



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0038235

(43) 공개일자

2014년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/12 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0104725

(22) 출원일자

2012년09월20일

심사청구일자

2012년09월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

방중곤

인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석남동, 덕산아파트)

이성은

인천광역시 남구 경인남길118번길 29 (용현동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

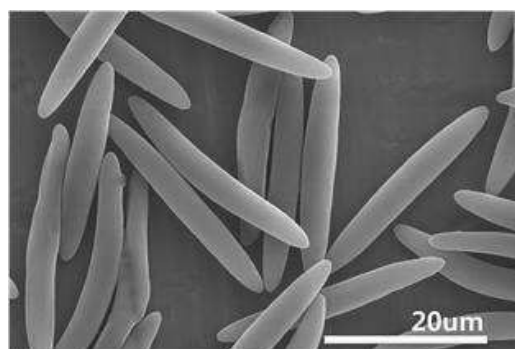
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 라디칼 중합을 통하여 중합조건과 가교도를 조절하여 기타 추가 공정없이 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 (a) 중합조건과 가교도가 조절된 라디칼 중합을 통하여 구형의 입자가 생성되는 단계, (b) 형성된 입자가 일정한 온도하에서 교반되어 비등방성 타원체 고분자 입자로 형성되는 단계, (c) 상기 비등방성 타원체 고분자 입자를 세척 및 건조하여 분말화 하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법은 기존에 유리전이온도(Tg) 이상의 고온에서 필름화를 통하여 연신과정을 거쳐 제조되는 타원체 고분자가 갖는 고온에서 이루어지는 공정이며, 타원체 형성 후에 수득을 위하여 필름화에 사용된 고분자를 제거하는 공정이 추가적으로 요구된다는 단점을 해결할 수 있다. 또한 기존의 방법들이 제시하지 못한 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 102동 1107호 (모아미래도1단지아파트)

김은희

부산광역시 수영구 광일로46번길 22 (광안동)

이병형

인천광역시 계양구 용종로 124, 133동 1201호 (병방동, 학마을한진아파트)

최순자

인천광역시 연수구 숲샘로73번길 15, 401호 (청학동)

이시정

경상북도 경주시 양북면 감은로 35

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) (메타)아크릴레이트계 단량체를 100 ~ 400rpm의 중합조건에서 가교도가 0.1 ~ 10%로 조절된 자유 라디칼중합을 통하여 구형의 고분자 입자를 생성시키는 단계;
- (b) 상기 구형의 고분자 입자를 40 ~ 70℃ 온도 하에서 교반하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 형성시키는 단계;
- (c) 상기 비등방성 타원체 고분자 입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 제조되는 비등방성 타원체 고분자 입자는 장축과 단축의 비율(장단비)이 1.5 ~ 10 이고, 타원체 입자는 단분산 또는 다분산 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 자유라디칼 중합은 30 ~ 80℃에서 이루어지고, 상기 (b)단계에서는 100 ~ 400rpm으로 교반하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 생성된 구형 고분자 입자의 중량평균 분자량은 10,000 ~ 100,000g/mol을 만족하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (a)와 (b)단계는 연속적인 공정 또는 비연속적인 공정으로 수행하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 반응 용매로서 물, 메탄올, 에탄올, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜 또는 이소부틸알콜의 알콜 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 또는 디아세톤알콜의 지방족 케톤화합물; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 또는 에틸 락테이트의 에스테르 화합물; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 헥실렌글리콜, 글리세롤, 글리세롤 에톡실레이트 또는 트리메틸올프로판 에톡실레이트의 다가 알콜 화합물; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 또는 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르의 에테르 화합물; 2-피롤리돈 또는 N-메틸-2-피롤리돈의 함질소 화합물; 및 디메틸술폰, 테트라메틸렌술폰 또는 티오글리콜의 함황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용함을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계에서 용매로 알코올계 반응매와 1종 이상의 양용매 또는 비용매와의 혼합물을 사용하되, 상기 알코올계 반응매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤 및 누줄 중 선택된 1종 이상이고; 상기 양용매는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥산, 다이옥신, 2-에톡시에탄올, 에틸아세테이트 및 메틸렌클로라이드 중 선택된 1종 이상이며; 상기 비용매는 물, 과산화수소, 카스터오일, 시클로헥산, 다이에틸에테르, 포름아마이드, 가솔린 및 헥산 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 (메타)아크릴레이트계 단량체는 반응 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부로 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 (메타)아크릴레이트계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오로에틸아크릴레이트, 트리플루오로에틸메타크릴레이트, 펜타플루오로프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트 및 옥타플루오르페닐메타크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 개시제를 반응 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부로 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 개시제로 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 또는 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트의 퍼옥사이드계; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스2,4-디메틸발레로니트릴 또는 2,2'-아조비스2-메틸이소부티로니트릴의 아조계; 암모늄퍼설파이트, 포타슘퍼설파이트, 소듐퍼설파이트, 암모늄바이설파이트 또는 소듐바이설파이트의 설파이트계 중 선택된 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 분산안정제를 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 60 중량부로 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조 방법

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 분산안정제로 중량평균분자량이 30,000g/mol ~ 200,000g/mol 범위인 분산안정제를 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 분산안정제로서 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈 또는 비닐피롤리돈 중에서 선택된 비닐아세테이트의 공중합체를 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 (a)단계에서 가교제를 아크릴레이트계 단량체의 사용량 100 중량부를 기준으로 1 ~ 100 중량부로 사용하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 가교제로 아크릴레이트계 가교제 및 디비닐벤젠 가교제로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하되, 상기 아크릴레이트계 가교제는 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올메타크릴레이트; 1,3-부탄디올메타크릴레이트; 에틸렌글리콜메타크릴레이트; 프로필렌글리콜메타크릴레이트; 부틸렌글리콜메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 및 디알릴말레이트 중 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법.

청구항 17

청구항 1의 방법으로 제조되고 입자의 장축과 단축의 비율(장단비)이 1.5 ~ 10 인 타원체 입자이며, 그 타원체 입자는 단분산 또는 다분산 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 고분자 입자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비등방성 타원체 고분자 입자 및 그 제조 방법에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 라디칼중합을 통하여 중합조건과 가교도를 조절하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 추가 공정 없이 간단하게 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 사용되는 타원체의 경우에 대부분 금속 산화물과 같은 무기재료로 이루어지기 때문에 사용용도에 따라서 분산이 잘 이루어지지 않는 등의 문제를 야기 시킬 뿐만 아니라, 다른 고분자 수지와와의 친화성이 떨어진다는 단점이 있다. 고분자를 이용하였을 때, 상기와 같은 문제점의 해결이 가능한데, 대부분의 비결정성 고분자가 가지는 대표적인 특성은 무기물과 다르게 수지로 얻어지며, 안정제 등의 효과에 의하여 입자생성 시에는 등방성으로 성장하여 구형 입자를 수득할 수 있다는 것이다. 상기와 같은 이유로 비결정성 고분자의 경우에 여러 중합을 통하여 구형의 입자 형태를 수득하는 것이 일반적이며, 대부분 이와 관련된 연구들이 진행되어 왔다. 본원의 연구에서 사용된 라디칼중합을 통하여 추가 공정 없이 비등방성 타원체 입자를 제조하는 방식은 기존에 존재하지 않았던 방법이다.

[0003] 기존의 방식은 대부분 R. H. Ottewill의 방법처럼 구형의 비결정성 고분자 입자를 수득하여, 폴리비닐알콜과 같은 필름화가 가능한 고분자에 분산시켜 필름화한 후, 이를 비결정성 고분자의 유리전이온도(Tg) 이상으로 가열하고 일정한 힘으로 인장하여 비등방성 입자를 제조하는 방법[Colloid & Polymer Science, 271:469-479 (1993)]을 사용하였다.

- [0004] 또한 한국공개특허 제2004-0107331호에서 제시된 방법처럼 시드 유기 입자를 합성하고, 시드 입자 표면에 용도에 따라 금속 층을 코팅하여, 전극사이에서 미소 압축하여, 타원체 입자를 형성하여 전도성 접착재료에 응용한다. 이와 같은 방법은 비등방성 타원체 고분자입자의 대량 생산이 어렵고, 필요에 따른 금속 층이 코팅되어 있어 오히려 그 활용도가 낮은 단점이 있다.
- [0005] 또한 한국공개특허 제2010-71871호에서는 이방성 고분자 수지 미립자의 제조에 관하여 제안하고, 한국등록특허 제813614호에서는 이방성의 도전성 입자의 제조에 관하여 기재하고 있지만, 이들 기술 역시 그 제조공정이 복잡하고 실용화에 한계가 있다.
- [0006] 상기와 같이, 종래 기술에서는 반응기 내에서 중합에 의하여 간단한 공정으로 실용화가 가능한 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조하는 방법은 현재까지 제시되지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이에 본 발명자들은 상기 기존 방법들이 가지는 문제점을 해결하고 공정상의 새로운 특성을 부가하도록 연구 노력한 결과, 라디칼중합을 통하여 중합조건과 가교도 조절을 통해 제조하면 그 이외의 추가공정 없이 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조할 수 있다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0008] 따라서 본 발명은 중합조건과 가교도를 조절한 라디칼중합을 통하여 추가공정 없이 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조 방법은 라디칼중합을 통하여 중합조건과 가교도를 조절하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 구체적으로는, (a) 중합조건과 가교도가 조절된 라디칼중합을 통하여 구형의 입자를 생성하는 단계; (b) 형성된 입자가 일정한 온도 하에서 교반하여 비등방성 타원체 고분자 입자로 형성하는 단계; (c) 상기 비등방성 타원체 고분자 입자를 세척 및 건조하여 분말화 시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비등방성 타원체 입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따른 제조방법을 사용하는 경우 기존 방법과는 달리, 비교적 간단한 공정만으로 비등방성 타원체 고분자 입자를 손쉽게 제조 할 수 있다. 기존 방법의 경우 한번 제조된 구형의 고분자 입자를 폴리비닐알콜과 같은 필름화가 가능한 고분자 용액 내에 분산시킨 후 이를 필름화하여 유리전이온도(Tg) 이상으로 가열하고 일정한 힘으로 인장하여 타원체 고분자를 제조하고 이를 수득하기 위하여, 필름화를 위하여 사용된 고분자를 제거하는 등 여러 단계의 복잡한 공정을 사용하기 때문에 시간과 소요비용이 많이 든다는 단점이 있다. 또한 이러한 방법의 경우, 유리전이온도(Tg) 이상으로 가열하기 때문에 고온에서 이러한 공정이 이루어진다는 단점이 있으나, 본원발명은 이러한 문제점을 해결하였다.
- [0012] 또한 제조된 비등방성 타원체 고분자 입자는 중합조건에 따라 단분산 또는 다분산 구조로 제조될 수 있으며, 입자의 장단비를 조절할 수 있는 공정상의 효과가 있다.
- [0013] 또한 상기 공정은 대량생산이 힘들다는 단점이 있으나 본원의 비등방성 타원체 제조 방법은 대량생산이 용이하다는 장점이 있다.
- [0014] 따라서 본 발명에 따른 제조방법을 산업적으로 적용할 때 공정 시간 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 응용 분야가 매우 클 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 얻어진 입자의 SEM(주사전자현미경) 사진이다.
 도 2은 본 발명에 따른 실시예 5에 의해 얻어진 입자의 SEM(주사전자현미경) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 하나의 구현예로서 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명은 라디칼중합을 통하여 중합조건과 가교도를 조절하여 기타 추가 공정 없이 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 구체적으로는 반응용매에 안정제를 용해시킨 혼합용액을 준비하고, 예컨대 (메타)아크릴레이트계 모노머와 이와 상용성인 가교제와 라디칼중합성 개시제를 혼합한 혼합용액을 상기 용액에 투입하여 라디칼중합을 할 때, 중합조건을 조절하여 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 보다 구체적으로는 (a) 중합조건과 가교도가 조절된 라디칼중합을 통하여 구형의 입자를 생성하는 단계; (b) 형성된 입자가 일정한 온도 하에서 교반하여 비등방성 타원체 고분자 입자로 형성하는 단계; (c) 상기 비등방성 타원체 고분자 입자를 세척 및 건조하여 분말화 시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 이렇게 제조되는 비등방성 타원체 고분자 입자는 장축과 단축의 비율(장단비)이 1.5 이상, 바람직하게는 1.5 내지 10 의 장축과 단축의 비율을 만족하고, 타원체 입자는 하나의 단분산 또는 다분산 입자로 구성되는 형태를 보여준다.
- [0021] 본 발명의 (a)단계는 중합조건과 가교도가 조절된 라디칼중합을 통하여 구형의 입자가 생성되는 단계로서, 예컨대 반응용매에 분산안정제를 용해시킨 혼합용액을 반응기에 넣고, 아크릴레이트계 단량체와 이와 상용성인 가교제와 라디칼중합성 개시제를 혼합한 혼합용액을 상기 반응용매에 투입하여 반응기에서 혼합시킨 뒤 승온 및 교반을 통해 라디칼중합을 실시하여 구형의 가교입자가 생성되는 단계이다.
- [0022] 상기 자유라디칼 중합은 30 ~ 80 ℃의 온도범위에서, 보다 바람직하게는 40 ~ 70 ℃, 가장 바람직하게는 50 ~ 60 ℃ 범위에서 이루어지는 것이 반응종결 후에 비등방성 타원체 형성에 유리하기 때문에 좋다. 상기 범위를 벗어나는 경우에는 (a)단계의 입자의 생성은 가능하지만 (b)단계에서 온도를 따로 조절해야 하기 때문에 피하는 것이 좋다.
- [0023] 또한 교반 조건으로서 rpm은 100 ~ 400, 보다 바람직하게는 150 ~ 350으로 3 ~ 24 시간 동안 이루어지는 것이 높은 수율범위에서 적정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 형성할 수 있기 때문에 좋다.
- [0024] 상기 제조된 고분자 입자는 10,000 ~ 100,000 g/mol 범위, 바람직하게는 30,000 ~ 60,000g/mol 의 중량 평균분자량을 갖는 것이 좋다. 상기 중량 평균분자량 범위가 10,000 g/mol 미만일 경우 최초 입자 생성 시에는 안정된 입자를 얻을 수 있지만 입자표면이 부드러워져(softness의 증가) 비등방성 타원체를 얻지 못하며, 100,000g/mol을 초과하는 경우에는 입자가 가지는 안정성이 높아져 비등방성 타원체를 얻지 못하는 경우도 생기므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명에서는 (a) 단계에서 개시제, 분산안정제, 가교제 등과 중합 조절제, pH 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제 등과 염료 및 안료 등과 같은 부가제 등 각종 첨가제를 하나이상 추가하여 사용할 수 있다.
- [0026] 또한 생성된 입자의 가교도는 단량체 중량 대비 0.1~10%, 바람직하게는 0.5~5%, 더욱 바람직하게는 1~3%로 하는 것이 좋다. 상기 가교도 범위가 0.1% 미만일 경우 (b)단계에서 입자의 비등방성을 초래하는 가교 구조가 입자 내에 충분히 형성되지 않기 때문에 타원화가 되지 않으며, 10%를 초과하는 경우에 입자 내부의 가교 구조의 치밀화에 따라 입자가 가지는 형태안정성이 높아져 비등방성 타원체를 얻지 못하는 문제점이 있으므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 (b) 단계는 형성된 입자가 일정한 온도 하에서 교반되어 비등방성 타원체 고분자 입자로 형성되는 단계이며, 이를 통해 상기 (a)단계에서 생성된 구형입자가 비등방성 타원체 입자로 형성된다.
- [0028] 상기 (a)단계의 중합조건을 만족할 경우에 본 단계에서 비등방성 타원체 입자화가 가능한데, 타원화 시키는 온도는 40 ~ 70℃의 범위에서 보다 바람직하게는 50 ~ 60℃범위에서 이루어지는 것이 좋다. 40℃ 미만에서는 온도가 낮아서 타원화될 정도의 용해도를 갖지 못하기 때문에 입자가 구형인 상태로 존재하며, 70℃를 초과하는 경

우에는 입자의 softness가 증가하여 가장 안정한 형태(표면에너지가 가장 낮은 형태)인 구형의 입자 상태로 존재하기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 좋다. 이러한 성질을 이용하면, 목표 장단비에 따라 공정 조건을 조절할 수 있는데, 목표 장단비에 해당하지 않을 경우에 70℃보다 높게 가열하여 교반할 경우 다시 구형입자가 형성되므로 목표 장단비에 따른 공정조건의 설계가 가능하다. 또한 상기 타원화 온도는 중합온도와 동일할 경우에 반응기 내에서 중합이후에 연속적으로 타원화가 가능하기 때문에 상기 온도를 유지시켜주는 것이 좋다.

[0029] 또한 교반조건으로 rpm은 100 ~ 400, 보다 바람직하게는 150 ~ 350으로 이루어지는 것이 라디칼중합반응의 반응 후 반응조건을 조절하지 않아서 공정을 간편화 할 수 있기 때문에 좋다. 타원화 시간은 목표 장단비에 따라 달라 질수 있는데 3시간 이상에서는 장축과 단축의 차이가 분명해 지기 때문에 3시간 이상 유지하는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명에서 상기 (a)와 (b)단계를 구분한 것은 실제로 반응기 내에서 추가 조작 없이 일련의 연속적 비등방성 타원체 입자가 생성되지만, 필요 또는 공정상의 이유로 비연속적 공정을 통하여 (a)와 (b)단계를 거쳐 비등방성 타원체 입자의 생성이 가능하기 때문이지 비연속적인 공정에 의한 제조방법을 의미하는 것은 아니다. 즉, 본 발명은 상기 (a)와 (b)단계를 연속공정으로 수행하는 것이 바람직하지만 연속공정 또는 비연속공정으로 시행하는 것을 포함한다.

[0031] 본 발명의 상기 (c) 단계는 제조된 비등방성 타원체 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화시키는 단계로, 세척 용매로 한 차례 이상 세척한 후 질소 분위기 하에서 열처리 과정을 통하여 완전히 건조시켜 최종으로 구상화된 분말 상태의 안정된 고분자 입자를 수득하는 과정이다.

[0032] 본 발명에 따른 비등방성 타원체 고분자 입자의 제조 방법은 종래에는 제시되지 않았던 것으로, 반응기 내에 중합을 통하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 안정적으로 손쉽게 제조하는 것을 특징으로 하며, 이러한 공정을 통하여 대량생산이 가능하다. 기존 유리전이온도(Tg) 이상에서 타원체 입자를 제조하는 필름화를 통한 타원체 입자의 제조 공정보다 저온(유리전이온도(Tg)미만)에서의 생산이 가능하며, 필름화를 위하여 사용된 고분자를 제거하는 등의 복잡한 공정을 단일 반응기에서 생산이 가능하게 되어 공정의 단순화를 이룬 개선된 효과가 있다.

[0033] 이하, 본 발명에서 사용되는 구성성분을 보다 구체적으로 설명한다.

[0034] (1) 용매

[0035] 상기 (a)단계에 있어서, 사용되는 반응 용매는 자유 라디칼 중합이 가능한 용매를 뜻하며, 구체적으로는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜 또는 이소부틸알콜의 알콜 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 또는 디아세톤알콜의 지방족 케톤화합물; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 또는 에틸 락테이트의 에스테르 화합물; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 헥실렌글리콜, 글리세롤, 글리세롤 에톡실레이트 또는 트리메틸올프로판 에톡실레이트의 다가 알콜 화합물; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 또는 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르의 에테르 화합물; 2-피롤리돈 또는 N-메틸-2-피롤리돈의 함질소 화합물; 및 디메틸 술폰사이드, 테트라메틸렌술폰 또는 티오글리콜의 함황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하고 이 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0036] 상기 (b)단계에서 사용되는 용매는 상기 자유라디칼 중합이 가능한 용매중 고분자에 대하여 빈용매가 사용이 가능한데, 빈용매라 함은 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 이종 용매와의 혼합물을 의미한다. 즉, 상기 (b)단계의 빈용매는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 양용매 또는 비용매와의 혼합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤, 누졸, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜 또는 이소부틸알콜의 알콜 화합물, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 헥실렌글리콜, 글리세롤, 글리세롤 에톡실레이트 또는 트리메틸올프로판 에톡실레이트의 다가 알콜 화합물 등을 1종 이상 사용할 수 있으며, 이종 메탄올, 에탄올 등이 바람직하다. 상기에 이종 용매로 사용이 가능한 양용매의 경우에는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 다이옥신, 2-에톡시에타놀, 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드 중 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한 이종 용매 중

비용매의 경우에 물, 과산화수소, 카스터오일(castor oil), 시클로헥산(cyclohexane), 디에틸에테르(diethyl ether), 포름아마이드(formamide), 가솔린, 헥산 중에 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

(2) 라디칼 중합성 단량체

본 발명의 상기 (a)단계에서 사용 가능한 라디칼 중합성 단량체의 경우에 상기 용매에서 라디칼 중합이 가능한 단량체를 의미하며, 특징적으로 (메타)아크릴레이트 계열을 사용할 수 있다. 이에 본 발명에서 사용가능한 라디칼 중합성 단량체로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용이 가능하며, 본 발명에 있어서 상기 (메타)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

상기 (a)단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부, 바람직하게는 5 ~ 80 중량부를 사용하는 것이 좋다.

(3) 개시제

본 발명의 상기 (a)단계에서 고분자 입자의 제조에 사용될 수 있는 개시제로서는 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 퍼옥사이드계; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스2-메틸이소부티로니트릴 등의 아조계 반응 개시제를 쓰는 것이 바람직 하며, 이 외에도 암모늄퍼설파이트, 포타슘퍼설파이트, 소듐퍼설파이트, 암모늄바이설파이트, 소듐바이설파이트 등의 설파이트계 반응 개시제를 사용할 수 있으며, 상기 개시제는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 (a)단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 반응 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부를 사용하는 것이 좋다.

(4) 분산안정제

본 발명에서 (a) 단계에서 사용 가능한 분산안정제로 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈 등의 비닐아세테이트의 공중합체를 들 수 있으며, 바람직하게는 피롤리돈계 안정제, 더욱 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용하는 것이 좋다. 이때 사용되는 분산안정제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 60 중량부, 바람직하게는 1 ~ 25 중량부를 사용하는 것이 좋다. 상기 범위 미만에서는 단량체 액적 및 고분자 입자의 안정성이 떨어져 구형 고분자 입자를 만들기 어려운 문제가 있고, 범위를 초과하는 경우에는 구형 입자 생성시에 입자가 가지는 안정성이 커져 비등방성 타원체 입자를 이루지 못하는 문제가 있다.

또한 사용되는 분산안정제는 중량평균 분자량이 30,000g/mol ~ 200,000g/mol 범위를, 바람직하게는 45,000g/mol ~ 100,000g/mol 범위를 사용하는 것이 좋다. 분자량이 30,000g/mol 미만의 분자량을 갖는 분산안정제를 사용하는 경우 고분자 입자의 안정성이 떨어져 구형 고분자 입자 제조가 어려운 문제가 있고, 범위를 초과하는 경우 구형 입자 생성시에 입자가 가지는 안정성이 커져 비등방성 타원체 입자를 이루지 못하는 문제가 있기 때문에 상기 범위를 만족하는 것이 좋다.

(5) 가교제

본 발명에서 (a) 단계에서 사용되는 가교제는 아크릴레이트계 가교제 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이나 또는 디비닐벤젠 가교제 등이 사용될 수 있다. 상기 가교제는 또한 조합하여 사용이 가능하다. 아크릴레이트계 가

교제로는 예를 들어, 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 디알릴말레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0048] 상기 가교제는 라디칼 중합성 단량체 사용량 100 중량부를 기준으로 1 ~ 100 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 10 ~ 90 중량부를 사용하는 것이 좋다. 또한 가교제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체의 양에 따라 조절하여 사용되어야 하는데, 상기 가교도(단량체 중량 대비 0.1~10%, 바람직하게는 0.5~5%, 더욱 바람직하게는 1~3%)로 조절하여 사용되어야 한다.

[0049] (6) 부가제

[0050] 본 발명의 (a)단계에서 공지의 각종 부가제를 필요에 따라 첨가하여 사용할 수 있다. 이러한 부가제로는 이염화구리, 부틸 알데히드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 아세트 알데히드 또는 머캅탄과 같은 중합 조절제, pH 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제 등과 염료 및 안료 등이 포함될 수 있으며, 여기 언급된 것에 한정되지 않고 공지의 부가제로서 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 알려진 용도에 따라 사용 가능한 것이면 본 발명의 중합에서도 사용이 가능하다.

[0051] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0052] 실시예 1

[0053] (a) 중합조건과 가교도가 조절된 분산중합을 통하여 구형의 입자 생성

[0054] 교반기가 부착된 250 ml 3 구 분리형 반응기에서 용매인 메탄올 161 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-30 (Mw : 45,000g/mol) 8 g을 투입한 후, 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.4 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 30 g, 가교제인 아릴메타크릴레이트 0.3g을 반응기에 투입하고, 60 °C의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 8 시간 중합하여 구형 고분자 입자를 제조하였다. 해당 고분자의 중량 평균분자량은 43,000g/mol이었다.

[0055] (b) 비등방성 타원체 고분자 입자의 형성

[0056] 상기 제조된 고분자 입자가 분산된 용액을 상기 반응기에서 상기 조건 60°C, 200rpm으로 조건의 변화없이 12시간 승온 교반하여 비등방성 타원체 고분자 입자를 형성시켰다.

[0057] (c) 세척 및 건조

[0058] 상기 안정된 비등방성 타원체 입자를 메탄올 75 g 용액 상에 분산시킨 후 이를 50 ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 5000 rpm 으로 1 분간 원심분리를 통하여 수회 세척을 실시하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체 및 분산안정제를 제거하였다. 입자와 용액을 분리한 후 순수 입자를 수거하고, 이를 100 °C 질소 분위기에서 1 시간 건조하여 분말 상태의 고분자 입자를 얻었다.

[0059] 실시예 2

- [0060] 상기 실시예 1의 (b)단계에서 교반속도를 200rpm에서 350rpm으로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0061] **실시예 3**
- [0062] 상기 실시예 1의 (b)단계에서 교반속도를 200rpm에서 150rpm으로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0063] **실시예 4**
- [0064] 상기 실시예 1의 (a)단계에서 폴리비닐피롤리돈을 분자량 45,000g/mol 대신 분자량 80,000g/mol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0065] **실시예 5**
- [0066] 상기 실시예 1의 (a)단계에서 사용된 가교제인 아릴메타크릴레이트 0.3g 대신 0.45g를 사용하여 제조된 입자를 실시예 1(b)에서 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0067] **실시예 6**
- [0068] 상기 실시예 1의 (b)단계에서 승온온도를 60℃에서 50℃로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0069] **실시예 7**
- [0070] 상기 실시예 1의 (b)단계를 (a)단계와 연속적으로 진행하지 않고, 상기 실시예 1의 (a)단계에서 생성된 고분자 입자를 수득하여, 메탄올 75g 용액 상에 분산시킨후 이를 50ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 5000rpm으로 1분간 원심분리를 통하여 수회 세척을 실시하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체 및 분산안정제를 제거하였다. 그 후 분리된 순수 입자를 교반기가 부착된 250 ml 3 구 분리형 반응기에서 용매인 메탄올 161 g내 에 분산시켜 상기 실시예 1과 동일한 조건 60℃, 200rpm으로 12시간 동안 승온 교반한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0071] **실시예 8**
- [0072] 상기 실시예 7의 (b)단계에서 교반속도를 200rpm에서 350rpm으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 진행 하였다.
- [0073] **비교예 1**
- [0074] 상기 실시예 1의 (a)단계에서 가교제인 아릴메타크릴레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0075] **비교예 2**
- [0076] 상기 실시예 1의 (a)단계에서 사용된 폴리비닐피롤리돈의 분자량이 45,000g/mol 대신에 360,000g/mol인 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0077] 상기 실시 예 1 ~ 8 및 비교 예 1 ~ 2를 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

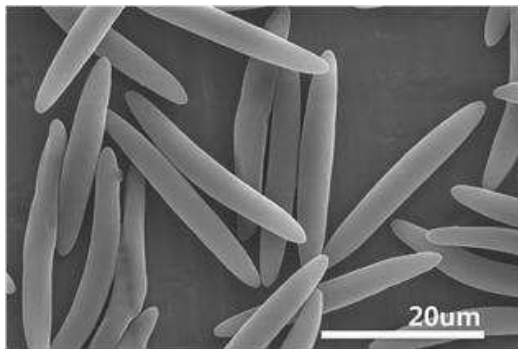
	사용 고분자	안정제분자 량 (g/mol)	가교제/단량 체	교반 온도 (℃)	교반 속도 (rpm)	연속 공정 여부	장축(μm)	단축 (μm)
실시예 1	PMMA	45,000	0.01	60	200	○	30.5	4.4
실시예 2	PMMA	45,000	0.01	60	350	○	38.2	3.93
실시예 3	PMMA	45,000	0.01	60	100	○	12.2	8.1
실시예 4	PMMA	80,000	0.01	60	200	○	20.3	9.4
실시예 6	PMMA	45,000	0.015	60	200	○	17.1	10.0
실시예 7	PMMA	45,000	0.01	60	200	×	10.5	6.9
실시예 8	PMMA	45,000	0.01	60	350	×	29.8	4.5
비교예 1	PMMA	45,000	0	60	200	○	8.7	8.7
비교예 2	PMMA	360,000	0.01	60	200	○	5.6	5.6

상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이, 본원 발명에 따라 제조된 입자의 경우, 중합조건과 가교도를 조절하여 기타 추가 공정없이 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조할 수 있고, 이때 고분자의 분자량, 안정제 분자량, 가교제와 단량체의 비 교반속도 및 온도를 조절함으로써 비등방성 타원체 고분자 입자를 제조할 수 있음을 확인하였다.

이러한 입자의 특성은 도 1과 2의 SEM(주사전자현미경) 사진을 통해 확인할 수 있다. 도 1은 실시예 1에 의해 얻어진 입자의 SEM(주사전자현미경) 사진이다. 도 2은 실시예 5에 의해 얻어진 입자의 SEM(주사전자현미경) 사진이다. 도 1, 2에서 보면 본 발명에 따라 제조된 입자가 간단한 공정으로 장단비가 1.5 이상의 특성을 보여주고 있음이 확인된다.

도면

도면1



도면2

