



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0081533
(43) 공개일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/10 (2006.01) C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0195483
(22) 출원일자 2014년12월31일
심사청구일자 2014년12월31일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)
(72) 발명자
남병욱
충청남도 아산시 배방읍 호서로 460, 125-302(배방자이1차아파트)
민경덕
대전광역시 유성구 원내로 52, 302동 704동(원내동, 샘물타운아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 4 항

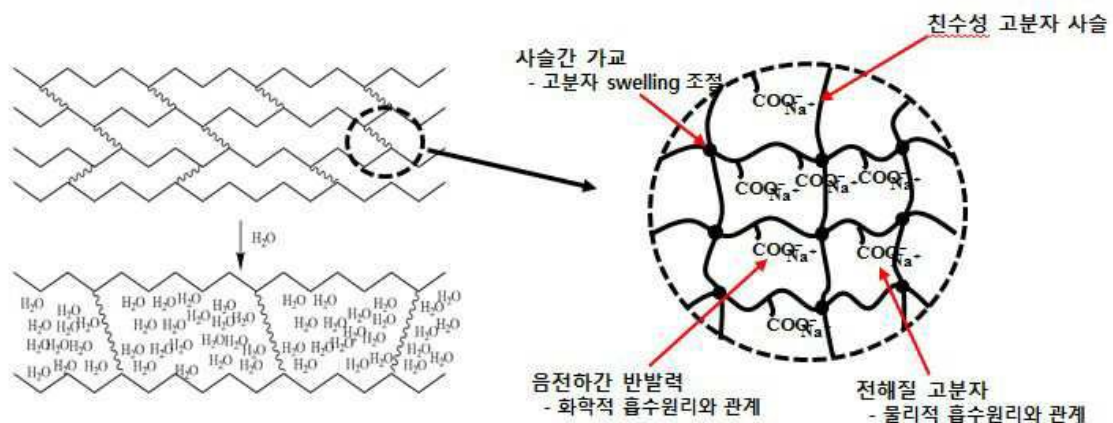
(54) 발명의 명칭 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 물의 보수능 및 흡수능이 우수하며, 빠른 흡수속도를 나타내어 위생용품 제조에 유용하게 사용될 수 있는 아크릴계 고흡수성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 압력을 가하여도 물을 방출하지 않는 높은 보수력을 지니고, 많은 양의 물을 빠르게 빨아드릴 수 있는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법을 제공하여, 일회용 기저귀, 생리대 등 생활필수품 및 아니라 건축, 토목 구조물의 내압수성 방수재로 활용하여 두께를 증가시키지 않고도 우수한 방수 효과를 달성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장종석

광주광역시 북구 서하로 417, 130-1207(문흥동, 중
흥아파트)

신병민

충청남도 천안시 동남구 터미널6길 12, 304-104(신
부동, 대림아파트)

문준영

강원도 속초시 동해대로 4271, 104-601(교동, 청초
대우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0302

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산합협력 선도대학 육성사업 산학연계 졸업작품

연구과제명 아크릴계 고흡수성 수지의 제조 및 개질

기 여 율 1/1

주관기관 한국기술교육대학교

연구기간 2014.06.16 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 분산제를 유기용매에 분산시킨 용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 5 M 내지 10 M의 농도로 함유하는 용액을 첨가하여 반응 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 용액에 잔탄검을 첨가하는 단계;
- (c) 상기 단계 (b)에서 제조된 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 30 몰% 내지 70몰%의 중화도로 중화한 후, 중합 개시제 0.05 몰% 내지 0.5몰% 및 가교제를 0.025 몰% 내지 0.075 몰% 첨가하여 가교 결합하는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (c)에서 가교 결합된 아크릴계 수지를 여과 및 건조하여 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단량체 농도는 7 M, 상기 단량체 중화도는 50 몰%, 상기 가교제의 양은 0.025 몰% 및 상기 중합 개시제의 양은 0.1 몰%인 것을 특징으로 하는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 상기 분산제는 솔비탄 모노라우레이트 또는 로토슈거에스테르 S-570인 것을 특징으로 하는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 상기 가교제는 메틸렌비스아크릴아마이드(N,N'-Methylene bisacrylamide)인 것을 특징으로 하는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 보수력 및 흡수력을 지니고, 빠른 흡수속도를 나타내어 위생용품 제조에 유용하게 사용될 수 있는 아크릴계 고흡수성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흡수성 물질은 스폰지, 펄프 및 종이 등과 같은 천연 물질과 -OH, -NH₂, -COOH 등과 같은 친수성기를 가진 물질들을 염으로 부분중화시켜 만든 합성 물질로 이루어진다. 종래에는 위생용 제품의 재료로서 스폰지, 펄프 및 종이같은 천연 물질들이 많이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 천연 물질은 물리적인 방법에 의해 물을 빨아 들이기

때문에 흡수성이 낮을 뿐 아니라 약간만 압력을 가하여도 흡수된 물이 빠져나가는 문제점이 있다.

[0003] 이러한 문제점을 보완하기 위하여 물리적 및 화학적 방법에 의해 물을 빨아들이는 메카니즘을 갖는 합성물질들이 요구되었으며, 그에 부응하여 검화시킨 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체(JP 49-43395), 검화시킨 전분-아크릴산 그래프트 공중합체(JP 51-125468), 검화시킨 아크릴로니트릴 또는 아크릴아미드 공중합체(JP 53-15959), 가교시킨 아크릴산염 중합체(JP 55-84304) 등이 개발되어 생리대, 기저귀 및 위생용 냅킨 등과 같은 위생 분야와 토목, 원예 분야에서 뿐 아니라, 침적물의 응집, 기름에서의 탈수 및 건축자재의 이슬응축 방지 등의 목적으로 여러 분야에서 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 흡수성 수지의 제조방법으로는 피상 중합, 수용액 중합, 스프레이 중합, 역상유화 중합, 역상현탁 중합 등이 많이 알려져 왔다. 그러나 피상 중합 또는 수용액 중합을 통한 제조공정들은 특수한 형태의 반응기가 필요할 뿐 아니라 규격에 맞는 입도 분포(일반적으로 100 - 850 μ m)를 갖기 위해 분쇄 공정을 갖추어야 한다. 따라서 이러한 분쇄 과정으로 인해 입도 분포가 넓어지고 미분(100 μ m 이하)도 다량발생하게 된다.

[0005] 이러한 이유로 역상유화 중합(미국 특허 제 3,284,393 호) 또는 역상현탁 중합(미국 특허 제 4,340,706 호)이 널리 사용되고 있으나, 이에 따라 제조된 고흡수성 수지의 흡수속도, 흡수력 및 보수능은 위생 용품에 활용 시 소비자의 기대치를 충족시키기에 충분치 못한 문제점이 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상술한 단점을 개선하여 기존의 흡수소재에 비해 흡수량이 증대되고, 높은 압력이 가해져도 물이 방출되지 않는 우수한 보수능 및 흡수력을 나타내고, 빠른 흡수속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제조하기 위해 여러 가지 변수를 두고 실험을 진행한 결과, 육안으로 비교할 수 있을 만큼 성능이 향상된 아크릴계 고흡수성 수지가 제조할 수 있었으며, 이에 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명은 상기에서 제시된 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 아크릴계 고흡수성 수지가 최적의 물성으로 제조되는 최적 조건을 설정하여 흡수속도 및 흡수량을 동시에 향상시키고 또한 용액 흡수 시 형성되는 겔의 강도를 증가시킬 수 있는 새로운 아크릴계 고흡수성 수지를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008]

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법은 (a) 분산제를 유기용매에 분산시킨 용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 5 M 내지 10 M의 농도로 함유하는 용액을 첨가하여 반응 용액을 제조하는 단계와, (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 용액에 잔탄검을 첨가하는 단계와, (c) 상기 단계 (b)에서 제조된 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 30 몰% 내지 70몰%의 중화도로 중화한 후, 중합 개시제 0.05 몰% 내지 0.5몰% 및 가교제를 0.025 몰% 내지 0.075 몰% 첨가하여 가교 결합하는 단계 및 (d) 상기 단계 (c)에서 가교 결합된 아크릴계 수지를 여과 및 건조하여 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명에 따른 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법은 상기 단량체 중화도는 50 몰%, 상기 가교제의 양은 0.025 몰% 및 상기 중합 개시제의 양은 0.1 몰%인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법은, 상기 단계 (a)에서, 상기 분산제는 솔비탄 모노라우레이트 또는 로토슈거에스테르 S-570인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법은, 상기 단계 (c)에서, 상기 가교제는 메틸렌비스아

크릴아마이드(N,N'-Methylene bisacrylamide)인 것을 특징으로 하는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법.

발명의 효과

- [0013] 본 발명은 압력을 가하여도 물을 방출하지 않는 높은 보수력을 지니고, 많은 양의 물을 빠르게 빨아드릴 수 있는 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법을 제공하여, 일회용 기저귀, 생리대 등 생활필수품 및 아니라 건축, 토목 구조물의 내압수성 방수재로 활용하여 두께를 증가시키지 않고도 우수한 방수 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 아크릴계 고흡수성 수지의 화학적 흡수 원리를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다. 하기에 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

- [0016] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있는 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0017] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

- [0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0019] 본 발명에 따른 아크릴계 고흡수성 수지의 제조방법은 (a) 분산제를 유기용매에 분산시킨 용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 5 M 내지 10 M의 농도로 함유하는 용액을 첨가하여 반응 용액을 제조하는 단계와, (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 용액에 잔탄검을 첨가하는 단계와, (c) 상기 단계 (b)에서 제조된 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 30 몰% 내지 70몰%의 중화도로 중화한 후, 중합 개시제 0.05 몰% 내지 0.5몰% 및 가교제를 0.025 몰% 내지 0.075 몰% 첨가하여 가교 결합하는 단계 및 (d) 상기 단계 (c)에서 가교 결합된 아크릴계 수지를 여과 및 건조하여 수득하는 단계를 포함하여 이루어지며, 이하에서 상기 각 단계에 대해 상세히 설명한다.

- [0020] 본 제조방법의 단계 (a)에서는 분산제를 유기용매에 분산시킨 용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 5M 내지 10M의 농도로 함유하는 용액을 첨가하여 반응 용액을 제조하는 단계로, 단량체 수용액 안의 단량체 농도, 분산제의 종류 및 단량체 수용액의 농도를 조절하여 최적의 물성을 형성하는 조건의 반응 용액을 형성하는 단계이다.

- [0021] 참고로, 본 발명에 사용되는 수용성 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 카르복실

산기를 갖는 단량체 및 그의 무수화물 또는 그의 에스테르 유도체; (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드 등의 아미드류 또는 N-치환된 (메타)아크릴 아미드류 및 그의 염; 2-(메타)아크릴로일에 탄설편산, 2-(메타)아크릴로일프로판설편산, 2-(메타)아크릴아미도-2-메틸프로판설편산, 비닐설편산 등의 설편산기를 갖는 것들을 단독으로 또는 2개 이상 혼합 사용할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 단량체 수용액 중의 단량체 농도는 바람직하게는 5 내지 10 M, 더욱 바람직하게는 7 M인 것이 좋다. 단량체 농도가 5 M 미만이면 점도가 너무 낮아 원하는 물성을 얻기 어려운 문제점이 있으며, 단량체 농도가 10 M를 초과하게 되면 점도가 너무 높아 몽침 현상(Weissenberg 효과)이 발생하게 되어 반응이 불안정하게 된다.

[0023] 또한, 본 발명에서 사용되는 유기 용매는, 예를 들면, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 시클로헵탄, 시클로헥산, 메틸 시클로헥산, 시틀로옥탄, 데칼린 및 그 유도체, 벤젠, 크실렌, 톨루엔 등을 단독으로 또는 2개 이상 혼합 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 또한, 본 발명에서 사용되는 분산제는 적절한 HLB(hydrophilic lypophilic balance) 값을 갖는 비이온성 분산제를 사용해야 본 발명에서 얻고자 하는 효과를 나타낼 수 있으며, 그 예로는 솔비탄 모노라우레이트 및 로토슈거에스테르 S-570 등을 들 수 있다.

[0025] 본 제조방법의 단계 (b)는 상기 단계 (a)에서 제조된 용액에 잔탄검을 첨가하는 단계이다.

[0026] 본 발명에서 사용되는 잔탄검은 수용성 증점제로서, 이는 입자의 크기를 유지시키기 위해 사용되는 것으로, 잔탄검 대신 아라비아검, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아마이드, 카바폴(초고분자량의 아크릴산) 및 전분 등 중에서 선택된 수용성 증점제를 사용할 수도 있으나, 본 발명에서는 이 중 잔탄검이 가장 우수한 효과를 나타내는 것을 확인함에 따라 잔탄검을 사용하였다.

[0027] 이에 따라, 본 발명의 제조방법을 수행하는데 있어 단량체 수용액의 점도 조절이 중요한 바, 증점제로써 잔탄검을 사용함에 따라 분산안정성이 향상되게 되고 이에 따라 안정하게 반응이 진행된다.

[0028] 본 제조방법의 단계 (c)는 상기 단계 (b)에서 제조된 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 30 몰% 내지 70 몰%의 중화도로 중화한 후, 중합 개시제 0.05몰% 내지 0.5몰% 및 가교제를 0.025 몰% 내지 0.075 몰% 첨가하여 가교 결합하는 단계이다.

[0029] 여기서, 상기 중합 개시제는 상기 범위 미만이면 점도가 낮아 원하는 형상의 흡수성 수지를 얻을 수 없을 뿐 아니라 경제성도 떨어지며, 상기 범위를 초과하면 입자 생성 과정이 불안정하게 된다.

[0030] 또한, 수산화나트륨을 첨가하여 중화도를 상기와 같이 조절함으로써, 나트륨 이온의 농도차를 형성하도록 하는데, 이에 따라 삼투압 현상이 발생하여 많은 양의 물을 흡수할 수 있게 된다.

[0031] 한편, 상기 가교제는 친수성 단량체가 망상구조를 형성할 수 있도록 2 개 이상의 관능기를 갖는 가교제를 사용하도록 한다. 상기 가교제로는 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 에틸렌글리콜디 글리시딜 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, N,N-메틸렌비스아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 트리알릴아

민, 트리알릴시아네이트, 트리알릴이소시아네이트 및 펜타에리트리톨 등 중에서 선택 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 이 중 N,N-메틸렌비스아크릴아미드가 가장 우수한 효과를 나타내는 것을 확인함에 따라 N,N-메틸렌비스아크릴아미드를 사용하였다.

[0032] 상기한 가교제는 0.025 몰% 내지 0.075 몰% 범위로 사용하는데, 가교제의 사용량이 0.025 몰% 미만이면 흡수능은 우수하나 겔강도가 너무 약하게 되어 보수능이 떨어질 수 있으며, 0.075 몰%를 초과하면 보수능은 우수하나 흡수능이 현저히 떨어질 수 있다.

[0033] 본 제조방법의 단계 (d)는 상기 단계 (c)에서 가교 결합된 아크릴계 수지를 여과 및 건조하여 수득하는 단계로, 이에 따라 본 발명에서 얻고자하는 효과, 즉 기존의 흡수 소재에 비해 흡수량이 매우 크고, 흡수속도가 빠르며, 보수능이 뛰어난 아크릴계 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

[0034] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 고흡수성 수지는 역상현탁중합법을 통해 최적의 물성을 갖는 구형의 고흡수성 수지가 제조하여 높은 표면적을 갖게 되며, 이에 따라 우수한 보수능 및 흡수력과 빠른 흡수속도를 나타낸다. 또한, 도 1 에 도시된 바와 같이, 결합 내에 카르복시기 음이온이 존재하기 때문에 음이온과의 반발력으로 인해 중합체 내 공간을 확보하여 많은 양의 물을 흡수할 수 있게 된다.

도면

도면1

