



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0026459
(43) 공개일자 2008년03월25일

(51) Int. Cl.

C08F 2/18 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

C08F 279/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0017241

(22) 출원일자 2007년02월21일

심사청구일자 2007년02월21일

(30) 우선권주장

1020060091082 2006년09월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

최순자

인천 연수구 청학동 570-3 -401

이병형

인천시 연수구 청학동 570-3 -401

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유병선

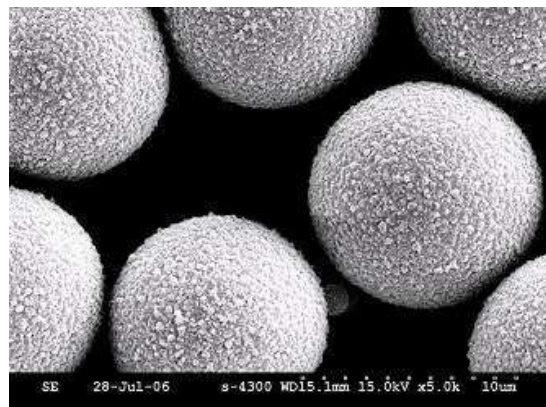
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 개선된 씨드중합으로 균일한 입도분포를 갖는 가교된비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 개선된 씨드중합으로 균일한 입도분포를 갖는 가교된 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 불포화 비닐계 단량체; 가교제; 분산안정제 및 중합개시제를 분산매에 용해시킨 균일상의 용액에, 씨드입자를 분산시켜 즉시 중합하는 방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 씨드입자의 팽윤과정 없이 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 씨드중합함으로써 공정을 단순화하고 공정시간을 크게 단축하면서도 매우 균일한 입도분포를 가진 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자를 얻을 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 고분자 입자는 매우 균일한 입자 분포를 가짐으로써 크로마토그래피용 컬럼의 충전 물질, 기능성/분석용 진단 시약, 약물 전달 물질, 촉매 담지체, 이방성 도전층, 광확산 필름 등 고부가가치의 다양한 산업분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김동희

인천 남구 용현동 49-3 동림주택 401호

한승택

서울 금천구 가산동 237-18

특허청구의 범위

청구항 1

불포화 비닐계 단량체 100 중량부; 가교제 1~100 중량부; 분산안정제 0.06~60 중량부 및 중합개시제 0.01~10 중량부를 분산매인 물 20~2,000 중량부에 용해시킨 균일상의 용액에, 씨드입자 4~20 중량부를 분산시켜 60~90℃의 온도에서 12~48 시간동안 중합시켜 균일한 입도분포를 갖는 가교된 비닐계 고분자 입자를 수득하는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분산매는 30~80℃ 비점의 유기용매 10~2,000 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체와 가교제는 혼합 분산매 100 중량부에 대하여 각각 1~15 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 씨드입자를 분산시켜 70~80℃의 온도에서 12~24 시간동안 씨드중합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기용매는 메탄올; 에탄올; 아세톤; 메틸렌클로라이드 및 메틸에틸케톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 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 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제는 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트 및 디알릴말레이트로 구성된 군으로부터 선택된 아크릴레이트계 또는 디비닐벤젠인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산 안정제는 폴리비닐알코올; 폴리비닐피롤리돈; 폴리비닐메틸에테르; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴산; 폴리비닐아세테이트; 폴리비닐아세테이트 공중합체; 폴리에틸셀룰로스 및 폴리히드록시프로필셀룰로스로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 분산 안정제는 혼합 분산매 100 중량부에 대하여 0.1~5 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합개시제는 아세틸사이클로헥실설폰일 퍼옥사이드; 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시아세테이트; 벤조일 퍼옥사이드; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴; 아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴); 디-이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트, 디옥톡시에틸 퍼옥시디카보네이트, α -큐밀 퍼옥시네오데카네이트 및 t-부틸 퍼옥시네오데카네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여, 이아황산 나트륨; 아황산 나트륨; 이소아스코르브산 및 나트륨 포름알데하이드 술폰실레이트로 구성된 군으로부터 선택된 산화·환원 개시제 0.001~5 중량부를 상기 용액에 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자 입자는 1~50 마이크로미터 범위의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 개선된 씨드중합으로 균일한 입도분포를 갖는 가교된 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 씨드입자의 팽윤과정 없이 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합하는 단일 공정으로 매우 균일한 입도분포의 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <7> 일반적으로 1 마이크로미터 이상의 직경을 갖는 가교된 비닐계 고분자 입자는, 현탁중합 (suspension polymerization), 분산중합 (dispersion polymerization), 유화중합 (emulsion polymerization), 씨드중합 (Seeded polymerization) 등의 방법으로 제조된다.
- <8> 현탁중합은 물을 분산매로 하여 고분자의 입체안정제 존재 하에서 단량체를 기계적 교반에 의하여 분산시킨 후 지용성 개시제를 사용하여 단량체 방울을 중합하는 것으로, 평균직경이 100 마이크로미터 이상의 가교된 고분자 입자가 제조된다[미국특허 제4,017,670호, 제4,085,169호, 및 제4,129,706호]. 그러나 현탁중합으로는 가교된 고분자 입자가 균일한 직경을 가지게 하는데 어려움이 있다.
- <9> 이러한 현탁중합의 한계를 극복하기 위한 방안으로, 다양한 크기의 고분자 입자를 제조한 후 분리장치를 이용하여 입자의 크기에 따라 분리, 제조하는 방법이 제시되었다[일본특허 공개 제90-261728호]. 그러나 이 방법은 공정이 복잡하고, 분급장치에 대한 비용이 많이 소요되며, 생산성도 매우 낮다는 문제점을 갖고 있다.
- <10> 분산중합은 비닐계 단량체와 상기 단량체에 가용성인 유기용매 또는 유기용매와 물의 혼합용매와 입체안정제 (steric stabilizer) 및 지용성 개시제를 사용하여 중합하여 1 마이크로미터 이상의 구형 고분자 입자를 제조하는 방법이다[Macromolecules, Vol. 23, P3104 ~ 3109 (1990); Can. J. Chem., Vol. 63, P209 ~ 216 (1985); J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., Vol. 31, P1393 ~ 1402(1993); J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., Vol. 32, P1087 ~ 1100(1994)]. 여기서 사용되는 유기용매는, 단량체에 대해서는 가용성이며, 분산중합으로 생성된 고분자 입자에 대해서는 불용성이어야 한다. 이러한 분산중합은 최대 가교할 수 있는 가교제 양이 단량체 대비 5 중량부를 넘지 못하며, 그 이상 첨가되면 고분자 입자들이 서로 뭉치거나 구형이 아닌 불규칙한 형태의 입자가 형성되어 완전 가교된 입자를 제조하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 또한 구형의 고분자 입자를

얻기 위해서는 입체안정제의 첨가가 필수적으로 요구된다.

- <11> 유화중합은 단일 공정으로 직경이 1 마이크로 이하의 균일한 가교된 고분자 입자를 제조할 수 있으며, 또한 씨드(seed)를 이용한 팽윤 방법으로는 직경 100 마이크로까지 가교된 입자의 제조가 가능하다[미국특허 제 4,459,378호, 제6,228,925호, 및 제4,996,265호].
- <12> 씨드중합은 1~50 마이크로 이하의 균일한 크기를 갖는 가교된 단분산 고분자 입자를 제조하는데 있어서 효율적인 방법이다. 이러한 씨드중합은 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 씨드입자를 팽윤시킨 후 다시 단량체에 의하여 팽윤시키는 공정으로 팽윤공정이 2단계로서 복잡하다는 단점이 있다. 또 다른 방법은 유럽특허 제0,326,383호에 개시된 오쿠보에 의하여 개발된 동적 팽윤 공정(dynamic swelling process)을 이용하는 방법으로, 이 방법은 씨드입자를 단량체, 분산안정제, 반응 개시제를 녹인 유기용매에 분산시킨 후 천천히 물을 첨가함으로써 단량체의 용해도를 저하시켜 단량체가 씨드에 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.
- <13> 대한민국특허 제572014호는 상기와 같은 문제점을 개선한 보다 효율적인 씨드중합방법으로, 본 발명자들에 의해 제안된 것이다. 특허 제572014호에서는 물과 유기용매의 혼합 분산매에 불포화 비닐계 단량체, 분산안정제, 중합개시제 등을 균일하게 용해시키고 씨드입자를 분산시켜 유기용매를 증발시키는 팽윤공정을 거친 후 연속적으로 현탁중합을 실시하여 일련의 연속공정으로 선형의 비닐계 고분자 입자를 제조하고 있다. 이 특허에서는 우글스타데에 의하여 개발된 씨드중합방법의 단점인 다단계의 복잡한 팽윤공정을 간소화하고, 오쿠보에 의하여 개발된 동적 팽윤 공정을 이용한 방법에서 2차로 물을 첨가하는 공정을 처음부터 물과 유기용매의 혼합용매를 사용함으로써 보다 단순화하여 공정진행을 용이하게 하고 공정 소요시간을 단축시킨다. 그러나 이 특허의 경우에도 여전히 씨드입자를 팽윤시키는 팽윤공정 자체는 거쳐야 하며, 이 방법으로는 선형 고분자 구조를 갖는 선형 비닐계 고분자 입자가 얻어진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명에서는, 팽윤공정을 거치는 종래의 씨드중합 방법과 달리 씨드입자의 팽윤공정 없이 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합하는 단일 공정으로 공정을 단순화하고 공정소요 시간을 현격히 줄이면서도 입도분포가 매우 균일한 가교된 비닐계 고분자 입자를 제조하는 것을 목적으로 한다.
- <15> 즉, 본 발명에서는, 우글스타데에 의하여 개발된 씨드중합방법의 단점인 다단계의 복잡한 팽윤공정 및 오쿠보에 의하여 개발된 동적 팽윤 공정은 물론 본 발명자들의 선택적인 특허 제572014호의 연속공정에서의 팽윤과정도 모두 생략하고, 별도의 팽윤공정 없이 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합한다. 본 발명은 팽윤공정을 별도로 거치지 않기 때문에 분산매로 유기용매를 사용하지 않고 물만을 사용할 수도 있다. 본 발명에서는 씨드의 양과 용매인 물의 양 및 첨가되는 단량체량의 적절한 혼합비에 의하여 팽윤공정을 생략하고도 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합하여 가교된 고분자 입자를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 팽윤공정을 거치지 않기 때문에 팽윤과정에 필요한 유화제를 사용할 필요가 없어, 종래의 씨드중합과 달리 위성이 손쉽고 공정 진행이 간편하다. 본 발명에서는, 이러한 공정상의 특성으로 전체 씨드중합 공정을 크게 단순화하고 공정 소요시간을 현격히 단축시킬 수 있다.
- <16> 기타 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이며, 본 발명의 실시예에 의해 더 잘 알게 될 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <17> 본 발명에서는,
- <18> 불포화 비닐계 단량체 100 중량부; 가교제 1~100 중량부; 분산안정제 0.06~60 중량부 및 중합개시제 0.01~10 중량부를 분산매인 물 20~2,000 중량부에 용해시킨 균일상의 용액에, 씨드입자 4~20 중량부를 분산시켜 60~90℃의 온도에서 12~48 시간동안 중합시켜 균일한 입도분포를 갖는 가교된 비닐계 고분자 입자를 수득하는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조방법이 제공된다.
- <19> 종래의 씨드중합법이 씨드입자를 팽윤한 후 가교 중합하는데 비해, 본 발명에서는 별도의 팽윤공정 없이 씨드입

자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합하여 단일공정으로 입도분포가 매우 균일하면서 가교된 고분자 입자를 제조한다. 이하, 본 발명에 따른 씨드중합법을 상세히 설명한다.

- <20> 본 발명에서는 별도의 팽윤공정을 거치지 않기 때문에, 종래의 씨드중합법과 달리 분산매로 유기용매를 사용하지 않고 물만을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에서 물은 씨드입자를 분산시키기 위해 사용되는 것으로, 종래의 씨드중합에 사용된 물이 그 공정상 씨드 입자의 팽윤을 위해 사용된 것과는 목적이 상이하다. 물은 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 20~2,000 중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 물을 20 중량부 미만으로 사용할 경우 공정진행이 어렵고, 또 2,000 중량부를 초과하면 씨드입자에 단량체 액적이 흡착되기도 전에 불규칙한 크기의 단량체 액적을 생성시키는 문제가 발생한다.
- <21> 본 발명의 분산매는 바람직하게는, 유기용매를 포함한다. 분산매로 유기용매를 포함할 경우 별도로 팽윤공정을 거치지 않더라도 전체적으로 단량체가 씨드에 더 잘 흡착되어 중합상태가 좋아진다. 유기용매는 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 10~2,000 중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 사용량이 10 중량부 미만이면 단량체가 고르게 유기용매에 분산, 용해되기 어렵고, 사용된 씨드입자 보다 크게는 수백 배 크기의 불규칙적인 단량체 액적을 생성시킬 수 있기 때문에 씨드입자로서의 규칙적인 흡착을 기대할 수 없으며, 그로 인해 중합 후에도 고분자 입자크기의 분포가 상당히 커지는 결과가 발생할 수 있다. 또, 2000 중량부를 초과하게 되면 유기용매가 증발하면서 물 또한 같이 증발해 버려 공정진행이 어려워지는 문제가 발생한다. 유기용매는 단량체가 씨드입자에 원활하게 흡착되도록 도울 수 있게 증발이 손쉬운 30~80 °C의 저비점의 유기용매를 사용한다. 만일 비점이 30 °C 미만이면 너무 빠른 속도로 유기 용매가 증발되고, 반대로 80 °C를 초과하는 경우에는 유기용매의 증발 속도가 느려 목적하는 흡착효과를 거두기 어렵게 된다. 30~80 °C의 저 비점의 유기용매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸렌클로라이드, 메틸에틸케톤 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다.
- <22> 본 발명에서 불포화 비닐계 단량체는, 일반적으로 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합에서 사용되는, 라디칼 개시가 가능한 것은 모두 사용될 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; 알파메틸 스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥스에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등이 사용될 수 있다.
- <23> 본 발명에서 가교제는, 아크릴레이트계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이나 또는 디비닐벤젠 등이 사용될 수 있다. 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-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 디알릴말레이트 등이 사용될 수 있다.
- <24> 가교제는 불포화 비닐계 단량체 사용량의 1~100 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 10~90 중량부를 사용하는 것이 좋다. 또한, 상기 가교제와 불포화 비닐계 단량체는 혼합용매 100 중량부에 대하여 1~15 중량부 정도로 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.
- <25> 본 발명에서 분산 안정제는 입자의 구형을 유지하기 위해 사용되는 것으로, 공지의 분산 안정제로서 수용성 또는 비수용성 용매에 용해되어 분산안정제의 역할을 수행할 수 있는 것이면 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 폴리비닐알코올; 폴리비닐피롤리돈; 폴리비닐메틸에테르; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴산; 폴리비닐아세테이트; 폴

리비닐아세테이트 공중합체; 폴리에틸셀룰로스 및 폴리히드록시프로필셀룰로스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있다. 바람직하게는 폴리비닐알코올; 폴리비닐피롤리돈; 폴리아크릴산; 폴리히드록시; 폴리프로필셀룰로스 등이 사용될 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리비닐알코올과 폴리비닐피롤리돈을 사용하는 것이 좋다. 분산안정제는 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.06~60 중량부로 사용된다. 또한, 혼합 분산매 100 중량부를 기준으로 0.01~10 중량부, 바람직하게는 0.1~5 중량부로 사용될 수 있다. 상기 범위 미만에서는 단량체 액적 및 고분자 입자의 안정성이 떨어져 고른 크기의 구형 고분자 입자를 만들기 어려운 문제가 있고, 범위를 초과하는 경우에는 단량체 액적이 씨드입자로의 흡착을 방해하게 되어 씨드입자가 팽윤되지 못하는 문제가 발생한다.

<26> 본 발명에서 중합개시제는, 공지의 중합개시제가 사용될 수 있고, 특히 퍼옥사이드, 아조화합물, 과탄산염 화합물 및 퍼에스테르 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 아세틸사이클로헥실설퍼닐 퍼옥사이드; 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시아세테이트; 벤조일 퍼옥사이드; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴; 아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴); 디-이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트, 디옥톡시에틸 퍼옥시디카보네이트, α-큐틸 퍼옥시네오데카네이트, t-부틸 퍼옥시네오데카네이트 등이 사용될 수 있다.

<27> 중합개시제는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 0.01~10 중량부를 사용한다. 사용량이 0.01 중량부 미만이면 중합반응의 속도가 현저히 감소하며, 10 중량부를 초과할 경우에는 자체촉진반응(auto-acceleration)으로 인하여 겔화가 발생하는 문제가 있다.

<28> 본 발명에서 고분자 입자를 제조하기 위해 사용되는 씨드입자는 유화중합, 무유화중합, 분산중합 등을 이용한 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 이와 같은 방법으로는 제조되는 씨드입자는 일반적으로 0.05~10 μm 범위의 입자크기를 갖는다. 본 발명에서는 바람직하게는, 입자크기 0.5~7 μm 정도의 씨드입자를 사용한다. 본 발명의 중합에서 바람직한 단량체/씨드입자의 무게비는 5~25이다. 즉, 씨드입자는 단량체 100 중량부에 대하여 4~20 중량부로 사용된다.

<29> 또한, 본 발명에서는 상기 개시제와 함께 산화·환원 개시제를 추가로 사용할 수 있다. 산화·환원 개시제로는, 예를 들어, 이아황산 나트륨, 아황산 나트륨, 이소아스코르브산 및 나트륨 포름알데하이드 술폭실레이트 등이 사용될 수 있다. 상기 산화·환원 개시제를 추가하여 사용하는 경우, 그 사용량은 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부를 기준으로 0.001~5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01~3 중량부가 좋다.

<30> 본 발명의 씨드중합 방법에서 별도의 팽윤공정을 거치지 않기 때문에 종래의 씨드중합법과 달리 반응 용매에 SDS(소듐도데실설페이트)와 같은 유화제를 첨가할 필요가 없다. 따라서, 공정상 워싱이 손쉽고 공정진행이 간편하다.

<31>

<32> 한편, 본 발명의 씨드중합 방법에서도 공지의 각종 부가제가 필요에 따라 첨가 사용될 수 있다. 이러한 부가제에는 이염화구리, 부틸 알데하이드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 아세트 알데하이드 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 것이면 본 발명의 씨드중합에서도 사용 가능하다.

<33> 불포화 비닐계 단량체, 가교제, 분산안정제 및 중합개시제를 균일하게 용해시킨 혼합 분산매에 상기와 같이 제조된 씨드입자를 분산시켜 60~90 ℃, 보다 바람직하게는 70~80 ℃의 온도에서 12~24 시간동안 중합하여 균일한 입도분포를 가진 가교된 비닐계 고분자 입자를 수득한다. 이와 같이 씨드입자의 팽윤공정 없이 중합하는 본 발명의 중합공정으로 평균입경 1~50 마이크론의 매우 균일한 입도분포를 가진 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자가 얻어진다. 본 발명에 따라 제조된 고분자 입자는, 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물, 생화학에서 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 건조 토너, 정보산업과 미세 전기기기 등의 다양한 고부가가치 분야에서 이용될 수 있다.

<34> 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.

<35> 실시예 1

제 1 단계 : 씨드입자의 중합과정

냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스크 반응기에 메탄올 100 g, 증류수 30 g, 메틸메타아크릴레이트 10 g, 폴리비닐알코올 1 g, 포타슘퍼설페이트(KPS) 0.75 g 을 투입하고 5분간 질소 분위기를 만든 후 70 ℃에서 100 rpm의 교반하에 12시간동안 중합하였다. 제조된 씨드입자의 평균 입자 크기는 4 마이크로론 이었다. 도 1은 제조된 폴리메틸메타아크릴레이트 씨드(4 마이크로론)의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

제 2 단계 : 가교된 고분자 입자의 중합과정

물 40.5 g에 폴리비닐알코올 1 g, 염화구리(II) 0.05 g 을 녹인 후, 이 용액에 메탄올 4.5 g 을 넣고, 제 1 단계에서 얻어진 씨드입자 0.6 g 을 잘 분산시킨다. 분산시킨 용액을 반응기에 투입한 후, 70 ℃에서 200 rpm 교반하에 단량체 메틸메타아크릴레이트와 가교제 아릴메타아크릴레이트를 10: 90의 물 비로 7.2 g 투입한다. 단량체가 일부는 씨드입자에 흡수되고, 일부는 씨드를 중심으로 붙어 중합이 진행된다. 이 중합은 12시간동안 시행되었다.

제조된 폴리아릴메타아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트가교입자의 크기를 주사전자현미경으로 분석하여 그 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 또한, 제조된 가교입자(10.2 마이크로론)의 주사 전자 현미경 사진을 도 2로 나타냈으며, 제조된 가교입자의 투과 전자 현미경(TEM ; Transmission Electron Microscope) 사진을 도 4로 나타내었다. 또한, 제조된 가교입자를 테트라하이드로퓨란(THF)에 7일간 침지한 후 투과 전자 현미경(TEM ; Transmission Electron Microscope)으로 관찰한 사진을 도 5로 나타내었다.

표 1

구분	씨드입자 직경(μm)	단량체/씨드입자 무게비	가교제	중합온도(℃)	최종입자 크기(μm)
실시예 1	4	12	아릴메타크릴레이트	70	10.2

실시예 2

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 제 2 단계인 가교된 고분자 중합단계에서 사용되는 가교제를 1,6-헥산디올디아크릴레이트와 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트로 바꾸어 사용하였다. 제조된 1,6-헥산디올디아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트 가교입자를 주사전자현미경으로 분석한 결과를 다음 표 2 에 나타내었다. 도 3은 제조된 가교입자(9.5 마이크로론)의 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

표 2

구분	씨드입자 직경(μm)	단량체/씨드입자 무게비	가교제	중합온도(℃)	최종입자 크기(μm)
실시예 2	4	12	1,6-헥산디올디아크릴레이트	70	9.5
	4	12	에틸렌글리콜디메타아크릴레이트	70	10.5

실시예 3

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 제2단계인 중합단계에서 투입하는 메틸메타크릴레이트 단량체에 대한 가교제의 물 비를 각각 90:10, 75:25, 50:50, 25:75, 10:90 으로 변화시켜 사용하였다. 얻어진 가교된 고분자 입자를 주사전자현미경으로 분석하여 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	씨드입자 직경 (μm)	단량체/씨드입 자 무게비	메틸메타아크릴레 이트/가교단량체(아릴메타아크릴레 이트)	중합온도 ($^{\circ}\text{C}$)	최종입자 크기(μm)
1	4	12	90 : 10	70	8
2	4	12	75 : 25	70	8.5
3	4	12	50 : 50	70	9.1
4	4	12	25 : 75	70	10
5	4	12	10 : 90	70	10.2

실시예 4

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 제2단계인 중합단계에서 분산매에 메탄올을 포함시키지 않고 물만을 사용하였다. 얻어진 가교된 고분자 입자를 주사전자현미경으로 분석하여 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	씨드입자 직경(μm)	단량체/씨드입 자 무게비	가교제	중합온도 ($^{\circ}\text{C}$)	최종입자 크기(μm)
실시예 1	4	12	아릴메타크릴 레이트	70	9

발명의 효과

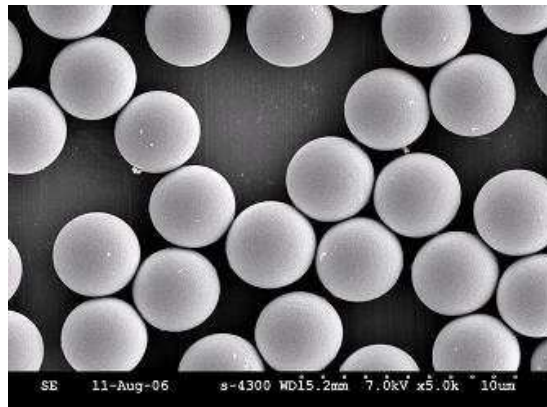
본 발명에서는, 별도의 팽윤공정 없이 씨드입자를 반응 용매에 분산시킨 상태에서 즉시 중합하는 단일 공정으로 입도분포가 균일한 가교된 고분자 입자를 손쉽게 제조할 수 있다. 본 발명의 개선된 씨드중합법은 팽윤공정과 중합공정을 단계별로 거쳐야 하는 종래 씨드중합법의 복잡한 공정을 중합공정만으로 단일화하고, 또한 공정상 팽윤보조제(유화제)가 필요 없어 종래 유해성 지적이 있던 팽윤보조제의 사용문제까지 함께 해결한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자는 매우 균일한 입자 분포를 가짐으로써 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 컬럼의 충전 물질, 생화학에서 지지체, 생의학 분야, 기능성/분석용 진단 시약, 약물 전달 물질, 촉매 담지체, 이방성 도전블, 광확산 필름, 코팅, 잉크, 복사용 건조 토너, 정보산업과 미세 전기기기 등 고부가가치의 다양한 산업분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

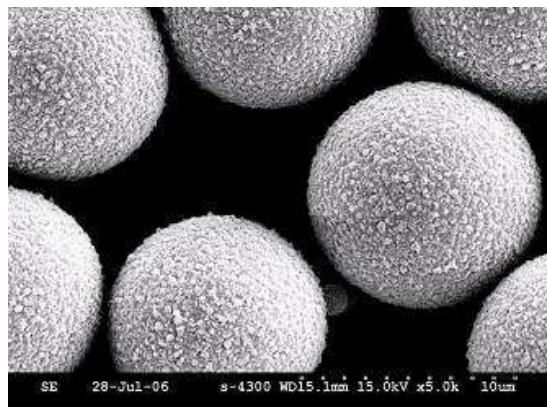
- <1> 도 1은 실시예 1에서 제조된 폴리메틸메타아크릴레이트 씨드(4 마이크론)의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope) 사진이다.
- <2> 도 2는 실시예 1에서 제조된 폴리아릴메타아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트가교입자(10.2 마이크론)의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <3> 도 3은 실시예 2에서 제조된 1,6-헥산디올디아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트가교입자(9.5 마이크론)의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <4> 도 4는 실시예 1에서 제조된 폴리아릴메타아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트가교입자의 투과 전자 현미경(TEM ; Transmission Electron Microscope) 사진이다.
- <5> 도 5는 실시예 1에서 제조된 폴리아릴메타아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트가교입자를 테트라하이드로퓨란(THF)에 7일간 침지한 후의 투과 전자 현미경(TEM ; Transmission Electron Microscope) 사진이다.

도면

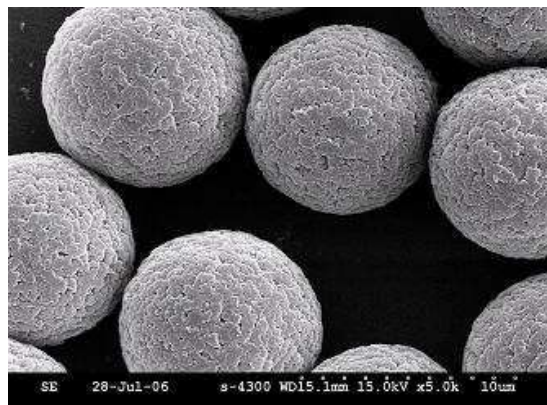
도면1



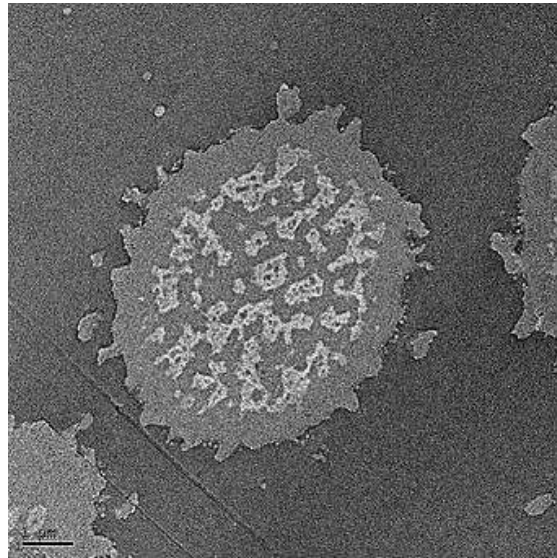
도면2



도면3



도면4



도면5

