



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월14일
(11) 등록번호 10-1064345
(24) 등록일자 2011년09월05일

(51) Int. Cl.

A61K 9/48 (2006.01) A61K 47/38 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7017712

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월19일

심사청구일자 2008년07월17일

(85) 번역문제출일자 2005년09월21일

(65) 공개번호 10-2006-0002839

(43) 공개일자 2006년01월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/008411

(87) 국제공개번호 WO 2004/084627

국제공개일자 2004년10월07일

(30) 우선권주장

10/394,989 2003년03월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

Enzyme Microb. Technol., vol. 1, pp. 26-30
(1979)*

J. Am. Chem. Soc., vol. 124, pp. 4974-4975(2002)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 26 항

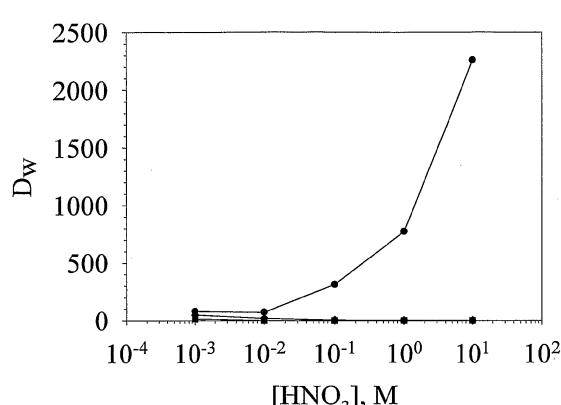
심사관 : 이예리

(54) 셀룰로오스 매트릭스 캡슐화 및 방법

(57) 요 약

활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스 및 재생 셀룰로오스 매트릭스 중에 활성 물질을 캡슐화하는 방법이 개시된다. 활성 물질의 분포는 재생 셀룰로오스 내에서 실질적으로 균질한 것이 바람직하다. 재생 셀룰로오스는 (i) 분자량이 원료 셀룰로오스의 분자량과 거의 동일하고, (ii) 원료 셀룰로오스에 비하여 치환기의 양이 실질적으로 증가하지 않으며, (iii) 내포된 이온성 액체 분해 생성물이 실질적으로 존재하지 않는다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

튜너 메간 비.

미국 알라바마 35401 투스칼루사 14 애비뉴 1220

스와콜로스키 리처드 페트릭

미국 알라바마 35486 투스칼루사 사서함 864882

로저스 로빈 돈

미국 알라바마 35401 투스칼루사 어듀본 프레이스

32

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

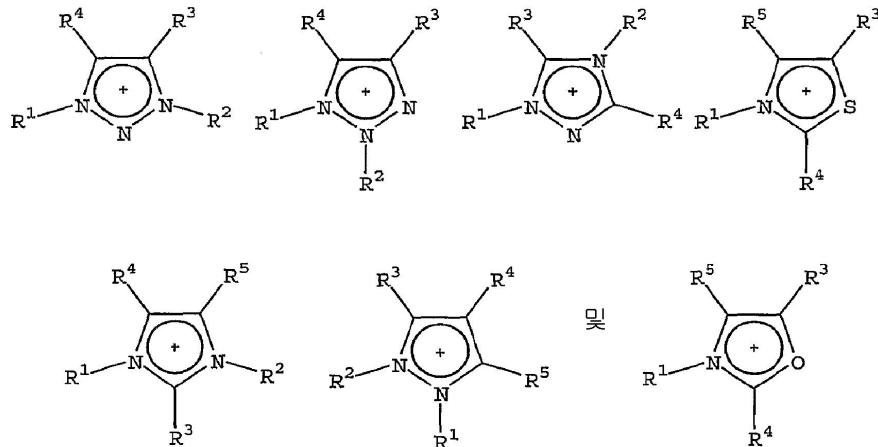
청구항 6

(a) 150°C 미만의 온도에서 용융되는 용융된 친수 이온성 액체 용매에 용해된 셀룰로오스와 상기 용매에 균일하게 용해 또는 분산된 활성 물질로 이루어진 조성물을 제공하는 공정과,

(b) 상기 조성물을 상기 이온성 액체와 혼화성인 상기 셀룰로오스에 대한 액체 비용매와 혼합하여, 재생 셀룰로오스 고체상과 이온성 액체상을 생성시킴으로써 상기 생성된 재생 셀룰로오스 고체상 내에 상기 활성 물질이 캡슐화되어 균일하게 분산되도록 하는 공정과,

(c) 재생된 셀룰로오스 고체상을 수집하는 공정을 포함하고,

상기 친수 이온성 액체에는 물, 비이온성 유기 용매 및 질소 함유 염기가 5 중량% 미만 존재하며, 상기 친수 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 구성되고, 상기 양이온은 다음의 화학식으로 나타낸 군으로부터 선택되는 화학식에 해당하며,



(상기 각 식에 있어서,

R¹ 및 R²는 각각 C₁~C₆ 알킬기 또는 C₁~C₆ 알콕시알킬기이고,

R³, R⁴, R⁵ (R³~R⁵)는 각각 하이드리도기, C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시알킬기, 또는 C₁~C₆ 알콕시기이다)

상기 친수 이온성 액체의 상기 음이온은 할로겐, 과염소산염, 슈도할로겐 또는 C₁~C₆ 카르복실산염 음이온이고,

상기 활성 물질은 상기 비용매에 5% 미만의 정도로 가용성이고,

상기 재생된 셀룰로오스는 분자량이 상기 공정 (a)의 셀룰로오스의 90%이고, 이온성 액체 분해 생성물이 존재하지 않는 것이며,

상기 공정 a)에서 상기 활성 물질을 상기 친수 이온성 액체에 용해 또는 분산시키기 전에, 상기 액체 비용매에 불 hòa성이고, 탄소 원자에 공유 결합된 1개 이상의 불소 원자를 함유하는 소수 (疎水) 이온성 액체로 피복시키거나, 또는

상기 공정 a)에서 상기 셀룰로오스를 상기 친수 이온성 액체에 용해시키고, 실온으로 냉각시킨 다음, 상기 활성 물질을 첨가하는 것인

활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체는 -44 내지 120°C의 온도에서 용융되는 것인 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 셀룰로오스에 대한 상기 이온성 액체와 혼화성인 상기 비용매는 물과도 역시 혼화성인 것인 제조 방법.

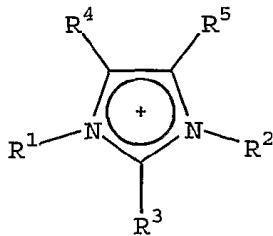
청구항 9

제6항에 있어서, 상기 음이온은 할로겐 또는 슈도할로겐인 것인 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 양이온은 다음 화학식 A에 해당하는 구조를 가진 N,N-1,3-디-C₁~C₆ 알킬 이미다졸륨 이온인 것인 제조 방법.

[화학식 A]



청구항 11

제10항에 있어서, 상기 R¹, R², R³, R⁴, 또는 R⁵기 중의 하나는 메틸인 것인 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, R¹은 C₁~C₄-알킬기인 것인 제조 방법.

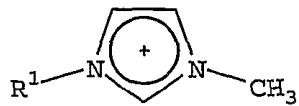
청구항 13

제12항에 있어서, 상기 R³~R⁵기는 각각 하이드리도기인 것인 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 양이온은 다음 화학식 B에 해당하는 구조를 가진 것인 제조 방법.

[화학식 B]



청구항 15

제9항에 있어서, 상기 음이온은 염화물 이온인 것인 제조 방법.

청구항 16

제6항에 있어서, 상기 셀룰로오스는 초기에 상기 용액 중에 10 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 이온성 액체 및 물과 혼화성인 상기 셀룰로오스에 대한 상기 액체 비용매는 물, 알코올 또는 케톤인 것인 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 액체 비용매는 물인 것인 제조 방법.

청구항 19

제6항에 있어서, 상기 (b)의 혼합 공정은 상기 조성물을 다이를 통하여 상기 비용매 내에 압출함으로써 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 20

제6항에 있어서, 상기 활성 물질은 미생물 세포, 제초제, 살충제, 살균제, 동물 또는 곤충 기피제, 식물 성장 조절제, 비료, 향미 조성물, 촉매, 광활성제, 지시약, 염료 및 UV 흡착제로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

제6항에 있어서, 상기 소수 이온성 액체는 상기 액체 비용매에 불용성인 것인 제조 방법.

청구항 23

재생 셀룰로오스 매트릭스 중에 균질하게 분포되어 있는 소수 이온성 액체로 피복된 활성 물질을 포함하는 활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스로서,

상기 재생 셀룰로오스는 (i) 문자량이 원료 셀룰로오스의 90% 이내이고, (ii) 원료 셀룰로오스에 비하여 치환 기의 양이 증가하지 않으며, (iii) 내포된 이온성 액체 분해 생성물이 존재하지 않는 것인,

활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스.

청구항 24

제23항에 있어서, 셀룰로오스 : 활성 물질의 중량비가 1000:1 내지 1:2인 활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 활성 물질은 미생물 세포, 제초제, 살충제, 살균제, 동물 또는 곤충 기피제, 식물 성장 조절제, 비료, 향미 조성물, 촉매, 광활성제, 지시약, 염료 및 UV 흡착제로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제20항에 있어서, 상기 살균제는 살진균제이고, 상기 향미 조성물은 착향제 (flavor)를 포함하며, 상기 촉매는 효소인 것인 제조 방법.

청구항 29

제25항에 있어서, 상기 살균제는 살진균제이고, 상기 향미 조성물은 착향제 를 포함하며, 상기 촉매는 효소인 것인 활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스.

청구항 30

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체는 -10°C 내지 100°C 의 온도에서 용융되는 것인 제조 방법.

청구항 31

제6항에 있어서, 극초단파 조사를 통하여 공정 (a)의 상기 조성물을 가열하는 공정을 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 32

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체의 음이온은 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물인 것인 제조 방법.

청구항 33

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체의 음이온은 티오시안산염, 시안산염, 풀민산염 (fulminate) 또는 아지드인 것인 제조 방법.

청구항 34

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체의 음이온은 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 부티르산염, 헥사노산염, 말레산염, 푸마르산염, 옥살산염, 락트산염 또는 피루브산염인 것인 제조 방법.

청구항 35

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

관련 출원 상호 참조

[0002]

이 출원은 2002년 9월 27일자로 출원된 일부 계속 출원 제10/256,521호로서, 2001년 10월 3일자로 출원된 임시 출원 제60/326,704호로부터의 우선권을 주장한다.

[0003]

본 발명은 신규 재료와 셀룰로오스 매트릭스 (matrix) 내에 분자성 나노 크기의 거시 재료를 혼입(混入)시킴으로써 상기 재료를 제조하는 신규의 방법을 제공한다. 상기 방법은 이온성 액체 용매 중에 용해된 셀룰로오스를 재생 용액 중에서 재생시킴으로써 셀룰로오스 조직 내에 활성 고체 물질을 캡슐화 또는 고정화하는 것을 포함한다. 상기 활성 물질은 초기에는 용액 또는 분산액 중 어느 한 가지로 이온성 액체 또는 재생 용매 중에 존재할

수 있다. 본 발명은 분자 캡슐화와, 효소, 나노 입자 및 거시 성분을 비롯한 대립자(大粒子)들의 내포(內包), 그리고 광범위한 형태학적 형태의 벌크 (bulk) 재료의 생성에 적용할 수 있다.

배경 기술

- [0004] 화학 공정, 생화학 공정 및 분리 공정에 있어서 통상의 유기 용매의 대체물로서의 이온성 액체의 용도가 증명되어 왔다. 그레내처 (Graenacher)는 미국 특허 제1,943,176호에서, 특히 피리딘 등의 질소 함유 염기의 존재하에 액체 염화N-알킬피리디늄 또는 염화N-아릴피리디늄 중에서 셀룰로오스를 가열하여 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법을 최초로 제안하였다. 그러나, 그 당시 용융염계는 다소 난해하였었기 때문에, 이 발견은 거의 실용적 가치가 없는 발명으로 취급되어 온 것 같다. 이 최초의 연구는 이온성 액체가 원래 알려져 있지 않았고, 일종의 용매로서의 이온성 액체의 적용 및 가치가 파악되지 않았던 시절에 행하여졌던 것이다.
- [0005] 이온성 액체는 현재 단지 이온화종을 함유하고, 융점이 대체로 150°C 이하, 더 좋기로는 100°C 이하인 양호하게 확립된 일종의 액체이다. 기타 다수의 종류가 알려져 있지만, 대부분의 경우에 이온성 액체 (IL)는 통상 암모늄, 이미다졸륨 또는 피리디늄 이온인 1종 이상의 양이온을 함유하는 유기염류이다. 셀룰로오스의 용해에 사용할 수 있는 이온성 액체의 범위는 2001년 10월 3일자로 출원된 임시 출원 제60/326,704호로부터의 우선권 주장하에 2002년 9월 27일자로 출원된 "이온성 액체를 이용하는 셀룰로오스의 용해 및 가공법 (Dissolution and Processing of Cellulose Using Ionic Liquid)"이라는 명칭의 미국 특허 출원 제10/256,521호 및 문현 [Swatloski *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124 : 4974-4975]에 개시되어 있다.
- [0006] 구리암모늄 (cuprammonium)법 및 크산테이트 (xanthate)법을 비롯한 종래의 셀룰로오스 용해법은 대개 성가시거나 비용이 많이 들고, 통상적으로 이온 강도가 높은 특수 용매의 사용을 요하며, 비교적 불편한 조건하에서 사용된다. [Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Fourth Edition 1993, volume 5, p.476-563] 그러한 용매로서는 이황화탄소, N-메틸모르폴린-N-옥사이드 (NMMNO), N,N-디메틸아세트아미드 및 염화리튬 (DMAC/LiCl)의 혼합물, 디메틸이미다졸론/LiCl, 농(濃)무기염 수용액 [ZnCl₂/H₂O, Ca(SCN)₂/H₂O], 농황산 (H₂SO₄/H₃PO₄) 또는 용융염 수화물 (LiClO₄ · 3H₂O, NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O)을 들 수 있다.
- [0007] 이러한 종래의 셀룰로오스 용해법들은 셀룰로오스 고분자 골격을 깨뜨려 분자당 약 1500 이상의 고유한 글루코스 단위 수보다 오히려 분자당 평균 약 500 내지 약 600 글루코스 단위를 함유하는 재생 생성물을 생성한다. 그 밖에, 레이온 제조 방법에 사용되는 바와 같은 방법은 크산테이트 중간체를 경유하여 진행하며, 크산테이트기 함유 셀룰로오스에서와 같이 약간의 잔류 유도성 (글루코스에 결합된 치환기) 글루코스 잔기를 잔류시키는 경향이 있다.
- [0008] 예컨대, 미국 특허 제5,792,399호는 폴리에틸렌이민(PEI)을 함유한 재생 셀룰로오스를 제조하기 위한 셀룰로오스의 N-메틸모르폴린-N-옥사이드 (NMMNO) 용액의 용도를 교시하고 있다.
- [0009] 상기 특허는 용해에 앞서 셀룰로오스의 분자량을 감소시키기 위하여 효소 셀룰라아제에 의한 전처리를 활용하여 야 한다는 것을 교시하고 있다. 그 밖에, 용해에 사용된 온도에서 NMMNO를 분해하여 셀룰로오스 용액으로부터 스텁 중류에 의하여 제거시킬 수 있는 분해 생성물인 N-메틸모르폴린을 생성한다는 것을 교시하고 있다. PEI의 존재가 NMMNO의 분해를 감소시킨다고 언급되어 있다.
- [0010] 용해 셀룰로오스를 제공할 수 있는 기타 종래의 방법은 셀룰로오스에 결합되어 잔류하도록 하는 치환기를 형성 시킴으로써 행할 수 있는데, 여기서는 아세테이트 및 부티레이트 에스테르와 유사한 셀룰로오스 에스테르가 제조되거나, 카르복시메틸, 메틸, 에틸, C₂~C₃ 2-히드록시알킬 (히드록시에틸 또는 히드록시프로필) 또는 이와 유사한 기가 셀룰로오스 중합체에 첨가된다. 또한, 이러한 유도체(치환기) 형성도 역시 일반적으로 셀룰로오스 중합도를 감소시키므로, 그 결과 생성된 생성물은 그 원료인 셀룰로오스보다 더 적은 셀로비오스 (cellobiose) 단위를 함유한다.
- [0011] 따라서, 링코 (Linko)와 그의 공동 연구자는 염화N-에틸피리디늄 (NEPC) 및 디메틸포름아미드의 혼합물 중에서 비교적 저분자량 셀룰로오스 (DP=880)를 용해하고, 이어서 30°C로 냉각시켜서, 여러 가지 미생물 세포를 상기 용액 중에 혼입시킨 다음, 물과 혼합하여 셀룰로오스를 고체 형태로 재생시키는 것을 보고하였다. [Linko *et al.*, Enzyme Microb. Technol., 1: 26-30 (1979).] 이 연구 그룹은 NEPC 및 디메틸су 폴리아이드의 혼합물 중에 용해된 1% 셀룰로오스 용액 중에서 효모 세포의 내포법 뿐 아니라 수종의 유기 용매에 용해된 7.5 내지 15% 셀룰로오스 디아세테이트 또는 트리아세테이트를 사용하는 내포법도 역시 보고하였다. [Weckstrom *et al.*, in Food Engineering in Food Processing, Vol. 2, Applied Science Publishers Ltd., pages 148-151 (1979).]

- [0012] 내포된 재료는 조절 방출계로부터 구조 개질제 및 센서 또는 반응성 재료에 이르기까지 용도가 광범위하다. 상기 내포된 재료는 막, 피복제 또는 캡슐제로서 제제될 수 있다. 유화 중합, 계면 중합, 용질 분리, 유화, 겔화, 분무 견조, 진공 피복 및 다공성 입자 표면에의 흡착을 비롯한 캡슐화 생성물의 제조 방법은 알려져 있다.
- [0013] 통상의 사용 재료로는 중합체류, 하이드로콜로이드류, 당류(糖類), 왁스류, 지방류, 금속류 및 금속 산화물류를 들 수 있다.
- [0014] 액체 재료를 조절 방출시키기 위한 막, 피복제 또는 캡슐제의 용도는 그래픽 아트 재료, 의약, 식품 및 살충제 제형의 제조를 비롯한 농약 및 비농약 기술 분야에서 잘 알려져 있다.
- [0015] 농업에 있어서, 조절 방출 기법은 제초제, 살충제, 살진균제, 살균제 및 비료의 효능을 향상시켜 왔다. 비농업적 용도로는 캡슐화 염료, 잉크, 의약, 착향제 및 향료를 들 수 있다.
- [0016] 가장 일반적인 형태의 조절 방출 재료는 피복된 액적(液滴) 또는 미소 캡슐제, 다공성 및 비다공성 입자를 비롯한 피복된 고체 및 피복된 고체 입자 덩어리이다.
- [0017] 어떤 경우에는, 캡슐을 물과 접촉하도록 두었을 때에 캡슐화 재료를 방출시키는 수용성 캡슐화 필름이 바람직하다. 기타의 피복제들은 캡슐제가 외력에 의하여 파열되거나 분해될 때에 내포된 재료가 방출하도록 설계된다. 그 밖에, 피복제들은 다공성이며 기공을 통한 확산에 의하여 내포된 재료를 저속으로 주변 매체에 방출한다.
- [0018] 재료들은 그 재료들이 계면 활성제와 혼합된 유기 용매에 용해하여 유화성 농축물로서 또는 유성화제 (oily agent)로서 제제되어 왔다. 고체 형태에 있어서, 살충제는 그 살충제가 미분상(微粉狀) 무기질 또는 분말 또는 과립으로서 규조토에 흡착되어 있는 습윤성 분말제로서 제제되어 왔다.
- [0019] 그러나, 이들 종래의 제형들은 유탁액 중에 사용된 유기 용매 또는 습윤 분말제로부터 발생하는 분말에 의하여 야기되는 환경 오염 등의 여러 가지 문제를 일으킨다. 나아가, 이들 제형이 장기간의 잔류 효능을 나타내게 하려면, 보통의 용도에 사용되는 것보다 훨씬 더량이 필요하며, 이 증가량은 환경에 영향을 주거나 안전 문제를 일으킬 수 있다. 활성 살충 성분을 캡슐화하는 기타 종래의 미소 캡슐제들은 계면 중합 반응을 통하여 얻게 되며, 제조 방법의 관점에서 또는 효율적으로 안정화시킨 살충제로서 이상적이 아니다.
- [0020] 그러므로, 장기간에 걸쳐 고도의 효능을 유지하는 제형이 강력히 요구되고 있다. 이러한 배경하에, 유화 농축물인, 계면 중합 또는 습윤 분말제를 효율적으로 대체할 수 있고, 사용하기에 더 안전한, 보다 우수한 미소 캡슐화 제제를 개발하고자 하는 연구 및 개발이 현재 활발히 이루어지고 있다.
- [0021] 고체 지지체 표면에서의 효소 내포법은 효소 변형에 있어서 안정성 및 분리 특성을 향상시키기 위한 잘 확립된 기법이다.
- [0022] 고체 지지체 표면에서의 효소의 내포법은 pH 및 온도에 대한 안정성을 개선할 수 있으며, 반응 혼합물로부터 효소를 분리하고 센서용 효소 전극을 형성시키는 데에 도움이 될 수 있다.
- [0023] 효소를 고정화하는 데에는 4 가지 유용한 주요 방법, 즉 흡착법, 공유 결합법, 내포법 및 막 구속법이 있다. 통상의 고정화 방법은 셀룰로오스 비드 (beads)를 알카리 조건하에 브롬화시아노겐과 반응시키는 다당류 활성화를 사용하는 것이다. 그리고 나서, 생성된 중간체를 가용성 효소와 공유 결합시킨다. 예를 들면, 락타아제, 페니실린 아실라아제 및 아미노아실라아제 효소를 들 수 있다.
- [0024] 효소의 겔 또는 섬유 내의 내포법은 저분자량 기질 및 생성물에 관련된 방법에 사용하기에 편리한 방법이다. 내포법은 미생물, 동물 및 식물 세포를 고정화하는 데 특상의 방법이다. 알긴산칼슘이 널리 이용된다. 효소는 디클로로메탄 중에서 효소와 아세트산셀룰로오스의 유액(乳液)을 형성시키고, 이어서 섬유를 압출함으로써 효소를 아세트산셀룰로오스 섬유 내에 내포시킬 수 있다.
- [0025] 내포 효소법은 용도가 다양하지만, 내포 효소는 제조하기가 기술적으로 어렵고 중간 내지 고가의 비용이 든다. 따라서, 내포 효소의 신규한 제조 방법이 요구된다.
- [0026] 이하의 설명은 IL에 대해서는 용해성이고 셀룰로오스 및 활성 물질에 대해서는 비용매인 재생 액체 중에, 활성 물질을 함유하는 IL/셀룰로오스 용액을 분산 및 재생시킴으로써, 재료가 캡슐화되어 있는 셀룰로오스 매트릭스를 제조하는 방법을 설명하고 있다. 활성제가 내포되는 비드 및 섬유 형성에 본 발명이 이용될 수 있다는 것은 이 기술 분야의 숙련자에게 자명하게 될 것이다.
- [0027] **발명의 간단한 요약**

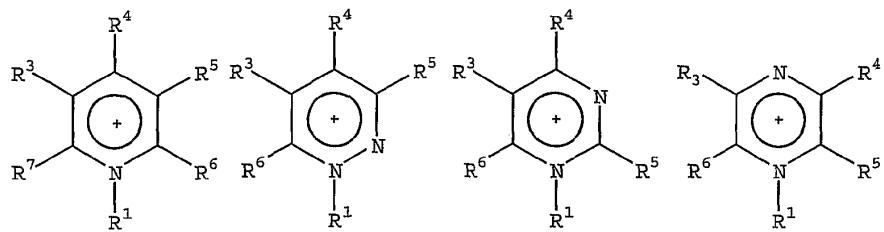
- [0028] 본 발명은 활성 물질이 캡슐화되어 있는 재생 셀룰로오스와, 활성 물질이 재생 셀룰로오스 매트릭스 전체에 걸쳐 분포되어 있는 재생 셀룰로오스 매트릭스를 제조하기 위한 활성 물질의 캡슐화 방법에 관한 것이다. 활성 물질의 분포는 재생 셀룰로오스 매트릭스 내에서 실질적으로 균질한 것이 좋다.
- [0029] 상기 재생 셀룰로오스는, (i) 분자량이 원료 셀룰로오스와 거의 동일하고 중합도 (DP)가 일반적으로 약 1200이 며, (ii) 실질적으로 치환기와 내포된 이온성 액체 분해 생성물이 존재하지 않는다. 캡슐화시킬 재료 (활성 물질)를 물, 유기 용매 또는 질소 함유 염기가 실질적으로 존재하지 않고, 용해된 셀룰로오스를 함유하는 친수(親水) 이온성 액체 중에 좋기로는 균질하게 분산시키거나, 또는 용해시키고, 이어서 활성 물질이 셀룰로오스 매트릭스에 좋기로는 균질하게 분산된 고체로서 상기 셀룰로오스를 재형성 (재생)시킨다.
- [0030] 본 방법은 셀룰로오스 매트릭스 중에 캡슐화하기에 바람직한 다수의 고체 물질을 함유하는 복합재를 형성하는데에, 특히 물 또는 기타 일반 용매에 불용성인 활성 물질, 예컨대 나노 입자 또는 거시 재료를 혼입하는 데에 장점이 있다.
- [0031] 이 방법에 의하여 제조되는 매트릭스들은 물 등의 액체 매질 중에서 팽윤하면서 외각을 통하여 주변 매체로의 확산에 의하거나, 셀룰로오스 매트릭스 구조체의 느린 조절 분해에 의하거나, 또는 상기 매트릭스 내부로부터의 활성 물질의 느린 용해에 의하여 캡슐화된 재료의 저속 방출을 일으킬 수 있다.
- [0032] 캡슐화에 적합한 재료로서는, 제초제, 살충제, 살진균제, 살균제, 동물과 곤충 및 조류 기피제, 식물 성장 조절제, 비료, 착향 및 향미 조성물, 촉매, 광활성제, 지시약, 염료 및 UV 흡수제 등의 화학-생물학적 제제를 들 수 있다.
- [0033] 캡슐화 조성물의 최종적인 형태학적 형태는 재생 방법 및 그 재료의 목적하는 용도에 좌우된다. 예컨대, 여과용 또는 분리용의 경우에는 고표면적의 비드, 원주체 또는 플록체 (floc)를 제조할 수 있으나, 막 또는 센서용의 경우에는 박막을 제조할 수 있다.
- [0034] 고체 지지체 표면에 생체 분자를 내포시키는 방법은 특히 효소 및 전세포(全細胞)의 경우 pH 및 온도 안정성을 향상시키는 데에 잘 학립된 기법이다. 셀룰로오스 지지체 내부에의 생체 분자의 내포법은 신규의 감지 및 탐지용 재료를 생성할 수 있다.
- [0035] 거시 자철광 (magnetite) 입자들을 셀룰로오스 내에 혼입시켜 자기적으로 개질된 재료를 제조할 수 있다. 이들 재료는 단백질 및 금속 추출 또는 탐지용의 자기(磁氣) 유동층 추출법에서의 용도가 많다.

발명의 상세한 설명

- [0036] 본 발명은 본 명세서에서 활성 물질이라고 일컫는 광범위한 재료의 캡슐화 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방법은 재생 셀룰로오스 매트릭스 전체에 걸쳐 실질적으로 균질하게 분포된 활성 물질을 제공하도록 효율적으로 실시될 수 있다. 상기 방법은 실질적으로 물, 유기 용매, 또는 질소 함유 염기가 존재하지 않는 용해된 셀룰로오스를 함유하는 친수 이온성 액체 중에 셀룰로오스를 분산 또는 용해시키고, 이어서 상기 셀룰로오스를 활성 물질이 고체 매트릭스 중에 분산된 매트릭스로서 재형성시키는 캡슐화 방법을 사용한다. 그 결과 생성되는 재료는 재생 셀룰로오스 매트릭스 전체에 걸쳐 실질적으로 균질하게 분산된 활성 물질을 함유한다.
- [0037] 셀룰로오스 매트릭스 내에 분자성, 나노 크기 및 거시 재료를 혼입하는 신규 재료의 제조 방법이 제시된다. 제시된 방법은 셀룰로오스 및 활성 성분이 모두 불용성이거나 용해되기 어려운, 즉 실질적으로 불용성인 재생 용액 중에서 활성 고체 물질을 함유하는 친수성 이온성 액체 (IL) 용액으로부터 고분자 매트릭스를 재생시키는 활성 물질의 캡슐화법이다.
- [0038] 더욱 구체적으로 말하자면, 상기 방법은 친수 이온성 액체 중에 용해 또는 분산된 셀룰로오스 및 활성 물질을 함유하는 균질한 조성물을 제공하는 공정을 포함하는데, 이러한 이온성 액체에는 실질적으로 물, 비이온성 유기 용매 또는 질소 함유 염기가 존재하지 않고, 용해된 셀룰로오스가 함유된다.
- [0039] 상기 조성물을 상기 셀룰로오스와 활성 물질이 모두 실질적으로 불용성인 액체 비용매 희석제와 접촉시켜 액체 상 및 활성 물질을 캡슐화하는 매트릭스인 재생 셀룰로오스 고체상을 형성시킴으로써, 활성 물질이 캡슐화되어 있는 셀룰로오스를 포함하는 복합재 재료가 생성된다. 그 후에, 잔류하는 친수 이온성 액체를 제거하는 것이 좋다. 활성 물질의 예로서는, 수불용성 금속 추출 용매의 혼합물, 수불용성 염료, 생체 분자, IL 용액에 분산되어 물리적으로 혼탁액 또는 콜로이드를 형성하거나 또는 그 성분들을 IL 용매 중에 용해한 다음 복합체 재료를 재생시킴으로써 혼탁액 또는 콜로이드를 형성할 수 있는 직경 5 마이크론 (거의 구형(球型)이 아니면 최대 크기)

의 자劄광 입자를 들 수 있다.

- [0040] 활성 물질은 재생 셀룰로오스의 매트릭스 중에 실질적으로 균질하게 분산되는 것이 좋다. 상기 재생 고체 셀룰로오스는 (i) 분자량이 원료 셀룰로오스와 거의 동일하고 중합도 (DP)가 일반적으로 약 1200 이상이다. 상기 재생 셀룰로오스에는 (ii) 원료 셀룰로오스에 비하여 실질적으로 증가된 양의 치환기와 내포된 이온성 액체 분해 생성물이 존재하지 않는다.
- [0041] 상기 용해 및 재생 중에는 소량의 셀룰로오스 가수 분해가 일어날 수 있다. 그러나, 재생 후의 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 용해 및 재생 전의 셀룰로오스의 약 90%이다. 이러한 결과는 출발 셀룰로오스를 용해하기 위하여 NMMNO의 존재하에 셀룰라아제로 처리하는 미국 특허 제5,792,399호의 결과와는 정반대의 결과이다.
- [0042] 재생 셀룰로오스에 실질적으로 존재하지 않는 재생 셀룰로오스의 치환기라 함은 IL에 용해되었던 셀룰로오스 중에 존재하지 않는 치환기들을 말한다. 즉, 예컨대 천연 셀룰로오스의 히드록실기는 산화되어 케톤, 알데히드 또는 카르복실산 등의 옥소 (C=O 결합이 있는 치환기) 작용기를 형성할 수 있으며, 천연 셀룰로오스는 그러한 작용기를 많이 함유할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용해/재생법은 원래 존재하였던 것보다 수 퍼센트 이상 더 많은 작용기를 형성하지 않는다. 재생 산화 셀룰로오스 U.S.P. (Regenerated Oxidized Cellulose U.S.P. (ROC)) 등의 고농도의 옥소 작용기를 함유하는 산화 셀룰로오스를 출발 재료로 사용하는 경우, 재생 셀룰로오스는 용해 및 재생 후에 이들 공정을 실시하기 전에 존재하였던 바와 거의 동일한 양 (예컨대, ROC의 경우 카르복실기 약 18 대지 24 퍼센트)의 작용기를 다시 함유한다.
- [0043] 재생 셀룰로오스에 실질적으로 존재하지 않는 재생 셀룰로오스의 또 다른 치환기로는 다른 공정에서 셀룰로오스를 용해하는 데 사용되는 크산테이트기, C₂~C₃ 2-히드록시알킬기 (예컨대, 2-히드록시에틸기 및 2-히드록시프로필기)와 아세틸 및 부티릴 등의 카르복실기와 같은 치환기들이 있다.
- [0044] 본 발명에서 사용되는 친수 이온성 용액은 물, 물 또는 알코올 혼화성 유기 용매 또는 질소 함유 염기가 실질적으로 존재하지 않으며, 용해된 셀룰로오스를 함유한다.
- [0045] 상기 용액 중에 존재하지 않는 것으로 생각되는 유기 용매로서는, 디메틸솔록사이드, 디메틸포름아미드, 아세트아미드, 헥사메틸 포스포라미드, 에탄올, 메탄올, 1- 또는 2- 프로판올, tert-부탄올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 수용성 알코올류, 케톤류 또는 알데히드류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 디에틸렌글리콜 등의 C₁~C₄ 알킬 및 알콕시 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜 등과 같은 용매를 들 수 있다.
- [0046] 친수 이온성 액체의 양이온은 고리형인 것이 좋고, 구조가 다음의 화학식으로 나타내는 것들로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식에 해당한다.

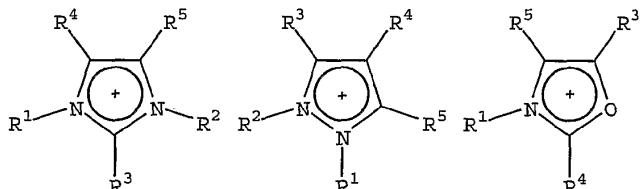


피리디늄

피리다지늄

피리미디늄

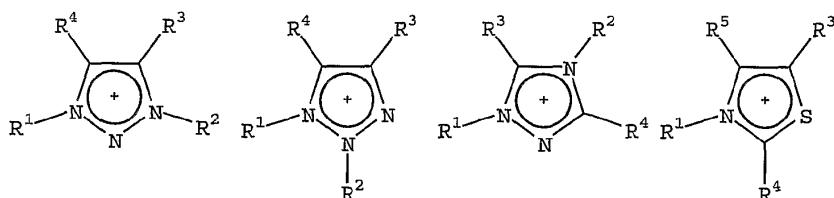
피라지늄



이미다졸륨

피라졸륨

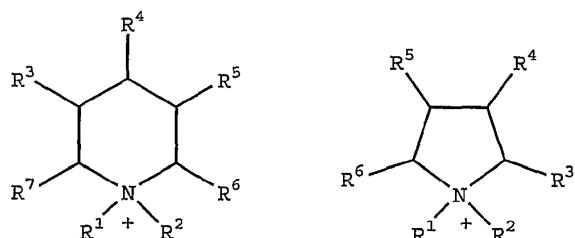
옥사졸륨



1,2,3-트리아졸륨

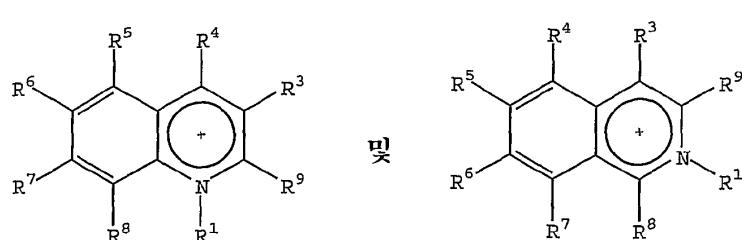
1,2,4-트리아졸륨

티아졸륨



피페리디늄

피롤리디늄



퀴놀리늄

이소퀴놀리늄

[0047]

[0048]

상기 각 식에 있어서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 $C_1\sim C_6$ 알킬기 또는 $C_1\sim C_6$ 알콕시알킬기이고, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 ($R^3\sim R^9$)는, 존재하는 경우, 독립적으로 하이드리도기, $C_1\sim C_6$ 알킬기, $C_1\sim C_6$ 알콕시알킬기 또는 $C_1\sim C_6$ 알콕시

기이다. 더 좋기로는, R^1 및 R^2 기는 양쪽 모두 $C_1\sim C_4$ 알킬기인데, 그 중 한쪽은 메틸이고, $R^3\sim R^9$ 는, 존재하는 경우, 하이드리도기인 것이 좋다. $C_1\sim C_6$ 알킬기 및 $C_1\sim C_4$ 알킬기의 예로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸, 이소-부틸, 펜틸, 이소-펜틸, 헥실, 2-에틸부틸, 2-메틸펜틸 등을 들 수 있다.

[0050] 대응하는 $C_1\sim C_6$ 알콕시기는 상기 양이온 고리에도 역시 결합되는 산소 원자에 결합된 상기 $C_1\sim C_6$ 알킬기를 함유한다. 알콕시알킬기는 알킬기에 결합된 에테르기를 함유하며, 여기서는 최대 총 6개의 탄소 원자를 함유한다.

[0051] 2개의 이성질체 1,2,3-트리아졸이 존재한다는 점에 주의하여야 한다. 양이온 형성을 요하지 않는 모든 R기는 하이드리도인 것이 좋다.

[0052] 상기 "존재하는 경우"라는 어구는, 모든 양이온에 번호를 매긴 기가 전부 존재하는 것이 아니므로, 본 명세서에서는 가끔 치환기 R와 관련하여 사용된다. R^2 는 모든 양이온에 존재할 필요는 없지만, 고려되는 모든 양이온은 하이드리도이어도 좋은 최소 4개의 R기를 함유한다.

[0053] "실질적인 부재" 및 "실질적으로 존재하지 않는"이란 용어는, 예컨대 약 5% 미만의 물이 존재한다는 의미와 동일한 의미로 사용된다. 더 정확히는 조성 내에 1% 미만의 물이 존재한다는 의미이다. 질소 함유 염기의 존재에 관해서도 동일한 의미로 사용된다.

[0054] 상기 이온성 액체 양이온에 대한 음이온은 할로겐 이온 (불화물, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물), 과염소산염, 티오시안산염 및 시안산염 등의 슈도할로겐화물 이온 또는 $C_1\sim C_6$ 카르복실산염 음이온이다.

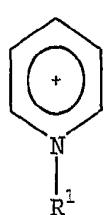
[0055] 슈도할로겐화물은 1가이며, 할로겐화물과 유사한 물성이 있다 [Schrivier *et al.*, Inorganic Chemistry, W. H. Freeman & Co., New York (1990) 406-407]. 슈도 할로겐화물로서는, 시안화물 (CN^{-1}), 티오시안산염 (SCN^{-1}), 시안산염 (OCN^{-1}), 풀민산염 (CNO^{-1}) 및 아지드 (N_3^{-1}) 음이온이 있다. 탄소 원자가 1~6개 ($C_1\sim C_6$ 카르복실산염)인 카르복실산염 음이온으로서는, 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 부티르산염, 헥사노산염, 말레산염, 푸마르산염, 옥살산염, 락트산염, 피루브산염 음이온 및 이와 유사한 것들이 예시된다.

[0056] 본 발명에서 사용되는 이온성 액체는 친수성이기 때문에, 문헌 [Koch *et al.*, U.S. Patent No. 5,827,602 또는 Bonhote *et al.*, U.S. Patent No. 5,683,832]에 설명되어 있는 트리플루오로메탄술포네이트 또는 트리플루오로아세테이트 음이온 중에서처럼 탄소 원자에 공유 결합된 1개 이상의 불소 원자를 함유하는 소수성 이온성 액체와는 상이하다.

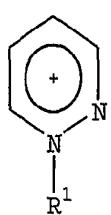
[0057] 상기 용매는 2종 또는 그 이상의 상기 이온성 액체의 혼합물로 구성될 수 있다.

[0058] 양이온 형성을 요하지 않는 모든 R기, 다시 말해 전술한 이미다졸륨, 피라졸륨 및 트리아졸륨 양이온 이외의 화합물에 대한 R^1 및 R^2 이외의 것들이 하이드리도인 것이 좋다. 그러므로, 상기 양이온은 하기의 구조에 상응하는 것이 좋은데, 여기서 R^1 및 R^2 는 전술한 바와 같다.

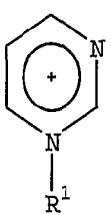
[0059] 삭제



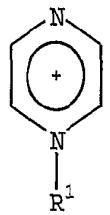
피리디늄



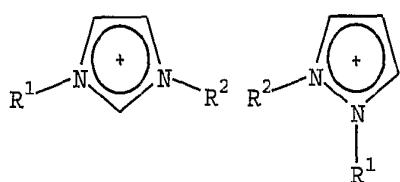
피리다지늄



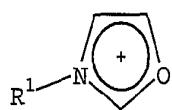
피리미디늄



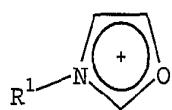
피라지늄



이미다졸륨

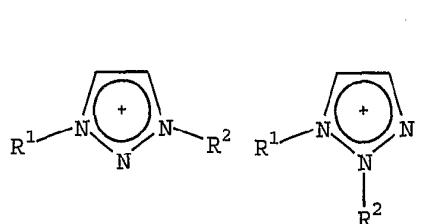


피라졸륨

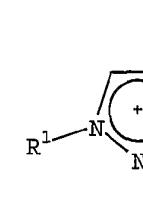


옥사졸륨

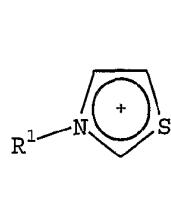
[0060]



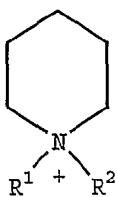
1,2,3-트리아졸륨



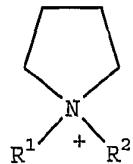
1,2,4-트리아졸륨



티아졸륨

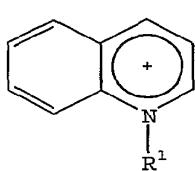


피페리디늄



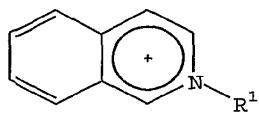
파이롤리디늄

[0061]



퀴놀리늄

및



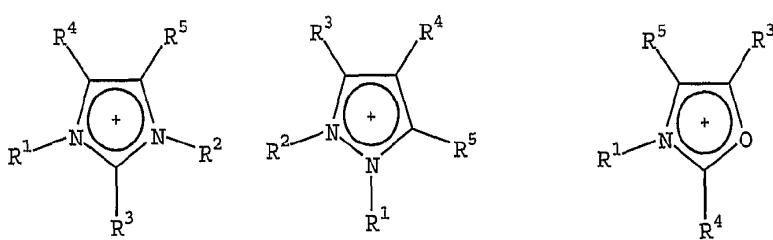
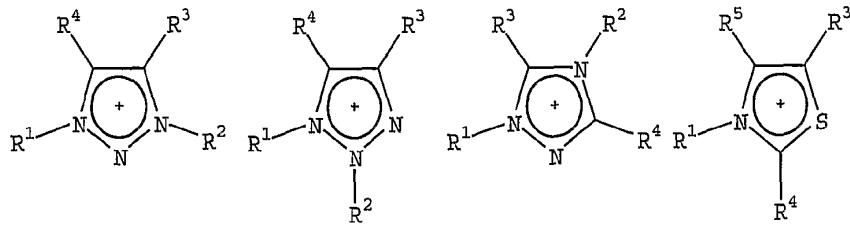
이소퀴놀리늄

[0062]

[0063]

다른 고리 구조에 대한 응합이 존재하지 않는 단일한 5원(員) 고리를 함유하는 양이온이 더 좋다. 또한, 이들 양이온으로 구성된 이온성 액체를 사용하는 셀룰로오스 용해법도 역시 고려된다. 이 방법은 물의 실질적인 부재 하에 5원 고리 양이온 및 음이온으로 구성된 소수(疎水) 이온성 액체와 셀룰로오스를 혼합하여 혼합물을 형성하

는 공정으로 이루어진다. 상기 혼합물은 진탕에 의하여 용해된다. 양이온의 예는 아래에 예시되어 있는데, 여기서 R^1 , R^2 및 $R^3 \sim R^5$ 는, 존재하는 경우, 앞에서 정의한 바와 같다.

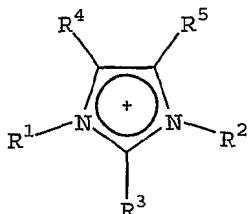


[0064]

[0065] 다른 고리 구조에 대한 융합이 존재하지 않는 단일한 5원 고리를 함유하는 더 양호한 양이온 중에서, 구조가 화학식 A에 대응하는 이미다졸륨 양이온이 특히 좋은데, 여기서 R^1 , R^2 , 및 $R^3 \sim R^5$ 는 앞에서 정의한 바와 같다.

[0066]

[화학식 A]



[0067]

$N,N-1,3-디-(C_1 \sim C_6 \text{ 알킬})-치환-이미다졸륨$ 이온, 즉 화학식 A의 $R^3 \sim R^5$ 는 각각 하이드리도이고, R^1 및 R^2 는 독립적으로 각각 $C_1 \sim C_6$ -알킬기 또는 $C_1 \sim C_6$ 알콕시알킬기인 이미다졸륨 양이온이 특히 더 양호한 양이온이다. $1-(C_1 \sim C_6\text{-알킬})-3-(\text{메틸})-이미다졸륨$ [$C_n\text{-mim}$, 여기서 $n=1 \sim 6$] 양이온이 가장 좋고, 할로겐이 양호한 음이온이다. 가장 양호한 양이온은 구조가 아래의 화학식 B에 대응하는 화합물로 예시되는데, 여기서 화학식 A의 $R^3 \sim R^5$ 는 각각 하이드리도이며, R^1 은 $C_1 \sim C_6$ 알킬기 또는 $C_1 \sim C_6$ 알콕시알킬기이다.

[0068]

[화학식 B]



[0069]

상기 이온성 액체는 약 150°C 또는 그 이하의 온도, 더 좋기로는 약 100°C 이하 및 약 -100°C 이상의 온도에서 액체이다. 예를 들면, 할로겐화N-알킬이소퀴놀리늄 염 및 할로겐화N-알킬퀴놀리늄 염은 용점이 150°C 미만이다. 염화N-메틸이소퀴놀리늄 염의 용점은 183°C 이고, 요오드화N-에틸퀴놀리늄 염의 용점은 158°C 이다. 상기 이온성

액체는 약 120°C 또는 그 이하의 온도 및 -44°C 이상의 온도에서 액체 (용융)인 것이 더 좋다. 상기 이온성 액체는 약 -10 내지 약 100°C에서 액체 (용융)인 것이 가장 좋다.

[0070] 셀룰로오스는 이온성 액체 중에서 고농도로 유도체화를 일으키는 일이 없이 시료들을 약 100°C로 가열, 초음파 조 내에서의 80°C로 가열, 더 효율적으로는 가정용 전자 레인지를 사용하여 극초단파 가열함으로써 용해된다. 극초단파 가열기를 사용하여 친수 이온성 액체와 셀룰로오스의 혼합물을 약 100°C 내지 150°C로 가열하는 것이 좋다.

[0071] 상기 이온성 액체는 증기압이 극히 낮고, 일반적으로 비등 전에 분해된다. 예시된 N,N-1,3-디- $C_1\sim C_6$ -알킬 이미다졸륨 이온을 함유하는 이온성 액체 (여기서, R^1 및 R^2 중의 하나는 메틸)의 액화 온도 [즉, 융점 (MP) 및 유리 전이 온도 (Tg)]와 분해 온도는 아래의 표에 예시되어 있다.

표 1

[0072]

이온성 액체	액화 온도	분해 온도	인용 문헌
[$C_2\text{-mim}$]Cl		258	a
[$C_2\text{-mim}$]Cl		282	a
[$C_4\text{-mim}$]Cl	41	254	b
[$C_6\text{-mim}$]Cl	-69	253	
[$C_8\text{-mim}$]Cl	-73	243	
[$C_2\text{-mim}$]I		303	a
[$C_4\text{-mim}$]I	-72	265	b
[$C_4\text{-mim}$][PF ₆] ⁻	10	349	b
[$C_2\text{-mim}$][PF ₆] ⁻	58~60	375	c, a
[$C_3\text{-mim}$][PF ₆] ⁻	40	335	a
[iC ₃ -mim][PF ₆] ⁻	102		a
[$C_6\text{-mim}$][PF ₆] ⁻	-61	417	d
[$C_4\text{-mim}$][BF ₄] ⁻	-81	403, 360	d, e
[$C_2\text{-mim}$][BF ₄] ⁻		412	a
[$C_2\text{-mim}$][C ₂ H ₃ O ₂] ⁻	45		c
[$C_2\text{-mim}$][C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	14	약 150	f

[0073]

a) Ngo *et al.*, *Thermochim. Acta*, 2000, 357, 97.

[0074]

b) Fannin *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2614.

[0075]

c) Wilkes *et al.*, *Chem. Commun.*, 1992, 965.

[0076]

d) Suarez *et al.*, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 1626.

[0077]

e) Holbrey *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133.

[0078]

f) Bonhote *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.

[0079]

예시되어 있는 1-알킬-3-메틸-이미다졸륨 이온성 액체, [$C_n\text{-mim}$]X [n = 4 및 6, X = Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, (PF₆)⁻, (BF₄)⁻]는 제조되어 있다. 예시된 이온성 액체 중에서 주변 조건하에서의 100°C 가열과, 초음파 분해 및 극초단파 가열에 의한 셀룰로오스 (섬유 셀룰로오스, Aldrich Chemical Co.로부터 구득)의 용해를 검토한 바 있다. 용해는 극초단파 가열에 의하여 증대되었다. 셀룰로오스 용액은 매우 신속하게 제조될 수 있는데, 이는 에너지 효율적이며 부수적인 경제적 이득을 제공한다.

- [0080] 실질적으로 물, 또는 질소 함유 염기가 존재하지 않는 용융된 친수 이온성 액체 용매 중의 셀룰로오스로 이루어지는 용액은 셀룰로오스 매트릭스 캡슐화 재료의 제조에 사용된다. 이와 같이, 이러한 액체 또는 용액은 약 1% 또는 그 미만의 물 또는 질소 함유 염기를 함유한다. 그러므로, 용액의 조제시, 그 용액은 물 또는 질소 함유 염기의 부재하에 이온성 액체 및 셀룰로오스를 혼합하여 조제한다.
- [0081] 전술한 바와 같이, 상기 이온성 액체는 전술한 양이온 및 음이온으로 구성되는 것이 좋다. 더 양호한 용액은, 전술한 바와 같이, 친수 이온성 액체의 양이온이 다른 고리에 대한 융합이 존재하지 않는 것인, 단일한 5원 고리를 함유하는 친수 이온성 액체에 용해된 셀룰로오스로 구성된다.
- [0082] 상기 용액을 그대로 사용하여 아세트산셀룰로오스 또는 부티르산셀룰로오스를 형성하기 위한 아실화 등의 셀룰로오스 표면에서의 추가의 반응을 수행하거나, 또는 재생한다.
- [0083] 셀룰로오스는 이온성 액체 중에서의 용해도가 높다. 이에 따라, 점성이 있고 복구질 액정(液晶)인 용액이 고농도로, 예를 들어 약 10 내지 25 중량%로 생성된다.
- [0084] 상기 이온성 액체 중에 용해시킨 셀룰로오스 용액은 셀룰로오스를 그 용액의 5 내지 35 중량%로 함유한다. 더 좋은 것은 셀룰로오스가 약 5 내지 약 25 중량%로 존재하는 것이다. 더 더욱 좋은 것은, 셀룰로오스가 약 10 내지 25 중량%로 이 용액 중에 존재하는 것이다.
- [0085] 용융된 조성물 중의 셀룰로오스 대 활성 물질의 중량비는 매우 다양할 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스 대 활성 물질은 중량비로 약 1000 : 1 내지 약 1 : 2의 범위이다. 더 일반적인 중량비는 약 100 : 1 내지 약 1 : 1이다. 이를 중량비는 재생 셀룰로오스 생성물 중에서도 역시 반영된다.
- [0086] 염소 음이온을 함유하는 이온성 액체가 가장 효과적인 것으로 생각된다. 그러나 적절한 용해도는 상기 이온성 액체가 티오시안산염, 과염소산염 및 브롬 음이온을 함유하였을 경우에도 역시 관찰되었으므로, 염소 음이온이 필수적인 것은 아니다. 사불화붕산염 또는 육불화인산염 음이온을 함유하는 이온성 액체에 대한 용해도는 관찰되지 않았다.
- [0087] 통상의 실시에 있어서, 셀룰로오스는 IL 중에 용해되어 균질한 용액, 또는 이방성(異方性) 액정 용액을 형성한다. 이어서, 혼입 재료 (예컨대, 나노 입자 또는 미소 비드)를 IL 용액에 투입하여 매질 중에 용해 또는 분산시킨다. 이 때 IL 용액과 비용매 희석제와의 접촉시의 재생에 의하여 상기 셀룰로오스 매트릭스가 형성되고, 그 결과 침가제가 혼입되어 있는 재생 셀룰로오스 재료 (가공법에 따라 플록, 필름, 막, 섬유, 또는 단일체로서)가 생성되게 된다.
- [0088] IL 용매에 대한 성분들의 침가 순서는 재생 및 캡슐화 공정에 있어서 중요하지 않으며, 이는 처리 조건하에서의 개개 성분의 안정성 등의 외부적인 고려 사항에 따라 달라진다. 우선 IL 중에 셀룰로오스를 용해시켜 용액을 형성한 다음, 활성 성분을 분산시키고 재생한다. 또는, 활성 성분을 IL 중에 분산시킨 다음, 셀룰로오스를 용해시키고, 이어서 그 복합체를 재생시킬 수 있다.
- [0089] 재생 액체 또는 비용매 희석제는 활성 물질과 셀룰로오스에 대한 비용매이다.
- [0090] 다시 말해, 재생 액체는 다량의 셀룰로오스 또는 활성 물질을 모두 용해시키지 못하기 때문에, 이들 두 가지 성분은 모두 실질적으로 재생 액체 중에 불용성이다. 그러므로, 활성 물질과 셀룰로오스는 각각 재생 액체 중에서 5 중량% 미만, 좋기로는 약 1 중량% 미만 정도로 용해된다. 상기 이온성 액체는 재생 액체와 혼화성이며, IL상(相)을 재생 액체와 접촉시키면 고체 셀룰로오스 중합체 재생이 유도되는데, 이 고체 셀룰로오스 중합체는 활성 물질이 캡슐화되어 있는 셀룰로오스 매트릭스이다.
- [0091] 다이를 통하여 셀룰로오스 및 침가물의 이온성 액체 용액의 압출을 시도하는 경우, 상기 압출은 잘 알려져 있는 다수의 방법에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 어떤 실시 형태에서는, 용액이 관통되어 압출되는 1개 이상의 오리피스가 들어있는 다이의 표면이 재생 용액의 표면 아래에 위치한다. 또 다른 실시 형태에서는, 상기 용액은 재생 용액과의 접촉 전에 공기 또는 질소나 아르곤 등의 또 다른 기체를 통하여 다이의 오리피스를 통과한다.
- [0092] 액체 비용매는 물에 혼화형인 것이 좋다. 액체 비용매의 예로서는, 물, 메탄올 또는 에탄올 등의 알콜, 아세토니트릴, 퓨란 또는 다이옥산 등의 에테르 및 아세톤 등의 케톤이 있다. 물의 장점은 그 공정에서 휘발성 유기 화합물 (VOC)의 사용이 회피된다는 것이다. 재생은 휘발성 유기 용매의 사용을 요하지 않는다.

- [0093] 상기 이온성 액체는 건조시킬 수 있고 또는 아니면 액체 비용때로부터 제거시킬 수 있으며, 또한 재생 후에 재사용될 수 있다.
- [0094] 이 방법은 셀룰로오스 매트릭스 내에 캡슐화하는 데 바람직하지만 이온성 액체에 용해되지 않는, 예컨대 나노입자 또는 미소 비드인 다수의 고체 물질을 함유하는 복합체의 형성에 유리하다.
- [0095] 본 명세서에서 설명되는 개념은 첨가하고자 하는 IL 용해성 화학 물질을 첨가한 다음, 셀룰로오스와 첨가물의 양자가 모두 불용성 또는 난용성인 비용매 희석제를 사용하여 재생시키도록 하는 것이다. 먼저 점성 IL 매질 중에 분산시켜 놓은 셀룰로오스 매트릭스 중에 나노 입자 및 미소 비드를 혼입시키면, 이 나노 입자 및 미소 비드가 재생된 셀룰로오스 매트릭스 내에 실질적으로 균질하게 분산되는 결과를 가져와서 나노 입자가 분산된 복합체를 형성하게 되는 것이다.
- [0096] 물성과 용도가 개선된 침투형 첨가물을 함유하는 여러 가지 설계된 셀룰로오스류가 이온성 액체 용액으로부터 제조될 수 있다. 유용한 용도로서는 막/필터, 연료 전지, 분리 기구, 전기 분해막, 난연재, 살균 필터, 센서, 금속 추출 용매, 효소 지지체, 여과/분리/추출용 추출 물질, 금속 이온, 생체 분자, 기체 분자, 막/추출 처리용 자화 입자, 셀룰로오스 괴복용 물질 개질제, 생활성제 (조절 방출, 감지, 분해), 금속 쟈몰 형성제 (감지, 조절 방출, 추출제와, 필터용 결합 및 분리제), 셀룰로오스 쟈색용 수불용성 염료, 감지 및 지시제, 포토레지스트, 광작용제 (photonic agent) 또는 UV 차단제로서의 나노 입자의 배합물, 자기 반응 비드용 자화 입자, 여과층 및 반응층, 나노 입자 측매 작용, 점토와 기타 난연 재료의 분산액, 담지된 고분자 전해질, 나노 입자 물질 제조용 개구 형성 필러/지지체를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- 실시예**
- [0105] **실시예 A: 염화1-부틸-3-메틸이미다졸륨 $[C_4\text{-mim}]Cl$ 의 제조**
- [0106] 염화1-부틸-3-메틸이미다졸륨 $[C_4\text{-mim}]Cl$ 은 문헌 [Huddleston *et al.*, *GreenChem.*, 2001, 3 : 156]에 기재되어 있는 방법을 이용하여, 1-클로로부탄 및 1-메틸이미다졸 (이들 모두 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)로부터 구득)로부터 제조하여, 실온에서 무색의 무수 결정질 고체로서 분리하였다.
- [0107] 모든 초기 셀룰로오스의 IL 용액은 전술한 미국 특허 출원 제10/256,521호 또는 제60/326,704호에 개시되어 있는 방법에 따라 제조된다. 극초단파 펄스에 의하여 제조한 용액들은 일반적으로 약 110 내지 약 130°C이다. 활성 물질은 통상 약 80 내지 약 90°C의 온도에서 셀룰로오스의 IL 용액에 첨가되었다.
- [0108] **실시예 1: 소수성 금속 추출제를 셀룰로오스 매트릭스 중에 혼입하는 방법**
- [0109] 악티니드 (actinide) 쟈몰 형성제 (착염제), 카르바모일 메틸 포스핀 옥사이드, 즉 CMPO (Strem Chemicals, Newburyport, MA)를 재구성 셀룰로오스 매트릭스에 혼입하여 고체 담지형 금속 추출제를 얻었다.
- [0110] CMPO를 셀룰로오스 매트릭스 내에 캡슐화시켰다 (CMPO-셀룰로오스라고 부름). $[C_4\text{-mim}]Cl$ 이온성 액체 중에 셀룰로오스 (미세 결정질임, Aldrich)를 극초단파 가열법으로 용해시켜 셀룰로오스 10 중량% 용액을 제조하고, 이와 같이 생성된 약 90°C의 용액에 CMPO (셀룰로오스에 대하여 20 중량%)를 첨가하였다. 이온성 액체 중에 용해된 셀룰로오스 용액 전반에 CMPO가 균질하게 분산이 되도록 격렬하게 교반한 후에, CMPO-셀룰로오스를 탈이온수 800 mL가 들어 있는 1 L용 비이커에 옮겨 (주가에 의함) 재구성하였다. 비이커의 내용물을 신속하게 교반하고, 물로 3회 헹구어 이온성 액체를 완전히 제거하였다. 그 결과 얻은 물질은 플록 (floc)에 유사하며, 흡입 여과법에 의하여 단리되었다.
- [0111] CMPO의 부재하에 동일한 방법을 이용하여 이온성 액체 용액으로부터 제조 및 재구성한 미세 결정질 셀룰로오스의 표준물로 하고, 상기 사용된 미처리 미세 결정질 셀룰로오스를 업테이크 (uptake) 측정의 블랭크로서 사용하였다.
- [0112] 재구성된 셀룰로오스 매트릭스 내의 추출제의 존재는 미처리 및 재구성 셀룰로오스 블랭크의 분산액과 관련하여 산 수용액으로부터의 CMPO-셀룰로오스 재료에 대한 악티니드 ($^{241}\text{AmCl}_3$ 의 1 M HC1 용액, $^{239}\text{PuCl}_4$ 의 1 M HNO_3 용액, $^{233}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 의 희석 HNO_3 용액) 방사성 트레이서의 분산이 증가되었음이 관찰함으로써 확인되었다. 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 1. 0 M 및 10.0 M 질산 용액에 대한 측정을 행하였다. 모든 수용액은 반스테드 (Barnstead) 탈이온화계 (Dubuque, IA)로 정화하여 $18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 로 맞춘 탈이온수 중에서 제조되었다.

- [0113] 셀룰로오스, 재구성 셀룰로오스 및 CMPO-셀룰로오스 재료의 건조 중량 전환 인자는 아래와 같이 측정하였다. 기지량의 재료를 과량의 물 중에서 실온하에 24 시간 동안 교반시켰다. 이어서, 뷔크너 깔대기에서 10 분 동안 조절 (공기 건조)시켰다. 공기 조절을 행한 다음, 시료를 미리 무게를 젠 도가니에 옮기고, 일정한 질량을 얻을 때까지 110°C의 오븐에서 건조시켰다. 각 중량 분석은 3중으로 행하였다. 모든 재료는 밀봉된 바이알 (vial)에 넣어 보관하고, 수분 함량을 유지하기 위해 장기간 공기에 노출시키지 않았다.
- [0114] 모든 질량 분산비는 셀룰로오스, 재생 셀룰로오스 및 CMPO-셀룰로오스 재료의 소망하는 용액과의 회분(回分) 접촉에 의한 방사성 분석법으로 측정되었다. 건조 질량 분산비는 아래에 정의되어 있는 바와 같다.
- [0115] $D_w = [(A_o - A_f) / A_f] * [V / (m_R * dwcf)]$
- [0116] 식 중, A_o 는 접촉 전의 용액의 활성도이고, A_f 는 접촉 후의 용액의 활성도이며, V 는 재료가 접촉하는 용액의 부피 (mL)이고, m_R 는 셀룰로오스 또는 CMPO-셀룰로오스 재료의 질량 (g)이며, $dwcf$ 는 함수 (含水) 재료의 중량과 그의 건조 중량의 관계를 나타내는 건조 중량 전환 인자이다.
- [0117] 상기 D_w 에 관한 연구는 다음과 같이 수행되었다. 방사성 트레이서를 1.3 mL의 관련 용액에 첨가하였다. 이것을 1 분 동안 와동(渦動)시키고, 100 μl 의 2개 분취량을 꺼내어 방사능 계수 (A_o)를 행하였다.
- [0118] 이어서, 1 mL의 잔류 용액(V)을 건조 셀룰로오스, 함수 재생 셀룰로오스, 또는 함수 CMPO-셀룰로오스 재료 (m_R)에 첨가하고, 1분 동안 원심 분리하였다. 용액을 60 분 동안 교반 (셀룰로오스 재료가 용액 내에서 바로 부유하지 않도록)하였다. 접촉 시간은 그 계(系)가 평형에 도달하는 데 충분하다고 생각된다. 교반을 종료한 후, 시료를 2 분간 원심 분리하여 셀룰로오스 재료를 수성계로부터 완전히 분리시켰다.
- [0119] 이어서, 100 μl 분취량 (A_f)을 꺼내어 방사능 계수를 행하였다. 표준 액체 섬광 분석법에 의하여 ^{239}Pu 및 $^{233}\text{UO}_2$ 의 계수를 행하였다. 표준 γ (감마) 방사 분석법에 의하여 ^{241}Am 의 계수를 행하였다. 2회의 방사 분석에 의하여 측정한 분산율은 +5%로 일정하였다.
- [0120] 이들 추출 연구의 결과를 도 1, 2 및 3에 나타내었다. CMPO-셀룰로오스는 광범위한 pH 값에 걸쳐 질산 용액으로부터 악티니드를 성공적으로 추출하였으며, 이들 추출은 셀룰로오스 단독으로부터 얻은 것보다 우수하였다.
- [0121] **실시예 2: 추가의 소수성 금속 추출제로서의 포토포르피린 IX의 혼입 방법**
- [0122] 용융된 $[\text{C}_4\text{-mim}]Cl$ (10g) 중에 용해된 셀룰로오스 용액 (Whatman filter paper, 1 g)을 제조 [균질한 점성 용액이 형성될 때까지 IL 중에 용해시킨 셀룰로오스 용액을 단필스의 마이크로파로 가열하여 제조함]하고, 이 용액에 포토포르피린 IX (10 mg, CAS 553-12-8; Aldrich Chemical Co.)를 분말 상태로 첨가하고, 용해될 때까지 교반하여 셀룰로오스 (10 중량%) 및 염료 (0.1 중량%)를 함유하는 진한 적색-오렌지색의 점성 용액을 얻었다. 유리판을 이온성 액체의 박층으로 피복함으로써 상기 셀룰로오스를 필름 형태로서 재생시킨 다음, 이를 탈이온수조에 침지시켰다. 30 분간 침지 후, 상기 재생 탈이온수조로부터 오렌지색 셀룰로오스 필름을 꺼내어 공기 중에서 15 분간 건조시킴으로써 연질의 유연한 필름을 얻었다. 세정수가 착색되지 않았다는 것은 포토포르피린 IX가 상기 필름으로부터 배어나오지 않았다는 것을 의미한다.
- [0123] 상기 필름의 UV/vis 스펙트럼 (투과)은 그 필름 내에 들어 있는 포토포르피린 IX로부터 400 nm에서 최대인 특징적인 넓은 흡수 밴드의 존재를 나타내었다.
- [0124] **실시예 3: 염료 분자의 포획에 의하여 채색된 셀룰로오스 제품의 제조 방법**
- [0125] 용융된 $[\text{C}_4\text{-mim}]Cl$ (30 g)에 셀룰로오스 (Whatman filter paper, 1.5 g)를 용해시킨 용액을 제조 (여과지와 $[\text{C}_4\text{-mim}]Cl$ 로 이루어진 슬러리를 수시로 교반하면서 120°C에서 5 시간 가열하여 제조함)하고, 이 용액에 비반응성 염료인 빅토리아 블루 B (Victoria blue B) (50 mg, CAS 2185-86-6; J. T. Baker Chemical Company, NJ)를 80°C에서 분말 상태로 첨가하였다. 그 결과 얻은 조성물을 염료가 용해될 때까지 교반하여, 셀룰로오스 (5 중량%) 및 염료 (0.15 중량%)를 함유하는 진한 청색의 점성 용액을 얻었다. 유리판을 이온성 액체 용액의 박층으로 피복함으로써, 상기 셀룰로오스를 필름 상태로 재생시킨 다음, 이를 탈이온수조에 침지시켰다. 1 시간 동안의 침지 후에, 그 재생조로부터 청색 셀룰로오스 필름을 꺼내어 공기 중에서 15분 동안 건조시킴으로써, 연질의 유

연한 필름을 얻었다. 물이 연한 청색으로 되었는데, 이는 소량의 염료가 필름으로부터 배어나온 것을 의미한다.

[0126] 상기 필름의 UV/Vis 스펙트럼 (투과)은, 그 필름 내에 들어 있는 빅토리아 블루 B 염료에 기인하는, 597 nm에서 최대의 특징적인 넓은 흡수 밴드의 존재를 나타내었다.

실시예 4: pH 감응성 셀룰로오스 필름의 제조 방법

[0128] 용융된 $[C_4\text{-mim}]Cl$ (10 g)에 용해시킨 셀룰로오스 (미세 결정성 셀룰로오스 [9004-34-6], 1 g; Sigma) 용액을 제조하고, 이 용액에 셀룰로오스 골격에 공유 결합된 pH 감응성 염료 분자 (Remazol Brilliant Violet 5R)인 셀룰로오스 아주레 (10 mg, CAS 76296-24-7; Sigma Chemical Co., St. Louis, MO)를 분말 상태로 첨가하였다. 초기의 IL 중의 셀룰로오스로 이루어진 용액은 $[C_4\text{-mim}]Cl$ 중의 셀룰로오스 분말을 펄스형 마이크로파로 가열하여 첨가를 행하는 온도인 약 90°C로 냉각시킴으로써 제조되었다. 그 결과 얻은 조성물을 청색 분말이 용해될 때까지 교반하여, 셀룰로오스 (10 중량%) 및 셀룰로오스 아주레 (0.1 중량%)를 함유하는 진한 청색의 점성 용액을 얻었다.

유리판을 이온성 액체 용액의 박층으로 펴복하고, 탈이온수조 내에 침지시켜서, 셀룰로오스를 필름 상태로 재생시켰다. 20분 동안 침지시킨 후에, 재생조로부터 청색 셀룰로오스 필름을 꺼내어 공기 중에서 15분 동안 건조시킴으로써, 연질의 유연한 필름을 얻었다. 세정수는 색상을 띠지 않았는데, 이는 필름으로부터 셀룰로오스 아주레가 배어나오지 않았음을 의미하는 것이다.

[0129] 이와 같이 하여 제조한 셀룰로오스-셀룰로오스 아주레 필름의 pH 감응성에 대한 시험은 우선 상기 필름을 pH 7 완충액에 침지하여 청색 필름을 얻음으로써 행하였다. 이어서, 상기 필름을 pH 2 완충액으로 끓겨서 필름의 색상이 청색으로부터 분홍색으로 변하도록 하였다. 이와 같은 방법을 수회 및 수개월 동안에 걸쳐 반복하여 동일한 결과를 얻었는데, 이는 셀룰로오스-셀룰로오스 아주레 pH 감응성 필름의 안정성이 장기간 유지된다는 것을 나타내는 것이다.

[0130] 도 4에 제시된 필름의 UV/vis 스펙트럼 (투과)은 pH 6.88, 570 nm에서 최대인 청색 흡수 밴드와 pH 2.10, 550 nm에서 최대인 분홍색 흡수 밴드를 가진 pH 감응성 셀룰로오스-셀룰로오스 아주레 필름을 나타내고 있다.

실시예 5: 셀룰로오스 필름 내에 소혈청 알부민을 캡슐화하는 방법

[0132] IL 중에서 셀룰로오스 섬유를 균질한 점성 균질 용액을 얻을 때까지 펄스 마이크로파 가열시킴으로써 $[C_4\text{-mim}]Cl$ 에 용해된 셀룰로오스 (섬유질, Aldrich; 5 중량%) 용액을 제조하고, 이 용액에, 소혈청 알부민 (BSA)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 와동시켜 BSA를 분산시켰다. 현미경 슬라이드를 IL 용액으로 펴복하여 박막을 제조하였다. 상기 슬라이드를 탈이온수 중에 침지시켜 셀룰로오스를 재생하였다.

[0133] 이온성 액체 용액으로부터 재생된 셀룰로오스 매트릭스 및 단백질인 소 혈청 알부민 (BSA)을 함유하는 이온성 액체 용액으로부터 재생된 셀룰로오스 매트릭스의 UV/Visible 스펙트럼을 얻었다. 도 5에서 중심이 280 nm에 있는 UV 피크가 존재하는 것은 셀룰로오스 필름 내에 BSA가 내포되어 있는 것을 의미하는 것이다. 이 피크는 BSA ($\lambda_{\text{max}} = 284\text{nm}$)의 용액상 스펙트럼에 대한 특징이다.

실시예 6: 셀룰로오스 내에 라카아제 (Laccase) 및 소수성 이온 액체를 캡슐화하는 방법

[0135] 삭제

[0136] 인터내셔널 페이퍼 (International Paper)로부터 구득한 셀룰로오스 펠프 시료 (0.10 g) (중합도 약 1,000)를 $[bmim; 1\text{-부틸-3-메틸 이미다졸륨}]Cl$ 5.0 g에 투입하고, 3~5초 펄스 마이크로파 가열을 행하였다. 시료를 완전히 용해시켜 점성 용액을 얻었다. 셀룰로오스 매트릭스를 실온으로 냉각시켜서 효소가 가열로 인하여 변성되는 것을 방지하였다.

[0137] 별도의 바이알 중에서, 라카아제 5.0 mg을 $[bmim; 1\text{-부틸-3-메틸 이미다졸륨}][Tf_2N]$ 5.0 g에 투입하여 효소용 '보호' 펴복으로서 작용하도록 하였다. 그 다음, 상기 펴복된 라카아제를 냉각된 IL/셀룰로오스 용액에 첨가하고, 즉시 필름을 형성시켰다. 이 필름을 정제수로 3회 세척하여 셀룰로오스를 재생시키고, 과량의 이온 액체를 필름으로부터 제거하였다. 시린지알디진 (syringealldizine) 용액 [시린지알디진 8.2 mg을 MeOH 20 mL에 용해시킨 것] 200 μL 가 첨가된 50 mM 인산 완충액 5.6 mL에 상기 필름의 일부를 첨가하였다. 도 6에 도시되어 있는 바와 같이, 필름의 UV/Vis 스펙트럼은 약 280 nm의 최대 흡수 값에 의하여, 재생된 셀룰로오스 매트릭스 내의 효

소가 혼입되었음을 나타내었다. 무색 필름을 철야 (약 18 시간) 용액 상태로 방치하고, 라카아제의 촉매 작용에 의한 시린지알디진의 산화를 나타내는 필름의 분홍색에 의하여 내포된 효소의 활성을 확인하였다.

[0138] 실시예 7: 셀룰로오스 필름 매트릭스 내에 유비퀴논을 캡슐화하는 방법

유비퀴논 (ubiquinone; 조효소 Q; Sigma Chemical Co.)은 세포 에너지의 생성을 위한 전자 전달 사슬 내에서 이용되는 막(膜)-결합 전자 캐리어이며, 이것의 캡슐화 할 수 있게 되면 이온 액체로부터 재생된 생물학적으로 전도성 (biologically conducting)인 셀룰로오스 필름을 유도할 수 있게 된다. 시그마사 (Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO))로부터 구입한 미세 결정성 셀룰로오스를 3~5초 마이크로파 펄스를 이용하여 $[C_4-mim]Cl$ 에 용해시켜 접성 혼합물을 생성하였다. 이 혼합물을 약 120~130°C에서부터 실온으로 냉각시키고, 교반하면서 유비퀴논을 첨가한 다음, 그 결과 얻은 조성물을 필름으로 주조하였다. 이어서, 이 필름을 물로 3회 세척하여, 필름으로부터 과량의 IL을 제거하였다.

그 결과 얻은 필름을 이틀 동안 건조한 다음, 베어리안 캐리-3 (Varian Cary-3) 분광 분석기를 이용하여 UV/Vis 스캔 (500~250 nm)을 행하였다. 캡슐화한 조효소 Q에 해당하는 피크를 280 nm에서 분명하게 관찰할 수 있었는데, 이는 생체 분자에는 존재하지만 천연의 IL-재생 셀룰로오스 필름에는 존재하지 않는 방향족 부분들에 해당한다. 이 스펙트럼은 도 7에 도시되어 있다.

[0141] 실시예 8: 자성 셀룰로오스 입자의 제조 방법

셀룰로오스 (1 g, 실질적으로 균질화한 와트만 (Whatman) 여과지)를 $[C_4-mim]Cl$ (20 g) 중에 넣고 120°C에서 6 시간 동안 가열함으로써 용해시켜 5 중량% 용액을 얻었다. 자성 입자 (1 g, 약 5 마이크론 분말; Aldrich Chemical Co.)을 상기 용액에 첨가하고, 그 용액을 와동시켜 균질하게 분산시켰다. 그 다음, 플라스틱판 (약 6 x 1.5 인치)을 이온성 액체 혼합물의 필름으로 퍼복시킴으로써 셀룰로오스/자성체 복합재로 이루어진 로젠지 (lozenge)를 제조하였다. 이 플라스틱판을 탈이온수조에 넣고 24 시간 방치하여, IL이 모두 용해되어 매트릭스로부터 확산되도록 하였다. 그 다음, 상기 로젠지를 세척하고, 중류수 중에 유지하였다. 그 결과 얻은 연질의 유연한 셀룰로오스/자성체 필름을 공기 중에서 건조하여 깨지기 쉬운 경질의 흑색 고체를 얻었다.

광학 현미경을 이용한 육안 관찰에 의하여 자성체 입자가 분산되는 것으로 나타난 것을 확인하였다. 셀룰로오스 필름은 자성이었으며, 영구 자석에 이끌렸다. 공기 건조 필름의 열중량 분석 결과, 100~400°C에서 약 50%의 질량 손실을 나타내었는데, 이는 모든 자성체가 재생된 복합체의 내부에 내포되어 1:1 셀룰로오스:자성체의 초기 조성비가 유지된다는 것을 확인시켜 주었다.

본 명세서에서 언급된 특허, 출원 및 논문은 각각 참고 문헌으로서 포함되어 있다. 관사 "a" 또는 "an"은 1개 이상을 포함하는 것을 의미한다.

이상으로부터, 본 발명의 신규한 사상의 진정한 정신 및 범위를 벗어나는 일이 없이 다양한 수정 및 변경을 행할 수 있다는 것을 알게 될 것이다. 예시된 특정의 실시 상태와 관련된 어떠한 한정도 의도되거나 또는 추측되지 않아야 한다는 것을 이해하여야 한다. 개시 내용은 첨부된 특허 청구의 범위에 의하여 그 특허 청구의 범위에 속하는 모든 수정을 보호하려고 의도된 것이다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 상세한 설명의 일부를 이루는 도면에 있어서,

도 1은 CMPO 투입 셀룰로오스 (원), 셀룰로오스 단독 (사각형) 및 수성 질산 용액으로부터의 재생 셀룰로오스 (다이아몬드)의 ^{241}Am 에 대한 D_w 값을 산 농도의 함수로서 나타낸 그래프이다.

도 2는 CMPO 투입 셀룰로오스 (원), 셀룰로오스 단독 (사각형) 및 수성 질산 용액으로부터의 재생 셀룰로오스 (다이아몬드)의 ^{239}Pu 에 대한 D 값을 산 농도의 함수로서 나타낸 그래프이다.

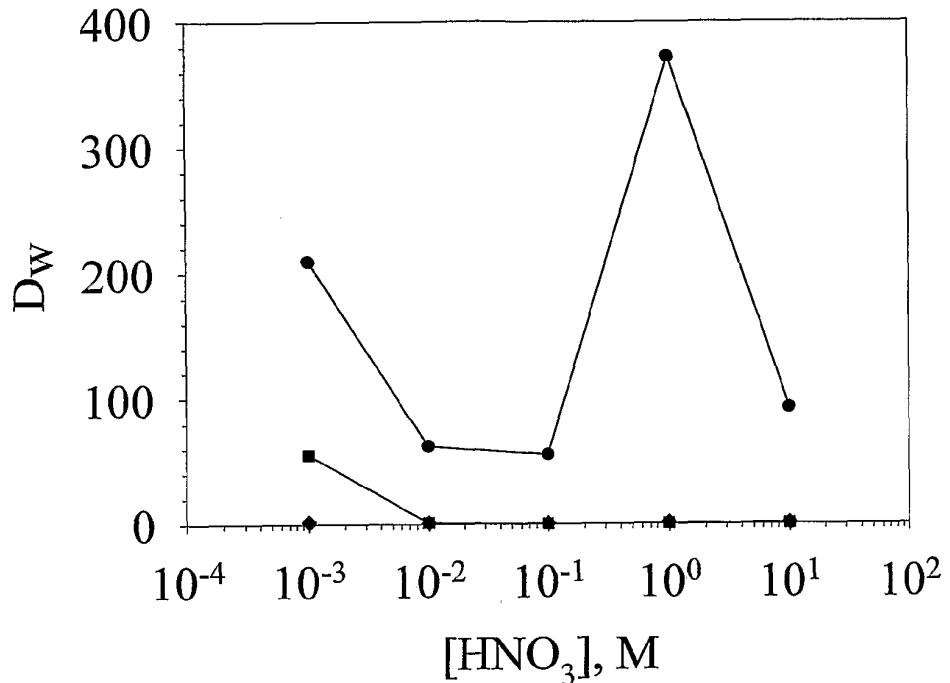
도 3은 CMPO 투입 셀룰로오스 (원), 셀룰로오스 단독 (사각형) 및 수성 질산 용액으로부터의 재생 셀룰로오스 (다이아몬드)의 $^{233}UO_2$ 에 대한 D_w 값을 산 농도의 함수로서 나타낸 그래프이다.

도 4는 pH 6.88 (실선) 및 pH 2.10 (점선)에서의 셀룰로오스-셀룰로오스 아주레 (cellulose azure) 필름의 UV/vis 스펙트럼이다.

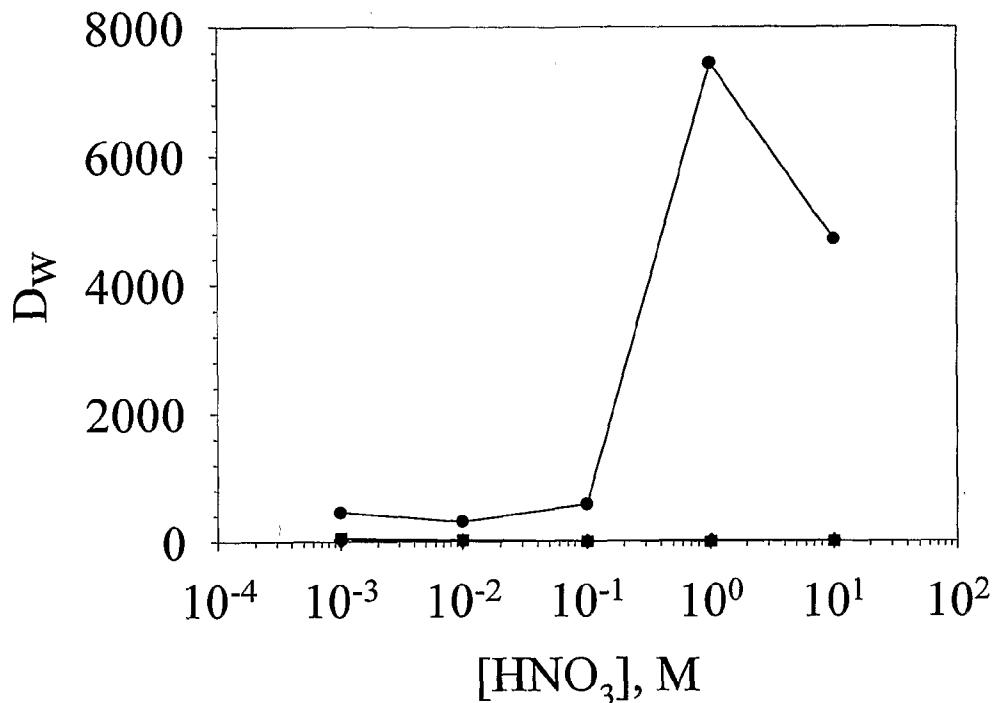
- [0102] 도 5는 셀룰로오스 필름 단독 (실선) 및 소혈청 알부민 (bovine serum albumin, BSA)을 함유하는 셀룰로오스 필름(점선)의 UV/vis 스펙트럼이다.
- [0103] 도 6은 셀룰로오스 필름 단독 (실선) 및 락카아제를 함유하는 셀룰로오스 필름(점선)의 UV/vis 스펙트럼이다.
- [0104] 도 7은 셀룰로오스 필름 단독 (실선) 및 유비퀴논을 함유하는 셀룰로오스 필름(점선)의 UV/vis 스펙트럼이다.

도면

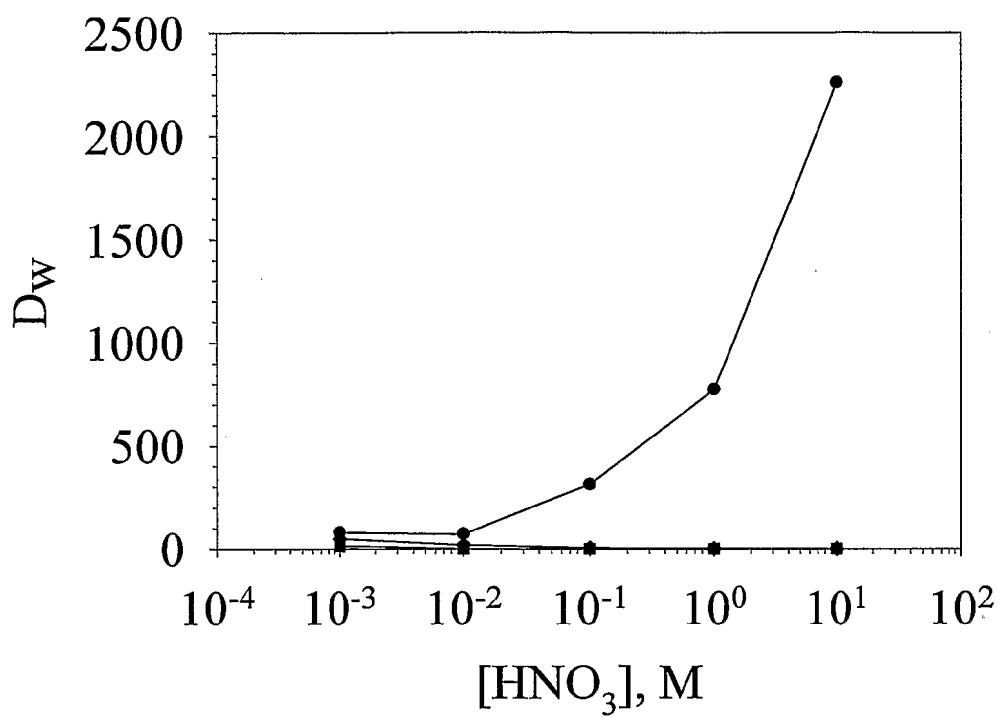
도면1



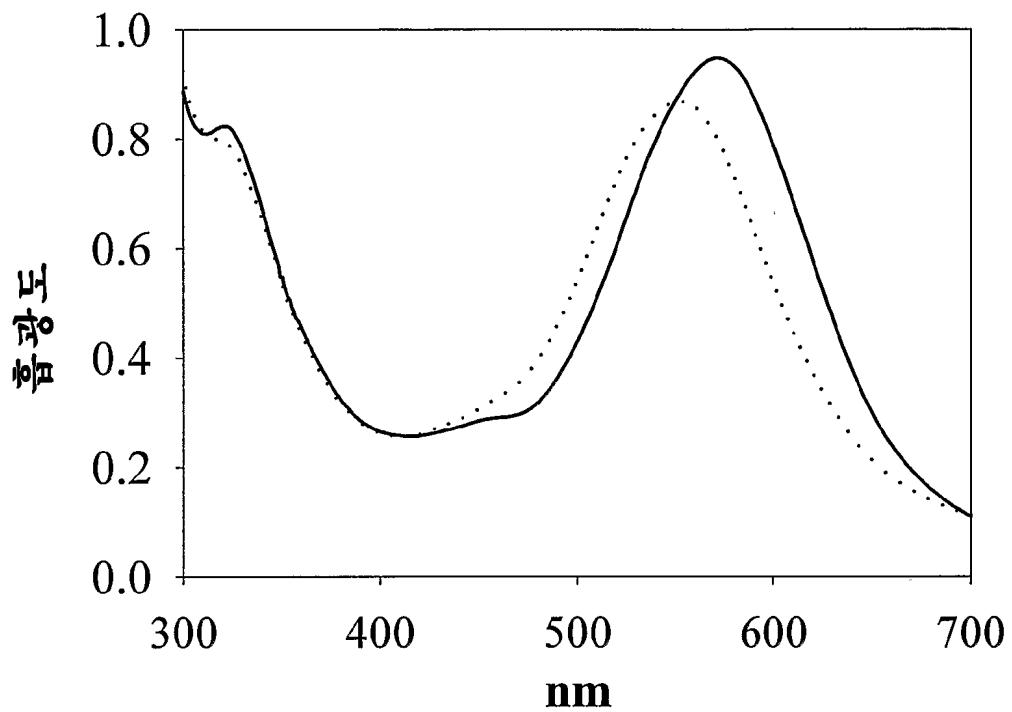
도면2



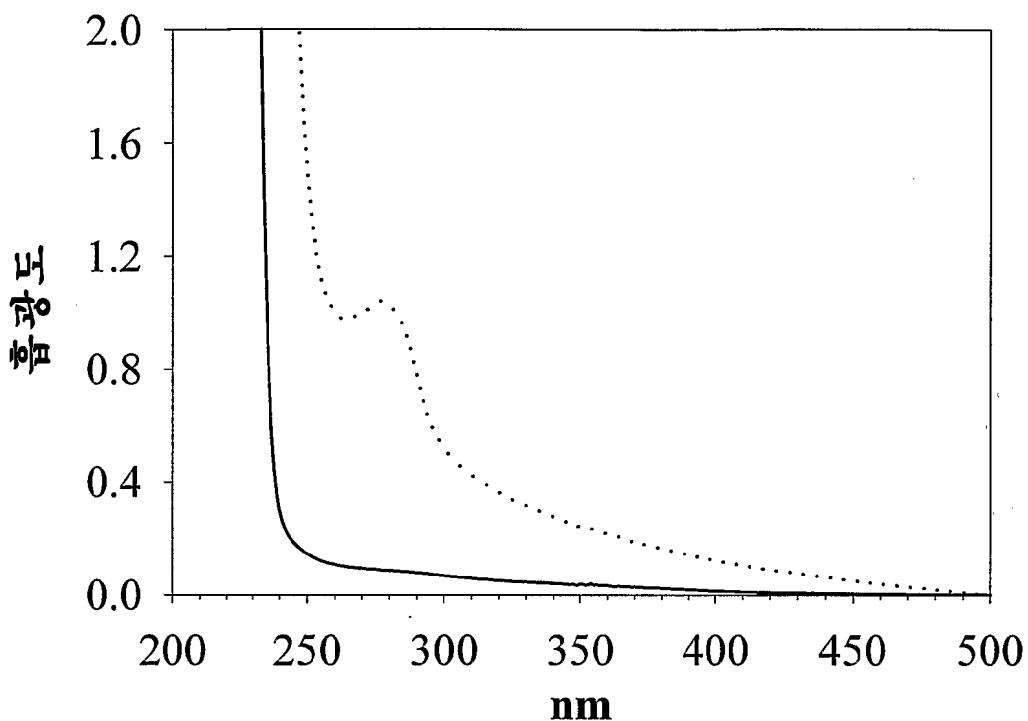
도면3



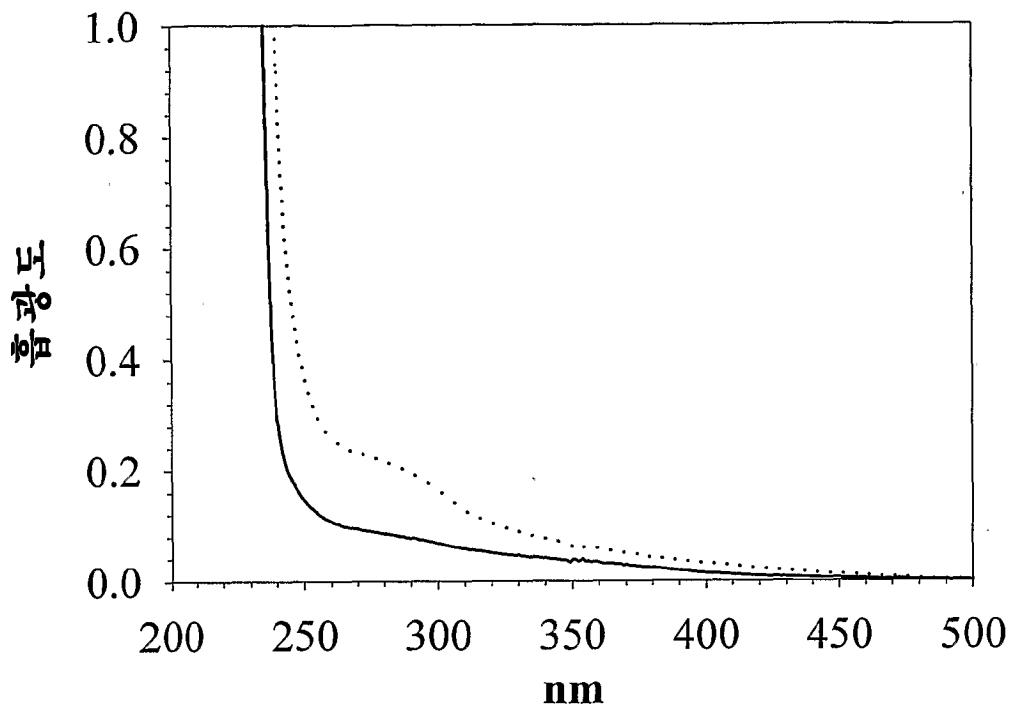
도면4



도면5



도면6



도면7

