(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0047034
(43) 공개일자 2012년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/00 (2006.01) *C08F 2/48* (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0108671
(22) 출원일자 2010년11월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김기철
대전광역시 유성구 가정로 295, 9동 302호 (도룡동, LG사원아파트)
이상기
대전광역시 유성구 유성대로 1741, - 109동 1104호 (전민동, 세종아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 등을 포함하는 모노머 조성물을 반응기 내에서 열중합하여 균일한 점도를 갖는 중합체를 형성한 후, 이러한 중합체에 2차적으로 자외선 광중합을 하여 고흡수성 수지를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이에 의하면 열중합 단계를 거친 중합체가 균일한 점도를 갖게 되어, 회전 벨트 등에서 행하여 지는 UV 광중합 효율이 증대되고 고흡수성 수지의 생산성을 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

김규팔

부산광역시 금정구 중앙대로1805번길 6, 삼백크라시앙 706호 (구서동)

원태영

부산광역시 금정구 서동로 16-3, 반도맨션 708호 (부곡동)

한장선

대전광역시 유성구 가정로 65, 106동 1101호 (신성동, 대림두레아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계;

상기 모노머 조성물에 열을 공급하여 점도가 100 내지 10^5 cPs 인 중합체를 형성하는 열중합 단계; 및

상기 형성된 중합체에 자외선을 조사하여 광중합하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 열중합 단계를 거친 중합체의 점도가 200 내지 10^4 cPs 인 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 열중합 단계 후에, 1 cm 내지 10cm의 높이를 갖는 중합체를 광중합 단계로 주입하는 단계를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는,

아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산 및 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 음이온성 단량체 또는 그 염;

(메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 비이온계 친수성 함유 단량체; 또는

(N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 아미노기 함유 불포화 단량체 또는 그의 4급화물;을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 모노머 조성물 중 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 40 내지 60 중량%의 농도를 가지는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 모노머 조성물은 광중합 개시제, 열중합 개시제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 광중합 개시제는 아세토페논 유도체; 벤조인알킬에테르류 화합물; 벤조페논 유도체; 티옥산톤계 화합물; 아실 포스핀 옥사이드 유도체; 및 아조계 화합물로 이루어진 군에선 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100중량부에 대하여 상기 광중합 개시제 0.005 내지 0.1 중량부를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 열중합 개시제는 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 레독시(redox)계 화합물 및 유기 할로겐화물계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100중량부에 대하여 상기 열중합 개시제 0.01 내지 0.5 중량부를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 가교제는 탄소수 8 내지 12의 비스아크릴아미드; 탄소수 8 내지 12의 비스메타아크릴아미드; 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)아크릴레이트; 및 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)알릴에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100중량부에 대하여 상기 가교제 0.01 내지 0.5 중량부를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 열중합 단계의 열 공급은 열풍, 극초단파 조사 또는 적외선 조사를 이용하는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 열중합 단계는 30 내지 150 ℃에서 5초 내지 20분간 이루어지는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 광중합 단계는 0.1 mw/㎠ 내지 1 Kw/㎠ 의 세기의 자외선을 10초 내지 10분간 조사하여 진행되는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 광중합 단계는 회전식 벨트에서 이루어지는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 회전식 벨트는 분당 5미터 내지 10미터의 속도로 이동하는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 18

제 1항 또는 제 16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열중합 단계와 광중합 단계가 연속적으로 일어나는 고흡수성 수지의 제조방법.

청구항 19

제 1항에 있어서,

상기 광중합 단계를 거친 중합체를 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 중합체를 건조하는 단계; 및

상기 건조된 중합체를 추가로 분쇄하는 단계를 더 포함하는 고흡수성 수지 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 높은 UV 광중합 효율 및 우수한 생산성을 갖는 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM (Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0003] 상기와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상현탁중합에 의한 방법 또는 수용액 중합에 의한 방법 등

이 알려져 있다. 역상현탁중합에 대해서는 예를 들면 일본 특개소 56-161408, 특개소 57-158209, 및 특개소 57-198714 등에 개시되어 있다. 수용액 중합에 의한 방법으로는 또 다시, 여러 개의 축을 구비한 반죽기 내에서 중합겔을 파단, 냉각하면서 중합하는 열중합 방법, 및 고농도 수용액을 벨트상에서 자외선 등을 조사하여 중합과 건조를 동시에 행하는 광중합 방법 등이 알려져 있다. 특히, 이러한 수용액 중합에 의한 방법 중 회전식 벨트를 구비한 방법은 UV 조사가 용이하고 반응물을 연속적으로 공급할 수 있는 장점이 있어서 많이 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 종래 기술에 따르면, 자외선 조사에 의한 광중합을 하는 경우 조사되는 모노머 조성물 용액의 깊이 방향에 따라 골고루 조사가 되지 않아 균일한 점도를 갖는 모노머 조성물을 얻기가 어렵고, 점성이 낮은 모노머를 기존의 제조 벨트 상에 투입할 경우 모노머 조성물의 높이를 효과적으로 높일 수 없어 생산성을 원하는 정도까지 높이기 어려운 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 벨트의 모양을 변형시키는 방법을 고려할 수 있으나, 이를 위한 벨트의 기재 선정의 어려움 및 제작된 벨트의 특수 모양으로 인한 운행 상의 어려움 등이 있어, 대량 생산을 위한 방법으로는 적절치 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 단점을 극복하고, UV 광중합 효율 및 생산성을 높여 고품질을 갖는 고흡수성 수지를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계; 상기 모노머 조성물에 열을 공급하여 점도가 100 내지 10^5 cPs 인 중합체를 형성하는 열중합 단계; 및 상기 형성된 중합체에 자외선을 조사하여 광중합하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 이하 발명의 구현 예에 따른 고흡수성 수지 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0008] 발명의 일 구현예에 따라, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계; 상기 모노머 조성물에 열을 공급하여 점도가 100 내지 10^5 cPs 중합체를 형성하는 열중합 단계; 및 상기 형성된 중합체에 자외선을 조사하여 광중합하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지를 제조하는 방법이 제공될 수 있다.

[0009] 본 발명자들은, 상기 열중합 단계를 거친 중합체가 100 내지 10^5 cPs, 바람직하게는 200 내지 10^4 cPs의 균일한 점도를 갖게 되면, 회전 벨트 등에서 행하여 지는 UV 광중합 효율이 증대되고, 이에 따라 고흡수성 수지의 생산성을 향상시킬 수 있는 것을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

[0010] 특히, 종래의 방법에서와 같이 점도가 낮은 모노머 조성물 자체를 벨트 등에 투입하여 UV 광중합을 하는 경우, 벨트의 한정된 높이로 인해 주입량을 충분히 증가시키지 못하였는데, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면 이전의 제조 방법의 한계점을 개선할 수 있고, 또한 UV 광중합 전에 열 중합을 통해 원하는 수치의 점도 범위로 균일하게 점도를 상승시킬 수 있다.

[0011] 상기 제조 방법에 따르면, 중합체의 점성이 높아짐에 따라서 중합반응이 일어나는 회전식 벨트 등에 주입되는 중합체의 높이를 효과적으로 높일 수 있어, 생산효율 및 생산량 증가를 위해 별도로 변형된 형태의 중합용 벨트를 제작할 필요가 없다. 또한, 궁극적으로 주입되는 모노머의 절대양을 증가시킬 수 있어, 전체 공정 효율 향상을 꾀할 수 있다. 그리고, 상기 제조 방법에서는 열중합을 1차로 하여 균일한 점도를 갖는 중합체를 형성하기 때문에 2차적으로 행하여지는 UV 광중합 과정에서 중합체가 전체적으로 균일하게 중합될 수 있어서 고품질의 고흡수성 수지를 제조할 수 있는 장점도 있다.

[0012] 상기 열중합을 거친 중합체의 점도가 100 cPs 미만이면 UV 광중합 단계로 진행되는 중합체의 양의 충분하지 못하여 생산성이 떨어지고, 10^5 cPs 를 초과하면, 이미 상당 정도의 중합이 일어나서 UV 광중합의 실효성이 없고, 균일한 물성을 얻기 어려울 수 있으며, 최종 생산되는 고흡수성 수지의 품질이 떨어지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0013] 한편, 상기 제조 방법에서, 상기 열중합 단계를 거친 중합체는 상대적으로 높은 점도를 가지게 되어 회전식 벨

트 등을 이용하는 광중합 단계로 주입되는 중합체의 절대량을 벨트의 높이 등에 제한을 덜 받고 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 상기 열중합 단계 후에, 1 cm 내지 10cm의 높이, 바람직하게는 2 cm 내지 6cm의 높이를 갖는 중합체를 광중합 단계로 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 광중합 단계로 주입되는 중합체의 높이가 1 cm 미만인 경우 열중합 단계를 거쳐 점도가 증가시킴으로서 얻을 수 있는 생산량 증가의 효과가 미미하고, 10cm 초과인 경우 광중합 단계 중 함수겔상 중합체의 부피를 높이 방향으로 높여야 하는 부담으로 인해, 균일한 광중합이 어려워져, 생산되는 고흡수성 수지의 품질 저하를 초래할 수 있다.

[0015] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 수용액 상태로 중합하는 것이 바람직한데, 모노머 조성물에 포함되는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 크게, 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0016] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 구체적인 예로는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물 등이 있다.

[0017] 한편, 상기 모노머 조성물 중 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건(모노머 조성물의 공급 속도, 열 또는 자외선 조사 시간, 조사 범위, 및 조사 강도, 벨트의 너비, 길이 및 이동 속도 등)등을 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 바람직하게는 40 내지 60 중량%로 할 수 있다. 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도가 40 중량% 미만인 경우 최종 제품의 생산량이 저하될 수 있으며, 60 중량%를 초과한 경우 단량체의 충분히 용해되기 힘들거나 최종 제품의 물성이 저하될 수 있다. 물 이외의 용매를 필요에 따라 추가 또는 병용하여도 되며, 이러한 용매의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0018] 한편, 상기 모노머 조성물은 광중합 개시제, 열중합 개시제 및 가교제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 광중합 개시제로, 디에톡시 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 4-(2-히드록시 에톡시)페닐-(2-히드록시)-2-프로필 케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세토페논 유도체; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인알킬에테르류; o-벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐 황화물, (4-벤조일 벤질)트리메틸 암모늄 염화물 등의 벤조페논 유도체; 티옥산톤(thioxanthone)계 화합물; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 등의 아실 포스핀 옥사이드 유도체; 또는 2-히드록시 메틸 프로피온니트릴, 2,2'-(아조비스(2-메틸-N-(1,1'-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸)프로피온 아미드) 등의 아조계 화합물 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0020] 상기 모노머 조성물은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부에 대하여 광중합 개시제 0.005 내지 0.1 중량부를 포함할 수 있다. 상기 광중합 개시제는 중합반응을 일으킬 수 있는 정도의 양이면 충분하나 광중합 개시제의 함량이 0.005 중량부 미만인 경우 중합반응이 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 0.1 중량부 초과하는 경우 광중합 개시제 투입에 따른 중합 효율의 증가가 미미하여 비경제적이다.

[0021] 또한, 상기 열중합 개시제로 아조계(azo) 개시제, 과산화물계 개시제, 레독시(redox)계 개시제 또는 유기 할로겐화물 개시제 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그리고, 상기 열중합 개시제 중 소디움퍼설페이트(Sodium persulfate, $Na_2S_2O_8$) 또는 포타시움 퍼설페이트(Potassium persulfate, $K_2S_2O_8$) 를 사용하는 것이 비용과 생산성 측면에서 바람직하다.

[0022] 상기 모노머 조성물은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부에 대하여 열중합 개시제 0.01 내지 0.5 중량부를 포함할 수 있다. 상기 열중합 개시제는 중합반응을 일으킬 수 있는 정도의 양이면 충분하나 열중합 개시제의 함량이 0.01 중량부 미만인 경우 중합반응이 일어나지 않은 경우가 있으며, 0.5 중량부 초과하는 경우, 열중합 개시제 투입에 따른 중합 효율의 증가가 미미하여 비경제적이다.

[0023] 한편, 상기 모노머 조성물은 상술한 광중합 개시제 및 열중합 개시제를 함께 포함할 수 있으며, 이때 추가되는 각각의 양은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해, 각각 0.005 내지 0.1 중량부 및 0.01 내지 0.5 중량부 일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 모노머 조성물은 중합 반응을 효과적으로 일으키기 위하여 가교제를 더 포함할 수 있다. 상기 가교제로는, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기 및 에틸렌성 불포화기를 각각 1개 이상 포함하는 가교제; 또는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기 및/또는 상기 단량체를 가수 분해하여 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2이상 포함하는 가교제가 바람직하다.

[0025] 상기 가교제의 구체적인 예로는, 탄소수 8 내지 12의 비스아크릴아미드, 탄소수 8 내지 12의 비스메타아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)알릴에테르 등을 들 수 있다. 이러한 가교제의 보다 구체적인 예로는, N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시(메타)아크릴레이트, 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 트리메티롤 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이트, 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜로 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0026] 상기 모노머 조성물은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부에 대하여 상기 가교제 0.01 내지 0.5 중량부, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량부의 농도로 더 포함할 수 있다. 이러한 가교제는 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 반응과정에 일괄 첨가하거나 분할하여 첨가할 수 있다. 가교제의 함량이 너무 낮으면 가교제 첨가의 효과가 발생하지 아니할 수 있고, 너무 높은 경우 흡수성 수지의 품질이 저하될 수 있다.

[0027] 한편, 상기 열중합 단계의 열 공급은 열풍, 극초단파 조사, 근적외선 조사 등을 이용할 수 있다. 상기 모노머 조성물에 열을 가하여 균일한 점도를 갖는 중합체를 형성시킬 수 있는 열 공급원은 크게 제한되지 아니하고 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 열중합 단계는 30 내지 150℃의 온도로 5 초 내지 20분 동안 열을 공급하여 이루어질 수 있다. 상기 열중합 단계가 30℃ 미만에서 이루어지면 열중합 반응이 충분이 일어나지 못할 수 있고, 150℃ 초과하는 온도에서 이루어지면 중합체의 품질을 떨어뜨리고 생산공정이 비효율적이 될 수 있다. 또한, 상기 열중합 단계가 5초 미만으로 이루어지면 열중합이 충분히 일어나지 못하고, 20분 초과하여 이루어지면 최종 제품의 생산성이 떨어질 수 있다.

[0029] 또한, 상기 열중합 단계는 중합체가 적절한 점도를 가질 수 있도록 열을 가해줌과 동시에 교반할 수 있는 형태의 반응기에서 일어날 수 있는데, 하나 이상의 교반축을 가지는 반응기를 사용할 수 있다.

[0030] 한편, 상기 열중합 단계를 거친 중합체는 0.1 mw/㎠ 내지 1kw/㎠ 의 세기로 10초 내지 10분의 시간 동안 자외선을 조사하여 광중합 단계를 거칠 수 있다. 상기 자외선의 세기 또는 조사 시간이 각각 0.1 mw/㎠ 미만이거나 10초 미만인 경우 광중합 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 1kw/㎠ 초과 또는 10분 초과인 경우 고흡수성 수지의 품질이 저하될 수 있다.

[0031] 상기 광중합 단계에서는 200nm 내지 400nm 파장의 빛을 사용할 수 있고, Xe램프, 수은램프 또는 메탈할라이드램프 등의 자외선 광원을 사용할 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고 중합반응을 일으킬 수 있는 자외선 광원은 제한 없이 사용할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 광중합 단계는 회전식 벨트에서 이루어 질 수 있다. 이러한 회전식 벨트는 둘 이상의 회전축 사이에 걸쳐 설치되고, 상기 회전축의 회전에 의해 일정 방향으로 진행 가능하도록 형성된 수평한 바닥면을 갖는 형태일 수 있다. 다만, 여기에 한정되는 것은 아니고, 고흡수성 수지를 제조할 수 있는 형태의 회전식 벨트는 제한 없이 사용 가능하다. 이러한 회전식 벨트를 사용하면, 열중합에 의하여 일정한 점도를 갖게 된 중합체를 벨트 상에 주입시키면서 자외선 광중합을 하며 연속적으로 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

[0033] 상기 회전식 벨트는 평평한 바닥면을 가질 수 있으나, 적절한 중합 반응을 위한 형태의 바닥면은 제한 없이 적용될 수 있다. 또한, 상기 회전식 벨트는 중합체가 넘쳐 흐르는 것을 방지하기 위하여 측면턱을 가질 수 있는데, 측면턱의 단면은 삼각형, 사각형, 사다리꼴 등의 모양일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고, 고흡수성 수지의 제조에 사용가능한 형태의 측면턱은 제한 없이 사용할 수 있다.

[0034] 한편, 회전식 벨트에서의 모노머 조성물의 공급은 벨트의 너비, 길이 및 벨트의 이동속도 및 자외선 조사 시간, 조사 범위, 및 조사 강도 등을 고려하여 적절한 속도로 공급할 수 있다.

[0035] 상기 회전식 벨트는 분당 5미터 내지 10미터의 속도로 이동할 수 있다. 분당 5미터의 속도이면 생산성이 저하되며 광중합 반응이 과다하게 일어나서 고흡수성 수지의 품질이 떨어지고, 분당 10미터 초과의 속도이면 광중합 반응이 충분히 일어날 수 없어 바람직하지 못하다.

[0036] 한편, 발명의 일 예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에 있어서, 상기의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계; 상기 모노머 조성물에 열을 공급하여 점도가 100 내지 10^5 cPs 인 중합체를 형성하는 열중합 단계; 및 상기 형성된 중합체에 자외선을 조사하여 광중합하는 단계는 상기 벨트의 진행에 수반하여 연속적으로 이루어질 수 있다.

[0037] 상기 회전식 벨트의 진행 방향의 끝 부분에는 중합반응의 결과물이 배출되어 이후에 이어지는 분쇄 및 건조단계로 계속 진행할 수 있도록 하는 배출부가 설치 될 수 있다.

[0038] 또한, 이러한 고흡수성 수지 제조방법은 상기 광중합 단계를 거친 중합체를 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 중합체를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 중합체를 추가로 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0039] 이러한 분쇄 방법에는 고무상 탄성체를 절단, 압출하는 장치를 이용하는 방법, 예를 들어 커터형 절단기, 쵸퍼형 절단기, 니더형 절단기 등을 이용할 수 있고, 기존의 분쇄방법인 진동식 분쇄기, 충격식 분쇄기 또는 마찰형 분쇄기 등에 의해 겔을 원하는 크기로 분쇄할 수 있다.

[0040] 상기 분쇄된 함수겔상 중합체를 건조하는 단계에서는 통상 건조기와 가열로을 이용할 수 있는데, 예를 들어 열풍건조기, 유동층 거조기, 기류 건조기, 적외선 건조기 또는 유전가열건조기 등을 이용할 수 있다. 그리고, 건조온도는 특별히 한정되는 것은 아니나, 통상 100-200℃에서 행해진다. 이 범위보다 낮으면 건조효율이 악화되고, 흡수성 수지의 열열화(熱劣化)를 초래할 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따르면, 1차적으로 열중합을 통해 균일한 점도를 갖게 된 중합체를 형성한 후 UV 광중합을 행하여, UV 광중합 효율 및 생산성이 높은 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0043] **<실시예: 열중합 후, UV광중합을 이용한 고흡수성 수지의 제조>**

[0044] **실시예1**

[0045] 아크릴산 단량체100g, 가성소다(NaOH) 38.9g 및 물 103.9g을 혼합하고, 상기 혼합물에 열중합 개시제인 소디움퍼설페이트 0.1g, 광중합 개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 0.01g 및 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.25g을 첨가하여 모노머 조성물을 준비하였다.

[0046] 이러한 모노머 조성물을 벨트 형태의 반응기에서 적외선 조사의 방법으로 60℃온도로 30초 동안 열을 가하였다. 이때 형성된 중합체의 점도를 부룩필드점도계를 이용하여 측정하였다. 측정 결과 150cPs의 점도를 갖는 중합체를 2축 실리콘 벨트 형태의 회전식 벨트에 주입하고, 벨트 상부에 위치한 수은 UV램프 광원을 이용하여 100mW의 세기로 60초 동안 자외선을 조사하였다.

[0047] 자외선 조사된 결과물을 부피 평균 입경이 10㎜가 되도록 절단기로 절단하고, 열풍 건조기에서 180℃, 40분간 건조한 뒤, 회전식 믹서를 이용하여 재분쇄하고 입도분포측정기를 이용하여 20 매시~100매시를 분급하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0048] **실시예2**

[0049] 열중합을 거친 중합체가 1,000 cPs의 점도를 가지도록, 2분간 적외선을 조사하여 열을 공급한 점을 제외하고는

실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0050] **실시예3**

[0051] 열중합을 거친 중합체가 10,000 cPs의 점도를 가지도록, 5분간 적외선을 조사하여 열을 공급한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0052] **실시예4**

[0053] 아크릴산 단량체100g, 가성소다(NaOH) 38.9g 및 물 103.9g을 혼합하고, 상기 혼합물에 열중합 개시제인 소디움 퍼설페이트 0.05g, 광중합 개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 0.02g 및 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.27g을 첨가하여 모노머 조성물을 준비하였다.

[0054] 열중합을 거친 중합체가 150 cPs의 점도를 가지도록, 20초간 적외선을 조사하여 열을 공급한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0055] **<비교예1: 열중합 및 UV광중합을 이용한 고흡수성 수지의 제조>**

[0056] **비교예 1-1**

[0057] 중합체가 10^6 cPs의 점도를 가지도록 적외선 조사기로 40분간 조사하여 열을 공급한 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0058] **비교예 1-2**

[0059] 중합체가 10 cPs의 점도를 가지도록 적외선 조사기로 7초간 조사하여 열을 공급한 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0060] **<비교예2: UV광중합 및 UV광중합을 이용한 고흡수성 수지의 제조>**

[0061] **비교예 2-1**

[0062] 실시예 1에서와 동일한 조성의 모노머 조성물을 준비하였다. 그리고, 수은 UV램프의 자외선 광원을 사용하여 1 mw세기로 10초간 상기 모노머 조성물에 자외선을 조사하면서 광중합을 진행하여 실시예1과 동일한 점도를 가지는 중합체를 제조하였다. 이때, 형성된 중합체의 점도를 브루크필드점도계를 이용하여 측정하였다. 그리고, 얻어진 중합체를 실시예1에서와 동일한 방법으로 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0063] **비교예 2-2**

[0064] 실시예 1에서와 동일한 조성의 모노머 조성물을 준비하였다. 그리고, 수은 UV램프의 자외선 광원을 사용하여 3 mw세기로 10초간 상기 모노머 조성물에 자외선을 조사하면서 광중합을 진행하여 실시예1과 동일한 점도를 가지는 중합체를 제조하였다. 이때, 형성된 중합체의 점도를 브루크필드점도계를 이용하여 측정하였다. 그리고, 얻어진 중합체를 실시예1에서와 동일한 방법으로 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0065] **비교예 2-3**

[0066] 실시예 1에서와 동일한 조성의 모노머 조성물을 준비하였다. 그리고, 수은 UV램프의 자외선 광원을 사용하여 3 mw세기로 20초간 상기 모노머 조성물에 자외선을 조사하면서 광중합을 진행하여 실시예1과 동일한 점도를 가지는 중합체를 제조하였다. 이때, 형성된 중합체의 점도를 브루크필드점도계를 이용하여 측정하였다. 그리고, 얻어진 중합체를 실시예1에서와 동일한 방법으로 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제

조하였다.

[0067] **비교예 2-4**

[0068] 실시예 1에서와 동일한 조성의 모노머 조성물을 준비하였다. 그리고, 수은 UV램프의 자외선 광원을 사용하여 0.5 mw세기로 20초간 상기 모노머 조성물에 자외선을 조사하면서 광중합을 진행하여 실시예1과 동일한 점도를 가지는 중합체를 제조하였다. 이때, 형성된 중합체의 점도를 브루크필드점도계를 이용하여 측정하였다. 그리고, 얻어진 중합체를 실시예1에서와 동일한 방법으로 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0069] **<비교예3: UV광중합을 이용한 고흡수성 수지의 제조>**

[0070] 실시예 1과 동일한 모노머 조성물을 준비하였다.

[0071] 열중합 단계를 생략하고 실시예 1에서의 방법으로 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0072] **<비교예4: 점도를 높이기 위해 고분자 물질을 투입한 후, UV 광중합을 이용한 고흡수성 수지의 제조>**

[0073] 실시예 1과 동일한 모노머 조성물을 준비한 후, 점도를 300 cPs로 높이기 위해, 소디움 폴리아크릴레이트 5 g을 투입하였다. 실시예 1의 1차 UV 광중합 후의 점도인 150 cPs 가 되기까지의 시간을 측정한 결과, 5시간이 소요되었다. 상기 점도를 형성한 후, 실시예 2에서와 같은 조건으로 UV 광중합 및 분쇄/건조/재분쇄의 과정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0074] **<실험예1: 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 물성 비교>**

[0075] **실험예 1. 고흡수성 수지의 흡수 배율 측정**

[0076] 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지의 흡수배율 성능을 비교하였다. 구체적으로, 고흡수성 수지 분말 0.2g을 티백에 넣고 0.9중량% 식염수 용액에 30분간 침전 흡수시킨 후, 250g의 원심력으로 3분간 탈수시키고, 각 수지 분말에 포함된 흡수된 수분의 양을 샘플의 무게 변화량으로 측정하였다.

[0077] **실험예2. 수가용성분 함량 측정**

[0078] 고흡수성 수지 분말 1g을 250mL의 삼각 플라스크에 넣은 후, 0.9%식염수 용액 200mL에 18시간 동안 용출시켰다. 이후, 필터 페이퍼(No.4)로 고흡수성 수지의 겔 부분을 걸러내고, 0.9% 식염수 용액에 용해된 부분만을 취하여 함량을 분석하여 용출 이전의 고흡수성 수지 무게 대비 용출된 고흡수성 수지의 무게비를 구하여 수가용 성분 함량을 측정하였다.(EDANA 270.2 방법 참조)

[0079] 상기 실험예1,2의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0080] 실험예 1 및 2의 결과

	구분		고흡수성 수지의 물성			
	1차 중합	2차 중합	1차중합후 점도(cPs)	흡수배율 (g/g)	수가용분 (%)	미반응 단량체(ppm)
실시예1	열중합	광중합	150	48	15	320
실시예2	열중합	광중합	1,000	47	14	429
실시예3	열중합	광중합	10,000	46	12	496

실시예4	열중합	광중합	150	49.2	14	380
비교예1-1	열중합	광중합	10^6	41	18	912
비교예1-2	열중합	광중합	10	48	22	1,219
비교예2-1	광중합	광중합	150	48	21	879
비교예2-2	광중합	광중합	1,000	42	20	595
비교예2-3	광중합	광중합	10,000	41	13	796
비교예2-4	광중합	광중합	150	49	23	885
비교예3	-	광중합	-	45	21	1,190
비교예4	고분자투입	광중합	150	42	20	799

[0081] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예의 제조 방법에 의하여 고흡수성 수지를 제조하는 경우, 즉 단량체를 열중합하여 점도를 상승시킨 후 UV중합하면, 높은 흡수 배율과 낮은 수가용분을 나타냄과 동시에, 반응에 참여하지 않은 모노머의 양을 크게 줄일 수 있어서 우수한 물성을 갖는 최종 제품을 확보할 수 있음이 확인되었다.