

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0002154 (43) 공개일자 2013년01월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08K 3/22 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0063214 (22) 출원일자 2011년06월28일 심사청구일자 2011년06월28일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 김은희 부산광역시 수영구 광일로46번길 22 (광안동) 방중곤 인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석남동, 덕산아파트) (74) 대리인 한라특허법인

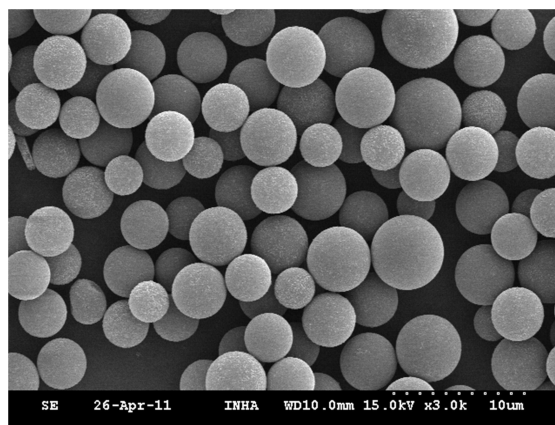
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산화철 입자가 고분자 내부에 캡슐화된 하이브리드 구상입자를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산화철 입자가 고분자 내부에 캡슐화된 하이브리드 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 (a) 중량평균분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol이고, 분자량분포(PDI)가 1.0 ~ 2.0 범위인 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 산화철 나노입자를 올레익산과 옥탄을 포함하는 용매에 분산시키는 단계; (c) 상기 고분자 용액과 산화철 나노입자가 분산된 용액을 혼합하는 단계; (d) 상기 혼합 용액을 냉각시켜 산화철/고분자 하이브리드 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 하이브리드 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 하이브리드 구상입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 하이브리드 구상입자의 제조방법을 사용하는 경우 기존의 중합 공정 방법보다 방법이 단순하고, 산화철을 원하는 고분자 입자의 내부에 손쉽게 도입할 수 있으며, 냉각속도를 조절함으로써 원하는 사이즈의 하이브리드 구상입자를 수득할 수 있으며, 수지의 재활용이 용이하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

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

최순자

인천광역시 연수구 솔샘로73번길 15, 401호 (청학동)

이병형

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

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) 중량평균분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol이고, 분자량분포(PDI)가 1.0 ~ 2.0 범위인 고분자 입자를 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 제조하는 단계;
- (b) 산화철 나노입자를 올레익산과 옥탄을 포함하는 용매에 분산시키는 단계;
- (c) 상기 고분자 용액과 산화철 나노입자가 분산된 용액을 혼합하는 단계;
- (d) 상기 혼합 용액을 냉각시켜 산화철/고분자 하이브리드 구상입자를 제조하는 단계; 및
- (e) 상기 하이브리드 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 이용한 고분자 입자를 제조하는 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 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 고분자 입자의 분산은 불용상태에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 가열은 40 °C ~ 100 °C 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 반응매는 알코올계 반응매, 또는 알코올계 반응매와 1종 이상의 양용매 또는 비용매와의 혼합물이며, 상기 알코올계 반응매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤 및 누졸 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 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계에서 사용되는 산화철 나노입자는 마그네타이트, 마그헤마이트 및 페라이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 고분자 입자 100 중량부에 대하여 산화철 나노입자를 0.1 ~ 30 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 구상입자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (e)단계의 건조는 30 ~ 40 ℃ 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 하이브리드 구상입자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 라디칼 중합을 통하여 생성된 고분자 입자를 반응매에 분산 및 용해시킨 후 산화철 나노입자를 도입하여 이를 함께 냉각하는 과정을 통해 자성입자가 내부에 캡슐화된 안정한 하이브리드 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화철 나노입자는 강자성체로서 현재 데이터 저장, 전자파 차폐, 자기공명 영상 조영제, 약물 전달 시스템 등의 다양한 응용분야에서 널리 쓰이고 있다.

[0003] 고분자와 산화철을 이용하여 하이브리드 입자를 제조하는 방법은 다양하게 연구되어 왔지만, 산화철 전처리 과정을 거쳐 이러한 입자를 고분자 중합과정에 도입하는 것이 대부분이었다. 그러나 상기 방법의 경우 산화철의 전처리 과정이 복잡하거나, 다양한 크기의 하이브리드 입자를 수득하는 것이 어렵다는 단점이 있다. 또한 하이브리드 입자 합성 실패 시 중합과정을 처음부터 다시 진행해야 함으로써 추가적인 비용을 부담해야 한다.

[0004] 지금까지 구형의 산화철/고분자 하이브리드 입자를 제조하는 방법은 다양하게 연구되어 왔다. 대한민국 공개특허 제2006-0114170호에서는 산화철/고분자 나노 복합체를 다공성 고분자와 산화철 나노 입자의 흡착에 의해 제조하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 상기 방법에 의한 제조는 마이크로 단위의 다공성 고분자에 한정하여 복합체를 제조할 수 있으며, 포어(pore) 사이즈에도 제한을 받는다. 또한 물리적 흡착에 의한 방법으로 내충격성이 약하다는 단점이 있다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2010-0124878호에서는 가교된 고분자의 팽윤부여를 통해 하이브리드 입자를 제조하는 방법을 제시한다. 가교 고분자의 팽윤 부여를 위한 유기용제의 사용이 필요하고, 팽윤된 고분자의 외부에 산화철을 함유하는 하이브리드 입자를 제조하는 방법으로 한정된다.

[0006] T. Alan Hatton 외 연구원들은 Langmuir 2009, 25(14)에서 용매증발법을 통해 고분자/산화철 하이브리드 입자의 제조법을 제시하고 있다. 이 방법 또한 계면활성제의 사용과 유화공정이 필요하고 유기용매의 증발로 인한 문제점이 발생할 수 있다. 또한 외부에 존재하는 산화철에 의한 응집현상이 발생하여 분산성이 떨어지는 단점이 있다.

[0007] 대한민국 공개특허 제2006-0084702호, 대한민국 공개특허 제2004-0097566호, 대한민국 공개특허 제2011-0035134호에서도 산화철 나노입자와 고분자의 복합체 제조방법을 제시한다. 상기 방법들에 의한 제조로는 나노 사이즈 이상의 복합체 제조가 어렵고 이용 가능한 고분자가 제한적이라는 단점이 있다.

[0008] 그리고 Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2010, 16(6)에서는 미니에멀전 중합을 이용하여 산화철 나노입자가 내부에 분산된 고분자 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 중합 과정에 산화철 나노입자를 도입하여 나노크기의 복합체를 제조할 수 있다. 그러나 산화철의 합성과 유기산 코팅의 과정이 필요하고 계면활성제 없이 안정한 구형 입자를 합성할 수 없으며, 이 또한 입자 크기제어가 제한적이다.

[0009] 기존의 하이브리드 입자를 제조하는 방법으로는 입자 크기의 제어가 제한적이고, 원하는 크기와 함량을 갖는 입

자를 한번에 수득하지 못하면 다시 다른 공정을 거쳐 제조하는 추가적 공정시간 및 비용부담이 소요되어 하이브리드 입자의 생산 단가가 상승하게 된다. 또한 제조 공정 중에 사용된 용매의 재사용이 까다롭다는 점과 안정한 입자 합성을 위해 분산 안정제 및 계면활성제와 같은 별도의 첨가물이 필요하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명자들은 상기 기존 제조방법들이 가지는 문제점을 해결하고 새로운 방법으로 하이브리드 입자를 제조하기 위해 연구, 노력한 결과 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위의 중량평균분자량과 1.0 ~ 2.0 범위의 분자량 분포(PDI)를 갖는 고분자 입자를 상온에서 불용상태로 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시킨 다음, 유기 용매에 분산된 산화철 나노입자와 상기 고분자 용액을 함께 분산시킨 뒤 다시 냉각시키는 경우 중합과정 없이 냉각속도의 조절만으로도 다양한 크기의 구상 하이브리드 입자를 제조할 수 있음을 밝혀냄으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0011] 따라서 본 발명은 산화철 나노입자가 고분자 내부에 캡슐화된 안정된 하이브리드 구상입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 (a) 중량평균분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol이고, 분자량분포(PDI)가 1.0 ~ 2.0 범위인 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 산화철 나노입자를 올레익산과 옥탄을 포함하는 용매에 분산시키는 단계; (c) 상기 고분자 용액과 산화철 나노입자가 분산된 용액을 혼합하는 단계; (d) 상기 혼합 용액을 냉각시켜 산화철/고분자 하이브리드 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 하이브리드 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 하이브리드 구상입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에서 제시하는 하이브리드 입자의 제조방법은 기존의 중합 공정 방법보다 방법이 단순하고, 산화철을 원하는 고분자 입자의 내부에 손쉽게 도입할 수 있어 효과적이다. 또한 하이브리드 입자의 제조 공정에서 냉각속도를 조절하면 석출되는 고분자 입자의 크기를 조절할 수 있는데 이러한 방법을 통해 다양한 크기를 갖는 구상 하이브리드입자의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 또한 재용해 및 재석출 과정만을 반복하여 원하는 사이즈의 하이브리드 입자를 쉽게 수득할 수 있어 수지의 재활용이 용이하다는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 제조 과정 중에 사용된 빈용매는 계속적으로 재사용이 가능하며, 고분자와 산화철로 이루어진 하이브리드 입자를 각각의 원료 물질별로 손쉽게 분리하여 재활용할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 제조방법을 산업적으로 적용할 때 공정시간 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 크기의 산화철/고분자 하이브리드 입자를 수득하는 것이 자유로우며, 전도성이나 자성과 같은 산화철의 특성과 고분자의 우수한 가공성과 분산성 및 탄성을 동시에 갖기 때문에 산업적으로 다양한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 실시예 1에서 제조한 하이브리드 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조한 하이브리드 입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조한 하이브리드 입자의 열중량분석(TGA) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자 입자를 상온에서 불용성인 빈용매에 분산시키고 일정 범위의 온도

로 가열하여 완전히 용해시킨 후 산화철 입자를 함께 용매에 분산하여 냉각함으로써 구상의 고분자 입자 내부에 산화철이 존재하는 안정된 하이브리드 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

- [0016] 구체적으로는 본 발명은 (a) 중량평균분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol이고, 분자량분포(PDI)가 1.0 ~ 2.0 범위인 고분자 입자를 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 산화철 나노입자를 올레익산과 옥탄을 포함하는 용매에 분산시키는 단계; (c) 상기 가열된 고분자 용액과 산화철 나노입자가 분산된 용액을 혼합하는 단계; (d) 상기 혼합 용액을 냉각시켜 산화철/고분자 하이브리드 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 하이브리드 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 이하에서, 본 발명에 따른 구상의 하이브리드 입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0018] 상기 (a)단계는 특정한 분자량을 갖는 고분자 입자를 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시키는 단계로, 이를 통해 고분자 용액이 제조된다. 이용되는 고분자 입자는 10,000 ~ 150,000 g/mol의 중량평균분자량을 가지며, 분자량 분포가 1.0 ~ 2.0 범위인 것을 이용한다. 이때 고분자는 입자(particle) 형태를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 반응매에 용해시키는 과정에서 입자 형태인 고분자의 비표면적이 비 입자 형태인 고분자보다 넓어 용해시키는 시간이 짧아지는 효과가 있기 때문이다. 또한 상기 중량평균분자량이 10,000 g/mol 미만일 경우 최초 입자 생성 시에는 안정된 입자를 얻을 수 있지만 입자표면이 부드러워져(softness의 증가) 장기 보존 시 입자간의 응집이 발생할 수 있으며, 냉각 과정에서도 고분자가 완전히 석출되지 않고, 고분자 체인 형태로 반응매에 용해되어 존재할 수 있어 산화철/고분자 하이브리드 입자 제조 시 생산 수득율이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다. 중량평균분자량이 150,000 g/mol을 초과하는 경우에는 온도를 가열하여도 반응매에 완전히 용해되지 않거나, 반응매에 용해시키는 공정 시간이 길어지고 용해시키는데 필요한 온도가 비교적 높아지기 때문에 생산 단가가 올라가는 문제점이 발생할 수 있으므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 가열은 반응매의 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 반응매의 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 수지 형태의 고분자를 얻게 되고, 본 발명의 장점인 용매의 재활용을 할 수 없다는 문제점이 있기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 반응매로는 알코올계 반응매 또는 알코올계 반응매와 1종 이상의 이종 용매, 즉 양용매 또는 비용매와의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기와 같은 반응매를 사용함으로써 상온에서는 고분자 입자를 용해시키지 못하지만 상기 온도 범위에서 고분자를 완전히 용해시킬 수 있다.
- [0020] 상기 (b)단계는 산화철 나노입자 분말을 올레익산과 옥탄에 분산시키는 단계이다. 산화철 분말을 가열된 고분자 용액에 직접 도입하였을 경우 산화철 입자 간의 응집 현상이 발생하므로 이를 방지하기 위한 과정이 필요하다. 이를 위해 본 발명에서는 산화철 분말을 소량의 올레익산에 분산시킨 뒤 과량의 옥탄을 첨가함으로써 고분자 용액 내에서 산화철이 응집되는 문제점을 해결할 수 있다. 이때 사용되는 산화철은 크기가 수나노에서 수십나노까지 이용이 가능하며, 보다 바람직하게는 5 nm ~ 70 nm 범위인 것이 좋다. 나노입자가 응집되어 마이크론 크기가 되면 다음 단계인 하이브리드 입자 형성에서 고분자 입자와 산화철 입자가 분리되는 현상이 발생하므로 초음파 분산기를 이용하여 산화철 입자를 균일하게 분산시켜야한다.
- [0021] 상기 (c)단계는 상기 (a)단계를 통해 제조된 고분자 용액과 (b)단계를 통해 제조된 산화철 나노입자가 분산된 용액을 혼합하는 단계이다.
- [0022] 가열된 상태의 상기 고분자 용액에 올레익산과 옥탄에 분산된 산화철 입자를 첨가하여 교반한다. 이때 함량은 고분자 입자 100 중량부를 기준으로 산화철 나노입자 0.1 ~ 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 상기 교반의 교반 속도는 20 ~ 500 rpm에서 수행 할 수 있다.
- [0023] 상기 (d)단계는 상기 (c)단계에서 제조된 혼합 용액을 냉각시켜 구상의 하이브리드 입자를 제조하는 단계이다. 본 발명은 냉각속도의 조절만으로도 원하는 사이즈를 갖는 구상의 하이브리드 입자를 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 상기 냉각속도의 조절에 따라 다양한 크기의 구상 하이브리드 입자를 제조할 수 있어 냉각속도는 특별히 제한되지 않는다.
- [0024] 냉각속도가 빨라질수록 보다 작은 크기의 구상 하이브리드 입자가 제조되며, 냉각속도가 느려질수록 보다 큰 크

기의 입자가 제조된다.

[0025] 또한 목표하는 입도를 가지는 구상입자를 얻지 못하는 경우, 또는 산화철의 함량이 목표량에 맞지 않는 경우 다시 가열과 냉각을 반복하여 냉각속도에 따라 다른 크기, 분포 및 산화철의 함량을 갖는 하이브리드 입자를 제조할 수 있다.

[0026] 상기 (e)단계는 제조된 하이브리드 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화 하는 단계로, 세척 용매로 한 차례 이상 세척한 후 질소 분위기 하에서 2 시간 동안 30 ~ 40 °C의 온도로 완전히 건조시켜, 최종으로 구상화된 분말 상태의 하이브리드 입자를 수득하는 과정이다. 이 과정에서 건조 온도가 40 °C를 초과하는 경우 하이브리드 입자가 서로 엉겨붙어 안정된 분말화 입자를 얻기 어렵다는 문제점이 있다.

[0027] 본 발명에 따른 산화철 나노입자가 구상의 고분자 입자 내부에 캡슐화된 하이브리드 입자의 제조방법은 용매에 완전히 용해된 고분자와 산화철을 함께 분산시킨 후 냉각시키는 과정에서 안정제 또는 계면활성제와 같은 별도의 첨가제를 사용하지 않고도 안정한 하이브리드 입자를 석출할 수 있는 것을 특징으로 한다. 또한 상기 용해와 냉각을 반복해도 이러한 특징이 계속해서 반복적으로 나타남으로써 간편하고 용이하게 산화철/고분자 하이브리드 입자를 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0028] 이하, 본 발명에서 사용되는 구성성분을 구체적으로 설명한다.

[0029] (1) 고분자 입자

[0030] 본 발명에 이용될 수 있는 고분자 입자는 라디칼 중합성 단량체를 이용해 제조된 고분자 입자로서 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 고분자를 제조할 수 있는 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 이상이 혼합된 단량체를 이용하여 중합된 고분자의 사용이 가능하다.

[0032] (2) 빈용매

[0033] 본 발명의 (a)단계에 있어서, 빈용매라 함은 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 이종 용매와의 혼합물을 뜻하는데, 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지를 40 °C 미만의 저온에서는 5 중량% 이상 용해시킬 수 없지만, 40 °C 이상 또한 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지의 용점 이하(예를 들면, 폴리메틸메타아크릴레이트 단독으로 사용되는 경우 110 °C 정도)의 고온 영역에서 5 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 의미한다. 본 발명에 있어서, 빈용매에 대해 40 °C 미만의 저온에서도 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지를 5 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 양용매, 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 수지의 용점 또는 액체의 비점까지 폴리불화비닐리덴계 수지를 용해나 팽윤도 시키지 않은 용매를 비용매라고 정의한다.

[0034] 상기 알코올계 빈용매로는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤, 누졸 등을 사용할 수 있으며, 이종 메탄올, 에탄올 등이 바람직하다. 상기 이종 용매로 사용가능한 양용매의 경우에는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 다이옥신, 2-에톡시에탄올, 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드 등을 사용할 수 있다. 또한 비용매의 경우에 물, 과산화수소, 카스터오일(castor oil), 시클로헥산(cyclohexane), 디에틸에테르(diethyl ether), 포름아마이드(formamide), 가솔린, 헥산 등을 사용할 수 있다.

[0035] (3) 산화철

- [0036] 본 발명의 (c)단계에 있어서, 고분자 용액에 첨가되어 (d)단계에서 고분자 내부에 캡슐화되는 산화철 입자로서, 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite), 페라이트(ferrite) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합된 수나노 ~ 수십나노 크기의 나노입자를 사용할 수 있다.
- [0037] (4) 산화철 분산용매
- [0038] 본 발명의 (c)단계에 있어서, 산화철 나노입자를 분산시키는 용매로서 유기산인 올레익산(oleic acid)과 옥탄(n-octane)의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0039] (5) 응집 억제제
- [0040] 본 발명의 (d)단계에 있어서, 고분자 입자의 석출 과정에서 사용되는 공지의 응집 억제제가 통상적인 용도와 방법으로 부가 사용될 수 있다. 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 첨가제로는 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, 폴리옥시알킬아릴아민, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 솔비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르 등을 사용할 수 있다. 고분자 첨가제로는 알킬히드록시셀룰로즈, 셀룰로즈 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트 및 그의 유도체, 폴리비닐알콜, 초산 비닐 공중합체, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리카보네이트, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴아마이드, 폴리이미드, 폴리아릴아민염, 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리아크릴산염, 축합아릴렌술폰산염, 폴리비닐황산염, 또는 스티렌-아크릴산염 공중합체 등이 필요에 따라 부가될 수 있다.
- [0041] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.
- [0042] **실시예 1**
- [0043] (a) 고분자 입자의 용해
- [0044] 교반기가 부착된 300 ml 3 구 분리형 반응기에서 용매인 메탄올 150 g에 중량평균 분자량이 37,000 g/mol이고, 입자 크기가 2.3 μm 인 폴리메틸메타크릴레이트 입자 10 g(PDI = 1.80)을 불용성 상태로 분산시킨 후 이를 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 200 rpm으로 교반하면서 10 분간 가열하여 완전히 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다.
- [0045] (b) 산화철 나노입자의 분산
- [0046] 고분자 입자에 캡슐화시킬 마그헤마이트 나노입자 2.0 g을 올레익산 3 g에 초음파분산기로 분산시킨 후 10 g의 옥탄과 혼합하여 초음파분산기로 10 분 동안 분산시켰다.
- [0047] (c) 산화철이 분산된 고분자 혼합 용액 제조
- [0048] 상기 제조된 고분자 용액에 산화철 나노 입자가 분산된 용액 15 g을 가열된 고분자 용액이 들어있는 반응기에 투입하여 완전 분산시키기 위하여 3 시간 동안 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 300 rpm으로 가열하며 교반하였다.
- [0049] (d) 냉각속도 조절을 통한 안정된 하이브리드 구상 입자의 제조
- [0050] 상기 제조된 첨가제가 분산된 고분자 용액을 300 ml 3 구 분리형 반응기에서 200 rpm으로 교반하면서 분당 2 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉각속도로 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하여, 4.2 마이크로미터의 평균 입도를 갖는 하이브리드 입자를 제조하

였다.

[0051] (e) 세척 및 건조

[0052] 상기 제조된 입자를 원심분리를 통한 세척을 실시하여 용액과 입자에 침투하지 못한 산화철을 분리한 후 하이브리드 입자를 수거하고, 이를 질소 분위기에서 30 ~ 40 °C의 온도로 2 시간 건조하여 분말 상태의 자성 하이브리드 입자를 얻었다.

[0053] 실시예 2

[0054] (a) 단계에서 분자량이 83,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트 입자(PDI = 1.67)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0055] 실시예 3

[0056] (a) 단계에서 139,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트 입자(PDI = 1.43)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0057] 실시예 4

[0058] 냉각속도를 분당 2 °C에서 분당 1 °C로 조절한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0059] 실시예 5

[0060] 냉각속도를 분당 2 °C에서 분당 7 °C로 조절한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0061] 실시예 6

[0062] (a) 단계에서 이용한 고분자 입자를 폴리메틸메타크릴레이트 대신 평균분자량분포가 17,300이고 입자 크기가 1.1 μm인 폴리부틸메타크릴레이트(PDI = 1.77)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0063] 실시예 7

[0064] 용매를 메탄올 대신에 메탄올과 과산화수소의 혼합물을 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0065] 실시예 8

[0066] 고분자 입자 내에 캡슐화시킨 마그헤마이트를 마그네타이트로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0068] 실시예 9

[0069] 상기 (c) 단계에서 옥탄에 분산시킨 마그헤마이트를 고분자 용액에 혼합할 때 6.5 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0070] 비교예 1

[0071] 중량평균분자량이 167,000(g/mol)인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하

게 진행하였다.

비교예 2

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

비교예 3

산화철 나노 입자를 올레익산과 옥탄에 분산시키는 대신 올레익산에 단독으로 분산시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

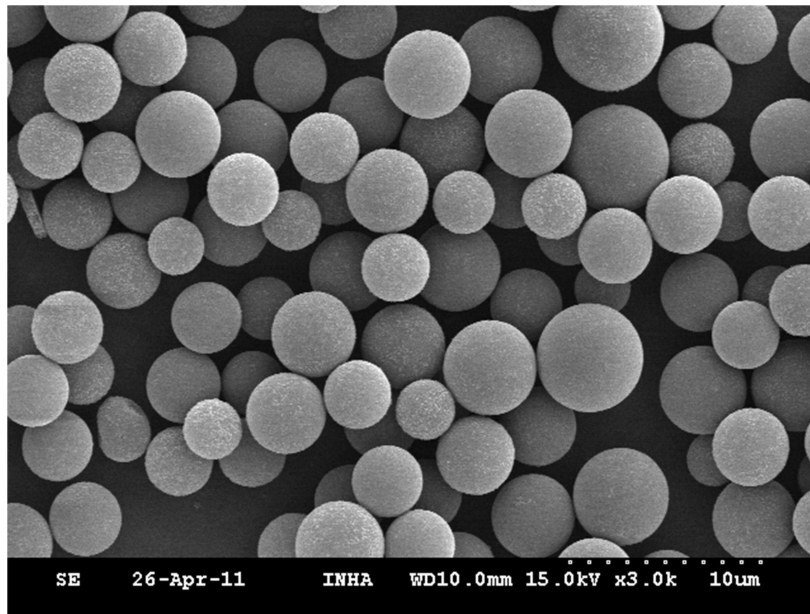
표 1

	사용 고분자	중량 평균분자량 (g/mol)	옥탄 사 용량 (g)	사용 산 화철	사용 산화철양 (g)	사용 용매	냉각 속도 (℃/분)	최종 크기 (μ m)	입자내의 산화철 함 량 (wt.%)
실시예 1	PMMA	37,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	2	4.2	19.1
실시예 2	PMMA	83,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	2	3.8	18.1
실시예 3	PMMA	139,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	2	3.3	18.3
실시예 4	PMMA	37,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	1	8.5	18.5
실시예 5	PMMA	37,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	7	0.9	17.8
실시예 6	PBMA	17,300	10	마그헤 마이트	2	메탄올	2	7.9	18.5
실시예 7	PMMA	37,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올/ H ₂ O ₂	2	9.2	19.0
실시예 8	PMMA	37,000	10	마그네 타이트	2	메탄올	2	4.3	18.9
실시예 9	PMMA	37,000	5	마그헤 마이트	1	메탄올	2	4.2	9.3
비교예 1	PMMA	167,000	10	마그헤 마이트	2	메탄올	2	2.3	0
비교예 2	PMMA	37,000	10	마그헤 마이트	2	물	2	2.3	0
비교예 3	PMMA	37,000	0	마그헤 마이트	2	메탄올	2	4.1	0.5

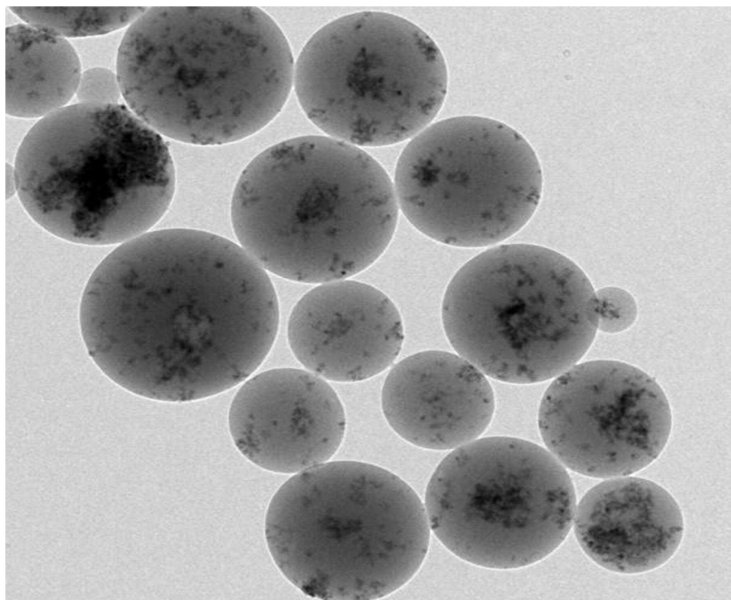
상기 결과를 통해, 자유라디칼 중합을 통하여 제조된 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 상온에서 불용성인 알코올계 용매에 완전히 분산시키고 가열하여 용해시킨 후, 올레익산과 옥탄에 분산된 산화철 나노입자와 함께 냉각하면 산화철 나노입자가 고분자 입자 내부에 분산된 하이브리드 입자 제조가 가능함을 확인 할 수 있었다. 이러한 입자의 확인은 도 1에 SEM(주사전자현미경) 사진과 도 2의 TEM(투과전자현미경) 사진을 통해 확인할 수 있고, 입자 내부의 산화철 함량은 도 3의 TGA(열중량분석) 그래프를 통해 확인할 수 있다. 또한 사용한 산화철 나노입자의 양과 냉각 속도의 조절을 통해 다양한 산화철 함량과 입자크기를 갖는 하이브리드 입자를 제조할 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

