

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 7월 16일 (16.07.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/145473 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 13/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 5/04 (2006.01)

로 206, 305동 1302호, Gyeonggi-do (KR). 한상진 (HAN, Sang Jin); 55085 전라북도 전주시 완산구 강변로 98, 105동 1803호, Jeollabuk-do (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/010625

(22) 국제출원일:

2019년 8월 21일 (21.08.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0003191 2019년 1월 10일 (10.01.2019) KR

(71) 출원인: 경희대학교산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 박범준 (PARK, Bum Jun); 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 화학공학과, Gyeonggi-do (KR). 최규환 (CHOI, Kyu Hwan); 16710 경기도 수원시 영통구 청명로 18, 507호, Gyeonggi-do (KR). 오진웅 (OH, Jin Woong); 32264 충청남도 홍성군 홍북읍 신대로 34, 102동 304호, Chungcheongnam-do (KR). 김진수 (KIM, Jin Soo); 13600 경기도 성남시 분당구 수내

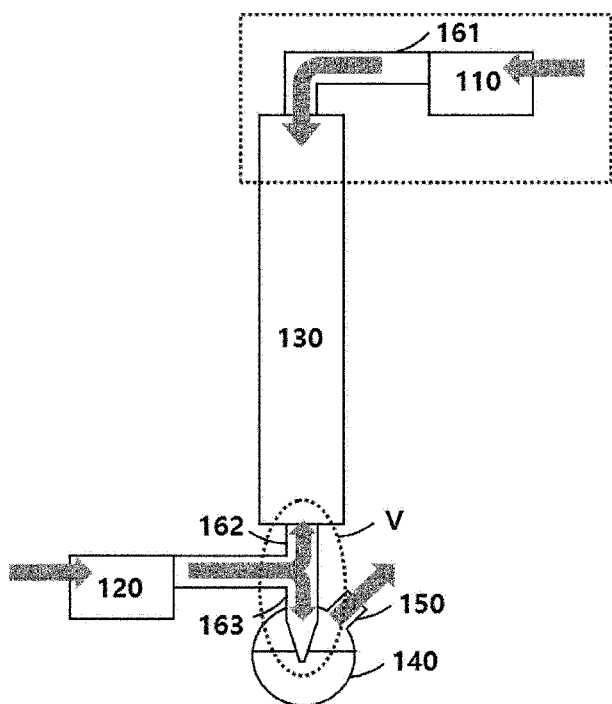
(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명벨리온 15층 1501호 및 1502호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(54) Title: APPARATUS FOR PREPARING ALGINATE HYDROGEL PARTICLES, ALGINATE HYDROGEL PARTICLES, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치, 알지네이트 하이드로겔 입자 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: An apparatus for preparing alginate hydrogel particles, alginate particles, and a preparation method therefor are disclosed. An apparatus for preparing alginate hydrogel particles, according to an embodiment of the present invention, comprises: a first nebulizer for injecting alginate droplets by using a first carrier gas; a second nebulizer for injecting divalent cationic droplets by using a second carrier gas; a reaction glass tube which is formed between the second nebulizer and the second nebulizer, and which prepares alginate hydrogel particles by cross-linking the alginate droplets and the divalent cationic droplets; and a collection container in which the alginate hydrogel particles are collected.

(57) 요약서: 본 발명은 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치, 알지네이트 입자 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 캐리어 가스를 이용하여 알지네이트 액적을 주입하는 제1 가습기; 제2 캐리어 가스를 이용하여 2가 양이온 액적을 주입하는 제2 가습기; 상기 제2 가습기 및 제2 가습기 사이에 형성되고, 상기 알지네이트 액적 및 상기 2가 양이온 액적을 가교시켜 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조하는 반응 유리관; 및 상기 알지네이트 하이드로겔 입자가 수득되는 포집 용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치, 알지네이트 하이드로겔 입자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치, 알지네이트 하이드로겔 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 두 대의 가습기(nebulizer)를 이용하여 친환경, 생체적합 소재로 사용되는 기능성 알지네이트 하이드로겔(alginate hydrogel) 입자를 대량/연속 생산 공정이 가능한 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치, 알지네이트 하이드로겔 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 알지네이트(alginate)는 알긴산(alginic acid)의 염(salt)형태로서 주로 갈조류에서 얻어지는데(Pillay V and Fassihi R. 1999. Journal of Controlled Release 55:45-55, Kim SR et al., 1997. European Polymer Journal 33:1009-1014), Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 같은 다가 이온(multivalent ion)이 녹아있는 수용액에서 겔화(gellation)되는 특성을 지니고 있다(Ouwerx C. Et al., 1998. Polym. Gels. Netw. 6:393-408). 이는 알지네이트의 카르복실레이트(carboxylate) 그룹과 다가 이온 사이의 정전기적 인력(electrostatic interactions)에 의해서 기계적 강도가 높은 겔을 형성하기 때문이다(Melzoch K et al., 1994. Journal of Biotechnology 32:59-65).
- [3] 이와 같은 특성을 이용하여 마이크로 입자(microsphere) 또는 매크로 입자(macrosphere)를 제조할 수 있고, 알지네이트 하이드로겔 입자는 알지네이트(alginate) 수용성 고분자를 물에 녹인 후 다양한 방법을 이용해서 미세 액적화시키며, 이들 액적을 2가 양이온(Ca^{2+} , Ba^{2+} 또는 Sr^{2+})이 포함된 수용액에 노출 또는 분산시켜 제작될 수 있다.
- [4] 이때, 2가 양이온이 미세 액적에 포함된 알지네이트 고분자 사슬을 매우 짧은 시간에 가교시킬 수 있기 때문에, 미세 액적의 모양을 그대로 유지함과 동시에 고체상의 알지네이트 하이드로겔 입자를 손쉽게 제조할 수 있다.
- [5] 알지네이트 하이드로겔 입자는 다공성 구조를 지닌 친환경, 생체적합 소재로서, 음식(food), 약제(pharmaceuticals), 촉매(catalysis) 또는 유해물 흡착 등 다양한 산업 분야에 사용될 수 있기 때문에, 입자의 원하는 크기 조건에 따라 다양한 생산 방법이 개발되어 왔다.
- [6] 예를 들면, 심플 드리핑(simple dripping), 정전기 분무(electrostatic atomization), 원심분리(centrifugation), 진동 노즐(vibrating nozzle), 젯컷팅 스피닝 디스크(jetcutting spinning disk), 스피닝 노즐(spining nozzle), 스프레이 노즐(spray nozzle), 임핀징 노즐(impinging aerosol), 유화(emulsification), 미세 유체 공학(microfluidics), 주형 방법(templating method) 등이 있다.

- [7] 특히, 세포나 단백질 또는 지질(lipid) 나노 입자의 캡슐화(encapsulation), 프로바이오틱스(probiotics) 또는 효소 등의 바이오 메디컬 분야로의 응용이나, 유화 기술(Pickering emulsion)의 친환경 계면활성제로의 응용을 위한 알지네이트 하이드로겔 입자의 최적 크기는 대략 수십 마이크로 이내 또는 내외이고, 이러한 조건의 입자를 제작할 수 있는 방법은 상기 열거된 방법 중, 정전기 분무(electrostatic atomization), 진동 노즐(vibrating nozzle), 임핀징 노즐(impinging aerosol) 및 미세 유체 공학(microfluidics)이 사용되고 있다.
- [8] 하지만, 상기 네 가지 방법은 모두 노즐에서 알지네이트 수용액이 분사되는 방식으로, 시간이 지남에 따라 노즐이 막히게 되기 때문에 지속적 사용이 어려워 대량 생산에 치명적인 문제가 발생할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 실시예는 제1 가습기 및 제2 가습기를 이용하여 수백 나노 미터 내지 수십 마이크로 크기의 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량 생산 및 연속 생산할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치 및 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [10] 본 발명의 실시예는 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 담지하거나 표면 개질함으로써, 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량/연속 생산하는 동시에 기능성 코팅을 수행할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치 및 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [11] 본 발명의 실시예는 알지네이트 수용액 및 2가 양이온 수용액의 농도를 조절하여 가교 반응을 제어하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [12] 본 발명의 실시예는 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 담지함으로써, 흡착 성능을 향상시키고, 촉매 반응 또는 약물 방출과 같은 다양한 분야에 사용할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자를 제공하고자 한다.
- [13] 본 발명의 실시예는 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 표면 개질함으로써, 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 형성할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 캐리어 가스를 이용하여 알지네이트 액적을 주입하는 제1 가습기; 제2 캐리어 가스를 이용하여 2가 양이온 액적을 주입하는 제2 가습기; 상기 제1 가습기 및 상기 제2 가습기 사이에 형성되고, 상기 알지네이트 액적 및 상기 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 형성되는 반응 유리관; 및 상기 알지네이트 하이드로겔 입자가 수득되는 포집 용기를 포함한다.
- [15] 상기 제1 가습기 또는 상기 제2 가습기의 가습량은 250g/hr 내지 3kg/hr일 수

- 있다.
- [16] 상기 제1 캐리어 가스 및 상기 제2 캐리어 가스의 속도는 1L/min 내지 10L/min일 수 있다.
- [17] 상기 제1 가습기는 상기 알지네이트 액적을 형성하기 위한 알지네이트 수용액을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 알지네이트 수용액은 자성 금속 나노 입자, 자성 금속 산화물 나노 입자, 금속 나노 입자 및 금속-유기 골격구조(MOF, metal organic frameworks) 복합체 나노 입자 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [19] 상기 제2 가습기는 상기 2가 양이온 액적을 형성하기 위한 2가 양이온 수용액을 포함할 수 있다.
- [20] 상기 2가 양이온 수용액은 2가 양이온 화합물을 포함하고, 상기 2가 양이온 화합물은 염화 바륨(barium chloride, BaCl_2), 바륨 아세테이트(Barium acetate), 염화 칼슘(calcium chloride, CaCl_2), 염화 스트론튬(strontium chloride, SrCl_2), 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 젖산 칼슘(Calcium lactate) 및 글루콘산 칼슘(Calcium gluconate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [21] 상기 포집 용기는 코팅 용액을 포함하고, 상기 코팅 용액은 아미노(NH_2)기를 포함하는 화합물 또는 키토산을 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 이용하여 제조된다.
- [23] 상기 알지네이트 하이드로겔 입자의 크기는 100nm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [24] 상기 알지네이트 하이드로겔 입자는 아미노(NH_2)기를 포함하는 화합물 또는 키토산에 의해 표면 개질될 수 있다.
- [25] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계; 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 상기 반응 유리관으로 주입되는 단계; 상기 반응 유리관에서 상기 알지네이트 액적 및 상기 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조되는 단계; 및 상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계를 포함한다.
- [26] 상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계는, 상기 포집 용기에 포함된 코팅 용액에 의해 상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 표면 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [27] 상기 제1 가습기 또는 상기 제2 가습기의 가습량은 250g/hr 내지 3kg/hr일 수 있다.
- [28] 상기 제1 캐리어 가스 및 상기 제2 캐리어 가스의 속도는 1L/min 내지 10L/min일 수 있다.

발명의 효과

- [29] 본 발명의 실시예에 따르면, 제1 가습기 및 제2 가습기를 이용하여 수백 나노미터 내지 수십 마이크로 크기의 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량 생산 및 연속 생산할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치 및 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [30] 본 발명의 실시예에 따르면, 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 담지하거나 표면 개질함으로써, 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량/연속 생산하는 동시에 기능성 코팅을 수행할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치 및 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [31] 본 발명의 실시예에 따르면, 알지네이트 수용액 및 2가 양이온 수용액의 농도를 조절하여 가교 반응을 제어하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [32] 본 발명의 실시예에 따르면, 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 담지함으로써, 흡착 성능을 향상시키고, 촉매 반응 또는 약물 방출과 같은 다양한 분야에 사용할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자를 제공할 수 있다.
- [33] 본 발명의 실시예에 따르면, 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 기능성 물질을 표면 개질함으로써, 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 형성할 수 있는 알지네이트 하이드로겔 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 도시한 모식도이다.
- [35] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 제1 가습기를 도시한 모식도이다.
- [36] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 반응 유리관을 도시한 모식도이다.
- [37] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 반응을 도시한 개략도이다.
- [38] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [39] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 제2 가습기를 도시한 이미지이다.
- [40] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이고, 도 10는 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자의 표면의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이다.
- [41] 도 11 및 12는 자성 나노 입자를 담지한 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이다.
- [42] 도 13은 자성 나노 입자를 담지한 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면 원소 비율을 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [43] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [44] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 도시한 모식도이다.
- [45] 도 1은 제1 가습기(110)가 상부에 형성되고, 제2 가습기(120)가 하부에 형성된 구조를 도시하고 있으나, 이에 제한되지 않고, 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(110)의 위치는 자유롭게 변경될 수 있다.
- [46] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 캐리어 가스를 이용하여 알지네이트 액적을 주입하는 제1 가습기(110), 제2 캐리어 가스를 이용하여 2가 양이온 액적을 주입하는 제2 가습기(120), 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(120) 사이에 형성되고, 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 형성되는 반응 유리관(130) 및 알지네이트 하이드로겔 입자가 수득되는 포집 용기(140)를 포함한다.
- [47] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(120)를 이용하여 수백 나노 미터 내지 수십 마이크로 크기 내외의 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량 생산 및 연속 생산할 수 있다.
- [48] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 가습기(110)를 포함한다.
- [49] 제1 가습기(110)는 반응 유리관(130)으로 알지네이트 액적을 주입하기 위한 것으로, 제1 가습기(110)는 알지네이트 액적을 형성하기 위한 알지네이트 수용액을 포함할 수 있다.
- [50] 알지네이트 수용액은 알지네이트 화합물을 포함하고, 알지네이트 화합물은 소듐 알지네이트(Sodium alginate)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [51] 또한, 알지네이트 수용액은 농도에 따라 제1 가습기(110)를 통한 알지네이트 액적의 분무량이 제어될 수 있다.
- [52] 바람직하게는, 알지네이트 수용액은 1wt% 내지 10wt%의 농도를 가질 수 있고, 알지네이트 수용액의 농도가 전술한 범위를 벗어나면 알지네이트 수용액의 점도가 증가하여 제1 가습기(110)를 통해 분무되지 않는 문제가 있다.
- [53] 실시예에 따라, 알지네이트 수용액은 기능성 물질을 더 포함할 수 있고, 알지네이트 수용액에 포함되는 기능성 물질은 자성 금속 나노 입자, 자성 금속 산화물 나노 입자, 금속 나노 입자 및 금속-유기 골격구조(MOF, metal organic

frameworks) 복합체 나노 입자 중 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [54] 자성 금속 나노 입자는 철족 금속 원소(Fe, Ni, Co), 희토류 원소(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), 화폐금속 원소(Cu, Ag, Au), 아연족 원소(Zn, Cd, Hg), 알루미늄족 원소(Al, Ga, In, Tl), 알칼리토금속 원소(Ca, Sr, Ba, Ra) 및 백금족 원소(Pt, Pd 등) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [55] 자성 금속 산화물 나노 입자는 철족 금속 원소(Fe, Ni, Co), 희토류 원소(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), 화폐금속 원소(Cu, Ag, Au), 아연족 원소(Zn, Cd, Hg), 알루미늄족 원소(Al, Ga, In, Tl), 알칼리토금속 원소(Ca, Sr, Ba, Ra) 및 백금족 원소(Pt, Pd 등) 중 적어도 하나 이상 포함하는 금속의 산화물일 수 있다.
- [56] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 이용하여 제조된 알지네이트 하이드로겔 입자가 자성 금속 나노 입자 또는 자성 금속 산화물 나노 입자를 포함함으로써, 자기장에 반응하는 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조할 수 있어, 알지네이트 하이드로겔 입자의 회수가 용이하고, 작은 크기를 갖는 마그네틱바(magnetic bar)를 제조할 수 있다.
- [57] 금속 나노 입자는 금(Au) 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 납(Pb), 인듐(In), 주석(Sn), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 및 안티몬(Sb) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [58] 금속-유기 골격구조 복합체 나노 입자는 다양한 중심 금속 이온이 유기 리간드와 결합된 복합체이고, 금속 이온은 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 루테튬(Ru), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu) 및 테븀(Tb) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 유기 리간드는 벤조이미다졸(benzimidazole), 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(DOT; 2,5-dihydroxyterephthalic acid), 카르복실레이트(carboxylate), 포스포네이트(phosphonate), 이민(amine), 아지드(azide), 싸이오나이트(cyanide), 스쿼아릴(squaryl), 헤테로원자(heteroatom), 모노카르복실 산(monocarboxylic acid), 디카르복실 산(dicarboxylic acid), 트리카르복실 산(tricarboxylic acid), 테트라카르복실 산(tetracarboxylic acid), 이미다졸(imidazole), 포믹산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid), 프로판산(propanoic acid), 부테이산(butanedioic acid), (E)-부테이산((E)-butenedioic acid), 테레프탈산(benzene-1,4-dicarboxylic acid), 아이소프탈산(benzene-1,3-dicarboxylic acid), 트리메스산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid), 2-아미노-1,4-벤젠디카르복실 산(2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid), 2-브로모-1,4-벤젠디카르복실 산(2-bromo-1,4-benzenedicarboxylic acid), 바이페닐-4,4'-디카르복실 산(biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid), 바이페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실

산(biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid), 바이페닐-3,4',5-트리카르복실산(biphenyl-3,4',5-tricarboxylic acid), 2,5-디하이드록시-1,4-벤젠디카르복실산(2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylic acid), 1,3,5-트리스(4-카르복실페닐)벤젠(1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene), (2E,4E)-헥사-2,4-디엔산((2E,4E)-hexa-2,4-dienedioic acid), 1,4-나프탈렌디카르복실산(1,4-naphthalenedicarboxylic), 나프탈렌-2,6-디카르복실산(naphthalene-2,6-dicarboxylate), 피렌-2,7-디카르복실산(pyrene- 2,7-dicarboxylic acid), 4,5,9,10-테트라하이드로피렌-2,7-디카르복실산(4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylic acid), 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid), 아데닌(adenine), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bypiridine), 피리미딘(pyrimidine), 피라진(pyrazine), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), 피리진-4-카르복실산(pyridine-4-carboxylic acid), 피리딘-3-카르복실산(pyridine-3-carboxylic acid), 이미다졸(imidazole), 1H-벤조이미다졸(1H-benzimidazole), 2-메틸-1H-이미다졸(2-methyl-1H-imidazole) 및 4-메틸-5-이미다졸카르복스알데하이드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [59] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치의 제1 가습기(110)의 전력은 200W 이상일 수 있고, 제1 가습기(110)의 전력이 200W 미만이면 전력이 너무 약해 점도가 높은 알지네이트 수용액을 분무시킬 수 없는 문제가 있다.
- [60] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 제1 가습기(110)에 대해서는 도 2에서 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [61] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 제1 가습기를 도시한 모식도이다.
- [62] 도 2는 도 1의 점선 박스 부분을 확대한 도면이다. 또한, 도 2는 제1 가습기(110)에 대해서 설명하고 있지만, 제1 가습기(110) 및 제2 가습기는 가습기 내에 포함되는 수용액의 종류가 상이한 것을 제외하면 동일한 구성요소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [63] 제1 가습기(110)는 알지네이트 수용액을 수용하는 용기 하부에 초음파 진동자가 배치되어 있고, 측면에는 제1 캐리어 가스(122)를 주입하기 위한 제1 캐리어 가스 펌프가 배치되어 있으며, 제1 가습기(110)와 반응 유리관(130) 사이에는 알지네이트 액적이 이동되는 제1 연결관(161)이 연결되어 있다.
- [64] 따라서, 제1 가습기(110)는 알지네이트 수용액을 수용하는 용기 하부에 배치된 초음파 진동자를 이용하여 알지네이트 수용액을 진동시키면, 초음파에 의해 미세화된 알지네이트 액적(111)을 생성하고, 생성된 알지네이트 액적(111)은 제1 가습기(110)에 연결된 제1 캐리어 가스 펌프에서 흘러주는 제1 캐리어 가스(122)에 의해 반응 유리관(130)으로 주입될 수 있다.

- [65] 제1 캐리어 가스(122)는 알지네이트 액적을 수송하기 위한 기체로, 예를 들어, 공기, 질소, 아르곤 및 헬륨 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [66] 알지네이트 액적(111)은 제1 가습기(110)만으로도 반응 유리관(130)으로 주입될 수 있으나, 제1 가습기(110)는 제1 캐리어 가스를 흘려줌으로써 알지네이트 액적(111)의 움직임보다 향상시킬 수 있다.
- [67] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제1 캐리어 가스(122)를 사용함으로써, 알지네이트 액적(111)의 분무량 및 이동 속도를 향상시킬 수 있고, 나아가 반응 유리관(130) 내에서의 알지네이트 액적(111) 및 2가 양이온 액적의 가교 반응 비율을 증가시킬 수 있다.
- [68] 또한, 제1 캐리어 가스(122)의 압력은 제1 가습기(110)의 전력에 의해 조절될 수 있다.
- [69] 다시, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제2 가습기(120)를 포함한다.
- [70] 제2 가습기(120)는 반응 유리관(130)으로 2가 양이온 액적을 주입하기 위한 것으로, 제2 가습기(120)는 2가 양이온 액적을 형성하기 위한 2가 양이온 수용액을 포함할 수 있다.
- [71] 2가 양이온 수용액은 2가 양이온 화합물을 포함하고, 2가 양이온 화합물은 염화 바륨(barium chloride, BaCl_2), 바륨 아세테이트(Barium acetate), 염화 칼슘(calcium chloride, CaCl_2), 염화 스트론튬(strontium chloride, SrCl_2), 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 젖산 칼슘(Calcium lactate) 및 글루콘산 칼슘(Calcium gluconate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [72] 또한, 2가 양이온 수용액은 농도에 따라 알지네이트(alginate)의 가교(crosslinking) 반응이 조절될 수 있고, 바람직하게는, 2가 양이온 수용액의 농도가 증가하면 알지네이트의 가교 반응 빠르게 생성될 수 있고, 더 나아가, 가교 강도를 증가시킬 수 있다.
- [73] 바람직하게는, 2가 양이온 수용액은 1wt% 내지 10wt%의 농도를 가질 수 있고, 2가 양이온 수용액의 농도가 전술한 범위를 가질 때 이미 충분히 빠르게 가교 반응이 진행되기 때문에 2가 양이온 수용액의 농도가 전술한 범위를 초과하는 것은 불필요하다.
- [74] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제2 가습기(120)에 2가 양이온 수용액이 아닌 3가 양이온 수용액을 포함할 수 있고, 3가 양이온 수용액은 3가 양이온 화합물을 포함할 수 있다.
- [75] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치의 제2 가습기(120)의 전력은 30W 이상일 수 있고, 제2 가습기(120)의 전력이 30W 미만이면 전력이 너무 약해 2가 양이온 수용액을 분무시킬 수 없는 문제가 있다.
- [76] 제2 가습기(120)는 2가 양이온 수용액을 수용하는 용기 하부에는 초음파 진동자가 배치되어 있고, 측면에는 제2 캐리어 가스를 주입하기 위한 제2 캐리어 가스 펌프가 배치되어 있으며, 제2 가습기(120)와 반응 유리관(130) 사이에는 2가

양이온 액적 및 알지네이트 하이드로겔 입자가 이동되는 제2 연결관(162)이 연결되어 있으며, 제2 가습기(120)와 포집 용기(140) 사이에는 2가 양이온 액적 및 알지네이트 하이드로겔 입자가 이동되는 제3 연결관(163)이 연결되어 있다.

[77] 따라서, 제2 가습기(120)는 2가 양이온 수용액을 수용하는 용기 하부에 배치된 초음파 진동자를 이용하여 2가 양이온 수용액을 진동시키면, 초음파에 의해 미세화된 2가 양이온 액적을 생성하고, 생성된 2가 양이온 액적은 제2 가습기(120)에 연결된 제2 캐리어 가스 펌프에서 흘러주는 제2 캐리어 가스에 의해 반응 유리관(130)으로 주입될 수 있다.

[78] 제2 캐리어 가스는 2가 양이온 액적을 수송하기 위한 기체로, 예를 들어, 공기, 질소, 아르곤 및 헬륨 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[79] 2가 양이온 액적은 제2 가습기(120)만으로도 반응 유리관(130)으로 주입될 수 있으나, 제2 가습기(120)는 제2 캐리어 가스를 흘려줌으로써 2가 양이온 액적의 움직임을 향상시킬 수 있다.

[80] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제2 캐리어 가스를 사용함으로써, 2가 양이온 액적의 분무량 및 이동 속도를 향상시킬 수 있고, 나아가 반응 유리관(130) 내에서의 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적의 가교 반응 비율을 증가시킬 수 있다.

[81] 또한, 제2 캐리어 가스의 압력은 제2 가습기(120)의 전력에 의해 조절될 수 있다.

[82] 제2 가습기(120)에 형성되어 있는 제2 연결관(162) 및 제3 연결관(163)은 일체로 형성될 수 있고, 일체로 형성된 제2 연결관(162) 및 제3 연결관(163)은 "ㄱ"형상을 가질 수 있다. 따라서, 2가 양이온 액적은 제2 캐리어 가스에 의해 제2 연결관(162)을 통해 반응 유리관(130)으로 이동되고, 제3 연결관(163)을 통해 포집 용기(140)로 이동될 수 있다.

[83] 또한, 일체로 형성된 제2 연결관(162) 및 제3 연결관(163)의 수직 부분(V)은 반응 유리관(130) 및 포집 용기(140)를 연결하도록 배치되어, 반응 유리관(130)에서 형성된 알지네이트 하이드로겔 입자가 포집 용기(140)로 이동될 수 있다.

[84] 일체로 형성된 제2 연결관(162) 및 제3 연결관(163)은 반응 유리관(130)에서 형성된 알지네이트 하이드로겔 입자가 포집 용기(140) 내의 용액으로 분산될 수 있도록 포집 용기(140) 방향에 형성된 제3 연결관(163)의 단부가 포집 용기(140) 내의 용액 내에 매립되어 있다.

[85] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제3 연결관(163)의 단부가 포집 용기(140) 내의 용액 내에 매립되도록 형성함으로써, 미처 반응하지 못한 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적을 포집 용기(140) 내에서 2차 반응시켜 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조할 수 있다.

[86] 또한, 포집 용기(140) 방향에 형성된 제3 연결관(163)의 단부는 끝이 뾰족하게 경사를 갖도록 형성될 수 있고, 포집 용기(140) 방향에 형성된 제3 연결관의

단부가 경사를 갖도록 형성됨으로써, 제1 캐리어 가스 및 제2 캐리어 가스가 단부가 좁아지는 제3 연결관을 통과하면서 속도가 증가하여 가스 흐름이 원활해질 수 있다.

[87] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 반응 유리관(130)을 포함한다.

[88] 반응 유리관(130)은 제1 가습기(110)에서 주입된 알지네이트 액적 및 제2 가습기(120)에서 주입된 2가 양이온 액적이 가교 반응하여 알지네이트 하이드로겔 입자가 생성되도록 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(120) 사이에 배치될 수 있다.

[89] 반응 유리관(130)에 대해서는 도 3을 이용하여 보다 상세히 설명하도록 하겠다.

[90] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 반응 유리관을 도시한 모식도이다.

[91] 반응 유리관(130) 내에는 제1 가습기(110)에서 주입된 알지네이트 액적(111) 및 제2 가습기(120)에서 주입된 2가 양이온 액적(121)이 충돌하게 되고, 알지네이트 액적(111) 및 2가 양이온 액적(121)이 충돌하게 되면 즉시, 가교 반응에 의해 알지네이트 하이드로겔 입자(131)가 생성될 수 있다.

[92] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 알지네이트 수용액과 2가 양이온 수용액을 각각 포함하는 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(120)를 이용하여 알지네이트 액적(111) 및 2가 양이온 액적(121)을 제1 가습기(110) 및 제2 가습기(120) 사이에 수직으로 세워진 반응 유리관(130)으로 분무시킴으로써, 반응 유리관(130)에서 알지네이트 액적(111) 및 2가 양이온 액적(121)이 서로 가교 반응하여 알지네이트 하이드로겔 입자(131)를 생성할 수 있다.

[93] 이때, 반응 유리관(130) 내부에서는 2가 양이온 액적(121)에 포함된 2가 양이온들이 알지네이트 액적(111)에 포함된 알지네이트 고분자 사슬을 가교시킴으로써, 알지네이트 액적(111) 및 2가 양이온 액적(121)이 충돌되는 즉시 가교 반응이 일어나 고체의 알지네이트 하이드로겔 입자(131)가 생성될 수 있다.

[94] 다시, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 포집 용기(140)를 포함한다.

[95] 반응 유리관(130)에서 생성된 알지네이트 하이드로겔 입자(131)는 수직 방향으로 형성된 반응 유리관(130)의 하단에 설치된 포집 용기(140)에 포집될 수 있다.

[96] 포집 용기(140)는 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면을 코팅할 수 있는 다양한 기능성 물질이 포함된 코팅 용액을 포함할 수 있고, 코팅 용액은 아미노(NH_2) 기를 포함하는 화합물 또는 키토산을 포함할 수 있다.

[97] 알지네이트 하이드로겔 입자는 매우 친수성이기 때문에 알지네이트 하이드로겔 입자가 소수성일 필요가 있는 경우, 사용이 제한될 수 있다. 예를

들어, 알지네이트 하이드로겔 입자를 물-기름 계면에 흡착시켜 에멀전을 안정화시키는 피커링 에멀전을 만들기 위해서는 적당한 친수성 및 친유성을 가져야 하나, 알지네이트 하이드로겔 입자는 매우 친수성이라 물-기름 계면에 흡착이 되지 않는다. 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 코팅 용액을 이용하여 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면을 개질 수 있어, 알지네이트 하이드로겔 입자의 친유성 및 친수성 정도를 조절하여 피커링 에멀전으로 사용할 수 있다.

- [98] 특히, 키토산을 포함하는 코팅 용액을 사용하여 코팅을 반복 진행함에 따라, 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면의 친유성 및 친수성을 조절할 수 있다.
- [99] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 알지네이트 하이드로겔 입자가 코팅 용액을 포함하는 포집 용기(140)에 포집됨으로써, 알지네이트 하이드로겔 입자를 대량/연속적으로 생산함과 동시에 기능성 물질을 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면을 개질하거나 담지할 수 있다.
- [100] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 포집 용기(140)에 형성된 배기부(150)를 포함할 수 있다.
- [101] 배기부(150)는 반응 유리관(130)으로 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적을 운반한 제1 캐리어 가스 및 제2 캐리어 가스를 배출한다.
- [102] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 이용하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 크기는 100nm 내지 10 μ m일 수 있다. 특히, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 나노미터 크기(예; 100nm 내지 999nm)의 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조할 수 있다.
- [103] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 알지네이트 하이드로겔 입자의 내부 또는 표면에 자성 금속 나노 입자, 자성 금속 산화물 나노 입자, 금속 나노 입자 및 금속-유기 골격구조(MOF, metal organic frameworks) 복합체 나노 입자 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [104] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 알지네이트 하이드로겔 입자의 내부 또는 표면에 자성 금속 나노 입자, 자성 금속 산화물 나노 입자를 포함함으로써, 자기장을 적용하여 수집될 수 있거나 효율적으로 자성 교반기에서 교반하여 수집될 수 있기에, 많은 바이오센서 및 어세이 실험에서 사용될 수 있다.
- [105] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 내부에서 표면까지 다수의 기공을 포함할 수 있고, 알지네이트 하이드로겔 입자는 다수의 기공을 포함함으로써, 흡착제 또는 촉매 지지체로 사용할 수 있다.
- [106] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자에 포함되는 기공의 크기는 5nm 내지 60nm일 수 있고, 알지네이트 하이드로겔 입자에 포함되는 기공의 크기가 전술한 범위를 벗어나면 흡착제 또는 촉매

지지체로 사용하기에 어려운 문제가 있다.

[107] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 비표면적은 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 알지네이트 하이드로겔 입자의 비표면적이 전술한 범위를 벗어나면 흡착제 또는 촉매 지지체로 사용하기에 어려운 문제가 있다.

[108] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 비표면적이 높아 알지네이트 하이드로겔 입자 내에 종래 대비 많은 물질(예; 기능성 물질, 약물 또는 촉매 등)을 담지할 수 있어 알지네이트 하이드로겔 입자의 사용을 줄여 경제적 효과를 향상시킬 수 있다.

[109] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 넓은 비표면적 및 높은 기공도 확보를 통해 다수의 활성자리를 형성함으로써, 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

[110] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 친환경적인 동시에 생체 적합성이 우수하고, 저렴하다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 세포 캡슐화, 약물 방출, 중재 색전술, 세포 치료제 및 생체 촉매 지지체 등의 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[111] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 반응을 도시한 개략도이다.

[112] 알지네이트 화합물을 물에 용해하여 알지네이트 수용액을 제조하면, 알지네이트 수용액 내에서 알지네이트 화합물은 이온화되게 된다. 예를 들어, 알지네이트 화합물로 소듐 알지네이트를 사용하는 경우, 알지네이트 수용액 내에서 소듐 알지네이트는 나트륨(Na^+)과 알지네이트 사슬(alginate chain)로 이온화 되게 된다.

[113] 따라서, 나트륨(Na^+)과 알지네이트 사슬(alginate chain)을 포함하는 알지네이트 액적이 제1 캐리어 가스에 의해 반응 유리관으로 주입되고, 반응 유리관에서 나트륨(Na^+)과 알지네이트 사슬(alginate chain)을 포함하는 알지네이트 액적과 2가 양이온을 포함하는 2가 양이온 액적이 충돌하게 되면, 가교 반응에 의해 2가 양이온을 중심으로 이온화된 알지네이트 사슬이 엉겨 알지네이트 하이드로겔 입자가 즉시 생성될 수 있다.

[114] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[115] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S110), 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S120), 반응 유리관에서 상기 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조되는 단계(S130) 및 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계(140)를 포함한다.

[116] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 본

발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치 및 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자와 동일한 구성 요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대해서는 생략하기로 한다.

- [117] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S110)를 진행한다.
- [118] 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S110)는 제1 가습기의 전력이 200W 이상일 수 있고, 제1 가습기의 전력이 200W 미만이면 전력이 너무 약해 알지네이트 수용액을 분무시킬 수 없는 문제가 있다.
- [119] 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S110)는 제1 가습기의 가습량이 250g/hr 내지 3kg/hr 일 수 있다.
- [120] 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S110)는 제1 캐리어 가스의 속도가 1L/min 내지 10L/min 일 수 있고, 제1 캐리어 가스의 속도가 전술한 범위를 벗어나면 속도가 너무 빨라 반응 유리관 내에서 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적을 충분히 반응시키지 못하는 문제가 있다.
- [121] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S120)를 진행한다.
- [122] 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S120)는 제2 가습기의 전력이 30W 이상일 수 있고, 제2 가습기의 전력이 30W 미만이면 전력이 너무 약해 2가 양이온 수용액을 분무시킬 수 없는 문제가 있다.
- [123] 또한, 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S120)는 제2 가습기의 가습량이 250g/hr 내지 3kg/hr 일 수 있다.
- [124] 제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계(S120)는 제2 캐리어 가스의 속도가 1L/min 내지 10L/min 일 수 있고, 제2 캐리어 가스의 속도가 전술한 범위를 벗어나면 속도가 너무 빨라 반응 유리관 내에서 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적을 충분히 반응시키지 못하는 문제가 있다.
- [125] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 반응 유리관에서 알지네이트 액적 및 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조되는 단계(S130)를 진행한다.
- [126] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 반응 유리관 내에서 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조될 수 있다.

- [127] 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 반응 유리관에서 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조됨으로써, 알지네이트 하이드로겔 입자의 형성 공정 및 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면 개질 공정을 동일한 장치에서 진행할 수 있다.
- [128] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 반응 유리관에서 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조됨으로써, 1차적으로 반응 유리관에서 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조한 다음, 미반응된 액적들을 이용하여 포집 용기에서 2차적으로 반응시켜 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조할 수 있어, 알지네이트 하이드로겔 입자를 단순한 방법으로 대량 생산할 수 있다.
- [129] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계(140)를 진행한다.
- [130] 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계(140)는, 포집 용기에 포함된 코팅 용액에 의해 상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 표면 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [131] 포집 용기는 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면을 코팅할 수 있는 다양한 기능성 물질이 포함된 코팅 용액을 포함할 수 있고, 코팅 용액은 아미노(NH_2)기를 포함하는 화합물 또는 키토산을 포함할 수 있다.
- [132] 따라서, 알지네이트 하이드로겔 입자는 코팅 용액을 포함하는 포집 용기에 포집됨으로써, 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면을 개질시킴으로써, 친유성 및 친수성 정도를 조절하여 피커링 에멀전으로 사용할 수 있다.
- [133] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법은 포집 용기에 수득된 알지네이트 하이드로겔 입자를 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [134] 포집 용기에 수득된 알지네이트 하이드로겔 입자를 건조하는 단계는 동결 건조를 통해 건조된 알지네이트 하이드로겔 입자를 수득할 수 있고, 동결 건조는 -100°C 내지 10°C 의 온도 및 3Torr 내지 8 Torr의 압력 조건에서 20 시간 내지 4일 동안 수행할 수 있다.
- [135] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치에 포함되는 제2 가습기를 도시한 이미지이다.
- [136] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치는 제2 가습기를 포함하고, 제2 가습기는 제2 캐리어 가스를 공급하기 위한 펌프(pump)를 이용하여 제2 캐리어 가스를 공급함으로써, 2가 양이온 액적을 반응 유리관으로 주입할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [137] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이고, 도 10는 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자의

표면의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이다.

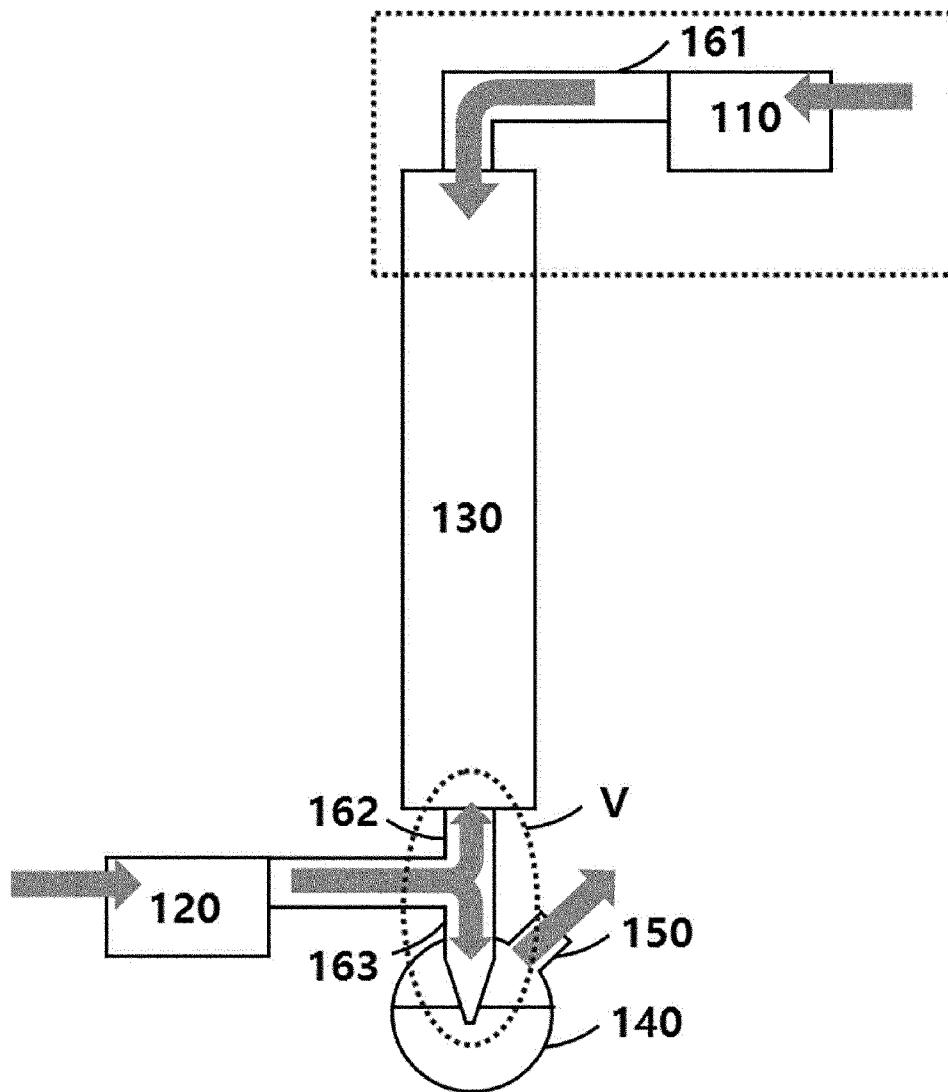
- [138] 도 8 내지 도 10를 참조하면, 제1 가습기 및 제2 가습기를 이용하여 알지네이트 하이드로겔 입자를 제조함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자는 표면부터 내부까지 매우 많은 기공을 포함하고 있어, 흡착제 또는 촉매의 지지체로 사용하기에 적합한 것을 알 수 있다.
- [139] 특히, 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 하이드로겔 입자의 제조 방법에 의해 40nm의 작은 입자 크기를 갖는 하이드로겔 입자를 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [140] 도 11 및 12는 자성 나노 입자를 담지한 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 주사전자현미경 결과를 도시한 이미지이고, 도 13는 자성 나노 입자를 담지한 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면 원소 비율을 도시한 그래프이다.
- [141] 도 11 및 도 12에서 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 검은색 부분은 자성 나노 입자를 나타내는 것으로, 도 11 및 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 자성 나노 입자 및 촉매로 사용되는 납(Pb)을 포함하고 있는 것을 알 수 있다.
- [142] 또한, 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 표면에 철(Fe) 및 납(Pb)이 검출된 것으로 보아, 본 발명의 실시예에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자는 촉매 및 자성 나노 입자를 포함하고 있는 것을 알 수 있다.
- [143] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

청구범위

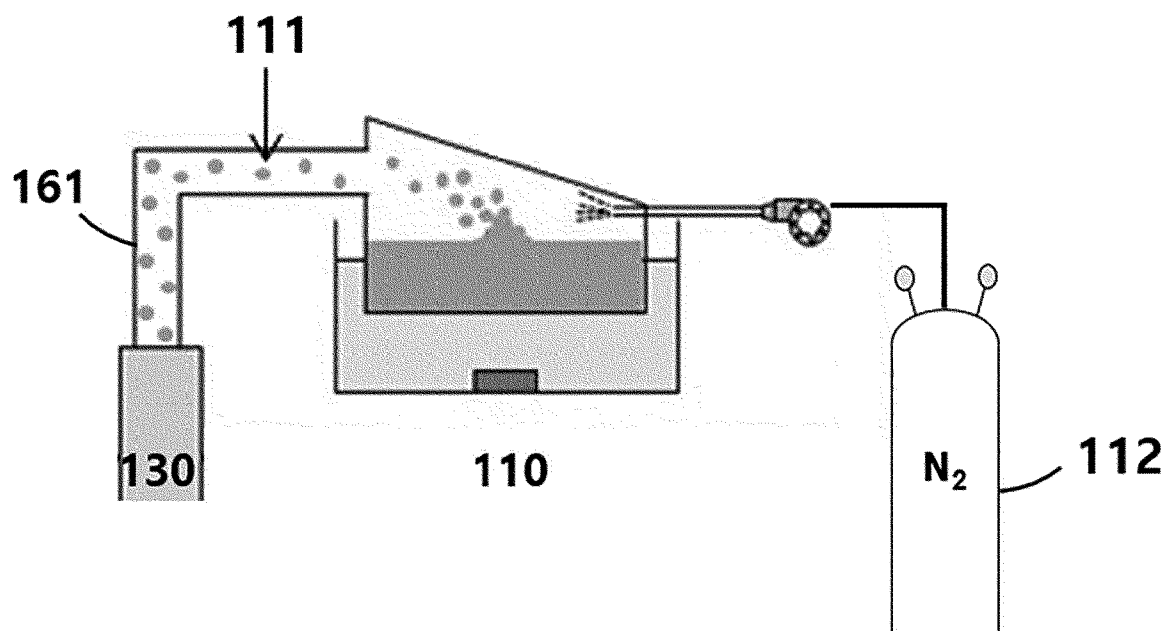
- [청구항 1] 제1 캐리어 가스를 이용하여 알지네이트 액적을 주입하는 제1 가습기; 제2 캐리어 가스를 이용하여 2가 양이온 액적을 주입하는 제2 가습기; 상기 제1 가습기 및 상기 제2 가습기 사이에 형성되고, 상기 알지네이트 액적 및 상기 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 형성되는 반응 유리관; 및
상기 알지네이트 하이드로겔 입자가 수득되는 포집 용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 가습기 또는 상기 제2 가습기의 가습량은 250g/hr 내지 3kg/hr인 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 캐리어 가스 및 상기 제2 캐리어 가스의 속도는 1L/min 내지 10L/min인 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 가습기는 상기 알지네이트 액적을 형성하기 위한 알지네이트 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 알지네이트 수용액은 자성 금속 나노 입자, 자성 금속 산화물 나노 입자, 금속 나노 입자 및 금속-유기 골격구조(MOF, metal organic frameworks) 복합체 나노 입자 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제2 가습기는 상기 2가 양이온 액적을 형성하기 위한 2가 양이온 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 2가 양이온 수용액은 2가 양이온 화합물을 포함하고,
상기 2가 양이온 화합물은 염화 바륨(barium chloride, BaCl_2), 바륨 아세테이트(Barium acetate), 염화 칼슘(calcium chloride, CaCl_2), 염화 스트론튬(strontium chloride, SrCl_2), 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 젖산 칼슘(Calcium lactate) 및 글루콘산 칼슘(Calcium gluconate) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

- 상기 포집 용기는 코팅 용액을 포함하고,
상기 코팅 용액은 아미노(NH_2) 기를 포함하는 화합물 또는 키토산을 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치.
- [청구항 9] 제1항에 따른 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 장치를 이용하여 제조된 알지네이트 하이드로겔 입자.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 알지네이트 하이드로겔 입자의 크기는 100nm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 알지네이트 하이드로겔 입자는 아미노(NH_2) 기를 포함하는 화합물 또는 키토산에 의해 표면 개질된 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자.
- [청구항 12] 제1 캐리어 가스에 의해 제1 가습기에서 형성된 알지네이트 액적이 반응 유리관으로 주입되는 단계;
제2 캐리어 가스에 의해 제2 가습기에서 형성된 2가 양이온 액적이 상기 반응 유리관으로 주입되는 단계;
상기 반응 유리관에서 상기 알지네이트 액적 및 상기 2가 양이온 액적이 가교되어 알지네이트 하이드로겔 입자가 제조되는 단계; 및
상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 포집 용기에 수득하는 단계는,
상기 포집 용기에 포함된 코팅 용액에 의해 상기 알지네이트 하이드로겔 입자를 표면 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 제1 가습기 또는 상기 제2 가습기의 가습량은 250g/hr 내지 3kg/hr인 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 제1 캐리어 가스 및 상기 제2 캐리어 가스의 속도는 1L/min 내지 10L/min인 것을 특징으로 하는 알지네이트 하이드로겔 입자의 제조 방법.

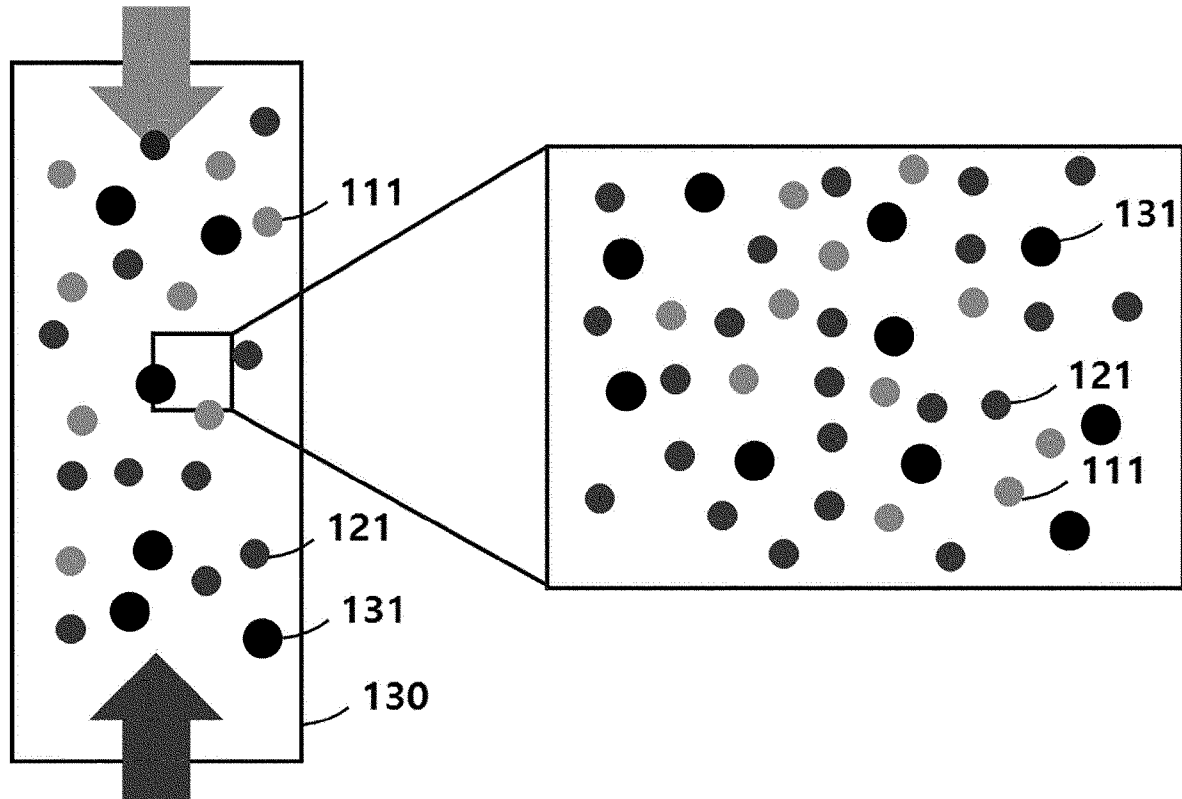
[도1]



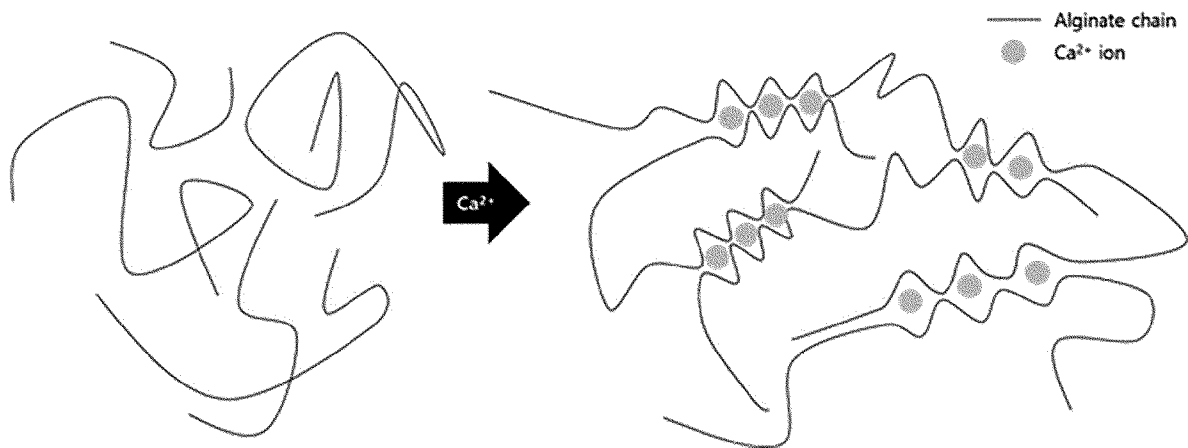
[도2]



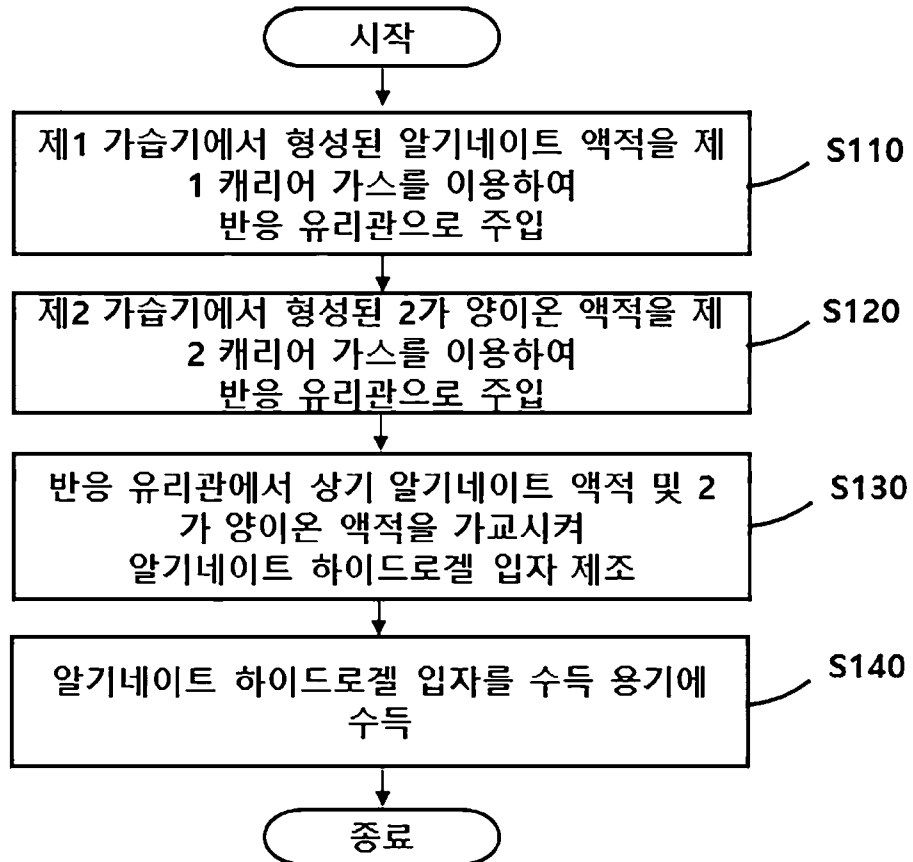
[도3]



[도4]



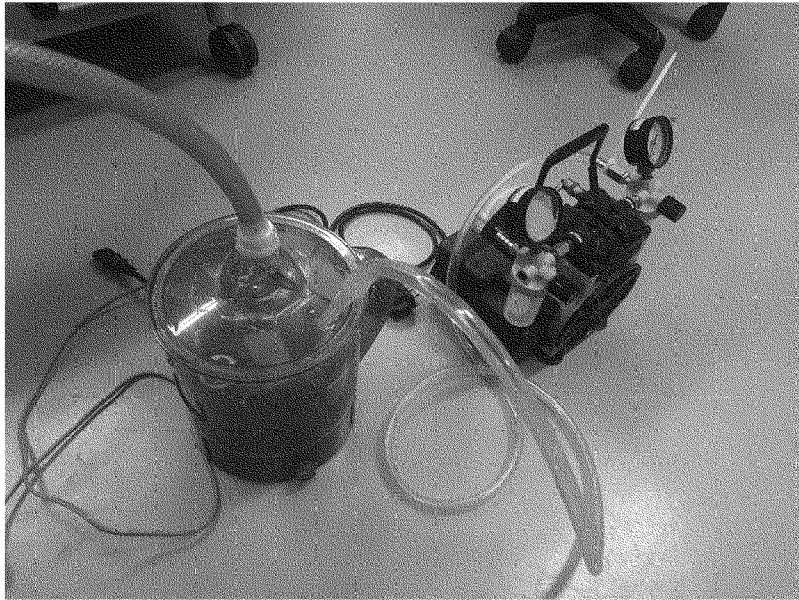
[도5]



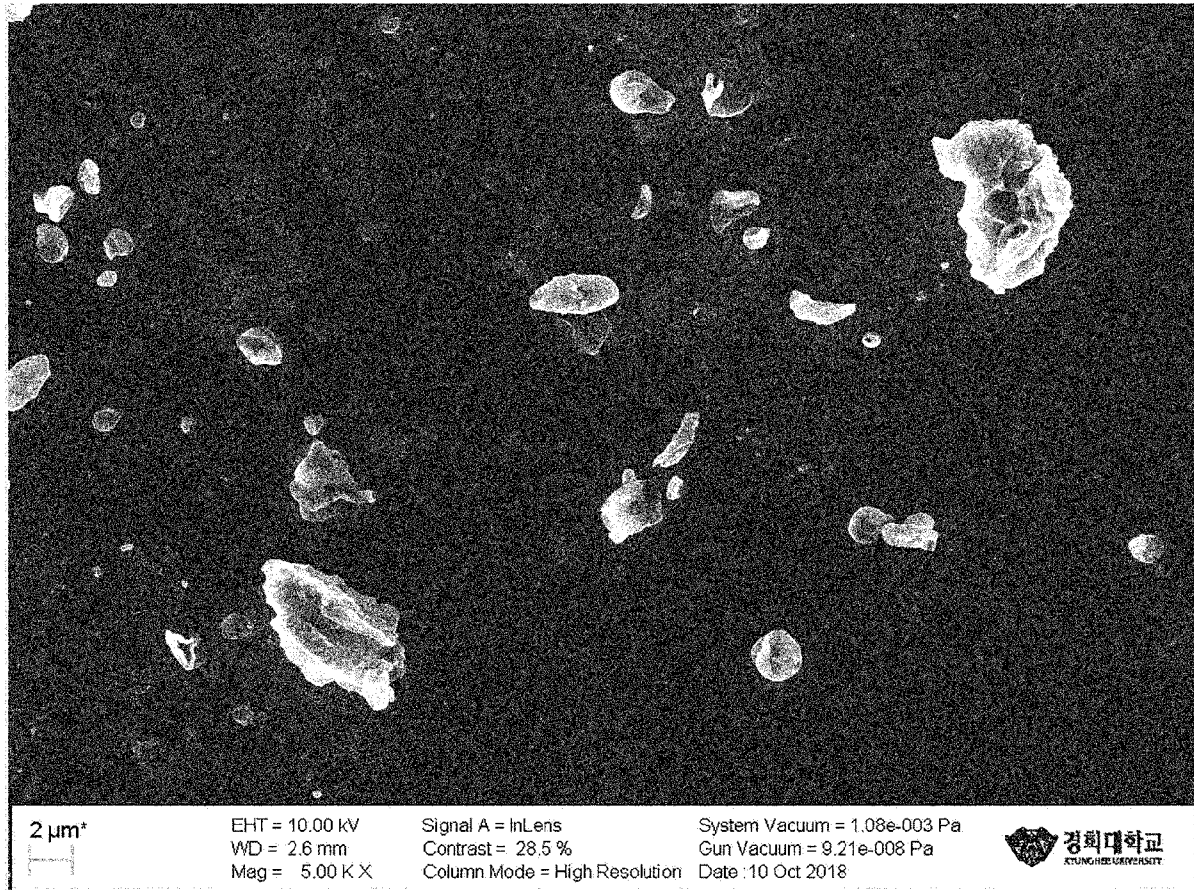
[도6]



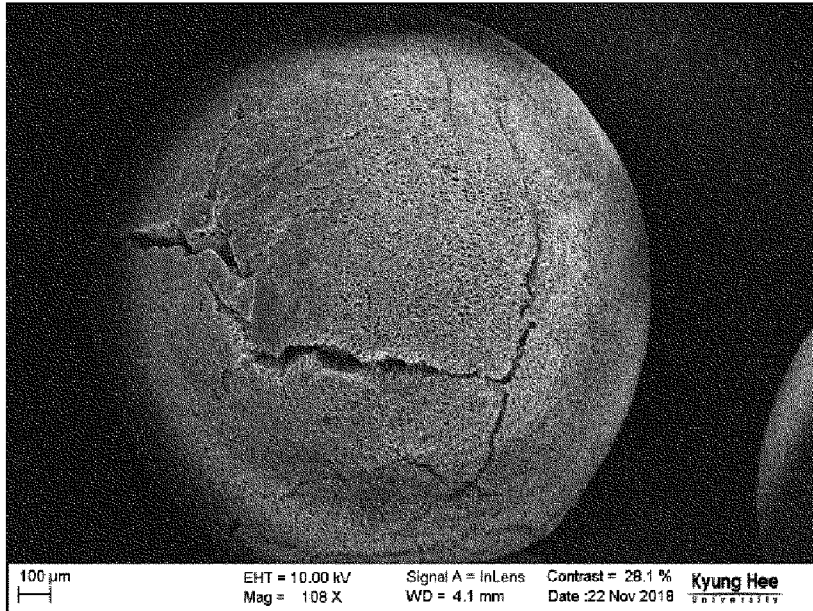
[도7]



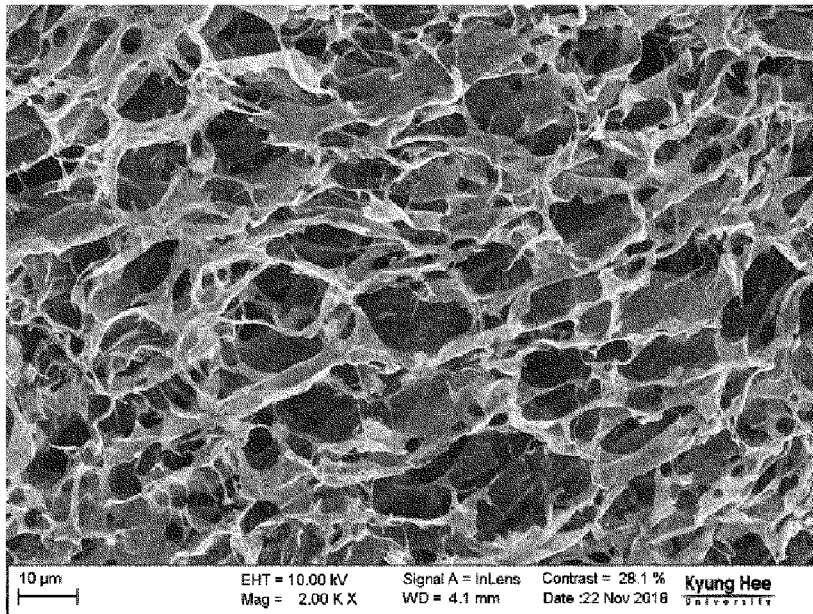
[도8]



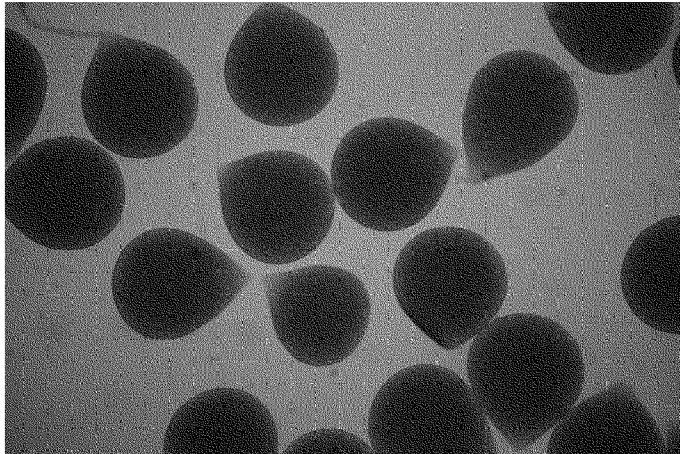
[도9]



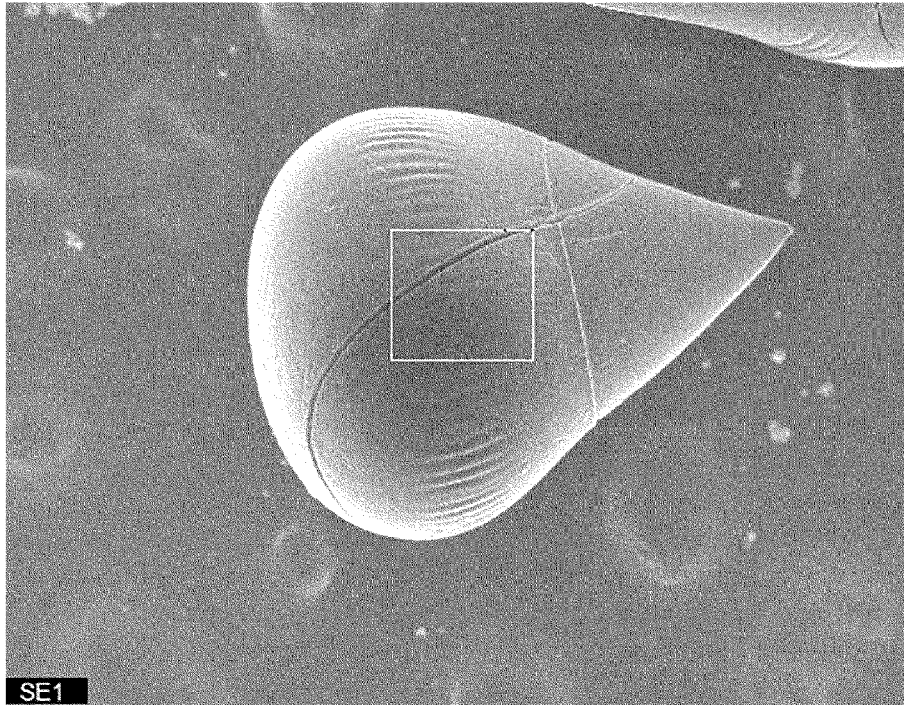
[도10]



[도11]

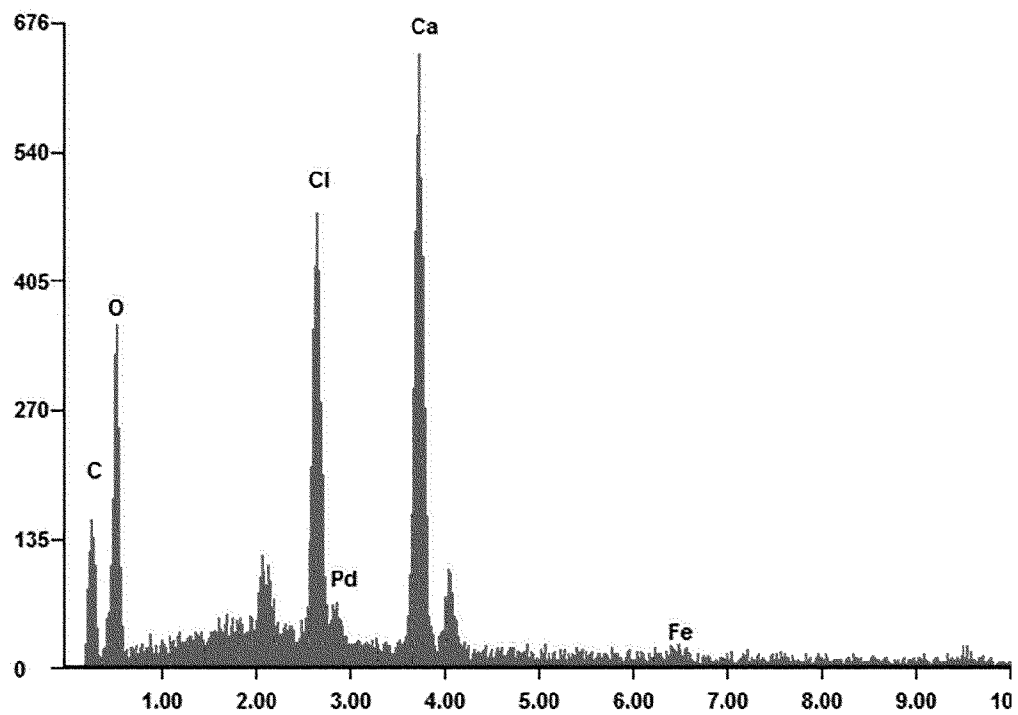


[도 12]



[도 13]

c:\edax32\genesis\genmaps.spc 27-Jun-2018 11:08:52
LSecs : 26



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/010625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 13/00(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 13/00; A01M 1/20; A23P 1/04; A61K 47/36; A61K 9/00; A61K 9/06; B01J 13/14; B03C 1/32; C08L 5/04; D01D 5/00; G01N 31/22; C08J 3/075; C08J 3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alginate, carrier gas, humidification, hydrogel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0114878 A (THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND) 26 October 2010 See paragraphs [0050], [0072]-[0108] and figure 1.	1-4,6-15
Y		5
Y	KR 10-2016-0054308 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 16 May 2016 See paragraphs [0019], [0027], [0053].	5
A	JP 07-309973 A (WARNER LAMBERT CO. LLC.) 28 November 1995 See paragraphs [0048], [0059], [0068] and claim 1.	1-15
A	KR 10-2016-0041166 A (DANKOOK UNIVERSITY CHEONAN CAMPUS INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 18 April 2016 See claim 1.	1-15
A	KR 10-1693598 B1 (DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION) 06 January 2017 See claim 1.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 NOVEMBER 2019 (25.11.2019)

Date of mailing of the international search report

25 NOVEMBER 2019 (25.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/010625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0114878 A	26/10/2010	AU 2008-323624 A1	22/05/2009
		AU 2008-323624 B2	30/01/2014
		DK 2217363 T3	21/01/2019
		EP 2217363 A1	18/08/2010
		EP 2217363 B1	19/09/2018
		JP 2011-504410 A	10/02/2011
		JP 5526033 B2	18/06/2014
		KR 10-1591820 B1	05/02/2016
		NZ 585407 A	28/10/2011
		US 2011-0008293 A1	13/01/2011
		US 9157054 B2	13/10/2015
		WO 2009-062254 A1	22/05/2009
KR 10-2016-0054308 A	16/05/2016	KR 10-1683810 B1	07/12/2016
JP 07-309973 A	28/11/1995	CA 2033922 A1	12/07/1991
		EP 0437360 A1	17/07/1991
		FI 910121 A0	09/01/1991
		FI 910121 D0	09/01/1991
		KR 10-1991-0014046 A	31/08/1991
		NO 910118 A	12/07/1991
		NO 910118 D0	10/01/1991
		NO 910118 L	12/07/1991
		ZA 9100201 A	27/11/1991
		ZA 9100201 B	27/11/1991
KR 10-2016-0041166 A	18/04/2016	KR 10-1676103 B1	15/11/2016
KR 10-1693598 B1	06/01/2017	KR 10-2016-0117068 A	10/10/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 13/00(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 13/00; A01M 1/20; A23P 1/04; A61K 47/36; A61K 9/00; A61K 9/06; B01J 13/14; B03C 1/32; C08L 5/04; D01D 5/00; G01N 31/22; C08J 3/075; C08J 3/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알지네이트(alginate), 캐리어 가스(carrier gas), 가습(humidify), 하이드로겔(hydrogel)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0114878 A (더 유니버시티 오브 퀸스랜드) 2010.10.26 단락 [0050], [0072]-[0108] 및 도면 1 참조.	1-4,6-15
Y		5
Y	KR 10-2016-0054308 A (서울대학교산학협력단) 2016.05.16 단락 [0019], [0027], [0053] 참조.	5
A	JP 07-309973 A (WARNER LAMBERT CO. LLC) 1995.11.28 단락 [0048], [0059], [0068] 및 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2016-0041166 A (단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단) 2016.04.18 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-1693598 B1 (동아대학교 산학협력단) 2017.01.06 청구항 1 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 11월 25일 (25.11.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 11월 25일 (25.11.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

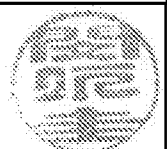
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0114878 A	2010/10/26	AU 2008-323624 A1 AU 2008-323624 B2 DK 2217363 T3 EP 2217363 A1 EP 2217363 B1 JP 2011-504410 A JP 5526033 B2 KR 10-1591820 B1 NZ 585407 A US 2011-0008293 A1 US 9157054 B2 WO 2009-062254 A1	2009/05/22 2014/01/30 2019/01/21 2010/08/18 2018/09/19 2011/02/10 2014/06/18 2016/02/05 2011/10/28 2011/01/13 2015/10/13 2009/05/22
KR 10-2016-0054308 A	2016/05/16	KR 10-1683810 B1	2016/12/07
JP 07-309973 A	1995/11/28	CA 2033922 A1 EP 0437360 A1 FI 910121 A0 FI 910121 D0 KR 10-1991-0014046 A NO 910118 A NO 910118 D0 NO 910118 L ZA 9100201 A ZA 9100201 B	1991/07/12 1991/07/17 1991/01/09 1991/01/09 1991/08/31 1991/07/12 1991/01/10 1991/07/12 1991/11/27 1991/11/27
KR 10-2016-0041166 A	2016/04/18	KR 10-1676103 B1	2016/11/15
KR 10-1693598 B1	2017/01/06	KR 10-2016-0117068 A	2016/10/10