

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년08월16일
C08G 18/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0613092
C08G 18/32 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년08월08일
C08G 18/08 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-0040855	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년05월16일	(43) 공개일자

(30) 우선권주장 1020050030655 2005년04월13일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 정혜전
인천 남구 학익동 동아풍림아파트 105동 2002호

이강석
인천광역시 남구 학익1동 원흥아파트 102-1409

심상은
인천광역시 남구 주안7동 1331-26

이병형
인천 남구 용현동 인하대 벤처사업관 208호

최순자
인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교 공과대학 화공과

(74) 대리인 유병선

(56) 선행기술조사문헌	
KR1019950018351 A	KR1019960022641 A
KR1020050094551 A	US4762899 B
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 이상우

(54) 십자형 폴리우레탄 거대 단량체와 그 중합방법 및 이를이용한 비닐계 고분자 입자의 제조방법

요약

본 발명은 새로운 형태의 거대 단량체인 십(十)자형 폴리우레탄 거대 단량체와 그 중합방법 및 이를 이용한 비닐계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 머리부분에 친유성기와 꼬리부분에 친수성기를 가지는 십(十)자형 단량

체로서 비닐기가 머리부분에 위치한 폴리우레탄 거대 단량체와, 이 폴리우레탄 거대 단량체를 비닐계 고분자 중합에 일정량 혼합하여 중합을 수행하면 종래의 특정 가교제와 안정제의 사용 없이 입자의 안정성 및 가교성이 동시에 부여된 구형의 단분산 비닐계 고분자 입자의 중합이 가능한 비닐계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 2

색인어

십(十)자형 거대 단량체, 친유성기, 친수성기, 비닐기, 폴리우레탄 거대 단량체, 비닐계 고분자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 중합된 거대단량체의 중합 유무를 수소 자기 공명 분광법($^1\text{H-NMR}$)에 의해 확인한 결과이다.

도 2는 본 발명의 실시예 11에서 분산중합으로 얻어진 가교 결합된 폴리스티렌 입자의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다 (평균 입자크기 $2.05\sim 2.54\ \mu\text{m}$, 평균 입자 균일도 1.012).

도 3은 본 발명의 실시예 18에서 분산중합으로 얻어진 가교 결합된 구형의 폴리스티렌을 탄소 자기 공명 분광법($^{13}\text{C-NMR}$)에 의해 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 14~17에서 분산중합으로 얻어진 가교 결합된 폴리스티렌 입자의 분자량과 입자 크기를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 새로운 형태의 거대 단량체인 십(十)자형 폴리우레탄 거대 단량체와 그 중합방법 및 이를 이용한 비닐계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 라디칼 분산중합에서 가교 결합된 안정한 구형 입자를 얻기 위해서는 다량의 입자 안정제와 가교제를 사용해야 한다. 가교제는 단량체의 5 중량% 이내로 조절하여 사용하며, 그 범위를 초과 사용하면 가교 결합 정도의 차이에 의하여 입자의 표면이 거칠거나 팽콘 모양의 입자가 얻어질 수 있으나, 가교제의 사용량이 통상 단량체의 5 중량%를 초과하지 못하므로 가교 밀도가 높은 고분자를 얻을 수 없다.

또, 라디칼 중합에서는 고분자 입자를 안정화시키는 입자 안정제(계면 활성제)를 사용하여 물 또는 유기 용제에서 직접 고분자를 형성하는데, 라디칼 중합에서 다량의 입자 안정제를 사용함으로써 중합된 고분자 입자가 사용될 때 제거되지 못한 입자 안정제 때문에 습윤, 부식 등과 같은 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 물에 민감한 입자 안정제를 사용하지 않고도 라디칼 중합에 의하여 입자를 제조할 수 있다면 바람직할 것이다.

미국특허 제5,936,026호는 입자 안정제를 사용하지 않고 자체적인 안정에 의하여 수계 코팅제를 중합하는 방법에 관한 것으로, 거대 단량체는 수계에서 자체적으로 안정하게 중화할 수 있는 카르복실산 또는 아민기를 가지고 있어 그래프트 공중합체는 수계에서 안정하다. 안정한 입자는 10 중량부 이상의 수용성 또는 수분산성 거대 단량체 존재 하에서 합성되는데, 거대 단량체는 일반적으로 입자 안정제처럼 미셀을 형성하지는 않기 때문에 전체 공중합체 입자들을 충분히 안정시키기 위해서는 더 높은 수준의 거대 단량체가 필요하다.

미국특허 제5,362,826호는 거대 단량체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 고분자 중합이 가능한 말단기를 가진 에틸렌계 탄화수소를 포함한 한계평균 분자량의 거대 단량체를 제조하는 방법이다. 이러한 거대 단량체는 메타아크릴레이트, 메타아크릴로니트릴, 메타아크릴아마이드 단량체를 하나 또는 두 개 이상 혼합 사용하므로 반응하는데 용이하다. 그러나 상기 특허는 거대 단량체를 사용하여 안정한 고분자 입자를 제조하는 것에 대해서는 언급하고 있지 않다.

미국특허 제5,231,131호는 수계에서 그래프트 공중합체를 함유하는 안료 분산에 관한 것으로서, 측쇄가 친수성 거대 단량체로 주쇄의 단일 말단에 붙어있는 공중합체를 함유한 안료와 주쇄가 중합에 의해 소수성을 갖는 그래프트 공중합체를 함유한 안료의 수계 분산성에 관한 것이다. 측쇄는 그래프트 공중합체의 산기가 아민 또는 무기 염기로 중화(neutralized)된 친수성 거대 단량체로 이루어져 있다. 그러나 이 그래프트 공중합체는 안정한 고분자 입자의 제조와 관련해서는 어떠한 설명도 없다.

일본특허 공개 평7-506392호는 한쪽 말단에 에틸렌기의 불포화 결합을 갖는 거대 단량체 존재 하에 비닐계 단량체의 수계 중합 제조방법에 관한 것으로서, 상기 거대 단량체는 코발트 또는 그와 유사한 금속 화합물을 사용하여 제조된다. 따라서, 상기 방법으로 얻어진 중합체는 금속화합물을 포함한다. 상기 금속화합물은 퇴색되기 쉽기 때문에 얻어진 중합체로부터 금속화합물을 제거해야 하는데, 제거과정은 중합체의 생산성을 저하시키게 된다. 또한, 상기 거대 단량체는 비닐계 단량체와 중합 반응하는 동안, 연쇄 전달제로 제공되는데, 그 결과 생겨난 중합체의 분자량은 비교적 낮으므로 거대 단량체 및 중합체의 사용이 제한되어 있다.

일본특허 공개 평9-3144호는 중합이 가능한 카르복실기를 갖는 거대 단량체와 에틸렌기의 불포화된 단량체 간 수계 라디칼 반응에 의한 고분자 입자의 제조방을 개시하고 있다. 상기 거대 단량체는 말단에 메타아크릴로일기를 갖는데, 입자 안정제 없이 상기 거대 단량체 및 에틸렌기를 갖는 불포화된 단량체가 중합하게 되면 중합 안정성에 문제가 있을 수 있다.

가교 결합된 안정한 고분자 구형 입자의 제조에는 일반적으로 유화중합, 현탁중합, 씨드중합, 분산중합 등이 사용되고 있으며, 유화중합의 경우 일반적으로 제조되는 입자의 크기가 1 마이크로 이하이므로, 이 이상의 입자를 얻기 위해서는 다단계의 씨드중합을 행하여야 한다. 물론, 다단계로 행해지는 씨드중합은 제조에 장시간이 소요될 뿐만 아니라 제조 비용의 상승이 단점으로 지적되는 문제를 갖고 있으며, 또한 가교 입자를 제조하기 위한 가교제의 사용량도 일반적으로 5% 이상을 넘지 못하고 있다.

일본특허 공개 평5-127049호, 평6-73106호는 평균 입자 크기가 0.1~500 마이크로 정도의 가교 결합된 메타아크릴계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 이용하여 현탁중합 함으로써, 가교 결합된 메타아크릴계 고분자 입자를 얻는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 상기 방법으로 제조되는 가교 결합된 메타아크릴계 고분자 입자는 다량의 입자 안정제를 포함하고 있으며, 이 입자 안정제는 분리하기가 어렵기 때문에 가교 결합된 고분자의 사용에 제약이 있다.

일본특허 공개 평1-43504호는 비닐계 단량체를 유기 과산화물을 이용하여 현탁중합하는 방법에 관한 것이나, 중합된 고분자 입자에 잔존하는 단량체를 줄이는 방법을 행하고 있지 않기 때문에, 상기 방법으로 제조되는 가교 결합된 메타아크릴계 고분자 입자는 고분자 입자 중에 잔존하는 메타아크릴계 단량체의 양이 많아 내열성이 나쁘다.

현탁중합의 경우에는 단량체 혼합물을 입자 안정제와 함께 액상에 혼입하여 기계적으로 물리적인 힘을 이용하여 액상에 분산시켜 수 마이크로에서 수십 또는 수백 마이크로 크기의 입자를 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 제조된 입자의 크기 분포를 조절하기가 매우 어렵고 그 분포 또한 매우 넓은 단점을 가지고 있다. 이러한 유화중합이나 현탁중합이 가지고 있는 단점들을 보완할 수 있는 제조방법으로 분산중합을 들 수 있다.

분산중합은 입자 크기가 일반적으로 1~50 마이크로 사이이며, 높은 단분산도를 갖는 고분자 입자를 제조할 수 있는 기술로 잘 알려져 있다. 이러한 중합법에 있어서 반응물의 용매에는 중합하고자 하는 단량체가 용해되어야 하며, 제조된 고분자 입자에 대해서는 불용인 용매들 가운데에서 선택된다.

주로 사용되는 용매로는 알코올 또는 알코올의 혼합물, 알코올과 물의 혼합물, 알코올과 다른 유기 용제의 혼합물 등이 사용된다. 이렇게 생성되는 고분자 입자는 용매 내에 존재하는 입자 안정제에 의해 안정화되어 구형의 입자를 형성하게 된다. 이러한 안정제가 없는 경우에는 입자의 크기 조절능력이 상실되어 입자 크기가 수 나노에서 수 마이크로 까지 얻어지며, 이 중합법을 침전중합이라고 부른다.

분산중합에 있어서 고분자 중합이 시작되면 중합되는 동안 저분자들이 나타나게 되고 지속적으로 성장하여 일정 이상의 고분자 사슬을 갖게 되면 침전되어 입자를 형성하는 핵을 이루게 된다. 이 핵은 자발적으로 성장하거나, 다른 핵들과 응집을 하여 보다 더 큰 핵을 형성하면서, 계속적으로 미반응 단량체를 흡수, 중합하여 큰 입자를 형성하게 된다.

가교 결합되지 않는 선형의 고분자 사슬로 이루어진 입자의 형성은 위와 같이 이루어지나, 가교 결합된 입자를 만들 경우에는 용매 내에 생성되는 핵이 가교결합이 되어 팽윤되기 어렵기 때문에 단량체들을 흡수하기 어렵고, 따라서 침전되는 올리고머나 또 다른 입자의 핵들이 기존 입자 위에 침전되어 연속적으로 쌓이며, 가교 결합으로 인하여 합체가 일어나기 어려워 다공성이면서 구형이 아닌 입자가 얻어지기 쉽다.

J. Polym. Sci., Polym. Chem. 24, 2995(1986)에서는 스티렌의 분산중합에 있어서 가교제로서 디비닐벤젠(DVB)을 0.6 중량부까지 사용할 경우에는 구형의 안정한 입자가 얻어지나 그 이상의 농도로 디비닐벤젠을 사용할 경우 구형의 입자를 얻기가 어렵다고 보고하고 있다.

또한, Colloid Polymer Sci., 269, 217 (1991)에서는 다양한 방법으로 마이크론 크기의 가교 결합된 단분산 입자를 얻는 방법들이 소개되어 있으나 생성되는 입자들의 크기 분포가 넓으며 안정성을 갖지 못하는 단점이 있다.

이러한 단점들을 극복하기 위하여, 선형 고분자 사슬로 구성되거나 또는 아주 낮은 가교밀도를 갖는 씨드입자를 제조한 다음 상대적으로 높은 함량으로 가교 결합된 단량체로 구성되는 단량체 혼합물로 팽윤시킨 다음 중합하여 목적하는 가교밀도가 높은 입자를 얻는 중합법이 소개되기도 하였다. 하지만 이러한 경우 구형의 가교 결합된 입자를 얻을 수 있으나 씨드를 포함하여 전체 입자 중에서 가교 결합된 단량체가 차지하는 비율이 너무 낮아 최종 생성물의 물리적 성질이 나빠지는 단점이 있다. 또한, 입자의 가교밀도가 낮아지게 되면 충분한 기계적 강도를 유지하지 못하는 문제점을 가지고 있다.

따라서, 실용적으로 많이 사용할 수 있는 높은 가교밀도를 가지면서 마이크론 크기의 안정한 구형 입자를 만들기 위한 많은 노력들이 이루어져 왔으며, J. Appl. Poly. Sci., Vol. 50, p. 2027-2034 (1993)에서는 2~11 중량부의 디비닐벤젠을 사용할 경우 분산 입자들의 응집이 일어나지만, 디비닐벤젠의 함량이 22 중량부 이상일 경우에는 입자 크기가 0.4~1.2 마이크론에 이르는 안정한 고분자 입자를 얻을 수 있다고 기술하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

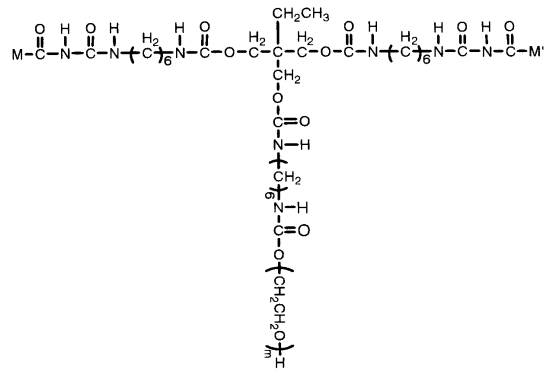
본 발명자는 상기와 같이 가교 결합된 안정한 구형의 입자를 얻는데 있어 분산 안정제와 가교제의 한계점을 개선하기 위하여 연구 노력한 결과, 신규한 십자형의 폴리우레탄 거대 단량체를 합성하게 되었으며, 또한 이를 비닐계 단량체 성분과 혼합하여 중합을 수행하면 안정되고 가교 밀도가 높은 구형의 입자를 얻을 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 가교제와 안정제 역할을 동시에 수행하는 신규한 십자형 폴리우레탄 거대 단량체와 그 중합법 및 이를 이용하여 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

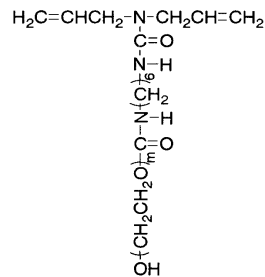
본 발명에서는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대 단량체가 제공된다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, M과 M'는 비닐모노머, $M=M'$ 또는 $M \neq M'$, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

화학식 2



상기 화학식 2에서, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

상기 거대 단량체는 머리부분에 친유성기와 꼬리부분에 친수성기를 가지는 십(十)자형 단량체로서 머리부분에 비닐기가 위치된 폴리우레탄 거대 단량체이다. 본 발명의 신규한 십자형 폴리우레탄 거대 단량체는 특히 비닐계 고분자의 중합시 입자의 안정제와 가교제 역할을 동시에 수행하기 위한 것이므로, 분산매인 물, 알코올 등의 친수성·친유성 용매에 모두 용해되어야 하고 안정성을 부여할 수 있도록 친수성기와 친유성기가 동시에 공존하여야 한다.

비닐계 고분자 입자의 중합시 비닐기 단량체에 본 발명의 십자형 폴리우레탄 거대 단량체를 일정량 포함시켜 중합을 하게 되면 기존의 구형의 입자 제조를 위한 안정제와 가교밀도를 향상시키는 가교제의 사용 없이도 입자의 안정성 및 가교성이 동시에 부여된 구형의 단분산 비닐계 고분자 입자의 중합이 가능하다. 구체적으로 본 발명에서는 상기 거대 단량체를 이용하여 입자의 균일도(PSD)가 1.004~1.010이고, 크기가 1.0~15.0 마이크론인 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조한다.

본 발명의 십자형 폴리우레탄 거대 단량체는 바람직하게는 분자량 분포도(PDI)가 1.01~1.02이다.

본 발명에서는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대 단량체를 제조하기 위해, 세 개의 알코올기 또는 아민기를 가지는 화합물(A) 또는 두개의 비닐기와 이소시아네이트와 반응 할 수 있는 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비폴리우레탄을 중합하는 단계와; 상기 예비폴리우레탄의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대단량체의 중합방법을 제공한다. 즉, 십자 형태를 유지하기 위하여 세 개의 알코올기를 갖고 있는 분자(A) 또는 두개의 비닐기와 하나의 아민기를 가지고 있는 분자(B)와 디이소시아네이트계 화합물(C)을 일정비로 우레탄 중합하여 예비폴리우레탄 고분자를 중합하는 것이며, 친수성기로 폴리올계 화합물을 반응시켜 친수성기와 친유성기를 동시에 도입한 십자형의 폴리우레탄 거대 단량체를 합성하는 것이다.

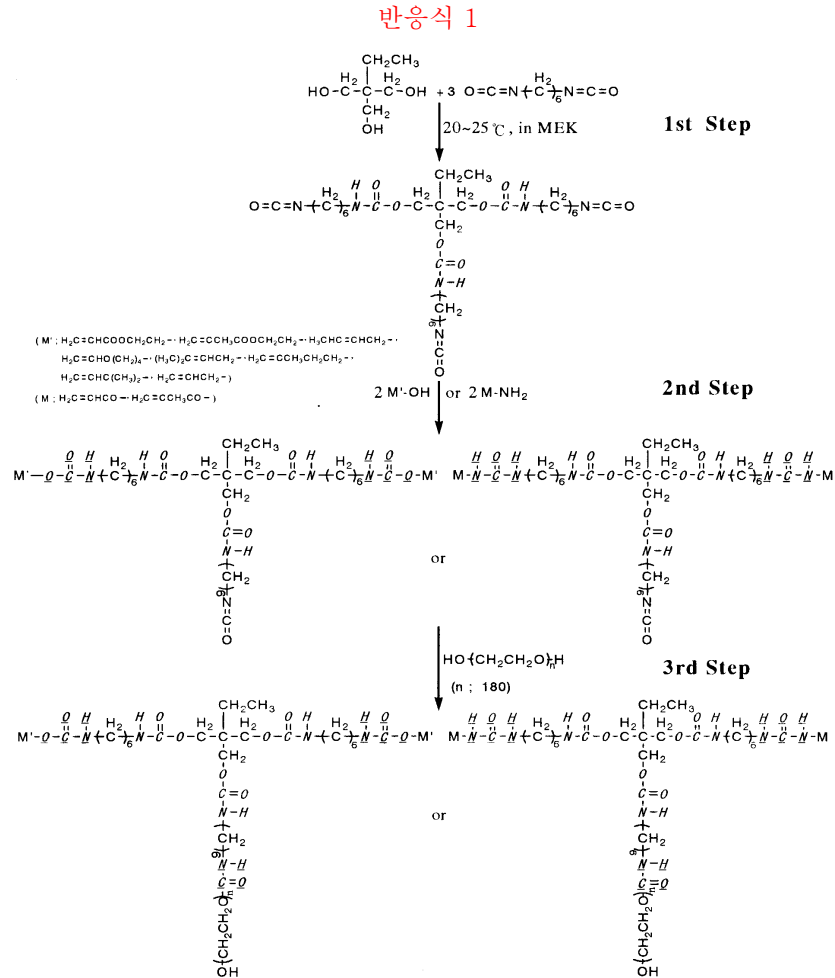
구체적으로, 본 발명에서는,

세 개의 알코올기 또는 아민기를 가지는 화합물(A)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비 폴리우레탄을 중합하는 단계와,

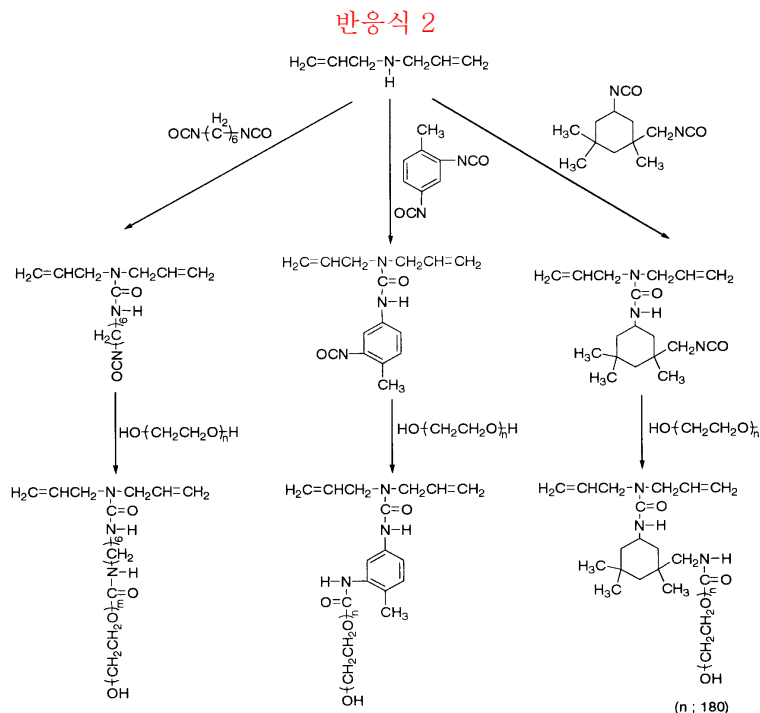
상기 예비폴리우레탄의 두개의 이소시아네이트기에 아크릴아마이드계 단량체; 하이드록시아크릴레이트계 단량체; 아릴알코올; 아릴아민 및 1,4-부탄디올 비닐에테르 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체를 우레아 또는 우레탄 중합하는 단계와,

상기 예비폴리우레탄의 나머지 하나의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 하기 반응식 1로 표시되는 중합방법이 제공된다.

이 방법에서는 예비폴리우레탄 고분자를 중합한 후 이를 아크릴아마이드계 또는 하이드록시아크릴레이트계 단량체와 일정비로 우레아 또는 우레탄 중합한 후에 친수성기로 폴리올계 화합물을 반응시켜 친수성기와 친유성기를 동시에 도입한 십자형의 폴리우레탄 거대 단량체를 합성한다.



또한 본 발명에서는, 두개의 비닐기와 이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비폴리우레탄을 중합하는 단계와; 상기 예비폴리우레탄의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 하기 반응식 2로 표시되는 중합방법이 제공된다.



상기 반응식 1에서 십자형태를 만들기 위해 사용되는 트리올 또는 아민 화합물(A)은, 예를 들면 트리메탄올프로판; 글리세린; 디에틸렌트리아민 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

상기 반응식 2에서 십자형태를 만들기 위해 사용되는, 두개의 비닐기와 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)은 디아릴아민; 디아릴알코올; 디아크릴아마이드 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

친유성기 도입을 위해 사용되는 디이소시아네이트계 화합물(C)은, 예를 들면 이소포론디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트; 메틸렌비스사이크로헥실이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트 및 메틸렌비스페닐이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

또한 친수성기 도입을 부여하기 위해 사용되는 폴리올계 화합물은, 예를 들면 분자량이 400~20,000인 폴리에틸렌글리콜; 분자량이 450~20,000인 폴리프로필렌글리콜; 폴리테트라글리콜; 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

상기 화합물 중 폴리에틸렌글리콜은 친수성이며 폴리프로필렌글리콜은 보다 친유성인 특성을 가지고 있어 친수성기와 친유성기의 도입방법이 쉽고 중합 후에도 각각의 성질을 유지하므로 이를 선택 사용하는 것이 보다 바람직하다.

상기 디이소시아네이트계 화합물과 폴리올계 화합물은 각각 5~20 중량%, 80~95 중량% 사용하는 것이 좋으며, 디이소시아네이트계 화합물의 사용량이 5 중량% 미만이면 예비 고분자의 분자량이 거대하고, 20 중량%를 초과하는 경우에는 예비 고분자의 분자량이 작아 구형의 입자 제조시 안정화 능력이 감소하는 문제가 발생한다.

상기 반응식 1에서 우레탄 중합으로 형성된 예비폴리우레탄 고분자는 아크릴아마이드계나 하이드록시 아크릴레이트계 단량체 또는 아릴알코올 등의 단량체 각각을 연결해 주는 역할을 하므로, 이 예비폴리우레탄 고분자에 대하여 1~2 몰비로 우레아 중합 또는 우레탄 중합한 후 나머지 하나의 이소시아네이트기에는 친수성 폴리올을 도입하면 상기 화학식 1의 십자형 폴리우레탄 거대 단량체가 제조된다.

상기 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체는, 예를 들면 아크릴아마이드; 메타아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴레이트; 하이드록시에틸아크릴레이트; 하이드록시에틸메타아크릴레이트; 하이드록시메틸메타아크릴아마이드; 하이드록시페녹시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필메타아크릴레이트; 아릴알코올; 아릴아민 및 1,4-부탄디올 비닐에테르 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사

용될 수 있다. 이러한 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체의 물비가 1 미만이면 미반응 예비고분자가 존재하게 되고 2를 초과하는 경우에는 아크릴계아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체가 중합을 하여 이들의 고분자가 생성되는 문제가 있다.

상기의 성분들을 이용하여 알려져 있는 고분자 우레탄 중합 및/또는 우레아 중합법으로 중합을 행하여 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 본 발명의 거대 단량체를 형성하게 되며, 형성된 거대 단량체는 분자량 분포도(PDI)가 1.01~1.02를 나타내게 된다.

또한 본 발명에서는,

비닐계 단량체, 자유 라디칼 개시제 및 분산매를 라디칼 중합하여 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 있어서, 상기 비닐계 단량체에 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대 단량체 또는 이들의 혼합물을 일부 혼입시켜 중합을 실시하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법이 제공된다.

상기 거대 단량체가 고분자 입자의 생성시 입자 표면에 흡착되어 형태를 구형으로 형성시키고 입자간의 충돌을 방지하여 구형을 유지시키는 안정제 역할과 비닐계 고분자와 가교제 역할을 동시에 수행하게 된다. 즉, 일반적인 중합시에 요구되는 특정 성분의 가교제 및 안정제 없이 상기한 거대 단량체의 사용으로 반응을 수행하게 되는 것이다.

본 발명에서 "비닐계 단량체"는 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에서 사용되는 라디칼 개시가 가능한 모든 불포화 비닐계 단량체를 의미한다.

본 발명에서는 본 발명의 거대 단량체와 비닐계 단량체, 자유라디칼개시제 및 분산매를 라디칼 중합하여 비닐계 고분자를 형성한다. 이때 비닐계 단량체는 바람직하게는, 방향족 비닐계 화합물인 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸렌비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌 및 비닐피리딘 등의 스티렌 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

또한, 상기 스티렌계 화합물에 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안계 비닐 화합물; 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물; 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디아크릴레이트 등의 디아크릴레이트계 화합물; 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 디메타크릴레이트계 화합물을 1종 또는 2종 이상 혼합 사용할 수 있다.

상기한, 비닐계 단량체는 분산매 100 중량부에 대하여 5~50 중량부 사용하는 것이 좋으며, 보다 바람직하기로는 10~40 중량부 사용하는 것이 좋다. 비닐계 단량체의 사용량이 5 중량부 미만이면 경제성이 감소하고 50 중량부를 초과하는 경우에는 입자의 안정성이 감소하여 엉기는 문제가 발생한다. 본 발명에 따른 거대단량체는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 1~50 중량부, 보다 바람직하기로는 20~30 중량부 사용하는 것이 좋다. 상기 사용량이 1 중량부 미만이면 입자의 안정성이 부족하게 되는 문제가 발생하며 50 중량부를 초과하는 경우에는 거대단량체 자체의 중합반응이 일어나는 문제가 발생한다.

상기 단량체 성분을 완전히 용해시켜 분산중합이 가능하도록 하는 분산매는 분산중합에 일반적으로 사용되는 유기용매나 또는 유기용매와 물의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는 알코올류 또는 다가 알코올류 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 예를 들면, 에탄올; 메탄올; 프로필렌 글리콜; 디에틸렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 트리에틸렌 글리콜; 트리프로필렌 글리콜; 옥틸렌 글리콜; 테트라에틸렌 글리콜; 네오펜틸 글리콜; 1,2-부탄디올; 1,3-부탄디올; 1,4-부탄디올; 2,3-부탄디올; 디메틸-2,2-부탄디올-1,2 및 디메틸-2,2-부탄디올-1,3 등이 단독으로 또는 2종 이상 혼합 사용될 수 있다.

또한, 상기 자유 라디칼 개시제로는 공지의 것이 사용될 수 있다. 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴; 아조비스디메틸발레로니트릴과 같은 아조 화합물 또는 큐멘히드로퍼옥사이드; t-부틸히드로퍼옥사이드; 디큐밀퍼옥사이드; 디-t-부틸퍼옥사이드; 벤조일퍼옥사이드 및 라우로인퍼옥사이드 등과 같은 과산화물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 상기 자유 라디칼 개시제는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01~5.0 중량부 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하기로는 0.05~3.0 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 0.01 중량부 미만이면 중합반응의 속도가 현격히 감소하는 문제가 있으며, 5.0 중량부를 초과하는 경우에는 입자크기가 불균일해지는 문제가 있다.

중합은 알려져 있는 라디칼 중합방법으로 수행되는데, 상기한 분산매의 존재 하에 비닐계 단량체, 자유 라디칼 개시제 및 본 발명의 거대단량체를 일정비로 혼합하여 50~100℃의 온도에서 6~48 시간동안 분산 중합하여 가교된 안정한 구형의 비닐계 고분자를 형성하게 된다. 상기 반응온도와 시간은 일반적으로 라디칼 중합이 바람직하게 이루어져 고분자를 형성할 수 있는 조건이다.

상기와 같은 방법으로, 본 발명에 따라 형성된 특정 거대단량체를 첨가하여 비닐계 고분자 중합을 수행하면, 가교제나 안정제 없이도 입자 균일도(PSD)가 1.004~1.010이고, 입자의 크기는 1.0~15.0 마이크론인 단분산 구형 입자를 제조할 수 있다.

이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

실시예 1~5

폴리우레탄 거대단량체의 중합

십자형 거대단량체의 십자형태를 부여하기 위하여 아세톤 200g에 용해한 트리메탄올프로판(TMP) 0.839g과 친유성을 부여하는 디이소시아네이트인 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 3.1552 g을 500 ml 반응기에 넣고 질소분위기로 유지시키며 25 ℃에서 200 rpm의 속도로 교반하여 일정 반응 시간 동안 우레탄 중합을 수행하여 1액형 우레탄 예비 고분자(Prepolymer)를 얻었다.

상기에서 얻어진 우레탄 예비 고분자에 물 또는 유기 용매에 10 중량%로 용해된 가교 결합을 부여하는 비닐 모노머인 0.7263 g의 아릴알코올을 소량씩 떨어뜨려 우레탄 중합을 수행한 후에 친수성을 부여하는 폴리올인 수평균 분자량(Mn)이 8,000인 폴리에틸렌글리콜(PEG) 50 g을 반응시켜 십자형 거대단량체를 얻었다.

중합된 거대단량체는 수소 핵자기공명 분광법(¹H-NMR)에 의하여 중합의 유무를 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 상기에서 얻어진 특정 거대 고분자의 수평균 분자량 및 분자량분포도(PDI)를 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 확인하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타낸 바와 같이 폴리에틸렌글리콜의 수평균 분자량을 변화시키는 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 반응을 수행하였으며(실시예 2~5), 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	PEG (M _n)	HDI (g)	PEG (g)	A-OH (g)	TMP (g)	반응시간 (hr)	수평균분 자량(M _n)	PDI
실시예 1	400	3.1552	2.5	0.7263	0.839	72	1,269	1.012
실시예 2	1,000	3.1552	6.25	0.7263	0.839	72		
실시예 3	2,000	3.1552	12.5	0.7263	0.839	72	2,869	1.145
실시예 4	4,000	3.1552	25.0	0.7263	0.839	72	5,160	1.054
실시예 5	8,000	3.1552	50.0	0.7263	0.839	72	8,768	1.305

실시예 6~10

폴리우레탄 거대단량체의 중합

다음 표 2에 나타낸 바와 같이 모노머의 종류를 변화시켜 우레탄 중합을 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 십자형 거대단량체를 얻었다.

상기에서 얻어진 특정 거대 고분자의 수평균 분자량 및 분자량분포도(PDI)를 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 확인하였으며 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	모노머	HDI (g)	PEG8000 (g)	모노머 (g)	TMP (g)	반응시간 (hr)	수평균분 자량(M_n)	PDI
실시예 6	MAAm	3.1552	50.0	1.0644	0.839	72	10,077	1.313
실시예 7	AAm	3.1552	50.0	0.8889	0.839	72	12,736	1.297
실시예 8	2-HEMA	3.1552	50.0	1.6275	0.839	72	11,736	1.398
실시예 9	2-HEA	3.1552	50.0	1.4521	0.839	72	13,456	1.206
실시예 10	1,4BV	3.1552	50.0	1.4526	0.839	72	8,369	1.84

실시예 11~13

폴리우레탄 거대단량체의 중합

십자형 거대단량체의 십자형태를 부여하기 위하여 아세톤 200g에 용해한 디아릴아민(DAA) 0.607g과 친유성을 부여하는 디이소시아네이트인 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 1.051g을 500 ml 반응기에 넣고 질소분위기로 유지시키며 25 에서 200 rpm의 속도로 교반하여 일정 반응 시간 동안 우레탄 중합을 수행하여 1액형 우레탄 예비 고분자(Prepolymer)를 얻었다.

상기에서 얻어진 우레탄 예비 고분자에 친수성을 부여하는 폴리올인 수평균 분자량(M_n)이 8,000인 폴리에틸렌글리콜 (PEG) 50 g을 반응시켜 십자형 거대단량체를 얻었다.

중합된 거대단량체는 수소 핵자기공명 분광법($^1\text{H-NMR}$)에 의하여 중합의 유무를 확인하였다. 상기에서 얻어진 특정 거대 고분자의 수평균 분자량 및 분자량분포도(PDI)를 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 확인하였으며, 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

다음 표 3에 나타낸 바와 같이 디이소시아네이트를 변화시켜 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 반응을 수행하였으며(실시예 12,13), 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

구분	디아소시아네이트	디아소시아네이트 (g)	PEG8000 (g)	DAA (g)	반응시간 (hr)	수평균분 자량(M_n)	PDI
실시예 11	HDI	1.0513	50.0	0.6073	72	8,759	1.35
실시예 12	IPDI	1.3889	50.0	0.6073	72	12,756	1.398
실시예 13	TDI	1.0888	50.0	0.6073	72	11,576	1.76

실시예 14~17

폴리우레탄 거대단량체를 이용한 비닐계 고분자의 중합

시판 스티렌 단량체를 회색시킨 가성소다 용액으로 세정하여 중합 금지제를 제거하고 이를 물로 세정한 후, 스티렌 단량체를 분리하는 전처리 과정을 거쳐 냉장 보관하였다.

유기용매인 에틸알코올 200 g에 스티렌 단량체 20 g, 실시예 1에서 얻어진 거대단량체 1.4 g 및 개시제인 2,2'-아조디이소부티로니트릴(AIBN) 0.02 g 을 50 ml 반응기에 넣고 질소분위기 하에서 70 ℃로 반응 온도를 유지시키며 마그네틱 바를 이용하여 교반하고 일정 반응 시간동안 분산중합을 수행하여 고분자 입자를 얻었다.

표 4에 나타낸 바와 같이 거대단량체의 양을 변화시키는 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 반응을 수행하여 고분자 입자를 얻었다 (실시예 15~17).

상기에서 얻어진 고분자 입자의 수평균 분자량 및 분자량분포도(PDI)를 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 입자의 크기를 측정하였으며, 그 결과를 다음의 표 4에 나타내었다. 또, 얻어진 고분자 입자의 분자량과 입자 크기를 도 4에 나타내었다.

[표 4]

구분	거대단량체 (g)	반응시간 (hr)	전환율 (%)	혼탁도 시작시간 (min)	수평균 분자량 (M_n)	PDI	평균입자 크기 (μm)
실시예 14	0.2	24	82.5	65	55,385	3.54	3.13
실시예 15	0.4	24	86.4	60	84,149	2.56	2.58
실시예 16	0.8	24	86.9	55	129,269	3.09	1.80
실시예 17	1.4	24	89.7	48	155,819	2.62	1.18

실시예 18

시판 메틸메타아크릴레이트 단량체를 희석시킨 가성소다 용액으로 세정하여 중합 금지제를 제거하고 이를 물로 세정한 후, 스티렌 단량체만을 분리하는 전처리 과정을 거쳐 냉장 보관하였다.

상기 실시예 14와 동일하게 수행하되, 메틸메타아크릴레이트 단량체 20 g과 실시예 5에서 얻어진 거대단량체 1 g 및 개시제인 2,2'-아조디이소부티로니트릴(AIBN) 0.02 g 을 50 ml 반응기에 넣고 질소분위기 하에서 반응온도를 70 °C로 유지시키며 마그네틱 바를 이용한 교반으로 일정 반응시간 동안 분산중합을 수행하여 고분자를 얻었다.

상기에서 얻어진 고분자의 수평균 분자량 및 분자량분포도(PDI)를 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 입자의 크기를 측정하였으며 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

[표 5]

구분	거대단량체 (g)	반응시간 (hr)	전환율 (%)	혼탁도 시작시간 (min)	수평균 분자량 (M_n)	PDI	평균입자 크기 (μm)
실시예 18	1	24	82.3	62	192,532	2.98	5.03

상기 표 1, 2 및 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1~13은 거대단량체의 제조에 관한 것으로, 분자량 분포도(PDI)는 약 1.012~1.84 범위의 분포를 나타내었다.

또한, 상기 표 4, 5에 나타난 바와 같이, 실시예 14~17은 실시예 5에서 제조된 거대단량체의 양을 변화시켜 스티렌과 단량체를 분산중합한 실시예로 분자량 분포도는(PDI)는 약 2.3~3.54로 광범위하나, 고분자 입자 크기의 분포는 1.004~1.012로 매우 협소한 분포를 이루고 있다.

그리고, 실시예 18은 실시예 5에서 제조된 거대단량체를 사용하여 메틸메타아크릴레이트 단량체를 분산 중합한 결과 실시예 14~17에서의 메틸메타아크릴레이트 단량체를 분산 중합한 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

발명의 효과

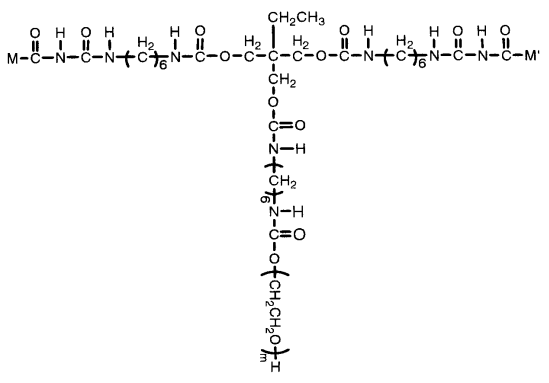
이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 화학식 1 및 2로 표시되는 새로운 거대단량체와 이 단량체를 이용한 비닐계 고분자 입자의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 비닐계 고분자 입자의 제조에 본 발명의 거대단량체를 이용하고 라디칼 중합법을 적용함으로써 단시간에 가교된 안정한 구형의 비닐계 고분자 입자를 얻을 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 비닐계 고분자 입자는 균일도(PSI)가 1.004~1.012으로 협소한 범위를 나타내고 크기는 1.0~10.0 마이크론으로 산업적으로 다양한 분야에 이용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

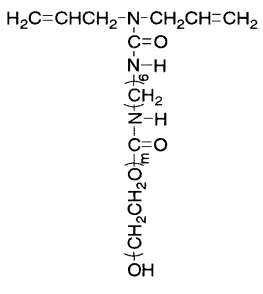
하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대단량체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M과 M'는 비닐모노머, M=M' 또는 M≠M', 8≤m≤450이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 8≤m≤450이다.

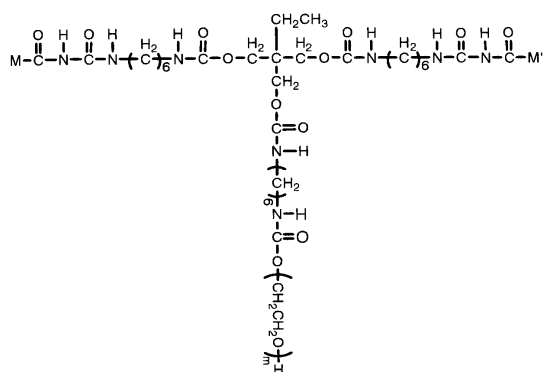
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 십자형 폴리우레탄 거대단량체의 분자량 분포도(PDI)가 1.01~1.02인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 거대단량체.

청구항 3.

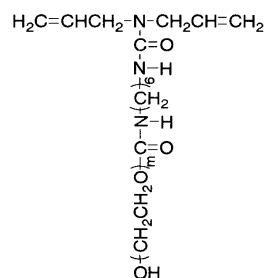
세 개의 알코올기 또는 아민기를 가지는 화합물(A) 또는 두개의 비닐기와 이소시아네이트와 반응 할 수 있는 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비폴리우레탄을 중합하는 단계와; 상기 예비폴리우레탄의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대단량체의 중합방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M과 M'는 비닐모노머, $M=M'$ 또는 $M \neq M'$, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

청구항 4.

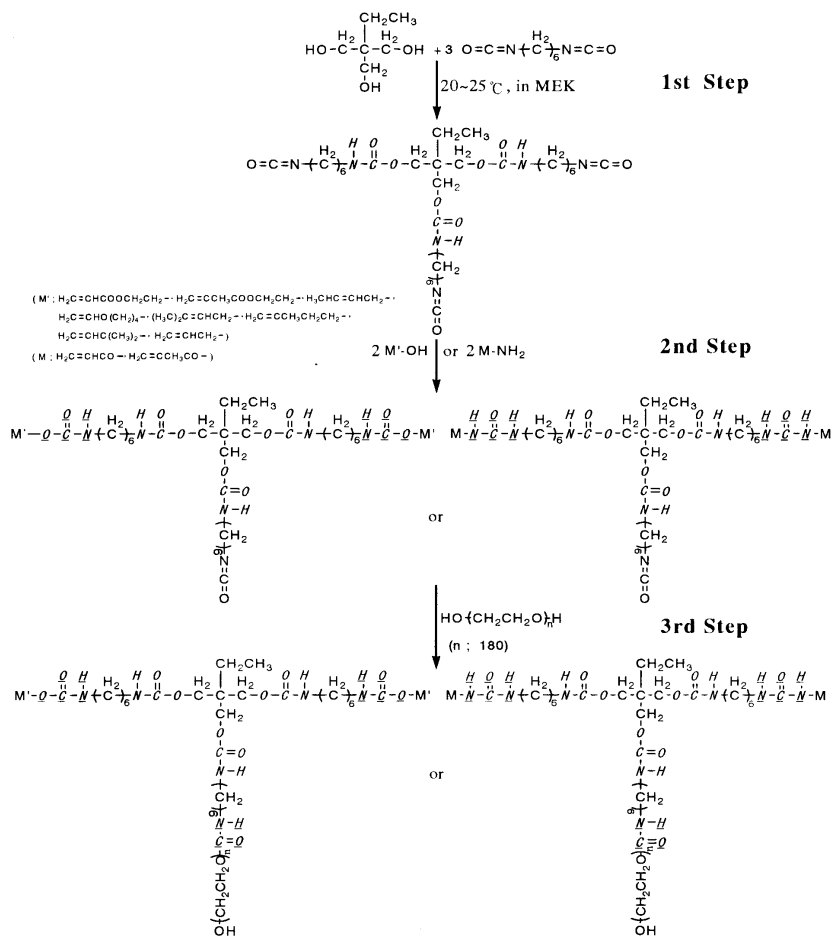
제3항에 있어서,

세 개의 알코올기 또는 아민기를 가지는 화합물(A)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비 폴리우레탄을 중합하는 단계와,

상기 예비폴리우레탄의 두개의 이소시아네이트기에 아크릴아마이드계 단량체; 하이드록시아크릴레이트계 단량체; 아릴알코올; 아릴아민 및 1,4-부탄디올 비닐에테르 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체를 우레아 또는 우레탄 중합하는 단계와;

상기 예비폴리우레탄의 나머지 하나의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 하기 반응식 1로 표시되는 중합방법.

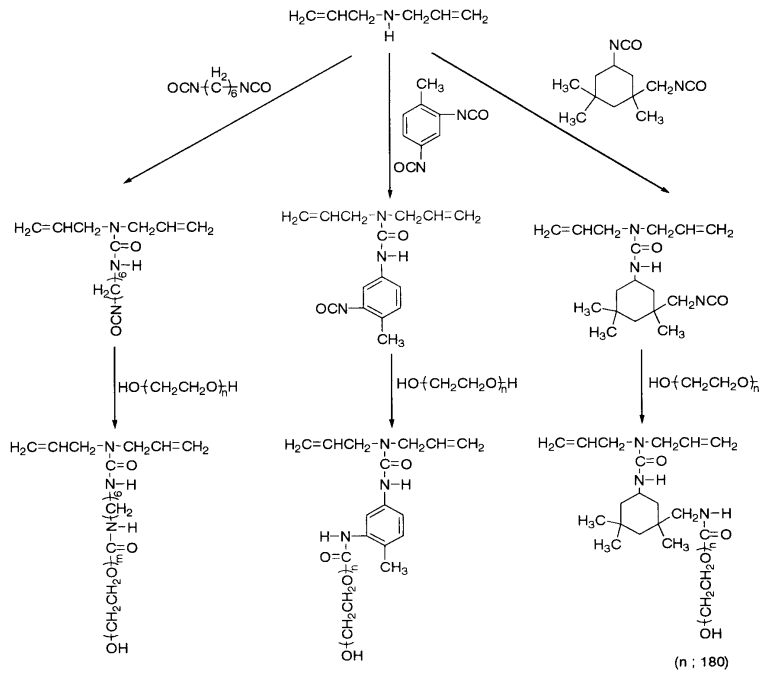
[반응식 1]



청구항 5.

제3항에 있어서, 두개의 비닐기와 이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)과 디이소시아네이트계 화합물(C)을 우레탄 또는 우레아 중합하여 예비폴리우레탄을 중합하는 단계와; 상기 예비폴리우레탄의 이소시아네이트기에 친수성 폴리올을 도입하는 단계를 포함하는 하기 반응식 2로 표시되는 중합방법.

[반응식 2]



청구항 6.

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디이소시아네이트계 화합물(C)은 이소포론디이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트; 메틸렌비스사이크로헥실이소시아네이트; 톨루엔디이소시아네이트 및 메틸렌비스페닐이소시아네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 거대단량체의 중합방법.

청구항 7.

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올은 폴리에틸렌글리콜; 폴리프로필렌글리콜; 폴리테트라글리콜; 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 중합방법.

청구항 8.

제4항에 있어서, 상기 아크릴아마이드계 또는 하이드록시 아크릴레이트계 단량체는 아크릴아마이드; 메타아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴아마이드; 하이드록시메틸아크릴레이트; 하이드록시에틸아크릴레이트; 하이드록시에틸메타아크릴레이트; 하이드록시메틸메타아크릴아마이드; 하이드록시페녹시프로필아크릴레이트; 하이드록시프로필아크릴레이트 및 하이드록시프로필메타아크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 중합방법.

청구항 9.

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 세개의 알코올기 또는 아민기를 가지는 화합물(A)은 트리메탄올프로판; 글리세린; 디에틸렌트리아민 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 중합방법.

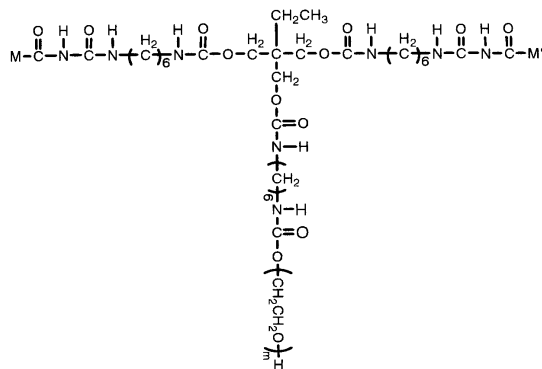
청구항 10.

제3항 또는 제5항에 있어서, 상기 두개의 비닐기와 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물(B)은 디아릴아민; 디아릴알코올; 디아크릴아마이드 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 중합방법.

청구항 11.

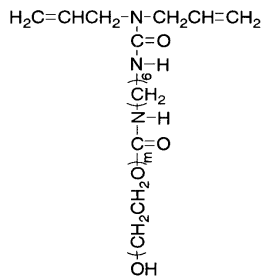
비닐계 단량체, 자유 라디칼 개시제 및 분산매를 라디칼 중합하여 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 있어서, 상기 비닐계 단량체에 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 십자형 폴리우레탄 거대단량체 또는 이들의 혼합물을 혼입시켜 중합하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M과 M'는 비닐모노머, $M=M'$ 또는 $M \neq M'$, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $8 \leq m \leq 450$ 이다.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 폴리우레탄 거대단량체는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 1~50 중량부로 혼입되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13.

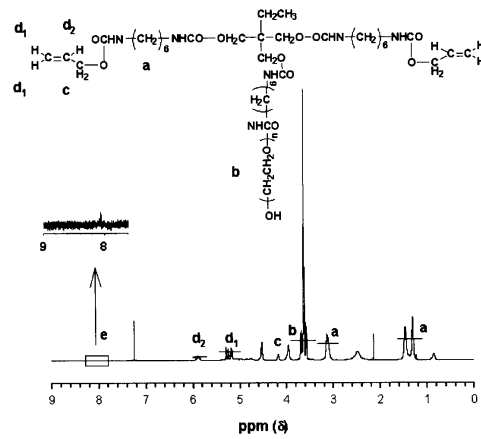
제11항에 있어서, 상기 비닐계 고분자 입자는 입자 균일도(PSI)가 1.004~1.010이고, 입자의 크기가 1.0~15.0 마이크로인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

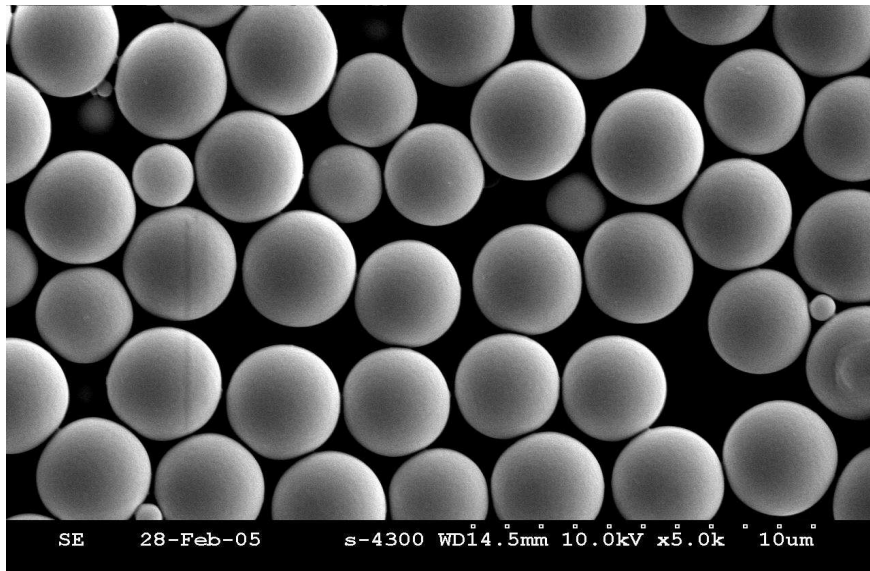
제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸렌비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌 및 비닐피리딘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

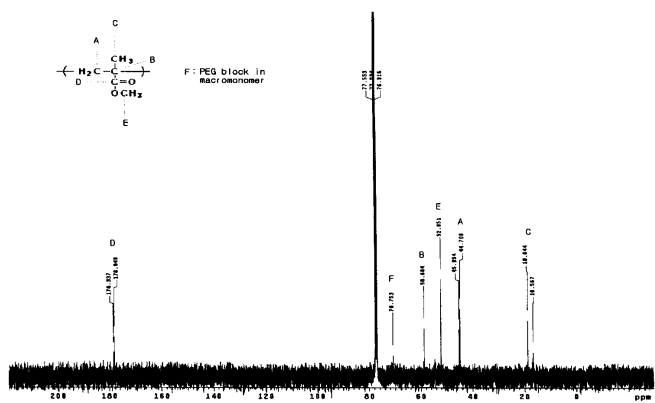
도면1



도면2



도면3



도면4

