



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0121718
(43) 공개일자 2012년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0039687
(22) 출원일자 2011년04월27일
심사청구일자 2011년04월27일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최순자
인천광역시 연수구 술샘로73번길 15, 401호 (청학동)
방종곤
인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석남동, 덕산아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

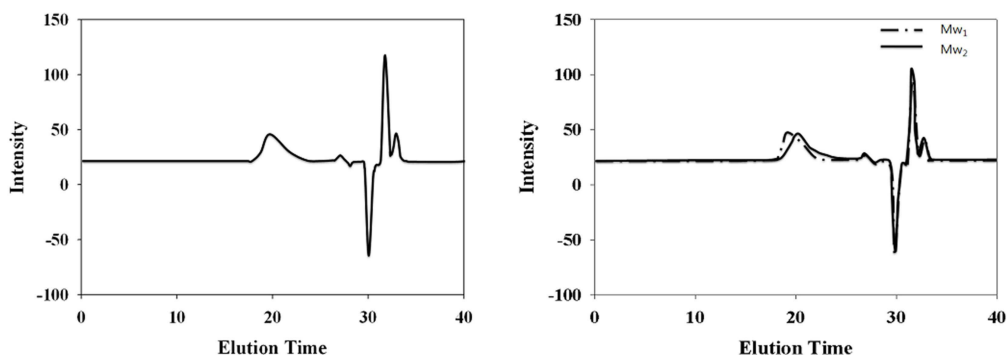
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 냉각속도 조절법을 통하여 일정 분자량 범위 및 낮은 다분산성 지수를 가지는 안정화된 구상 입자를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 냉각속도를 조절하여 둘 이상의 평균 입도 분포를 갖는 고분자 입자를 제조한 후, 입도에 따라 이를 분리하여 낮은 다분산성 지수(PDI, Polydispersity index, Mw/Mn)를 갖는 안정화된 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 고분자 입자 또는 고분자 수지를 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 고분자 입자 또는 고분자 수지를 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시키는 단계; (c) 냉각 속도를 조절하여 상기 용해된 고분자를 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 갖는 고분자 입자로 제조하는 단계; (d) 상기 단계에서 제조된 고분자 입자를 입도에 따라 분리하는 단계; 및 (e) 상기 분리된 고분자 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 구상입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명을 통해 제조된 구상입자는 기존의 자유라디칼 중합으로 제조된 입자와는 다르게 낮은 다분산성 지수(PDI)를 가져 가공성이 높아지는 효과를 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

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

김은희

부산광역시 수영구 광일로46번길 22 (광안동)

이병형

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 000356070110

부처명 중소기업청

연구사업명 산학연 공동기술개발사업

연구과제명 [2차년도]전도성 나노입자가 캡슐화된 고분자 나노입자를 이용한 실리콘 전기전도성 접착제의 개발

주관기관 중앙정부

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 고분자 입자 또는 고분자 수지를 제조하는 단계;
- (b) 상기 제조된 고분자 입자 또는 고분자 수지를 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시키는 단계;
- (c) 냉각 속도를 조절하여 상기 용해된 고분자를 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 갖는 고분자 입자로 제조하는 단계;
- (d) 상기 단계에서 제조된 고분자 입자를 입도에 따라 분리하는 단계; 및
- (e) 상기 분리된 고분자 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 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, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산, 알킬(메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계의 고분자 입자 또는 고분자 수지는 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

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

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계의 빈용매는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 1종 이상의 이종 용매와의 혼합물이며, 상기 알코올계 빈용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤 및 누줄 중 선택된 1종 이상이고, 상기 이종 용매는 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 다이옥신, 2-에톡시에탄올, 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드, 물, 과산화수소, 카스터리올, 시클로헥산, 디에틸에테르, 포름아마이드, 가솔린 및 헥산 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계에서 제2차 냉각속도(R_2)는 제1차 냉각속도(R_1)에 비하여 빠르며($R_1 \ll R_2$), 생

성된 입도의 차이는 1.5 배 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계의 분리는 원심분리, 여과(filtration) 또는 분급(sieving)을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 다분산성 지수(PDI)는 1.0 ~ 5.0 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 냉각속도 조절을 통하여 일정한 분자량 범위 및 낮은 다분산성 지수를 가지는 안정화된 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다분산성 지수(PDI, Polydispersity index)란 고분자 분야에서 사용되는 용어로 중량평균 분자량(M_w)을 수평균 분자량(M_n)으로 나눈 값(M_w/M_n)을 의미한다. 여기서 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 실험에 의하여 갖는 실험치이다. 기존 자유라디칼중합의 경우에 분자량 범위에 따라서 여러 다른 중합을 이용하여 분자량을 조절하게 되지만 대부분 상업적으로 사용되는 고분자의 경우 다분산성 지수(PDI)가 대부분 10.0 내외로 너무 높게 나타나기 때문에 제품 가공 시에 가공성이 떨어진다는 단점이 있었다. 그래서 일반적으로 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 입자를 제조하기 위한 방법으로는 크게 3 가지가 제시되고 있는데, 이온중합(ionic polymerization), 전이 금속촉매를 이용한 중합(transition metal catalyzed polymerization), 리빙 또는 제어 라디칼중합(living or controlled radical polymerization)이 바로 그것이다.

[0003] 이온중합에는 각각 음이온과 양이온을 사용하는 음이온중합(anionic polymerization)과 양이온중합(cationic polymerization)이 있는데, 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 다른 중합에 비해 가장 오랫동안 사용되어온 중합이고, 가장 작은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 고분자를 합성할 수 있다는 장점을 갖기 때문에 GPC(gel permeation chromatography)의 기준물질(standard sample)로 사용된다. 하지만 이온중합은 매우 순수한 용매와 단량체를 사용하여야 하며, 용매의 극성에 영향을 받으며, 고진공/저온 등 제한적 실험 요소를 갖고 있으며, 적용 가능한 단량체가 일부분이라는 한계가 있다.

[0004] 전이금속촉매를 이용한 중합으로는 대표적으로 폴리올레핀계 고분자를 합성할 때 사용되는데 이는 특정고분자에 한정적으로 사용할 수 있다는 단점이 있다.

[0005] 리빙 또는 제어 라디칼 중합(living or controlled radical polymerization)의 경우에는 사용가능한 고분자의 종류가 다양하다는 장점이 있지만, 비교적 큰 분자량을 갖는 고분자를 합성하기 힘들고, 사용되는 개시제와 촉매의 가격이 비싸며, 반응속도가 느리고, 지속적으로 라디칼을 일정농도로 유지시켜야 한다는 단점이 있다.

[0006] 중합적으로 기존의 사용되어지는 대표적인 세 가지의 중합 방법은 공정이 까다롭고, 높은 비용이 소모되며, 공정상에 다수의 제한요소가 존재하여 합성 가능한 고분자의 종류가 한정적이라는 단점을 가지고 있다. 또한 반응에 여러 첨가물이 첨가되어야 하며, 구상화된 고분자를 얻기 힘들고 대부분 수지 형태로 고분자를 수득할 수 없다.

[0007] 또한 고분자 수지/입자를 유기 양용매 상에 녹여 비용매를 첨가하여 용해도를 떨어뜨려 고분자 분자량을 분리하는 기술이 존재하지만, 이 방법에 경우에는 대부분 유기 용매를 사용하고, 분자량 차이가 많이 나는 범위에서 분리가 가능하기 때문에 좁은 범위의 분자량 분리가 힘들고, 유기용매의 가격이 비싸고, 용매의 재 사용시 용매를 증류 과정을 통해 각각 분리해야 한다는 단점이 존재한다.

[0008] 기존의 중합으로 원하는 분자량과 분자량 분포를 갖는 고분자를 한번에 수득하지 못하면 재 공정을 통하여 제조

해야 했기 때문에 추가적인 비용이 소모되었다. 또한 기존 공정들에 경우에 사용되는 중합성 개시제와 촉매의 가격이 비싸고 공정 조건이 까다롭기 때문에 그에 따른 비용이 막대하였다. 뿐만 아니라 용매에 용해 시켜 분리하는 방법에 경우에도 좁은 분자량 범위의 분리가 힘들 뿐만 아니라, 원하는 분자량과 분자량 분포를 갖기 위해서는 용매를 각각 분리해서 사용해야 했다.

[0009] 따라서 원하는 분자량과 분자량 분포를 가지면서, 또한 원하는 범위를 벗어나면 재 공정을 통하여 쉽게 수득이 가능하고, 경제적이며, 손쉬운 공정을 통하여 제도가 가능한 고분자 제조방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 기존의 입자 제조방법이 가지는 문제점을 해결하고 새로운 특성을 부가하도록 연구, 노력한 결과, 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 제조하고, 이를 상온에서 불용상태로 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시키고, 이를 다시 냉각할 때 상대적으로 큰 분자량을 갖는 고분자 사슬이 먼저 입자화되고, 작은 분자량을 갖는 고분자 사슬이 나중에 입자화되는 것을 발견하고, 이에 착안하여 냉각 시 냉각속도를 조절함으로써 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포를 갖는 입자를 제조하고, 이를 입도에 따라 분리하여 원하는 분자량을 갖고 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 고분자를 성공적으로 제조함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0011] 따라서 본 발명은 목표하는 분자량을 가지며, 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 구상입자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해,

[0013] 본 발명은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 특정한 분자량 범위를 갖는 고분자 입자 또는 고분자 수지를 제조하는 단계;

[0014] (b) 상기 제조된 고분자 입자 또는 고분자 수지를 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시키는 단계;

[0015] (c) 냉각 속도를 조절하여 상기 용해된 고분자를 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 갖는 고분자 입자로 제조하는 단계;

[0016] (d) 상기 단계에서 제조된 고분자 입자를 입도에 따라 분리하는 단계; 및

[0017] (e) 상기 분리된 고분자 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 구상입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명을 통해 제조된 입자는 기존의 자유라디칼 중합으로 제조된 입자와는 다르게 낮은 다분산성 지수(PDI)를 가진다.

[0019] 또한 기존의 방법들의 경우 공정이 복잡하고 비싸며, 공정상에 다수의 제한요소가 존재하며, 합성 가능한 고분자의 종류가 한정적이라는 단점과 반응에 여러 첨가물이 첨가되어야 하며, 구상화된 고분자를 얻기 힘들고 대부분 수지 형태로 고분자를 수득할 수 있다는 한계를 갖고 있었다. 하지만 본 발명은 기존의 방법들이 가지는 한계를 극복할 수 있으며, 간단한 공정만으로 원하는 분자량과 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 고분자 입자 또는 수지를 손쉽게 제조할 수 있고, 첨가제 없이 온도 조절만으로 상기와 같은 고분자 입자 또는 수지를 손쉽게 제조할 수 있다는 점에서 그 파급 효과가 크다고 할 수 있다.

[0020] 또한 기존의 라디칼 중합 공정에 간단한 공정이 추가되는 형태로도 충분히 본 발명이 수행가능하며, 이를 통하여 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 고분자를 제조할 경우에 동일 중량평균분자량에서 가공성이 높아지는 효과를 갖는다.

[0021] 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

[0022] 도 1은 최초 합성된 고분자의 GPC 그래프(좌)와 실시예 1에서 얻어진 입자의 GPC 그래프(우)이다.

도 2는 최초 합성된 고분자 입자의 SEM 사진(가)와 실시예 1에서 얻어진 입자의 SEM 사진(나, 다)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 자유 라디칼 중합을 통하여 일정 범위의 분자량을 갖는 고분자를 제조하고, 이를 상온에서 불용성인 빈용매에 분산시키고, 일정 범위의 온도로 가열하여 완전히 용해시킨 후, 다시 냉각할 때 냉각속도를 조절하여 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 갖는 입자로 제조하고, 이를 입도에 따라 분리하여 목표 분자량을 갖고 작은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0024] 보다 구체적으로, 본 발명은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체를 투입한 후 자유 라디칼 중합을 통하여 특정한 분자량 범위를 갖는 고분자 입자 또는 고분자 수지를 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 고분자 입자 또는 고분자 수지를 빈용매에 분산시킨 후 가열하여 완전히 용해시키는 단계; (c) 냉각 속도를 조절하여 상기 용해된 고분자를 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 갖는 고분자 입자로 제조하는 단계; (d) 상기 단계에서 제조된 고분자 입자를 입도에 따라 분리하는 단계; 및 (e) 상기 분리된 고분자 입자를 세척 및 건조 과정을 통해 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저(low) 다분산성 지수(PDI)를 갖는 안정화된 구상입자의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 이하에서 본 발명에 따른 안정화된 구상입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

[0026] 상기 (a)단계는 자유라디칼 중합을 통하여 특정한 분자량 범위를 갖는 고분자 입자 또는 수지를 제조하는 단계로서, 반응용매에 라디칼 중합성 단량체, 분산안정제, 개시제 및 분자량 조절제를 반응기에 혼합시킨 뒤 승온 및 교반을 통해 자유라디칼 중합을 실시하는 단계로서 특정한 분자량 범위를 갖는 고분자 입자 또는 수지를 제조하는 단계이다.

[0027] 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.

[0028] 상기 제조된 고분자 입자 또는 고분자 수지는 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 입자간 응집이 발생하는 등 안정성이 크게 떨어지는 문제점이 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 고분자 입자 또는 고분자 수지는 상온에서는 알코올계 용매 또는 알코올계 용매와 이종 용매와의 혼합물에서 불용성이지만, 일정한 온도(약 40 ~ 100 °C)에서는 완전히 용해되는 고분자 물성을 갖고 있는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 (b)단계는 제조된 고분자 입자 또는 수지를 상온에서 불용상태로 빈용매에 분산시킨 후 일정범위의 온도로 이를 가열하여 완전히 용해시키는 단계이다. 상기 빈용매는 고분자 입자 또는 고분자 수지를 상온에서는 불용시키지만 끓는점 이하로 가열했을 때, 완전 용해시키는 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 빈용매나 용해 온도는 특별히 한정짓지 않지만, 바람직하게는 상기 가열은 빈용매의 끓는점 이하로 진행하며, 고분자 입자를 완전히 용해시킬 수 있는 온도가 좋다. 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 수지 형태의 고분자를 얻게 되고, 본 발명의 장점인 용매의 재활용을 할 수 없다는 문제점이 있기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0032] 상기 반응매로는 알코올계 반응매 또는 알코올계 반응매와 1종 이상의 이중 용매, 즉 양용매 또는 비용매와의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기와 같이 반응매를 사용함으로써 상온에서는 고분자 입자를 용해시키지 못하지만 상기 온도 범위에서 고분자를 완전히 용해시키며, 이후 단계에서 냉각 온도 조절로 목표 입도를 갖는 안정된 구상 입자를 제조하는 효과를 나타낼 수 있다.

[0033] 상기 (c)단계는 냉각 속도를 조절하여 둘 이상의 서로 다른 평균 입도 분포와 분자량을 가지는 안정된 구상 고분자 입자를 제조하는 단계로서, 보다 상세하게는, 상기 (b)단계를 통해 얻어진 고분자 용액을 냉각시키는 과정에서, 상기 냉각 속도를 두 단계 이상으로 조절함으로써 얻어지는 고분자 입자의 입도 및 분자량을 두 가지 군 이상으로 제조하는 단계이다. 냉각 속도에 따라 평균 입도 분포가 달라지며, 제1차 냉각속도(R_1 , $\Delta T_1/\text{time}$)와 제2차 냉각속도(R_2 , $\Delta T_2/\text{time}$)는 원하는 분자량 범위에 따라 달라질 수 있기 때문에 냉각 속도는 특별히 한정되지 않지만, 둘 이상의 평균 입도 분포를 갖기 위해서는 제2차 냉각속도가 제1차 냉각속도보다 빠른 것이 바람직하다($R_1 \ll R_2$). 이렇게 생성된 고분자 입자의 입도 차이는 다양하게 나타나지만 바람직하게는 1.5 배 이상의 입도 차이가 나는 것이 분자량에 따라 다른 입도 군을 형성하여, 입도를 통한 분자량별 분리가 용이하기 때문에 좋다. 본 발명의 경우 (c)단계에서 용매에 완전히 용해된 고분자를 냉각 시 안정제 및 계면활성제와 같은 별도의 첨가제 사용 유무와 관계없이 안정된 구상 고분자 입자를 석출할 수 있기 때문에 상기 첨가제의 사용 유무와 종류는 한정되지 않는다. 또한 목표하는 입도를 가지는 구상입자를 얻지 못하는 경우 다시 가열과 냉각을 반복하여 냉각속도 조절에 따라 다른 크기와 분포를 갖는 입자를 제조할 수 있다.

[0034] 상기 (d)단계는 제조된 고분자 입자를 입도에 따라 분리하는 단계로, 원하는 분자량 및 낮은 다분산성 지수(PDI)를 갖는 고분자 입자를 수득하는 단계이다. 상기 (c)단계에서 냉각속도 조절을 통하여 제조된 둘 이상의 평균 입도 분포를 갖는 고분자를 분리함에 있어서 입도에 따른 분리방법은 중량차에 의한 원심분리나 입경 차이의 의한 여과(Filtration) 또는 분급(sieving) 등의 방법을 이용할 수 있으나, 상기 방법 이외에도 고분자를 평균 입도에 따라 서로 분리할 수 있는 공지된 다양한 방법이 사용 가능하다. 본 발명은 냉각단계에서 냉각속도를 둘 이상으로 조절하여 최종적으로 둘 이상의 평균입도분포를 갖게 하고 이를 원심분리 등을 통하여 분리함으로써, 분자량별로 작게는 중량평균분자량 기준으로 약 5,000 g/mol 차이까지 분리해 낼 수 있다는 특징을 갖는다.

[0035] 상기 (e)단계는 세척 및 건조 과정을 통해 분리된 고분자 입자를 분말화시키는 단계로, 예를 들어, 세척 용매로 1차에 이상 세척 한 후, 질소 분위기 하에서 약 100 °C로 1 시간 정도 열처리하는 과정을 통해 완전 건조시킴으로써 안정화된 구상입자를 최종 제조할 수 있다.

[0036] 상기 얻어진 안정화된 구상입자의 다분산성 지수(PDI)는 1.0 ~ 5.0 범위, 바람직하게는 1.0 ~ 3.0 범위, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 2.0 범위를 가져, 기계적 물성이 좋고, 산업적으로 응용 분야가 크다는 장점이 있다.

[0037] 이하 본 발명에서 사용되는 구성성분을 구체적으로 설명한다.

[0038] (1) 라디칼 중합성 단량체

[0039] 본 발명의 고분자 입자의 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 특별히 제한되지 않는다.

[0040] 사용가능한 라디칼 중합성 단량체로는, 구체적으로는 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; 및 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산과 같은 불포화 카르복시산, 알킬(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로니트릴의 시안화 비닐계 단량체 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 본 발명에 있어서 (메타)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다. 특히, 라디칼 중합성 단량체는 (메타)아크릴레이트계 단량체 혹은 이와 공중합체를 형성할 수 있는 방향족 비닐계 단량체 등이 바람직하다.

[0041] 상기 (a)단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부, 바람

직하계는 5 ~ 80 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0042] (2) 개시제

[0043] 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 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄바이설페이트, 소듐바이설페이트 등의 설페이트계 반응 개시제 및 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명에서 개시제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0045] (3) 분산안정제

[0046] 본 발명에 있어서, 분산안정제를 사용하지 않고도 최종 수득물로 안정화된 구상입자를 얻을 수 있기 때문에 분산안정제의 사용 여부는 한정하지 않지만, 사용가능한 분산안정제로서는 양이온성, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈과 폴리비닐알콜을 사용한다.

[0047] 상기 (a)단계에서 사용할 경우 사용되는 분산안정제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 60 중량부, 바람직하게는 1 ~ 25 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0048] (4) 용매

[0049] 상기 (a)단계에 있어서, 사용되는 반응 용매는 자유 라디칼 중합이 가능한 용매를 뜻하며, 사용가능한 용매는 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 티오글리콜의 함황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하고 이 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0050] (5) 빈용매

[0051] 본 발명의 (b)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.

[0052] 상기 알코올계 빈용매로는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글

리세롤, 누졸 등을 사용할 수 있으며, 이중 메탄올, 에탄올 등이 바람직하다. 상기 이중 용매로 사용가능한 양 용매의 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.

[0053] (6) 응집 억제제

[0054] 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 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, 폴리옥시아릴아민, 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 등을 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0056] 실시예 1

[0057] (a) 일정 범위를 갖는 고분자 입자/수지 제조

[0058] 교반기가 부착된 300 ml 3구 분리형 반응기에서 메탄올 146 g, 과산화수소 40 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입하여 반응 용매를 제조한 후, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.2 g, 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하여 60 °C의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 62,180이고, 다분산성 지수(PDI)가 2.167인 고분자 입자를 제조하였다.

[0059] (b) 고분자의 용해

[0060] 상기 제조된 타원 형태의 고분자 입자를 메탄올로 수회 세척하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체와 분산안정제를 제거하였다. 이중 10 g의 고분자 입자를 취하여 바이알(Vial)에 메탄올 70 g, 과산화수소 20 g 용액상에 상온에서 불용된 상태로 분산시키고, 70 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 10 분간 가열하여 완전히 용해시켰다.

[0061] (c) 냉각 속도 조절을 통한 입자제조

[0062] 상기에서 제조된 용액을 300 ml 3구 분리형 반응기에서 200 rpm으로 교반하면서 분당 1 °C의 속도로 70 °C에서 55 °C까지 15 분에 걸쳐서 냉각하고, 이를 다시 55 °C에서 0 °C까지 분당 27.5 °C의 속도로 2 분에 걸쳐서 두 단계로 냉각하여 두 크기의 서로 다른 평균 입도 분포를 갖는 고분자 입자를 제조하였다.

- [0063] (d) 입자의 분리
- [0064] 상기에서 메탄올 70 g, 과산화수소 20 g 용액 상에 분산된 입자를 50 ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 2000 rpm 으로 두 크기의 서로 다른 평균 입도 분포를 갖는 고분자 입자를 분리하고, 각각 원심분리 속도를 조절하며 메탄올 상에서 수회 반복하여 평균 입도별로 확실히 고분자 입자를 서로 분리하였다.
- [0065] (e) 입자의 세정 및 건조
- [0066] 상기에서 메탄올 용액 상에 분산된 입자를 각각 입도별로 50 ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 5000 rpm 으로 1 분간 원심 분리하여 입자와 용액을 분리한 후 순수 입자를 수거하고, 이를 100 °C 질소 분위기에서 1 시간 건조하여 분말의 고분자 입자를 얻었다.
- [0067] **실시예 2**
- [0068] 상기 실시예 1에서 분리한 분자량이 90,710이고 다분산성 지수(PDI)가 1.570인 메틸메타크릴레이트 고분자를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1의 (b)~(e)와 동일하게 진행하였다.
- [0069]
- [0070] **실시예 3**
- [0071] 상기 실시예 1에서 분리한 분자량이 48,600이고 다분산성 지수(PDI)가 1.593인 메틸메타크릴레이트 고분자를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1의 (b)~(e)와 동일하게 진행하였다.
- [0072]
- [0073] **실시예 4**
- [0074] 제1차 냉각속도 R_1 과 제2차 냉각속도 R_2 가 각각 1 °C/min 과 27.5 °C/min 대신에 5 °C/min 과 27.5 °C/min로 냉각한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0075] **실시예 5**
- [0076] 제1차 냉각속도 R_1 과 제2차 냉각속도 R_2 가 각각 1 °C/min 과 27.5 °C/min 대신에 1 °C/min 과 5.5 °C/min로 냉각한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0077] **실시예 6**
- [0078] 제1차 냉각속도 R_1 과 제2차 냉각속도 R_2 가 각각 1 °C/min 과 27.5 °C/min로 냉각할 때, 제1차 냉각 후 온도 T_1 과 제2차 냉각 후 온도 T_2 가 각각 55 °C와 0 °C 대신에 60 °C와 0 °C로 냉각한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0079] **실시예 7**
- [0080] 제1차 냉각속도 R_1 과 제2차 냉각속도 R_2 가 각각 1 °C/min 과 27.5 °C/min로 냉각할 때, 제1차 냉각 후 온도 T_1 과 제2차 냉각 후 온도 T_2 가 각각 55 °C와 0 °C 대신에 45 °C와 0 °C로 냉각한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0081] **실시예 8**
- [0082] 고분자 입자 중합의 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신 부틸메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는 상기 실시예

1과 동일하게 진행하였다.

실시예 9

고분자 입자 중합의 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신 메틸메타크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 혼합물을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 1

메탄올 166 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 173,270 (g/mol)이 되게 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 2

제1차 냉각속도 R₁과 제2차 냉각속도 R₂가 각각 1 °C/min 과 27.5 °C/min 대신에 각각 1 °C/min 과 1 °C/min로 조절한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 3

상기 실시예 1의 (b)에서 고분자 입자를 용매에 녹일 때 메탄올 대신 테트라하이드로퓨란을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

표 1

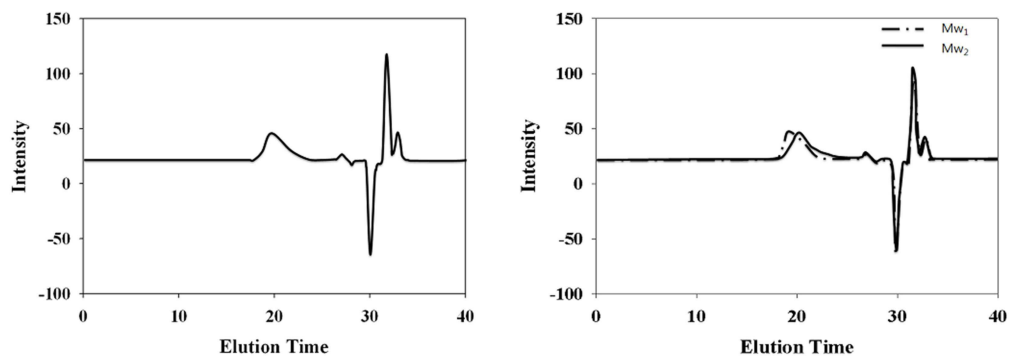
구분	사용 고분자	질량 평균 분자량 (g/mol)	PDI	R ₁ (°C/min)	R ₂ (°C/min)	T ₁	T ₂	Mw ₁	PDI ₁	Mw ₂	PDI ₂
실시 예 1	PMMA	62,180	2.167	1	27.5	55	0	90,710	1.570	48,600	1.593
실시 예 2	PMMA	90,710	1.570	1	27.5	55	0	114,670	1.278	66,540	1.315
실시 예 3	PMMA	48,600	1.593	1	27.5	55	0	56,920	1.289	29,800	1.241
실시 예 4	PMMA	62,180	2.167	5	27.5	55	0	78,100	1.894	51,400	1.815
실시 예 5	PMMA	62,180	2.167	1	5.5	55	0	84,000	1.609	43,800	1.510
실시 예 6	PMMA	62,180	2.167	1	27.5	60	0	98,100	1.513	57,340	1,646
실시 예 7	PMMA	62,180	2.167	1	27.5	45	0	73,300	1.703	41,200	1.461
실시 예 8	PBMA	49,590	2.365	1	27.5	55	0	59,240	1.530	31,220	1.525
실시 예 9	P(MMA-co-BA)	40,500	1.606	1	27.5	55	0	53,100	1.373	27,480	1.333
비교 예 1	PMMA	173,270	2.459	1	27.5	55	0	(b)항에서 해당분자량이 해당용액에서 녹지 않음			
비교 예 2	PMMA	62,180	2.167	1	1	55	0	냉각속도가 일정하기 때문에 분자량별 입도균으로 분리가 불가능함			
비교 예 3	PMMA	62,180	2.167	1	27.5	55	0	사용한 용매(테트라하이드로퓨란)가 고분자를 용해하는 성질이 있기 때문에 본 발명의 방법으로 분리가 불가능함			

R_1 : 1차 냉각속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 R_2 : 2차 냉각속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 T_1 : 1차 냉각 온도 ($^{\circ}\text{C}$) - 용해상태에서 1차 냉각속도로 냉각 후 온도
 T_2 : 2차 냉각 온도 ($^{\circ}\text{C}$) - 1차냉각온도에서 2차 냉각속도로 냉각 후 온도
 Mw_1 : 1차 냉각에 의하여 얻어진 입자의 질량평균분자량 (g/mol)
 Mw_2 : 2차 냉각에 의하여 얻어진 입자의 질량평균분자량 (g/mol)
 PDI_1 : 1차 냉각에 의하여 얻어진 입자의 다분산성지수 (Mw/Mn)
 PDI_2 : 2차 냉각에 의하여 얻어진 입자의 다분산성지수 (Mw/Mn)

[0093] 상기 표 1의 결과로부터, 본원 발명에 따라 제조된 안정화된 구상입자의 경우 최초의 중합에 의한 고분자와는 전혀 다른 분자량과 낮은 다분산성 지수(PDI)를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 입자의 특성은 도 1에 GPC(겔투과크로마토그래피) 그래프로 나타내었다. 따라서 본 발명의 제조방법에 의하는 경우 원하는 분자량 범위를 가지며, 낮은 다분산성지수(PDI)를 갖는 안정된 구상입자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

