

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0129263
(43) 공개일자 2019년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/18 (2006.01) *A61K 8/02* (2006.01)*A61K 8/81* (2006.01) *C08F 2/20* (2006.01)*C08F 2/44* (2006.01) *C08F 6/28* (2006.01)*G02B 1/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)*A61K 8/025* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0053634

(22) 출원일자 2018년05월10일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

정문근

대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포
아파트) 407동 1101호

김정훈

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 131동
1203호

(뒷면에 계속)

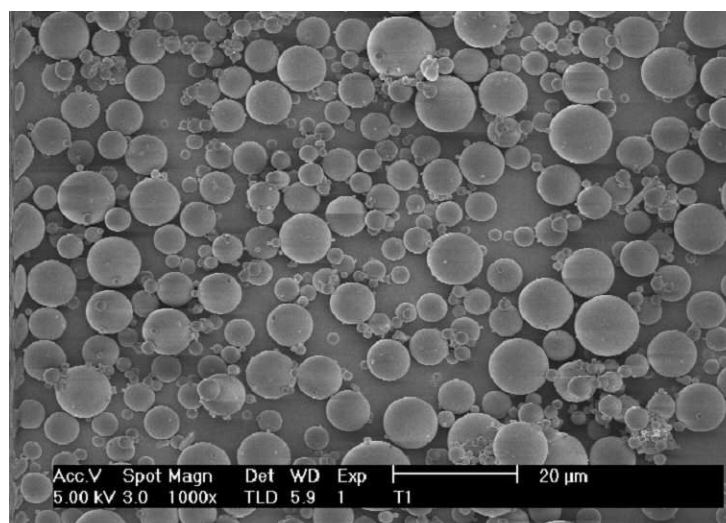
(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **다중분포를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 다중분포(multimodal)를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 마이크로현탁중합에 의해 제조되는 2이상의 크기를 가지는 복수의 시드중합체를 이용하여, 메틸(메타)아크릴레이트를 중합함으로써, 다중 분포를 갖는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드를 제조하는 제조방법 및 이로부터 제조된 다중분포를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

A61K 8/8152 (2013.01)
C08F 2/20 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 6/28 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
C08F 2500/05 (2013.01)
C08F 2500/24 (2013.01)
C08F 2810/20 (2013.01)

문수영

경기도 의정부시 시민로 136

(72) 발명자

박희문

대전광역시 서구 도안북로 136 파렌하이트 111동
 1202호

장봉준

대전광역시 유성구 대덕대로604번길 11

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI1801-04

부처명 기획예산처

연구관리전문기관 한국화학연구원

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 (Sub) 부생가스내 화학원료가스 막분리/정제기술

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

마이크로현탁 중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 가지는 2 종 이상의 아크릴계 시드중합체를 분산제를 용해한 수용액에 투입하고, 상기 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합하는 단계를 포함하는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계 시드중합체는 평균입경이 200 내지 15,000 nm인 것인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 수용액은 물 또는 물과 공용매를 혼합한 혼합용매를 포함하는 것인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 공용매는 메탄올, 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로필케톤, n-헥사논, 메틸이소부틸케톤 및 이소아밀알콜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌이민, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 비닐아세테이트 코폴리머, 에틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트 단독 또는 메틸(메타)아크릴레이트 80 ~ 99 중량%와, 공단량체 1 ~ 20 중량%를 포함하는 것인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 가교제는 트리메틸로메탄 테트라아크릴레이트, 트리메틸로메탄 트리아크릴레이트, 트리메틸로부탄 트리아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트 및 에틸렌글리콜디글리시딜메타아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 개시제는 아조계 개시제 및 과산화물계 개시제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다중분포

를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 현탁중합은 70 ~ 95 ℃에서 수행되는 것인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드는 평균입경이 1 ~ 50 μm 이고, 2종 이상의 다중 입자 분포를 가지는 것인 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 현탁중합 후, 물, 메틸에틸케톤(MEK) 수용액, 이소프로필알콜(IPA)수용액, 아세톤 수용액, 에틸아세테이트 수용액, 에탄올 수용액, 메탄올 수용액 및 메틸렌클로라이드 수용액에서 선택되는 어느 하나 이상의 세척용액을 이용하여 세척하는 단계를 더 포함하는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드.

청구항 13

제 12항에 따른 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 화장품 조성물.

청구항 14

제 12항에 따른 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 광학용 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다중분포(multimodal)를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 마이크로현탁중합에 의해 제조되는 2이상의 크기를 가지는 복수의 시드중합체를 이용하여, 메틸(메타)아크릴레이트를 중합함으로써, 다중 분포를 갖는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드를 제조하는 제조방법 및 이로부터 제조된 다중분포를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 폴리메틸메타크릴레이트 비드가 화장품, 샴푸 등의 생활용품분야에 많이 활용되고 있으며, 광학산 필름이나 디스플레이 분야에서도 많이 활용되고 있다.

[0003] 종래의 폴리메틸메타크릴레이트 비드는 입자가 균일한 것을 사용하고자 하거나 또는 입자의 가교도 조절 등에 대한 많은 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. 그러나 화장품 첨가제로 사용하는 경우, 피부에 손으로 마찰하는 경우, 흐름도가 떨어져 화장품이 밀려 묻치는 현상이 생기는 문제점이 있으며, 이러한 문제를 해결하고자 하는 노력이 부족하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 화장품 조성물의 첨가제로 사용하는 경우 화장품의 묻침이나 밀림 현상이 없어 화장품 첨가제로 사용하기에 적합한 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제공하는데 목적

이 있다.

[0005] 더욱 구체적으로, 다중분포를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 즉, 화장품의 밀리는 현상이 없는 화장품 첨가제로 사용될 수 있는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제조하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 마이크로현탁중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 갖는 2종 이상의 시드(seed) 입자를 1차 중합하고, 이를 이용하여 추가적으로 2차 중합을 하여 semi-IPN 또는 full-IPN 구조를 갖는 다중분포 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제조할 수 있음을 알게 되었고, 부드러운 감촉이 증가하고, 내구성 및 내화화성이 증가하여 이를 화장품 조성물의 첨가제로 사용하는 경우 화장품의 뭉침이나 밀림 현상이 개선되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0007] 본 발명의 일 양태는 마이크로현탁 중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 가지는 2 종 이상의 아크릴계 시드 중합체를 분산제를 용해한 수용액에 투입하고, 상기 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합하는 단계를 포함하는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 제조방법으로 제조되는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 화장품 조성물을 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 광학용 제품을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 다중분포를 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드는 화장품 안료, 페인트 안료, 소광제 등과 같은 다양한 용도로 사용될 수 있어서 좋고, 특히 화장품에 사용하는 경우, 다중 분포에 의해 슈도플라스틱 특성을 나타내어 높은 압력이 가한 상태에서도 피부에 접촉감이 좋고 코팅성이 좋은 특수 첨가제로 사용할 수 있다.

[0012] 더욱 상세하게는 화장품 안료, 페인트 안료, 소광제를 비롯한 화장 및 산업용도와 더불어 다양한 광학용도를 가지는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드의 제조방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명에 따른 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트는 분포도의 조절이 용이하고, 물성의 조절이 용이하며, 특히 피부에 대한 촉감이 뛰어나 화장품, 생활용품, 디스플레이 용품, 조명기구 및 잡화, 의료용품 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 다중분포를 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드를 측정한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0016] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0017] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0018] 본 발명에서 중합체는 단독 중합체 또는 공중합체를 포함하며, 공중합체라 함은, 본 발명에서 단량체로 언급된

요소가 중합되어 공중합체 수지 내에서 반복 단위로서 포함되는 것을 의미하며, 본 발명에서 상기 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0020] 본 발명의 일 양태는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법으로,
- [0021] 마이크로현탁 중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 가지는 2 종 이상의 아크릴계 시드중합체를 분산제를 용해한 수용액에 투입하고, 상기 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합하는 단계를 포함한다.
- [0022] 보다 구체적으로,
- [0023] a) 마이크로현탁 중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 가지는 2 종 이상의 아크릴계 시드중합체를 준비하는 단계
- [0024] b) 상기 시드중합체를 분산제를 용해한 수용액에 투입하는 단계
- [0025] c) 상기 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 일 양태로, 상기 아크릴계 시드중합체는 평균입경이 200 내지 15,000 nm인 것일 수 있다.
- [0027] 일 양태로, 상기 수용액은 물 또는 물과 공용매를 혼합한 혼합용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 일 양태로, 상기 공용매는 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로필케톤, n-헥산, 메틸이소부틸케톤 및 이소아밀알콜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0029] 일 양태로, 상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌민, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 비닐아세테이트 코폴리머, 에틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0030] 일 양태로, 상기 아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트 단독 또는 메틸(메타)아크릴레이트 80 ~ 99 중량%와, 공단량체 1 ~ 20 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 양태로, 상기 가교제는 트리메틸로메탄 테트라아크릴레이트, 트리메틸로메탄 트리아크릴레이트, 트리메틸로부탄 트리아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트 및 에틸렌글리콜디글리시딜메타아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0032] 일 양태로, 상기 개시제는 아조계 개시제 및 과산화물계 개시제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0033] 일 양태로, 상기 현탁중합은 70 ~ 95 °C에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 일 양태로, 상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드는 평균입경이 1 ~ 50 μm 이고, 2종 이상의 다중 입자 분포를 가지는 것일 수 있다.
- [0035] 일 양태로, 상기 현탁중합 후, 물, 메틸에틸케톤(MEK) 수용액, 이소프로필알콜(IPA)수용액, 아세톤 수용액, 에틸아세테이트 수용액, 에탄올 수용액, 메탄올 수용액 및 메틸렌클로라이드 수용액에서 선택되는 어느 하나 이상의 세척용액을 이용하여 세척하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 제조방법으로 제조되는 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 화장품 조성물이다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 포함하는 광학용 제품이다.
- [0039]
- [0040]
- [0041] 이하의 본 발명의 일 양태에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0042] 먼저 본 발명의 시드중합체를 제조하는 방법에 대하여 설명하면, 본 발명의 시드중합체는 입자상으로 이루어지며, 현탁중합, 분산중합, 유화중합 등으로 합성할 수 있으며, 더욱 좋게는 마이크로 현탁중합으로 제조한 것일

수 있다. 마이크로 현탁중합을 실시함으로써 상업적으로 이용하기에 유리하며, 입경이 상대적으로 큰 1 ~ 15 μm 크기의 비드(bead) 또는 펄(pearl)을 합성하기에 유리하다.

- [0043] 보다 구체적으로, 상기 마이크로현탁 중합에 대해 더욱 구체적으로 설명하면, 아크릴계 단량체, 개시제 및 분산제를 포함하는 수용액을 호모지나이저를 이용하여 고속 교반하여 마이크로 분산액을 형성시키고, 가열하여 마이크로 비드로 제조하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 마이크로현탁 중합은 예를 들면, KR 10-2007-31119A 등에 기재된 바와 같이, 고속 교반하여 분산시켜 마이크로 현탁중합하여 시드를 제조하는 방법일 수 있으므로, 본 발명에서는 더 이상 설명하지 않는다.
- [0044] 상기 시드중합체를 제조하기 위한 아크릴계 단량체는 구체적으로 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트 단독 또는 메틸(메타)아크릴레이트를 주요성분으로 포함하는 아크릴계 단량체인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트 단독 또는 메틸(메타)아크릴레이트를 50 ~ 99 중량%로 포함하고, C2 ~ C8의 알킬(메타)아크릴레이트, 스티렌계 단량체 및 비닐계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체를 1 ~ 50 중량%로 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 더욱 구체적으로 예를 들면, C2 ~ C8의 알킬(메타)아크릴레이트는 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 및 이소보닐아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 스티렌계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, p-브로모 스티렌, p-메틸 스티렌, p-에틸 스티렌, m-메틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로 스티렌 및 m-클로로 스티렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 비닐계 단량체는 아크릴로니트릴, 아크릴아마이드 및 N-비닐-2-피롤리돈 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 개시제는 아조계 개시제 및 과산화물계 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 분산제를 포함하는 수용액은 분산제를 물 또는 물을 주성분으로 사용하고 알콜, 케톤, 에테르, 에스테르 등에서 선택되는 용매를 일부 혼합한 혼합용매에 용해한 것일 수 있다. 상기 주성분이란 50 중량% 이상, 구체적으로 50 ~ 99 중량%를 사용함으로 의미한다.
- [0050] 상기 분산제는 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌이민, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 비닐아세테이트 코폴리머, 에틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 통상 시드의 크기는 단량체의 함량과 교반력에 의해 조절될 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 상기 시드중합체의 크기는 구체적으로 예를 들면, 평균 입자크기가 200 내지 15,000 nm인 것일 수 있다. 상기 범위에서 입경이 서로 상이한 2종 이상의 입자를 혼합하여 사용하는 것일 수 있다.
- [0052] 상기 시드중합체 제조 후 필요에 따라 원심분리 및 세척하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0053] 다음으로 다중분포를 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에서, 상기 시드중합체를 이용하여 다중분포를 가지는 폴리메틸메타아크릴레이트 비드를 제조하는 방법은 현탁중합, 분산중합, 유화중합 등으로 합성할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 현탁중합으로 제조하는 것일 수 있다.
- [0055] 더욱 구체적으로 예를 들면,
- [0056] a) 마이크로현탁 중합으로 제조한 서로 상이한 입자크기를 가지는 2 종 이상의 아크릴계 시드중합체를 준비하는 단계
- [0057] b) 상기 시드중합체를 분산제를 용해한 수용액에 투입하는 단계
- [0058] c) 상기 수용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합하는 단계
- [0059] 를 포함하는 것일 수 있다.

- [0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수용액은 분산매질로써 물 또는 물과 공용매를 혼합한 혼합용매를 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 공용매로는 메탄올, 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로필케톤, n-헥사논, 메틸이소부틸케톤 및 이소아밀알콜 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 구체적으로 예를 들어, 공용매를 사용하는 경우는 단량체 100 중량부에 대하여, 20 중량부 이내로 사용하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 1 ~ 20 중량부를 사용하는 것일 수 있다. 너무 과량으로 사용하는 경우는 입자가 뭉그러지는 현상이 발생할 수 있고, 또한 미분이 많이 발생하고 입자의 표면이 깨끗하지 않을 수 있다.
- [0062] 상기 수용액 중 물 또는 물과 공용매를 혼합한 혼합용매의 함량은 적절히 사용할 수 있어서, 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 단량체의 합계 100 중량부에 대하여, 50 내지 1000 중량부를 사용하는 것일 수 있다.
- [0063] 상기 분산제는 통상의 아크릴계 현탁중합에 사용하는 분산제라면 특별히 한정하지 않는데, 예를 들면, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌이민, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 비닐아세테이트 코폴리머, 에틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 상기 분산제는 비드 제조 시 사용되는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 상기 범위에서 안정성이 충분히 뒷받침되며, 잔류하는 안정제의 제거 또한 용이하거나 또는 물성에 영향을 주지 않는다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계에 기재된 바와 같이 분산제를 용해한 수용액에 아크릴계 시드중합체를 투입함으로써, 아크릴계 시드중합체의 입자가 깨지거나 또는 뭉쳐지지 않도록 할 수 있다.
- [0065] 다음으로, 상기 분산제를 용해한 수용액에 아크릴계 시드중합체를 투입하여 분산시킨 상태에서, 아크릴계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 중합조성물을 투입하여 현탁중합을 실시함으로써 다중분포를 가지는 폴리메틸 메타크릴레이트 비드를 제조할 수 있다. 이때 상기 중합조성물에 사용되는 단량체, 가교제 및 개시제를 순차적으로 서서히 투입하여 중합을 수행할 수 있으며, 필요한 경우는 한 번에 투입할 수도 있다. 상기 투입 순서는 한정되는 것은 아니다. 또한, 필요에 따라 상기 아크릴계 시드중합체와 아크릴계 단량체를 함께 투입하는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 현탁 중합 시 반응온도는 70 ~ 95 °C에서 실시되는 것일 수 있으며, 점차적으로 승온을 하면서 다단 온도로 중합하는 것일 수 있다. 예를 들면 70 ~ 80 °C에서 1 ~ 2 시간 동안 반응시키고, 80 ~ 95 °C에서 1 ~ 5 시간 동안 반응시키는 것일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 현탁중합 시 교반을 실시하는 것일 수 있으며, 교반 속도는 제한되는 것은 아니나 50 ~ 300 rpm인 것일 수 있다.
- [0068] 상기 중합조성물 중 아크릴계 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트 단독 또는 메틸(메타)아크릴레이트 80 ~ 99 중량%와, 공단량체 1 ~ 20 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 상기 공단량체로는 치환 또는 비치환된 C2-C6알킬(메타)아크릴레이트 및 스티렌계 단량체 등 부가중합 가능한 단량체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단량체를 더 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 C2 ~ C6의 알킬(메타)아크릴레이트는 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 및 이소보닐아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 스티렌계 단량체는 스티렌, α-메틸스티렌, p-브로모 스티렌, p-메틸 스티렌, p-에틸 스티렌, m-메틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로 스티렌 및 m-클로로 스티렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 상기 가교제는 구체적으로 예를 들면, 트리메틸로메탄 테트라아크릴레이트, 트리메틸로메탄 트리아크릴레이트, 트리메틸로부탄 트리아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트 및 에틸렌글리콜디글리시딜메타아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가교제는 단량체 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 10 중량부를 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 개시제는 비수용성 개시제로서 열분해 가능한 것이라면 제한하지 않는다. 예를 들면, 아조계 개시제 및 과산화물계 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 아조계 개시제는 2,2-아조비스(이소부티로니트릴), 4,4-아조비스(4)-시아노펜타노산, 2,2,-아조

비스(2-메틸 부티로니트릴) 및 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레노니트릴) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 과산화물계 개시제는 과산화벤조일, 과산화 라우릴, 과산화 옥타노일 및 3,3,5-트리메틸 과산화 헥사노일 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 개시제의 함량은 단량체 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 3 중량부로 사용되는 것일 수 있으며, 상기 범위에서 발열을 조절할 수 있어서 입자들의 균일성이나 뭉침을 방지하는 효과가 있다.

[0073] 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법으로 제조한 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드의 크기는 평균 입경이 1 ~ 50 μm 인 것일 수 있다. 또한, 상기 범위에서 2중 또는 3중 입자 분포를 가지는 것일 수 있다.

[0074] 또한, 이를 이용한 화장품 졸을 제조하는 경우, 고속교반을 수행하는 경우 시간이 경과될수록 화장품 조성물의 점도가 낮아지는 효과를 가지는 것을 알 수 있었다.

[0075] 또한 본 발명은 상기 다중분산을 가지는 비드를 원심분리 및 세척하는 단계를 더 가질 수 있다. 이를 통해서, 미반응 단량체 및 안정제를 제거할 수 있으며, 향후 화장품 조성물에 투입할 때, 불필요한 성분에 의한 피부트러블 등을 방지할 수 있어서 좋다.

[0076] 상기 세척은 합성된 비드의 여과 후 비드 내에 존재하는 미반응 단량체, 안정제, 및 용매의 제거를 위하여 실시하며, 물 또는 메틸에틸케톤(MEK) 수용액, 이소프로필알콜(IPA)수용액, 아세톤 수용액, 에틸아세테이트 수용액, 에탄올 수용액, 메탄올 수용액, 또는 메틸렌클로라이드 수용액 등의 세척 용액을 사용하여 세척할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법으로 제조된 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드는 화장품 조성물 및 광학용 제품 등에 적용이 가능하다.

[0078] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드는 화장품 안료, 페인트 안료, 소광제 등과 같은 다양한 용도로 사용될 수 있어서 좋고, 특히 화장품에 사용하는 경우, 다중 분포에 의해 슈도플라스틱 특성을 나타내어 높은 압력이 가한 상태에서도 피부에 접촉감이 좋고 코팅성이 좋은 특수 첨가제로 사용할 수 있다.

[0080] [실시예 1]

[0081] 메틸(메타)아크릴레이트(MMA) 100 중량부에 대하여, 가교제로 트리메틸로메탄 트리 아크릴레이트 10 중량부 및 개시제로 과산화 벤조일(BPO) 2 중량부, 분산제로 폴리비닐알콜(PVA) 2 중량부가 녹아 있는 물 600 중량부 및 공용매인 톨루엔 5 중량부를 혼합한 수용액에, 고형분 25 중량%인 평균입경 130nm의 시드 중합체 수분산액과, 고형분 25 중량%인 평균입경 300nm의 시드 중합체 수분산액을 각각 고형분 베이스로 10 중량%씩 투입하였다. 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 반응시키고, 85 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜 5 시간 동안 더욱 반응시켜 다중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제조하였다.

[0082] 상기 제조된 비드를 여과한 후, 물, 에탄올 수용액 및 메탄올 수용액의 혼합 세척 용액으로 세척한 후, 여과물을 진공오븐에 넣어 24 시간 동안 건조시켜 무색 무취의 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제조하였다. 그 결과 비드의 크기는 3.1 μm 과 6.3 μm 의 입자사이즈를 가지는 2중분포를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 제조할 수 있었다. 상기 PMMA 비드 25중량%를 점도 2500cps의 폴리에틸렌글리콜 오일에 혼합하고 전단력을 가하면서 점도를 측정할 결과 전단력이 증가할수록 점도가 감소되는 것을 확인하였다.

[0084] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0085] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

