(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월08일
(11) 등록번호 10-2322774
(24) 등록일자 2021년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 251/00 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 251/00 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0156782
(22) 출원일자 2019년11월29일
심사청구일자 2019년11월29일
(65) 공개번호 10-2021-0067312
(43) 공개일자 2021년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
CN104672387 A*
KR101718473 B1*
KR1020160063981 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
욱성화학주식회사
부산광역시 금정구 개좌로 174 (회동동)
(72) 발명자
박웅철
부산광역시 금정구 금강로 502, 303동 504호
정용송
경상남도 양산시 물금읍 오봉로 165, 107동 1507호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이수열

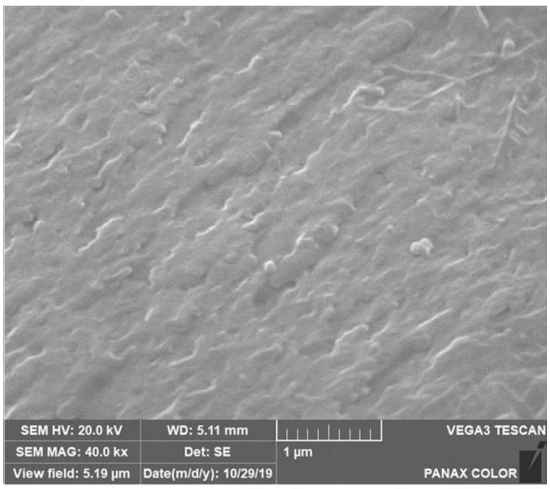
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **폴리이타콘산 기반 생분해성 고흡수성 수지 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이타콘산; 전분; 아크릴산 유도체; 및 가교제;를 포함하는 혼합물을 중합반응 및 가교반응시켜 제조된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제공하고, 본 발명의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법은 수용성 및 생분해성을 가지고 있어 폐기에 의한 환경 부담이 적은 흡수성이 우수한 생분해성 고분자이고, 또한, 환경 친화적인 원료를 주원료로 사용하여 제조하므로, 이를 위생용품에 적용했을 때, 인체에 무해하고 피부 자극을 감소시킬 수 있고, 저가의 원료를 사용함으로써, 제조비용을 감소시켜 가격경쟁력 면에서 유리한 제품을 개발할 수 있다.

대 표 도 - 도5



실시예 1 (IA+OS+AA)

(52) CPC특허분류
C08F 222/02 (2013.01)
C08J 3/245 (2013.01)
C08L 3/02 (2013.01)
(72) 발명자
정종식
부산광역시 연제구 아시아드대로 22번길 36, 102동 801호
김현준
경기도 용인시 수지구 만현로 99, 605동 1103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050526
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 바이오매스 유래 소재를 이용한 생분해성 고흡수성 고분자 수지 및 이를 적용한 Disposable diaper 제품 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 욱성화학(주)
연구기간 2014.10.01 ~ 2021.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

이타콘산;

전분;

아크릴산 유도체; 및

가교제;를 포함하는 혼합물을 중합반응 및 가교반응시켜 제조되는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체이고,

상기 전분이 산화 옥수수 전분을 포함하고,

상기 아크릴산 유도체는 아크릴산을 포함하고,

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA) 및 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA)을 포함하고,

상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체는

상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비닐중합체;

상기 비닐 중합체에 그래프트된 전분;

상기 전분에 그래프트된 폴리이타콘산;

상기 전분에 그래프트된 폴리아크릴산 유도체;

상기 전분에 그래프트된 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체; 및

상기 비닐 중합체, 폴리이타콘산, 폴리아크릴산 유도체, 및 상기 이타콘산- 아크릴산 유도체 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 가교하는 가교제;를 포함하고,

상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 표면 가교층을 추가로 포함하는 것인, 폴리이타콘산 그래프트 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합반응이 라디칼 반응 및 축합 반응을 포함하고,

상기 라디칼 반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행되고,

상기 축합반응이 상기 전분의 히드록시기와, 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복시기와의 에스터화 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 가교반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으부터 선택된 1종 이상의 비닐기와 상기 가교제의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

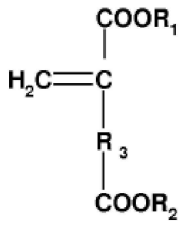
삭제

청구항 7

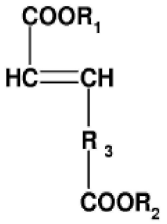
제1항에 있어서,

상기 이타콘산은 하기 구조식 1 내지 3으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체.

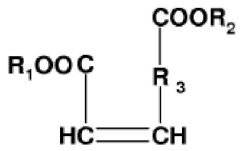
[구조식 1]



[구조식 2]



[구조식 3]



상기 구조식 1 내지 3에서,

R_1 및 R_2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C18의 알킬기, C5 내지 C18의 시클릭알킬기, 또는 C6 내지 C18의 아릴기이고,

R_3은 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C18의 알킬렌기, C5 내지 C18의 시클릭알킬렌기, 또는 C6 내지 C18의 아릴렌기이다.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 그래프트가 에스터 결합, 이온 결합, 및 수소결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 포함하는 흡수성 소재.

청구항 15

삭제

청구항 16

(a) 전분, 이타콘산, 아크릴산 유도체, 가교제 및 중화제를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 혼합용액에 개시제를 첨가하고 반응시켜 제1항의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

단계 (b) 이후에,

상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체와 표면가교액을 첨가하고 반응시켜 표면 가교층이 형성된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조하는 단계 (c);를 추가로 포함하고,

상기 전분이 산화 옥수수 전분을 포함하고,

상기 아크릴산 유도체는 아크릴산을 포함하고,

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA) 및 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA)을 포함하고,

상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체는

상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비닐중합체;

상기 비닐 중합체에 그래프트된 전분;

상기 전분에 그래프트된 폴리이타콘산;

상기 전분에 그래프트된 폴리아크릴산 유도체;

상기 전분에 그래프트된 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체; 및

상기 비닐 중합체, 폴리이타콘산, 폴리아크릴산 유도체, 및 상기 이타콘산- 아크릴산 유도체 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 가교하는 가교제;를 포함하는 것인, 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 개시제가 과산화물, 아조 화합물, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 과황산염, 과황산암모늄, 과황산나트륨 과황산칼륨, 과산화수소(H_2O_2), 및 터티오부틸히드로퍼옥시드(tertiobutylhydroperoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 중화제가 비금속 수산화물, 수산화암모늄, 알킬 아민을 포함하는 유기 염기 화합물 및 히드록시기를 포함하는 유기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 표면가교액은 알코올 화합물; 알킬렌 카보네이트 화합물; 폴리아민 화합물; 에폭시 화합물; 유기 카복시산 화합물; 다가금속염; 및 무기화합물;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리이타콘산 기반의 생분해성 고흡수성 수지 및 그의 제조방법 에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이타콘산(Itaconic Acid)등의 생분해성 단량체를 기반으로 제조된 생분해성 고흡수성 수지 및 그의 제조방법 에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고흡수성 고분자는 높은 흡수성과 보수성을 갖고 있어 위생 용품을 시작으로 농업·원예, 유통 자재, 토목·건축, 의료, 장난감까지 폭넓은 소재로 사용이 되고 있다. 특히 최근에는 적절한 Gel 물성을 갖는 동시에 접착성을 소유한 흡수성 고분자가 각종 전자기기의 부품소재로서도 활용되는 연구가 진행 중이다.

[0003] 고흡수성 고분자의 합성에는, 일반적으로 원유로부터 정제 되는 폴리아크릴산 나트륨 가교체 등 아크릴산계 수지등을 원료로서 이용되곤 하지만 아크릴산계는 난분해성으로 일회용 기저귀 등에 사용되었을 때, 폐기시 환경문제를 일으키는 것이 우려되고 있다. 따라서 최근에 생분해성을 가지며, 흡수력이 우수한 재료로서 셀룰로오스 유도체를 이용하는 것이 시도되고 있으며 특히 카르복실산염을 구조 중에 포함한 카르복시 메틸 셀룰로오스의 사용이 검토되어 왔다. 예를 들면 카르복시 메틸셀룰로오스를 화학적으로 가교하는 방법, 방사선 가교를 이용하여 가교하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 상기 기술에서는, 셀룰로오스 유도체만을 출발 물질로서 사용할 경우 제조 비용이 높은 문제점이 있으며, 가교부와 카르복시메틸셀룰로오스 사이의 결합은 에테르 결합이므로 화학적으로 안정하여 생분해성 관점에서도 문제점이 있었다.

[0004] 한편, 셀룰로오스, 키틴, 키토산 등을 원료로 생분해성과 흡수력 및 흡수속도가 기존의 아크릴산계 수지에 필적할 수 있는 고흡수성 고분자의 합성 방법이 소개되었지만, 에스테르 가교반응을 진행 시키기 위해 선택된 용매들에 대한 용해도가 극히 낮아서 카르복실메틸셀룰로오스(CMC)등의 일부 천연물 재료에만 효과가 있었다. 그러나, 이 또한 용매의 용해도가 낮아서 고온의 장시간의 용해 및 분산 시간이 필요하였으며 생성된 수지의 수율도 낮은 문제점이 있었다. 그리고 셀룰로오스계 소재를 에테르 결합이 아닌 높은 생분해성을 나타내는 에스테르 결합으로 가교하는 방법으로서 호박산 무수물을 이용하는 방법이 발표되었으나, 얻을 수 있는 흡수성 재료 내에 포함된 카르복실산 나트륨염의 함유량이 적기 때문에, 흡수속도가 늦은 가교체 밖에는 얻을 수 없는 문제점이 있었다. 따라서, 위생용품에 적용될 수 있는 소재로 폴리아크릴산 나트륨 가교체의 대체할 수 있는 소재를 개발하여 생분해성, 환경친화성을 만족시키는 동시에 높은 흡수성 및 흡수속도를 가지는 고분자의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 한편 IA(Itaconic Acid)는 분자 중에 2개의 Carboxylic Acid기를 갖고 있는 수용성 Monomer이며 발효법을 통하여 생성되는 Bio-Mass유래 물질로서 화학특성과 안전성이 입증되어서 IA 및 IA 유도체는 화학공업분야 및 의료분야까지 용도가 확장 되고 있는 추세이다. 특히 최근에는 IA를 기반으로 라디칼 중합 및 가교반응을 통하여

[0006] 제조된 PIA(Poly Itaconic Acid) Hydro-gel 수지는 흡수성이 우수하고 분해성을 소유하여 토양의 보수성을 증가시키는 개선 재료등 다양한 분야에의 용도 확장이 예상 되고 있다. 그러나 이러한 PIA Hydrogel 수지는 기계적 강도, 특히 수분이 흡수되어 팽창된 상태에서의 압축강도, 즉 Gel 강도가 취약하며 압력하 흡수능력도 떨어지는 단점이 있어서 개선이 요구되는 실정이다.

[0007] 한편 PVA 수지는 필름의 접착제등 다양한 용도분야에 범용적으로 사용된 수용성 수지로서 생체적합성 및 생분해성을 갖고 있으며 특히 역학적 특성도 우수하여 흡수성 수지의 Gel소재로서 다양한 연구가 진행 중에 있다. 그러나 이러한 PVA 기반의 Gel 수지는 흡수능력이 제한되어 있어서 용도전개의 걸림돌이 되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 수용성 및 생분해성을 가지고 있어 폐기에 의한 환경부담이 적은, 전분이 포함된 폴리이타콘산 기반의 생분해성 고흡수성 수지를 제공하는 데 있다.

[0009] 또한, 이를 위생용품에 적용했을 때, 인체에 무해하고 피부 자극을 감소시키는 생분해성 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

[0010] 또한, 저가의 원료를 사용함으로써, 제조비용을 감소시켜 가격경쟁력 면에서 유리한 흡수성 제품을 개발하는 데 유용한 소재를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 이타콘산; 전분; 아크릴산 유도체; 및 가교제;를 포함하는 혼합물을 중합반응 및 가교반응시켜 제조된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 제공된다.

[0012] 또한 상기 중합반응이 라디칼 반응 및 축합 반응을 포함하고, 상기 라디칼 반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행되고, 상기 축합 반응이 상기 전분의 히드록시기와, 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복시기와의 에스터화 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0013] 또한 상기 가교반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비닐기와 상기 가교제의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행될 수 있다.

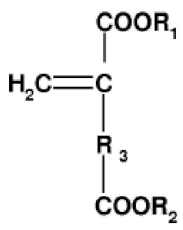
[0014] 또한 상기 전분은 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 타피오카 전분, 감자 전분, 고구마 전분, 밀 전분, 쌀 전분, 사고 전분 및 이들의 변성전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한 상기 변성 전분은 산화 전분, 산처리 전분, 에스테르 전분, 에테르 전분, 인산가교 전분 및 아세틸아디핀산 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

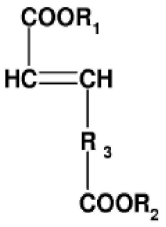
[0016] 또한 상기 전분은 변성 옥수수 전분이고, 상기 변성 옥수수 전분은 산화 옥수수 전분, 히드록시에틸화 마치종(dent) 옥수수 전분, 히드록시프로필화 가교화 마치종 옥수수 전분 및 히드록시프로필화 가교화 정제(waxy) 옥수수 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 또한 상기 이타콘산은 하기 구조식 1 내지 3으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0018] [구조식 1]

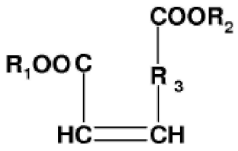
[0019] 

[0020] [구조식 2]



[0021]

[0022] [구조식 3]



[0023]

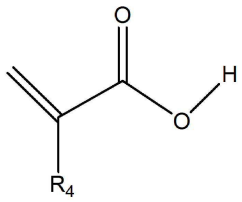
[0024] 상기 구조식 1 내지 3에서,

[0025] R_1 및 R_2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C18의 알킬기, C5 내지 C18의 시클릭알킬기, 또는 C6 내지 C18의 아릴기이고,

[0026] R_3은 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C18의 알킬렌기, C5 내지 C18의 시클릭알킬렌기, 또는 C6 내지 C18의 아릴렌기이다.

[0027] 또한 상기 아크릴산 유도체는 하기 구조식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0028] [구조식 4]



[0029]

[0030] 상기 구조식 4에서,

[0031] R_4는 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

[0032] 또한 상기 아크릴산 유도체는 아크릴산, 메타크릴산 및 메틸메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0033] 또한 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체는 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비닐 중합체; 상기 비닐 중합체에 그래프트된 전분; 상기 전분에 그래프트된 폴리이타콘산; 상기 전분에 그래프트된 폴리아크릴산 유도체; 상기 전분에 그래프트된 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체; 및 상기 비닐 중합체, 폴리이타콘산, 폴리아크릴산 유도체, 및 상기 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 가교하는 가교제;를 포함할 수 있다.

[0034] 또한 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 상기 그래프트가 에스터 결합, 이온 결합, 및 수소결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.

[0035] 또한 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′-메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′-Methylenebisacrylamide), N,N′-에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′

-Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′-프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′-Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 또한 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 표면 가교층을 추가로 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 포함하는 흡수성 소재가 제공된다.

[0038] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전분, 이타콘산, 아크릴산 유도체, 가교제 및 개시제를 혼합하여 중합시키는 단계;를 포함하는 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0039] 또한 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법이 (a) 전분, 이타콘산, 아크릴산 유도체, 가교제 및 중화제를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합용액에 개시제를 첨가하고 반응시켜 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0040] 또한 상기 개시제가 과산화물, 아조 화합물, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 과황산염, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과산화수소(H_2O_2) 및 터티오부틸히드로퍼옥시드(tertiobutylhydroperoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0041] 또한 상기 중화제가 비금속 수산화물, 수산화암모늄, 알킬 아민을 포함하는 유기 염기 화합물 및 히드록시기를 포함하는 유기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0042] 또한 단계 (b) 이후에, 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체와 표면가교액을 첨가하고 반응시켜 표면 가교층이 형성된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조하는 단계(c)를 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 또한 상기 표면가교액은 알코올 화합물; 알킬렌 카보네이트 화합물; 폴리아민 화합물; 에폭시 화합물; 유기 카복시산 화합물; 다가금속염; 및 무기화합물;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법은 수용성 및 생분해성을 가지고 있어 폐기에 의한 환경 부담이 적고, 높은 흡수성 및 흡수속도를 갖는 생분해성이면서 고흡수성 고분자를 제공할 수 있다.

[0045] 또한, 무독성 소재를 주원료로 사용하여 제조하므로, 이를 위생용품에 적용했을 때, 인체에 친화적이고, 피부 자극을 감소시킬 수 있다.

[0046] 또한, 저가의 원료를 사용함으로써, 제조비용을 감소시켜 가격경쟁력 면에서 유리한 제품을 개발할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 중합체의 FT-IR 분석결과이다.

도 2는 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 중합체의 TGA 분석 결과이다.

도 3은 비교예 1의 SEM 분석 이미지이다.

도 4는 비교예 2의 SEM 분석 이미지이다.

도 5는 실시예 1의 SEM 분석 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0049] 또한, 어떤 구성요소가 “다른 구성요소 상에”, "다른 구성요소 상에 형성되어" 또는 "다른 구성요소 상에 적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0050] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또

는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0052] 이하, 본 발명의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체에 관하여 설명하도록 한다.

[0054] 본 발명은 이타콘산; 전분; 아크릴산 유도체; 및 가교제;를 포함하는 혼합물을 중합반응 및 가교반응시켜 제조된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 제공된다.

[0055] 상기 중합반응이 라디칼 반응 및 축합 반응을 포함하고, 상기 라디칼 반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행되고, 상기 축합 반응이 상기 전분의 히드록시기와, 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복시기와의 에스터화 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0056] 상기 가교반응이 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비닐기와 상기 가교제의 비닐기의 라디칼 반응에 의해 수행될 수 있다.

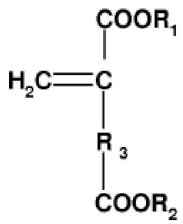
[0057] 상기 전분은 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 타피오카 전분, 감자 전분, 고구마 전분, 밀 전분, 쌀 전분, 사고 전분 및 이들의 변성전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 변성 전분은 산화 전분, 산처리 전분, 에스테르 전분, 에테르 전분, 인산가교 전분 및 아세틸아디핀산 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

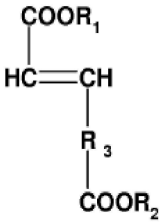
[0059] 상기 전분은 변성 옥수수 전분이고, 상기 변성 옥수수 전분은 산화 옥수수 전분, 히드록시에틸화 마치종(dent) 옥수수 전분, 히드록시프로필화 가교화 마치종 옥수수 전분 및 히드록시프로필화 가교화 정제(waxy) 옥수수 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 산화 옥수수 전분을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 이타콘산은 하기 구조식 1 내지 3으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

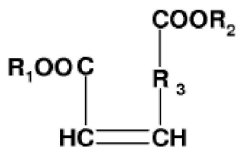
[0061] [구조식 1]

[0062] 

[0063] [구조식 2]

[0064] 

[0065] [구조식 3]

[0066] 

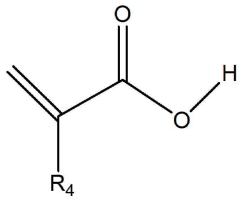
[0067] 상기 구조식 1 내지 3에서,

[0068] R_1 및 R_2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C18의 알킬기, C5 내지 C18의 시클릭알킬기, 또는 C6 내지 C18의 아릴기이고,

[0069] R_3은 각각 독립적으로 원자가 결합, C1 내지 C18의 알킬렌기, C5 내지 C18의 시클릭알킬렌기, 또는 C6 내지 C18의 아릴렌기이다.

[0070] 상기 아크릴산 유도체는 하기 구조식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0071] [구조식 4]

[0072] 

[0073] 상기 구조식 4에서,

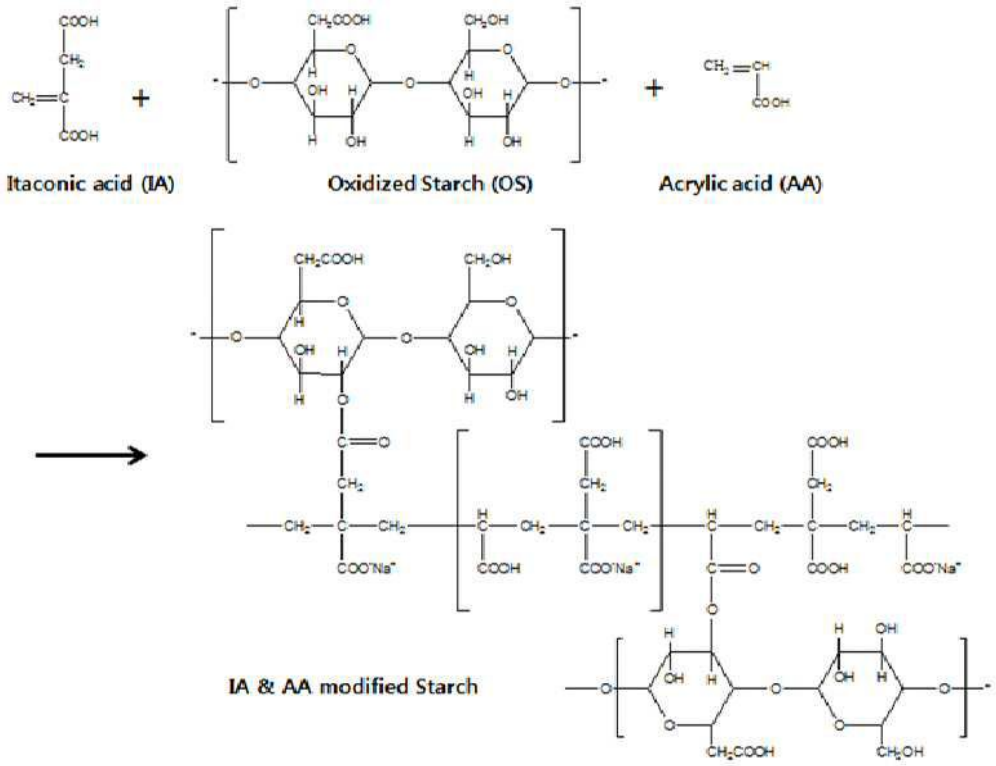
[0074] R_4는 수소원자 또는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

[0075] 상기 아크릴산 유도체는 아크릴산, 메타크릴산 및 메틸메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0076] 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체는 상기 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비닐 중합체; 상기 비닐 중합체에 그래프트된 전분; 상기 전분에 그래프트된 폴리이타콘산; 상기 전분에 그래프트된 폴리아크릴산 유도체; 상기 전분에 그래프트된 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체; 및 상기 비닐 중합체, 폴리이타콘산, 폴리아크릴산 유도체, 및 상기 이타콘산-아크릴산 유도체 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 가교하는 가교제;를 포함할 수 있다.

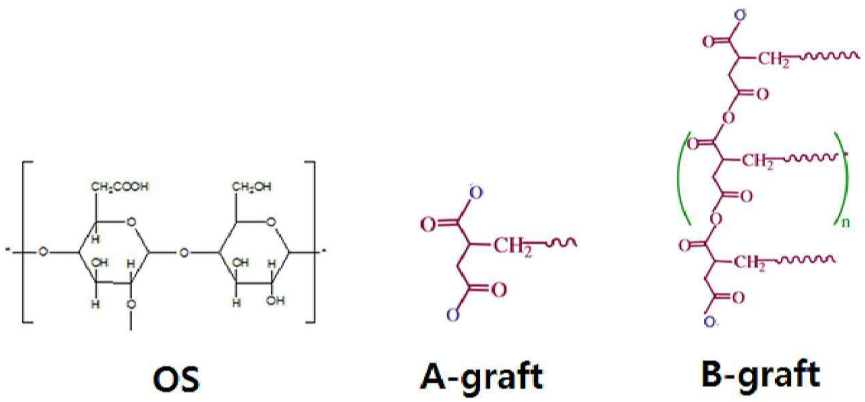
[0077] 하기 Scheme 1 내지 4를 참고하여 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 결합 구조를 파악할 수 있다. 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체는 하기 Scheme 1과 같은 반응을 통해 생성된 공중합체를 포함할 수도 있고, 하기 Scheme 2와 같이 산화전분에 아크릴산 유도체와 A-Graft 또는 B- Graft가 결합할 수도 있고, 아울러 이타콘산과도 유사한 결합이 가능할 수 있다. 또한 하기 Scheme 3과 같이 NaOH등의 알카리 투입에도 불구하고 미량의 이타콘산은 산성을 보유하므로, 산화전분과 상기 이타콘산이 Esterification 반응을 통해 생성된 Starch-semi-itaconate 공중합체를 포함할 수도 있다. 마지막으로 하기 Scheme 4와 같이 전분, 이타콘산 및 아크릴산 유도체 사이에 정전기적 이온 결합 또는 수소결합을 통해 생성된 물리적 결합 구조체도 포함할 수 있다.

[0078] [Scheme 1]



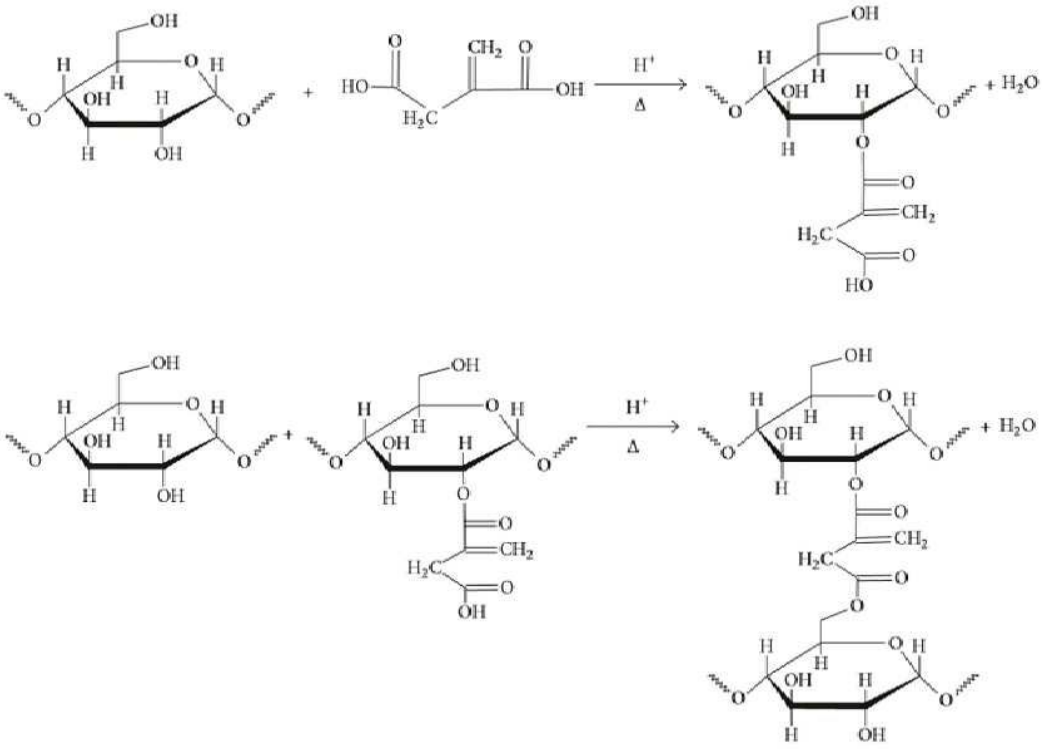
[0079]

[0080] [Scheme 2]



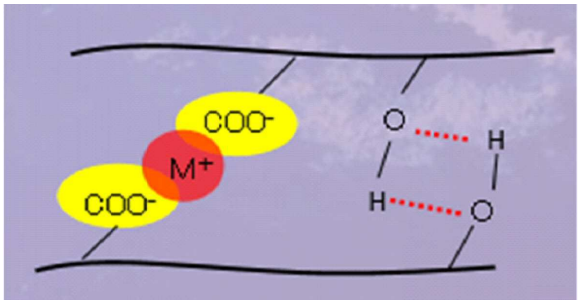
[0081]

[0082] [Scheme 3]



[0083]

[0084] [Scheme 4]



[0085]

[0087] 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 그래프트가 에스터 결합, 이온 결합, 및 수소결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.

[0088] 상기 그래프트는 상기 전분의 히드록시기, 상기 이타콘산의 카르복시기 또는 히드록시기, 상기 아크릴산 유도체의 카르복시기 또는 히드록시기 등 각 수지에 포함된 관능기간의 에스터화 반응을 통한 화학결합, 이온간의 결합을 통한 이온결합 및 물리적으로 연결된 물리결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.

[0089] 바람직하게 상기 그래프트는 상기 전분의 히드록시기와, 상기 이타콘산 또는 아크릴산 유도체의 카르복시기의 반응으로 생성된 에스터 결합; 상기 전분의 히드록시기가 양성자와 결합하여 생성된 양이온($-OH_2^+$)과, 상기 이타콘산 또는 아크릴산 유도체의 카르복시기가 양성자를 해리하여 생성된 음이온($-COO^-$)과의 이온 결합; 및 상기 전분, 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산소 원자와, 상기 전분, 이타콘산 및 아크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수소 원자의 반응으로 생성된 수소 결합;으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.

[0090] 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이

트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′-메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′-Methylenebisacrylamide), N,N′-에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′-Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′-프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′-Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0091] 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 표면 가교층을 추가로 포함할 수 있다.

[0092] 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 고흡수성일 수 있다.

[0093] 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체가 생분해성일 수 있다.

[0094] 본 발명은 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 포함하는 흡수성 소재를 제공한다.

[0095] 본 발명은 상기 흡수성 소재를 포함하는 위생용품을 제공한다.

[0097] 이하, 본 발명의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법에 대해서 설명하도록 한다.

[0098] 본 발명의 폴리이타콘산 그래프트 공중합체의 제조방법은 전분, 이타콘산, 아크릴산 유도체, 가교제 및 개시제를 혼합하여 중합 및 반응시키는 단계;를 포함할 수 있고, 하기에 제조방법을 단계별로 설명하도록 한다.

[0100] 먼저, 전분, 이타콘산, 아크릴산 유도체, 가교제 및 중화제를 포함하는 혼합용액을 제조한다(단계 a).

[0101] 상기 전분은 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 타피오카 전분, 감자 전분, 고구마 전분, 밀 전분, 쌀 전분, 사고 전분 및 이들의 변성전분으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 변성 옥수수 전분을 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 산화 옥수수 전분을 포함할 수 있다.

[0102] 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′-메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′-Methylenebisacrylamide), N,N′-에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′-Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′-프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′-Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0103] 상기 이타콘산을 중합하기 전에 상기 이타콘산을 상기 중화제로 중화처리하는 것이 바람직하다. 상기 중화제는 산성 단량체를 임의의 염기, 예컨대 일가 무기 염기, 예를 들어 $M^{+}[OH^{-}]_{x}$ (여기서 M은 나트륨, 칼륨, 리튬으로부터 선택된 양이온성 모이어티(moiety)를 나타내고 x는 중화염을 제공하는 값을 가짐)를 이용하여 중화 처리할 수 있다. 또한, 비-금속 수산화물, 예컨대 수산화암모늄뿐만 아니라, 1급 아민 (예를 들어 알킬 아민, 예컨대 모노메틸 아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민)을 포함하여 유기 염기 화합물 및/또는 히드록실 (OH)기 관능기를 함유하는 유기 화합물 (예를 들어 에틸렌 글리콜)을 사용할 수 있다.

[0104] 중화의 양을 조정하여 본원의 폴리이타콘산에 존재하는 산성기의 완전 중화 미만으로 제공할 수 있다. 예를 들어, 대표적 단량체인 이타콘산의 경우, 완전 중화는 이타콘산 각각의 몰에 대해 중화제 2몰을 필요로 할 것이라는 것을 이해할 수 있다. 즉, 수산화나트륨 2몰은 이타콘산 1몰의 완전 중화를 제공할 것이고, 2몰 미만의 임의의 양의 수산화나트륨은 부분 중화의 목적하는 결과를 제공할 것이다. 이가 염기를 사용하여 이타콘산을 중화시키는 경우, 이타콘산을 완전히 중화시키기 위하여 선택된 이가 염기의 양은 이타콘산 각각의 몰에 대해 이가 염기 1.0몰일 것이고, 부분 중화시키기 위하여, 이가 염기 1몰 미만을 적용시켜 이타콘산 단량체를 부분 중화시킬 수 있다.

[0105] 상기 중화제는 아민기를 포함하는 유기 염기 화합물 및 히드록시기를 포함하는 유기 화합물일 수 있고, 바람직하게는 수산화 나트륨 용액일 수 있다.

[0106] 마지막으로, 상기 혼합용액에 개시제를 첨가하고 반응시켜 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조한다(단계 b).

[0107] 상기 개시제가 자유 라디칼 개시제, 수용성 라디칼 개시제, 및 수용성 개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예컨대 과산화물 및 아조 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 이용하여 라디칼 개시를 할 수 있으며, 바람직하게는 수용성 라디칼 개시제를 이용할 수 있고 여기서 선택된 개시제를

탈이온수 또는 수혼화성 극성 용매의 조합물에 용해시킴으로써 용액 중에서 제조할 수 있다. 수용성 개시제로는 과황산염, 예컨대 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨이 포함될 수 있고, 이에는 그의 혼합물도 포함된다. 또한, 수용성 개시제로서 과산화수소(H_2O_2), 터티오부틸 히드로퍼옥시드(tertiobutylhydroperoxide), 및 수용성 아조 개시제 등도 포함될 수 있다.

[0108] 단계 (b) 이후에, 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체와 표면가교액을 첨가하고 반응시켜 표면 가교층이 형성된 폴리이타콘산 그래프트 공중합체를 제조하는 단계(c)를 추가로 포함할 수 있다.

[0109] 상기 표면가교액은 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올 등의 다가 알코올 화합물; 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 이소부틸렌 카보네이트, 글리세롤카보네이트, 트리메틸 카보네이트 등의 알킬렌 카보네이트 화합물; 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아미드폴리아민 등의 폴리아민 화합물; 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등의 에폭시 화합물; 유기 카복시산 화합물; 다가금속염; 및 무기화합물;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] 상기 다가금속염은 염화알루미늄, 폴리염화알루미늄, 황산알루미늄, 초산알루미늄, 비스황산칼륨알루미늄, 비스황산나트륨알루미늄, 칼륨명반, 암모늄명반, 나트륨명반, 알루민산나트륨, 염화칼슘, 초산칼슘, 염화마그네슘, 황산마그네슘, 초산마그네슘, 염화아연, 황산아연, 초산아연, 염화지르코늄, 황산지르코늄 및 초산지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0111] 상기 무기 화합물은 실리카(silica), 클레이(clay), 알루미나, 실리카-알루미나 복합재, 티타니아, 아연산화물, 알루미늄 설페이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0112] 표면 가교를 진행하는 데 있어서 상기 표면가교액 단독으로도 사용이 가능하나, 통상적으로 용매를 사용하여 혼합액을 만들어 사용할 수 있다. 이에 사용되는 상기 용매는 물 또는 메탄올과 같은 다가 알코올류 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] 상기 표면가교액을 상기 폴리이타콘산 그래프트 공중합체에 골고루 분사한 후 높은 온도에 노출하게 되면 상기 공중합체의 표면에서 가교결합(축중합)이 진행되어 표면의 가교밀도가 내부보다 증가하게 되고, 이로 인해 가압흡수능(AUL)과 통액성(SPT)을 좋게 만들게 한다.

[0115] [실시예]

[0116] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0118] 실시예 1: 폴리이타콘산-전분-폴리아크릴산 그래프트 공중합체(IA + OS + AA)

[0119] 1L 비이커에 단량체로 아크릴산(Acrylic acid) 50g, 이타코닉산(Itaconic acid) 45g와 산화 옥수수 전분(Oxidized Corn Starch) 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate) 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate) 0.1g 및 물 80g을 혼합 후 교반하였다. 이후 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화를 하면서 중화열이 90℃를 넘지 않게 속도를 조절하여 투입하였다. 단량체액의 온도를 60℃까지 자연 냉각 후 개시제로 쇼듐퍼설페이트(Sodium persulfate, $Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하여 3분간 교반하였다. 상기 개시제와 교반한 상기 단량체액을 표면이 넓은 쟁반에 붓고 덮개를 닫은 후 50℃로 설정된 건조기에 넣고 중합을 진행하였다. 12시간 후 쟁반 덮개를 제거한 후 60℃로 4시간 건조를 하고 쟁반에서 떼어 냉동기에 넣고 얼려 초흡수성 고분자(Super Absorbent Polymer, SAP) 시트를 제조하였다.

[0120] 얼린 상기 초흡수성 고분자(SAP) 시트를 강한 충격을 주어 작은 조각으로 만든 후 조분쇄기로 분쇄하였다. 조분쇄된 SAP를 60℃로 설정된 건조기에 넣고 4시간 건조시켜 수분의 거의 제거하고, 표준체를 이용하여 건조된 SAP를 300~600um로 분급하여 Base-SAP를 제조하고, 큰 입자들은 다시 분쇄하여 분급을 반복하였다.

[0121] 상기 Base-SAP을 표면가교 하기 위해 물 40g와 메탄올 53g에 1,4-부탄디올 5g, 황산알루미늄(18수화물) 1g, 흄실리카(Konasil K200) 1g, 옥살산(Oxalic acid) 1g을 각각 녹여서 표면가교액을 제조하였다. 둥근 플라스크에 상기 Base-SAP 100g을 넣고 교반하면서 상기 표면가교액을 Base-SAP 대비 15wt%로 균질하게 스프레이 하였다. 표면가교층이 형성된 Base-SAP을 170℃로 설정된 회전통에 넣고 약 1시간 회전하면서 가열하여 폴리이타콘산-전

분-폴리아크릴산 그래프트 공중합체(IA + OS + AA)를 수득하였다.

[0123] 실시예 2: 폴리이타콘산-전분-폴리아크릴산 그래프트 공중합체(IA + ST + AA)

[0124] 실시예 1에서 산화 옥수수 전분(Oxidized Corn Starch) 5g을 사용하는 대신에 옥수수 전분(Corn Starch) 5g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이타콘산-전분-폴리아크릴산 그래프트 공중합체(IA + ST + AA)를 제조하였다.

[0126] 비교예 1: 폴리아크릴산 중합체(AA)

[0127] 실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하는 대신에 아크릴산 100g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 120g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.1g을 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아크릴산 중합체(AA)를 제조하였다.

[0129] 비교예 2: 폴리이타콘산 중합체(IA)

[0130] 실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화하는 대신에 이타코닉산 100g, 가교제로 N,N'-메틸렌 비스 아크릴 아미드(N,N′ -Methylenebis(acrylamide)) 0.3g 및 물 100g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 60g으로 중화하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이타콘산 중합체(IA)를 제조하였다.

[0132] 비교예 3: 폴라아크릴산-폴리이타콘산 그라프트 중합체(AA+IA)

[0133] 실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 대신에 아크릴산 50g, 이타코닉산 50g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴라아크릴산-폴리이타콘산 그라프트 중합체(AA+IA)를 제조하였다.

[0135] [시험예]

[0136] 시험예 1: FT-IR 분석

[0137] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 중합체의 FT-IR 분석결과이다. 상기 분석은 FT-IR 기기(제조사: Thermo Scientific, 모델명: Nicolet 380)를 사용하였다.

[0138] 도 1에 따르면, 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 중합체에서 공통적으로 약1700cm^{-1} 부근에서 카보닐기 피크가 관찰되었다.

[0139] 또한 약 3000cm^{-1} 과 3800cm^{-1} 부근에 넓게 형성된 밴드는 산화전분의 -OH기에 기인한 것이고, 약 2918cm^{-1}, 1599cm^{-1}, 1404cm^{-1} 및 1025cm^{-1} 피크는 각각 산화전분의 지방족 C-H, COO-(비대칭), COO-(대칭) 및 C-O 작용기에 기인한 것이다.

[0140] 또한 약 2903 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 1408 cm^{-1} 및 1030cm^{-1} 피크는 각각 실시예 1에 따른 중합체의 그래프팅 구조와 관련된 지방족 C-H, COO-(비대칭), COO-(대칭) 및 C-O 작용기에 기인한 것이다. 그리고 약 1728cm^{-1}에 나타난 피크는 산화전분의 -OH 작용기와 폴리이타콘산(PIA) 또는 폴리아크릴산(PAA)의 -COOH 작용기 사이에 가교반응이 일어난 에스터 C=O 밴드(ester carbonyl band)에 기인한 것이다.

[0142] 시험예 2: 열중량분석(TGA) 분석

[0143] 도 2는 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 중합체의 TGA 분석 결과이다. 상기 분석은 열중량분석(TGA)기기(제조사: METTLER TOLEDO, 모델명: TGA 2)을 사용하여 측정하였다.

[0144] 도 2에 따르면, 분해온도가 각각 비교예 1(AA)은 440℃, 실시예 1(AA+OS+IA)은 361℃, 비교예 2(IA)는 283℃로 나타났다. 분해온도가 낮을수록 생분해가 쉽게 일어날 수 있다.

[0146] 시험예 3: 주사전자현미경(SEM) 분석

[0147] 도 3은 비교예 1, 도 4는 비교예 2, 도 5는 실시예 1의 SEM 분석 이미지이다. 상기 분석은 SEM 기기(제조사: TESCAN, 모델명: Vega 3)을 사용하여 촬영하였다.

[0148] 도 3 내지 5에 따르면, 시료면의 크랙의 크기가 비교예 2(IA), 비교예 1(AA) 및 실시예 1(AA+OS+IA)의 순서로 크게 나타났다. 이것은 미생물에 의한 생분해시 수분과 접촉할 수 있는 표면적과 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

[0150] 시험예 4: 중합체의 성능 분석

[0151] 하기 표 1에 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3에 따른 중합체의 보수능(CRC), 가압흡수능(AUL, @0.3psi), 통액성(SPT) 및 생분해도(KSMISO14851 이용)를 각각 기재하였다.

[0153] 보수능(CRC) 측정

[0154] 비이커에 증류수 200 ml를 넣고 0.9 wt.% NaCl 수용액이 되도록 NaCl을 정량하여 투입하여 용해시킨 후 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3에 따른 중합체 0.2g을 건조된 티백에 정량투입 후, NaCl 수용액이 담긴 비이커에 30분간 침적시킨 후, 원심분리기 300gravity로 3분 동안 원심분리시켜서 표면에 단순 부착된 수분을 완전히 제거한 후, 팽윤된 티백 포함의 무게를 정확히 측량하여 하기와 같은 식 1로 보수능(Swelling Ratio)을 계산하였고, 각 시료 당 세 번씩 측정 후 평균값을 계산하였다.

[0155] [식 1]

[0156] $CRC\ (g/g) = (W_t - W_0) / W_0$

[0157] W_t = 30분간 0.9 wt.% NaCl 수용액 내에서 팽윤된 SAP의 무게

[0158] W_0 = 처음 투입한 SAP의 무게

[0160] 가압흡수능(AUL) 측정

[0161] 자체 제작한 petri dish (d = 118mm, h = 12mm)에 macro-porous sintered glass filter plate (porosity # 0, d = 80mm, h = 7mm)를 포함하는 장비를 사용하였다. 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3에 따른 중합체 (0.9 ± 0.01g)를 폴리에스터 거즈를 놓은 petri dish에 올려놓고, 상기 중합체(SAP)의 주위를 유리실린더 (d = 60mm, h = 50mm)로 막았다. 이후 원통형 피스톤 (테프론 d = 60mm)을 마른 SAP위에 놓고, 0.3 psi의 하중을 상기 SAP에 가하면서 0.9% 염수를 petri dish에 넣어, glass filter를 통해 SAP에 흡수시켰다. 상기 장비 전체는 표면 증발과 염수 농도 변화를 방지를 위해 봉하여 실험하였다. 60분 후 팽윤된 SAP의 무게를 재서 Absorption Under Load (AUL)을 계산하였다.

[0162] [식 2]

[0163] AUL (g/g) = (W1 - W0) / W0

[0164] W0 = 건조된 SAP의 무게

[0165] W1 = 팽윤된 SAP의 무게

[0167] 통액성(SPT) 측정

[0168] 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3에 따른 중합체 0.5g을 통액성 측정기에 0.9 wt% NaCl 수용액을 충분하게 넣고 30분 동안 팽윤시킨다. 측정기 실린더에 0.3 psi (= 106.26g) 하중을 가압한 상태에서 염수를 통과시켜 20ml의 염수가 통과할 될 때까지의 시간 측정하였다.

[0170] 생분해도 측정

[0171] 생분해도 시험방법인 ISO 14851 시험법으로 수액계의 호기성 미생물을 이용하여 플라스틱 재료가 분해될 때 소비되는 산소 소비량을 통해 재료의 분해도를 측정하였다. 상기 시험방법의 적용 범위 재료는 천연 및 합성고분자, 공중합체 또는 그 혼합물 등의 선형 고분자이고, 가교 고분자는 특성에 맞춰 분해도를 측정하였다.

표 1

[0172]

항목	조성	CRC (g/g)	AUL (g/g)	SPT (sec)	생분해도 (%)
실시예 1	AA + IA + OS	35	20	200	95
실시예 2	AA + IA + ST	33	20	250	60
비교예 1	AA	37	25	120	10
비교예 2	IA	30	15	600	95
비교예 3	AA + IA	35	22	350	50

[0174] 표 1에 따르면, AA를 단독으로 합성한 비교예 1의 중합체가 전반적으로 좋은 물성을 보였지만, 생분해도는 가장 낮았다. 또한 IA를 단독으로 합성한 비교예 2의 중합체는 높은 생분해도를 나타냈으나, 이외의 물성이 좋지 않았다.

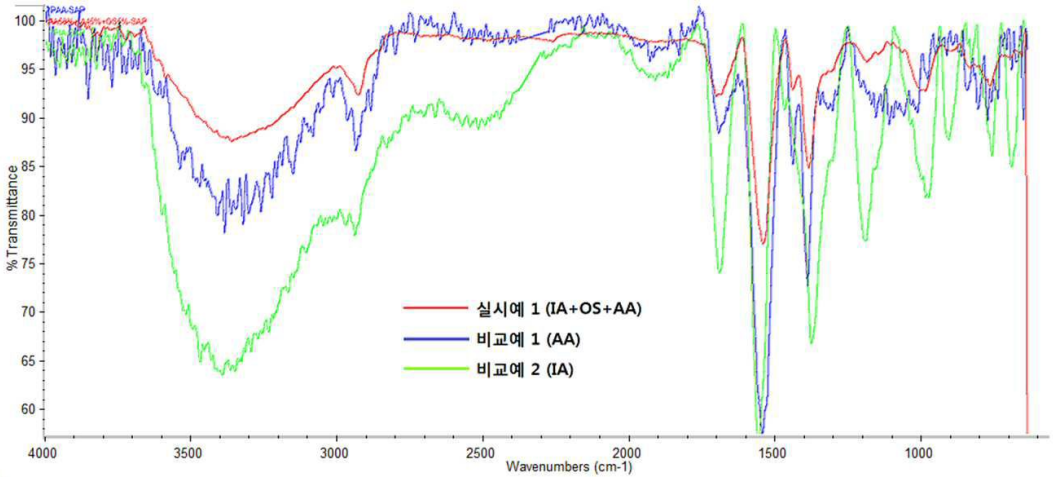
[0175] 또한 산화전분(OS)을 포함하는 실시예 1과 일반전분(ST)을 포함하는 실시예 2의 경우, 산화전분(OS)을 포함하는 실시예 1에 따른 공중합체의 생분해도가 높게 나타났고, 여러가지 물성과 생분해도를 고려했을 때, 실시예 1에 따른 공중합체(AA + IA + OS)가 최적임을 알 수 있었다.

[0176]

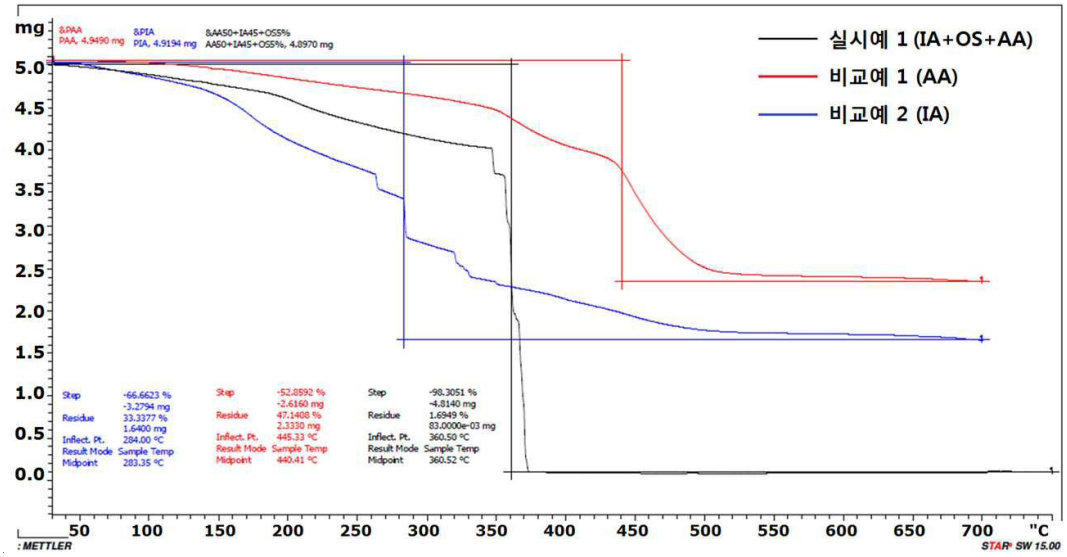
[0177] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

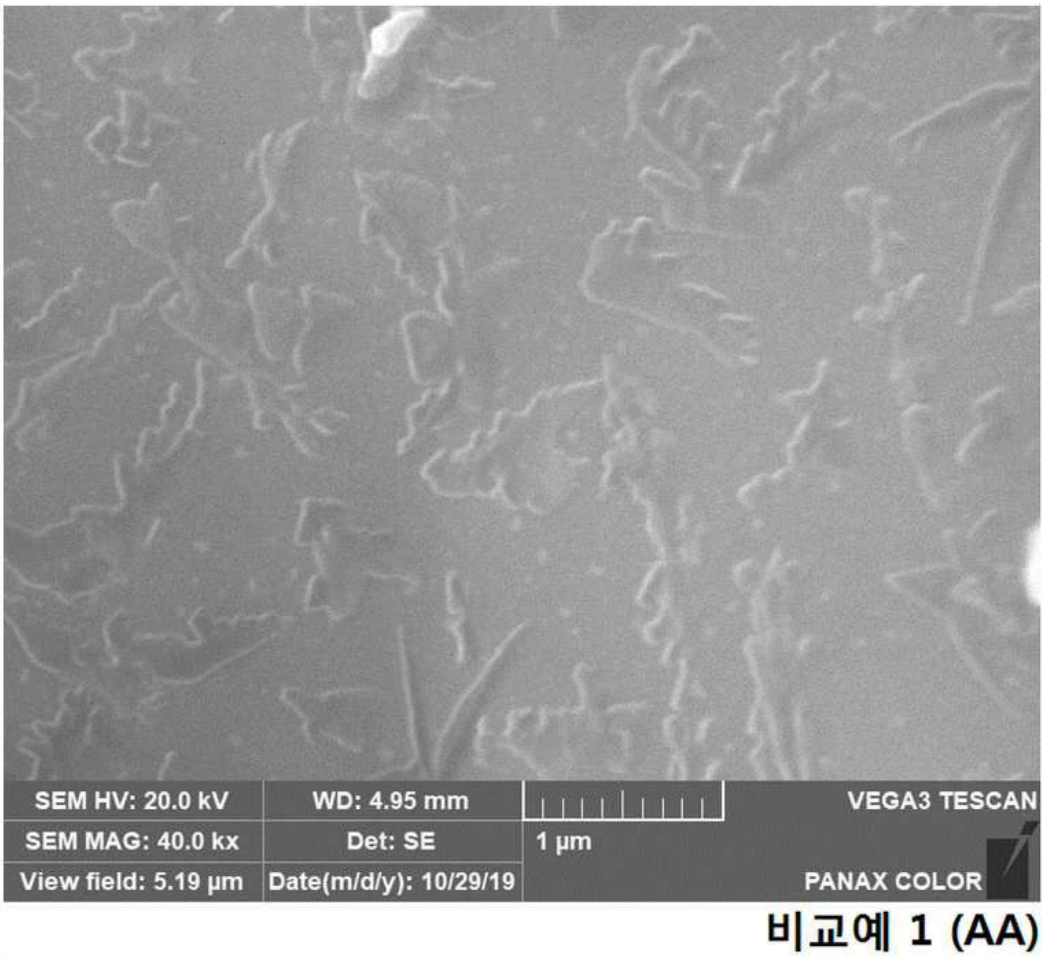
도면1



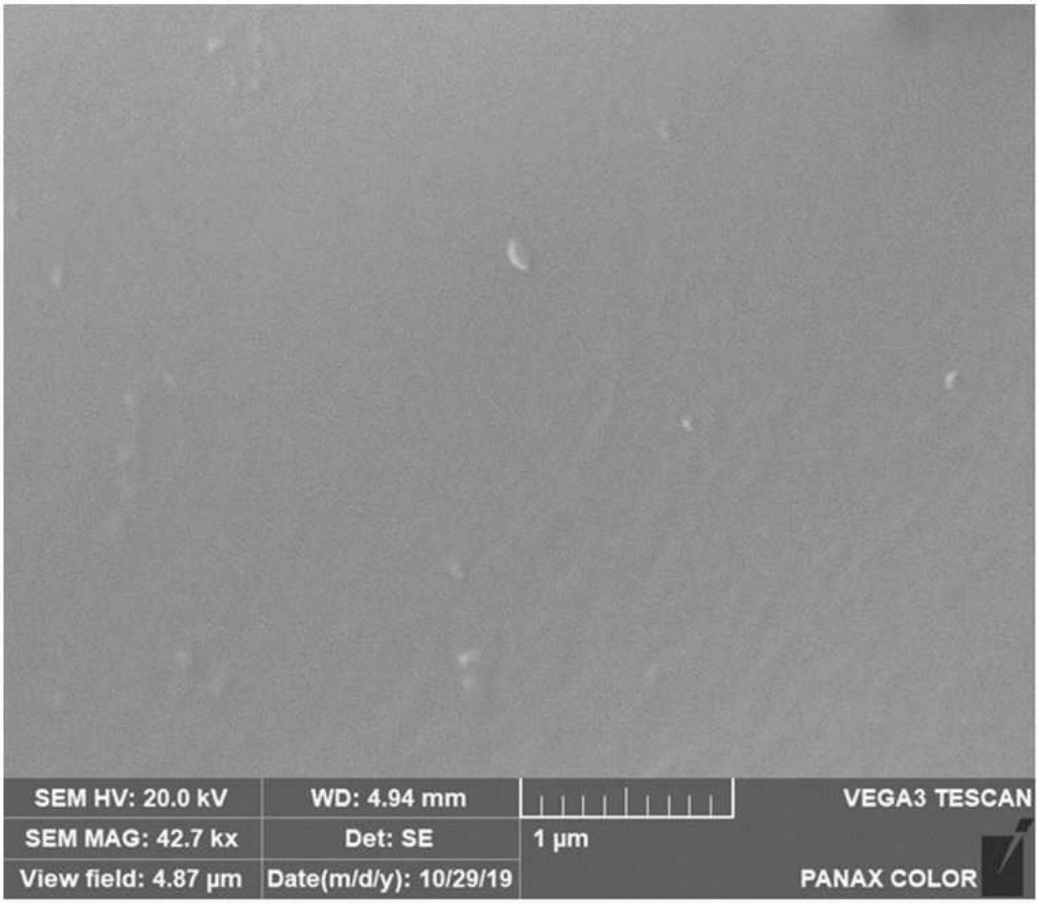
도면2


mg
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
°C
: METTLER
STAR° SW 15.00
실시예 1 (IA+OS+AA)
비교예 1 (AA)
비교예 2 (IA)

도면3

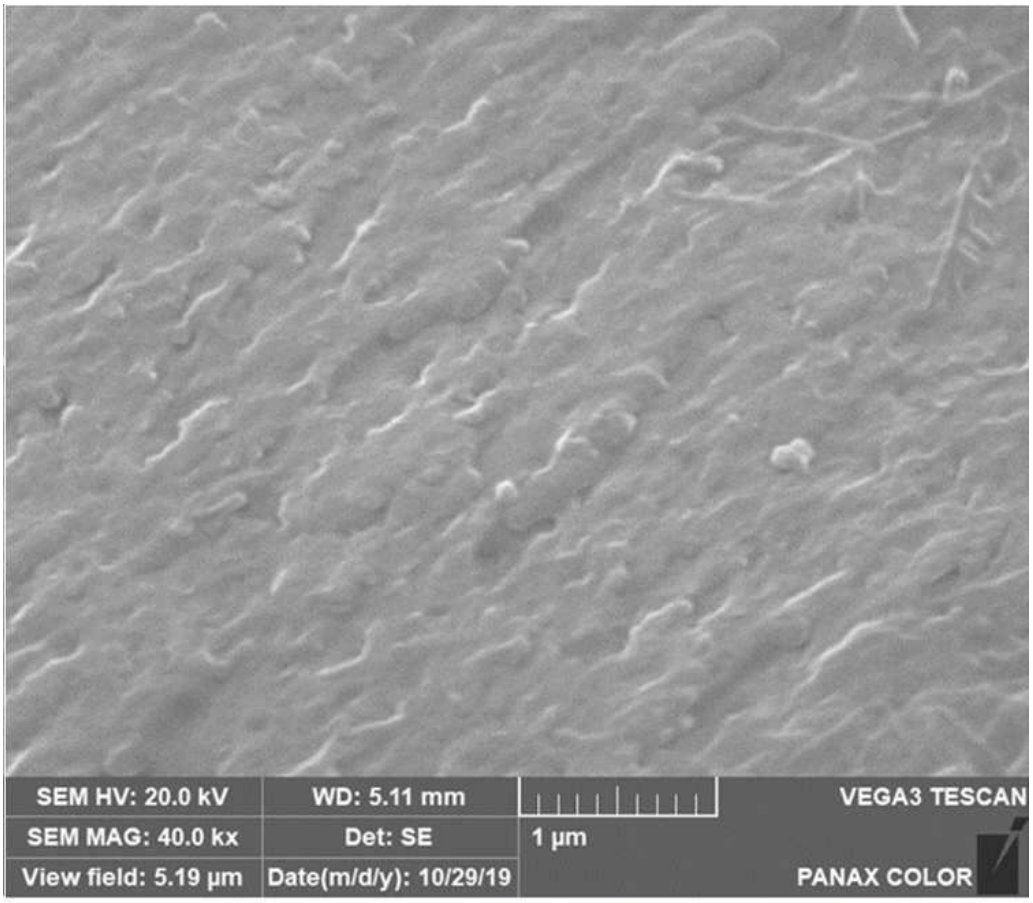

SEM HV: 20.0 kV
WD: 4.95 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 40.0 kx
Det: SE
1 μm
View field: 5.19 μm
Date(m/d/y): 10/29/19
PANAX COLOR
비교예 1 (AA)

도면4


SEM HV: 20.0 kV
WD: 4.94 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 42.7 kx
Det: SE
1 µm
View field: 4.87 µm
Date(m/d/y): 10/29/19
PANAX COLOR

비교예 2 (IA)

도면5



실시예 1 (IA+OS+AA)

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0090

【변경전】

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

【변경후】

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

【직권보정 2】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0102

【변경전】

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

【변경후】

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

【직권보정 3】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0119

【변경전】

1L 비이커에 단량체로 아크릴산(Acrylic acid) 50g, 이타코닉산(Itaconic acid) 45g와 산화 옥수수 전분(Oxidized Corn Starch) 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate) 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate) 0.1g 및 물 80g을 혼합 후 교반하였다. 이후 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화를 하면서 중화열이 90℃를 넘지 않게 속도를 조절하여 투입하였다. 단량체액의 온도를 60℃까지 자연 냉각 후 개시제로 쇼듐퍼설페이트(Sodium persulfate, $Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하여 3분간 교반하였다. 상기 개시제와 교반한 상기 단량체액을 표면이 넓은 쟁반에 붓고 덮개를 닫은 후 50℃로 설정된 건조기에 넣고 중합을 진행하였다. 12시간 후 쟁반 덮개를 제거한 후 60℃로 4시간 건조를 하고 쟁반에서 떼어 냉동기에 넣고 얼려 초흡수성 고분자(Super Absorbent Polymer, SAP) 시트를 제조하였다.

【변경후】

1L 비이커에 단량체로 아크릴산(Acrylic acid) 50g, 이타코닉산(Itaconic acid) 45g와 산화 옥수수 전분(Oxidized Corn Starch) 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate) 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate) 0.1g 및 물 80g을 혼합 후 교반하였다. 이후 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화를 하면서 중화열이 90℃를 넘지 않게 속도를 조절하여 투입하였다. 단량체액의 온도를 60℃까지 자연 냉각 후 개시제로 쇼듐퍼설페이트(Sodium persulfate, $Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하여 3분간 교반하였다. 상기 개시제와 교반한 상기 단량체액을 표면이 넓은 쟁반에 붓고 덮개를 닫은 후 50℃로 설정된 건조기에 넣고 중합을 진행하였다. 12시간 후 쟁반 덮개를 제거한 후 60℃로 4시간 건조를 하고 쟁반에서 떼어 냉동기에 넣고 얼려 초흡수성 고분자(Super Absorbent Polymer, SAP) 시트를 제조하였다.

【직권보정 4】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0127

【변경전】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하는 대신에 아크릴산 100g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트 0.1g 및 물 120g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.1g을 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아크릴산 중합체(AA)를 제조하였다.

【변경후】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.5g을 투입하는 대신에 아크릴산 100g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 120g을 혼합하고, 개시제로 쇼듐퍼설페이트($Na_2S_2O_8$) 0.1g을 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아크릴산 중합체(AA)를 제조하였다.

【직권보정 5】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0130

【변경전】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화하는 대신에 이타코닉산 100g, 가교제로 N,N'-메틸렌 비스 아크릴 아미드(N,N′ -Methylenebis(acrylamide)) 0.3g 및 물 100g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 60g으로 중화하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이타콘산 중합체(IA)를 제조하였다.

【변경후】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 80g으로 중화하는 대신에 이타코닉산 100g, 가교제로 N,N'-메틸렌 비스 아크릴 아미드(N,N
′ -Methylenebis(acrylamide)) 0.3g 및 물 100g을 혼합하고, 50% 가성소다(NaOH) 60g으로 중화하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이타콘산 중합체(IA)를 제조하였다.

【직권보정 6】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0133

【변경전】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 대신에 아크릴산 50g, 이타코닉산 50g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴라아크릴산-폴리이타콘산 그라프트 중합체(AA+IA)를 제조하였다.

【변경후】

실시예 1에서 아크릴산 50g, 이타코닉산 45g와 산화 옥수수 전분 5g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 대신에 아크릴산 50g, 이타코닉산 50g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.1g와 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1g 및 물 80g을 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴라아크릴산-폴리이타콘산 그라프트 중합체(AA+IA)를 제조하였다.

【직권보정 7】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0035

【변경전】

또한 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N
′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

【변경후】

또한 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라

에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, N,N′ -메칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Methylenebisacrylamide), N,N′ -에칠렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Ethylenebisacrylamide) 및 N,N′ -프로필렌비스아크릴아마이드(N,N′ -Propylenebisacrylamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.