



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월13일
(11) 등록번호 10-2397531
(24) 등록일자 2022년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 15/263 (2006.01) D06M 15/267 (2006.01)
D06M 15/27 (2006.01) D06M 15/53 (2006.01)
D06M 23/08 (2020.01)
(52) CPC특허분류
D06M 15/263 (2013.01)
D06M 15/267 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7011373
(22) 출원일자(국제) 2015년09월28일
심사청구일자 2020년09월03일
(85) 번역문제출일자 2017년04월26일
(65) 공개번호 10-2017-0066480
(43) 공개일자 2017년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/052564
(87) 국제공개번호 WO 2016/053830
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
62/058,419 2014년10월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008237430 A*
KR1020100106353 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
엘-헤독 이브라힘 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
사호우아니 하싼
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항

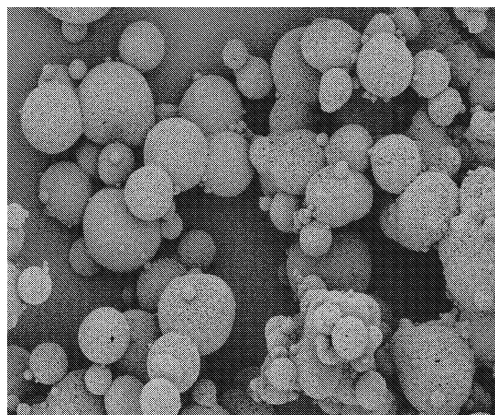
심사관 : 박혜준

(54) 발명의 명칭 섬유질 기재 및 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품 및 그의 제조 방법

(57) 요약

섬유질 기재 및 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품이 제공된다. 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 다공성 중합체성 입자를 제공하는 단계, 섬유질 기재를 제공하는 단계, 및 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계를 포함하는 용품의 제조 방법이 제공된다. 상기 용품은 유체 관리에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



60.0μm

(52) CPC특허분류

D06M 15/27 (2013.01)

D06M 15/53 (2013.01)

D06M 23/08 (2013.01)

D06M 2200/11 (2013.01)

(72) 발명자

한슨 제니퍼 앤

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

이튼 브래들리 더블유

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 섬유질 기재; 및

(2) 다공성 중합체성 입자

를 포함하는 용품(article)으로서,

상기 다공성 중합체성 입자의 50% 이상이 상기 섬유질 기재에 결합되고,

상기 섬유질 기재가 상기 다공성 중합체성 입자의 분해 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 섬유를 포함하고,

상기 다공성 중합체성 입자가

1) 제1 부피를 갖고, (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 포함하는, 제1 상; 및

2) 제2 부피를 갖고, 상기 제1 상에 분산된 제2 상

을 포함하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함하고,

상기 제1 부피가 상기 제2 부피보다 크고,

상기 제2 상은

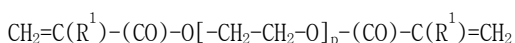
i) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체, 및 하기 화학식 III의 단량체를 포함하는 제 2 단량체를 포함하는 단량체 조성물; 및

ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)

을 포함하고,

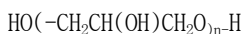
상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공되는, 용품:

[화학식 I]



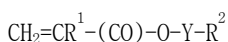
[상기 식에서, p는 1 이상의 정수이고, R¹은 수소 또는 알킬임]

[화학식 II]



[상기 식에서, n은 1 이상의 정수임]

[화학식 III]



[상기 식에서, R¹은 수소 또는 메틸이고, Y는 단일 결합, 알킬렌, 옥시알킬렌 또는 폴리(옥시알킬렌)이고, R²는 탄소환식 기 또는 복소환식 기임].

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 섬유질 기재가 용융 취입(blown melt) 섬유를 포함하는, 용품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용품이 상기 용품의 총 건조 중량을 기준으로 15 내지 55 중량%의 다공성 중합체성 입자

를 포함하는, 용품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1시간 동안 수침시, 상기 용품은 어떤 방향으로도 길이가 팽창하지 않는, 용품.

청구항 5

(A) 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함하는 다공성 중합체성 입자를 제공하는 단계로서, 상기 반응 혼합물이

1) 제1 부피를 갖고, (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 포함하는, 제1 상; 및

2) 제2 부피를 갖고, 상기 제1 상에 분산된 제2 상

을 포함하고,

상기 제1 부피가 상기 제2 부피보다 크고,

상기 제2 상은

i) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체, 및 하기 화학식 III의 단량체를 포함하는 제 2 단량체를 포함하는 단량체 조성물; 및

ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)

을 포함하고,

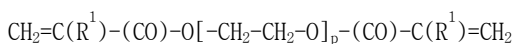
상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 상기 중합 생성물로부터 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자를 제공하는, 단계;

(B) 섬유를 포함하는 섬유질 기재를 제공하는 단계로서, 상기 섬유질 기제가 상기 다공성 중합체성 입자의 분해 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 섬유를 포함하는, 단계; 및

(C) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기제에 결합시키는 단계로서, 상기 다공성 중합체성 입자의 50% 이상이 상기 섬유질 기제에 결합되는, 단계

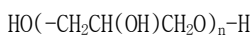
를 포함하는, 용품의 제조 방법:

[화학식 I]



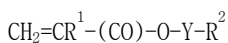
[상기 식에서, p는 1 이상의 정수이고, R¹은 수소 또는 알킬임]

[화학식 II]



[상기 식에서, n은 1 이상의 정수임]

[화학식 III]



[상기 식에서, R¹은 수소 또는 메틸이고, Y는 단일 결합, 알킬렌, 옥시알킬렌 또는 폴리(옥시알킬렌)이고, R²는 탄소환식 기 또는 복소환식 기임].

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자를 섬유질 기제에 결합시키는 단계 및 섬유질 기제를 제공하는 단계가

a) 중합체성 재료를 포함하는 용융 취입 섬유를 압출하는 단계;

- b) 다공성 중합체성 입자를 상기 용융 취입 섬유내로 계량공급하는(metering) 단계; 및
- c) 상기 용융 취입 섬유 및 상기 다공성 중합체성 입자를, 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 부직(nonwoven) 섬유질 기재로서 수집하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자의 25% 이상이 상기 섬유질 기재에 융합되는, 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 중합체성 입자를 포함하는 다공성 용품 및 상기 다공성 용품의 제조 방법이 제공된다.

배경 기술

[0002] 유체 관리 성질을 갖는 직물, 예를 들어 유체를 흡수, 위킹(wicking) 및 증발시키는 능력을 가지는 재료를 갖는 것이 종종 바람직하다. 이들 성질은, 접착 밴드와 같은 연속적인 유체 관리가 요구되는 응용에 요구된다. 셀룰로오스성 부직(nonwoven)물은 예를 들어 물을 흡수 및 위킹하는 능력을 갖는다; 그러나 이들은 물을 보유하려는 경향이 있으며 종종 그의 구조적 온전성을 손실한다. 기타 고흡수성 재료, 예를 들어 나트륨 폴리아크릴레이트 섬유는 높은 수준의 수분을 흡수할 수 있지만, 재료에서 치수 변화를 일으키는 현저한 팽윤을 겪을 수 있다.

[0003] 기공을 갖는 다양한 중합체성 입자가 제조되어 왔다. 이들 중 일부는, 예를 들어 이온 교환 수지 또는 기타 크로마토그래픽 수지로서 사용되어 왔다. 다른 것들은, 예를 들어 상이한 활성제를 흡착 및/또는 전달하는데 사용되어 왔다. 그러한 입자는, 예를 들어, 미국 특허 출원 제2010/0104647호(팅(Ting)), 미국 특허 출원 공개 제2011/0123456호(판디트(Pandit) 등), 미국 특허 제6,048,908호(키타가와(Kitagawa)), 및 미국 특허 출원 공

개 제WO 2013/077981호(사후아니(Sahouani)), 제WO 2007/075508호(라무센(Rasmussen) 등), 및 제WO 2007/075442호(라무센 등)에 기재되어 있다.

발명의 내용

- [0004] 섬유질 기재 및 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 다공성 용품이 제공된다. 상기 용품은 유체 관리 응용에 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 용품은 유체의 위킹(wicking) 및 증발에 사용될 수 있으며, 선택적으로 향미생물제를 함유할 수 있다.
- [0005] 제1 태양에서, 용품이 제공된다. 상기 용품은 (1) 섬유질 기재 및 (2) 다공성 중합체성 입자를 포함하고, 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 1) 제1 부피를 갖는 제1 상 및 2) 제2 부피를 갖고 제1 상에 분산된 제2 상을 함유하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함하며, 상기 제1 부피는 제2 부피보다 더 크다. 상기 제1 상은 (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 함유한다:
- [0006] [화학식 II]
- [0007] $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
- [0008] 여기서, 변수 n 은 1 이상의 정수이다. 상기 제2 상은 i) 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다. 상기 단량체 조성물은, 상기 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 함유하는 단량체 조성물이다:
- [0009] [화학식 I]
- [0010] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$
- [0011] 화학식 I에서, 변수 p 는 1 이상의 정수이고, R^1 은 수소 또는 알킬이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.
- [0012] 상기 제1 태양의 일 실시 형태에서, 상기 다공성 중합체성 입자를 형성하는데 사용된 상기 반응 혼합물은 1) 제1 상 및 2) 제1 상에 분산된 제2 상을 포함하고, 상기 제1 상의 부피는 상기 제2 상의 부피보다 더 크다. 제1 상은 (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 함유한다:
- [0013] [화학식 II]
- [0014] $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{-H}$
- [0015] 여기서, 변수 n 은 1 이상의 정수이다. 상기 제2 상은, 상기 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로, i) 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 함유하는 단량체 조성물 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다:
- [0016] [화학식 I]
- [0017] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$
- [0018] 화학식 I에서, 변수 p 는 1 이상의 정수이고, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다.
- [0019] 제2 태양에서, 용품의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (A) 복수의 다공성 중합체성 입자를 제공하는 단계, (B) 섬유를 포함하는 섬유질 기재를 제공하는 단계, 및 (C) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계를 포함한다. 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 1) 제1 부피를 갖는 제1 상 및 2) 제2 부피를 갖고 제1 상에 분산된 제2 상을 포함하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함하며, 상기 제1 부피는 제2 부피보다 더 크다. 상기 제1 상은 (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 ii) 비이온성 계면활성제를 함유한다:
- [0020] [화학식 II]
- [0021] $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$

[0022] 여기서, 변수 n 은 1 이상의 정수이다. 상기 제2 상은 i) 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다. 상기 단량체 조성물은, 상기 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 함유한다:

[0023] [화학식 I]

[0024] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$

[0025] 화학식 I에서, 변수 p 는 1 이상의 정수이고, 기 R^1 은 수소 또는 알킬이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 제조 실시예 1에서 기재된 바와 같이 제조된 다공성 중합체성 입자의 주사 전자 현미경(SEM)이다.

도 2는 다공성 용품을 제조하기 위한 용융 취입 장치의 개략 단면도이다.

도 3은 실시예 1의 용품의 주사 전자 현미경사진이다.

도 4는 위킹/증발 성능 시험 예에서 설명된 시험 설정의 도식이다.

도 5는 위킹/증발 성능 시험 예에 기재된 물 손실 대 시간의 그래프이다.

도 6은 다공성 용품을 제조하기 위한 실험 설정의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 섬유질 기재 및 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품이 제공된다. 상기 용품은 유체 관리 응용에 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 용품은 유체의 위킹(wicking) 및 증발에 사용될 수 있으며, 선택적으로 향미생물제를 함유할 수 있다.

[0028] 상기 다공성 중합체성 입자 및 상기 섬유질 기재는 모두 공극 또는 자유 부피를 갖는다. 상기 섬유질 기재 내 공극은, 유체가 상기 기재의 길이를 가로질러 위킹가능하게 하며, 상기 섬유질 기재에 결합된 상기 다공성 중합체성 입자와 접촉된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 그의 외측 표면 상에 기공을 갖고, 적어도 일부 실시 형태에서는 중공 내부를 가질 수 있다. 용어 "다공성 중합체성 입자" 및 "중합체성 입자"는 상호 교환가능하게 사용된다.

[0029] 용어 "중합체" 및 "중합체성 재료"는 상호교환가능하게 사용되고 하나 이상의 단량체를 반응시킴으로써 형성되는 재료를 지칭한다. 이 용어는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 포함한다. 마찬가지로, 용어 "중합하다" 및 "중합하는"은 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등일 수 있는 중합체성 재료의 제조 공정을 지칭한다.

[0030] 단수형 용어는 기재되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 상호교환가능하게 사용된다.

[0031] 용어 "및/또는"은 어느 하나 또는 둘 모두를 의미한다. 예를 들어, "A 및/또는 B"는 A만, B만, 또는 A 및 B 둘 모두를 의미한다.

[0032] 상기 섬유질 기재의 하나 이상의 섬유에 결합되는 다공성 중합체성 입자와 관련하여, 용어 "결합된"은, 물리적 상호작용(예를 들어, 흡착 또는 기계적 포착(entrapment))에 의해 고정되는 것에 대조적으로, 융합됨으로써 또는 접착제나 중합체성 결합제를 이용하여 붙음으로써 부착되는 것을 의미한다. 상기 중합체성 결합제는, 습식-레이(wet-laying) 기술에서 전형적으로 채용되는 결합제 섬유와 같은 결합제 섬유는 제외한다.

[0033] 용어 "융합된"은 직접 함께 연결된 것을 의미한다. 종종, 섬유질 기재를 상기 섬유의 유리 전이 온도 초과 온도에서 가열하고, 다공성 중합체성 입자를 가열된 기재와 접촉시키고, 상기 입자와 기재를 냉각시킴으로써 상기 다공성 중합체성 입자는 상기 섬유질 기재에 융합된다. 냉각 후, 다공성 중합체성 입자는 상기 섬유질 기재에 직접 연결된다.

[0034] 용어 "단량체 조성물"은 단량체 및 단지 단량체들만 포함하는 중합성 조성물의 그 부분을 지칭한다. 더욱 특히, 상기 단량체 조성물은 적어도 화학식 I의 제1 단량체를 포함한다. 용어 "반응 혼합물"은, 예를 들어 단량체 조성물, 상기 폴리(프로필렌 글리콜), 하기 기재되는 제1 상 및 제2 상 내에 포함되는 것들과 같은 임의의

다른 성분을 포함한다. 반응 혼합물 내의 성분들 중 일부는 화학 반응을 거치지 않을 수 있으나, 화학 반응 및 생성되는 중합체성 재료에 영향을 줄 수 있다.

[0035] 용어 "용융 취입 공정"은 하나 이상의 구멍으로 이루어지는 다이(die)를 통해 열가소성 중합체를 압출함으로써 미세한 섬유를 제조하는 것을 지칭한다. 섬유가 상기 다이로부터 빠져나옴에 따라, 상기 섬유는 빠져나오는 섬유에 다소 평행하거나 이에 접하게 이동되는 공기 스트림(stream)에 의해 세장화(attenuate)된다.

[0036] 제1 태양에서, 용품이 제공된다. 상기 용품은 a) 다공성 중합체성 입자 및 b) 섬유질 다공성 매트릭스를 포함하고, 상기 다공성 중합체성 입자는 상기 섬유질 다공성 매트릭스 전체에 걸쳐 분산된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 i) 단량체 조성물 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)을 함유하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함한다. 상기 단량체 조성물은, 상기 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 화학식 I의 제1 단량체를 함유한다:

[0037] [화학식 I]

[0038] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$

[0039] 화학식 I에서, 변수 p는 1 이상의 정수이고, R^1 은 수소 또는 알킬이다.

[0040] 화학식 I의 변수 p는 30 이하, 20 이하, 16 이하, 12 이하, 10 이하의 정수이다. 상기 단량체의 에틸렌 산화물 부분(즉, 기 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}]_p-$)의 수 평균 분자량은 종종 1200 그램/몰 이하, 1000 그램/몰 이하, 800 그램/몰 이하, 1000 그램/몰 이하, 600 그램/몰 이하, 400 그램/몰 이하, 200 그램/몰 이하, 또는 100 그램/몰 이하이다. 화학식 I에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다.

[0041] 적합한 화학식 I의 제1 단량체는 사토머(Sartomer)(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재)로부터, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트를 위해서는 상표명 SR206, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트를 위해서는 SR231, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트를 위해서는 SR205, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트를 위해서는 SR210 및 SR210A, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트를 위해서는 SR259, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이(메트)아크릴레이트를 위해서는 SR603 및 SR344, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이(메트)아크릴레이트를 위해서는 SR252 및 SR610, 및 폴리에틸렌 글리콜 (1000) 다이메타크릴레이트를 위해서는 SR740으로 구매가능하다.

[0042] 상기 다공성 중합체성 입자를 형성하는데 사용된 상기 반응 혼합물은 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)을 또한 포함한다. 상기 폴리프로필렌 글리콜은, 중합 생성물이 단량체 조성물로부터 형성됨에 따라 중합 생성물 내에 부분적으로 혼입되어지는 포로젠(porogen)으로서 기능한다. 상기 폴리프로필렌 글리콜은 중합성 기를 갖지 않기 때문에, 이 재료는 중합 생성물의 형성 후에 제거될 수 있다. 사전에 혼입된 폴리프로필렌 글리콜이 제거될 때, 기공(즉, 공극 부피 또는 자유 부피)이 생성된다. 혼입된 폴리프로필렌 글리콜의 제거로부터 생성되는 중합체성 입자는 다공성이다. 특정 실시 형태에서, 이들 다공성 중합체성 입자의 적어도 일부는 중공 중심을 가질 수 있고, 이에 따라 중공 비드(bead) 형태일 수 있다. 기공의 존재 또는 기공과 중공 중심부 둘 모두의 존재는 상기 중합체 입자를 유체의 흡수 및 위킹 뿐 아니라 활성체의 유지에 매우 적합하게 한다.

[0043] 임의의 적합한 분자량의 폴리(프로필렌 글리콜)이 포로젠으로서 사용될 수 있다. 분자량은 중합체성 입자에 형성되는 기공의 크기에 영향을 줄 수 있다. 즉, 기공 크기는 폴리(프로필렌 글리콜)의 분자량에 따라 증가하는 경향이 있다. 중량 평균 분자량은 종종 500 그램/몰 이상, 800 그램/몰 이상, 또는 1000 그램/몰 이상이다. 폴리(프로필렌 글리콜)의 중량 평균 분자량은 10,000 그램/몰 이하이다. 사용 용이성을 위해, 실온에서 액체인 폴리(프로필렌 글리콜)이 종종 선택된다. 중량 평균 분자량이 약 4000 그램/몰 또는 5000 그램/몰 이하인 폴리(프로필렌 글리콜)이 실온에서 액체인 경향이 있다. 실온에서 액체가 아닌 폴리(프로필렌 글리콜)은 알코올(예를 들어, 에탄올, n-프로판올, 또는 아이소-프로판올)과 같은 적합한 유기 용매 내에 먼저 용해되는 경우 사용될 수 있다. 상기 폴리(프로필렌 글리콜)의 중량 평균 분자량은 종종 500 내지 10,000 그램/몰의 범위, 1000 내지 10,000 그램/몰의 범위, 1000 내지 8000 그램/몰의 범위, 1000 내지 5000 그램/몰의 범위, 1000 내지 4000 그램/몰의 범위이다.

[0044] 제1 태양의 많은 실시 형태에서, 상기 다공성 중합체성 입자를 형성하는데 사용되는 상기 반응 혼합물은 1) 제1 상 및 2) 제1 상에 분산된 제2 상을 포함하고, 상기 제1 상의 부피는 제2 상의 부피보다 더 크다. 상기 제1 상은 (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 함유한다:

- [0045] [화학식 II]
- [0046] $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$
- [0047] 여기서, 변수 n 은 1 이상의 정수이다. 상기 제2 상은 i) 상기 기재된 바와 같은 화학식 I의 단량체를 포함하는 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)을 함유한다. 상기 반응 혼합물의 제2 상은 반응 혼합물의 제1 상에 분산되고, 상기 제1 상의 부피는 상기 제2 상의 부피보다 크다. 즉, 상기 제1 상은 연속 상인 것으로 여겨질 수 있고, 제2 상은 연속 상 내의 분산상인 것으로 여겨질 수 있다. 상기 제1 상은 상기 제2 상을 반응 혼합물 내에 소적(droplet)으로서 현탁시키기 위한 비-중합성 매체를 제공한다. 제2 상 소적은 i) 중합을 겪을 수 있는 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)인 포로젠을 포함한다. 상기 제2 상 내의 화학식 I의 단량체는 전형적으로 제1 상과 혼화될 수 없다.
- [0048] 상기 반응 혼합물의 제1 상은 (i) 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 포함한다. 상기 제1 상은 전형적으로, 제1 상 내에 상기 제2 상을 소적으로서 분산시키기에 적합한 점도 및 부피를 제공하도록 제형화된다. 상기 제1 상의 점도가 너무 높으면, 상기 제2 상을 분산시키는 데 필요한 전단을 제공하기가 어려울 수 있다. 그러나, 점도가 너무 낮은 경우, 상기 제2 상을 현탁하고/하거나 비교적 균일하고 서로 잘 분리되는 중합체성 입자를 형성하는 것이 어려울 수 있다.
- [0049] 적합한 화학식 II의 화합물은 전형적으로 n 값이 1 내지 20의 범위, 1 내지 16의 범위, 1 내지 12의 범위, 1 내지 10의 범위, 1 내지 6의 범위, 또는 1 내지 4의 범위이다. 많은 실시 형태에서, 화학식 II의 화합물은 변수 n 이 1인 글리세롤이다. 다른 예시적인 화학식 II의 화합물은 다이글리세롤(n 이 2임), 폴리글리세롤-3(n 이 3임), 폴리글리세롤-4(n 이 4임), 또는 폴리글리세롤-6(n 이 6임)이다. 폴리글리세롤로 지칭될 수 있는 폴리글리세롤은 종종 다양한 분자량을 갖는 재료들(즉, n 에 대해 상이한 값을 갖는 재료들)의 혼합물이다. 폴리글리세롤, 다이글리세롤, 및 글리세롤은, 예를 들어 솔베이 케미칼(Solvay Chemical)(벨기에 브뤼셀 소재) 및 윌셔 테크놀로지스(Wilshire Technologies)(미국 뉴저지주 프린스턴 소재)로부터 구매가능하다.
- [0050] 화학식 II의 화합물 외에도, 상기 제1 상은 비이온성 계면활성제를 포함한다. 상기 비이온성 계면활성제는 최종 중합체성 입자의 표면 상의 공극률(porosity)을 증가시킨다. 상기 제1 상에는 전형적으로 상기 제2 상 내의 단량체들의 중합 반응을 방해할 수 있는 이온성 계면활성제가 없거나 실질적으로 없다. 이온성 계면활성제와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로 없는"은 이온성 계면활성제를 제1 상에 의도적으로 첨가하지 않지만 제1 상 중의 다른 성분들 중 하나에 미량의 불순물로서 존재할 수 있음을 의미한다. 임의의 불순물은 상기 제1 상의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.5 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 또는 0.05 중량% 이하, 또는 0.01 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0051] 임의의 적합한 비이온성 계면활성제가 제1 상에 사용될 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제는 종종 반응 혼합물의 다른 성분과 수소 결합될 수 있는 분자의 한 부분에서 하이드록실 기 또는 에테르 결합(예를 들어, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)을 갖는다. 적합한 비이온성 계면활성제에는 알킬 글루코사이드, 알킬 글루카미드, 알킬 폴리글루코사이드, 폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 폴리에틸렌 글리콜과 폴리프로필렌 글리콜의 블록 공중합체, 및 폴리소르베이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 알킬 글루코사이드의 예에는 옥틸 글루코사이드(옥틸-베타-D-글루코피라노사이드로도 지칭됨) 및 데실 글루코사이드(데실-베타-D-글루코피라노사이드로도 지칭됨)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 알킬 글루카미드의 예에는 옥타노일-N-메틸글루카미드, 노나노일-N-메틸글루카미드, 및 데카노일-N-메틸글루카미드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 계면활성제는 예를 들어 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)(미국 미주리주 세인트루이스 소재) 또는 스펙트럼 케미칼즈(미국 뉴저지주 뉴브런즈윅 소재)로부터 얻어질 수 있다. 적합한 알킬 폴리글루코사이드의 예에는 상표명 APG로 코그니스 코퍼레이션(Cognis Corporation; 독일 몬하임 소재)으로부터 구매가능한 것들(예를 들어, APG 325) 및 상표명 트리톤(TRITON)으로 다우 케미칼(Dow Chemical; 미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 구매가능한 것들(예를 들어, 트리톤 BG-10 및 트리톤 CG-110)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르의 예에는 시그마 알드리치(미국 미주리주 세인트루이스 소재)로부터 상표명 브리즈(BRIJ)로 구매가능한 것들(예를 들어, 브리즈 58 및 브리즈 98)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 폴리에틸렌 글리콜과 폴리프로필렌 글리콜의 블록 공중합체의 예에는 바스프(BASF)(미국 뉴저지주 플로렘파크 소재)로부터 상표명 플루로닉(PLURONIC)으로 구매가능한 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 폴리소르베이트의 예에는 아이씨아이 아메리칸 잉크.(ICI American, Inc.)(미국 델라웨어주, 윌밍턴 소재)로부터 상표명 트윈(TWEEN)으로 구매가능한 것들이 포함되지만

이로 한정되지 않는다.

- [0052] 상기 계면활성제는 임의의 적합한 양으로 상기 제1 상에 존재할 수 있다. 종종, 상기 계면활성제는 상기 제1 상의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상의 양으로 존재한다. 상기 계면활성제는 상기 제1 상의 총 중량을 기준으로 15 중량% 이하, 12 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 종종 상기 제1 상의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%의 범위, 1 내지 12 중량%의 범위, 0.5 내지 10 중량%의 범위, 또는 1 내지 10 중량%의 범위의 양으로 제1 상에 존재한다.
- [0053] 선택적으로, 화학식 II의 화합물과 혼화될 수 있는 물 또는 유기 용매가 상기 제1 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 적합한 유기 용매는 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 또는 아이소프로판올과 같은 알코올을 포함한다. 임의의 선택적인 물 또는 유기 용매의 양은 상기 제1 상의 원하는 점도가 달성될 수 있도록 선택된다. 상기 선택적인 물 또는 유기 용매의 양은 종종 상기 제1 상의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하이다. 더 많은 양의 물이 포함된다면, 다공성이 감소될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 제1 상에는 선택적인 물 또는 유기 용매가 없거나 실질적으로 없다. 상기 선택적인 물 또는 유기 용매와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로 없는"은 물 또는 유기 용매가 제1 상에 의도적으로 첨가되지 않지만 상기 제1 상 중의 다른 성분들 중 하나에 불순물로서 존재할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 상기 선택적인 물 또는 유기 용매의 양은 제1 상의 총 중량을 기준으로 1% 미만, 0.5 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만이다.
- [0054] 상기 반응 혼합물은 상기 제1 상에 분산된 제2 상을 포함한다. 상기 제2 상은 i) 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)를 포함한다. 상기 단량체 조성물은 상기 제2 상 내에서 중합되어 중합체성 입자를 형성한다. 상기 폴리프로필렌 글리콜은, 단량체 조성물로부터 형성됨에 따라 중합 생성물 내에 부분적으로 혼입되어지는 포로젠으로서 기능한다.
- [0055] 상기 제1 상의 부피는 상기 제2 상의 부피보다 더 크다. 상기 제1 상의 부피는 상기 제2 상의 부피에 비하여 충분히 커서, 상기 제2 상이 상기 제1 상 내에 소적의 형태로 분산될 수 있도록 한다. 각각의 소적 내에서, 상기 단량체 조성물은 중합되어 중합 생성물을 형성한다. 상기 제2 상으로부터 입자를 형성하기 위해서, 제1 상 : 제2 상의 부피비는 전형적으로 2:1 이상이다. 상기 부피비가 증가함에 따라(예를 들어, 부피비가 3:1 이상, 4:1 이상, 또는 5:1 이상인 경우), 비교적 균일한 크기 및 형태를 갖는 비드가 형성될 수 있다. 그러나, 상기 부피비가 너무 크면, 반응 효율이 감소된다(즉, 더 적은 양의 중합체성 입자가 생성된다). 상기 부피비는 일반적으로 25:1 이하, 20:1 이하, 15:1 이하, 또는 10:1 이하이다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 상기 기재된 바와 같은 화학식 I의 제1 단량체는 상기 제2 상의 단량체 조성물 내의 유일한 단량체이다. 다른 실시 형태에서, 화학식 I의 제1 단량체는 적어도 하나의 제2 단량체와 조합하여 사용될 수 있다. 상기 제2 단량체는 에틸렌계 불포화 기와 같은 단일 자유 라디칼성 중합성 기를 가지며, 이러한 기는 종종 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-(\text{CO})-$ (여기서, R^1 은 수소 또는 메틸임)의 (메트)아크릴로일 기이다. 적합한 제2 단량체는 제1 상과 혼화될 수 없지만, 화학식 I의 제1 단량체와 혼화될 수 있거나 또는 혼화될 수 없다. 상기 제2 단량체는 상기 다공성 중합체성 재료의 소수성 또는 친수성을 변경시키기 위하여 종종 첨가된다. 그러나, 이들 단량체의 첨가는 상기 중합체성 입자의 공극률을 감소 및/또는 상기 중합체성 입자의 크기를 증가시킬 수 있다.
- [0057] 일부 예시적인 제2 단량체는 화학식 III을 갖는다.
- [0058] [화학식 III]
- [0059] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{Y}-\text{R}^2$
- [0060] 이 화학식에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 많은 실시 형태에서, R^1 은 수소이다. 기 Y는 단일 결합, 알킬렌, 옥시알킬렌, 또는 폴리(옥시알킬렌)이다. 기 R^2 는 탄소환식 기 또는 복소환식 기이다. 이들 제2 단량체는 제2 상 내의 화학식 I의 제1 단량체와는 혼화성인 경향이 있지만 제1 상과는 혼화될 수 없다.
- [0061] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭하고, 선형, 분지형, 환형, 이환형, 또는 이들의 조합인 기들을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "옥시알킬렌"은 알킬렌 기에 직접 결합된 옥시 기인 2가 기를 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리(옥시알킬렌)"은 다수의 옥시알킬렌 기를 갖는 2가 기를 지칭한다. 적합한 Y 알킬렌 및 옥시알킬렌 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 16개의 탄소 원자, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지

8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 옥시알킬렌은 종종 옥시에틸렌 또는 옥시프로필렌이다. 적합한 폴리(옥시알킬렌) 기는 전형적으로 2 내지 20개의 탄소 원자, 2 내지 16개의 탄소 원자, 2 내지 12개의 탄소 원자, 2 내지 10개의 탄소 원자, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2 내지 6개의 탄소 원자, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 폴리(옥시알킬렌)은 종종 폴리(옥시에틸렌)이며, 이는 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(에틸렌 글리콜)로 지칭될 수 있다.

[0062] 탄소환식 R^2 기는 단일 고리를 가질 수 있거나, 또는 다수의 고리, 예를 들어 융합된 고리 또는 이환형 고리를 가질 수 있다. 각각의 고리는 포화되거나, 부분적으로 불포화되거나, 또는 불포화될 수 있다. 각각의 고리 탄소 원자는 비치환되거나, 또는 알킬 기로 치환될 수 있다. 탄소환식 기는 종종 5 내지 12개의 탄소 원자, 5 내지 10개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 탄소환식 기의 예에는 페닐, 사이클로헥실, 사이클로헥틸, 아이소보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 탄소환식 기 중 어느 것도 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0063] 복소환식 R^2 기는 단일 고리를 가질 수 있거나, 또는 융합 고리 또는 이환식 고리와 같은 다수의 고리를 가질 수 있다. 각각의 고리는 포화, 부분 불포화, 또는 불포화될 수 있다. 상기 복소환식 기는 산소, 질소, 또는 황으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자를 함유한다. 상기 복소환식 기는 종종 3 내지 10개의 탄소 원자와 1 내지 3개의 헤테로원자, 3 내지 6개의 탄소 원자와 1개 또는 2개의 헤테로원자, 또는 3 내지 5개의 탄소 원자와 1개 또는 2개의 헤테로원자를 갖는다. 복소환식 고리의 예에는 테트라하이드로푸르푸릴이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0064] 제2 단량체로서 사용하기 위한 예시적인 화학식 III의 단량체에는 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR339 및 SR340으로 구매가능함), 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR285 및 SR203으로 구매가능함), 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트(사토머로부터 상표명 CD421 및 CD421A로 구매가능함), 및 에톡실화 노닐 페놀 아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR504, CD613, 및 CD612로 구매가능함)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0065] 다른 예시적인 제2 단량체는 화학식 IV의 알킬 (메트)아크릴레이트이다.

[0066] [화학식 IV]

[0067] $CH_2=CR^1-(CO)-O-R^3$

[0068] 화학식 IV에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 많은 실시 형태에서, R^1 은 수소이다. 기 R^3 은 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬이다. 이들 제2 단량체는 제2 상 내의 화학식 I의 제1 단량체와는 혼화성인 경향이 있지만 제1 상과는 혼화될 수 없다.

[0069] 화학식 IV의 알킬 (메트)아크릴레이트의 예에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소트라이데실 (메트)아크릴레이트, 아이소스테아릴 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 및 헵타데카닐 (메트)아크릴레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

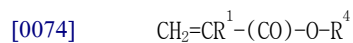
[0070] 일부 실시 형태에서, 상기 단량체 조성물 내의 단량체들은 오직 화학식 I의 제1 단량체 및 화학식 III, 화학식 IV, 또는 이들 둘 모두의 제2 단량체뿐이다. 상기 단량체 조성물이 10 중량% 이상의 화학식 I의 제1 단량체를 함유한다면, 제1 단량체 및 제2 단량체의 임의의 적합한 양이 사용될 수 있다. 화학식 III, 화학식 IV의 제2 단량체, 또는 이들 둘 모두의 첨가는 상기 다공성 중합체성 입자의 소수성을 증가시키는 경향이 있다. 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 종종 10 내지 90 중량%의 제1 단량체 및 10

내지 90 중량%의 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 제2 상은 상기 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%의 제1 단량체 및 20 내지 80 중량%의 제2 단량체, 25 내지 75 중량%의 제1 단량체 및 25 내지 75 중량%의 제2 단량체, 30 내지 70 중량%의 제1 단량체 및 30 내지 70 중량%의 제2 단량체, 또는 40 내지 60 중량%의 제1 단량체 및 40 내지 60 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.

[0071] 제조된 중합체성 입자의 최종 용도에 따라, 상기 단량체 조성물에 하나 이상의 친수성 제2 단량체를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 친수성 제2 단량체의 첨가는, 상기 중합체성 입자가, 입자가 수성계 샘플과 같이 수성계 재료에 노출되어지는 응용에 더욱 적합하도록 만드는 경향이 있다. 추가적으로, 친수성 제2 단량체의 사용은 다공성 중합체성 입자가 예를 들어 습식 레이되는(wetlaid) 공정을 이용하는 다공성 용품의 제조 동안 더욱 쉽게 물 중에 분산되는 것을 가능하게 한다. 친수성 제2 단량체는 이것이 제1 상과 혼화되지 않도록 선택된다. 이들 단량체는 화학식 I의 제1 단량체와 혼화되거나 혼화되지 않을 수 있다.

[0072] 일부 예시적인 친수성 제2 단량체는 화학식 V의 하이드록실-함유 단량체이다.

[0073] [화학식 V]

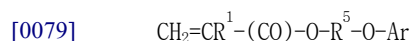


[0075] 화학식 V에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 많은 실시 형태에서, R^1 은 수소이다. 기 R^4 는 하나 이상의 하이드록실 기로 치환된 알킬 또는 화학식 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 기이고, 여기서 q 는 1 이상의 정수이다. 상기 알킬기는 전형적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 하이드록실 기의 개수는 종종 1 내지 3의 범위이다. 변수 q 는 종종 1 내지 20의 범위, 1 내지 15의 범위, 1 내지 10의 범위, 또는 1 내지 5의 범위이다. 많은 실시 형태에서, 화학식 IV의 제2 단량체는 단일 하이드록실 기를 갖는다.

[0076] 예시적인 화학식 V의 단량체에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록실부틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트(예를 들어, 사토머 (미국 펜실베이니아주 엑스틴 소재)로부터 상표명 CD570, CD571, 및 CD572로 구매가능한 단량체), 및 글리콜 모노(메트)아크릴레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0077] 다른 예시적인 친수성 제2 단량체는 화학식 VI의 하이드록실-함유 단량체이다.

[0078] [화학식 VI]



[0080] 화학식 VI에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 많은 실시 형태에서, R^1 은 수소이다. 기 R^5 는 하나 이상의 하이드록실 기로 치환된 알킬렌이다. 적합한 알킬렌기는 종종 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬렌기 R^5 는 1 내지 3개의 하이드록실 기로 치환될 수 있지만, 종종 단일 하이드록실 기로 치환된다. 기 Ar은 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이다. 많은 실시 형태에서, Ar 기는 페닐이다. 하나의 예시적인 화학식 VI의 단량체는 2-하이드록시-2-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트이다.

[0081] 상기 제2 단량체가 하이드록실-함유 단량체인 화학식 V 또는 화학식 VI으로 표시되는 것인 경우, 화학식 I의 제1 단량체와 조합될 수 있는 상기 단량체의 양은 종종 단량체 조성물 중 단량체들의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이하이다. 화학식 V 또는 화학식 VI의 제2 단량체가 약 2 중량% 초과로 사용되는 경우, 생성되는 중합체성 입자는 감소된 공극률을 갖는 경향이 있다.

[0082] 다른 친수성 단량체가 생성되는 중합체성 입자의 공극률을 감소시키지 않으면서 화학식 V 또는 화학식 VI의 제2 단량체보다 더 많은 양으로 제2 단량체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 화학식 VII의 설폰산-함유 단량체 또는 이의 염이 화학식 II의 제1 단량체와 함께 단량체 조성물에 포함될 수 있다.

[0083] [화학식 VII]

[0084] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^6-\text{SO}_3\text{H}$

[0085] 화학식 VII에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 많은 실시 형태에서, R^1 은 수소이다. 기 R^6 은 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌이다. 화학식 VII의 설폰산-함유 단량체의 예에는 설포에틸 (메트)아크릴레이트 및 설포프로필 (메트)아크릴레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. pH 조건에 따라, 이들 제2 단량체는 상기 다공성 중합체성 입자에 이온성(예를 들어, 음이온성) 성질을 부여할 수 있다. 반대 이온은 종종 알칼리 금속 이온, 알칼리성 토금속 이온, 암모늄 이온과 같은 양이온이거나, 테트라알킬 암모늄 이온과 같은 알킬 치환된 암모늄이다.

[0086] 제2 단량체가 화학식 VII의 설폰산-함유 단량체인 경우, 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 이 단량체를 20 중량% 이하 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 단량체 조성물 내의 단량체들은 오직 화학식 I의 제1 단량체 및 화학식 VII의 제2 단량체뿐이다. 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 종종 80 내지 99 중량%의 화학식 I의 제1 단량체 및 1 내지 20 중량%의 화학식 VII의 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 85 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 15 중량%의 제2 단량체, 90 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 10 중량%의 제2 단량체, 및 95 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 5 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.

[0087] 다른 실시 형태에서, 상기 단량체 조성물은 화학식 I의 제1 단량체 및 2개의 제2 단량체를 포함한다. 상기 2개의 제2 단량체는 설폰산-함유 단량체, 예를 들어 화학식 VII로 표시되는 것들, 및 하이드록실-함유 단량체, 예를 들어 화학식 V 또는 화학식 VI으로 표시되는 것들이다. 상기 하이드록실-함유 단량체가 설폰산-함유 단량체와 조합되는 경우, 생성되는 중합체성 입자의 공극률을 실질적으로 감소시키지 않으면서 더 많은 양의 하이드록실-함유 단량체가 상기 단량체 조성물에 첨가될 수 있다. 즉, 상기 하이드록실-함유 단량체의 양은 상기 단량체 조성물 내의 단량체들의 중량을 기준으로 2 중량% 초과일 수 있다. 상기 단량체 조성물은 종종 80 내지 99 중량%의 화학식 II의 제1 단량체 및 1 내지 20 중량%의 제2 단량체를 함유하며, 상기 제2 단량체는 설폰산-함유 단량체와 하이드록실-함유 단량체의 혼합물이다. 상기 제2 단량체의 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 20 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하가 하이드록실-함유 단량체일 수 있다.

[0088] 이온성(예를 들어, 음이온성) 성질을 상기 다공성 중합체성 입자에 부여할 수 있는 다른 제2 단량체는 카르복실산 기($-\text{COOH}$)를 갖는다. 그러한 단량체의 예에는 (메트)아크릴산, 말레산, 및 β -카르복시에틸 아크릴레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 카르복실산 기를 갖는 단량체를 첨가하는 경우, 이 단량체는 단량체 조성물 내 단량체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 종종 80 내지 99 중량%의 화학식 I의 제1 단량체 및 1 내지 20 중량%의 카르복실산 기를 갖는 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 85 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 15 중량%의 제2 단량체, 90 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 10 중량%의 제2 단량체, 및 95 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 5 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.

[0089] 여전히 다른 친수성 단량체들로는 4차 암모늄 기를 갖는 화학식 VIII:

[0090] [화학식 VIII]

[0091] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^7-\text{N}(\text{R}^8)_3^+\text{X}^-$

[0092] 의 단량체들이 있다. 기 R^7 은 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌이다. 기 R^8 은 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다. 음이온 X^- 는 임의의 음이온일 수 있지만, 종종 염소와 같은 할라이드이다. 대안적으로, 상기 음이온은 설페이트일 수 있으며, 2개의 암모늄-함유 양이온 단량체와 연합될 수 있다. 예로는, (메트)아크릴아미도알킬트라이메틸암모늄 염(예를 들어, 3-메타크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드 및 3-아크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드) 및 (메트)아크릴옥시알킬트라이메틸암모늄 염(예를 들어, 2-아크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 클로라이드, 2-메타크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 클로라이드, 3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 및 2-아크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 메틸 설페이트)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. pH 조건에 따라, 이들 제3 단량체는 상기 다공

성 중합체성 입자에 이온성(예를 들어, 양이온성) 성질을 부여할 수 있다.

- [0093] 화학식 VIII의 제2 단량체가 첨가되는 경우, 이 단량체는 상기 단량체 조성물 내 단량체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 20 중량% 이하, 15 중량%, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 종종 80 내지 99 중량%의 화학식 I의 제1 단량체 및 1 내지 20 중량%의 화학식 VIII의 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 85 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 15 중량%의 제2 단량체, 90 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 10 중량%의 제2 단량체, 및 95 내지 99 중량%의 제1 단량체 및 1 내지 5 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.
- [0094] 종종, 카르복실산 기 또는 그의 염, 설폰산 기 또는 그의 염(예컨대 화학식 VII), 또는 암모니아 기(예컨대, 화학식 VIII)를 갖는 것과 같은 이온 단량체가 첨가되는 경우, 상기 이온 단량체는 상기 단량체 조성물 내의 단량체의 총 중량을 기준으로, 1 내지 10 중량%의 범위, 1 내지 5 중량%의 범위, 또는 1 내지 3 중량%의 범위와 같이 낮은 양으로 종종 존재한다. 특히 평균 직경이 약 10 마이크로미터 미만, 약 5 마이크로미터 미만, 약 4 마이크로미터 미만, 약 3 마이크로미터 미만인 다공성 중합체성 입자의 제조가 바람직한 경우, 상기 단량체 조성물 내 더욱 낮은 농도의 이온성 단량체가 바람직할 수 있다. 소수성 재료 또는 비이온성 재료와의 이용을 위하여, 이는 이온성 단량체가 없거나 실질적으로 없는 단량체 조성물을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이온성 단량체의 양과 관련하여 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "실질적으로 없는"은 그러한 단량체가 의도적으로 첨가되지 않거나, 상기 단량체 조성물 내 단량체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 또는 0.1 중량% 이하의 양으로 첨가됨을 의미한다.
- [0095] 일부 실시 형태에서, 상기 단량체 조성물은 단지 화학식 I의 단량체 또는 화학식 I의 제1 단량체 및 상기 다공성 중합체성 입자의 소수성을 증가시키기 위하여 첨가된 화학식 III의 제2 단량체의 혼합물을 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 일부 단량체 조성물은 상기 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 종종 10 내지 90 중량%의 제1 단량체 및 10 내지 90 중량%의 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 20 내지 80 중량%의 제1 단량체 및 20 내지 80 중량%의 제2 단량체, 25 내지 75 중량%의 제1 단량체 및 25 내지 75 중량%의 제2 단량체, 30 내지 70 중량%의 제1 단량체 및 30 내지 70 중량%의 제2 단량체, 또는 40 내지 60 중량%의 제1 단량체 및 40 내지 60 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.
- [0096] 상기 단량체 조성물은 적어도 2개의 중합성 기를 갖는 제3 단량체를 선택적으로 함유할 수 있다. 상기 중합성 기는 전형적으로 (메트)아크릴로일 기이다. 많은 실시 형태에서, 상기 제3 단량체는 2개 또는 3개의 (메트)아크릴로일 기를 갖는다. 상기 제3 단량체는 전형적으로 상기 제1 상과는 혼화될 수 없고, 화학식 I의 제1 단량체와는 혼화성일 수 있거나 혼화될 수 없다.
- [0097] 일부 제3 단량체는 하이드록실 기를 갖는다. 그러한 단량체들은 화학식 I의 제1 단량체와 같은 가교결합제로서 기능할 수 있지만, 중합체성 입자에 증가된 친수성 특징을 제공할 수 있다. 예시적인 하이드록실-함유 제3 단량체는 글리세롤 다이(메트)아크릴레이트이다.
- [0098] 일부 제3 단량체는 적어도 3개의 중합성 기를 갖도록 선택된다. 그러한 제3 단량체들은 생성된 중합체성 입자에 더 많은 강성을 제공하기 위해 첨가될 수 있다. 이들 제3 단량체의 첨가는 물에 노출될 때 상기 중합체성 입자의 팽윤을 최소화하는 경향이 있다. 적합한 제3 단량체에는 에톡실화 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 예컨대 에톡실화 (15) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR9035로 구매가능함) 및 에톡실화 (20) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR415로 구매가능함); 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 예컨대 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR492로 구매가능함) 및 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 CD501로 구매가능함); 트리스(2-하이드록시에틸) 아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트, 예컨대 트리스(2-하이드록시에틸) 아이소시아누레이트 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR368 및 SR368D로 구매가능함); 및 프로폭실화 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 예컨대 프로폭실화 (3) 글리세릴 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 SR9020 및 SR9020HP로 구매가능함)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0099] 제3 단량체가 단량체 조성물에 존재하는 경우, 임의의 적합한 양이 사용될 수 있다. 상기 제3 단량체는 상기 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 종종 20 중량% 이하의 양으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 상기 제3 단량체의 양은 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하이다.
- [0100] 일부 실시 형태에서, 상기 단량체 조성물은 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40

중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상의 화학식 I의 제1 단량체를 함유한다. 상기 단량체 조성물의 잔여 양은 상기 기재된 제2 및 제3 단량체의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 임의의 잔여 양은 화학식 III의 단량체이다.

[0101] 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 종종 10 내지 100 중량%의 제1 단량체, 0 내지 90 중량%의 제2 단량체, 및 0 내지 20 중량%의 제3 단량체를 함유한다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물은 10 내지 90 중량%의 제1 단량체, 10 내지 90 중량%의 제2 단량체, 및 0 내지 20 중량%의 제3 단량체를 함유할 수 있다. 상기 단량체 조성물은 단량체 조성물의 단량체들의 총 중량을 기준으로 10 내지 89 중량%의 제1 단량체, 10 내지 89 중량%의 제2 단량체, 및 1 내지 20 중량%의 제3 단량체를 함유할 수 있다.

[0102] 상기 단량체 조성물에 더하여, 상기 제2 상은 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유하는데, 이는 포로젠으로서 기능한다. 상기 폴리(프로필렌 글리콜)은 제2 상 내에서 상기 단량체 조성물에 용해될 수 있지만, 제1 상 내에서는 분산될 수 있다. 달리 말하면, 상기 폴리(프로필렌 글리콜)은 제2 상과는 완전히 혼화성이고, 제1 상과는 부분 혼화성이다. 상기 단량체 조성물의 중합 후 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 중합체성 입자에 기공(예를 들어, 공극 부피 또는 자유 부피)을 제공한다. 상기 폴리(프로필렌 글리콜)은 임의의 중합성 기를 갖지 않고(즉, 이는 단량체가 아님), 일반적으로 상기 제2 상 내에서 형성되는 중합체성 입자에 공유결합으로 부착되지 않는다. 일부 폴리(프로필렌 글리콜)이 중합 생성물 내에 혼입되는 것으로 여겨진다. 추가로, 일부 폴리(프로필렌 글리콜)은 중합 생성물이 상기 제2 상에서 형성됨에 따라 상기 제1 상과 제2 상 사이의 계면에 위치하는 것으로 여겨진다. 형성되는 중합 생성물의 표면에서의 상기 폴리(프로필렌 글리콜)의 존재로 인해 표면 공극률을 갖는 중합체성 입자의 형성이 초래된다. 표면 공극률은 도 1에서와 같이 중합체성 입자의 전자 현미경 사진으로부터 볼 수 있다.

[0103] 제2 상은 50 중량% 이하의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유할 수 있다. 더 많은 양의 폴리(프로필렌 글리콜)을 사용하는 경우, 균일하게 형상화되는 중합체성 입자를 형성하기에 불충분한 양의 단량체 조성물이 상기 제2 상에 포함될 수 있다. 많은 실시 형태에서, 상기 제2 상은 제2 상의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유할 수 있다. 상기 제2 상은 전형적으로 5 중량% 이상의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다. 더 적은 양의 폴리(프로필렌 글리콜)을 사용하는 경우, 생성되는 중합체성 입자의 공극률이 불충분할 수 있다. 상기 제2 상은 전형적으로 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 제2 상은 제2 상의 총 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%, 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 10 내지 30 중량%, 20 내지 50 중량%, 20 내지 40 중량%, 또는 25 내지 35 중량%의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 상기 제2 상은 제2 상의 총 중량을 기준으로 50 내지 90 중량%의 단량체 조성물 및 10 내지 50 중량%의 폴리(프로필렌 글리콜), 60 내지 90 중량%의 단량체 조성물 및 10 내지 40 중량%의 폴리(프로필렌 글리콜), 50 내지 80 중량%의 단량체 조성물 및 20 내지 50 중량%의 폴리(프로필렌 글리콜), 또는 60 내지 80 중량%의 단량체 조성물 및 20 내지 40 중량%의 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다.

[0105] 상기 단량체 조성물 및 폴리(프로필렌 글리콜)에 더하여, 상기 제2 상은 종종 단량체 조성물의 자유 라디칼 중합을 위한 개시제를 함유한다. 당업계에 알려진 임의의 적합한 개시제가 사용될 수 있다. 상기 개시제는 열 개시제, 광개시제, 또는 이들 둘 모두일 수 있다. 사용되는 구체적인 개시제는 종종 제2 상에서의 그의 용해도에 기초하여 선택된다. 상기 개시제는 상기 단량체 조성물 내의 단량체들의 중량을 기준으로 종종 0.1 내지 5 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.1 내지 2 중량%, 또는 0.1 내지 1 중량%의 농도로 사용된다.

[0106] 열 개시제가 반응 혼합물에 첨가되는 경우, 중합체성 입자는 실온(즉, 섭씨 20 내지 25도)에서 또는 높은 온도에서 형성될 수 있다. 종종, 중합에 필요한 온도는 사용되는 특정 열 개시제에 따라 좌우된다. 열 개시제의 예에는 유기 과산화물 및 아조 화합물이 포함된다.

[0107] 광개시제가 상기 반응 혼합물에 첨가되는 경우, 중합체성 입자는 화학 방사선의 적용에 의해 형성될 수 있다. 적합한 화학 방사선은 적외선 영역, 가시선 영역, 자외선 영역 또는 이들의 조합에서의 전자기 방사선을 포함한다.

[0108] 자외선 영역에서 적합한 광개시제의 예에는 벤조인, 벤조인 알킬 에테르(예를 들어, 벤조인 메틸 에테르 및 치환된 벤조인 알킬 에테르, 예를 들어 아니소인 메틸 에테르), 페논(예를 들어, 치환된 아세토펜, 예컨대 2,2-

다이메톡시-2-페닐아세토페논 및 치환된 알파-케톤, 예컨대 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논), 포스핀 옥사이드 및 중합체성 광개시제 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0109] 구매가능한 광개시제에는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(예를 들어, 상표명 다로쿠르(DAROCUR) 1173으로 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 구매가능함), 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 혼합물(예를 들어, 상표명 다로쿠르 4265로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(예를 들어, 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 651로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸-펜틸포스핀 옥사이드와 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤의 혼합물(예를 들어, 상표명 이르가큐어 1800으로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸-펜틸포스핀 옥사이드의 혼합물(예를 들어, 상표명 이르가큐어 1700으로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(예를 들어, 상표명 이르가큐어 907로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(예를 들어, 상표명 이르가큐어 184로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논(예를 들어, 상표명 이르가큐어 369로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(예를 들어, 상표명 이르가큐어 819로 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 구매가능함), 에틸 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐 포스피네이트(예를 들어, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 바스프로부터 상표명 루시린 TPO-L로 구매가능함), 및 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(예를 들어, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 바스프로부터 상표명 루시린 TPO로 구매가능함)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0110] 상기 반응 혼합물은 종종 5 중량% 이상의 제2 상(분산상) 및 95 중량% 이하의 제1 상(연속상)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 상기 반응 혼합물은 5 내지 40 중량%의 제2 상 및 60 내지 95 중량%의 제1 상, 5 내지 30 중량%의 제2 상 및 70 내지 95 중량%의 제1 상, 10 내지 30 중량%의 제2 상 및 70 내지 90 중량%의 제1 상, 또는 5 내지 20 중량%의 제2 상 및 80 내지 95 중량%의 제1 상을 함유한다. 중량%는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0111] 상기 중합체성 입자 또는 비드를 제조하기 위해서, 제2 상의 소적을 제1 상에 형성한다. 제2 상의 성분들을 종종 함께 혼합한 후 제1 상에 첨가한다. 예를 들어, 단량체 조성물, 개시제 및 폴리(프로필렌 글리콜)을 함께 블렌딩하고, 이어서 제2 상인 이러한 블렌딩된 조성물을 제1 상에 첨가할 수 있다. 생성되는 반응 혼합물을 종종 고전단 하에 혼합하여 마이크로에멀전을 형성한다. 분산된 제2 상 소적의 크기는 전단력의 양 또는 혼합 속도에 의해 조절될 수 있다. 소적의 크기는 중합 전에 광학 현미경 아래에 혼합물의 샘플을 놓음으로써 결정될 수 있다. 임의의 원하는 소적 크기가 사용될 수 있기는 하지만, 평균 소적 직경은 종종 500 마이크로미터 미만, 200 마이크로미터 미만, 100 마이크로미터 미만, 50 마이크로미터 미만, 25 마이크로미터 미만, 10 마이크로미터 미만, 또는 5 마이크로미터 미만이다. 예를 들어, 평균 소적 직경은 1 내지 500 마이크로미터, 1 내지 200 마이크로미터, 1 내지 100 마이크로미터, 5 내지 100 마이크로미터, 5 내지 50 마이크로미터, 5 내지 25 마이크로미터, 또는 5 내지 10 마이크로미터의 범위일 수 있다.

[0112] 광개시제가 사용되는 경우, 상기 반응 혼합물은 종종 원하는 화학 방사선에 의해 침투될 수 있는 두께로 비반응성 표면 상에 펼쳐진다. 상기 반응 혼합물은 소적들의 합체를 일으키지 않는 방법을 사용하여 펼쳐진다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물은 압출 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 종종, 화학 방사선은 전자기 스펙트럼의 자외선 영역 내에 있다. 자외 방사선이 상기 반응 혼합물 층의 상부 표면으로부터만 적용되는 경우, 층의 두께는 약 10 밀리미터 이하일 수 있다. 상기 반응 혼합물 층이 상부 표면 및 하부 표면 둘 모두로부터 자외 방사선에 노출되는 경우, 두께는 더 클 수 있으며, 예컨대 약 20 밀리미터 이하일 수 있다. 상기 반응 혼합물은, 단량체 조성물을 반응시켜 중합체성 입자를 형성하기에 충분한 시간 동안 상기 화학 방사선에 노출시킨다. 반응 혼합물 층은 종종 화학 방사선원의 강도 및 반응 혼합물 층의 두께에 따라 5분 이내, 10분 이내, 20분 이내, 30분 이내, 45분 이내, 또는 1시간 이내에 중합된다.

[0113] 열개시제를 사용하는 경우, 반응 혼합물을 계속 혼합하면서 소적들을 중합할 수 있다. 대안적으로, 반응 혼합물은 임의의 원하는 두께로 비반응성 표면 상에 펼쳐질 수 있다. 반응 혼합물 층을 상부 표면으로부터, 하부 표면으로부터, 또는 이들 둘 모두로부터 가열하여 중합체성 입자를 형성할 수 있다. 두께는 종종 화학선 방사, 예를 들어 자외선 방사를 사용할 때의 두께와 비견되도록 선택된다.

[0114] 많은 실시 형태에서, 중합을 위해 더 낮은 온도가 사용될 수 있기 때문에 광개시제가 열개시제에 비해 바람직하다. 즉, 화학선 방사, 예를 들어 자외선 방사의 사용은 열개시제의 사용에 필요한 온도에 민감할 수도 있는 반

응 혼합물의 다양한 성분들의 열화를 최소화하는 데 사용될 수 있다. 추가로, 열개시제의 사용과 전형적으로 연관된 온도는 제1 상과 분산된 제2 상 사이에서 반응 혼합물의 다양한 성분들의 용해도를 바람직하지 않게 변경시킬 수 있다.

[0115] 중합 반응 동안, 상기 단량체 조성물은 상기 제1 상에 현탁된 제2 상 소적내에서 반응한다. 중합이 진행됨에 따라, 상기 제2 상 내에 포함된 상기 폴리(프로필렌 글리콜)은 중합 생성물 내에 부분적으로 혼입되게 된다. 폴리(프로필렌 글리콜)의 일부 부분이 사슬 이동 반응을 통해 중합체성 생성물에 공유결합으로 부착될 수 있는 것이 가능하기는 하지만, 바람직하게는 상기 폴리(프로필렌 글리콜)은 상기 중합체성 생성물에 결합되지 않는다. 상기 중합 생성물은 입자 형태이다. 일부 실시 형태에서, 상기 입자는 비교적 균일한 크기 및 형상을 갖는 중합체성 비드이다.

[0116] 중합 생성물(즉, 혼입된 폴리(프로필렌 글리콜)을 함유하는 중합체성 입자)의 형성 후에, 상기 중합 생성물은 제1 상으로부터 분리될 수 있다. 입자의 적합한 분리 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 물을 종종 첨가하여 상기 제1 상의 점도를 낮춘다. 중합 생성물의 입자는 경사분리(decantation), 여과, 또는 원심분리에 의해 다른 성분과 분리될 수 있다. 중합 생성물의 입자는 물 중에 이를 현탁시키고 재차 경사분리, 여과, 또는 원심분리에 의해 이를 수집함으로써 추가로 세척될 수 있다.

[0117] 이어서, 상기 중합 생성물의 입자는 하나 이상의 세척 단계를 거쳐서 폴리(프로필렌 글리콜) 포로젠을 제거할 수 있다. 폴리(프로필렌 글리콜)을 제거하기에 적합한 용매에는, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔 및 알코올, 예를 들어 에탄올, n-프로판올 또는 아이소-프로판올이 포함된다. 달리 말하면, 혼입된 폴리(프로필렌 글리콜)은 용매 추출 방법을 사용하여 상기 중합 생성물로부터 제거된다. 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 이전에 존재했던 곳에 기공이 생성된다.

[0118] 많은 실시 형태에서, 생성되는 다공성 중합체성 입자(폴리(프로필렌 글리콜) 포로젠의 제거 후의 중합 생성물)는 평균 직경이 500 마이크로미터 미만, 200 마이크로미터 미만, 100 마이크로미터 미만, 50 마이크로미터 미만, 25 마이크로미터 미만, 10 마이크로미터 미만, 또는 5 마이크로미터 미만이다. 예를 들어, 상기 다공성 중합체성 입자는 평균 직경이 1 내지 500 마이크로미터, 1 내지 200 마이크로미터, 1 내지 100 마이크로미터, 1 내지 50 마이크로미터, 1 내지 25 마이크로미터, 1 내지 10 마이크로미터, 또는 1 내지 5 마이크로미터의 범위일 수 있다. 상기 입자는 종종 비드 형태이다.

[0119] 상기 중합체성 입자는 보통 상기 입자의 표면 상에 분포된 다수의 기공을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 상기 중합체성 입자는 상기 입자의 표면 상에 다수의 기공이 분포될 뿐만 아니라 중공이다. 폴리(프로필렌 글리콜) 포로젠의 제거 후, 생성되는 중합체성 입자는 주요하게는 물인 제1 상을 사용하여 제조된 중합체성 입자보다 더 다공성인 경향이 있다.

[0120] 상기 다공성 용품은 섬유질 기재에 결합된 상기 다공성 중합체성 입자를 포함한다. 섬유질 기재는 직물 또는 부직물 중 하나일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 상기 다공성 용품은 부직물 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함한다. 상기 부직물, 섬유질 기재는 종종 부직이 아닌 또는 함께 니팅되지 않은 인터레이닝(interlaid) 섬유들의 층 형태이다. 부직물 섬유질 기재는 예를 들어, 에어 레이 기술, 용융 취입 또는 스핀본딩과 같은 스핀레이닝되는 기술, 카딩, 및 이들의 조합과 같은 임의의 적합한 공정에 의해 제조될 수 있다. 일부 응용에서, 상기 섬유질 기재는 용융 취입 기술에 의해 제조되는 것이 바람직할 수 있다.

[0121] 부직물의, 섬유질 다공성 매트릭스의 제조에서의 이용에 적합한 섬유는 대개 방사선 조사 및/또는 다양한 용매에 안정한 것들과 같은 필프성 또는 압출성 섬유이다. 유용한 섬유는 전형적으로 중합체성 섬유를 포함한다. 많은 실시 형태에서, 상기 섬유는 하나 또는 복수의 상이한 유형의 중합체성 섬유와 같은 중합체성 섬유를 포함한다. 예를 들어, 중합체성 섬유의 적어도 일부는 친수성 정도를 나타내도록 선택될 수 있다. 특정 실시 형태에서, 상기 섬유는 용융 취입된(blown melt) 섬유를 포함한다.

[0122] 적합한 중합체성 섬유는, 천연 중합체(동물성원 또는 식물성원으로부터 유래된 것들) 및/또는 열가소성 및 용매-분산성 중합체를 비롯하여 합성 중합체로부터 제조된 것들을 포함한다. 유용한 중합체로는 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에스테르 탄성중합체(예를 들어, 이아이 듀폰 데 네무어 앤 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours & Co.)로부터 상표명 하이트렐(HYTREL)로 입수가 가능한 것들)); 폴리아미드(예를 들어, 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 6,12, 폴리(이미노아디포일이미노헥사메틸렌), 폴리(이미노아디포일이미노데카메틸렌), 폴리카프로락탐 등); 폴리우레탄(예를 들어, 에스테르계 폴리우레탄 및 에테르계 폴리우레탄); 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 에틸렌과 프로필렌의 공

중합체, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 1-데센과 에틸렌 또는 프로필렌의 공중합체와 같은 알파 올레핀 공중합체, 예컨대 폴리(에틸렌-코-1-부텐), 폴리(에틸렌-코-1-부텐-코-1-헥센) 등); 천연 고무(예를 들어, 폴리아이소프렌)와 같은 고무 탄성 중합체 또는 네오프렌, 부틸 고무, 나이트릴 고무 또는 실리콘 고무와 같은 합성 탄성중합체; 플루오르화 중합체(예를 들어, 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)과 같은 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체, 폴리(에틸렌-코-클로로트라이플루오로에틸렌)과 같은 클로로트라이플루오로에틸렌의 공중합체 등); 염소화 중합체; 폴리(부타다이엔); 폴리이미드(예를 들어, 폴리(파이로멜리티미드) 등); 폴리에테르; 폴리(에테르 설펜)(예를 들어, 폴리(다이페닐에테르 설펜), 폴리(다이페닐설펜-코-다이페닐렌 옥사이드 설펜) 등); 폴리(설펜); 폴리(비닐 아세테이트)와 같은 폴리(비닐 에스테르); 비닐 아세테이트의 공중합체(예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 아세테이트 기의 적어도 일부가 가수분해되어 폴리(에틸렌-코-비닐 알코올)을 포함하는 다양한 폴리(비닐 알코올)을 제공하는 공중합체 등); 폴리(포스파젠); 폴리(비닐 에테르); 폴리(비닐 알코올); 폴리(카보네이트); 등; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0123] 특정 실시 형태에서, 폴리에스테르 탄성중합체와 같은 일 유형의 중합체 섬유가 사용된다. 일부 실시 형태에서, 소수성 및 친수성 중합체성 섬유의 혼합물이 사용된다. 예를 들어, 섬유질 다공성 매트릭스는 폴리이미드와 같은 친수성 섬유와 폴리올레핀과 같은 소수성 섬유의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 섬유질 다공성 매트릭스에 적합한 섬유는 적층된 섬유와 같이 공압출된 섬유, 코어-시쓰(core-sheath) 구조, 나란한 구조, 해도 구조, 또는 분할-파이(segmented-pie) 구조를 갖는 섬유, 또는 당업자에게 알려진 기타 유형을 포함할 수 있다.

[0124] 섬유질 기재를 형성하는데 사용되는 섬유는, 예컨대 유체 관리 응용을 위해, 구조 온전성 및 공극률을 갖는 다공성 기재를 제공할 수 있는 길이 및 직경일 수 있다. 상기 섬유 길이는 종종 약 10 밀리미터 이상, 15 밀리미터 이상, 20 밀리미터 이상, 25 밀리미터 이상, 30 밀리미터 이상, 50 밀리미터 이상, 또는 75 밀리미터 이상이다. 섬유의 직경은 예를 들어, 1 마이크로미터 이상, 2 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 10 마이크로미터 이상, 20 마이크로미터 이상, 40 마이크로미터 이상이며, 12 마이크로미터 이하, 25 마이크로미터 이하, 35 마이크로미터 이하, 50 마이크로미터 이하, 75 마이크로미터 이하일 수 있다. 상기 섬유 길이 및 직경은 섬유의 성질 및 응용 유형과 같은 인자에 따라 달라질 것이다.

[0125] 상기 섬유질 기재는 복수의 상이한 유형의 섬유를 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 기재는 2개, 3개, 4개 또는 더욱 많은 상이한 유형의 섬유를 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 나일론 섬유는 강도 및 온전성, 및 친수성 성질을 위해 첨가될 수 있는 한편, 폴리에틸렌 섬유는 기재에 대해 소수성 성질을 제공한다.

[0126] 상기 섬유질 기재는 종종 적어도 하나의 중합체성 결합제 또는 접착제를 더 함유한다. 적합한 중합체성 결합제 및 첨가제는 비교적 불활성인(섬유 또는 다공성 중합체성 입자 중 어떤 것과도 화학적 상호작용이 없거나 적은 상호작용을 나타내는) 천연 및 합성 중합체성 재료를 포함한다. 유용한 중합체성 결합제 및 접착제는 중합체성 수지(예를 들어, 분말 및 라텍스 형태)를 포함한다. 상기 섬유질 기재 내에서의 이용에 적합한 중합체성 수지는 천연 고무, 네오프렌, 스티렌-부타다이엔 공중합체, 아크릴레이트 수지, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 및 이들의 조합을 포함하나 이로 한정되지는 않는다. 많은 실시 형태에서, 상기 중합체성 수지는 아크릴레이트 수지를 포함한다.

[0127] 특정 실시 형태에서, 상기 섬유질 기재는 단지 섬유를 함유한다. 소정의 대안적인 실시 형태에서, 상기 섬유질 기재는 단지 섬유 및 결합제 또는 접착제를 함유한다. 예를 들어, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상, 또는 99.5 중량% 이상의 건조 섬유질 기재는 섬유 또는 결합제/접착제 중 하나이다.

[0128] 상기 용품은 상기 섬유질 기재 및 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 모두 포함한다. 대부분의 실시 형태에서, 상기 용품은, 용품의 총 건조 중량을 기준으로, 5 중량% 이상의 다공성 중합체성 입자를 함유한다. 상기 다공성 중합체성 입자의 양이 약 5 중량% 보다 낮은 경우, 상기 용품은 유체를 효과적으로 관리하기에 충분한 다공성 중합체성 입자를 함유할 수 없다. 일부 예에서, 상기 다공성 용품은, 다공성 용품의 총 건조 중량을 기준으로, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 80 중량% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자를 함유한다.

[0129] 한편, 상기 용품은, 대개 용품의 총 건조 중량을 기준으로, 90 중량% 이하의 다공성 중합체성 입자를 함유한다. 상기 다공성 중합체성 입자의 양이 약 90 중량% 초과인 경우, 상기 다공성 용품은 상기 섬유질 기재를 충분한 양으로 함유하지 않을 수 있다. 즉, 상기 다공성 용품의 강도가 유체와 접촉될 때 뭉쳐지기에 불충분할 수 있다. 일부 예에서, 상기 용품은 다공성 용품의 총 중량을 기준으로 85 중량% 이하, 75 중량% 이하, 65 중량% 이

하, 55 중량% 이하, 45 중량% 이하, 35 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하의 다공성 중합체성 입자를 함유한다.

[0130] 달리 말하면, 상기 용품은 5 내지 90 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 10 내지 95 중량%의 섬유질 기재, 15 내지 90 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 10 내지 85 중량%의 섬유질 기재, 20 내지 70 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 30 내지 80 중량%의 섬유질 기재, 20 내지 60 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 40 내지 80 중량%의 섬유질 기재, 25 내지 50 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 40 내지 75 중량%의 섬유질 기재, 또는 30 내지 60 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 40 내지 70 중량%의 섬유질 기재를 종종 함유한다. 실시 형태에서, 상기 용품은 15 내지 57 중량%의 다공성 중합체성 입자 및 43 내지 85 중량%의 섬유질 기재를 함유한다. 상기 양은 용품의 총 건조 중량을 기준으로 한다.

[0131] 많은 실시 형태에서, 상기 용품은 (건조시) 단지 다공성 중합체성 입자 및 섬유질 기재만을 함유한다. 예를 들어, 상기 용품은 건조시, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상, 또는 99.5 중량% 이상의 조합된 다공성 중합체성 입자 및 섬유질 기재를 함유한다. 특정 실시 형태에서, 상기 용품은 (건조시) 단지 다공성 중합체성 입자, 섬유질 기재, 및 결합제 및/또는 접착제를 함유한다. 예를 들어, 상기 용품은 건조시, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상, 또는 99.5 중량% 이상의 조합된 다공성 중합체성 입자, 섬유질 기재, 및 결합제 및/또는 접착제를 함유한다. 바람직하게는, 상기 섬유질 기재에 포함된 임의의 중합체성 결합제는 용품 내에서 상기 다공성 중합체성 입자를 섬유질 기재에 부착시킨다. 선택적인 실시 형태에서, 상기 용품은 상기 다공성 중합체성 입자의 적어도 일부 내에 흡착된 활성제를 추가로 포함한다.

[0132] 다공성 중합체성 입자 또는 중공 및 다공성 중합체성 입자는 활성제의 저장 및 전달에 매우 적합하다. 즉, 특정 실시 형태에서, 다공성 중합체성 입자는 추가로 활성제를 포함한다. 특히, 단량체 조성물 중 모든 단량체가 소수성인 경우, 상기 중합체성 입자는 소수성(즉, 소수성 중합체성 입자)인 경향이 있고 소수성 활성제를 수용할 수 있다(예를 들어, 소수성 활성제가 로딩될 수 있다). 그러나, 단량체 조성물 중 일부 단량체가 친수성인 경우, 상기 중합체성 입자는 친수성 활성제를 수용하기에 충분한 친수성 특징(즉, 친수성 중합체성 입자)을 갖는 경향이 있다. 추가로, 단량체 조성물이 소수성 단량체와 친수성 단량체 둘 모두의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 다공성 중합체성 입자는 소수성 활성제와 친수성 활성제 둘 모두를 수용하기에 충분한 소수성 및 친수성 특징을 갖는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 소수성 및 친수성 특징 둘 모두를 갖는 중합체성 입자가 바람직할 수 있다.

[0133] 특히 흥미로운 일부 활성제는 생물학적 활성제이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "생물학적 활성제"는 생물계, 예를 들어 세균 또는 다른 미생물, 식물, 어류, 곤충 또는 포유류에 일부 공지된 영향을 미치는 화합물을 지칭한다. 생물활성제(bioactive agent)는 생물계의 대사에 영향을 미치는 것과 같이 생물계에 영향을 미칠 목적으로 첨가된다. 생물학적 활성제의 예에는 약제, 제조제, 살충제, 향미생물제, 소독제 및 방부제, 국소 마취제, 수렴제, 항진균제(즉, 살진균제), 항균제, 성장 인자, 허브 추출물, 항산화제, 스테로이드 또는 다른 소염제, 상처 치유를 촉진하는 화합물, 혈관확장제, 박피제, 효소, 단백질, 탄수화물, 은 염 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 당업계에 공지된 임의의 다른 적합한 생물 활성제가 사용될 수 있다. 일부 특정 실시 형태에서, 상기 활성제는 향미생물제이다.

[0134] 일단 포로젠이 제거되면, 임의의 적합한 방법을 사용하여 활성제를 상기 다공성 중합체성 입자 내로 로딩할(즉, 위치시킬) 수 있다. 일부 실시 형태에서, 활성제는 액체이고, 중합체성 입자를 이 액체와 혼합하여 활성제를 로딩한다. 다른 실시 형태에서, 활성제를 적합한 유기 용매 또는 물에 용해할 수 있고, 상기 중합체성 입자를 생성되는 용액에 노출시킨다. 사용되는 임의의 유기 용매는 중합체성 입자를 용해시키지 않도록 전형적으로 선택된다. 유기 용매 또는 물을 사용하는 경우, 유기 용매 또는 물 중 적어도 일부가 활성제에 추가하여 상기 중합체성 입자에 의해 로딩될 수 있다.

[0135] 활성제를 유기 용매 또는 물에 용해하는 경우, 전형적으로 농도는 적합한 양의 활성제를 상기 다공성 중합체성 입자 상으로 로딩하는데 필요한 시간을 가능한 한 많이 단축시키도록 선택된다. 로딩된 활성제의 양 및 로딩에 요구되는 시간의 양은 종종, 예를 들어, 중합체성 입자를 형성하는 데 사용되는 단량체의 조성, 중합체성 입자의 강성(예를 들어, 가교결합 양), 및 활성제의 중합체성 입자와의 적합성(compatibility)에 좌우된다. 로딩 시간은 종종 24시간 미만, 18시간 미만, 12시간 미만, 8시간 미만, 4시간 미만, 2시간 미만, 1시간 미만, 30분 미만, 15분 미만, 또는 5분 미만이다. 로딩 후, 전형적으로 상기 입자는 경사분리, 여과, 원심분리 또는 건조에 의해 활성제를 함유하는 용액으로부터 분리된다.

[0136] 로딩된 활성제의 부피는 상기 다공성 중합체성 입자를 형성하는데 사용되는 중합 생성물로부터 제거된 폴리(프로필렌 글리콜)의 부피 이하일 수 있다. 즉, 상기 활성제는 폴리(프로필렌 글리콜)의 제거 후 남겨진 공극을

채울 수 있다. 많은 실시 형태에서, 로딩된 활성제의 양은 로딩 후의 중합체성 입자의 총 중량(즉, 다공성 중합체성 입자 + 로딩된 활성제)을 기준으로 50 중량% 이하일 수 있다. 일부 예시적인 로딩된 중합체성 입자에서, 상기 활성제의 양은 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하일 수 있다. 활성제의 양은 전형적으로 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상이다. 일부 로딩된 다공성 중합체성 입자는 0.1 내지 50 중량%, 0.5 내지 50 중량%, 1 내지 50 중량%, 5 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 5 내지 40 중량%, 10 내지 40 중량%, 또는 20 내지 40 중량%의 활성제를 함유한다. 다공성 중합체성 입자가 고도로 가교결합되는 경향이 있기 때문에, 이들은 심지어 상기 활성제의 로딩 후에도 거의 팽윤되지 않는 경향이 있다. 즉, 상기 다공성 중합체성 입자의 평균 크기는 활성제의 로딩 전 및 후에 비견될 만하다.

[0137] 상기 활성제는 상기 중합체성 입자에 공유결합되지 않는다. 적합한 확산 조절 조건 하에, 상기 활성제는 상기 중합체성 입자로부터 배출(즉, 전달)될 수 있다. 상기 배출은 전부 또는 거의 전부 일어날 수 있다(예를 들어, 90% 초과, 95% 초과, 98% 초과, 99% 초과로 일어날 수 있다).

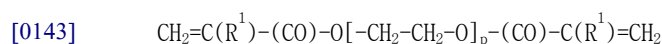
[0138] 대부분의 실시 형태에서, 친수성인 제2 단량체 또는 제3 단량체를 이용하여 제조된 상기 중합체성 입자는 수분 관리 재료로서 사용될 수 있다. 즉, 이들 친수성 다공성 중합체성 입자는 수분을 조절(예를 들어, 수분을 흡착)하는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수분"은 물 또는 물-함유 용액을 지칭한다. 응용에는 상처 드레싱 용품에서의 상처액의 흡착, 땀 관리 용품에서의 땀의 흡착, 및 실금 관리 용품에서의 소변의 흡착이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 상기 친수성 중합체성 입자는 수분을 관리하고 친수성 활성제를 전달하는 데 모두에 사용될 수 있다. 예를 들어, 친수성 중합체성 입자는 상처 드레싱에서 물을 관리하고 아울러 친수성 항미생물제를 전달하는 데 모두에 사용될 수 있다.

[0139] 중합체성 입자는 점착성이 아니다. 이로 인해 상기 입자는 피부에 인접하게 위치하는 용품의 층에 포함되는 응용에 매우 적합하게 된다. 추가적으로, 상기 중합체성 입자는 고도로 가교결합되는 경향이 있기 때문에, 이들은 심지어 활성제가 로딩되거나 수분이 흡착되는 경우에도 거의 팽윤되지 않는 경향이 있다. 즉, 상기 중합체성 입자는 활성제가 로딩되거나 수분이 흡착되는 경우 상당히 적은 부피 변화를 겪는다.

[0140] 유리하게는, 섬유질 기재 및 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품은, 유체가 흡수될 때 팽윤되지 않는 경향이 있다. 예를 들어, 1시간 동안 수침시, 상기 용품은 어떤 방향으로도 길이가 팽창하지 않는다. 상기 용품은 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자가 없는 섬유질 기재에 비하여, 증진된 위킹 및 증발 능력을 더욱 제공한다. 이는 하기 실시예에서 논의된다. 이론에 구애되고자 함이 없이, 다공성 중합체성 입자의 표면의 비틀림 및 구형 형태는 많은 유체의 표면 장력을 깰 뿐 아니라 용품 전체에 걸친 유체의 수송을 용이하게 하는 증가된 모세관 작용을 또한 결과로서 초래하는 구조를 초래하는 것으로 생각된다. 섬유질 기재 내 상기 입자의 형태학의 작용 및 그의 위치의 조합된 효과는 더욱 높은 위킹 및 기타 섬유질 기재 외의 증발률을 결과로서 초래한다.

[0141] 제2 태양에서, 다공성 용품의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (A) 다공성 중합체성 입자를 제공하는 단계; (B) 섬유를 포함하는 섬유질 기재를 제공하는 단계; 및 (C) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계를 포함한다. 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 i) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 포함하는 단량체 조성물; 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)를 포함하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함한다:

[0142] [화학식 I]



[0144] 화학식 I에서, p는 1 이상의 정수이고, R¹은 수소 또는 알킬이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.

[0145] 특정 실시 형태에서, 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계는 (a) 상기 섬유질 기재를 상기 섬유의 유리 전이 온도 초과 온도로 가열하는 단계; (b) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 가열된 섬유질 기재와 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 다공성 중합체성 입자 및 섬유질 기재를 냉각시켜서 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 융합시키는 단계를 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 상기 섬유질 기재는 숙련된 실시자에게 알려진 임의의 적합한 방법에 의해 제조된다(예를 들어, 에어 레이 기술, 용융 취입 또는 스핀

본딩과 같은 스펀레이팅 기술, 카딩 등). 이 방법의 장점은 다공성 중합체성 입자가 임의의 입수가능한 섬유질 기재에, 결합제 및/또는 접착제를 필요로 하지 않으면서 결합될 수 있다는 것이다. 일 실시 형태에서, 상기 섬유질 기재는 상기 다공성 중합체성 입자의 열화 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 섬유를 포함한다. 그러한 섬유의 선택은 다공성 중합체성 입자를 가열된 섬유와 접촉시킬 때 상기 입자의 손상 가능성을 최소화 할 것이다. 도 6을 참조하면, 스펀본드 공정을 이용하는 다공성 용품의 제조에 적합한 하나의 장치(106)가 예시된다. 용융된 섬유-형성 중합체성 재료가 입구(111)를 거쳐 대체로 수직의 부직포 다이(110)로 진입하고, (모두 점선으로 도시된) 다이 공동(114)의 매니폴드(112) 및 다이 슬롯(113)을 통해 하방으로 유동하고, 다이 팁(117) 내의 오리피스(118)와 같은 오리피스를 통해 일련의 하방 연장하는 필라멘트(140)로서 다이 공동(114)을 빠져 나온다. 덕트(130, 132)를 거쳐 전달되는 급랭 유체(전형적으로, 공기)가 적어도 필라멘트(140)의 표면을 고화시킨다. 적어도 부분적으로 고화된 필라멘트(140)는 덕트(134, 136)를 거쳐 압력 하에서 공급되는 대체로 대향하는 세장화 유체의 스트림들(전형적으로, 공기)에 의해 섬유(141)로 세장화되면서 수집기(142)를 향해 인발된다. 한편, 장치(20)를 참조하면, 흡수제 입자(74)는 호퍼(76)를 통과하여, 공급 롤(78) 및 닥터 블레이드(80)을 지나며, 이는 닥터 블레이드 조정 장치(84)를 이용하여 조절된다. 입자(74)의 스트림은 노즐(94)을 통하여 섬유(141) 가운데로 지향된다. 입자(74)와 섬유(141)의 혼합물은 롤러(143, 144) 상에서 지지되는 다공성 수집기(142)에 대해 안착되어 자기 지지 부직 입자-로딩된 스펀 본드 웹(146)을 형성한다. 롤(144)에 대향한 캘린더링 롤(148)은 웹(146) 내의 섬유들을 압축하고 점 결합시켜서, 캘린더링된 스펀 본드 부직 입자-로딩된 웹인, 다공성 용품(150)을 제작한다. 대안적으로, 상기 스펀본드 웹은 관통 공기 결합기 방식을 이용하거나, 평활(smooth) 캘린더 롤 또는 패턴화된 캘린더 롤을 이용하여 결합될 수 있다. 그러한 장치를 사용하여 스펀 본딩이 수행되는 방식에 관한 추가의 세부 사항은 본 기술 분야의 숙련자에게 친숙할 것이다.

[0146] 특정 실시 형태에서, 다공성 중합체성 입자를 섬유질 기재에 결합시키는 단계는 상기 섬유질 기재를 제공하는 단계와 동시에 수행된다. 하나의 특정 방법에서, 상기 용품은 용융 취입 공정을 이용하여 제조된다. 상기 용융 취입 공정은, 용융된 중합체를 복수의 오리피스를 통해 유동시켜 필라멘트를 형성하는 단계; 상기 필라멘트 섬유를 섬유로 세장화하는 단계; 다공성 중합체성 입자의 스트림을 상기 필라멘트 또는 섬유 가운데로 지향시키는 단계; 및 섬유 및 다공성 중합체성 입자를 부직물 웹으로서 수집하여 용품을 제조하는 단계를 포함한다. 용융 취입 섬유 및 다공성 중합체성 입자는 선택적으로 진공 수집 드럼 롤 상에 수집된다. 일 실시 형태에서, 상기 방법은 부직포 웹을 캘린더링, 가열 또는 압력 인가에 의해 압축하여 압축된 웹을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0147] 입자 로딩 공정은 예를 들어 통상적으로 부여된 미국 특허 출원 공개 제2006/0096911호에 개시된 것과 같은 표준 용융 취입 섬유 형성 공정에 대한 추가 가공 단계이다. 취입 미세섬유(BMF)는 용융된 중합체가 다이로 유입하여 다이를 통해 유동함으로써 생성되고, 상기 유동은 다이 공동 내에서 다이의 폭 방향에 걸쳐서 분포되고 중합체는 필라멘트로서 일련의 오리피스를 통해 다이를 빠져나간다. 일 실시 형태에서, 가열된 공기 스트림은 다이 출구(팁)를 형성하는 일련의 중합체 오리피스에 인접하는 공기 매니폴드 및 공기 나이프 조립체를 통과한다. 이러한 가열된 공기 스트림은 중합체 필라멘트를 원하는 섬유 직경으로 세장화(인발)하도록 온도 및 속도 둘 모두에 대해 조정될 수 있다. BMF 섬유들은 이들이 수집되어 웹을 형성하는 회전 표면을 향하여 이러한 난류 공기 스트림 내에서 이송된다.

[0148] 상기 다공성 중합체성 입자는 입자 호퍼(또는 적하기(dropper)) 내로 로딩되며, 여기에서 이들은 중량 측정에 의해 공급 롤 내 오목한 공동을 충전시킨다. 분할된 조정 구역을 갖는 강성 또는 반강성 닥터 블레이드가 호퍼 밖으로의 유동을 구속하도록 공급 롤에 대하여 제어된 갭을 형성한다. 닥터 블레이드는 보통은, 공급 롤의 오목부에 존재하는 체적으로 입자 유동을 제한하기 위해 공급 롤의 표면과 접촉하도록 조정된다. 이때, 공급 속도는 공급 롤이 회전하는 속도를 조정함으로써 제어될 수 있다. 브러시 롤은 공급 롤 후방에서 작동하여 오목한 공동으로부터 임의의 잔류 입자를 제거한다. 상기 입자는 압축 공기 또는 기타 가압 가스를 이용하여 가압될 수 있는 챔버 내로 떨어진다. 이러한 챔버는 공기 스트림을 생성하도록 설계되는데, 상기 공기 스트림은 입자들을 이송할 것이고, 용융 취입 다이를 빠져나가는 공기 스트림에 의해 세장화되고 이송되고 있는 용융 취입 섬유와 다공성 중합체성 입자들이 혼합되게 할 것이다.

[0149] 특정 실시 형태에서, 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계 및 섬유질 기재를 제공하는 단계는 a) 중합체성 재료를 포함하는 용융 취입 섬유를 압출하는 단계; b) 다공성 중합체성 입자를 용융 취입 섬유로 계량공급하는(metering)단계; 및 c) 상기 용융 취입 섬유 및 상기 다공성 중합체성 입자를, 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 부직 섬유질 기재로서 수집하는 단계를 포함한다.

[0150] 강제 공기 입자 스트림 내 압력을 조절함으로써, 입자의 속도 분포는 변화된다. 매우 낮은 입자 속도가 사용되

는 경우, 입자는 다이 공기 스트림에 의해 방향이 바뀌어 섬유와 혼합되지 않을 수 있다. 낮은 입자 속도에서, 입자는 웹의 상부 표면에서만 포획될 수 있다. 입자 속도가 증가함에 따라, 입자는 용융 취입 공기 스트림 내에서 섬유와 더욱 완전하게 혼합되기 시작하여 수집된 웹 내에서 균일한 분포를 형성할 수 있다. 입자 속도가 계속 증가함에 따라, 입자는 용융 취입 공기 스트림을 부분적으로 통과하여 수집된 웹의 하부 부분에 포획된다. 훨씬 더 높은 입자 속도에서, 입자는 수집된 웹 내에 포획되지 않고 용융 취입 공기 스트림을 완전히 통과할 수 있다.

[0151] 또다른 실시 형태에서, 상기 다공성 중합체성 입자는 수집기를 향해 필라멘트의 대략 대향하는 스트림들을 투사하는 2개의 대체적으로 수직인, 경사 배치된 다이들을 사용함으로써 2개의 필라멘트 공기 스트림들 사이에 개재된다. 한편, 입자는 호퍼를 통해 제1 슈트(chute) 내로 지나간다. 상기 입자는 필라멘트의 스트림 내로 중력에 의해 공급된다. 입자와 섬유의 혼합물은 수집기에 대해 안착하여 자기 지지 부직 입자 로딩된 부직 웹를 형성한다.

[0152] 다른 실시 형태에서, 입자는 진동 공급기, 이덕터(eductor), 또는 당업자에게 공지된 다른 기술을 사용하여 제공된다.

[0153] 생성되는 용품은, 평균 두께가 50 마이크로미터 이상, 100 마이크로미터 이상, 250 마이크로미터 이상, 500 마이크로미터 이상, 800 마이크로미터 이상, 1,500 마이크로미터 이상, 또는 2,500 마이크로미터 이상인 건조 시트이다. 평균 두께는 종종 3,000 마이크로미터 이하, 2,000 마이크로미터 이하, 1,000 마이크로미터 이하, 600 마이크로미터 이하, 400 마이크로미터 이하 또는 300 마이크로미터 이하이다.

[0154] 상기 용품에서, 다공성 중합체성 입자의 적어도 일부는 융합(상기 입자 및 기재 간의 직접 연결) 또는 접착제 및/또는 결합제를 통한 부착 중 하나를 통하여 상기 섬유질 기재에 결합되며, 이는 이용되는 섬유의 성질에 따라 달라진다. 특정 실시 형태에서, 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 달리 말하면, 50% 이하의 상기 다공성 중합체성 입자가, 하나 이상의 섬유에 융합되지 않거나 접착제 또는 결합제를 이용하여 상기 섬유질 기재에 부착되어지지 않으면서, 상기 섬유질 기재 내에 포착될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 25% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자, 또는 30% 이상, 또는 40% 이상, 또는 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 융합된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 종종 바람직하게는 용품 내 상기 섬유질 기재에 걸쳐 본질적으로 균일하게 분산된다.

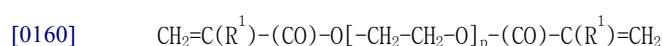
[0155] 대체로, 건조 다공성 용품의 평균 기공 크기는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 측정하여, 0.1 내지 10 마이크로미터의 범위일 수 있다. 20 내지 80 부피% 범위 또는 40 내지 60 부피% 범위 내의 공극 부피가 유용할 수 있다. 상기 용품의 공극률은 섬유질 기재 내에서 더욱 큰 직경 또는 강성의 섬유를 이용함으로써 개선(증가)될 수 있다.

[0156] 다공성 용품은 유연성일 수 있다(예를 들어, 이는 0.75 인치(약 2 cm) 직경 코어 주위를 감싼 다공성 시트일 수 있다). 이러한 유연성은 상기 시트가 주름잡히거나, 접히거나 또는 말리는 것을 가능하게 할 수 있다. 상기 다공성 시트는 유체의 통로에 최소의 저항성을 제공하는 경향이 있는 개방된 기공 구조를 갖는다. 이러한 최소의 저항성 때문에, 비교적 많은 부피의 액체가 이를 비교적 신속히 통과할 수 있다.

[0157] 용품 및 용품의 제조 방법을 포함하는 다양한 실시 형태가 제공된다.

[0158] 실시 형태 1은, (1) 섬유질 기재 및 (2) 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품으로서, 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합되는 용품이다. 상기 다공성 중합체성 입자는 i) 단량체 조성물 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함한다. 상기 단량체 조성물은, 상기 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 함유한다:

[0159] [화학식 I]



[0161] 화학식 I에서, 변수 p는 1 이상의 정수이고, R¹은 수소 또는 알킬이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.

[0162] 실시 형태 2는, 실시 형태 1에 있어서, 상기 섬유질 기재가 부직물인, 용품이다.

- [0163] 실시 형태 3은, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 상기 섬유질 기재는 용융 취입 섬유를 포함하는, 용품이다.
- [0164] 실시 형태 4는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고무 탄성중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 용품이다.
- [0165] 실시 형태 5는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 나일론 6, 나일론 66, 폴리에스테르 탄성중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 용품이다.
- [0166] 실시 형태 6은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 상기 다공성 중합체성 입자의 열화 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 섬유를 포함하는, 용품이다.
- [0167] 실시 형태 7은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자를 형성하는데 사용된 상기 반응 혼합물은 1) 제1 상 및 2) 제1 상에 분산된 제2 상을 포함하고, 상기 제1 상의 부피는 제2 상의 부피보다 더 큰, 용품이다. 상기 제 1상은 (i) 하기 화학식 II의 화합물 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 함유한다:
- [0168] [화학식 II]
- [0169] $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$
- [0170] 화학식 II에서, 변수 n은 1 이상의 정수이다. 상기 제2 상은 i) 하기 화학식 I의 단량체를 포함하는 단량체 조성물 및 ii) 중량 평균 분자량이 500 그램/몰 이상인 폴리(프로필렌 글리콜)을 함유한다:
- [0171] [화학식 I]
- [0172] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$
- [0173] 화학식 I에서, 변수 p는 1 이상의 정수이고, R^1 은 수소 또는 메틸이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.
- [0174] 실시 형태 8은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 하나의 (메트)아크릴로일기를 갖는 제2 단량체를 추가로 함유하는, 용품이다.
- [0175] 실시 형태 9는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 화학식 III 또는 화학식 IV의 제2 단량체를 추가로 함유하는, 용품이다:
- [0176] [화학식 III]
- [0177] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{Y}-\text{R}^2$
- [0178] [화학식 IV]
- [0179] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^3$
- [0180] 화학식 III 및 화학식 IV에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 기 Y는 단일 결합, 알킬렌, 옥시 알킬렌, 또는 폴리(옥시알킬렌)이다. 기 R^2 는 탄소환식기 또는 복소환식기이다. 기 R^3 은 선형 또는 분지형 알킬이다.
- [0181] 실시 형태 10은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 하기 화학식 V 또는 화학식 VI의 하이드록실-함유 단량체인 제2 단량체를 추가로 함유한다:
- [0182] [화학식 V]
- [0183] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^4$
- [0184] [화학식 VI]

- [0185] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{Ar}$
- [0186] 화학식 V 및 화학식 VI에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 기 R^4 는 하나 이상의 하이드록실 기로 치환된 알킬 또는 화학식 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 기이고, 여기서 변수 q 는 1 이상의 정수이다. 기 R^5 는 적어도 하나의 하이드록실 기로 치환된 알킬렌이고, 기 Ar 은 아릴 기이다.
- [0187] 실시 형태 11은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 이온성 기를 갖는 제2 단량체를 추가로 함유하는, 용품이다.
- [0188] 실시 형태 12는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자가 중공 비드 형태인 입자를 포함하는, 용품이다.
- [0189] 실시 형태 13은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 하나에 있어서, 활성제 또는 수분이 상기 다공성 중합체성 입자의 기공 중 적어도 일부 내에 흡착된, 용품이다.
- [0190] 실시 형태 14는, 실시 형태 13에 있어서, 상기 활성제가 향미생물제를 포함하는, 용품이다.
- [0191] 실시 형태 15는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 14 중 어느 하나에 있어서, 25% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 섬유질 기재에 융합되는, 용품이다.
- [0192] 실시 형태 16은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자의 적어도 일부가 접착제, 결합제, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 섬유질 기재에 결합되는, 용품이다.
- [0193] 실시 형태 17은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자는 1 마이크로미터(μm) 내지 200 μm 범위 내의 평균 직경을 갖는, 용품이다.
- [0194] 실시 형태 18은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 결합된 다공성 중합체성 입자를 갖는 섬유질 기재의 총 중량을 기준으로 5 내지 90 중량%의 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품이다.
- [0195] 실시 형태 19는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 결합된 다공성 중합체성 입자를 갖는 섬유질 기재의 총 중량을 기준으로 15 내지 57 중량%의 다공성 중합체성 입자를 포함하는 용품이다.
- [0196] 실시 형태 20은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 1 μm 내지 50 μm 범위 내의 평균 직경을 갖는 섬유를 포함하는, 용품이다.
- [0197] 실시 형태 21은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 20 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 50 μm 내지 3,000 μm 의 평균 두께를 갖는, 용품이다.
- [0198] 실시 형태 22는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 21 중 어느 하나에 있어서, 1시간 동안 수침시, 상기 용품은 어떤 방향으로도 길이가 팽창하지 않는, 용품이다.
- [0199] 실시 형태 23은, (A) 다공성 중합체성 입자를 제공하는 단계; (B) 섬유를 포함하는 섬유질 기재를 제공하는 단계; 및 (C) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 결합시키는 단계를 포함하는 용품의 제조 방법이다. 50% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 결합된다. 상기 다공성 중합체성 입자는 i) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 하기 화학식 I의 제1 단량체를 포함하는 단량체 조성물; 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)을 함유하는 반응 혼합물의 중합 생성물을 포함한다:
- [0200] [화학식 I]
- [0201] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{CO})-\text{O}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-(\text{CO})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$
- [0202] 화학식 I에서, 상기 정수 p 는 1 이상이고, R^1 은 수소 또는 알킬이다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.
- [0203] 실시 형태 24는, 실시 형태 23에 있어서, 상기 결합은 (a) 상기 섬유질 기재를 상기 섬유의 유리 전이 온도 초과 온도에서 가열하는 단계; (b) 상기 다공성 중합체성 입자를 상기 가열된 섬유질 기재와 접촉시키는 단계; 및

(c) 상기 다공성 중합체성 입자 및 섬유질 기재를 냉각시켜서 다공성 중합체성 입자를 상기 섬유질 기재에 융합시키는 단계를 포함하는, 방법이다.

- [0204] 실시 형태 25는, 실시 형태 23에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자를 섬유질 기재에 결합시키는 단계는 상기 섬유질 기재를 제공하는 단계와 동시에 수행되는, 방법이다.
- [0205] 실시 형태 26은, 실시 형태 25에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자를 섬유질 기재에 결합시키는 단계 및 섬유질 기재를 제공하는 단계는 a) 중합체성 재료를 포함하는 용융 취입 섬유를 압출하는 단계; b) 다공성 중합체성 입자를 용융 취입 섬유로 계량공급하는 단계; 및 c) 상기 용융 취입 섬유 및 상기 다공성 중합체성 입자를, 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자를 포함하는 부직 섬유질 기재로서 수집하는 단계를 포함하는, 방법이다.
- [0206] 실시 형태 27는, 실시 형태 26에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자는, 공급 물을 포함하는 입자 적하기(dropper)를 이용하여 계량공급하는, 방법이다.
- [0207] 실시 형태 28은, 실시 형태 27에 있어서, 상기 공급 물의 속도를 조정하여 상기 섬유질 기재에 결합된 다공성 중합체성 입자의 양을 조절하는, 방법이다.
- [0208] 실시 형태 29는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 28 중 어느 하나에 있어서, 상기 용융 취입 섬유 및 상기 다공성 중합체성 입자는 진공 수집 드럼 물 상에서 수집되는, 방법이다.
- [0209] 실시 형태 30은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 29 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 부직물인, 방법이다.
- [0210] 실시 형태 31은, 실시 형태 23 또는 실시 형태 30 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 용융 취입 섬유를 포함하는, 방법이다.
- [0211] 실시 형태 32는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고무 탄성중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 방법이다.
- [0212] 실시 형태 33은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 32 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 나일론 6, 나일론 66, 폴리에스테르 탄성중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 방법이다.
- [0213] 실시 형태 34는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 33 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 상기 다공성 중합체성 입자의 열화 온도보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 섬유를 포함하는, 방법이다.
- [0214] 실시 형태 35는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 34 중 어느 하나에 있어서, 상기 반응 혼합물이 1) 제1 부피를 갖고, (i) 하기 화학식 II의 화합물; 및 (ii) 비이온성 계면활성제를 포함하는 제1 상을 함유하는, 방법이다:
- [0215] [화학식 II]
- [0216] $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_n$
- [0217] 화학식 II에서, 변수 n은 1 이상의 정수이다. 상기 반응 혼합물은 2) 제2 부피를 갖고, 제1 상에 분산된 제2 상을 추가로 함유한다. 상기 제1 부피는 상기 제2 부피보다 크다. 상기 제2 상은 i) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 화학식 I의 단량체를 포함하는 단량체 조성물; 및 ii) 500 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)를 함유한다. 상기 중합 생성물로부터 상기 폴리(프로필렌 글리콜)이 제거되어 상기 다공성 중합체성 입자가 제공된다.
- [0218] 실시 형태 36은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 35 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 하나의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 제2 단량체를 추가로 함유하는, 방법이다.
- [0219] 실시 형태 37은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 하기 화학식 III 또는 화학식 IV의 제2 단량체를 추가로 함유하는, 방법이다:
- [0220] [화학식 III]
- [0221] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{Y}-\text{R}^2$

- [0222] [화학식 IV]
- [0223] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^3$
- [0224] 화학식 III 및 화학식 IV에서, 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 기 Y는 단일 결합, 알킬렌, 옥시 알킬렌, 또는 폴리(옥시알킬렌)이다. 기 R^2 는 탄소환식 기 또는 복소환식 기이다. 기 R^3 은 선형 또는 분지형 알킬이다.
- [0225] 실시 형태 38은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 하기 화학식 V 또는 화학식 VI의 하이드록실-함유 단량체인 제2 단량체를 추가로 함유하는, 방법이다:
- [0226] [화학식 V]
- [0227] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^4$
- [0228] [화학식 VI]
- [0229] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{CO})-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{Ar}$
- [0230] 화학식 V 및 화학식 VI에서, 상기 기 R^1 은 수소 또는 메틸이다. 기 R^4 는 하나 이상의 하이드록실 기로 치환된 알킬 또는 화학식 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 기이고, 여기서 변수 q는 1 이상의 정수이다. 기 R^5 는 적어도 하나의 하이드록실 기로 치환된 알킬렌이고, 기 Ar은 아릴 기이다.
- [0231] 실시 형태 39는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체 조성물은 이온성 기를 갖는 제2 단량체를 추가로 함유하는, 방법이다.
- [0232] 실시 형태 40은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 39 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자가 중공 비드 형태인 입자를 포함하는, 방법이다.
- [0233] 실시 형태 41은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 40 중 어느 하나에 있어서, 활성제 또는 수분이 상기 다공성 중합체성 입자의 기공 중 적어도 일부 내에 흡착되는 방법이다.
- [0234] 실시 형태 42는, 실시 형태 41에 있어서, 상기 활성제가 향미생물제를 포함하는, 방법이다.
- [0235] 실시 형태 43은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 42 중 어느 하나에 있어서, 25% 이상의 상기 다공성 중합체성 입자가 상기 섬유질 기재에 융합되는, 방법이다.
- [0236] 실시 형태 44는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자의 적어도 일부가 접착제, 결합제, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 섬유질 기재에 결합되는, 방법이다.
- [0237] 실시 형태 45는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 44 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 중합체성 입자는 1 μm 내지 200 μm 범위의 평균 직경을 갖는, 방법이다.
- [0238] 실시 형태 46은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 45 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 결합된 다공성 중합체성 입자를 갖는 섬유질 기재의 총 중량을 기준으로 5 내지 90 중량%의 다공성 중합체성 입자를 포함하는, 방법이다.
- [0239] 실시 형태 47은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 결합된 다공성 중합체성 입자를 갖는 섬유질 기재의 총 중량을 기준으로 15 내지 57 중량%의 다공성 중합체성 입자를 포함하는, 방법이다.
- [0240] 실시 형태 48은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 있어서, 상기 섬유질 기재는 1 μm 내지 50 μm 범위 내의 평균 직경을 갖는 섬유를 포함하는, 방법이다.
- [0241] 실시 형태 49는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 48 중 어느 하나에 있어서, 상기 용품은 50 μm 내지 3,000 μm 의 평균 두께를 갖는, 방법이다.
- [0242] 실시 형태 50은, 실시 형태 23 내지 실시 형태 49 중 어느 하나에 있어서, 1시간 동안 수침시, 상기 용품은 어떤 방향으로도 길이가 팽창하지 않는, 방법이다.

[0243] 실시예

[0244] 달리 표시되지 않는 한, 실시예에 사용된 모든 화학물질은 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.) (미주리주 세인트 루이스 소재)으로부터 입수할 수 있다. 달리 특정되지 않는 경우, 모든 미생물학적 공급 및 시약은 시그마 알드리치 또는 VWR 중 하나로부터의 표준품으로서 구매하였다.

[0245] [표 1]

재료	명칭	설명
	APG 325N	코그니스 코포레이션 (미국 오하이오주, 신시내티 소재)으로부터 입수한, 바이온성 알킬 폴리글루코사이드 계면활성제
	하이트렐 G3548L	듀폰 (미국 델라웨어주, 월밍턴 소재)으로부터 입수가능한 열가소성 폴리부틸렌/폴리(알킬렌 에테르) 프탈레이트인, 하이트렐™ G3548L
	IPA	시그마 알드리치 (미국 미주리주, 세인트루이스 소재)로부터 입수한, 아이소프로필 알코올
	이르가큐어 819	바스프 (미국 뉴저지주 플로렐파크 소재)로부터 입수한, 광개시제 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드에 대한 상표명
	PPG	알파 아에사르 (Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한, 4000 그램/몰의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜
	SEMA	사이언티픽 폴리머 인크. (Scientific Polymer, Inc.) (미국 뉴욕주 온타리오 소재)로부터 입수가능한 단량체
	SR 339	사토머 컴퍼니, 인크. (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 취득한 2-페녹시에틸 아크릴레이트 에스테르의 상표명
	SR 6030	사토머 컴퍼니, 인크. (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 입수한 400 그램/몰의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 400 다이메타크릴레이트에 대한 상표명

[0246]

[0247] 제조예 1(PE-1): 나노다공성 마이크로입자의 합성

[0248] 단량체 SR 339(50 g), SR 6030(50 g) 및 SEMA(5 g)를 PPG(43 g) 및 이르가큐어 819(250 mg)와 혼합하였다. 이 혼합물을 약 40℃ 내지 50℃의 온화한 열 상에서 20 분 동안 격렬하게 교반하였다. 이 혼합물을 이어서 15 g의 계면활성제 APG 325N과 미리 혼합된 300 g의 글리세롤에 첨가하였다. 상기 혼합물을 20분 동안 전단 혼합하였다. 상기 혼합물을 이어서, 듀폰(미국 델라웨어주, 월밍턴 소재)으로부터 상표명 ST 500 하에서 취득될 수 있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름의 2개의 시트 사이에 얇게 도말하였다. 상기 혼합물을 경화될 재료의 표면으로부터 약 15 cm(6 인치)에 위치한 (미국 캘리포니아주 업랜드 소재의, UVP, LLC사로부터 취득한) 100 와트의 장파장 블랙 레이(BLACK RAY) UV 램프를 사용하여 15 내지 20 분 동안 자외광으로 경화시켰다.

[0249]

경화된 혼합물을 PET 필름으로부터 분리시키고, 이어서 과량의 IPA(500 mL) 중에 분산시키고, 30 분 동안 진탕하고, (독일 소재의 에펜도르프(Eppendorf)로부터 취득한) 에펜도르프 5810 R 원심분리기 내에서 10 분 동안 3000 rpm으로 원심분리하였다. 상청액을 제거하고, 이어서 생성된 입자를 두번째 행굼을 위하여 500 mL의 IPA 중에 재현탁시킨 후 원심분리하였다. 상기 입자를 IPA 중에 다시 재현탁시키고, 행구고, 원심분리하였다. 상기 입자를 70℃에서 하룻밤 동안 오븐 건조시켰다. 도 1은 PE-1로부터의 입자의 디지털 SEM 영상이다.

[0250] 실시예 1(EX-1) 내지 실시예 4(EX-4): 나노다공성 마이크로입자의 용융 취입 포획

[0251]

상기 입자 로딩된 섬유질 웹은, 도 2에 나타난 바와 같이, 필라멘트의 단일한 수평 스트림을 이용하여 용융 취입 장치(20)를 사용하여 제조하였다. 이 공정에서, 하이트렐 G3548L 중합체를 260℃의 온도에서 드릴링된 오리피스 다이(62)를 통해 압출시키고, 상단과 하단 에어(70)에 의하여 더욱 가는 섬유(68)로 세장화하고, 다이에서 수집기까지의 거리 15 cm에서 진공 드럼 롤을 이용하여 수집하였다. 압출 속도 및 기타 가공 변수를 조정하여 20 내지 30 마이크로미터의 유효 섬유 직경을 갖는 섬유질 웹(98)을 생산하였다.

[0252]

PE-1로부터의 입자(74)를 널드(knur led) 공급 롤(78)을 이용하여 호퍼(76)로부터 섬유(68)의 수평 스트림 상으로, 다이 팁(67)으로부터 2 내지 5 cm의 거리에서 계량공급하였다. 상기 입자가 뜨거운 용융 취입 섬유(68) 상에 적하됨에 따라, 이들은 섬유에 의해 포획되었다(도 3 참조). 실시예 1 내지 실시예 4 각각의 경우에서, 용융 취입 섬유질 웹 상에 로딩된 상이한 중량%의 나노다공성 마이크로입자의 웹을 생성하기 위하여(즉, EX-1 = 15 중량%; EX-2 = 31 중량%; EX-3 = 48 중량% 및 EX-4 = 57 중량%), 상기 공급 롤의 속도를 조정하였으며, 여기서 상기 섬유질 웹은 117 내지 233 g/m²의 중량을 가졌다.

[표 2]

용융취입물의 중량 밀도 및 입자 로딩 백분율

입자-로딩된 용융취입 섬유질 웹	웹 중량, g/m ²	입자-로딩된 용융취입 웹 내 나노다공성 입자의 중량%
EX-1	117	15
EX-2	145	31
EX-3	193	48
EX-4	233	57

비교예 1(Comp-1): 용융 취입 섬유질 웹

입자 로딩이 없는 것을 제외하고, EX-1 내지 EX-4와 동일한 공정으로 G348L 재료를 이용하여 용융 취입 섬유질 웹을 제조하였다. 무-입자 섬유질 웹은 100 g/m²의 평량 및 270 마이크로미터의 두께를 가졌다.

물 수직 위킹 시험

EX-1 내지 EX-4로부터의 입자-로딩된 용융 취입 재료 및 비교예인 Comp-1을 1.6 cm × 12 cm의 스트립으로 절단하고, 각 스트립 말단을 탈이온수가 담긴 냄비에 담갔다. 100 초의 시간 이후, 물은 스트립을 따라 위킹되어 올라갔으며, 이를 표 3에 요약하였다.

[표 3]

물의 수직 위킹

입자-로딩된 용융취입 재료	입자-로딩된 용융취입 웹 내 나노다공성 마이크로입자의 중량%	100 초 후, 물 위킹 거리 cm
Comp-1 (대조군)	0	3.6
EX-1	15	7.3
EX-2	31	8.2
EX-3	48	9.1
EX-4	57	10

표 3의 데이터는, 대조군에 비하여 입자-로딩된 용융 취입 재료에서 물의 수직 위킹이 더욱 양호하였으며, 섬유질 웹에서 나노다공성 마이크로입자 로딩 백분율이 더욱 높을수록 개선되었음을 보여준다.

물 흡수 시험

EX-1 내지 EX-4로부터 입자-로딩된 용융 취입 재료 및 비교예인 Comp-1을 1.6 cm × 12 cm 스트립으로 절단하고, 칭량하여 건조 중량("건식 중량")을 측정하고, 1 분 동안 탈이온수 중에 침지시켰다. 이후, 상기 스트립을 갈래(prong)를 이용하여 수직으로 들어올려 과량의 물을 떨어뜨리고, 1분 동안 유지시킨 이후, 칭량하여 습식 중량("습식 중량")을 측정하였다. 흡수율을 다음과 같이 계산하였다:

흡수율, % = (습식 중량 - 건식 중량) / 건식 중량 × 100

표 4의 데이터는 용융 취입 웹의 흡수능이 웹에서 나노다공성 입자의 포함에 따라 적어도 3배 증가하였음을 보여주었다.

[표 4]

입자-로딩된 용융취입 웹의 물 흡수능

재료	흡수율, 중량%
Comp-1 (대조군)	47
EX-1	174
EX-2	228
EX-3	255
EX-4	283

위킹/증발 성능 시험

EX-1 내지 EX-4로부터의 입자-로딩된 용융 취입 재료 및 비교예인 Comp-1을 1.6 cm × 12 cm 스트립으로 절단하였다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 각 스트립(42)에 대해, 상기 스트립 말단(44)을 병 뚜껑 중 0.3 cm × 1.9 cm의 슬릿(slot)을 통하여 삽입하고, 이어서 탈이온수(47)를 담은 병(46) 내로 담근 한편, 상기 스트립의 다른 한

말단(45)은 상기 병(46) 밖으로 연장되어 고정기(48)에 테이프로 고정시켰다. 상기 병(46) 및 스트립(42)을 이어서 양 측면으로부터 차단된(shielded) 저울(49) 상에 위치시키고, 23℃의 실온에서 상단은 개방시켜 두었다. 2시간 동안 매 30분마다 중량 손실을 측정하였다. 물 중량 손실 결과를 표 5에 요약하였으며, 표 5의 중량 손실 결과를 도 5에서 또한 그래프화하여 시간에 대한 물 손실을 예시하였다.

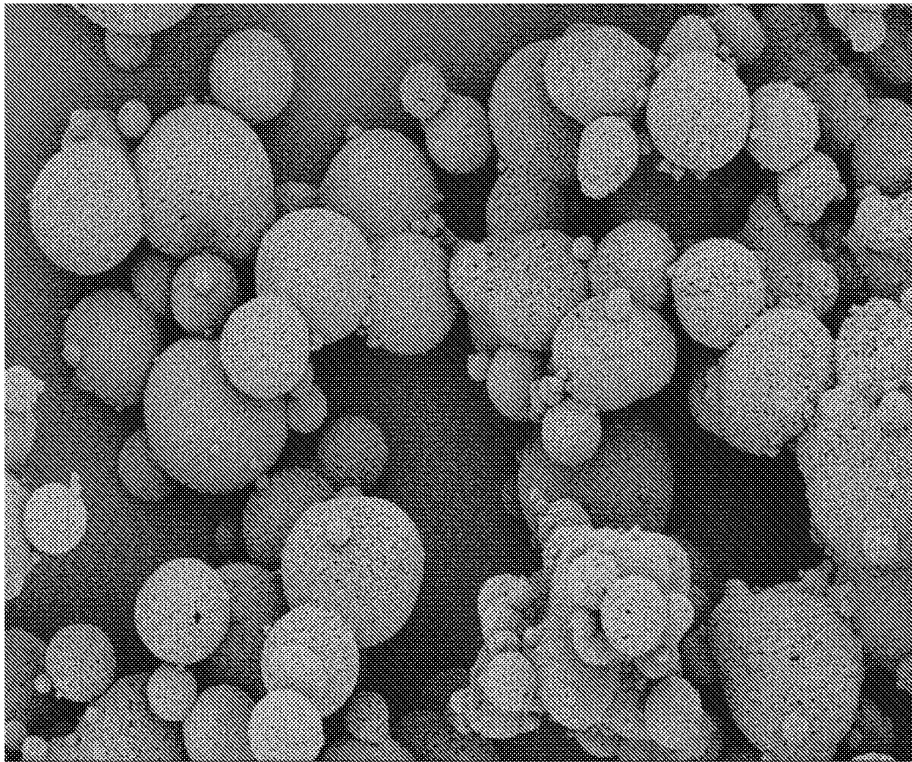
[표 5]

위킹/증발 시험으로부터의 물 손실

재료	물 손실 (g)				
	t = 0 시간	t = 0.5 시간	t = 1 시간	t = 1.5 시간	t = 2 시간
Comp-1 (대조군)	0	-0.013	-0.022	-0.030	-0.036
EX-1	0	-0.116	-0.238	-0.357	-0.493
EX-2	0	-0.152	-0.295	-0.437	-0.569
EX-3	0	-0.080	-0.175	-0.270	-0.373
EX-4	0	-0.105	-0.223	-0.350	-0.486

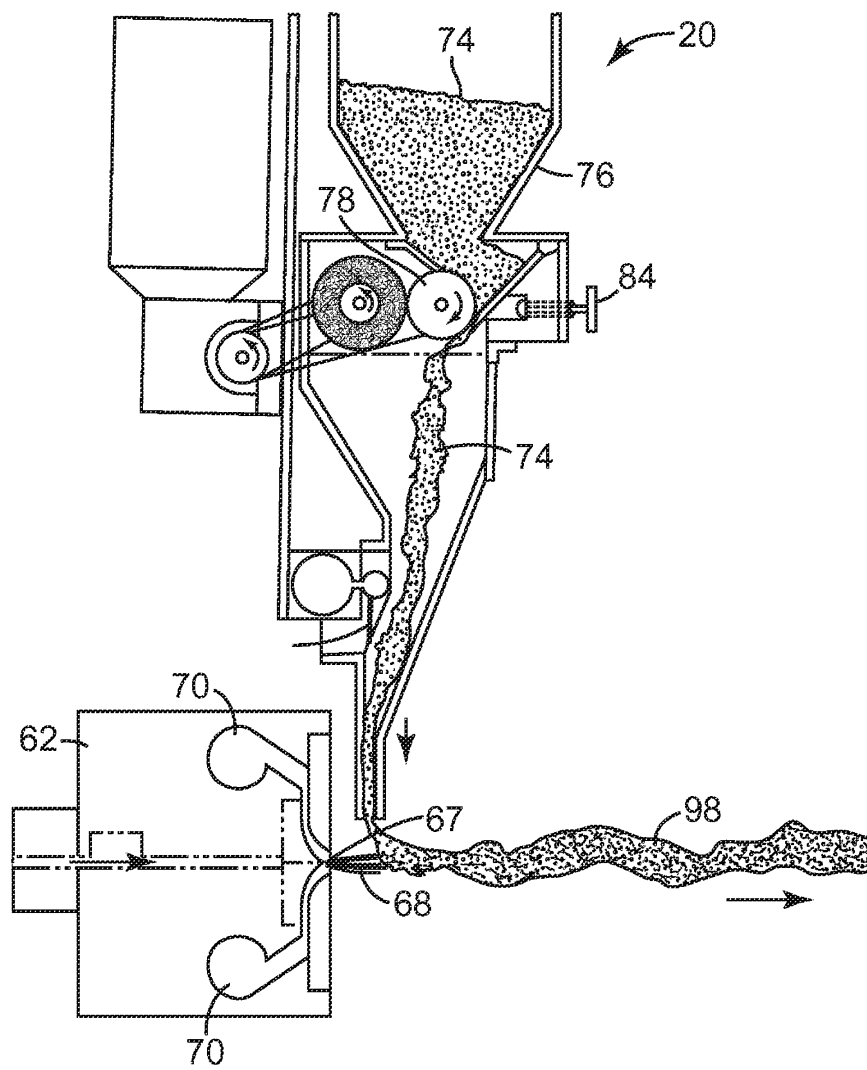
도면

도면1

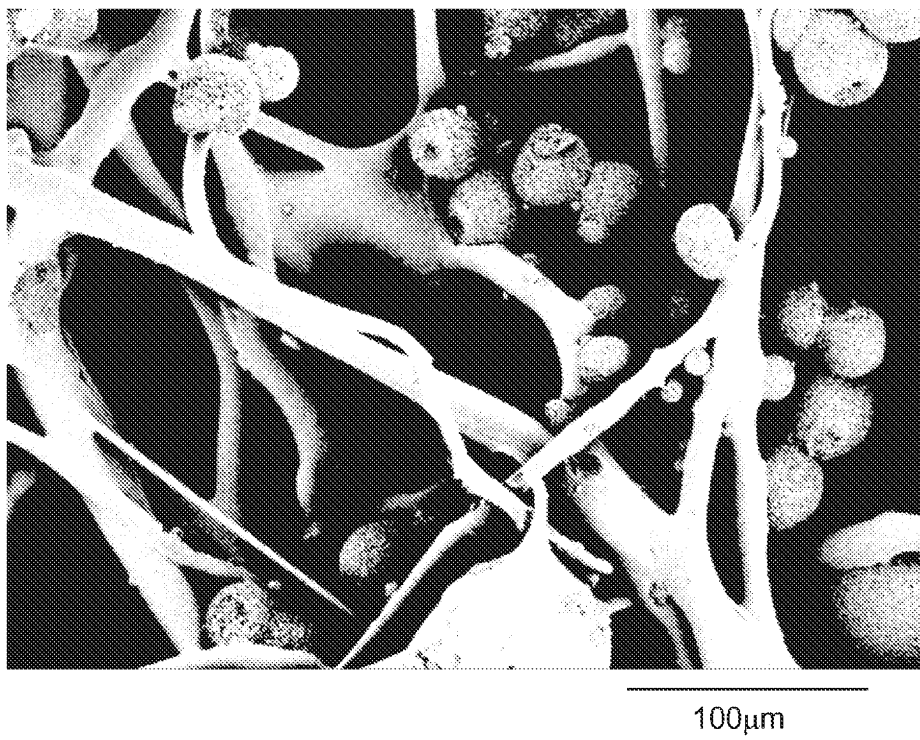


60.0μm

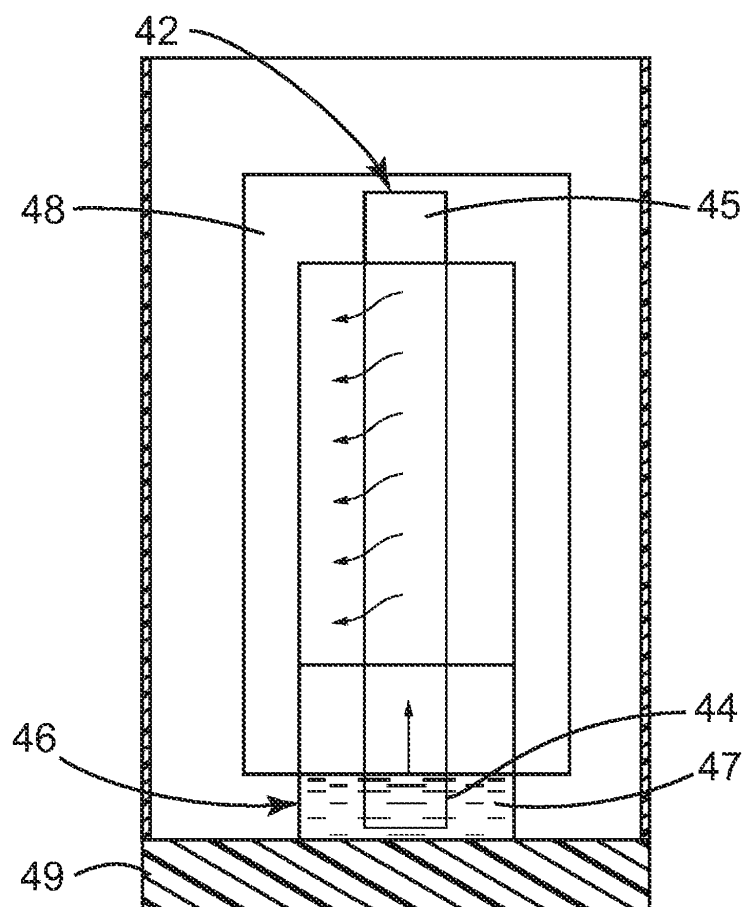
도면2



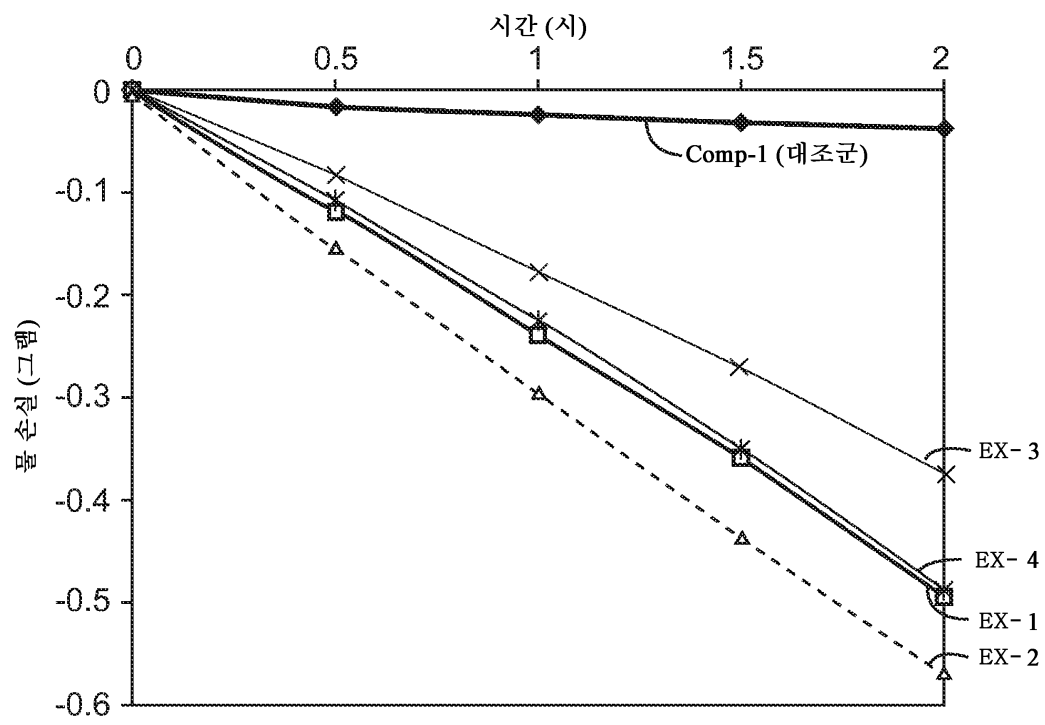
도면3



도면4



도면5



도면6

