



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021007
(43) 공개일자 2020년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 9/00 (2006.01) D01D 1/02 (2006.01)
D01D 1/10 (2006.01) D01D 10/06 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)
D02J 1/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 9/00 (2013.01)
D01D 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0095268

(22) 출원일자 2018년08월16일

심사청구일자 2018년08월16일

(71) 출원인

주식회사 영키바이오인터내셔널
경기도 파주시 탄현면 한산로 5-17 ()

(72) 발명자

김덕례
서울특별시 서대문구 세검정로1길 95 101동 140
4호 (홍은동, 벽산아파트)

(74) 대리인

이영수

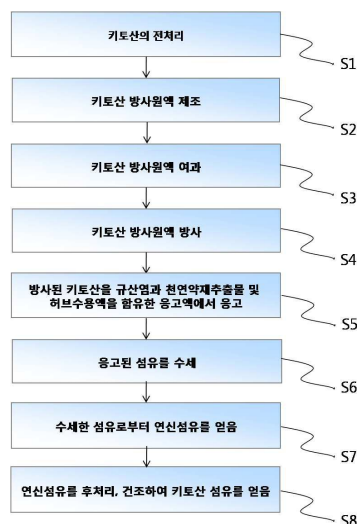
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 화학적으로 변형된 키토산 섬유의 제조방법

(57) 요약

방사된 키토산 또는 키토산과 폴리감마글루탐산 공중합체를 규산염과 천연약재추출물 및 허브 수용액을 혼합한 완충용액으로 이루어진 응고액 속에서 응고시켜 생분해도, 인장강도, 항염성 및 항균성 등을 더욱 향상시킨 고기능성 키토산 섬유의 제조방법이 개시된다. 키토산 섬유의 제조에 있어서, 세포 조직 활성화 및 신진대사를 촉진할 수 있는 약리효과도 가지고 있는 자연에서 채취한 천연약초로 만든 스팀증류추출물을 이용하여 그 기능성을 높이고, 응고액의 기본 조성인 황산나트륨과 수산화나트륨의 조합 대신에 규산염을 수산화나트륨과 혼합하여 사용함으로써 완충강도를 높이고 연신비를 높여 강도, 섬도, 신도, 항염, 항균 등을 향상시켜 섬유 품질을 크게 개선할 수 있다. 이렇게 제조된 섬유는 키토산의 기능에 약초물을 혼합 방사한 효과로 인해 항염성, 항균성, 소취성, 생체기능 조정작용 등을 더욱 강화한 고기능성 섬유이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 1/103 (2013.01)

D01D 1/106 (2013.01)

D01D 10/06 (2013.01)

D01D 5/06 (2013.01)

D01F 1/10 (2013.01)

D02J 1/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

키토산 용액을 방사하고 응고시켜 키토산 섬유를 제조하는 방법에 있어서,

방사된 키토산을 규산염과 천연약재추출물 및 허브추출물이 포함된 응고액에서 응고시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 규산염과 천연약재추출물 및 허브추출물이 포함된 응고액은 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염 및 천연약재 혼합물 수용액을 혼합한 완충용액으로 구성되는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

청구항 3

키토산 용액과 폴리감마글루탐산 용액을 공중합시킨 용액을 방사하고 응고시켜 키토산 섬유를 제조하는 방법에 있어서,

방사된 키토산 공중합체를 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염 및 천연약재 혼합물 수용액을 혼합한 완충용액으로 이루어진 응고액에서 응고시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

청구항 4

키토산 섬유의 제조방법으로서,

키토산을 함유하는 물질로부터 무기염 및 단백질을 제거하고 탈아세틸화하는 키토산의 전처리 단계(S1);

상기 단계(S1)를 거친 키토산을 용매에 용해시켜 키토산 방사원액을 제조하는 단계(S2);

상기 단계(S2)에서 제조된 키토산 방사원액에 가소제를 첨가하여 잘 교반하고 여과하여 기포를 제거하는 단계(S3);

상기 단계(S3)를 거치면서 여과된 방사원액을 방사원액탱크(dope tank)에 이송한 후, 이 방사원액을 정량펌프(gear pump)에 의하여 토출량을 조절하여 방사노즐을 통하여 방사하는 단계(S4);

상기 단계(S4)에서 방사된 키토산을 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염과 천연약재추출물 및 허브 수용액을 혼합한 완충용액으로 구성되는 응고액에서 응고시키는 단계(S5);

상기 단계(S5) 후에, 응고된 섬유를 물과 에탄올로 수세하는 단계(S6);

상기 단계(S6)에서 수세한 섬유를 비등수에서 연신하여 연신섬유를 얻는 단계(S7); 그리고

상기 단계(S7)에서 얻어진 연신섬유를 후처리, 건조하여 신축성 있는 키토산 섬유를 얻는 단계(S8);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 단계(S2)에서, 키토산 용액을 폴리감마글루탐산 용액(PGA), 니코틴산아마이드 또는 살리실산과 공중합시켜서 키토산 방사원액을 제조하는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 상기 단계(S2)에서, 키토산 용액과 천연약초추출물 및 폴리감마글루탐산 용액을 3:1:1로 공중합시킨 용액을 키토산 방사원액으로 사용하는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 화학적으로 변형된 키토산 섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 방사된 키토산 또는 키토산과 폴리감마글루탐산 공중합체를 규산염과 천연약재추출물 및 허브 수용액을 혼합한 완충용액으로 이루어진 응고액 속에서 응고시켜 생분해도, 인장강도, 항염성 및 항균성 등을 더욱 향상시킨 고기능성 키토산 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 키토산 섬유는 고순도 천연키토산을 그대로 섬유화하였기 때문에 인체에 무해하고 부작용이 없으며, 항염, 항균, 방취 및 면역력 향상 등 키토산의 고유한 기능 때문에 피복용 및 의료용 섬유로서 아주 좋은 제품이 될 수 있다. 키토산 섬유는 일반적으로 고순도 천연키토산을 용해한 키토산 용액을 방사노즐을 통하여 압출하여 방사한 후 이를 수산화나트륨, 황산나트륨, 아세트산나트륨 중에서 선택되는 알칼리금속염을 함유하는 알칼리 수용액으로 구성된 응고액 속에서 중화반응에 의해 응고시켜 제조한다.
- [0003] 그러나, 이러한 키토산 섬유는 다른 재생섬유와 마찬가지로 습윤시 인장강도가 감소하여 섬유로서 실용적으로 사용되기 어려우며, 특히 단일 필라멘트의 사용은 불가능한 문제점이 있고, 제조과정에서 응고시 섬유끼리 달라붙는 문제점이 있다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 인장강도를 향상시키기 위한 다양한 키토산 섬유제품들이 개발되고 있으나, 아직까지는 이러한 문제점을 완전히 해결하지 못하고 있는 실정이다.
- [0005] 이에, 본 발명자는 대한민국 등록특허공보 제10-0912644호(등록일자: 2009년 08월 11일)에 개시된 바와 같이 화학적으로 변형된 키토산 섬유의 제조방법을 개발하여 상용화한 바 있다. 상기 등록특허에서는 키토산 섬유를 응고시키는데 있어서 종래에 사용되었던 화학적 응고액 대신에 천연물인 규산염을 응고액으로 사용함으로써 인체 친화적이고 생분해성이 우수한 키토산 섬유를 개발하였다.
- [0006] 그런데, 본 발명자는 상기 등록특허에 의해서 제조되는 키토산 섬유의 인체 친화성, 항균성, 방취성 및 면역력 향상의 효과를 좀 더 배가시키기 위하여 응고과정의 개선이 필요함을 인지하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0912644호(등록일자: 2009년 08월 11일)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1862855호(등록일자: 2018년 05월 24일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 전술한 바와 같은 문제점 및 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자는 방사된 키토산을 응고시키는 과정에서 규산염과 천연약재를 함유한 허브추출물을 응고액에 혼합하여 응고시키면, 키토산 섬유에 규산분(SiO_2)이 부착되어 섬유의 표면을 더욱더 광택있고 매끄럽게 만들어 다공성 키토산 섬유의 특징인 인장강도, 섬도, 신도 등이 크게 향상되고 생분해성능, 항균성, 원적외선 방사기능이 크게 증진되며 응고시 섬유끼리 서로 달라붙지 않는다는 것을 발명하게 되었다.
- [0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 방사된 키토산을 규산염과 천연 약재추출물 및 허브추출물이 포함된 응고액에서 응고시켜 제조함으로써 인장강도와 표면의 마찰력(매끄러움)이 획기적으로 향상된 키토산 섬유를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 전술한 바와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은, 키토산 용액을 방사하고 응고시켜 키토산 섬유를 제조하는 방법에 있어서,
- [0011] 방사된 키토산을 규산염과 천연약재추출물 및 허브추출물이 포함된 응고액에서 응고시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 상기 규산염과 천연약재추출물 및 허브추출물이 포함된 응고액은 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염 및 천연약재 혼합물 수용액을 혼합한 완충용액으로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 전술한 바와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은, 키토산 용액과 폴리감마글루탐산 용액을 공중합시킨 용액을 방사하고 응고시켜 키토산 섬유를 제조하는 방법에 있어서,
- [0014] 방사된 키토산 공중합체를 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염 및 천연약재 혼합물 수용액을 혼합한 완충용액으로 이루어진 응고액에서 응고시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 전술한 바와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은, 키토산 섬유의 제조방법으로서,
- [0016] 키틴을 함유하는 물질로부터 무기염 및 단백질을 제거하고 탈아세틸화하는 키토산의 전처리 단계(S1);
- [0017] 상기 단계(S1)를 거친 키토산을 용매에 용해시켜 키토산 방사원액을 제조하는 단계(S2);
- [0018] 상기 단계(S2)에서 제조된 키토산 방사원액에 가소제를 첨가하여 잘 교반하고 여과하여 기포를 제거하는 단계(S3);
- [0019] 상기 단계(S3)를 거치면서 여과된 방사원액을 방사원액탱크(dope tank)에 이송한 후, 이 방사원액을 정량펌프(gear pump)에 의하여 토출량을 조절하여 방사노즐을 통하여 방사하는 단계(S4);
- [0020] 상기 단계(S4)에서 방사된 키토산을 1 내지 10중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염과 천연약재추출물 및 허브 수용액을 혼합한 완충용액으로 구성되는 응고액에서 응고시키는 단계(S5);
- [0021] 상기 단계(S5) 후에, 응고된 섬유를 물과 에탄올로 수세하는 단계(S6);
- [0022] 상기 단계(S6)에서 수세한 섬유를 비등수에서 연신하여 연신섬유를 얻는 단계(S7); 그리고
- [0023] 상기 단계(S7)에서 얻어진 연신섬유를 후처리, 건조하여 신축성 있는 키토산 섬유를 얻는 단계(S8);를 포함하는 것을 특징으로 하는 키토산 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 단계(S2)에서, 키토산 용액을 폴리감마글루탐산 용액(PGA), 니코틴산아마이드 또는 살리실산과 공중합시켜서 키토산 방사원액을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 상기 단계(S2)에서, 키토산 용액과 천연약초추출물 및 폴리감마글루탐산 용액을 3:1:1로 공중합시킨 용액을 키토산 방사원액으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 이상에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 방사된 키토산을 응고시키는 과정에서 규산염과 천연약재를 함유하고 있는 허브추출물을 응고액에 혼합하여 응고시킴으로써, 키토산 섬유에 규산분(SiO_2)이 부착되어 섬유의 표면을 더욱더 광택있고 매끄럽게 만들어 다공성 키토산 섬유의 특징인 인장강도, 섬유, 신도 등이 크게 향상된다. 또한, 본 발명의 키토산 섬유는 생분해능, 항염성, 항균성, 소취성, 원적외선 방사기능 등 기능성이 우수하고, 의료용, 식품용, 화장품용, 화학제품용 등의 상업적인 면에서 적용이 용이하다. 특히, 강도 때문에 실용적으로 사용되기 어려운 단일 필라멘트로도 사용할 수 있어 단일 필라멘트로 된 수술용 봉합사 등에 사용 가능하다.
- [0027] 본 발명에 따른 키토산 섬유 제조방법은 매우 간단한 공정으로 새로운 장치가 필요없이 경제적으로 섬유를 우수한 수율로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 응고중 규산염과 천연약재추출물의 혼합은 키토산섬유를 응고시키는 동시에 규산(SiO_2)이 부착되어 섬유끼리 달라 붙지 않는다. 또한, 본 발명의 키토산 섬유는 종래에 사용되었던 화학적 응고액 대신에 천연물인 규산염, 약초추출물, 허브용액을 응고액으로 사용함으로써 인체친화적이고 생분해능이 우수하며 공해를 유발시키지 않는다.
- [0028] 본 발명의 방법으로 제조된 키토산 섬유는 의료용, 동물의약품, 그리고 식물 상처 치유제로 사용할 수 있는 새

로운 생체기능적 물질로서, 섬유질, 솜, 필름, 인공 피부, 부직포, 스폰지, 분말 그리고 겔 등의 형태로 제조할 수 있고 이들 섬유질은 단독으로 사용될 수도 있고 면, 견, 마, 양모 등의 천연섬유 등과 또한 재생섬유, 인조 섬유, 폴리에스텔, 나이론, 아크릴 등의 합성섬유와 혼합, 혼방으로 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 폴리감마글루탐산(PGA)과 니코틴산아마이드, 살리실산이 공중합된 키토산 섬유는 인장강도, 섬도, 신도 등 물리적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 물에 대한 용해도가 낮다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 키토산 섬유의 제조공정도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부도면 도 1을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 키토산 섬유의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0032] [고분자원료의 전처리]

[0033] 고분자 원료의 전처리 공정은 원료의 용해력을 향상시키고 또한 고분자의 개질을 위한 것이다. 새우나 게 등의 키틴을 함유한 물질을 5중량%의 염산수용액으로 처리하여 탄산칼슘을 주성분으로 하는 무기 염을 제거한다. 상기 무기염을 제거한 키틴을 5중량%의 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 단백질을 제거한다. 상기 단백질을 제거한 키틴을 50중량%의 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 키틴 분자내의 아세테이트기(-COCH₃)를 제거하여 고순도 키토산을 제조한다(= 단계 S1).

[0034] [키토산 방사원액의 제조]

[0035] 상기 단계(S1)를 거친 키토산을 용매에 용해시켜 키토산 방사원액을 제조한다(= 단계 S2). 키토산의 용액에서의 함량은 3 내지 30중량%가 바람직하다. 상기 키토산 함량이 3중량% 미만이면 방사원액이 너무 묽고, 30중량% 이상이면 점성도가 상승해서 방사가 이루어지지 않는다.

[0036] 용매는 각종 유기무기산을 사용할 수 있으나 무기산의 경우 분자량의 저하를 초래할 수 있어, 유기산 사용하는 것이 좋으나 가장 좋기로는 젯산을 쓰는 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 키토산 용액과 천연약초추출물, 폴리감마글루탐산 용액을 3:1:1로 공중합시킨 용액을 키토산 방사원액으로 사용할 수도 있다. 폴리감마글루탐산과천연약초추출물의 용액에서의 함량은 3 내지 30중량%가 바람직하다. 폴리감마글루탐산 함량이 3중량% 미만이면 용액이 너무 묽고, 30중량% 이상이면 점성도가 상승해서 방사가 이루어지지 않는다.

[0038] [방사원액의 여과]

[0039] 상기 키토산 방사원액에 글리세롤(glycerol, Sigma) 또는 솔비톨(sorbitol, Sigma)을 가소제로 첨가하여 잘 교반한 후 여과하여 기포를 제거한다(= 단계 S3). 이 여과액은 고점도의 액체로서 방사용 원액(방사 도프(DOPE))로서 적당한 점도(150,000~400,000cps)를 나타낸다.

[0040] [방사원액의 방사]

[0041] 균일한 방사원액(dope)을 방사원액탱크(dope tank)에 이송한다. 이 방사원액을 응고시키기 위하여 정량펌프(gear pump)에 의하여 토출량을 조절하여 노즐을 통하여 방사한다(= 단계 S4). 방사방법은 방사원액을 섬유형성능이 우수함은 물론 섬유끼리의 접사, 용제 제거의 용이, 생산성 향상 등의 방사 안정성이 우수한 습식 방사하는 것이 좋다.

[0042] 사용한 노즐은 응고욕이 강알칼리인 관계로 중금속이온을 용출할 수 있는 스테인레스 재질은 피하고 백금/금의 합금재질이 요구된다.

[0043] [응고]

[0044] 상기 방사된 키토산을 응고시키는 공정으로서, 방사된 필라멘트를 응고 고화조인 알칼리수용액 저조, 즉 응고욕조(nozzle spinning bath)에서 응고반응(중화반응)을 시켜 키토산 섬유를 제조한다(= 단계 S5).

[0045] 본 발명에서는 규산염과 천연약초추출용액이 포함된 응고액에서 응고시킨다. 바람직하게는, 1 내지 80중량%의 수산화나트륨 수용액에 10 내지 80중량%의 규산염과 천연약초추출 수용액을 혼합한 완충용액으로 구성된 응고액

에서 응고시키는 것이 좋다. 이 완충용액은 응고시 용액 중의 수소이온농도를 거의 일정하게 유지시키고, pH도 거의 변화시키지 않는다. 이와 같이 완충용액은 산이나 염기를 가해도 용액의 pH를 그다지 변화시키지 않는 능력이 있는데 이런 능력을 완충능이라고 한다. 우수한 완충용액은 또한 조성(組成)을 변화시켜 넓은 pH 영역을 커버할 수도 있다.

[0046] 규산염과 천연약초추출물이 함유된 완충용액은 가소제 역할도 하여 연신 배율을 높일 수 있어, 섬도 강도 신도를 더욱 좋게 한다.

[0047] 응고중 규산염과 천연약초추출물은 키토산섬유를 응고시키는 동시에 규산(SiO_2)이 부착되어 섬유끼리 달라 붙지(fibrillation) 않고 인장강도가 크게 증가되고 항염 및 항균력 원적외선 방사능도 일반 키토산 섬유에 비해 크게 증가된다.

[0048] 이러한 효과는 규산염 및 천연약재추출물이 아닌 다른 어떠한 알칼리 금속염 을 함유하는 수용액에서 응고시키는 것으로는 달성될 수 없는 효과이다.

[0049] 응고, 고화는 응고과정인 응고욕조에서 30초 내지 1분이내의 짧은 시간에 완료된다.

[0050] [수세 · 연신]

[0051] 상기 응고된 키토산 섬유를 수세공정을 통하여 수세를 행하며(= 단계 S6), 이렇게 수세한 키토산 섬유를 비등수 및 스팀공정을 통해 연신하여 연신 섬유를 얻는다(= 단계 S7).

[0052] 연신 욕조의 온도는 연신 온도가 높을수록 연신 비율이 증가하기 때문에, 바람직하게는 80 내지 100℃가 좋으며, 95 내지 100℃로한 후 스팀공정인 130℃로 한번 더 연신한다. 연신배율을 1.0에서 3.5까지 변화하였다.

[0053] [출하]

[0054] 연신섬유를 후처리 및 건조하여 키토산 섬유를 얻는다(= 단계 S8).

[0056] 결과 및 고찰

[0057] 전술한 바와 같은 제조과정을 거쳐서 제조한 키토산 섬유의 인장강도 및 신도의 테스트 결과가 아래 표 1과 같았다.

표 1

	인장강도(gf/d)	신도(%)
실시예 1	2.5	19.5
실시예 2	2.0	18.5
비교예 1	1.7	15.9
비교예 2	1.8	16.5

[0059] 다음으로, 하기 표 2는 동국대학교 약학대학 생화학연구실에 의뢰하여 측정한 키토산의 항염효능에 대한 테스트 결과이다.

[0060] 표 2

● 시료의 RAW 264.7 세포에서 LPS 에 의해 유도된 CYTOKINE 과 NO 생성 억제효과

농도 (%)	세포 생존율 (%)	억제율 (%)			
		NO	TNF	IL-1 β	IL-6
0.00003	105.5	3.8	32.6	3.1	11.4
0.0003	109.5	0.0	34.3	11.4	9.7
0.003	103.0	23.5	36.3	-2.7	21.3
0.03	90.7	75.5	39.3	34.4	29.8
0.3	83.9	62.1	36.7	57.9	45.9

*LPS: Lipopolysaccharide; NO: Nitric oxide; TNF: Tumor necrosis factor; IL: Interleukin.

[0061]

[0062]

이와 같은 테스트 결과를 통해서도 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 제조된 키토산 섬유는 규산분(SiO_2)이 부착되어 있어서 다공성 키토산 섬유의 특징인 인장강도와 신도가 크게 향상되었다. 또한, 우수한 항염성을 나타냄을 알 수 있다.

[0063]

이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명의 본질적 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 명세서에서 표현된 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 하기 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하고, 그와 동등하거나, 균등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

