

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0010055 (43) 공개일자 2016년01월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 13/02 (2006.01) B01J 13/04 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0090853 (22) 출원일자 2014년07월18일 심사청구일자 2014년07월18일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 심상은 인천광역시 남동구 석정로 540-6 (간석동, 행복누리움아파트) 101-1306 부지현 인천광역시 남구 경인로326번길 28 하진욱 경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 10 민속마을쌍용아파트 102동 601호 (74) 대리인 특허법인 공간	

전체 청구항 수 : 총 7 항

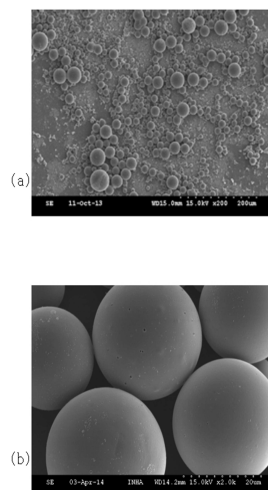
(54) 발명의 명칭 SPG 유화법을 사용하여 제조한 균일한 입경을 갖는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐

(57) 요약

본 발명은 SPG법을 이용하여 균일한 액적을 형성한 후 중합하여 단량체와 가교제로 이루어진 셸과 발포제로 이루어진 코어를 갖는 코어-셸 구조로 이루어지며, 상기 열팽창 마이크로캡슐이 균일한 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐을 제공한다.

상기 열팽창 마이크로 캡슐은 원하는 입도범위의 입자 구현 및 균일한 입도를 구현할 수 있으며, 그에 따른 효과로서 많은 양의 발포제를 코어에 캡슐화 시킬 수 있다. 따라서 종래 생산공정 이었던 sieving 방법의 단점인 복잡한 생산 공정과 생산성 및 수율의 저하 한계를 뛰어 넘어, 간단한 제조 공정과 높은 수율 및 생산성을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10045051

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 국제 환경규제 대응을 위한 천연물 유래 자동차 경량화 소재 및 제조공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 덕양산업(주)

연구기간 2013.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법:

단량체, 가교제, 발포제, 개시제를 혼합한 분산상을 준비하는 준비단계;

SPG멤브레인이 조립된 용기로 상기 분산상을 도입하는 도입단계;

상기 용기 내의 분산상에 압력을 가하는 가압단계;

상기 가압단계에 의해서, 분산상이 SPG멤브레인을 통과하여 염과 분산 안정제가 혼합된 수용성 용매로 이루어진 연속상으로 분산되는 분산단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단량체는 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 및 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 비닐리덴 클로라이드, 불포화 카르복시산, 메타아크릴아마이드로 이루어진 군으로부터 2종 이상 선택되어지고, 상기 단량체는 연속상 용매 100중량부 대비 10~30 중량부인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가교제는 부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-Butanediol dimethacrylate), 부탄디올 디바이닐 에터(1,4-Butanediol divinyl ether), 디알릴 카보네이트 (Diallyl carbonate), 알릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate) 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 가교제는 단량체 몰수 대비 0.01 ~ 0.05 mol%인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 발포제는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 발포제는 상기 단량체 중량부 100 대비 30~50 중량부인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 분산 안정제는 폴리비닐알콜, 메틸 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리말레익산계열의 공중합체, 콜로이드 실리카, 수산칼슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 인산알루미늄, 피롤린산칼슘, 피롤린산알루미늄, 피롤린산아연으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 연속상 용매 100 중량부 대비 3~10 중량부인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의해서 제조된 C.V.값이 26.9 내지 49.8 %K이고, 입자의 평균입경이 30.1 내지 47.6 μm 인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 열팽창 마이크로캡슐의 발포제 무게중량은 24 내지 35wt.% 인 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 SPG 유화법을 사용하여 제조한 균일한 입경을 갖는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기존의 현탁중합법으로 제조되는 열팽창 마이크로캡슐의 입도의 균일성을 확보할 수 있는 SPG 멤브레인을 이용한 유화법을 사용하여 현탁중합하여 기존 마이크로캡슐 대비 캡슐의 입도 균일성을 확보할 수 있는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열팽창성 마이크로캡슐이란 열가소성 고분자가 셸(shell)을 구성하고 그 셸이 발포제로서 존재하는 액체탄화수소를 감싸고 있는 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 것으로서, 열팽창마이크로 캡슐은 발포제를 3-7 μ m의 두께의 셸에 감싸져 있는 형태이다. 가열 시 일어나는 부피의 팽창이 독특한 특징이다. 가열 시, 열가소성고분자 셸이 유리전이온도에 이르면서 연화되고, 동시에 발포제의 증기압이 발생되면서 수치가 상승하여 부피가 팽창하게 되면서 원래 부피 대비 50-100배 더 큰 부피를 형성하면서 마이크로별론(microballoon)을 형성한다. 열팽창 마이크로캡슐의 부피 팽창으로 인해, 밀도가 약 1100kg/m³에서 30kg/m³까지 밀도감소가 발생한다.

[0003] 이러한 열팽창성 마이크로캡슐의 발포특성 및 물성에 의하여 경량성, 단열성, 방음성, 박리성, 완충성 등의 효과를 볼 수 있기 때문에 경량화용 충전제, 자동차 차체 하부 코팅, 타이어, 접합부, 실란트, 겔 필러, 접착제 디본딩, 방음용 충전제 등의 여러 가지 분야에서 다양하게 적용되고 있다.

[0004] 열팽창성 마이크로캡슐은 미국특허 3,615,972호, 3,945,956호 및 6,509,384호, 일본특허 공개 소62-286534호, 평5-015499호, 평9-019635호, 평10-058933호, 2002-320843호, 2003-001099호, 2005-232274호 등 오래 전부터 발표되어 왔다. 일반적으로 상기 특허에서 셸로서는 아크릴계, 염화비닐리텐계, 아크릴로니트릴계 공중합체 등의 열가소성 고분자가 사용되었으며, 코어에 존재하는 발포제로서는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 액체탄화수소가 주로 사용되었다.

[0005] 열팽창성 마이크로캡슐은 보통 현탁중합법에 의해 제조된다. 현탁중합은 안정제 및 염을 용매에 녹여 연속상을 제조하고, 연속상과 섞이지 않는 성질의 발포제와 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 분산상을 제조하여 연속상에 분산상을 분산시켜 중합함으로써, 반응을 통하여 생성되는 중합체가 셸을 형성하면서 내부에 발포제를 감싸도록 하는 것이다. 교반에 의하여 수많은 미소 액적이 형성되면서 중합반응에 의하여 고분자 입자로서 구형을 이루며 형성되는 것이다. 현탁중합법에서 균일한 입도를 갖는 마이크로캡슐을 얻기 위해서는 분산 안정제의 종류 및 양 그리고 교반속도 등을 정밀하게 선택하여야 하며 정밀한 선택이 이뤄진 후에도 넓은 입도분포를 갖는 한계점이 존재한다.

[0006] 다양한 분야에서 적용되는 열팽창 마이크로캡슐의 고성능화가 요구되면서 열을 가하여 발포가 일어날 때, 발포체가 균일한 형상과 크기를 형성할 수 있는 요소가 요구되고 있다. 따라서, 열팽창 마이크로캡슐은 입자 형상이 완전 구형상을 갖추고 있는 것과 입경분포가 아주 좁은 것이 요구된다. 그러나 종래의 열팽창 마이크로캡슐의 생산 공정에서 입자를 얻는 법으로는 현탁중합법을 통하여 합성한 마이크로캡슐을 체를 이용하여 걸러내는 방법을 사용하여 좁은 입도분포를 확보하기 때문에 평균입경을 기준으로 미소 입자나 조대입자를 다량으로 함유하게 된다. 이와 같은 방법으로 얻은 열팽창 마이크로캡슐의 넓은 입도분포는 각 입자의 발포 조건이 미묘하게 상이하게 되고, 균일한 크기의 발포체를 얻을 수 없는 것 뿐만 아니라 생산성 및 수율의 저하의 한계가 발생하게 되는 것이다.

[0007] 상기 열팽창 마이크로캡슐의 문제점을 해결하기 위한 종래 기술로서 일본 공개특허 2004-323854호에서는 구형의 입자를 형성하며 입도분포가 매우 좁은 열팽창 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 분자 내에 불포화성 에틸렌기를 갖는 계면활성제를 단량체와 함께 중합하는 방법을 제안한다.

[0008] 또한 일본 공개특허 2005-103469호에서는 현탁중합을 개시한 후 중합율이 90%에 이르는 시점에서 중합 시작 시 첨가했던 분산매의 양과 동일한 함량 이상의 분산 안정제를 추가적으로 첨가하여 입도분포가 좁은 열팽창성 마이크로캡슐을 제조하는 방법을 제안하고 있다.

[0009] 또한 공개특허 10-2011-0058095호에서는 호모믹서를 이용하여 현탁중합 전 유화용액을 만들어 미리 단량체 액적들을 형성시키는 방법과 더불어 가교점간 중량평균 분자량이 500이상의 장쇄형 가교제를 기존 가교제와 혼합하여 사용하여 입도분포가 좁으면서도 발포특성이 우수한 열팽창 마이크로캡슐을 제조하는 방법을 제안하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, SPG(Shirasu Porous Glass)법을 사용하여 균일한 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 열팽창 마이크로캡슐을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 단량체, 가교제, 발포제, 개시제를 혼합한 분산상을 준비하는 준비단계; SPG멤브레인이 조립된 용기로 상기 분산상을 도입하는 도입단계; 상기 용기 내의 분산상에 압력을 가하는 가압단계; 상기 가압단계에 의해서, 분산상이 SPG멤브레인을 통과하여 염과 분산 안정제가 혼합된 수용성 용매로 이루어진 연속상으로 분산되는 분산단계를 포함하는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐 제조방법을 제공한다.

[0012] SPG 멤브레인을 이용한 유화법에 관하여, SPG 멤브레인 유화법은 기존 유화법, 보통 호모믹서를 사용한 유화법과 달리 다공성 막을 사용하여 일정 압력 하에서 분산상을 다공성 무기막의 세공을 통해 연속상 내로 투과시켜 에멀전을 제조하는 기술이다. 원리는 분산상의 용액을 질소가스로 압력을 가하여 멤브레인을 통과시키게 된다. 연속상은 교반기가 교반하면서 일정한 세기의 흐름을 만들어 주면 멤브레인을 통과한 분산용액은 연속상의 흐름에 의해서 일정한 크기의 액적으로 이탈하게 된다. 액적은 연속상의 안정제와 염에 의해서 구의 형태를 유지하며, 중합과정을 통해서 고체상의 입자로 만들 수 있다.

[0013] 상기 단량체는 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 및 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 비닐리덴 클로라이드, 불포화 카복시산, 메타아크릴아마이드로 이루어진 군으로부터 2종 이상 선택되어지고, 상기 단량체는 상기 연속상 용매 100중량부 대비 10~30 중량부일 수 있으며, 상기 가교제는 부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-Butanediol dimethacrylate), 부탄디올 디바닐에터(1,4-Butanediol divinyl ether), 디알릴 카보네이트(Diallyl carbonate), 알릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 가교제는 단량체 몰수 대비 0.01 ~ 0.05 mol%일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 발포제는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 발포제는 상기 단량체 중량부 100 대비 30~50 중량부일 수 있으며, 상기 분산 안정제는 폴리비닐알콜, 메틸 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리말레인산계열의 공중합체, 콜로이달 실리카, 수산칼슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 인산알루미늄, 피롤린산칼슘, 피롤린산알루미늄, 피롤린산아연으로부터 1종 이상 선택되어지고, 상기 연속상 용매 100 중량부 대비 3~10 중량부일 수 있다.

[0015] 한편, 상기 제조방법에 의해서, C.V.값이 26.9 내지 49.8 %K이고, 입자의 평균입경이 30.1 내지 47.6 μm 인 열팽창 마이크로캡슐을 제공하며, 상기 열팽창 마이크로캡슐의 발포제 무게중량은 24 내지 35wt.% 이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명은 SPG 유화법을 사용하여 균일한 크기의 액적을 형성함으로써 매우 균일한 입자의 열팽창 마이크로캡슐을 제조할 뿐만 아니라, SPG멤브레인의 기공 크기를 선택하여 목표하는 입경을 갖는 열팽창 마이크로캡슐의 제조가 가능하다. 또한 균일한 입도의 확보가 가능하며, 사출 시 고분자 수지와 혼합하여 생성한 사출 생성물에 균일한 발포기공을 형성하여 발포가 샤프하면서 균일한 형상과 크기의 발포체를 형성을 구현할 수 있도록 한다. 상기 샤프한 발포는 발포온도 조건하에서 일체로 발포를 개시하는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명을 통하여 열팽창 마이크로캡슐에서 요구되는 입자 형상의 완전 구형과 균일한 입경분포가 달성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도1의 (a)는 비교예1의 방법에 의해 제조된 열팽창 마이크로캡슐의 SEM사진이고, (b)는 실시예1의 방법에 의해 제조된 열팽창 마이크로캡슐의 SEM 사진이다.

도2는 본 발명에 의한 SPG 멤브레인을 이용하여 균일한 크기의 액적을 만들기 위한 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명자는 SPG 유화법을 사용하여 제조한 균일한 입경을 갖는 열팽창 마이크로캡슐을 제조하고자 연구 노력한 결과, 단량체에 가교제를 첨가하여 형성된 셸의 코어부에 발포제인 액체 탄화수소가 포함된 구조의 균일한 열팽

창 마이크로캡슐을 제공한다.

- [0019] 상기 열팽창 마이크로캡슐은 기존 현탁중합의 넓은 입도분포의 단점을 보완하여 균일한 입도의 열팽창 마이크로캡슐을 얻을 수 있는 SPG 유화법에 의해서 형성된다. 종래 생산 공정에서 사용되는 방식에서, 생산된 열팽창 마이크로캡슐을 원하는 입도 범위 내의 캡슐로 얻기 위하여, 체로 수차례 거르는 sieving 기법을 사용하지 않고, SPG 멤브레인을 이용하여 사전 유화시키는 방법에 의하여 한 번의 시도로 목표로 하는 입도범위뿐 아니라 균일한 입도의 열팽창 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.
- [0020] 상기 열팽창 마이크로캡슐의 크기 분포는, 기존 현탁중합법 사용시 C.V.(coefficient of variation) 값이 188.6% 이나 본 발명에 따른 열팽창 마이크로캡슐의 크기 분포는 최소 26.9 % 의 C.V.값을 가지며, 캡슐화되는 액체 탄화수소의 무게비 또한 약 30 wt.% 로서, 균일한 입도를 가지면서도 열팽창 기능 또한 갖는다.
- [0021] 상기 열팽창 마이크로캡슐은 약 30-50 μm 의 평균 직경을 지닌 캡슐로써 약 3-7 μm 두께의 셸과, 상기 셸에 의해 캡슐화되어 비점 이하의 온도에서 액체상을 유지하는 액체 탄화수소가 코어가 있다.
- [0022] 구체적 예에서, 본 발명의 균일한 입경을 갖는 열팽창성 마이크로캡슐은 단량체와 가교제 및 발포제 그리고 개시제를 혼합한 분산상을 SPG멤브레인과 함께 조립된 용기, 예를 들면 내압 실린더용기에 넣고 2.5kPa~3.5kPa의 임계압력을 가하여 수용성 용매에 염과 분산안정제를 녹인 연속상에 분산상을 분산시켜 균일한 액적을 갖는 에멀전을 제조한다. 도2에 상기 SPG멤브레인 조립된 용기를 사용하여 연속상으로 분산상이 균일하게 분산되도록 하는 장치를 예시하였다. 도면에서 보이듯이 분산상이 담긴 용기내로 질소가스로 가압하여 분산상이 SPG멤브레인을 투과하여 연속상으로 액적의 형태로 분산되도록 실시한다.
- [0023] SPG멤브레인이 조립된 용기는 평판형, 실린더형 등으로 제조될 수 있으며, 이에 국한되지 않고 압력을 가하여 에멀전을 제조할 수 있는 것이라면 어떠한 형태라도 가능하다.
- [0024] 상기 중합 시 가능한 단량체는 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 및 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 비닐리텐 클로라이드, 불포화 카르복시산, 메타아크릴아마이드 등이 있으며, 이 중합 단량체들을 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 용도에 따라 다양한 조합이 가능하며, 연속상의 용매 100 중량부 대비 10-30 중량부가 바람직하다. 상기 범위 이하의 경우에는 얻어지는 캡슐의 양이 매우 적게 되며, 상기 범위 이상의 경우 응집현상이 일어나 원하는 캡슐을 얻을 수 없다.
- [0025] 상기 중합 시 이중결합말단 두 개 이상을 가져 가교점을 형성할 수 있는 가교제로서는 부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-Butanediol dimethacrylate), 부탄디올 디바닐에터(1,4-Butanediol divinyl ether), 디알릴 카보네이트(Diallyl carbonate), 알릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate) 등이 있으며 가교제의 양은 단량체와 가교제의 몰 수를 합한 전체 몰 수의 0.01~0.05 몰%인 것이 바람직하다. 가교제의 상기 범위보다 많게 되면 중합 시 상 분리를 발생시키며, 상기 범위 이하이면 캡슐 셸의 강도가 약하여 캡슐이 열에 의해 팽창이 발생할 때 코어에 존재하는 발포제가 기화되면서 발생하는 증기압을 견디지 못하고 깨지는 현상이 발생한다.
- [0026] 중합 시 사용되는 발포제로서 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 액체탄화수소 등이 사용되는데, 원하는 팽창 정도에 따라 상기 발포제의 고유 증기압을 감안하여 선정하여 사용한다. 발포제의 첨가량은 단량체 100 중량부 대비 30~50 중량부가 바람직하다. 30중량 이하의 경우 발포제의 캡슐화가 잘 이뤄지지 않으며, 50중량 이상의 경우 필요 이상 과량의 양이다.
- [0027] 중합 시 사용되는 중합개시제로서 벤조일 페록시드, 아세틸 페록사이드, 포타슘퍼서페이트, 하이드로겐 퍼록시드, 디라우릴 퍼록시드 등의 과산화물 개시제 및 2,2 ‘-아조비스(이소부티로니트릴, 2-2’ -아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,3-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조계 개시제, 산화환원반응에 의해 라디칼을 형성하는 퍼설파이트계 등이 사용된다. 개시제의 양에 관하여 특별한 제한이 있는 것은 아니나, 단량체 100중량부 대비 0.1~10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0028] 중합 시 사용되는 용매로서는 분산상에 녹지 않는 용매는 모두 가능하다. 본 발명에서 분산상이 유기용매이므로 증류수 등의 유기용매에 녹지 않는 극성 수용성 용매를 사용한다.
- [0029] 중합시 사용되는 중합 보조제로서 아질산 나트륨, 아질산 칼륨 등의 아질산 알칼리 금속염, 염화 나트륨, 황산 나트륨 등의 무기염, 아스코르브산, 아스코르브산의 에스테르 등의 수가용성 아스코르브산류, 염화 제 1주석, 염화 제 2주석 등의 화합물을 포함한다. 상기 중합 보조제는 중합에 의한 발열을 효율적으로 제거하면서 캡슐끼리의 응집을 막을 수 있다.

[0030] 상기 중합성 단량체 혼합물에는 분산 안정제를 사용할 수 있다. 상기 분산안정제로는 폴리비닐알콜, 메틸 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리말레익산계열의 공중합체 등의 유기계 분산안정제 및 콜로이드 실리카, 수산칼슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 인산알루미늄, 피롤린산칼슘, 피롤린산알루미늄, 피롤린산아연 등의 비수용성 무기계 분산안정제를 포함할 수 있다. 원하는 입도분포를 얻기 위하여 2종이상의 조합 혹은 단독으로 사용될 수 있으며, 용매 100 중량부 대비 3~10 중량부바람직하게는 5~6 중량부를 사용할 수 있다.

[0031] 이하 본 발명의 구체적 실시예에 따른 발명품의 성능의 결과를 본래 발명되어 상용되고 있는 타사의 열팽창 마이크로캡슐 제품군들과 비교를 통하여 보다 상세하게 설명한다.

[0032] <실시예 1>

[0033] 상온에서 100g의 증류수에 에틸렌글리콜 중탕하여 80 ℃의 온도에서 폴리바이닐알콜 5g, 염화나트륨 0.5g, 아질산나트륨 0.5g 을 도입하여 교반하여 연속상을 제조하고, 여기에 아크릴로니트릴 13.97g, 메틸메타크릴레이트 5.99g, 부탄디올 디메타크릴레이트 0.04g, AIBN 0.2g, n-octane 8g 을 도입하여 교반하여 분산상을 제조한다. 제조한 분산상을 8.1 μ m의 기공크기를 갖는 멤브레인과 함께 조립된 내압 실린더용기에 넣고 3kPa의 임계압력을 가하여 연속상에 분산상을 분산시킨 에멀전을 제조한다. 제조한 에멀전을 1000rpm에서 1시간동안 교반시켜준 뒤 가압반응기로 옮겨 3kPa, 60℃, 900rpm 조건에서 8시간 중합하였다. 중합 완료 후, 중합 완료물을 원심분리법으로 분리하여 증류수로 2-3차례 세척 한 뒤 오븐에서 건조 시켜 건조형 열팽창 마이크로캡슐을 얻었다.

[0034] <실시예 2-4>

[0035] 가교제의 종류가 변화하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 수행하였다. 부탄디올 디메타크릴레이트 (1,4-Butanediol dimethacrylate)를 대체하여 부탄디올 디바이닐에터(1,4-Butanediol divinyl ether), 디알릴 카보네이트 (Diallyl carbonate), 아릴 메타크릴레이트(Ally methacrylate)를 각각 사용하여 2-5의 실시예를 수행하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0036] <비교예 1>

[0037] SPG법을 사용하지 않고 중합하여 열팽창 마이크로캡슐을 제조하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0038] <열팽창 마이크로캡슐의 입도특성 분석방법>

[0039] 열팽창성 마이크로캡슐의 평균입경, C.V. 값[표준편차/평균입경*100%]는 레이저회절 방식의 입도분석기 (Beckman Coulter, LS230)를 이용하여 측정하였다. 평균입경은 체적평균입경을 사용하였다.

[0040] <열팽창마이크로캡슐의 발포제 캡슐화 중량 분석방법>

[0041] 열팽창성 마이크로캡슐의 코어에 존재하는 발포제의 무게중량은 열 중량분석기(EXSTAR 6000, Perkin Elmer, USA) 를 이용하여 측정하였다. 열 중량 분석은 질소 분위기에서 10 ℃/min의 가열 속도로 분석하였다.

[0042] [표 1]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1
단량체	AN (g)	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97
	MMA (g)	5.99	5.99	5.99	5.99	5.99	5.99
가교제	BDDMA (g)	0.04	-	-	-	-	0.04
	DVB (g)	-	0.04	-	-	-	-
	BDDVE (g)	-	-	0.04	-	-	-
	DAC (g)	-	-	-	0.04	-	-
	AMA (g)	-	-	-	-	0.04	-
개시제	AIBN (g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
발포제	n-octane (g)	8	8	8	8	8	8
입도 특성	평균입경 (μ m)	36.8	47.6	32.6	30.1	35.2	96.9
	C.V. (%)	38.1	49.8	29.5	26.9	32.4	188.6
발포제	캡슐화 중량 (wt.%)	35	25	28	24	30	9

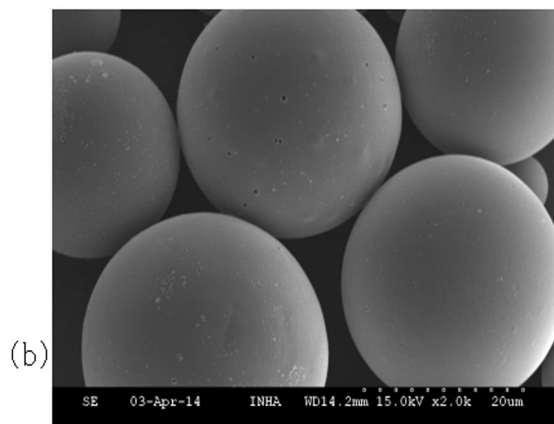
[0043]

- [0044] AN: 아크릴로니트릴 (Acrylonitrile)
- [0045] MMA: 메틸 메타크릴레이트 (Methyl methacrylate)
- [0046] BDDMA: 부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-Butanediol dimethacrylate)
- [0047] BDDVE: 부탄디올 디바이닐에터(1,4-Butanediol divinyl ether)
- [0048] DAC: 디알릴 카보네이트 (Dially carbonate)
- [0049] AMA: 아릴 메타크릴레이트(Ally methacrylate)
- [0050] AIBN: 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (2,2'-Azobisisobutyronitrile)

- [0051] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, SPG법을 사용하지 않고 바로 중합하여 제조한 비교예1에서의 C.V. 값은 188.6으로 본 발명의 SPG법을 이용한 실시예1의 C.V. 값 38.1.의 약 5배이며, 가장 입도분포가 좁게 나타난 DAC를 사용하여 제조한 실시예4의 C.V.값 26.9% 약 여덟 배 수치이다.
- [0052] 사전 유화법 단계를 생략하여 중합한 비교예1은 액적을 사전에 형성시키는 단계를 생략하였으므로 188.6%의 넓은 입도분포를 갖는 것으로서, 사전에 균일한 기공을 갖는 SPG멤브레인을 통하여 균일한 액적을 형성시켜 제조한 열팽창 마이크로캡슐의 입도분포가 더 좁은 것으로 알 수 있다. 이것은 SEM사진을 통하여도 확인할 수 있다. 본 발명의 SPG법을 생략하고 제조한 열팽창 마이크로캡슐의 SEM사진 도1의 (a)는 입경이 다양하게 나타났으나, 본 발명의 방법으로 제조한 열팽창 마이크로캡슐의 SEM사진은 그 입경이 매우 균일한 것을 볼 수 있다.
- [0053] SPG 멤브레인을 통하여 한 번의 공정으로 균일한 입자의 열팽창 마이크로캡슐이 제조되었다.
- [0054] 또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 열팽창 마이크로캡슐의 코어에 캡슐화 되어있는 발포제의 무게중량을 비교해 보면, 실시예1 내지 실시예4에서의 캡슐화된 발포제의 무게중량은 최소 24 내지 최대 35wt.%이다. 반면 SPG법을 사용하지 않아 균일한 입도를 구현하지 못한 비교예1의 경우 9wt.%의 수치로서 매우 낮은 것을 알 수 있다.
- [0055] 너무 작거나 큰 열팽창 마이크로캡슐이 형성될 경우 코어에 발포제를 안정하게 캡슐화 하기 어려움이 있기 때문에 원하는 입경을 얻지 못한 비교예1의 경우 대부분의 발포제를 캡슐화 하지 못한 것을 알 수 있다. 그러나 본 발명에서는 SPG 멤브레인의 기공크기를 조절함으로써 원하는 입경의 캡슐을 얻을 수 있기 때문에 안정한 입경의 캡슐이 많은 양의 발포제를 캡슐화 한 것을 알 수 있다.
- [0056] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 표에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

도면1



도면2

