



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0079751
(43) 공개일자 2012년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

C08F 6/18 (2006.01) *B01J 2/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0001123

(22) 출원일자 2011년01월05일

심사청구일자 2011년01월05일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

최순자

인천광역시 연수구 송샘로73번길 15, 401호 (청학동)

방중곤

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

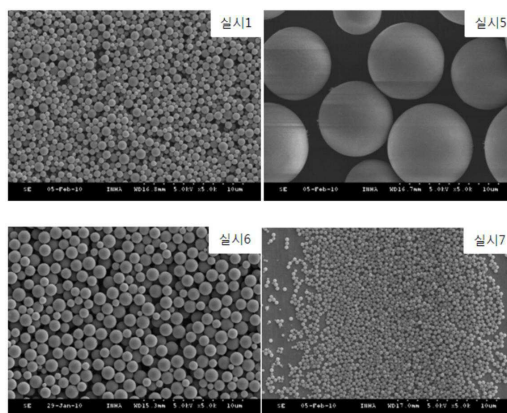
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **냉각속도 조절을 통하여 목표 입도를 갖는 안정된 구상입자를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 냉각속도를 조절하여 원하는 사이즈를 갖는 구상화로 안정된 입자를 수득하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 자유 라디칼 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 고분자 입자를 제조하는 단계; 상기 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; 상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 상기 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 안정된 구상입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 안정된 고분자 구상입자의 제조방법을 사용하는 경우 기존 방법과는 달리 빈용매에 분산된 고분자 입자를 가열하여 녹인 후 냉각속도만을 조절하여 재석출함으로써 원하는 사이즈의 구상입자를 손쉽게 수득할 수 있으며, 또한 다른 사이즈의 구상입자를 원하는 경우 기존 방법과 같은 복잡한 처리 과정 없이 단지 재용해 및 재석출 과정만을 반복하여 원하는 사이즈의 고분자 입자를 쉽게 수득할 수 있어 수지의 재활용이 용이하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 모아미래도 아파트 김기정 102동 1107호

이병형

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

김은희

부산광역시 수영구 광일로46번길 22 (광안동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 000356070109

부처명 중소기업청

연구사업명 산학공동기술개발지원사업

연구과제명 전도성 나노입자가 캡슐화된 고분자 나노입자를 이용한 실리콘 전기전도성 접착제의 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 고분자 입자를 제조하는 단계;
- (b) 상기 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계;
- (c) 상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 라디칼 중합성 단량체는 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 및 옥타플루오르페닐메타크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 라디칼 중합성 단량체는 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 개시제는 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스2-메틸이소부티로니트릴, 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄바이설페이트 및 소듐바이설페이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 개시제는 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 용매에 분산안정제 0.01 ~ 60 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계의 분산은 불용상태에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계의 가열은 40 ℃ ~ 100 ℃ 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계의 빈용매는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 양용매 또는 비용매와의 혼합물이며, 상기 알코올계 빈용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤 및 누졸 중 선택된 1종 이상이고, 상기 양용매는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 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 안정된 구상입자의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 라디칼 중합을 통하여 생성된 고분자 입자를 빈용매에 분산 및 용해시키고 이를 냉각하는 과정을 통해 목표입도를 갖는 안정된 고분자 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 구상입자를 제조하기 위해 사용된 기존 방법으로는 고분자를 용해한 양용매(good solvent) 용액에 빈용매(poor solvent)를 추가적으로 첨가하여 용해도를 떨어뜨림으로써 고분자 수지를 재석출 시키는 방법이 대표적이었다. 하지만 상기 방법의 경우 안정제 및 계면활성제 없이는 안정적 입자 수득이 어려운 단점이 있었다. 또한 이러한 기존의 제조방법은 입자 또는 수지를 제조하여 양용매에 녹이고 다시 용해도를 낮추기 위한 여러 단계의 공정이 필요하고, 부가적으로 사용되는 대부분의 용매 가격이 고가이고, 용매를 따로 분리하는 공정이 필요하기 때문에 제조 시간과 비용적인 문제가 발생하며, 최종 수득물의 입도 크기 및 분포를 조절하기 어렵다는 단점이 있다.

[0003] 구상 입자를 제조하기 위하여 그동안 여러 방법이 제안되어 왔다. 일본특허 제322,306호는 양용매에 용해된 유기 재료의 용액과 양용매가 상용성이며, 유기 재료에 빈용매를 혼합하여 유기 재료를 석출하여 나노미터 사이즈의 유기 나노 입자를 제조하기 위한 공정을 제시하고 있다. 이는 양용매에 추가적으로 빈용매를 첨가함으로써 용해도 차이를 이용하여 입자화시킨 후 용매를 다시 분리해야 하므로 온도 조절에 민감하게 입자를 수득할 수 없다는 단점이 있다.

[0004] 또한, 일본특허공보 제2,723,200호 및 일본특허공보 제3,423,922호에서는 유기 미립자의 조제 방법으로 재침전법을 개시하고 있다. 재침전법은 유기 화합물을 양용매에 용해한 후, 그 용액을 빈용매(통상은 증류수)에 시린지 등을 이용하여 주입함으로써 유기 화합물의 미립자를 생성시키는 방법이다. 그러나 상기 방법은 양용매가 빈용매에 무한 희석 가능한 극성용매 밖에 사용할 수 없다. 이로 인해, 유기 화합물도 일부의 극성용매에 녹는 것에 한정된다.

[0005] 일본특개소 제62-106833호는 진공 용기 내에서 가열 용기에 수용된 유기 화합물을 가열하여 증발시킨 후, 진공용기 내의 불활성 가스 압력을 조절하여 상기 유기 화합물 미립자를 응결시키는 방법이 제시되어 있다. 그러나 상기 방법에 의해 제조된 미립자는 회수가 곤란하고, 고체 미립자 제조를 위하여 진공 용기를 필요로 하

기 때문에 공업적 규모의 제조에는 적합하지 않다. 또한 사용할 수 있는 유기 화합물이 일정 증기압을 갖는 것에 한정된다는 단점이 있다.

[0006] 그리고 국내공개특허 제2004-0094849호는 고분자 중공구(공극입자) 제조방법에 관한 것으로 고분자 수지를 유기용매에 용해시킨 후, 이 용액을 계면활성제를 포함하는 수용액 상에 유화시킴으로써 고분자 용액으로 이루어진 다수의 유화입자가 포함된 수중유형(O/W) 에멀전을 형성시키고 유화입자에 포함된 유기용매를 제거시켜 고분자 중공구를 형성시키는 방법을 제시하였다. 그러나 상기 방법으로 제조된 미립자는 계면활성제를 이용하지 않으면 안정된 입자를 얻을 수 없다는 단점이 있다.

[0007] 기존의 자유라디칼 중합으로 원하는 사이즈의 입자를 한 번에 수득하지 못하면, 재중합법으로 제조해야 했기 때문에 추가적인 비용이 소비되었다. 또한 용매에 용해시켜 재석출시키는 방법의 경우에도 추가적 용매 사용이나 안정제 사용, 사용한 용매의 분리 및 회수에 대한 비용 및 추가공정에 따른 비용 문제가 대두되었다. 뿐만 아니라 기존 공정에서 저분자량의 사이즈가 작은 입자를 합성하기 위해서 추가적으로 여러 첨가제를 넣어야 하기 때문에 인체, 환경에 유해한 영향을 미쳤다. 따라서 인체, 환경에는 해가 적으면서 원하는 사이즈의 고분자 입자를 제조하는 방법이 요구되어 왔으나, 지금까지 이와 같은 고분자 입자 제조방법은 개발되지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기 기존 제조방법들이 가지는 문제점을 해결하고 새로운 특성을 부가하도록 연구, 노력한 결과 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 고분자 입자를 제조하여 이를 상온에서 불용상태로 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 완전히 용해시키고, 다시 이를 냉각시키는 경우 안정제 없이 냉각속도의 조절만으로도 다양한 크기의 안정된 구상 고분자 입자를 제조할 수 있음을 밝혀냄으로써 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서 본 발명은 냉각속도 조절을 통하여 목표 입도를 갖는 안정된 구상입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 고분자 입자를 제조하는 단계; (b) 상기 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; (c) 상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 구상입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 제조방법을 사용하는 경우 기존 방법과는 달리, 빈용매에 분산된 고분자 입자를 가열하여 녹인 후 냉각속도를 조절하여 재석출함으로써 원하는 사이즈의 구상입자를 손쉽게 수득할 수 있다. 또한 기존 방법과 같은 복잡한 처리 과정 없이 단지 재용해 및 재석출 과정만을 반복하여 원하는 사이즈의 고분자 입자를 쉽게 수득할 수 있어 수지의 재활용이 용이하다는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 보다 간단한 공정으로 입자를 제조할 수 있으며, 용매는 재사용이 가능하다. 또한 부가적인 용매의 사용이 필요 없으며, 안정제 없이도 입자의 형성이 가능하기 때문에 시간 및 비용 측면에서도 경제적이다.

[0012] 또한 현재 수십 내지 수백 나노미터의 직경을 갖는 입자를 제조하기 위한 방법으로는 유화중합법이 사용되고 있으나, 이 경우 수십 내지 수백 나노미터 직경을 갖는 분자량이 작은 고분자 입자를 합성하기 위해서는 여러 첨가제를 추가적으로 넣어야만 한다는 단점이 있다. 하지만, 본 발명에 따른 제조방법의 경우 첨가제의 추가 없이도 수십 내지 수백 나노미터 직경의 고분자 입자를 쉽게 합성할 수 있다는 장점이 있다.

[0013] 따라서 본 발명에 따른 제조방법을 산업적으로 적용할 때 공정 시간 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 응용 분야가 기존의 방법에 비해 매우 클 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 냉각속도를 달리하여 얻어진 실시예 1, 실시예 5, 실시예 6 및 실시예 7 입자의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 3에서 얻어진 입자(왼쪽)와 가열하여 완전히 용해시킨 후 냉각속도를 분당 17.5 °C로 조절하여 재석출시켜 얻어진 입자(오른쪽)의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 자유 라디칼 중합을 통하여 얻어진 고분자 입자를 상온에서 불용된 상태로 분산시킨 바이알(왼쪽)과 가열해 완전 용해시킨 바이알(가운데), 그리고 재냉각하여 석출시킨 상태의 바이알(오른쪽)을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 자유라디칼 개시제를 이용한 라디칼 중합을 통하여 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자 입자를 제조하고, 이를 상온에서 불용성인 빈용매에 분산시키고 일정 범위의 온도로 가열하여 완전히 용해시킨 후 냉각할 때, 냉각속도를 조절하여 초기 입자와는 전혀 다른 입자 크기와 분포를 가지는 안정된 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0016] 구체적으로는 본 발명은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 고분자 입자를 제조하는 단계; (b) 상기 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; (c) 상기 고분자 용액을 냉각시켜 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이하에서, 본 발명에 따른 안정된 구상입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0018] 상기 (a)단계는 자유라디칼 중합을 통하여 특정한 분자량을 갖는 고분자 입자를 제조하는 단계로서, 반응 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 넣고 반응기에서 혼합시킨 뒤 승온 및 교반을 통해 자유라디칼 중합을 실시하여 특정한 분자량 범위를 갖는 고분자 입자를 제조하는 단계이다. 바람직하게는 상기 반응 용매에 분산안정제를 함께 첨가하여 반응시키는 것이 좋다. 상기 자유라디칼 중합은 20 ~ 150 °C의 온도범위에서, 바람직하게는 40 ~ 100 °C, 더욱 바람직하게는 50 ~ 80 °C 범위에서, rpm은 100 ~ 400, 바람직하게는 150 ~ 300으로 3 ~ 24 시간 동안 이루어지는 것이 높은 수율 범위에서 적정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 형성할 수 있기 때문에 좋다. 상기 제조된 고분자 입자는 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 가지도록 조절한다. 상기 중량 평균 분자량이 10,000 g/mol 미만일 경우 최초 입자 생성 시에는 안정된 입자를 얻을 수 있지만 입자표면이 부드러워져(softness의 증가) 장기 보존 시에 입자간 응집이 발생하는 문제점이 있으며, 150,000 g/mol을 초과하는 경우 온도를 가열하여도 빈용매에 완전히 용해되지 않으며, 일부 용해된 수지도 재석출 과정에서 입자 간 응집이 발생하는 등 안정성이 크게 떨어지는 문제점이 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 (b)단계는 상기 고분자 입자를 상온에서 불용상태로 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 완전히 용해시키는 단계이며, 이를 통해 고분자 용액이 제조된다. 상기 가열은 빈용매의 끓는점 이하로 진행하며, 고분자 입자를 완전히 용해시킬 수 있는 온도가 바람직하다. 고분자 입자의 경우 분자량별로 녹는 온도가 다르기 때문에 온도가 특별히 제한되지는 않지만 바람직하게는 40 °C ~ 100 °C, 더욱 바람직하게는 40 °C ~ 70 °C 범위로 가열하는 것이 알코올계 빈용매의 끓는점 이하에서 고분자 입자를 완전히 용해시킬 수 있어 좋다. 상기 온도 범위가 40 °C 미만인 경우 고분자 입자가 완전히 용해되지 않는다는 문제가 있으며, 상기 온도 범위가 100 °C를 초과하는 경우 용매의 증발로 인해 용해도가 떨어져 목표하는 입도를 얻을 수 없게 되며, 용매가 완전히 증발하는 경우 수지형태의 고분자를 얻게 되고, 본 발명의 장점인 용매의 재활용을 할 수 없다는 문제점이 있기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 빈용매로는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 이종 용매, 즉 양용매 또는 비용매와의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기와 같은 빈용매를 사용함으로써 상온에서는 고분자 입자를 용해시키지 못하지만 상기 온도 범위에서 고분자를 완전히 용해시키며, 이후 (c)단계에서 냉각 온도 조절로 목표 입도를 갖는 안정된 구상 입자를 제조하는 효과를 나타낼 수 있다.

- [0020] 상기 (c)단계는 상기 고분자 용액을 냉각시켜 원하는 사이즈의 안정된 고분자 구상입자로 제조하는 단계이다. 본 발명은 기존에 사용되던 안정제 없이 냉각속도의 조절만으로도 원하는 사이즈의 안정된 구상입자를 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 상기 냉각속도의 조절에 따라 다양한 크기의 구상입자를 제조할 수 있어 냉각속도는 특별히 제한되지 않는다.
- [0021] 구상입자의 입도는 냉각속도에 따라 달라지며 예를 들어, 약 10 nm의 입자를 얻기 위해서는 약 100 ℃/분의 속도로 냉각시켜주며, 약 40 μm의 입자를 얻기 위하여 약 0.5 ℃/분의 속도로 냉각시켜줌으로써 크기조절이 가능하다. 냉각속도가 빨라질수록 보다 작은 크기의 구상입자가 제조되며, 냉각속도가 느려질수록 보다 큰 크기의 구상입자가 제조된다.
- [0022] 또한 목표하는 입도를 가지는 구상입자를 얻지 못하는 경우 다시 가열과 냉각을 반복하여 냉각속도에 따라 다른 크기와 분포를 갖는 입자를 제조할 수 있다.
- [0023] 본 (c)단계는 바람직하게 미소 액적의 분산성을 높여 응집을 방지하기 위한 응집 억제제로서 양이온성 첨가제, 음이온성 첨가제, 양쪽이온성 첨가제, 비이온성 첨가제, 고분자 첨가제 등을 첨가하여 사용하는 것이 좋다.
- [0024] 상기 (d)단계는 제조된 안정된 고분자 구상입자를 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.
- [0025] 본 발명에 따른 안정된 구상입자의 제조방법은 용매에 완전히 용해된 고분자를 냉각시키는 과정에서 안정제 또는 계면활성제와 같은 별도의 첨가제를 사용하지 않고서도 안정한 구상입자를 석출할 수 있는 것을 특징으로 하며, 또한 상기 용해와 냉각을 반복해도 이러한 특징이 계속해서 반복적으로 나타나는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 이하, 본 발명에서 사용되는 구성성분을 구체적으로 설명한다.
- [0027] (1) 용매
- [0028] 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 디옥솔리온의 함황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하고 이 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.
- [0029] (2) 라디칼 중합성 단량체
- [0030] 본 발명의 고분자 입자의 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 바람직하게는 상온에서는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 이종 용매간의 혼합 용매에서 불용성이지만, 가열 시 완전하게 용해되는 고분자 물성을 가지고 있는 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0031] 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, 트리플루오르에틸메타아크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타아크릴레이트, 플로로에틸메타아크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타아크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르페닐메타아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용이 가능하며, 본 발명에 있어서 상기 (메타)아크릴레이트는 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다. 특히, 라디칼 중합성 단량체는 (메타)아크릴레이트계

단량체 혹은 이와 공중합체를 형성할 수 있는 방향족 비닐계 단량체 등이 바람직하다.

[0032] 상기 (a)단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부, 바람직하게는 5 ~ 80 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0033] (3) 개시제

[0034] 본 발명의 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 개시제 및 암모늄퍼설파이트, 포타슘퍼설파이트, 소듐퍼설파이트, 암모늄바이설파이트, 소듐바이설파이트 등의 설파이트계 반응 개시제를 사용할 수 있으며, 상기 개시제는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0035] 상기 (a)단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0036] (4) 분산안정제

[0037] 본 발명의 (a)단계에 있어서, 분산안정제를 사용하지 않고도 최종 수득물로 안정된 고분자 구상입자를 얻을 수 있기 때문에 분산안정제의 사용 여부는 한정하지 않지만, 사용가능한 분산안정제로는 양이온성, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈 등의 비닐아세테이트의 공중합체를 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈과 폴리비닐알콜을 사용한다.

[0038] 상기 (a)단계에서 사용되는 분산안정제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 60 중량부, 바람직하게는 1 ~ 25 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0039] (5) 반응매

[0040] 본 발명의 (b)단계에 있어서, 반응매라 함은 알코올계 반응매 또는 알코올계 반응매와 1종 이상의 이종 용매와의 혼합물을 뜻하는데, 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지를 40 ℃ 미만의 저온에서는 5 중량% 이상 용해시킬 수 없지만, 40 ℃ 이상 또한 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지의 용점 이하(예를 들면, 폴리메틸메타아크릴레이트 단독으로 사용되는 경우 110 ℃ 정도)의 고온 영역에서 5 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 의미한다. 본 발명에 있어서, 반응매에 대해 40 ℃ 미만의 저온에서도 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지를 5 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 양용매, 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지의 용점 또는 액체의 비점까지 폴리불화비닐리텐계 수지를 용해나 팽윤도 시키지 않은 용매를 비용매라고 정의한다.

[0041] 상기 알코올계 반응매로는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤, 누졸 등을 사용할 수 있으며, 이중 메탄올, 에탄올 등이 바람직하다. 상기 이종 용매로 사용가능한 양용매의 경우에는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 다이옥신, 2-에톡시에타놀, 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드 등을 사용할 수 있다. 또한 비용매의 경우에 물, 과산화수소, 카스티오일(castor oil), 시클로헥산(cyclohexane), 디에틸에테르(diethyl ether), 포름아마이드(formamide), 가솔린, 헥산 등을 사용할 수 있다.

[0042] (6) 응집 억제제

[0043] 본 발명의 (c)단계에 있어서, 바람직하게는 미소 액적의 분산성을 높여 응집을 방지하기 위한 응집 억제제로서 양이온성 첨가제, 음이온성 첨가제, 양쪽이온성 첨가제, 비이온성 첨가제, 고분자 첨가제 등을 추가하여 사용할 수 있다. 상기 양이온성 첨가제로는 4급 암모늄염, 지방족 아민, 알콕시폴리아민, 지방족아민폴리글리콜에테르, 지방족 아민과 지방족 알콜에서 유도되는 디아민 또는 폴리아민 등을 사용할 수 있다. 음이온성 첨

가제로는 지방산염, 알킬폴리인산에스테르염, 알킬황산에스테르염, 알킬아릴술폰산염, 아릴황산에스테르염, 아실메틸타우린산염, 알킬인산에스테르염, 아릴인산에스테르염, 아릴술폰산포르말린축합물, 또는 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르염 등을 사용할 수 있다. 양쪽이온성 첨가제는 상기 기술한 양이온성 분산제의 양이온 구조와 음이온성 분산제의 음이온 구조가 한분자 내에 포함되어 있는 화합물이다. 또한 비이온성 첨가제로는 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시아릴아민, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 솔비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르 등을 사용할 있다. 고분자 첨가제로는 알킬히드록시셀룰로즈, 셀룰로즈 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트 및 그의 유도체, 폴리비닐알콜, 초산 비닐 공중합체, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리카보네이트, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리아릴아민염, 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리아크릴산염, 축합아릴렌술폰산염, 폴리비닐황산염, 또는 스티렌-아크릴산염 공중합체 등을 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0045] 실시예 1

[0046] (a) 고분자 입자의 제조

[0047] 교반기가 부착된 300 ml 3 구 분리형 반응기에서 용매인 메탄올 146 g와 과산화수소 40 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.1 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 °C의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 36,400 (g/mol)인 고분자 입자를 제조하였다.

[0048] (b) 고분자 입자의 용해

[0049] 상기 제조된 타원형의 고분자 입자를 메탄올로 수회 세척하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체 및 분산안정제를 제거하였다. 메탄올 15 g가 함유된 바이알(vial)에 상기 고분자 입자 1 g을 상온에서 불용성 상태로 분산시켰다. 이를 60 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 10 분간 가열하여 완전히 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다.

[0050] (c) 냉각속도 조절을 통한 안정된 고분자 구상 입자의 제조

[0051] 상기 제조된 고분자 용액을 300 ml 3 구 분리형 반응기에서 200 rpm으로 교반하면서 분당 7 °C의 냉각속도로 60 °C에서 25 °C까지 5 분에 걸쳐 냉각하여, 상기 (a)에서 제조된 타원형의 고분자 입자와는 전혀 다른 크기와 입도 분포를 갖는 안정된 고분자 구상 입자를 제조하였다.

[0052] (d) 세척 및 건조

[0053] 상기 안정된 고분자 구상 입자를 메탄올 75 g 용액 상에 분산시킨 후 이를 50 ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 5000 rpm으로 1 분간 원심분리를 통한 세척을 실시하여 입자와 용액을 분리한 후 순수 입자를 수거하고, 이를 100 °C 질소 분위기에서 1 시간 건조하여 분말 상태의 고분자 입자를 얻었다.

[0054] 실시예 2

[0055] 메탄올 146 g와 과산화수소 40g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.3 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 °C의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 13,500 (g/mol)이 되게 제조한 것을 제외

하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 3

메탄올 166 g와 과산화수소 20 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.1 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 ℃의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 84,100(g/mol)이 되게 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 4

메탄올 186 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.12 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 ℃의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 147,000(g/mol)이 되게 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 5

냉각속도를 분당 7 ℃에서 분당 1 ℃로 조절한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 6

냉각속도를 분당 7 ℃에서 분당 3.5 ℃로 조절한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 7

냉각속도를 분당 7 ℃에서 분당 35 ℃로 조절한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 8

라디칼 중합성 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신 부틸메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 9

라디칼 중합성 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신 메틸메타크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 혼합물을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 10

용매를 메탄올 대신에 에탄올을 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 11

용매를 메탄올 대신에 메탄올과 하이드로젠퍼옥사이드의 혼합물을 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 12

[0076] 메탄올 150 g와 과산화수소 40 g에 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.1 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 ℃의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 56,000 (g/mol)이고 분산안정제를 사용하지 않고 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0077] **비교예 1**

[0078] 메탄올 186 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼설페이트 0.1 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고 60 ℃의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 156,000 (g/mol)이 되게 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0079] **비교예 2**

[0080] 용매를 메탄올 대신에 물을 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0081]

[0082] **비교예 3**

[0083] 용매를 메탄올 대신에 테트라하이드로퓨란을 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0084] 상기 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 3을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

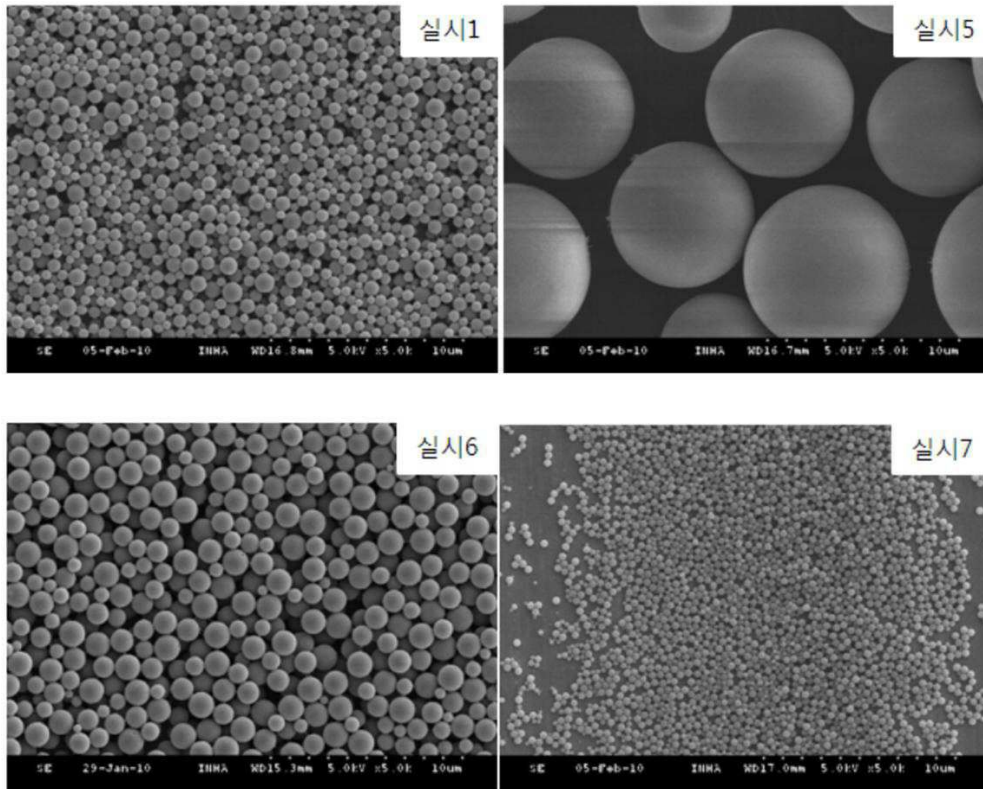
	사용 고분자	중량 평균분자량 (g/mol)	용매	냉각시간 (분)	용해여부	최종크기 (μm)
실시예 1	PMMA	35,400	메탄올	5	○	0.89
실시예 2	PMMA	13,500	메탄올	5	○	1.56
실시예 3	PMMA	84,100	메탄올	5	○	0.67
실시예 4	PMMA	147,000	메탄올	5	○	0.68
실시예 5	PMMA	35,400	메탄올	35	○	8.3
실시예 6	PMMA	35,400	메탄올	10	○	1.54
실시예 7	PMMA	35,400	메탄올	1	○	0.35
실시예 8	PBMA	12,500	메탄올	5	○	2.1
실시예 9	P-(MMA-co-BA)	41,500	메탄올	5	○	0.65
실시예 10	PMMA	35,400	에탄올	5	○	0.28
실시예 11	PMMA	35,400	메탄올 하이드로겔퍼옥사이드	5	○	5.7
실시예 12	PMMA	56,000	메탄올	5	○	0.79
비교예 1	PMMA	156,000	메탄올	5	X	X
비교예 2	PMMA	35,400	물	5	X	X
비교예 3	PMMA	35,400	테트라하이드로퓨란	5	○	X

[0086] 상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이, 본원 발명에 따라 제조된 입자의 경우에 자유라디칼 중합을 통하여 제조된 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 상온에서 불용성인 알코올계 용매에 완전히 분산시키고 가열하여 용해시킨 후, 냉각속도 조절에 따라 초기 입자와는 전혀 다른 크기와 분포를 갖는 입자 제조가 가능함을 확인할 수 있었다. 이러한 입자의 특성의 확인은 도 1에 SEM(주사전자현미경) 사진을 통해 확인할 수 있다. 또한 냉각 후 사이즈 조절을 위하여 같은 방법으로 가열과 냉각을 계속해서 반복하였을 때, 각각 냉각속도에 따라

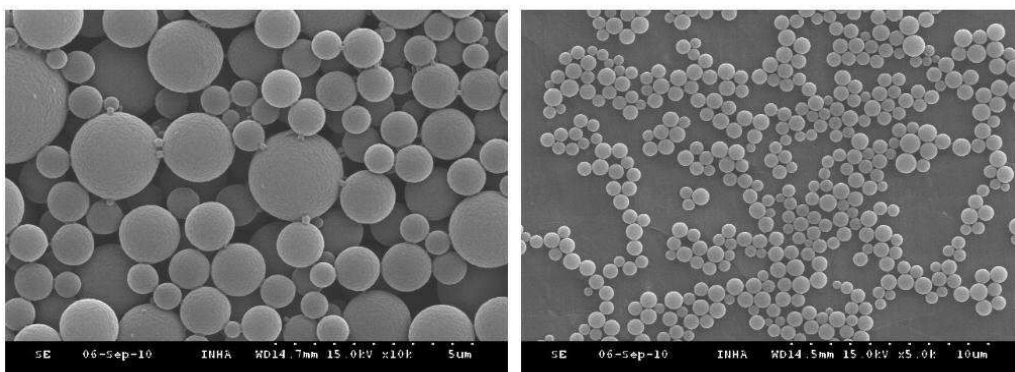
다른 크기와 분포를 갖는 입자를 제조할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3

