



등록특허 10-2049792



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월28일  
(11) 등록번호 10-2049792  
(24) 등록일자 2019년11월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08B 37/00* (2006.01) *C08L 5/00* (2006.01)  
*D01D 5/06* (2006.01) *D01F 9/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7035559  
(22) 출원일자(국제) 2013년05월23일  
심사청구일자 2018년05월16일  
(85) 번역문제출일자 2014년12월18일  
(65) 공개번호 10-2015-0021053  
(43) 공개일자 2015년02월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/042329  
(87) 국제공개번호 WO 2013/177348  
국제공개일자 2013년11월28일  
(30) 우선권주장  
13/479,990 2012년05월24일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문현  
US04306059 A  
US20070275869 A1  
WO2000043580 A1

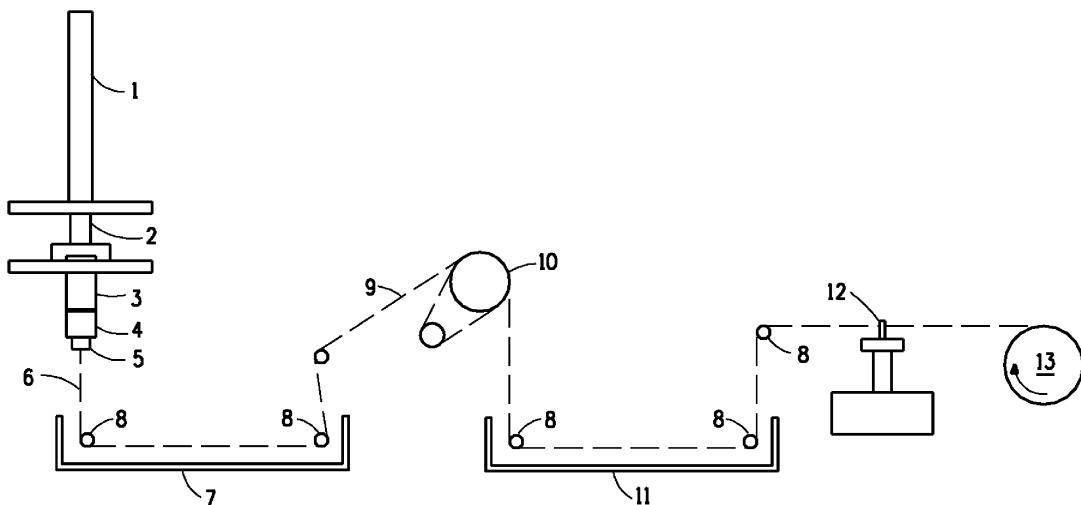
- (73) 특허권자  
듀폰 인더스트리얼 바이오사이언시스 유에스에이,  
엘엘씨  
미국 19805 브라운스필드 월밍تون 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자  
(72) 발명자  
오'브라이언, 존 피.  
미국 19363 펜실베니아주 옥스포드 사기노 로드  
871  
(74) 대리인  
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이예리

(54) 발명의 명칭 **다당류 섬유를 제조하기 위한 신규 조성물****(57) 요약**

수성 알칼리 금속 수산화물 용액 중에서 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)과  $CS_2$ 를 조합하여 형성된 용액은 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 잔테이트화 형태를 생성함을 나타낸다. 이렇게 형성된 용액은 방사된 섬유를 산성 응집조 내에서 응집시키는 경우 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 섬유로 용액 방사하는데 유용함을 나타낸다. 이렇게 제조된 섬유는 바람직한 물성을 나타낸다. 사용되는 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)은 발효에 의해서 합성하였다.

**대 표 도** - 도1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

0.75 내지 2 몰(molar)의 수성 알칼리 금속 수산화물 및 5 내지 20 중량%의 고체 함량의 잔테이트화(xanthated) 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 포함하며;

여기서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 수평균 분자량은 적어도 10,000 달톤이고; 여기서, 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 잔테이트화도(degree of xanthation)는 0.1 내지 1 범위인 용액.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 고체 함량은 7.5 내지 15 중량% 범위인 용액.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물은 NaOH인 용액.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, NaOH의 농도는 1.0 내지 1.7 몰인 용액.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)에서 글루코스 반복 단위들 간의 연결의 100%는  $\alpha$ (1→3) 글리코시드 연결인 용액.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 수평균 분자량은 40,000 내지 100,000 달톤 범위인 용액.

#### 청구항 7

0.75 내지 2 몰의 수성 알칼리 금속 수산화물 중에 CS<sub>2</sub>, 및 생성된 용액의 총 중량의 5 내지 15 중량%의 적어도 10,000 Da의 수평균 분자량을 특징으로 하는 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 용해시킴으로써 용액을 형성하는 단계; 상기 용액을 방사구(spinneret)를 통해서 유동시키고, 이로 인해서 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 섬유를 산성 액체 응집제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법이며; 여기서, 상기 방법에서 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)에 대한 CS<sub>2</sub>의 중량비는 0.1 내지 1.0인 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 7.5 내지 15 중량%의 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 상기 용액 중에 용해시키는 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물은 NaOH인 방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, NaOH의 농도는 1.0 내지 1.7 몰인 방법.

#### 청구항 11

제7항에 있어서, 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)에서 반복 단위의 100%는 글루코스이고, 반복 단위들 간의 연결의 100%는  $\alpha$ (1→3) 글리코시드 연결인 방법.

#### 청구항 12

제7항에 있어서, 용액을 방사(spinning) 전에 1 내지 8시간 동안 정치시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13

제7항에 있어서, 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)은 40,000 내지 100,000 달톤 범위의 수평균 분자량을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 14

제7항에 있어서,  $CS_2$ 를 마지막에 첨가하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수성 알칼리 금속 수산화물 중의 잔테이트화(xanthated) 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)의 용액을 용액 방사 함으로써 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)의 섬유를 형성하는 방법 및 용액 자체에 관한 것이다. 사용되는 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)은 발효에 의해서 합성하였다.

## 배경 기술

[0002] 이전부터 다당류(polysaccharide)는  $\beta(1\rightarrow4)$  글리코시드 연결(linkage)을 통해서 자연 공정에 의해서 글루코스로부터 형성된 중합체인 셀룰로오스 형태로 주로 알려져 있다. 예를 들어 문헌 [Applied Fibre Science, F. Happey, Ed., Chapter 8, E. Atkins, Academic Press, New York, 1979]를 참고하기 바란다. 다수의 다른 다당류 중합체가 또한 상기 문헌에 개시되어 있다.

[0003] 다수의 공지된 다당류 중에서 셀룰로오스 만이 섬유로서 상업적으로 중요했다. 특히, 자연 발생 셀룰로오스의 고도로 순수한 형태인 면은 텍스타일 응용에서 이의 이로운 속성이 널리 공지되어 있다.

[0004] 또한, 셀룰로오스는 용액 중에서 충분한 사슬 연장성 및 골격 강도(rigidity)를 나타내어 액체 결정질 용액을 형성한다고 알려져 있으며; 예를 들어 O'Brien의 미국 특허 제4,501,886호를 참고하기 바란다. 본 기술 분야의 교시는 충분한 다당류 사슬 연장성이  $\beta(1\rightarrow4)$  연결 다당류에서만 성취될 수 있으며, 그러한 골격 구조로부터의 임의의 유의한 차이는 분자 종횡비를 정련된 상의 형성을 위해서 필요한 것보다 낮게 감소시킬 것이라고 제안한다.

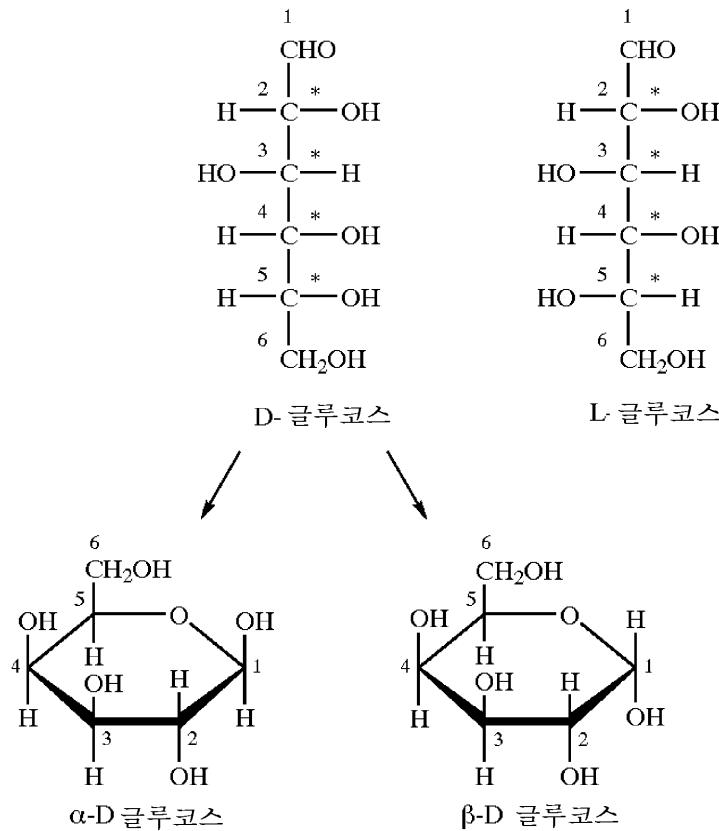
[0005] 보다 최근에는, 수크로스의 수용액을 스트렙토코쿠스 살리바리우스(*Streptococcus salivarius*)로부터 단리된 GtfJ 글루코실트랜스퍼라제(glucosyltransferase)와 접촉시킴으로써  $\alpha(1\rightarrow3)$  글리코시드 연결을 특징으로 하는 글루칸 중합체를 단리하였다 (문헌 [Simpson et al., Microbiology, vol 141, pp. 1451-1460 (1995)]). 고도로 결정질이고 고도로 배향된  $\alpha(1\rightarrow3)$ -D-글루칸의 저분자량 필름이 x-선 회절 분석의 목적을 위해서 제조되었다 (문헌 [Ogawa et al., Fiber Diffraction Methods, 47, pp. 353-362 (1980)]). Ogawa의 문헌에서는, 불용성 글루칸 중합체를 아세틸화시키고, 아세틸화된 글루칸을 용해시켜서 클로로포름 중의 5% 용액을 형성하고, 용액을 필름으로 주조한다. 이어서, 필름을 150°C에서 글리세린 중에서 신장시키고, 필름을 배향하고, 이것을 용액 주조 필름의 본래 길이의 6.5배 길이로 신장시킨다. 신장 후, 필름을 탈아세틸화시키고, 압력 용기 내에서 140°C에서 과열된 물 중에서 어닐링시킴으로써 결정화한다. 다당류를 이러한 고온 수성 환경에 노출시키는 것이 사슬 절단 및 분자량 손실 그리고 동시에 기계적 특성의 저하를 유발한다는 것은 본 기술 분야에 널리 공지되어 있다.

[0006] 글루코스계 다당류 및 글루코스 자체는, 광합성 및 대사 과정에서의 이들의 중요한 역할로 인해서 매우 중요하다. 폴리언하이드로글루코스(polyanhydroglucose)의 분자쇄를 기재로 하는 셀룰로오스 및 전분은 지구상에서 가장 풍부한 중합체이고, 상업적으로 가장 중요하다. 이러한 중합체는 이들의 전체 생명 사이클에서 환경적으로 무해하고, 재생가능한 에너지 및 원료 물질 공급원으로부터 구성되는 물질을 제공한다.

[0007] 용어 "글루칸은" 8개의 가능한 방식으로 연결된 베타-D-글루코스 단량체 단위를 포함하는 다당류를 지칭하는 본 기술 분야의 용어이다. 셀룰로오스는 글루칸이다.

[0008] 글루칸 중합체 내에서, 반복 단량체 단위는 사슬화 패턴(enchainment pattern)을 따르는 다양한 구성으로 연결될 수 있다. 사슬화 패턴의 본성은 부분적으로는 알도헥소스 고리가 폐쇄되어 헤미아세탈을 형성할 때 고리가

폐쇄된 방식에 좌우된다. 글루코스의 개방 사슬 형태(알도헥소스)는 4개의 비대칭(asymmetric) 중심을 갖는다(하기 참조). 따라서, D 및 L 글루코스가 2개인  $2^4$  또는 16개의 가능한 개방 사슬 형태가 존재한다. 고리가 폐쇄되는 경우, 새로운 비대칭 중심이 C1에서 생성되어, 5개의 비대칭 탄소가 생긴다. 중합체로 추가로 축합되는 경우, 고리가 폐쇄되는 방식에 따라서, 글루코스의 경우  $\alpha(1\rightarrow4)$ -연결 중합체, 예를 들어 전분, 또는  $\beta(1\rightarrow4)$ -연결 중합체, 예를 들어 셀룰로오스가 형성될 수 있다. 중합체 내의 C1에서의 배향이 이것이 알파 또는 베타 연결 중합체인지를 결정하고, 알파 또는 베타 다음의 팔호 안의 숫자는 사슬화가 진행되는 탄소 원자를 지칭한다.



\* 비대칭(asymmetric) 탄소 중심

[0009]

[0010] 글루칸 중합체가 나타내는 특성은 사슬화 패턴에 의해서 결정된다. 예를 들어, 셀룰로오스 및 전분의 매우 상이한 특성은 이들 각각의 사슬화 패턴의 본성에 의해서 결정된다. 전분 또는 아밀로스는  $\alpha(1\rightarrow4)$  연결 글루코스로 구성되며, 이것은 물에 의해서 팽윤되거나 용해되지 않기 때문에 다른 것들 중에서 섬유를 형성하지 않는다. 다른 한편, 셀룰로오스는  $\beta(1\rightarrow4)$  연결 글루코스로 구성되며, 결정질이고 소수성인 우수한 구조 물질을 생성하며, 면 섬유로서 텍스타일 응용뿐만 아니라 목재 형태의 구조물을 위해서 널리 사용된다.

[0011]

다른 천연 섬유처럼, 면은 다당류 구조 및 물성이 텍스타일 용도를 위해서 최적화되지 않은 제약 하에서 발전되어 왔다. 특히, 면 섬유는 섬유 길이가 짧고, 단면 및 섬도(fiber fineness)의 변형에 제약이 있으며, 고도로 노동 및 공간 집약적 공정으로 제조된다.

[0012]

O'Brien의 미국 특허 제7,000,000호에는 아세틸화 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)의 액체 결정질 용액으로부터 섬유를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이어서, 이렇게 제조된 섬유를 탈아세틸화시켜서 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)의 섬유를 생성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013]

분자량을 희생시키지 않고, 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸) 섬유의 신규한 용액으로부터의 섬유의 용액 방사에 의해서 고도로 배향된 결정질 폴리( $\alpha(1\rightarrow3)$  글루칸)섬유를 제공하는 이의 제조 방법에 상당한 이점이 축적된다.

[0014] 일 측면에서, 본 발명은 0.75 내지 2 몰(molar)의 수성 알칼리 금속 수산화물 및 5 내지 20 중량%의 고체 함량의 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 포함하는 포함하는 용액에 관한 것이며; 여기서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 수평균 분자량은 적어도 10,000 달톤이고; 여기서, 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 잔테이트화도(degree of xanthation)는 0.1 내지 1 범위이다.

[0015] 또 다른 측면에서, 본 발명은 0.75 내지 2 몰의 수성 알칼리 금속 수산화물 중에  $CS_2$ , 및 생성된 용액의 총 중량의 5 내지 20 중량%의 적어도 10,000 Da의 수평균 분자량을 특징으로 하는 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 용해시킴으로써 용액을 형성하는 단계; 상기 용액을 방사구(spinneret)를 통해서 유동시키고, 이로 인해서 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 섬유를 산성 액체 응집제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이며; 여기서, 상기 방법에서 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)에 대한  $CS_2$ 의 중량비는 0.1 내지 1.0이다.

## 도면의 간단한 설명

[0016] <도 1>

도 1은 본 발명의 PAGX의 알칼리 금속 수산화물 수용액의 에어 캡 방사 또는 습식 방사에 적합한 장치의 개략도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 값의 범위가 본 명세서에 제공될 때, 이것은 구체적으로 달리 기술되지 않으면 그 범위의 종점을 포함하는 것으로 의도된다. 본 명세서에 사용되는 수치 값은 ASTM E29-08 섹션 6에 약술된 바와 같이 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준 프로토콜에 따라 제공된 유효 숫자의 수의 정밀도를 갖는다. 예를 들어 수 40은 35.0 내지 44.9의 범위를 포함하는 반면에 수 40.0은 39.50 내지 40.49의 범위를 포함한다.

[0018] 용어 "고체 함량"은 본 기술 분야의 용어이다. 이는 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) (PAGX)의 알칼리 금속 수산화물 수용액 (MOH (aq)) 중의 그의 중량 백분율을 지칭하는데 본 발명에서 사용된다. 이것은 하기 수학식으로부터 계산된다.:

$$SC = \frac{Wt(PAGX)}{Wt(PAGX) + Wt(MOH(aq))} \times 100$$

[0019] [0020] 상기 식에서, SC는 "고체 함량"을 나타내고,  $Wt(PAGX)$ ,  $Wt(MOH(aq))$ 는 각각 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) 잔테이트 (PAGX)의 중량, 및 수성 알칼리 금속 수산화물의 중량이다. 용어 "고체 함량은" 용액의 총 중량에 대한 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 중량 기준 농도와 동의어이다.

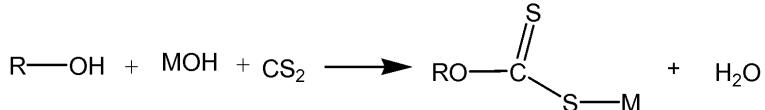
[0021] 중량 백분율은 용어 "중량%"로 나타내어진다.

[0022] 화학식 "MOH"는 본 발명의 실시에 적합한 알칼리 금속 수산화물을 지칭하는데 사용되어야 한다. 화학식 "MOH(aq)"는 본 발명의 실시에 적합한 알칼리 금속 수산화물 수용액을 지칭하는데 사용되어야 한다. 표현 "MOH(aq)의 농도"는 그의 알칼리 금속 수산화물 수용액의 몰 농도(molarity)를 지칭해야 한다고 이해되어야 한다.

[0023] 글루칸, 및 특히 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) (PAG)을 비롯한 중합체는 서로에 공유 결합된 소위 복수의 반복 단위로 구성된다. 중합체 사슬 내의 반복 단위는 반복 단위들 간에 화학 결합을 제공하는 라디칼 형태인 다이라이칼이다. 본 발명의 목적을 위해서, 용어 "글루코스 반복 단위"는 중합체 사슬 내의 다른 다이라디칼에 연결되어 상기 중합체 사슬을 형성하는 글루코스의 다이라디칼 형태를 지칭해야 한다.

[0024] 용어 "글루칸"은 중합체를 나타내지만, 이것은 섬유 형성에 적합하지 않은 올리고며 및 저분자량 중합체를 포함한다. 본 발명의 목적을 위해서, 본 발명의 실시에 적합한 글루칸 중합체는 적어도 10,000 달톤, 바람직하게는 적어도 40,000 내지 100,000 달톤의 수평균 분자량을 특징으로 하는 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) 또는 잔테이트화 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)이다.

[0025] 적합한 PAGX는 0.1 내지 1 범위의 잔테이트화도를 특징으로 한다. 용어 "잔테이트화"는 하기 반응식에 따른, 알칼리 금속 수산화물 중에서 하이드록실 기와  $CS_2$ 의 반응을 지칭하는 본 기술 분야의 용어이다.



[0027] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 PAG의 경우, 각각의 사이클릭 헥소스 반복 단위는 잠재적인 반응을 위해서 3개의 하이드록실기를 제공하여 상기 반응식에 따라서 잔테이트를 형성한다. 용어 "잔테이트화도"는 실제로 잔테이트로 반응된 각각의 반복 단위 내의 이용가능한 하이드록실 사이트의 평균 백분율을 지칭한다. 적합한 PAG 중합체 분자가 가질 수 있는 이론적인 최대 잔테이트화도, 즉 중합체 내의 모든 단일 하이드록실 사이트가 반응할 경우의 이론적인 최대 잔테이트화도는 3이다.

[0028] 본 발명에 따라서, 적합한 PAGX 중합체는 0.1 내지 1 정도로 잔테이트화된다. 이는, 10개의 반복 단위 당 평균 하나의 하이드록실 사이트 내지 10개의 반복 단위 당 10개의 하이드록실 사이트가 잔테이트화 반응된다는 것을 의미하며, 이론적인 최대값은 10개의 반복 단위 당 30개의 하이드록실 사이트일 것이다.

[0029] 일 측면에서, 본 발명은 0.75 내지 2 몰의 수성 알칼리 금속 수산화물 및 5 내지 20 중량%의 고체 함량의 PAGX 포함하는 용액에 관한 것이며; 여기서, PAGX의 수평균 분자량은 적어도 10,000 달톤이고; 여기서, PAGX의 잔테이트화도는 0.1 내지 1 범위이다.

[0030] 일 실시양태에서, 알칼리 금속 수산화물 (MOH)은 수산화나트륨이다. 추가 실시양태에서, NaOH의 농도는 1.0 내지 1.7 M 범위이다.

[0031] 일 실시양태에서, 고체 농도는 7.5 내지 15% 범위이다.

[0032] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 PAG는 적어도 10,000 Da의 수평균 분자량 ( $M_n$ )을 특징으로 하는 글루칸이고, 여기서, 중합체 내의 반복 단위의 적어도 90 몰%는 글루코스 반복 단위이고, 글루코스 반복 단위들 간의 연결의 적어도 50%는  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  글리코시드 연결이다. 바람직하게는, 반복 단위의 적어도 95 몰%, 가장 바람직하게는 100 몰%가 글루코스 반복 단위이다. 바람직하게는, 글루코스 단위들 간의 연결의 적어도 90%, 가장 바람직하게는 100%가  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  글리코시드 연결이다.

[0033] 각종 다당류의 단리 및 정제는 예를 들어 문헌 [The Polysaccharides, G. O. Aspinall, Vol. 1, Chap. 2, Academic Press, New York, 1983]에 기재되어 있다. 만족스러운 수율 및 90%의 순도로 본 발명에 적합한  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  다당류를 제조하는데 적합한 임의의 수단이 적합하다. 미국 특허 제7,000,000호에 개시된 이러한 한 방법에서, 폴리( $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -D-글루코스)는 본 기술 분야에 교시된 방법에 따라서 수크로스의 수용액을 스트렙토코쿠스 살리바리우스로부터 단리된 gt fJ 글루코실트랜스페라제와 접촉시킴으로써 형성된다. 이러한 대안의 방법에서, gt fJ는 아래에 상세하게 기재된 바와 같이 유전적으로 변형된 대장균(E. Coli)에 의해서 생성된다.

[0034] 본 발명에서 사용하기에 적합한 PAG는  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ,  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ,  $\beta(1 \rightarrow 2)$ ,  $\beta(1 \rightarrow 3)$ ,  $\beta(1 \rightarrow 4)$  또는  $\beta(1 \rightarrow 6)$  또는 그들의 임의의 조합을 비롯한,  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  이외의 글리코시드 연결에 의해서 연결된 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따라서, 중합체 내의 글리코시드 연결의 적어도 50%는  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  글리코시드 연결이다. 바람직하게는 글루코스 단위들 간의 연결의 적어도 90%, 가장 바람직하게는 100%가  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  글리코시드 연결이다.

[0035] 본 발명의 용액은 카본 다이설파이드를 함유하는 MOH(aq)에 적합한 PAG를 첨가하고, 교반하여 완전한 혼합을 수득함으로써 제조된다. PAGX는 이러한 조건 하에서 동일계(in situ)에서 형성된다. 용액 중의 PAGX의 고체 함량은 용액의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량% 범위이다. PAGX의 고체 함량이 5% 미만인 경우, 용액의 섭유 형성 능력이 상당히 저하된다. 15%를 초과하는 고체 함량을 갖는 용액은 형성하기가 상당히 어렵고, 용액 형성 기술을 상당히 개선하는 것이 필요하다.

[0036] 임의의 소정의 실시양태에서, PAGX의 용해도 한계치는 PAGX의 분자량, MOH(aq)의 농도, 잔테이트화도, 혼합 기간, 이것이 형성되는 용액의 점도, 용액에 적용되는 전단력, 및 혼합이 수행되는 온도의 함수이다. 일반적으로, 더 높은 전단 혼합 및 더 높은 온도가 더 높은 용해도와 관련될 것이다. 혼합을 위한 최대 온도는 CS<sub>2</sub>의 비등점인 46°C로 제한된다. 용해도 및 방사성의 관점으로부터, MOH(aq) 및 CS<sub>2</sub>의 최적의 농도는 혼합 방법에서 다른 파라미터에 따라서 달라질 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시에서, CS<sub>2</sub>와 PAG를 반응시켜서 잔테이트를 형성하는 것은 실온에서 약 1 내지 3시간 내에 정량적

으로 진행됨을 관찰하였다. 이렇게 형성된 잔테이트는 화학적으로 불안정하여, 대략 36시간의 용액 시간 후에 다양한 부산물로 완전히 분해되는 것이 또한 관찰되었다. 따라서, 본 발명의 실시자들은 잔테이트의 형성에 필요한 시간 이후이지만, 상당한 분해가 진행될 수 있기 전에 본 발명의 용액을 섬유 방사를 위해서 사용해야 한다. 따라서, 실온에서 제조된 본 발명의 용액의 경우, 방사는 바람직하게는 잔테이트 형성을 위한 반응 시간에 따라서, 바람직하게는 1 내지 3시간의 용액 시간에 수행된다. 용어 "용액 시간"은 용액의 성분을 먼저 조합한 후 경과된 시간을 지칭한다. 따라서, 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 성분을 조합하고, 1 내지 3시간 동안 정지시키고, 이어서 하기에 상세히 기재된 바와 같이 섬유로 방사한다. 화학적으로는 다소 덜 바람직 하지만, 실시의 관점에서 보다 바람직한 실시양태에서, 1 내지 5시간 정도의 용액 시간이 또한 적합하다.

[0038] 본 발명은 추가로 0.75 내지 2 몰의 수성 알칼리 금속 수산화물 중에  $\text{CS}_2$ , 및 생성된 용액의 총 중량의 5 내지 15 중량%의 적어도 10,000 Da의 수평균 분자량을 특징으로 PAG를 용해시켜서 용액을 형성하는 단계; 상기 용액을 방사구를 통해서 유동시키고, 이로 인해서 섬유를 형성하는 단계; 및 상기 섬유를 산성 액체 응집제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이며; 여기서, 상기 방법에서 PAG에 대한  $\text{CS}_2$ 의 중량비는 0.1 내지 1.0 범위이다.

[0039] 일 실시양태에서, 알칼리 금속 ( $\text{M}$ )은 나트륨이다.

[0040] 본 발명의 방법의 추가 실시양태에서, 적합한 PAG는 반복 단위의 100%가 글루코스이고, 글루코스 반복 단위들 간의 연결의 100%가  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  글리코시드 연결인 것이다.

[0041] 본 발명의 방법에서, 적합한 섬유 형성을 성취하기 위해서 용액 중에서 필요한 PAGX의 최소 고체 함량은 PAGX의 분자량뿐만 아니라 잔테이트화도에 따라서 달라진다. 본 발명의 실시에서, 5%의 고체 함량이 안정한 섬유 형성에 필요한 농도에 대한 대략의 하한임을 발견하였다. 15% 초과, 특히 20%를 초과하는 고체에서는, 용해되지 않은 PAGX의 과도한 양이 존재하여 섬유 방사 성능이 저하된다. 고체 함량이 적어도 7.5%인 용액이 바람직하다. 1.0 내지 1.7 M의 NaOH 용액 중의 약 7.5% 내지 약 15% 범위의 고체 함량이 보다 바람직하다. 40,000 내지 100,000 달톤 범위의 수평균 분자량 및 0.1 내지 1 범위의 잔테이트화도를 특징으로 하는 PAGX가 바람직하다.

[0042] 본 발명의 용액으로부터의 방사는 본 기술 분야에 공지된 수단, 및 앞서 언급된 O'Brien의 문헌에 기재된 바와 같이 성취될 수 있다. 점성 방사 용액을 피스톤의 푸시 또는 단일 또는 다중-구멍 방사구 또는 다른 다이의 형태를 통한 펌프의 작용과 같은 수단에 의해서 이동시킬 수 있다. 방사구 구멍은 원형, 평탄형, 다엽형(multilobal) 등을 비롯한 임의의 단면 형상일 수 있으며, 본 기술 분야에 공지된 바와 같다. 이어서, 압출된 스트랜드를 종래의 수단에 의해서 액체 응집제 (이것은 PAGX를 PAG로 다시 전환시킴)가 함유된 응집조에 통과시켜서 중합체를 본 발명에 따른 섬유로 응집시킨다.

[0043] 적합한 액체 응집제에는 빙초산, 수성 아세트산, 황산, 황산, 황산나트륨 및 황산아연의 조합이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시양태에서, 액체 응집제는 0 내지 100°C 범위, 바람직하게는 15 내지 70°C 범위의 온도에서 유지된다.

[0044] 일 실시양태에서, 응집조는 빙초산을 포함한다. 본 발명의 실시에서, 응집 액체로서 과량의 빙초산을 사용함으로써 만족스러운 결과가 성취된다는 것을 발견하였다. 방사 과정 동안, 방사된 섬유가 응집조에 통과될 때, 빙초산은 수성 NaOH를 중화시키고, PAGX로부터 PAG를 재생성한다.

[0045] 바람직한 실시양태에서, 응집조에 직접 압출을 수행한다. 본 기술 분야에 "습식-방사"로서 공지된 이러한 환경에서, 방사구는 응집조에 부분적으로 또는 완전히 잠겨있다. 방사구 및 관련된 피팅(fitting)은 내식성 합금, 예컨대 스테인레스강 또는 백금/금으로 구성되어야 한다.

[0046] 일 실시양태에서, 이어서, 이렇게 응집된 섬유를 응집조로부터의 잔류하는 산을 중화시키고 회석하기 위해서 제공된 제2 조에 통과시킨다. 2차 조는 바람직하게는  $\text{H}_2\text{O}$ , 메탄올, 또는 5% 수성  $\text{NaHCO}_3$ , 또는 그들의 혼합물을 함유한다. 수성  $\text{NaHCO}_3$ 이 바람직하다. 실시양태에서, 권취된 섬유 패키지를 하나 이상의 중화 세척조 중에, 각각의 조 중에 최대 4시간 동안 담근다. 각각 5% 수성  $\text{NaHCO}_3$ , 메탄올, 및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 조의 순서가 만족스러운 것을 발견하였다.

[0047] 본 발명의 발명은 하기의 특정 실시 양태에서 추가로 설명되지만, 그에 의해 제한되지는 않는다.

[0048] 실시예

[0049] 글루코실트랜스퍼라제 (GtfJ) 효소의 제조

[0050] 재료

[0051] 투석관 (스펙트래퍼(Spectrapor) 25225-226, 12000의 분자량 컷오프)을 VWR (미국 펜실베이니아주 레더너 소재)로부터 수득하였다.

[0052] 덱스트란(Dextran) 및 에탄올을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 수득하였다. 수크로스를 VWR로부터 수득하였다.

[0053] 서프레서(Suppressor) 7153 소포제를 코그니스 코포레이션(Cognis Corporation) (미국 오하이오주 신시내티 소재)으로부터 수득하였다.

[0054] 모든 다른 화학물질은 상용 공급자로부터 수득하였다.

[0055] 종균(seed) 배지

[0056] 발효조(fermenter)를 위한 출발 배양체(culture)를 성장시키는데 사용되는 종균 배지는 하기 물질을 함유하였다; 효모 추출물 (암버렉스(Amberx) 695, 5.0 그램/리터 (g/L), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (10.0 g/L), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (7.0 g/L), 시트르산나트륨 2수화물 (1.0 g/L), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4.0 g/L), MgSO<sub>4</sub> 7수화물 (1.0 g/L) 및 시트르산제2철암모늄 (0.10 g/L). 배지의 pH를 5N NaOH 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 6.8로 조정하고, 배지를 플라스크 내에서 멸균하였다. 멸균 후 글루코스 (50% w/w 용액 20 mL/L) 및 암피실린(ampicillin) (25 mg/mL 스톡 용액 4 mL/L)을 첨가하였다.

[0057] 발효조 배지

[0058] 발효조에서 사용되는 성장 배지는 다음 물질을 함유하였다: K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (3.50 g/L), FeSO<sub>4</sub> 7수화물 (0.05 g/L), MgSO<sub>4</sub> 7수화물 (2.0 g/L), 시트르산나트륨 2수화물 (1.90 g/L), 효모 추출물 (암버렉스 695, 5.0 g/L), 서프레서 7153 소포제 (0.25 밀리리터/리터, mL/L), NaCl (1.0 g/L), CaCl<sub>2</sub> 2수화물 (10 g/L), 및 NIT 미량 원소 용액 (10 mL/L). NIT 미량 원소 용액은 시트르산 1수화물 (10 g/L), MnSO<sub>4</sub> 수화물 (2 g/L), NaCl (2 g/L), FeSO<sub>4</sub> 7수화물 (0.5 g/L), ZnSO<sub>4</sub> 7수화물 (0.2 g/L), CuSO<sub>4</sub> 5수화물 (0.02 g/L) 및 NaMoO<sub>4</sub> 2수화물 (0.02 g/L)을 함유하였다. 멸균 후 글루코스 (50% w/w 용액 12.5 g/L) 및 암피실린 (25 mg/mL 스톡 용액 4 mL/L)을 첨가하였다.

[0059] 글루코실트랜스퍼라제 (gtfJ) 효소 발현 균주의 구성

[0060] 스트렙토코커스 살리바리우스 (ATCC 25975)로부터의 성숙(mature) 글루코실트랜스퍼라제 효소 (gtfJ; EC 2.4.1.5; GENBANK® AAA26896.1, 서열번호 3)를 인코딩하는 유전자를, 대장균 (DNA 2.0 (미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재))에서의 발현에 최적화된 코돈을 사용하여 합성하였다. 핵산 생성물 (서열번호 1)을 피렉스프레스(pJExpress)404® (DNA 2.0 (미국 캘리포니아주 멘로 파크 소재)) 내로 서브클로닝(subcloning)하여 pMP52 (서열번호 2)로 식별되는 플라스미드를 생성하였다. 플라스미드 pMP52를 사용하여 대장균 MG1655 (ATCC 47076)를 형질전환시켜 MG1655/pMP52로 식별되는 균주를 생성하였다.

[0061] 본 명세서에 사용된 표준 재조합 DNA 및 분자 클로닝 기술은 당업계에 잘 알려져 있으며, 문헌 [Sambrook, J. and Russell, D., Molecular Cloning: A Laboratory Manual, Third Edition, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY (2001)]; 및 문헌 [Silhavy, T. J., Bennan, M. L. and Enquist, L. W., Experiments with Gene Fusions, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY (1984)]; 및 문헌 [Ausubel, F. M. et. al., Short Protocols in Molecular Biology, 5<sup>th</sup> Ed. Current Protocols, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 2002]에 기재되어 있다.

[0062] 미생물 배양체의 유지 및 성장에 적절한 재료 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 하기 실시예에서 사용하기에 적합한 기술은 문헌 [Manual of Methods for General Bacteriology (Phillipp Gerhardt, R. G. E. Murray, Ralph N. Costilow, Eugene W. Nester, Willis A. Wood, Noel R. Krieg and G. Briggs Phillips, Eds.), American Society for Microbiology: Washington, D.C. (1994)]; 또는 문헌 [Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology, 3<sup>rd</sup> Edition (Richard H. Baltz, Julian E. Davies, and Arnold L. Demain Eds.), ASM Press, Washington, DC, 2010]에 개시된 바와 같이 찾아볼 수 있다.

[0063] 발효조에서의 재조합 gtfJ의 제조

[0064] 상기에 기재된 바와 같이 구성된 gtfJ 효소를 발현시킴으로써 발효조 내에서의 재조합 gtfJ 효소의 생성을 개시하였다. 종균 배지 분취물 10 mL를 125 mL의 일회용 배플 플라스크(baffled flask)에 첨가하고, 20% 글리세롤 중의 상기에서 제조된 대장균 MG1655/pMP52의 배양체 1.0 mL를 접종하였다. 3시간 동안 300 회전수/분 (rpm)에서 진탕하면서, 이러한 배양체를 37°C에서 성장시켰다.

[0065] 2 L 진탕 플라스크에 종균 배지 0.5 L를 충전시켜서 발효조를 가동하기 위한 종균 배양체를 제조하였다. 예비-종균 배양체 1.0 mL를 무균 상태로 플라스크 내의 0.5 L 종균 배지로 옮기고, 37°C에서 300 rpm으로 5시간 동안 배양하였다. 종균 배양체를 광학 밀도 550 nm ( $OD_{550}$ ) >2에서, 37°C에서 상기에 기재된 발효조 배지 8 L를 함유하는 14 L 발효조 (브라운(Braun) (미국 뉴저지주 퍼트 암보이 소재))로 옮겼다.

[0066] 대장균 MG1655/pMP52의 세포를 발효조 내에서 성장시키고, 배지 중의 글루코스 농도가 0.5 g/L로 감소될 때 글루코스 공급물 (1% w/w  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 함유하는 50% w/w 글루코스 용액)을 넣었다. 공급물은 분 당 공급물 0.36 g (공급물 g/분)에서 시작하여, 각각 0.42, 0.49, 0.57, 0.66, 0.77, 0.90, 1.04, 1.21, 1.41 1.63, 1.92, 2.2 g 공급물/분으로 매 시간 점진적으로 증가시켰다. 글루코스 농도가 0.1 g/L를 초과하는 경우 글루코스 공급을 감소시키거나 일시적으로 중단함으로써 이후에 속도를 일정하게 유지시켰다. 배지 중의 글루코스 농도를 YSI 글루코스 분석기 (YSI (미국 오하이오주 엘로우 스프링스 소재))를 사용하여 모니터링하였다.

[0067] 세포의  $OD_{550}$ 가 70에 도달할 때, 0.5 M IPTG (아이소프로필-β-D-1-티오갈락토- 피라노사이드) 9 mL를 첨가하여 글루코실트랜스퍼라제 효소 활성의 유도를 개시하였다. 용존 산소 (DO) 농도를 25% 공기 포화도에서 제어하였다. 먼저 임펠러 교반 속도 (400 내지 1200 rpm)에 의해서, 그 다음에는 에어레이션 속도 (분 당 2 내지 10 표준 리터, s1pm)에 의해서 DO를 제어하였다. pH를 6.8에서 제어하였다. pH 제어를 위해서 NH<sub>4</sub>OH (14.5% 중량/부피, w/v) 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% w/v)를 사용하였다. 배압(back pressure)을 0.5 바에서 유지시켰다. 다양한 시간 간격 (20, 25 및 30 시간)에서, 5 mL 의 서프레서 7153 소포제를 발효조에 첨가하여 발포를 억제하였다. IPTG를 첨가한 후 8시간 후에 원심분리에 의해서 세포를 수집하고, 세포 페이트스로서 -80°C에서 저장하였다.

[0068] 세포 페이스트로부터의 gtfJ 조 효소 추출물의 제조

[0069] 상기에서 수득된 세포 페이스트를 50 mM의 인산칼륨 완충액 (pH 7.2) 중에 150 g/L로 혼탁시켜서 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 12,000 psi (라니형(Rannie-type) 기계, APV-1000 또는 APV 16.56)에서 균질화하고, 균질화물을 4°C로 냉각하였다. 적당히 격렬하게 저으면서, 세포 균질화물 1리터 당 50 g의 플록(floc) 용액 (알드리치, 제 409138호, 50 mM 인산나트륨 완충액 중 5%, pH 7.0)을 첨가하였다. 뒤섞음을, 15분 동안 약한 교반으로 감소시켰다. 세포 균질화물을 그 후 5 내지 10°C에서 4500 rpm으로 3시간 동안 원심분리하여 청정화하였다. 조 gtfJ 효소 추출물을 포함하는 상청액을 30 킬로 달톤 (kDa) 컷오프 막을 이용하여 농축하였다 (약 5X). 비신콘산(bicinchoninic acid) (BCA) 단백질 분석법 (시그마 알드리치)에 의해서 gtfJ 효소 용액 중의 단백질의 농도는 4 내지 8 g/L로 측정되었다.

[0070] 중합체, 방사 용액 및 섬유의 제조

[0071] 방사 장치 및 절차

[0072] 도 1은 본 발명의 섬유 방사 공정에서 사용하기에 적합한 장치의 개략도이다. 웜 기어 드라이브(worm gear drive) (1)는 제어된 속도로, 방사 셀 (3)에 장착된 피스톤 상에서 램 (2)을 구동한다. 방사 셀은 필터 어셈블리를 포함할 수 있다. 적합한 필터 어셈블리는 100 및 325 메시의 스테인레스강 스크린을 포함한다. 방사 팩 (spin pack) (4)은 방사구 (5), 및 임의로는 방사구를 위한 프리필터로서 스테인레스강 스크린을 포함한다. 그로부터 제조된 압출된 필라멘트 (6)는 액체 응집조 (7)로 안내된다. 표 1에 열거된 모든 실시예에서, 필라멘트를 방사구로부터 액체 응집조로 직접 압출하였으며, 방사구의 바닥은 조 내에 잠겨있다.

[0073] 필수적인 것은 아니지만, 압출물은 일반적으로 텤플론(Teflon)® PTFE로 제조된 가이드(guide)들 (8) 사이의 조를 통하여 왕복할 수 있다. 조를 통한 단지 1회의 통과를 도 1에 도시한다. 응집조 (7)를 빼거나갈 때, 이렇게 켄칭된(quenched) 필라멘트 (9)는 선택적으로, 이렇게 켄칭된 필라멘트가 말리는(wrapped) 독립적으로 구동되는 롤 (10)을 사용하여 연신 영역(drawing zone)으로 안내될 수 있다. 켄칭된 필라멘트는 선택적으로는, 압출된 필라멘트의 추가적인 용매 추출, 세척 또는 연신과 같은 추가 처리를 가능하게 하는 연신조 (11)에 통과하도록 안내될 수 있다. 그 후, 이렇게 제조된 필라멘트는 보빈(bobbin) 상에 섬유를 균일하게 분포시키기 위한

횡단 메커니즘(traversing mechanism) (12)에 안내되고, 권취기(wind up) (13)를 이용하여 플라스틱 보빈 상에 수집된다. 일 실시양태에서, 방법은 복수의 독립적으로 구동되는 롤을 포함한다.

[0074] 일 실시양태에서, 구동 롤 (10)은 섬유 경로로부터 제거되지만, 그럼에도 불구하고, 섬유는 연신조에 잡겨있다. 둘은 서로 독립적이다. 하기 모든 실시예에서, 구동 롤 (10)은 섬유 경로로부터 제거되었다.

[0075] 일 실시양태에서, 복수의 필라멘트가 다중-구멍 방사구를 통해 압출되고, 이렇게 생성된 필라멘트가 모여서 얀을 형성한다. 추가의 실시양태에서, 방법은 복수의 다중-구멍 방사구를 추가로 포함하여 복수의 얀이 동시에 제조될 수 있다.

[0076] 각각의 실시예에서, 제조된 섬유의 권취된 보빈을 표 1에 기재된 액체 통에 밤새 담갔다. 이어서, 이렇게 담가진 섬유의 보빈을 적어도 24시간 동안 건조하였다. 이어서, 섬유 인장 특성을 ASTM D2101-82에 따라서 측정하였다.

[0077] 방사 셀, 피스톤, 연결 투빙 및 방사구는 모두 스테인레스강으로 구성되었다.

#### 섬유 물성 측정

[0079] 물성, 예컨대 강도(tenacity), 연신율(elongation) 및 초기 모듈러스는 시험 시편 길이가 10 인치인 것을 제외하고는 ASTM 표준 D 2101-82에 따른 방법 및 장비를 사용하여 측정하였다. 보고된 결과는 3 내지 5 개의 개별적인 얀을 시험한 평균이다.

[0080] 모든 제조된 섬유에 대해서 물성을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 이들은 생산된 섬유의 테니어, 및 테니어 당 그램(gpd) 단위의 강도(T), 파단 연신율(E,%), 및 gpd 단위의 초기 모듈러스(M)와 같은 물성들을 포함한다.

#### 용어의 해설

컬럼 레이블	실제 용어	설명
Jet Vel. (fpm)	제트 속도	방사구로부터의 출구에서 섬유의 선속도
fpm	분당 퍼트	
Coag.	응집	
Temp.	온도	
NA	해당 없음	그 파라미터를 본 실험에 적용하지 않음
NT	시험 되지 않음	
S.S.F.	방사 선장 지수(Spin Stretch Factor)	S.S.F. = (권취 속도)/(제트 속도)
MeOH	메탄올	

[0082]

#### 재료

성분	스톡 번호	공급처
수크로스	BDH8029	VWR
글루코스	G7528	시그마-알드리치
엑스트란 T-10	D9260	시그마-알드리치
봉산	B6768	시그마-알드리치
NaOH	SX0590-1	EMD

[0084]

#### 실시예 1

#### 종합체 P1의 제조

[0087] 1000 g의 수크로스 (VWR #BDH8029), 20 g의 엑스트란 T-10 (시그마 #D9260), 및 370.98 g의 봉산 (시그마 #B6768)을 약 18 l의 물 중에서 조합하여 수용액 20 리터를 제조하였다. 4 N의 NaOH (EMD #SX0590-1) 용액을 사용하여 pH를 7.5로 조정하였다. 이어서, 추가의 물을 첨가하여 총 부피를 최대 20 l로 만들었다. 이어서, 이렇게 제조된 용액을 상기에서 제조된 효소 추출물 180 ml와 함께 충전시키고, 주변 온도에서 48시간 동안 정착시켰다. 생성된 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) 고체를 40 마이크로미터의 필터지 상에서 325 메시 스크린을 사용하여 뷔히너 깔때기 상에 수집하였다. 필터 케이크를 탈이온수로 세척하고, 상기와 같이 필터하였다. 탈이온수 세척을 3회 추가로 반복하였다. 마지막으로, 메탄올을 이용한 2회의 추가 세척을 실시하였고; 필터 케이크를 깔대기 상에서 짜내고, 진공 하에서 실온에서 건조하였다. 수율: 백색 플레이키(flaky) 고체 237.68 그램.

[0088]

분자량은 이동상으로서 3.0% LiCl (알드리치 (미국 위스콘신주 밀워키 소재))을 함유하는 DMAc (제이. 티 베이커(J.T Baker) (미국 뉴저지주 필립스버그 소재))를 사용하여, 2개의 조르박스 PSM 이중모드 실리카 컬럼 (Zorbax PSM Bimodal-s silica column) (에질런트(Agilent), 미국 엘라웨어주 월밍تون 소재)이 장착된 GPCV/LS

2000™ (워터스 코퍼레이션(Waters Corporation) (미국 메사추세스주 밀포드 소재)) 크로마토그래프가 구비된 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography) (SEC)에 의해서 측정하였다. 샘플을 5.0% LiCl을 함유하는 DMAc 중에 용해시켰다. 수평균 분자량 및 중량평균 분자량 ( $M_n$  및  $M_w$ )은 각각 139,000 및 279,000 달톤인 것으로 밝혀졌다.

[0089] 실시예 1 방사 용액

250 mL의 넓은 입구 유리 병에 25 g의 중합체 P1 및 225 g의 5 중량%의 수산화나트륨을 충전시켰다. 이어서,  $CS_2$  (7.5 g)를 주사기를 통해서 첨가하였다. 용기를 마개 및 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀(septum)으로 막았다. 내용물을 교반 막대를 사용하여 수동으로 혼합하고, 이어서 밤새 실온에서 정치시켰다. 다음 날, 부분적으로 용해된 용액(투명하지만, 소량의 가시적인 미립자를 함유함)을 방사 셀(spin cell) 및 100 및 325 메시의 스테인레스강 스크린을 포함하는 스크린 팩을 함유하는 피스톤에 옮겼다. 피스톤을 점성 혼합물 상에 설치하였다. 이어서, 혼합물을 전동(motorized) 웜 기어 구동 램을 사용하여,  $\frac{1}{4}$  인치의 스테인레스강 튜빙으로부터 제조된 커플러를 통해서 제1 셀과 헤드 투 헤드(head to head)로 커플링된 동일하게 장치된 방사 셀로 13회 사이클에 걸쳐서 왕복 펌핑하였다.

[0091] 실시예 2 내지 4: 섬유 방사

[0092] 실시예 1의 용액을 제조하고 대략 20시간 후, 이렇게 제조된 용액을 도 1을 참고로 상기에 기재된 바와 같은 방사 장치에 공급하였다. 용액을 20개 구멍의 방사구에 공급하였으며, 여기서, 각각의 구멍은 원형 단면, 0.003 in의 직경 및 0.006 in 길이를 특징으로 하였다. 표 1은 실시예 2 내지 4에서 제조된 섬유에 대해서 사용된 방사 조건을 제공한다. 실시예 1 내지 3에서, 필라멘트 경로로부터 구동 룰(10)을 제거하여 상기에 기재된 바와 같은 도1에 도시된 장치를 변형하였다. 제트 속도보다 권취를 더 빠르게 가동함으로써 언급된 방사 신장(spin stretch)이 획득되었다. 실시예 1의 용액을 표 1에 기재된 속도로 100 메시 스크린 및 325 메시 스크린으로 이루어진 필터 어셈블리를 갖는 방사 팩을 통해서 방사구로 계량투입하였다. 방사구는 8 중량%의  $H_2SO_4$ , 23 중량%의  $Na_2SO_4$ , 및 0.5 중량%의  $ZnSO_4$ 를 함유하는 응집 수조 중에 잠겨있었다. 필라멘트를 표 1에 기재된 온도에서 수직으로 켄칭조로 직접 압출하였다. 나타낸 바와 같이, 4.1 또는 11 ft의 총 잠김 거리를 위해서 추가 가이드 핀(8)을 통해서 섬유를 안내함으로써 6 피트 길이의 응집조 내에서의 추가 체류 시간을 증가시켰다. 실시예 2 및 3에서, 응집조로부터의 제거 시, 이렇게 응집된 필라멘트를 표 1에 기재된 권취 속도로 트랜스버싱 가이드(traversing guide)를 사용하여 속도 제어 권취기로 안내하였다. 실시예 4에서, 응집된 필라멘트를 표 1에 나타낸 길이 및 온도의 메탄올의 제2 조에 안내하였다. 각각의 실시예에서, 수백 필(feel)의 섬유를 보빈 상에 권취하였다. 권취 후에, 실시예 2 내지 4의 섬유 보빈을 각각 순차적으로 5%의  $NaHCO_3$ , MeOH, 및  $H_2O$  조에 각각 약 4 시간 동안 담갔다. 섬유를 공기 건조 한 후에, 물리적인 측정에 적용하여, 물성을 측정하였다. 결과는 표 1에 나타나있다.

## 표 1

실시예	종합체 참고	% 글루칸 고체	펌프 속도 (mL/분)	제트 속도 (fpm)	응집/조			제 2 조			권위 속도 (fpm)	S.S.F.	t (gpd)	E (%)	M (gpd)	데니어
					조성	길이 (ft)	T (°C)	조성	길이 (ft)	T(°C)						
2	P1	9.7	1.60	56	8%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23%의 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5%의 ZnSO <sub>4</sub>	11	51	NA	NA	NA	126	2.3	1.0	3.7	60.2	40
3	P1	9.7	1.60	56	8%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23%의 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5%의 ZnSO <sub>4</sub>	11	51	NA	NA	NA	100	2.3	1.2	4.9	60.5	75
4	P1	9.7	1.60	56	8%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23%의 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5%의 ZnSO <sub>4</sub>	4.1	51	MeOH	2.25	17	63	1.1	1.1	6.8	52.8	80.0
6	P2	7.3	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	21	NA	NA	NA	61	1.1	1.0	3.8	65.6	55
7	P2	7.3	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	21	MeOH	2.00	21	61	1.1	0.9	4.5	48.2	75
8	P2	7.3	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	22	MeOH	2.00	23	82	1.5	1.1	4.2	64.6	47
9	P2	7.3	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	24	MeOH	0.50	24	104	1.9	1.0	2.8	60.4	42
10	P2	7.3	1.50	55	빙초산	4.3	25	MeOH	1.80	26	57	1.0	1.2	5.4	70.4	60
11	P2	7.3	1.50	55	50/50 아세트산/H <sub>2</sub> O v/v	4.3	25	MeOH	1.80	26	56	1.0	1.0	2.5	62.7	70.0
13	P2	9.85	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	24	NA	NA	NA	50	0.9	0.8	3.7	50.7	115
14	P2	9.85	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	24	MeOH	1.15	25	60	1.1	1.3	4.7	71.4	75
15	P2	9.85	1.50	55	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	24	MeOH	1.30	26	80	1.5	1.1	3.8	73.2	60

[0093]

(계속)

실시예	종합체 참고	% 글루칸 고체	펌프 속도 (mL/분)	제트 속도 (fpm)	응집/조			제 2 조			권위 속도 (fpm)	S.S.F.	t (gpd)	E (%)	M (gpd)	데니어
					조성	길이 (ft)	T (°C)	조성	길이 (ft)	T(°C)						
17	P3	7.33	2.10	75	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	12	NA	NA	NA	72	1.0	1.3	5.1	81	75
18	P3	7.33	2.10	75	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	15	MeOH	1.5	17	72	1.0	N/A	N/A	N/A	N/A
19	P3	7.33	2.10	75	5%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	16	MeOH	1.5	16	89	1.2	N/A	N/A	N/A	N/A
20	P3	7.33	1.60	50	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	17	NA	NA	NA	76	1.5	1.7	4.4	102	45
21	P3	7.33	1.60	50	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	18	NA	NA	NA	100	2.0	N/A	N/A	N/A	N/A
22	P3	7.33	1.60	50	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	18	MeOH	1.9	13	62	1.2	N/A	N/A	N/A	N/A
23	P3	7.33	1.60	50	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	19	H <sub>2</sub> O	1.66	45	33	0.7	1.8	5.3	85	115

[0094]

25	P3	13	1.28	45	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	24	NA	NA	NA	51	1.1	N/A	N/A	N/A	N/A
26	P3	13	1.28	45	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	22	H <sub>2</sub> O	1.83	80	27	0.6	N/A	N/A	N/A	N/A
27	P3	13	1.28	45	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	22	H <sub>2</sub> O	1.83	80	50	1.1	N/A	N/A	N/A	N/A
28	P3	13	1.28	45	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	21	NA	NA	NA	72	1.6	N/A	N/A	N/A	N/A
(계속)																
실시예	중합체 참고	% 글루칸 고체	펩프 속도 (mL/분)	제트 속도 (fpm)	응집/조	제 2 조				권취 속도 (fpm)	S.S.F.	t (gpd)	80	M (gpd)	매니어	
					조성	길이 (ft)	T (°C)	조성	길이 (ft)	T(°C)						
29	P3	13	3.20	110	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	20	NA	NA	NA	58	0.5	N/A	N/A	N/A	N/A
30	P3	13	3.20	110	10%의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	20	H <sub>2</sub> O	1.67	80	58	0.5	N/A	N/A	N/A	N/A
31	P3	13	0.24	38	빙초산	4.2	24	NA	NA	NA	28	0.7	N/A	N/A	N/A	N/A
NA = 해당 없음 N/A = 수두 불가능																

[0095]

실시예 5 내지 11[0097] 중합체 P2의 제조

[0098]

180 mL 대신에 200 mL의 효소 추출물을 pH-조정된 수크로스/엑스트란/봉산 용액에 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1에서 중합체 P1의 제조에 사용된 재료 및 절차를 사용하여 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸) 중합체를 합성하고, 세척하고, 단리하였다. 수율: 백색 플레이카 고체 246.08 그램.

[0099]

Mn 및 Mw는 중합체 P1에 대해서 각각 129,000 및 270,000인 것으로 측정되었다.

[0100] 실시예 5: 방사 용액

[0101]

250 mL의 넓은 입구 유리 병에 18 g의 중합체 P2 및 225 g의 4.5 중량%의 수산화나트륨을 충전시켰다. 이어서, CS<sub>2</sub> (2.7 g)를 주사기를 통해서 첨가하였다. 용기를 마개 및 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀으로 막았다. 내용물을 교반 막대를 사용하여 수동으로 혼합하고, 이어서 밤새 실온에서 정치시켰다. 72시간 후, 부분적으로 용해된 용액을 방사 셀 및 325 메시의 스테인레스강 스크린을 포함하는 스크린 팩을 함유하는 피스톤에 옮겼다. 피스톤을 점성 혼합물 상에 설치하였다. 이어서, 혼합물을 전동 웜 기어 구동 램을 사용하여,  $\frac{1}{4}$  인치의 스테인레스강 튜빙으로부터 제조된 커플러를 통해서 제1 셀과 헤드 투 헤드로 커플링된 동일하게 장치된 방사 셀로 13회 사이클에 걸쳐서 왕복 펌핑하였다.

[0102] 실시예 6 - 11: 섬유 방사

[0103]

상기 실시예 2 내지 4의 섬유의 방식으로, 표 1에 기재된 조건 하에서, 실시예 6 내지 11의 섬유를 실시예 5의 방사 용액으로부터 방사하였다. 실시예 6 내지 9에서, 필라멘트를 5%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq.)를 함유하는 응집조로 직접 압출하였다. 실시예 10에서, 섬유를 빙초산을 함유하는 응집조로 직접 압출하였다. 실시예 11에서, 50/50 아세트산/물 (v/v) 중에서, 3, 4.3, 또는 4.5 ft의 총 잠김 길이를 위해서 추가 가이드 핀 (8)을 통해서 섬유를 안내함으로써, 응집조 내에서 초기 길이를 제공하였다. 실시예 6을 제외하고, 실시예 7 내지 11에서, 응집조로부터 제거한 후, 이렇게 응집된 필라멘트를 표 1에 기재된 길이 및 온도의 메탄올의 제2 조 (11)로 전달하였다. 실시예 6의 섬유를 직접 권취기로 보냈다. 제2 조로부터, 실시예 7 내지 11의 응집된 섬유를 표 1에 기재된 권취 속도로 권취기로 안내하였다. 섬유 보빈을 실시예 2 내지 4에서와 같이 담갔다.

[0104]

물성을 측정하였다; 결과는 표 1에 나타나있다.

[0105] 실시예 12 내지 15[0106] 실시예 12 방사 용액

[0107]

250 mL의 넓은 입구 유리 병에 20 g의 중합체 P2 및 180 g의 4.5 중량%의 수산화나트륨을 충전시켰다. 이어서, CS<sub>2</sub> (3.0 g)를 주사기를 통해서 첨가하였다. 용기를 마개 및 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀으로 막았

다. 내용물을 플라스틱 막대로 수동으로 혼합하고, 이어서, 2일 동안 정지시켰다. 부분적으로 용해된 용액을 2x 100 메시, 1x 325 메시 및 2x 20 메시의 스테인레스강 스크린이 장치된 300 mL의 스테인레스강 실린더로 옮겼다. 피스톤을 점성 혼합물 상에 설치하였다. 이어서, 혼합물을 전동 웜 기어 구동 램을 사용하여,  $\frac{1}{4}$  인치의 스테인레스강 튜빙으로부터 제조된 커플러를 통해서 제1 셀과 헤드 투 헤드로 커플링된 동일하게 장치된 방사 셀로 13회 사이클에 걸쳐서 왕복 펌핑하였다.

[0108] 실시예 13 내지 15: 섬유 방사

[0109] 상기 실시예 2 내지 4의 섬유의 방식으로, 표 1에 기재된 조건 하에서, 실시예 13 내지 15의 섬유를 실시예 12의 방사 용액으로부터 방사하였다. 섬유를 표 1에 기재된 온도에서 5%의  $H_2SO_4$  (aq.) 중에 직접 압출하였다. 응집조로부터의 제거 시, 이렇게 응집된 섬유를 표 1에 기재된 권취 속도에서 권취기로 전달하였다. 실시예 14 및 15의 응집된 섬유를 먼저 표 1에 기재된 바와 같은 제2 조로 통과시켰다. 섬유 보빈을 실시예 2 내지 4에서 와 같이 담그고, 건조하였다.

[0110] 물성을 측정하였다; 결과는 표 1에 나타나있다.

[0111] 실시예 16

[0112] 중합체 P3의 제조

[0113] 180 mL 대신에 200 mL의 효소 추출물을 pH-조정된 수크로스/엑스트란/봉산 용액에 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1에서 중합체 P1의 제조에 사용된 재료 및 절차를 사용하여 폴리( $\alpha$ (1 $\rightarrow$ 3) 글루칸) 중합체를 합성하고, 세척하고, 단리하였다. 수율: 백색 플레이키 고체 228.52 그램.  $M_n$ 은 132,000 달톤이었고;  $M_w$ 는 301,000 달톤이었다.

[0114] 실시예 16 방사 용액

[0115] 250 mL의 넓은 입구 유리 병에 18 g의 중합체 P3 및 225 g의 4.5 중량%의 수산화나트륨을 충전시켰다. 용기를 마개 및 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀으로 막았다. 내용물을 교반 막대를 사용하여 수동으로 혼합하고, 이어서 밤새 실온에서 정지시켰다. 이어서, 다음 날 아침  $CS_2$  (5.4 g)를 주사기를 통해서 첨가하였다.  $CS_2$ 를 첨가한 후, 부분적으로 용해된 용액을 방사 셀 및 325 메시 스테인레스강 스크린을 포함하는 스크린 팩을 함유하는 피스톤으로 즉시 옮겼다. 피스톤을 점성 혼합물 상에 설치하였다. 이어서, 혼합물을 전동 웜 기어 구동 램을 사용하여,  $\frac{1}{4}$  인치의 스테인레스강 튜빙으로부터 제조된 커플러를 통해서 제1 셀과 헤드 투 헤드로 커플링된 동일하게 장치된 방사 셀로 13회 사이클에 걸쳐서 왕복 펌핑하였다.

[0116] 실시예 17- 23 섬유 방사

[0117] 표 1은 실시예 17 내지 실시예 23에서 제조된 섬유에 사용된 방사 조건들을 제공한다. 필라멘트 경로로부터 구동 롤 (10)을 제거하여 상기에 기재된 바와 같은 도1에 도시된 장치를 변형하였다. 제트 속도보다 빠르게 권취를 수행함으로써 방사 신장을 성취하였다. 이렇게 제조된 방사 용액을 100 메시 스테인레스강 스크린 및 325 메시 스테인레스강 스크린으로 이루어진 필터 어셈블리를 갖는 방사 팩을 통해서 0.003 인치의 직경 및 0.006 인치의 길이의 구멍을 갖는 20개 구멍의 방사구로 표 1에 기재된 속도로 계량투입하였다. 필라멘트를 표 1에 기재된 응집조 온도에서 실시예 17 내지 19의 경우에는 5%의  $H_2SO_4$  중에, 실시예 20 내지 23의 경우에는 10%의  $H_2SO_4$  중에 직접 압출하였다. 응집조로부터의 제거 시, 이렇게 응집된 필라멘트를 표 1에 기재된 길이 및 온도의 메탄올의 제2 조 (11)로 안내하고, 이어서 권취기로 안내하였다. 실시예 17, 20, 및 21의 필라멘트를 권취기에 바로 보냈다. 실시예 23의 경우 제2 조는 물로 충전되어 있었다. 섬유 방사를 카본 다이설파이드의 첨가로부터 8시간 이내에 완결하였다.

[0118] 섬유 보빈을 5%의  $NaHCO_3$  중에 15분 동안 담그고, 이어서 물 중에 밤새 담갔다. 이어서, 보빈을 제거하고, 공기 건조한 후 물리적 측정에 적용하였다.

[0119] 실시예 24

[0120] 방사 용액

[0121] 250 mL의 넓은 입구 유리 병에 32.9 g의 중합체 P3 및 220 g의 5 중량%의 수산화나트륨을 충전시켰다. 용기를 마개 및 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀으로 막았다. 내용물을 교반 막대를 사용하여 수동으로 혼합하

고, 이어서 밤새 실온에서 정치시켰다. 이어서, 다음 날 아침  $\text{CS}_2$  (9.9 g)를 주사기를 통해서 첨가하였다.  $\text{CS}_2$ 를 첨가한 후, 부분적으로 용해된 용액을 방사 셀 및 325 메시 스테인레스강 스크린을 포함하는 스크린 팩을 함유하는 피스톤으로 즉시 옮겼다. 피스톤을 점성 혼합물 상에 설치하였다. 이어서, 혼합물을 전동 웜 기어 구동 램을 사용하여,  $\frac{1}{4}$  인치의 스테인레스강 튜빙으로부터 제조된 커플러를 통해서 제1 셀과 헤드 투 헤드로 커플링된 동일하게 장치된 방사 셀로 11회 사이클에 걸쳐서 왕복 펌핑하였다.

[0122] 실시예 25 내지 31

[0123] 섬유 방사

표 1은 실시예 25 내지 실시예 31에서 제조된 섬유에 사용된 방사 조건들을 제공한다. 실시예 25 내지 27의 경우, 필라멘트 경로로부터 구동 롤 (10)을 제거하여 상기에 기재된 바와 같은 도1에 도시된 장치를 변형하였다. 제트 속도보다 빠르게 권취를 수행함으로써 방사 신장을 성취하였다. 이렇게 제조된 방사 용액을 100 메시 스테인레스강 스크린 및 325 메시 스테인레스강 스크린으로 이루어진 필터 어셈블리를 갖는 방사 팩을 통해서 0.003 인치의 직경 및 0.006 인치의 길이의 구멍을 갖는 20개 구멍의 방사구로 표 1에 기재된 속도로 계량투입하였다. 필라멘트를 표 1에 기재된 응집조 온도에서 실시예 25 내지 30의 경우에는 10%의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  중에, 실시예 31의 경우에는 빙초산 중에 직접 압출하였다. 응집조로부터의 제거 시, 이렇게 응집된 실시예 26, 27, 및 30의 필라멘트를 표 1에 기재된 길이 및 온도의 물의 제2 조 (11)로 안내하고, 이어서 권취기로 안내하였다. 실시예 25, 28, 29, 및 31의 필라멘트를 권취기로 직접 보내고, 제2 조에 통과시키지 않았다. 카본 다이설파이드를 방사 용액에 첨가하고 8시간 이내에 섬유 방사를 완결하였다.

[0125] 섬유 보빈을 5%의  $\text{NaHCO}_3$  중에 밤새 담그고, 이어서 추가 하루 동안 물 중에 담갔다. 이어서, 보빈을 제거하고, 공기 건조한 후 물리적 측정에 적용하였다.

[0126] 실시예 32 내지 44, 및 비교예 A 내지 W

36개의 용액을 제조하여 섬유 방사에 적합한 용액을 생성하는 용액 파라미터를 결정하였다. 실시예 32 내지 44 및 비교예 A 내지 W 각각의 경우, 40 mL의 유리 바이알에 표 2에 기재된 수성 알칼리 금속 수산화물을 충전시켰다. 알칼리 금속 수산화물 용액의 농도 (중량%), 및 알칼리 금속 수산화물 용액의 양을 또한 표 2에 나타낸다. 이어서, 2 g의 중합체 P1를 각각의 바이알에 첨가하였다. 카본 다이설파이드 ( $\text{CS}_2$ )를 표 2에 기재된 양으로 첨가하고, 바이알을 폴리프로필렌 교반 막대가 장치된 셉텀으로 막았다. 내용물을 플라스틱 교반기로 수동으로 혼합하고, 간헐적으로 혼합하면서 적어도 12시간 동안 실온에서 정치시켰다. 표 2의 용해도 명칭을 육안 관찰에 의해서 결정하였다. 투명한 용액은 완전히 용해된 것으로 간주하였고; 일부 약간의 입자가 부유하는 투명한 용액을 또한 용해된 것으로 간주하였으며, 이는 부분적으로 용해된 용액은 보다 강한 혼합으로 완전히 용해될 수 있다고 고려되기 때문이었다. 용해되지 않은 큰 입자를 갖는 탁한 용액은 용해되지 않은 것으로 간주하였다.

표 2

실시 예 번호	[NaOH]	NaOH 용액 중량 (g)	CS <sub>2</sub> (g)	글루칸 고체 (%)	용해도
32	4.5 중량%	25.00	1.8	6.94	Sol
33	4.5 중량%	18.00	1.8	9.17	Sol
34	4.5 중량%	14.75	1.8	10.78	Sol
35	4.5 중량%	25.00	0.6	7.25	Sol
36	4.5 중량%	18.00	0.6	9.71	Sol
37	4.5 중량%	14.75	0.6	11.53	Sol
38	4.5 중량%	25.00	0.3	7.33	Sol
39	4.5 중량%	18.00	0.3	9.85	Sol
40	4.5 중량%	14.75	0.3	11.73	Sol
41	5 중량%	25.00	1.8	6.94	Sol
비교 예 A	5 중량%	18.00	1.8	9.17	Ins
비교 예 B	5 중량%	14.75	1.8	10.78	Ins
42	5 중량%	25.00	0.6	7.25	Sol
비교 예 C	5 중량%	18.00	0.6	9.71	Ins
비교 예 D	5 중량%	14.75	0.6	11.53	Ins
43	5 중량%	25.00	0.3	7.33	Sol
44	5 중량%	18.00	0.3	9.85	Sol
비교 예 E	5 중량%	14.75	0.3	11.73	Ins
비교 예 F	6 중량%	25.00	1.8	6.94	Ins
비교 예 G	6 중량%	18.00	1.8	9.17	Ins
비교 예 H	6 중량%	14.75	1.8	10.78	Ins
비교 예 I	6 중량%	25.00	0.6	7.25	Ins
비교 예 J	6 중량%	18.00	0.6	9.71	Ins
비교 예 K	6 중량%	14.75	0.6	11.53	Ins
비교 예 L	6 중량%	25.00	0.3	7.33	Ins
비교 예 M	6 중량%	18.00	0.3	9.85	Ins
비교 예 N	6 중량%	14.75	0.3	11.73	Ins
비교 예 O	7.5 중량%	25.00	1.8	6.94	Ins
비교 예 P	7.5 중량%	18.00	1.8	9.17	Ins
비교 예 Q	7.5 중량%	14.75	1.8	10.78	Ins
비교 예 R	7.5 중량%	25.00	0.6	7.25	Ins
비교 예 S	7.5 중량%	18.00	0.6	9.71	Ins
비교 예 T	7.5 중량%	14.75	0.6	11.53	Ins
비교 예 U	7.5 중량%	25.00	0.3	7.33	Ins
비교 예 V	7.5 중량%	18.00	0.3	9.85	Ins
비교 예 W	7.5 중량%	14.75	0.3	11.73	Ins

[0128]

## [0129] 실시 예 45: 글루칸 잔테이트 형성 및 NMR 스펙트로스코피를 사용한 분해의 측정

[0130]

2 g의 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)을 25 mL의 수성 수산화나트륨 (4.5 중량%) 중에 용해시켰다. 용해가 완결된 후, 0.6 g의 카본 다이설파이드를 첨가하고, 이어서 이렇게 형성된 혼합물을 기계적으로 교반하고, 주사기 및 바늘을 사용하여, 뉴 에라 엔터프라이즈, 인크.(New Era Enterprises, Inc.)에서 판매되는 특정 4.1 mm OD 샘플튜브로 즉시 옮겼다.튜브를 캡핑하고, NMR 락(lock) 용액으로서 D2O 60 mL가 함유된 표준 7 인치, 5 mm NMR 튜브에 넣었다. 이러한 동심원 튜브들을 작은 벤치-탑 원심분리기에 넣고, 수분 동안 회전시켜서 샘플을 내부 튜브의 바닥에 남기고, 모든 공기 방울을 샘플로부터 제거하였다. NMR 튜브를 원심분리기로부터 제거하고, z 구배를 갖는 5 mm CPDUL 저온프로브(cryoprobe)가 장착된 브루커(Bruker) 500 MHz 어드밴스(Avance) II 스펙트로메터의 자석에 넣었다. 프로브를 튜닝하고, 자석을 쉬밍(shimming)한 후, 일련의 연속 실험을 시작하여 폴리( $\alpha$ (1→3) 글루칸)의 형성 및 분해를 연구하였다. 33333.3 Hz (265.0 ppm)의 스펙트럼 폭, 160 ppm의 트랜스미터 오프셋(transmitter offset), 및 0.4916초의 획득 시간에 대한 32768 시간 도메인 지점을 갖는 브루커 즈기그 펄스 순서(Bruker zgig pulse sequence)를 사용하여 각각의 실험치를 획득하였다. 펄스들 사이에 3초의 지연 시간을 사용하였고, 각각의 실험에 대해서 3000회의 스캔을 획득하여, 각각의 실험에 대해서 2시간 56분의 총 시간을 제공하였다.

[0131]

베이스라인 롤(baseline roll)을 억제하고, 보다 양호한 피크 적분을 수득하기 위해서, 후방 선형 예측(backward linear prediction)을 수행할 수 있도록 각각의 실험으로부터의 디지털 데이터를 아날로그 데이터로 전환하였다. 각각에 데이터 설정의 첫번째 12개 지점을 첫번째 1024개의 데이터 지점을 기준으로 하는 브루커 선형 예측 데이터 처리를 사용하여 대체하였다. 프리 인더션 디케이(Free Induction Decay)를 또한 2.0 Hz 지수 함수에 곱한 후, 변형하였다. 잔테이트 치환도를 측정하기 위해서, 중심이 232.5 ppm인 잔테이트 탄소에 대한 적분 면적을 내부 보정으로서 사용되는 95.6 내지 100.9 ppm의 글루칸 C1 애노머릭(anomeric) 탄소에 대한 적분 면적(1.00로 설정됨)과 비교하였다. 이러한 일련의 실험에서 어떤 지점에서도 자유  $\text{CS}_2$ 의  $^{13}\text{C}$ 에 대한 신호(193.7ppm)는 관찰되지 않았지만, 소듐 트라이티오카르보네이트의 신호(269.4ppm) 및 탄산나트륨의 신호(168.4ppm)는 시간에 따라서 글루칸 잔테이트의 분해의 부산물로서 존재하였다. 결과는 표 3 나타나 있다.

표 3

경과 시간 (시간)	잔테이트화도
0	0.64 (예측치)
3	0.61
6	0.52
12	0.43
24	0.23
36	0.15
54	0.04

[0132]

## 도면

### 도면1

