48> (실시예 6)

<49> 제 1 단계 중합 반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g을 반응기에 투입하고 감압하였다. 상기 제 1 단계 중합 반응기에 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 °C로 승온하여 유지하면서 제 1 단계 중합반응을 진행시켰다. 제 1 단계 중합반응 전환율이 10 %에 도달하면 제 1 단계 중합 반응기의 반응물을 제 2 단계 중합 반응기로 이송하였다. 이 제 2 단계 중합 반응기에 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g, 점도가 50 Cst인 3-머캅토프로필메틸 실록산 1 kg과 점도가 2000 Cst인 폴리디메틸 실록산 2 kg을 반응기내로 추가로 투입하였다. 반응온도를 58 °C로 유지하면서 2단계 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 전환율이 65 %에 도달하면 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.

<50> (실시예 7)

<51> 점도가 1000 Cst인 폴리디메틸실록산 대신에 점도가 500 Cst인 폴리디메틸실록산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 실질적으로 동일하게 실시하였다.

<52> (실시예 8)

<53> 점도가 1000 Cst인 폴리디메틸실록산 대신에 점도가 5,000 Cst인 폴리디메틸실록산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

<54> (실시예 9)

<55> 점도가 1,000 Cst인 디메틸 실록산과 비닐디메틸 디메톡시 실란과의 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

<56> (비교예 1)

<57> 4 중량% 수용액의 점도가 32 cps이며 분자중의 수산기 몰농도가 80몰%인 폴리비닐알콜 3 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g, 디라우로일 퍼옥사이드 100 g, 탈이온수 400 kg을 반응기에 투입하고 진공을 가한 후 염화비닐 380 kg을 투입하고 반응물의 균일한 혼합을 위하여 10분 동안 교반하고 반응기 온도를 58 °C로 승온하고 유지하여 현탁중합을 수행하였다. 중합반응은 반응개시 초기 반응 압력 대비 10 %의 압력 강하가 발생한 시점에서 종료하고 미반응 염화비닐을 회수하고 반응물로부터 물을 제거하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 제조하였다.

<58> (비교예 2)

<59> 1단계 중합반응기에 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g을 투입하고 진공을 가한 후 염화비닐 300 kg을 투입하고 반응기 온도를 64 °C로 승온하여 유지하면서 1단계 중합반응을 진행시켰다. 1단계 중합반응 전환율이 10 % 도달시 2단계 중합반응기로 1단계 중합반응기의 반응물을 2단계 중합반응기로 이송하고 염화비닐 400 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 100 g, 디라우로일 퍼옥사이드 80 g을 반응기내로 추가투입하고 반응온도를 58 °C로 유지하면서 2단계 중합반응을 수행하였다. 중합반응 전환율이 65 % 도달시 미반응 염화비닐을 회수하고 반응을 종료하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 얻었다.

<60> (비교예 3)

<61> 4 중량% 수용액의 점도가 32 cps이며 분자중의 수산기 몰농도가 80 몰%인 폴리비닐알콜 3 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g, 디라우로일 퍼옥사이드 100 g, 탈이온수 400 kg 및 점도가 50 Cst인 디메틸실록산과 부틸메타크릴레이트의 중량 조성이 60 : 40인 공중합체 1.5 kg을 반응기에 일괄투입하고 진공을 가한 후 염화비닐 380 kg을 투입하고 반응물의 균일한 혼합을 위하여 10분 동안 교반하고 반응기 온도를 58 °C로 승온하고 유지하여 현탁중합을 수행하였다. 중합반응은 반응개시 초기 반응압력 대비 10 %의 압력강하가 발생한 시점에서 종료하고 미반응 염화비닐을 회수하고 반응물로부터 물을 제거하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 제조하였다.

<62> (비교예 4)

<63> 4 중량% 수용액의 점도가 32 cps이며 분자중의 수산기 몰농도가 80 몰%인 폴리비닐알콜 3 kg, 2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트 120 g, 디라우로일 퍼옥사이드 100 g, 탈이온수 400 kg 및 점도가 50 Cst인 3-머캅토프로필메틸 실록산 1.5 kg을 반응기에 일괄투입하고 진공을 가한 후 염화비닐 380 kg을 투입하고 반응물의 균일한 혼합을 위하여 10분 동안 교반하고 반응기 온도를 58 °C로 승온하고 유지하여 현탁중합을 수행하였다. 중합반응은 반응개시 초기 반응압력 대비 10 %의 압력 강하가 발생한 시점에서 종료하고 미반응 염화비닐을 회수하고 반응물로부터 물을 제거하여 최종 분체상의 염화비닐 수지를 제조하였다.

<64> 상기 실시예 1-9 및 비교예 1-4의 방법으로 제조된 염화비닐 수지의 물성을 다음과 같은 방법으로 평가하였다.

<65> 1. 다이 스웰 평가

<66> 1) 염화비닐 수지 배합

<67> 20리터 용량의 배합기내에서, 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 염화비닐 수지 100 중량부, 디옥틸 프탈레이트 70 중량부, 에폭시다이옥소이드 소이빈 오일(epoxydized soybean oil: ESO) 에폭시안정제 3 중량부, 메틸메타크릴레이트계 수지 4 중량부, Ca/Zn계 안정제 3 중량부, 중질탄석 10 중량부를 100°C

의 온도의 조건하에 30분 동안 배합하였다.

<68> 2) 압출용 펠릿(pellet) 제조

<69> L/D(길이/직경)가 22인 50 mm 단축 압출기를 사용하여 상기 염화비닐 수지를 조립상의 펠릿으로 제조하였다.

<70> 3) 압출 및 다이 스웰의 측정

<71> 150 ℃에서, 제조된 펠릿을 압출속도를 2, 5 및 10 g/min으로 변화시키면서 압출시켜 압출물의 1.0 × 10 mm의 캐필러리(Capillary) 통과시 직경 변화를 레이저 광을 조사하여 측정하였다.

<72> 2. 충격강도 평가

<73> 실시예 및 비교예의 염화비닐수지 100 중량부, 틴 말리에이트(tin maleate) 1.5 중량부, ESO 에폭시 안정제 2.0 중량부, 가공 조제 0.5 중량부의 조성으로 수지를 배합하였다. 충격 보강제로는 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지를 상기 혼합물에 첨가하여 배합하였으며, 그 배합량은 하기 표 1에 나타내었다. 배합된 수지를 170 ℃에서 8분간 롤-밀과 프레스 가공하여 두께가 5 mm의 아이조드 충격강도 측정용 시편을 준비하였다. 이 시편을 아이조드 충격강도 시험기를 사용하여 ASTM 방법에 의하여 충격성을 평가하였다.

<74> 3. 열안정성

<75> 실시예 및 비교예의 염화비닐계 수지 100 중량부, 디옥틸 프탈레이트 40 중량부, Ba/Zn계 안정제 2 중량부를 배합한 후 150 ℃의 롤에서 두께 1 mm의 쉬트를 제조하였다. 이 쉬트를 200 ℃ 기어 오븐에서 탄화시점을 측정하였다.

<76> 상기한 방법으로 측정한 다이 스웰, 충격 강도 및 열안정성을 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에 있어서, MBS는 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지를 나타내며, phr(percent per hundred)은 염화비닐수지 100 중량부에 대한 MBS의 첨가량을 나타낸다.

[표 1]

	겉보기 비중 [g/cc]	중합도	평균 입경 [μm]	공극율 [%]	열안정성 [min]	다이스웰[mm]			충격강도[kg·cm/cm ²]			
						압출속도			MBS 배합량			
						2 g/min	5 g/min	10 g/min	0 phr	5 phr	6 phr	7 phr
실시예 1	0.553	1000	140	29.5	60	1.02	1.06	1.1	16.4	25.1	111.2	134.7
실시예 2	0.555	1000	137	29.2	62	1.02	1.04	1.07	17.2	28.3	115.3	131.1
실시예 3	0.552	1010	142	29.1	60	1.01	1.03	1.07	18.3	28	110.1	130.5
실시예 4	0.559	1000	144	29	57	1.05	1.08	1.13	17.2	28.7	98.5	124.4
실시예 5	0.554	995	141	29.3	59	1.03	1.05	1.08	18	26.2	105.5	128.7
실시예 6	0.551	1000	135	29	62	1.01	1.03	1.03	16	25	109	130
실시예 7	0.557	995	138	28.8	62	1.04	1.07	1.07	16.4	27.7	109.2	126.6
실시예 8	0.561	1000	136	28.1	63	1.02	1.03	1.03	16.6	27.9	105.2	128.2
실시예 9	0.563	1010	137	28.4	57	1.05	1.08	1.08	17.8	28.1	112.3	130
비교예 1	0.578	1000	143	27.3	60	1.14	1.17	1.22	12	23	35	103
비교예 2	0.555	1000	145	28	56	1.11	1.14	1.18	11	19	28	100
비교예 3	0.556	1000	143	27.5	53	1.04	1.08	1.13	16.5	27.6	96.4	115.7
비교예 4	0.547	1000	144	27.4	54	1.05	1.08	1.15	17.3	26.5	103	120.2

<78> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 본 발명의 염화비닐 수지는 비교예의 염화비닐 수지에 비하여 열안정성이 우수하다. 또한, 본 발명의 염화비닐 수지는 다이스웰 현상이 비교예의 염화비닐 수지보다 감소하였으며, 특히, 압출속도가 빠른 경우에는 다이스웰 현상 감소 효과가 더욱 우수함을 알 수 있다. 또한 충격강도도 비교예의 염화비닐 수지에 비해 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

<79>

상술한 바와 같이, 본 발명의 염화비닐 수지는 열안정성 및 충격강도가 우수하고, 다이 스웰 현상이 거의 발생하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

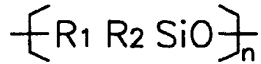
과상중합에 의한 염화비닐계 수지의 제조방법에 있어서,

염화비닐 단량체와 제 1 중합 반응 개시제를 혼합하여 제 1 중합물을 형성하는 제1 단계; 및

상기 제 1 중합물에 염화비닐 단량체와 제 2 중합 반응 개시제를 반응시켜 제 2 중합물을 형성하는 제2단계를 포함하며,

상기 제1단계, 제2단계, 또는 제1단계와 제2단계 모두에 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실록산계 중합체를 첨가하는 것이 특징인 염화비닐계 수지의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 식에서 R₁은 수소원자, 알킬기, 할로알킬기, 아릴기, 할로아릴기, 아라알킬기, 폴리에테르기, 불소기, 이미노기, 에폭시기, 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 치환기를 함유하고 있는 탄소수가 1~12인 탄화수소이고,

R₂는 불포화 결합을 함유하지 않는 탄소수 1~12인 탄화수소이며,

n은 10~2,000이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 실록산 중량체가 20~100,000 Cst의 점도를 갖는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기 실록산계 중합체의 첨가량이 전체 단량체의 총량에 대하여 0.01~20 중량%인 제조 방법.