



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월20일
 (11) 등록번호 10-1684726
 (24) 등록일자 2016년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 2/01 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)
 C08F 14/06 (2006.01) C08F 2/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0116987
 (22) 출원일자 2013년09월30일
 심사청구일자 2014년10월14일
 (65) 공개번호 10-2015-0037420
 (43) 공개일자 2015년04월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100023340 A*
 KR1020120049827 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 이동권
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
 (74) 대리인
 조인제

전체 청구항 수 : 총 10 항

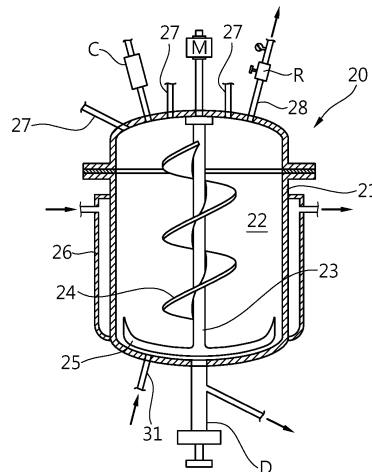
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **염화비닐 수지의 피상중합용 장치 및 염화비닐 수지의 피상중합 방법**

(57) 요약

본 발명은 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구 형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하고, 염화비닐 수지의 품질 및 가공성을 향상시킬 수 있는 염화비닐 수지의 피상중합용 장치 및 염화비닐 수지의 피상중합 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 단량체 및 개시제를 포함하는 반응조 내로 단량체를 추가 공급하되, 상기 단량체의 중합체로의 전환율이 30 내지 70%인 때에 상기 반응조 내로 추가로 공급하는 단량체추가공급단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

괴상중합을 위한 반응조를 포함하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치에 있어서,

염화비닐 단량체와 개시제를 포함하는 상기 반응조 내에서의 상기 염화비닐 단량체의 중합 도중에 상기 반응조 내로 염화비닐 단량체를 추가로 공급하기 위해 상기 반응조의 하단에 연결되는 단량체추가공급관을 더 포함하되,

상기 반응조는 스크류 교반기 및 배기관을 포함하고,

상기 배기관은 압력조절밸브를 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응조가 적어도 하나 이상의 원료공급관 및 응축기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치가 전중합 반응조를 더 포함하여 이루어지며, 상기 반응조가 상기 전중합 반응조에서 생성되는 시드 폴리머가 유입되도록 상기 반응조와 상기 전중합 반응조 사이를 유체적으로 연결하는 원료공급관 및 염화비닐 단량체와 후중합 개시제를 상기 반응조로 공급하기 위한 원료공급관을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치.

청구항 7

초기 염화비닐 단량체 및 개시제를 포함하여 중합되는 반응조 내로 염화비닐 단량체를 추가 공급하는 단량체추가공급단계를 포함하되,

상기 반응조는 스크류 교반기 및 배기관을 포함하고,

상기 배기관은 압력조절밸브를 포함하며,

상기 추가 공급되는 염화비닐 단량체는 중합체로의 전환율이 30 내지 70%인 때에 공급되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 추가로 공급되는 상기 염화비닐 단량체가 상기 반응조의 하단으로 공급되는 것을 특징으로 하는 염화비닐

수지의 괴상중합 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 단량체추가공급단계에서 상기 염화비닐 단량체의 추가공급이 염화비닐 단량체를 반응조 내로 연속적으로 공급하는 것으로 이루어짐을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 단량체추가공급단계와 동시에 또는 후속하여 단량체배출단계가 더 수행되는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 단량체배출단계에서의 염화비닐 단량체의 배출량이 상기 단량체추가공급단계에서의 염화비닐 단량체의 공급량 100중량부를 기준으로 80 내지 100 중량부의 범위 이내의 양임을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 단량체배출단계에서의 염화비닐 단량체의 배출이 응축기 또는 배기관 또는 응축기와 배기관 둘 다를 통하여 이루어짐을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 추가 공급되는 염화비닐 단량체는 전환율 30%인 때 투입을 시작하여 전환율 70% 이내에서 반응기 내부의 압력이 강하할 때 투입을 중단하는 것을 특징으로 하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치 및 염화비닐 수지의 괴상중합 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품(fine product), 과대입자 제품(oversize product), 응집에 의한 덩어리 제품(lump product) 등) 및 구 형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하고, 염화비닐 수지의 품질 및 가공성을 향상시킬 수 있는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치 및 염화비닐 수지의 괴상중합 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염화비닐 수지는 달리 폴리염화비닐 또는 PVC라고도 칭하여진다. 150 내지 170℃에서 연화되기 때문에 가공하기 쉬운 열가소성(熱可塑性)수지이다. 내수성, 내화학약품성, 내석유성이 크고, 단단하기 때문에 판, 펌프, 탱크, 도금수조, 처리수조의 라이닝 등에 사용된다. 가소제를 다량(40 내지 80%) 혼합한 것은 연질이 되므로, 시트, 먼, 필름, 타일 등에 사용된다.

[0003] 괴상중합(mass polymerization)을 이용하는 염화비닐 수지의 제조방법은 현탁중합(suspension polymerization)이나 유화중합(emulsion polymerization)과는 달리 물과 같은 열매체를 사용하지 않고 비닐클로라이드 단량체(VCM ; vinyl chloride monomer) 및 개시제 그리고 필요에 따라 반응첨가제 만을 공급하고, 중합하며, 반응 후 건조공정을 거치지 않고 염화비닐 수지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한, 괴상중합은 장치가 간단하고, 반응이 빠르며, 수득률이 높고, 고순도의 중합체를 얻을 수 있으며, 중합체를 그대로 취급할 수 있는 장점이 있다. 그러나 중합계(重合系)의 발열이 강하여 온도조절이 어렵고, 중합체의 분자량 분포가 넓어지며, 그 석출이 쉽지 않은 단점도 있다. 따라서, 괴상중합에서는 제열을 위한 열매체가 존재하지 않기 때문에 제열 안정성을 유지하는 것이 매우 중요하다.

[0004] 괴상중합을 위한 반응기 내에는 중합반응의 개시에 앞서 비닐클로라이드 단량체 및 개시제 만이 공급되고, 유화중합이나 현탁중합에서와 같이 열매체로서의 물은 공급되지 않는다. 따라서 괴상중합을 이용한 염화비닐 수지의 제조에 있어서는, 중합이 진행될수록 반응계 내에서는 액체상의 비닐클로라이드 단량체의 양이 줄어들고, 고체상의 염화비닐 수지의 양이 늘어나면서, 고체상의 염화비닐 수지가 액체상의 비닐클로라이드 단량체에 분산된 형태를 띄게 되며, 특히 염화비닐 수지의 비중(1.35 내지 1.45)이 비닐클로라이드 단량체의 비중(액 0.97) 보다 더 무겁기 때문에 염화비닐 수지는 주로 반응기의 하부에 위치하여 존재하게 된다. 중합이 진행됨에 따라 비닐클로라이드 단량체의 양이 줄어들게 되고, 염화비닐 수지의 양은 늘어나게 되며, 따라서 반응초기에는 생성된 모든 염화비닐 수지가 비닐클로라이드 단량체에 둘러싸인 상태를 유지할 수 있으나, 중합이 진행됨에 따라 염화비닐 수지의 양은 늘어나고, 비닐클로라이드 단량체의 양은 줄어들어 고체상의 염화비닐 수지가 액체, 즉 액체상의 비닐클로라이드 단량체 내에 둘러싸인 상태를 유지할 수 없게 되며, 그에 따라 염화비닐 수지의 유동성이 감소되고, 염화비닐 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 액체상의 비닐클로라이드 단량체가 충분히 존재하는 경우에는 반응계 내의 기체상의 비닐클로라이드 단량체를 적절히 제거하는 것에 의하여 액체상의 비닐클로라이드 단량체의 기화를 유도하고, 그에 의하여 반응열(즉, 중합열)을 제거하여 적절한 반응온도(즉, 중합온도)를 안정적으로 유지하는 것이 가능하나, 액체상의 비닐클로라이드 단량체가 부족한 경우에는 반응열을 제거하기가 어려워지고, 그에 따라 국부과열 현상이 일어나게 될 가능성이 높아지고, 이는 염화비닐 수지 입자 간 융합(fusion)에 의한 응집현상을 유발시키는 문제점이 있었다.

[0006] 상기한 바와 같은 문제점들은 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생이라는 문제점으로 직결된다.

[0007] 현재까지의 기술은 미세 입자 함량을 줄이기 위해 주로 반응 후에 별도의 입자분리기를 설치하여 미세입자를 포집하는데 주로 관심이 기울여졌다. 이때 일반적으로 미세 입자를 제거하는데 사용되는 체질(Screening) 방법은 괴상 중합 입자가 갖는 정전기적 특성 때문에 체가 쉽게 막히는 문제점이 있고, 이를 보완하여 미국특허 제 4,963,634호와 같이 공기 유동을 이용한 집진 방법이 개발되었다. 하지만 이 기술은 비용이 많이 발생할 뿐만 아니라, 포집된 미세입자의 쓰임새도 적당하지 않기 때문에 근본적인 해결 방법이 되지 못하였다.

[0008] 한편, 염화 비닐 수지에 포함된 미세 입자는 작업 중 공기 중에 부유하였다가 작업자의 피부와 호흡기 등을 자극하여 해로운 영향을 끼치며, 가공 시에는 다른 입자에 비해 빠르게 용융되었다가 계속적인 열을 받게 되면 탄화되어 성형물 표면의 외관 불량이나 백색도의 저하를 일으킨다. 또한, 탄화된 입자는 성형물의 내부에서 결점(defect)으로 작용하여 충격이 전달될 경우 균열(craze)의 시작점 내지 확산점으로 작용하여 충격강도를 떨어뜨릴 수 있기 때문에 이러한 미세 입자의 저감 기술은 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하고자 괴상중합 도중에, 특히 단량체의 중합체로의 전환율이 30 내지 70%의 범위 이내일 때 괴상중합이 진행되는 반응계 내로 단량체를 추가공급하는 것에 의하여 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하고, 염화비닐 수지의 품질 및 가공성을 향상시킬 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치는 괴상중합을 위한 반응조를 포함하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치에 있어서, 단량체와 개시제를 포함하는 상기 반응조 내에서의 상기 단량체의 중합 도중에 상기 반응조 내로 단량체를 추가로 공급하기 위한 추가공급관을 더 포함한다.
- [0011] 상기 반응조는 적어도 하나 이상의 원료공급관 및 응축기를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 반응조는 배기관을 더 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 배기관은 압력조절밸브를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 추가공급관은 상기 반응조의 하단에 연결될 수 있다.
- [0015] 상기 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치는 전중합 반응조를 더 포함하여 이루어지며, 상기 반응조는 상기 전중합 반응조에서 생성되는 시드 폴리머가 유입되도록 상기 반응조와 상기 전중합 반응조 사이를 유체적으로 연결하는 원료공급관 및 단량체와 후중합 개시제를 상기 반응조로 공급하기 위한 원료공급관을 더 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치를 이용하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법은 단량체 및 개시제를 포함하는 반응조 내로 단량체를 추가 공급하되, 상기 단량체의 중합체로의 전환율이 30 내지 70%인 때에 상기 반응조 내로 추가로 공급하는 단량체추가공급단계를 포함하여 이루어진다.
- [0017] 상기 추가로 공급되는 상기 단량체는 상기 반응조의 하단으로 공급될 수 있다.
- [0018] 상기 단량체추가공급단계에서 상기 단량체의 추가공급은 단량체를 반응조 내로 연속적으로 공급하는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0019] 상기 단량체추가공급단계에서의 상기 단량체의 공급량은 상기 단량체의 중합체로의 전환량의 시간당 10% 내지 30% 범위 이내의 양이 될 수 있다.
- [0020] 상기 단량체추가공급단계와 동시에 또는 후속하여 단량체배출단계가 더 수행될 수 있다.
- [0021] 상기 단량체배출단계에서의 단량체의 배출량은 상기 단량체추가공급단계에서의 단량체의 공급량의 80% 내지 100% 범위 이내의 양이 될 수 있다.
- [0022] 상기 단량체배출단계에서의 단량체의 배출은 응축기 또는 배기관 또는 응축기와 배기관 둘 다를 통하여 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구 형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하고, 염화비닐 수지의 품질 및 가공성을 향상시킬 수 있는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치를 제공하는 효과가 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따르면 상기한 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치를 이용하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법을 제공하는 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따르면 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등)의 발생을 감소시키고, 75 내지 200 μ m의 범위 이내의 정상적인 입경분포를 갖는 염화비닐 수지를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치의 하나의 구체예를 모식적으로 도시한 구성도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치의 다른 하나의 구체예를 모식적으로 도시한 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0028] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치(20)는 괴상중합을 위한 반응조를 포함하는 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치에 있어서, 단량체와 개시제를 포함하는 상기 반응조(21) 내에서의 상기 단량체의 중합 도중에 상기 반응조(21) 내로 단량체를 추가로 공급하기 위한 추가공급관(31)을 더 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 추가공급관(31)은 단량체공급원(도시하지 않음)에 유체적으로 연결되며, 상기 반응조(21) 내로 단량체를 공급하는 기능을 한다.
- [0030] 상기 반응조(21)는 적어도 하나 이상의 원료공급관(27) 및 응축기(C)를 더 포함할 수 있다. 상기 원료공급관(27)은 적어도 하나 이상, 바람직하게는 2 내지 5개, 보다 바람직하게는 3개가 될 수 있다. 상기 원료공급관(27)을 통하여 중합반응에 필요한 원료들, 즉 단량체, 개시제 및 필요에 따라 반응첨가제들이 상기 반응조(21) 내로 공급될 수 있다. 상기 응축기(C)는 기체상으로 휘발되는 단량체 등의 원료를 액화시켜 다시 반응조(21) 내로 되돌리거나 또는 액화된 원료를 회수하는 기능을 한다. 본 발명에서는 상기 응축기(C)에서 액화된 단량체를 상기 반응조(21) 내로 되돌리지 않고 회수함으로써 상기 반응조(21) 내로 추가로 투입된 단량체의 양을 조절할 수 있도록 기능한다.
- [0031] 상기 반응조(21)는 내부공간을 갖는 용기로서, 상기 내부공간은 반응공간(22)으로 작용하며, 이 반응공간(22)으로 단량체와 개시제들이 투입되어 중합반응이 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 반응조(21)에는 교반기가 더 포함되며, 상기 교반기는 상기 반응공간(22) 내의 반응물들을 교반시킬 수 있는 구성을 갖는 것이라면 어느 것이나 가능함은 당업자에게는 이해될 수 있는 것이다. 도 1에 예시적으로 표시된 교반기는 스크류 교반기(24)이며, 상기 스크류 교반기(24)는 회전축(23)에 고정되어 상기 회전축(23)의 회전에 의하여 동시에 회전되어 상기 반응공간(22) 내의 반응물들을 교반시킨다. 상기 회전축(23)은 상기 반응조(21) 외부까지 연장되며, 그 외측단부(즉, 상기 반응조를 기준으로 반응조 외부에 위치되는 단부)에는 모터(M)가 연결되며, 상기 모터(M)의 회전에 의하여 동시적으로 회전된다. 상기 모터(M)와 상기 회전축(23) 사이에는 필요에 따라 조속기 및/또는 변속기가 연결될 수 있다. 상기 스크류 교반기(24)가 연결된 상기 회전축(23)의 내측단부(즉, 상기 반응조를 기준으로 반응조 내부에 위치되는 단부)에는 스크레이퍼(25)가 더 연결될 수 있다. 상기 스크레이퍼(25)는 상기 반응조(21)의 바닥과 접촉되도록 또는 상기 반응조(21)의 바닥에 인접하도록 설치되어 상기 반응조(21)의 바닥에 침적 또는 퇴적되는 물질을 긁어내는 기능을 한다.
- [0033] 상기 반응조(21)는 배기관(28)을 더 포함할 수 있다. 상기 배기관(28)은 상기 반응조(21)에 유체적으로 연결되어 상기 반응조(21)로부터 배출되어야 할 기체상의 물질이 배출되도록 기능한다. 이는 상기 반응조(21) 내부를 공기나 질소 등으로 퍼지(purge)시킬 때 공기가 배출되도록 하거나 또는 상기 반응조(21) 내부로 단량체 및 개시제 등의 반응물을 공급할 때 상기 반응조(21) 내부의 압력을 조절하거나 또는 반응 도중이나 반응 이후에 배출되어야 할 기체상의 물질을 배출하는 기능을 한다.
- [0034] 상기 배기관(28)은 압력조절밸브(R)를 더 포함할 수 있다. 본 발명에서는 상기 배기관(28)에 설치된 상기 압력조절밸브(R)를 적절히 개방시키는 것에 의하여 상기 반응조(21) 내에서 기화된 기체상의 단량체의 일부를 상기 반응조(21)로부터 배출시키는 것에 의하여 상기 반응조(21) 내로 추가로 투입된 단량체의 양을 조절할 수 있도록 기능한다. 상기 압력조절밸브(R)는 상기 배기관(28)을 단속하는 것에 의하여 기체상의 물질의 흐름을 단속하도록 구성되며, 그에 의하여 상기 배기관(28) 내를 통하는 기체의 흐름을 차단(단)시켜 상기 반응조(21) 내부의 압력을 높이거나 반대로 기체의 흐름을 연속(속)시켜 상기 반응조(21) 내부의 압력을 낮추는 기능을 한다. 상기 배기관(28)에는 유량계 또는 압력계가 더 연결될 수 있다. 달리, 상기 배기관(28)에는 유량제어기(MFC; Mass Flow Controller)가 연결될 수 있으며, 이러한 유량제어기는 국내외 유수의 제조업자들에 의하여 상용적으로 제공되는 것을 구입하여 사용할 수 있을 정도로 공지된 것으로 이해될 수 있는 것이다.
- [0035] 상기 추가공급관(31)은 상기 반응조(21)의 하단에 연결될 수 있으며, 이러한 구성에 의하여 특히 비닐클로라이드 단량체에 비하여 상대적으로 비중이 높은 염화비닐 수지가 축적될 수 있는 반응조(21)의 하단에 추가의 단량체를 더 공급하여 이 부분에 주로 위치되는 염화비닐 수지의 과열 및 수지 입자 간의 충돌 등을 더 효율적으로 감소시키도록 할 수 있다.
- [0036] 상기 반응조(21)의 외측에는 워터재킷(water jacket) 등과 같은 열조절재킷(temperature control jacket)(26)이 더 취부될 수 있으며, 상기 열조절재킷은 그 내부를 통하여 열매체, 주로 가열 또는 냉각된 물 또는 오일을 순환시켜 상기 가열 또는 냉각된 열매체의 온도에 따라 상기 반응조(21)의 온도, 특히 상기 반응조(21)의 내부

온도를 조절하도록 할 수 있다.

- [0037] 상기 반응조(21)의 하단에는 배출관(D)이 유체적으로 연결되며, 이 배출관(D)을 통하여 반응생성물, 즉 중합된 수지 생성물, 기타 미반응 단량체 및 개시제 등 반응물들을 상기 반응조(21)로부터 배출시켜 회수할 수 있도록 구성된다.
- [0038] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치(20)는 전중합 장치(10)를 더 포함할 수 있으며, 상기 전중합 장치(10)는 전중합 반응조(11)를 더 포함하여 이루어지며, 상기 반응조(21)는 상기 전중합 반응조(11)에서 생성되는 시드 폴리머가 유입되도록 상기 반응조(21)와 상기 전중합 반응조(11) 사이를 유체적으로 연결하는 원료공급관(27) 및 단량체와 후중합 개시제를 상기 반응조(21)로 공급하기 위한 원료공급관(27)을 더 포함할 수 있다. 본 발명에서는 시드 폴리머도 원료공급관(27)을 통하는 것으로 기술하고, 단량체 및 후중합 개시제도 원료공급관(27)을 통하는 것으로 통일하여 기술하였으며, 이는 단량체나, 시드 폴리머나 기타 개시제 및 반응첨가제들 모두 중합반응을 위한 원료로 이해하는 데 기초하고 있는 것이며, 원료공급관(27)들은 이들 원료들을 공급하는 기능을 하는 것으로 이해되도록 하기 위함이다.
- [0039] 상기 전중합 장치(10)의 다른 구성은 본 발명에 따른 상기 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치(20)의 대응되는 요소들과 동일 또는 유사한 것으로서, 인용부호만을 달리하는 것을 제외하고는 동일 또는 유사하게 이해될 수 있는 것이다. 상기 전중합 장치(10)는 전중합 반응조(11)를 포함하며, 상기 전중합 반응조(11)의 내부공간은 반응공간(12)으로 기능하고, 상기 전중합 반응조(11)에는 회전축(13)과 상기 회전축(13)에 설치되는 교반기, 즉 스크류 교반기(14) 및 스크레이퍼(15)를 포함한다. 또한, 상기 전중합 반응조(11)의 외부에는 열조절재킷(16)이 설치되며, 또한, 상기 전중합 반응조(11) 내로 반응원료들을 공급하기 위한 적어도 하나 이상의 원료공급관(17) 및 배기관(18)이 연결되며, 상기 회전축(13)은 모터(M)에 연결되어 상기 모터(M)에 의해 회전될 수 있으며, 또한 상기 전중합 반응조(11)에는 응축기(C)와 배출관(D)이 더 연결되며, 상기 배기관(18)에는 압력조절밸브(R)가 더 연결될 수 있다. 비록, 첨부된 도면 중 도 2에서는 상기 전중합 장치(10)가 스크류 교반기(14)와 스크레이퍼(15)가 장착된 반응조(11)로 도시되어 있기는 하나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니고, 달리 터빈형 임펠러가 부착된 반응조와 같은 다른 반응조를 채택하는 것도 가능함은 이해될 수 있는 것이다.
- [0040] 상기 전중합 장치(10)의 상기 전중합 반응조(11)에는 단량체, 개시제 및 기타 반응첨가제가 공급되어 빠른 교반과 높은 압력 하에서 중합이 수행되어 시드 폴리머를 형성시킬 수 있으며, 이때의 과정이 빠르고 균일할수록 생성되는 입자의 입도 분포나 물성이 유리하다고 알려져 있다.
- [0041] 도 2에서는 상기 전중합 장치(10)가 추가공급관을 더 포함하지 않는 것으로 도시되어 있기는 하나, 상기 전중합 장치(10)의 상기 전중합 반응조(11)에도 단량체를 추가공급하기 위한 추가공급관이 더 포함될 수 있으며, 바람직하게는 상기 추가공급관은 상기 전중합 반응조(11)의 하단에 연결될 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치를 이용하는 염화비닐 수지의 괴상중합 방법은 단량체 및 개시제를 포함하는 반응조 내로 단량체를 추가 공급하되, 상기 단량체의 중합체로의 전환율이 30 내지 70%인 때에 상기 반응조 내로 추가로 공급하는 단량체추가공급단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다. 여기에서 상기 단량체의 상기 중합체로의 전환율은 열량계(calorimeter)를 이용하여 발생 중합열을 폴리염화비닐 중합열로 나누는 것에 의하여 산출하는 것에 의해 결정된 바에 따르며, 상기 전환율이 30%가 되는 시점(이 시점부터 교반기(agitator)의 부하량이 직접적으로 증가함을 전류변동(암페어 변동)으로부터 확인할 수 있음)에서부터 단량체를 추가 공급하며, 상기 전환율이 70%를 초과하는 시점(반응기 내부의 압력이 서서히 떨어지기 시작하는 시점)에서 단량체의 추가 공급을 중단하는 것이 본 발명의 핵심이다. 상기 전환율이 30% 미만인 때에 단량체를 추가 공급하는 경우, 미세 입자가 증가하는 문제점이 있을 수 있고, 반응물의 수위가 높아지는 등의 이유로 바람직하지 않고, 상기 전환율이 70%를 초과한 이후에 단량체를 추가 공급하는 경우, 중합 시간이 길어지고 미반응 모노머의 회수 시간이 길어지는 문제점이 있을 수 있다.
- [0043] 상기한 바와 같은 단량체추가공급단계는 상기한 바의 구성을 갖는 본 발명에 따른 염화비닐 수지의 괴상중합용 장치에서의 추가공급관을 통하여 상기 반응조 내로 단량체를 추가투입하는 것에 의해 수행된다.
- [0044] 상기 추가로 공급되는 상기 단량체는 상기 반응조의 하단으로 공급될 수 있으며, 그에 의하여 비닐클로라이드 단량체에 비하여 상대적으로 비중이 높은 염화비닐 수지가 축적될 수 있는 반응조의 하단에 추가의 단량체를 더 공급하여 이 부분에 주로 위치되는 염화비닐 수지의 과열 및 수지 입자 간의 충돌 등을 더 효율적으로 감소시키도록 할 수 있도록 하는 점에 특징이 있는 것이다.
- [0045] 상기 단량체추가공급단계에서 상기 단량체의 추가공급은 단량체를 반응조 내로 연속적으로 공급하는 것으로 이

루어질 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 필요에 따라 상기 단량체를 간헐적으로 추가공급하는 것도 가능함은 이해될 수 있는 것이다.

[0046] 상기 단량체추가공급단계에서의 상기 단량체의 공급량은 상기 단량체의 중합체로의 전환량의 시간당 10% 내지 30% 범위 이내의 양, 보다 바람직하게는 15% 내지 30%, 가장 바람직하게는 22% 내지 25%의 범위 이내의 양(사용되는 반응기 크기 대비 80% 내외로 단량체를 투입)이 될 수 있으며, 바람직하게는 상기 단량체추가공급단계와 동시에 또는 후속하여 단량체배출단계가 더 수행될 수 있으며, 이렇게 함으로써 상기 반응조 내의 단량체의 양은 물론 전체 반응물들의 양을 적절하게 조절할 수 있게 된다.

[0047] 상기 단량체배출단계에서의 단량체의 배출량은 상기 단량체추가공급단계에서의 단량체의 공급량의 80% 내지 100%의 범위 이내의 양이 될 수 있으며, 그에 의하여 상기 단량체가 추가공급되는 것이 반응계 전체의 평형을 깨뜨리지 않고, 즉 초기의 적절한 중합조건을 유지하면서도 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구 형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하는 데 바람직하다.

[0048] 상기 단량체배출단계에서의 단량체의 배출은 응축기 또는 배기관 또는 응축기와 배기관 둘 다를 통하여 이루어질 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 응축기는 기체상으로 휘발되는 단량체 등의 원료를 액화시켜 다시 반응조 내로 되돌리거나 또는 액화된 원료를 회수하는 기능을 한다. 본 발명에서는 상기 응축기에서 액화된 단량체를 상기 반응조 내로 되돌리지 않고 회수함으로써 상기 반응조 내로 추가로 투입된 단량체의 양을 조절할 수 있도록 기능한다. 또한, 상기 배기관은 상기 배기관에 설치된 상기 압력조절밸브를 적절히 개방시키는 것에 의하여 상기 반응조 내에서 기화된 기체상의 단량체의 일부를 상기 반응조로부터 배출시키는 것에 의하여 상기 반응조 내로 추가로 투입된 단량체의 양을 조절할 수 있도록 기능한다.

[0049] 본 발명에 따른 상기 염화비닐 수지의 과상중합용 장치(20)의 상기 반응조(21)에서의 중합반응은, 예를 들면, 8 내지 10K/G의 압력하에서 수행될 수 있으며, 따라서 상기한 바와 같은 단량체의 추가 투입은 상기 반응 조건의 압력 보다 약간 더 높은 압력, 예를 들면, 8.1 내지 12K/G의 압력으로 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 전중합 장치(10)의 상기 전중합 반응조(11) 역시 상기 염화비닐 수지의 과상중합용 장치(20)의 상기 반응조(21)에서의 중합반응에서와 같은 압력, 예를 들면, 8 내지 10K/G의 압력하에서 수행될 수 있다.

[0051] 비록 본 발명에서는 염화비닐 수지의 제조를 위하여 비닐클로라이드 단량체를 사용하는 것을 중심으로 기술하기는 하였으나, 본 발명이 다른 비닐단량체의 중합에도 적용될 수 있음은 당업자에게는 이해될 수 있는 것이며, 본 발명이 상기한 바와 같이 비닐클로라이드 단량체의 중합으로 한정되는 것이 아님은 이해되어야 할 것이다.

[0052] 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 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0053] [실시예]

[0054] 실시예 1

[0055] 200 ℓ 용량의 전중합 장치의 반응조에 비닐클로라이드 단량체 135kg을 투입하고, 비닐클로라이드 단량체 100중량부에 대해 개시제로서 t-부틸 퍼옥시네오테카노에이트(BND) 0.03중량부를 투입한 후, 12K/G까지 승압하고, 18 분 동안 중합하여, 100 내지 140 μ m 크기의 시드 폴리머를 제조하고, 이를 도 2에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 하부에 원료공급관이 설치된 후중합을 위한 본 발명에 따른 반응조(500 ℓ)로 이송하여 투입하되, 상기 본 발명에 따른 반응조 내에 비닐클로라이드 단량체 50중량부를 투입하였다. 이송이 완료된 시점에 추가적으로 개시제로서 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오디카보네이트(OND) 0.06중량부를 투입하고, 7.8K/G의 압력으로 180 분간 중합시켰으며, 이때 상기 반응조의 내온이 감소하기 시작하는 전환율 30% 시점에서 비닐클로라이드 단량체를 5중량부로 추가로 투입하되, 이러한 단량체의 추가 투입은 상기 전환율이 70%가 되는 시점인 압력 강하 현상이 나타날 때까지 지속시켰다. 이후, 중합 말기에 중합억제제로서 부틸레이티드하이드록시톨루엔 0.01중량부를 투입하고 교반을 해준과 동시에 진공 하에서 20분간 70℃의 온도로 가열하여 잔류하는 비닐클로라이드 단량체를 제거하여 최종적으로 염화비닐 수지를 수득하였다.

[0056] 실시예 2

[0057] 200 ℓ 용량의 진중합 장치의 반응조에 비닐클로라이드 단량체 135kg을 투입하고, 비닐클로라이드 단량체 100중량부에 대해 개시제로서 디-2-에틸 헥실 퍼옥시디카보네이트(OPP) 0.05중량부를 투입한 후, 10K/G까지 승압하고, 16분 동안 중합하여, 110 μ m 크기의 시드 폴리머를 제조하고, 이를 도 2에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 하부에 원료공급관이 설치된 후중합을 위한 본 발명에 따른 반응조(500 ℓ)로 이송하여 투입하되, 상기 본 발명에 따른 반응조 내에 비닐클로라이드 단량체 60중량부를 투입하였다. 이송이 완료된 시점에 추가적으로 개시제로서 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오디카보네이트(OND) 0.1중량부를 투입하고, 7.1 K/G의 압력으로 40분간 중합하고, 8.0K/G로 승압해서 140분간 중합시켰으며, 이때, 상기 반응조의 내온이 감소하기 시작하는 전환율 30% 시점에서 비닐클로라이드 단량체를 시간당 15중량부로 추가로 투입하되, 이러한 단량체의 추가 투입은 상기 전환율이 70%가 되는 시점인 압력 강하 현상이 나타날 때까지 지속시켰다. 이후, 중합 말기에 중합억제제로서 부틸레이티드하이드록시톨루엔 0.01중량부를 투입하고 교반을 해춤과 동시에 진공 하에서 20분간 66 $^{\circ}$ C의 온도로 가열하여 잔류하는 비닐클로라이드 단량체를 제거하여 최종적으로 염화비닐 수지를 수득하였다. 수득된 염화비닐 수지의 물성을 시험하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0058] 실시예 3

[0059] 상기 반응조의 내온이 감소하기 시작하는 전환율 30% 시점에서 비닐클로라이드 단량체를 5중량부 대신 10중량부로 추가로 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0060] 비교예

[0061] 상기 반응조의 내온이 감소하기 시작하는 전환율 30% 시점에서 비닐클로라이드 단량체를 추가로 투입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

표 1

[0062]

	실시예 1 (전환율:30~70%) (초기 투입양 대비 5% 를 연속적으로 투입)	실시예 2 (전환율:30~70%) (초기 투입양 대비 15% 를 연속적으로 투입)	실시예 3 (전환율:30~70%) (초기 투입양 대비 10% 를 연속적으로 투입)	비교예
입경(μ m)	168	170	165	160
Below 70 μ m(%)	1.60	1.6	1.8	2.6
Below 20 μ m (%)	0.7	0.7	0.65	1.10
Lump (%)	1.7	1.8	2	3

[0063] 따라서, 중합이 진행됨에 따라 수지 입자 간 평균거리가 짧아져서 입자 간의 과다 응집 또는 입자 간 마찰에 의하여 미세입자가 발생하는 문제점을 해결하여 비정상제품(미세입자 제품, 과대입자 제품, 응집에 의한 덩어리 제품 등) 및 구 형성이 나쁜 염화비닐 수지의 발생을 억제하고, 염화비닐 수지의 품질 및 가공성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0064]

- 10: 진중합 장치
- 11: 진중합 반응조
- 12: 반응공간
- 13: 회전축
- 14: 스크류 교반기
- 15: 스크레이퍼
- 16: 열조절재킷
- 17: 원료공급관
- 18: 배기관
- M: 모터
- C: 응축기
- D: 배출관
- 20: 피상중합용 장치
- 21: 반응조
- 22: 반응공간
- 23: 회전축
- 24: 스크류 교반기
- 25: 스크레이퍼

26: 열조절재킷

27: 원료공급관

28: 배기관

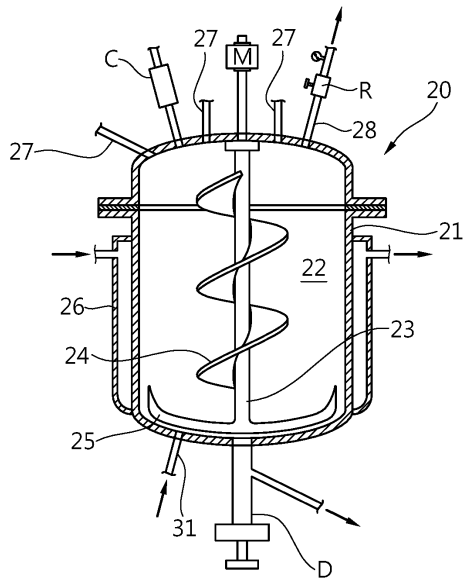
M: 모터

C: 응축기

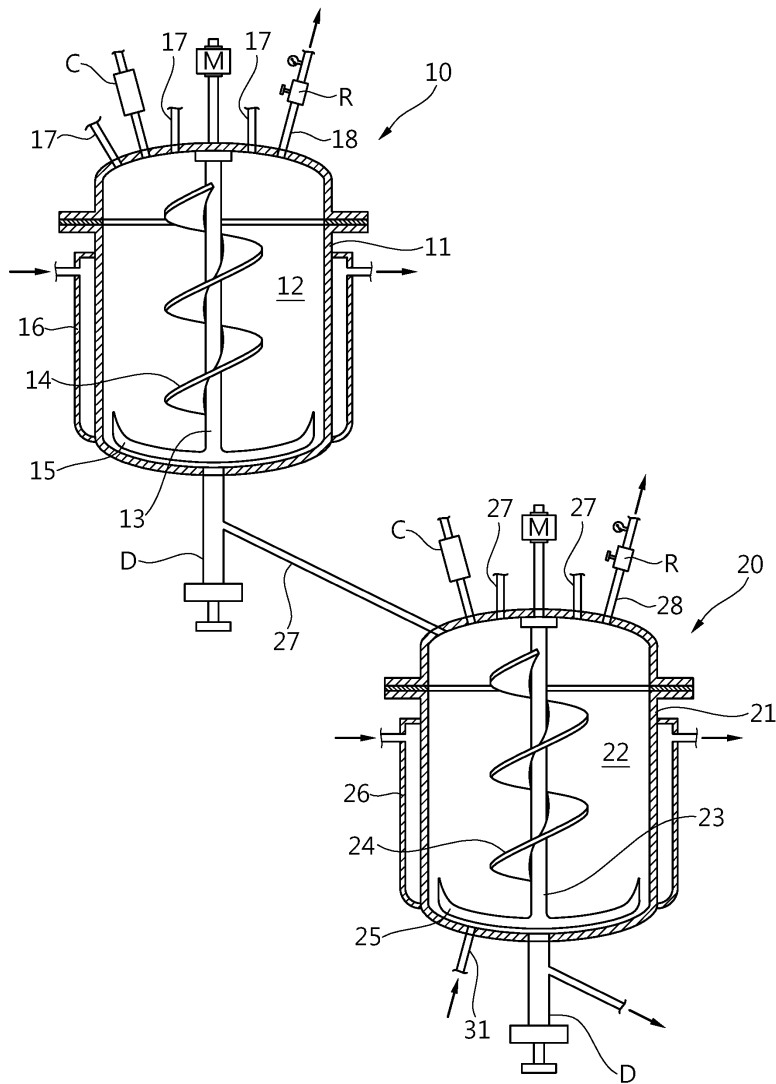
D: 배출관

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

원공급관

【변경후】

원료공급관