



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0103952
(43) 공개일자 2010년09월29일

(51) Int. Cl.

C08J 9/20 (2006.01) C08J 9/16 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01) C08F 6/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0022039

(22) 출원일자 2009년03월16일

심사청구일자 2009년03월16일

(71) 출원인

건양대학교산학협력단

충남 논산시 내동 26 건양대학교 산학협력단

주식회사 에네트

충청남도 논산시 내동 산26 건양대학교산학협력관
지하105

(72) 발명자

김종국

서울특별시 강남구 대치동 900-15 성현빌라 303호

(74) 대리인

최익하

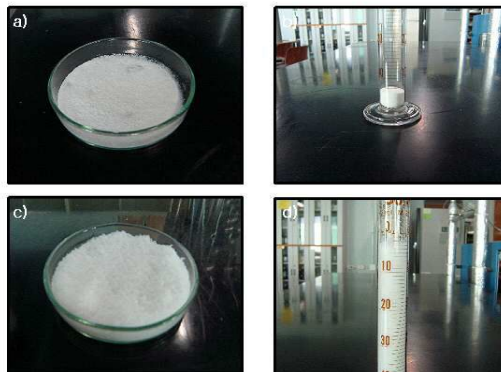
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 경량성 부품 소재를 위한 열팽창성 마이크로스페어 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중합체로 형성된 외각 내에 발포제가 봉입된 구조를 갖는 열팽창성 마이크로스페어 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 입경분포가 매우 샤프하고 표면이 거칠지 않아 발포 잉크의 용도를 비롯하여 경량화를 주목적으로 하는 도료나, 플라스틱 충전제, 차량의 피도장제, 발포 부직포, 종이, 다공체 등에 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 수계분산매체를 제조하는 공정;
- (b) 중합성 혼합물을 제조하는 공정;
- (c) 상기 수계분산매체와 중합성 혼합물을 섞어 균질화 하는 공정;
- (d) 상기 균질화 된 혼합물을 중합 하는 공정;
- (e) 상기 중합물을 세탁 및 탈기 후 건조하는 공정을 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 열발포성 마이크로스페어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수계분산매체는 물, 분산안정제 및 보조 안정제로 구성되고,

상기 분산안정제는 콜로이드상의 실리카,

상기 보조 안정제는 아질산나트륨과 붕산을 사용하며;

상기 중합성 혼합물은 중합성 단량체, 가교성 단량체, 발포제 및 중합개시제로 구성되고,

상기 중합성 단량체는 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트,

상기 가교성 단량체는 트리메타크릴산 트리메티롤프로판,

상기 발포제는 n-부탄,

상기 중합개시제는 AIBN(2,2'-azobis isobutyronitrile)을 사용하는 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로스페어의 제조방법.

청구항 3

수계분산매체 중에서 적어도 발포제 및 중합성 단량체를 함유하는 중합성 혼합물을 현탁중합하는 제1항의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 열발포성 마이크로스페어.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 경량성 부품 소재를 위한 열팽창성 마이크로스페어 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중합체로 형성된 외각 내에 발포제가 봉입된 구조를 갖는 열팽창성 마이크로스페어 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 열발포성 마이크로스페어는 마이크로캡슐 내부의 코어(core)물질로는 액화탄화수소(발포제)가 열가소성수지로 둘러싸여 있는 형태의 플라스틱 캡슐을 의미한다. 이 마이크로캡슐을 가열을 시키면 열가소성 수지가 연화되고 발포제의 기화가 내부 압력을 증가시켜 결국 발포 전 보다 직경 4~5배, 체적 50~100배로 팽창하는 평균입경

10~30 μ m의 마이크로캡슐이다. 이러한 이유로 이 마이크로캡슐을 발포성 미소구체(expandable microsphere) 또는 열팽창성 마이크로캡슐(Thermo expandable microcapsule)이라 부른다.

- [0003] 열발포성 마이크로스페어의 가열은 셸(shell)재료의 연화와 발포제의 기화를 일으키고 내부의 압력을 높여 팽창을 일으킨다. 셸재료 고분자는 단단하기 때문에 내부 가스압력과 균형을 이루며 이때 미세발포(micro balloon) 상태가 된다.
- [0004] 더욱 가열을 하면 얇아진 껍질 재료로 인해 내부 가스의 압력으로 인한 누기가 이루어지고 고분자 재료의 인장력이 내부 가스 압력보다 작아지므로 수축이 이루어진다. 셸 재료 고분자는 우수한 연질 특성을 가지고 있기 때문에 갑작스런 폭발이 일어나기는 힘들다. 또한 다른 발포제보다 낮은 온도인 110~150℃에서 팽창하기 때문에 가공온도를 낮출 수 있는 장점이 있다.
- [0005] 열발포성 마이크로스페어는 일반적으로 수계 매체 중에서 적어도 발포제와 중합성 단량체를 함유하는 중합성 혼합물을 현탁중합하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 중합반응이 진행됨에 따라 생성되는 중합체에 의해 외각이 형성되고, 그 외각내에 발포제가 싸여지도록 하여 봉입된 구조를 갖는 열발포성 마이크로스페어가 얻어진다. 현탁중합은 현탁안정제와 기계적인 교반을 통해 단량체 방울들을 분산매에 유적의 형태로 존재시키고 중합을 통해 고분자 입자를 제조하는 중합방법으로, 통상 수식에서 수천 마이크로톤의 입자크기와 다분산의 분포를 가지는 입자를 얻을 수 있다. 가교도 조절이 쉽고 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있으나 일반적으로 입자크기의 분포가 넓고 평균입경이 큰 것이 그 특징이다. 현탁중합 시에 중합조건에 따른 생성 미립자의 크기 및 그 분포도가 다르게 나타나는데 안정제의 양, 고속분산기 속도, 반응기내 교반속도, 단량체 비율 등에 의해 영향을 받고 또 다른 영향으로 단량체 농도, 안정제 농도, 개시제 농도, 중합온도, 가교제의 농도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.
- [0006] 그러나, 다양한 분야에서 마이크로캡슐(microcapsule)이 이용되고 있지만 휘발성 액체 발포제를 중합체에 의해 마이크로캡슐화한 열발포성 마이크로스페어 (thermo expandable microsphere)에 대한 연구에는 국내에서 아직까지 이루어지지 않고 있다. 열발포성 마이크로스페어는 발포 잉크의 용도를 비롯하여 경량화를 주목적으로 하는 도료나, 플라스틱 충전제, 차량의 피도장제, 발포 부직포, 종이, 다공체 등에 이용되고 있고, 슬립방지, 경량화, 단열성, 강성, 진동방지성의 향상 등의 기능을 하기 때문에 기능성 재료로서 여러 가지 용도로의 실용화가 진행되어지고 있는 상태이다. 열발포성 마이크로스페어의 성능으로서는 발포가 샤프하면서 균일한 형성과 크기의 발포체를 형성할 수 있는 것이 특히 중요하다. 여기에서 발포가 샤프하다는 것은, 발포성 마이크로스페어의 각 입자의 발포개시온도가 거의 동일하고 발포온도 조건하에서 일제히 발포를 개시하는 것을 의미한다. 따라서 열발포성 마이크로스페어에는 입자 형상이 완전 구형상을 갖추고 있는 것과 입경분포가 아주 좁은 균일성이 요구된다.
- [0007] 따라서 본 발명에서는 위에 언급한 내용들을 바탕으로 입경분포가 샤프하고 발포온도가 거의 동일하며 발포온도에서 일제히 균일하게 발포할 수 있는 열발포성 마이크로스페어의 제조에 관한 연구를 하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 본 발명은 현탁중합의 열팽창성 마이크로스페어 제조방법을 이용해서 입경분포가 매우 샤프하고 표면이 거칠지 않은 캡슐을 제조하고 도료나 잉크 등의 매질 중으로의 분산성이 뛰어나고, 셸(shell)의 두께가 균일한 열팽창성 마이크로스페어를 제조하는 최적의 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a)수계분산매체를 제조하는 공정; (b)중합성 혼합물을 제조하는 공정; (c)상기 수계분산매체와 중합성 혼합물을 섞어 균질화 하는 공정;(d)상기 균질화 된 혼합물을 중합하는 공정;(e)상기 중합물을 세척 및 탈기 후 건조하는 공정을 포함하여 제조되는 열발포성 마이크로 스페어의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 열팽창성 마이크로스페어를 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0011] 발포제

[0012] 본 발명에서 사용하는 발포제는 통상적으로 외각을 형성하는 중합체의 연화점 이하의 온도에서 가스상이 되는 물질로서, 이와 같은 발포제로서는 저비점 유기용제가 바람직하고 그 예로 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로펜, n-부탄, 이소부탄, 부텐, 이소부텐, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 석유에테르 등의 저분자량 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독 혹은 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있는데 이들 중에서도 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 석유에테르 및 이들 2종 이상의 혼합물이 바람직하다.

[0013] 중합성 단량체

[0014] 지금까지 현탁중합에 적용된 단량체들은 폴리비닐알코올의 제조에 사용되는 폴리비닐아세테이트의 단량체인 아세트산비닐을 비롯하여, 특히 스티렌과 메틸메타크릴레이트는 가장 널리 알려진 단량체로서 많은 문헌들에 의해 보고되고 있다.

[0015] 본 발명의 열팽창성 마이크로스페어를 구성하는 중합체의 외각은 아크릴산에스테르, (메타)아크릴로니트릴, 염화비닐리덴, 염화비닐, 스티렌 등의 다양한 중합성 단량체를 이용하여 형성할 수 있다. 이들 중에서도 염화비닐리덴 공중합체 및 (메타)아크릴로니트릴 공중합체에 의한 외각을 형성하는 것이 가스 배리어성, 내용제성, 내열성, 발포성 등을 고도로 균형 시키는데 바람직하다.

[0016] 아크릴로니트릴 30중량%~70중량%, 메틸메타크릴레이트 20중량%~60중량%, 메틸아크릴레이트 1중량%~10중량%를 사용하여 얻어진 공중합체인 것이 바람직하다.

[0017] 중합개시제

[0018] 현탁중합에서는 개시제가 분산매인 물에 불용성이며 단량체에는 용해되는 것이 일반적으로, 아조화합물이나 유기퍼옥사이드류가 사용되고 있는데, 특히 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아조비스 이소부티로니트릴(2,2'-azobis isobutyronitrile), 아조비스 디발레로니트릴(2,2'-azobis (2,4'-dimethyl valeronitrile)이 널리 사용되고 있다.

[0019] 중합개시제는 수계분산매체 기준으로 0.1중량%~0.5중량%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0020] 가교성 단량체

[0021] 상기 중합성 단량체와 함께 발포 특성 및 내열성을 개선하기 위하여 가교성 단량체를 병용할 수 있다. 가교성 단량체로는 통상적으로 2 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물이 사용된다. 보다 구체적으로 디비닐벤젠, 디(메타)아크릴산에틸렌글리콜, 메타크릴산알릴, 이소시아나트릴알릴, 트리아크릴포르말, 트리(메타)아크릴산트리메틸올프로판(trimethylolpropane trimethacrylate), 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0022] 분산 안정제

[0023] 현탁중합은 통상적으로 분산안정제(현탁제)를 함유하는 수계분산매체내에서 행해진다. 분산 안정제로서는 예로 실리카, 인산칼슘, 수산화마그네슘, 수산화제2철, 황산바륨, 황산칼슘, 황산나트륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다.

[0024] 이 외에 보조 안정제로서 디에탄올아민과 지방족 디카르복실산의 축합생성물, 요소와 포름알데하이드의 축합생성물, 폴리에틸렌옥사이드, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 디옥틸설퍼숙시네이트, 폴리비닐알코올 각종 유화제 등을 사용할 수 있다.

[0025] 분산 안정제를 함유하는 수계분산매체는 통상적으로 분산 안정제나 보조 안정제를 탈이온수(증류수)에 배합하여

조제한다. 중합시 수상의 pH는 사용하는 분산 안정제나 보조 안정제의 종류에 따라 적당하게 정해진다.

[0026] 콜로이드상 실리카의 사용량은 그 입자경에 따라 바뀌기도 하지만, 통상 중합성 단량체 100 중량부에 대해 5중량%~20중량%로 하는 것이 바람직하다.

[0027] 보조안정제는 중합성 단량체 100 중량부에 대해 0.01중량%~0.2중량%로 하는 것이 바람직하다.

[0028] 무기염은 중합성 단량체 100 중량부에 대해 50중량%~150중량%로 하는 것이 바람직하다.

[0029] 중합 보조제

[0030] 중합 보조제는 중합시에 중합입자끼리의 응집이 일어나지 않고, 중합물이 중합통벽에 부착하지 않고 중합에 의한 발열을 효과적으로 제거하면서 안정하게 열팽창성 마이크로 스페어를 제조할 수 있게 하는 역할을 하는 것으로서, 중합 보조제로서는 아질산 알칼리금속염, 염화제1주석, 수가용성 아스코르브산류 및 붕산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 이들 중합보조제는 중합성 단량체 100중량부에 대하여 0.01중량%~0.2중량%로 하는 것이 바람직하다.

[0032] 현탁중합에 의한 열팽창 마이크로스페어의 제조

[0033] 입경분포가 매우 샤프한 열발포성 마이크로스페어를 얻기 위해서는 수계 분산 매체 및 분산질을 이중자켓 반응기내에 공급하고 이 반응기내에서 양자를 연속적으로 교반하여 분산시킨 후, 얻어진 분산액을 항온순환수조에 주입하여 이 항온수조내에서 현탁중합하는 방법을 채택하는 것이 바람직하다

[0034] 현탁중합은 불균일계 중합방법 중 하나로서 기본적으로 중합성 단량체, 중합매체, 분산안정제, 중합개시제로 구성된다. 물에 불용인 중합성 단량체는 기계적인 교반을 통하여 형태가 변화하고 교반이 중지되면 분산된 입자들이 합쳐지는 가역적인 과정을 거치게 된다. 이때 중합성 단량체 유적은 효과적인 분산안정제의 존재로 인한 계면장력의 저하와 연속적인 교반을 통한 중합과정을 거쳐 최종적으로 고분자 입자로서 생성된다. 중합매체에 존재하는 각각의 중합성 단량체 유적들은 하나하나가 분산안정제에 둘러싸여 중합개시제와 중합성 단량체만이 존재하는 소형의 벌크중합 반응기로서 중합이 이루어진다고 볼 수 있다. 이때 중합성 단량체 유적들이 직접적으로 전환되어 고분자 입자를 생성하는 것으로 알려져 있다.

[0035] 중합성 개시제가 용해된 중합성 단량체는 중합매체 내에서 기계적 교반에 의해 분산을 형성한다. 이러한 연속적으로 분리와 응집이 일어나는 현탁중합에서의 불안정한 분산상태는 교반이 중지되면 각각 단량체와 중합매체의 상으로 분리된다. 현탁중합에서 서로 혼합되지 않는 액체상에 동력학적 힘이 가해지면 중합성 단량체 유적의 분리가 발생하며 이 때 각각 크기가 상이한 유적이 생성된다. 중합성 단량체 유적의 크기는 교반에 의하여 작게 분리될 수 있으나, 또한 계면장력에 의하여 서로 합쳐지려는 현상이 발생한다. 이러한 유적의 응집과 분리가 평형에 도달하였을 때 이론적으로 일정하게 유지되는 유적의 직경을 추정할 수 있다.

[0036] 중합반응 도중 중합성 단량체 유적들은 반응이 진행됨에 따라 점도가 증가하여 충돌에 의한 응집이 이루어진다. 적절한 교반 및 분산안정제는 이러한 불안정한 분산상태에서 중합성 단량체의 전환율이 약 30%에 도달하면 자동 가속화 현상이 발생하여 급격한 온도의 폭주가 발생하며 전환율은 급격히 상승하게 된다.

효 과

[0037] 이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명의 현탁중합의 열팽창성 마이크로스페어 제조방법을 이용하여 제조된 입경 분포가 매우 샤프하고 표면이 거칠지 않은 캡슐은 발포 잉크의 용도를 비롯하여 경량화를 주목적으로 하는 도료나, 플라스틱 충전제, 차량의 피도장제, 발포 부직포, 종이, 다공체 등에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 다음의 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는

것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당업자에 의한 통상적인 변화가 가능하다.

[0039] <실시예>

[0040] 열팽창성 마이크로스페어의 제조

[0041] (1)수계분산매체의 제조

[0042] 500ml 비이커에 중합매체로서 증류수 60중량%를 넣고, 분산안정제인 고흡분 40%의 콜로이드상 실리카 10중량%를 넣은 다음, 염화나트륨(NaCl) 30중량%와 보조안정제인 아질산나트륨 0.02중량%와 중합보조제인 붕산 0.05중량%를 넣고 상온에서 교반하여 이들을 완전 용해시켜 수계분산매체를 제조하였다.

[0043] (2)중합성 혼합물의 제조

[0044] 500ml의 비이커에 분산질인 중합 단량체인 아크릴로니트릴 52중량%, 메틸메타크릴레이트(Samchun Chemical Co., 99%) 25중량%, 메틸아크릴레이트(Junsei Chemical Co.) 3중량%를 순서대로 넣은 다음, 가교성 단량체인 트리메타크릴산 트리메티롤프로판 0.3중량%와 발포제로서 n-부탄 20중량%를 넣은 후에 중합개시제인 AIBN(2,2'-azobis isobutyronitrile) 0.4중량%를 넣어 서서히 흔들면서 개시제를 용해시켜 중합성 혼합물을 제조하였다.

[0045] (3)균질화

[0046] 이중자켓 반응기(빛살이화학)에 상기 중합성 혼합물을 먼저 넣은 다음, 수계분산매체를 넣었다. 이후에 Homogenizer(X520D, 독일)의 균질화 속도를 9900~15000rpm으로 조절하여 균질화시켰다. 균질화 시간은 3~5분으로 조절하였다.

[0047] (4)중합

[0048] 균질화가 종료된 후에 항온순환수조(CW-20G, Jeio Tech)에 상기 이중자켓 반응기를 연결하고 57℃에서 중합을 실시하였다. 이때 교반속도는 150~200rpm으로 조절하고, 반응시간은 입자가 생성되는 시간인 3~5시간으로 하였다.

[0049] (5)세척 및 탈수, 건조

[0050] 반응이 종료된 후에는 원심분리기를 사용하여 여과와 세척을 반복해서 행한 후에 30℃의 건조기(OF-22, Jeio Tech)에서 12시간 이상 건조시켜 본 발명의 열발포성 마이크로스페어를 제조하였다.

[0051] <시험예>

[0052] 제조된 입자의 발포거동을 알아보기 위해 건조기에서 발포경향을 관찰하였다. 발포 온도는 130℃로 하였으며, 발포시키는 입자의 양은 5ml를 기준으로 하여 발포시켰다. 5ml의 제조입자를 메스실린더를 이용해 부피를 측정한 후 플레이트에서 발포시켜 발포 상태와 부피를 관찰 결과를 도 1과 도 2에 나타내었다.

[0053] 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, a)와 b)는 발포 전의 제조입자이고 c)와 d)는 발포 후의 입자 상태로서, 발포 전과 후의 부피 차이가 약 10배 정도 나는 것을 확인할 수 있었다.

[0054] 도 2의 발포 전후 전자현미경 사진에서 보는 바와 같이, 입자의 입경은 발포 전의 경우 약 25~35 μ m이었고, 발포 후에는 평균입자 100 μ m이고 대부분 70 내지 150 μ m 범위의 균일한 입자로 발포되었으며 표면이 매끈한 입자임을 확인할 수 있었다.

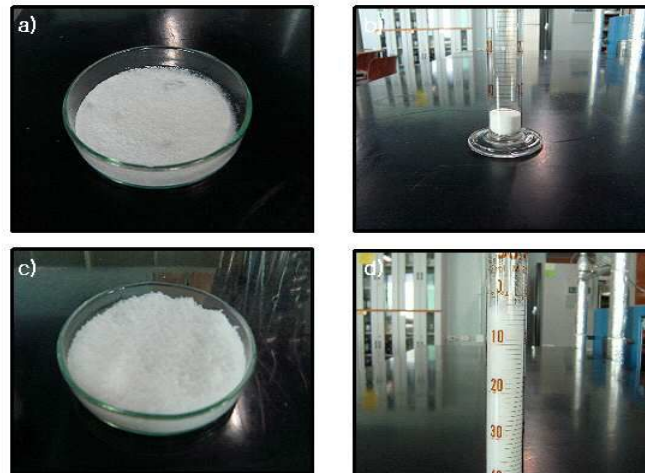
도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명에 의해 제조된 입자의 발포 전후를 나타낸 확대 사진이다.

[0056] 도 2는 본 발명에 의해 제조된 입자의 입경 및 발포상태를 나타낸 확대 사진이다.

도면

도면1



도면2

