(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년07월04일
(11) 등록번호 10-0597119
(24) 등록일자 2006년06월28일

(21) 출원번호 10-2005-0060419
(22) 출원일자 2005년07월05일
(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 심상은
인천광역시 남구 주안7동 1331-26

이정우
인천 남구 용현4동 187-1번지 304호

홍진호
인천 남구 용현4동 187-1번지 304호

장행신
경기 고양시 덕양구 성사동 신원당아파트 103동 810호

김명훈
인천 계양구 계산1동 954-30번지 서해아파트 2동 504호

(74) 대리인 유병선

(56) 선행기술조사문헌
Vol 35, No10, pp 977-981, 2002
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 허수준

(54) 분산중합에서 양쪽성 개시제를 이용한 비닐계 고분자입자의 제조방법

요약

본 발명은 분산중합법으로 입도분포가 균일한 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양쪽성 개시제를 사용하여 입체안정제의 사용량을 줄이면서도 안정하고 입자의 분포가 균일한 구형의 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 비닐계 단량체, 중합 개시제, 입체안정제를 분산매에 용해시켜 분산중합으로 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법에 있어서, 상기 중합개시제로 양쪽성 중합 개시제를 사용하고, 상기 입체안정제를 단량체 100 중량부에 대하여 1~5 중량부로 사용하여, 입자 크기 분포도(CV)가 5% 이하이고 입자크기가 0.1~20 ㎛인

구(球) 형태의 고분자 비드를 수득하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 비드의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 단량체 100중량부에 대하여 종래 10~15 중량부로 사용되던 입체안정제의 사용량을 1~5 중량부로 크게 줄이면서도 입자 크기분포도 5% 이하의 균일하고 안정된 입자를 얻을 수 있다.

대표도

도 2

색인어

양쪽성 개시제, 입체 안정제, 분산중합, 비닐계 고분자 입자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 7에서 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 8에서 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 9에서 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 8은 본 발명의 실시예 10에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시예 12에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 10은 본 발명의 실시예 13에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예 18에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 고분자 입자와 비교하기 위하여 실시한 비교예 1에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 13은 본 발명의 고분자 입자와 비교하기 위하여 실시한 비교예 2에서 제조된 폴리스티렌 입자의 주사전자현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 분산중합법으로 입도분포가 균일한 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양쪽성 개시제를 사용하여 입체안정제의 사용량을 줄이면서도 안정하고 입자의 분포가 균일한 구형의 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

'분산중합법'은 단량체, 중합개시제, 고분자 입자형성을 돕는 입체안정제 및 유기용매를 사용하는 조건에서 수행되며, 반응 초기에는 모든 반응 구성물이 유기용매에 용해되어 투명한 상태로 상의 개수가 1개이나 중합이 진행됨에 따라 분자량이 증가하는 고분자가 유기용매에 용해되지 못하고 침전되며, 이때 존재하는 입체안정제에 의하여 구형의 입자가 수백㎚에서 수십㎛의 크기로 얻어지는 중합방법이다[K. E. J. Barrett, Dispersion Polymerization in Organic Media, Wiley, Chichester, England, 1975]. 분산중합에 사용되는 입체안정제는 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로오스 계열이 사용되며 이들은 반응초기에 개시제에 의하여 생성되는 라디칼과 반응하여 고분자 중합반응이 입체안정제 분자에서 시작되는 특징이 있다[Can. J. Chem., 63, 209-216, 1985].

분산중합법에 의해서 형성되는 수㎛의 크기를 갖는 구형의 고분자 입자는 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터가공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서의 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 중합토너, 이방성 도전볼 등과 같은 정보산업과 미세 전자기기 등 고부가 가치의 다양한 분야에 응용이 가능하다.

기존의 분산중합 방법에서 개시제로는 아조계와 퍼록사이드계 개시제가 가장 널리 사용되고 있다. 또한 기존의 분산중합법에서는 위에서 언급한 것과 같이 입체안정제에 의해 입자가 생성되는데, 통상적으로 안정하고 균일한 크기의 구형 입자를 제조하기 위해서는 단량체 100중량부에 대하여 10~15 중량부로 입체안정제를 사용하여야 한다 [Chem. Eng. J., 78, 211-215, 2000; Macromolecules, 23, 3019, 1990; J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed., 23, 103, 1985; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 2995, 1986]. 또, 분산중합에서 균일한 입도 분포의 고분자 입자를 얻기 위해 지금까지 다양한 방법들이 연구 개발되어 왔으나 후처리 공정인 분급공정을 생략할 수 있을 정도로 균일도를 향상시킬 수 있으면서 재현성이 있는 제조방법을 찾는 것은 여전히 어려운 일이다.

양쪽성 개시제(amphoteric initiator)는 무유화 유화중합에서 사용된 예가 있다. 즉, 중합단계에 있어서 단량체를 반응을 진행시킨 후 추가로 양쪽성 개시제를 첨가하여 1 ㎛ 이상의 직경을 갖는 구형의 균일한 고분자 미립자를 제조한 예가 있다 [J. Chem. Eng. Japan, 36, 1231, 2003; J. Colloid Interf. Sci., 281 249, 2005; 일본특허 JP2003252912]. 그러나 양쪽성 개시제의 유기용매에 대한 용해도가 정확하지 않아 분산중합과 같은 타 불균일계 중합에 있어서는 양쪽성 개시제를 이용한 입자 생성의 예가 아직 알려져 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 분산중합법을 통해 입자 균일도가 더욱 우수한 비닐계 고분자 비드를 제조할 수 있는 최적의 반응조건을 설계하고자 하는 연구의 일환으로 개발되었다. 즉, 본 발명자들은 비닐계 단량체, 중합 개시제, 분산매 및 입체안정제를 사용하는 분산중합법을 수행함에 있어, 양쪽성 개시제를 사용하여 분산중합을 수행함으로써 현재 일반적으로 사용되고 있는 공지의 아조계 및 퍼록사이드계 개시제를 통한 방법보다 평균입경 0.1~20㎛의 범위에서 입자 균일도가 훨씬 우수한 비닐계 고분자 입자를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 양쪽성 개시제를 사용한 분산중합에서는, 동일한 중합 반응 온도에서 기존의 아조계 내지 퍼옥사이드계 개시제에 비하여 분해 속도가 빨라 핵생성시간이 단축됨으로써 생성된 고분자 입자의 균일도가 크게 향상된다.

또한, 지금까지 알려져 있는 분산중합법에서는 일반적으로 입체안정제의 사용량이 단량체 100중량부에 대하여 10~15 중량부가 되어야 크기가 균일하고 안정된 입자를 얻을 수 있으나 본 발명에서는 양쪽성 개시제를 사용함으로써 입체안정제의 사용량이 단량체 100 중량부에 대하여 적게는 1 중량부에서도 크기가 균일하고 안정된 입자를 얻을 수 있다. 따라서 고가인 입체안정제의 사용량을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 제조된 고분자 입자의 균일도가 크게 향상되어, 후처리 공정인 분급공정을 생략할 수 있으므로 높은 경제적인 효과까지 기대할 수 있다.

따라서 본 발명의 목적은 양쪽성 개시제를 사용함으로써 입체안정제를 적게 사용하면서도 기존에 알려져 있는 분산중합법에 비해 입자 크기 분포는 더욱 균일한 0.1~20㎛의 평균 입경을 가진 구형의 안정된 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

기타 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이며, 본 발명의 실시에 의해 더 잘 알게 될 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서는,

비닐계 단량체, 중합 개시제, 입체안정제를 분산매에 용해시켜 분산중합으로 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법에 있어서,

상기 중합개시제로 양쪽성 중합 개시제를 사용하고, 상기 입체안정제를 단량체 100 중량부에 대하여 1~5 중량부로 사용하여, 입자 크기 분포도(CV)가 5% 이하이고 입자크기가 0.1~20 ㎛인 구(球) 형태의 고분자 비드를 수득하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 비드의 제조방법이 제공된다.

본 발명에서 양쪽성 중합 개시제는, 개시제의 화학구조에 있어서 아민기와 같이 양성(+)을 지닌 작용기와, 카르복실기와 같이 음성(-)을 지닌 작용기를 동시에 갖는 개시제를 의미한다.

본 발명에 따른 비닐계 고분자 비드의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

분산중합을 수행하는데 있어서 분산매의 선택은 중요하다. 분산매는 중합에 사용되는 모든 구성 성분을 용해시켜 반응성을 향상시킴으로써 단시간에 급속도로 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조할 수 있어야 하면서도 중합결과로 생성되는 비닐계 고분자는 용해시키지 않아야 한다. 따라서 본 발명에서 분산매는 공지의 용매 중 이러한 요건을 만족하는 것을 선택 사용하며, 또한 본 발명의 중합반응 온도가 50~150 ℃ 범위임을 감안하여 분산매의 끓는점이 중합온도 이상이 되는 것을 선택 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 본 발명의 분산매로 유기 분산매를 단독으로 사용하거나 또는 유기 분산매에 물을 혼합 사용한다. 상기 유기 분산매로는 바람직하게는 알콜류, 에테르 알콜류 및 케톤류 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있다. 예를 들어, 메탄올; 에탄올; 이소프로필알코올; 부틸알코올; 옥틸알코올; 벤질알코올; 시클로헥산올; 에틸렌글리콜; 글리네롤; 디에틸렌글리콜; 메틸셀로솔브; 셀로솔브; 부틸셀로솔브; 이소프로필셀로솔브; 에틸렌글리콜모노메틸에테르; 에틸렌글리콜모노에틸에테르; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르; 아세톤; 메틸에틸케톤; 메틸이소부틸케톤 등이 1종 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

본 발명에서 입체안정제는 반응도중에 생성되는 비닐계 고분자가 입자로 침전될 때 입자의 표면에 흡착되어 입자의 형태를 구형으로 형성시키고 입자간의 충돌을 방지하여 구형을 유지시키는 역할을 하게 된다. 입체안정제로는 수용액 또는 비수용성 용매에 용해되어 분산을 안정화하는 것은 모두 사용이 가능하다. 특히 분산매에 쉽게 용해되고 입자의 구형을 유지시킬 수 있는 입체안정제로, 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈; 폴리비닐메틸에테르; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴산; 폴리비닐알코올; 폴리비닐아세테이트; 폴리비닐아세테이트 공중합체; 에틸셀룰로스; 히드록시프로필셀룰로스 등이 사용될 수 있다. 상기 입체안정제는 단량체 100 중량부에 대하여 1~5 중량부로 사용한다. 상기 사용량이 1 중량부 미만이면 구형의 입자를 얻는데 어려움이 있으며, 5 중량부를 초과하여 사용하면 고분자 비드의 표면이 거칠어지는 문제가 발생할 수 있다.

본 발명에서 비닐계 단량체는 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것이면 모두 사용될 수 있다. 비닐계 단량체로는, 예를 들어, 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌 및 비닐피리딘 등의 스티렌계 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 또한, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안계 비닐 화합물; 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실에틸아크릴레이트, 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 사용하거나 이들을 상기 스티렌계 화합물과 혼합 사용할 수도 있다. 상기 비닐계 단량체는 분산매 100 중량부에 대하여 5~50 중량부로 사용하는 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 10~40 중량부로 사용하는 것이 좋다.

본 발명에서 양쪽성 중합 개시제는, 개시제의 화학구조에 있어서 아민기와 같이 양성(+)을 지닌 작용기와, 카르복실기와 같이 음성(-)을 지닌 작용기를 동시에 갖는 개시제면 모두 사용될 수 있다. 본 발명에서 양쪽성 개시제는, 동일한 분산중합 반응 온도에서 기존의 아조계 내지 퍼옥사이드계 개시제에 비하여 분해 속도가 빨라 핵생성시간이 단축됨으로써 그 결과 생성된 고분자 입자의 균일도가 크게 향상되는 것으로 생각된다. 양쪽성 개시제로는, 예를 들어, 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트; 2,2′-아조비스[N-(1-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트 그리고 2,2′-아조비스[N-카르복시메틸-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트 등이 단독으로 또는 2종 이상 같이

사용될 수 있다. 양쪽성 개시제는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부로 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하기로는 0.05~5 중량부로 사용하는 것이 좋다. 상기 사용량이 0.01 중량부 미만이면 중합반응의 속도가 현격히 감소하며, 5 중량부 초과시에는 입체안정제의 경우와 마찬가지로 고분자 입자의 표면이 거칠어지는 문제가 발생한다.

본 발명에서 사용되는 분산중합법 자체는 알려진 공지의 방법을 적용하여 50~150 ℃의 중합온도에서 12~100 시간 동안 수행한다. 본 발명에서는 분산중합에 양쪽성 개시제를 사용함으로써 비교적 짧은 시간에 중합을 완료할 수 있고, 중합된 비닐계 고분자는 0.1~20 ㎛ 까지의 다양한 크기의 구형의 입자로 제조가 가능하며, 제조된 고분자의 입자 크기 분포도(CV)는 5% 이하의 협소한 범위를 나타낸다.

또한, 본 발명의 분산중합반응에도, 통상의 분산중합에 사용되는 중합 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제, 염료 및 안료 등의 공지의 첨가제가 필요에 따라 통상적인 방법으로 부가될 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 내지 6

스티렌은 반응 억제제를 제거하는 전처리 과정을 거친 후 냉장 보관하였다. 반응기에 스티렌 2g, 메탄올 10g, 양쪽성 개시제인 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057) 0.04g (단량체 대비 2 중량부)을 투입하고, 표 1과 같이 입체안정제인 폴리비닐피롤리돈의 양을 0.02~0.2g으로 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때 상기 혼합물이 투명한 상태로 균일상임을 확인한 후에 질소 분위기를 유지시키며 온도를 60℃로 높여 200rpm으로 교반하면서 24시간 동안 분산 중합하여 폴리스티렌 입자를 얻었다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 그 결과를 다음 표 1과 도 1~4에 나타내었다.

[표 1]

구 분	스티렌(g)	메탄올(g)	폴리비닐피롤리돈(g)	개시제(g)	평균입경(㎛)	입자크기분포도(%)
실시예 1	2	20	0.02	0.04	2.092	3.07
실시예 2	2	20	0.04	0.04	2.079	2.50
실시예 3	2	20	0.06	0.04	1.999	2.51
실시예 4	2	20	0.10	0.04	1.981	2.74
실시예 5	2	20	0.14	0.04	1.844	3.39
실시예 6	2	20	0.20	0.04	1.763	3.91

실시예 7 내지 9

메틸메타크릴레이트는 반응 억제제를 제거하는 전처리 과정을 거친 후 냉장 보관하였다. 반응기에 메틸메타크릴레이트 2g, 메탄올 10g, 양쪽성 개시제인 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057)를 0.04g(단량체 대비 2 중량부)을 투입하고 표 2와 같이 입체안정제인 폴리비닐피롤리돈의 양을 0.04~0.1g으로 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때 상기 혼합물이 투명한 상태로 균일상임을 확인한 후에 질소 분위기를 유지시키며 온도를 60℃로 높여 200rpm으로 교반하여 24시간 동안 분산 중합하여 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 얻었다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 그 결과를 다음 표 2와 도 5~7에 나타내었다.

[표 2]

구 분	메틸메타크릴레이트(g)	메탄올(g)	폴리비닐피롤리돈(g)	개시제(g)	평균입경(㎛)	입자크기 분포도(%)
실시예 7	2	20	0.04	0.04	2.513	2.32
실시예 8	2	20	0.06	0.04	2.307	2.37
실시예 9	2	20	0.10	0.04	2.094	2.71

실시예 10 내지 13

스티렌 2g, 메탄올 10g, 폴리비닐피롤리돈 0.04g을 반응기에 넣고 표 3과 같이 개시제인 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057)를 0.02~0.08g으로 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때에도 질소분위기를 유지시키며 온도를 60℃로 높여 200rpm으로 교반하면서 24시간 동안 분산중합을 했다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 그 결과를 다음 표 3과 도 8~10에 나타내었다.

[표 3]

구 분	스티렌(g)	메탄올(g)	폴리비닐피롤리돈(g)	개시제(g)	평균입경(㎛)	입자크기 분포도(%)
실시예 10	2	20	0.04	0.02	1.742	3.23
실시예 11	2	20	0.04	0.04	2.079	2.50
실시예 12	2	20	0.04	0.06	2.333	2.78
실시예 13	2	20	0.04	0.08	2.522	3.79

실시예 14 내지 16

스티렌 2g, 메탄올 10g, 폴리비닐피롤리돈 0.04g 그리고 양쪽성 개시제인 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057) 0.04g을 반응기에 넣고 표 4에서와 같이 각각 다른 온도에서 24시간 동안 실험하였다. 반응하는 동안 질소 분위기를 유지하고 200rpm으로 교반하면서 실시하였다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였고, 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

구 분	스티렌(g)	메탄올(g)	폴리비닐피롤리돈(g)	개시제(g)	반응온도	평균입경(㎛)	입자크기 분포도(%)
실시예 14	2	20	0.04	0.02	55℃	1.753	2.50
실시예 15	2	20	0.04	0.04	60℃	2.079	2.50
실시예 16	2	20	0.04	0.06	63℃	2.149	2.64

실시예 17 내지 18

스티렌 2g, 메탄올 10g과 표 5와 같이 각각 다른 입체안정제 0.04g을 반응기에 투입하고 양쪽성 개시제인 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057) 0.04g을 투입하여 실험을 실시하였다. 반응하는 동안 질소 분위기를 유지시키며 온도를 60℃로 높여 200rpm으로 교반하면서 24시간 동안 분산 중합하여 폴리스티렌 입자를 얻었다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 그 결과를 다음 표 5와 도 11에 나타내었다.

[표 5]

구 분	스티렌(g)	메탄올(g)	입체안정제	개시제 (g)	평균입경 (㎛)	입자크기 분포도(%)
실시예 17	2	20	폴리비닐 피롤리돈	0.04	2.079	2.50
실시예 18	2	20	히드록시 프로필셀룰로스	0.04	2.092	2.78

비교예 1 내지 2

스티렌 2g, 메탄올 10g, 폴리비닐피롤리돈 0.04g을 반응기에 투입하고 표 4와 같이 각각 다른 개시제 0.04g을 투입하여 실험을 실시하였다. 반응하는 동안 질소 분위기를 유지시키며 온도를 60℃로 높여 200rpm으로 교반하면서 24시간 동안 분산 중합하여 폴리스티렌 입자를 얻었다.

정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기 및 입자크기분포를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 그 결과를 다음 표 6과 도 12 및 13에 나타내었다.

[표 6]

구 분	스티렌(g)	메탄올(g)	폴리비닐 피롤리돈(g)	개시제	평균입경 (㎛)	입자크기 분포도(%)
비교예 1	2	20	0.04	AIBN	1.923	11.57
비교예 2	2	20	0.04	BPO	1.136	22.44

발명의 효과

상기 실시예 등을 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 분산중합방법에서는 단량체 100중량부에 대하여 종래 10~15 중량부로 사용되던 입체안정제의 사용량을 1~5 중량부로 크게 줄이면서도 입자 크기분포도 5% 이하의 균일하고 안정된 입자를 얻을 수 있다. 따라서 본 발명에 따르면 입체안정제의 사용량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 제조된 고분자 입자의 균일도 또한 크게 향상되어 후처리 공정인 분급공정을 생략할 수 있으므로 높은 경제적인 효과를 기대할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 0.1~20 ㎛의 균일한 구형 고분자 입자는 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터가공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서의 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 중합토너, 이방성 도전볼 등과 같은 정보산업과 미세 전자기기 등 고부가 가치의 다양한 분야에서 이용될 수 있다. .

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비닐계 단량체, 중합 개시제, 입체안정제를 분산매에 용해시켜 분산중합으로 비닐계 고분자 비드를 제조하는 방법에 있어서,

상기 중합개시제로 양쪽성 중합 개시제를 사용하고, 상기 입체안정제를 단량체 100 중량부에 대하여 1~5 중량부로 사용하여, 입자 크기 분포도(CV)가 5% 이하이고 입자크기가 0.1~20 ㎛인 구(球) 형태의 고분자 비드를 수득하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 비드의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 양쪽성 중합개시제는 2,2′-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(VA-057); 2,2′-아조비스[N-(1-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트 및 2,2′-아조비스[N-카르복시메틸-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 양쪽성 중합 개시제는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입체안정제는 폴리비닐피롤리돈; 폴리비닐메틸에테르; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴산; 폴리비닐알코올; 폴리비닐아세테이트; 폴리비닐아세테이트 공중합체; 에틸셀룰로스 및 히드록시프로필셀룰로스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6.

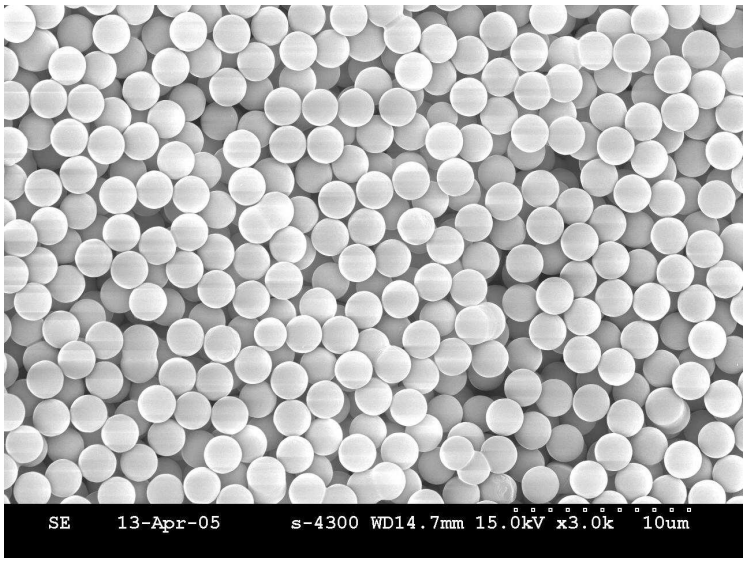
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산매는 유기 분산매가 단독으로 사용되거나 또는 유기 분산매에 물이 혼합 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7.

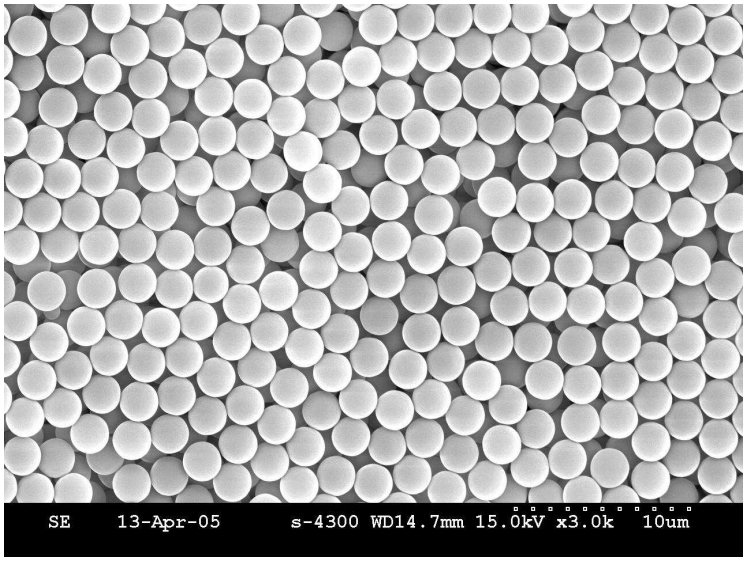
제6항에 있어서, 상기 유기 분산매는 메탄올; 에탄올; 이소프로필알코올; 부틸알코올; 옥틸알코올; 벤질알코올; 시클로헥산올; 에틸렌글리콜; 글리네롤; 디에틸렌글리콜; 메틸셀로솔브; 셀로솔브; 부틸셀로솔브; 이소프로필셀로솔브; 에틸렌글리콜모노메틸에테르; 에틸렌글리콜모노에틸에테르; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르; 아세톤; 메틸에틸케톤; 메틸이소부틸케톤 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

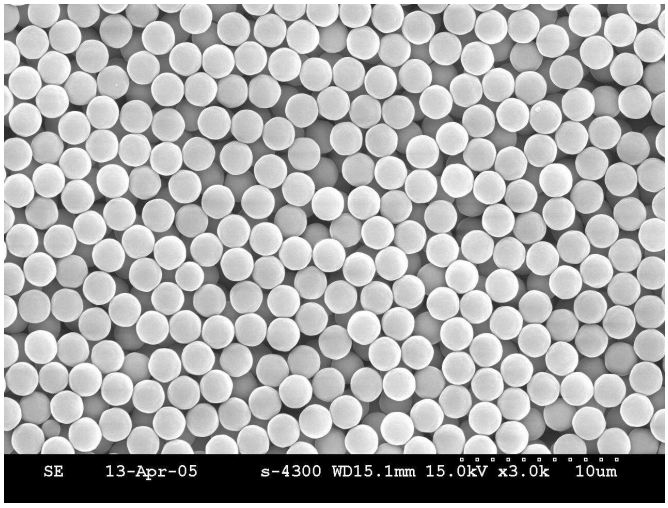
도면1


SE 13-Apr-05 s-4300 WD14.7mm 15.0kV x3.0k 10um

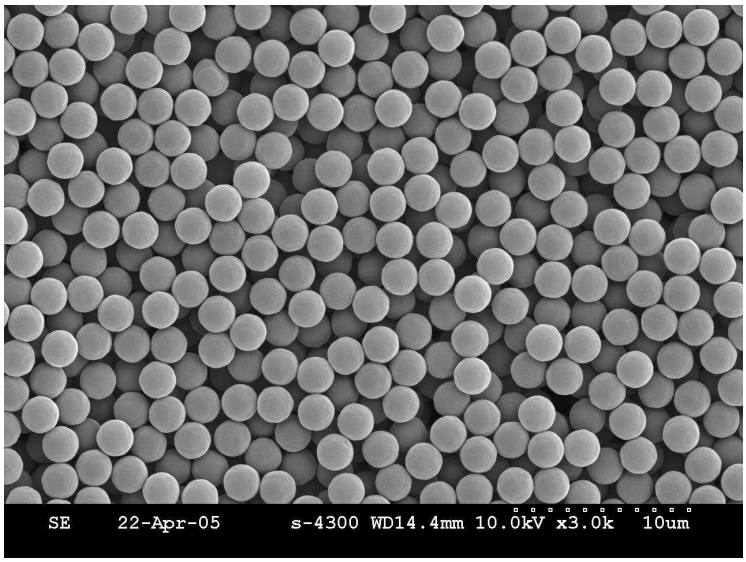
도면2


SE 13-Apr-05 s-4300 WD14.7mm 15.0kV x3.0k 10um

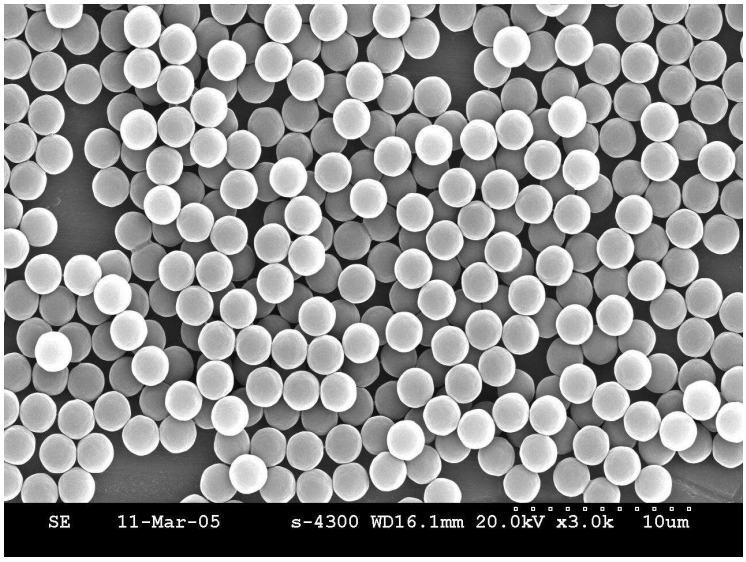
도면3


SE 13-Apr-05 s-4300 WD15.1mm 15.0kV x3.0k 10um

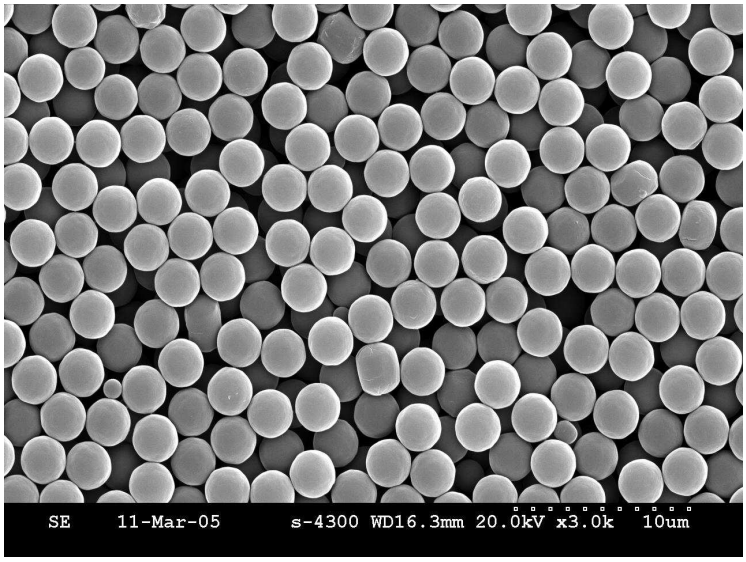
도면4


SE 22-Apr-05 s-4300 WD14.4mm 10.0kV x3.0k 10um

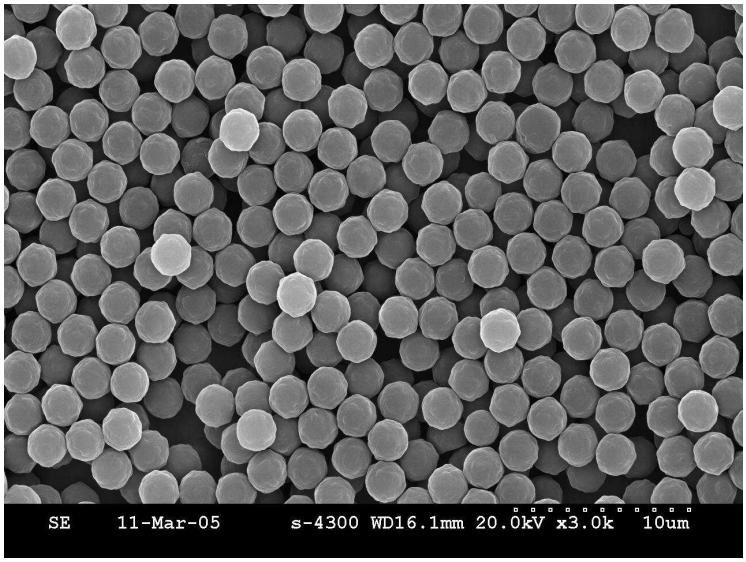
도면5


SE 11-Mar-05 s-4300 WD16.1mm 20.0kV x3.0k 10um

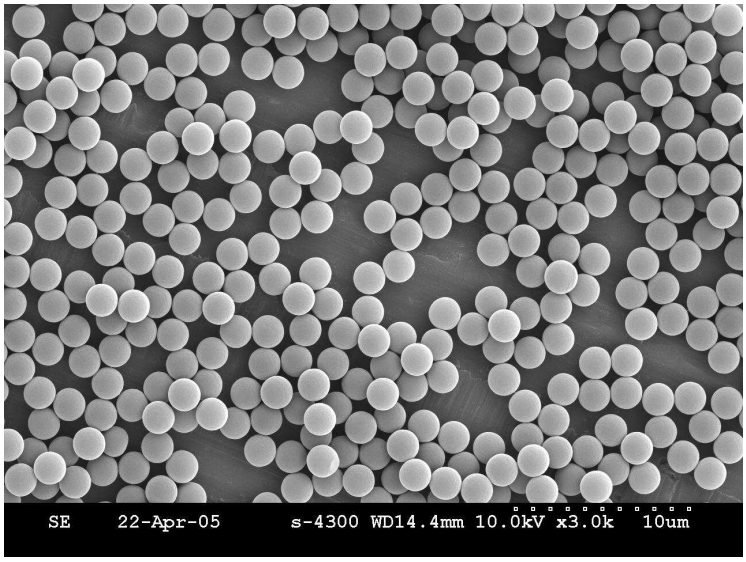
도면6


SE 11-Mar-05 s-4300 WD16.3mm 20.0kV x3.0k 10um

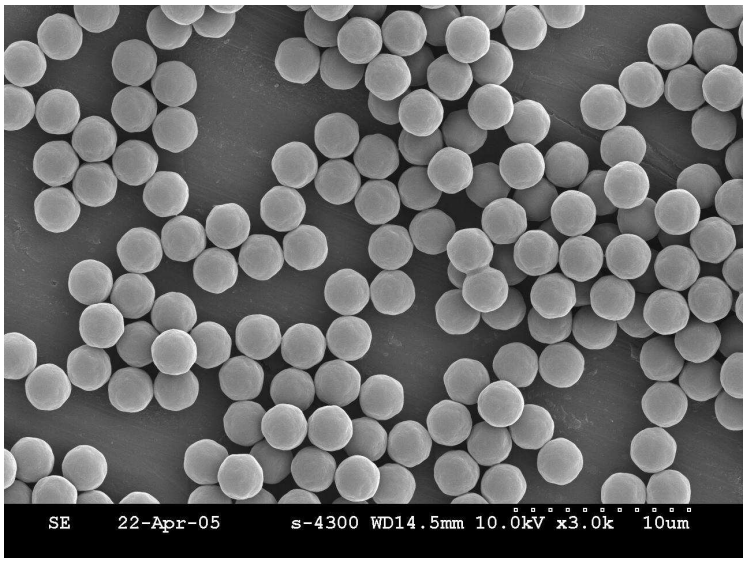
도면7


SE 11-Mar-05 s-4300 WD16.1mm 20.0kV x3.0k 10um

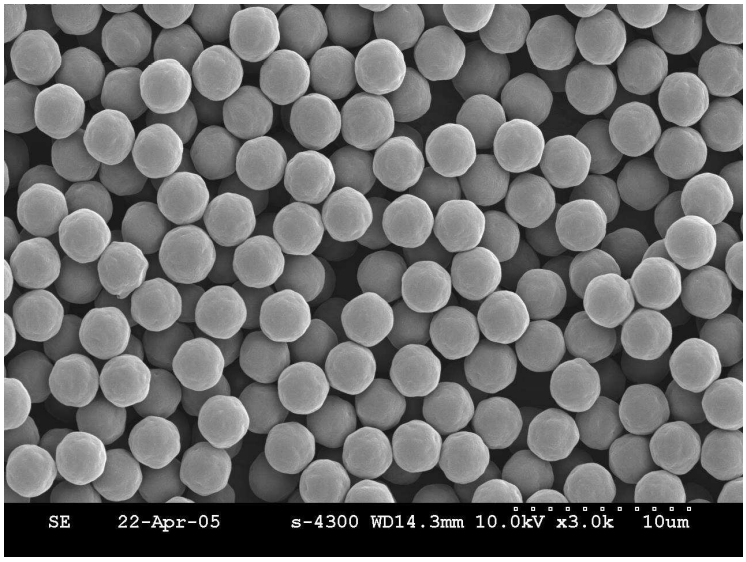
도면8


SE 22-Apr-05 s-4300 WD14.4mm 10.0kV x3.0k 10um

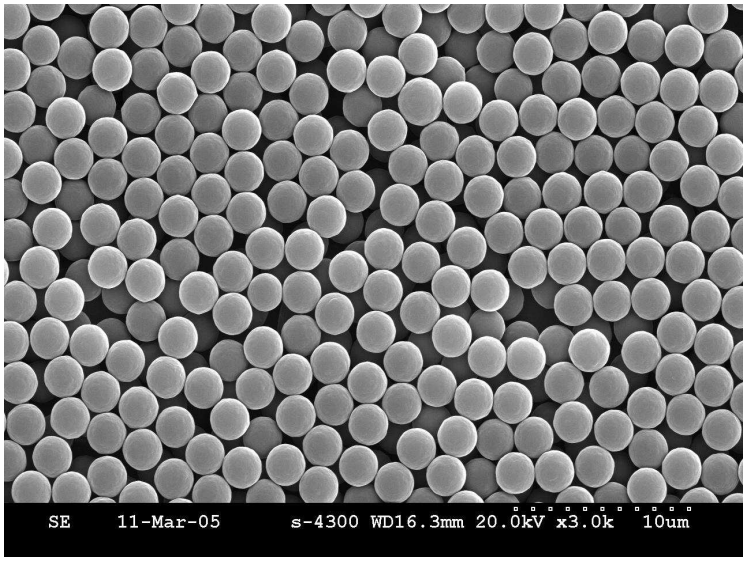
도면9



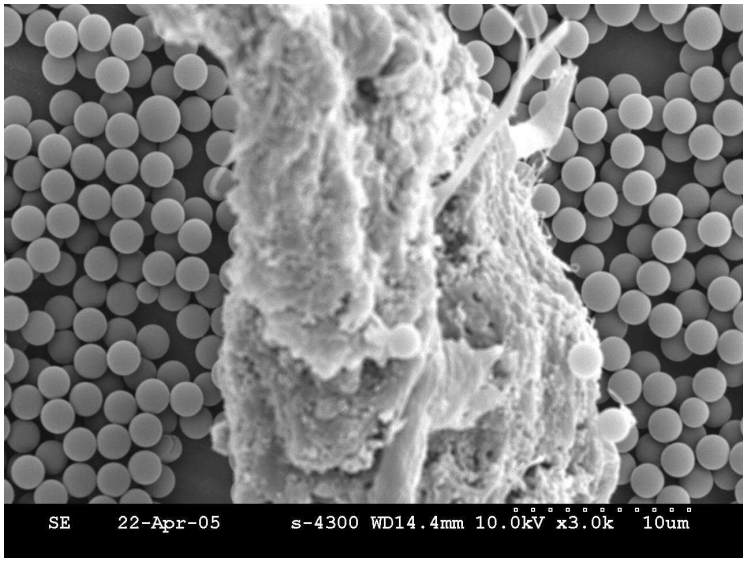
도면10



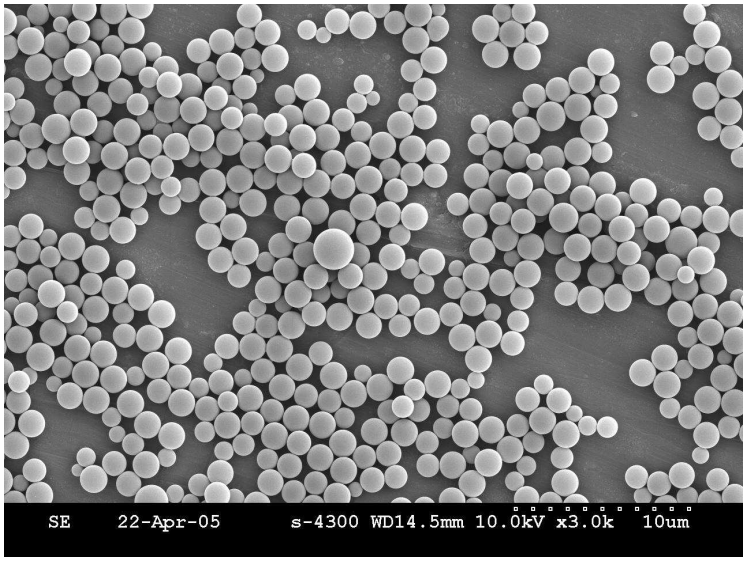
도면11



도면12


SE 22-Apr-05 s-4300 WD14.4mm 10.0kV x3.0k 10um

도면13


SE 22-Apr-05 s-4300 WD14.5mm 10.0kV x3.0k 10um