

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 13/00
C08F 2/32

(45) 공고일자 1995년 10월 24일
(11) 공고번호 특 1995-0013063

(21) 출원번호	특 1987-0007159	(65) 공개번호	특 1989-0002241
(22) 출원일자	1987년 07월 03일	(43) 공개일자	1989년 04월 08일
(71) 출원인	가부시끼가이샤 교리쯔 유끼 고오교 겐큐쇼 후지무라 긴지 일본국 도오교 주오꾸 긴자 7-13-15		

(72) 발명자 미야지마 도오루
일본국 가나가와켄 에비나시 나가노 449
(74) 대리인 이태희, 김승호

심사관 : 임창수 (책자공보 제4196호)

(54) 고 흡수성 수지 유화액을 포함하는 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고 흡수성 수지 유화액을 포함하는 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 각각 3 μ m 이하의 직경을 갖는 고 흡수성 수지(High water-absorptiveresin) 미세입자들을 오일에 분산시킨 고 흡수성 수지 유화액에 관한 것이다. 이와같은 고 흡수성 수지 유화액은 수용성 이온성 단량체와 디비닐 화합물을 오일중에서 역상(Reversed phase) 유화중합시켜 제조할 수 있으며 또 이는 방향제, 밀봉재료, 이슬응축 억제제, 농약용 분산제 및 화장품 재료로서 사용될 수 있다.

지금까지 이온성기를 갖는 교차결합 중합체는 고 흡수성 수지로서 알려져왔다. 가장 보편적인 고 흡수성 수지는 교차결합 폴리아크릴레이트이며 또 이같은 형태의 다른 수지로는 일본국 공개특허 공고 제 154709/1983 호에 기재된 양이온성 고 흡수성수지와 동 제 154710/1983 호에 기재된 양쪽성 고 흡수성 수지를 들 수가 있다.

이들 공지된 고 흡수성 수지들을 각개이 100 μ m 이상인 입자형태이다. 이같은 분말상 고 흡수성 수지들은 분진이 발생되기 쉽기 때문에 작업성이 나쁘고, 높은 흡수성 때문에 응축되기 쉬우며 또 액체가 아닌 관계로 파이프 수송 및 계량에 있어 불편하다.

이들 문제점은 고 흡수성 수지의 미세입자들을 오일중에 분산시켜 고 흡수성 수지 유화액을 수득함으로써 해결될 수 있었으며, 이같은 유화액은 본 발명 출원 이전에는 전혀 알려진바 없었다. 전술한 고 흡수성 수지 유화액은 이온성기를 갖는 수용성 단량체와 디비닐 화합물을 지용성 라디칼 발생제와 함께 역상 유화중합시켜서 수득될 수 있다. 역상 유화중합반응과 유사한 기술로서, 역상 현탁 중합반응을 들 수 있다. 후자의 경우, 수용성 라디칼 발생제가 사용되며 또 따라서 중합반응이 단량체를 포함하는 수성상에서 진행하게 되며 그 결과 각개 직경이 비교적 큰 중합체 입자들이 형성된다.

반대로, 전술한 역상 유화중합 반응에서는 지용성 라디칼 발생제가 사용되며 또 결과적으로 중합반응이 미셀(Micell)내에서 진행되므로 미세입자가 수득된다.

역상 유화중합 방법을 통하여 수용성 중합체를 제조하는 방법이 공지되었으며 그 특허가 미합중국 특허 제 3284893 호이다. 그러나, 이 미합중국 특허 방법에 따라서 제조된 중합체는 교차결합 구조를 갖지 않기 때문에 수용성이다. 따라서 이 미합중국 특허의 중합체는 그 화학적 성질 및 사용 용도 모두에 있어서 본 발명 중합체와는 근본적으로 상이한 것이다.

이밖에, 이온 교환수지로서 공지된 각종 이온성 중합체들 모두는 그 교차결합 구조비율이 약 10% 정도로 낮고 또 수 팽윤 특성을 갖고 있지 못하다.

본 발명은 각개 입자가 3 μ m 이하의 직경을 갖는 고 흡수성 수지 미세입자들을 오일중에 분산시킨 고 흡수성 수지 유화액에 관한 것이며, 또 이같은 고 흡수성 수지유화액은 수용성 이온성 단량체와 0.01 내지 0.5몰%의 디비닐 화합물을 오일중에서 역상 유화중합반응시켜 제조될 수 있다.

상기 역상 유화중합 반응은 우선 단량체 수용액을 HLB 4 내지 11을 갖는 표면활성제와 함께 오일중에 분산시키고 또 이어 지용성 라디칼 발생제와 함께 중합반응시키는 단계로 구성됨을 특징으로 하

고 있다.

본 발명에서 사용되는 전형적인 수용성 이온성 단량체들은 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 이들의 4차 화합물 및 아크릴레이트를 들 수 있으며, 또 공중합 반응에 관여하게 되는 디비닐 화합물의 예로는 메틸렌비스아크릴아미드와 알릴아크릴아미드를 들 수 있다.

본 발명의 목적은 교차결합 이온성 중합체들로 구성된 미세입자들이 오일중에 분산된 신규한 고 흡수성 수지 유화액을 제공하는 것이다.

고 흡수성 수지 입자의 직경이 작아지면 작아질수록 그 분산 상태는 더 안정하게 된다. 이같은 이유로 입경은 3 μ m 이하이어야 하고 또 1 μ m 이하가 바람직하다.

진술한 미세입자 분산액은 단량체 수용액을 역상 유화 중합반응시켜 수득할 수 있다.

진술한 역상 유화중합반응은 우선 단량체 수용액을 표면활성제와 함께 오일중에 분산시키고 또 지용성 라디칼 발생제와 함께 중합반응시키는 단계로 구성됨을 특징으로 한다. 이 경우에 중합반응이 미셀(Micell)내에서 진행되기 때문에 중합체가 미세입자 형태로 제조될 수 있다.

물에 용해되지 않고 팽윤되는 중합체를 수득하기 위해서, 수득 중합체내에 교차결합 구조를 만들어 줄 필요가 있다. 또 이 교차결합 구조는 수용성 이온성 단량체의 중합반응시에 디비닐 화합물과 공중합반응시켜서 형성될 수 있다.

공중합 반응에서의 모든 단량체에 대한 디비닐 화합물의 비율은 0.01 내지 0.5몰% 범위가 바람직하며, 또 디비닐 화합물의 비율이 0.01몰% 보다 작은 경우에는 제조된 중합체가 수용성으로 되고, 0.5몰%를 초과하는 경우에는 교차결합 밀도가 너무 높아져서, 팽윤 능력이 감소하게 된다. 본 발명에서 사용되는 디비닐 화합물들의 전형적인 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 알릴아크릴아미드, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트를 들 수 있으며, 또 일반적으로 고 흡수성 수지 제조시에 통상 사용될 수 있는 한 모든 디비닐 화합물이 본 발명에서 사용가능하다. 중합체에 교차결합 구조를 부여하는 또 다른 방법은 2관능 교차 결합제와 중합체를 반응시키는 단계로 구성된다. 이같은 목적에 사용되는 적합한 교차 결합제는 지용성 디글리시딜 화합물로서, 이들의 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르와 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르를 들 수 있다.

중합체의 교차결합은 우선 디글리시딜화합물 역상 유화중합 방법에 의해 제조된 중합체 유화액에 가해주고 또 이어 수득 혼합물을 50 내지 100 $^{\circ}$ C에서 수시간동안 가열시켜서 성취될 수 있다.

디글리시딜 화합물을 사용하는 교차결합 반응을 이용할 수 있으며, 이를 사용함으로써 디비닐 화합물로는 공중합반응시킬 수 없는 수용성 중합체가 교차결합 구조를 가질 수 있으며 또 비닐 화합물의 교차결합 밀도가 보다 증대될 수 있다.

팽윤특성은 중합체내의 이온성 관능기에 의해 고 흡수성 수지에 부여되며 또 이 이온성 중합체는 이온성 단량체를 중합반응시켜서 수득될 수도 있다.

원료물질로서 사용될 수 있는 이온성 단량체의 예로는 아크릴레이트 아크릴아미도메틸프로판술포네이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트의 염 및 4차 화합물, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 염 및 4차 화합물과 디메틸디알릴 암모늄염을 들 수 있다. 특히 각개 화합물이 1개의 대이온(Counter ion)을 갖는 화합물이 유효하다. 이들 이온성 단량체들은 단독중합반응시킬 수 있으며 또 부가해서 2개 이상의 물질들과 공중합 반응시킬 수 있다.

이밖에, 아크릴아미드는 비이온성 단량체이고 또 그 중합체는 고 흡수능을 나타낼 수 없으나, 이 아크릴아미드가 공중합반응시에 이온성 단량체의 양과 동일하거나 또는 적은 양으로 존재하는 경우에도, 팽윤 특성에 그다지 나쁜 영향을 부여하지 않는다.

단량체는 30 내지 80중량% 수용액 형태로 사용되지만, 오일에 대한 단량체 수용액의 중량 비율은 3 : 7 내지 7 : 3 범위내이다. 본 발명에서 사용되는 오일로서는 탄화수소 및 에스테르와 같은 광물유 이외에도 동물유 및 식물유가 사용될 수 있다. 요약하면, 단량체 수용액에 용해되지않는 액체는 모두 사용가능하다.

표면활성제는 단량체 중량 기준으로 5중량% 이상의 양으로 사용되며 또 표면활성제의 HLB는 4 내지 11범위내가 적합하다.

이와같은 HLP 수준을 갖는 표면활성제의 예로는 소르비탄 모노올레에이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 노닐페닐에테르에틸렌 옥사이드 부가물, 지방산 증축합물과 다가 알코올의 불력 공중합체를 들 수 있으며, 또 이들은 단독 사용 또는 이들의 2개 이상과 조합되어 사용될 수 있다. 중합반응후, 보다 높은 HLP를 갖는 다른 표면활성제를 부가 혼합해서 오일의 수중 분산력을 증대시킬 수 있다.

본 발명 중합 반응에서 사용되는 지용성 라디칼 발생제의 예로는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스발레로니트릴, 벤조일 퍼옥서사이드 및 라우로일 퍼옥서사이드를 들 수 있다. 이 라디칼 발생제는 단량체 중량을 기준해서 0.01 내지 0.2중량% 양으로 첨가하고 또 40 내지 80 $^{\circ}$ C 온도에서 중합반응을 실행한다.

이 중합반응에 의해 수득된 고 흡수성 수지 유화액은 수화물 상태로 사용될 수도 있으며, 또 이와달리 가열시켜 탈수한 후에 사용될 수도 있다.

무수 상태에서는 음이온성 및 양이온성 고 흡수성 수지 유화액을 혼합할 수 있으며 또 수득한 혼합액을 물과 접촉시킬때 겔 상태로 된다.

본 발명에 따른 고 흡수성 수지 유화액은 액체이기 때문에 파이프 수송이 가능하며 또 분진에 다른 문제점을 야기시키지 않는다. 결론적으로, 본 발명 제품은 종래의 고 흡수성 수지가 분말이었기 때문에 발생되었던 단점들을 제거할 수 있었다. 이밖에도 흡수성 수지가 미세입자 형태를 하고 있기

때문에, 이같은 미세입자들로 구성된 유화액이 다른 연관 분야에 사용될 것으로 기대할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예로서 보다 상세히 기술한다.

[실시예 1]

500ml 3가지 분별 플라스크에 72g의 아크릴산을 넣고 또 이어 여기에 48g의 탈염수를 첨가한 후 단량체를 물에 용해시켰다. 내부 온도가 40 내지 50℃ 범위를 유지하도록 교반을 행해주면서, 45g(아크릴산의 80몰%)의 입상 K0H를 첨가해서 용액을 중화시켰다. 그후 0.36g의 메틸렌비스아크릴아미드를 여기에 첨가하였다. 이어 여기에 80g의 올리브유, ICI에 의해 제조된 Span 80(소르비탄 모노올레에이트) 2g과 B-246(지방산 중축합물과 다가 알코올의 불력 공중합체) 10g을 첨가하고 또 이어 상호 혼합하였다. 이 용액중의 용존 산소를 제거하기 위해서 이 용액에 질소 가스를 1시간 동안 취입하고 또 이어 내부 온도를 40℃로 유지하면서 여기에 0.6g의 반응 개시제, 즉 Wako Junyaku Co., Ltd. 제품인 V-65(아조비스발레로니트릴)를 첨가해서 첨가반응을 개시하게 만들었다. 24시간 후, 제조된 중합체는 입경이 0.5 μ m 이하이었다. 이 중합체는 Nippon Nyukazai Co., Ltd. 제품인 New Call 564H(노닐페놀에틸렌옥사이드부가물)를 1% 함유하는 수용액에서 쉽게 유화되어, 그 오일 방울내에 수화물 수지를 함유하는 올리브유 유화액을 제조하였다. 이 중합체를 아세톤으로 세척해서 수득된 중합체는 300배 이상의 흡수성을 갖는다.

[실시예 2]

50ml 3가지 분별 플라스크에 58g의 아크릴산, 14g의 아실아미드화 3.6ml의 메틸렌비스아크릴아미드 1% 수용액을 넣고 또 이어 내부 온도가 40 내지 50℃ 범위로 유지되도록 냉각을 행해주면서 여기에 교반하면서 67g의 15% 암모니아수를 첨가해준다. 이어 여기에 100g의 벤질벤조에이트와 15g의 B-246(실시예 1에서도 또한 사용함)을 첨가하고 또 이 용액에 질소 가스를 1시간 동안 취입하였다. 그 후 내부 온도를 60℃로 유지하면서, 여기에 AIBN(아조비스이소부티로니트릴)의 1% 아세톤 용액 0.36g을 첨가해서 중합반응을 개시시킨다. 24시간 후, 여기에 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르중의 1% 벤질벤조에이트 용액 1.4ml를 첨가하고 또 이어 플라스크내의 용액 온도를 50℃로 3시간 동안 유지시켰다. 수득 중합체의 입경은 0.5 μ m 이하이었다. 이 중합체에 1g의 유우칼리 나무 오일(eucalyptus oil)과 10g의 New Call 564H(실시예 1에서 또한 사용됨)를 첨가하고 또 여기에 디메틸아민/에피클로로히드린 축합물의 10% 수용액 100g을 혼합해서 향기가 있는 수화물 겔을 수득하였다.

[실시예 3]

올리브유를 시클로헥산으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라, 중합반응을 진행시키고, 이같이 해서 직경 0.5 μ m 이하의 중합체 입자로 구성되고 또 고 흡수성을 갖는 수지 유화액을 제조하였다.

이같이 제조한 유화액을 바아 코오테를 이용하여 여과지에 피복시키고 또 이어 건조시켜서 그 표면에서 고 흡수성 수지를 갖는 종이를 수득하였다.

[실시예 4]

500ml 3가지 플라스크에 54.9g의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 15.1g의 아크릴산을 넣고, 또 이어 여기에 48g의 탈염수를 첨가하고 또 단량체들을 물중에 용해시켰다. 내부 온도가 40 내지 50℃ 범위로 유지될 수 있도록 교반을 행하면서 14g의 염산(HCl 농도 35%)을 첨가해서 용액의 pH를 4.0으로 조정하였다. 그후 여기에 0.21g의 메틸렌비스아크릴아미드를 첨가하였다. 이밖에 180g의 케로신, 13.5g의 Span 85(소르비탄 트리올레에이트와) 13.5g의 Tween 81(폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레에이트)를 여기에 첨가하였다. 이 용액을 질소 가스를 1시간 동안 취입시켜서 용액중의 용존 산소를 제거하고 또 내부 온도를 50℃로 유지하면서 이어 0.36g의 벤조일 퍼옥사이드를 여기에 첨가해서 중합 반응을 개시시켰다. 수득된 중합체는 0.5 μ m 이하의 입경을 갖고 있으며 또 그 건조 고형물은 200배 그 이상의 흡수성을 갖는다. 더우기, 건조 고형물은 100배 이상 양의 메탄올을 흡수하였다.

[실시예 5]

500ml 3가지 분별 플라스크에 68.2g의 80% 메타크릴로일옥시 에틸트리메틸암모늄 클로라이드 용액과 18.7g의 아크릴아미드를 넣고, 또 이어 여기에 100g의 탈염수를 첨가한 후 앞의 화합물들을 물에 용해시켰다. 여기에 소량의 염산을 첨가해서 용액의 pH를 4.0으로 조정하였다. 이어, 여기에 메틸렌비스아크릴아미드 1% 수용액 3ml를 첨가하였다. 그후, 여기에 180g의 액체 파라핀, 10g의 B-246 및 10g Tween 85(폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레에이트)를 첨가하였다. 내부 온도를 50℃로 조정하고 또 이 용액에 질소 가스를 1시간 동안 취입시켜서 용존 산소를 제조하였다. 다음은 반응개시제로서 여기에 0.36g의 AIBN(실시예 1에서도 또한 사용됨)을 첨가해서 중합 반응을 개시하였다. 이어 용액 온도를 100 내지 110℃ 수준으로 승온시키고, 또 가스 취입을 행하여 수득 중합체 입자들로부터 수분을 제거하고 또 이같이 해서 높은 흡수성을 갖고 있는 탈수 양이온성 수지 유화액을 수득하였다.

실시예 1에서의 중합체 분산액을 동일 방식으로 가열하는 경우에 고 흡수성을 갖는 탈수 음이온성 수지 유화액이 제조되고, 또 이 음이온성 유화액을 전술한 양이온성 유화액의 중량을 기준으로 10중량% 양으로 상기 양이온 유화액과 혼합시킨다. 이 경우에, 생성한 혼합 유화액이 안정하다는 사실을 알아내었다. 이밖에, New Call 564H를 이 혼합 유화액에 혼합 유화액 중량을 기준해서 1중량% 양으로 용해시키는 경우에도 이 혼합 유화액은 또한 안전하였다. 그후, 이같은 방식으로 제조된 혼합 유화액에 물을 추가하였고 또 이때에 후자는 강한 고무질 겔을 형성하였다. 이 시험 결과는 전술한 혼합 유화액이 수분 억제제(Water stopper)로 유효하다는 사실을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전체 단량체중 50 내지 100중량%의 양으로 이용되는 한개 이상의 이온성 아크릴 수용성 단량체와 전체 단량체중 0 내지 50중량%의 양으로 이용되는 아크릴아미드 단량체의 중합체로 구성되고, 교차결합 밀도가 전체 단량체를 기준으로 0.01 내지 0.5몰%인 고 흡수성 수지의 미립자가 오일에 분산되고, 상기 미립자의 직경이 3 μm 이하인 고 흡수성 수지 유화액을 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체가 이온성 수용성 단량체의 중합시 공중합되는 디비닐 화합물 및 상기 중합체 형성후 중합체와 반응하는 이관능성 교차결합제로 구성된 군으로부터 선정된 교차 결합제로부터 유도된 교차결합제를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 이온성 단량체가 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 및 이들의 4차 화합물의 염으로부터 선정되는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 이온성 단량체로서 (메트)아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄염이 사용되는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 이온성 단량체로서, 아크릴산 및 디알킬아미노에틸(메트)아크릴레이트가 사용되는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 이온성 단량체로서 알칼리 금속염 또는 아크릴산의 암모늄염이 사용되는 조성물.

청구항 7

양이온성 고 흡수성 수지 유화액과 음이온성 고 흡수성 수지 유화액의 혼합물을 포함하고, 상기 수지 유화액 각각이 오일에 분산된 고 흡수성 수지 유화액의 미립자를 포함하며, 상기 수지가 전체 단량체중 50 내지 100중량%의 양으로 이용되는 한개 이상의 이온성 아크릴 수용성 단량체의 중합체로 구성되고 전체 단량체를 기준으로 0.01 내지 0.5몰%의 교차 결합밀도를 갖고, 상기 미립자의 직경이 3 μm 이하인 조성물.