



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121056
(43) 공개일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/76 (2006.01) C12M 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 69/76 (2013.01)
C12M 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0055244
(22) 출원일자 2017년04월28일
심사청구일자 2017년04월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
이철균
서울특별시 서초구 나루터로4길 49, 334동 601호 (잠원동, 신반포17차아파트)
박준범
경기도 성남시 중원구 순환로198번길 14, 1001호 (상대원동, 산호아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 13 항

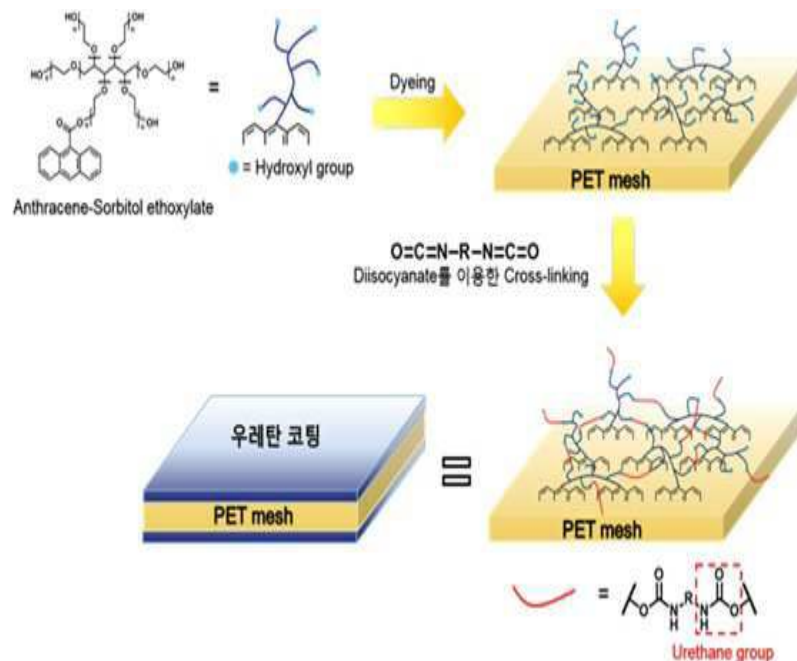
(54) 발명의 명칭 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법

(57) 요약

본 발명은 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고압 반응기 내에 증류수, 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬를 투입하는 단계; 상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



단계; 및 상기 친수성 개질제가 개질된 PET 메쉬 표면을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법, 및 디이소시아네이트 화합물, 희석제로서 글리콜 에테르 및 에스터 화합물, 및 우레탄 경화 촉매제를 혼합하여 코팅액을 준비하는 단계; 및 친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 열처리하여 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 방법을 통해 소수성 고분자 메쉬의 표면에 친수성 표면개질제 및 우레탄 코팅처리 됨으로써 소수성 고분자 메쉬의 망목의 크기가 줄어들어 세포의 누출이 억제될 수 있고, 또한 망목의 크기가 줄어들어도 불구하고 친수성 표면개질제로 표면처리함으로써 높은 이온투과도를 유지하여 실제 해양환경에서 미세조류를 배양하기 위한 배양기 분리막으로 이용할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C12M 23/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 D10917015H480000110

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양수산생명공학기술개발사업

연구과제명 해양미세조류 이용 바이오디젤 생산기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교산학협력단

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.02.28

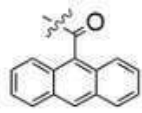
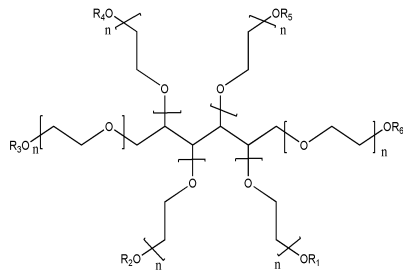
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-Sorbitol ethoxylate) 복합체:

[화학식 1]



R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는

n은 2 내지 10임.

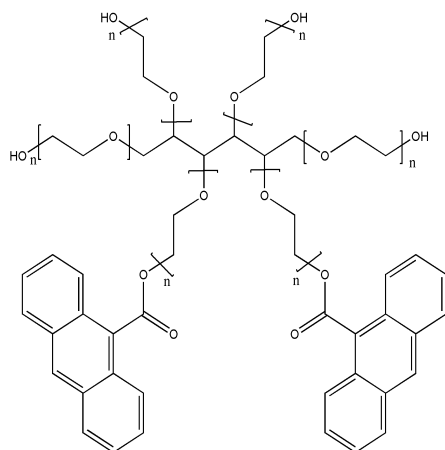
청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체는,

하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는, 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체:

[화학식 2]

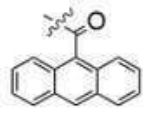
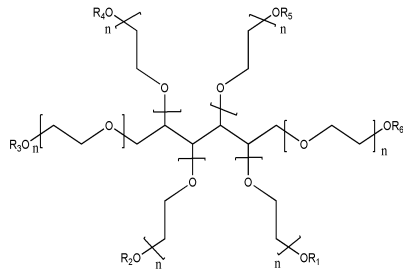


n은 2 내지 10임.

청구항 3

하기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는, 소수성 고분자 매트릭스 친수성 개질제:

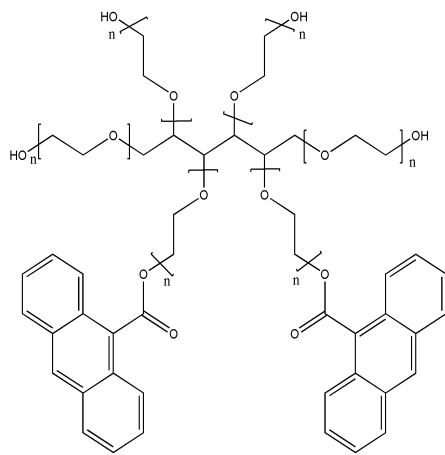
[화학식 1]



R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는

n 은 2 내지 10임.

[화학식 2]



n 은 2 내지 10임.

청구항 4

고압 반응기 내에 증류수, 청구항 3에 따른 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬를 투입하는 단계;

상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계; 및

상기 친수성 개질제가 개질된 PET 메쉬 표면을 세척 및 건조하는 단계;

를 포함하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 소수성 고분자는,

폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리스타이렌(polystyrene; PS), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리술폰(Polysulfone; PSF), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE), 폴리프로필렌(Polypropylene; PP) 및 폴리카보네이트(Polycarbonate; PC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계는,

고압 반응기 내에서 110 내지 150℃로 가열하여 2 내지 4시간 동안 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법.

청구항 7

디이소시아네이트 화합물, 희석제로서 글리콜 에테르 및 에스터 화합물, 및 우레탄 경화 촉매제를 혼합하여 코팅액을 준비하는 단계; 및

친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 열처리하여 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계;

를 포함하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 희석제인 글리콜 에테르 화합물은,

디에틸렌글리콜 디에틸 에테르(diethyleneglycol diethyl ether), 디에틸렌글리콜 디부틸 에테르(diethyleneglycol dibutyl ether), 디프로필렌글리콜 디메틸 에테르(dipropyleneglycol dimethyl ether), 디프로필렌글리콜 디부틸 에테르(dipropyleneglycol dibutyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌글리콜 디에틸 에테르(triethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌글리콜 디부틸 에테르(triethyleneglycol dibutyl ether), 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol methyl ether acetate), 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monoethyl ether acetate), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monobutyl ether acetate) 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물은,

헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate), 디페닐메탄 디이소시아네이트(diphenyl methane diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(toluenene diisocyanate), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(dicyclohexylmethane diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone diisocyanate), 및 폴리 헥사메틸렌 다이소시아네이트(poly(hexamethylene diisocyanate)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 우레탄 경화 촉매제는, 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate)인 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계는,

청구항 3에 따른 친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 30초 내지 1분 30초 동안 80 내지 120℃로 열처리하는 것을 특징으로 하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에

우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법.

청구항 12

청구항 3에 따른 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기.

청구항 13

청구항 12에 따른 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 망목 크기의 조절을 통해 세포누출의 억제와 친수성 증대를 통해 높은 이온투과도를 갖는 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 석유, 석탄 등의 화석연료는 효율적인 에너지로서 가장 많이 사용되는 연료이지만 고갈, 환경오염 등에 있어서 그 한계가 드러나고 있다. 이에 따라 대체 에너지에 대한 여러 연구 및 개발이 진행되었으나 설비 비용 및 추가적인 환경 파괴, 낮은 에너지 효율 등의 한계가 있다.

[0003] 이러한 상황에서 바이오 에너지 분야가 각광받고 있는데, 특히 바이오 디젤은 생산하는데 있어서 별도의 화석연료를 이용한 에너지가 필요하지 않고 무한정 자원인 태양에너지만 있으면 되며, 화석연료와 유사하므로 기존의 유통 체계를 그대로 이용할 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 그러나, 초기 바이오 디젤의 경우 식용작물 및 나무를 사용하였기 때문에 식량이나 환경문제 등과 연결되어 많은 한계가 있었으나, 최근에는 바이오 디젤을 얻기 위한 원료로서 미세조류가 제안 되었다.

[0005] 그리하여 미세조류를 이용한 바이오 디젤의 생산성을 향상시키기 위해서 미세조류의 배양에 이용되는 광생물 반응기의 소재에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 그러나, 광생물 반응기가 실제 해양환경에서 미세조류의 배양에 이용되기 위해서는 미세조류가 성장하는데 있어 필요한 영양염류의 투과도가 높아야 하며 미세조류가 누출되지 않아야하고, 파도나 바람에 찢어지지 않는 강한 강도를 가져야 하는 등의 미세조류 성장 조건이 요구되고 있다.

[0007] 하지만, 상기 미세조류 성장 조건을 만족하기 위한 광생물 반응기에 대해서는 아직 개발된 바 없다.

[0008] 따라서, 바이오 디젤의 생산성 향상을 위해 다량의 미세조류 배양이 필요하므로 이러한 조건을 만족할 수 있는 광생물 반응기의 소재에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2015-0108880호

발명의 내용

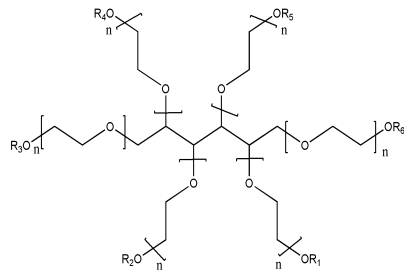
해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 폴리에스터 고분자의 일종인 PET로 이루어진 메쉬 직물원단의 망목 크기를 조절하여 세포누출을 억제시키고, 친수성으로 인한 높은 이온투과도는 유지함으로써 실제 해양환경에서의 미세조류의 세포배양이 가능한 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 제공하는 데에 있다.

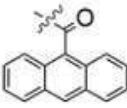
과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



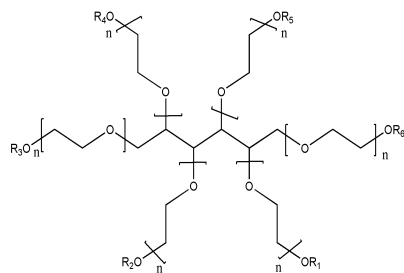
[0013]

[0014] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 이며,

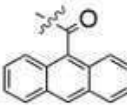
[0015] n은 2 내지 10임.

[0016] 또한 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는, 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 제공한다.

[0017] [화학식 1]

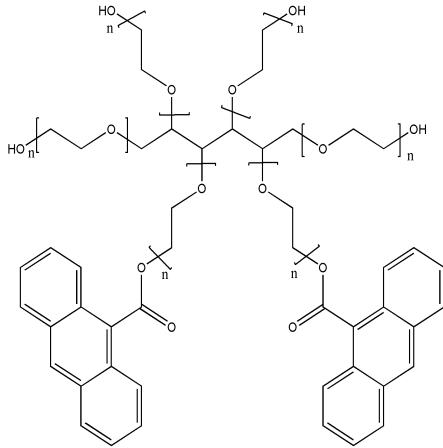


[0018]

[0019] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 이며,

[0020] n은 2 내지 10임.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] n은 2 내지 10임.

[0024] 또한 본 발명은 고압 반응기 내에 증류수, 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬를 투입하는 단계; 상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계; 및 상기 친수성 개질제가 개질된 PET 메쉬 표면을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명은 디이소시아네이트 화합물, 희석제로서 글리콜 에테르 및 에스터 화합물, 및 우레탄 경화 촉매제를 혼합하여 코팅액을 준비하는 단계; 및 친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 열처리하여 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 제공한다.

[0026] 또한 본 발명은 상기 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기를 제공한다.

[0027] 또한 본 발명은 상기 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 방법을 통해 소수성 고분자 메쉬의 표면에 친수성 표면개질제 및 우레탄 코팅처리 됨으로써 소수성 고분자 메쉬의 망목의 크기가 줄어들어 세포의 누출이 억제될 수 있고, 또한 망목의 크기가 줄어들음에도 불구하고 친수성 표면개질제로 표면처리함으로써 높은 이온투과도를 유지하여 실제 해양환경에서 미세조류를 배양하기 위한 배양기 분리막으로 이용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 PET 메쉬 표면처리 공정을 개략적으로 나타낸 도면;

도 2는 실시예 1에 따라 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 합성하는 과정을 나타낸 도면;

도 3은 실시예 1에 따라 합성된 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과를 나타낸 도면;

도 4는 실험예 1에 따른 친수성 표면개질제의 도입 확인 결과를 나타낸 도면;

도 5는 PET 메쉬 원단(Referance), 비교예 1에 따라 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬, 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 IR 스펙트럼을 나타낸 도면;

도 6은 PET 메쉬 원단(Pristine), 비교예 1에 따라 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬, 비교예 2에 따라 우레탄 코팅만 진행한 PET 메쉬, 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 증류수 투수도(a), 배양액 투수도(b), 이온 투과도(c), 및 세포 투과율(d)를 나타낸 도면;

도 7은 실험예 3에 따른 PET 메쉬의 표면처리 공정의 재연성 분석 결과를 나타낸 도면; 및

도 8은 PET 메쉬 원단(Pristine) 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 실제 해양환경에서의 세포배양 효

을 나타낸 도면이다.

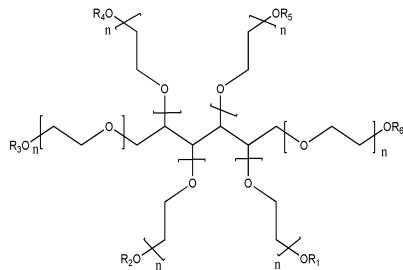
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명인 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 보다 상세하게 설명한다.

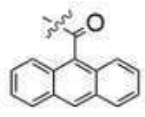
[0031] 본 발명의 발명자들은 PET 기반 메쉬 직물의 표면개질 방법에 대해 연구 개발 하던 중 친수성 고분자이며 다수의 하이드록시기(-OH기)를 가지고 있는 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체가 소수성 고분자 메쉬 표면에 도입되어 표면개질 뿐만 아니라 우레탄 코팅을 효율적으로 형성할 수 있어 소수성 고분자 메쉬의 망목 크기를 조절할 수 있고, 이로 인하여 세포 누출을 효과적으로 억제할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0032] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 제공한다.

[0033] [화학식 1]



[0035] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는

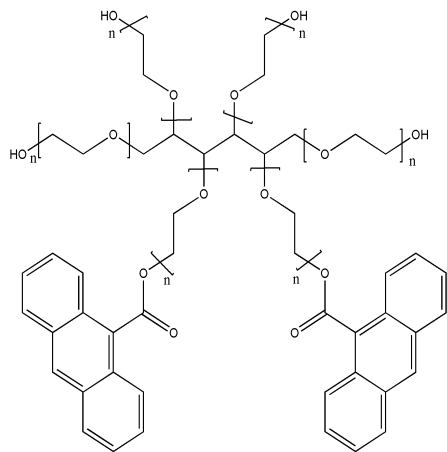


이며,

[0036] n은 2 내지 10임.

[0037] 상기 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

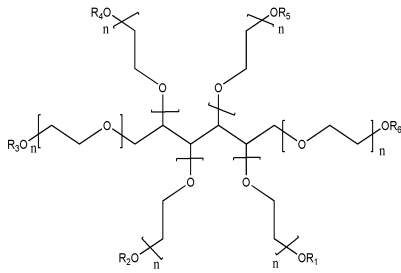
[0038] [화학식 2]



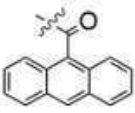
[0040] n은 2 내지 10임.

[0041] 또한 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는, 소수성 고분자 메쉬용 친수성 개질제를 제공한다.

[0042] [화학식 1]

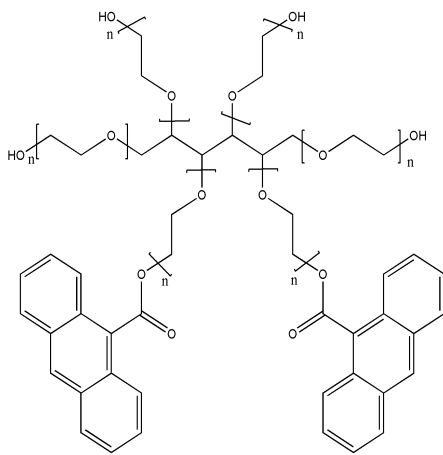


[0043]

[0044] R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 이며,

[0045] n은 2 내지 10임.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] n은 2 내지 10임.

[0049] 또한 본 발명은 고압 반응기 내에 증류수, 친수성 개질제 및 소수성 고분자 메쉬를 투입하는 단계; 상기 고압 반응기를 가열하여 친수성 개질제의 염색반응을 통해 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계; 및 상기 친수성 개질제가 개질된 PET 메쉬 표면을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제를 이용한 소수성 고분자 메쉬의 표면개질 방법을 제공한다.

[0050] 상기 소수성 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리스타이렌(polystyrene; PS), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리술폰(Polysulfone; PSF), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE), 폴리프로필렌(Polypropylene; PP) 및 폴리카보네이트(Polycarbonate; PC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기 소수성 고분자 메쉬 표면을 개질시키는 단계는 고압 반응기 내에서 110 내지 150℃로 가열하여 2 내지 4시간 동안 반응을 수행할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 또한 본 발명은 디이소시아네이트 화합물, 희석제로서 글리콜 에테르 및 에스터 화합물, 및 우레탄 경화 촉매제를 혼합하여 코팅액을 준비하는 단계; 및 친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 열처리하여 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계;를 포함하는, 친수성 표면개질제가 개질된 친수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 제공한다.

[0053] 구체적으로, 도 1은 PET 메쉬 표면처리 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하면, 소수성 고분자 메쉬에 염색공정 유사 방식을 이용하여 개질제의 안트라센 부분이 소수성 고분자 메쉬에 삽입되는 형태로 존재하고, 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 친수성 부분인 폴리에틸렌글라이콜이 존재하여 소수성 고분자 메쉬 표면을

친수성 개질제로 개질할 수 있다.

- [0054] 또한, 상기 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 존재하는 다수의 하이드록실기는 우레탄 코팅이 용이하게 할 수 있다.
- [0055] 상기 회석제인 글리콜 에테르 화합물은 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르(diethyleneglycol diethyl ether), 디에틸렌글리콜 디부틸 에테르(diethyleneglycol dibutyl ether), 디프로필렌글리콜 디메틸 에테르(dipropyleneglycol dimethyl ether), 디프로필렌글리콜 디부틸 에테르(dipropyleneglycol dibutyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌글리콜 디에틸 에테르(triethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌글리콜 디부틸 에테르(triethyleneglycol dibutyl ether), 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol methyl ether acetate), 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monoethyl ether acetate), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monobutyl ether acetate) 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나
- [0056] 상기 디이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate), 디페닐메탄 디이소시아네이트(diphenyl methane diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(tolunene diisocyanate), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(dicyclohexylmethane diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone diisocyanate), 및 폴리 헥사메틸렌 다이소시아네이트(poly(hexamethylene diisocyanate)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 우레탄 경화 촉매제는 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 소수성 고분자 메쉬 표면 상에 우레탄 코팅막을 형성하는 단계는 청구항 3에 따른 친수성 개질제로 개질된 소수성 고분자 메쉬를 코팅액에 침지시킨 후 30초 내지 1분 30초 동안 80 내지 120℃로 열처리할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 또한 본 발명은 상기 친수성 개질제를 포함하는, 광생물 반응기를 제공한다.
- [0060] 또한 본 발명은 상기 광생물 반응기에서 미세조류를 배양하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세조류 배양방법을 제공한다.
- [0061] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명인 친수성 표면개질제를 이용한 PET 메쉬의 표면개질 및 우레탄 코팅을 통한 표면처리 방법을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0062] <실시예 1> 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-sorbitol ethoxylate) 기반의 화합물의 합성(도 2 참조)
- [0063] 1. 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride) 합성
- [0064] 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 합성하기 위하여, 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 9-안트라센카르복실산(9-Anthracenecarboxylic acid) 3.5 g, 옥살릴 클로라이드 용액(Oxalyl chloride solution, 2 M 용액 in dichloromethane) 15.75 cm³, 디클로로메탄 10.0 cm³, 및 무수 N,N-디메틸폼아마이드(anhydrous N,N-dimethylformamide) 3 방울을 투입한 후 넣어준 물질들을 상온에서 교반시켰다.
- [0065] 상온에서 교반시켜 고체들이 모두 용해되어 반응용액이 투명해지면 3시간 동안 추가로 반응을 진행하였다. 이후 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 설치하고 80 내지 90 ℃로 온도를 높여 미반응 옥살릴 클로라이드(Oxalyl chloride)와 디클로로메탄(dichloromethane)을 제거하였다. 추가적인 건조과정을 거쳐 노란색을 띠는 고체 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 얻었다.
- [0066] 2. 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-Sorbitol ethoxylate) 복합체 합성
- [0067] 100 cm³ 둥근바닥플라스크에 솔비톨에톡실레이트 (Sorbitol ethoxylate) 6.34 g, 트리에틸아민(triethylamine; TEA) 1.97 g, 디클로로메탄(dichloromethane; 이하 'DCM') 15 cm³을 투입한 후 상온에서 30분 동안 교반시켰다.
- [0068] 이후 반응용기의 온도를 0℃로 낮추고 DCM 10 cm³에 녹인 안트라센-9-카르보닐클로라이드(Anthracene-9-carbonyl chloride)를 천천히 첨가하였다. 10분 동안 반응을 시킨 후, 반응용기의 온도를 상온으로 올려 16시

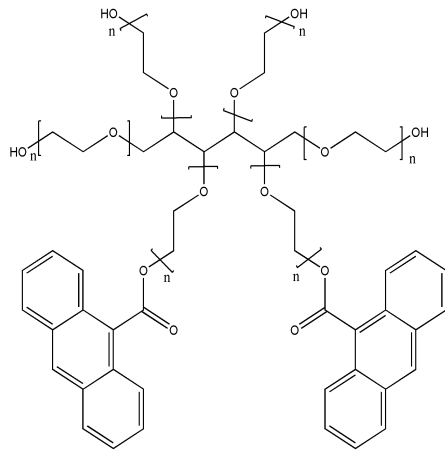
간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 메탄올(methanol)을 넣어 10분 동안 교반 시킨 후 농축시켰다.

[0069] 교반 이후에 농축된 유기물을 소량의 메탄올(methanol)에 녹이고 침전물을 필터를 통해 제거한 후 클로로폼(chloroform)과 물을 이용하여 생성물이 포함된 유기층을 분리하였다.

[0070] 생성물이 포함된 유기층을 황산마그네슘($MgSO_4$)을 이용하여 건조시키고 농축시켜 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-Sorbitol ethoxylate) 복합체를 합성하였다.

[0071] 3. 안트라센-솔비톨에톡실레이트(Anthracene-Sorbitol ethoxylate) 복합체 1H -NMR 분석

[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체의 합성여부는 1H -NMR(400Mhz, $CDCl_3$)을 이용하여 확인하였고, 1H -NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0075] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.45 (s, 2H, Ar-H), 8.08 (d, 4H, Ar-H), 7.95 (d, 4H, Ar-H), 7.52~7.39 (m, 8H, Ar-H), 4.73 (d, 4H, An-COOCH₂CH₂), 3.88 (d, 4H, An-COOCH₂CH₂), 3.70~3.40 (m, 74H, CH₂CH₂O)

[0076] 도 3을 참조하면, 안트라센 프로톤 피크(7.3 ~ 8.5 ppm)와 솔비톨에톡실레이트의 폴리에틸렌글리콜(PEG) 프로톤 피크(3.3 ~ 3.7 ppm)를 확인할 수 있다.

[0077] 또한, 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 반복단위(n)가 3 ~ 4일 때, 폴리에틸렌글리콜의 수소 개수를 총 74개로 설정하고 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체의 구조를 확인하였을 때 상기 화학식 2와 같이 2개의 안트라센이 결합되어 있는 복합체 구조임을 확인하였다.

[0078] <실시예 2> PET 메쉬의 표면처리 공정

[0079] 1. 친수성 개질제의 염색반응을 이용한 PET 메쉬의 표면개질

[0080] 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET) 메쉬의 표면개질 공정은 염색공정과 유사하게 고압 반응기(versoclave type 4, Buchiglas 사)를 이용하여 진행하였다.

[0081] 고압 반응기에 증류수 350 cm³, 상기 실시예 1에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제 3.03 g, 및 PET 메쉬(240 mm × 210 mm) 2장을 투입하였다. 이후 온도를 130℃로 가열하고 3시간 동안 반응을 진행하였다.

[0082] 반응 후 친수성 개질제가 처리된 PET 메쉬를 고압 반응기에서 꺼낸 후 증류수로 세척하고 상온에서 건조시켰다.

[0083] 2. 친수성 개질제로 표면개질된 PET 메쉬 표면의 우레탄 코팅 처리

[0084] 25 cm³ 바이알에 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate) 3.2 g, 희석제로서 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate) 8.0 cm³, 및 우레탄 경화 촉매제로서 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 1.0 g 을 넣어 코팅액을 준비하였다.

- [0085] 상기 실시예 1에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면처리한 PET 메쉬를 코팅액에 고르게 적셔준 후, 1분 동안 100℃로 열처리를 진행하여 가교를 통해 우레탄 코팅을 형성하였고, 처리가 다 끝난 후, 이소프로필 알코올 및 증류수로 세척하고 건조시켰다.
- [0086] <비교예 1> 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬 표면 처리
- [0087] 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET) 메쉬의 표면개질 공정은 염색공정과 유사하게 고압 반응기(versoclave type 4, Buchiglas 사)를 이용하여 진행하였다.
- [0088] 고압 반응기에 증류수 350 cm³, 상기 실시예 1에 따른 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제 3.03 g, 및 PET 메쉬(240 mm × 210 mm) 2장을 투입하였다. 이후 온도를 130℃로 가열하고 3시간 동안 반응을 진행하였다.
- [0089] 반응 후 친수성 개질제가 처리된 PET 메쉬를 고압 반응기에서 꺼낸 후 증류수로 세척하고 상온에서 건조시켜 친수성 개질제의 염색반응을 이용한 PET 메쉬의 표면개질을 수행하였다.
- [0090] <비교예 2> 디이소시아네이트 화합물이 포함된 코팅액을 이용하여 우레탄 코팅만 진행한 PET 메쉬 표면 처리
- [0091] 25 cm³ 바이알에 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate) 3.2 g, 희석제로서 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate) 8.0 cm³, 및 우레탄 경화촉매로서 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 1.0 g 을 넣어 코팅액을 준비하였다.
- [0092] PET 메쉬를 코팅액에 고르게 적셔준 후, 1분 동안 100℃로 열처리를 진행하여 가교를 통해 우레탄 코팅을 형성하였고, 처리가 다 끝난 후, 이소프로필 알코올 및 증류수로 세척하고 건조시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 조건으로 PET 메쉬 표면의 우레탄 코팅 처리를 수행하였다.
- [0093] <실험예 1> PET 메쉬 표면처리 가능성 확인
- [0094] 1. 친수성 표면개질제의 도입 확인
- [0095] 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제의 PET 메쉬 표면개질 가능성을 확인하기 위해, 표면개질 진행 전·후의 PET 메쉬 2개를 준비하였다.
- [0096] 표면개질 진행 전·후의 PET 메쉬 2개를 각각 10 cm³ Seal Tube를 이용하여 130℃에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 안트라센 성분이 365 nm 의 파장을 갖는 자외선의 빛을 받으면 파란 형광을 보이는 특성을 통해 개질제의 PET 메쉬에 도입 여부를 확인하였다.
- [0097] 도 4를 참조하면, 자외선램프(UV lamp)를 이용하여 표면개질 반응 전 및 후의 PET 메쉬 표면에 자외선 빛을 비추는 결과, 표면개질 반응 후 PET 메쉬 표면이 파란 형광으로 빛나는 것을 볼 수 있었다. 합성한 표면개질제는 안트라센을 함유하고 있으므로 자외선에서 형광을 띄는 특징이 있다.
- [0098] 이를 통해 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제가 개질 반응을 통해 PET 메쉬 표면에 도입된 것을 알 수 있었다.
- [0099] 2. 표면개질된 PET 메쉬의 표면에 우레탄 코팅 가능성 확인
- [0100] 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질된 PET 메쉬의 우레탄 코팅 가능성을 확인하기 위해 적외선 분광법(IR spectroscopy)을 이용하였다.
- [0101] 시편은 PET 메쉬 원단(Referance), 비교예 1에 따라 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬(An-sor), 및 실시예 2에 따라 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질 후 우레탄 코팅을 진행한 메쉬(An-sor-urethane)까지 총 3개를 준비하여 측정을 진행하였다.
- [0102] 도 5는 PET 메쉬 원단(Referance), 비교예 1에 따라 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬, 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [0103] 도 5를 참조하면, PET 메쉬 원단(Referance)과 비교예 1에 따라 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬(An-sor)의 경우 기존의 PET 메쉬와 합성한 표면개질제의 작용기가 동일하므로 IR 피크가 유사하게 형성 됨을

확인할 수 있다.

[0104] 반면에, 실시예 2에 따라 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질 후 우레탄 코팅을 진행한 메쉬(An-sor-urethane)의 경우, -N-H 피크(3335 cm^{-1}), 우레탄 고유의 -C=O 피크(1625 cm^{-1}), δ N-H + -C-N 피크(1569 cm^{-1}) 등이 새롭게 나타났으며, 이를 통해 PET 메쉬 표면에 우레탄 결합을 통한 코팅이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0105] <실험예 2> 표면처리된 PET 메쉬의 특성 분석

[0106] 1. 증류수 투수도 측정방법

[0107] 자체 제작한 플라스틱 측정기에 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질된 PET 메쉬를 부착한다. 플라스틱 측정기 내부에 증류수 200 cm^3 를 넣고 5분 마다 PET 메쉬를 통해 투수된 증류수의 부피를 측정한다. 측정은 1시간 동안 진행하였으며, 이를 통해 시간당 투수된 증류수의 부피를 얻는다.

[0108] 2. 배양액 투수도 및 세포 투과율 측정

[0109] 측정 전 미세조류가 포함된 배양액 5 cm^3 을 채취한다. 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질된 PET 메쉬를 플라스틱 측정기에 부착한다.

[0110] 측정기 내부에 미세조류가 포함된 배양액 200 cm^3 를 넣고 총 5분 동안 30초 마다 투수된 배양액의 부피를 측정하며, 상기 측정된 투수된 배양액의 부피를 통해 시간당 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 표면개질된 PET 메쉬를 통해 투수된 배양액의 양을 얻는다.

[0111] 이후 투수된 배양액 5 cm^3 을 채취한다. 입도분석기(Multisizer)를 통해 투과 전·후 채취한 배양액의 세포 농도를 측정 및 비교하여 세포의 투과 정도를 얻는다. 적정 세포의 투과 정도는 3% 이하를 기준으로 한다.

[0112] 3. 질산염(NO_3^-) 이온투과계수 측정

[0113] 질산염(NO_3^-)의 농도가 2 g/l 인 질산나트륨(NaNO_3) 수용액을 이용하여 측정 한다. 질산나트륨(NaNO_3) 수용액을 만들기 위해 증류수 1000 cm^3 당 질산나트륨(NaNO_3) 2.74 g 넣은 후 교반 시켜 충분히 용해시킨다. 4500 cm^3 의 플라스틱 용기에 NaNO_3 수용액 2500 cm^3 을 넣어준다.

[0114] 자체 제작한 플라스틱 반응기에 안트라센-솔비톨에톡실레이트 복합체를 포함하는 친수성 개질제로 개질된 PET 메쉬를 부착하고 측정기 내부에 증류수 200 cm^3 을 넣어준 후 PET 메쉬가 설치된 플라스틱 반응기를 부유시켜 질산염(NO_3^-) 투과도를 측정을 시작한다.

[0115] 1분 마다 플라스틱 반응기 내의 용액을 1 cm^3 씩 총 10분 동안 채취하며 자외선-가시광선 분광법(Ultraviolet-visible spectroscopy)을 통해 채취한 용액 샘플들의 흡광도를 측정하여 분당 질산염(NO_3^-) 이온의 농도를 얻는다.

[0116] 이렇게 얻은 질산염(NO_3^-) 이온의 농도와 측정한 PET 메쉬 두께, 면적, 및 플라스틱 반응기에 넣어준 증류수 양을 하기 수학적 식 1에 대입하여 산출된 이온투과계수 K 값을 얻는다.

[0117] [수학적 식 1]

$$\frac{dc}{dt} = \frac{AK(C_{out} - C_N)}{DV}$$

[0118]

[0119] 상기 V, K, A, D, C, 및 dc/dt 은 각각 반응기 내부 용액의 부피 (L), 이온투과계수(m^2/min), 반투막의 면적

(m^2), 반투막의 두께(m), 이온의 농도, 및 이온투과량을 의미한다.

[0120] 4. 실험 분석

[0121] 앞선 공정처리의 효율성을 확인하기 위한 특성 분석 실험을 진행하였다. 본 실험은 망목의 크기가 큰 PET 메쉬에 표면처리를 함으로써 높은 이온투과도는 유지하되 세포누출은 억제시킬 수 있는 방향으로 진행되었다.

[0122] 따라서 분석 또한 이에 초점을 맞추고 있다. 일반적으로 효율적인 세포배양을 위한 분리막의 조건은 물과 영양염류는 잘 투과하되 세포는 잘 세어나가지 않아야 한다는 것이다.

[0123] 도 6은 PET 메쉬 원단(Pristine), 비교예 1에 따라 친수성 개질제로 표면개질만 진행한 PET 메쉬, 비교예 2에 따라 우레탄 코팅만 진행한 PET 메쉬, 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 증류수 투수도(a), 배양액 투수도(b), 이온 투과도(c), 및 세포 투과율(d)을 나타낸 도면이다.

[0124] 구체적으로, 증류수 · 배양액 투수도(도 6(a) 및 도 6(b) 참조)와 세포투과율(도 6(c) 참조)이 표면처리 이전에 비해서 매우 크게 감소하였는데, 이는 PET 메쉬의 망목이 개질제의 도입 및 우레탄 코팅을 진행함으로써 크기가 줄어들게 됨에 따른 결과이다.

[0125] 또한, 이온투과도의 경우, 실시예 2에 따른 표면처리를 진행한 PET 메쉬와, PET 원단과 차이가 크게 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다(도 6(c) 참조). 이는 망목의 크기가 줄어들음에도 불구하고 표면처리를 진행한 물질들이 친수성을 띠기 때문에 상쇄효과를 나타내기 때문이다.

[0126] 또한, 실시예 2에 따라 표면처리된 PET 메쉬의 경우 세포투과율의 경우 0.3%로 매우 효율적으로 형성된 것을 확인할 수 있고, 증류수 · 배양액 투수도 또한 낮아지기는 했지만 실제 배양에 사용되고 있는 분리막(0.4×10^3 mm/h)에 비해 높은 값을 가지므로 세포배양을 하기 위해서는 충분한 수치라고 판단할 수 있다(도 6(d) 참조).

[0127] 결론적으로, 실시예 2에 따른 표면처리를 진행한 경우, PET 메쉬 고유의 높은 이온투과도($1.21 \times 10^{-7} m^2/min$)는 유지하되, 매우 낮은 세포투과율(0.3%)이 형성되었다. 이를 통해 본 발명인 실시예 2의 PET 표면처리 공정이 효율적임을 확인할 수 있다.

[0128] **<실험예 3> PET 메쉬의 표면처리 공정의 재연성 분석**

[0129] 도 7은 실험예 3에 따른 PET 메쉬의 표면처리 공정의 재연성 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0130] 도 7을 참조하면, 앞선 공정처리의 재연성을 확인하기 위해 동일한 조건으로 이온투과도 및 세포투과율 분석 실험을 각각 다섯번씩 진행하였다. 5차까지의 실험 결과 이온투과도가 모두 $1.13 \times 10^{-7} m^2/min$ 이상의 높은 수치를 나타내었다.

[0131] 세포투과율의 경우 다섯 번의 실험에서 차이가 있기는 했지만 처리되지 않은 PET 메쉬에 비해 월등하게 낮으며 평균 2%로 효율적인 수치를 나타내었다(도 7 참조). 따라서 본 발명인 실시예 2에 따른 PET 메쉬 표면처리 공정이 재연성이 있음을 확인할 수 있다.

[0132] **<실험예 4> 실제 해양환경에서의 세포 배양효율 측정**

[0133] 1. 실험 방법

[0134] 본 발명인 실시예 2에 따라 표면처리를 진행한 PET 메쉬 3장과 대조군으로 PET 메쉬 원단 1장을 각각 플라스틱 측정기에 부착시킨다. 미세조류가 포함된 배양액을 측정기 내에 주입하기 전에 $5 cm^3$ 을 채취하고 측정기 당 $500 cm^3$ 씩 주입한 후 영홍도 해상에 부유시킨다.

[0135] 2주 후, 측정기를 회수하여 내부의 배양액을 $5 cm^3$ 씩 채취한다. 입도분석기(Multisizer)를 통해 배양 전 · 후 채취한 배양액의 세포농도를 측정하여 2주 동안의 세포 배양효율을 확인한다.

[0136] 2. 실험 분석

[0137] 도 8은 PET 메쉬 원단(Pristine) 및 실시예 2에 따라 표면처리한 PET 메쉬의 실제 해양환경에서의 세포배양 효율을 나타낸 도면이다.

[0138] 도 8을 참조하면, PET 원단의 경우 세포의 수가 2주 전에 비해 70% 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 세포의

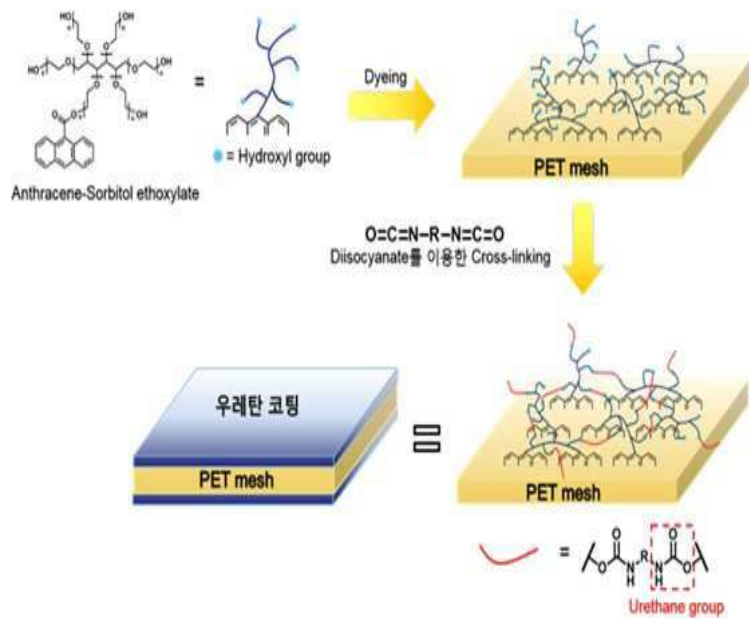
누출 및 피사로 인한 결과이다.

[0139] 반면에, 실시예 2에 따라 표면처리를 진행한 PET 메쉬의 경우 크게 증가하지는 않았지만 30 ~ 50% 가량 세포의 수가 증가하였으며, PET 원단에 대비 4배 이상의 효율을 보임을 확인 할 수 있다. 이를 통해 실시예 2에 따라 표면처리를 진행한 PET 메쉬가 세포 누출을 억제시켜주며 실제 배양에 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

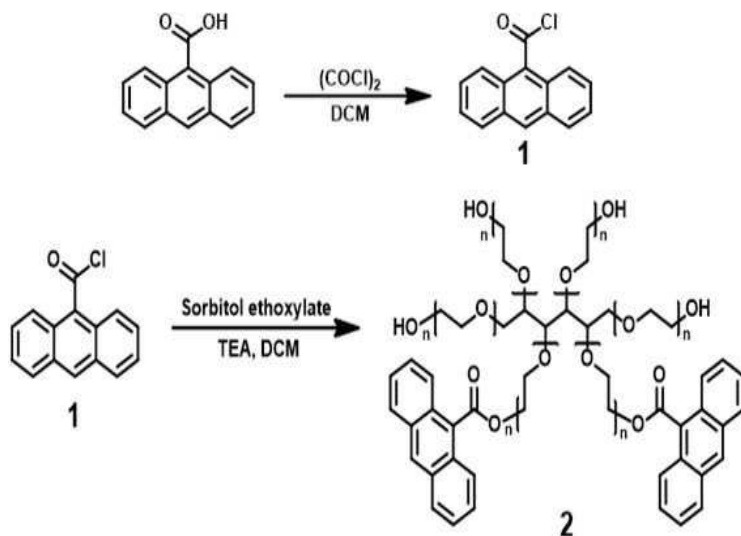
[0140] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

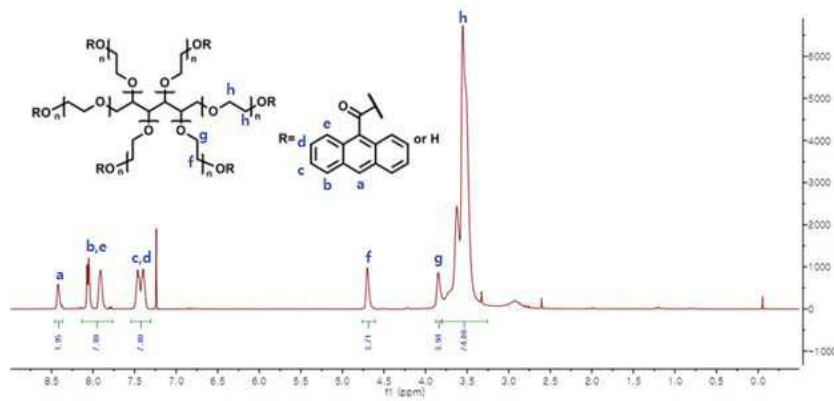
도면1



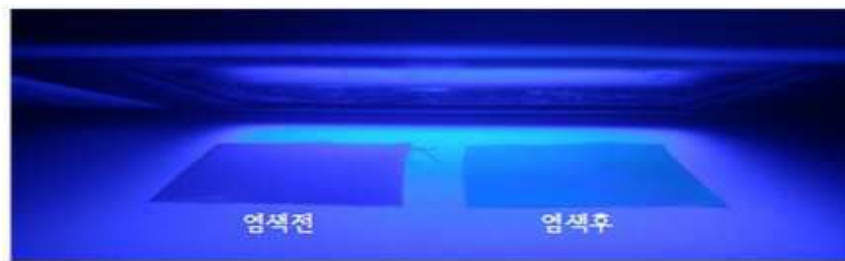
도면2



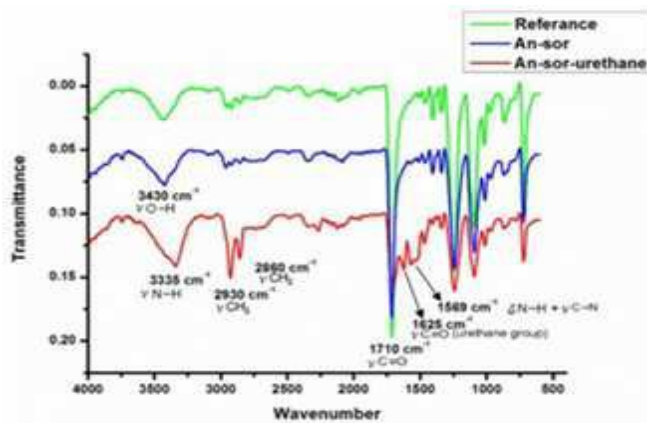
도면3



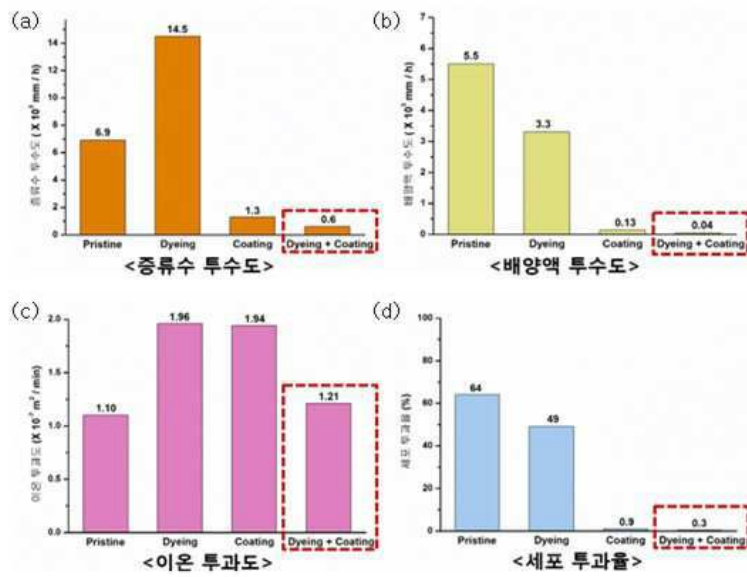
도면4



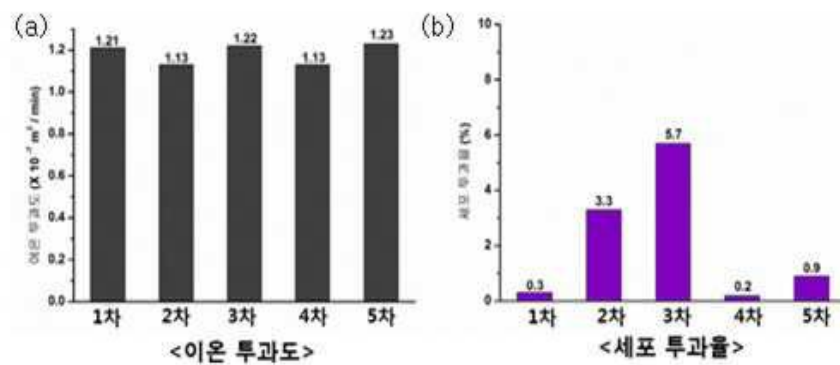
도면5



도면6



도면7



도면8

