(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0015479
(43) 공개일자 2013년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08F 6/18 (2006.01) *C08F 12/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0077488
(22) 출원일자 2011년08월03일
심사청구일자 2011년08월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김여주
인천광역시 남동구 남동대로898번길 21-18 (간석동)
최순자
인천광역시 연수구 솔샘로73번길 15, 겜마주택 401호 (청학동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

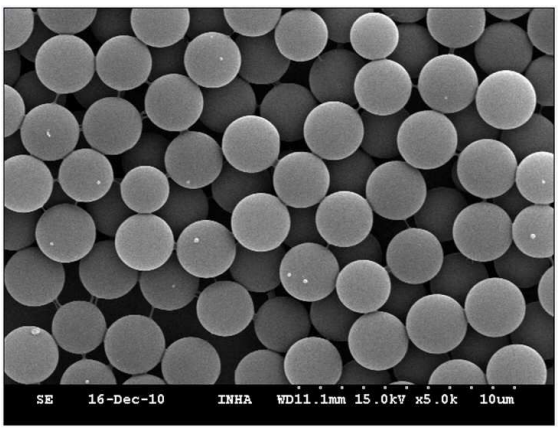
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **ＲＩＴＰ 중합법과 용액 재결정법을 이용한 안정화된 단분산 구형 고분자 입자의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 높은 안정도를 갖는 구상의 고분자 입자를 RITP 중합법 및 용액 재결정법을 통하여 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 일정한 분자량 범위를 갖는 고분자 라텍스 입자를 RITP 중합법을 통해 제조한 후, 이를 상용성 용매에 완전 용해시켜 용해도 차이를 이용하여 구형의 안정화된 고분자 입자를 용매 상에서 재결정하여 수득하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

김기정

경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 모아미래도아파트 102동 1107호

이병형

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	41944-1
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) 불포화 비닐계 단량체, 수용성 중합개시제, 퍼옥사이드계 촉매 및 사슬 이동제를 반응 용매에 용해시키고 교반하여 고분자 라텍스 입자를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 고분자 라텍스 입자를 상용성 용매에 용해시키고 증류된 탈 이온수를 첨가하여 분산시켜 재결정화시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 교반은 60 ~ 90 ℃에서 100 ~ 300 rpm의 교반속도로 5 ~ 10 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체는 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘, 염화비닐, 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-부틸렌글리콜디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체는 반응 용매 100 중량부에 대하여 2 ~ 40 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 중합개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸이소부티로니트릴, 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄바이설페이트 및 소듐바이설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 중합 개시제는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 퍼옥사이드계 촉매는 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥

사이드, 하이드로메틸하이드로퍼옥사이드 및 아세틸하이드로퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 사슬 이동제는 아이오딘, 포타슘아이오디드, 소디움아이오디드, 리튬아이오디드, 브롬아이오디드, 아이오딘모노크로라이드, 마그네슘아이오디드, 포스포러스트리아이오디드 및 알킬아이오디드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 중합 개시제와 사슬 이동제는 1 : 5 ~ 2 : 1의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 제조된 고분자 라텍스의 질량평균분자량이 25,000 ~ 60,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서 제조된 고분자 라텍스의 PDI가 1.5 ~ 1.8 범위에 있는 것을 특징으로 하는 구형 고분자 입자의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 안정도를 갖는 구상의 고분자 입자를 RITP 중합법 및 용액 재결정법을 통하여 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 일정한 분자량 범위를 갖는 고분자 라텍스 입자를 RITP 중합법을 통해 제조한 후, 이를 상용성 용매에 완전 용해시켜 용해도 차이를 이용하여 구형의 안정화된 고분자 입자를 용매 상에서 재결정하여 수득하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 구상의 고분자 입자는 타 무기물 및 금속에 비해 높은 탄성도, 광학특성 및 가공성을 가지며, 이러한 입자의 크기와 단분산도의 조절 및 다양한 고분자 물질의 사용을 통해 적용 범위가 커져 다양한 산업적 핵심 소재로서 사용이 가능하고, 현재까지 이러한 고분자 입자들은 각종 필름들의 광 확산재료, LCD SPACER, 도전볼 등 광학 및 전기 전자 분야뿐만 아니라 약품 전달 캡슐 입자, MRI 조형재 등과 같은 의학 분야까지 다양한 분야에서 적용되고 있다. 또한 각종 무기물을 표면 및 입자의 내부에 도입하여 촉매로도 활용할 수도 있으며, 구형이기 때문에 은폐력이 높은 유기 안료, 도료, 잉크, 화장품뿐만 아니라 전파 자폐용 군용 장비 등의 분야에도 적용이 가능하다.

[0003] 상기 중합법에 의한 방법으로는 현탁 중합법과 유화 중합법이 알려져 있는데, 현탁 중합에 의해 고분자 입자를 제조하는 방법은 단량체를 기계적 교반에 의하여 분산시킨 후, 지용성 개시제를 사용하여 단량체 방울을 중합하는 것으로, 평균직경이 100 마이크로미터 이상인 고분자 입자가 제조된다[미국특허 제4,017,670호, 제4,071,670호, 제4,085,169호, 및 제4,129,706호]. 그러나 이 방법으로는 고분자 입자가 균일한 직경을 갖게 하는데 어려움이 있다. 이러한 현탁중합의 한계를 극복하기 위한 방법으로 다양한 크기의 고분자 입자를 제조한 후, 분

급장치를 이용하여 입자를 크기에 따라 분리하는 방법이 제시되었다[일본특허공개 제90-261728호]. 그러나 이러한 분리방법을 사용할 경우 공정이 복잡하고 분급장치에 대한 비용이 과다 소요될 뿐 아니라 생산성도 매우 낮은 문제점이 있다.

[0004] 또한 유화 중합은 입자의 크기 분포도가 극히 균일한 입자를 제조하는데 유용한 방법으로 널리 사용되고 있으나, 이 방법으로 제조되는 고분자 직경이 1㎛를 넘지 못하며, 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되는 계면활성제가 입자의 표면에 흡착되어 이로 인해 거품이 일어나거나 고분자의 물성 저하 등을 유발하는 단점이 있다.

[0005] 유화 중합법의 하나인 무유화 유화 중합법은 일반적인 유화 중합법에서 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되는 계면활성제를 사용하지 않고 단지 수용성 개시제의 이온화에 의하여 고분자 입자를 얻는 방법이나 이러한 단일 공정을 통해서 얻어지는 입자의 직경이 1 ㎛를 넘지 못하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 무유화 유화 중합법을 물과 알코올의 혼합 용매상에서 수행하거나, 반응 초기에 양이온성 계면활성제 내지 전해질을 소량 첨가 또는 다단계를 통한 단량체의 투입에 의하여 1 ㎛ 이상의 비닐계 고분자 입자가 제조된 바 있다[J. Appl. Polym. Sci., Vol. 19, 3077 (1975); J. Colloid Interf Sci., Vol. 230, 210 ~ 212 (2000); J. Appl. Polym. Sci., Vol. 71, 2259 - 2269 (1999); 미국특허 제 6,552,115호; 미국특허 제 6,252,004; Macromol. Res., Vol, 12, 240 - 245 (2004)]. 그러나 무유화 유화 중합법에서는 고분자 입자의 안정화가 개시제에 의한 이온화에 의해서만 얻어지므로 이러한 방법을 통하여 얻어지는 비닐계 고분자의 최대 직경은 2.5 ㎛를 넘지 못하고, 또한 입자크기 분포도가 20 ~ 30 %로 저하되는 문제가 있다.

[0006] 용액 재결정법을 이용하여 구상 입자를 제조하기 위한 여러 가지 방법이 제안되어 왔다. 일본특허공보 제 2,723,200호 및 일본특허공보 제 3,423,922호에서는 유기 미립자의 조제 방법으로 재침전법을 개시하고 있다.

재침전법은 유기 화합물을 양용매에 용해한 후, 그 용액을 빈용매(통상은 증류수)에 시린지 등을 이용하여 주입함으로써 유기 화합물의 미립자를 생성시키는 방법이다. 그러나 상기 방법은 양용매가 빈용매에 무한 희석 가능한 극성 용매밖에 사용할 수 없다. 이로 인해, 유기 화합물도 일부의 극성 용매에 녹는 것에 한정된다.

[0007] 한편, 현탁 중합과 유화 중합법에 RITP 방법을 도입하여 고분자 입자를 제조하고, 이를 상용성 용매에 용해시키고 재석출시키는 과정을 통해 원하는 크기의 안정된 고분자 입자를 제조하는 방법은 알려지지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은, 본 발명의 발명자는 안정적인 구상의 고분자 입자를 제조하고자 연구, 노력한 결과, RITP 중합법을 통하여 고분자 라텍스 입자를 제조한 후, 이를 상용성 용매를 통해 용해시킨 뒤 증류된 탈 이온수를 첨가하여 안정된 구형의 고분자 입자를 재결정화하면 용해된 고분자 사슬이 효과적으로 구상의 입자형태로 재결정화되어 안정적인 고분자 입자를 제조할 수 있음을 발견함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서 본 발명은, RITP 중합법 및 입자 재결정법을 적용하여 안정된 구형 고분자 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은,

[0011] (a) 불포화 비닐계 단량체, 수용성 중합개시제, 퍼옥사이드계 촉매 및 사슬 이동제를 반응 용매에 용해시키고 교반하여 고분자 라텍스 입자를 제조하는 단계; 및

[0012] (b) 상기 고분자 라텍스 입자를 상용성 용매에 용해시키고 증류된 탈 이온수를 첨가하여 분산시켜 재결정화시키는 단계

[0013] 를 포함하는 구형 고분자 입자의 제조방법을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 고분자 입자 제조 방법은 기존에 알려진 분산 중합을 통한 재결정화 과정을 거치는 방법에 비하여 생성된 입자의 단분산 분포와 입자의 안정성이 우수하다는 장점이 있다. 또한 재결정 공정에 사용되는 고분자 라텍스를 제조하는 제1단계에서 RITP 기술을 도입하여 좁은 분자량 분포를 동시에 가지면서도 낮은 평균 분자량을 갖는 입자의 제조가 가능하고, 사슬 이동제가 소량 사용되어도 높은 효과를 얻을 수 있기 때문에 공정의 안정성과 제조 단가가 낮다는 장점이 있다. 그리고 제2단계의 상용성 용매를 사용한 재결정화 과정에 의하여 입자의 구형도가 증가되며 원하는 크기를 갖는 단분산의 입자 생성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예 1의 (a)단계에서 RITP 방법으로 제조된 고분자 라텍스 입자의 전자 현미경 사진이다.

도 2은 실시예 1의 (b)단계에서 재결정된 고분자 입자의 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은, (a) 불포화 비닐계 단량체, 수용성 중합개시제, 퍼옥사이드계 촉매 및 사슬 이동제를 반응 용매에 용해시키고 교반하여 고분자 라텍스 입자를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 고분자 라텍스 입자를 상용성 용매에 용해시키고 증류된 탈 이온수를 첨가하여 분산시켜 재결정화시키는 단계를 포함하는 구형 고분자 입자의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에서 "불포화 비닐계 단량체"는 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에서 사용되는 라디칼 개시가 가능한 모든 불포화 비닐계 단량체를 의미한다.

[0018] 본 발명에서 "중합 개시제"는 자유라디칼로 해리된 상태에서 이온성 작용기 내지 친수성 말단기를 포함하여 고분자 중합 반응을 개시시킴과 동시에 생성되는 고분자 입자간의 엉김을 정전기적으로 방지할 수 있는 것은 모두 의미한다.

[0019] 본 발명에서 "촉매"는 중합 개시제가 자유라디칼로 해리되는 속도를 증가시킴으로서 반응속도를 빠르게 할 수 있는 것으로서 퍼옥사이드계의 모든 것을 의미한다.

[0020] 본 발명에서 "사슬 이동제"는 제조될 고분자의 분자량, 분자량 분포 등을 조절하기 위한 목적으로 중합 시 사용된 물질을 의미한다.

[0021] 본 발명에서 "상용성 용매"는 재결정 과정 시 분산 용매로 사용되어 고분자 라텍스를 용해시키는 물질을 의미한다.

[0022] 본 발명은 상기 반응 용매에 불포화 비닐계 단량체, 사슬 이동제, 수용성 중합 개시제 및 촉매를 완전히 용해시킨 후, 무유화 유화 중합 방법에 의하여 중량평균분자량과 PDI(polymer dispesity index)가 조절된 고분자 라텍스 입자를 제조하고, 상용성 용매에 상기 라텍스 고분자 입자를 분산시켜 용해시킨 뒤 수용액 상에 분산 시켜 재결정화 시키는 공정을 통하여 구의 형태를 가지며, 단분산을 나타내는 안정화된 고분자 입자를 제조한다.

[0023] 특히, 본 발명은 수용성 중합 개시제가 라디칼을 형성하여 불포화 비닐계 단량체의 중합 반응이 개시된 후 사슬 이동제가 라디칼과 반응하여 지속적인 가역 반응에 의하여 고분자의 분자량이 조절되는 원리를 기초로 한 RITP 중합 방법을 통하여 고분자 라텍스를 1차적으로 얻고, 이를 상용성 용매에 용해시킨 뒤 재결정화 과정에 적용하여 1차적으로 제조된 고분자 라텍스를 용해도 차이를 이용하여 원하는 크기를 갖는 구형의 고분자 입자로 재결

정화는 방법을 기초로 하고 있다.

[0024] 본 발명에서 불포화 비닐계 단량체는, 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것이면 모두 사용될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘, 염화비닐, 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-부틸렌글리콜디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 좋다.

[0025] 상기 불포화 비닐계 단량체는, 바람직하게는 반응 용매 100 중량부에 대하여 2 ~ 40 중량부로 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 5 ~ 30 중량부로 사용되는 것이 좋다. 불포화 비닐계 단량체의 사용량이 2 중량부 미만이면 반응 효율이 저하되고 40 중량부를 초과하면 입자간의 응집이 발생하여 구형의 입자를 얻을 수 없게 된다.

[0026] 또한, 본 발명의 수용성 중합 개시제는 자유라디칼 중합에 사용될 수 있는 것이면 그 사용이 제한되지 않으나, 바람직하게는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸이소부티로니트릴, 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄바이설페이트 및 소듐바이설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 좋다.

[0027] 상기 중합 개시제는 바람직하게는 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 10 중량부가 사용될 수 있다. 사용량이 0.01 중량부 미만이면 중합 반응의 속도가 현격히 감소되며, 10 중량부 초과 시에는 자체촉진반응(auto-acceleration)으로 인하여 겔화가 발생되는 문제가 있다.

[0028] 또한 퍼옥사이드계 촉매는 RITP법의 반응 속도를 촉진시키는 목적으로 사용되어지며 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥사이드, 하이드로메틸하이드로퍼옥사이드, 또는 아세틸하이드로퍼옥사이드 등이 사용될 수 있다.

[0029] 상기 촉매는 바람직하게는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 5 중량부, 특히 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 중량부로 사용된다. 촉매의 사용량이 너무 적으면 반응속도가 너무 느려 입자가 뭉치는 현상이 발생하고 너무 많으면 고분자 입자의 분자량을 조절할 수 없다.

[0030] 그리고 RITP법에 사용되는 사슬 이동제로는 이오딘, 포타슘아이오디드, 소디움아이오디드, 리튬아이오디드, 브롬아이오디드, 아이오딘모노크로라이드, 마그네슘아이오디드, 포스포러스트리아이오디드 및 알킬아이오디드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0031] 상기 사슬 이동제의 사용량에 따라 고분자의 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있으며, 바람직하게는 수용성 중합 개시제와 사슬 이동제는 1 : 5 ~ 2 : 1의 중량비로 사용되는 것이 좋다.

[0032] 1단계 과정에서 이루어지는 무유화 유화 중합은 상기 성분의 교반을 통하여 이루어지며, 교반은 60 ~ 90 ℃에서 100 ~ 300 rpm의 교반속도로 5 ~ 10 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0033] 한편, 상기 무유화 유화 중합 반응에는 통상의 무유화 유화 중합 반응에 사용되는 공지의 첨가제가 통상적인 용도와 방법으로 부가 사용될 수 있다. 부틸 알데히드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 아세트알데히드 또는 머캅탄 등의 중합 조절제나 pH 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제 및 분산 안정제 등이 필요에 따라 부가될 수 있다.

[0034] 상기 과정을 통하여 고분자 라텍스가 제조되며, 상기 고분자 라텍스의 질량평균분자량이 25,000 ~ 60,000 g/mol 범위에 있으며, 제조된 고분자 라텍스의 PDI(poly dispersity index)는 1.5 ~ 1.8 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 제조된 고분자 라텍스를 상용성 용매에 용해시키고 증류된 탈 이온수를 첨가하여 분산시켜 재결정화시켜 최종 구형의 고분자 입자를 제조한다.

[0036] 이 때 상기 상용성 용매는 고분자 라텍스를 완전 용해시키는 용매를 사용하며 구체적으로 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이

클로헥사놀, 아세톤 및 C_1 ~ C_6의 알콜을 포함하는 용매를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 또는 에탄올을 포함하는 용매를 사용할 수 있다. 상기 상용성 용매는 제조된 고분자 라텍스 100 중량부에 대하여 300 ~ 10000 중량부, 바람직하게는 500 ~ 1000 중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0037] 상기 재결정 과정을 통하여 안정된 구상의 형태로 재결정된 나노 ~ 마이크론의 크기의 고분자 입자를 제조할 수 있다.

[0038] 상기 제조과정에 따라 제조된 고분자 입자는 각각의 특성에 따라 각종 필름들의 광 확산재료, 엘시디 스페이서(LCD SPACER), 도전볼 등 광학 및 전기 전자 분야뿐만 아니라 약품 전달 캡슐 입자, MRI 조형재 등과 같은 의학 분야까지 다양한 분야에 적용될 수 있다. 또한 각종 무기물을 입자의 표면에 입혀 촉매로도 활용할 수도 있으며, 구형이기 때문에 은폐력이 높은 유기 안료, 도료, 잉크, 복사용 중합 토너, 화장품뿐만 아니라 전파 차폐용 군용 장비 등 다양한 산업 분야에도 적용이 가능하다.

[0039] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

[0040] **실시예 1**

[0041] (a) RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 과정

[0042] 냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스트 반응기 내부를 아르곤 가스로 퍼지 하면서 증류된 탈 이온수 100 g을 넣고 200 rpm으로 교반 가열시켜 반응기 내부 온도가 80 ℃에 다다르면 스티렌 10 g과 아이오딘을 0.260 g을 반응기 내부에 넣었다. 반응 개시제로서 포타슘퍼설페이트(KPS) 0.1 g 을 탈 이온수 10 g에 녹여서 반응기 내부에 주입하였고, 촉매로서 하이드로퍼옥사이드 1 ml를 반응기 내부에 적하하며 반응기 내부를 빛이 없는 상태에서 반응을 실시하였다.

[0043] 혼합물의 반응기를 80 ℃로 유지시키며 200 rpm으로 교반하면서 7시간 동안 중합하여 고분자 라텍스를 얻었으며, 중량평균분자량을 GPC로 분석한 결과 50,000 g/mol의 분자량과 1.7의 PDI를 갖는다는 사실을 확인하였다. 또한 상기 과정을 통하여 제조된 고분자 라텍스 입자의 전자 현미경 사진을 도 1에 나타내었다.

[0044] (b) 재결정 과정

[0045] 냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스크에 테트라하이드로퓨란 100 g과 상기 (a)단계의 중합 과정을 통해 제조된 건조된 고분자 라텍스 10 g을 투입하고, 30 ℃에서 2시간 동안 200 rpm으로 교반하였다. 분산 안정제로 폴리비닐알코올 0.5g이 분산되어 있는 탈 이온수 50 g을 투입하고 250 rpm으로 교반하여 최종적으로 폴리스티렌 입자를 얻었다.

[0046] 상기와 같이 얻어진 폴리스티렌 입자를 원심 분리하여 전자현미경으로 관찰한 입자 사진을 도 2에 나타내었고, GPC 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 상기 도 2에서 보는 바와 같이, 상기 폴리스티렌 입자는 그 크기가 균일하고 평균 입경이 약 2 ~ 3 마이크로미터로서 안정한 구형의 입자로서 제조되는 것임을 확인하였다.

[0047] **실시예 2**

[0048] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 투입 단량체를 스티렌 대신 메틸메타크릴레이트를 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0049] **실시예 3**

[0050] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 투입 단량체를 스티렌 대신 부틸메타크릴레이트를 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0051] **실시예 4**

[0052] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 아이오딘을 0.220 g 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0053] **실시예 5**

[0054] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 아이오딘을 0.280 g 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0055] **실시예 6**

[0056] (b)단계의 재결정 공정 중 테트라하이드로퓨란 대신 아세톤을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0057] **실시예 7**

[0058] (b)단계의 재결정 공정 중 폴리비닐알코올을 사용하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0059] **실시예 8**

[0060] (b)단계의 재결정 과정 중 폴리비닐알코올 1g 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0061] **비교예 1**

[0062] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 아이오딘을 사용하지 않고 고분자 라텍스를 제조한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0063] **비교예 2**

[0064] (a)단계의 RITP 방법을 통한 고분자 라텍스 제조 공정 중 아이오딘을 사용하지 않고, 머캡탄을 사용하여 유화중합을 실시하여 고분자 라텍스를 제조한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다

[0065] **실험예 : GPC 측정에 따른 분자량 분포 측정**

[0066] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 입자는 GPC 측정을 통하여 고분자 입자의 분자량 분포를 측정하였다. 분자량을 측정하기 위해 고분자 입자 내 반응 시 첨가된 미반응 단량체를 세척과정을 통해 완전히 제거시킨 후 분석하였다. 상기 분석은 세척된 입자를 테트라하이드로퓨란에 완전 용해시켜 이루어졌으며, 각종 조건에 따른 분자량 분포 측정하였다. 상기 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0067]

	단량체	아이오딘함량 (g)	분자량 (g/mol)	PDI (Mw/Mn)	상용성 용매	PVA 함량(g)	입자 크기(㎛)
실시예 1	Styrene	0.260	50,000	1.7	THF	0.5	2.7
실시예 2	MMA	0.260	35,000	1.55	THF	0.5	5.5
실시예 3	BMA	0.260	45,000	1.63	THF	0.5	4.1

실시예 4	Styrene	0.220	50,000	1.7	THF	0.5	2.7
실시예 5	Styrene	0.280	50,000	1.7	THF	0.5	2.7
실시예 6	Styrene	0.260	50,000	1.7	아세톤	0.5	1.8
실시예 7	Styrene	0.260	50,000	1.7	THF	0	4.8
실시예 8	Styrene	0.260	50,000	1.7	THF	1	1.2
비교예 1	Styrene	0	200,000	3.7	THF	0.5	응집
비교예 2	Styrene	0	45,000	2.5	THF	0.5	응집

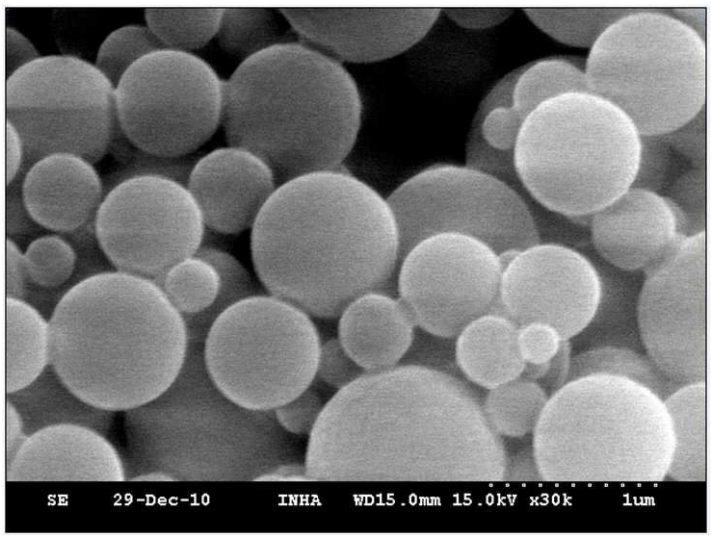
[0068] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 사슬 이동제를 사용하는 RITP 방법을 중합 공정에 도입하면 낮은 분자량과 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자 라텍스를 합성할 수 있으며, 이를 상용성 용매에 녹인 후 재결정 시키면 안정된 구형의 고분자 입자를 제조할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0069] 특히 사슬 이동제를 사용하지 않은 상태에서 제조된 고분자 라텍스는 분자량이 크고 분자량 분포가 넓어 재결정 과정을 거친 후에도 구형의 입자상태의 고분자를 얻기 어려우며 재결정 과정 중 고분자의 응집이 발생하는 결과가 나타났다.

[0070] 따라서 본 발명의 제조방법에 의하여 25,000 ~ 60,000 (g/mol)의 질량평균 분자량과 1.8 미만의 PDI 범위를 갖는 2 ~ 3 마이크론 크기의 구형 입자를 제조할 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2

