



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월21일
(11) 등록번호 10-1203197
(24) 등록일자 2012년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0072116
(22) 출원일자 2011년07월20일
심사청구일자 2011년07월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040016623 A
KR1020050045290 A
KR1020070121199 A
JP2004018557 A

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

전체 청구항 수 : 총 14 항

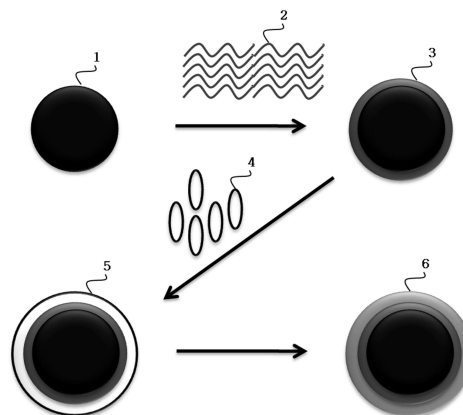
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 표면 활성화 방법을 통해 사이즈가 조절된 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 입자를 이용한 표면 활성화 방법을 통해 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 선형 고분자 입자를 제조하는 단계; (b) 상기 선형 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; (c) 상기 고분자 용액에 가교입자를 투입한 후 냉각하여 가교입자의 표면을 선형 고분자로 활성화 시키는 단계; (d) 용매에 상기 (c)단계의 표면 활성화된 가교입자와 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입한 후 시드중합을 통하여 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 가교 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제조방법은 가교입자의 성장을 통해 가교입자의 사이즈를 조절하는 기술로 기존에 한번 수득된 가교입자는 사이즈를 조절할 수 없다는 문제점을 해결할 수 있다는 장점이 있다. 또한 냉각속도에 따라서 가교입자의 활성화 층을 조절할 수 있다는 점에서 가교입자 표면에 관능기 도입이 용이하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

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

이예진

인천광역시 남구 인하로134번길 6, 303호 (용현동, 해피하우스)

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 단량체 및 개시제를 투입한 후 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 선형 고분자 입자를 제조하는 단계;
- (b) 상기 선형 고분자 입자를 빈용매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계;
- (c) 상기 고분자 용액에 가교입자를 투입한 후 냉각하여 가교입자의 표면을 선형 고분자로 활성화 시키는 단계;
- (d) 용매에 상기 (c)단계의 표면 활성화된 가교입자와 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입한 후 시드중합을 통하여 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및
- (e) 상기 가교 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 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 가교 고분자 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)단계 및 (d)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, 암모늄퍼설파이트, 포타슘퍼설파이트, 소듐퍼설파이트, 암모늄바이설파이트 및 소듐바이설파이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 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 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

청구항 6

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

청구항 7

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

청구항 8

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

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (b)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 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계에서 냉각속도는 0.2 ℃/분 ~ 50 ℃/분 범위인 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계에서 불포화 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계에서 가교제는 아크릴레이트계 가교제 및 디비닐벤젠 가교제로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 상기 아크릴레이트계 가교제는 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 및 디알릴말레이트 중 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의

제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계에서 이아황산나트륨; 아황산나트륨; 이소아스코르브산 및 나트륨 포름알데히드 슬록실레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화?환원 개시제를 추가로 포함하며, 상기 산화?환원 개시제는 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여, 0.001 ~ 5 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계에서 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 분산안정제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 입자를 이용한 표면 활성화를 통해 목표 입도를 갖는 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 가교입자가 가지는 대표적인 특성은 모노머 또는 용매에 대해 팽윤이 일어나지 않는다는 것이며, 팽윤이 일어나지 않기 때문에 작용기를 갖는 모노머나 무기물을 도입할 수 없다는 단점이 있다. 또한 가교입자의 경우 상기와 같은 이유로 2단계 시드중합 또는 시드분산중합과 같은 2차 공정이 힘들다는 단점이 있다. 이러한 가교 고분자 입자를 고분자로 활성화하였을 때 위의 단점들을 극복할 수 있다. 이렇게 활성화된 고분자는 모노머에 대한 활성이 존재하기 때문에, 2차적으로 시드중합이 가능하게 된다. 또한 시드중합 과정에서 가교제를 사용하게 되면 결론적으로는 가교된 입자의 사이즈를 조절할 수 있다는 장점이 있다.

[0003] 이러한 형태와 유사하게 중합이 가능한 방법으로는 시드중합(Seeded polymerization)이 존재한다. 시드중합은 1 ~ 50 마이크론의 균일한 크기를 갖는 가교된 단분산 고분자 입자를 제조하는데 있어 효율적인 방법이다. 이러한 시드중합은 일반적으로 크게 두 가지의 방법이 제시되어 있다. 그 중 한 가지 방법은 우글스타데에 의하여 개발된 2단계 팽윤공정(two-stage swelling process)[Journal of polymer science, polymer symposium, 72, 255 ~ 240 (1985)]을 이용하는 방법으로, 이 방법은 올리고머 내지는 유기용매에 의하여 일차적으로 시드입자를 팽윤시킨 후 다시 단량체에 의하여 팽윤시키는 공정으로 팽윤공정이 2 단계로서 복잡하다는 단점이 있다. 또 다른 방법은 유럽특허 제326,383호에 개시된 오쿠보에 의하여 개발된 동적 팽윤 공정(dynamic swelling process)을 이용하는 방법으로, 이 방법은 시드입자를 단량체, 분산안정제, 반응 개시제를 녹인 유기용매에 분산시킨 후 천천히 물을 첨가함으로써 단량체의 용해도를 저하시켜 단량체가 시드에 흡착되도록 하는 방법이다. 그러나 이 방법에서는 첨가되는 물의 양 및 첨가 속도에 의하여 단량체가 입자에 흡착되지 않고 새로운 작은 입자를 형성시킬 수 있다는 문제점이 있다. 또한 국내공개특허 제2008-0019903호는 부분 가교된 입자를 합성하고, 여기에 다양한 단량체를 도입하여 활성(팽윤), 중합하는 단계를 거쳐 눈사람 형상의 특수형상 고분자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법을 통하여 가교도가 낮은 입자를 합성하면 선형 고분자와 유사하게 팽윤이 일어나고 이를 중합하여 눈사람 형상을 제조할 수 있다는 장점이 있지만, 본 발명과 같이 입자 전체의 가교밀도를 높일 수 없고, 구형의 입자를 수득할 수 없다는 점에서 활용분야가 좁다는 단점이 있다. 국내공개특허 제2007-0050818호는 가교도가 낮은 입자를 시드로 사용하여 단량체를 도입하여 팽윤시켜 시드가 도입된 현탁중합을 통하여 가교단량체의 함량을 조절한 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 입자는 시드로 사용된 입자가 가교도가 낮기 때문에 내용제성이 떨어지고, 제조된 입자의 열처리시 백색도가 떨어지는 단점

이 있다.

[0004] 기존의 알려진 중합반응으로 원하는 가교입자가 선형 고분자로 캡슐화된 입자의 제조가 불가능하였으며, 기존의 시드중합에 사용되는 시드는 선형 고분자 시드에 의한 중합만 가능하고, 가교입자를 사용하는 기술은 존재하지 않았다. 또한 이러한 형태의 고분자를 사용하였을 때 가능한 가교입자의 사이즈를 조절하는 기술은 존재하지 않았다. 기존의 시드중합을 통하여 제조한 가교입자의 경우, 입자 표면의 가교밀도는 상대적으로 높은데 비하여, 입자 내부까지 가교밀도를 높이지 못하여, 열적 안정성과 내용제성이 떨어지는 문제가 발생하였다. 지금까지 가교입자를 선형 고분자로 활성화함으로써 코팅에 의한 활성화를 부여하고, 이 기술을 이용하여 가교입자의 사이즈를 조절하는 방법이 요구되어 왔지만 아직까지 이와 같은 고분자 입자 제조방법은 개발되지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 상기 기존 방법들이 가지는 문제점을 해결하고 새로운 특성을 부가하도록 연구, 노력한 결과, 라디칼 중합 반응을 통하여 생성된 선형 고분자 입자를 반응매에 분산 및 용해시키고, 이를 냉각하는 과정에서 가교입자를 투입하여 가교입자의 표면을 선형 고분자로 활성화 시킨 후, 불포화 비닐계 단량체, 개시제 및 가교제를 첨가하여 시드중합함으로써, 활성화된 가교입자 표면에 중합된 고분자의 성장을 이끌어 효과적으로 가교입자의 사이즈를 조절할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서 본 발명은 선형 고분자에 의해 표면 활성화된 가교입자의 성장을 통해 목표 입도를 갖는 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 선형 고분자 입자를 제조하는 단계; (b) 상기 선형 고분자 입자를 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; (c) 상기 고분자 용액에 가교입자를 투입한 후 냉각하여 가교입자의 표면을 선형 고분자로 활성화 시키는 단계; (d) 용매에 상기 (c)단계의 표면 활성화된 가교입자와 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입한 후 시드중합을 통하여 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 가교 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 제조방법을 사용하는 경우 기존 방법과는 달리, 비교적 간단한 공정만으로 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 손쉽게 제조할 수 있다. 또한 기존 방법의 경우 한번 가교된 입자를 제조할 때 목표 입도를 갖지 않으면 처음부터 중합을 다시 해야한다는 단점이 있었으나, 본원발명은 이러한 문제점을 해결하였다. 또한 부가적인 첨가제를 사용하지 않아도 안정된 구형 입자를 수득할 수 있다는 장점이 있다. 뿐만 아니라 활성화를 위해 사용한 수지와 용매는 재활용이 용이하기 때문에 경제적이라는 장점이 있다. 따라서 본 발명에 따른 제조방법을 산업적으로 적용할 때 공정 시간 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 응용분야가 매우 클 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 가교입자가 선형 고분자로 활성화되고, 시드중합을 통해 성장하여 사이즈를 조절하는 과정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 실시예 1의 각 과정에서 얻어진 입자의 SEM(주사전자현미경) 사진이다(a: 활성화 전의 가교입자의 사진, b: 선형 고분자로 활성화된 가교입자의 사진, c: 활성화된 가교입자가 시드중합을 통한 후 사이즈가 증가한 사

진).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명은 반응매에 분산된 고분자 입자를 가열하여 녹인 후 여기에 가교입자를 넣고 냉각속도조절법을 통하여 가교입자 표면을 활성화 시킨 뒤, 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입하고 시드중합을 통하여 목표하는 입도를 갖는 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0011] 보다 구체적으로는 본 발명의 안정된 가교 고분자 구상입자를 제조하는 방법은 (a) 용매에 라디칼 중합성 단량체 및 개시제를 투입한 후 중합을 통하여 중량 평균 분자량이 10,000 ~ 150,000 g/mol 범위인 선형 고분자 입자를 제조하는 단계; (b) 상기 선형 고분자 입자를 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 용해시킨 고분자 용액을 얻는 단계; (c) 상기 고분자 용액에 가교입자를 투입한 후 냉각하여 가교입자의 표면을 선형 고분자로 활성화시키는 단계; (d) 용매에 상기 (c)단계의 표면 활성화된 가교입자와 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입한 후 시드중합을 통하여 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 가교 고분자 구상입자를 세척 및 건조하여 분말화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 이하에서, 본 발명에 따른 안정된 가교 고분자 구상입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0013] 본 발명의 (a)단계는 자유라디칼 중합을 통하여 특정한 분자량을 갖는 선형 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, 보다 바람직하게는 40 ~ 100 °C, 가장 바람직하게는 50 ~ 80 °C 범위에서, rpm은 100 ~ 400, 보다 바람직하게는 150 ~ 300으로 3 ~ 24 시간 동안 이루어지는 것이 높은 수율범위에서 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 반응매에 완전히 용해되지 않으며, 일부 용해된 수지도 재석출 과정에서 입자간 응집이 발생하는 등 안정성이 크게 떨어지는 문제점이 있으므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 선형 고분자 수지는 입자화되었을 때 용매에 더 빠른 시간에 잘 녹기 때문에 수지보다는 입자화된 형태를 사용하는 것이 공정 시간 단축 등에 있어 유리하다.
- [0014] 본 발명의 (b)단계는 상기 선형 고분자 입자를 상온에서 불용상태로 반응매에 분산시킨 후 이를 가열하여 완전히 용해시키는 단계이며, 이를 통해 고분자 용액이 제조된다. 상기 가열온도는 반응매의 끓는점 이하이자 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 수지형태의 고분자를 얻게 되고, 본 발명의 장점인 용매의 재활용이 불가능하다는 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 상기한 특정 온도 범위에서 고분자를 완전히 용해시키게 된다.
- [0015] 이를 통해 제조된 고분자 용액은 이후 (c)단계에서 가교입자 투입 후 냉각 시 선형 고분자 형태로 가교입자의 표면을 활성화 시키는 역할을 수행하게 된다.
- [0016] 본 발명의 (c)단계는 상기 고분자 용액에 가교입자를 투입한 후 냉각하여 가교입자의 표면을 활성화 시키는 단계이다.
- [0017] 상기 가교입자는 당업계에 공지된 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리(메타)아크릴레이트계, 폴리스티렌계, 폴리디(메타)크릴레이트계, 디메타크릴레이트계 중 선택된 1종 또는 2종 이상으로 이루어진 가교입자를 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명은 활성을 갖지 못하는 가교입자의 표면에 선형 고분자를 도입하여 가교입자의 표면을 활성화하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서는 냉각속도의 조절에 따라 활성화되는 선형 고분자 층의 두께를 조절할 수 있기 때

문에 냉각속도는 특별히 제한하지 않지만 바람직하게는 0.2 °C/분 ~ 50 °C/분 범위로 사용하는 것이 좋다. 냉각속도가 0.2 °C/분 미만인 경우 선형 고분자가 가교입자 표면에서 성장할 때 입자형태의 성장이 일어나기 때문에 시드중합에 이용할 경우 구형의 입자를 수득할 수 없다는 단점이 있고, 상기 냉각속도가 50 °C/분을 초과하는 경우, 선형 고분자가 가교입자 표면에서 성장하지 않고, 스스로 입자화가 된다는 단점이 있다.

[0019] 선형 고분자 층의 두께는 넣어준 가교입자 및 냉각속도에 따라 달라지며, 예를 들어, 약 10 μm 의 가교입자에 약 2 °C/분의 속도로 냉각시켜 주면 활성화된 선형 고분자 층은 약 0.74 μm 의 두께를 갖게 된다. 냉각속도가 빨라질수록 보다 얇은 선형 고분자 층을 갖는 입자가 제조되며, 냉각속도가 느려질수록 보다 두꺼운 선형 고분자 층을 갖는 입자가 제조된다.

[0020] 또한 목표하는 입도를 가지는 구상입자를 얻지 못한 경우 다시 가열과 냉각을 반복하여, 냉각속도에 따라 다른 크기와 분포를 갖는 입자를 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명의 (d)단계는 용매에 표면 활성화된 가교입자와 불포화 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 투입한 후 시드중합을 통하여 목표 입도를 갖는 가교 고분자 구상입자를 제조하는 단계로, 상기 (d)단계에서 표면이 활성화된 가교입자를 사용하여 시드중합을 실시할 때, 표면이 활성화 되어 있기 때문에 팽윤과정을 거치는 우글스라테에 의하여 개발된 2단계 팽윤공정[Journal of polymer science, polymer symposium, 72, 255~240 (1985)]을 이용하는 방법이나, 오쿠보에 의하여 개발된 동적 팽윤공정(dynamic swelling process) 등을 이용할 수 있고, 팽윤과정을 거치지 않는 개선된 시드중합 방법을 이용할 수도 있다. 본 단계에서는 이러한 시드중합의 종류와 상관없이 목표입도를 갖는 가교입자의 수득이 가능하기 때문에 시드중합의 종류는 특별히 한정하지 않는다.

[0022] 본 발명의 (e)단계는 제조된 가교 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.

[0023] 본 발명에 따른 가교된 고분자 표면의 활성화를 통한 가교입자의 사이즈 조절 방법은 종래에는 개시되지 않았던 것으로, 중합이 완료된 가교입자의 표면활성을 통한 시드중합을 통하여 안정하게 가교입자의 사이즈를 변화시킬 수 있는 것을 특징으로 하며, 이러한 공정을 반복적으로 시행할 시에는 기존 중합방법으로 합성이 힘들었던 가교 거대 고분자의 합성이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0024] 이하, 본 발명에서 사용되는 구성성분을 보다 구체적으로 설명한다.

[0025] (1) 용매

[0026] 상기 (a)단계 및 (d)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 술폰, 테트라메틸렌술폰 또는 티오글리콜의 함황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하고 이 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0027] (2) 라디칼 중합성 단량체

[0028] 본 발명의 상기 (a)단계에서 선형 고분자 입자의 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 바람직하게는 상온에서는 알코올계 빈용매 또는 알코올계 빈용매와 이중 용매간의 혼합 용매에서 불용성이지만, 가열 시 완전히 용해되는 고분자 물성을 가지고 있는 것을 사용하는 것이 좋다.

[0029] 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, 글리시

딜(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.

[0030] 상기 (a)단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 200 중량부, 바람직하게는 5 ~ 80 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0031] (3) 개시제

[0032] 본 발명의 상기 (a)단계 및 (d)단계에서 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.

[0033] 상기 (a)단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 40 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0034] 상기 (d)단계의 경우 상기한 개시제와 함께 산화?환원 개시제를 추가로 첨가하여 사용할 수 있다. 산화?환원 개시제로는 예를 들어, 이아황산나트륨, 아황산나트륨, 이소아스코르브산 및 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트 등이 사용될 수 있다. 상기 산화?환원 개시제는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용 가능하며, 상기 산화?환원 개시제를 추가하여 사용하는 경우, 그 사용량은 불포화 비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 0.001 ~ 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 3 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0035] (4) 분산안정제

[0036] 본 발명에서 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 사용하는 것이 좋다. 상기 분산안정제는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0037] 상기 (a)단계 및 (d)단계의 경우 용매에 분산안정제를 추가로 포함하여 사용할 수 있으며, 이때 사용되는 분산안정제의 사용량은 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 60 중량부, 바람직하게는 1 ~ 25 중량부를 사용하는 것이 좋다. 상기 범위 미만에서는 단량체 액적 및 고분자 입자의 안정성이 떨어져 고른 크기의 구형 고분자 입자를 만들기 어려운 문제가 있고, 범위를 초과하는 경우에는 단량체 액적이 시드입자로의 흡착을 방해하게 되어 시드입자가 팽윤되지 못하는 문제가 발생한다.

[0038] (5) 반응매

[0039] 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 정의

한다.

[0040] 상기 알코올계 반응매로는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 에틸렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, m-크레졸, 글리세롤, 누솔 등을 사용할 수 있으며, 이중 메탄올, 에탄올 등이 바람직하다. 상기 이중 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.

[0041] (6) 불포화 비닐계 단량체

[0042] 상기 (d)단계에서 사용 가능한 불포화 비닐계 단량체는 일반적으로 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합에서 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것은 모두 사용할 수 있다. 즉, 불포화 비닐계 단량체로는 방향족 비닐계 화합물, 시안계 비닐 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 메타크릴레이트계 화합물, 디아크릴레이트계 화합물, 디메타크릴레이트계 화합물 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 예를 들면, 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등이 사용될 수 있다.

[0043] (7) 가교제

[0044] 본 발명에서 가교제는 아크릴레이트계 가교제 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이나 또는 디비닐벤젠 가교제 등이 사용될 수 있다. 상기 가교제는 또한 조합하여 사용이 가능하다. 아크릴레이트계 가교제로는 예를 들어, 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 디알릴말레이트 등이 사용될 수 있다.

[0045] 상기 가교제는 불포화 비닐계 단량체 사용량 100 중량부를 기준으로 1 ~ 100 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 10 ~ 90 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0046] 또한, 상기 가교제와 불포화 비닐계 단량체는 혼합용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 15 중량부로 사용되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 12 중량부로 사용되는 것이 좋다. 사용량이 1 중량부 미만이면 반응의 효율이 저하되고, 15 중량부를 초과하는 경우에는 입자 간의 응집이 발생하여 구형의 입자를 얻기 어렵게 된다.

[0047] (8) 부가제

[0048] 본 발명의 시드중합 과정에서 공지의 각종 부가제를 필요에 따라 첨가하여 사용할 수 있다. 이러한 부가제로는 이염화구리, 부틸 알데히드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 아세트 알데히드 또는 머캅탄과 같은 중합 조절제, pH 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제 등과 염료 및 안료 등이 포함될 수 있으며, 여기 언급된 것에 한정되지 않고 공지의 부가제로서 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 알려진 용도에 따라 사용 가능한 것이라면 본 발명의 시드중합에서도 사용이 가능하다.

[0049] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하

고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

실시예 1

(a) 선형 고분자 입자의 제조

교반기가 부착된 250 ml 3 구 분리형 반응기에서 용매인 메탄올 156 g와 과산화수소 30 g에 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4 g을 투입한 후, 개시제인 포타슘퍼셀레이트 0.1 g과 라디칼 중합성 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g을 반응기에 투입하고, 60 °C의 온도에서 200 rpm으로 질소 분위기에서 12 시간 중합하여 중량 평균 분자량이 43,900 (g/mol)인 고분자 입자를 제조하였다.

(b) 고분자 입자의 용해

상기 제조된 선형의 고분자 입자를 메탄올로 수회 세척하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체 및 분산안정제를 제거하였다. 메탄올 100 g과 과산화수소 20g 이 함유된 250 ml 3구 분리형 반응기에 상기에서 합성된 선형 고분자 입자 5 g을 상온에서 불용성 상태로 분산시켰다. 이를 60 °C에서 200 rpm으로 교반하면서 15 분간 가열하여 완전히 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다.

(c) 냉각속도 조절을 통한 가교입자의 표면 활성화

상기 제조된 고분자 용액에 10 um 가교입자 5 g(Soken chemical MX series 10 um 가교 입자)을 투입하여 200 rpm으로 교반하면서 분당 2 °C의 냉각속도로 60 °C에서 25 °C까지 약 20 분에 걸쳐 냉각하여 투입한 10 um의 가교입자 표면에 선형 고분자 입자를 흡착시킴으로써 가교입자 표면을 활성화시켜 약 11.3 um까지 입자를 성장시켰다.

(d) 표면 활성화된 가교입자를 이용한 시드중합

상기 표면이 활성화된 가교입자를 메탄올로 수회 세척하여 잔량으로 남아있는 선형 고분자를 제거하고, 표면이 활성화된 가교입자를 분리하였다. 폴리비닐알콜 7.5 g이 용해된 수용액 200 g이 함유된 250 ml 3구 분리형 반응기에 활성화된 가교입자 5 g을 넣고, 지용성 개시제인 아조비스이소부티로니트릴 0.3 g이 용해된 단량체인 메틸메타크릴레이트 25 g과 가교제인 에틸렌글라이콜디메타크릴레이트 2.5 g을 투입하여 상온에서 200 rpm으로 교반한다. 상기 단량체의 팽윤이 종료되었음을 확인한 후 반응기의 온도를 60 °C로 승온하여 8 시간 동안 중합하였다.

(e) 세척 및 건조

상기 안정된 가교 고분자 구상 입자를 메탄올 75 g 용액 상에 분산시킨 후 이를 50 ml 원심분리용 플라스틱 용기에 담고 5000 rpm 으로 1 분간 원심분리를 통하여 수회 세척을 실시하여 잔량으로 남아 있는 미반응 단량체 및 분산안정제를 제거하였다. 입자와 용액을 분리한 후 순수 입자를 수거하고, 이를 100 °C 질소 분위기에서 1 시간 건조하여 분말 상태의 고분자 입자를 얻었다.

실시예 2

상기 (b)단계 용해된 선형 고분자의 양이 5 g 대신에 10 g를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 3

상기 (c)단계에서 냉각 속도를 분당 2 °C 대신에 분당 5 °C로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 4

상기 (c)단계에서 사용된 가교입자의 크기가 10 um 대신에 5 um인 것을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0067] 실시예 5

[0068] 상기 (d)단계에서 시드중합에 사용된 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신에 부틸메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0069] 실시예 6

[0070] 상기 (d)단계에서 시드중합에 사용된 가교제를 에틸렌글라이콜디메타크릴레이트 대신에 알릴메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0071] 비교예 1

[0072] 상기 실시예 1의 (a), (b) 및 (c) 단계를 거치지 않고, 즉 표면활성화를 시키지 않고 실험을 진행하였다. 폴리비닐알콜 7.5 g이 용해된 수용액 200 g이 함유된 250 ml 3구 분리형 반응기에 활성화된 가교입자 5 g을 넣고, 지용성 개시제인 아조비스이소부티로니트릴 0.11 g이 용해된 단량체인 메틸메타크릴레이트 10 g과 가교제인 에틸렌글라이콜디메타크릴레이트 1 g을 투입하여 상온에서 200 rpm으로 교반하였다. 팽윤이 일어나지 않기 때문에, 24 시간 교반 후 반응기의 온도를 60 ℃로 승온하여 8 시간 동안 중합하였고, 상기 실시예 1의 (e)단계를 거쳐 분말 상태의 고분자 입자를 얻었다.

[0073] 상기 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

구분	선형 고분자	선형 고분자 양(g)	냉각속도 (℃/min)	시드 입자크기 (μm)	가교제	활성화된 가교입자 크기 (μm)	최종가교 입자크기 (μm)
실시예 1	PMMA	5	2	10.0 (가교)	EGDMA	11.3	14.8
실시예 2	PMMA	10	2	10.0 (가교)	EGDMA	12.4	15.6
실시예 3	PMMA	5	5	10.0 (가교)	EGDMA	10.6	14.2
실시예 4	PMMA	5	2	5.0 (가교)	EGDMA	5.8	8.3
실시예 5	PBMA	5	2	10.0 (가교)	EGDMA	11.6	14.8
실시예 6	PMMA	5	2	10.0 (가교)	AMA	11.3	14.7
비교예 1	×	×	×	10.0 (가교)	EGDMA	×	10.0

[0075] 상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이, 본원 발명에 따라 제조된 입자의 경우, 빈용매에 분산된 고분자 입자를 가열하여 녹인 후 냉각 시 가교입자를 넣어줌으로써, 가교된 고분자 표면을 선형 고분자로 활성화시키고, 활성화된 가교입자를 시드중합 과정을 통해 성장시킴으로써 사이즈 조절이 가능함을 확인하였다. 이러한 입자의 특성 확인은 도 2의 SEM(주사전자현미경) 사진을 통해 확인할 수 있다.

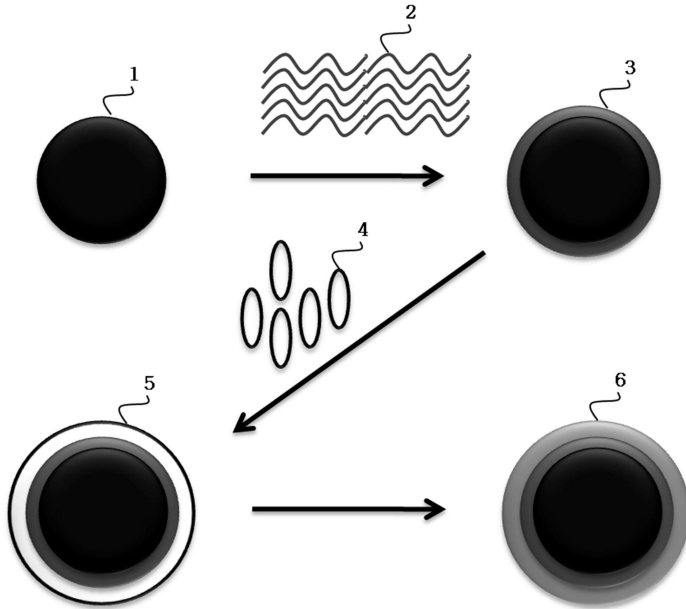
부호의 설명

[0076] 1 : 가교입자, 2 : 선형 고분자

- 3 : 표면이 활성화된 가교입자, 4 : 불포화 비닐계 단량체
 5 : 표면 활성화로 불포화 비닐계 단량체 흡착
 6 : 성장된 가교입자

도면

도면1



도면2

