

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
A61L 15/28
C08B 37/08

(45) 공고일자 2004년04월29일
(11) 등록번호 10-0412190
(24) 등록일자 2003년12월10일

(21) 출원번호	10-1997-0704277	(65) 공개번호	10-1998-0700880
(22) 출원일자	1997년06월21일	(43) 공개일자	1998년04월30일
번역문제출일자	1997년06월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/016191	(87) 국제공개번호	WO 1996/20015
(86) 국제출원일자	1995년12월14일	(87) 국제공개일자	1996년07월04일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 리투아니아 라 트비아 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로 베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권 주장 08/362,395 1994년12월22일 미국(US)

(73) 특허권자 김벌리-클라크 월드와이드, 인크.
미국 54956 위스콘신주 니나 노쓰 레이크 스트리트 401

(72) 발명자 듀트키에웁즈, 자체크
미국 54914 위스콘신주 애플톤 웨스트 세네카 드라이브 2220
닝, 신
미국 30201 조지아주 알파레타 크랩애플 메도우 웨이12431
권, 지안
미국 54915 위스콘신주 애플톤 이스트 크란베리 드라이브 1602
순, 톰
미국 54956 위스콘신주 니나 골프 브리지 드라이브 1747 아파트 먼트 8

(74) 대리인 위혜숙, 장수길

심사관 : 김수미

(54) 키토산염 및 그의 제조방법

영세서

<1> 본 발명은 흡수 특성이 개선된 키토산 염에 관한 것이다.

<2> 1회용 개인 흡수용품에 통상 초흡수제로서 공지된 수팽윤성의, 일반적으로 수불용성의 흡수재를 사용하는 것은 공지되어 있다. 이러한 흡수재는 흡수용품의 흡수 용량을 증가시키는 반면에 그 전체 용량은 감소시키기 위해 일반적으로 흡수용품, 예를 들면 기저귀, 훈련 팬츠, 성인 실금 용품 및 여성용품에 사용된다. 상기 흡수재는 일반적으로 섬유 매트릭스, 예를 들면 목재 펄프 플러프의 매트릭스 중에 흡수 품으로 존재한다. 목재 펄프 플러프의 매트릭스의 흡수 용량은 일반적으로 플러프 1 g 당 액체 약 6 g이다. 상기 흡수재는 일반적으로 물 중에서 그 자체 중량의 약 10배 이상, 바람직하게는 약 20배 이상, 종종 100배 이하의 흡수 용량을 갖는다. 분명한 것은, 상기 흡수재를 개인 흡수용품에 포함시키면 그 용품의 흡수 용량은 증가시키면서 전체 부피는 감소시킬 수 있다는 것이다.

<3> 상기 개인용품에 흡수재로서 사용하기 위한 매우 다양한 재료가 기술되어 왔다. 이러한 재료에는 천연 재료, 예를 들면 아가, 펙틴, 검, 카르복시알킬 전분, 및 카르복시알킬 셀룰로스, 및 합성 재료, 예를 들면 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 가수분해된 폴리아크릴로니트릴이 포함된다. 천연 흡수재는 개인용품에 사용하는 것으로 알려졌지만, 이들은 상기 용품에서 광범위하게 사용되지 못했다. 천연 흡수재는 적어도 부분적으로는 그의 흡수 특성이 일반적으로 합성 흡수재, 예를 들면 폴리아크릴레이트에 비해 일반적으로 열등하기 때문에 개인용품에 널리 사용되지 못했다. 구체적으로는, 많은 천연 흡수재는 액체와 팽윤시에 연질의 젤라틴상 덩어리를 형성하기 쉽다. 흡수용품에 사용시에 상기 연질 젤라틴상 덩어리는 흡수재가 포함된 섬유 매트릭스 내에서 액체의 이동을 억제하기 쉽다. 이러한 현상은 겔-차단으로 공지되어 있다. 겔-차단이 발생하면 뒤이은 액체 배설물이 흡수용품에 의해 효율적으로 흡수될 수 없고 흡수용품은 새기 쉽다. 또한, 많은 천연 재료는 특히 외부 압력을 받을 때 빈약한 흡수 특성을 보인다.

- <4> 키토산, 즉 탈아세틸화 키토인은 양이온 활성의 폴리 1급 아민으로서 예를 들면 분산제, 접착제, 살충제, 폐수 처리, 식품 가공 및 상처 치료 분야에서 다양하게 적용된다.
- <5> 불행하게도, 공지의 변형 키토산 재료는 일반적으로 많은 합성 고흡수재에 필적할만한 흡수 특성을 갖지 않는다. 이 때문에 상기 키토산 재료는 개인 흡수용품에 광범위하게 사용되지 않는다.
- <6> 이와 대조적으로, 합성 흡수재는 종종 일반적으로 강성의 비점액질 특성을 유지하면서 다량의 액체를 흡수할 수 있다. 따라서, 합성 흡수재는 겔-차단의 가능성을 최소화하면서 흡수용품에 포함될 수 있다.
- <7> 따라서, 합성 고흡수재와 유사한 흡수 특성을 갖고 따라서 개인 흡수용품에 사용하기에 적합한 고흡수성의 천연 키토산 재료를 개발하여 제조하는 것이 바람직하다.
- <8> 본 발명에 따르면, 독립항 1에 따른 수팽윤성이고 수불용성의 키토산 염의 제조 방법 및 독립항 34 및 44에 따른 수팽윤성이고 수불용성의 키토산 염의 제조가 제공된다.
- <9> 본 발명의 다른 유리한 특징, 면 및 세부 내용은 종속항, 상세한 설명 및 도면을 통하여 분명히 알 수 있다. 청구항은 일반적인 용어로 본 발명을 정의하기 위한 제1의 비제한적인 방법으로서 이해되어야 한다.
- <10> 본 발명은 흡수 특성이 개선된 키토산 염에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 외부 압력 하에서도 액체 흡수능이 개선된 키토산 염 및 그의 제조에 관한 것이다.
- <11> 흡수 특성이 개선된 수팽윤성, 수불용성 키토산 염의 제조 방법이 개시된다. 이 방법은 키토산, 물, 산 및 임의로 가교결합제의 혼합물을 형성하는 단계, 형성된 키토산 염을 혼합물로부터 회수하는 단계 및 임의로 상기 회수된 키토산 염을 열처리하거나 또는 습식 조건 하에 처리하는 단계로 이루어진다.
- <12> 한 특징에서 본 발명은 수팽윤성, 수불용성 키토산 염에 관한 것이다. 키토산 염은 효과적인 하중하 초기 흡수치(AUL)를 보인다는 특징을 갖는다.
- <13> 본 발명의 한 실시태양은 약 14 g/g의 하중하 초기 흡수치를 보이는 수팽윤성, 수불용성 키토산 염에 관한 것이다.
- <14> 다른 특징에서 본 발명은 또한 효과인 하중하 초기 흡수치를 보이는 수팽윤성, 수불용성 키토산 염의 제조 방법에 관한 것이다.
- <15> 본 발명의 방법은 수불용성 키토산, 물 및 산을 포함하는 혼합물의 제조 단계를 포함한다. 키토산 염이 형성되고, 키토산 염이 수팽윤성이고 수불용성으로 되어 바람직한 흡수 특성을 보이기에 효과적인 조건 하에 키토산 염이 혼합물로부터 회수된다.
- <16> 상기 방법의 한 실시 태양은 수불용성 키토산, 물 및 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 혼합물의 평형 pH는 약 2 내지 약 6.5이다. 키토산 염이 형성되고 혼합물로부터 회수된다. 회수된 키토산 염은 수팽윤성이고 수불용성이며 바람직하게는 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보인다.
- <17> 상기 방법의 다른 실시 태양은 수불용성 키토산, 물, 및 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 혼합물의 평형 pH는 약 2 내지 약 6.5이다. 키토산 염이 형성되고 혼합물로부터 회수된다. 이어서, 회수된 키토산 염은 키토산 염이 수팽윤성이고 수불용성이 되기에 효과적인 온도에서 및 시간 동안 처리되고, 여기서 수팽윤성, 수불용성 키토산 염은 바람직하게는 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보인다.
- <18> 상기 방법의 다른 실시 태양은 수불용성 키토산, 물 및 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 혼합물의 평형 pH는 약 2 내지 약 6.5이다. 키토산 염이 형성되고 혼합물로부터 회수된다. 이어서, 회수된 키토산 염은 키토산 염을 수팽윤성이고 수불용성으로 만들기에 효과적인 습식 조건 하에 및 시간 동안 처리되고, 여기서 수팽윤성, 수불용성 키토산 염은 바람직하게는 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보인다.
- <19> 상기 방법의 다른 실시 태양은 수불용성 키토산, 물, pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산 및 가교결합제를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 혼합물의 평형 pH는 약 2 내지 약 6.5이다. 키토산 염이 형성되고 가교결합제와 함께 혼합물로부터 회수된다. 이어서, 회수된 키토산 염은 수팽윤성이고 수불용성이며, 바람직하게는 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보인다.
- <20> 본 발명의 또다른 방법은 키토산과 비용매를 포함하는 혼합물로부터 키토산 염을 제조하는 단계 및 혼합물로부터 키토산 염을 회수하는 단계를 포함하고, 여기서 키토산 염은 키토산 염이 효과적인 하중하 초기 흡수치를 보일 수 있도록 효과적인 양의 키토산의 본래 결정 구조를 포함한다.
- <21> 상기 방법의 한 실시 태양은 본래 결정 구조를 포함하는 키토산, 물, 및 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산, 및 수산화성이고 키토산 및 형성되는 키토산 염이 불용성인 비용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함한다. 물 및 비용매는 키토산 및 형성되는 키토산 염이 혼합물 중에 불용성이 되도록 하기에 효과적인 양으로 혼합물 중에 사용하는 것이 바람직하다. 혼합

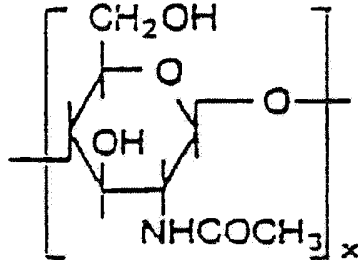
물의 평형 pH는 약 2 내지 약 6.5이다. 키토산 염이 형성되고 혼합물로부터 회수된다. 회수된 키토산 염은 수팽윤성이고 수불용성이며, 바람직하게는 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보인다.

<22> 본 발명의 다른 특징 및 이점은 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명으로부터 보다 용이하게 분명히 알 수 있을 것이다.

<23> 도 1은 흡수재의 하중하 흡수치 측정 장치를 도시한 것이다.

<24> 키토인은 자연에서 널리 예를 들면 진균류의 세포벽 및 곤충 및 갑각류의 단단한 외피에서 생성되는 셀룰로스 유사 물질이다. 새우, 바다가재 및 게 식품 산업의 폐기물은 일반적으로 약 10 내지 약 15퍼센트의 키토인을 포함하고 손쉽게 구할 수 있는 공급원이다. 천연 상태에서 키토인은 예를 들면 갑각류의 갑각 또는 건으로부터 일반적으로 작은 플레이크 또는 짧은 섬유 물질 형태로만 생성된다. 일반적으로 셀룰로스계 재료에서 면만큼 용해 및 재침전 또는 재생 없이 유용한 성형품을 형성하는 공급원은 없다.

<25> 보다 구체적으로 키토인은 하기 화학식의 유코폴리사카라이드인 폴리-N-아세틸-D-글루코사민이다.



<27> 상기 식에서, x는 중합도를 나타낸다. x를 정밀하게 측정할 수 없지만 x는 통상 약 50 내지 50,000의 범위 내인 것으로 생각된다.

<28> 키토인의 아세틸기 중 많은 기가 강알칼리 처리로 제거되는 경우 그 생성물은 2-데옥시-2-아미노글루코스의 고분자량 선형 중합체인 키토산이다. 키토산의 특성은 그의 고분자전해질 및 중합체 탄수화물 특성에 관련된다. 따라서, 일반적으로 물, 약 6.5 이상의 pH에서의 알칼리성 용액 또는 유기 용매에서 불용성이다. 키토산은 일반적으로 유기산, 예를 들면 포름산, 아세트산, 타르타르산 및 시트르산의 희석액 및 예를 들면 황산을 제외한 묽은 광산에 쉽게 용해된다. 일반적으로, 키토산을 용해시키기 위해 필요한 산의 양은 아미노기에 거의 화학양론적인 양이다.

<29> 이와 같이, 키토산은 하나의 명확한 화합물이 아니라 제조 조건에 따라 그 조성이 변한다. 키토산은 가용성 아민염을 형성하기에 충분히 탈아세틸화된 키토인으로서 동등하게 정의될 수 있다. 키토산 용액은 일반적으로 점성이 높고 천연 감의 용액과 흡사하다. 그 중합체의 양이온 특성으로 인하여 음이온계 고분자전해질과 착체를 형성한다.

<30> 본 명세서에 사용되는 키토산은 비교적 순수 형태가 적합하다. 순수 키토산의 제조 방법은 공지되어 있다. 일반적으로, 키토인은 분말로 분쇄되고 유기산, 예를 들면 아세트산으로 탈미네랄화된다. 이어서, 염기, 예를 들면 수산화나트륨 처리로 단백질 및 지질이 제거된 후 농축 염기, 예를 들면 40% 수산화나트륨 처리에 의해 키토인은 탈아세틸화된다. 형성된 키토산은 일반적으로 pH가 중성이 될 때까지 물로 세척된다.

<31> 적합한 키토산은 많은 판매회사에서 시판하고 있다. 시판되는 키토산의 예는 반손 컴파니(Vanson Company)에서 시판하는 아세틸화도가 약 0.2이고 1 중량% 수용액으로서의 점도가 약 3600 mPa·s (3,600 센티포이즈)인 부분 탈아세틸화 키토인이다.

<32> 한 특징에서 본 발명은 효과적인 흡수 특성을 보이는 수팽윤성, 수불용성 키토산 염에 관한 것이다.

<33> 본 발명에 사용하기 적합한 키토산 염은 일반적으로 키토산 염에 본 명세서에 개시된 바람직한 흡수 특성을 갖는 키토산 염을 제공하기 위한 처리를 하기 전에 수용성이다. 바람직한 흡수 특성을 갖는 키토산 염을 제공하기 위한 상기 처리 후에 키토산 염은 일반적으로 수팽윤성이고 수불용성일 것이다.

<34> 본 명세서에 사용한 바와 같이 재료는 실질적으로 과량의 물에 용해되어 용액을 형성함으로써 그의 초기 입자 형태를 상실하고 필수적으로 수용액 전체에 분자적으로 분산될 때 수용성인 것으로 간주될 것이다. 일반적으로 수용성 키토산 염은 가교결합이 키토산 염을 수불용성으로 만드는 경향이 있기 때문에 실질적인 정도의 가교결합이 존재하지 않을 것이다.

<35> 본 명세서에 사용한 바와 같이 용어 "수팽윤성, 수불용성"은 과량의 0.9 중량% 염화나트륨 수용액에 노출시에 그의 평형 용량까지 팽윤하지만 그 용액에 용해되지 않는 물질을 의미한다. 이와 같이, 수팽윤성, 수불용성 물질은 일반적으로 수용액의 흡수 동안에 고팽창 상태에서 그의 본래 상태 또는 물리적 구조를 유지하고, 따라서 유동 및 인접 입자와의 융합을 저지하기에 충분한 물리적 통합성을 가져야 한다. 본 발명에 유용한 수팽윤성, 수불용성 키토산 염은 실질적으로 수불용성이 되도록 효과적으로 가교결합되지만 약 2.07 kPa (0.3 파운드/인치²)의 하중이 인가되는 조건 하에서 계속 그 자체 중량의 약 14배 이상의 0.9 중량% 염화나트륨 수용액을 초기 흡수할 수 있는 것이다.

<36> 본 발명에 사용하기 적합한 키토산 염은 키토산과 산, 예를 들면 유기산 또는 무기산과의 반응에 의해 형성된 염을 이에 제한됨이 없이 포함한다. 무기산과의 반응에 의해 형성되는 키토산 염의 예에는 키토산 히드로클로라이드, 키토산 히드로브로마이드, 키토산 포스페이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 유기산과의 반응에 의해 형성되는 키토산 염의 예에는 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트, 키토산 클로로아세테이트, 키토산 히드록시아세테이트, 키토산 부티레이트, 키토산 이소부

티레이트, 키토산 아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 또한, 예를 들면 무기산과 유기산을 모두 포함하는 산의 혼합물을 사용하여 키토산 염을 형성하는 것도 적합하다. 가장 적합한 키토산 염에는 키토산 히드로클로라이드, 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

<37> 본 발명의 키토산 염의 제조에 유용한 키토산의 평균 아세틸화도 (D.A.)는 일반적으로 0 내지 약 0.5, 적합하게는 0 내지 약 0.4, 보다 적합하게는 0 내지 0.3이다. 아세틸화도는 키토산 물질의 무수글루코스 단위 상에 존재하는 아세틸기의 평균 개수를 의미한다. 일반적으로, 키틴 물질의 무수글루코스 단위 상에 존재할 수 있는 아세틸기의 최대 평균 개수는 1.0이다. 키토산의 평균 아세틸화도가 0 내지 약 0.5 일 때 키토산은 일반적으로 본 발명의 바람직한 초기 흡수 특성을 갖는 키토산 염을 제공하기 위한 키토산의 양성자화 전에 수불용성이다. 그러나, 당업계의 숙련가는 다른 특성, 예를 들면 키토산의 아세틸기의 실제 패턴이 또한 키토산 염의 수용해도에 영향을 끼칠 수 있음을 알 것이다.

<38> 키토산 및 키토산 염은 일반적으로 광범위한 분자량을 갖는다. 비교적 큰 분자량을 갖는 키토산 및 키토산 염은 종종 본 발명에 유리하게 사용된다. 그럼에도 불구하고, 광범위한 분자량이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 25℃에서 1.0 중량% 수용액에서의 그의 점도로 환산하여 키토산 및 키토산 염의 분자량을 표현하는 것이 일반적으로 가장 편리하다. 키토산은 일반적으로 25℃에서 수불용성이기 때문에, 예를 들면 1 중량%의 아세트산 수용액을 사용하여 대응하는 키토산 염의 점도를 측정함으로써 키토산의 점도를 통상 간접적으로 측정한다. 본 발명에 사용하기 적합한 키토산 또는 키토산 염은 25℃에서 1.0 중량% 수용액에서의 점도가 적합하게는 약 100 mPa·s (100 센티포이즈) 내지 약 80,000 mPa·s (80,000 센티포이즈), 보다 적합하게는 약 500 mPa·s (500 센티포이즈) 내지 약 80,000 mPa·s (80,000 센티포이즈), 가장 적합하게는 약 1,000 mPa·s (1,000 센티포이즈) 내지 약 80,000 mPa·s (80,000 센티포이즈)이다.

<39> 본 발명의 흡수 특성이 개선된 가교결합된 키토산 염은 본 발명의 개선된 흡수 특성을 보이지 않는 키토산 염에 비해 비교적 낮은 수용액 점도를 보이는 것으로 판명되었다. 예를 들면, 약 18시간의 혼합 후에 약 25℃에서 평형에 도달하도록 하는 0.9 중량% 염화나트륨 (염수) 수용액 중에서 1.0 중량% 양으로 측정시에 본 발명의 키토산 염은 적합하게는 약 400 mPa·s (400 센티포이즈) 미만, 보다 적합하게는 약 300 mPa·s (300 센티포이즈) 미만, 가장 적합하게는 약 200 mPa·s (200 센티포이즈) 미만의 점도를 보이는 것으로 판명되었다. 본 발명의 키토산 염은 본 발명의 개선된 흡수 특성을 보이도록 제조되거나 처리되지 않은 것을 제외하면 동일한 다른 키토산 염이 보이는 점도의 적합하게는 약 50% 미만, 보다 적합하게는 약 60% 미만, 가장 적합하게는 약 70% 미만의 점도를 보이는 것으로 판명되었다. 예를 들면, 본 발명의 개선된 흡수 특성을 보이도록 제조되거나 처리되지 않은 키토산 염의 점도가 약 800 mPa·s (800 센티포이즈)라면, 본 발명의 개선된 흡수 특성을 보이도록 제조되거나 처리된 키토산 염은 약 400 mPa·s (400 센티포이즈) 미만, 보다 적합하게는 약 320 mPa·s (320 센티포이즈) 미만, 가장 적합하게는 약 240 mPa·s (240 센티포이즈) 미만의 점도를 보일 것이다.

<40> 본 발명에 따른 방법은 광범위한 분자량에 걸쳐서 키토산 염의 초기 AUL 값을 개선시키는 것으로 판명되었다. 일반적으로 고분자량의 키토산 염이 바람직하지만, 저분자량 키토산 염에서의 개선이 달성될 수 있는 것이 중요하다. 이것은 고분자량 키토산 염의 수용액이 동일한 농도의 저분자량 키토산 염을 함유하는 수용액에 비해 높은 점도를 보이기 때문이다. 따라서, 효율성의 이유로 가능한 한 가장 고농도의 키토산 염으로 이루어지지만 여전히 수용액과 효과적으로 작용할 수 있는 수용액을 형성하는 것이 종종 바람직하다.

<41> 본 발명의 키토산 염은 본 명세서에서 하중하 흡수치 (AUL)로서 언급하는 외부 압력 또는 하중 하에서도 액체를 흡수하는 능력을 갖는다. 하중 하에서 일반적으로 높은 흡수능을 갖는 합성 중합체 재료, 예를 들면 폴리아크릴레이트는 흡수 용품에 포함될 때 겔-차단의 발생을 최소화하는 것으로 판명되었다. 하중하 흡수치를 측정하는 방법은 실시예와 관련하여 후술할 것이다. 후술하는 바와 같이 측정되고 본 명세서에서 보고된 하중하 흡수치는 재료 1 g이 예를 들면 약 2.07 kPa (0.3 파운드/인치² (psi))의 하중 하에 60분 내에 흡수할 수 있는, 0.9 중량% 염화나트륨을 함유하는 수용액의 그람수를 의미한다. 일반적으로, 키토산 염은 약 2.07 kPa (0.3 psi)의 하중에 대해 약 14 이상, 유리하게는 약 17 이상, 보다 유리하게는 약 20 g/g 이상, 적합하게는 약 24 g/g 이상, 보다 적합하게는 약 27 g/g 이상, 약 50 g/g 이하의 하중하 초기 흡수치를 갖는 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "하중하 흡수치"는 재료를 실온 조건, 예를 들면 약 24℃에서 약 30 내지 약 60%의 상대 습도에서 보관하면서 재료의 제조 후 1일 내에 측정된, 재료가 나타낸 AUL 값을 의미한다.

<42> 키토산 염이 보관되는 조건은 잠재적으로 키토산 염이 노후화됨에 따라 키토산 염의 흡수 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 판명되었다. 비교적 온화한 조건, 예를 들면 실온 조건, 예를 들면 24℃ 및 약 30% 이상의 상대습도, 적합하게는 약 30 내지 약 60%의 상대습도 하에서도 일반적으로 키토산 염이 노후화함에 따라 키토산 염의 흡수 특성이 변화될 것이다. 일반적으로, 보관 조건, 예를 들면 실온 조건에 비해 비교적 고온 및(또는) 비교적 높은 상대 습도는 키토산 염이 노후화함에 따라 키토산 염의 흡수 특성의 신속한 변화 및(또는) 보다 심한 변화를 야기할 수 있다.

<43> 본 발명의 일 실시태양에서 키토산 염은 노후화 후에 그의 초기 AUL 값을 보유하기 쉬울 것이다. 구체적으로, 본 발명의 키토산 염은 약 60일 동안 노후화한 후에 그의 초기 AUL 값의 약 50%, 적합하게는 약 70%, 가장 적합하게는 80%보다 큰 AUL 값을 보유하는 것이 유리하다. 일반적으로, 노후화 조건은 실온 조건, 예를 들면 약 24℃ 및 약 30% 이상의 상대 습도이다. 예를 들면, 본 발명의 키토산 염의 초기 AUL 값이 약 200이라면, 이 키토산 염은 약 24℃ 및 약 30% 이상의 상대 습도에서 약 60일 동안 노후화한 후에 약 10 이상, 적합하게는 약 14 이상, 보다 적합하게는 약 16 이상의 AUL 값을 갖는 것이 유리하다. 이와 달리, 본 발명의 키토산 염과 유사한 키토산 염은 유사한 조건 하에서 노후화한 후에 그의 초기 AUL 값을 보유하지 않기 쉽다.

<44> 본 발명의 키토산 염은 약 24℃ 및 약 100%의 상대 습도에서 약 20일 동안 노후화한 후에 그의 초기 AUL 값의 약 50%, 적합하게는 약 70%, 보다 적합하게는 약 80% 보다 큰 AUL 값을 갖는 것이 유리하다.

- <45> 상기한 바와 같이, 키토산 염은 키토산 카르복실레이트, 예를 들면 키토산 아세테이트 또는 키토산 포르메이트, 또는 키토산 히드로할라이드, 예를 들면 키토산 히드로클로라이드가 적합하다. 이러한 키토산 카르복실레이트 또는 키토산 히드로할라이드는 약 14 g/g 이상, 유리하게는 약 17 g/g 이상, 보다 유리하게는 약 20 g/g 이상, 적합하게는 약 24 g/g 이상, 보다 적합하게는 약 27 g/g 이상 약 50 g/g 이하의 하중하 초기 흡수치를 갖는다. 상기 키토산 카르복실레이트 또는 키토산 히드로할라이드는 또한 약 24°C 및 약 30% 이상의 상대 습도에서 약 60일 동안 노후화한 후에 그의 초기 AUL 값의 약 50%, 적합하게는 약 70%, 보다 적합하게는 약 80% 보다 큰 AUL 값을 갖는 것이 유리하고, 약 24°C 및 약 100%의 상대 습도에서 약 20일 동안 노후화한 후에 그의 초기 AUL 값의 약 50%, 적합하게는 약 70%, 보다 적합하게는 약 80% 보다 큰 AUL 값을 갖는 것이 유리하다.
- <46> 이에 의해 지지되기를 의도하지는 않지만, AUL에 있어서 노후화 현상은 키토산 염의 가교결합점의 발생 또는 추가의 가교결합점에 의한 것으로 가정된다. 이러한 가교결합점 또는 추가의 가교결합점의 결과로 키토산 염은 보다 강성이거나 경화되어 키토산 염의 흡수성이 보다 저해된다. 가교결합점은 일반적으로 2개의 군으로 분류될 수 있다. 먼저, 가교결합점은 예를 들면 다중카르복실산 가교결합제의 사용에 기인한 에스테르 또는 아마이드 결합, 또는 예를 들면 다가 금속 이온 가교결합제의 사용에 기인한 배위 결합, 또는 예를 들면 공유 결합 구조에 기인한 물리적 가교결합을 갖는 비교적 영구적인 가교결합일 수 있다. 두 번째로는, 가교결합점은 예를 들면 키토산 염 내의 수소 결합을 갖는 비교적 일시적인 가교결합일 수 있다. 키토산 염의 노후화 안정성을 향상시키기 위해서 키토산 염 내에 존재하는 비교적 영구적인 가교결합의 양을 필수적으로 유지시켜 키토산 염이 노후화하면서 키토산 염의 가교결합의 실질적인 증가 또는 감소가 없도록 하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.
- <47> 본 발명자들은 본 발명의 키토산 염은 다양한 방법에 의해 제조할 수 있음을 발견하였다. 일반적으로, 수불용성 키토산, 물, 산 및 임의로 가교결합제의 수성 혼합물을 제조한다. 상기 수성 혼합물은 일반적으로 혼합물 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 90 중량%, 유리하게는 약 0.1 내지 약 30 중량%, 적합하게는 약 2 내지 약 25 중량%의 키토산을 포함한다. 이 혼합물은 일반적으로 혼합물 총 중량을 기준으로 하여 약 99.99 내지 약 10 중량%, 유리하게는 약 99.9 내지 약 70 중량%, 적합하게는 약 98 내지 약 75 중량%의 물을 포함한다.
- <48> 키토산은 일반적으로 유리하게는 약 30 중량%, 적합하게는 약 50 중량%, 보다 적합하게는 약 75 중량%, 가장 적합하게는 100 중량%의 물을 포함하는 수용액과 혼합된다. 또다른 액체를 물과 함께 사용하는 경우에 적합한 액체로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 아세톤을 들 수 있다. 그러나, 상기 다른 비수성 액체의 사용 또는 존재는 균질 혼합물의 형성을 방해하여 키토산 사슬이 수용액에 효과적으로 용해되지 않도록 할 수 있다.
- <49> 본 발명의 한 방법은 본래의 결정 구조를 포함하고, 가교결합 잔기로서 기능하여 키토산 염이 효과적인 하중하 초기 흡수치를 보이도록 하는 본래의 결정성의 유효량을 보유하는 키토산으로부터의 키토산 염의 제조를 포함한다.
- <50> 상기 방법에서, 키토산은 비용매 중에 분산되고 이 혼합물에 산 및 물이 첨가된다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "비용매"는 수산화성의 비수성 액체로서 이 액체 중에서 키토산 및 형성되는 키토산 염이 모두 불용성인 액체를 의미한다. 본 발명에 유용한 비용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 디옥산, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 적합한 비용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 물 및 비용매는 키토산 및 형성되는 키토산 염이 혼합물 중에서 용해되지 않도록 하기에 효과적인 양으로 혼합물에 사용된다.
- <51> 산은 산이 키토산과 반응하여 키토산을 키토산의 본래의 결정성의 유효량을 보유하는 키토산 염으로 변형시키기에 효과적인 조건에서 혼합물에 첨가된다. 이러한 효과적인 조건은 예를 들면 온도, 압력, 혼합 조건 및 사용되는 물질, 비용매, 물 및 산의 종류 및 상대적인 양에 따라 변할 수 있고 이에 의존적이다. 이어서, 키토산 염은 일반적으로 예를 들면 본 명세서에서 기술되는 방법을 사용하여 혼합물로부터 회수된다. 최종적으로 회수된 결정-가교결합된 키토산 염은 효과적인 하중하 초기 흡수치를 보이는 결정-가교결합된 키토산 염을 생성시키기에 효과적인 양의 본래의 키토산의 결정 구조를 포함한다.
- <52> 키토산은 일반적으로 고결정 물질로 알려져 있다. 결정성의 정도는 일반적으로 키토산의 공급원 및 그의 제조 과정에 달려있다. 매우 정연한 결정 구조 및 정연성이 낮은 무정형 영역은 일반적으로 산과 같은 도입 화학물질에 대하여 상이한 접근성을 갖는다. 이러한 상이한 접근성 때문에 무정형 영역이 산과 반응하는 경우에 일반적으로 먼저 가장 많이 양성자화되는 반면에 고결정 영역은 가장 늦게 그리고 가장 작게 양성자화된다. 키토산의 평윤은 산의 결정 영역으로의 접근성을 개선시키고 양성자화를 촉진한다. 키토산의 총 양성자화도가 충분히 높고 양성자화 아마노기가 비교적 균일하게 분포된다면 일반적으로 수용액 중의 키토산 염의 총 용해도가 달성된다. 그러나, 전체 양성자화도가 비교적 낮거나 양성자화 아마노기가 비교적 불균일하게 분포되면 생성 키토산 염은 블록 공중합체와 같은 가용성 세그먼트와 불용성 세그먼트가 교차하는 사슬 구조를 가질 것이다. 불용성 세그먼트는 일반적으로 양성자화 후에 잔류하는 결정 영역 중에 존재할 것이다. 상기 결정 영역은 가용성 키토산 염 세그먼트를 위한 가교결합점으로서 기능한다. 초기 키토산 또는 최종 키토산 생성물의 결정성은 광학현미경 및 x-선 회절과 같은 분석법에 의해 측정할 수 있다.
- <53> 상기 결정-가교결합된 키토산 염은 일반적으로 비용매 혼합물로부터 회수될 필요가 있지만, 일반적으로 본 발명에서 기술되는 바람직한 초기 AUL 값 흡수 특성을 보이기 위해서 열처리 또는 화학 처리와 같은 추가의 처리 단계를 필요로 하지 않는다.
- <54> 본 발명의 바람직한 하중하 초기 흡수 특성을 보이는 키토산 염은 일반적으로 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산, pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산을 사용함으로써 제조될 것을 필요로 한다는 것이 판명되었다. 상기 요건을 충족시키지 않는 산의 사용은 일반적으로 바람직한 하중하 초기 흡수

특성을 보이지 않는 키토산 염을 생성시키는 것으로 판명되었다. 산의 pK_a 는 산의 해리도, 즉 산의 세기를 나타내고 본 명세서에서 산이 본 발명의 방법에 사용되고 있는 조건, 예를 들면 특정 온도에서 측정된 것을 의미한다. 산의 pK_a 는 약 25°C에서 측정하는 것이 적합하다. 일반적으로 약산일수록 그의 pK_a 치가 더 크다. 상이한 온도에서의 산의 pK_a 치는 공지되어 있고 많은 입수가 가능한 문헌 [예를 들면, CRC Handbook of Chemistry & Physics, 75th Edition, edited by David R. Lide, pages 8-45, CRC Press (1994)]에 개시되어 있다.

<55>

본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "일염기성 산"은 분자 당 하나의 치환가능한 수소 원자를 갖는 산을 의미한다. 일염기성 산은 산이 그 방법에 사용되는 조건에서 측정시에 약 6 미만, 적합하게는 약 5.5 미만, 보다 적합하게는 약 5 미만의 pK_a 를 가져야 한다. 약 25°C에서 측정된 pK_a 이 약 6 미만인 일염기성 산의 예로는 염산, 브롬화수소산, 불화수소산, 차아염소산, 요오드산, 아질산, 과염소산, 과요오드산, 아세트산, 아세트아세트산, 아크릴산, 아디판산, m-아미노벤조산, p-아미노벤조산, o-아미노벤조술폰산, m-아미노벤조술폰산, p-아미노벤조술폰산, 아미노산, o-β-아미노프로피온산, m-β-아미노프로피온산, p-β-아미노프로피온산, 바르비투르산, 벤조산, 벤조술폰산, 브로모아세트산, o-브로모벤조산, m-브로모벤조산, n-부티르산, 이소-부티르산, n-카프로산, 이소-카프로산, 클로로아세트산, o-클로로벤조산, m-클로로벤조산, p-클로로벤조산, α-클로로부티르산, β-클로로부티르산, γ-클로로부티르산, o-클로로신남산, m-클로로신남산, p-클로로신남산, o-클로로페닐아세트산, m-클로로페닐아세트산, p-클로로페닐아세트산, β-(o-클로로페닐)프로피온산, β-(m-클로로페닐)프로피온산, β-(p-클로로페닐)프로피온산, α-클로로프로피온산, β-클로로프로피온산, 시스-신남산, 트랜스-신남산, 트랜스-크로톤산, 시아노아세트산, γ-시아노부티르산, o-시아노페닐아세트산, m-시아노페닐아세트산, p-시아노페닐아세트산, 시아노프로피온산, 디클로로아세트산, 디클로로아세틸아세트산, 2,2-디히드록시벤조산, 2,5-디히드록시벤조산, 3,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 디히드록시말산, 디히드록시타르타르산, 디메틸말론산, 디니코틴산, 2,4-디니트로페놀, 3,6-디니트로페놀, 디페닐아세트산, 에틸벤조산, 에틸페닐아세트산, 플루오로벤조산, 포름산, 트랜스-푸마르산, 푸란카르복실산, 푸로산, 갈산, 글루타람산, 글리콜산, 헵타노산, 헥사히드로벤조산, 헥사노산, 히프산, 히드록시 아세트산, 나프탈렌술폰산, α-나프토산, β-나프토산, 니트로벤젠, o-니트로벤조산, m-니트로벤조산, p-니트로벤조산, o-니트로페닐아세트산, m-니트로페닐아세트산, p-니트로페닐아세트산, o-β-니트로페닐프로피온산, p-β-니트로페닐프로피온산, 노난산, 옥타노산, 페닐아세트산, o-페닐벤조산, γ-페닐부티르산, α-페닐부티르산, β-페닐프로피온산, β-히드록시부티르산, γ-히드록시부티르산, β-히드록시프로피온산, 요오도아세트산, o-요오도벤조산, m-요오도벤조산, 락트산, 루티딘산, DL-만델산, 메스티렌산, 메틸-o-아미노벤조산, 메틸-m-아미노벤조산, 메틸-p-아미노벤조산, o-메틸신남산, m-메틸신남산, p-메틸신남산, β-메틸글루타르산, 메틸말론산, 피크르산, 피멜산, 프로피온산, 이소-프로필벤조산, 2-피리딘카르복실산, 3-피리딘카르복실산, 4-피리딘카르복실산, 퀴놀린산, 수베르산, 술파닐산, 테레프탈산, 티오아세트산, 티오펜카르복실산, o-톨루산, m-톨루산, p-톨루산, 트리클로로아세트산, 2,4,6-트리히드록시벤조산, 트리메틸아세트산, 2,4,6-트리니트로페놀, 요산, n-발레르산, 이소-발레르산, 비닐아세트산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 약 25°C에서 측정된 pK_a 이 약 6 미만인 적합한 일염기성 산의 예로는 아세트산, 아크릴산, n-부티르산, 이소-부티르산, 클로로아세트산, 포름산, 브롬화수소산, 염산, 히드록시아세트산, 프로피온산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

<56>

이와 대조적으로, 약 25°C에서 측정된 pK_a 이 약 6 보다 큰 일염기성 산의 예로는 아르센산, 히드로시아산, 과산화수소, 차아브롬산, 차아요오드산, d-알라닌, 알라토인산, 알록산산, α-아미노아세트산 (글리신), o-아미노벤조산, 카코닐산, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 글리세롤, 글리신, 글리콜, 히스티딘, 히드로퀴논, o-모노클로로페놀, m-모노클로로페놀, p-모노클로로페놀, α-나프톨, β-나프톨, o-니트로페놀, m-니트로페놀, p-니트로페놀, 페놀, γ-히드록시퀴놀린, 리신, 피로카데콜, 레소르시놀, 사카린, 테오브로민, 트립토판, 티로신, 베로날, 및 크산틴산을 들 수 있다.

<57>

pK_a 이 약 6 보다 큰 일염기성 산의 사용은 이 산이 키토산을 충분히 양성자화시켜 목적 키토산 염을 형성시키기에는 너무 약하기 때문에 일반적으로 바람직한 하중하 초기 흡수 특성을 보이는 키토산 염을 생성시키지 않을 것으로 생각된다.

<58>

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "다염기성 산"은 분자 당 치환가능 수소 원자를 두개 이상 갖는 산을 의미한다. pK_a 이 약 6 미만이고 모든 pK_a (여기서, n은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 큰 다염기성 산의 예로는 아르센산, 크롬산, o-인산, 아인산, 아황산, 텔루르산, 테트라붕산, 아스코르브산, DL-아스파르트산, 시클로헥산-1:1-디카르복실산, 시클로프로판-1:1-디카르복실산, 디메틸말산, o-히드록시벤조산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 및 말레산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

<59>

이와 대조적으로, pK_a 이 약 6 미만인 아니거나 모든 pK_a (여기서, n은 1 보다 큰 정수임)이 약 5.5 보다 크지 않은 다염기성 산의 예로는 o-붕산, 카르본산, 게르만산, 황화수소산, 피로인산, m-규산, o-규산, 텔루르산, 아디판산, 스트르산, DL-시스테인, L-시스테인, 트랜스-푸마르산, 글루타르산, 옥살산, o-프탈산, m-프탈산, p-프탈산, 이타콘산, 말산, 말론산, 메사콘산, 메틸숙신산, 숙신산, α-타르타르산 및 메조-타르타르산을 들 수 있다. 이러한 산은 pK_a 이 약 6 보다 크거나 pK_a 이 약 5.5 보다 작을 수 있다.

<60>

pK_a 이 약 6 보다 큰 다염기성 산의 사용은 이 산이 키토산을 충분히 양성자화시켜 목적 키토산 염을 형성시키기에는 너무 약하기 때문에 일반적으로 바람직한 하중하 초기 흡수 특성을 보이는 키토산 염을 생성시키지 않을 것으로 생각된다. pK_a 이 약 5.5 미만인 다염기성 산의 사용은 이 다염기성 산이 본질적으로 가교결합제로서 작용하여 일반적으로 키토산 염의 너무 많은 가교결합을 야기하고 키토산 염의 바람직한 흡수 특성에 부정적인 영향을 끼치기 때문에 일반적으로 바람직한 하중하 초기 흡수 특성을 보이지 않는 키토산 염을 생성시킬 것으로 생각된다.

<61>

노후화되면서 바람직한 하중하 흡수 특성을 보유하는 키토산 염은 산을 조합하여 사용함으로써 제조하는 것이 유리하다. 예를 들면, 포름산 또는 아세트산과 같은 하나의 산을 사용하는 것에 비해 포름

산과 염산의 조합 또는 아세트산과 염산의 조합을 각각 사용함으로써 개선된 노후화 하중하 흡수 특성이 달성되는 것으로 밝혀졌다.

- <62> 키토산이 산과 반응하여 양성자화되기 때문에 키토산은 대응하는 키토산 염으로 전환된다. 일반적으로 수불용성인 처음의 키토산에 비해 형성되는 키토산 염은 일반적으로 수용성이다. 이와같이, 키토산 염이 수용액 중에 형성되기 때문에 키토산 염은 수용액에 용해된다. 키토산 염이 수성 혼합물에 용해되면 키토산 염의 각 세그먼트가 서로 엉기게 되는 것으로 생각된다. 이러한 엉김은 키토산 염 사슬이 혼합물 중에서 서로 침투하여 랜덤한 코일-엉킴 분자 배열이 발생하고 이것은 가교결합점을 효과적으로 제공하는 것으로 생각되고 예를 들면 열처리 또는 습식 처리와 같은 추가의 처리시에 필요한 경우 키토산 염의 추가의 가교결합을 돕는다. 키토산 염의 각 세그먼트가 서로 효과적으로 엉기게 하기 위해서는 키토산 염이 물에 효과적으로 용해되는 것을 보장하기 위한 추가의 처리 단계 전에 혼합물이 평형상태에서 안정하고 균일한 혼합물을 형성하도록 하는 것이 적합하다. 키토산 염에는 일반적으로 물에 용해되지 않는 수불용성 부분이 존재할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들면, 결정-가교결합된 키토산 염의 보유된 결정 영역은 일반적으로 물에 용해되지 않지만, 비결정 영역은 일반적으로 물에 용해될 것이다.
- <63> 본 발명의 특정 실시태양에서 가교결합제의 존재는 본질적으로 유사한 방법에서 본질적으로 동일하지만 가교결합제가 없는 키토산 염에 비해 키토산 염의 하중하 초기 흡수치를 개선시킬 것이다. 이와같이, 가교결합제는 임의로 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.
- <64> 본 발명에 사용하기 적합한 가교결합제는 일반적으로 수용성이다. 한 적합한 가교결합제는 키토산 염의 아미도, 아미노 또는 히드록실기와 반응할 수 있는 2개 이상의 관능기를 갖는 화합물이다. 이러한 가교결합제는 유기 화합물, 예를 들면 디알데히드, 다중카르복실산, 디에폭사이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 가교결합제는 글루타르알데히드, 시트르산, 부탄 테트라카르복실산, 카르복시메틸 셀룰로스, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 및 비스[폴리옥시메틸렌 비스(글리시딜 에테르)] 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택될 수 있다.
- <65> 또다른 적합한 가교결합제는 pK_{a1} 과 pK_{a2} 가 모두 5.5 미만인 다염기성 산이다. 이러한 산은 분자당 치환가능한 2개 이상의 수소 원자를 가질 수 있고, pK_{am} (여기서, m은 2보다 큰 정수임)은 5.5 미만이거나 5.5 보다 크다. 본 발명에서 가교결합제로서 유용한 상기 산의 예로는 피로인산, 아디프산, 부탄 테트라카르복실산, 시트르산, 글루타르산, 이타콘산, 말산, 말론산, 메사콘산, 메틸숙신산, 옥살산, o-프탈산, m-프탈산, p-프탈산, 숙신산, 알파-타르타르산 및 메조-타르타르산을 들 수 있다. 가교결합제는 아디프산, 부탄 테트라카르복실산, 시트르산, 글루타르산, 이타콘산, 말산, 숙신산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 적합하다.
- <66> 다른 적합한 가교결합제는 적어도 두개의 양전하를 갖고 키토산 염과 배위 결합을 형성하기에 효과적인 금속 이온, 예를 들면 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} 및 Ce^{4+} 를 포함한다. 적합한 금속 이온 가교결합제로는 일반적으로 빈 d-궤도를 갖는 전이 원소의 것들이 포함된다. 적합한 금속 이온 가교결합제로는 $CuSO_4$, $ZrCl_4$, $FeCl_3$, $Ce_2(SO_4)_3$, 및 $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, 다른 공지된 금속 이온 화합물 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이러한 금속 이온 가교결합제는 키토산 염과 함께 사용될 때에 키토산 염과의 킬레이트를 형성하는 것으로 믿어진다.
- <67> 가교결합제는 키토산 염을 제조하는데 사용되는 키토산의 총 중량을 기준으로 하여 적합하게는 약 0.01 내지 약 20 중량%, 보다 적합하게는 약 0.05 내지 약 10 중량%, 가장 적합하게는 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 사용된다.
- <68> 일반적으로, 가교결합 촉매는 필요하지 않으나 본 발명의 키토산 염의 가교결합을 보조하는 데에 유리할 수는 있다. 이러한 가교결합 촉매는 사용되는 키토산의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 3.0 중량%, 적합하게는 약 0.1 내지 약 1.0 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 적합한 가교결합 촉매의 예로는 가교결합제로서 시트르산을 사용하는 경우 차아인산나트륨을 들 수 있다.
- <69> 일반적으로, 키토산, 물 및 산의 혼합 순서는 본 발명의 방법에 있어서 중요하지 않다. 따라서, 키토산 또는 산을 물에 첨가한 후 나머지 물질들을 첨가하거나, 또는 모든 물질들을 거의 동시에 첨가할 수도 있다. 그러나, 키토산을 평운시켜서 보다 많은 키토산이 산에 접근할 수 있도록 키토산과 물을 함께 먼저 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 그런 후, 산을 혼합물에 첨가할 수 있다.
- <70> 가교결합제를 사용하는 경우에는 일반적으로 다른 물질들을 함께 혼합한 후에 가교결합제를 첨가하는 것이 유리하다. 이는 키토산이 소정의 키토산 염으로 전환되기 전에 가교결합되는 것을 막거나 또는 키토산 염이 충분히 양성자화되기 전에 많이 가교결합되도록 하기 위해서이다. 글루타르알데히드와 같은 가교결합제가 나중의 회수후 처리 공정 중에 키토산 염을 실질적으로 가교결합시키기 보다는 혼합물 중의 키토산 염을 실질적으로 가교결합시킬 때, 다른 물질들을 함께 혼합한 후 가교결합제를 첨가하는 것이 특히 유리하다.
- <71> 키토산, 물, 산 및 임의로 가교결합제의 수성 혼합물은 키토산 염을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 제조되어야 한다. 따라서, 일반적으로 혼합물은 생성된 키토산 염이 물에 용해될 수 있는 임의의 온도에서 제조될 수 있다. 일반적으로, 이러한 온도는 약 10 °C 내지 약 100 °C 범위 내이다. 일반적으로, 교반하면서 혼합물을 형성하는 것이 적합하다.
- <72> 본 발명자들은 본 발명의 목적하는 흡수 특성을 나타내는 키토산을 수득하기 위해서는 수성 혼합물이 산성이어야 한다는 것을 알게 되었다. 구체적으로, 본 발명의 키토산 염을 제조하는데 사용되는 혼합물은 평형 pH가 약 2 내지 약 6.5, 적합하게는 약 2.5 내지 약 6, 보다 적합하게는 약 4 내지 약 6인 것이 바람직하다. 평형 pH가 너무 낮거나 또는 너무 높은 혼합물은 일반적으로 목적하는 흡수 특성을 나타내는 키토산 염을 생성하지 못하는 것으로 밝혀졌다. 본 명세서에 사용되는 용어 "평형 pH"란 본 발명의 키토산 염을 제조하는데 사용되는 혼합물이 평형, 즉 정상 상태에 도달했을 때의 이 혼합물의 pH를 의미한다. 이러한 평형 상태의 혼합물에서, 키토산은 일반적으로 산과 실질적으로 반응하여 목적하는 키토

산 염을 형성할 것이다.

- <73> 본 발명의 키토산 염은 기저귀, 트레이닝 팬츠, 유아용 손수건, 생리 용품, 성인용 실금 용품과 같은 개인 위생 용품, 및 상처 치료용 드레싱 또는 외상용 캡 또는 드레이프와 같은 의학 용품 등의 일회용 흡수 용품에 사용되기에 적합하다. 본 발명의 키토산 염을 일회용 흡수 용품에 사용하고자 하는 경우에, 전형적으로 키토산 염은 보통 중성 또는 약산성인 것이 바람직하다.
- <74> 키토산, 물, 산 및 임의로 가교결합제의 혼합물을 제조한 후에는, 키토산 염이 형성되며 바람직하게는 혼합물로부터 회수된다. 가교결합제를 사용하는 경우에는, 가교결합제도 키토산 염과 함께 혼합물로부터 회수되어야 한다. 키토산 염의 흡수 특성을 허용불가능하게 저하시키지 않으면서 혼합물로부터 키토산 염 및 가교결합제(사용되는 경우)를 회수하는 임의의 방법이 본 발명에 사용되기에 적합하다. 이러한 방법의 예로는 증발 건조법, 냉동 건조법, 침전법, 임계점 건조법 등을 들 수 있다.
- <75> 본 명세서에 사용되는, 혼합물로부터의 키토산 염 및 가교결합제(사용되는 경우)의 회수란 추가의 처리 단계 이전에 키토산으로부터 거의 모든 물과 비용매(존재하는 경우)를 분리시키는 것을 의미한다. 그러나, 거의 모든 물과 비용매를 제거한 후에도 소량의 물과 비용매가 키토산 염의 구조 내에 포획된 채 잔존할 수 있다. 키토산 염의 구조 내에 포획되어 잔존하는 물과 비용매의 양은 전형적으로는 키토산 염의 회수 방법 및 조건에 따라 달라질 것이다. 일반적으로는, 혼합물 중의 물 및 비용매의 초기 양의 약 15 중량% 미만, 적합하게는 약 10 중량% 미만, 보다 적합하게는 약 5 중량% 미만의 양이 회수된 키토산 염 내에 포획된 채 잔존할 것이다.
- <76> 적합하게, 키토산 염 및 가교결합제(사용되는 경우)는 증발 건조법에 의해 혼합물로부터 회수된다. 일반적으로, 키토산 염은 약 10 °C 내지 약 100 °C, 적합하게는 약 40 °C 내지 약 60 °C 범위 내의 온도에서 증발 건조법에 의해 회수될 수 있다. 본래, 혼합물이 가압 하에 놓인 경우에는 더 높은 온도를 사용할 수 있다. 혼합물이 진공 하에 놓인 경우에는 보다 낮은 온도를 사용할 수 있다.
- <77> 다른 회수 방법으로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 아세톤과 같은 침전제를 혼합물에 첨가하여 키토산 염 및 가교결합제(사용되는 경우)를 혼합물로부터 침전시키는 침전법이 있다. 이어서, 키토산 및 가교결합제(사용되는 경우)는 여과에 의해 회수될 수 있다. 침전법을 사용하여 키토산 염을 회수하는 경우에는, 회수된 키토산 염을 세척하여 침전제를 제거하는 것이 바람직할 수 있다.
- <78> 키토산 염이 회수되는 형태에 따라서, 키토산 염의 형태를 바꾸는 것이 필요하거나 또는 바람직할 수 있다. 예를 들면 증발 건조법을 사용하는 경우에, 키토산 염은 막 또는 시이트 형태로 회수될 수 있다. 막 또는 시이트 재료를 입자 또는 플레이크상 재료로 분쇄하는 것이 바람직할 수 있다.
- <79> 회수된 키토산 염의 소정의 형태는 의도되는 용도에 따라서 크게 달라질 것이다. 키토산 염을 흡수성 개인 위생 용품에 사용하고자 하는 경우에, 일반적으로 키토산 염은 불연속적 입자, 섬유 또는 플레이크 형태를 갖는 것이 바람직하다. 입자 형태의 경우, 일반적으로 입자는 약 50 μm 내지 약 2,000 μm , 적합하게는 약 100 μm 내지 약 1,000 μm , 유리하게는 약 300 μm 내지 약 600 μm 범위 내의 최대 단면적 치수를 갖는 것이 바람직하다.
- <80> 키토산 염을 그가 제조된 혼합물로부터 회수한 후에는, 키토산 염이 수팽윤성 및 수불용성이고 소정의 초기 하중하 흡수치를 갖도록 하는데 효과적인 조건 하에서 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 목적하는 키토산 염을 제조하기 위해서는 한가지 이상의 회수후 처리법을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- <81> 본 발명의 방법의 한 실시 태양에서, 회수된 키토산 염 및 가교결합제(사용한 경우)는 승온에서 일정 시간 동안 열처리되는 것이 바람직하다. 이러한 열처리는 본 명세서에 기재된 바와 같은 소정의 초기 AUL 값을 달성하는데 효과적인 키토산 염을 가교결합 또는 추가로 가교결합시키는데 효과적이어야 한다.
- <82> 일반적으로, 열처리가 필요한 경우에는, 키토산 염의 바람직하지 못한 손상없이 소정의 가교결합을 달성함으로써 키토산 염이 수팽윤성 및 수불용성이고 본 명세서에 기재한 바와 같은 소정의 초기 AUL 값을 갖도록 하는데 효과적인 온도 및 시간의 임의의 조합이 본 발명에 사용되기에 적합하다. 일반적으로, 키토산 염은 유리하게는 약 50 내지 약 250 °C, 적합하게는 약 80 °C 내지 약 250 °C, 보다 적합하게는 약 80 내지 약 200 °C, 가장 적합하게는 약 90 내지 약 140 °C 범위의 온도에서 열 처리될 수 있다. 일반적으로 보다 높은 온도를 사용할 수록 소정의 가교결합을 달성하는데 필요한 시간이 더 짧아진다.
- <83> 일반적으로, 열 처리 공정은 약 1 분 내지 약 600 분, 유리하게는 약 2 분 내지 약 200 분, 적합하게는 약 5 분 내지 약 100 분 범위의 시간이 소요될 것이다.
- <84> 본 발명의 키토산 염을 제조하는데에 휘발성 산을 사용함으로써, 키토산 염의 불용성화를 달성하는데 필요한 시간을 단축시킬 수 있다. 이에 구애됨 없이, 일반적으로 키토산 염으로부터 휘발성 산이 증발됨으로써 존재하는 유리 아미노기가 더욱 많아져 키토산 염의 구조 내에서 가교결합 다리으로써 작용하는 비교적 더 미세한 결정 또는 고도로 질서화된 구조가 생성되기 때문인 것으로 믿어진다. 비교적 휘발성이 적은 산을 함유한 혼합물을 사용하면, 비교적 휘발성이 큰 산을 사용한 경우에 비해 주어진 온도에서 가교결합 공정 시간이 더 길어지는 경향이 있다. 그러나, 일반적으로는 휘발성 또는 비휘발성 산 중 어느 것을 사용하여도 유사한 일반적 흡수 특성을 달성할 수 있다.
- <85> 본 명세서에 사용되는 "휘발성 산" 또는 "휘발성인 산"이란 약 200 °C 미만의 온도에서 산이 혼입되어 있는 키토산 염으로부터 해리될 수 있는 산을 의미한다. 일반적으로, 휘발성 산은 약 200 °C 미만의 비등점을 갖는 산일 수 있다. 그러나, 산이 키토산 염 내에서 지나치게 강한 결합을 형성하는 경우에, 이러한 산은 약 200 °C 미만의 비등점을 갖는다 하더라도 키토산 염으로부터 용이하게 해리될 수 없다. 따라서, 예를 들면 염산은 약 200 °C 미만의 비등점을 갖지만 키토산 염 내에서 강한 결합을 형성하기 때문에 약 200 °C까지의 온도에서도 키토산 염으로부터 본질적으로 해리될 수 없다. 본 발명에서 휘발성 산으로서 사용되기에 적합한 산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 이들의 혼합물이 포

함된다. 본 명세서에서 사용되는 "비휘발성 산"이란 약 200 °C 미만의 온도에서 산이 혼입되어 있는 키토산 염으로부터 해리되지 않는 산을 의미한다. 일반적으로, 비휘발성 산은 상기 논의한 바와 같이 약 200 °C를 초과하는 비등점을 갖거나, 또는 약 200 °C 미만의 비등점을 갖지만 키토산 염 내에서 강한 결합을 형성하여 키토산 염으로부터 용이하게 해리되지 않을 것이다. 본 발명에서 비휘발성 산으로서 사용되기에 적합한 산의 예로는 염산 또는 인산이 포함된다. 몇몇 경우에는, 키토산 염을 제조하는데 사용되는 혼합물 중에 휘발성 산과 비휘발성 산을 모두 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 포름산 또는 아세트산과 같은 휘발성 산을 염산 또는 인산과 같은 비휘발성 산과 조합하여 사용할 수 있다.

<86> 본 발명의 방법의 한 실시 태양에서, 회수된 키토산 염 및 가교결합제(사용된 경우)는 일정 시간 동안 습도 조건 하에 처리되는 것이 바람직하다. 이러한 습도 처리는 본 명세서에 기재된 바와 같은 소정의 초기 AUL 값을 달성하는데 효과적인 키토산 염을 가교결합 또는 추가로 가교결합시키는데 효과적이어야 한다.

<87> 일반적으로, 습도 처리가 필요한 경우에는, 키토산 염의 바람직하지 못한 손상 없이 소정의 가교결합을 달성함으로써 키토산 염이 수팽윤성 및 수불용성이고 본 명세서에 기재한 바와 같은 소정의 초기 AUL 값을 갖도록 하는데 효과적인 습도 및 시간의 임의의 조합이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 일반적으로, 키토산 염은 유리하게는 약 75% 상대 습도 내지 100% 상대 습도, 적합하게는 90% 상대 습도 내지 100% 상대 습도, 보다 적합하게는 약 95% 상대 습도 내지 100% 상대 습도, 가장 적합하게는 약 100%의 상대 습도에서 처리될 수 있다. 일반적으로 보다 높은 습도를 사용할 수록 소정의 가교결합을 달성하는데 필요한 시간이 더 짧아진다.

<88> 일반적으로, 습도 처리 공정은 약 1 일 내지 약 60 일, 적합하게는 1 일 내지 약 40 일, 보다 적합하게는 약 1 일 내지 약 30 일 범위의 시간이 소요될 것이다.

<89> 열 처리 또는 습도 처리 공정은 일반적으로 키토산 염이 가교결합 또는 추가로 가교결합되도록 하고 일반적으로 수팽윤성 및 수불용성이 되도록 한다. 이에 구애됨 없이, 열 처리 또는 습도 처리 공정은 키토산 염이 물리적 및 화학적으로 모두 가교결합되도록 한다. 에스테르화 반응은 키토산 염의 히드록실기와 특정 가교결합제 사이에서 일어나는 것으로 믿어진다. 가교결합제를 사용하지 않는 경우, 키토산 염의 열 처리 또는 습도 처리는 키토산 염 구조물의 결정화를 초래하는 것으로 믿어진다.

<90> 일반적으로, 특정 키토산 염의 초기 하중하 흡수치 및 필요에 따라 노후화 안정성을 최적화하는, 특정 키토산 염의 최적의 가교결합 정도 또는 양이 존재한다. 가교결합이 너무 적게 일어나는 경우에는, 겔 강도의 결핍으로 인해 키토산 염이 비교적 적은 초기 하중하 흡수치를 가질 수 있다. 가교결합이 너무 많이 일어나는 경우에는, 키토산 염이 액체를 흡수하지 못하게 되어 마찬가지로 비교적 적은 초기 하중하 흡수치를 가질 수 있다.

<91> 키토산 염의 흡수 특성을 허용불가능하게 저하시키지 않으면서 혼합물로부터 키토산 염을 회수하는 임의의 방법이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 이러한 방법의 예로는 증발 건조법, 냉동 건조법, 침전법, 임계점 건조법 등을 들 수 있다.

<92> 당업자들은 에스테르화 등의 화학적 결합에 의해 또는 물리적 구조 결정화에 의해 형성된 가교결합의 존재는 일반적으로 각종 분석 기술을 통해 검출할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들면, 화학적 결합 및 물리적 구조 미소 결정성 가교결합의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광분석법, X-선 회절법 및 핵 자기 공명을 사용할 수 있다.

<93> 다른 특징에 있어서, 본 발명은 화학적 결합 또는 물리적 구조 가교결합에 의해 형성된 가교결합을 갖는 것을 특징으로 하는 수팽윤성 및 수불용성 키토산 염에 관한 것이다. 이러한 키토산 염은 상술한 방법들에 의해 적합하게 형성된다. 그러나, 상술한 방법들은 상기 키토산 염을 형성할 수 있는 한정적인 방법인 것은 아니다.

<94> 시험 방법

<95> 하중 하의 흡수성

<96> 하중 하의 흡수성(AUL)은 하중 또는 억제력 인가하에 흡수성 물질이 (증류 수 중의 0.9 중량% 염화나트륨 용액 등과 같은) 액체를 흡수하는 능력을 측정하는 시험이다.

<97> 도 1을 참고로 하여 AUL을 측정하기 위한 장치 및 방법을 설명하겠다. 시험 중인 장치의 부분 사시도가 도시되어 있다. 플랫폼 (3)을 올리고 낮추기 위한 조절식 손잡이 (2)가 달린 실험실용 잭 (1)이 도시되어 있다. 실험실용 스탠드 (4)는 실험실용 스탠드에 의해 단단히 지지되는 변형된 두께 측정계 프레임 (6)의 하우징 (7)을 통과하여 이 측정계에 연결된 스프링 (5)을 지지하고 있다. 처리될 초흡수성 물질 시료를 담고 있는 플라스틱 시료 컵 (8)은 액체 투과성 바닥을 가지며, 흡수될 염용액을 담고 있는 페트리 접시 (9) 내에 위치한다. 분동 (10)은 초흡수성 물질 시료 (도시하지 않음)의 상부 위에 위치하는 스페이서 디스크 (도시하지 않음)의 상부 위에 놓여 있다.

<98> 시료 컵은 내부 직경이 2.54 cm(1 인치)이고 외부 직경이 3.175 cm(1.25 인치)인 플라스틱 실린더를 포함한다. 시료 컵의 바닥은 150 μ m의 개구를 갖는 100 메쉬 금속 스크린을 플라스틱의 용점 이상으로 가열하고 고온의 스크린에 대해 플라스틱 실린더를 압축시켜서 플라스틱을 용융시키고 플라스틱 실린더에 스크린을 결합시킴으로써 스크린을 실린더의 말단에 부착시켜서 형성한다.

<99> 염용액을 흡수시키면서 시료의 팽창율을 측정하는데 사용되는 변형된 두께 측정계는 0 내지 1.27 cm(0 내지 0.5 인치) 범위 및 1.27 μ m(0.00005 인치)의 정확도를 갖는 미투토요 디지털 인디케이터(Mitutoyo Digimatic Indicator), IDC 시리즈 543, 모델 543-180 (미투토요 코포레이션사 제, 일본 108 도쿄도 미나토구 시바시 5-쵸메 31-19 소재)이다. 미투토요 코포레이션사로부터 구입한 것과 같은 두께 측정계는 측정계 하우징 내의 프로브에 부착된 스프링을 갖는다. 이 스프링은 약 27 g의 하강력을 갖는 자유 낙하 프로브를 제공하기 위하여 제거된다. 또한, 측정계 하우징의 상부 위에 위치하는 프로브 상부의 캡도 프로브를 버팀 스프링 (5) [맥마스터-카 서플라이 코포레이션사(McMaster-Carr Supply Co.)

제, 일리노이주 시카고 소재, Item No. 9640K41]에 부착시키기 위하여 제거되는데, 이는 프로브의 하강력을 약 $1\text{ g} \pm 0.5\text{ g}$ 까지 계수 또는 감소시킨다. 버텀 스프링에의 부착을 위해 프로브의 상부에 와이어 후크를 붙일 수 있다. 프로브를 시료 컵 내로 삽입할 수 있도록 프로브의 바닥 끝에도 연장 바늘(미투토요 코포레이션사 제, Part No. 131279)을 제공할 수 있다.

<100>

시험을 실시하기 위하여, 300 내지 600 μm 의 입도로 분급된 흡수성 물질 시료 0.160 g을 시료 컵 내에 넣는다. 이어서, 시료 컵의 내부 직경보다 약간 더 작고 시험 중에 시료가 여지럽혀지는 것을 막아주는 중량 4.4 g의 플라스틱 스페이서 디스크로 시료를 덮는다. 이어서, 100 g의 분동을 스페이서 디스크 상부 위에 올려놓음으로써 약 2.07 kPa(0.3 파운드/인치²)의 하중을 가한다. 시료 컵을 플랫폼 상의 페트리 접시 내에 넣고 실험용 잭을 프로브 끝에 달을 때까지 올린다. 측정계는 영 상태이다. 충분한 양의 염용액을 페트리 접시 (50 내지 100 mL)에 가하여 시험을 시작한다. AUL은 시험 전 및 후의 시료 컵의 중량 차이를 측정함으로써 결정할 수 있으며, 중량 차이는 시료에 의해 흡수된 용액의 양이다. 약 60 분 후에 흡수된 염용액의 중량은 흡수체 단위 g 당 흡수된 염용액의 g수로 표시한 AUL 값이다. 필요에 따라, 변형된 두께 측정계의 판독값들을 계속해서 컴퓨터(미투토요 디지털 미니프로세서 DP-2 DX)에 입력하고 계산하여 AUL 판독값을 제공할 수도 있다. 다른 관점에서 검사하기 위하여, 시료가 염용액을 흡수함에 따라 팽창함으로써 100 g 분동이 올려진 거리를 프로브에 의해 측정함으로써 AUL을 결정할 수도 있다.

<101>

시료 컵 내의 단면적과 상기 거리를 곱한 값은 흡수로 인한 시료의 팽창 부피의 측정값이다. 염용액의 밀도 및 시료 중량을 계산하면, 흡수된 염용액의 양이 쉽게 산출된다.

실시에

<102>

실시에에서는, 키토산 염을 제조하는 데에 출발 물질로서 여러 가지 키토산 물질을 사용하였다. 쉽게 식별하기 위하여, 키토산 A, 키토산 B 등과 같은 문자로 상기 키토산들을 식별한다. 상기 키토산들의 각 특성을 표 1에 기재하였는데, 여기서 D.A.는 키토산의 아세틸화 치환의 정도를 나타내며; 정도는 약 23 °C에서 1 중량% 아세트산 수용액 중의 1 중량% 용액으로 측정된 키토산의 브룩필드 점도(단위: 센티포이즈(cps))를 나타내고; Mw는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량을 나타내며; Mn은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 수 평균 분자량을 나타낸다. 키토산 A 내지 F는 미국의 밴슨 캄파니(Vanson Company)로부터 구입하였다. 키토산 G는 일본의 아지노모토사(Ajinomoto Co., Inc.)로부터 구입하였다.

[표 1]

	D.A.	점도 (mPa · s (cps))	Mw	Mn
키토산 A	0.07	170	880,000	330,000
키토산 B	0.21	1,400	2,000,000	790,000
키토산 C	0.15	3,500	3,500,000	1,700,000
키토산 D	0.14	11,400	--	--
키토산 E	0.17	3,600	2,650,000	900,000
키토산 F	0.21	3,000	1,744,000	570,000
키토산 G	0.20	1,100	--	--

<104>

<실시에 1>

<105>

키토산 B 시료 4.5 g을 각종 산의 수용액 약 188 g과 혼합하였다. 혼합물을 수 시간 동안 교반시켰는데, 그 동안 키토산이 산과 반응하여 용액 중에 용해되는 키토산 염이 형성되었다. 키토산 염을 용액에 용해시킨 후 혼합물의 평형 pH를 측정하였다. 이어서, 얻어진 액체 혼합물을 여러 가지 양의 2.5 중량% 글루타르알데히드 수용액으로 처리하고 손으로 격렬하게 교반시켜서 균질화시킨 후, 페트리 접시 위에서 약 16 시간 동안 약 23 °C에서 공기 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 후, 고체 물질을 워링(Waring) 배합기 내에서 분쇄하고, AUL 측정을 위해 각 시료에 대하여 300 μm 내지 600 μm 의 입자 분획을 모았다. 이들 시료에 대한 AUL 측정값, 사용된 산의 형태, 혼합물의 평형 pH, 및 사용된 키토산의 중량을 기준으로 하여 중량% 단위로 표시한 글루타르알데히드 용액의 사용량을 표 2에 기재하였다.

[표 2]

사용된 산	pH	글루타르알데히드의 양 (중량%)	초기 AUL (g/g)
염산	5.2	0.35	17.6
염산	5.2	0.9	17.6
염산	5.4	1.6	15.1
염산	3.1	1.8	15.6
염산	1.1	0.9	7.3
염산	1.1	1.8	11.0
염산	1.1	2.7	11.8
염산	1.1	3.5	8.0
염산	0.7	1.3	6.0
염산	0.7	2.3	7.5
염산	0.7	2.6	7.0
포름산	3.7	0.9	14.1
포름산	3.7	1.8	13.6
포름산	3.7	2.7	13.3
아세트산	4.9	0.9	17.3
아세트산	4.9	1.8	15.5
아세트산	4.9	2.7	15.4
아세트산	1.5	0.9	8.0
아세트산	1.5	2.7	9.5
아세트산	1.5	11.0	7.0
프로피온산	5.5	1.8	14.6
시트르산	2.4	1.8	3.8
시트르산	4.0 ^a	1.8	--

^a키토산은 pH 4에서 시트르산 용액 중에 완전히 용해되지 않았다.

<107> <실시예 2>

<108> 각종 키토산 4.5 g을 염산 수용액 약 188 g과 혼합하였다. 혼합물을 수 시간 동안 교반시켰는데, 그 동안 키토산이 산과 반응하여 용액 중에 용해되는 키토산 히드로클로라이드가 형성되었다. 용액은 모두 약 5.0 내지 5.5의 평형 pH를 가졌다. 이 후, 얻어진 액체 혼합물을 여러 가지 양의 2.5 중량% 글루타르알데히드 수용액으로 처리하고 손으로 격렬하게 교반시켜서 균질화시킨 후, 페트리 접시 위에서 약 16 시간 동안 약 23 °C에서 공기 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 후, 고체 물질을 워링 배합기 내에서 분쇄하고 AUL 측정을 위해 각 시료에 대하여 300 μm 내지 600 μm의 입자 분획을 모았다. 이들 시료에 대한 AUL 측정값 및 글루타르알데히드 용액의 사용량을 표 3에 기재하였다.

[표 3]

출발 키토산 물질	글루타르알데히드의 양 (중량%)	초기 AUL (g/g)
키토산 A	0.7	11.7
키토산 A	1.1	9.9
키토산 A	2.2	8.1
키토산 B	0.35	17.6
키토산 B	0.9	17.6
키토산 B	1.6	15.1
키토산 C	0.35	24.1
키토산 C	0.7	20.3
키토산 C	1.1	17.5

<110> <실시예 3>

<111>

키토산 C 4.5 g을 염산 수용액 약 188 g과 혼합하였다. 혼합물을 수 시간 동안 교반시켰는데, 그 동안 키토산이 산과 반응하여 용액 중에 용해되는 키토산 히드로글로라이드를 형성하였다. 용액은 모두 약 5.0 내지 5.5의 평형 pH를 가졌다. 이 후, 얻어진 액체 혼합물을 여러 가지 양의 각종 가교결합제의 수용액으로 처리하였다. 이어서, 혼합물을 손으로 격렬하게 교반시켜서 균질화시킨 후, 페트리 접시 위에서 약 16 시간 동안 약 23 °C에서 공기 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 후, 고체 물질을 워링 배합기 내에서 분쇄하고 AUL 측정을 위해 각 시료에 대하여 300 μm 내지 600 μm 의 입자 분획을 모았다. 이들 시료에 대한 AUL 측정값, 가교결합제 형태, 및 사용된 키토산의 중량을 기준으로 하여 중량% 단위로 표시한 상기 시료들의 양을 표 4에 기재하였다. 표 4에서, 몇몇 가교결합제의 이름 뒤에 기재된 괄호 안의 숫자는 특정 가교결합제의 평균 분자량을 의미한다. 카르복시메틸 셀룰로오스는 카르복시메틸 치환도가 약 0.8이며 4 중량% 수용액으로서 측정된 약 25 °C에서의 브룩필드 점도가 약 35 mPa · s (35 센티포이즈)이었다.

[표 4]

가교결합제의 종류	가교결합제의 양 (중량%)	AUL (g/g)
글루타르알데히드	0.35	24.1
카르복시메틸 셀룰로오스	1.5	14.7
폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 (200)	0.3	15.0
폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 (400)	0.5	17.0
비스[폴리옥시에틸렌 비스(글리시딜 에테르)] (20,000)	10	16.0
CuSO ₄	5	14.8

<113> <실시예 4>

<114>

키토산 B 8.5 g을 1 시간 동안 85 °C로 가열한 후, 이소프로판올 80 부피% 및 물 20 부피%의 혼합물 200 mL에 분산시켰다. 이어서, 37 중량% 농도의 염산 수용액 2.5 g을 혼합물의 평형 pH가 약 4.70이 될 때까지 일정한 기계적 교반 하에 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 슬러리를 3 시간 동안 방치시킨 후 여과 및 건조시켰다. 이 후, 얻어진 불용성 키토산 염을 2 중량%의 농도로 물에 분산시켜서 투명 분산액을 제조하였고, 이어서 이것을 약 16 시간 동안 약 23 °C에서 공기 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 후, 고체 물질을 워링 배합기 내에서 분쇄하였는데, 300 μm 내지 600 μm 의 입자 분획은 15.0 g/g의 초기 AUL을 가졌다.

<115> <실시예 5>

<116>

각종 키토산 시료 20 g을 증류수 1000 mL에 개별적으로 첨가하여 2% 현탁액을 제조하였다. 아세트산 8.5 g 또는 포름산 5.7 g을 교반하면서 현탁액에 첨가하였다. 이어서, 물, 키토산 및 산을 함유하는 생성 혼합물을 23 °C에서 적어도 5 시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물의 평형 pH를 측정하였다. 완전하게 용해시킨 키토산 염을 블루 M 공기 대류 오븐 내에서 50 °C에서 증발 건조시켜 용액으로부터 회수하였다. 건조시킨 후, 회수된 키토산 염을 배합기 내에서 과립으로 분쇄하고 여러 온도에서 특정 시간 동안 열 처리하였다. 이렇게 제조한 각종 키토산 염의 초기 하중하 흡수치를 측정하였다. 키토산 및 산의 정확한 조합 및 그의 피이크 AUL 값을 표 5에 기재하였다.

[표 5]

출발 키토산 물질	pH	키토산염	가열 온도 (℃)	초기 AUL (g/g)						
				0 분	5 분	10 분	15 분	20 분	25 분	30 분
키토산 D	5.6	포름산염	100	6.9	13.5	15.7	18.9	22.1	24.3	22.6
	5.5	아세트산염	90	7.8	14.5	18.6	20.4	22.5	21.5	20.4
키토산 C	5.7	포름산염	100	6.6	10.3	13.5	16.2	21.8	22.4	20.4
	5.5	아세트산염	90	15.7	17.4	18.5	19.3	20.9	18.3	16.9
키토산 E	5.0	포름산염	100	8.7	15.3	18.9	21.5	20.4	19.2	--
	5.0	아세트산염	90	13.2	16.4	18.7	19.1	17.5	14.3	--
키토산 F	5.5	포름산염	90	12.4	18.0	20.4	20.7	22.3	21.6	20.2
	5.5	아세트산염	90	14.2	19.4	16.2	13.4	10.8	--	--
키토산 G	5.0	포름산염	110	5.7	11.4	13.5	14.6	16.9	14.2	12.1
	4.8	아세트산염	90	10.2	12.0	14.3	15.2	11.3	9.8	--

<118> <실시예 6>

<119> 키토산 C 및 키토산 F 시료 각 20 g을 증류수 1000 ml에 개별적으로 첨가하여 2% 현탁액을 제조하였다. 포름산 5.7 g, 아세트산 7.2 g, 프로피온산 8.7 g, 37 중량% 염산 11.7 g, 인산 11.6 g, 글루타르산 15.6 g 또는 시트르산 22.7 g을 교반하면서 각 현탁액에 따로 따로 첨가하였다. 키토산에 대한 산의 몰비는 1 대 1이었다. 이어서, 물, 키토산 및 산을 함유하는 생성 혼합물을 23 ℃에서 적어도 8 시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물의 평형 pH를 측정하였다. 완전하게 용해시킨 키토산 염을 블루 M 공기 대류 오븐 내에서 40 ℃에서 증발 건조시켜 용액으로부터 회수하였다. 건조시킨 후, 회수된 키토산 염을 배합기 내에서 과립으로 분쇄하고 여러 온도에서 특정 시간 동안 열 처리하였다. 이렇게 제조한 각종 키토산 염의 초기 하중 흡수치를 측정하였다. 키토산 및 산의 정확한 조합 및 그의 초기 AUL 값을 표 6에 기재하였다.

[표 6]

키토산 염	pH	온도 (℃)	초기 AUL (g/g)												
			0 분	5 분	10분	15분	20분	30분	40분	50분	60분	70분	80분	90분	
포르메이트															
키토산 C	5.7	90	6.6	--	9.4	--	9.9	13.2	16.3	20.7	22.2	23.6	21.7	20.1	
키토산 F	5.5	90	12.4	18.0	20.4	20.7	22.3	20.2	18.2						
아세테이트															
키토산 C	5.5	90	15.7	17.4	18.5	19.3	20.9	16.9							
키토산 F	5.5	90	13.2	19.4	16.2	13.4	10.8								
프로피오네이트															
키토산 C	5.3	90	15.4	10.9	8.7	7.4	6.3								
키토산 F	5.5	90	13.8	9.1	7.3	5.0									
히드로클로라이드															
키토산 C	4.0	150	7.8	7.5	7.6	6.8	6.3	6.4							
포스페이트															
키토산 C	4.5	150	8.4	8.1	7.8	7.5	7.2	6.8							
글루타메이트															
키토산 F	5.0	120	8.0	7.8	6.1	5.3	4.1								
시트레이트															
키토산 C	4.8	100	8.7	8.2	7.0	6.2	5.3								

<121> <실시예 7>

<122> 키토산 F 시료 20 g을 증류수 1000 ml에 첨가하여 2% 현탁액을 제조하였다. 포름산 5.7 g, 아세트산 7.1 g, 프로피온산 8.7 g, 또는 37 중량% 염산 11.7 g을 교반하면서 현탁액에 첨가하였다. 키토산에 대한 산의 몰비는 1 대 1이었다. 이어서, 물, 키토산 및 산을 함유하는 생성 혼합물을 23 ℃에서 적어도

8 시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물의 평형 pH를 측정하였다. 염산을 함유하는 혼합물은 평형 pH가 약 4.3이었다. 다른 산을 함유하는 혼합물들은 각각 평형 pH가 약 5.5이었다. 완전하게 용해시킨 키토산 염을 블루 M 공기 대류 오븐 내에서 40 °C에서 증발 건조시켜 용액으로부터 회수하였다. 건조시킨 후, 회수된 키토산 염을 배합기 내에서 과립으로 분쇄하고 상대 습도 100 °C 및 실온(약 23 °C)의 채임버에 넣고 5, 10, 20, 30 및 40 일간 노후화시켰다. 이어서, 노후화 후의 AUL을 측정하기 전에, 노후화시킨 키토산 염을 주위 조건 (상대 습도 30% 내지 50%, 실온(약 23 °C))에서 2 일간 건조시켰다. 이렇게 제조한 각종 키토산 염의 초기 및 노후화 하중하 흡수치를 측정하였다. 키토산 및 산의 정확한 조합 및 그의 AUL 값을 표 7에 기재하였다.

[표 7]

노후화 시간 (일)	AUL (g/g)			
	키토산 히드로클로라이드	키토산 포르메이트	키토산 아세테이트	키토산 프로피오네이트
0	8.1	12.4	14.2	13.8
5	8.5	15.8	7.3 (H)	4.2 (H)
10	10.9	16.3	6.3 (H)	
20	13.7	14.3		
30	15.8	10.1 (H)		
40	16.7			

(H)는 충분히 포화시킨 후에도 매우 경질인 키토산 젤임을 나타냄

<124> <실시예 8>

<125> 키토산 C 시료 20 g을 증류수 1000 mL에 첨가하여 2% 현탁액을 제조하였다. 포름산 5.7 g, 아세트산 7.1 g, 또는 산 혼합물 (포름산 4.3 g/37% HCl 2.9 g, 포름산 2.8 g/37% HCl 5.9 g, 아세트산 5.3 g/37% HCl 2.9 g, 또는 아세트산 3.5 g/37% HCl 5.9 g)을 교반하면서 현탁액에 따로 따로 첨가하였다. 키토산의 아미노기에 대한 산 또는 산 혼합물의 몰비는 1 대 1이었다. 이어서, 물, 키토산 및 산을 함유하는 생성 혼합물을 23 °C에서 적어도 8 시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물의 평형 pH를 측정하였다. 혼합물은 모두 평형 pH가 약 5.0 내지 약 5.5이었다. 완전하게 용해시킨 키토산 염을 블루 M 공기 대류 오븐 내에서 40 °C에서 증발 건조시켜 용액으로부터 회수하였다. 건조시킨 후, 회수된 키토산 염을 배합기 내에서 과립으로 분쇄하고 충분한 시간 동안 90 °C에서 열 처리하였다. 이렇게 제조한 각종 키토산 염의 하중하 흡수치를 측정하였다. 열 처리된 키토산 염을 상대 습도 100 °C 및 실온(약 23 °C)의 채임버에 넣고 5, 10, 20 및 30 일간 노후화시켰다. 이어서, AUL을 측정하기 전에, 노후화시킨 키토산 염을 주위 조건 (상대 습도 30% 내지 50%, 실온(약 23 °C))에서 2 일간 건조시켰다. 키토산 및 산의 정확한 조합 및 그의 초기 또는 노후화 AUL 값을 표 8에 기재하였다.

[표 8]

노후화 시간 (일)	AUL (g/g)					
	키토산 포르메이트	키토산 HCOOH/HCl (3:1)	키토산 HCOOH/HCl (1:1)	키토산 아세테이트	키토산 HAc/HCl (3:1)	키토산 HAc/HCl (1:1)
0	22.2	20.5	19.8	20.9	19.2	17.1
10	18.8	18.1	18.6	14.3	16.7	14.9
20	14.3	17.2	17.8	6.8	14.6	14.1
30	10.1	14.1	16.2	--	--	--

<127> <실시예 9>

<128> 키토산 D 시료 20 g을 교반하면서 증류수 900 mL에 현탁시켰다. 1M 아세트산 및 1M 염산의 농도를 갖는 혼합된 산 용액 30 mL를 실온(약 23 °C)에서 교반된 키토산 현탁액에 첨가하였다. 10 시간 동안 혼합시킨 후, 키토산 염 용액을 약 5.2 내지 약 5.5 범위의 평형 pH를 갖는 키토산 염의 투명 용액이 얻어질 때까지 상술한 혼합 산 용액으로 연화처리하였다. 키토산 염 용액의 농도는 약 2 중량%이었다. 이어서, 가교결합제로서 (증류수 10 mL에 용해시킨) 시트르산 0.026 g을 키토산 염 용액에 첨가하였다. 몇몇 경우에는, 가교결합 촉매로서 차아인산나트륨 0.013 g도 첨가하였다. 용액을 23 °C에서 잘 혼합하고, 테플론-라이닝 처리된 트레이에 붓고, 약 24 시간 동안 40 °C의 대류 오븐 내에서 건조시켰다. 일반적으로 키토산 염의 물리적 측정값은 이 시점에서 가교결합이 거의 일어나지 않았음을 보여주었다. 분쇄 및 분급시킨 후, 300 내지 600 μm 크기의 분획을 여러 온도에서 다양한 시간 동안 경화시켰다. AUL 값들을 표 9에 기재하였다.

<129>

차아인산나트륨 촉매를 사용하지 않고 제조한 키토산 염 시료를 100 ℃에서 60 분간 경화시키고 AUL 노후화 안정성을 평가하였다. 키토산 염을 상대 습도 100% 및 약 23 ℃의 환경하에 10 일간 처리하였다. 노후화시킨 키토산 염은 16.1 g/g의 AUL을 나타내었다.

[표 9]

경화 온도 (℃)	시트르산:차아인산나트륨 중량비	여러 시간(분) 동안 경화시킨 후의 초기 AUL (g/g)					
		10	20	30	40	60	80
50	1:0	--	--	--	8.6	--	--
90	1:0	--	--	--	12.5	--	--
100	1:0	--	17	18	18.8	20.1	19.3
100	1:0.5	16	18.1	18.5	20.5	19.5	--
110	1:0	17.8	18	18.5	19	17	15.1
110	1:0.5	18	19.1	19.5	19.7	16.5	--
130	1:0	14.2	12.4	12.5	12.2	11.5	11.3
150	1:0	--	--	--	10.8	--	--

<131>

본 발명을 상술한 바와 같이 특정 실시 태양에 의해 설명하였으나 다수의 변화 및 변형도 당업자들에게 명백할 것이다. 따라서, 상술한 특정 실시예들은 첨부된 특허청구의 범위에 기재된 본 발명의 범주를 어떠한 방식으로든 한정하지는 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

키토산, 물, 및 pK_{a1} 가 약 6 미만인 일염기성 산 및 pK_{a1} 가 약 6 미만이고 모든 pK_{a_n} (여기서, n 은 1보다 큰 정수임)이 약 5.5보다 큰 다염기성 산으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 산을 포함하며, 평형 pH가 약 2 내지 약 6.5인 혼합물로서, 혼합물 전체 중량의 약 99.99 내지 약 10 중량%의 물을 포함하는, 수용성 키토산 염이 물에 용해된 균질 혼합물을 형성하는 단계, 및

수팽윤성, 수불용성이고 약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치 (initial Absorbency Under Load value)를 보이는 키토산 염을 균질 혼합물로부터 회수하는 단계를 포함하는, 수팽윤성이고 수불용성인 키토산 염의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 회수된 수용성 키토산 염을 약 50℃ 내지 약 250℃의 온도에서 약 1분 내지 약 600분 동안 처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 회수된 수용성 키토산 염을 약 75% 내지 약 100%의 상대습도에서 약 1일 내지 약 60일 동안 처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 키토산이 본래의 결정 구조를 포함하고, 수산화성이고 키토산과 형성되는 키토산 염이 모두 불용성인 비용매가 상기 혼합물에 추가로 포함되고, 물 및 비용매는 키토산 및 형성되는 키토산 염이 모두 혼합물 중에 가용성이 되지 않기에 효과적인 양으로 혼합물 중에 사용되고, 키토산 염은 일정량의 키토산의 본래 결정 구조 및 비결정 구조를 포함하는 방법으로서,

키토산 염을 혼합물로부터 회수하는 단계,

키토산 염이 물에 분산되고 키토산 염의 비결정 구조가 물에 용해되는, 회수된 키토산염과 물을 포함하는 제2의 혼합물을 제조하는 단계, 및

키토산 염을 제2의 혼합물로부터 회수하여 수팽윤성이고 수불용성인 키토산 염을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 비용매가 메탄올, 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 디옥산, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 키토산의 평균 아세틸화도가 0 내지 약 0.5인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 키토산 염이 키토산 히드로클로라이드, 키토산 히드로브로마이드, 키토산 포스페이트, 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트, 키토산 클로로아세테이트, 키토산 히드록시아세테이트, 키토산 부티레이트, 키토산 이소부티레이트, 키토산 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 키토산 염이 키토산 히드로클로라이드, 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산이 아세트산, 아크릴산, n-부티르산, 이소-부티르산, 클로로아세트산, 포름산, 브롬화수소산, 염산, 히드록시아세트산, 프로피온산, 인산 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 산이 염산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물이 가교결합제를 추가로 포함하고, 가교결합제가 키토산 염과 함께 회수되는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 가교결합제가 (a) 키토산 염의 아미도, 아미노 또는 히드록실기와 반응할 수 있는 2개 이상의 관능기를 포함하는 화합물 및 (b) 키토산 염과 배위결합을 형성하는데 효과적인, 2개 이상의 양전하를 갖는 금속 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 가교결합제가 디알데히드, 다중카르복실산, 디에폭사이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 가교결합제가 글루타르알데히드, 시트르산, 부탄 테트라카르복실산, 카르복시 메틸 셀룰로스, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 및 비스[폴리옥시에틸렌 비스(글리시딜 에테르)] 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 가교결합제가 약 5.5 미만의 pK_{a1} 과 pK_{a2} 를 갖는 다염기성 산인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 가교결합제가 아디프산, 부탄 테트라카르복실산, 시트르산, 글루타르산, 이타콘산, 말산, 숙신산 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 가교결합제가 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , 및 Ce^{4+} 로 이루어지는 군 중에서 선택되는 금속 이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 가교결합제가 $CuSO_4$, $FeCl_3$, $Ce_2(SO_4)_3$, $ZrCl_4$, $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키토산 염이 증발 건조에 의해 회수되는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 증발 건조가 약 10℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키토산 염이 침전에 의해 회수되는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물의 평형 pH가 약 2.5 내지 약 6인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 혼합물의 평형 pH가 약 4 내지 약 6인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수팽윤성, 수불용성 키토산 염이 약 17 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 것인 방법.

청구항 25

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수팽윤성, 수불용성 키토산 염이 약 20 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 것인 방법.

청구항 26

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수팽윤성, 수불용성 키토산 염이 약 24℃ 및 약 30% 이상의 상대 습도에서 약 60일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 50% 이상을 보유하는 것인 방법.

청구항 27

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수팽윤성, 수불용성 키토산 염이 약 24℃ 및 약 100%의 상대 습도에서 약 20일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 50% 이상을 보유하는 것인 방법.

청구항 28

약 14 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따라 제조된 수팽윤성, 수불용성 키토산 염.

청구항 29

제28항에 있어서, 키토산 히드로클로라이드, 키토산 히드로브로마이드, 키토산 포스페이트, 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트, 키토산 클로로아세테이트, 키토산 히드록시아세테이트, 키토산 부티레이트, 키토산 이소부티레이트, 키토산 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물인 키토산 염.

청구항 30

제19항에 있어서, 키토산 히드로클로라이드, 키토산 포르메이트, 키토산 아세테이트, 키토산 프로피오네이트 또는 이들의 혼합물인 키토산 염.

청구항 31

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 아세틸화도가 0 내지 약 0.5인 키토산 염.

청구항 32

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 17 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 키토산 염.

청구항 33

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 20 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 키토산 염.

청구항 34

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 24 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 키토산 염.

청구항 35

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 27 g/g 이상의 하중하 초기 흡수치를 보이는 키토산 염.

청구항 36

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 24℃ 및 약 30% 이상의 상대 습도에서 약 60일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 50% 이상을 보유하는 키토산 염.

청구항 37

제36항에 있어서, 약 24℃ 및 약 30% 이상의 상대 습도에서 약 60일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 70% 이상을 보유하는 키토산 염.

청구항 38

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 약 24℃ 및 약 100%의 상대 습도에서 약 20일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 50% 이상을 보유하는 키토산 염.

청구항 39

제38항에 있어서, 약 24℃ 및 약 100%의 상대 습도에서 약 20일 동안 노후화한 후에 하중하 초기 흡수치의 약 70% 이상을 보유하는 키토산 염.

청구항 40

제28항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 1.0 중량% 수용액 중에서의 점도가 약 100 mPa · s (100 센티포이즈) 내지 약 80,000 mPa · s (80,000 센티포이즈)인 키토산 염.

요약

본 발명은 개선된 흡수 특성을 갖는 수팽윤성, 수불용성 키토산 염의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 키토산, 물, 산 및 임의로 가교결합제의 혼합물을 형성하는 단계, 혼합물로부터 형성된 키토산 염을 회수하는 단계, 및 임의로 상기 회수된 키토산 염을 열처리 또는 습식 조건 하에 처리하는 단계를 포함한다.

도면

도면1

