



등록특허 10-2118353



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월03일

(11) 등록번호 10-2118353

(24) 등록일자 2020년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/12 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C08K 9/12 (2013.01)

C08J 3/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0019643

(22) 출원일자 2019년02월20일

심사청구일자 2019년02월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2009184868 A

KR1020140008803 A

KR1020150063770 A

Polymer Bulletin 68

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

변송호

경기도 성남시 분당구 내정로 152 128동 303호 (수내동, 파크타운롯데아파트)

(74) 대리인

특허법인도담

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **층상 희토류 수산화물 기반의 유-무기 복합체 및 이의 용도**

(57) 요약

본 개시 내용에서는 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 기능성 유기물을 삽입하고, 이를 고분자 매트릭스와 복합화한 코팅 또는 필름 형태의 유-무기 복합 구조물, 더 나아가 활성화제를 도핑한 층상 희토류 수산화물의 층간 삽입된 기능성 유기물의 방출 또는 삽입에 따라 발생하는 광루미네선스(photoluminescence) 또는 육안 식별 가능한 색상 변화를 모니터링할 수 있는 코팅 또는 필름 형태의 유-무기 복합 구조물이 기재된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C09D 7/62 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B4007178

부처명 자연과학단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업 (중견연구)

연구과제명 비등방 구조 나노시트를 이용한 기능성 콜로이드 및 필름 제조와 환경/광학적 응용연구

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.28

공지예외적용 : 있음

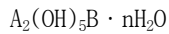
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물:

[일반식 1]



상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,

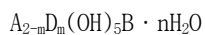
B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며, 그리고

n은 0 내지 4임.

청구항 2

하기 일반식 2로 표시되는 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물:

[일반식 2]



상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,

D는 Eu, Ce 및 Tb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트로서 A와 동일한 경우는 배제되고,

B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며,

m은 0.01 내지 0.4이고, 그리고

n은 0 내지 4임.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, A는 이트륨(Y)인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 삽입된 음이온기를 갖는 유기 화합물의 함량은, 일반식 1 또는 2로 표시되는 층상 희토류 수산화물 내에 존재하는 무기계 음이온 B를 기준으로 100 몰%까지인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 삽입된 유기 화합물의 음이온기는 $-COO^-$, $-SO_3^-$, 및 $-OSO_3^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온기를 갖는 유기 화합물은 방향족 유기 화합물인 것을 특징으로 하는 복

합 구조물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온기를 갖는 유기 화합물은 200 내지 400 nm 파장 대역의 광 조사 에너지를 흡수하고, 흡수된 에너지를 층상 희토류 수산화물 또는 도핑된 층상 희토류 수산화물로 공명(resonance)에 의하여 전달능을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 8

제3항에 있어서, 상기 도핑된 층상 희토류 수산화물 내 도판트(D)는 Tb인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온기를 갖는 유기 화합물은 살리실산 또는 이의 유도체; 계피 산 또는 이의 유도체; 카페인 산 또는 이의 유도체; 벤조산 모이티를 함유하는 산 또는 이의 유도체; 벤조페논 모이티를 함유하는 화합물 또는 이의 유도체; 그리고 프로토타텍산, 메토타텍트, 갈산, 우라실, 엘라그산, 마노산, 클로로젠, 디클로페나, 인도메타신 또는 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

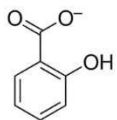
청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 폴리비닐계 고분자; 폴리에스테르계 고분자; 및 폴리스카라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 유기 화합물의 음이온은 하기 화학식 1로 표시되는 살리실레이트 음이온인 것을 특징으로 하는 복합 구조물:

[화학식 1]



청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합 구조물의 두께는 10 내지 500 μm 범위인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합 구조물 내 복합체의 함량은 100 내지 9000 ppm(w) 범위인 것을 특징으로 하는 복합 구조물.

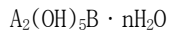
청구항 14

- 액상 매질 내에 하기 일반식 1로 표시되는 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체, 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액을 제조하는 단계;
- 상기 분산액을 코팅 또는 필름 형태의 구조물로 제조하는 단계; 및
- 상기 구조물로부터 상기 액상 매질을 제거하는 단계;

를 포함하며,

상기 액상 매질이 제거된 구조물은 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물을 제조하는 방법:

[일반식 1]



상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,

B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며, 그리고

n은 0 내지 4임.

청구항 15

a) 액상 매질 내에 하기 일반식 2로 표시되는 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체, 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액을 제조하는 단계;

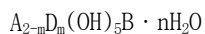
b) 상기 분산액을 코팅 또는 필름 형태의 구조물로 제조하는 단계; 및

c) 상기 구조물로부터 상기 액상 매질을 제거하는 단계;

를 포함하며,

상기 액상 매질이 제거된 구조물은 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물을 제조하는 방법:

[일반식 2]



상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,

D는 Eu, Ce 및 Tb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트로서 A와 동일한 경우는 배제되고,

B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며,

m은 0.01 내지 0.4이고, 그리고

n은 0 내지 4임.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 단계 b)에서 상기 분산액은 용액 캐스팅, 스프레이, 스핀 코팅, 딥-코팅 또는 이의 조합에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 단계 b)에서 상기 분산액은 수계 분산액인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시 내용은 층상 희토류 수산화물(Layered Rare Earth Hydroxide; LRH) 기반의 유-무기 복합체 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 기능성 유기물을 삽입하고, 이를 고분자 매트릭스와 복합화한 코팅 또는 필름 형태의 유-무기 복합 구조물, 더 나아가 활성화제를 도핑한 층상 희토류 수산화물의 층간 삽입된 기능성 유기물의 방출 또는 삽입에 따라 발생하는 광루미네선스(photoluminescence) 또는 육안 식별 가능한 색상 변화를 모니터링할 수 있는 코팅 또는 필름 형태의 유-무기 복합 구조물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

기능성 코팅 또는 필름은 기재 표면에 코팅 등의 표면 처리, 또는 베이스 필름 원료 자체의 복합화, 하이브리드

화 등에 의하여 특정 기능을 부여한 것으로서 포장, 자동차, 가전/기계 부품, 전기·전자부품 등의 광범위한 분야에 적용되고 있다.

[0003] 이러한 기능성 코팅 또는 필름의 대표적인 예는 항균(및/또는 항염) 코팅 또는 필름으로서, 물체의 표면에 항균성(및/또는 항염성)을 부여하는 기술이다. 일 예로서, 항균 코팅 또는 필름은 기재 상에 광범위한 감염증을 유발하는 바이오필름(세균이나 곰팡이 등의 미생물은 자연환경이나 산업 시설의 불활성 표면 또는 생체 표면과 같은 기질에 부착하여 세포 외 고분자 물질을 분비하여 형성됨)의 생성을 억제하는 기능을 한다. 항균 코팅 또는 필름에 사용되는 항균제는 저분자 유기물, 고분자 유기물 등일 수 있고, 기재 표면에 항균성을 부여하기 위한 방법의 예로서 항균제의 표면 공유결합, 항균제 혼합 코팅제의 도포, 기재 중 혼합 성형 후의 항균제의 표면이행 등을 들 수 있다. 이와 관련하여, 코팅 또는 필름 구조물 내에 항균 특성을 발현하는 다양한 유기 성분(예를 들면 키토산)을 함유하는 기술이 알려져 있다(국내특허번호 제656984호 등).

[0004] 한편, 항균 코팅 또는 필름은 일상 생활에서 사용하는 각종 생활용품, 의료 용기, 식품 포장재 등에 적용되어 오염으로 인한 세균 번식을 억제함으로써 각종 감염 위험을 저감시킬 수 있다. 더욱이, 최근에는 불특정 다수의 사람이 많이 사용하는 공공 장소의 터치패널, 지문인식기 등에 적용되어 감염에 대한 노출 가능성을 낮추는데 적용되고 있다. 또한, 스마트폰, 태블릿 등과 같은 각종 스마트 기기의 경우에도 잦은 인체 접촉 및 외부 유해 환경과의 접촉에 의한 오염 문제를 저감시키기 위하여 항균 코팅 또는 필름을 적용하고 있다.

[0005] 상술한 바와 같이, 병원 감염에 대한 우려 증가, 포장 식품에 대한 수요 증가 등으로 인하여 항균 코팅 또는 필름과 같은 기능성 물품에 대한 수요는 지속적으로 증가하고 있다.

[0006] 이외에도, 기능성 코팅 또는 필름의 일 종류로서 자외선 차단 필름을 예시할 수 있다. 전술한 항균/항염 필름과 유사하게 자외선 차단 필름은 고분자 베이스 필름 내에 다양한 유기물(벤조 페논계, 게피산계, 파라-아미노 벤조산계, o-히드록시페닐벤조트리아졸 등)을 함유한다. 더 나아가, 최근에는 항균(및/또는 항염) 특성과 함께 자외선 차단 기능을 갖는 복합 기능의 기능성 필름도 개발된 바 있다(국내특허공개번호 제2017-1901호 등).

[0007] 그러나, 태양광 중 자외선의 비율은 약 2.5%로서 광량은 적지만 높은 에너지로 인하여 유기물의 분해 및 열화를 유발한다. 특히, 항균 코팅 또는 필름 내에 함유된 항균제 등의 유기 성분은 자외선 등에 취약하여 분해되거나 변질되는 경향을 나타낸다. 심지어 항염/항균 기능뿐만 아니라 자외선 차단 효과를 갖는 것으로 알려진 유기물조차도 자외선 조사 하에서는 해당 유기물 자체가 분해되는 경향을 나타낸다. 따라서, 자외선과 같은 외부 자극에 의하여 코팅 또는 필름 내 유기계 항균/항염 성분이 분해되어 초기 기능성 또는 활성의 상실은 불가피한 만큼, 이러한 열화 현상을 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 더 나아가, 코팅 또는 필름 내 기능성 유기물의 존재 및/또는 함량을 간편하게 모니터링할 수 있다면 코팅 또는 필름의 교체 시기 등을 결정하는데 도움이 될 것이다.

[0008] 상술한 바와 같이, 코팅 또는 필름과 같은 구조물에 도입되는 기능성 유기 화합물의 분해 또는 열화를 효과적으로 억제 또는 지연시킬 수 있고, 더 나아가 이의 정량적 변화를 용이하게 관찰하거나 모니터링할 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 개시 내용의 구체예에서는 코팅 또는 필름 형태의 구조물 또는 물품 내에 함유되는 기능성 유기 성분(항균/항염/자외선 차단 기능을 갖는 유기 화합물)의 분해 또는 열화를 효과적으로 억제할 수 있고, 장기간에 걸쳐 높은 안정도(광/열 안정성)를 유지할 수 있는 방안을 제공하고자 한다.

[0010] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 코팅 또는 필름 형태의 구조 내에 함유된 기능성 유기 성분의 정량적 변화를 용이하게 관찰하거나 모니터링할 수 있는 방안을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

[0012] 하기 일반식 1로 표시되는 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물이 제공된다:

[0013] [일반식 1]

- [0014] $A_2(OH)_5B \cdot nH_2O$
- [0015] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,
- [0016] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며, 그리고
- [0017] n은 0 내지 4이다.
- [0018] 본 개시 내용의 제2면에 따르면,
- [0019] 하기 일반식 2로 표시되는 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물이 제공된다:
- [0020] [일반식 2]
- [0021] $A_{2-m}D_m(OH)_5B \cdot nH_2O$
- [0022] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,
- [0023] D는 Eu, Ce 및 Tb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트로서 A와 동일한 경우는 배제되고,
- [0024] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며,
- [0025] m은 0.01 내지 0.4이고, 그리고
- [0026] n은 0 내지 4이다.
- [0027] 본 개시 내용의 제3면에 따르면,
- [0028] a) 액상 매질 내에 하기 일반식 1로 표시되는 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체, 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액을 제조하는 단계;
- [0029] b) 상기 분산액을 코팅 또는 필름 형태의 구조물로 제조하는 단계; 및
- [0030] c) 상기 구조물로부터 상기 액상 매질을 제거하는 단계;
- [0031] 를 포함하며,
- [0032] 상기 액상 매질이 제거된 구조물은 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물을 제조하는 방법이 제공된다:
- [0033] [일반식 1]
- [0034] $A_2(OH)_5B \cdot nH_2O$
- [0035] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,
- [0036] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며, 그리고
- [0037] n은 0 내지 4이다.
- [0038] 본 개시 내용의 제4면에 따르면,
- [0039] a) 액상 매질 내에 하기 일반식 2로 표시되는 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체, 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액을 제조하는 단계;
- [0040] b) 상기 분산액을 코팅 또는 필름 형태의 구조물로 제조하는 단계; 및
- [0041] c) 상기 구조물로부터 상기 액상 매질을 제거하는 단계;
- [0042] 를 포함하며,

- [0043] 상기 액상 매질이 제거된 구조물은 도핑된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온기를 갖는 유기 화합물이 삽입된 복합체가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물을 제조하는 방법이 제공된다;
- [0044] [일반식 2]
- [0045] $A_{2-m}D_m(OH)_5B \cdot nH_2O$
- [0046] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,
- [0047] D는 Eu, Ce 및 Tb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트로서 A와 동일한 경우는 배제되고,
- [0048] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며,
- [0049] m은 0.01 내지 0.4이고, 그리고
- [0050] n은 0 내지 4이다.
- [0051] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 b)에서 상기 분산액은 용액 캐스팅, 스프레이, 스핀 코팅, 딥-코팅 또는 이의 조합에 의하여 제조될 수 있다.
- [0052] 예시적 구체예에 따르면, 상기 삽입된 음이온기를 갖는 유기 화합물의 함량은, 일반식 1 또는 2로 표시되는 층상 희토류 수산화물 내에 존재하는 무기계 음이온 B를 기준으로 100 몰%까지일 수 있다.
- [0053] 예시적 구체예에 따르면, 상기 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 삽입된 유기 화합물의 음이온기는 $-COO^-$, $-SO_3^-$, 및 $-OSO_3^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0054] 예시적 구체예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 친수성 고분자 재질로 이루어지며, 폴리비닐계 고분자, 폴리에스테르계 고분자 및 폴리카라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0055] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, 항균, 항염, 자외선 차단 등의 기능성을 갖는 유기 화합물(물질)을 층상 희토류 수산화물의 층간 공간 내에 삽입함으로써 자외선 조사와 같은 외부 자극에 의하여 유기 화합물이 분해 또는 열화되는 현상을 억제함과 동시에 유기 화합물이 조절 가능한 방식으로 방출될 수 있도록 한다. 특히, 층상 희토류 수산화물 기반의 복합체를 고분자 매트릭스에 안정적이고 양호한 상용성을 갖도록 분산시킴으로써 다양한 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물을 제조할 수 있다.
- [0056] 더 나아가, 층상 희토류 수산화물에 활성화제 이온을 도핑하고, 이의 층간 공간에 삽입된 음이온 형태의 유기 화합물(구체적으로, 방향족 유기 화합물)이 외부 에너지를 흡수하여 공명에 의하여 도핑된 층상 희토류 수산화물에 전달함에 따라 광 루미네선스 또는 육안으로 식별 가능한 색상 변화를 유도함으로써 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물 내에 함유된 기능성 유기 화합물의 함량 변화를 용이하게 모니터링할 수 있는 장점을 제공한다. 따라서, 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 도핑 활성화제가 혼입된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 음이온 형태의 유기 화합물(구체적으로 방향족계 유기 화합물)의 삽입 또는 방출에 따른 광 루미네선스 또는 색상 변화의 예를 보여주는 도면이고;
- 도 2는 소듐 살리실레이트 수용액 내에서 10 시간 동안 상온에서 교환 반응 전(a) 및 교환 반응 후(b)의 $Y_{1.80}Tb_{0.20}(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ (LYH:Tb)의 XRD 패턴, 그리고 상온에서 식염수(pH 7.4) 내 살리실레이트-삽입된 LYH:Tb의 24 시간 방출 반응 후 XRD 패턴(c)이고;
- 도 3은 (a) LYH:Tb, (b) sal-LYH:Tb, 및 (c) 살리실산 각각의 TG 및 DTG 곡선이고;
- 도 4는 LYH:Tb(a) 및 살리실레이트-삽입된 LYH:Tb(b)의 SEM 사진(bar=100 nm), 그리고 DLS(동적 광 산란) 방법에 의하여 측정된, LYH:Tb의 사이즈 분포 및 살리실레이트 방출 전과 후에 있어서 물에 분산된 sal-LYH:Tb의 사이즈 분포를 보여주는 그래프(평균 수력학적 직경은 LYH:Tb, 그리고 살리실레이트 방출 전과 후의 sal-LYH:Tb에

대하여 각각 173.8 nm, 214.7 nm 및 178.6 nm임)이고;

도 5는 LYH:Tb(a), sal-LYH:Tb(b), 소듐 살리실레이트(c) 및 살리실산(d) 각각의 FT-IR 스펙트럼(바닥), 그리고 2000-400 cm^{-1} 범위의 스펙트럼의 확대도이고;

도 6은 pH 7.4의 식염수 내에서 살리실레이트의 방출 프로파일(a)(삽입 도면은 확대 곡선임), 그리고 파라볼릭 확산(parabolic diffusion) 운동 모델($k=1.41$, $R^2=0.992$)에 기초한 데이터 피팅 라인이고;

도 7은 pH 7.4의 식염수 내에서 sal-LYH:Tb의 방출 데이터에 대한 0차(a), 1차(b), Bhaskar(c), Elovich(d) 및 수정된 Freundlich(e)의 운동 모델 플롯이고;

도 8은 소듐 살리실레이트 용액(청색), 그리고 sal-LYH:Tb를 함유하는 콜로이드 용액(녹색)의 여기 스펙트럼($\lambda_{em}=416$ nm)이고;

도 9는 LYH:Tb(검은색), 그리고 6 시간 동안 pH 7.4의 식염수 내에서 살리실레이트의 방출 전(녹색) 및 방출 후(청색) sal-LYH:Tb 파우더의 여기($\lambda_{em}=545$ nm) 스펙트럼(a) 및 방출($\lambda_{ex}=312$ nm) 스펙트럼(b), 그리고 일광(좌측) 및 상용 312 nm UV 램프(우측) 하에서 대응되는 사진(c)이고;

도 10은 LYH:Tb(검은색), 그리고 6 시간 동안 pH 7.4의 식염수 내에서 살리실레이트의 방출 전(녹색) 및 방출 후(청색) sal-LYH:Tb 시트를 함유하는 콜로이드 식염수의 여기 스펙트럼($\lambda_{em}=545$ nm)(a) 및 방출 스펙트럼($\lambda_{ex}=312$ nm)(b), 그리고 312 nm UV 램프 하에서의 대응되는 사진이고;

도 11은 365 nm UV 조사 하에서 0-800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름(평균 필름 두께: 약 50 μm)의 UV-vis 스펙트럼(a) 및 사진(b)이고;

도 12는 0-800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름 및 800 mg/L의 sal-LYH:Tb와의 비교를 위하여 동일량(약 301 mg/L)의 살리실레이트를 함유하는 PVA 필름의 사진이고;

도 13은 0-800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름의 방출 스펙트럼($\lambda_{ex}=365$ nm)이고;

도 14는 800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름 및 800 mg/L의 sal-LYH:Tb에서와 동일량(약 301 mg/L)의 살리실레이트를 함유하는 PVA 필름의 UV-vis 스펙트럼(삽입 도면은 상용 365 nm UV 램프 하에서의 사진임)(a), 그리고 모사된 태양광 조사 시간에 따른 sal-LYH:Tb/PVA 필름(b) 및 sal/PVA 필름(c)의 UV-vis 스펙트럼이고;

도 15는 (a) 800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름 및 (b) 800 mg/L의 sal-LYH:Tb에서와 동일량(약 301 mg/L)의 살리실레이트를 함유하는 PVA 필름의 광 방출(photoemission) 스펙트럼(24-72 시간 동안 모사 태양광의 조사 전 및 후; 삽입 도면은 365 nm UV 램프 하에서 72 시간 노출 전(좌측) 및 노출 후(우측) 대응되는 사진임)이고; 그리고

도 16은 농도에 따른 HaCaT 세포에 대한 LYH:Tb(붉은색) 및 sal-LYH:Tb(청색)의 세포 독성을 나타내는 그래프이다(결과는 표준 편차를 갖는 3회의 실험의 평균값임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 개시 내용은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0059] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0060] "도판트"는 호스트 매트릭스에 소량으로 첨가되어 호스트 매트릭스 격자 내 사이트를 차지하는 성분(예를 들면, 원자 또는 이온 종)을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.

[0061] "층상 희토류 수산화물(LRH)"은 통상적으로 양 전하를 갖는 희토류 수산화물 층과 음이온 층들이 교대로 적층되어 있는 전형적인 층상 구조물로서 $[A_2(OH)_5 \cdot mH_2O]^+ [B^{n-}_{x/n}]^-$ 로 나타낼 수 있다(A 원자는 희토류 원소이며, B^{n-} 는 층간 음이온에 해당함). B의 산화수 (n-)에 따라 전기적 중성을 유지하기 위한 층간 삽입량 (x)이 결정된다.

층 사이에 층간 물 분자(interlayer water molecules)들이 삽입될 수 있으며, 호스트 층의 OH^- 그룹 또는 층간 음이온과 수소 결합을 형성함으로써 구조의 안정성이 결정될 수 있다.

[0062] "일광(daylight)"은, 일반적으로 일출과 일몰 사이의 시간 동안 직접 및/또는 간접 태양광을 모두 포함하고, 이러한 태양광을 모사한 인위적인 광도 포함하는 개념으로 이해될 수 있다.

[0063] "태양광"은 일반적으로 태양으로부터 지구에 도달하는 전자기파 형태의 광을 의미할 수 있으며, 자연광 및 이를 모사한 인위적인 광도 포함하는 개념으로 이해될 수 있다.

[0064] "자외선"은 장파장 자외선(320-400 nm, UVA), 중파장 자외선(280-320 nm, UVB), 그리고 단파장 자외선(200-280 nm, UVC)를 모두 포함하는 개념으로 이해될 수 있다.

[0065] 층상 희토류 수산화물 기반의 복합체

[0066] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 하이드로옥소화(hydroxocation) 층 사이에 강한 음이온 교환능을 갖는 층상 희토류 수산화물(LRH)을 사용할 수 있는 바, 다양한 음이온 형태의 유기 화합물(또는 분자)이 삽입됨에 따라 복합체 또는 하이브리드 시스템을 형성할 수 있다. 또한, 이의 층 사이에 물 분자가 존재하는 형태일 수 있다.

[0067] 예시적 구체예에 따르면, 본 구체예에서 적용 가능한 층상 희토류 수산화물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다:

[0068] [일반식 1]

[0069] $\text{A}_2(\text{OH})_5\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[0070] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,

[0071] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며, 그리고

[0072] n은 0 내지 4(구체적으로 0.2 내지 2.5, 보다 구체적으로 0.5 내지 2이다.)

[0073] 이와 관련하여, 예시적 구체예에 따르면, A는 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소일 수 있다. 또한, 층간(interlayer) 음이온인 B는 구체적으로 Cl^- 및/또는 NO_3^- 일 수 있는 바, 이는 상온 수용액에서 용이하게 제조 가능하므로 유리할 수 있다.

[0074] 일 구체예에 따르면, 전술한 LRH는 공지된 방법, 예를 들면 Chem. Commun., 2013, 49, 6051-6053에 개시된 $\text{RE}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 제조방법 중 중간 생성물의 합성 방법에 의하여 제조될 수 있는 바, 상기 문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다. LRH의 제조방법을 간단히 설명하면 하기와 같다.

[0075] 먼저, 희토류 화합물(구체적으로 희토류 염), 예를 들면 희토류의 질산염(니트레이트), 염화물 또는 이의 수화물을 수계 매질(구체적으로 물)에 용해시키고, 이에 염기, 구체적으로 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 또는 이의 조합을 첨가하여 숙성한다. 이때, 염기의 첨가량은 OH^- : 희토류 금속의 몰 비가, 예를 들면 약 1.5 내지 3 : 1, 구체적으로 약 1.7 내지 2.5 : 1, 보다 구체적으로 약 1.8 내지 2.2 : 1 범위 내에서 조절될 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 염기의 첨가는 교반 하에서 적가 방식으로 수행될 수 있다.

[0076] 반응 온도는, 예를 들면 약 10 내지 30°C, 구체적으로 약 15 내지 25°C, 보다 구체적으로 상온일 수 있고, 반응 시간은, 예를 들면 약 8 내지 20 시간, 구체적으로 약 10 내지 15 시간 범위일 수 있다. 상기 숙성 또는 반응을 수행한 결과, 전술한 일반식 1로 표시되는 결정화 층상 희토류 수산화물과 같이 층간 음이온(또는 염 이온)을 함유하는 LRH가 생성된다. 후속적으로, 통상의 분리 정제 과정, 예를 들면 원심분리 및/또는 세척(증류수 세척)을 수행할 수 있고, 건조시켜 LRH 생성물을 분말 형태로 수득할 수 있다. 이러한 분리 정제 과정은 특정 조건으로 한정되는 것은 아니다.

[0077] 일 구체예에 따르면, LRH의 층간 공간에 음이온 형태의 유기 화합물(또는 분자), 구체적으로 음이온 형태의 방향족 유기 화합물이 삽입되는 바, 이는 LRH 층에 존재하는 음이온과 유기 화합물의 음이온기 간의 교환 반응을 통하여 수행될 수 있다. 예시적으로, 음이온 형태의 유기 화합물(구체적으로 염 형태)을 함유하는 용액(구체적

으로 수용액)을 제조한다. 이때, 용액 내 유기 화합물의 농도는, 예를 들면 약 0.01 내지 0.5 M, 구체적으로 약 0.04 내지 0.3 M, 보다 구체적으로 약 0.05 내지 0.15 M의 범위일 수 있으나, 이는 예시적으로 이해될 수 있다. 그 다음, 앞서 제조된 LRH를 음이온 형태의 유기 화합물을 함유하는 용액에 첨가하여 교환 반응을 수행할 수 있다.

[0078] 예시적 구체예에 있어서, 이온 교환 반응은 교환 조건 하에서 수행 가능한 바, 이온 교환반응 온도는, 예를 들면 약 10 내지 30℃, 구체적으로 약 15 내지 25℃, 보다 구체적으로 상온일 수 있고, 또한 이온 교환반응 시간은, 예를 들면 약 15 내지 30 시간, 구체적으로 약 20 내지 25 시간 범위일 수 있다. 이후, 여과, 수 세척, 및/또는 건조와 같은 통상의 후속 정제 공정을 수행할 수 있다.

[0079] 일 구체예에 따르면, LRH에 층간 삽입 가능한 유기 화합물, 구체적으로 방향족 화합물은 음이온을 형성할 수 있는 종류로서, 이온교환 반응(특히, 직접 이온 교환 반응)에 의하여 희토류 기반의 호스트(host)의 층간 공간에서 안정화될 수 있는 것이다. 이와 같이 유기물(기능성 유기물)이 LRH의 층간 공간에 삽입된(캡슐화된) 복합체의 경우, LRH의 보호 기능에 의하여 열, 자외선 광 및/또는 산소에 의한 분해되거나 열화(변질)되는 현상을 억제할 수 있다. 더 나아가, 상이한 화학적 환경 하에서 조절된 탈삽입(deintercalation) 프로세스를 통하여 방출할 수 있다.

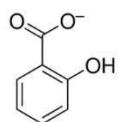
[0080] 특정 구체예에 따르면, 이러한 유기 화합물은 구체적으로 항균, 항염 및/또는 자외선 차단 기능을 갖는 유기 화합물 또는 이를 포함한 것일 수 있다. 이와 관련하여, 유기 화합물의 음이온기는, 예를 들면 -COO^- , -SO_3^- , -OSO_3^- 등일 수 있는 바, 1종 또는 그 이상의 유기 화합물의 음이온(특히, 카르복시기 음이온)이 도입될 수 있다. 전술한 음이온기는 예시적인 것으로 음이온 교환 반응에 의하여 LRH의 층간 공간에 삽입될 수 있는 다른 음이온기도 가능하다.

[0081] 일 구체예에 따르면, 이러한 유기 화합물의 음이온은 방향족 고리를 갖는 유기 화합물의 음이온으로서, 외부 에너지(예를 들면, 태양광, 일광(daylight), 자외선 등) 조사 시, 조사된 에너지를 흡수하고, 흡수된 에너지를 유기 화합물 내 방향족의 공명(resonance) 현상을 통하여 호스트 물질인 LRH로 전달능을 갖는 종류일 수 있다. 예시적으로, 음이온기를 갖는 유기 화합물은 200 내지 400 nm 파장 대역의 광 조사 에너지를 흡수하고, 흡수된 에너지를 충상 희토류 수산화물로 공명에 의한 전달능을 갖는 종류일 수 있다.

[0082] 예시적 구체예에 있어서, LRH 내에 삽입 가능한 유기물의 예는 살리실산 또는 이의 유도체; 계피 산(cinnamic acid) 또는 이의 유도체; 카페인 산(caffeic acid) 또는 이의 유도체; 벤조산 모이티를 함유하는 산 또는 이의 유도체; 벤조페논 모이티를 함유하는 화합물 또는 이의 유도체; 프로토크테크산(protocatechuic acid), 메토크렉사트(methotrexate), 갈산(gallic acid), 우라실(uracil), 엘라그산(ellagic acid), 마뇨산(hippuric acid), 클로로젠(chlorogenic acid), 디클로페낙(diclofenac), 인도메타신(indomethacin) 또는 이의 유도체 등을 포함하며, 상기 예시된 종류 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 나열된 종류는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0083] 특히, 하기 화학식 1로 표시되는 살리실레이트(음이온)와 같은 유기물은 항균 및/또는 항염 특성을 갖는 성분일 뿐만 아니라, 자외선 차단 기능을 갖고 있음에도 불구하고 자외선에 대한 안정도가 낮기 때문에 이를 고분자 매트릭스 내에 그대로 도입할 경우, 태양광, 특히 자외선에 의하여 분해되는 경향을 나타낸다. 그러나, 본 구체예에서와 같이 LRH에 층간 삽입시켜 보호함으로써 장기간에 걸쳐 안정적인 기능을 발휘할 수 있다.

[0084] [화학식 1]



[0085]

[0086] 예시적 구체예에 따르면, 일반식 1 또는 2에서 무기계 음이온인 B와 치환되어 층간 공간에 삽입된 유기 화합물의 함량은, 무기계 음이온 B를 기준으로 약 100 몰%까지의 범위 내일 수 있다. 이와 함께, 삽입된 유기 화합물은 함량은, 예를 들면 적어도 약 30 몰%, 구체적으로 적어도 약 50 몰%, 보다 구체적으로 적어도 약 80 몰%일 수 있다.

[0087] 다만, LRH에 도입되는 유기 화합물의량은 코팅 또는 필름의 용도, LRH의 성상, 삽입되는 유기 화합물의 종류,

유기 화합물 음이온의 산화수 등에 따라 변화 가능하거나 조절될 수 있다.

- [0088] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 활성화제로 도핑된 LRH에 기능성 유기물이 층간 삽입된 복합체가 제공된다. 이때, 도판트는 LRH의 층간 공간에 삽입되는 유기물 분자의 종류 및 자외선 흡수에 의한 여기 상태(excited state) 에너지에 따라 선택할 수 있다.
- [0089] 도 1은 본 구체예에 있어서 도핑 활성화제가 혼입된 층상 희토류 수산화물의 층간 공간에 방향족계 유기 화합물의 삽입 또는 방출에 따른 발광 특성의 변화를 보여준다.
- [0090] 상기 도면에 따르면, 도핑된 LRH의 층간 공간에 유기물(특히, 방향족계) 분자가 층간 공간에서 기존의 음이온(예를 들면, 염소 이온)과 교환에 의하여 도입되는 바, 이러한 유기물 분자는 외부로부터 조사된 에너지를 흡수하고 공명을 통하여 도핑된 LRH에 전달함으로써 층상 겔러리는 녹색을 발현한다. 한편, 도입된 유기 분자가 층상 공간으로부터 방출될 경우, 도핑된 LRH는 청색을 나타낸다.
- [0091] 예시적 구체예에 따르면, 이와 같이 활성화제로 도핑된 LRH는 하기 일반식 2로 표시될 수 있다.
- [0092] [일반식 2]
- [0093] $A_{2-m}D_m(OH)_5B \cdot nH_2O$
- [0094] 상기 식에서, A는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 원소이고,
- [0095] D는 Eu, Ce 및 Tb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트로서 A와 동일한 경우는 배제되고,
- [0096] B는 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기계 음이온이며,
- [0097] m은 0.01 내지 0.4(구체적으로 0.05 내지 0.3, 보다 구체적으로 0.1 내지 0.2)이고, 그리고
- [0098] n은 0 내지 4(구체적으로 0.3 내지 2.5, 보다 구체적으로 0.5 내지 2)이다.
- [0099] 이와 관련하여, 일반식 2로 표시되는 LRH의 세부 기술적 사항 중 앞서 일반식 1과 중복되는 사항에 관한 설명은 생략한다.
- [0100] 다만, 특정 구체예에 있어서, A는 Y 및/또는 Gd일 수 있는 바, 이러한 희토류 원소는 후술하는 바와 같이 외부 에너지에 대한 높은 에너지 전달 효율이 필요할 경우에 특히 적합하다. 또한, 활성화제로 기능하는 도판트(D)를 LRH에 혼입하여 이에 유기 화합물이 삽입된 형태에서 에너지가 조사되고 삽입된 유기 화합물(특히, 방향족계 유기 화합물)이 조사된 에너지를 흡수하여 공명에 의하여 도핑된 LRH에 전달할 경우, Tb는 녹색, Ce은 청색, 그리고 Eu는 적색을 각각 나타낼 수 있다.
- [0101] 본 개시 내용이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 공명 현상을 통한 에너지 전달 원리는 하기 예시된 복합체를 참조하여 설명될 수 있다: Tb-도핑된 LRH의 층간 공간에 유기 화합물로서, 예를 들면 살리실산이 삽입된 경우, 자외선을 흡수하여 여기되는 3중 상태 에너지(triplet state)가 대략 $23,300\text{ cm}^{-1}$ 이고, Tb^{3+} 의 $^5D_4$ 공명준위 에너지는 $20,500\text{ cm}^{-1}$ 로서 상호 유사한 수준인 바, 살리실산이 흡수한 자외선 에너지는 높은 효율로 LRH 호스트의 Tb^{3+} 로 전달될 수 있는 것이다. 이처럼, 층간 유기 화합물 이온의 종류 및 도판트 각각의 에너지 특성을 고려하여 적절히 조합할 경우, 층간 공간에 삽입된 유기 화합물이 감광제로 기능하여 에너지 흡수를 극대화할 수 있을 것이다.
- [0102] 특정 구체예에 따르면, 도판트(D)는 LRH 내에 최대 약 20 몰%까지 도입될 수 있는 바, 이는 도판트의 특징적인 색상에 대한 최적 발광 광도를 확보할 수 있기 때문이다. 이외에도, 도핑된 LRH의 제조방법에 있어서, 도판트는 LRH 제조를 위한 희토류 소스의 수용액 제조 시, 해당 도판트 원소의 질산염(니트레이트), 염화물 또는 이의 수화물 형태로 함께 첨가될 수 있고, 첨가량은 원하는 화학양론 비에 따라 조절될 수 있다.
- [0103] 본 구체예에 따르면, LRH 기반의 복합체는 층간 삽입된 유기 화합물(또는 분자)의 농도에 따라 발광 특성이 변화하는 특성을 갖고 있다. 따라서, 기본적으로 삽입되는 기능성 유기 화합물의 보호 기능을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 발광 온/오프 현상 및/또는 발광(형광) 세기를 측정하거나, 또는 육안으로 식별 가능한 색상 변화를 모니터링 또는 관찰함으로써 층간 삽입된 유기 화합물(또는 분자)의 존재 여부 및/또는 이의 함량 수준을 확인할 수 있다. 따라서, 후술하는 바와 같이 코팅 또는 필름 형태의 구조물이 원하는 기능을 유지하고 있는지 여

부 등을 확인하거나 교체 시기 등을 결정할 수 있다.

[0104] 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물

[0105] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 전술한 LRH 기반의 복합체(즉, 도핑되지 않거나 도핑된 LRH 기반의 복합체)는 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물로 제조될 수 있다. 예시적으로, 이러한 복합 구조물은 고분자 매트릭스 내에 LRH 기반의 복합체가 분산되어 있는 형태일 수 있는 바, 이러한 고분자 매트릭스는 구체적으로 친수성 고분자 재질일 수 있고, 항균/항염/자외선 차단 코팅 또는 필름 등과 같이 적용 분야에 따라 다양한 종류를 사용할 수 있다. 다만, 의료 용기, 식품 포장재 등과 같이 인체 안전성이 요구되는 분야에서는 독성이 낮은 종류를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0106] 예시적 구체예에 따르면, 고분자 매트릭스로서 친수성 고분자를 사용할 수 있는 바, 이는 분산도를 증가시킬 수 있다. 이러한 고분자 매트릭스 재질로서 폴리비닐계 고분자(구체적으로 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 클로라이드(PVC) 등); 폴리에스테르계 고분자(구체적으로 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA) 등); 폴리사카라이드 등의 생체 고분자(biopolymers) 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 고분자 매트릭스를 구성하는 고분자의 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니며, 사용 용도 또는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0107] 예시적 구체예에 따르면, LRH 기반의 복합체는, 용도, 구조물의 형태 등을 고려하여, 예를 들면 수천 ppm(w)까지 복합 구조물에 함유될 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 복합 구조물 내에 도입되는 LRH 기반의 복합체의 함량은, 예를 들면 약 100 내지 9000 ppm(w), 구체적으로 약 300 내지 4000 ppm(w), 보다 구체적으로 약 500 내지 2000 ppm(w) 범위일 수 있다.

[0108] 다만, 복합 구조물을 구성하는 LRH 기반의 복합체와 고분자 매트릭스 간의 조성 비는 적용 형태(코팅 또는 필름) 및 코팅 또는 필름의 두께 등에 따라 조절 가능하다. 예를 들면, 코팅제 형태인 경우에는 스프레이 등과 같은 도포에 적합한 성상(예를 들면, 점도)을 갖도록 조절되는 것이 유리하다. 다만, LRH 기반의 복합체(또는 복합체 입자)의 함량이 지나치게 적은 경우에는 층간 삽입되는 유기 화합물에 의한 기능을 충분히 발휘하기 곤란하고, 더 나아가 도핑된 LRH 기반의 복합체를 사용하는 경우에는 원하는 수준의 광 루미네선스 또는 색상 변화를 유도하기 곤란할 수 있는 반면, 복합체 입자의 함량이 지나치게 높은 경우에는 복합 구조물의 광학적 특성(예를 들면, 투명성), 기계적 강도를 저하시킬 수 있다. 따라서, 전술한 조성 비의 범위 내에서 적용 형태 등을 고려하여 적절히 정할 수 있다.

[0109] 또한, 기타 첨가제 또는 필러 성분, 예를 들면 LRH 나노시트 자체를 초과 첨가물(superaddition)로서 약 4 중량%까지(구체적으로 약 2 중량%까지, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 1 중량%) 더 포함할 수 있다(복합 구조물의 중량 기준).

[0110] 한편, 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물은 하기에서 예시된 방법으로 제조될 수 있다.

[0111] 먼저, LRH 기반의 복합체 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액, 구체적으로 수계 분산액(또는 콜로이드)을 제조할 수 있다(수계 매질의 분산액). 일 예로서, 고분자 매트릭스의 수용액 및 LRH 기반의 복합체 분산액을 각각 제조한 후에 원하는 화학양론 비에 따라 조합하여 LRH 기반의 복합체 및 고분자 매트릭스를 포함하는 분산액을 제조할 수 있다. 이때, 고분자 매트릭스 내 분산 효과를 높이기 위하여 사전에 LRH 기반 복합체 분산액에 대하여 초음파 처리를 수행할 수 있다. 상기 예에서, 고분자 매트릭스 수용액은 복합체를 효과적으로 분산시킬 수 있도록, 예를 들면 약 0.5 내지 10 중량%, 구체적으로 약 0.8 내지 4 중량%의 농도로 제조될 수 있다.

[0112] 상기 제조된 분산물(또는 분산액)은 코팅 또는 필름 형태의 구조물로 제조된 후, 이로부터 분산 매질(구체적으로 물)을 제거하는 단계, 예를 들면 건조 단계를 거쳐 최종 복합 구조물을 얻을 수 있다. 이때, 건조 온도는, 예를 들면 상온 내지 약 60 °C, 구체적으로 약 30 내지 60 °C, 보다 구체적으로 약 40 내지 50 °C 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0113] 예시적 구체예에 따르면, 복합 구조물의 두께는, 예를 들면 약 10 내지 500 μm , 구체적으로 약 20 내지 100 μm , 보다 구체적으로 약 30 내지 80 μm 범위일 수 있으며, 특정 구체예에서는 약 40 내지 60 μm 범위 내에서 정하여질 수 있다. 다만, 상기 수치 범위는 예시적인 것으로, 두께가 지나치게 클 경우, 투과도는 감소하고 코팅 또는 필름 본연의 기능을 수행하는데 방해할 수 있는 점을 고려하여 적절한 범위로 조절할 수 있을 것이다.

[0114] 한편, 본 구체예에서와 같이 고분자 매트릭스 내에 LRH 기반의 복합체를 분산시켜 제조된 복합 구조물의 경우,

상기 복합체가 구조물의 기계적 강도를 증가시키는데 기여할 수 있는 바, 예를 들면 복합체가 혼입되지 않은 경우에 비하여 인장 강도는, 예를 들면 약 1.1 내지 3배, 구체적으로 약 1.3 내지 2배, 보다 구체적으로 약 1.4 내지 1.7배 증가할 수 있다.

[0115] 본 개시 내용의 구체예에 따른 복합 구조물은 하기와 같은 장점을 갖는다:

[0116] 첫째, 기능성 유기 화합물 또는 분자는 LRH에 증간 삽입됨으로써 해당 유기물이 갖는 고유의 기능성을 보유할 수 있을 뿐만 아니라, 외부의 자극에 대하여 양호한 안정성(열 안정성, 광 안정성 등)을 나타낼 수 있다.

[0117] 둘째, 증상의 무기 호스트의 갤러리 내에 기능성 유기 물질을 삽입 또는 캡슐화하여 제조된 유/무기 복합체를 고분자 매트릭스에 분산시킨 코팅 또는 필름 형태의 복합 구조물로 제조할 경우, 유/무기 복합체와 고분자 매트릭스 간의 상용성을 개선하여 코팅 또는 필름의 완결성을 높일 수 있다.

[0118] 셋째, 호스트의 증간 공간 내에 유기물을 증간 삽입함으로써 필요 시 조절 가능한 유기물의 방출 특성을 나타낼 수 있다.

[0119] 넷째, 광학 활성을 갖는 원소 또는 도판트로 LRH를 도핑할 경우, 외부로부터 조사된 에너지를 증간 삽입된 유기물(특히, 방향족 고리)에 의한 공명 현상을 통하여 도핑된 LRH로 전달할 수 있기 때문에 이로부터 발생하는 광 루미네선스 또는 색상 변화를 모니터링 또는 관찰하여 최종적으로 제조된 코팅 또는 필름 내 기능성 유기 화합물(또는 분자)의 존재 여부 및/또는 이의 함량 수준을 분석할 수 있다.

[0120] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0121] 실시예 1

[0122] A. 실험 절차

[0123] Tb³⁺-도핑된 증상 이트륨 수산화물의 합성

[0124] Y_{1.80}Tb_{0.20}(OH)₅Cl · nH₂O(LYH:Tb)을 상온 조건 하에 수용액 내에서 제조하였다. 구체적으로, YCl₃ · 6H₂O 및 TbCl₃ · 6H₂O를 균일한 교반 하에 탈이온수 내에서 화학양론 비로 용해시켰다. 그 다음, 상기 용액은 상온에서 격렬한 교반 하에 0.05 M의 KOH 수용액을 적가하여 pH 6.5-6.9로 조정하였다. 상기 용액을 상온에서 교반 없이 12 시간 동안 숙성시켰다. 반응이 완료된 후, LYH:Tb 슬러리를 원심분리하여 수득하였고, 이의 침전물을 탈이온수로 수회 세척하여 K⁺ 및 Cl⁻ 이온을 완전히 제거하였다. 수득된 슬러리는 60℃에서 12 시간 동안 건조시켰다.

[0125] 수계 콜로이드 현탁액을 제조하기 위하여, LYH:Tb 슬러리를 탈이온수에서 초음파 처리하였다. LYH:Tb는 용이하게 분산되어 5분 내에 투명 현탁액을 형성하였다.

[0126] Tb³⁺-도핑된 증상 이트륨 수산화물의 증간 갤러리 내로 살리실레이트의 삽입

[0127] 살리실레이트-삽입된 LYH:Tb, 즉 Y_{1.80}Tb_{0.20}(C₇H₅O₃) · nH₂O(sal-LYH:Tb)는 염소와 살리실레이트 음이온 간 교환 반응에 의하여 제조하였다. 0.1 M의 살리실레이트 수용액은 소듐 살리실레이트를 탈이온수에 용해시켜 제조하였다. 살리실레이트 음이온과의 교환을 위하여, LYH:Tb (300 mg)을 30 mL의 0.05 M 살리실레이트 용액에 첨가하였다.

[0128] 상기 혼합물을 상온에서 24 시간 동안 교반시킨 후(750 rpm), 여과 및 풍부한 물로 수회 세척하여 고형분을 회수하였고, 60℃에서 건조하였다. 수계 콜로이드 용액을 제조하기 위하여, 세척된 sal-LYH:Tb를 건조 없이 탈이온수 내에서 5분 동안 초음파 처리하였다.

[0129]

[0130] sal-LYH:Tb로부터 살리실레이트 방출

[0131] 식염수(0.9% w/v 염화물 농도; pH 7.4) 내에서 sal-LYH:Tb로부터 살리실레이트가 방출되는 현상에 관한 운동학적 실험을 수행하였다. sal-LYH:Tb 파우더(1.0 g/L)를 식염수에 첨가한 후, 수득된 현탁액을 원하는 방출 시간(1분 내지 24 시간)에 걸쳐 지속적으로 교반하였다(750 rpm). 그 다음, 0.45 μm 시린지 필터를 이용하여 상층액을 여과하였고, λ_{max}=296 nm에서 이의 UV-vis 스펙트럼을 측정하여 방출된 살리실레이트 농도를 결정하였다.

sal-LYH:Tb의 초기 살리실레이트 조성과 용액 내 방출 농도 간의 차이를 관찰하여 sal-LYH:Tb 내에 잔류하는 살리실레이트의 양을 산출하였다.

[0132] sal-LYH:Tb/PVA 필름의 제조

[0133] 순수한 폴리비닐알코올(PVA), sal/PVA 필름 및 sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름을 용액 캐스팅법에 의하여 제조하였다. PVA를 약 70℃에서 교반하면서 물에 용해시켰다. 탈이온수 내에서 sal-LYH:Tb 슬러리를 초음파 처리하여 sal-LYH:Tb 시트를 함유하는 수계 콜로이드 용액(1.0 g/L)을 제조하였다. 적절한 양의 sal-LYH:Tb 콜로이드 용액(sal-LYH:Tb/PVA 비: 100-800 mg/L)을 취하여 물로 15.0 mL로 희석한 후, PVA 용액(1.0 wt%, 15.0 mL)을 콜로이드 용액에 첨가하였다. 얻어진 수계 혼합물을 30분 동안 교반하였고, 에어 버블을 제거하기 위하여 초음파 처리하였다. 이러한 과정 중 용액의 온도를 상온 근처로 유지하였다. 상기 혼합물을 페트리 디쉬 상에 부어 복합 필름을 제조하였고, 디쉬 플레이트로부터 박리하였다.

[0134] 항균 테스트

[0135] 아가 플레이트(Potato dextrose agar (PDA) medium)에서 배양된 *Aspergillus niger*를 이용하여 항균 테스트를 수행하였다. 1600 ppm의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 용액(4%)을 배양된 *Aspergillus niger* 및 최소 필수 배지(MEM)를 함유하는 코니컬 튜브로 첨가하였다.

[0136] PVA 내 순수 살리실레이트 음이온의 항균 활성을 평가하기 위하여, sal-LYH:Tb/PVA 복합체에서와 동일한 양(602 mg/L)의 소듐 살리실레이트를 첨가함으로써 별도의 배양 튜브를 제조하였다. 대조군용 튜브 역시 *Aspergillus niger*, MEM 및 증류수를 이용하여 제조하였다. 튜브는 셰이킹 하에서 5일 동안 25℃에서 인큐베이션시켰다. 곰팡이 세포는 헤모사이토미터 슬라이드를 이용하여 개별 샘플(10 μ l) 마다 계수하였다. 각각의 측정은 3회에 걸쳐 반복하였고 평균 값을 비교하였다.

[0137] LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 세포독성 평가

[0138] 세포 생존능은 성장 배지(Dulbecco's modified Eagle medium supplemented with 10% fetal bovine serum) 내에서 유지된 인체 각질 세포인 HaCaT 세포 내에서 측정되었다(이산화탄소 5%의 습윤 환경). LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 세포독성은 MTT((3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide)를 이용하여 세포 성장 억제를 측정함으로써 평가하였다.

[0139] 96-웰 플레이트 내에서 5 $\times$ 10⁴ cells/mL의 밀도로 셀을 플레이트팅하였고, 24 시간 동안 상기 물질로 처리하였다. 처리 후, 세포를 세척하고 추가적인 0.5 mg의 MTT로 4 시간 동안 인큐베이션하였다. 세포 생존능은 비처리된 대조군 세포의 개수에 대한 처리된 세포 개수의 비로 정하였다.

[0140] 특성화

[0141] 단일 상 LYH:Tb의 형성 및 LYH:Tb 층간 공간 내 살리실레이트와 염화물 음이온 간 교환 반응은 Bruker D8 Advance 회절기를 이용하여 기록된 파우더 XRD 패턴에 의하여 확인하였다.

[0142] 층간 수분 및 삽입된 살리실레이트의 양을 결정하기 위한 TG 곡선은 Seiko Instruments TG/DTA320 장치를 이용하여 공기 내에서 5 °C/min의 승온 속도로 기록하였다.

[0143] FE-SEM 사진은 Carl Zeiss LEO SUPRA 55 전자 현미경(30 kV에서 작동함)을 이용하여 측정하였다.

[0144] 수계 콜로이드 용액 내 LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 사이즈 및 사이즈 분포는 입도 분석기 ELSZ-2 (Otsuka electronics Co. LTD)를 이용하여 측정하였다. FT-IR 스펙트럼은 KBr 펠렛 테크닉을 이용한 FT/IR-4200 spectrometer (JASCO) 상에서 40-4000 cm⁻¹ 범위에 걸쳐 얻었다.

[0145] 살리실레이트 용액의 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrophotometers (Shimadzu Multispec-1501 and a LAMBDA 35)를 이용하여 측정하였다. 살리실레이트 삽입 및 방출 전 후의 sal-LYH:Tb의 여기 및 방출 스펙트럼은 Xenon 플래쉬 램프가 구비된 FP-6600 spectrophotometer (JASCO) 상에서 기록하였다.

[0146] sal/PVA 및 sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름의 광 분해 거동은 AM 1.5G 필터에 의하여 필터링된 500 W Xe short-arc 램프로부터 방출되는 100 mW/cm² 출력(power) 하에서 태양 광 시뮬레이터(XP500VA, DY TECH co.)를 이용하여 검사하였다. 활성 영역에 대한 경계를 명확히 정하기 위하여 100 cm² 마스크를 디바이스에 부착하였다.

[0147] B. 결과 및 토의

- [0148] LYH:Tb의 특성화
- [0149] LYH:Tb의 XRD 패턴을 도 2a에 나타내었다. 일련의 강한 (001) 피크는 전형적인 층상 구조의 형성을 지시한다. 관찰된 평균 층간 거리(약 8.44 Å)는 앞서 보고된 값과 부합하였다. LTH 내로 Tb-도핑할 경우, 단위 셀 파라미터 내에 약간의 차이를 형성할 수 있었다.
- [0150] 도 3a는 LYH:Tb의 TG 및 DTG 분석 곡선을 보여준다. 약 150 °C, 335 °C, 및 920 °C에서 집중된 중량 손실은 각각 층간 수분 분자의 탈수화, $Y_{1.80}Tb_{0.20}OCl$ 을 형성하기 위한 하이드로옥소화 층의 탈하이드록시화 및 $Y_{1.80}Tb_{0.20}OCl$ 의 $Y_{1.80}Tb_{0.20}O_3$ 로의 전환과 관련성이 있다. 일반식에 따른 단위(unit) 당 층간 수분 분자의 수(n)는 전체 중량 손실로부터 1.0으로 결정되었다. 1000°C 이상에서 LYH:Tb의 분해로부터 $Y_{1.80}Tb_{0.20}O_3$ 가 형성되는 것으로 가정할 때, 관찰된 전체 중량 손실인 29.3%는 $Y_{1.80}Tb_{0.20}(OH)_5Cl \cdot H_2O$ ($n=1.0$)에 대한 29.0%의 산출 손실과 부합하였다.
- [0151] 살리실레이트 수용액 내 LYH:Tb의 반응
- [0152] LYH:Tb의 층간 공간 내 염소 음이온과 살리실레이트 음이온 간의 교환 반응은 sal-LYH:Tb를 형성시켰으며, 이의 XRD 패턴은 도 2b에 나타내었다. 강한 (001) 피크는 교환 반응 후에도 전형적인 층상 구조가 유지됨을 지시한다. 도 2a와 비교하면, 살리실레이트 수용액 내에서 LYH:Tb의 반응은 보다 낮은 반사각 쪽으로 (001) 반사가 시스템적으로 시프트하도록 유도하였는 바, 이는 층간 거리의 증가로부터 기인한다.
- [0153] 약 8.44 Å로부터 약 14.81 Å까지 층간 공간이 확장되는 점은 LYH:Tb의 층간 구조 변경 없이 LYH:Tb의 층간 염소 음이온이 보다 긴 살리실레이트 음이온에 의하여 교환되었음을 뒷받침한다.
- [0154] 도 3b에 도시된 sal-LYH:Tb의 TG 및 DTG 분석 곡선은 이러한 결론을 뒷받침한다. 130°C에서 집중된 첫 번째 중량 손실은 표면 수분의 분리 후 층간 수분의 탈수화로부터 기인하였다. 약 920°C에서 집중된 중량 손실은 LYH:Tb로부터 염소가 분리됨에 따른 것으로, sal-LYH:Tb의 곡선에서는 더 이상 관찰되지 않았으며, 이는 잔류하는 층간 염소 이온이 존재하지 않음을 지시한다. 대신에 큰 중량 손실은 350-700°C의 온도 범위에서 관찰되었는 바, 이는 이트륨 하이드록소화 층의 탈하이드록시화 및 층간 살리실레이트의 분해 및 연소로부터 기인한 것이다. 순수한 살리실산의 TG 곡선(도 3c)이 약 168°C에서의 최대 중량 손실 단계를 갖는 완전 분해를 나타냄을 고려하면, 층간 살리실레이트의 분해는 보다 높은 온도에서 일어난다.
- [0155] 층간 삽입된 유기 분자의 열 안정성은 층간 공간 내에서 구속될 때 하전된 호스트 층과의 정전기적 인력 및 효과적인 $\pi-\pi$ 분자 간 상호작용에 의하여 강화된다. 또한, LYH:Tb 호스트의 하이드로옥소화 층의 탈하이드록시화는 삽입된 유기 음이온과의 상호 작용에 의하여 하이드로옥소화 층의 증가된 안정성의 결과로서 약 335°C보다 높은 온도에서 관찰되었다.
- [0156] 1000°C까지 가열한 후에 측정된 44.6%의 전체 중량 손실은 층간 수분의 양($m=1.0$)을 결정하였고, $Y_{1.80}Tb_{0.20}(OH)_5(C_6H_7O_2) \cdot H_2O$ 에 대한 산출된 손실인 44.5%에 근접하였다. 이러한 식은 sal-LYH:Tb가 약 370 mg/g의 살리실레이트로 로딩되었음을 지시한다.
- [0157] 살리실산의 화학적 조성, 층간 거리 및 반 데르 발스 치수는 LYH:Tb의 층간 공간 내 살리실레이트 음이온의 배열 모드에 대한 정보를 제공하였다. 만약 관찰된 층간 공간으로부터 층 두께(약 6.5 Å)를 빼면, 삽입된 살리실레이트 음이온에 대하여 허용 가능한 LYH:Tb의 갤러리 높이는 7.2-8.4 Å으로 추정된다.
- [0158] LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 SEM 사진은 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. LYH:Tb 슬러리는 100-200 nm의 횡 사이즈를 갖는 시트-유사한 형상을 나타내었고, 이러한 나노시트 특성은 층간 갤러리 내로 살리실레이트가 삽입된 후에도 비교적 양호하게 유지되었다.
- [0159] 도 4c에 나타난 바와 같이, 평균 수력학적 직경은 LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb 각각에 대하여 약 173.8 nm 및 214.7 nm이었던 바, 사이즈 증가는 LYH:Tb의 갤러리 내로 살리실레이트가 삽입됨으로써 층간 확장되었음을 뒷받침한다.
- [0160] 또한, 도 5를 참조하면, LYH:Tb 호스트 및 살리실레이트 게스트의 밴드 위치에 기초할 때, sal-LYH:Tb(도 5b)의 스펙트럼 내 약 1603 cm^{-1} 및 1390 cm^{-1} 에서 관찰된 밴드는 층간 살리실레이트 음이온의 비대칭 스트레칭 및 대칭 스트레칭에 상당할 수 있다. 밴드 위치의 진동 시프트는 유기 음이온이 층상 호스트 내로 삽입될 때 관찰되는 것으로, 유사한 밴드 시프트는 살리실레이트 음이온과 하이드로옥소화 층 사이의 정전기적 상호 작용 및 수

소 결합이 LYH에 필적함을 지시한다.

[0161] sal-LYH:Tb로부터 살리실레이트의 방출 운동학

[0162] sal-LYH:Tb 매트릭스로부터 살리실레이트의 방출은 식염수 매질 내에서 측정하였고, pH 7.4에서 얻어진 프로파일도 도 6a에 나타내었다. 약 45%의 급격한 방출은 초기 1 시간 후에 발생하였는 바(도 6a의 삽입 도면), 이는 호스트의 표면 및 층간 애틀로부터 방출된 게스트 음이온에 의하여 유발되었다. 양호하게 분산된, 넓은 표면적의 sal-LYH:Tb 나노시트는 다소 큰 초기 방출을 나타낼 수 있었다. 후속 방출 단계는 매우 느렸고, 추가적인 살리실레이트 방출은 6 시간 경과 후 기껏해야 약 8%이었다. 24 시간 경과 후에도 누적 방출은 65% 미만이었다.

[0163] pH 7.4에서의 방출 반응 전후의 sal-LYH:Tb의 XRD 패턴을 도 2b 및 도 2c와 비교하였다. sal-LYH:Tb 하이브리드 상으로부터 기인하는 (001) 반사의 약화, 그리고 살리실레이트 방출 후 층간 거리(약 8.4 Å)와 관련된 강한 (001) 반사는 층간 갤러리 내 살리실레이트와 염소 음이온 간의 위상 교환 반응에 의하여 LYH:Tb 구조가 회복되었음을 지시한다. 약 214.7 nm로부터 약 178.6 nm까지 평균 수력학적 직경이 감소하는 점 역시 살리실레이트 방출 후 층간 공간의 축소와 부합하였다(도 4c).

[0164] 층간 활성화 유기 음이온은 호스트의 층 구조 붕괴, 및/또는 매질 내 다른 음이온과의 교환 반응에 의하여 방출될 수 있었다. 방출 후 층상 호스트 구조의 회복은 중성 식염수 매질 내 살리실레이트의 방출 속도가 층간 공간 내 음이온 교환으로부터 유래하는 느린 탈삽입 프로세스에 의하여 주로 결정됨을 시사한다.

[0165] 따라서, 도 6a에 도시된 방출 프로파일은 sal-LYH:Tb로부터 살리실레이트의 지속적 방출이 LDH 시스템에 필적함을 뒷받침한다.

[0166] sal-LYH:Tb로부터 살리실레이트의 방출에 대한 운동학적 데이터를 0차, 1차, 파라볼릭 확산(Parabolic diffusion), Elovich, 수정된 Freundlich 및 Bhaskar 모델과 같은 몇 가지 방출 모델 및 방출 운동학 식에 피팅하였다(도 7). 회귀 계수의 비교 및 추정값의 표준 편차는 파라볼릭 확산 모델이 pH 7.4에서 sal-LYH:Tb의 누적 방출 프로파일을 적절히 기술한다는 것을 지시한다(하기 수학적 1 참조).

[0167] [수학적 1]

[0168]
$$(1 - C_t/C_0)/t = kt^{-0.5} + b$$

[0169] 상기 식에서, k는 속도 상수이고, C_0 및 C_t 각각은 방출 시간 0 및 t에서 sal-LYH:Tb 내 살리실레이트의 농도를 나타낸다.

[0170] 실험 데이터를 피팅하여 얻은 회귀 계수(R^2)는 약 0.99이었고, 피팅 선은 도 6에서 관찰된 값과 비교하였다. 따라서, 생리학적 조건 하에서 sal-LYH:Tb의 살리실레이트 방출 메커니즘은 주로 확산 프로세스에 이루어지는 것으로 판단된다.

[0171] 살리실레이트 음이온의 삽입 및 방출 전후 sal-LYH:Tb의 광루미네선스

[0172] 살리실레이트의 광 여기는 UV 스펙트럼 영역에 걸쳐 일어나며, 이의 주된 방출은 약 416 nm에서 가시광의 청색 영역에 위치한다. 이의 3중항 상태 에너지($23,300 \text{ cm}^{-1}$)는 Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$: $20,500 \text{ cm}^{-1}$)의 공명 레벨에 근접하고, 살리실레이트 역시 효과적으로 감응하여 Tb^{3+} 의 청색 발광을 강화할 수 있다.

[0173] 본 실시예에서는 전술한 효율적인 게스트-호스트 에너지 전달에 의하여 유발된, LYH:Tb 및 용액 매질의 PL 변화를 이용하여 층간 갤러리 내 살리실레이트의 인-시투 삽입 및 방출을 모니터링하였다.

[0174] 도 8은 소듐 살리실레이트 수용액 및 sal-LYH:Tb를 함유하는 콜로이드 용액의 여기 스펙트럼을 비교한 것이다. 청색 영역 ($\lambda_{\text{em}}=416 \text{ nm}$)에서 관찰될 때, 살리실레이트 용액은 S_0 기저 상태에서 약 336 nm에서 $S_1(\pi, \pi^*)$ 여기 상태로의 전형적인 전이를 나타내는 한편, sal-LYH:Tb 콜로이드 용액 내 여기는 주로 약 304 nm에서 발생하였으나, 약 336 nm에서는 여기가 현저히 감소하였다. 살리실레이트의 청색 방출을 위한 여기 밴드의 시프트는 하전된 호스트 층과의 실질적인 정전기적 상호작용 및 제한된 층간 구조 내 π - π 분자 간 상호작용을 뒷받침한다.

[0175] 도 9는 pH 7.4에서 6 시간 동안 식염수 내 살리실레이트 방출 전후에서의 LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 여기 및 방출

스펙트럼을 보여준다.

- [0176] 365 nm UV 램프 하에서 최대 방출 강도가 얻어졌으나, 대응되는 콜로이드 용액과의 대비를 위하여 312 nm에서 관찰된 방출 스펙트럼 및 사진을 함께 나타내었다. $\lambda_{em}=545$ nm에서 모니터링된 LYH:Tb의 여기 스펙트럼에서는 에너지 전달에 기여하는 밴드가 관찰되지 않았다. 몇 개의 약한 강도 피크는 Tb^{3+} 이온의 $^7F_6$ 로부터 $^5L_{10-7}$, $^5G_{6-2}$, 및 $^5D_{2,3}$ 상태로의 약한 우기성 금지 인트라-4f 전이(parity forbidden intra-4f transition)로부터 기인한 것이다.
- [0177] 시판 중인 312 nm UV 램프로 여기될 경우, LYH:Tb로부터의 방출(도 9b) 및 육안으로 관찰되는 밝기(도 9c)는 매우 약하였다. 반면, 약 364 nm에서 집중되 강하고 넓은 전하 이동(CT) 밴드는 sal-LYH:Tb의 여기 스펙트럼에서 나타났다. $\lambda_{em}=545$ nm에서 모니터링된 여기 강도의 현저한 증가는 LYH:Tb의 층간 내로 삽입되는 살리실레이트 음이온의 감응 효과에 의하여 설명될 수 있다.
- [0178] 312 nm UV 조사 하에서 sal-LYH:Tb의 방출 스펙트럼은 전형적인, Tb^{3+} 이온의 강한 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($J=3-5$) 전이를 나타내는 바, 이는 LYH 매트릭스 내 Tb^{3+} 로 층간 살리실레이트에 의하여 흡수된 에너지가 효율적으로 전달됨을 지시한다. $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 주된 전이와 관련된 척색은 충분히 밝아 도 9c에 나타낸 바와 같이 육안으로도 명확히 관찰 가능하다.
- [0179] 도 9a 및 도 9b에서 대비된 바와 같이, sal-LYH:Tb의 여기 및 방출 강도는 살리실레이트의 방출이 진행됨에 따라 크게 감소하였다. 육안으로 관찰 가능한 녹색의 밝기 역시 방출 반응 전후에서 명확히 구별되었다(도 9c).
- [0180] 살리실레이트의 방출은 sal-LYH:Tb 나노시트를 함유하는 콜로이드 식염수의 PL 스펙트럼 내에서 명확하게 반영되었다. 도 10은 pH 7.4에서 6 시간에 걸쳐 sal-LYH:Tb의 방출 반응 전과 방출 반응 후에서의 식염수 매질의 여기 및 방출 스펙트럼을 비교한 것이다.
- [0181] LYH:Tb 호스트를 함유하는 콜로이드 용액은 실질적으로 PL 거동을 보이지 않는 반면, sal-LYH:Tb의 콜로이드 용액은 여기 스펙트럼에서 강한 에너지-전달 밴드를 나타내었다($\lambda_{em}=545$ nm). sal-LYH:Tb 파우더는 약 364 nm에서 여기 밴드를 나타낸 반면(도 9a), 이의 콜로이드 용액 내 최대 여기 강도는 약 342 nm에서 관찰되었다(도 10a). 이러한 시프트는 sal-LYH:Tb의 층간 공간, 즉 살리실레이트 음이온의 환경이 방출 매질에 의하여 영향을 받을 수 있음을 지시한다. 312 nm UV 램프 하에서 sal-LYH:Tb 콜로이드의 방출 스펙트럼 및 사진은 Tb^{3+} 이온으로부터의 강한 녹색 방출을 보여주는 바, 이는 파우더 형태에서 관찰된 바와 유사하였다.
- [0182] 반면, 살리실레이트 방출의 결과로서 콜로이드 용액의 방출 스펙트럼 내에서 현저한 변화가 유도되었다. 여기 파장(312 nm)이 동일함에도 불구하고, 층간 살리실레이트의 여기 상태로부터의 에너지 전달에 의하여 야기된, 전형적인 Tb^{3+} 이온의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이가 상당히 약화되었으나, 그 대신 살리실레이트의 $S_1 \rightarrow S_0$ 전이에 기인하는, 강화된 약 419 nm 밴드가 방출 프로세스 후 방출 스펙트럼에 중대한 영향을 주었다(도 10b).
- [0183] 살리실레이트의 방출 후 콜로이드 용액의 사진에서 나타난 바와 같이, 육안으로 감지할 수 있는 색상은 궁극적으로 더 이상 녹색이 아니라, 짙은 청색이었다(도 10c). 이처럼, 층간 살리실레이트에 의하여 흡수된 에너지는 LYH:Tb의 녹색 방출로 전환되었으나, 방출된 살리실레이트의 여기는 청색 방출 특성을 나타내었다. 결과적으로, 방출 매질의 녹색/청색 발광 변화는 특정 조건에서 살리실레이트의 방출을 인-시튜로 감지하기 위한 유용한テクニック에 해당될 수 있는 것으로 판단된다.
- [0184]
- [0185] sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름의 UV-흡수 및 광루미네선스
- [0186] LRH는 광전자 디바이스, 태양전지 및 바이오메디컬 장치와 같은 다양한 용도를 위한 고분자 매트릭스를 이용하여 복합체로 제조될 수 있다. 예를 들면, 항균제-삽입된 LDH를 폴리카프로락톤 내로 분산시켜 제조된 고분자 복합 필름은 미생물의 성장을 방지하기 위하여 음식 포장재로 사용 가능하다. 다수의 히드록시기들을 갖는 LRH:RE 나노시트는 추가적인 표면 기능화 없이도 극성 시스템 내에서 잘 분산되므로, 이를 나노필러로 적용할 경우에는 초기 고분자 필름의 기계적 강도 및 열적 특성을 개선할 수 있다. 또한, LRH:RE 나노필러의 유용한

발광 특성으로 인하여 클레이 또는 LDH를 기반으로 하는 시스템과 대비하여 조절 가능한 색상 효과를 제공할 수 있다.

- [0187] 본 실시예에서는 살리실산의 항균 활성을 고려하여, sal-LYH:Tb를 포함하는 복합 시스템을 이용하여 투명 및 발광 필름을 제조하여 바이오메디컬 분야에서 미생물에 의한 오염 문제를 조절할 수 있는지 여부를 평가하였다.
- [0188] 살리실레이트는 또한 고분자 매트릭스의 광 안정성을 개선할 수 있는 양호한 UV 흡수능을 갖고 있다. 유기 UV 흡수제를 무기 층상 호스트로 캡슐화하는 것은 고분자 매질과의 직접적인 접촉을 회피할 수 있고, 연장된 시간에 걸쳐 광분해를 지연시켜 장기간 내구성을 개선할 수 있다.
- [0189] PVA는 지렴하면서 비독성이므로 바이오메디컬 분야에서 적용되는 물질로서, 본 실시예에서 예시적인 고분자 매트릭스로 선정하였다. PVA의 용액-가공성 및 높은 유연성으로 인하여 무기/고분자 복합 시스템의 조성이 균일하게 조절될 수 있다.
- [0190] 따라서, 본 실시예에서는 sal-LYH:Tb 나노시트를 나노필러로 사용하여 수용성 PVA 내에 분산시켜 높은 투명성의 발광, 그리고 UV 흡수성 항균 sal-LYH:Tb/PVA 나노복합 필름을 제조하였다.
- [0191] 도 11은 상이한 량의 sal-LYH:Tb를 함유하는 sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼을 보여주는 바, 이때 필름 두께는 $56 \pm 2 \mu\text{m}$ 이었다. UV 영역에서 순수 PVA 필름의 높은 투과성과 비교하면, sal-LYH:Tb/PVA 필름의 투과도는 첨가된 sal-LYH:Tb의 량에 따라 $\lambda < 350 \text{ nm}$ 대역에서 현저히 감소하였다. 이는 LYH:Tb 층 사이의 살리실레이트 존재에 의하여 야기된 것이다.
- [0192] 800 mg/L의 sal-LYH:Tb를 함유하는 PVA 필름 내 $\lambda < 350 \text{ nm}$ 대역에서 UV 광을 완전히 필터링함에도 불구하고, 복합 필름은 가시 대역($\lambda > 400 \text{ nm}$)에서 여전히 높은 유연성 및 투명성을 나타내었다.
- [0193] 도 12에 나타난 사진에 있어서, 일광 내 sal-LYH:Tb/PVA 필름의 뒤쪽의 검은색 텍스트의 가독성은 첨가된 sal-LYH:Tb의 농도에 관계없이 순수 PVA 필름 뒤쪽에서와 필적하였다. 이러한 유연성 및 투명성은 하이드로옥소화 층 내 히드록시기를 갖는 수소 결합 네트워크를 통하여 PVA 매트릭스 내에 sal-LYH:Tb 나노시트가 균일하게 분산되어 있음을 뒷받침한다.
- [0194] 층간 살리실레이트에 의하여 흡수된 UV 에너지를 Tb^{3+} 로 전달하는 것 또한 PVA 매트릭스 내에서 여전히 효율적이었고, 365 nm UV 조사 하에서 sal-LYH:Tb/PVA 필름의 녹색 방출 강도는 sal-LYH:Tb의 농도에 따라 증가하였다(도 13).
- [0195] 도 11b의 사진에 나타난 바와 같이 녹색 밝기의 변화는 상용 365 nm UV 램프 하에서 육안으로도 명확히 식별 가능하였는 바, 이는 PVA 매트릭스 내 LYH:Tb의 살리실레이트의 급격한 방출 또는 박리없이도 sal-LYH:Tb를 유지함을 지시한다.
- [0196] 층간 공간 내에 구속될 경우, 유기 분자의 UV 흡수 밴드의 확장 및/또는 시프트는 일반적으로 증가된 정전기적 상호 작용, 수소 결합 및 $\pi-\pi$ 상호작용으로부터 기인한다.
- [0197] 도 14a는 800 mg/L의 sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름과 동일 량(약 301 mg/L)의 살리실레이트만을 함유하는 sal/PVA 필름 간의 UV-vis 스펙트럼을 비교한다. 이러한 구속 효과는 sal/PVA 필름에서와 비교하면 sal-LYH:Tb/PVA 필름 내 살리실레이트의 흡수 밴드의 현저한 확장 및 보다 긴 파장 영역으로의 시프트를 초래한다. 상용 365 nm UV 램프 하에서, sal/PVA 필름 및 sal-LYH:Tb/PVA 필름의 광 방출 색은 각각 청색 및 녹색이었다(도 14a의 삽입도면).
- [0198] 이러한 완전히 상이한 색상은 복합 매질 내 LYH:Tb 층 사이에서 살리실레이트의 혼입 또는 방출을 구별할 수 있었다. 2개의 필름의 광 안정성은 모사된 태양광 조사 하에서 측정하여 장기간 내구성을 평가하였다.
- [0199] 도 14b 및 도 14c는 모사된 태양광의 조사 시간에 따른 sal-LYH:Tb/PVA 필름 및 sal/PVA 필름의 UV-vis 스펙트럼을 비교한 것이다. sal/PVA 필름과 대비하면, sal-LYH:Tb/PVA 필름은 조사 시간을 12 시간까지 증가함에 따라 다소 적은 UV 흡수 손실을 나타내었다. 그럼에도 불구하고, 양 필름은 조사 후 UV 흡수 밴드의 형상에 있어서 다소 유사한 변화를 나타내었는 바, 이는 LYH:Tb의 표면 상에 흡수된 살리실레이트로부터 기인한 것으로 판단된다.
- [0200] 반면, 24-72 시간 동안 노출될 경우, sal/PVA 필름의 UV 투과도(특히 약 300 nm에서 집중됨)는 현저히 증가한 반면, sal-LYH:Tb/PVA 필름은 $\lambda < 350 \text{ nm}$ 대역에서 여전히 효과적인 UV 흡수 성능을 보였다.

[0201] 또한, 모사 태양 조상에 노출 시 2개의 필름의 PL 거동 사이에 실질적인 차이점이 관찰되었다. sal-LYH:Tb/PVA 필름이 심지어 72 시간 후에도 녹색 방출 강도에 있어서 20% 미만의 감소를 나타내었음에도 불구하고, sal/PVA 필름은 24 시간 후에는 70% 이상 약화되었고, 72 시간 노출 후에는 실질적으로 사라졌다.

[0202] 72 시간 조사 전후에서 sal-LYH:Tb/PVA 필름의 녹색 밝기는 육안으로 인-시튜로 모니터링하였는 바, 이 역시 도 15a의 삽입 도면에 나타난 바와 같이 상용 365 nm 램프 하에서 이에 필적하였다. 그러나, 72 시간 후 sal/PVA 필름의 청색의 밝기는 순수 PVA 필름과는 육안으로 명확히 구별되지 않았다(도 15b의 삽입 도면). sal-LYH:Tb/PVA 필름의 방출 강도에 있어서 현저히 적은 감소 및 UV 흡수능의 유지는 살리실레이트가 LYH:Tb의 층간 갤러리 내에서 광 분해되는 것이 효율적으로 억제됨을 뒷받침한다. 또한, 72 시간 노출 후에도 sal-LYH:Tb/PVA 필름이 청색 외관을 나타내지 않았다는 점은 LYH:Tb로부터 PVA 매트릭스로 살리실레이트가 조절된 방식으로 방출됨을 지시한다. UV 흡수 및 광 방출에 있어서의 중대한 손실이 없다는 것은 sal-LYH:Tb/PVA 복합 필름의 지속 가능성 및 장기간 성능을 뒷받침한다.

[0203] 고분자 복합체의 항균 특성은 주로 *Aspergillus niger*를 이용하여 평가되었다. 이러한 모델 곰팡이는 속(genus) *Aspergillus*의 가장 흔한 종(species) 중 하나로서 식물에 검은 곰팡이를 형성하여 폐 질환을 유발하나, 산업적으로는 시트르산 제조에 있어서는 중요하다.

[0204] sal/PVA 및 sal-LYH:Tb/PVA 복합체를 함유하는 *Aspergillus niger* 배지 내에서 헤모사이토미터 슬라이드를 이용하여 계수된 곰팡이 포자(fungi spore)의 수는 5일 동안 25℃에서 인큐베이션 후에 표 1에서 비교하였다.

표 1

샘플	곰팡이 포자 수(*10 ⁶ /mL)
순수 배양 매질(culture medium)	149
sal/PVA*	97.5
sal-LYH:Tb/PVA*	105.3

[0206] *: 동일한 살리실레이트 농도

[0207] sal/PVA (~98×10⁶)의 수는 대조군 (약 149×10⁶)과 대비하면 현저히 적었는 바, 이는 PVA 내 살리실레이트의 항곰팡이 활성을 지시한다. 또한, sal/PVA 및 sal-LYH:Tb/PVA 복합체 내 비슷한 수(약 105×10⁶)의 곰팡이 포자는 살리실레이트에 의한 미생물 성장의 억제가 sal-LYH:Tb의 PVA 복합체 내에서도 효과적임을 뒷받침한다. 따라서, sal-LYH:Tb는 투명하고 자외선 차단능을 갖는 항균 복합 재료의 제조용 발광 나노필러로서 고려될 수 있다.

[0208] 세포 독성

[0209] 생체 외 세포 독성을 평가하기 위하여, HaCaT 세포를 24 시간 동안 다양한 농도로 LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb로 인큐베이션시켰고, 세포 성장 억제는 MTT 어세이를 이용하여 측정하였다. 도 16에 나타난 바와 같이, LYH:Tb 및 sal-LYH:Tb의 첨가는 50 µg/mL까지의 농도로 현저한 세포 독성을 유발하지 않았다.

[0210] C. 결론

[0211] 본 실시예에 있어서, 항균 및 항염 특성을 갖는 살리실레이트 음이온은 LYH:Tb의 층간 갤러리 내에 음이온 교환 반응에 의하여 성공적으로 삽입되어 sal-LYH:Tb를 형성하였다.

[0212] 살리실레이트가 LYH:Tb 내에 캡슐화될 경우, Tb³⁺로의 효율적인 에너지-전달에 의하여 살리실레이트에 의하여 흡수된 UV-에너지는 Tb³⁺ 이온의 ⁵D₄ → ⁷F₅ 녹색 방출로 전환되었다. 반면, 방출된 살리실레이트의 여기는 특성 청색 방출을 유도하였다.

[0213] 투명 PVA 및 항균 sal-LYH:Tb를 이용하여 UV-블로킹 필름을 제조하였다. 설계된 투명 항균 복합체는 잠재적으로는 UV-감응성 바이오메디컬 재료 상에 미생물이 성장하는 것을 지연하거나 억제하기 위한 보호 코팅으로 적용될 수 있다. 식염수 및 PVA 매트릭스 내 살리실레이트의 지속적인 방출은 항균 복합체 분야에서 층상 회토류 수산화물 패밀리의 잠재력을 뒷받침한다.

[0214] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨

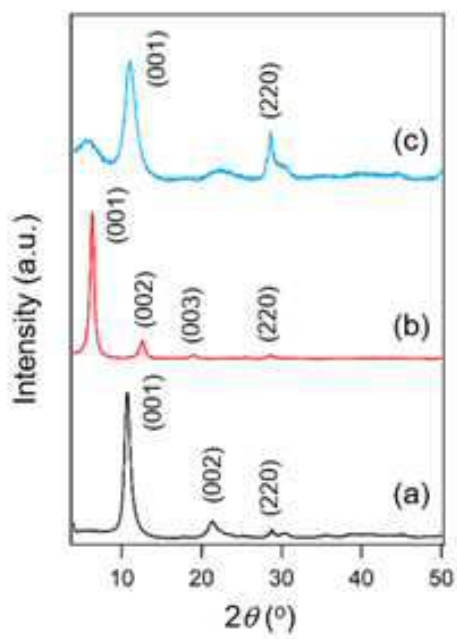
부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

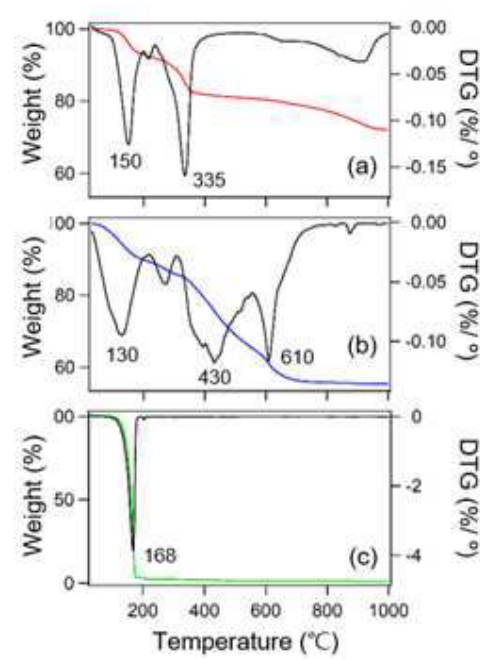
도면1



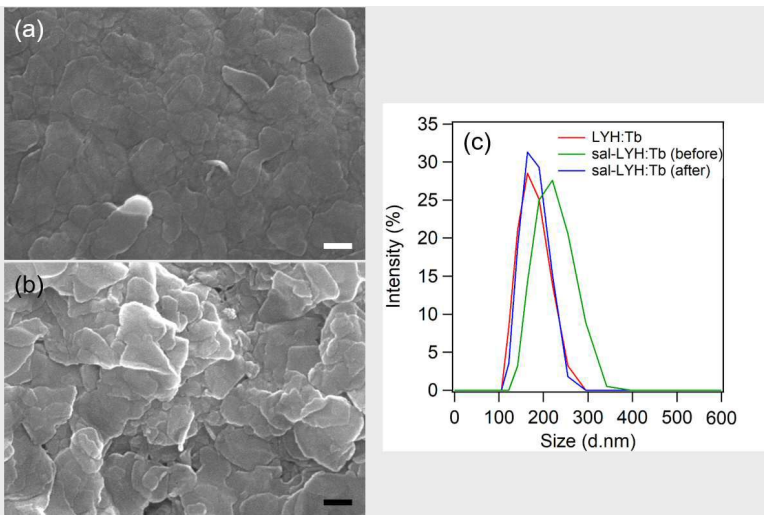
도면2



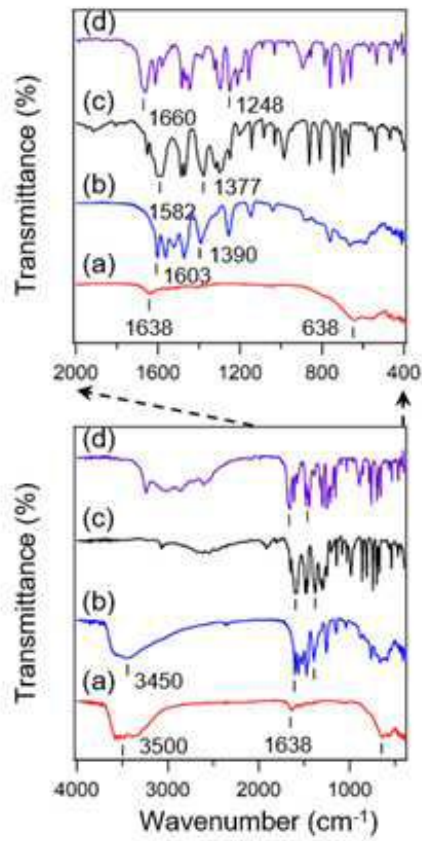
도면3



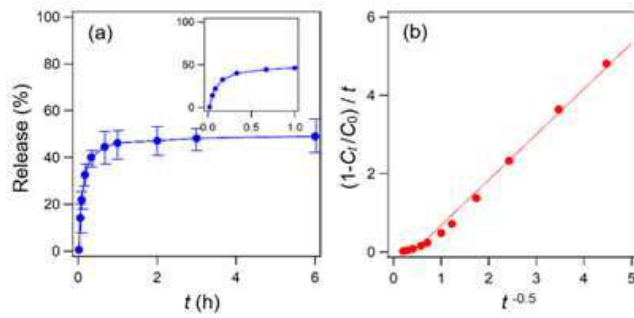
도면4



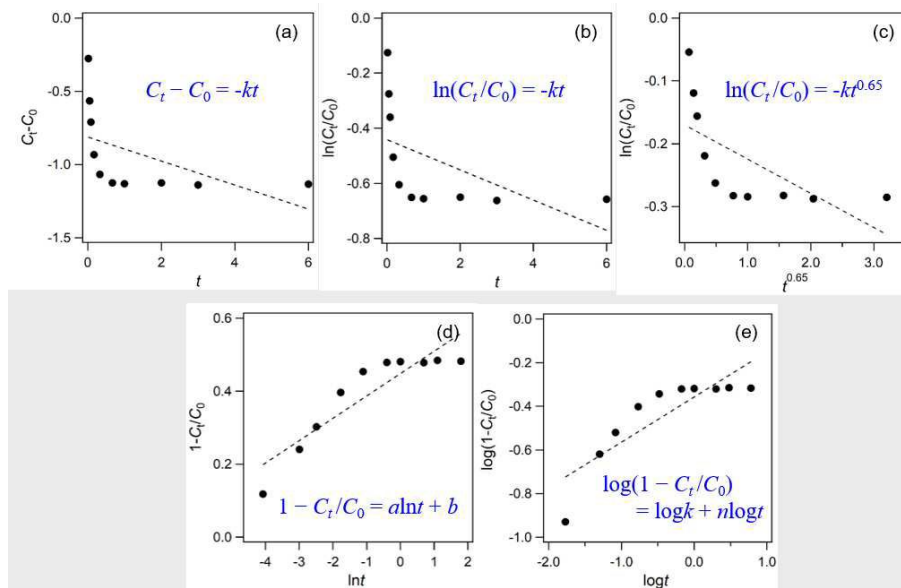
도면5



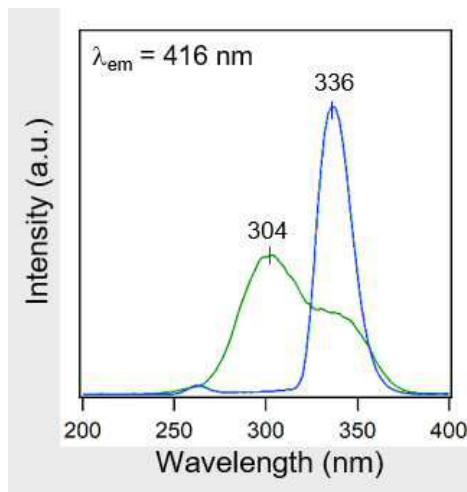
도면6



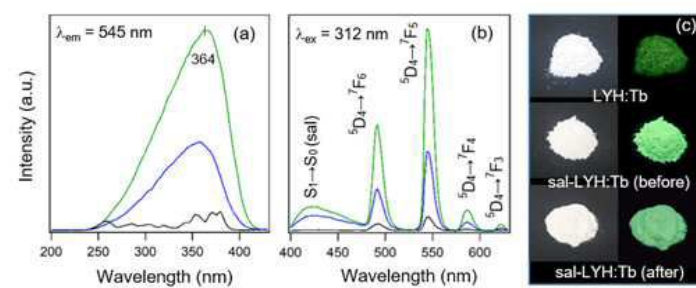
도면7



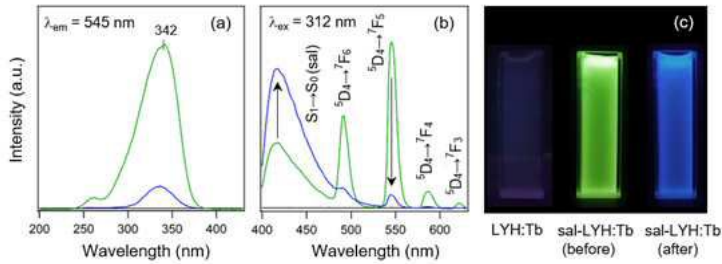
도면8



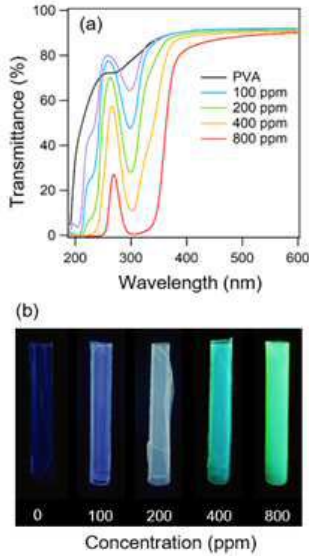
도면9



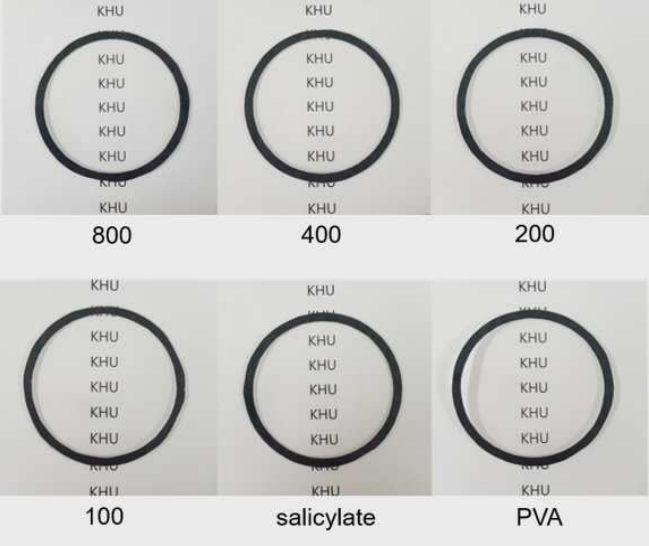
도면10



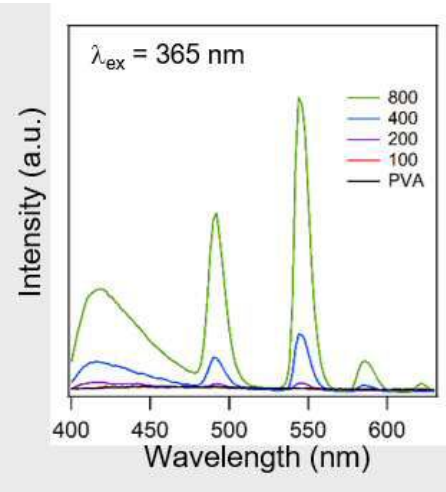
도면11



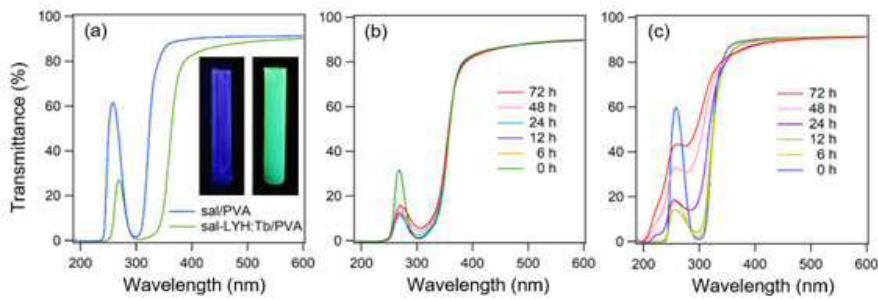
도면12



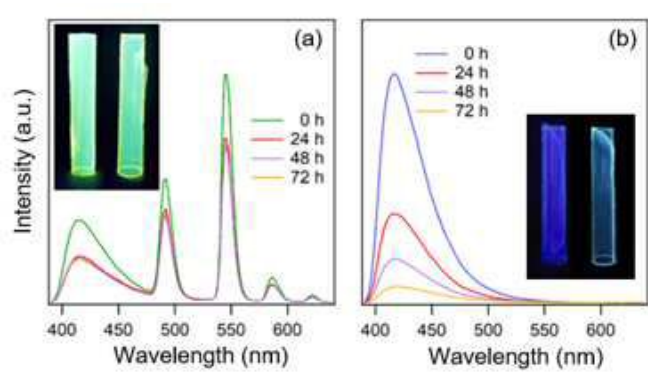
도면13



도면14



도면15



도면16

