

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08F 20/06

(45) 공고일자 1991년 10월 12일

(11) 공고번호 91-008293

(21) 출원번호	특1988-0005570	(65) 공개번호	특1989-0017291
(22) 출원일자	1988년 05월 13일	(43) 공개일자	1989년 12월 15일
(71) 출원인	주식회사 럭키 허신구 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지		
(72) 발명자	최수범 대전직할시 서구 도룡동 386-4 럭키 APT. A-208 이형만 대전직할시 서구 도룡동 388-11		
(74) 대리인	신용길		

심사관 : 양영환 (책자공보 제2515호)

(54) 흡수 속도가 우수한 고흡수성 수지의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

흡수 속도가 우수한 고흡수성 수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 흡수속도, 겔-강도 및 유동성이 우수한 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

물을 흡수하는 물질로는, 스폰지, 펄프, 종이등의 천연물질과 물을 흡수할 수 있는 -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH 등의 기를 가진 물질들을 그래프트 중합시켜 만든 합성물질로 이루어져 있다.

종래의 스폰지, 펄프, 종이등의 천연물질은 물리적인 방법에 의해 물을 빨아들이는 메카니즘을 갖고 있으므로 일정 압력하에서는 다시 물이 빠져 나가는 단점이 있었다. 이런 단점을 보완하기 위하여 물리적 및 화학적 방법에 의해 물을 빨아들이는 메카니즘을 갖는 합성물질들이 요구되었으며, 그 주류를 이루는 것은 가교시킨 폴리아크릴산염, 가교시킨 폴리아크릴산염과 메타크릴산염, 가교시킨 전분과 니트릴 그래프트 공중합체, 가교시킨 셀룰로오스와 아크릴산염 그래프트 공중합체 등이다. 이렇게 만들어진 합성물질들은 생리대, 기저귀 같은 위생분야, 보수재로써 도목, 원예용 분야에 주로 사용되고 있으며 침적물의 응집, 기름에서의 탈수, 건축 재료의 이슬 응축방지 등의 목적으로 여러 분야에서 사용되고 있다.

이를 제조하는 방법으로는, 전분에 아크릴산을 그래프트 반응시킨 후, 중화시키는 방법(미합중국 특허 제4,076,633호), 역상 현탁중합으로 자기가교시킨 폴리아크릴산나트륨염을 이용하는 방법(미합중국 특허 제4,093,776호)등이 있으나 이들은 흡수속도가 빠르지 않아 생리대나 종이기저귀 등의 사용에 크나큰 단점이 있다. 일반적으로 고흡수성 수지는 흡수속도, 흡수량, 겔-강도로 그 특징을 규정할 수 있다. 여기에서 흡수량과 흡수속도, 겔-강도는 상호역상 관계를 가지고 있으므로 각 용도에 맞는 특징을 개선해야 한다. 생리대, 기저귀등은 흡수량도 중요하지만 흡수속도, 겔-강도도 중요하며 흡수속도가 빠르지 않으면 물과 피부와의 접촉시 피부염증을 일으킬 우려가 있고 또 물이 새어나올 염려가 있다. 이런 단점들을 보완하기 위해 흡수속도 및 겔-강도를 높이는 방법들이 많이 제시되어 왔다.

그 예로서, 역상 현탁중합으로 가교제를 넣어 가교시킨 폴리아크릴산 나트륨염을 물의 함량이 35중량%미만이 되도록 한 후, 다시 가교제를 첨가하여 중합체 입자의 표면을 가교시키는 방법(미합중국 특허 제4,497,930호)이 있으나 중합후 가교제를 소량 넣어 그 효과가 미약하고 겔-강도도 떨어져서 사용하기에 불편한 단점이 있다.

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 중합반응시 반응 완화제로 메타크릴산을 첨가하여 입자 크기를 크게 한후, 가교반응시키고 또한 물과 친화력이 큰 실리카 계통의 싸이로이드를 첨가한 결과 상기의 문제점을 해결할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 중화도 50-100몰%의 아크릴산 알칼리 금속염 70-90중량부, 메타크릴산 10-30중량부, 중합 개시제 및 가교제를 혼합하여 역상 현탁중합시켜 중합체 내의 물의 함량이 15-35중량부가 되도록 공비중류로 물을 제거하여 중합체의 평균입자가 100-150 $\mu$ m인 중합체를 제조한 다음, 에폭시기가

2개 이상인 가교제를 중합체 기준으로 1.2-8중량부로 후처리시켜 표면 가교밀도를 증가시킨 후 실리카 계통의 사이로이드를 중합체 기준으로 0.1-5.0중량부를 첨가, 혼합시킴을 특징으로 하는 고흡수성수지의 제조방법이다.

본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 사용되는 아크릴산 알칼리 금속염은 아크릴산에 알칼리 수산화물을 가하여 얻을 수 있으며, 이의 예로는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등이며, 중화도는 50-100몰%가 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 65-80몰%이다. 중화도가 50몰% 이하이면 염의 농도가 적어 물에 대한 전자밀도가 작으므로 침투압이 적게 발생하여 원하는 고흡수성의 성질을 얻을 수가 없다.

또한, 이 수용액의 단량체 농도는 20-70%, 바람직하기로는 40-60%이다.

흡수성 수지의 두번째 필요한 성분은 아크릴산 알칼리 금속염의 일부를 중합과정에서 입자내부를 가교시키는 가교제와 후처리 과정에서 표면 가교 결합을 시키는 에폭시기가 2 이상인 가교제로서, 전자는 일반적으로 중합반응에 사용되는 가교제를 사용할 수 있지만, 바람직하기로는 N, N-메틸렌 비스아크릴 아마이드가 사용되며, 후자의 에폭시기가 2 이상인 가교제는 히드록실기, 술폰기, 아미노기 등과 같이 폴리머 내부에 존재하는 그룹과 카르복실레이트와 반응할 수 있는 적어도 두개의 작용그룹을 가진것이 선택되며 그 예로는, (폴리)에틸렌글리콜 디 글리시딜 에테르, (폴리)프로필렌 글리콜 디 글리시딜 에테르, (폴리)글리세린 디글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르이며, 할로에폭시 화합물로는 에피클로로 히드린, 에피프로모 히드린,  $\alpha$ -메틸에피클로로 히드린, 알데히드 화합물로는 글루타르 알데히드, 글리옥살이며, 이소시아네이트 화합물로는 2, 4-톨릴렌 디 이소시아네이트, 헥사 메틸렌 디이소시아네이트 등이며 바람직하기로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 또는 글리세롤 폴리글리시딜 에테르(Epok 812, 응연상사 제품)가 중합체 기준으로 1, 2-8중량부가 사용된다. 사용량이 1.2중량부 이하이면 표면가교처리의 효과가 나타나지 않으며 8중량부 이상이면 표면가교 밀도가 너무 높아 흡수량을 떨어뜨리게 된다.

또한, 본 발명의 메타크릴산이 10중량부 이하이면 입자크기가 작아서 표면가교처리 효과가 거의 나타나지 않고 30중량부 이상이면 입자가 너무 커져서 흡수속도를 떨어뜨리게 된다.

본 발명의 중합과정이 역상 현탁중합이므로 용매가 사용되며 그 예로는 n-헥산, n-헵탄, 시클로 헥산등을 들 수 있으며, 이중 시클로헥산이 바람직하다. 또한, 후처리과정에서는 메탄올을 사용하여 후처리 표면가교의 효과가 나타난다.

상기 반응에서 물의 함량이 15중량부 이하이면 경제적을 불리하며, 35중량부 이상이면 표면가교처리의 효과가 나타나지 않는다. 또한 중합체의 평균입자가  $100\mu\text{m}$  이하이면 표면가교처리의 효과가 적게 나타나며  $150\mu\text{m}$  이상이면 흡수속도가 저하된다. 수용성 라디칼 중합 개시제로는 과황산 암모늄, 과황산 칼륨, 과산화수소 등을 들 수 있다. 또한 반응을 안정화 시키기 위해서는 분산제가 사용되며 이의 사용에는 솔비탈 모노라우릴레이트, 에틸 셀룰로오즈, CMC 등이며 이중 에틸셀룰로오즈가 바람직하다.

가교처리후 사용되는 실리카는 표면에 애기가 있는 사이로이드[Sylloid:후지 데이비스사 제품(620 grade)]를 중합체 기준으로 0.1-5.0중량부 사용한다. 상기 실리카를 0.1 중량부이하 사용하면 소량으로써 효과가 없으며 5.0중량부 이상이면 상기 범위에서 사용한 것과 동일한 효과가 나타난다.

상기 반응물로 고흡수성 수지를 만드는 방법을 4단계로 나누어 더 구체적으로 기술하면 다음과 같다.

#### (1) 아크릴산과 알칼리 금속염의 중화과정

응축기, 적하깔대기와 교반기가 장치된 반응내에 먼저 아크릴산을 첨가한 다음 준비된 비이커에 알칼리 금속염으로 수용액을 만든다. 이렇게 만들어진 수용액을 적하 깔대기를 이용하여 천천히 적가 하면서 반응기내의 온도가  $30^{\circ}\text{C}$  이하가 되도록 해준다. 상기 중화과정에서 온도가  $45^{\circ}\text{C}$  이상되면 일부 중합이 되므로 특히 유의해야 한다. 생성된 아크릴산 알칼리 금속염의 단량체 농도는 20-70%이며, 중화도는 50-100몰%이다.

#### (2) 역상 현탁중합 과정과 공비증류과정

교반기, 역류응축기, 첨가판넬, 질소 주입구가 장치된 반응기에 분산제와 용매를 넣고 반응기내의 온도가  $35-80^{\circ}\text{C}$ 까지 올라가도록 한다. 여기에 중화시킨 아크릴산 알칼리 금속염과 메타크릴산 및 가교제를 넣어 혼합한 후 수용성 라디칼 중합개시제를 첨가한다. 이렇게 준비된 혼합액을 10-60분 동안에 걸쳐  $75-100^{\circ}\text{C}$ 에서 소량씩 첨가한 후 2-3시간 동안 완전히 중화시킨다. 이때 중화 공정에서 들어간 물이 너무 많아 후처리과정에서 가교제의 효과를 떨어뜨리므로 물의 함량이 15-35중량부가 되도록 단-스탁장치로  $80^{\circ}\text{C}$  이상에서 공비증류를 이용하여 물을 제거한다.

#### (3) 후처리 표면 가교반응 과정

중합과정에서 생성된 중합체의 표면에 가교제를 이용하여 가교시켜 흡수속도(침강속도) 및 겔-강도를 증가시키기 위한 이 후처리 과정에서의 반응과정은 다음과 같다.

먼저 응축기, 교반기 및 적하깔대기가 부착된 반응기에 중합후 생성된 중합체와 상기 중합체의 2-5중량배가 되도록 메탄올을 넣은 후 반응기내의 온도가  $70^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 유지한 후 가교제를 중합체 기준으로 1.2-8.0중량부 첨가하여 2시간 동안 반응시킨다. 반응시킨 중합체를 여과한 후  $80-100^{\circ}\text{C}$ 가 되는 진공건조기내에서 2-4시간동안 건조시킨다.

#### (4) 실리카의 혼합과정

표면을 가교시킨 중합체는 끈적끈적하여 흡수속도를 저해시키고 뭉쳐짐이 생기며 또한 유동성이 없어 사용하기에도 불편하므로 상기 문제점들을 해결하기 위해 실리카의 일종인, 표면에 애기를 가진

싸이로이드를 중합체 기준으로 0.1-5.0중량부 첨가한다. 이때 싸이로이드는 입경이 10-20 $\mu$ m이고 표면적이 300 $m^2/g$ 인 것을 사용해야 효과가 크게 나타난다.

이하 실시예로서 본 발명을 상세히 설명한다.

그 효과는 0.9% 염화나트륨 수용액에서 1분, 3분, 5분씩 각각 측정하여 이들을 비교한 후 표 1에 나타내었다.

#### [실시예 1]

교반기, 딥-스탁 응축기, 압력조정 첨가판넬 및 질소 주입기가 부착된 4가지 달린 1ℓ 용량의 둥근 밑-수지 플라스크에 시클로 헥산 250g 및 에틸셀룰로오즈 2.5g(에폭시 함량 48%을 넣는다. 용해된 산소를 없애기 위해 질소기체를 주입시키고, 플라스크내의 온도를 67℃까지 올린다. 준비된 교반기, 응축기 및 첨가판넬이 갖추어진 4가지 달린 1ℓ 용량의 둥근 밑-수지 플라스크에 아크릴산 36g을 넣고 수산화나트륨 15g에 증류수 50g으로 용해시킨 수용액을 첨가-판넬을 통하여 서서히 첨가시키면서, 발열반응이므로 열이 심하게 나므로 비스 아크릴아미드 0.04g을 첨가하여 완전히 녹인다. 생성된 아크릴산 알칼리 금속염 중의 단량체의 농도는 중량분율로 45%이다. 이렇게 생성된 아크릴산 알칼리 금속염에 메타크릴산 10g을 첨가하여 교반시킨다. 다른 100ml 비이커에 과황산칼륨 0.03g 증류수 10g을 넣고 교반하여 과황산칼륨을 완전히 녹인 후 상기 수용액에 넣고 용해시킨다. 이어서 용액내에 존재하는 산소를 제거하기 위해 질소가스를 용액에 주입시킨 다음 시클로 헥산과 분산제가 들어있는 플라스크의 압력조정 첨가판넬을 통하여 30분동안 소량씩 첨가한다. 완료후 온도를 70℃로 올리고 3시간 동안 반응시킨 후 생성된 중량체내의 물의 함량이 20중량%가 되도록 하기 위해 80℃이상 올리고 공비증류에 의해 물 51.7g을 제거한다. 중합체는 여과 및 건조시켜 시클로 헥산을 제거하여 흡수성 수지 69.33g을 얻는다. 이렇게 얻어진 흡수성 수지 69.33g을 1ℓ 플라스크에 넣고 메탄올 200g을 부가한다. 그 후에 온도를 70℃로 올린 후 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 0.5g을 증류수 5g과 메탄올 5g에 용해시킨 후 반응기에 부가한 다음 2시간 동안 반응시킨다. 반응 후 플라스크내의 온도가 주위온도와 같도록 냉각시킨 후 여과시켜 80℃ 감압하에서 4시간 동안 건조하여 흡수성수지 69.83g을 얻는다. 얻어진 흡수성수지를 80 메쉬체를 통해 일정 크기를 갖도록 한후, 싸이로이드를 1.4g 첨가하여 혼합한 후 고흡수성 수지를 얻는다. 그 결과 표1에 나타내었다.

#### [실시예 2]

에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르를 1.5g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [실시예 3]

에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 대신 Epok 812를 0.5g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

#### [실시예 4]

에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 대신 Epok 812를 1.5g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하며 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [비교예 1]

가교제로 후처리 반응을 하지 않고 싸이로이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 행하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [비교예 2]

가교제로 후처리 반응 후, 싸이로이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 행하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [비교예 3]

가교제로 후처리 반응 후, 싸이로이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 행하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [비교예 4]

가교제로 후처리 반응 후, 싸이로이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 행하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다.

#### [비교예 5]

가교제로 후처리 반응 후, 싸이로이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 행하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다.

[표1]

고흡수성 수지의 세정능 비교

번 호	0.9% NaCl 용액에서의 흡수속도 (g/g polymer)			겔-강도	유 동 성
	1분	3분	5분		
실시에 1	40	47	45	○	○
실시에 2	40	47	47	○	○
실시에 3	46	51	50	○	○
실시에 4	46	52	51	○	○
비교예 1	10	31	50	▲	■
비교예 2	25	50	50	○	▲
비교예 3	23	47	47	○	▲
비교예 4	26	50	50	○	▲
비교예 5	28	52	52	○	▲

\* ○ 극히우수    ■ 양호    ▲ 양호하지 않음

표1은 실시에 1-4와 비교예 1-5의 결과를 보여주는 것으로서, 상기 데이터로부터 중합후 표면을 가교처리 시킨 후 얻어진 폴리머에 싸이로이드를 첨가한 것이 침강속도와 분산속도 그리고 겔-강도 및 유동성이 모두 우수함을 알 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

중화도가 50-100몰%의 아크릴산 알칼리 금속염 70-90중량부, 메타크릴산 10-30중량부, 중합개시제 및 가교제를 혼합하여 역상 현탁중합시켜 중합체내의 물의 함량이 15-35중량부가 되도록 공비중류로 물을 제거하여 중합체의 평균입자가 100-150 $\mu\text{m}$ 인 중합체를 제조한 다음 에폭시기가 2 이상인 가교제를 중합체 기준으로 1.2-8중량부로 후처리시켜 표면가교 밀도를 증가시킨 후, 실리카 계통의 싸이로이드를 중합체 기준으로 0.1-5.0 중량부를 첨가, 혼합시킴이 특징인 고흡수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 가교제가 N, N-메틸렌 비스아크릴 아미드 임이 특징인 고흡수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 에폭시기가 2이상인 가교제로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르 임이 특징인 고흡수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 실리카계통 싸이로이드는 입자직경이 10-20 $\mu\text{m}$ 이고 표면적이 300 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 표면에 애기를 갖는 실리카 물질임이 특징인 고흡수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 아크릴산 알칼리 금속염은 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘임이 특징인 고흡수성 수지의 제조방법.