

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 20/06

(45) 공고일자 1999년04월01일

(11) 등록번호 특0174745

(24) 등록일자 1998년11월06일

(21) 출원번호	특1991-001479	(65) 공개번호	특1991-014410
(22) 출원일자	1991년01월29일	(43) 공개일자	1991년08월31일
(30) 우선권주장	2-22774 1990년01월31일 일본(JP)		
(73) 특허권자	스미토모세이까가부시끼가이샤	마쓰다 히로하루	
(72) 발명자	일본국 효오고겐 가코군 하리마쵸 미야니시 346-1 나카무라 모리오	일본국 효오고겐 가코가와시 가미소우쵸 미야코다이 3쵸메 6-12 야마모토 다쿠시	
	일본국 효오고겐 가코가와시 히라오카쵸 야마노우에 684-38-4A-205 다나카 히토시	일본국 효오고겐 히메지시 히로하따쵸 다카하마쵸 1쵸메 119 오자와 히토시	
	일본국 효오고겐 히메지시 가메야마 191-1-403 시마다 야스히로	일본국 효오고겐 히메지시 시카마쵸 이마자이쵸 1044	
(74) 대리인	이준구, 박해선		

심사관 : 조성진

(54) 흡수성 수지의 제조방법

요약

흡수성 수지의 제조방법

수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 역상 현탁 중합 반응에 의한 흡수성 수지를 제조하는 개량된 제조방법이 개시되어 있다. 본 방법은 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 석유계 탄산수소 용매 중에서, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 존재하에, 라디칼 중합반응 개시제를 사용하여, 임의적으로 교차 결합체의 존재하에, 제1 단계의 역상 현탁 중합 반응시키고, 생성된 슬러리를 냉각시켜 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드를 침전시키고, 라디칼 중합 반응 개시제 및 임의로 교차 결합체를 포함하는 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 제1단계 중합 반응 시스템에 첨가하여 액상 현탁 중합 반응을 1회 이상 더 진행시키는 조작을 반복하여 수행한다.

명세서

[발명의 명칭]

흡수성 수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 위생제 분야의 흡수재로 적합한 성능을 가지는 흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 이 흡수성 수지는 저렴하며; 생산성이 우수하다.

최근에, 흡수성 수지는 생리용품, 기저귀 등과 같은 위생 분야나, 보수제, 토양 개량제 같은 농업 또는 원예분야에서, 지수제, 결로 방지제 같은 공업 분야에서 사용되고 있으며, 각종의 용도에 유용하다. 이들 중, 생리용품이나 기저귀 등과 같은 위생 관련분야에서 널리 사용되고 있다.

이러한 흡수성 수지는 약하게 교차 결합된 중합체이며, 그 예로는 전분→아크릴로니트릴 그래프트 공중합체의 가수분해물(일본국 특허공고 제 49-43395호), 전분-아크릴산 그래프트 공중합체의 중화 생성물(일본국 특허 공개 제 51-125468호), 비닐 아세테이트 아크릴산 에스테르 공중합체의 비누화 생성물(일본국 특허 공개 제 52-14689호), 부분 중화된 폴리 아크릴산 생성물(일본국 특허 공개 제 62-172006호 및 57-21405호) 등을 들 수 있다.

일반적으로, 흡수성 수지에 요구되는 특성으로는 고흡수량, 우수한 흡수속도, 흡수 후의 높은 젤 강도, 용도에 적당한 형태, 같이 사용될 소재에 대한 조화성 등을 들 수 있다. 특히, 위생제 용도로 쓰이는 흡수성 수지에 요구되는 특성은 고흡수량, 고흡수 속도 흡수 후의 높은 젤 강도, 거대 입자크기, 적은 양의 미세분말, 입자크기의 명확한 분포, 펄프와의 결합성, 흡수된 물질의 외부로의 반환(reversion) 되는 양의 적음, 흡수제 내부로 흡수되는 물질의 월등한 확산성 등이다. 양호한 흡수성 물질은 안정성과 값의 저렴 외에도 이러한 특성들을 만족해야 한다. 따라서, 종래 흡수성 수지는 수용성 에틸렌성의 불포화 모노머의 용액 중합 또는 역상 현탁 중합법에 의해서 주로 제조되어 왔다. 그중, 역상 현탁 중합법에 의한

흡수성 수지의 생산은 다음과 같은 단점을 가지고 있다.

첫째, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 역상 현탁 중합법으로 수득되는 흡수성 수지는 모노머를 용액 중합화를 시킨 다음 분쇄하여 얻어지는 흡수성 수지에 비해 입자크기가 명확한 분포를 갖는 구형 입자 분말이 된다. 그러나 거대 입자 크기를 가지는 흡수성 수지는 수득되지 않는다.

둘째, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드를 사용하기 때문에, 이들이 생성물 표면에 잔류하고, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 발수성(water repellency)으로 인해 물에 대한 초기 습윤성이 저조하다. 이런 현상을 완화시키고 물에 대한 초기 습윤성의 개선의 수단으로서, 역상 현탁 중합법으로 수득한 슬러리를 여과한 후 건조하여 계면활성제 및/또는 고분자의 보호 콜로이드를 생성물로부터 제거하는 것이 생각된다. 그러나, 이 방법에서는 물에 대한 초기 습윤성은 개량되기는 하지만, 여액의 정제는 비용이 많이 들고, 경제적인 제조 방법이 되지 못한다.

셋째, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 중합은 발열 반응이며 짧은 순간에 열이 방출된다. 따라서, 역상의 현탁 중합법에 있어서 용매 내의 모노머 양의 증가는 열의 제거 때문에 제한된다. 따라서, 용매의 양은 줄이고 모노머의 양을 증가시켜 얻을 수 있는 생산성의 향상은 제한된다.

넷째, 역상 현탁 중합법에서, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드는 안정한 중합반응을 수행하기 위하여 현탁액을 만들기 위해 충분한 양을 사용하여야 한다. 그리고 이 양은 최소한의 필요량보다 과량되어서는 안된다.

상기의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 철저하게 연구하였다. 그 결과, 역상 현탁중합반응을 여러 단계에서 실시함으로써, 월등한 흡수성 뿐 아니라, 거대 입자크기, 적은 양의 미세분말, 명확한 분포 및 매우 월등한 물에 대한 습윤성을 가진 흡수성 수지가 수득되고, 생산성도 크게 향상되고, 또한 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 사용량을 감소시킬 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 주된 목적은 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 역상 현탁 중합반응에 의한 흡수성 수지 제조의 개선된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 이러한 목적뿐만 아니라, 다른 목적들과 잇점들을 하기의 기재로부터, 통상의 지식을 가진 사람들에게 명확해질 것이다.

본 발명에 의하면, 수용성 에틸렌 불포화 모노머 수용액을 석유계 탄화수소 용매 중에서, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 존재하에, 라디칼 중합반응 개시제를 사용하고, 임의로 교차 결합제의 존재하에, 일단계의 역상 현탁 중합반응시키고, 수득한 슬러리를 냉각하여 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드를 침전시키고, 라디칼 중합반응 개시제와 임의로 교차 결합제를 함유하는 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 일단계 중합반응 시스템에 가하여 역상 현탁 중합반응을 1회 이상 더 수행하는 작업을 반복하는 것으로 구성된 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 역상 현탁 중합법에 의한 흡수성 수지의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 제조방법에 있어, 역상 현탁중합 반응은 적어도 2단계의 다단계로 수행된다. 통상적으로 목적하는 결과는 2단계의 중합반응에 의해 수득될 수 있으므로, 이 2단계 반응을 주로 이하에서 설명한다.

즉, 본 발명의 제조방법에 의하면, 2단계 반응의 수행하기 위해서는, 우선 석유계 탄화수소 용매내에서, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 존재하에, 라디칼 중합반응 개시제를 사용하여 임의로 교차 반응제의 존재하에, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 수용액을 중합시킨다. 다음에, 중합 후에 수득한 슬러리 용액을 냉각하여 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드가 용매에서 침전하여 제2단계에서 모노머의 수용액이 현탁되지 못하게 한다. 다음에, 둘째단계의 모노머 용액을 부가하고, 제1단계의 중합반응에 의하여 생성된 함수젤에 흡수시켜서, 제2단계의 중합반응을 수행한다.

계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드가 제1단계의 중합 반응 종결 후에 용매에 녹아 있는 상태에서 반응 시스템에 제2단계의 모노머 용액을 첨가할 경우에, 모노머 용액은 제1단계 중합 반응에 의해 수득된 함수젤에 흡수되기 전에 현탁 상태가 되므로, 수득되는 제품의 입자 크기는 작아지고, 그의 분포 또한 넓어진다. 그와 반대로 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드가 용매 내에 침전되어 있는 상태에서 제2단계의 모노머 용액을 반응 시스템에 첨가하는 경우에는 제1단계 중합 반응에 의하여 수득되는 함수젤은 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 계면활성 작용이 거의 없기 때문에, 거대 입자크기, 적은 양의 미세분말, 입자크기의 명확한 분포를 갖는 흡수성 수지를 수득할 수 있다. 더욱이, 생성된 흡수성 수지의 습윤성은 현저하게 개선된다. 아마도, 이것은 제1단계 중합 반응에 의해 수득된 함수젤에 모노머 수용액이 흡수될 때, 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드가 제2단계의 모노머 수용액을 감싸기 때문에 생기는 현상일 것이다.

수용성 에틸렌성 불포화 모노머로서는 통상 모노머를 사용할 수 있다. 이들의 예로는 (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴아미드-2 메틸프로판술폰산 및/또는 그들의 알칼리염, (메트)아크릴아미드, N, N-디메틸아크릴아미드, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, N-메틸올 (메트)아크릴아미드 등과 같은 비이온성 모노머, 디에틸아미노에틸-(메틸)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트 등과 같은 아미노기 함유 불포화 모노머 및 이들의 4급화된 생성물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다(본 명세서에 사용된 (메트)아크릴이란 용어는 아크릴과 메트아크릴을 모두 의미한다). 이들 중, 아크릴산, 메트아크릴산 또는 그들의 알칼리염, 아크릴아미드, 메트아크릴아미드, N, N'-메틸아크릴아미드가 바람직하다. 또한, 제2 또는 그 이후의 단계에서 사용되는 모노머 성분은 제1단계에 사용된 것과 동일 또는 상이할 수 있다. 일반적으로, 수용성 에틸렌 불포화 모노머의 수용액 중의 모노머의 농도는 바람직하게는 25중량% 내지 포화 농도이다.

계면활성제 및 고분자 보호 콜로이드는 제1단계의 중합반응에서 역상 현탁 중합 반응이 진행될 수 있는 한 임의의 것을 사용할 수 있으며, 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면 소르

비탄 지방산 에스테르, 폴리글리세린 에스테르, 수크로오스 지방산 에스테르, 소르비톨 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 등과 같은 비이온성 계면활성제를 들 수 있다. 고분자 보호 콜로이드로서는, 예를 들면, 에틸셀룰로오스, 에틸 히드록실 셀룰로오스, 산화 폴리에틸렌, 말레산 무수물 변성폴리에틸렌, 말레무수물변성 EPDM(에틸렌-프로필렌-디엔-삼원공중합체) 등을 들 수 있다. 또한, 비이온성 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드와 조합하여 지방산염, 알킬 벤젠술포네이트염, 알킬 메틸타우레이트염, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르술포네이트, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 술포네이트 등과 같은 음이온성 계면활성제를 또한 사용할 수 있다.

이러한 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 사용량은 제1단계의 모노머 수용액의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3중량%이다.

사용되는 석유계 탄화수소 용매는 예를 들면 지방족 탄화수소, 시클로 지방족 탄화수소 또는 방향족 탄화수소를 들 수 있다. 지방족 탄화수소로서는, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 리그로인 등이 바람직하다. 시클로 지방족 탄화수소로서는 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등이 바람직하다.

방향족 탄화수소로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등이 바람직하다. 특히, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산, 톨루엔 및 크실렌을 사용하는 것이 유리한데, 이는 이들의 공업적 품질이 안정할 뿐 아니라 입수가 용이하기 때문이다.

제1단계와 제2단계 및 그 이후의 단계에 임의로 쓰이는 교차 결합제는 적어도 2개의 중합성 불포화기 및/또는 반응성 작용기를 갖는 교차 결합제이다. 2개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 교차 결합제의 예로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리글리세린 등과 같은 폴리올의 디- 또는 트리이(메트)아크릴레이트에스테르, 상기의 폴리올과 말레산, 푸마르산 등과 같은 불포화산과 반응하여 수득되는 불포화 폴리에스테르, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 등과 같은 비스아크릴아미드, 폴리에폭시드와 (메트)아크릴산과 반응하여 수득되는 디- 또는 트리(메트)아크릴레이트 에스테르, 톨릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등과 같은 폴리이소시아네이트와 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 알릴화 전분, 알릴화 셀룰로오스, 디알릴프탈레이트, N, N', N-트리알릴이소시아나이드, 디비닐벤젠 등과 반응하여 수득되는 디(메트)아크릴레이트 카르바일 에스테르 등을 들 수 있다.

이들 중, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴프탈레이트, N, N', N-트리알릴 이소시아네이트, N, N'-메틸렌비스아크릴아미드 등이 통상적으로 사용된다.

2개 이상의 반응성 작용기를 가지는 교차 결합제는 예를 들어 디글리시딜 에테르 화합물, 할로에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물 등이 적당하다. 이 중, 특히 디글리시딜 에테르 화합물이 적당하다. 디글리시딜 에테르의 예로서는 (폴리)에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, (폴리)프로필렌글리콜 글리시딜 에테르, (폴리)글리세린 글리시딜 에테르 등을 들 수 있다. 이들 중, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르는 가장 바람직한 결과를 제공한다(본 명세서에서, (폴리)에틸렌글리콜이라는 용어는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌 글리콜 등을 모두 지칭한다). 또한 할로에폭시 화합물의 예로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, α -메틸에피클로로히드린 등을 들 수 있고, 이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중 어떤 것이라도 본 발명에서 사용될 수 있다. 일반적으로 교차 결합제는 모노머의 중량을 기준으로 0.001 내지 5중량%로 사용된다.

사용되는 라디칼 중합 반응 개시제로써, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과황산 나트륨 등과 같은 통상의 수용성 라디칼 중합반응 개시제가 적당하며, 이들은 레독스 개시제와 같은 술파이트 등과 조합하여 사용할 수도 있다. 그러나, 지용성 라디칼 중합 반응 개시제를 사용하는 경우에, 수득되는 중합체는 일반적으로 수용성으로 되므로, 교차 결합제의 존재하에서 사용되어야 한다. 이 경우에, 벤조일퍼옥사이드, 아조비스 이소부티로니트릴 등과 같은 지용성 개시제가 적당하다. 라디칼 중합 반응 개시제의 사용량은 모노머를 기준으로 0.005 내지 1.0몰%가 바람직하다. 그 양이 0.005몰% 미만일 경우 중합 반응을 수행하는데 장시간이 소요되며, 1몰%를 초과하는 경우 빠른 중합 반응이 발생하여 위험하다.

중합반응의 온도는 사용되는 중합 반응 개시제에 따라 변한다. 중합반응의 온도는 통상 20 내지 110℃ 이상에서 수행하는 경우에는, 중합 반응열의 제거가 곤란하게 되어 중합반응이 원활하게 진행될 수 없다. 중합반응을 20℃ 이하에서 수행하는 경우에는, 중합 반응열이 낮아지고, 장시간의 중합반응 시간이 소요된다. 이것은 경제적인 관점에서 바람직하지 않다.

본 발명의 특징 중 하나인 첫째 단계의 중합 반응 후의 계면활성제 및/또는 고분자 보호 콜로이드의 침전은 반응계를 냉각시킴으로써 수행된다. 냉각 온도는 용매의 종류 뿐 아니라 계면활성제 및 고분자 보호 콜로이드에 따라 달라진다. 예를 들면, 헥사글리세릴모노베헤닐레이트와 n-헵탄의 경우에, 온도는 38 내지 40℃이다. 헥사글리세릴모노베헤닐레이트와 시클로헥산의 경우에 온도는 27 내지 30℃이며, 소르비탄 모노스테아레이트와 n-헵탄의 경우 온도는 29 내지 31℃이다.

제1단계의 중합 반응에서 수득된 함수젤에 의해 흡수되는 제2 및 그 이후 단계에서 사용되는 중합 반응 개시제 및 임의로 교차 결합제를 함유하는 수용성 에틸렌성 모노머의 수용액의 첨가량은 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액의 전체 중량에 대하여 50~300중량%이다.

제2 및 그 이후 단계에서의 수용성 에틸렌성 불포화 모노머의 수용액의 양이 50중량% 미만인 경우에는, 본 발명의 소기의 다양한 이점들이 거의 기대될 수 없다. 한편, 그 양이 300중량% 이상인 경우에는, 모노머 용액은 제2 및 그 이후 단계의 흡수시에 모노머 용액이 완전히 흡수되지 않는데 이는 덩어리를 형성하거나 대단히 거대하고 거친 입자들을 형성하기 때문에 바람직하지 않다.

하기의 실시예에 의해 본 발명을 자세히 설명하지만, 이는 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

각각의 실시예에서 흡수성 수지의 물리적 성질들은 하기의 방법으로 결정되었다.

(1) 흡수성

흡수성 수지(1g)을 0.9%(w/w) 염화나트륨 수용액(200ml)에 분산시키고, 충분히 팽윤시킨 후 200메쉬 금속 와이어 망으로 여과한다. 여과된 팽윤 수지의 중량을 측정하여 흡수량으로 간주한다.

(2) 흡수 속도(습윤성)

흡수성 수지(5g)를 페트리접시(petri dish)에 약 3.5cm ϕ 정도로 유연 후 0.9%(w/w)의 염화나트륨 수용액(2cc)을 피펫을 이용하여 이에 적가하여, 물이 완전히 흡수되는데 필요한 시간을 측정하고, 이 시간을 흡수 속도로 간주한다.

(3) 펄프와의 결합성(수지를 흡수제로 사용하기 위한 담체펄프와의 결합성의 측정)

여과지 11cm ϕ 를 페트리 접시 위에 놓고 물(2cc)을 이 여과지에 흡수시킨다. 흡수성 수지(2g)을 이 여과지 위에 균일하게 산포한다. 그 후, 페트리접시를 1시간 동안 60℃에서 건조시키고, 여과지에 결합되어 있는 흡수성 수지의 양을 측정하여 이를 결합성이라고 간주한다.

(4) 반환(reversion) 및 확산의 측정

흡수성 수지(5g)를 100g/m²의 중량을 가지는 40cm \times 14cm의 크기로 재단된 펄프 시이트 위에 균일하게 산포한다. 상기와 같은 펄프지를 그 위에 적층하고 펄프 시이트 전 표면에 균일하게 2kg/cm²의 압력을 가하여 흡수제를 만든다.

그렇게 하여 제조한 흡수체의 중앙부에 1.6%(w/w) 염화나트륨의 수용액(150ml)을 1분에 걸쳐서 부은 후, 흡수체를 10분간 방치한다. 다음에, 10cm \times 10cm의 크기로 재단된 20장의 여과지(No. 2 도요 로쉬 (주) 제)를 중앙부에 얹고 3.5kg의 중량을 올려 놓음으로써 압력을 가한다. (바닥 표면 : 10cm \times 10cm) 반환되는 액체의 양은 여과지에 흡수된 액체의 양을 측정함으로써 결정된다.

또한 확산 길이는 염화 나트륨의 수용액이 분산을 측정함으로써 결정한다.

[실시예 1]

N-헵탄(550ml)을 교반기, 환류 응축기, 적하 깔때기의 질소 가스 도입관이 구비된 1ℓ 용 4구의 둥근 바닥 플라스크에 넣는다. 이 플라스크에 13.1의 HLB를 갖는 헥사글리세릴모노베닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g)을 첨가한다. 50℃에서 가열하여 계면활성제를 용해시키고, 혼합물을 30℃까지 냉각시킨다. 별도로, 80%(w/w) 아크릴산 수용액(92g)을 500ml 삼각플라스크에 넣고 외부에서 얼음냉각시키면서 20.1%(w/w) 수산화나트륨(152.6g) 수용액을 적하하여 75몰%의 아크릴산을 중화시킨다. 이 혼합물에 과황산칼륨(0.11g)을 첨가한다. 이 결과 생성되는 부분적으로 중화된 아크릴산 용액을 상기의 4구-둥근바닥 플라스크에 첨가하고 반응계를 질소 가스로 충분히 씻어낸다. 반응계를 가열하여 가열욕의 온도를 70℃로 유지시키면서, 제1단계의 중합반응을 수행한다. 수득된 중합 슬러리 용액을 20℃까지 냉각하고 상기에 서술한 바와 같이 제조한 동일한 양의 부분적으로 중화된 아크릴산을 반응계에 적하하여 30분간 흡수되도록 한다. 동시에, 시스템을 질소 가스로 충분히 씻어낸다. 시스템을 가열하고 가열욕의 온도를 70℃로 유지하면서 제2단계의 중합반응을 수행한다. 물과 n-헵탄은 증류하고 제거하고, 잔류물은 건조시켜 미세분말이 없으며, 입자크기의 명확한 분포를 가지는 흡수성 수지(192.0g)를 수득한다.

[실시예 2]

제1 및 제2 단계의 중합 반응에 사용하는 아크릴산 부분 중화 수용액에 교차 결합제로써 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(각각 18.4mg)을 첨가하는 것 이외는 실시예 1에 기재된 바와 동일한 방법으로 중합 반응을 수행하여 미세분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(192.5g)를 수득한다.

[실시예 3]

제2단계의 중합 반응에 사용되는 아크릴산 부분 중화 수용액을 제1단계의 중합 용액에 흡수될 때 반응계의 온도를 25℃로 조정하는 것 이외는 실시예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서 미세 분말이 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(192.8g)를 수득한다.

[실시예 4]

실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 제2단계의 중합 반응에서 사용된 아크릴산 부분 중화 수용액 대신에 37%(w/w)의 아크릴 아미드(196.2g) 수용액을 사용하는 것을 제외하고 중합 반응을 수행하며 미세 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 갖는 흡수성 수지(173.1g)를 수득한다.

[실시예 5]

실시예2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 제1단계와 제2단계의 중합 반응에서 사용된 아크릴산 부분 중화 수용액 대신에 제1단계와 제2단계의 중합 반응용으로 각각 80%(w/w) 아크릴산 수용액(46g)과 14.6%(w/w) 수산화나트륨(104.8g) 수용액을 혼합하여 75몰% 아크릴산을 중화시켜 수득한 아크릴산 부분 중화 수용액과 30%(w/w) 아크릴아미드(120.9g)의 수용액을 혼합하여 제조한 모노머 수용액을 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여, 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 갖는 흡수성 수지(172.5g)를 수득한다.

[실시예 6]

실시예1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서 HLB 4.7g의 소르비탄 모노스테아레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : HLB 4.7 Nonion SP-60R(2.76g)을 헥사글리세릴 HLB 13.1의 모노베닐레이트(일본 유지 (

주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신에 사용하고, 제2단계 중합 반응에서 사용된 아크릴산 부분 중화 용액이 제1단계 중합 반응 용액에 흡수될 때의 계내의 온도를 15℃로 조정하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(194.0g)를 수득한다.

[실시예 7]

실시예 1에 기재된 바와 같은 동일한 방법에 따라서 HLB 8.6g의 소르비탄 모노라우레이트(일본 유지 (주) 제, 상품명 : Nonion LP-20R)(0.97g)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신으로 사용하고, 제2단계 중합 반응에 사용하는 아크릴산 부분 중화 수용액을 80%(w/w) 아크릴산(46g) 수용액 및 20.1%(w/w) 수산화나트륨(76.3g)을 혼합하여 75몰% 아크릴산을 부분 중화시켜서 제조하고, 모노모용액이 제1단계의 중합 반응 용액에 흡수될 때의 온도를 10℃로 조정하는 것을 제외하고는, 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(143.9g)를 수득한다.

[실시예 8]

실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 무수 말레산이 첨가된 변성 폴리에틸렌(미쓰이 석유화학공업 (주) 제품, 상품명 Hi-wax 1105A)(2.76g)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(193.4g)를 수득한다.

[실시예 9]

실시예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, HLB 3.0의 수크로오스 디-트리스테아레이트(미쓰비시 화학식품 (주) 제품, 상품명 : 슈가 에스테르 S-370)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트 (일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신에 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(190.7g)를 수득한다.

[실시예 10]

실시예1에 기재된 바와 같이 동일한 방법에 따라서, 에틸 셀룰로오스(해라클스 (주) 제품, 상품명 : 에틸 셀룰로오스 N-22)(2.76g)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신에 사용하고, 용매로서 n-헵탄 대신에 시클로헥산을 사용하고, 제2단계의 중합 반응에 사용된 아크릴산 부분 중화 용액이 제1단계의 중합 용액에 흡수될 때 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(193.2g)를 수득한다.

[실시예 11]

실시예 9에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 제2단계의 중합 반응에 사용하는 아크릴산 부분 중화 용액을 80%(w/w) 아크릴산(184g) 수용액과 20.1g(w/w) 수산화나트륨(305.2g)의 수용액을 혼합하여 75몰%의 아크릴산을 중화시킨 후, 과황산 칼륨을 여기에 첨가하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(287.0g)를 수득한다.

[실시예 12]

실시예9에 기재된 바와 동일한 방법에, 폴리에틸렌(n=14) 글리콜 디아크릴레이트(각각 27.6mg)을 교차 결합제로써 제1단계와 제2단계의 중합 반응 모두에 사용되는 아크릴산 부분 중화용액 모두에 가하는 것을 중합 반응을 수행하여, 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(191.3g)를 수득한다.

[실시예13]

실시예9에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, N, N'-메틸렌비스아크릴아미드(각 18.4mg)을 교차 결합제로써 제1단계와 제2단계의 중합 반응 모두에 사용되는 아크릴산 부분 중화용액 모두에 가하는 것을 중합 반응을 수행하여, 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(192.6g)를 수득한다.

[실시예 14]

실시예2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 메타크릴아미드(310.7g)의 28%(w/w) 수용액을 제2단계 중합 반응에서 사용된 아크릴산 부분 중화용액 대신에 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(188.5g)를 수득한다.

[실시예 15]

실시예 13에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, N, N'-디메틸아크릴아미드(404.8g)의 25%(w/w) 수용액을 제2단계 중합 반응에서 사용된 아크릴 부분 중화용액 대신에 사용하는 것을 제외하고는 중합반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(203.3g)를 수득한다.

[실시예 16]

실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 제1단계 중합 반응에서 사용된 아크릴산 부분 중화 용액 대신에 30%(w/w) 아크릴아미드(242g)의 수용액을 사용하고, 제1단계 및 제2단계의 중합 반응 모두에서 사용된 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드(각각 18.4mg)을 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 실시하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(172.9g)를 수득한다.

[실시예 17]

실시예2에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, HLB 13.1의 헥사글리세릴모노베헤닐레이트(일본 유지 (

주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(0.92g)을 말레산 무수물(미쓰이석유화학공업 (주) 제품, 상품명 : Hi-wax 1105A)이 첨가된 변성 폴리에틸렌과 조합하여 사용하고, 제2단계의 중합 반응에 사용되는 아크릴산 부분 중화용액이 제1단계의 중합 반응 용액에 흡수될 때 시스템 내의 온도를 30℃로 조정하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자분포를 가지는 흡수성 수지(192.4g)을 수득한다.

[실시예 18]

실시예 1에 따른 제2단계의 중합 반응 종료 후에, 생성된 중합 반응 슬러리 용액은 20℃로 냉각시킨다. 이와는 별도로, 80%(w/w) 아크릴산(92g) 수용액과 20.1% (w/w)의 수산화나트륨(152.6g) 수용액을 혼합하여 75몰%의 아크릴산을 중화시킨다. 이 혼합물에 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(36.8g)을 가하고, 여기에 다시 과황산 칼륨(0.11g)을 가한다. 생성된 아크릴산 부분 중화 용액을 상기의 반응 시스템에 적하하고, 30분간 흡수시킨다. 동시에, 반응 시스템을 질소가스로 충분히 세정한다. 반응시스템을 가열하여 용기의 온도는 70℃로 유지시키면서 제3단계 중합 반응을 시킨다.

물 및 n-헵탄을 증류 시키고, 잔류물을 건조하여 미세한 분말이 없으며 명확한 입자 분포를 가지는 흡수성 수지(287.5g)을 수득한다.

[비교예 1]

N-헵탄(550ml)을 교반기, 환류응축기, 적하용 깔때기와 질소 가스 도입관이 구비된 1리터 4구-둥근바닥 플라스크에 넣는다. 이 플라스크에 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g)을 가한다. 50℃에서 가열하여 계면활성제를 용해시킨 후, 혼합물을 30℃로 냉각시킨다. 이와는 별도로, 80%(w/w) 아크릴산(92g)의 수용액을 500ml 삼각 플라스크에 넣고 외부에서 얼음-냉각시키면서 20.1(w/w) 수산화나트륨(152.6g)을 적하하여 75몰%의 아크릴산을 중화시킨다. 과황산 칼륨(0.11g)에 이 혼합물에 가하여 용해시킨다. 생성된 아크릴산 부분 중화 용액을 상기의 4구-둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 반응 시스템을 질소 가스로 충분히 세정한다. 반응 시스템을 가열하고, 욕의 온도를 70℃로 유지시키면서 중합반응을 시킨다. 물과 n-헵탄을 증류, 제거하고, 잔류물은 건조시켜 흡수성 수지(96.7g)을 수득한다.

[비교예 2]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g)의 대신에, HLB 4.7의 소르비탄 모노스테아레이트를 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 흡수성 수지(98.2g)을 수득한다.

[비교예 3]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g)의 대신에 HLB 8.6의 소르비탄 모노라우레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion LP-20R)(0.97g)을 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 흡수성 수지(96.0g)을 수득한다.

[비교예 4]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 말레산 마수물이 첨가된 변성 폴리에틸렌(미쓰이 석유화학공업 (주) 제품, 상품명 : Hi-wax 1105A)(2.76g)이 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g)의 대응으로 중합 반응에 사용되어 흡수성 수지(98.0g)을 수득한다.

[비교예 5]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, HLB 3.0의 수크로오스 디-트리스테아레이트(미쓰이 화학식품 (주) 제품, 상품명 : 슈가에스테르 S-370)(1.38g)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106)(1.38g) 대신에 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 실시하여 흡수성 수지(97.1g)을 수득한다.

[비교예 6]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 에틸셀룰로오스(헤라클스(주) 제품, 상품명 : 에틸셀룰로오스 N-22)(2.76g)을 HLB 13.1의 헥사글리세릴 모노베헤닐레이트(일본 유지 (주) 제품, 상품명 : Nonion GV-106) 대신에 사용하고, n-heptane 대신에 시클로헥산을 사용하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 흡수성 수지(8.2g)을 수득한다.

[실시예 7]

비교예 1에 기재된 바와 동일한 방법에 따라서, 제2단계 중합 반응에 사용되는 아크릴산 부분 중화 용액이 일단계의 중합체 용액에 흡수될 때의 반응 시스템의 온도를 45℃로 조정하는 것을 제외하고는 중합 반응을 수행하여 흡수성 수지(98.2g)을 수득한다.

상기 실시예와 비교에서 수득한 흡수성 수지의 특성은 하기표 1에 나타난다.

[표 1]

	흡수량 (g/g)	흡수속도 (습윤성) (sec)	결착성 (%)	반환성 (g)	확산성 (cm)	입자의평균크기 (μm)	미세분말 F100 μm (%)
실시예 1	70	5	92	0.5	30	450	0.1
실시예 2	55	4	85	0.2	29	420	0.3
실시예 3	72	5	93	0.7	33	520	0.0
실시예 4	50	6	78	1.0	28	370	1.1
실시예 5	48	6	74	1.8	27	390	0.9
실시예 6	69	9	70	3.3	27	310	12.1
실시예 7	75	2	90	4.0	26	340	5.1
실시예 8	58	6	83	0.3	32	600	0.0
실시예 9	71	5	90	0.7	28	400	0.4
실시예 10	68	3	94	0.6	29	390	2.1
실시예 11	67	3	92	0.5	30	490	0.6
실시예 12	54	4	87	0.6	27	360	1.3
실시예 13	59	4	89	0.4	28	380	0.8
실시예 14	49	4	77	1.5	26	320	2.3
실시예 15	50	4	78	0.8	26	310	2.7
실시예 16	52	5	83	0.9	27	410	0.8

[표 1a]

	흡수량 (g/g)	흡수속도 (습윤성) (sec)	결착성 (%)	반환성 (g)	확산성 (cm)	입자의평균크기 (μm)	미세분말 F100 μm (%)
실시예17	56	4	83	0.3	30	370	1.3
실시예18	67	3	90	0.4	30	470	0.2
비교예1	72	25	43	4.5	25	200	12
비교예2	70	30	35	7.4	22	95	69.3
비교예3	75	8	68	15.9	18	250	15
비교예4	81	35	47	5.5	23	260	14
비교예5	73	29	38	5.0	21	190	26
비교예6	74	12	69	4.7	24	270	7
비교예7	70	7	71	5.1	23	195	17

본 발명의 제조방법에 의해 수득된 흡수성 수지는 위생분야, 토양개량 분야 및 공업용 분야 등에 적당한데, 특히 위생분야에 적합하다. 즉 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 흡수성 수지는 거대 입자 크기, 적은 양의 미세분말, 명확한 입자 분포 등을 가지므로 다음과 같은 장점들을 가진다. 첫째, 기저귀 등에서 반환은 방지하고 흡수된 물질의 확산이 매우 잘 된다. 둘째, 흡수성 수지를 펄프에 고정시키는 경우, 흡수성 수지는 잘 떨어지지 않으며 좋은 흡수체를 얻게 된다. 셋째, 흡수성 수지를 산포기를 사용하여 산포할 경우 불균등한 산포가 방지되고 균일한 산포를 유지하기가 쉽다. 한편, 흡수성 수지의 표면층에 있는 계면활성제 또는 고분자 보호 콜로이드의 양이 적으므로 초기 흡수 속도를 습윤성이 개선된다.

더욱이, 흡수성 수지를 펄프에 고정시키는 경우, 흡수성 수지의 펄프에 대한 결착성이 개선되어서, 수지가 잘 떨어지지 않는 흡수체를 수득한다. 게다가, 생산성이 향상되므로 저렴한 흡수성 수지를 제공할 수 있다. 상기에서 서술한 대로, 본 발명의 제조방법에 따른 흡수성 수지는 이들의 다양한 장점을 때문에 특히 위생분야에서 우수한 특성들을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액의 총량을 기준으로 25중량% 내지 포화농도의 모노머를 함유하는 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 석유계 탄화수소 용매중에서, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 석유계 용매중에서, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액의 총량을 기준으로 0.1 내지 5중량%인 계면활성제, 고분자 보호 콜로이드, 또는 이들의 혼합물의 존재하에, 라디칼 중합반응 개시제를 사용하여, 임의적으로 가교제의 존재하에, 제1단계의 역상 현탁 중합반응시키고, 용액을 냉각시켜 계면활성제, 고분자 보호 콜로이드, 또는 이들의 혼합물을 침전시키고, 이어서 라디칼 중합반응 개시제와 임의적으로 가교제를 포함하는 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 제1단계 중합 반응계에 가하여 역상 현탁 중합반응을 1회 이상 더 진행시키는 조작을 반복함을 특징으로 하는, 수용성 에틸렌성 불포화

모노머의 역상 현탁 중합반응에 의한 흡수성 수지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 역상 현탁 중합반응을 2단계로 수행하고; 제2단계의 중합반응시에, 라디칼 중합반응 개시제 및 임의로 가교제를 함유하는 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액을 제1단계의 모노머 용액의 중량을 기준으로 50 내지 300중량%의 비율로 제1단계의 중합반응계에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2단계 및 그 이후 단계에서 사용되는 모노머 성분이 제1단계에 사용된 모노머 성분과 동일 또는 상이한 수용성 에틸렌성 불포화 모노머류로부터 선택한 1종류임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머가 아크릴산, 메타크릴산 또는 그들의 알칼리염임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 수용성 에틸렌성 불포화 모노머가 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 N, N'-디메틸아크릴아미드임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 계면활성제가 비이온성 계면활성제이거나 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제의 조합임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 계면활성제가 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 수크로오스 지방산 에스테르 및 소르비톨 지방산 에스테르로 구성된 군에서 선택된 1종류 또는 2종류 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 고분자 보호 콜로이드가 에틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스, 산화폴리에틸렌, 말레산무수물에 의해 변성된 폴리에틸렌, 말레산무수물에 의해 변성된 폴리부타디엔 및 말레산 무수물에 의해 변성된 에틸렌-프로필렌-디엔-3원 공중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 석유계 탄화수소용매가 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산, 톨루엔 및 크실렌으로 구성된 군에서 선택된 1종류 또는 2종류 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 각 단계에서 사용된 수용성 에틸렌성 불포화 모노머 수용액이 25중량% 이상의 농도로 모노머를 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 석유계 탄화수소 용매가 n-헵탄임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 라디칼 중합반응 개시제가 과황산 칼륨임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 가교제가 에틸렌 글리콜 디글리시딜에테르 또는 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 가교제가 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 가교제가 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 역상 현탁 중합반응을 3단계 또는 그 이상의 단계로 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 계면활성제, 고분자 보호 콜로이드, 또는 이들의 혼합물이 수용성 에틸렌성 불포화 모

노머 수용액의 총량을 기준으로 0.1 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 방법.