



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월11일
(11) 등록번호 10-2623892
(24) 등록일자 2024년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) A61L 15/24 (2006.01)
A61L 15/46 (2006.01) A61L 15/60 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) C08K 5/138 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 3/245 (2013.01)
A61L 15/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0110242
(22) 출원일자 2020년08월31일
심사청구일자 2021년05월11일

(65) 공개번호 10-2021-0038314
(43) 공개일자 2021년04월07일

(30) 우선권주장
1020190121181 2019년09월30일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
JP09030901 A*
KR1020190060588 A*
WO2013073614 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
이진우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김준규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최정예

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 보수능 및 가압 흡수능 등의 고흡수성 수지의 물성의 저하나, 분진 발생의 증가 없이 향상된 박테리아 증식 억제 특성을 나타낼 수 있는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하고, 상기 베이스 수지 분말의 가교 중합체 또는 상기 표면 가교층은 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제를 상기 가교 구조 내부에 포함하는 것이다.

(52) CPC특허분류

A61L 15/46 (2013.01)

A61L 15/60 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

C08K 5/0058 (2013.01)

C08K 5/098 (2013.01)

C08K 5/138 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하고,

상기 베이스 수지 분말의 가교 중합체는 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 항균제를 상기 가교 구조 내부에 포함하고,

상기 방향족 고리를 갖는 유기산염은 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 5 중량부의 함량으로 포함되는 고흡수성 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염은 방향족 고리를 갖는 유기산의 나트륨(Na)염 또는 아연(Zn)염인 고흡수성 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염은 소듐 벤조에이트 또는 아연벤조에이트인 고흡수성 수지.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 항균제는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 또는 이의 알칼리 금속염을 더 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염은 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부의 함량으로 포함되는 고흡수성 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 디올 화합물, 알킬렌 카보네이트 화합물 또는 다가 에폭시 화합물을 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 식 1로 표시되는 박테리아 (Esherichia Coli; ATCC25922) 억제율이 75% 이상으로 되는

고흡수성 수지:

[식 1]

$$\text{박테리아 억제율} = [1 - \{\text{CFU}(12\text{h}) / \text{CFUcontrol}(12\text{h})\}] * 100 (\%)$$

상기 식 1에서, CFU(12h)은 Esherichia Coli (ATCC 25922)의 박테리아가 접종된 인공뇨에 상기 고흡수성 수지를 가한 후, 35℃에서 12 시간 동안 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타내며, CFUcontrol(12h)는 상기 고흡수성 수지를 가하지 않고, 상기 박테리아가 접종된 인공뇨를 동일 조건으로 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타낸다.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 레이저 더스트 측정기로 측정된 결과로부터, 하기 식 2에 따라 산출된 더스트 수(dust number)가 1 내지 5인 고흡수성 수지:

[식 2]

$$\text{더스트 수(dust number)} = \text{Max value} + 30 \text{ sec. value}$$

상기 식 2에서, Max value는 고흡수성 수지를 상기 레이저 더스트 측정기 투입구로 떨어 뜨릴 때, DUST가 최대인 경우의 측정 값을 나타내며, 30 sec. value는 상기 Max value가 나타난 이후 30초간의 측정 값을 나타낸다.

청구항 10

산성기를 포함하고 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 추가 가교하는 단계를 포함하고,

상기 함수겔 중합체의 형성 단계는, 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제의 추가 존재 하에 진행되고,

상기 방향족 고리를 갖는 유기산염은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 5 중량부의 함량으로 사용되는 제 1 항의 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 함수겔 중합체의 형성 단계에서는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 및 상기 향균제를 포함한 단량체 수용액에 대해 가교 중합이 진행되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 10 항에 있어서, 상기 향균제는 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염을 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 상기 베이 스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부의 함량으로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항의 고흡수성 수지를 포함하는 위생용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2019년 9월 30일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0121181 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0002] 본 발명은 보수능 및 가압 흡수능 등의 고흡수성 수지의 물성의 저하나, 분진 발생의 증가 없이 향상된 박테리아 증식 억제 특성을 나타낼 수 있는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 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 등에 다양한 박테리아 증식 억제 성분이나, 소취 또는 항균 기능성 성분을 도입하고자 하는 시도가 이루어진 바 있다.

[0005] 그러나, 이와 같이 박테리아 증식을 억제하는 항균제 등을 고흡수성 수지에 도입함에 있어, 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 나타내면서도, 인체에 무해하고, 경제성을 충족하면서, 고흡수성 수지의 기본적인 물성을 저하시키지 않는 항균제 성분을 선택하여 도입하는 것은 그리 용이하지 않았다.

[0006] 일 예로서, 산화구리 등과 같이, 은, 구리 등의 항균성 금속이온을 함유한 항균제 성분을 고흡수성 수지에 도입하고자 시도된 바 있다. 이러한 항균성 금속이온 함유 성분은 박테리아 등 미생물의 세포벽을 파괴하여 고흡수성 수지에 악취를 유발할 수도 있는 효소를 지닌 박테리아를 사멸시켜 소취 특성을 부여할 수 있다. 그러나, 상기 금속이온 함유 성분의 경우, 인체에 유익한 미생물들까지 사멸할 수 있는 BIOCIDES 물질로 분류되어 있다. 그 결과, 상기 고흡수성 수지를 어린이용 또는 성인용 기저귀 등의 위생용품에 적용하는 경우, 상기 금속이온 함유 항균제 성분의 도입은 최대한 배제되고 있다.

[0007] 한편, 기존에는 상기 박테리아 증식을 억제하는 항균제 등을 고흡수성 수지에 도입함에 있어, 상기 항균제를 고흡수성 수지에 소량 블렌딩하는 방법을 주로 적용하였다. 그러나, 이러한 블렌딩 방법을 적용할 경우, 시간의 경과에 따라 박테리아 증식 억제 특성을 균일하게 유지하기 어려웠던 것이 사실이다. 더구나, 이러한 블렌딩 방법의 경우, 고흡수성 수지 및 항균제를 혼합하거나, 고흡수성 수지의 사용 과정 등에서 항균제 성분의 불균일한 도포성 및 탈리 현상을 초래할 수 있다. 그 결과, 상기 항균제의 블렌딩을 위한 신규 설비를 설치할 필요가 있으며, 고흡수성 수지의 사용 과정에서 다량의 분진이 발생하는 등의 단점 또한 존재하였다.

[0008] 이에 따라, 금속이온 함유 성분 등을 도입하지 않으면서, 박테리아의 증식 억제 특성 및 소취 특성 등을 장시간 동안 균일하게 유지하며, 고흡수성 수지의 기본적 물성을 저하시키지 않고, 분진의 발생 등도 억제할 수 있는 고흡수성 수지 관련 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명은 인체에 유해한 성분의 도입 없이, 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성 등을 균일하게 장시간 동안 유지하며, 보수능 및 가압 흡수능 등의 기본적 물성을 우수하게 유지할 수 있고, 분진 발생의 증가 또한 억제하는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 고흡수성 수지를 포함하여 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성 등을 균일하게 장시간 동안 나타내면서도, 분진 발생이 억제되고, 기본적인 흡수 특성 역시 우수하게 유지하는 위생용품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및

[0012] 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하고,

[0013] 상기 베이스 수지 분말의 가교 중합체 또는 상기 표면 가교층은 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제를 상기 가교 구조 내부에 포함하는 고흡수성 수지를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 산성기를 포함하고 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

[0015] 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

[0016] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 추가 가교하는 단계를 포함하고,

[0017] 상기 함수겔 중합체의 형성 단계 또는 상기 추가 가교 단계는, 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제의 추가 존재 하에 진행되는 상기 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 고흡수성 수지를 포함하는 위생용품을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 고흡수성 수지는 금속이온 등을 함유하지 않는 특정 향균제를 포함하여, 인체에 유해하고 2차적 악취를 유발하는 박테리아만을 선택적으로 증식 억제하는 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 나타낼 수 있다.

[0020] 또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 특정 향균제를 가교 중합시 또는 표면 가교시 적용하여, 베이스 수지 분말을 이루는 가교 중합체 또는 표면 가교층의 내부에 단단히 고정시킴에 따라, 상기 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 장시간 동안 균일하게 나타낼 수 있으며, 상기 향균제의 부가에 의한 물성 저하 없이 우수한 보수능 및 가압 흡수능 등을 유지할 수 있다. 부가하여, 이러한 향균제를 고흡수성 수지의 가교 구조 내에 고정시킴에 따라, 상기 향균제의 부가에 기인하여 다량의 분진이 발생하는 단점 또한 해결할 수 있다.

[0021] 따라서, 상기 고흡수성 수지는 2차적 악취가 특히 문제되는 성인용 기저귀 등 다양한 위생용품에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

- [0025] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는, 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및
- [0026] 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하고,
- [0027] 상기 베이스 수지 분말의 가교 중합체 또는 상기 표면 가교층은 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 항균제를 상기 가교 구조 내부에 포함하는 것이다.
- [0029] 본 발명자들은 은, 구리 등의 항균성 금속이온을 포함한 항균제 성분 대신 고흡수성 수지에 바람직하게 적용할 수 있는 항균제 성분에 대한 연구를 계속하였다. 이러한 계속적인 연구 결과, 방향족 고리를 갖는 유기산염의 항균제 성분을 고흡수성 수지에 도입하는 경우, 보수능 및 가압 흡수능 등의 고흡수성 수지의 기본적인 물성을 저하시키지 않고도, 인체 피부내 존재하는 악취를 유발하는 박테리아의 증식을 억제하는 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 고흡수성 수지에 부여할 수 있음을 확인하였다.
- [0030] 특히, 예를 들어, 소디움 벤조에이트와 같은 방향족 고리를 갖는 유기산염은 식품 또는 화장품 등에 사용 가능할 정도로 인체에 무해하며 안전성이 확보된 성분으로서, BIOCIDES 물질에 해당하지 않으며, 기존의 금속이온 함유 항균제가 갖던 문제점을 해결할 수 있다.
- [0031] 더 나아가, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 이러한 방향족 고리를 갖는 유기산염의 항균제 성분을 가교 중합 또는 표면 가교시 적용하여, 이를 베이스 수지 분말을 이루는 가교 중합체 또는 표면 가교층의 내부 및 그 표면에 단단히 고정된 상태로 포함한다. 따라서, 블렌딩 등을 위한 별도의 설비 없이도, 상기 항균제 성분이 탈리 없이 균일하게 고흡수성 수지에 포함될 수 있고, 고흡수성 수지의 사용 중에 다량의 분진이 발생하는 단점 또한 억제할 수 있다.
- [0032] 그러므로, 일 구현예의 고흡수성 수지는 상기 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 장시간 동안 균일하게 나타낼 수 있으며, 상기 항균제의 부가에 의한 물성 저하 없이 우수한 보수능 및 가압 흡수능 등을 유지할 수 있다. 그 결과, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 2차적 악취가 특히 문제되는 성인용 기저귀 등 다양한 위생용품에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염으로는, 방향족 고리를 갖는 유기산염의 금속염을 사용할 수 있으며, 이의 우수한 박테리아 증식 억제 특성을 고려하여, 방향족 고리를 갖는 유기산의 나트륨(Na)염 또는 아연(Zn)염을 사용할 수 있다. 이러한 방향족 고리를 갖는 유기산염의 보다 구체적인 예로는, 소디움 벤조에이트 또는 아연 벤조에이트를 들 수 있다.
- [0035] 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염은 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 5 중량부, 혹은 0.3 내지 4 중량부, 혹은 0.4 내지 3 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염의 함량이 지나치게 작아지면, 적절한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 나타내기 어려우며, 반대로 이의 함량이 지나치게 커지면, 고흡수성 수지의 보수능 등의 기본적인 물성이 저하될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 표면 가교층에 포함되는 항균제는 상기 방향족 고리를 갖는 유기산염 외에 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 또는 이의 알칼리 금속염을 더 포함할 수 있다. 이러한 성분은 박테리아 등 2차적 악취를 유발하는 세균들의 영양분을 킬레이션 시켜 이들 세균의 대사작용을 억제할 수 있다. 그 결과, 이를 더 포함하는 고흡수성 수지는 보다 향상된 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 나타낼 수 있다.
- [0037] 상기 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염의 종류는 특히 제한되지 않으며, 킬레이트제 등으로 고흡수성 수지에 첨가될 수 있는 것으로 알려진 임의의 성분, 예를 들어, EDTA-2Na 또는 EDTA-4Na 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염은 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부, 혹은 0.3 내지 2 중량부, 혹은 0.4 내지 1 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 이러한 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염을 추가로 사용하여, 악취를 유발하는 박테리아의 성장속도를 더욱 억제하여 우수한 항균 및 소취 특성을 나타낼 수 있다. 다만, 상기 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염의 함량이 지나치게 커지면, 고흡수성 수지의 흡수 특성 저하를 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.
- [0039] 한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 베이스 수지 분말을 이루는 가교 중합체의 내부 가교 구조, 또는 표면 가교층의 가교 구조 내부에 상기 항균제 성분을 포함한 것을 제외하고는, 통상적인 고흡수성 수지의 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 고흡수성 수지는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중

합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

- [0040] 이때, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흥수성 수지에 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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 고흥수성 수지의 제조가 가능해진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 적어도 일부 중화시켜 사용할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 베이스 수지 분말은 이러한 단량체가 내부 가교제를 매개로 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 미세 분말 형태를 가질 수 있다.
- [0044] 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.
- [0045] 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.
- [0046] 또한, 상기 베이스 수지 분말은 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 미세 분말 형태를 가질 수 있다.
- [0047] 한편, 상기 고흥수성 수지는 이러한 베이스 수지 분말의 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함한다.
- [0048] 이러한 표면 가교제의 예로는, 디올 화합물, 알킬렌 카보네이트 화합물 또는 다가 에폭시 화합물 등을 들 수 있으며, 이의 보다 구체적인 예로는, 1,3-프로판디올, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 글리세롤 카보네이트, 또는 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르와 같은 알킬렌글리콜의 디글리시딜 에테르계 화합물 등을 들 수 있으며, 이외에도 고흥수성 수지의 표면 가교제로 사용 가능한 것으로 알려진 임의의 다가 화합물을 별다른 제한없이 모두 사용할 수 있다.
- [0049] 상술한 일 구현예의 고흥수성 수지는 방향족 고리를 갖는 유기산염 등의 항균제 성분을, 예를 들어, 단량체 수용액, 또는 표면 가교액 중에 포함시켜 베이스 수지 분말의 가교 중합체 또는 표면 가교층을 형성함에 따라, 상기 가교 중합체의 내부 가교 구조 또는 표면 가교층의 추가 가교 구조 내부 또는 그 표면에 상기 항균제 성분이 물리적 또는 화학적으로 단단히 고정 또는 결합된 상태로 포함되어 있다. 그 결과, 기존의 블렌딩시와 달리, 항균제 성분의 불균일한 도포, 탈리 및 운송 중의 분리 등이 발생하지 않으며, 전체적으로 항균제 성분이 균일하게 포함되어 장시간 동안 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 안정적으로 나타낼 수 있다. 또한, 고흥수성 수지의 사용시, 상기 항균제 성분에서 유래한 분진 발생 역시 크게 줄일 수 있다.
- [0050] 이와 같은 우수한 박테리아 증식 억제 특성은 후술하는 시험예에서도 입증되는 바와 같이, 하기 식 1로 표시되는 박테리아 (Esherichia Coli; ATCC25922) 억제율이, 75% 이상, 혹은 80% 이상, 혹은 90 내지 100%의 높은 값을 갖는 특성으로부터 뒷받침될 수 있다:

- [0051] [식 1]
- [0052] 박테리아 억제율 = $[1 - \{CFU(12h) / CFU_{control}(12h)\}] * 100 (\%)$
- [0053] 상기 식 1에서, CFU(12h)은 Esherichia Coli (ATCC 25922)의 박테리아가 접종된 인공뇨에 상기 고흡수성 수지를 가한 후, 35℃에서 12 시간 동안 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타내며, CFU_{control}(12h)는 상기 고흡수성 수지를 가하지 않고, 상기 박테리아가 접종된 인공뇨를 동일 조건으로 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타낸다.
- [0054] 또한, 상기 고흡수성 수지는 우수한 분진 억제 특성을 나타낼 수 있으며, 이는 후술하는 시험예에서도 입증되는 바와 같이, 레이저 더스트 측정기로 측정된 결과로부터, 하기 식 2에 따라 산출된 더스트 수(dust number)가 1 내지 5, 혹은 1.2 내지 3.5, 혹은 1.5 내지 2.5의 낮은 값을 갖는 특성으로부터 뒷받침될 수 있다:
- [0055] [식 2]
- [0056] 더스트 수(dust number) = Max value + 30 sec. value
- [0057] 상기 식 2에서, Max value는 고흡수성 수지를 상기 레이저 더스트 측정기 투입구로 떨어 뜨릴 때, DUST가 최대한의 경우의 측정 값을 나타내며, 30 sec. value는 상기 Max value가 나타난 이후 30초간의 측정 값을 나타낸다.
- [0058] 한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합을 진행하여 얻은 함수겔상 중합체에 대해 건조, 분쇄, 분급 및 표면 가교 등을 진행하여 수득될 수 있으며, 필요에 따라 미분 제조립 공정 등을 더 수행할 수 있다.
- [0059] 보다 구체적으로, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 산성기를 포함하고 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0060] 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및
- [0061] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 추가 가교하는 단계를 포함하고,
- [0062] 상기 함수겔 중합체의 형성 단계 또는 상기 추가 가교 단계는, 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제의 추가 존재 하에 진행되는 방법으로 될 수 있다.
- [0063] 구체적인 일 예에서, 상기 함수겔 중합체의 형성 단계에서는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 및 상기 향균제를 포함한 단량체 수용액에 대해 가교 중합이 진행될 수 있다. 이로서, 상기 향균제가 베이스 수지 분말을 이루는 가교 중합체의 가교 구조 내에 포함된 일 구현예의 고흡수성 수지가 얻어질 수 있다.
- [0064] 구체적인 다른 예에서, 상기 추가 가교 단계는 상기 표면 가교제, 방향족 고리를 갖는 유기산염을 포함한 향균제를 포함한 표면 가교액을 사용하여 진행될 수 있다. 이로서, 상기 향균제가 표면 가교층의 추가 가교 구조 내에 포함된 일 구현예의 고흡수성 수지가 얻어질 수 있다.
- [0065] 이와 같이, 함수겔 중합체 및 베이스 수지 분말의 형성을 위한 가교 중합 단계, 또는 표면 가교층 형성을 위한 추가 가교 단계에서, 단량체 수용액 또는 표면 가교액에 향균제 성분을 포함시켜 고흡수성 수지의 제조 공정을 진행함에 따라, 블랜딩 등을 위한 추가 설비 없이 기존 고흡수성 수지의 제조 공정을 통해 향균제 성분을 고흡수성 수지에 도입할 수 있다. 더 나아가, 이미 상술한 바와 같이, 향균제 성분이 표면 가교층 내에 단단히 고정되어 이의 탈리나 불균일한 도포 등을 억제할 수 있고, 고흡수성 수지가 장시간 동안 우수하면서도 균일한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 유지하게 할 수 있다. 부가하여, 고흡수성 수지의 사용 중에 상기 향균제 성분 등에 의해 분진이 발생하는 문제점 또한 억제할 수 있다.
- [0066] 한편, 상기 제조 방법에서 사용 가능한 각 성분, 즉, 단량체, 내부 가교제, 표면 가교제 및 향균제의 종류에 대해서는 이미 일 구현예의 고흡수성 수지에 대해 상세히 설명한 바 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0067] 또한, 상기 제조 방법에서 사용되는 각 향균제 성분의 사용량 또한 이미 상술한 각 향균제 성분의 함유량에 대응할 수 있다. 다만, 상기 향균제 성분이 가교 중합시에 사용될 경우, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부를 기준으로 상술한 함량 범위로 사용하여, 최종 제조된 고흡수성 수지에서도, 베이스 수지 분말 100 중량부에 대해 이와 동등한 함량 범위로 포함되도록 조절할 수 있다.

- [0068] 이하 항균제의 함량 범위에 대한 추가 설명은 생략하고, 고흡수성 수지의 제조 공정을 중심으로 설명하기로 한다.
- [0069] 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에서는, 먼저, 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 합수겔 중합체를 형성한다. 이를 위해, 상기 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 및 수용매를 포함한 단량체 수용액을 사용할 수 있으며, 추가적으로, 단량체 수용액에 상술한 항균제를 더 포함시킬 수 있다.
- [0070] 이때, 상기 중합 개시제로는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 개시제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 상기 중합 개시제로는 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. 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥살레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.
- [0073] 상기 광중합 개시제는 상기 단량체 수용액에 대하여 0.0001 내지 2.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염 (2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라미딘 디하이드로클로라이드 (2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴 (2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산) (4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.
- [0075] 상기 열중합 개시제는 상기 단량체 수용액에 대하여 0.001 내지 2.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.
- [0076] 이들 광중합 개시제 및 열중합 개시제가 함께 사용되는 경우, 열중합 개시제는 중합 개시 직전에 최후로 단량체 수용액에 첨가될 수 있다. 이때, 상술한 항균제의 수용액이 이러한 열 중합 개시제와 함께 혼합되어 단량체 수용액에 첨가될 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 단량체 수용액은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0078] 한편, 이와 같은 단량체 수용액을 열중합 또는 광중합하여 합수겔상 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.

- [0079] 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.
- [0080] 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.
- [0081] 다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조한다.
- [0082] 이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0083] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(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.
- [0084] 이때 조분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.
- [0085] 상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대해 건조를 수행한다.
- [0086] 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 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0087] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄한다.
- [0088] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μ m 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.
- [0089] 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 150 내지 850 μ m인 중합체를 분급한다.
- [0090] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분쇄 또는 분급된 중합체에 표면 가교하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0091] 상기 단계는, 베이스 수지 분말의 표면 가교 밀도를 높이기 위해 표면 가교제를 사용하여 추가 가교를 수행하고 표면 가교층을 형성시키는 단계로, 가교되지 않고 표면에 남아 있던 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 불포화 결합이 상기 표면 가교제에 의해 추가 가교되어, 표면 가교 밀도가 높아진 고흡수성 수지가 형성된다. 이러한 열처리 공정으로 표면 가교 밀도, 즉 외부 가교 밀도는 증가하게 되는 반면 내부 가교 밀도는 변화가 없어, 제조된 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지는 내부보다 외부의 가교 밀도가 높은 구조를 갖게 된다.
- [0092] 이러한 표면 가교 단계에서는, 이미 상술한 바와 같이, 상기 표면 가교제, 방향족 고리를 갖는 유기산염 및 선택적으로 EDTA 또는 이의 알칼리 금속염을 포함한 항균제 및 수용매를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 진행할 수 있다.
- [0093] 상기 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.001 내지 2 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상, 0.01 중량부 이상, 또는 0.02 중량부 이상이고, 1.5 중량부 이하, 1 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 표면 가교제의 함량 범위를 상

술한 범위로 조절하여 우수한 흡수 성능 및 통액성 등 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

- [0094] 또한, 상기 표면 가교액을 베이스 수지 분말과 혼합하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교액과, 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0095] 상기 표면 가교 공정은 약 80℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면 가교 공정은 약 100℃ 내지 약 220℃, 또는 약 120℃ 내지 약 200℃의 온도에서, 약 20 분 내지 약 2 시간, 또는 약 40 분 내지 약 80 분 동안 수행될 수 있다. 상술한 표면 가교 공정 조건의 충족 시 베이스 수지 분말의 표면이 충분히 가교되어 가압 흡수능이나 통액성이 증가될 수 있다.
- [0096] 상기 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 한편, 이상에서 예시적으로 설명한 공정을 통해, 표면 가교 공정까지를 진행하면, 고흡수성 수지가 제조 및 제 공될 수 있다. 이러한 고흡수성 수지는 표면 가교층 내에 상술한 특정 항균제 성분이 단단하게 고정된 상태로 포함되어, 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 소취 특성을 나타낼 수 있고, 기본적인 흡수 특성 역시 우수하게 유지할 수 있다.
- [0098] 이에 이러한 고흡수성 수지는 다양한 위생용품, 예를 들어, 어린이용 종이기저귀나, 성인용 기저귀 또는 생리대 등에 바람직하게 포함 및 사용될 수 있으며, 특히, 박테리아 증식에 기인한 2차적 악취가 특히 문제되는 성인용 기저귀에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0099] 이러한 위생용품은 흡수체 중에 일 구현예의 고흡수성 수지가 포함됨을 제외하고는 통상적인 위생용품의 구성에 따를 수 있다.
- [0101] 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.
- [0103] <실시예>
- [0104] **실시예 및 비교예: 고흡수성 수지의 제조**
- [0106] 비교예 1:
- [0107] 교반기, 온도계를 장착한 3 L 유리 용기에 아크릴산 484 g, 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (PEGDA 400, Mw=400) 2100 ppmw, 광개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 80 ppmw를 첨가하여 용해시킨 후, 31.5 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 643 g을 첨가하여 수용성 불포화 단량체 수용액을 제조하였다(중화도: 70 mol%; 고형분 함량: 45.8 중량%).
- [0108] 상기 수용성 불포화 단량체 수용액의 온도가 중화열로 인해 상승 후 40 ℃로 되면, 이 혼합액을 열중합 개시제 인 소듐 퍼설파이트(sodium persulfate; SPS) 2400 ppmw가 담겨 있는 용기에 담은 후, 1 분간 자외선을 조사 (조사량: 10 mV/cm²)하여 UV 중합을 실시하고 80 ℃의 오븐에서 120 초 동안 열을 가하여 에이징(aging)시켜 함 수겔상 중합체 시트를 획득하였다.
- [0109] 획득한 함수겔상 중합체 시트를 홀 사이즈(hole size)가 16 mm인 쇼퍼(chopper)를 통과시켜 가루(crumb)를 제조 하였다. 상기 가루(crumb)를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 185 ℃의 핫 에어(hot air)를 15 분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함 수량은 2중량% 이하가 되도록 하였다. 이렇게 건조 공정을 거쳐, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 베이스 수지 분말을 얻었다.
- [0110] 한편, 상기 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교(추가 가교)를 위해, 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.1 중량부, 프로필렌글리콜 0.5 중량부 및 1,3-프로판디올의 0.2 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를

사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190℃의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 비교예 1의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0112] 비교예 2:

[0113] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 표면 가교까지 진행하여 고흡수성 수지를 제조하였다. 이러한 고흡수성 수지 100 중량부에 소듐 벤조에이트 2 중량부를 Plough share 믹서로 건식 블렌딩하여 비교예 2의 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[0115] 비교예 3:

[0116] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 표면 가교까지 진행하여 고흡수성 수지를 제조하였다. 이러한 고흡수성 수지 100 중량부에 소듐 벤조에이트 0.5 중량부 및 EDTA-4Na 0.5 중량부를 Plough share 믹서로 건식 블렌딩하여 비교예 3의 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[0118] 실시예 1:

[0119] 비교예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다.

[0120] 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.1 중량부, 프로필렌글리콜 0.5 중량부, 1,3-프로판디올의 0.2 중량부 및 소듐 벤조에이트 2 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190℃의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 1의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0122] 실시예 2:

[0123] 비교예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다.

[0124] 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.1 중량부, 프로필렌글리콜 0.5 중량부, 1,3-프로판디올의 0.2 중량부, 소듐 벤조에이트 0.5 중량부 및 EDTA-4Na 0.5 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190℃의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 2의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0126] 실시예 3:

[0127] 비교예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다.

[0128] 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.4 중량부, 에틸렌 카보네이트의 0.32 중량부, 프로필렌 카보네이트의 0.32 중량부 및 소듐 벤조에이트 2 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190℃의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 3의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0130] 실시예 4:

[0131] 비교예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다.

[0132] 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.4 중량부, 에틸렌 카보네이트의 0.32 중량부, 프로필렌 카보네이트의 0.32 중량부, 소듐 벤조에이트 0.5 중량부 및 EDTA-4Na 0.5 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190℃의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 4의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0133] 실시예 5:

[0134] 교반기, 온도계를 장착한 3 L 유리 용기에 아크릴산 484 g, 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (PEGDA 400, Mw=400) 2100 ppmw, 광개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 80 ppmw를 첨가하여 용해시킨 후, 31.5 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 643 g을 첨가하여 수용성 불포화 단량체 수용액을 제조하였다(중화도: 70 mol%; 고형분 함량: 45.8 중량%).

[0135] 상기 수용성 불포화 단량체 수용액의 온도가 중화열로 인해 상승 후 40 ℃로 되면, 이 혼합액을 열중합 개시제인 소듐 퍼설파이트(sodium persulfate; SPS) 2400 ppmw와, Sodium benzoate(20 중량% 수용액) 51.6g (소디

움 벤조에이트: 아크릴산 100 중량부 기준 2 중량부)를 사전 혼합한 용액이 담겨 있는 용기에 담은 후, 1 분간 자외선을 조사(조사량: 10 mV/cm²)하여 UV 중합을 실시하고 80 °C의 오븐에서 120 초 동안 열을 가하여 에이징(aging)시켜 흡수겔상 중합체 시트를 수득하였다.

[0136] 수득한 흡수겔상 중합체 시트를 홀 사이즈(hole size)가 16 mm인 초퍼(chopper)를 통과시켜 가루(crumb)를 제조하였다. 상기 가루(crumb)를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 185 °C의 핫 에어(hot air)를 15 분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2중량% 이하가 되도록 하였다. 이렇게 건조 공정을 거쳐, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 베이스 수지 분말을 얻었다.

[0137] 한편, 상기 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교(추가 가교)를 위해, 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.1 중량부, 프로필렌글리콜 0.5 중량부 및 1,3-프로판디올의 0.2 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190°C의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 5의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0139] 실시예 6:

[0140] 교반기, 온도계를 장착한 3 L 유리 용기에 아크릴산 484 g, 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA 400, Mw=400) 2100 ppmw, 광개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 80 ppmw를 첨가하여 용해시킨 후, 31.5 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 643 g을 첨가하여 수용성 불포화 단량체 수용액을 제조하였다(중화도: 70 mol%; 고형분 함량: 45.8 중량%).

[0141] 상기 수용성 불포화 단량체 수용액의 온도가 중화열로 인해 상승 후 40 °C로 되면, 이 혼합액을, 열중합 개시제인 소듐 퍼설페이트(sodium persulfate; SPS) 2400 ppmw, Sodium benzoate(20 중량% 수용액) 13g (아크릴산 100 중량부 기준 0.5 중량부) 및 EDTA-4Na dehydrate(20 중량% 수용액) 13g (아크릴산 100 중량부 기준 0.5 중량부)를 사전 혼합한 용액이 담겨 있는 용기에 담은 후, 1 분간 자외선을 조사(조사량: 10 mV/cm²)하여 UV 중합을 실시하고 80 °C의 오븐에서 120 초 동안 열을 가하여 에이징(aging)시켜 흡수겔상 중합체 시트를 수득하였다.

[0142] 수득한 흡수겔상 중합체 시트를 홀 사이즈(hole size)가 16 mm인 초퍼(chopper)를 통과시켜 가루(crumb)를 제조하였다. 상기 가루(crumb)를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 185 °C의 핫 에어(hot air)를 15 분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2중량% 이하가 되도록 하였다. 이렇게 건조 공정을 거쳐, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 베이스 수지 분말을 얻었다.

[0143] 한편, 상기 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교(추가 가교)를 위해, 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 물 4.1 중량부, 프로필렌글리콜 0.5 중량부 및 1,3-프로판디올의 0.2 중량부를 포함한 표면 가교액을 혼합 및 제조하였다. 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 상기 표면 가교액을 1000rpm의 paddle type 믹서를 사용해 분사하였다. 이후, 175 내지 190°C의 온도에서 65 분간 열처리하여 표면 가교를 진행하고, 실시예 6의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0145] **고흡수성 수지 물성 평가**

[0146] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 고흡수성 수지 조성물에 대해 하기 방법으로 물성을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0148] (1) 박테리아 증식 억제 성능 테스트

[0149] Esherichia Coli (ATCC 25922)이 2500 CFU/ml로 접종된 인공뇨 50ml를 35°C 오븐에서 12 시간 동안 배양하였다. 이러한 인공뇨 및 12시간 배양한 후의 인공뇨를 대조군으로 하고, 150ml의 염수로 잘 세척하여 CFU(Colony Forming Unit; CFU/ml)를 측정하여 이를 통해 대조군의 물성으로 산출하였다.

[0150] 실시예 또는 비교예의 고흡수성 수지 2g을 상기 Esherichia Coli (ATCC 25922)이 2500 CFU/ml로 접종된 인공뇨 50ml에 가하고, 1분간 흔들에 골고루 섞이게 하였다. 이를 35°C 오븐에서 12 시간 동안 배양하였다. 이러한 12 시간 배양한 후의 인공뇨를 150ml의 염수로 잘 세척하여 CFU(Colony Forming Unit; CFU/ml)를 측정하였다.

[0151] 이러한 각 측정 결과를 하기 식 1로 표시되는 박테리아 (Esherichia Coli; ATCC25922) 증식율로 산출하여, 이를

근거로 각 실시예 및 비교예의 박테리아 증식 억제 특성을 평가하였다:

[0152]

[식 1]

[0153]

박테리아 억제율 = $[1 - \{CFU(12h) / CFU_{control}(12h)\}] * 100$ (%)

[0154]

상기 식 1에서, CFU(12h)은 Esherichia Coli (ATCC 25922)의 박테리아가 접종된 인공뇨에 상기 고흡수성 수지를 가한 후, 35°C에서 12 시간 동안 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타내며, CFU_{control}(12h)는 상기 고흡수성 수지를 가하지 않고, 상기 박테리아가 접종된 인공뇨를 동일 조건으로 배양시켰을 때, 증식된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml), 즉, 상기 대조건에 대해 측정된 박테리아의 단위 인공뇨 부피당 개체 수(CFU/ml)를 나타낸다.

[0156]

(2) 더스트 수 (Dust number)

[0157]

고흡수성 수지의 dust 정도를 레이저로 측정할 수 있는 Dustview II (Palas GmbH 제작)를 이용하여 분석하였다. 30 g의 SAP 시료를 이용하여 dust number를 측정하였다. 작은 입자들과 특정 물질들이 굵은 알갱이보다 느린 속도로 떨어지기 때문에 dust number는 하기 식 2에 따라 산출된 값으로 결정되었다:

[0158]

[식 2]

[0159]

더스트 수(dust number) = Max value + 30 sec. value

[0160]

상기 식 2에서, Max value는 고흡수성 수지를 상기 레이저 더스트 측정기 투입구로 떨어 뜨릴 때, DUST가 최대인 경우의 측정 값을 나타내며, 30 sec. value는 상기 Max value가 나타난 이후 30초간의 측정 값을 나타낸다.

[0162]

(3) 보수능 (CRC, Centrifugal Retention Capacity)

[0163]

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.2에 따라 흡수성 수지에 대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 보수능을 측정하였다. 고흡수성수지 W₀(g, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 생리 식염수에 침수했다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3분간 돌기를 뺀 후에 봉투의 질량 W₂(g)을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W₁(g)을 측정했다.

[0164]

이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

[0165]

[계산식 1]

[0166]

$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)] / W_0(g)\} - 1$

[0167]

상기 계산식 1에서,

[0168]

W₀(g)는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

[0169]

W₁(g)는 흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,

[0170]

W₂(g)는 상온에 0.9 중량%의 생리 식염수에 흡수성 수지를 30분 동안 침수한 후에, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

[0172]

(4) 가압 흡수능 (AUP, Absorption under Pressure)

[0173]

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 242.2의 방법에 따라 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)을 측정하였다.

[0174]

먼저, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온, 습도 50%의 조건 하에서 철망상에 고흡수성 수지 W₀(g, 0.90 g)을 균일하게 살포하고 그 위에 4.83 kPa (0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은 외경이 60 mm보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W₃(g)을 측정하였다.

[0175]

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90 mm로 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화 나트륨으로

구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90 mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

[0176] 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 AUP(g/g)를 산출하여 가압 흡수능을 확인하였다.

[0177] [계산식 2]

[0178] $AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)] / W_0(g)$

[0179] 상기 계산식 2에서,

[0180] $W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

[0181] $W_3(g)$ 는 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

[0182] $W_4(g)$ 는 하중(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 흡수성 수지에 수분을 공급한 후의 수분이 흡수된 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

표 1

[0183]

	배양시간 (hr)	CFU/ml	식 1의 박테리아 억제율(%)	CRC (g/g)	AUP (g/g)	식 2의 더스트 수
대조군	0	2500	-			
	12	47,000,000,000	0			
비교예 1	12	13,000,000,000	약 72.3	28.5	25.7	2.2
비교예 2	12	150,000,000	약 99.7	27.6	24.6	6.1
비교예 3	12	180,000,000	약 99.7	27.5	24.3	10
실시예 1	12	5,300,000	약 100	29.4	25.7	2
실시예 2	12	14,000,000	약 100	28.6	25.9	2.1
실시예 3	12	4,000,000	약 100	29.6	25.9	2.1
실시예 4	12	10,200,000	약 100	29.3	25.8	2
실시예 5	12	92,000	약 100	29.5	23.9	2.1
실시예 6	12	1,300,000	약 100	29.1	23.8	2.2

[0184] 상기 표 1을 참고하면, 실시예의 고흡수성 수지는 비교예에 비해 우수한 박테리아 증식 억제 특성 및 이에 따른 우수한 소취 특성, 또는 낮은 분진 발생 특성을 나타내면서도, 보수능 및 가압 흡수능 등의 실질적 저하가 없음이 확인되었다.