



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08J 3/12 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년07월04일

(11) 등록번호 10-0735769

(24) 등록일자 2007년06월28일

(21) 출원번호 10-2006-0040956

(65) 공개번호

(22) 출원일자 2006년05월08일

(43) 공개일자

심사청구일자 2006년05월08일

(30) 우선권주장 1020060026785 2006년03월24일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 심상은
인천 남동구 간석동 939 행복마을누리오피스아파트 1-1306

이정우
인천 남구 용현4동 187-1번지 304호

(74) 대리인 유병선

(56) 선행기술조사문헌

JP07268009 A

KR1020060010559 A

KR1020060110087 A

US6528570 B1

심사관 : 김관

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 무유화 중합을 이용한 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자의제조방법

(57) 요약

본 발명은 무유화 중합을 이용한 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서는 무유화 중합 시 표면에 전하를 가지는 실리카를 첨가하여 실리카의 표면개질 없이 고분자/실리카 복합체 입자를 만들며, 특히 일반적인 무유화 중합으로 만들어지는 입자 보다 큰 1~10 μm 정도의 평균입경을 갖는 고분자/실리카 복합체 입자를 만드는 방법이 제공된다. 본 발명에 따라 제조된 고분자/실리카 복합체는 입경 1~10 μm 정도의 입자크기와 무기물질(실리카)과의 복합체 형성에 따른 입자 특성으로 디스플레이산업을 비롯한 다양한 산업분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

대표도

도 5

특허청구의 범위

청구항 1.

비닐계 단량체, 분산매상에서 전하를 갖는 중합개시제 및 물을 사용하는 무유화 중합에 있어서, 중합개시제에 의해 전하를 갖게 되는 고분자 입자와 반대 전하를 갖는 실리카를 중합 시 첨가하여 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 실리카는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 7 내지 30 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 중합개시제는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01~5 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 중합은 50~90 °C의 중합온도에서 12~100 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자는 평균입경 1~10 μm 의 구(球) 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합개시제는 암모늄 퍼설페이트; 포타슘 퍼설페이트; 소듐 퍼설페이트; 암모늄 바이설페이트; 소듐 바이설페이트; 1,1-아조비스(1-메틸부티로나이트릴-3-소듐 설포네이트); 4,4-아조비스(4-시아노발레릭 산); 2,2-아조비스(N-(2-(카르복시에틸)-2-2-메틸프로피온아미딘; 아조디이소부틸아미딘디히드로클로라이드 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 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 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무유화 중합을 이용한 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 무유화 중합 시 표면에 전하를 가지는 실리카를 첨가하여 실리카의 표면개질 없이 고분자/실리카 복합체 입자를 만들며 또한 일반적인 무유화 중합으로 만들어지는 입자 보다 큰 평균입경을 갖는 고분자/실리카 복합체 입자를 만들 수 있는 방법에 관한 것이다.

‘무유화 중합법’은 단량체, 라디칼이 전하를 가지는 중합개시제 그리고 물을 사용하는 조건에서 수행되며, 반응 초기부터 단량체와 물 층이 분리되어 상의 개수가 초기 3개에서 2개로 중합이 진행됨에 따라 변하며, 중합개시제에 의해 전하를 가지는 고분자 입자가 자체적으로 안정화되면서 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자로 생성되는 중합방법을 일컫는다 [A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, J. Hearn, Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems, Journal of Polymer Science-Polymer Chemistry Edition, 1977, 15(9), 2193; Nobusuke Yamazaki, Akira Shingyoji, Soap-free emulsion polymerization, 1974, JP 49005615].

무유화 중합법은 반응열의 제거가 용이해 온도 조절이 쉽고, 반응중이나 생성물 취급시 인화성이 적으며, 물을 매질로 사용하므로 독성이 적고 환경오염을 최소화할 수 있으며, 또한 낮은 점도를 나타내기 때문에 산업체에서 널리 이용되고 있다. 이런 무유화 중합법에 의해서 형성되는 구형의 고분자 입자는 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터가공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서의 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 중합토너, 이방성 도전필 등과 같은 정보산업과 미세 전자기기 등 고부가 가치의 다양한 분야에 이용이 가능하다.

무유화 중합에서 사용되는 중합개시제로는 전하를 가지는 포타슘 퍼설페이트 (KPS; potassium persulfate) 등이 사용되며, 이들은 반응초기에 극성을 띠는 라디칼을 만들어 생성되는 고분자 입자의 표면에 극성을 부여함으로써 고분자 입자 스스로 자체적으로 안정화 되도록 해주는 특징이 있다 [Wen Yen Chiu, Chih Cho Shih, A study on the soap-free emulsion polymerization of styrene, Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31(7), 2117].

기존의 일반적인 무유화 중합방법에서는, 비닐계 단량체의 중합에 KPS나 AIBA와 같은 전하를 가지는 중합개시제를 사용하며, 이러한 방법으로 만들어지는 고분자 입자는 수백 nm의 균일한 크기를 갖는 구형 입자이다. 그러나 LCD나 PDP와 같은 디스플레이산업에서는 이보다 큰 $1\sim 10\mu\text{m}$ 사이의 입경을 갖는 입자들이 주로사용되고 있어, 무유화 중합법으로도 보다 큰 입자를 만들 필요성이 있다.

양이온성 계면활성제인 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)를 무유화 중합의 중합단계에 첨가하여 $1\sim 10\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 구형의 고분자 미립자를 제조한 예가 있다 [S. Gu, T. Mogi, M. Konno, Single stage Polymerization technique for producing monodisperse micron-size polymer particles, Colloids and Surfaces, 1999, 153, 209].

또, 일반적으로 실리카와 같은 무기물질을 포함하고 있는 고분자는 기계적, 열적, 물리적, 화학적인 성질이 증대되는 효과가 있다. 따라서 기존에 실리카의 표면개질을 통하여 고분자/실리카 복합체 입자를 생성하는 방법이 알려져 있다 (미국특허 제4956398호, 미국특허 제5856379호). 그러나 이러한 기존의 고분자/실리카 복합체의 제조방법은 실리카의 표면개질이 반드시 요구되어 제조방법이 복잡하고, 또 일반적으로 나노크기의 입자만을 생성할 수 있었다.

그러나 무유화 중합법에서 실리카의 표면개질 없이 고분자/실리카 복합체 입자를 만들며 또한 일반적인 무유화 중합으로 만들어진 입자 보다 큰 평균입경을 갖는 고분자/실리카 복합체 입자를 생성한 예는 아직 알려져 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 무유화 중합법에서 나타나는 특징인, 생성되는 고분자 입자의 표면 전하를 이용하여, 중합 시 반대 전하를 가진 실리카를 첨가함으로써 기존 무유화 중합법에 비해 생성되는 입자의 크기를 크게 하고, 아울러 실리카의 표면 개질 없이 바로 고분자/실리카 복합체 입자를 만드는 것을 목적으로 한다.

본 발명에서는,

비닐계 단량체, 분산매상에서 전하를 갖는 중합개시제 및 물을 사용하는 무유화 중합에 있어서, 중합개시제에 의해 전하를 갖게 되는 고분자 입자와 반대 전하를 갖는 실리카를 중합 시 첨가하여 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

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

발명의 구성

본 발명에서는 무유화 중합 과정에 실리카를 첨가하여 안정된 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자를 제조한다. 무유화 중합은 비닐계 단량체, 분산매상에서 전하를 가지는 중합개시제 및 물을 사용하는 조건에서 수행된다.

비닐계 단량체로는 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌 및 비닐피리딘 등의 스티렌계 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체가 사용될 수 있다. 또는, 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 화합물이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용되거나, 또는 상기 스티렌계 화합물 중에서 선택된 단량체와 함께 사용될 수 있다. 비닐계 단량체는 분산매로 사용되는 물 100 중량부에 대하여 5~50 중량부로 사용하는 것이 좋으며, 보다 바람직하기로는 10~40 중량부로 사용한다.

무유화 중합을 수행하는데 있어서는 중합개시제의 선택이 중요하다. 무유화 중합법에서는 중합개시제가 중합반응에 참여할 때 생성되는 라디칼이 전하를 가지고 있어야 한다. 무유화 중합법에서는 유화제가 사용되지 않으므로, 생성되는 입자들의 표면 전하에 의해 생성되는 입자들끼리의 뭉침을 방지할 수 있어야 한다. 일반적으로 무유화 중합에서 사용되는 공지의 수용성이고 전하를 띤 중합개시제가 본 발명에서도 사용될 수 있다. 예를 들어, 암모늄 퍼설페이트; 포타슘 퍼설페이트; 소듐 퍼설페이트; 암모늄 바이설페이트; 소듐 바이설페이트; 1,1-아조비스(1-메틸부티로나이트릴-3-소듐 설포네이트); 4,4-아조비스(4-시아노발레릭 산); 2,2-아조비스(*N*-(2-(카복실에틸)-2-2-메틸프로피온아미딘; 아조디이소부틸아미딘디히드로클로라이드 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 중합개시제는 상기 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01~5 중량부 범위 내에서 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 무유화 중합 과정에 실리카를 첨가하여, 일반적인 무유화 중합에서는 얻을 없는 1~10 μm 의 직경을 가진 입자들을 얻는다. 실리카는, 중합개시제에 의해 전하를 갖게 되는 고분자 입자와 반대 전하를 갖는 것을 사용한다. 예를 들어, 중합개시제로 KPS(포타슘 퍼설페이트)를 사용할 경우 고분자 입자의 표면은 (-)전하를 띠게 되므로, 실리카는 (+)전하를 가진 것을 사용한다. 전하를 갖는 실리카는 이미 일반적으로 상용화가 되어 있는 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는 입경 1~100 nm 사이의 실리카를 사용한다. 이렇게 생성되는 고분자 입자와 반대 전하를 갖는 실리카를 무유화 중합 반응 도중에 첨가하면, 고분자 입자가 실리카 표면에 흡착되어 복합체 비드를 형성하게 된다. 본 발명에서 전하를 갖는 또, 실리카는 바람직하게는 반응 전환율 40% 이내, 일반적으로 중합 개시 후 2시간 이내에 투입되는 것이 바람직하나, 사용되는 단량체의 중합속도에 따라 투입시간을 달리하여 첨가될 수도 있다. 실리카는, 바람직하게는 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 7~30 중량부로 사용한다. 상기 사용량이 7 중량부 미만이면 균일한 입자를 얻는데 어려움이 있으며, 30 중량부를 초과하여 사용하면 오히려 고분자/실리카 복합체 입자의 크기가 작아지는 문제가 발생할 수 있다.

본 발명에서 온도 등의 다른 중합 조건은 알려져 있는 일반적인 무유화 중합 조건과 같다. 본 발명에서는 50~90 $^{\circ}\text{C}$ 의 중합온도에서 12~100 시간 정도의 짧은 반응시간으로 원하는 고분자/실리카 복합체 입자를 제조할 수 있다.

상기와 같은 조건과 방법으로 무유화 중합 과정에 실리카를 첨가하여 중합을 수행하면, 일반적인 무유화 중합에서는 얻을 없는 1~10 μm 의 직경을 가진 구형의 안정된 고분자/실리카 복합체 입자들이 제조된다.

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 4

스티렌은 반응 억제제를 제거하기 위하여 10% 가성소다(NaOH) 수용액으로 2회 세척 후, 다시 정제된 물로 3회 세척하는 전처리 과정을 거친 후 냉장 보관하였다. 반응기에 스티렌 10g, 물 200g, KPS 0.1g을 투입하고, 표 1과 같이 (+)전하를 가진 실리카의 양을 0.75에서 1.5g으로 변화시키면서 5분에 걸쳐 투입하였다. 상기 혼합물에 질소 분위기를 유지시키며 온도를 70℃로 높여 300rpm으로 교반하여 24시간 동안 무유화 중합을 실시하였으며, 그 결과 폴리스티렌/실리카 입자를 얻었다. 정해진 반응시간 후 얻어진 복합체 입자의 크기를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 결과를 다음 표 1과 도 1~4에 나타내었다. 도 1 내지 4는 각각 실시예 1 내지 4에서 얻어진 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 주사전자현미경 사진이다.

[표 1]

구 분	스티렌(g)	물(g)	중합개시 제(g)	실리카(g)	실리카 투입시간(min)	평균입경(μm)
실시예 1	10	200	0.1	0.75	5	1.26
실시예 2	10	200	0.1	1.00	5	1.23
실시예 3	10	200	0.1	1.25	5	0.96
실시예 4	10	200	0.1	1.50	5	0.49

실시예 5 내지 8

메틸메타크릴레이트는 반응 억제제를 제거하기 위하여 10% 가성소다(NaOH) 수용액으로 2회 세척 후, 다시 정제된 물로 3회 세척하는 전처리 과정을 거친 후 냉장 보관하였다. 반응기에 메틸메타크릴레이트 10g, 물 200g, KPS를 0.1g을 투입하고, 표 2와 같이 (+)전하를 가진 실리카의 양을 0.75에서 1.5g으로 변화시키면서 5분에 걸쳐 투입하였다. 상기 혼합물에 질소 분위기를 유지시키며 온도를 70℃로 높여 300rpm으로 교반하여 24시간 동안 무유화 중합을 실시하였으며, 그 결과 폴리메틸메타크릴레이트/실리카입자를 얻었다. 정해진 반응시간 후에 얻어진 복합체 입자의 크기를 입도분석기(COULTER, LS230)에 의하여 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구 분	메틸메타 크릴레이트(g)	물(g)	중합개시 제(g)	실리카(g)	실리카 투입시간(min)	평균입경(μm)
실시예 5	10	200	0.1	0.75	5	1.512
실시예 6	10	200	0.1	1.00	5	1.367
실시예 7	10	200	0.1	1.25	5	1.045
실시예 8	10	200	0.1	1.50	5	0.607

실시예 9 내지 13

스티렌 10g, 물 200g, KPS 0.1g(단량체 대비 1 중량부)을 반응기에 넣고, 표 3과 같이 (+)전하를 가진 실리카 1.25g을 투입시간을 0에서 60min으로 변화시키면서 투입하였다. 반응조건은 질소분위기를 유지시키며 온도를 70℃로 높여 300rpm으로 교반하면서 24시간 동안 무유화 중합을 실시하였다. 정해진 반응시간 후에 얻어진 복합체 입자의 크기를 입도분석기(COULTER, LS230)로 확인하였으며, 주사전자현미경과 투과전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 결과를 다음 표 3 및 도 5 내지 6에 나타내었다. 도 5는 실시예 12에서 얻어진 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 주사전자현미경 사진이며, 도 6은 실시예 12에서 얻어진 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 투과전자현미경 사진이다. 또, 실시예 12에서 얻어진 폴리스티렌/실리카 복합체 입자와 순수한 폴리스티렌을 열중량분석기로 비교 분석한 결과를 도 7에 나타내었다.

[표 3]

구 분	스티렌(g)	물(g)	중합개시 제(g)	실리카(g)	실리카 투입시간(min)	평균입경(μm)
실시예 9	10	200	0.1	1.25	0	1.25
실시예 10	10	200	0.1	1.25	10	2.24
실시예 11	10	200	0.1	1.25	20	1.66
실시예 12	10	200	0.1	1.25	30	1.02
실시예 13	10	200	0.1	1.25	60	1.00

실시예 14 내지 16

스티렌 10g, 물 200g 그리고 표 4와 같이 각기 다른 중합개시제 0.1g을 반응기에 넣고 온도를 70℃로 유지시키면서 24시간 동안 무유화 중합을 실시하였다. 반응개시 30분 뒤, 중합개시제와 반대의 전하를 가지는 실리카 1.25g을 투입하였다. 반응하는 동안 질소 분위기를 유지하고 300rpm으로 교반하면서 중합을 실시하였다. 정해진 반응시간 후에 얻어진 고분자의 크기를 입도분석기(COULTER, LS230)로 확인하였으며, 주사전자현미경을 통하여 다시 확인하였다. 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

구 분	스티렌(g)	물(g)	중합개시 제	실리카(g)	투입시간(min)	평균입경(μm)
실시예 14	10	200	KPS	1.25	30	1.02
실시예 15	10	200	APS	1.25	30	1.10
실시예 16	10	200	AIBA	1.25	30	1.00

발명의 효과

상기 실시예 등으로 확인되는 바와 같이, 본 발명에서는 무유화 중합방법을 사용하여 실리카의 표면개질 없이 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자를 만들 수 있으며, 특히 평균 입자 크기가 1~10 μm 인 비닐계 고분자/실리카 복합체 입자를 제조할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 1~10 μm 사이의 입경을 갖는 고분자/실리카 복합체 비드는 디스플레이산업 등 1~10 μm 사이의 입자들을 필요로 하는 산업분야에서 유용하게 이용될 수 있으며, 특히 실리카와 같은 무기물질과 복합체를 형성하고 있는 고분자는 단순한 고분자 입자에 비해 기계적, 열적, 물리적, 화학적인 성질이 증대되는 특성이 있으므로 다양한 산업분야에서 이용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

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

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

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

도 4은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 주사전자현미경 사진이다.

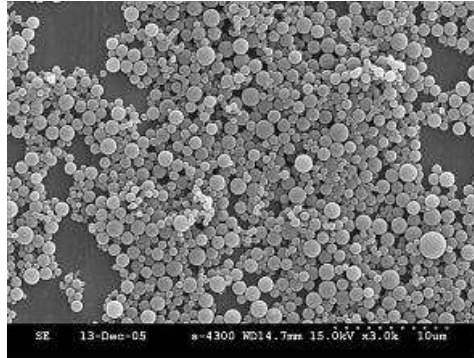
도 5는 본 발명의 실시예 12에서 제조된 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 12에서 제조된 폴리스티렌/실리카 복합체 입자의 투과전자현미경 사진이다.

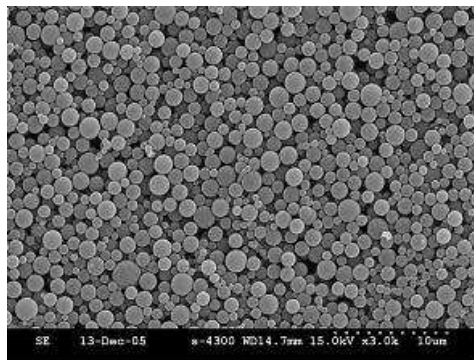
도 7은 본 발명의 실시예 12에서 제조된 폴리스티렌/실리카 복합체 입자와 순수 폴리스티렌을 열중량분석기로 비교 분석한 결과이다.

도면

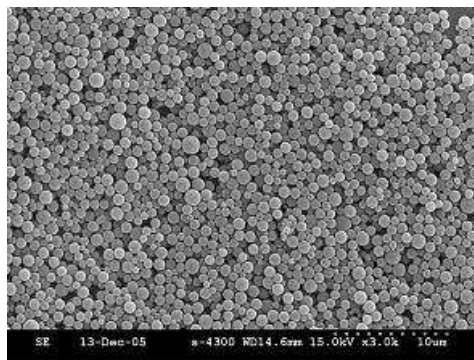
도면1



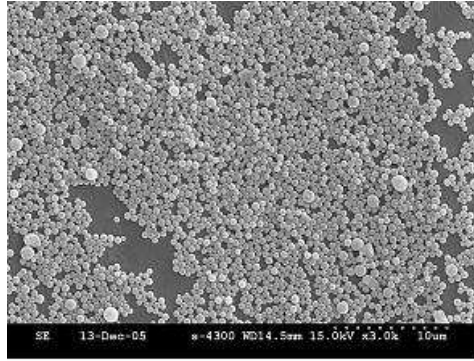
도면2



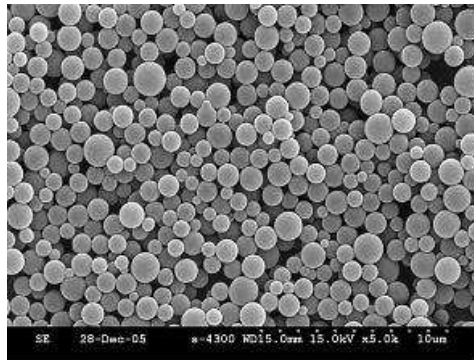
도면3



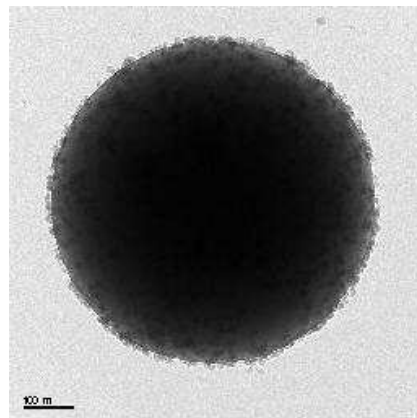
도면4



도면5



도면6



도면7

