



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월16일
(11) 등록번호 10-2375857
(24) 등록일자 2022년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/00 (2006.01) A61L 15/46 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) C08L 101/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/0058 (2013.01)
A61L 15/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0159735
(22) 출원일자 2017년11월27일
심사청구일자 2020년05월11일
(65) 공개번호 10-2019-0061391
(43) 공개일자 2019년06월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080069661 A*
KR1020170028852 A*
KR1020170009546 A
JP2005304763 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이진우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김영삼
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최진욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 고흡수성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 고흡수성 수지 조성물에 따르면, 보수능, 가압 흡수능, 투과율과 같은 고흡수성 수지의 물성의 저하 없이 매우 향상된 항균 및 소취 특성을 나타낼 수 있으므로, 기저귀 등 위생용품 등에 유용하게 적용할 수 있다. 상기 고흡수성 수지 조성물은 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 입자; 및 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

A61L 15/60 (2013.01)

C08K 5/09 (2013.01)

C08K 5/20 (2013.01)

C08K 5/544 (2021.01)

C08L 101/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 입자;

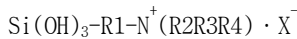
실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제; 및

EDTA 또는 이의 알칼리 금속염을 포함하는 킬레이트제; 또는 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물을 포함하고, 상기 고흡수성 수지 입자는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 개시제를 포함한 단량체 조성물에서 유래한 잔류 철 이온을 3ppmw 이하의 함량으로 더 포함하는, 고흡수성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 입자상 항균제는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 고흡수성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, R2 내지 R4는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬기로서, 이들 중 적어도 하나는 탄소수 10 이상의 장쇄 알킬기이고, X는 할로젠이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 입자상 항균제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해, 0.2 내지 5중량부로 포함되는 고흡수성 수지 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 킬레이트제는 EDTA의 나트륨염(EDTA-2Na), 에틸렌 디아민 테트라아세트산, 시클로헥산 디아민 테트라아세트산, 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산, 에틸렌글리콜-비스-(아미노에틸에테르)-N,N,N'-트리아세트산, N-(2-하이드록시에틸)-에틸렌 디아민-N,N,N'-트리아세트산 및 트리에틸렌 테트라아민 헥사아세트산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 킬레이트제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3중량부로 포함되는 고흡수성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 유기산은 시트릭산(citric acid), 푸마르산(fumaric acid), 말레산(maleic acid) 및 락트산(lactic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 고흡수성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 실리케이트계 염은 실리케이트 음이온과, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온이 결합된 염을 포함하는 고흡수성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 유기산 및 실리케이트염의 혼합물의 총 중량에 대하여, 유기산을 90 내지 99.5중량%로 포함하는, 고흡수성 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물은 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5중량부로 포함되는 고흡수성 수지 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 고흡수성 수지 조성물을 포함하는 위생용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고흡수성 수지 조성물에 관한 것으로, 기본적인 흡수 성능의 저하 없이 향상된 항균 및 소취 특성을 나타내는 고흡수성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 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 재료나 전기 절연분야에 이르기까지 널리 사용되고 있다.

[0003] 그런데, 이러한 고흡수성 수지는 어린이용 종이기저귀나, 성인용 기저귀와 같은 위생용품 또는 일회용 흡수제품에 가장 널리 적용되고 있다. 이 중에서도 성인용 기저귀에 적용될 경우, 박테리아 증식에 기인한 2차적인 냄새는 소비자에게 불쾌감을 크게 불러 일으키는 문제를 초래하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 이전부터 고흡수성 수지 조성물에 다양한 소취 또는 항균 기능성 성분을 도입하고자 하는 시도가 이루어진 바 있다.

[0004] 그러나, 이러한 다양한 소취/항균 기능성 성분을 도입한 기존의 시도에 있어서는, 고흡수성 수지의 소취/항균 특성이 충분치 못하였을 뿐 아니라, 고흡수성 수지의 안정성을 저하시켜 기본적인 흡수 성능의 저하를 야기하거나, 이러한 기능성 성분 자체가 지나치게 고가인 관계로 고흡수성 수지 조성물의 단가가 지나치게 높아지는 등의 단점이 있었다.

[0005] 이에 따라, 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 성능의 저하 없이 보다 향상된 항균 및 소취 특성을 나타내며, 우수한 경제성을 갖는 고흡수성 수지 조성물의 개발이 계속적으로 요청되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명은 기본적인 흡수 성능의 저하 없이 향상된 항균 및 소취 특성을 나타내는 고흡수성 수지 조성물 및 이를 포함하는 위생용품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 입자; 및 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제를 포함하는 고흡수성 수지 조성물을 제공한다.

[0008] 본 발명은 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물을 포함하는 위생용품을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 고흡수성 수지 조성물에 따르면, 보수능, 가압 흡수능 등의 기본적인 흡수 성능의 저하 없이, 성인용 기저귀 등의 위생용품에서 냄새를 유발하는 박테리아에 대한 매우 향상된 항균 특성 및 이에 따른 소취 특성이 발휘될 수 있다. 특히, 상대적으로 저가의 원료들의 상승 효과를 통해 이러한 소취/항균 특성을 발휘시킬 수 있으므로, 고흡수성 수지 조성물의 낮은 단가 및 경제성에도 크게 기여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0011] 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지 조성물에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0014] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 조성물은,

[0015] 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 입자; 및

[0016] 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제를 포함할 수 있다.

[0017] 이러한 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물에 따르면, 기존에 고흡수성 수지에 적용된 바 없는 실란계 화합물의 4급 암모늄염 형태의 입자상 항균제를 사용하여 이전에 알려진 것보다 향상된 소취/항균 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 본 발명자들의 계속적인 실험 결과에 따르면, 이러한 성분이 고흡수성 수지 입자에 바람직하게 작용하여 성인용 기저귀 등에서 악취 성분으로 작용하는 박테리아를 매우 효과적으로 제거할 수 있으며, 그 결과 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물이 크게 향상된 소취 특성을 나타냄이 확인되었다.

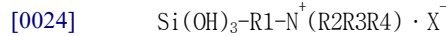
[0018] 더구나, 이들 성분은 고흡수성 수지 조성물의 안정성 등을 저해하지 않아 상기 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물이 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지할 수 있으며, 그 단가 또한 비교적 낮아 고흡수성 수지 조성물의 낮은 단가와, 경제성에도 크게 기여할 수 있다.

[0019] 그러므로, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물은 성인용 기저귀 등 각종 위생용품에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

[0021] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물에 대해 각 성분별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0022] 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물은, 특유의 항균/소취 효과를 위해, 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제를 포함하는데, 이러한 입자상 항균제는 하기 화학식 1의 화합물을 주성분으로 포함할 수 있다:

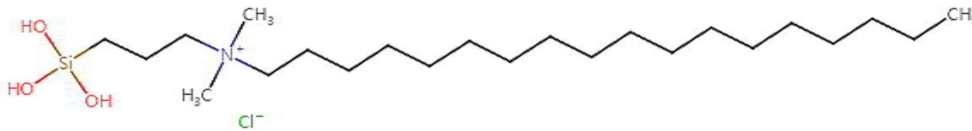
[0023] [화학식 1]



[0025] 상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, R2 내지 R4는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 알킬기로서, 이들 중 적어도 하나는 탄소수 10 이상의 장쇄 알킬기이고, X는 할로젠이다.

[0026] 보다 구체적인 예에서, 상기 입자상 항균제는 하기 화학식 2의 구조를 가질 수 있으며, 이러한 화학식 2를 주성분으로 하는 입자상 항균제는 상품명 "Biosafe"로서 상업적으로 입수 가능하다:

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 상기 입자상 항균제로는 이러한 상업화된 제품을 입수하여 사용하거나, 미국 특허 제 6572926 호, 제 6146688 호, 제 7851653 호 또는 제 7858141 호 등에 공지된 방법으로 직접 합성하여 사용할 수도 있다.

[0030] 이러한 입자상 항균제는 입자 상태로 고흡수성 수지에 첨가하여 사용할 수 있으며, 이로서 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물이 보다 우수한 소취/항균 특성을 나타낼 수 있다.

[0031] 이러한 입자상 항균제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해, 0.2 내지 5 중량부, 혹은 0.5 내지 4 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지 조성물의 항균/소취 특성을 더욱 향상시키면서도, 이러한 성분에 의해 고흡수성 수지 입자의 안정성이 저하되거나, 흡수 특성 등이 저하되는 것을 최소화할 수 있다.

[0032] 한편, 일 구현예의 수지 조성물은 추가적인 항균/소취 특성을 달성하기 위하여, EDTA 또는 이의 알칼리 금속염을 포함하는 킬레이트제 및/또는 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[0033] 이중, 상기 킬레이트제로는 당업자에게 널리 알려진 킬레이트제, 예를 들어, EDTA의 나트륨염(EDTA-2Na)이나, 아민 아세트산 화합물을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 EDTA의 나트륨염(EDTA-2Na)을 바람직하게 사용할 수 있다. 이외에도, 에틸렌 디아민 테트라아세트산, 시클로헥산 디아민 테트라아세트산, 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산, 에틸렌글리콜-비스-(아미노에틸에테르)-N,N,N'-트리아세트산, N-(2-하이드록시에틸)-에틸렌 디아민-N,N,N'-트리아세트산 및 트리에틸렌 테트라아민 헥사아세트산으로 이루어진 군에서 선택된 아민 아세트산 화합물이나, 다양한 킬레이트제를 사용할 수도 있음은 물론이다.

[0034] 이러한 킬레이트제는 상기 고흡수성 수지 입자 상에 존재하여 상기 입자상 항균제나, 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물과 상승 효과를 일으킬 수 있으며, 그 결과 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물이 향상된 소취/항균 특성을 나타내도록 할 수 있다.

[0035] 이러한 킬레이트제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부, 혹은 0.5 내지 2 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지 조성물의 항균/소취 특성을 더욱 향상시키면서도, 이러한 성분에 의해 고흡수성 수지 입자의 안정성이 저하되거나, 흡수 특성 등이 저하되는 것을 최소화할 수 있다.

[0036] 한편, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물은 또한, 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 유기산과, 실리케이트 염 역시 고흡수성 수지 입자 상에 존재할 수 있다.

[0037] 이러한 실리케이트 염은 실리케이트 음이온과, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온이 이온 결합된 염 형태로 될 수 있고, 입자 상태로 존재할 수 있다. 이러한 실리케이트 염 입자는 150 μm 이상 내지 600 μm 미만인 입경을 갖는 입자를 약 80 내지 약 98 중량%, 또는 약 90 내지 약 99 중량%, 또는 약 92 내지 약 99.3 중량%로 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 실리케이트 염과 혼합된 유기산은 고흡수성 수지 입자 상에 600 μm 이하의 입경, 혹은 150 μm 내지 600 μm 을 갖는 입자 상태로 존재할 수 있다.

[0039] 상기 유기산 및 실리케이트 염이 상기와 같은 입자 상태 및 입도 분포를 가짐으로써, 고흡수성 수지 입자 상에

적절히 유지되어 박테리아/악취 성분을 보다 선택적이고 효율적으로 흡착하여 물리적/화학적으로 제거할 수 있다. 그 결과, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물이 보다 향상된 항균/소취 특성을 나타낼 수 있다. 더 나아가, 이러한 입자 상태로 인해, 고흡수성 수지와 혼합되었을 때 케이킹을 유발하지 않는 안티 케이킹(anti-caking) 성능을 나타낼 수도 있다.

- [0040] 상기 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물은 이의 총 중량에 대하여, 유기산을 약 90 내지 99.5중량%, 혹은 약 95 내지 99.3중량%, 혹은 약 97 내지 99.0중량%로 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지 입자 내부 및/또는 표면에 많은 개수의 산성점(acid site)이 생길 수 있다. 이러한 산성점을 포함할 경우, 각종 악취 성분을 물리적으로 흡착할 뿐 아니라, 상기 산성점의 수소 양이온(H⁺)이 악취 성분과 결합하여 암모늄염을 형성함으로써 악취 성분의 제거가 보다 효과적으로 이루어질 수 있다.
- [0041] 상기 유기산은 시트릭산(citric acid), 푸마르산(fumaric acid), 말레산(maleic acid) 및 락트산(lactic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 한편, 상술한 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 고흡수성 수지와 혼합하여 기저귀 등의 위생용품에 적용될 수 있다.
- [0043] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물은 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 약 5 중량부, 혹은 약 0.8 내지 약 5 중량부, 또는 약 1 내지 약 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 성분이 너무 적게 포함되면 상기 유기산 등에 의한 소취 특성이 충분치 못하게 될 수 있고, 너무 많이 포함될 경우, 고흡수성 수지의 물성을 저해할 우려가 있다.
- [0044] 상기 유기산 및 실리케이트계 염의 혼합물은, 상기 유기산과, 실리케이트 염을 혼합하는 통상적인 방법에 의해 준비될 수 있다. 이러한 혼합물은 이들 2 가지 성분을 미리 혼합하여 준비될 수도 있지만, 후술하는 바와 같이, 고흡수성 수지 입자 제조 후, 입자상 항균제 및 킬레이트제 등과 함께 각각 혼합될 수도 있다.
- [0045] 한편, 상술한 입자상 항균제와, 선택적으로 킬레이트제 및 상기 유기산 및 실리케이트 염의 혼합물 등과 혼합하는 상기 고흡수성 수지의 종류나 제조방법은 당해 기술 분야에서 통상 사용되는 방법에 따르며, 상기 고흡수성 수지에 이들 성분을 혼합하는 단계 및 방법 또한 특별히 제한되지 않는다.
- [0046] 예를 들어, 상기 고흡수성 수지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합을 진행하여 얻은 함수겔상 중합체에 대해 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 수득될 수 있으며, 필요에 따라 표면 가교나 미분 제조립 공정 등을 더 수행할 수 있다.
- [0047] 참고로, 본 명세서에서 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더(powder) 형태로 만든 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 표면 가교, 미분 제조립, 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다.
- [0048] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 임의의 단량체를 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 여기에는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 단량체를 사용할 수 있다.
- [0049] 구체적으로는 (메타)아크릴산, 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, 메톡시폴리에틸렌글리콜(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 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0050] 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염, 예를 들어, 아크릴산 또는 그 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

- [0051] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0052] 구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.
- [0053] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [0054] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단량체 조성물은 고흡수성 수지의 원료 물질로서 내부 가교제를 더 포함할 수 있다. 상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기 및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 내부 가교제의 구체적인 예로는, 탄소수 8 내지 12의 비스아크릴아미드, 비스메타아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)알릴에테르 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로, N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시(메타)아크릴레이트, 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 트리메틸올 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이트, 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0056] 상술한 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 단량체 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [0058] 한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.
- [0059] 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 발명이 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.
- [0060] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.
- [0061] 다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조한다.
- [0062] 이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0063] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 클라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [0064] 이때 조분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.
- [0065] 상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대해 건조를 수행

한다.

- [0066] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.
- [0067] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄한다.
- [0068] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μm 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급한다.
- [0070] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분쇄 또는 분급된 중합체에 표면 가교하는 단계를 더 수행할 수 있다. 이때 상기 표면 가교제로는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다. 이러한 표면 가교제의 예로는, 다가 알코올 화합물, 다가 알킬렌 카보네이트 화합물 또는 다가 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기와 같은 과정으로 수득된 고흡수성 수지 입자와, 상술한 입자상 항균제와, 선택적으로 킬레이트제와, 유기산 및 실리케이트 염의 혼합물을 고르게 혼합하여 발명의 일 구현예에 의한 고흡수성 수지 조성물을 수득할 수 있다.
- [0072] 이때 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 고흡수성 수지 입자와, 입자상 항균제 등을 반응조에 넣고 혼합하거나, 고흡수성 수지에 입자상 항균제 등을 포함하는 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서와 같은 반응조에 고흡수성 수지와 입자상 항균제 등을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0073] 한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물에서, 상기 고흡수성 수지 입자는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및/또는 개시제를 포함한 단량체 조성물에서 유래한 잔류 철 이온을 전체 단량체에 대해 3ppmw 이하, 혹은 0.1 내지 3ppmw의 함량으로 더 포함할 수 있으며, 이 경우, 이미 상술한 킬레이트제를 함께 포함할 수 있다.
- [0074] 고흡수성 수지 입자의 제조 과정 중에는 통상 레독스 개시제 등의 중합 개시제가 사용되며, 이러한 개시제에서 유래한 철 이온은 단량체 및/또는 고흡수성 수지 입자 내에 잔류할 수 있다. 그런데, 이러한 철 이온은 고흡수성 수지 조성물의 물성 저하를 야기할 수 있는데, 일 구현예의 조성물은 킬레이트제를 함께 포함함에 따라, 상기 철 이온의 잔류량이 줄일 수 있다. 그 결과, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성물은 보다 우수한 물성을 나타낼 수 있다.
- [0075] 상술한 바와 같이 수득된 발명의 일 구현예에 의한 고흡수성 수지 조성물은 우수한 항균/소취 효능 및 기본적인 흡수 특성을 나타낼 수 있다.
- [0077] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [0079] <실시예>
- [0081] **실시예: 고흡수성 수지 조성물의 제조**
- [0082] 실시예 1
- [0083] 아크릴산 단량체 100 중량부에 대하여, 가성소다(NaOH) 38.9 중량부 및 물 103.9 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물에 열중합 개시제인 소듐 퍼셀페이트 0.1 중량부, 광중합 개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 0.01 중량부 및 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.3 중량부를 첨가하여 단량체 조성물을 준비하였다.

- [0084] 상기 단량체 조성물을 내부 온도가 80℃로 유지되며 수은 UV 램프 광원으로 10mW의 세기를 가지는 자외선 조사 장치가 상부에 설치된 연속식 벨트 중합 반응기의 중합벨트 위에서 243 kg/hr의 유량으로 흘러주면서 자외선을 1분간 조사하고, 추가로 2분간 무광원 상태에서 중합 반응을 진행하였다.
- [0085] 중합이 완료되어 나오는 겔 타입 중합 시트는 슈레더타입 커터를 이용하여 1차 커팅한 후 미트 초퍼를 통해 조분쇄하였다. 이후 180℃의 온도에서 30분간 열풍 건조기를 통하여 건조한 뒤, 회전식 믹서를 이용하여 분쇄하고 180 μ m 내지 850 μ m로 분급하여 베이스 수지를 제조하였다.
- [0086] 상기 베이스 수지에 에틸렌글리콜 디글리시딜 에폭사이드(ethylene glycol diglycidyl epoxide) 0.1중량%를 투입하고 균일하게 혼합한 후 140℃에서 1시간 동안 표면 처리 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 획득하였다.
- [0087] 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여, 제품명: Biosafe(화학식 2 포함)의 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제 2중량부를 넣고, Ploughshare blender를 사용하여 500rpm, 2분간 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지 조성물을 실시예 1로 하였다.
- [0089] 실시예 2
- [0090] 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0091] 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여, 제품명: Biosafe(화학식 2 포함)의 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제 2중량부, 99 중량%의 시트릭산이 1 중량%의 소듐 메타실리케이트 염과 혼합된 혼합물 2.02 중량부를 넣고, Ploughshare blender를 사용하여 500rpm, 2분간 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지 조성물을 실시예 2로 하였다.
- [0093] 실시예 3
- [0094] 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0095] 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여, 제품명: Biosafe(화학식 2 포함)의 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제 2중량부, EDTA의 나트륨염(EDTA-2Na) 1중량부를 넣고, Ploughshare blender를 사용하여 500rpm, 2분간 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지 조성물을 실시예 3으로 하였다.
- [0097] 실시예 4
- [0098] 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0099] 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여, 제품명: Biosafe(화학식 2 포함)의 실란계 화합물의 4급 암모늄염을 포함하는 입자상 항균제 2중량부, 99 중량%의 시트릭산이 1 중량%의 소듐 메타실리케이트 염과 혼합된 혼합물 2.02 중량부, EDTA의 나트륨염(EDTA-2Na) 1중량부를 넣고, Ploughshare blender를 사용하여 500rpm, 2분간 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지 조성물을 실시예 4로 하였다.
- [0101]
- [0102] 비교예 1
- [0103] 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다. 이러한 고흡수성 수지 자체를 비교예 1로서 하였다.
- [0105] 고흡수성 수지 물성 평가
- [0106] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 고흡수성 수지 조성물에 대해 하기 방법으로 물성을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0108] (1) 항균/소취 성능 테스트
- [0109] Proteus mirabilis (ATCC 29906)이 390000CFU/ml로 접종된 인공뇨 50ml를 35℃ 오븐에서 12 시간 동안 배양하였다. 이러한 인공뇨 및 12시간 배양한 후의 인공뇨를 대조군으로 하고, 150ml의 염수로 잘 세척하여 CFU(Colony Forming Unit)을 측정하여 이를 통해 대조군의 물성으로 산출하였다.
- [0110] 실시예 또는 비교예의 고흡수성 수지 조성물 2g을 상기 Proteus mirabilis (ATCC 29906)이 390000CFU/ml 로 접종된 인공뇨 50ml에 가하고, 이를 35℃ 오븐에서 12 시간 동안 배양하였다. 이러한 12시간 배양한 후의 인공뇨를 150ml의 염수로 잘 세척하여 CFU(Colony Forming Unit)을 측정하였다. 이를 통해, 각 실시예 및 비교예의 항균/소취 특성을 산출/평가하였다.

[0112] (2) 보수능 (CRC, Centrifugal Retention Capacity)

[0113] 보수능의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 수지 조성물 시료 0.2 g을 티백에 넣고 0.9 % 염수 용액에 30분간 침전한다. 이후 250G (gravity)의 원심력으로 3분간 탈수한 후 염수 용액이 흡수된 양을 측정하였다.

표 1

[0114]

| | 첨가제 | 배양시간 (hr) | CFU/ml | LOG[CFU/ml] | CRC (g/g) |
|-------|--|--------------|-----------|-------------|--------------|
| 대조군 | 고흡수성 수지 미첨가 | 0 | 390000 | 5.6 | |
| | | 12 | 130000000 | 8.1 | |
| 실시예 1 | 고흡수성 수지+ Biosafe(2중량부) | 12 | 9400000 | 7.0 | 35.8 |
| 실시예 2 | 고흡수성 수지+ Biosafe(2중량부)+ 시트릭산+실리카이트염(2.02중량부) | 12 | 6600000 | 6.8 | 35.9 |
| 실시예 3 | 고흡수성 수지+ Biosafe(2중량부)+ 킬레이트제(1중량부) | 12 | 720000 | 5.9 | 35.5 |
| 실시예 4 | 고흡수성 수지+ Biosafe(2중량부)+ 킬레이트제(1중량부)+ 시트릭산+실리카이트염(2.02중량부) | 12 | 1700000 | 6.2 | 35.3 |
| 비교예 1 | 고흡수성 수지 | 12 | 18000000 | 7.3 | 37.9 |

[0115] 상기 표 1을 참고하면, 실시예의 고흡수성 수지 조성물은 기능성 첨가제의 부가에도 불구하고 비교예 대비 적어도 동등 수준의 보수능을 유지하면서도, 향상된 항균/소취 특성을 나타냄이 확인되었다.