



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월29일
(11) 등록번호 10-1736239
(24) 등록일자 2017년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/00 (2006.01) D06B 15/00 (2006.01)
D06B 3/04 (2006.01) D06M 11/79 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 13/00 (2013.01)
D06B 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0156737
(22) 출원일자 2015년11월09일
심사청구일자 2015년11월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070088150 A
KR1020140084235 A
KR1020130071451 A

(73) 특허권자
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이진형
경기도 수원시 장안구 이목로 24, 109동 1305호 (정자동, 수원에스케이프아파트)
권정희
서울특별시 성북구 북악산로 713, 5동 302호 (정릉동, 산장빌라)
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 9 항

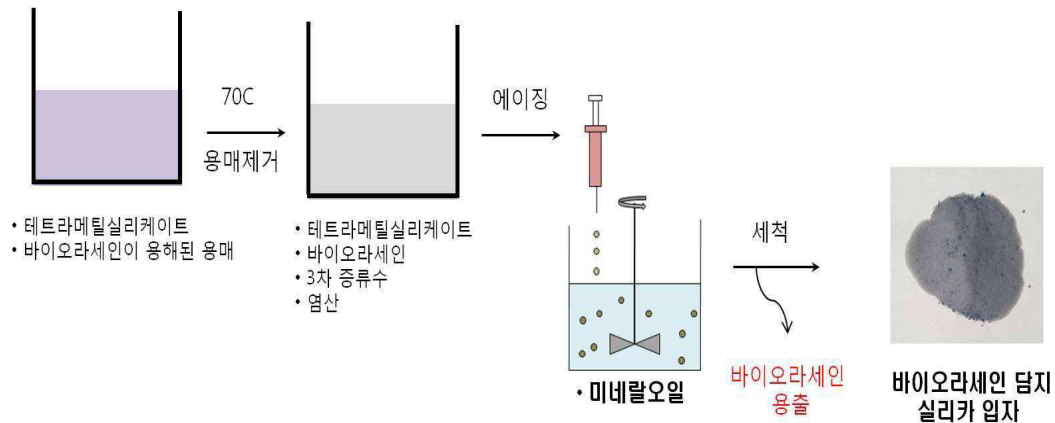
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 바이오라세인 담지체 및 바이오라세인 코팅 섬유의 제조방법과, 이에 의하여 제조된 바이오라세인 담지체 및 바이오라세인 코팅 섬유

(57) 요약

본 발명은 섬유에 코팅 가능한 다양한 형태의 바이오라세인 담지체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 자세하게는 실리카이트를 이용하여 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자 및 바이오라세인이 담지된 실리카 박막을 제조하고, 이를 이용하여 최종적으로 바이오라세인 코팅 섬유를 제조하는 생체물질 고정화 기술에 대한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

D06B 3/04 (2013.01)

D06B 3/10 (2013.01)

D06M 11/79 (2013.01)

D06M 15/643 (2013.01)

D10B 2401/13 (2013.01)

D10B 2509/00 (2013.01)

(72) 발명자

미첼 로버트 제임스

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 104동
601-6호 (우편번호:44919)

최성열

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 유니스
트 기숙사 302동 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N019800009

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 유럽기술협력사업 EUREKA

연구과제명 천연바이오활성 물질을 이용한 의료용 향균 섬유 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)이주

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

- i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계;
 - ii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계;
 - iii) 상기 구형입자를 세척 후 건조하는 단계;
 - iv) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계; 및
 - v) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 세척 및 건조하는 단계;
- 를 포함하는 바이오라세인 담지체의 제조방법.

청구항 2

상기 제1항의 방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더를 사용하여 섬유 표면에 코팅하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인의 섬유 코팅 방법.

청구항 3

- i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계;
 - ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계;
 - iii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계; 및
 - iv) 상기 구형입자를 세척 및 건조하는 단계
- 를 포함하는 바이오라세인 담지체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

- v) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계;
 - vi) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 포함하는 용액을 원심분리한 후 상층액을 제거하는 단계; 및
 - vii) 상기 상층액이 제거된 침전층 내 잔여 용매를 세척하는 단계;
- 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인 담지체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 잔여 용매를 세척한 후 얻은 구형입자에 상기 v)~vii) 단계를 반복하여 실시하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인 담지체의 제조방법.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더를 사용하여 섬유 표면에 코팅하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인의 섬유 코팅 방법.

청구항 7

- i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계;
 - ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; 및
 - iii) 상기 혼합용액을 섬유 표면에 코팅시키는 단계;
- 를 포함하는 바이오라세인의 섬유 코팅방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 iii) 단계가,

iii-1) 혼합용액에 섬유를 담귀 섬유 표면에 코팅액 층을 형성하는 단계; 및

iii-2) 상기 코팅액 층이 표면에 형성된 섬유를 건조시켜 용매를 증발시킴과 동시에 섬유 표면에 바이오라세인이 담지된 실리카 박막 코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인의 섬유 코팅 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항의 방법에 의하여 제조된 바이오라세인 코팅 섬유.

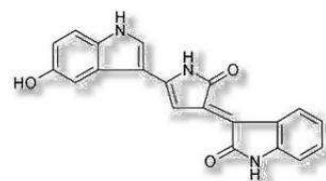
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유에 코팅 가능한 다양한 형태의 바이오라세인 담지체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 자세하게는 실리케이트를 이용하여 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자 및 바이오라세인이 담지된 실리카 박막을 제조하고, 이를 통하여 최종적으로 바이오라세인이 코팅된 섬유를 제조하는 방법 및 이에 의하여 제조된 바이오라세인 담지체 및 바이오라세인 코팅 섬유에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 바이오라세인(하기 화학식 참조)은 박테리아로부터 생산되는 보라색 색소로서, 항균성(Duran et al., 2012), 항암성(Kodach et al., 2006, Duran et al., 2007, Ferreira et al., 2004), 항진균성(Becker et al., 2009), 항바이러스성(Antonisamy et al., 2009) 등 다양한 효과에 대한 연구가 진행되고 있다.



[0003]

[0004] 특히, 바이오라세인은 슈퍼박테리아라고 불리는 다제항생제 내성균주에도 항균효과를 나타내는 등 강한 항균효과를 가지지만 포유류에는 독성이 매우 낮아(쥐에 구강 투입하였을 40 mg/kg까지 독성이 나타나지 않음), 의약품 등에서 그 활용가치가 매우 크다.

[0005] 그러나, 상기 바이오라세인은 소수성이 매우 강한 물질로 물에 거의 녹지 않고 지지체(support) 부착도 어려워 다양한 분야에 적용하는데에 실질적인 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명의 목적은 다양한 효과에도 불구하고 소수성, 안정성 등으로 인하여 활용이 어려웠던 바이오라세인의 문제점을 해결하여, 기능성을 그대로 유지하면서도 지지체 등에 안정적으로 담지되어 섬유 코팅 등에 직접적으로 적용할 수 있는 바이오라세인 담지 방법 및 코팅 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; ii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계; iii) 상기 구형입자를 세척 후 건조하는 단계; iv) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계; 및 v) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 바이오라세인 담지체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더를 사용하여 섬유 표면에 코팅하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인의 섬유 코팅 방법을 제공한다.

[0009] 한편, 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계; ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; iii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계; 및 iv) 상기 구형입자를 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 바이오라세인 담지체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 이때, 상기 제조방법은 v) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계; vi) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 포함하는 용액을 원심분리한 후 상층액을 제거하는 단계; 및 vii) 상기 상층액이 제거된 침전층 내 잔여 용매를 세척하는 단계;를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 잔여 용매를 세척한 후 얻은 구형입자에 상기 v)~vii) 단계를 반복하여 실시할 수도 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더를 사용하여 섬유 표면에 코팅하는 것을 특징으로 하는 바이오라세인의 섬유 코팅 방법을 제공한다.

[0012] 한편, 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계; ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; 및 iii) 상기 혼합용액을 섬유 표면에 코팅시키는 단계;를 포함하는 바이오라세인의 섬유 코팅방법을 제공한다.

[0013] 이때, 상기 iii) 단계는, iii-1) 혼합용액에 섬유를 담귀 섬유 표면에 코팅액 층을 형성하는 단계; 및 iii-2) 상기 코팅액 층이 표면에 형성된 섬유를 건조시켜 용매를 증발시킴과 동시에 섬유 표면에 바이오라세인이 담지된 실리카 박막 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 코팅방법을 통하여 제조된 바이오라세인 코팅 섬유를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 바이오라세인 담지체 및 바이오라세인 코팅 섬유의 제조방법은 종래의 소수성, 안정성 등으로 인하여 활용이 어려웠던 바이오라세인의 문제점을 해결하여, 바이오라세인의 기능성을 그대로 유지하면서 지지체 등에 안정적으로 부착하여 의료계 등 다양한 분야에 안정적으로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 - 실시예 1의 제조 과정을 보여주는 공정 개념도 및 이에 의하여 제조된 실리카 구형입자의 SEM 사진
 도 2,3 - 실시예 2에 의하여 원포트(one-pot) 반응으로 바이오라세인이 내부에 담지된 실리카 입자(도 2) 및 표면에 바이오라세인이 layer by layer로 담지된 실리카 입자(도 3)의 사진
 도 4~6 - 실시예 1(도 4) 및 실시예 2(도 5,6)의 바이오라세인 담지체 제조과정에서 바이오라세인이 용출되는 단계를 보여주는 공정 개념도
 도 7 - 실시예 3의 바이오라세인이 담지된 실리카 박막코팅층을 형성하는 과정을 보여주는 공정 개념도
 도 8,9 - 실시예 3에서 바이오라세인이 담지된 실리카 박막이 코팅되기 전과 후의 섬유 표면을 보여주는 사진

도 10~12 - 비교예 및 실시예 1,2의 바이오라세인 담지된 실리카 입자의 열중량 분석 데이터 (도 10 : 대조군, 바이오라세인 담지하지 않은 실리카 구형입자 도 11 : 실시예 1, 바이오라세인 담지 실리카입자, 도 12 : 실시예 2, Layer-by-layer 바이오라세인 담지 실리카 입자)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0018] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0019] 본 발명은 섬유 등에 코팅 또는 담지가 가능한 다양한 형태의 바이오라세인 담지체를 제공하는 것을 특징으로 하며, 일 실시예로서 본 발명의 바이오라세인 담지체는, i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; ii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계; iii) 상기 구형입자를 세척 후 건조하는 단계; iv) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계; 및 v) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 세척 및 건조하는 단계;를 통하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 이를 자세히 설명하면, 먼저 바이오라세인을 담지하기 위한 지지체인 실리카 구형입자를 제조하기 위하여, 테트라메틸 오소실리케이트, 증류수 및 염산의 혼합용액을 준비한 후, 약 4℃의 냉장고 등에서 약 하루 정도 보관하여 에이징시킨다. 이 과정에서 상기 반응 물질들은 하기와 같은 반응식을 통하여 실리카를 합성하게 된다.
- [0021]
$$\text{Si}(\text{OCH})_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{CH}_3\text{OH}$$
- [0022] 이후, 오일에 상기 실리카 성분이 합성된 혼합용액을 떨어뜨리면 도 1과 같이 실리카 구형입자가 형성되게 된다. 이와 같이 형성된 실리카 구형입자를 에탄올 또는 증류수 등으로 잔류 오일이 모두 제거될 때까지 세척한 후 약 60℃에서 건조시키면 최종적으로 지지체로 작용하게 될 실리카 구형입자를 제조할 수 있다.
- [0023] 실리카 구형입자가 준비되면, 에탄올 등을 용매로 한 바이오라세인 용액에 준비된 실리카 구형입자를 첨가하여 상온에서 약 5~15시간 정도 교반하며 반응시킨 후, 0~10℃에서 교반 없이 50~70 시간 정도 반응시킴으로써, 실리카 구형입자 표면에 바이오라세인 성분을 충분히 흡착시켜 담지시킨다.
- [0024] 반응 후 담지되지 않은 바이오라세인을 증류수 등으로 세척하여 제거한 후 약 60℃에서 건조시키면 바이오라세인 성분이 담지된 실리카 구형입자를 얻을 수 있으며, 상기 제조방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더 등을 사용하여 섬유 표면에 코팅함으로써 최종적으로 바이오라세인 성분이 코팅된 섬유를 제조할 수 있다.
- [0025] 상기와 같은 방법을 통하여 소수성과 낮은 안정성으로 인하여, 섬유 등에 코팅한 형태로 활용하는 데 어려움을 겪었던 바이오라세인을 안정정적으로 활용할 수 있다.
- [0026] 한편, 본 발명은 바이오라세인의 담지 과정을 간소화하면서도 담지 효율을 높이기 위하여, 또 다른 형태의 바이오라세인 담지체를 제공하는 것을 특징으로 하며, 일 실시예로서 본 발명의 바이오라세인 담지체는, i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계; ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; iii) 상기 혼합용액을 미네랄 오일에 첨가하여 구형입자를 형성하는 단계; 및 iv) 상기 구형입자를 세척 및 건조하는 단계를 통하여 원포트(one-pot) 반응으로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 이를 자세히 설명하면, 먼저 지지체인 실리카 구형입자의 형성과 바이오라세인의 담지가 원포트(one-pot) 반응으로 동시에 이루어질 수 있도록, 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후, 약 70℃에서 혼합용액으로부터 에탄올 등의 용매를 증발시킨다. 이후, 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 약 4℃의 냉장고 등에서 약 하루 정도 보관하여 에이징시킨다.
- [0028] 그 다음, 오일에 상기 혼합용액을 떨어뜨리면 내부에 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자가 형성되게 된다. 이와 같이 형성된 실리카 구형입자를 에탄올 또는 증류수 등으로 잔류 오일이 모두 제거될 때까지 세척한 후 약 60℃에서 건조시키면 최종적으로 도 2와 같이 내부에 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자 분말을 제조할 수

있다. 이와 같은 방법을 통하여 바이오라세인 담지를 위한 반응시간을 효율적으로 감소시킬 수 있다.

- [0029] 한편, 상기 방법은 원포트(one-pot) 반응으로 바이오라세인 담지 과정을 간소화하는 효과는 있으나, 실리카 합성 과정에서 바이오라세인이 내부에 동시에 담지되면서 담지 효율이 떨어질 수 있다.
- [0030] 이에, 상기 바이오라세인의 담지 효율을 높이기 위하여, v) 상기 건조된 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가 후 반응시켜 구형입자 표면에 바이오라세인을 담지시키는 단계; vi) 상기 바이오라세인이 흡착된 구형입자를 포함하는 용액을 원심분리한 후 상층액을 제거하는 단계; 및 vii) 상기 상층액이 제거된 침전층 내 잔여 용매와 미담지 바이오라세인을 세척하는 단계;를 추가로 수행하여 상기 내부에 바이오라세인 담지된 실리카 구형입자 외부 표면에 바이오라세인을 다시 한번 담지하는 것이 바람직하다.
- [0031] 이때, 실리카 구형입자 표면에 바이오라세인이 layer-by-layer로 담지될 수 있도록, 상기 vii) 단계에서 잔여 용매를 세척한 후 얻은 구형입자에 상기 v)~vii) 단계를 한번 더 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0032] 이를 자세히 설명하면, 먼저 실리카 입자 내부에만 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자를 바이오라세인 용액에 첨가한 후, 상온 교반 조건에서 약 5~15시간 정도 교반하며 반응시킨다. 이후, 원심분리를 통하여 반응액을 상층액과 침전층으로 분리한 후, 상층액을 제거하고 침전층으로부터 잔여 에탄올을 세척하고 건조시킨다.
- [0033] 상기 건조된 실리카 입자를 다시 한번 바이오라세인 용액에 첨가하여 동일한 과정을 반복함으로써, 바이오라세인이 외부 표면에 layer-by-layer로 담지된 실리카 구형입자를 얻을 수 있다. 도 3은 표면에 바이오라세인이 layer-by-layer로 담지된 실리카 입자 사진으로서, 내부에만 바이오라세인이 담지된 실리카 입자에 비하여 담지량이 증가한 것을 육안으로도 확인할 수 있다.
- [0034] 상기 제조방법을 통하여 제조된 바이오라세인 담지체 구형입자를 바인더 등을 사용하여 섬유 표면에 코팅함으로써 최종적으로 바이오라세인 성분이 코팅된 섬유를 제조할 수 있다.
- [0035] 상기와 같은 방법을 통하여 실리카 구형입자 내부뿐만 아니라 외부 표면에도 바이오라세인이 고효율로 담지된 담지체를 간편하게 제조할 수 있다.
- [0036] 한편, 앞서 살펴본 실시예들과 같이 구형입자를 통하여 바이오라세인을 담지하는 경우, 오일 세척 과정에서 바이오라세인의 손실이 생길 수 있다. 도 4 내지 6은 실시예 1(도 4) 및 실시예 2(도 5, 6)의 바이오라세인 담지체 제조과정에서 바이오라세인이 용출되는 단계를 보여주는 공정 개념도로서, 모두 세척 단계에서 바이오라세인의 용출이 발생함을 알 수 있다.
- [0037] 이에, 바이오라세인의 손실을 최소화하기 위하여, 본 발명은 또 다른 형태의 바이오라세인 담지체를 제공하는 것을 특징으로 하며, 일 실시예로서 본 발명의 바이오라세인 담지체는, i) 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후 혼합용액으로부터 용매를 증발시키는 단계; ii) 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 에이징하는 단계; 및 iii) 상기 혼합용액을 섬유 표면에 코팅시키는 단계;를 통하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 이때, 상기 iii) 단계는, iii-1) 혼합용액에 섬유를 담귀 섬유 표면에 코팅액 층을 형성하는 단계; 및 iii-2) 상기 코팅액 층이 표면에 형성된 섬유를 건조시켜 용매를 증발시킴과 동시에 섬유 표면에 바이오라세인이 담지된 실리카 박막 코팅층을 형성하는 단계;를 통하여 이루어질 수 있다.
- [0039] 이를 자세히 설명하면, 먼저 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate) 및 바이오라세인 용액을 혼합한 후, 약 70℃에서 혼합용액으로부터 에탄올 등의 용매를 증발시킨다. 이후, 상기 용매를 증발시킨 혼합용액에 증류수 및 염산을 혼합한 후 혼합용액을 약 4℃의 냉장고 등에서 약 하루 정도 보관하여 에이징시킨다.
- [0040] 그 다음, 도 7에 도시된 것과 같이 상기 혼합용액에 섬유를 담귀 섬유 표면에 코팅액 층이 형성되도록 한 후, 상기 코팅액 층이 표면에 형성된 섬유를 건조시켜 용매를 증발시킴과 동시에 혼합액과 섬유 표면의 반응을 통하여 섬유 표면에 바이오라세인이 담지된 실리카 박막 코팅층이 형성되도록 할 수 있다.
- [0041] 이와 같은 방법을 통하여 오일 세척 과정에서 발생하는 바이오라세인의 손실없이 바이오라세인의 담지량을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 별도의 바인더를 사용하는 추가 공정 없이도 섬유 표면에 손쉽게 바이오라세인 담지체를 코팅할 수 있어 의료용 항균성 섬유를 손쉽게 제조할 수 있다.
- [0042] 이하 본 발명의 바이오라세인 담지 입자 제조방법의 일 실시예를 통하여 본 발명의 효과를 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 하나 이상의 구체예를 예시적으로 설명하기 위한 것으로 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

- [0043] 실리카 입자를 이용한 바이오라세인 담지체 제조
- [0044] 1) 테트라메틸오소실리케이트 3ml, 3차 증류수 1.5ml, 0.1M 염산 0.2ml를 혼합하여 10분간 초음파 처리한 후, 4℃의 냉장고에 하루 동안 보관하여 에이징하였다. 그 다음 미네랄 오일에 상기 혼합액을 떨어뜨려서 구형 입자를 형성한 후, 상기 형성된 구형 입자를 에탄올로 1차 세척후 3차 증류수로 오일이 다 제거될 때까지 세척하고, 60℃에서 건조하여 실리카 구형입자를 제조하였다.
- [0045] 2) 3mg/ml 바이오라세인 용액(에탄올 용매) 4ml (24% w/w)에 제조된 실리카 구형입자 입자 50mg을 첨가한 후, 상온에서 9 시간 동안 200rpm 속도로 교반하여 반응시켰다. 이후 4℃에서 교반 없이 60시간 동안 반응시킨 후, 반응 후 담지되지 않은 바이오라세인이 용출되지 않을 때까지 3차수로 세척하고 60℃에서 건조하여 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자를 제조하였다.

실시예 2

- [0046] 원포트 반응을 이용한 바이오라세인 담지체 제조
- [0047] 1) 테트라메틸오소실리케이트 9ml, 3mg/ml 바이오라세인 용액(에탄올 용매) 4.5ml를 혼합한 후, 상기 혼합용액으로부터 70℃에서 에탄올을 증발시켰다. 그 다음, 상기 혼합용액에 3차 증류수 4.5ml 및 0.1M 염산 0.6ml를 혼합하여 10분간 초음파 처리한 후, 4℃의 냉장고에 하루 동안 보관하여 에이징하였다.
- [0048] 이후 미네랄 오일에 상기 혼합액을 떨어뜨려서 구형 입자를 형성한 후, 상기 형성된 구형입자를 3차 증류수로 오일이 다 제거될 때까지 세척하고, 60℃에서 건조하여 내부에 바이오라세인이 담지된 실리카 구형입자를 제조하였다.
- [0049] 2) 제조된 실리카 입자 100mg을 3mg/ml 바이오라세인 용액(에탄올 용매) 8ml에 첨가한 후, 상온에서 9 시간 동안 200rpm 속도로 교반하여 반응시켰다. 이후, 원심분리를 통하여 상층액을 제거한 후, 상온에서 잔여 에탄올을 증발 건조시켰다.
- [0050] 3) 건조된 실리카 입자를 다시 3mg/ml 바이오라세인 용액(에탄올 용매) 8ml에 첨가한 후, 상온에서 9 시간 동안 200rpm 속도로 교반하여 반응시켰다. 이후, 원심분리를 통하여 상층액을 제거한 후, 상온에서 잔여 에탄올을 증발 건조시켜 바이오라세인이 외부 표면에 layer-by-layer로 담지된 실리카 구형입자를 제조하였다.

실시예 3

- [0051] 실리카 박막을 이용한 바이오라세인 코팅 섬유 제조
- [0052] 1) 테트라메틸오소실리케이트 9ml, 3mg/ml 바이오라세인 용액(에탄올 용매) 4.5ml를 혼합한 후, 상기 혼합용액으로부터 70℃에서 에탄올을 증발시켰다. 그 다음, 상기 혼합용액에 3차 증류수 4.5ml 및 0.1M 염산 0.6ml를 혼합하여 10분간 초음파 처리한 후, 4℃의 냉장고에 하루 동안 보관하여 에이징하였다.
- [0053] 2) 에이징된 혼합용액에 섬유를 담궈서 섬유 표면에 코팅액을 형성한 후 건조시켜 최종적으로 섬유 표면에 바이오라세인이 담지된 실리카 박막 코팅층을 형성하였다. 도 8, 9는 바이오라세인이 담지되기 전과 후의 섬유 표면을 보여주는 사진으로서, 섬유 표면에 실리카 박막이 코팅된 것을 확인할 수 있었다.
- [0054] [실험예]
- [0055] 실시예 1~3의 담지량 비교
- [0056] 대조군(바이오라세인 담지하지 않은 실리카 구형입자)과 실시예 1~2에 의하여 제조된 실리카 입자(실시예 1 : 바이오라세인 담지 실리카입자, 실시예 2 : Layer-by-layer 바이오라세인 담지 실리카 입자)의 열중량 변화를 측정된 분석 데이터를 도 10~12에 도시하였으며, 실시예 1~3의 담지량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 열중량 분석 데이터에 볼 수 있듯이, 대조군, 실시예 1, 실시예 2의 순서대로 바이오라세인의 담지량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0057] 또한, 하기 표에서 확인할 수 있듯이, 실시예 2가 실시예1에 비하여 거의 4배 정도 담지량이 증가한 것을 볼 수 있었으며, 실시예 3의 경우, 담지량을 직접적으로 측정할 순 없었지만, 세척 공정이 없어 담지 효율이 100%에 가까운 관계로, 담지량이 실시예 1,2에 비하여 훨씬 높을 것으로 예상할 수 있었다.

표 1

[0058]

실시예	담지량
실시예 1	3.14wt%
실시예 2 (원포트 담지 후 layer by layer 코팅)	12.09wt%
실시예3 (박막 코팅)	세척공정이 없어 담지효율 100%

[0059]

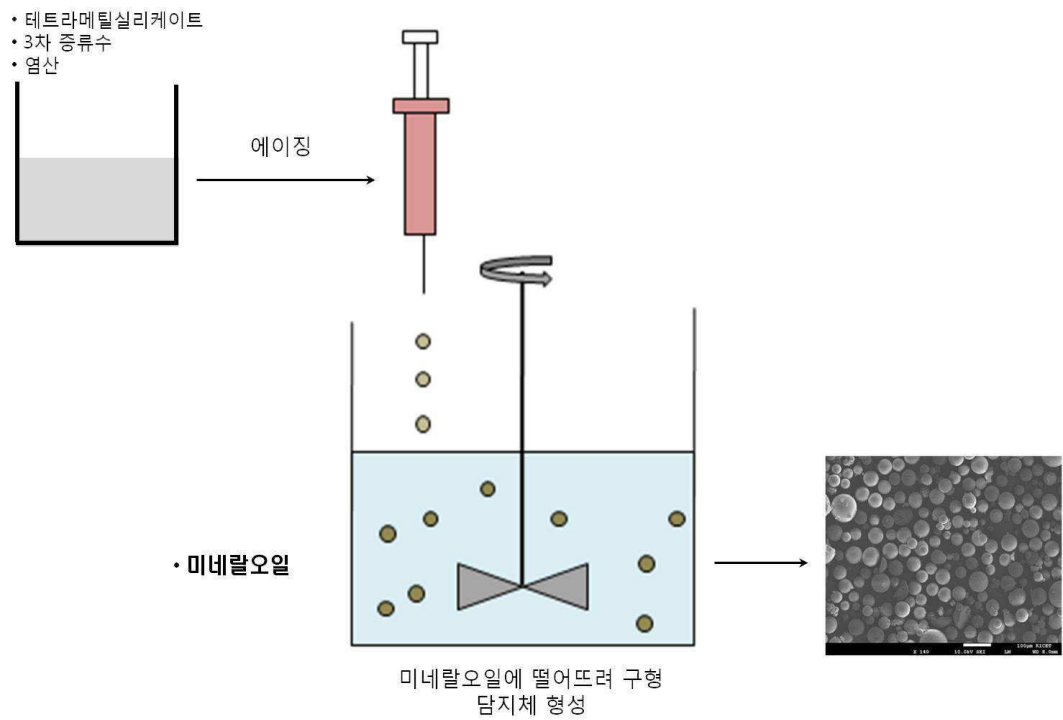
상기 실시예들에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 바이오라세인 담지체 및 바이오라세인 코팅 섬유의 제조방법은 종래의 소수성, 안정성 등으로 인하여 활용이 어려웠던 바이오라세인의 문제점을 해결하여, 바이오라세인을 다양한 분야에 안정적으로 활용할 수 있다.

[0060]

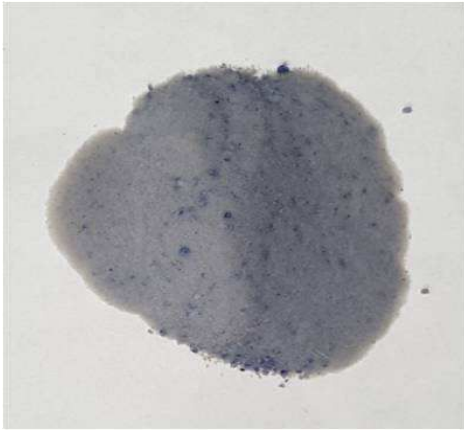
본 발명은 상술한 특징의 실시예 및 설명에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능하며, 그와 같은 변형은 본 발명의 보호 범위 내에 있게 된다.

도면

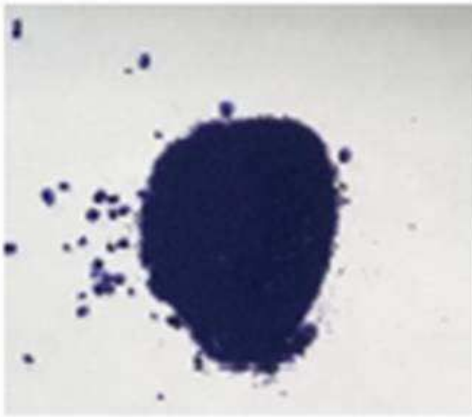
도면1



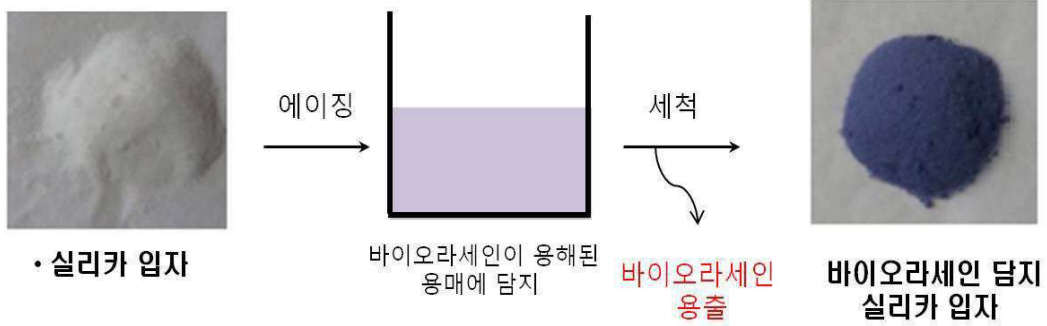
도면2



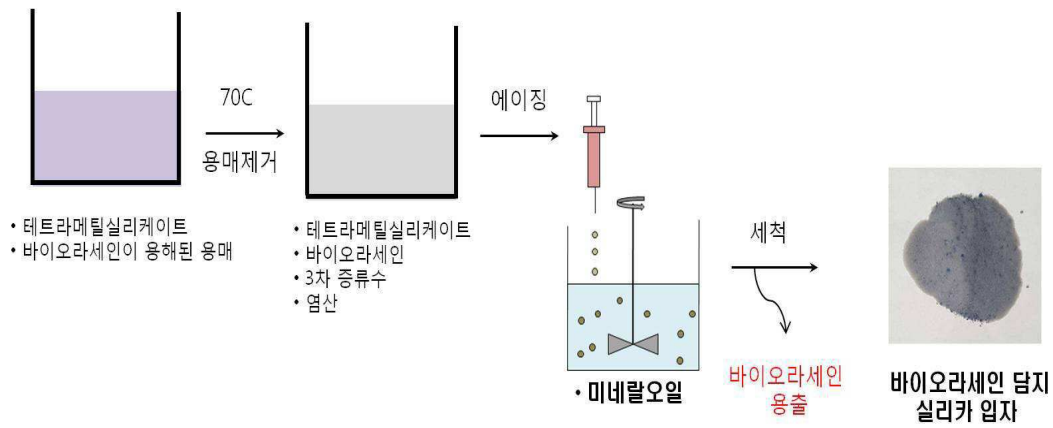
도면3



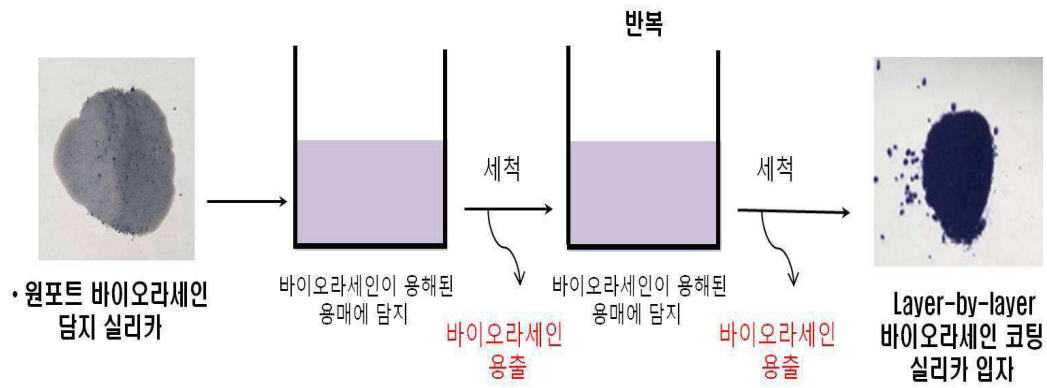
도면4



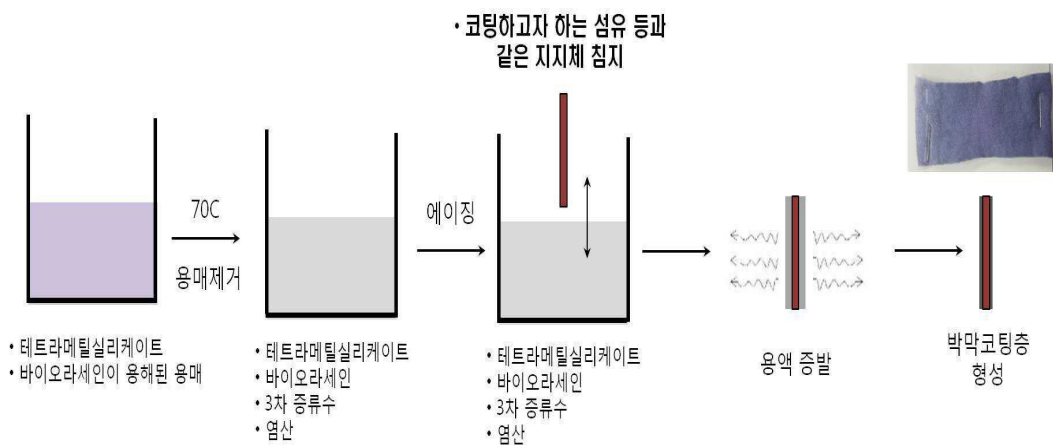
도면5



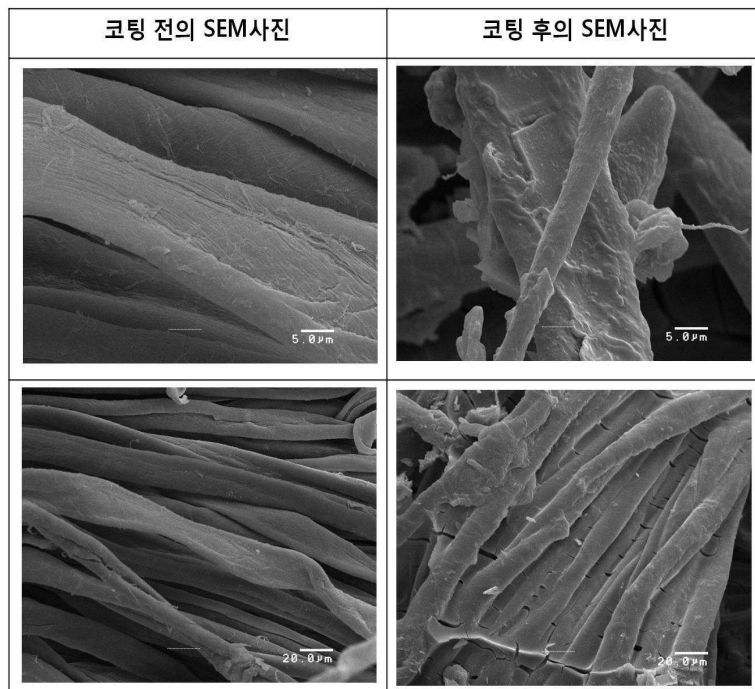
도면6



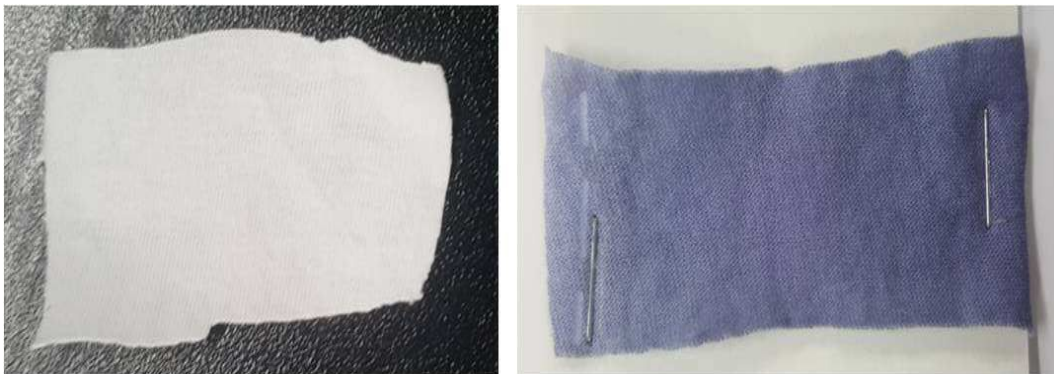
도면7



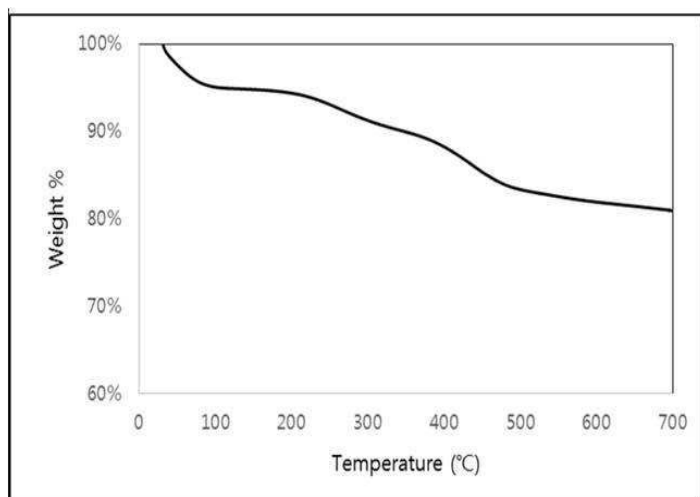
도면8



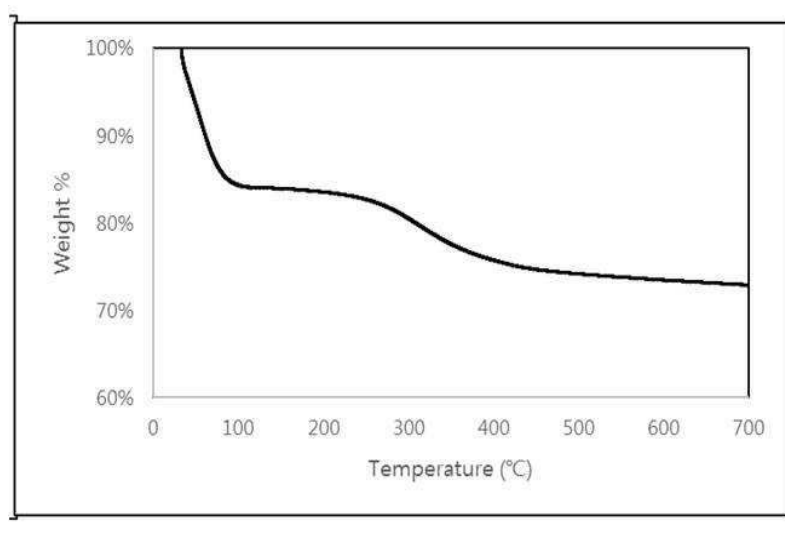
도면9



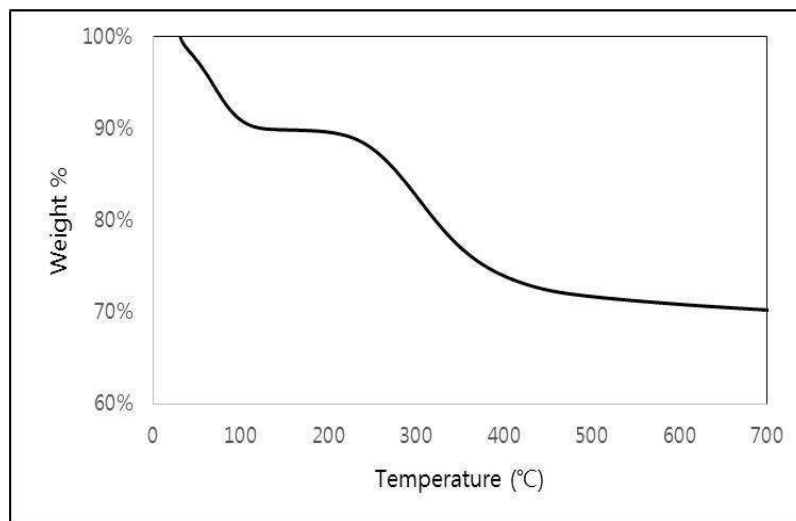
도면10



도면11



도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

상기 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법을

【변경후】

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법을