

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 2/24 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월13일 10-0600552 2006년07월06일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0027868	(65) 공개번호	10-2005-0102466
(22) 출원일자	2004년04월22일	(43) 공개일자	2005년10월26일

(73) 특허권자	엘지엠에이 주식회사 전라남도 여수시 중흥동 759번지
(72) 발명자	김정수 대전광역시유성구전민동엑스포아파트205-806 박성일 서울특별시강동구암사동삼성광나루아파트103-2202호 박철호 전라북도전주시덕진구인후동2가1569-12번지 전은진 대전광역시유성구전민동세종아파트103-1005 최근태 전라남도여수시중흥동759
(74) 대리인	권오식 박창희

심사관 : 허수준

(54) 플라스틱줄용 아크릴 중합체 입자 및 그 제조방법

요약

본 발명은 아크릴계 플라스틱줄에 관한 발명으로, 본 발명에 따른 플라스틱줄 고분자 중합체 입자는 스티렌 단량체 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 10 내지 80 중량%로 이루어진 내층과 메타크릴산, 비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택된 단량체 또는 그 혼합물 1 내지 40 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 60 내지 99 중량%의 공중합체로 내층을 피복하는 외층으로 구성되는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 플라스틱줄용 고분자 입자는 제품의 상온 저장 안정성이 우수하며 고온 겔화 후 상온에서 가소제의 누출이 없는 장점이 있다.

색인어

플라스틱줄, 시드 유화중합, 저장 안정성, 아크릴레이트, 내층, 외층

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플라스틱용 고분자입자에 관한 것으로 보다 상세하게는 상온에서 저장 안정성이 우수하고 고온 겔화 후 상온에서 가소제의 누출이 없는 아크릴계 플라스틱 고분자 입자에 관한 것이다.

플라스틱이란 고분자 중합체 입자와 액상의 가소제 및 무기 충전제가 혼합된 페이스트상의 제품으로 기재에 도포 후 가열하면 겔화되어 고상의 도막을 형성한다. 이 플라스틱은 자동차 언더바디 코팅 및 실링제, 카펫과 섬유의 코팅 및 접착제, 슬러쉬 몰딩을 이용한 각종 완구류, 피복용에 널리 사용되고 있다. 현재 사용되고 있는 고분자 입자는 PVC계가 대부분이나 PVC계는 빛에 장기간 노출 시 황변이 생기며 고온에서는 수지의 분해로 유해한 염산가스가 배출되고 금속 재료에 부식을 가져온다. 소각 시에는 다이옥신과 염소가 배출되어 열에너지로서 재활용이 곤란하며 설비에 문제가 발생하는 단점이 있다.

따라서 새로운 플라스틱용 고분자 중합체 입자가 요구되고 있다.

이 중 수용성 스티렌 부타디엔 고무는 실제 산업에 응용 시 대폭적인 설비 개발을 동반하여 경제성이 떨어지며 에폭시계 중합체는 겔화 온도가 기존 PVC 대비 높아 생산성이 떨어지고 일액형 우레탄은 점도가 높아 도포 시 작업성이 떨어지는 단점이 있다. 이액형 우레탄의 경우는 작업성은 좋으나 발포 조절이 힘들고 도장 시스템 도입에 많은 설비 투자가 요구된다. 반면 아크릴계 고분자 중합체는 가격도 저렴하고 작업성도 좋으며 기존 설비를 그대로 사용할 수 있어 PVC계를 대체할 수 있는 가장 적합한 물질로 보고 되고 있으나 배합 후 상온에서 장기 저장 시 플라스틱 페이스트의 점도가 상승하여 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

이 저장 안정성을 개선하기 위하여 미합중국 특허 제 4,071,653호에는 이미다졸기를 함유한 단량체를 개시하고 있으며, 제 4,558,084호에는 이타콘산 단량체를 함유한 아크릴계 공중합체 입자를 개시하고 있다.

또한 대한민국 특허 공보 특2000-0063050호에는 수산기 및 아민기를 함유한 친수성 단량체를 사용하는 것을 개시하고 있다. 그러나 이들 방법으로는 저장 안정성이 충분하지 않아 장기 저장 시 점도가 상승하는 문제가 발생한다. 미합중국 특허 제 4,199,486호는 내충에는 가소제와의 상용성이 우수하고 외충에는 상용성이 부족한 이중 구조의 아크릴 중합체를 소개하고 있다. 그러나 이 방법으로는 저장 안정성의 개선은 있으나 가소제와의 상용성이 저하되어 고온 겔링 후 가소제의 누출이 생기는 단점이 있다.

미합중국 특허 제 5298542에는 부타디엔이나 이소프렌과 같은 이중결합을 가진 단량체를 아크릴레이트와 공중합한 후 가황가교한 아크릴 중합체 입자를 개시하고 있으며, 대한민국 특허 공보 특2002-0020598에서는 트리아릴시아누레이트 혹은 트리메틸올프로판트리아크릴레이트와 같은 자기 가교형 단량체를 알킬아크릴레이트와 공중합한 입자를 소개하고 있다. 그러나 이들 가교형 단량체만으로는 물성의 현저한 상승을 기대하기 어려우며 사용 함량에도 한계가 있어 많은 양을 사용할 경우 오히려 인장 특성이 감소하고 겔화시 가소제가 이행되는 문제점이 있다.

한편 미합중국 특허 제 6,566,441호에는 저장 안정성과 도막의 기계적 물성이 향상되고 일반 가소제와도 상용성이 우수한 플라스틱용 중합체로서 분자량 분포가 다른 두개의 에멀전 중합 입자를 혼합한 후 분무 건조하는 방법을 소개하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상온에서 저장 안정성이 우수하며, 겔화 시 가소제의 내이행성이 뛰어나며, 겔화 후 가소제와의 상용성이 우수하여 가소제의 누출이 없는 플라스틱용 아크릴계 중합체 입자를 만드는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, 시드 중합체를 제조한 후, 시드 중합체를 감싸는 내층과 내층을 감싸는 외층으로 구성되는 플라스틱용 아크릴 중합체 입자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상온에서 저장 안정성이 우수하고 고온 겔화 후 상온에서 가소제의 누출이 없는 플라스틱용 아크릴 중합체 입자에 관한 것이다.

본 발명에서 사용하는 시드입자는, 알킬메타크릴레이트 10 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 10 내지 30 중량%로 중합하여 100-300nm의 평균입경을 가지는 시드 중합체를 합성한다.

본 발명에서 내층을 형성하는 물질은 스티렌 단량체 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 중량 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 10 내지 80 중량%로 구성되는 단량체 혼합물을 사용하여 유화중합으로 제조한다.

본 발명에서 외층을 형성하는 물질로는 상기 내층이 형성된 아크릴계 유화입자에 메타크릴산, 비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택되는 단량체 또는 그 혼합물 1 내지 40 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 60 내지 99 중량%로 중합하여 외층을 형성한다.

본 발명에 따른 플라스틱용 고분자 입자는 시드(Seed) 유화 중합을 이용하여 100-300 nm 입경의 시드를 제조한 후, 각기 다른 조성의 단량체 혼합물을 2단계로 투입하여 중합하며, 1 단계에서는 내층을 형성하고, 2 단계에서는 외층을 형성하여 전체 입경이 500-1000 nm 인 아크릴계 플라스틱용 중합체 입자를 제조한다.

본 발명의 아크릴계 플라스틱용 중합체는 개시제, 물 및 단량체로 시드 입자를 만든 후 단량체, 물 및 유화제를 미리 분산, 유화시킨 프리에멀전을 시드 중합체가 형성된 반응기에 적하하여 피복하는 중합 방법으로 내층과 외층이 형성되도록 하여 제조한다.

시드입자 제조를 위한 단량체로는 스티렌 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 60 내지 90 중량%로 구성되며 보다 더욱 바람직하게는 스티렌 단량체 20 내지 50 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 중량 10 내지 20 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 40 내지 60 중량%로 구성된다.

상기 구성성분 중 알킬메타크릴레이트로서는 그 사용이 크게 제한되는 것은 아니지만 일반적으로 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, i-프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, n-펜틸메타크릴레이트, amyl-펜틸메타크릴레이트 및 그 혼합물을 사용할 수 있으며 종게는 고 물성 발현이 가능한 메틸메타크릴레이트가 바람직하다.

시드중합에 사용하는 알킬아크릴레이트는 일반적으로 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-메타크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, amyl-펜틸아크릴레이트 및 그 혼합물을 사용할 수 있으며, n-펜틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 경험적으로 바람직하지만 그 사용에 한계를 가지는 것은 아니다.

시드 유화중합에서 사용하는 개시제로는 통상의 수용성 무기 퍼옥사이드 혹은 유기 퍼옥사이드-환원제 조합을 사용하며 무기 퍼옥사이드로는 포타시움 혹은 소듐 혹은 암모니움 퍼셀페이트가 바람직하다. 유기 퍼옥사이드로는 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸아이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드 등이며 이들은 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 통상 무기 혹은 유기 퍼옥사이드의 농도는 단량체 100에 대하여 0.001에서 5 중량부이며 바람직하게는 0.01에서 2 중량 %이다. 환원제로는 에틸렌디아민테트라아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 소듐 혹은 포타시움 염, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민테트라아세트산 소듐 혹은 포타시움 염의 철, 구리, 크롬과의 착화합물, 소듐 하이드로젠 설파이트, 소듐 포름알데히드설포옥실레이트, 환원당 등이다. 이들은 단독 혹은 혼합하여 사용될 수 있으며 단량체 중량 100에 대하여 0.0001에서 5 중량부를 사용한다.

시드 유화중합의 반응온도는 30 내지 95℃에서 진행되는 것이 바람직하며, 적절한 시간동안 교반 한 후 내층을 형성하기 위하여 제조된 시드입자를 피복하는 공중합 반응을 진행한다.

다음은 상기 시드입자를 피복하는 내층과 내층을 피복하는 외층을 형성하는 방법을 설명한다.

내층의 단량체 조성물은 스티렌 단량체 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 10 내지 80 중량%를 혼합하여 중합하며, 더욱 바람직하게는 스티렌 단량체 20 내지 50 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 중량 10 내지 20 중량%, 메틸메타크릴레이트 단량체 40 내지 60 중량%로 구성된다. 개시제로는 통상의 수용

성 무기 퍼옥사이드 혹은 유기 퍼옥사이드-환원제 조합을 사용하며 무기 퍼옥사이드로는 포타시움 혹은 소듐 혹은 암모니움 퍼셀페이트가 바람직하다. 유기 퍼옥사이드로는 쿠벤 하이드로퍼옥사이드, t-부틸아이스프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드 등이며 이들은 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 통상 무기 혹은 유기 퍼옥사이드의 농도는 단량체 100에 대하여 0.001에서 5 중량부이며 바람직하게는 0.01에서 2 중량 %이다. 환원제로는 에틸렌디아민테트라아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 소듐 혹은 포타시움 염, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민테트라아세트산 소듐 혹은 포타시움 염의 철, 구리, 크롬과의 착화합물, 소듐 하이드로젠 설파이트, 소듐 포름알데히드설포옥살레이트, 환원당 등이다. 이들은 단독 혹은 혼합하여 사용될 수 있으며 단량체 중량 100에 대하여 0.0001에서 5 중량부를 사용한다.

유화제로는 음이온성 혹은 비이온성이 사용된다. 음이온성 유화제로는 알킬벤젠 술폰산염, 알킬 술폰산염, 알킬설퍼석시네이트 염 등이며 이들 유화제는 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 비이온성 유화제로는 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 염 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 글리세린 인산 에스테르 등이다. 이들은 단독 혹은 혼합하여 사용될 수 있으며 단량체 중량 100에 대하여 0.1에서 5 중량부를 사용한다.

상기 내층의 단량체 구성 성분 중 알킬아크릴레이트 단량체로는 탄소수 1 내지 7개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬아크릴레이트를 포함하며, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-메타크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, amyl-펜틸아크릴레이트가 바람직하며, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트 및 t-부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 성분 중 스티렌의 함량이 10% 미만이면 저장 안정성이 부족해지며 60% 이상이면 기계적 물성이 저하되므로 10 내지 60 중량% 범위에서 사용하며, 종계는 20 내지 50 중량%의 범위로 사용한다.

또 다른 성분으로 알킬아크릴레이트는 함량이 10% 미만이면 가소제와의 상용성이 떨어지며 30% 이상이면 저장 안정성이 떨어져 보관 시 어려움이 발생하므로 10 내지 30 중량%의 범위에서 사용하며, 종계는 10 내지 20 중량%의 범위가 바람직하다.

또 다른 성분으로 메틸메타크릴레이트는 함량이 10% 미만이면 젤링 후 가소제의 이행이 발생하고 함량이 80% 이상이면 입자의 유리 전이 온도가 높아져 도막이 쉽게 손상되므로 10 내지 80 중량% 범위에서 사용하며, 보다 바람직하게는 40 내지 60 중량%를 사용한다.

상기 내층을 형성하기 위한 개시제와 유화제 및 단량체를 포함하는 단량체 용액은 단량체 용액 전체 중량 대비 40 내지 100 중량%의 이온수와 함께 프리 에멀전을 형성시킨 후, 2 내지 4시간에 걸쳐 시드중합반응기의 시드 중합체 조성물에 투입하며, 투입이 완료된 후 1 내지 5시간 더 교반한 후 시드에 내층이 형성된 중합체 입자를 제조하였다.

다음으로 내층을 둘러싸는 외층을 형성하는 조성물에 관하여 설명한다.

외층은 메타크릴산, 비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택되는 단량체 또는 그 혼합물 1 내지 40 중량%와 알킬메타크릴레이트 단량체 60 내지 99 중량%로 구성되며, 보다 바람직하게는 메타크릴산, 비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택되는 단량체 또는 그 혼합물 1 내지 20 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 80 내지 99 중량%로 구성되며, 상기의 메타크릴산, 비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택된 단량체를 혼합하여 사용 시 혼합비율은 특별히 제한이 없다. 또한 상기 알킬메타크릴레이트는 n-부틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트에서 선택된 단량체를 하나 또는 혼합하여 사용한다.

외층의 조성물 중 알킬메타크릴레이트의 중량이 60% 미만이면 가소제가 내층으로 쉽게 침투하여 상온에서 저장 시 점도가 급격히 상승하는 문제가 발생하므로 60 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 이상으로 유지하여 준다.

한편 본 발명에서 외층은 강한 극성을 갖는 카르복실 함유 단량체로 메타크릴산 및/혹은 염기성 이미다졸기를 함유한 비닐이미다졸계 단량체를 사용하여 가소제와의 친화력을 감소시켜 내층으로의 가소제의 침투를 방지하고 또한 금속판 예를 들면 자동차에 사용되는 전기영동 피막 처리된 금속판과의 접착력을 향상시키는 작용을 한다.

외층을 형성하기 위한 중합반응에서 사용되는 개시제 및 유화제는 내층에서 사용하는 것도 동일한 범주의 것을 사용하는 것이 좋으며, 특별한 제한을 가지는 것은 아니다.

상기 개시제와 유화제를 포함한 단량체 용액 전체 중량 대비 30 내지 100 중량%의 이온수와 함께 프리 에멀전을 형성시킨 후 1 내지 4시간에 걸쳐 내층이 도포된 중합체 반응기에 투입하며, 투입이 완료된 후 1 내지 5시간 교반한 후 시드에 피복된 내층을 피복하는 외층을 형성한다.

제조된 중합체 500-1000nm의 에멀전 입자는 응집, 탈수 열풍 건조 과정을 거쳐 건조하거나, 분무 건조 방식을 사용하여 수분을 제거하여 건조할 수도 있으나, 바람직하게는 분무 건조 방식이 좋다. 분무 건조된 입자는 평균 입경이 10-50 μm 이나 분쇄 공정으로 입자를 더 작게 만들 수도 있다.

건조된 중합체 입자는, 가소제를 첨가하여 고속 교반기로 분산함으로서 플라스틱을 제조하며, 이때 첨가되는 가소제는 PVC계 플라스틱을 제조하는데 사용하는 통상의 가소제는 제한 없이 사용할 수 있으며, 일반적으로는 프탈레이트계 가소제, 아디페이트계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제 등이 사용되며, 바람직하게는 프탈레이트계 가소제가 바람직하며, 디옥틸프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트가 더욱 바람직하다. 첨가되는 가소제의 양은 건조된 중합체 입자의 중량에 대하여 0.5 내지 3 중량비가 적절하다.

이하 다음의 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하며, 다른 언급이 없는 한 본 발명의 범위가 이들로 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

교반기, 온도계, 적하 장치 및 냉각기가 장착된 플라스크에 이온 교환수 1000 g을 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온한 후 300rpm으로 교반하였다. 메틸메타크릴레이트 21.74 g, 스티렌 16.9 g, 부틸아크릴레이트 9.66 g 을 넣고 온도가 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되면 0.9 g의 암모늄 퍼설페이트를 소량의 물에 녹여 플라스크에 투입하여 시드를 형성하였다.

상기 시드 중합체 용기에, 메틸메타크릴레이트 207.62 g, 스티렌 161.48 g, 부틸아크릴레이트 92.28 g 및 소듐 도데실 설페이트 4.2 g 및 암모늄 퍼설페이트 1.0 g 과 물 210 g 을 혼합한 프리 에멀전을 1 시간에 걸쳐 투입하여 중합함으로써 내층을 형성하였다.

이어서 메틸메타크릴레이트 320 g, n-부틸메타크릴레이트 200.4 g, 비닐이미다졸 60.45 g 및 소듐 도데실 설페이트 4.2 g 및 암모늄 퍼설페이트 1.0 g 과 물 510 g 을 혼합한 프리 에멀전을 30분에 걸쳐 투입한다.

온도를 상온으로 냉각한 후 니로사의 모바일 마이너 2000 E 분무 건조기 (아토마이저의 회전 속도는 15000 rpm, 투입구 온도 180 $^{\circ}\text{C}$, 배출구 온도 80 $^{\circ}\text{C}$)를 이용하여 건조한다.

건조 중합체 입자 100 부에 대하여 디이소노닐 프탈레이트 100 부를 첨가하여 10 분간 고속 교반기로 분산하여 혼합하여 플라스틱을 제조한 후, 플라스틱의 점도를 측정한 결과 (BROOKFIELD 사 DVII-PRO, SPINDLE #7, 20 rpm) 12,600 cps 였다. 상온에서 1주일 경과 후 점도는 13,000 cps 이며 3주일 후 점도는 13,100 cps (초기 대비 4% 점도 상승) 였다. 상기 플라스틱을 닥터 나이프를 이용하여 두께 2 mm 로 전기 영동 처리된 금속판에 도포한 후 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 처리하였다. 얻어진 겔화 제품에서 가소제는 전혀 누출되지 않았다.

[실시예 2]

내층 조성으로 메틸메타크릴레이트 207.62 g, 스티렌 161.48 g, 프로필 아크릴레이트 92.28 g를 사용하며, 외층 조성은 메틸메타크릴레이트 320 g, sec-부틸메타크릴레이트 119.4 g, 메타크릴산 7 g과 N-비닐-2-메틸이미다졸 7.45 g를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 중합 조건하에서 진행하였다.

제조된 플라스틱의 점도를 측정한 결과 11,200 cps이었다. 상온에서 1주일 경과 후 점도는 11,500 cps 이었으며 3주일 후 점도는 11,600 cps로서 초기 대비 3% 점도 상승에 그쳤다.

140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 처리 후 얻어진 겔화 제품에서 가소제는 전혀 누출되지 않았다.

[실시예 3]

내층으로 메틸메타크릴레이트 207.62 g, 스티렌 161.48 g, sec-부틸 아크릴레이트 120.3g 을 사용하였고, 외층 조성은 메틸메타크릴레이트 320 g, sec-부틸메타크릴레이트 119.4 g, 메타크릴산 15 g을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 중합 조건하에서 진행하였다.

제조된 플라스틱질의 점도를 측정한 결과 13,500 cps이었다. 상온에서 1주일 경과 후 점도는 13,700 cps 이었으며 3주일 후 점도는14,600 cps로서 초기 대비 8% 점도 상승에 그쳤다.

140 ℃에서 30 분간 처리 후 얻어진 겔화 제품에서 가소제는 전혀 누출되지 않았다.

[비교 예 1]

제조 예 1과 같은 중합 방법을 사용하며 내층 조성으로 메틸메타크릴레이트 454.4 g를 사용하고, 외층 조성은 부틸메타크릴레이트 480.3 g을 사용하였다. 제조 예 1의 방법으로 만들어진 플라스틱질의 점도를 측정한 결과 11,500 cps였다. 상온에서 1주일 경과 후 점도는 14,100 cps 이며 3주일 후 점도는 17,600 cps (초기 대비 53% 점도 상승)였다. 140 ℃에서 30 분간 처리 후 얻어진 겔화 제품에서 가소제의 누출이 매우 심했다.

[표 1]

	점도(cps)			가소제 누출
	당일	1주일 후	3주일 후	
실시예 1	12,600	13,000	13,100	없음
실시예 2	11,200	11,500	11,600	없음
실시예 3	13,500	13,700	14,600	없음
비교예 1	11,500	14,100	17,600	매우 심함

표 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 고분자 입자를 사용한 프리스티줄은 비교예에서 내층 조성물로 메틸메타크릴레이트와 외층 조성물로 부틸메타크릴레이트 만을 사용한 것에 비하여 3주가 지나도 점도가 크게 상승하지 않았으며, 가소제의 누출이 없는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 입자를 사용한 플라스틱질은 상온에서 점도 상승이 없는 등 저장 안정성이 우수하며 가소제와의 상용성이 우수하여 고온 겔화 후 상온에서 가소제의 누출이 없는 발명의 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

알킬메타크릴레이트 10 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 10 내지 30 중량%로 중합되는 시드 중합체;

스티렌 단량체 20 내지 38 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 40 내지 60 중량%로 중합되어 상기 시드중합체를 감싸고 형성되는 내층;

상기 내층에 (a)비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 성분 1 내지 40 중량%, (b)알킬메타크릴레이트 단량체 60 내지 99 중량%로 중합하여 내층을 감싸는 외층;

으로 구성되는 입자로 된 플라스틱졸용 아크릴계 중합체.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 외층에서 (a)단량체 성분은 메타크릴산을 추가로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 입자로 된 플라스틱졸용 아크릴계 중합체.

청구항 4.

제 1항 또는 제 3항에 따르는 플라스틱졸용 고분자 입자에 0.5 내지 3중량비의 가소제를 첨가하여 제조되는 아크릴계 플라스틱졸.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

가소제는 디이소노닐프탈레이트임을 특징으로 하는 아크릴계 플라스틱졸.

청구항 6.

a) 알킬메타크릴레이트 10 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 60 중량%, 알킬아크릴레이트 10 내지 30 중량%로 중합되는 시드중합체;

b) a) 단계의 반응 혼합물에 스티렌 단량체 20 내지 38 중량%, 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30 중량%, 알킬메타크릴레이트 단량체 40 내지 60 중량%를 투입하여 중합하여 시드를 코팅하는 내층을 형성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 반응 혼합물에 (a)비닐이미다졸 또는 N-비닐-2-메틸이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 성분 1 내지 40 중량%, (b)알킬메타크릴레이트 단량체 60 내지 99 중량%를 투입하여 상기 내층을 피복하여 외층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라스틱졸용 아크릴계 중합체의 제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서,

시드중합은 유화제를 사용하지 않고 중합하는 것을 특징으로 하는 플라스틱졸용 아크릴계 중합체의 제조방법.