

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08F 14/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월16일 10-0634988 2006년10월10일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-0039798	(65) 공개번호	10-2002-0003522
(22) 출원일자	2001년07월04일	(43) 공개일자	2002년01월12일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00204152 2000년07월05일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 가네카  
일본국 오사카 오사카시 기타구 나카노시마 3초메 2-4

(72) 발명자 나카가와도모아키  
일본오사카후세즈시도리카이니시5-쵸메5-32-202

우치다요이치  
일본오사카후세즈시도리카이니시5-쵸메5-35-407

요시다쓰요시  
일본효고켄히메지시하나다쵸가미하라다124-4

(74) 대리인 유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌	
KR1019990069230 A	US3974133 B
US3989660 B	US4965328 B
1020000033168	
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 박종일

(54) 염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법

요약

본 발명은 염화비닐계 단량체를 기름용해성 중합 개시제와 함께 수성 매체 속에서 균질화하여 1차 수성 분산액을 형성하는 단계, 및 1차 분산액을 미세현탁 중합시키는 단계를 포함하며, 염화비닐계 단량체와 계면활성제를 함유하는 2차 수성 분산액을 반응계에 추가로 투입하되, 중합을 개시한 후 최초에 투입한 단량체량의 중합 전환율이 30%에 도달하는 시점 이전에 첨가를 개시하여, 최초에 투입한 단량체의 중합 전환율이 95%에 도달하는 시점 이전에 첨가를 종료하는 방식으로 염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에 따르면 중합반응이 진행되는 동안 반응기 재킷의 제열면적이 감소되는 것이 방지되며, 중합반응기의 단위 체적당 중합체 수율이 증대되므로 생산성이 향상된다.

색인어

페이스트 수지, 염화비닐계 단량체, 미세현탁 중합, 수성 분산액, 중합 전환율

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 페이스트 기술에 적합한 염화비닐계 수지의 제조를 위한 미세현탁 중합(micro-suspension polymerization) 방법에 관한 것이다.

미세현탁 중합법은, 염화비닐계 단량체, 물, 계면활성제, 상기 단량체에 가용성인 중합 개시제, 및 기타 중합조제를 중합반응기 이외의 장치로 고전단(high shear) 하에서 혼합시켜 균일하게 분산시키는 균질화 단계 및 분산물을 중합반응기에 옮기고 교반하면서 중합시키는 중합 단계를 포함하여, 수지의 기본입경이 약 0.2 내지 약 3 $\mu$ m인 염화비닐계 페이스트 수지의 미세한 입자를 제조하는 방법이다.

본 명세서에서 사용되는 "염화비닐계 단량체"라 함은 염화비닐 단독의 단량체 또는 염화비닐과 공중합 가능한 다른 단량체와 염화비닐의 혼합물을 의미한다.

미세현탁 중합에서는, 균질화 단계에서 균질화된 액적(液滴)을 중합장치로 옮긴 후 소정의 온도로 승온시켜 중합시킨다. 중합반응이 진행됨에 따라서 반응 혼합물의 체적수축이 일어나고, 그 결과 유효 제열면적(effective area of heat removal)이 감소된다. 이에 따라 중합장치의 제열능력(除熱能力)이 저하되는 것외에, 재킷의 냉각수 통과 레벨보다 액체 레벨이 낮아져서 냉각 부분의 일부가 노출시되므로, 상기 체적수축에 의해 중합장치의 벽면이나 교반 날개 상에 물때가 끼게 된다.

이 문제를 해결하기 위하여, 예를 들면 특개평5-140205호 공보에서는, 재킷을 분할하여 냉각수 통과 레벨이 반응액 레벨에서 노출하지 않도록 냉각수를 재킷을 통과시킴으로써 냉각을 행하는 방법, 또는 물, 계면활성제 수용액, 염화비닐 단량체, 또는 염화비닐 함유 분산액을 중합계 추가 투입하되, 최초에 투입된 단량체의 중합 전환율(polymerization conversion)이 40% 이상에 도달하였을 때 단량체의 추가량이 초기에 투입된 단량체의 30 중량% 이하가 되도록 추가하는 방법을 개시하고 있다.

그러나, 분할된 재킷의 냉각수 통과 레벨이 반응액 레벨 위로 노출되지 않도록 반응액 레벨이 상기 재킷의 상단까지 저하되었을 때에 물의 유동을 정지시키면, 그 즉시 재킷부는 제열능력을 상실하게 되고, 이것은 중합반응의 제어상 바람직하지 않다. 또한 전환율이 40%에 도달한 시점에서 추가 투입을 개시하더라도 그 시점에 액면은 이미 저하되어 냉각부의 일부는 노출되어 있다. 물이나 계면활성제 수용액을 첨가하는 경우는 후처리 단계의 부하가 증가되어 건조 효율이 저하되며, 단량체만을 첨가하는 경우는 라텍스의 안정성이 저하된다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 염화비닐계 단량체의 미세현탁 중합에 있어서 재킷의 제열면적이 중합 도중에 감소되는 것을 방지함으로써, 재킷의 제열능력이 저하되는 것을 방지하는 동시에 중합용기의 단위 체적당 생성되는 중합체량도 증가시켜 중합 생산성을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은, 중합 도중에 일어나는 라텍스의 체적수축에 착안하여, 중합중에 단량체 분산액을 추가하기 위한 조건, 반응기 내 혼합물의 액면 변동 및 반응기 재킷의 제열능력의 관계에 대해 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은

염화비닐계 단량체를 기름 가용성 중합 개시제와 함께 수성 매체 속에서 균질화하여 1차 분산액을 형성하는 단계, 1차 분산액을 미세현탁 중합시키는 단계, 및 염화비닐계 단량체와 계면활성제를 함유하는 2차 수성 분산액을 반응계에 추가로 첨가하는 단계를 포함하며,

상기 추가 첨가 단계는 중합을 개시한 후 중합 전환율이 최초로 투입한 단량체량의 30%에 도달하는 시점 이전에 첨가를 개시하여, 전환율이 최초로 투입한 단량체의 95%에 도달하는 시점 이전에 첨가를 종료하는

염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법을 제공한다.

염화비닐계 단량체로서는 염화비닐 단독 또는 염화비닐 및 이것과 공중합할 수 있는 다른 단량체와의 혼합물이 사용된다.

추가하는 2차 분산액 중의 단량체의 농도는 25 내지 70 중량%인 것이 바람직하고, 추가하는 2차 분산액 중의 단량체의 양은 최초로 투입한 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 3 내지 30 중량부인 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면, 염화비닐계 단량체와 계면활성제의 수용액으로 이루어지는 분산액을 중합반응 중에 중합반응기 내에 첨가함으로써, 반응 혼합물의 체적수축에 기인한 중합장치의 재킷면이 노출되는 것을 방지하고, 그 결과 중합반응 중에 재킷을 효과적으로 이용한다. 또한, 제조된 중합체 입자에 추가한 단량체를 흡수시켜 중합체로 전환시킴으로써 중합반응기 단위체적당의 중합체 수율을 증가시켜 생산성을 향상시킬 수 있다.

추가로 투입하는 2차 분산액은 예를 들면 1단 또는 2단 가압식 고압펌프, 콜로이드 밀(colloid mill), 원심펌프, 균질화기(homogenizer), 진동식 교반기, 노즐 또는 오리피스를 통한 고압분출 및 초음파 등을 사용하는 공지의 방법으로 염화비닐계 단량체와 계면활성제 수용액을 내압 용기 내에서 미리 혼합하여 수성 분산액을 형성함으로써 얻을 수 있다.

추가로 투입하는 분산액 중의 염화비닐계 단량체의 농도가 너무 낮으면 중합반응에 의해 얻어지는 고형분 농도가 저하되고, 따라서 건조 단계에서 라텍스로부터 중합체 분말을 얻기 위한 부하가 증대된다. 상기 단량체 농도가 너무 높으면 추가 투입하는 분산액의 안정성이 저하되고, 따라서 분산액이 중합 반응기에 주입되기 전에 상분리가 일어날 수 있고, 단량체가 큰 액적 형태로 도입되므로 반응 혼합물의 안정성 저하를 초래할 수 있다. 이러한 점을 감안할 때, 추가로 투입하는 수성 분산액 중의 단량체의 농도가 25 내지 70 중량%, 특히 45 내지 60 중량%인 것이 바람직하다.

추가로 투입되는 분산액에 포함되는 계면활성제의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 상기 계면활성제는 반응 혼합물에 포함되는 계면활성제, 즉 최초로 투입되는 분산액에 사용되는 계면활성제와 같을 수도 있고 다를 수도 있다. 추가 투입되는 분산액 중의 계면활성제의 양은 특별히 한정되지 않지만, 추가 투입되는 분산액에 포함되는 단량체 100 중량부에 대하여 통상 0.1 내지 3 중량부이다.

중합계에 상기 2차 분산액을 추가하는 개시 시기가 너무 늦으면 그 시점에는 이미 재킷의 제열면적이 감소되어 있다. 또 스케일 부착 방지를 위해서, 재킷으로의 냉각수 통과를 정지시키면 원래의 제열을 위한 면적을 확보할 수 없게 된다. 이러한 점을 고려하여, 2차 분산액의 첨가는 중합을 개시한 후 최초 투입된 단량체의 중합 전환율이 30% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하인 동안에 시작하면 된다.

2차 분산액의 첨가를 종료하는 시간이 너무 늦으면, 중합 시간이 지연되고 오히려 중합 생산성을 저하시킬 수 있다. 따라서, 2차 분산액의 첨가는 최초 투입된 단량체의 중합 전환율이 95% 이하, 바람직하게는 90% 이하인 동안, 다시 말하면 생성된 중합체의 양이 최초 투입된 단량체를 기준으로 95 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하인 동안에 종료하면 된다.

2차 분산액은 반응기의 냉각되는 부분이 노출되는 것을 방지하기 위해 반응기 내 반응 혼합물의 액면 레벨을 유지할 목적에서 중합계에 첨가된다. 따라서 2차 분산액은 소정의 시간에 걸쳐 점진적으로 첨가되어야 한다. 2차 분산액의 첨가는 최초 투입된 단량체의 중합 전환율이 70%, 특히 75%, 더욱 특별하게 80%에 도달한 후 종료하는 것이 바람직하다.

추가하는 분산액 중의 염화비닐계 단량체량이 지나치게 적으면 생성되는 중합체의 증가가 적고 생산성 향상을 기대할 수 없다. 또한 상기 단량체의 추가 양이 지나치게 많으면 중합 시간이 지연되고 오히려 중합 생산성을 저하시키는 경향을 나타낸다. 따라서, 추가하는 2차 분산액 중의 염화비닐계 단량체의 양은 최초로 투입된 염화비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 3 내지 30 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부이다.

2차 분산액은 연속적으로 또는 단속적으로 중합계에 추가할 수 있다. 중합 도중에 2차 분산액의 추가에 의해 중합 반응기 내의 액체 레벨이 중합개시 시의 최초 액체 레벨보다 높아지면 내압이 상승하여 위험을 초래한다. 따라서, 2차 분산액의 추가는 액체 레벨이 중합개시 시의 최초 레벨보다 높아지지 않도록 이루어지는 것이 바람직하다. 중합중의 액체 레벨은 원료의 초기 투입량 및 전환율로부터 용이하게 계산할 수 있고, 또한 전환율은 중합 도중의 반응 혼합물을 샘플링하여 중량 법에 따라 계산하거나, 재킷으로부터 제거되는 열량으로부터 계산할 수 있다.

본 발명의 중합 방법에서 사용되는 단량체는 염화비닐 단독 또는 염화비닐 및 이것과 공중합할 수 있는 다른 단량체와의 혼합물이다. 본 발명에서는 이들 단량체를 "염화비닐계 단량체"라고 칭한다.

공중합할 수 있는 다른 단량체는 특별히 한정되지 않으며 염화비닐과 공중합 가능한 모든 공지의 단량체가 사용될 수 있다. 다른 공중합 가능한 단량체의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐등의 올레핀류, 초산비닐, 프로피온산비닐, 스테아린산비닐 등의 비닐에스테르류, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 라우릴비닐에테르 등의 비닐에테르류, 염화비닐리덴 등의 비닐리덴류, 아크릴산, 메타아크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 카르복실산 및 그 산무수물, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 말레산부틸벤질 등의 불포화 카르복실산 에스테르류, 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐화합물, 아크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴 화합물, 디알릴프탈레이트 등의 가교성 모노머 및 다른 비닐모노머가 포함된다. 이들 단량체는 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 다른 공중합 가능한 단량체의 사용량은 염화비닐과의 혼합물 기준으로 50 중량% 미만인 것이 바람직하다.

미세현탁 중합에 사용되는 계면활성제는 특히 한정되지 않으며, 일반적으로 음이온성 계면활성제가 단량체 100 중량부당 0.1 내지 3 중량부의 양으로 사용된다. 음이온성 계면활성제의 예로서는, 지방산, 알킬설페이트, 알킬벤젠술포산, 알킬술포숙신산, α-올레핀술포산, 알킬에테르포스페이트 등의 칼륨, 나트륨, 암모늄염을 들 수 있다.

분산조제로서 라우릴알콜, 미리스틸알콜, 세틸알콜, 스테아릴알콜 등의 고급 알콜류, 라우린산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산 등의 고급 지방산류를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 기타 중합조제에는 예를 들면 방향족 탄화수소, 폴리비닐 알콜이나 젤라틴과 같은 분산 안정화제, 황산나트륨이나 중탄산나트륨과 같은 입경 조절제, 연쇄이동제, 황산화제 등이 포함된다. 이들은 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

미세현탁 중합에 사용하는 기름 가용성 중합개시제로서는, 예를 들면, 디라우로일퍼옥사이드, 디-3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류, 디소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥시디카보네이트류, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에트 등의 퍼옥시에스테르류 등의 유기 과산화물; 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조계 개시제가 포함된다. 이들 개시제의 사용량은 일반적으로 전체 투입 단량체에 대하여 약 0.01 내지 약 3 중량%이다. 단량체 추가로 인한 중합 시간의 연장을 방지하기 위해서 개시제의 초기 투입량을 증량하거나 중합 과정 중에 추가하는 것도 가능하다.

미세현탁 중합에 제공되는 수성 분산물을 제조하기 위한 균질화 단계는 1단 또는 2단 가압식 고압펌프, 콜로이드 밀, 원심 펌프, 균질화기, 진동식 교반기, 노즐 또는 오리피스를 통한 고압분출 및 초음파 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다.

통상적인 중합 조건을 본 발명의 공정에 적용할 수 있다. 예를 들면 중합 온도는 30~75℃이고, 중합 반응에 사용되는 물의 양은 단량체 총량의 0.6~3배의 범위이다. 분산조제, 중합조제 등의 종류나 사용량도 목적에 따라 적당히 결정할 수 있다. 또한 스케일 부착을 방지하기 위해서 미리 중합 용기의 내벽면에 스케일 방지제를 미리 도포해 두거나, 1차 분산액의 온도를 올리기 전에 질소 가스로 가압하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의해, 중합반응이 진행되는 동안 재킷의 유효면적이 증대되어 제열능력이 향상되고, 또 중합반응기의 단위 체적당 중합체 수율이 증대되므로 생산성이 비약적으로 향상될 수 있다.

(실시예)

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

### 실시예 1

용량 300 리터의 내압 용기에 염화비닐 단량체 110Kg, 이온교환수 110Kg, 도데실벤젠술포산나트륨 0.77Kg과 세틸알콜 1.1Kg를 투입하고, 내압 균질화기로 균질화했다. 생성된 수성 분산액을 100g의 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴이 담겨있는 300 리터 용량의 중합기로 이송하고, 45℃로 승온하여 중합을 개시했다.

상기 중합액과는 별도로, 80 리터 용량의 내압 용기에 농도가 1 중량%인 도데실벤젠술포산나트륨 수용액 35Kg을 투입하고, 탈기(degassing) 후 염화비닐 단량체 40Kg을 가하고, 균질화기를 사용하여 30분간 분산하여 추가 투입용 2차 분산액을 얻었다.

다음에, 중합기 내부 온도가 45℃에 도달한 후 3시간 경과한 시점에서, 상기 2차 분산액을 6.0Kg/시간(시간당 3.2Kg의 단량체)의 속도로 반응기에 연속적으로 가하였다. 8시간 경과하였을 때 연속 첨가를 종료하였다. 첨가된 2차 분산액의 총량은 30.0Kg이고, 그 중 단량체는 16.0Kg이었다. 상기 2차 분산액의 첨가를 개시한 시점의 중합 전환율은 최초 투입된 단량체를 기준으로 25%이고, 첨가 종료 시의 중합 전환율은 83%이었다.

중합 압력이 초기압력(6.0Kg/cm<sup>2</sup>)으로부터 1.5Kg/cm<sup>2</sup>만큼 저하될 때까지 중합을 지속한 후, 잔존 단량체를 제거하여 얻어지는 라텍스로부터 회수했다. 얻어진 라텍스의 중합 전환율은 초기 투입된 단량체 및 추가 투입된 단량체의 합계량(이하 "전체 단량체"라 칭함)의 총 중량을 기준으로 94%이었다.

상기 라텍스로부터 스케일을 32메쉬 표준 체로 걸러내고, 건조 후 중량을 측정했다. 라텍스를 통상의 방법으로 스프레이 건조하여, 얻어진 분체를 밴텀 밀(bantam mill)로 미분하여 페이스트 수지를 얻었다. 얻어진 페이스트 수지 100 중량부에 대하여 가소제인 디-2-에틸헥실프탈레이트 65 중량부를 가하여, 이시카와(Ishikawa) 믹서로 거품제거 혼련하여 플라스티졸(plastisol)을 형성하였다. 플라스티졸을 30℃에서 1시간 정치 후, 브룩필드(Brookfield) M형 점도계(로터 # 3.6 rpm)로 점도를 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

### 실시에 2

실시에 1에 있어서, 중합기 내부 온도가 45℃에 도달한 후 2시간 경과하였을 때 5.1Kg/시간(시간당 2.7Kg의 단량체)의 속도로 2차 분산액을 연속적으로 첨가하기 시작한 것 외에는 실시예 1의 절차를 동일하게 반복하였다. 첨가된 2차 분산액의 총량은 30.6kg이었고 그 중 단량체는 16.3kg이었다. 2차 분산액의 첨가를 개시한 시점의 최초 투입 단량체에 대한 중합 전환율은 15%이었고 첨가를 종료했을 때의 중합 전환율은 87%이었다. 최종적으로 얻어진 라텍스에 관하여 전체 단량체의 전환율은 93%이었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

### 실시에 3

실시에 1에 있어서, 중합기 내부 온도가 45℃에 도달한 후 1시간 경과하였을 때 5.1Kg/시간(시간당 2.7Kg의 단량체)의 속도로 2차 분산액을 연속적으로 첨가하기 시작한 것 외에는 실시예 1의 절차를 동일하게 반복하였다. 첨가된 2차 분산액의 총량은 35.7kg이었고 그 중 단량체는 19.0kg이었다. 2차 분산액의 첨가를 개시한 시점의 최초 투입 단량체에 대한 중합 전환율은 8%이었고 첨가를 종료했을 때의 중합 전환율은 89%이었다. 최종적으로 얻어진 라텍스에 관하여 전체 단량체의 전환율은 94%이었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

### 비교예 1

2차 분산액의 연속적 첨가를 행하지 않은 것 이외는 실시예 1의 절차를 동일하게 반복하였다. 최종적으로 얻어진 라텍스에 있어서 전체 단량체량의 전환율은 93%이었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

### 비교예 2

중합기의 내부 온도가 45℃에 도달한 후 5시간 경과하였을 때 2차 분산액의 연속적 첨가를 시작하여 10시간 경과하였을 때 첨가를 종료한 것 외에는 실시예 1의 절차를 반복하였다. 첨가된 2차 분산액의 총량은 30.0kg이었고, 그 중 단량체는 16.0kg이었다. 2차 분산액의 첨가를 개시한 시점의 최초 투입 단량체의 중합 전환율은 40%이었고 첨가를 종료했을 때의 중합 전환율은 98%이었다. 최종적으로 얻어진 라텍스에 관하여 전체 단량체의 전환율은 91%이었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

### 비교예 3

실시에 1의 2차 분산액 대신 염화비닐 단량체를, 중합기 내부 온도가 45℃에 도달한 후 1시간, 2.5시간, 4시간, 5.5시간 경과한 시점에서 각각 10분간씩, 36.1 Kg/시간의 속도로 노즐을 통해 반응 혼합물 중에 분무한 것 외에는 실시예 1의 절차를 반복하였다. 첨가된 염화비닐의 총량은 24.1kg이었다. 최종적으로 얻어진 라텍스에 관하여 전체 단량체의 전환율은 87%이었다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
전 단량체의 전환율(%)	95	93	94	93	91	87
중합 시간(시간)	9.5	9.4	9.3	9.3	11.3	9.8
얻어진 라텍스 중 조립체의 비율 (중량%)	0.12	0.13	0.09	0.13	0.17	측정불가*1
중합 말기의 재킷의 제열상태	양호	양호	양호	풀(full) 냉각	양호	풀 냉각, 내부온도상승
1시간 방치 후 측정된 플라스틱질의 점도	2,100	2,020	2,080	2,320	2,180	-

주: \*1 라텍스가 응집되었음

**발명의 효과**

본 발명에 의하면 염화비닐계 단량체의 미세현탁 중합에 있어서 중합반응이 진행되는 동안 재킷의 유효면적이 증대되어 제열능력이 향상되고, 또 중합반응기의 단위 체적당 중합체 수율이 증대되므로 생산성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

염화비닐계 단량체를 기름 가용성(oil-soluble) 중합 개시제와 함께 수성 매체 속에서 균질화하여 1차 수성 분산액을 형성하는 단계, 상기 1차 분산액을 미세현탁(micro-suspension) 중합시키는 단계, 및 염화비닐계 단량체와 계면활성제를 함유하는 2차 수성 분산액을 반응계에 추가로 투입하는 단계를 포함하며,

상기 추가 투입 단계는 중합이 시작된 후 최초에 투입한 단량체량의 중합 전환율(polymerization conversion)이 30%에 도달하는 시점 이전에 투입을 개시하여, 최초에 투입한 단량체의 중합 전환율이 95%에 도달하는 시점 이전에 투입을 종료하는

염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법

**청구항 2.**

제1항에 있어서,

추가로 투입되는 상기 2차 분산액 중의 단량체의 농도가 25 내지 70 중량%인 염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서,

추가로 투입되는 상기 2차 분산액 중의 단량체의 양이 최초에 투입된 단량체 100 중량부당 3 내지 30 중량부인 염화비닐계 페이스트 수지의 제조 방법.