(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0001403
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/18 (2006.01) *C08F 14/20* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/18 (2013.01)
C08F 14/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0091336
(22) 출원일자 2015년06월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박주용
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
정우철
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **폴리머 입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 출원은 폴리머 입자의 제조방법에 관한 것으로, 본 출원에 의한 폴리머 입자의 제조방법에 의하면, 과량의 불소계 단량체를 다른 단량체와 유화 중합하여 폴리머 입자를 형성하는 기존의 방식에 비해, 적은 양의 불소계 단량체를 사용하면서도 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있으며, 특정 가교제를 사용하여 입자의 표면에 겔이 분포하도록 입자의 표면 구조를 제어함으로써 불소계 단량체를 전혀 사용하지 않고도, 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있어, 이에 따라, 공정을 단순화할 수 있으며, 제조원가를 절감할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

중합성 단량체, 전하조절제 및 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 관능기를 가지는 가교제를 포함하는 조성물을 현탁 중합하는 것을 포함하며, 상기 가교제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.4 내지 10 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 가교제가 가지는 불포화 이중결합을 포함하는 관능기는 비닐기, 알릴기, (메타)아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 가교성 관능기를 가지는 가교제는 알릴(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 비닐(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디(메타)아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡시레이트디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜프로폭시레이트디(메타)아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시레이트트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸프로 판프로폭시레이트트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트로톨프로폭시레이트트리(메타)아크릴레이트, 부틸-4,4-비스(t-부틸디옥시)발레레이트, 디벤조일퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 및 디큐밀퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

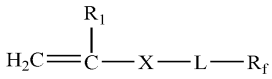
청구항 4

제 1 항에 있어서, 조성물은 불소계 단량체를 추가로 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 3 항에 있어서, 불소계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리머 입자의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

X는 단일 결합 또는 -C(O)-O-이며,

L은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌이고,

R_f는 적어도 하나 이상의 수소가 불소 원자로 치환된 알킬을 나타낸다.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 불소계 단량체는 퍼플루오로알킬에틸 아크릴레이트(perfluoroalkyl ethyl acrylate, TEAC), 퍼플루오로알킬에틸 메타크릴레이트(perfluoroalkyl ethyl methacrylate, TEMAC), 퍼플루오로알킬에틸렌(perfluoro alkyl ethylene, TE), 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(trifluoro ethyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 불소계 단량체의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합성 단량체는, 방향족 비닐계 단량체, (메타)아크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 중합성 단량체의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 50 내지 95 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 전하조절제는 양이온성 전하조절제 및 음이온성 전하조절제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 양이온성 전하조절제는 니그로신(nigrosin) 형의 전자 받개(electron acceptor) 염료, 지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트제, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리된 활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 음이온성 전하조절제는 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설포닐아민 및 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 전하조절제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 조성물은 분산제를 추가로 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 분산제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 중합개시제를 추가로 포함하는 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 중합개시제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부인 폴리머 입자의 제조방법.

청구항 18

중합성 단량체를 중합된 형태로 포함하는 바인더 입자; 및 상기 바인더 입자 표면에 형성되고, 상기 중합성 단량체 및 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 관능기를 가지는 가교제로부터 유도되는 가교 구조를 포함하고, 평균 입경이 3 내지 20㎛인 폴리머 입자.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 바인더 입자는 불소계 단량체를 중합된 형태로 추가로 포함하는 폴리머 입자.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 입경 분포(Particle Size Distribution, PSD)가 5 내지 30 ㎛인 폴리머 입자.

청구항 21

제 18 항의 폴리머 입자를 포함하는 필름이며, 상기 필름 표면의 물에 대한 접촉각이 105° 이상인 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 폴리머 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 불소계 수지는 다른 고분자에 비하여 우수한 발수성, 발유성, 방오성, 내후성 등의 물성을 가지므로 도료산업, 접착제, 섬유, 정밀 화학, 전기전자, 자동차산업에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으며, 나아가 이를 산업적으로 이용하여 새로운 용도를 창출하고자 하는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 하지만, 순수한 불소계 수지는 우수한 물성을 가짐에도 불구하고 가격이 비싸다는 문제가 존재하였으며, 또한, 가장 널리 사용되는 불소계 수지인 테프론의 경우, 코팅, 압출 또는 성형 가공이 어려운 문제를 지니고 있어 사용 범위가 매우 제한적이었다. 이에 따라, 쉽게 성형 가공할 수 있는 불소계 수지에 대한 요구가 증대되어 왔다.

[0003] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 스티렌 또는 메틸메타크릴레이트 등의 바인더 수지용 단량체에 불소계 단량체를 첨가하고 유화 중합법(emulsion polymerization)을 통하여 중합하여 스티렌 또는 메틸메타크릴레이트 고분자 및 불소계 고분자의 우수한 물성을 동시에 가지며, 기존의 불소계 수지를 대체할 수 있는 기능성 입자가 제조되었다. 상기와 같이 유화 중합에 의하여 제조된 고분자 입자는 입자 사이즈가 매우 작게 제어될 수 있으며, 이에 따라, 단위 면적당 많은 불소 작용기를 가지므로 더 높은 발수성을 가지는 장점을 가지고 있다. 다만, 유화 중합을 통해 제조한 고분자 입자는 작은 입자 사이즈로 인하여, 자외선 안정성 및 전도성 등을 구현하기 위하여, 이산화 티탄 또는 카본 블랙 등의 다른 무기물을 중합 시에 함께 투입하여 유무기 복합 입자를 형성함에 있어서 필요한 상기 무기물의 분산이 어려울 뿐만 아니라, 도료로 사용되는 경우, 두꺼운 도막을 형성하기 어렵다는 문제점이 존재하였다. 또한, 발수성을 향상시키기 위하여 상대적으로 많은 양의 불소계 단량체를 사용해야 하기 때문에 비용 측면에서 효율적이지 못한 문제점이 존재하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 출원은 폴리머 입자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 출원은 폴리머 입자의 제조방법에 관한 것이다. 예시적인 상기 본 출원의 구현예들에 따른 폴리머 입자의 제조방법에 의하면, 과량의 불소계 단량체를 다른 단량체와 유화 중합하여 폴리머 입자를 형성하는 기존의 방식에 비해, 적은 양의 불소계 단량체를 사용하면서도 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있다. 또한, 본 출원의 구현예들에 따른 제조방법에 의하면, 특정 가교제를 사용하여 입자의 표면에 겔이 분포하도록 입자의 표면 구조를 제어함으로써 불소계 단량체를 전혀 사용하지 않고도, 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있다. 이에 따라, 공정을 단순화할 수 있으며, 제조원가를 절감할 수 있다.

[0006] 일 구현예에서, 본 출원의 폴리머 입자의 제조방법은 현탁 중합법에 의하여 수행될 수 있다. 본 출원에서 용어 「현탁 중합(suspension polymerization)」은 단위체를 전혀 용해하지 않거나 또는 거의 용해하지 않는 매체, 예를 들어, 물에 상기 단위체를 분산시키고, 상기 매체에 녹지 않고 상기 단위체에 잘 녹는 성질의 중합 개시제를 사용하여 현탁한 상기 단위체의 작은 방울 내에서 중합 반응을 진행시키는 중합 방법을 의미하며, 현탁 중합을 이용한 본 출원의 제조 방법에 의하면 유화 중합을 이용하는 기존의 방식과 비교하여 제조 비용을 절감할 수 있으며, 공정의 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 다양한 무기 입자를 용이하게 도입시킬 수 있으므로 다양한 산업 분야에서 사용될 수 있는 입자를 제조할 수 있다.

[0007] 하나의 예시에서, 본 출원의 폴리머 입자의 제조방법은 중합성 단량체, 전하조절제 및 가교제를 포함하는 조성물을 현탁 중합하는 것을 포함한다.

[0008] 상기 중합성 단량체는, 중합하고자 하는 폴리머 입자의 바인더 수지가 되는 부분을 형성하기 위한 단량체를 의미한다.

[0009] 상기 중합성 단량체의 종류는 제조되는 폴리머 입자가 응용되는 분야의 특성을 고려하여 결정될 수 있으며, 하나의 예시에서, 본 출원의 제조방법에서 사용되는 상기 중합성 단량체는, 방향족 비닐계 단량체, (메타)아크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 상기 중합성 단량체는, 상기 폴리머 입자가 기재 상에 코팅 또는 필름을 형성하기 위한 도료로 사용되는 경우, 상기 기재와의 접착력 등을 고려하여 적절한 비율로 사용할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 중합성 단량체는 상기 조성물 100 중량부에 대하여 50 내지 95 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 중합성 단량체의 함량이 조성물 100 중량부에 대하여 50 중량부 미만이면, 반응 안정성이 저하되어 중합이 되지 않을 수 있으며, 95 중량부를 초과하면 필름 가공성이 저하되어 필름의 제조가 어려워 질 수 있다.

[0011] 상기 가교제는, 폴리머 입자 표면에 적절한 가교 구조를 형성하기 위하여 상기 조성물에 포함되며, 일 구현예에서, 상기 가교제는 적어도 2 개 이상의 불포화 이중 결합을 포함할 수 있다. 상기와 같이, 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 가교제를 사용함에 따라, 상기 가교제를 포함하는 조성물을 현탁 중합하는 경우, 상기 가교제에 의한 가교 반응에 의하여 과량의 겔이 형성될 수 있으며, 상기 형성된 겔은 제조된 폴리머 입자의 표면 부분에 주로 분포함으로써, 제조된 폴리머 입자의 표면 구조가 높은 접촉각을 갖도록 조절될 수 있다. 이에 따라, 매우 적은 양의 불소계 단량체를 사용하거나 또는 불소계 단량체를 사용하지 않고서도 높은 접촉각을 갖는 고발수성 폴리머 입자를 제조할 수 있으며, 불소계 단량체를 거의 사용하지 않을 수 있으므로 제조 원가가 높아지는 문제를 개선할 수 있고, 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다.

[0012] 일 구현예에서, 상기 불포화 이중결합을 포함하는 관능기는 비닐기, 알릴기, (메타)아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 가교제는, 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 가교성 관능기를 가지는 것이라면 기술분야에서 알려진 다양한 가교제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 알릴(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 비닐(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디(메타)아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡시레이트디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜프로폭시레이트디(메타)아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시레이트트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸프로 판프로폭시레이트트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트로톨프로폭시레이트트리(메타)아크릴레이트, 부틸-4,4-비스(t-부틸디옥시)발레레이트, 디벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 및 디큐밀퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 디비닐벤젠과 알릴(메타)아크릴레이트를 동시에 사용할 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

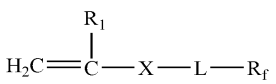
[0013] 본 명세서에서 사용한 용어 「(메타)아크릴레이트」는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 의미하며, 「(메타)」가 사용된 다른 용어 또한 마찬가지이다.

[0014] 상기 가교제의 함량은 상기 조성물 100 중량부에 대하여 0.4 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 가교제의 함량이 0.4 중량부 미만인 경우에는 생성되는 겔의 함량이 지나치게 적어 폴리머 입자 표면 구조의 제어 효과가 미미하다. 또한, 10 중량부를 초과할 경우에는 생성되는 겔의 함량이 너무 많아지므로, 더 이상 폴리머 입자의 표면 구조의 제어 효과의 변화가 없을 수 있고, 반응 안정성이 저하되어 중합이 잘 진행되지 않을 수 있으며, 입경 분포가 매우 넓어질 수 있다.

[0015] 일 구현예에서, 상기 조성물은 불소계 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조성물이 불소계 단량체를 추가로 포함하는 경우, 불소계 단량체를 사용하지 않는 경우와 비교하여 제조되는 폴리머 입자의 표면의 물 흐름성이 보다 개선될 수 있다.

[0016] 하나의 예시에서, 상기 불소계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0017] [화학식 1]

[0018] 

[0019] 상기 화학식 1에서 R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, X는 단일 결합 또는 -C(O)-O-이며, L은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌이고, R_f는 적어도 하나 이상의 수소가 불소 원자로 치환된 알킬을 나타낸다.

[0020] 예를 들어, 상기 불소계 단량체는, 상기 화학식 1의 구조를 가지는 단량체라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 퍼플루오로알킬에틸 아크릴레이트(perfluoroalkyl ethyl acrylate, TEAC), 퍼플루오로알킬에틸 메타크릴레이트(perfluoroalkyl ethyl methacrylate, TEMAC), 퍼플루오로알킬에틸렌(perfluoro alkyl ethylene, TE), 2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(trifluoro ethyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0021] 상기 불소계 단량체의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부, 예를 들어 10 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 불소계 단량체의 함량이 조성물 100 중량부에 대하여 5 중량부 미만인 경우에는 발수성의 개선효과가 미비할 수 있으며, 50 중량부를 초과할 경우에는 반응 안정성이 저하될 수 있다.

[0022] 상기 전하조절제는, 제조된 폴리머 입자가 건식도료로 사용되는 경우, 마찰에 의한 전하를 띄게 하고, 이와 동시에 상기 불소계 단량체를 상기 중합성 단량체 내에서 안정화시키기 위하여 상기 조성물에 포함되고, 이에 따라, 현탁 중합법에 의하여 불소 치환 기능성 폴리머 입자를 제조하는 경우에도 반응 안정성을 확보할 수 있고, 좁은 입자 크기 분포(particle size distribution)를 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있다.

[0023] 하나의 예시에서, 상기 전하조절제는 양이온성 전하조절제 및 음이온성 전하조절제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0024] 예를 들어, 상기 전하조절제로 양이온성 전하조절제를 사용할 수 있으며, 상기 양이온성 전하조절제는 니그로신(nigrosin) 형의 전자 받개(electron acceptor) 염료, 지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트제, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리된 활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전하조절제로 음이온성 전하조절제를 사용할 수 있으며, 상기 음이온성 전하조절제는 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설포닐아민 및 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 하나의 예시에서, 상기 전하조절제의 함량은 상기 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부, 예를 들어, 예를 들어 0.05 내지 15 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.8 내지 5 중량부일 수 있다. 상기 전하조절제의 함량이 0.01 중량부 미만인 경우에는 반응 안정성이 저하될 수 있으며, 20 중량부를 초과하는 경우에는 발수성 등 물성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

[0026] 하나의 예시에서, 상기 조성물은 분산제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 출원의 제조 방법에서는, 상기 중합성 단량체, 전하조절제 및 적어도 2개 이상의 불포화 이중결합을 포함하는 관능기를 가지는 가교제를 포함하는 조성물을 분산제를 포함하는 수용액에 투입하여 분산액을 형성하고, 상기 분산액을 현탁 중합하여 폴리머 입자를 제조할 수 있다. 상기 분산제는, 전술한 전하조절제와 마찬가지로, 현탁 중합법에 의해 폴리머 입자를 제조하는 경우에도, 반응 안정성을 확보하고, 입자 크기 분포를 좁게 제어하기 위하여 상기 조성물에 포함될 수 있다.

[0027] 상기 분산제로는 무기 분산제 및 수용성 유기 고분자 분산제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 무기 분산제로는 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이달 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수용성 유기 고분자 분산제로는 비이온성 고분자 분산제 및 이온성 고분자 분산제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 비이온성 고분자 분산제로는, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이온성 고분자 분산제로는, 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설폰산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설폰산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 분산제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부일 수

있다. 상기 분산제의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 현탁 중합 시 반응안정성이 깨질 수 있으며, 10 중량부를 초과하는 경우에는 불필요한 부반응물인 에멀젼입자의 형성이 증가하여 입경분포가 넓어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 수용액은 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다.

[0030] 상기 계면활성제로는 기술 분야에서 알려진 다양한 종류의 계면활성제를 제한 없이 이용할 수 있으며, 상기 계면활성제의 함량은 수용액 전체 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부일 수 있다.

[0031] 일 구현예에서, 상기 조성물은 중합개시제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 중합개시제로는 유용성 개시제 또는 수용성 개시제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 유용성 개시제로는 비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 등의 아조계 개시제; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 등을 사용할 수 있고, 상기 수용성 개시제로는 과황산칼륨, 과황산암모늄 등을 사용할 수 있다.

[0032] 하나의 예시에서, 상기 중합개시제의 함량은 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합개시제의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 미반응 물질이 남을 수 있으며, 5 중량부를 초과하는 경우에는 반응 속도가 너무 빨라 반응 안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 본 출원의 제조 방법에서는, 상기 분산제 및 계면활성제를 포함하는 수용액을 준비하고, 상기 중합성 단량체, 전하조절제, 불소계 단량체, 중합개시제 및 적어도 2개 이상의 불포화 이중결합을 포함하는 관능기를 가지는 가교제를 포함하는 조성물을 상기 수용액에 혼합한 후에, 상기 혼합물에 전단력을 가하면서 현탁 중합하여 폴리머 입자를 제조할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 조성물은 상기 수용액 100 중량부에 대하여 1 내지 60 중량부의 양으로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 출원의 폴리머 입자의 제조방법은, 상기 현탁 중합 후에 중합된 폴리머 입자를 후처리하는 후처리 단계를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 후처리 단계에서는 상기 제조된 입자를 포함하는 용액에서 분산제를 제거하는 단계; 입자 분리 단계 및 건조 단계가 순차로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리머 입자가 현탁 중합된 후에, 수용액에서 분산제를 적절한 방법으로 제거할 수 있고, 그 후 세정 공정과 필터링 공정을 반복하여 입자를 분리한 후에, 진공 오븐을 이용하여 상온에서 48시간 동안 건조하여 최종 폴리머 입자를 얻을 수 있다.

[0035] 본 출원은 다른 구현예는, 전술한 제조 방법에 따라 제조된 폴리머 입자를 제공한다. 본 출원의 폴리머 입자는, 현탁 중합법에 의하여 제조되므로, 유화 중합법에 의하여 제조된 폴리머 입자에 비하여 큰 입경을 가질 수 있고, 또한, 적은 양의 불소계 단량체를 포함하거나 불소계 단량체를 전혀 포함하지 않고도, 고발수성을 가질 수 있다.

[0036] 상기 폴리머 입자는 바인더 입자 및 상기 바인더 입자 표면에 형성되는 가교 구조를 포함한다.

[0037] 하나의 예시에서, 상기 바인더 입자는 전술한 중합성 단량체로부터 중합된 입자로서, 상기 중합성 단량체를 중합된 형태로 포함한다. 또한, 상기 가교 구조는 상기 중합성 단량체 및 적어도 2개 이상의 불포화 이중 결합을 포함하는 관능기를 가지는 가교제로부터 유도되는 구조이며, 본 출원의 폴리머 입자는 표면에 상기와 같은 가교 구조를 포함함으로써, 적은 양의 불소계 단량체를 사용하거나 불소계 단량체를 전혀 사용하지 않고도, 고발수성을 가질 수 있으며, 이에 따라, 폴리머 입자의 제조 공정을 단순화할 수 있으며, 제조 원가를 절감할 수 있다.

[0038] 하나의 예시에서, 상기 폴리머 입자의 평균 입경은 3 내지 20㎛일 수 있다. 상기 폴리머 입자는 전술한 본 출원의 현탁 중합법에 의하여 제조되므로, 유화 중합법에 의해 제조되는 입자보다 큰 입경을 가질 수 있다.

[0039] 일 구현예에서, 상기 바인더 입자는 불소계 단량체를 중합된 형태로 추가로 포함할 수 있다. 상기 바인더 입자가 불소계 단량체로부터 유도되는 중합 단위를 추가로 포함하는 경우, 불소계 단량체를 사용하지 않는 경우와 비교하여 입자의 표면에서 물 흐름성이 보다 개선될 수 있다.

[0040] 하나의 예시에서, 전술한 제조 방법에 따라 제조되는 폴리머 입자의 입경 분포(Particle Size Distribution, PSD)는 5 내지 30㎛일 수 있다. 본 출원의 폴리머 입자는 현탁 중합법에 의해 제조되는 것임에도 불구하고, 전술한 특정 전하조절제 및 분산제를 사용함으로써, 반응 안정성이 확보되어 기존의 현탁 중합법에 의해 제조되는 폴리머 입자에 비하여 좁은 입경 분포를 가질 수 있다.

[0041] 본 출원의 또 다른 구현예는 전술한 제조 방법에 따라 제조된 폴리머 입자를 포함하는 필름을 제공한다. 상기

필름은, 상기와 같이 바인더 입자 표면에 형성된 가교 구조를 가지는 폴리머 입자를 포함함으로써, 우수한 발수성을 가지고, 이에 따라, 다양한 산업 분야에 적용이 가능하다.

[0042] 상기 필름 표면의 물에 대한 접촉각은 105° 이상일 수 있다. 상기 접촉각은 필름 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로 사용되며, 이를 통해 필름 표면의 발수성을 비교할 수 있다. 즉, 상기 필름의 접촉각이 클수록 발수성이 우수하다는 것을 의미한다. 일반적으로, 제조되는 필름이 발수성을 가진다는 것은 접촉각이 90° 이상인 경우를 의미하며, 고발수성을 가진다는 것은 접촉각이 110°에서 150°인 경우를 의미하고, 150°를 초과하는 경우 초발수성을 가진다고 표현한다.

[0043] 하나의 예시에서, 상기 폴리머 입자를 포함하는 필름은 매우 낮은 표면 에너지를 가질 수 있다. 상기 필름 표면의 젖음성(wettability)은 기본적으로 표면에너지에 의해서 결정 될 수 있으며, 필름이 낮은 표면에너지를 가질수록 접촉각이 더 커지게 되며, 발수성이 우수하다는 것을 의미한다.

발명의 효과

[0044] 본 출원에 의한 폴리머 입자의 제조방법에 의하면, 과량의 불소계 단량체를 다른 단량체와 유화 중합하여 폴리머 입자를 형성하는 기존의 방식에 비해, 적은 양의 불소계 단량체를 사용하면서도 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있으며, 특정 가교제를 사용하여 입자의 표면에 겔이 분포하도록 입자의 표면 구조를 제어함으로써 불소계 단량체를 전혀 사용하지 않고도, 고발수성을 가지는 폴리머 입자를 제조할 수 있어, 이에 따라, 공정을 단순화할 수 있으며, 제조원가를 절감할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하 본 출원에 따르는 실시예 및 본 출원에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0046] **실시예 1: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 디비닐벤젠(DVB)과 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 이용한 폴리머 입자의 제조**

[0047] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였다.

[0048] 또한, 다른 용기에 스티렌 104g, TEAC-12 12g, DVB 2g, AMA 2g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣고, 60℃로 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용하여 30분 정도 교반한 후, 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 1분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다. 그 후 준비된 반응물을 상기 수용액에 투입하여 분산액을 제조한 후 호모게나이저로 10,000 rpm의 속도로 15분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 다음 일반 교반기(stirrer)로 400 rpm의 속도로 15시간 동안 교반시키며 폴리머 입자를 제조하였다.

[0049] 제조된 입자를 물로 세정-필터링을 반복하여 입자를 분리한 후 진공 건조하여 최종적으로 입자를 수득하였다.

[0050] **실시예 2: 불소계 수지를 사용하지 않고, 가교제인 디비닐벤젠(DVB)과 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 이용한 폴리머 입자의 제조**

[0051] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였으며, 다른 용기에 스티렌 104g, DVB 2g, AMA 2g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 폴리머 입자를 제조하였다.

[0052] **실시예 3: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 디비닐벤젠(DVB)을 이용한 폴리머 입자의 제조**

[0053] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였으며, 다른 용기에 스티렌 83g, BA(Butylacrylate) 21g, TEAC-12 12g, DVB 2g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 폴리머 입자를 제조하였다.

[0054] **실시예 4: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 이용한 폴리머 입자의 제조**

[0055] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였으며, 다른 용기에 스티렌 104g, 부틸 TEMAc-12 12g, AMA 2g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 폴리머 입자를 제조하였다.

[0056] **실시예 5: 불소계 수지 없이 가교제인 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 이용한 폴리머 입자의 제조**

[0057] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였으며, 다른 용기에 스티렌 104g, 부틸 TEMAc-12 12g, AMA 2g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 폴리머 입자를 제조하였다.

[0058] **실시예 6: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 디비닐벤젠(DVB)과 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 각각 4 중량부로 사용한 폴리머 입자의 제조**

[0059] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였으며, 다른 용기에 스티렌 104g, TEAC-12 12g, DVB 6g, AMA 6g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리머 입자를 제조하였다.

[0060] **비교예 1: 가교제를 사용하지 않고, 불소계 수지(TEAC-12)만 사용하여 폴리머 입자의 제조**

[0061] 내용적 500㎖의 반응기에 무기분산제 15g 및 증류수 700g을 포함하는 수용액을 준비하고, 반응온도인 60℃로 가온하였다.

[0062] 또한, 다른 용기에 스티렌 116g, TEAC-12 12g, 전하조절제(FCA1001NS, FUJIKURA KASEI) 1.2g을 넣고, 60℃로 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용하여 30분 정도 교반한 후, 중합개시제인 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 1분 동안 교반시켜 반응물을 준비하였다. 그 후 반응물을 상기 수용액에 투입하여 분산액을 제조한 후 호모게나이저로 10,000 rpm의 속도로 15분 동안 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 다음 일반 교반기(stirrer)로 400 rpm의 속도로 15시간 동안 교반시키며 폴리머 입자를 제조하였다.

[0063] 제조된 입자를 물로 세정-필터링을 반복하여 입자를 분리한 후 진공 건조하여 최종적으로 폴리머 입자를 수득하였다.

[0064] **비교예 2: 가교제와 불소계 단량체를 사용하지 않고 입자 제조**

[0065] 가교제와 불소계 단량체를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 폴리머 입자를 제조하였다.

[0066] **비교예 3: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 디비닐벤젠(DVB) 0.1 중량부와 알릴(메타)아크릴레이트(AMA) 0.1 중량부를 이용한 입자 제조**

[0067] 가교제인 DVB 0.1 중량부와 AMA 0.1 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 폴리머 입자를 제조하였다.

[0068] **비교예 4: 불소계 수지(TEAC-12) 및 가교제인 디비닐벤젠(DVB) 6 중량부와 알릴(메타)아크릴레이트(AMA) 6 중량부를 이용한 입자 제조**

[0069] 가교제인 DVB 6 중량부와 AMA 6 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 폴리머 입자를 제조하였다.

[0070] **실험예 1: 폴리머 입자의 입경 분포(PSD) 측정**

[0071] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5 에서 제조된 폴리머 입자의 입경 분포를 Coulter Count II를 이용하여 측정하였다. 제조된 입자를 Coulter Count II의 분산제에 소량 분산시킨 후 측정하였다. 측정 결과 중 D50의 평균 입경을 비교하였다.

[0072] 그 측정 결과는 하기 표 1에 나타냈다.

[0073] **실험예 2: 접촉각(Contact angle) 측정을 통한 발수성 평가**

[0074] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 입자를 EAC(Ethly acetate)에 20 중량%의 고형분 농도로 녹인 후 PET필름 위에 바코팅(bar coating)을 동일하게 실시하여 코팅막을 형성하였다. 겔이 많은 경우는 EAC(Ethly acetate) 20%로 측정하거나, MeOH 30%로 분산시킨 후 바코팅(bar coating)한 다음 접촉각을 측정하였다.

[0075] 측정기기로는 KRUSS DSA100를 사용하였으며 그 측정 결과는 하기 표 1에 나타냈다.

[0076] **실험예 3: 물 흐름성 측정을 통한 발수성 평가**

[0077] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 폴리머 입자의 접촉각을 측정한 후에, 상기 PET 필름을 기울이면서 물방울이 흐르기 시작하는 각도를 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0078]

	폴리머 입자의 PSD	접촉각(H_2O)	물 흐름성
실시예 1	10 ㎛	130 °	45도
실시예 2	9 ㎛	127 °	90도
실시예 3	9 ㎛	127 °	50도
실시예 4	12 ㎛	110 °	60도
실시예 5	11 ㎛	125 °	70도
실시예 6	20 ㎛	134 °	45도
비교예 1	9 ㎛	104 °	70도
비교예 2	8 ㎛	83 °	90도
비교예 3	8 ㎛	104 °	90도
비교예 4	40 ㎛	130 °	45도

[0079] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 가교제인 디비닐벤젠(DVB)과 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 사용하게 되면 접촉각이 개선된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 불소계 단량체를 사용하지 않아도 높은 접촉각을 나타내어 입자의 구조를 제어함에 있어서 가교제의 종류가 중요한 인자임을 확인하였다.

[0080] 또한, 불소계 단량체를 사용하지 않고 가교제만 사용하는 경우에는 높은 접촉각을 나타내었으나, PET 필름을 기울임에 따른 물방울이 흐르는 정도는 크게 개선되지 않았다. 즉, 물 흐름성은 불소계 단량체를 함께 사용하는 경우에 개선됨을 보였으며, 입자의 표면 에너지는 물 흐름성에 기여하고, 접촉각은 입자의 구조에 영향을 많이 받는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 3에서 디비닐벤젠(DVB) 및 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 각각 0.1 중량부 이하로 사용하게 되면 접촉각의 개선이 없으며, 비교예 4에서 디비닐벤젠(DVB) 및 알릴(메타)아크릴레이트(AMA)를 각각 5 중량부를 초과하여 사용하게 되면, 입자의 표면 구조 제어 효과의 변화가 더 이상 없음을 확인하였다.