



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월28일
 (11) 등록번호 10-1379051
 (24) 등록일자 2014년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 265/04 (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7021111
 (22) 출원일자(국제) 2007년02월23일
 심사청구일자 2012년01월26일
 (85) 번역문제출일자 2008년08월28일
 (65) 공개번호 10-2008-0104284
 (43) 공개일자 2008년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/053416
 (87) 국제공개번호 WO 2007/097428
 국제공개일자 2007년08월30일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00046383 2006년02월23일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004211089 A
 JP2006219559 A
 JP2003128736 A
 JP평성04225010 A

(73) 특허권자
미츠비시 레이온 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1-1
 (72) 발명자
마에 사토시
 일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4초메 1
 반치 2 미츠비시 레이온 가부시카가이샤 도요하시
 사업소 내
이리에 히로야스
 일본 히로시마켄 오타케시 미유키초 20만 1고 미
 츠비시 레이온 가부시카가이샤 중앙기술연구소 내
가사이 도시히로
 일본 히로시마켄 오타케시 미유키초 20만 1고 미
 츠비시 레이온 가부시카가이샤 중앙기술연구소 내
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **(메트)아크릴계 중합체 입자, 그 제조 방법, 플라스틱줄 및물품**

(57) 요약

본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법은, 중합에 제공되는 단량체 원료의 비율이 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체(X) 90 내지 99.9질량% 및 단량체 혼합물(Y) 0.1 내지 10질량%이고, (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체(X)를 중합하여 중합체 입자를 먼저 제조하고, 그 중합체 입자의 존재 하에 단량체 혼합물(Y)을 중합한다. 단, 단량체 혼합물(Y)의 조성비는 염기성 질소 원자를 갖는 단량체 또는 블록 아이소사이아네이트를 작용기로 갖는 단량체(a) 1 내지 80몰%, 탄소수 2 이상을 갖는 지방족 알코올, 방향족 알코올, 및 환식 알킬알코올로부터 선택되는 적어도 1종의 알코올의 (메트)아크릴산 에스터 단량체(b) 5 내지 80몰%, 및 그 밖의 단량체(c) 0 내지 94몰%이다.

특허청구의 범위

청구항 1

중합에 제공되는 단량체 원료의 비율이 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체(X) 90 내지 99.9질량% 및 단량체 혼합물(Y) 0.1 내지 10질량%이고, (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체(X)를 중합하여 중합체 입자를 제조하고, 상기 중합체 입자의 존재 하에 단량체 혼합물(Y)을 중합하는 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법으로서,

상기 단량체 혼합물(Y)의 조성비는, 염기성 질소 원자를 갖는 단량체 또는 블록 아이소사이아네이트를 작용기로 갖는 단량체(a) 1 내지 80몰%, 탄소수 2 이상을 갖는 지방족 알코올, 방향족 알코올, 및 환식 알킬알코올로부터 선택되는 적어도 1종의 알코올의 (메트)아크릴산 에스터 단량체(b) 5 내지 80몰%, 및 그 밖의 단량체(c) 0 내지 94몰%인 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단량체 혼합물(Y) 중 염기성 질소 원자를 갖는 단량체 또는 블록 아이소사이아네이트를 작용기로 갖는 상기 단량체(a)의 함유량이 7 내지 80몰%인 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때, 연쇄 이동제가 상기 단량체 혼합물(Y)의 합계량에 대하여 0.01 내지 1몰% 첨가되어 이루어지는 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 기재된 방법에 의해 제조된 (메트)아크릴계 중합체 입자.

청구항 5

제 4 항에 기재된 (메트)아크릴계 중합체 입자를 갖는 플라스틱줄 조성물.

청구항 6

제 5 항에 기재된 플라스틱줄 조성물을 갖는 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기재에 대한 밀착성과 저장 안정성의 밸런스가 양호한 (메트)아크릴계 중합체 입자, 그 제조 방법, 그것을 이용한 플라스틱줄 조성물 및 수득되는 물품에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2006년 2월 23일자로 일본국 특허청에 출원된 특원 2006-046383호에 근거해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 가소제를 매체로 하여 중합체 미립자를 분산시킨 플라스틱줄은, 자동차 언더 코트, 자동차 바디 실러, 벽지, 카페트 백킹재, 마루재, 도료, 완구 등 다방면에 걸친 산업분야에서 사용되고 있다.

[0004] 종래의 플라스틱줄이라고 하면 염화바이닐계 중합체 입자를 사용한 염화바이닐줄이 대부분이었지만, 최근에는 지구 환경 등에 대한 배려에서 (메트)아크릴계 중합체 입자를 이용한 (메트)아크릴계 플라스틱줄(이하, 「아크릴 줄」이라고 한다)로의 이행이 검토되고 있다. 아크릴줄은 할로젠계 원소를 함유하지 않기 때문에, 제품을 소각

했을 때 유해한 다이옥신이나 산성비의 요인이기도 한 할로젠화수소 가스를 발생시키지 않는다.

- [0005] 특히, 자동차 언더 코트, 자동차 바디 실러의 용도에서는 염화바이닐졸에서 아크릴졸로의 이행이 적극적으로 진행되고 있다. 그 이유는, 상기 환경 문제뿐만 아니라, 자동차를 리사이클 할 때의 슈레더 더스트 용융 공정에서 설비를 손상시키는 원인이 되는 염화수소 등을 발생하는 염화바이닐졸을 배제하기 때문이다.
- [0006] 일반적으로 자동차 언더 코트 및 자동차 바디 실러 용도에서는 도막이 바디 기재에 강하게 밀착되는 것이 요구되어지기 때문에, 밀착성을 부여하기 위한 접착제가 플라스틱졸 조성물에 배합된다. 그러나, 접착제는 고점도의 액상재료이어서, 플라스틱졸의 도포시에 실끌림(cobwebbing)이나 새김(sagging) 등이 발생하여, 작업성이 저하되는 경향이 있다.
- [0007] 또한, 아크릴졸은 염화바이닐졸과 비교하여 재료 비용이 높은 경향이 있다. 상기 요인으로서 (메트)아크릴계 중합체 입자의 원료 비용이 높은 경향이 있는 것, 및 접착제, 경화제, 새김 방지제가 많이 배합되는 경향이 있는 것을 들 수 있다.
- [0008] 아크릴졸 도포시의 실끌림, 새김 발생, 및 배합물의 비용 문제를 해결하기 위해서 여러 가지 제안이 이루어지고 있는데, 가장 유효한 수단은 접착제의 삭감이다.
- [0009] 접착제를 삭감하는 방법은, 예컨대 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2에 제안되어 있다. 특허 문헌 1에는 (메트)아크릴계 중합체 입자에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 헤테로환 화합물을 공중합함으로써 아크릴졸에 우수한 접착성을 발현시키는 기술이 제안되어 있다. 또한, 특허 문헌 2에는 염기성 질소 원자를 갖는 단량체의 전부 또는 대부분을, 다른 공중합 가능한 단량체의 적어도 반량이 중합한 후에 첨가하여 중합함으로써, 아크릴졸의 저장 안정성을 향상시키고, 접착성도 발현시키는 기술이 제안되어 있다.
- [0010] 그러나 어떤 기술에 있어서도 그 저장 안정성은 실온의 상태에서는 양호하지만, 공업적 사용 환경인 30 내지 40℃ 이상에서의 저장 안정성은 충분하지 않다.
- [0011] 특허 문헌 3에는 가소제와, 적어도 2개의 성분 A 및 B로 이루어지는 입자 상태의 폴리머 혼합물을 함유하는 플라스틱졸 조성물이 기재되어 있다.
- [0012] 특허 문헌 2 및 특허 문헌 3의 기술을 이용한 경우, 저장 안정성이 우수한 수지는 접착 강도가 뒤떨어지는 경향이 있고, 한편 접착 강도가 우수한 수지는 저장 안정성이 뒤떨어지는 경향이 있기 때문에, 양쪽 성능의 밸런스가 어렵다. 이러한 이유로서는, 접착 성분인 염기성 질소 원자를 갖는 중합체가 가소제와 양호한 상용성을 나타내는 경우에는, 상기 중합체가 베이킹 시에 수지와 기재의 계면으로 이동하기 쉽게 되어 접착성이 향상되는 경향이 있지만, 저장시에 상기 중합체가 가소제를 용이하게 흡수하여 아크릴졸의 점도 변화가 커져 저장 안정성이 뒤떨어지는 경향을 나타내기 때문이라고 생각된다. 또한, 반대로 상기 중합체가 가소제에 대하여 비상용성인 경우는, 저장 시에 상기 중합체가 가소제를 흡수하기 어렵다는 점에서 아크릴졸의 점도 변화는 적어지지만, 베이킹시에 이 중합체가 수지와 기재의 계면으로 이동하기 어렵게 되어 접착성이 뒤떨어지는 경향을 나타내기 때문이라고 생각된다.
- [0013] 블록 아이소사이아네이트를 작용기로서 갖는 단량체를 접착 성분으로서 이용하고 있는 예가 특허 문헌 4에 제안되어 있는데, 상기와 마찬가지로 저장 안정성과 접착 강도의 양쪽의 밸런스는 얻어지고 있지 않다.
- [0014] 특허 문헌1:일본 특허 공개 쇼와51-71344호 공보
- [0015] 특허 문헌2:일본 특허 공개 쇼와52-42590호 공보
- [0016] 특허 문헌3:일본 특허 공개 2004-27233호 공보
- [0017] 특허 문헌4:일본 특허 공개 2006-299006호 공보
- [0018] 발명의 개시
- [0019] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0020] 본 발명의 과제는, 플라스틱졸에 사용한 경우에 접착성과 저장 안정성을 고도로 양립하여 상업적으로 이용 가능한 (메트)아크릴계 중합체 입자, 및 그것을 이용한 플라스틱졸 및 물품을 제공하는 것에 있다.

- [0021] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0022] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법은, 중합에 제공되는 단량체 원료의 비율이 (메트)아크릴로 일기를 갖는 단량체(X)(이하, 「단량체(X)」라고 한다) 90 내지 99.9질량% 및 단량체 혼합물(Y) 0.1 내지 10질량%이고, 우선 단량체(X)를 중합하여 중합체 입자를 제조하고, 그 중합체 입자의 존재 하에 단량체 혼합물(Y)을 중합한다.
- [0023] 단, 단량체 혼합물(Y)의 조성비는, 염기성 질소 원자를 갖는 단량체 또는 블록 아이소사이아네이트를 작용기로 서 갖는 단량체(a)(이하, 「단량체(a)」라고 한다) 1 내지 80몰%, 탄소수 2이상을 갖는 지방족 알코올, 방향족 알코올, 및 환식 알킬알코올로부터 선택되는 적어도 1종의 알코올의 (메트)아크릴산 에스터 단량체(b)(이하, 「단량체(b)」라고 한다) 5 내지 80몰%, 및 그 밖의 단량체(c) 0 내지 94몰%이다.
- [0024] 또한, 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자는 상기 방법에 의해 수득된다.
- [0025] 또한, 본 발명의 플라스틱졸 조성물은 상기 (메트)아크릴계 중합체 입자를 갖고, 본 발명의 물품은 상기 플라스틱졸 조성물을 갖는다.
- [0026] 발명의 효과
- [0027] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자, 및 그것을 이용한 플라스틱졸 및 물품은, 플라스틱졸에 사용한 경우에 접착성과 저장 안정성을 고도로 양립하고 상업적으로 이용 가능해진다. 그 공업적 의의 및 지구 환경 보전에 가져오는 효과는 현저하다.
- [0028]
- [0029] 발명의 상세한 설명
- [0029] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0030] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0031] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조법에서는 (메트)아크릴로 일기를 갖는 단량체를 주원료로서 사용한다. 또한, 본 발명에서 「(메트)아크릴」이란 「아크릴 및/또는 메타크릴」을 의미하고, 「(메트)아크릴로일」이란 「아크릴로일 및/또는 메타크릴로일」을 의미하고, 「(메트)아크릴레이트」는 「아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트」를 의미한다.
- [0032] (메트)아크릴계 중합체 입자의 분자량은 질량 평균 분자량 1만 내지 200만이 바람직하다. 플라스틱졸 조성물의 저장 안정성과 강도 관점에서 1만 이상이 바람직하고, 가열 성막 시의 겔화성이라는 관점에서 200만 이하가 바람직하다. 특히, 가열 성형 시의 온도를 낮게 할 수 있다는 점에서 150만 이하가 더 바람직하다.
- [0033] (메트)아크릴계 중합체 입자의 입자구조는 각 층의 조성이 다른 다층 구조나 경사 구조가 바람직하다. 특히, 3층 이상의 다층 구조로서 가장 안쪽의 층을 가소제와 상용성을 갖는 층으로 하고, 외층층을 그것보다 상용성이 낮은 층으로 한 구조는 저장 안정성과 가소제 유지성 및 유연성을 양립시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0034] 입자의 상태로서는, 예컨대 중합으로 수득된 일차 입자가 다수 응집한 이차 입자 구조나, 그 이상의 고차 입자 구조 등을 형성하고 있어도 사용 가능하다. 그 경우에는, 플라스틱졸의 혼련시에 가해지는 전단으로 이들 응집 상태가 파괴되어 플라스틱졸 중에 일차 입자가 미세하게 균일 분산되도록, 일차 입자끼리가 강고히 결합하지 않고 헐겁게 응집하고 있는 상태가 바람직하다.
- [0035] (메트)아크릴계 중합체 입자의 일차 입자 직경은 0.01 내지 30 μm 가 바람직하다. 0.01 μm 이상이면 중합체 입자를 다층 구조로 했을 때, 가소제의 흡수를 억제하는 층의 두께를 충분히 취할 수 있고, 플라스틱졸의 저장 안정성이 양호하게 되므로 바람직하다. 또한, 플라스틱졸 베이킹 시의 겔화성이라는 관점에서 30 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한, (메트)아크릴계 중합체 입자의 이차 입자 직경은 5 내지 500 μm 가 바람직하다. 5 μm 이상이면 작업시의 취급성이 양호해진다. 또한, 500 μm 이하이면, 코팅 용도나 박막 성형물 용도에 있어서, 분산되어 있지 않은 이차 입자에 기인하는 이물질 등이 적어져 제품 외관이 양호해 지는 경향이 있다.
- [0036] (메트)아크릴계 중합체 입자를 구성하는 단량체 단위의 원료인 단량체(X)로서는 공지된 (메트)아크릴로 일기를 갖는 단량체를 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메

트)아크릴레이트, i-뷰틸(메트)아크릴레이트, t-뷰틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 등의 직쇄 알킬알코올의 (메트)아크릴레이트류; 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 환식 알킬알코올의 (메트)아크릴레이트류; 메타크릴산, 아크릴산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈레이트 등의 카복실기 함유 단량체; 알릴설폰산 등의 설폰산기 함유 (메트)아크릴레이트류; 2-(메트)아크릴로일옥시에틸액시드포스페이트 등의 인산기 함유 (메트)아크릴레이트류; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트류; 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트 등의 카보닐기 함유 (메트)아크릴레이트류; 벤질메타크릴레이트 등의 방향족 알코올의 (메트)아크릴레이트류; (폴리)에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트 등의 다작용 (메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

- [0037] 또한, 필요에 따라 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체 이외에, 예컨대 아크릴로나이트릴 등의 시안화 바이닐 단량체; 스타이렌, α-메틸스타이렌, β-메틸스타이렌, o-메틸스타이렌, m-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, 2,4-다이메틸스타이렌, p-n-뷰틸스타이렌, p-tert-뷰틸스타이렌, p-n-헥실스타이렌, p-n-옥틸스타이렌, p-n-노닐스타이렌, p-n-데실스타이렌, p-n-도데실스타이렌, p-메톡시스타이렌, p-페닐스타이렌 등의 스타이렌 유도체; 다이바이닐벤젠, 다이바이닐나프탈렌, 다이바이닐에터, 트리아릴아이소사이아누레이드 등의 다작용 단량체; 이타콘산; 크로톤산; 말레산, 말레산 에스터, 무수 말레산, 푸마르산, 푸마르산 에스터 등의 불포화산 및 그 유도체 등의 단량체를 공중합해도 좋다. 또한, 목적을 손상하지 않는 범위에서 후술하는 단량체(a)를 함유해도 좋다.
- [0038] (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조에 사용하는 전체 단량체 원료 중에 차지하는 단량체(X)의 양은 90 내지 99.9질량%이다. 단량체(X)의 중합은 일단계로 행해도 좋고, 다단계로 행해도 좋다.
- [0039] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조법에 있어서는, 단량체(X)를 중합하여 수득되는 중합체 입자의 존재 하에 단량체 혼합물(Y)을 중합한다.
- [0040] 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때에는, 단량체(X)의 중합율은 90% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상이다. 중합율을 90% 이상으로 함으로써 단량체 혼합물(Y)의 중합체가 (메트)아크릴계 중합체 입자의 외층에 모이기 쉽게 되어, 플라스틱졸 조성물의 접착 강도가 우수한 경향이 있다.
- [0041] 이 방법에 의해 염기성 질소 원자나 블록 아이소사이아네이트기를 중합체 입자의 표층에 편재시킬 수 있어, 기재와의 양호한 접착성을 얻을 수 있다. 또한, 단량체 혼합물(Y)로부터 유래되는 중합체는 가소제를 쉽게 흡수하는 특성을 갖는데, 이 중합체의 함유량이 10질량% 이하이기 때문에, 저장 시의 가소제 흡수에 기인하는 점도 상승을 억제할 수 있다.
- [0042] 특히, 단량체 혼합물(Y)로부터 유래되는 중합체의 함유량이 5질량% 이하인 경우에는, 동등한 접착성을 발현하기 위해서 필요로 되는 단량체(a)의 사용량을 매우 소량으로 해결할 수 있다.
- [0043] 단량체 혼합물(Y)의 더 바람직한 사용량은 3질량% 이하이다.
- [0044] 또한, 단량체 혼합물(Y)에서 유래되는 중합체의 함유량이 0.1질량% 이상이면, 중합시의 교반 등의 영향을 받지 않고 중합체 입자에 단량체 혼합물(Y)을 균일하게 중합할 수 있다.
- [0045] 단량체 혼합물(Y)의 더 바람직한 사용량은 1질량% 이상이다.
- [0046] 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때에는 중합 개시제, 연쇄 이동제 등으로 분자량을 조정하는 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(Y)부터 수득되는 중합체의 질량 평균 분자량은 1만 내지 50만이 바람직하다. 질량 평균 분자량이 1만 이상이면, 접착층의 강도가 저하되기 어렵기 때문에 접착 강도가 우수한 경향이 있다. 또한, 질량 평균 분자량이 50만 이하이면, 특히 플라스틱졸 조성물의 베이킹 시에 염기성 질소 원자를 갖는 중합체가 기재와의 계면으로 이동하기 쉽게 되어 접착 강도가 우수한 경향이 있다. 게다가, 플라스틱졸 조성물 베이킹 시의 온도가 낮게 되더라도 접착 강도가 거의 저하하지 않는 경향이 있다.
- [0047] 상기 연쇄 이동제에 대해서는 병용하는 중합성 모노머의 종류에 따라 적절히 종류 및 첨가량을 선택할 수 있다. 각 모노머에 대한 연쇄 이동제의 연쇄 이동 상수는, 예컨대 폴리머 핸드북 제 3 판 (J.BRANDRUP 및 E.H. IMMERGUT편, JOHN WILEY&SON 발행)을 참조할 수 있다.

- [0048] 사용하는 연쇄 이동체의 예로서는, 예컨대 n-뷰틸머캅탄, n-펜틸머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-라우릴머캅탄, tert-도데실머캅탄 등 알킬머캅탄류; 싸이오페놀, m-브로모싸이오페놀, p-브로모싸이오페놀, m-톨루엔싸이올, p-톨루엔싸이올 등 싸이오페놀류 등을 들 수 있다. 특히, n-옥틸머캅탄, n-라우릴머캅탄, tert-도데실머캅탄의 알킬머캅탄을 이용하는 것이 바람직하다. 이들 연쇄 이동체는 복수 중을 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0049] 또한, 연쇄 이동체의 첨가량은, 접착 강도 향상의 관점에서, 단량체 혼합물(Y)의 함계량에 대하여 0.01몰% 이상 1.0몰% 미만인 바람직하고, 0.03몰% 이상 0.9몰% 미만인 더 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 단량체(a)는 비공유 전자쌍 유래의 염기성을 나타내는 질소 원자를 갖는 단량체 또는 블록 아이소시아나이드를 작용기로서 갖는 단량체이다. 염기성 질소 원자를 갖는 단량체(a)의 예로서는, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 지방족 아미노(메트)아크릴레이트; 지환식 아미노(메트)아크릴레이트, N-바이닐이미다졸, 2-바이닐피리딘, 4-바이닐피리딘, N-바이닐카바졸, N-바이닐이미다졸린, N-바이닐피롤리돈 등의 헤테로환을 갖는 바이닐 화합물; 바이닐아닐린, 바이닐벤질아민, 알릴아민, 아미노스타이렌 등을 들 수 있다. 또한, 블록 아이소시아나이드를 작용기로서 갖는 단량체(a)의 예로서는, 2-[(3,5-다이메틸피라졸릴)카보닐아미노]에틸메타크릴레이트, 2-[0-(1'-메틸프로필리텐아미노)카복시아미노]에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0051] 이 중에서, 질소 원자를 포함하는 헤테로환을 갖는 바이닐 화합물이 소량의 첨가로 기재와의 접착성을 발현한다는 점에서 바람직하게 사용된다. 특히, N-바이닐이미다졸과 같은 질소 원자 상의 비공유 전자쌍의 입체 장애가 작은 헤테로환을 갖는 바이닐 화합물이 가장 바람직하다.
- [0052] 블록 아이소시아나이드를 작용기로서 갖는 단량체에 대해서는, 저온(50℃ 내지 120℃)에서 탈블록이 가능한 화합물이 바람직하다. 구체적인 예로서는, 2-[(3,5-다이메틸피라졸릴)카보닐아미노]에틸메타크릴레이트를 들 수 있다. 블록 아이소시아나이드를 작용기로서 갖는 단량체를 이용하면, 플라스틱졸 조성물의 베이킹 시에 아이소시아나이드기끼리 결합하여 가교를 형성하기 때문에 내용제성이 우수한 제품이 얻어진다.
- [0053] 단량체(a)의 함유량이 단량체 혼합물(Y) 중 1몰% 이상이면 기재와의 접착 강도가 우수하다. 또한, 7.0몰% 이상이면, 플라스틱졸 조성물의 베이킹 시의 온도가 낮더라도 기재와의 접착 강도가 우수한 경향이 있다. 단량체(a)의 함유량은 9.0몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0054] 단량체(a)의 함유량은 단량체 혼합물(Y) 중 80몰% 이하이면 중합 시에 발생하는 이물질이 적어지는 경향이 있다. 단량체(a)의 함유량은 40몰% 이하가 바람직하고, 30몰% 이하로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0055] 또한, 단량체(a)의 함유량은 전체 단량체의 함계량(X와 Y의 합계량) 중 0.5몰% 이하인 것이 바람직하다. 사용량을 상기 범위로 함으로써 중합을 행할 때의 중합 안정성이 향상되어, (메트)아크릴계 중합체 입자를 안정되게 제조할 수 있다.
- [0056] 단량체(b)의 함유량이 단량체 혼합물(Y) 중에 5몰% 이상이면 단량체 혼합물(Y)부터 수득되는 중합체가 가소제와 상용하기 쉽게 되고, 특히 플라스틱졸 조성물 베이킹 시에 염기성 질소 원자가 기재 계면으로 이동하기 쉽게 되어 기재와의 접착성이 양호해진다. 단량체(b)의 함유량은 7몰% 이상, 더 바람직하게는 10몰% 이상이면, 플라스틱졸 조성물 베이킹 시의 온도가 낮더라도 기재와의 접착 강도가 우수한 경향이 있다.
- [0057] 또한, 단량체(b)의 함유량이 80몰% 이하이면, 특히 가소제의 가소화에 의한 접착층의 강도 저하가 억제된다. 단량체(b)의 바람직한 함유량은 40몰% 이하이고, 더 바람직하게는 30몰% 이하이다.
- [0058] 단량체(b)의 구체적인 예로서는, 에틸(메트)아크릴레이트, n-뷰틸(메트)아크릴레이트, i-뷰틸(메트)아크릴레이트, t-뷰틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 등의 직쇄 알킬알코올의 (메트)아크릴레이트류; 벤질메타크릴레이트 등의 방향족 알코올의 (메트)아크릴레이트류; 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 환식 알킬알코올의 (메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.
- [0059] 본 발명에 있어서, 단량체 혼합물(Y) 중에 그 밖의 단량체(c) 0 내지 94몰%의 범위 내에서 함유된다.
- [0060] 그 밖의 단량체(c)의 함유량은 86몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 80몰% 이하로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0061] 그 밖의 단량체(c)로서는 단량체(X)와 같은 단량체를 사용할 수 있다.
- [0062] 단량체 혼합물(Y)의 조성비는, 단량체(a) 7 내지 40몰%, 단량체(b) 7 내지 40몰%, 그 밖의 단량체(c) 20 내지 86몰%로 하는 것이 바람직하다.

- [0063] 더 바람직한 조성비는, 단량체(a) 10 내지 30몰%, 단량체(b) 10 내지 30몰%, 그 밖의 단량체(c) 40 내지 80몰%이다.
- [0064] 각 단량체의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 접착 강도, 저장 안정성, 중합 안정성이 향상된다.
- [0065] (메트)아크릴계 중합체 입자의 제조 방법으로서, 공지된 중합체 입자의 제조 방법을 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 유화 중합법, 시드 중합법, 소프 프리 중합법, 분산 중합법, 미세 현탁 중합법에 의해 수득되는 (메트)아크릴계 중합체 입자의 분산액을 조제하고, 분무 건조법(스프레이 드라이법), 산 응고나 염 응고와 그것에 이은 건조 프로세스, 동결 건조법, 원심분리법을 이용하여 분체화하는 방법을 들 수 있다.
- [0066] 본 발명의 플라스틱졸 조성물은 상술한 제조법에 의해 수득된 (메트)아크릴계 중합체 입자를 가소제에 분산시킴으로써 수득된다.
- [0067] 가소제로서는 공지된 가소제로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예컨대 다이메틸프탈레이트, 다이에틸프탈레이트, 다이부틸프탈레이트, 다이헥실프탈레이트, 다이-2-에틸헥실프탈레이트, 다이-n-옥틸프탈레이트, 다이아이소노닐프탈레이트, 다이아이소데실프탈레이트, 뷰틸벤질프탈레이트 등의 프탈산 에스터계 가소제; 다이메틸아디페이트, 다이부틸아디페이트, 다이아이소부틸아디페이트, 다이헥실아디페이트, 다이-2-에틸헥실아디페이트, 다이아이소노닐아디페이트, 다이부틸다이글라이콜아디페이트 등의 아디프산 에스터계 가소제, 트라이메틸포스페이트, 트라이에틸포스페이트, 트라이부틸포스페이트, 트라이-2-에틸헥실포스페이트, 트라이부톡시에틸포스페이트, 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 트라이자일렌일포스페이트, 크레실페닐포스페이트 등의 인산 에스터계 가소제; 트라이-2-에틸헥실트라이멜리테이트 등의 트라이 멜리트산 에스터계 가소제; 다이메틸세바케이트, 다이부틸세바케이트, 다이-2-에틸헥실세바케이트 등의 세박산 에스터계 가소제; 폴리-1,3-뷰테인다이올아디페이트 등의 지방족계 폴리에스터 가소제; 다이에틸렌글라이콜다이벤조에이트, 다이부틸렌글라이콜다이벤조에이트 등의 벤조산계 가소제; 에폭시화 대두유 등의 에폭시화 에스터계 가소제; 알킬설포산 페닐에스터 등의 알킬설포산 페닐에스터계 가소제; 지환식 이염기산 에스터계 가소제; 폴리프로필렌글라이콜, 폴리부틸렌글라이콜 등의 폴리에터계 가소제; 시트르산 아세틸트라이부틸 등의 시트르산계 가소제를 들 수 있다.
- [0068] 그 중에서도 (메트)아크릴계 중합체 입자와의 상용성, 경제성, 안전성, 입수 용이성의 관점에서, 다이아이소노닐프탈레이트를 주성분으로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 플라스틱졸 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 필요에 따라, 탄산 칼슘, 산화 티타늄, 카본블랙 등의 안료, 또한 소포제, 곰팡이 방지제, 방취제, 향균제, 계면활성제, 윤활제, 자외선 흡수제, 향료, 발포제, 레벨링제, 접착제, 점도 저하제, 희석제 등의 각종 첨가제를 적절히 배합할 수도 있다.
- [0070] 본 발명의 플라스틱졸 조성물을 제조하기 위한 혼련 기기로서는 공지된 것을 적절히 사용하면 된다.
- [0071] 구체적인 예로서, 포니 믹서(Pony mixer), 체인지칸 믹서(Change-can mixer), 호버트 믹서(Hobert mixer), 플레네터리 믹서, 버터플라이 믹서, 스톤밀 (stone mill), 니더 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명의 플라스틱졸 조성물은 공지된 가열방법, 성형방법 또는 겔화방법에 의해 경화시킬 수 있다.
- [0073] 본 발명의 플라스틱졸 조성물은, 자동차 언더 코트, 자동차 바디 실러, 벽지, 카페트 백킹재, 마루재, 도료 등의 피복 재료 용도나, 완구 등의 성형품 용도 등 종래의 플라스틱졸 조성물과 같은 용도로 사용된다.
- [0074] 본 발명의 플라스틱졸 조성물을 피복 재료로서 사용하는 경우, 그 도포방법에 대해서는 공지된 방법을 적절히 사용하면 된다.
- [0075] 플라스틱졸 조성물을 기재 상에 도포하는 방법의 구체적인 예로서는, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 롤 코팅법, 커튼 플로우 코팅법, 브러시 코팅 도장법, 정전 도장법 등을 들 수 있다. 플라스틱졸 조성물의 도막을 베이킹함으로써 목적으로 하는 피복층을 갖는 물품을 수득할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 플라스틱졸 조성물을 사용한 물품으로서, 종래의 플라스틱졸 조성물이 사용되는 것과 같은 물품을 들 수 있다. 예로, 자동차 차체, 벽지, 카페트, 마루재, 도료, 완구 등을 들 수 있다.

실시예

- [0077] 이하에, 실시예를 이용하여 본 발명을 설명한다. 실시예 중의 평가방법과 평가기준은 이하와 같다.
- [0078] (1) 질량 평균 분자량(Mw)
- [0079] (메트)아크릴계 중합체 입자의 Mw는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)를 이용하여 폴리스타이렌 표준 수지를 기준으로 측정했다.
- [0080] (2) 접착 강도
- [0081] 25mm×40mm×0.8mm의 양이온 전착판(일본 루트 서비스(주) 제품)을 상하 2장 이용하여, 25mm의 길이로 오버랩시키고, 오버랩한 사이에 25mm×25mm의 면적으로 두께 3mm가 되도록 플라스티졸 조성물을 충전하고, 120℃×20분간 또는 140℃×20분간 가열한 시험편을 이용하여 25℃의 분위기 하에서 인장속도 50mm/min로 전단 접착 강도를 측정했다.
- [0082] A:1.3MPa 이상
- [0083] B:1.0MPa 이상 1.3MPa 미만
- [0084] C:0.8MPa 이상 1.0MPa 미만
- [0085] D:0.8MPa 미만
- [0086] (3)점도 상승률
- [0087] 플라스티졸 조성물을 25℃의 항온조에서 2시간 보온한 후, EHD형 점도계((주)도쿄 계키 제품, 제품명:EHD형 점도계, 로터:특수 콘(원추 각도 3도))를 이용하여, 회전수 5rpm에서 1분 후의 점도(α)(단위:mPa·s)를 측정했다. 또한, 40℃ 분위기 하에서 5일 보관 후 및 10일 보관 후의 점도(β)를 측정하고, 그들 값을 기준으로 다음 수학적 식 1을 이용하여 점도 상승률(%)를 구하여, 저장 안정성을 하기 기준에 의해 평가했다.
- [0088] [수학적 식 1]
- [0089] 점도 상승률(%)=($\beta - \alpha$) / $\alpha \times 100$
- [0090] A:800% 미만(10일 보관 후)
- [0091] B:800% 미만(5일 보관 후)
- [0092] D:800% 이상(5일 보관 후)
- [0093] [실시예1]
- [0094] 본 실시예에서는, 단량체(X)로서 (X0), (X1) 및 (X2)의 3종류의 단량체 혼합물을 이용했다.
- [0095] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반 막대, 적하깔때기, 냉각관을 장비한 2리터의 4구 플라스크에 순수 408g를 넣고, 30분간 충분히 질소 가스를 통기하여, 순수중의 용존 산소를 치환했다. 질소 가스 통기를 정지한 후, 200rpm으로 교반하면서 80℃로 승온시켰다. 내부 온도가 80℃에 달한 시점에서 메틸메타크릴레이트 20g, n-부틸메타크릴레이트 15g 및 과황산 칼륨 0.3g의 혼합물(단량체(X0))를 일괄 첨가했다. 계속해서 메틸메타크릴레이트 176g, n-부틸메타크릴레이트 134g, 다이알킬설포석신산 나트륨(가오(주) 제품, 상품명:페렉스0-TP) 3.0g 및 순수 150g의 혼합물(단량체(X1))을 2.5시간에 걸쳐서 적하하여 중합을 실시했다. 그 후 메틸메타크릴레이트 248g, i-부틸메타크릴레이트 88g, 페렉스0-TP 2.8 g 및 순수 141g의 혼합물(단량체(X2))를 2.4시간에 걸쳐서 적하하여 중합체 입자를 제조했다. 또한, 이 중합체 입자 존재 하에서, 메틸메타크릴레이트 14.3g, i-부틸메타크릴레이트 2.27g, N-바이닐이미다졸(BASF사 제품) 1.50g, 페렉스0-TP 0.2g 및 순수 9.0g의 단량체 혼합물(Y)을 0.2시간에 걸쳐서 적하했다. 그 후, 80℃에서 1시간 교반을 계속하여 중합을 완료시켜 (메트)아크릴계 중합체 입자의 분산액을 수득했다
- [0096] (메트)아크릴계 중합체 입자의 분산액을 L-8형 스프레이 드라이어(오카와라 가코키(주) 제품)를 이용하여 분무 건조하여(입구 온도/출구 온도=150/60℃, 디스크 회전수 25000rpm), (메트)아크릴계 중합체 입자(P1)를 수득했다. 또한, 단량체 혼합물(Y) 적하 전의 단량체(X)의 중합율을 표 2에 나타냈다. 또한, 전체 단량체의 합계량 중의 단량체 혼합물(Y)의 함유량(질량%), 단량체 혼합물(Y) 중의 각 단량체의 함유량(몰%), 및 전체 단량체의 합계량 중의 단량체(a)의 사용량(몰%)을 표 3에 나타냈다.
- [0097] 다음으로, 탄산 칼슘 100부(상품명:소프트론 1000을 50부, 라이톤 26A를 50부, 모두 비호쿠 훈카 고교(주) 제품)

및 가소제 140부(다이아이소노닐프탈레이트, (주) 제이 플러스 제품)를 계량하고, 진공 믹서(제품명:ARV-200, (주)싱키 제품)로 10초간 대기압(0.1MPa)에서 혼합한 후, 2.7kPa로 감압하여 170초간 혼합해 탄산칼슘과 가소제의 예비 혼련물을 수득했다. 계속해서 이것에 (메트)아크릴계 중합체 입자(P1) 100부를 진공 믹서로 10초간 대기압(0.1MPa)에서 혼합한 후, 2.7kPa로 감압하여 110초간 혼합해 플라스틱졸 조성물을 수득했다. 이 플라스틱졸 조성물의 평가결과를 표 4에 나타냈다.

[0098] 이 실시예는, 단량체 혼합물(Y)이 2.58wt%이며, (Y) 중에 단량체(a)로서 N-바이닐이미다졸을 9.16몰%, 단량체(b)로서 i-부틸메타크릴레이트를 9.0몰% 함유하고 있는 예이며, 플라스틱졸 조성물의 접착성 및 저장 안정성은 양호했다.

[0099] [실시예 2 내지 16 및 비교예 1 내지 8]

[0100] 단량체(X) 및 단량체 혼합물(Y)의 조성물과 그 적하 시간을 표 1 및 표 2에 따라서 변경하고, 그 밖의 조건은 실시예 1과 동일하게 하여 (메트)아크릴계 중합체 입자(P2 내지 P24)를 수득했다. 또한, (메트)아크릴계 중합체 입자(P10)에 대해서는 실시예 1과 비교하여 중합 개시제인 과황산 칼륨의 양을 1/5로 감량하여 중합했다. 스타이렌 표준 수지를 기준으로 한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)의 측정결과, (메트)아크릴계 중합체 입자(P2)의 Mw는 65.5만, (메트)아크릴계 중합체 입자(P10)의 Mw는 79.9만이었다. 또한, 비교예 3 및 실시예 11 내지 16은 단량체(X)로서 (X0), (X1), (X2) 및 (X3)의 4종류의 단량체 혼합물을 이용했다.

[0101] 단량체 혼합물(Y) 적하 전의 단량체(X)의 중합율을 표 2에 나타냈다.

[0102] 또한, 전체 단량체의 합계량 중의 단량체 혼합물(Y)의 함유량(질량%), 단량체 혼합물(Y) 중의 각 단량체의 함유량(몰%), 및 전체 단량체의 합계량 중의 단량체(a)의 사용량(몰%)을 표 3에 나타냈다.

[0103] 이어서, 수득된 (메트)아크릴계 중합체 입자(P2 내지 P24)를 이용하여, 실시예 1과 동일하게 플라스틱졸 조성물을 수득했다. 수득된 플라스틱졸 조성물의 평가결과를 표 4에 나타냈다.

[0104] 실시예 2, 3은 단량체 혼합물(Y) 중의 단량체(b)의 함유량을, 27.4몰%, 35.6몰%로 변경한 예이며, 실시예 2는 접착 강도가 특히 양호했다. 실시예 4는 단량체(X2)에 있어서 메틸메타크릴레이트를 많이 함유하는 예인데, 저장 안정성이 우수했다. 실시예 5에서는 단량체 혼합물(Y)의 함유량이 많고, 접착성이 양호해졌다. 실시예 6, 7은 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때 연쇄 이동제(n-옥틸머캅탄)를 첨가한 예이며, 낮은 베이킹 온도에서도 접착 강도가 거의 저하되지 않았다. 실시예 8, 9는 단량체 혼합물(Y) 중의 단량체(a)의 함유량을 33.3몰%, 16.7몰%로 변경한 예로, 실시예 9는 특히 접착 강도가 우수했다. 실시예 10은 단량체 혼합물(X)을 중합할 때 중합 개시제를 첨가함과 동시에, 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때 연쇄 이동제를 사용한 예이며, 실시예 5와 같은 특성을 나타냈다.

[0105] 실시예 11은 단량체 혼합물(Y)에 2-[(3,5-다이메틸피라졸릴)카보닐아미노]에틸메타크릴레이트를 사용한 예인데, N-바이닐이미다졸 사용 시와 마찬가지로 접착성 및 저장 안정성은 양호했다. 또한, 실시예 12, 13은 단량체 혼합물(Y)을 중합할 때 연쇄 이동제를 첨가한 예이며, 특히 실시예 12는 낮은 베이킹 온도에서도 접착 강도가 양호했다. 실시예 14, 15는 단량체 혼합물(Y)의 양을 변경한 예인데, 모두 접착성 및 저장 안정성이 양호했다. 실시예 16에서는 단량체(Y)에 2-[0-(1'-메틸프로필리덴아미노)카복시아미노]에틸메타크릴레이트를 사용한 예이며, 접착성 및 저장 안정성이 우수했다. 또한, 실시예 11 내지 16은 모두 성형체가 유기용매(아세톤)에 용융되지 않고 내용제성이 양호했다.

[0106] 또한, 어떤 실시예에 있어서도, 단량체(a)의 사용량이 전체 단량체의 1.0몰% 이하로, 단량체(a)의 사용량이 적음에도 불구하고, 양호한 접착 강도, 저장 안정성을 나타내고 있다. 특히, 단량체(a)의 사용량이 0.5몰% 이하인 예는, 중합 시의 안정성도 양호했다.

[0107] 비교예 1은 단량체 혼합물(Y)의 함유량 및 단량체(a)의 함유량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있고, 접착성, 저장 안정성 모두 저위였다.

[0108] 또한, 비교예 2는 단량체 혼합물(Y)의 함유량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있고, 저장 안정성이 저위였다.

[0109] 비교예 3은 단량체 혼합물(Y) 중의 단량체(b)의 함유량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있는 예이며, 접착 강도가 저위였다.

[0110] 비교예 4는, 단량체 혼합물(Y)이 단량체(a)만으로 이루어진 예로, 접착 강도가 뒤떨어져 있다.

[0111] 비교예 5는 단량체 혼합물(Y) 중의 단량체(a)의 함유량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있고, 접착 강도가 뒤떨어져 있다.

[0112] 비교예 6, 7은 단량체 혼합물(Y) 중의 단량체(b)의 함유량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있는 예이며, 접착 강도가 뒤떨어져 있다.

[0113] 비교예 8은 단량체 혼합물(Y)의 사용량이 본 발명의 규정 범위를 벗어나 있는 예이며, 저장 안정성이 저위였다.

표 1

	단량체 혼합물(X1)					단량체 혼합물(X2)				
	MMA	nBMA	페렉스 OTP	순수	적하 시간	MMA	iBMA	페렉스 OTP	순수	적하 시간
실시예 1	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 2	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 3	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 4	176	134	3	150	2.5	268	67	2.8	141	2.4
실시예 5	176	134	3	150	2.5	239	60	2.5	123	2
실시예 6	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 7	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 8	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 9	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 10	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
실시예 11	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
실시예 12	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
실시예 13	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
실시예 14	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
실시예 15	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
실시예 16	166	116	3	141	2.5	163	77	2.4	120	2
비교예 1	176	134	3	150	2.5	—	—	—	—	—
비교예 2	176	134	3	150	2.5	—	—	—	—	—
비교예 3	160	122	3	141	2.4	177	63	2.7	120	2
비교예 4	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
비교예 5	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
비교예 6	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
비교예 7	176	134	3	150	2.5	248	88	2.8	141	2.4
비교예 8	176	134	3	150	2.5	172	61	1.8	84	1.5

[0114]

MMA: 메타크릴산 메틸(미쓰비시레이온(주) 제품)

[0115]

nBMA: 메타크릴산 n-부틸(미쓰비시레이온(주) 제품)

[0116]

iBMA: 메타크릴산 i-부틸(미쓰비시레이온(주) 제품)

[0117]

페렉스OTP: 다이알킬설포석신산 Na(가오(주) 제품)

[0118]

표 2

	단량체 혼합물(X3)				단량체(X)의 중합률 (젤량%)		단량체 혼합물(Y)							
	MMA	iBMA	페덱스 OTP	순수	적합 시간	MMA	iBMA	N-비닐 아미다졸	카렌즈 MOI-BP	카렌즈 MOI-BM	n-옥틸 머캅탄	페덱스 OTP	순수	적합 시간
실시예 1	-	-	-	-	-	99.8	14.3	2.27	1.50	-	-	-	9	0.2
실시예 2	-	-	-	-	-	99.7	10.3	6.30	1.38	-	-	-	9	0.2
실시예 3	-	-	-	-	-	99.6	8.9	8.10	1.34	-	-	-	9	0.2
실시예 4	-	-	-	-	-	99.9	10.3	6.30	1.38	-	-	-	9	0.2
실시예 5	-	-	-	-	-	99.7	31	18.9	4.08	-	-	-	27	0.6
실시예 6	-	-	-	-	-	99.6	10.3	6.30	1.38	-	-	-	9	0.2
실시예 7	-	-	-	-	-	99.6	10.3	6.30	1.38	-	-	-	9	0.2
실시예 8	-	-	-	-	-	99.6	7.9	4.80	5.30	-	-	-	9	0.2
실시예 9	-	-	-	-	-	99.8	9.6	5.80	2.57	-	-	-	9	0.2
실시예 10	-	-	-	-	-	99.6	10.3	6.30	1.38	-	-	-	9	0.2
실시예 11	60	-	0.6	30	0.5	99.7	9.17	5.58	-	3.25	-	-	9	0.2
실시예 12	60	-	0.6	30	0.5	99.8	9.17	5.58	-	3.25	-	-	9	0.2
실시예 13	60	-	0.6	30	0.5	99.8	9.17	5.58	-	3.25	-	-	9	0.2
실시예 14	60	-	0.6	30	0.5	99.7	30.6	18.6	-	10.9	-	-	30	0.5
실시예 15	60	-	0.6	30	0.5	99.9	3.06	1.86	-	1.08	-	-	3	0.1
실시예 16	60	-	0.6	30	0.5	99.8	9.23	5.61	-	3.16	-	-	9	0.2
비교예 1	-	-	-	-	-	99.9	219	133.0	1.44	-	-	-	150	2.5
비교예 2	-	-	-	-	-	99.8	212	130.0	12.0	-	-	-	150	2.5
비교예 3	60	-	0.3	30	0.6	99.8	16.5	-	1.50	-	-	0.018	9	0.2
비교예 4	-	-	-	-	-	99.6	-	-	1.5	-	-	-	9	0.2
비교예 5	-	-	-	-	-	99.6	11.2	6.78	0.07	-	-	-	9	0.2
비교예 6	-	-	-	-	-	99.9	15.3	1.15	1.52	-	-	-	9	0.2
비교예 7	-	-	-	-	-	99.7	0.36	16.51	1.13	-	-	-	9	0.2
비교예 8	-	-	-	-	-	99.6	57.1	54.0	8.93	-	-	-	1.2	1.0

[0119] 카렌즈MOI-BP:2-[(3,5-다이페틸피라졸린)카보닐아미노]에틸메타크릴레이트(쇼와덴코(주) 제품)

[0120] 카렌즈MOI-BM:2-[0-(1'-메틸프로필리덴아미노)카복시아미노]에틸메타크릴레이트(쇼와덴코(주) 제품)

3

	전체 단량체의 합계량 중의 단량체 (Y)의 함유율 (질량%)(*1)	단량체 (Y) 중의 단량체 비율(몰%)				전체 단량체의 합계량 중의 단량체 (a)의 함유율 (몰%)(*1)	연쇄이동제 첨가량(몰%)	중합체 입자	
		MMA	iBMA	N-바이닐 이미다졸	카렌즈 MOI-BP				카렌즈 MOI-BM
실시예 1	2.58	81.9	9	9.16	—	—	0.27	—	P1
실시예 2	2.57	63.6	27.4	9.05	—	—	0.25	—	P2
실시예 3	2.57	55.5	35.6	8.9	—	—	0.24	—	P3
실시예 4	2.58	63.6	27.4	9.05	—	—	0.25	—	P4
실시예 5	7.73	63.7	27.4	8.92	—	—	0.72	—	P5
실시예 6	2.57	63.6	27.4	9.05	—	—	0.25	0.08	P6
실시예 7	2.57	63.6	27.4	9.05	—	—	0.25	0.04	P7
실시예 8	2.57	46.7	20	33.3	—	—	0.94	—	P8
실시예 9	2.57	58.5	24.9	16.7	—	—	0.46	—	P9
실시예 10	2.57	63.6	27.4	9.05	—	—	0.25	0.08	P10
실시예 11	2.57	63.6	27.3	—	9.08	—	0.24	—	P11
실시예 12	2.84	63.6	27.3	—	9.08	—	0.24	0.09	P12
실시예 13	2.84	63.6	27.3	—	9.08	—	0.24	0.86	P13
실시예 14	8.87	63.6	27.3	—	9.08	—	0.76	0.09	P14
실시예 15	0.96	63.6	27.3	—	9.08	—	0.08	0.09	P15
실시예 16	2.84	63.6	27.3	—	—	9.08	0.22	0.09	P16
비교예 1	53.3	69.7	29.9	0.49	—	—	0.26	—	P17
비교예 2	53.3	67	28.9	4.04	—	—	2.18	—	P18
비교예 3	3.00	91.2	—	8.83	—	—	0.27	0.07	P19
비교예 4	0.23	—	—	100	—	—	0.27	—	P20
비교예 5	2.57	69.7	29.9	0.4	—	—	0.01	—	P21
비교예 6	2.57	86.5	4.5	9	—	—	0.27	—	P22
비교예 7	2.57	2.7	88.1	9.2	—	—	0.2	—	P23
비교예 8	18.1	54.3	36.4	9.1	—	—	1.81	—	P24

[0122]

표 4

	중합체 입자	접착 강도(MPa)				점도 증가율(%)				중합시의 응집물(wt%)
		140℃ × 20분		120℃ × 20분		40℃ × 5일 보관		40℃ × 10일 보관		
실시예 1	P1	1.1	B	0.8	C	139	B	275	A	—
실시예 2	P2	1.5	A	1.0	B	535	B	>800	D	0.06
실시예 3	P3	1.0	B	—	—	631	B	—	—	—
실시예 4	P4	1.2	B	1.0	B	106	B	440	A	—
실시예 5	P5	1.5	A	—	—	89	B	309	A	0.09
실시예 6	P6	1.5	A	1.5	A	690	B	>800	D	—
실시예 7	P7	1.5	A	1.5	A	668	B	>800	D	—
실시예 8	P8	1.1	B	—	—	166	B	—	—	—
실시예 9	P9	1.6	A	1.3	A	315	B	—	—	—
실시예 10	P10	1.5	A	1.5	A	670	B	—	—	—
실시예 11	P11	1.3	A	1.1	B	485	B	—	—	—
실시예 12	P12	1.6	A	1.5	A	506	B	422	A	0.05
실시예 13	P13	1.3	A	1.2	B	163	B	200	A	—
실시예 14	P14	1.5	A	1.5	A	303	B	287	A	0.09
실시예 15	P15	1.3	A	1.0	B	284	B	428	A	—
실시예 16	P16	1.2	B	1.1	B	163	B	368	A	—
비교예 1	P17	0.1	D	—	—	>800	D	—	—	—
비교예 2	P18	1.2	B	—	—	>800	D	—	—	0.61
비교예 3	P19	0.4	D	—	—	23	B	54	A	—
비교예 4	P20	0.2	D	—	—	111	B	—	—	—
비교예 5	P21	0.2	D	—	—	>800	D	—	—	—
비교예 6	P22	0.7	D	0.7	D	162	B	—	—	—
비교예 7	P23	0.2	D	—	—	381	B	—	—	—
비교예 8	P24	1.5	A	1.4	A	>800	D	—	—	—

[0123]

산업상 이용 가능성

[0124]

본 발명의(메트)아크릴계 중합체 입자 및 그것을 이용한 플라스틱졸 및 물품은, 플라스틱졸에 사용한 경우에 접착성과 저장 안정성을 고도로 양립하기 때문에, 상업적으로 이용 가능해진다.