



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월15일
(11) 등록번호 10-2032632
(24) 등록일자 2019년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01) C12P 19/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/24 (2013.01)
C08J 3/075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0002688
(22) 출원일자 2018년01월09일
심사청구일자 2018년01월09일
(65) 공개번호 10-2019-0084665
(43) 공개일자 2019년07월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR101191268 B1*
KR1020140080467 A*
KR1020140133094 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)케비젼
전라북도 전주시 덕진구 반룡로 62 (팔복동2가)
(72) 발명자
장승환
경기도 광명시 성채로 36, 310동 102호
김희정
전라북도 전주시 완산구 봉곡로 140, 202동 301호
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 6 항

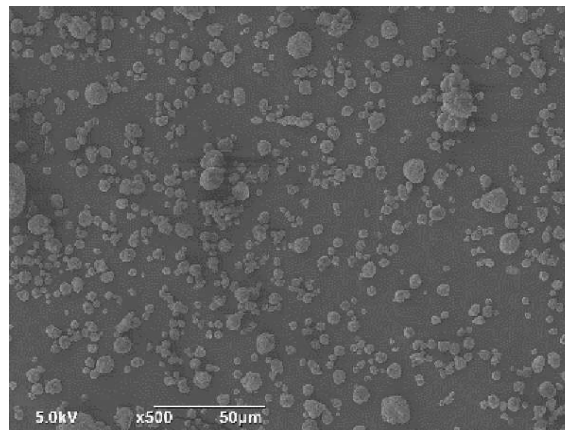
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 미생물셀룰로오스, 이산화티타늄(TiO₂) 및 키토산을 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 재흡습 및 재흡유 성질뿐만 아니라 UV-A 및 UV-B 차단 효과를 갖는 천연 소재인 하이드로젤 나노 복합체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08J 3/12* (2013.01)
- C08K 3/22* (2013.01)
- C08K 9/12* (2013.01)
- C08L 1/02* (2013.01)
- C08L 5/08* (2013.01)
- C12P 19/04* (2013.01)
- C08K 2003/2241* (2013.01)
- Y10S 435/823* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016JB008
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	전북연구개발특구
연구사업명	2016년 기술이전사업화 사업
연구과제명	나노화바이오셀룰로오스 기반 화장품 개발
기 여 율	1/1
주관기관	(주)케비젼
연구기간	2016.10.20 ~ 2018.10.19

명세서

청구범위

청구항 1

미생물셀룰로오스를 준비하는 단계,

상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후 이산화티타늄(TiO_2)을 혼합하여 미생물셀룰로오스- TiO_2 용액을 제조하는 단계,

산 조건에서 용해된 키토산에 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조하는 단계,

상기 미생물셀룰로오스- TiO_2 용액과 상기 키토산 용액을 혼합한 후 가교시켜 상기 미생물셀룰로오스와 상기 키토산이 가교된 네트워크 구조를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 이산화티타늄은, 상기 미생물셀룰로오스 100 중량부를 기준으로 50 내지 100 중량부로 포함되고,

상기 키토산은, 상기 미생물셀룰로오스- TiO_2 용액 100 중량부를 기준으로 50 내지 100 중량부로 포함되는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 미생물셀룰로오스는 아세토박터 (*Acetobacter*) 속, 글루콘아세토박터 (*Gluconacetobacter*) 속, 아그로박테리움 (*Agrobacterium*) 속, 리조비움 (*Rhizobium*) 속, 슈도모나스 (*Pseudomonas*) 속 및 사르시나 (*Sarcina*) 속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 균주로부터 생산되는 셀룰로오스인 것인 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 가교제는 붕산(Boric acid, BA), 글리옥살(Glyoxal), 글루타르알데히드(Glutaraldehyde), 아크릴산(Acrylic acid), 말레산(Maleic acid, MA), 폴리말레산(Polymaleic acid, PMA), 숙신산(Succinic acid, SA), 시트르산(Citric acid, CA), 인산(Phosphoric acid, PA), 에피클로로히드린(Epichlorohydrin, EPC), 테트라에톡시실란(Tetraetoxysilane) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 네트워크 구조를 형성하는 단계 후, 제조된 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 150 °C 이상 200 °C 미만의 온도에서 건조 또는 동결 건조하여 분말 형태로 가공하는 하이드로젤 나노 복합체 분말화 단계를 더 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조되며, 미생물셀룰로오스, 이산화티타늄(TiO_2) 및 키토산을 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체는 이산화티타늄이 흡착된 미생물셀룰로오스와 키토산이 가교제를 통하여 가교된 네트워크 구조를 이루는 것인 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흡습 및 흡유기능 뿐만 아니라 UV-A 및 UV-B 차단 효과를 갖는 천연 소재의 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 셀룰로오스는 식물 또는 미생물에 의해서 생산되는 셀룰로오스로서, 포도당의 β-1,4결합에 의해 생성된 중합체이다.

[0003] 상기 셀룰로오스는 인체 내에서 소화 흡수되지 않는 섬유질을 주성분으로 하고, 물 흡수, 유기물 흡착, 금속이온 흡착 및 겔 형성과 같은 생리작용을 하기 때문에, 식물 섬유가 결합된 식사 또는 적은 식사를 하는 현대인에게서 유발되는 장 질환인 변비, 맹장염과 대장암 등이나, 대사성 질환인 비만과 당뇨병 등에 예방 효과가 있을 뿐만 아니라, 다이어트 및 건강식품으로도 유용하게 이용할 수 있다.

[0004] 또한, 이들 셀룰로오스를 나노 크기로 분산시키게 되면 증가된 비표면적으로 인하여 친수성, 화학개질 가능성, 반결정성 섬유물성 등 특이한 물성 및 거동을 보여 고분자 폴리머, 코팅필름, 건축자재, 의약품, 식품첨가물 및 향장첨가물로 이용 가능하다.

[0005] 또한, 상기 셀룰로오스에 존재하는 다양한 수산화기는 상기 셀룰로오스에 기계적인 강도를 부여하여 취급이 어렵게 하는 측면도 있지만, 이러한 수산화기들은 나노 셀룰로오스의 화학적인 변형이나 개질을 통한 새로운 소재로의 탈바꿈 가능성은 무한하다.

[0006] 그러나, 한번 건조된 셀룰로오스는 다시 습윤 상태로 돌아오지 않는 비가역적인 특징을 갖고 있으며 이러한 비가역적인 반응은 셀룰로오스의 저변 확대에 커다란 장벽으로 남아있고 이러한 문제를 해결하기 위한 나노화 기술의 개발 필요성이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) 1. 강태근 (2009) 셀룰로오스 나노복합재료, KOSEN Expert Review
- (비특허문헌 0002) 2. 강태진, 이승재, 최다혜 (2009) 미생물셀룰로오스의 의료제품 이용
- (비특허문헌 0003) 3. 김정경 (2011) 새로운천연소재-나노셀룰로오스, KOSEN Expert Review

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 본래의 셀룰로오스의 물성과는 달리 건조 후 재흡습 및 재흡유 성질을 갖는 하이드로젤 나노 복합체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 UV-A 및 UV-B 차단 효과를 갖는 천연 소재의 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 하이드로젤 나노 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원발명은 미생물셀룰로오스를 준비하는 단계, 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후 이산화티타늄(TiO₂)을 혼합하여 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 제조하는 단계, 산 조건에서 용해된 키토

산에 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조하는 단계, 상기 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 상기 키토산 용액을 혼합한 후 가교시켜 네트워크 구조를 형성하는 단계를 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 미생물셀룰로오스는 아세트박터 (*Acetobacter*) 속, 글루콘아세트박터 (*Gluconacetobacter*) 속, 아그로박테리움 (*Agrobacterium*) 속, 리조비움 (*Rhizobium*) 속, 슈도모나스 (*Pseudomonas*) 속 및 사르시나 (*Sarcina*) 속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 균주로부터 생산되는 셀룰로오스인 것일 수 있다.

[0013] 상기 가교제는 붕산(Boric acid, BA), 글리옥살(Glyoxal), 글루타르알데히드(Glutaraldehyde), 아크릴산(Acrylic acid), 말레산(Maleic acid, MA), 폴리말레산(Polymaleic acid, PMA), 숙신산(Succinic acid, SA), 시트르산(Citric acid, CA), 인산(Phosphoric acid, PA), 에피클로로히드린(Epichlorohydrin, EPC), 테트라에톡시실란(Tetraetoxysilane) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0014] 상기 네트워크 구조를 형성하는 단계 후, 제조된 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 150 °C 이상 200 °C 미만의 온도에서 건조 또는 동결 건조하여 분말 형태로 가공하는 하이드로젤 나노 복합체 분말화 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명은 또한 상기 제조방법에 따라 제조되는 미생물셀룰로오스, 이산화티타늄(TiO₂) 및 키토산을 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 제공한다.

[0016] 상기 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체는 상기 이산화티타늄이 흡착된 상기 미생물셀룰로오스와 상기 키토산이 가교제를 통하여 가교된 네트워크 구조를 이루는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 재흡습 및 재흡유 성질뿐만 아니라 UV-A 및 UV-B 차단 효과를 갖는 천연 소재인 하이드로젤 나노 복합체를 제공할 수 있다.

[0018] 이에 따라, 상기 하이드로젤은 직접 화장품 소재로 활용 가능하며, 이를 건조하고 미세분말화 시킨 뒤 다양한 형태의 화장품용 분말제제로도 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 하이드로젤 나노 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 내지 5는 본 발명의 실험예 1에 따른 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 복합체 미세분말의 표면구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 실험예 1에 따른 TiO₂ 분말의 표면구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1에 따른 TiO₂ 분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 2에 따른 미생물셀룰로오스 분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예 3에 따른 키토산 분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 비교예 4에 따른 미생물셀룰로오스 가교분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 비교예 5에 따른 미생물셀룰로오스-TiO₂ 복합체 미세분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 비교예 6에 따른 미생물셀룰로오스-키토산 복합체 미세분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1에 따른 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 복합체 미세분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 비교예 5, 비교예 6 및 실시예 1에 따른 복합체 미세분말의 UV 흡수도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명은 미생물셀룰로오스, 이산화티타늄(TiO₂) 및 키토산을 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 제공한다.
- [0023] 상기 미생물셀룰로오스(Bacterial cellulose, BC)는 미생물 균주의 배양에 의해서 생산되는 셀룰로오스로서, 포도당의 β-1,4결합에 의해 생성된 중합체이다.
- [0024] 상기 미생물 균주는 아세트박터 (*Acetobacter*) 속, 글루콘아세트박터 (*Gluconacetobacter*) 속, 아그로박테리움 (*Agrobacterium*) 속, 리조비움 (*Rhizobium*) 속, 슈도모나스 (*Pseudomonas*) 속 및 사르시나 (*Sarcina*) 속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있고, 구체적으로 아세트박터 속인 것이 가장 바람직하다.
- [0025] 상기 미생물셀룰로오스는 상기 균주의 배양 시 배양액상에 겔상의 반투명한 펠리클(Pellicle) 형태로 생성되며, 단당류를 비롯해서 다양한 유기산으로부터 생산 가능하며 이렇게 생산된 미생물셀룰로오스는 높은 물리적 특성과 결정화도를 가지고 있다.
- [0026] 식물유래 펄프 셀룰로오스를 분리하기 위해서는 리그닌 및 헤미셀룰로오스를 제거하는 화학적 전처리 과정이 필요하지만 미생물셀룰로오스는 셀룰로오스만 100% 포함하기 때문에 전처리 과정이 필요 없고 구조적으로도 식물유래 셀룰로오스와 같이 셀룰로오스I(Cellulose I) 구조로 이루어져 있어 이를 이용해서 만든 나노셀룰로오스는 우수한 생체적합성 및 보습효과로 생물의학(Biomedical) 분야에 널리 활용되고 있다.
- [0027] 미생물셀룰로오스를 포함하는 하이드로젤은 식물셀룰로오스와 물리적 성질이 다르게 초미세섬유이고, 우수한 물리적 강도, 무해한 생물 분해성, 높은 함수, 함유력, 투명도 등 다양한 면에서 우수하여, 화장품 소재, 인공피부, 한외여과막, 동물 조직세포 배양시 기질 등 활용도가 매우 넓다.
- [0028] 상기 이산화티타늄(titanium dioxide, 이하 TiO₂로 표기한다)은 산화력이 매우 크며, 은폐력이 커서 모든 용매에 녹지 않고 매우 안정한 물질로서 환경 및 인체에 무해하다. 일반적으로 자외선 차단제 및 화장품으로 사용되며 도료, 광촉매, 식품첨가제, 향균제, 약취제거 및 살균제로 쓰인다. 상기 TiO₂을 화장품의 자외선 차단제로 사용할 경우 물에 녹지 않아 크림 형태로 제조되며 백탁 현상으로 흰색이 지나치게 표현되는 단점이 있다.
- [0029] 자외선은 피부의 색소 과생성에 가장 주요한 원인으로 알려져 있다. 자외선은 320 내지 400nm 의 UV-A, 280 내지 320nm의 UV-B, 100 내지 280nm의 UV-C 영역으로 구분할 수 있다. UV-A 는 파장이 길어 피부 진피층까지 침투할 수 있으며 즉시형 색소침착을 일으킨다. UV-B 는 UV-A에 비해 파장이 짧아 피부 깊숙이 침투하지 않지만 에너지가 높아 일광화상을 유발시키며 노출 후 72시간 이후부터 색소침착이 나타나는 지연형 색소침착을 일으킨다. 본 발명에 따른 TiO₂을 포함하는 하이드로젤 나노 복합체는 280 내지 400nm의 UV-A 및 UV-B 영역에서 특징적인 흡수를 나타낸다. 따라서 TiO₂을 포함하는 하이드로젤 나노 복합체는 특히 UV-A 및 UV-B 두 영역의 자외선을 차단하여 피부에 사용시 즉시형 색소침착 및 지연형 색소침착을 모두 막는 효과 및 일광화상을 막는 효과를 기대할 수 있다.
- [0030] 다음으로 상기 키토산은 가재·게·새우 등 갑각류의 껍데기, 풍뎅이·매미·메뚜기 등 곤충의 외골격, 오징어 등 연체동물의 골격성분 및 곰팡이·효모·버섯 등 진균류의 세포벽 등에 존재하는 천연 고분자 다당류(N-acetyl-glucosamin)를 일컫는 키틴의 아세틸기를 제거하여 인체에 쉽게 흡수되도록 가공한 물질이다.
- [0031] 키토산은 물이나 알칼리에는 녹지 않는 불용성 성질을 가지지만 젖산, 구연산, 초산 등의 약산에 잘 녹고 인체에 무해한 무미/무취의 천연 고분자 다당류로 주로 홍계에서 추출되므로 고갈 가능성이 없고 우수한 생체 적합성, 성형성 및 기능성 등 다양한 특징을 보유하고 있는 고부가가치 소재이다.
- [0032] 본 발명에 따른 하이드로젤 나노 복합체는 미생물셀룰로오스와 기능은 유사하나 가격은 더욱 저렴한 키토산을 더 포함함으로써 생산 단가 면에서 경쟁력을 확보할 수 있고, 기능 면에서는 키토산이 첨가됨으로써 UV 흡수도가 증가하는 것으로 나타났다.
- [0033] 하이드로젤 나노 복합체의 네트워크 구조를 제조하기 위하여, 상기 키토산을 가교제와 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 가교제는 붕산(Boric acid, BA), 글리옥살(Glyoxal), 글루타르알데히드(Glutaraldehyde), 아크릴산(Acrylic acid), 말레산(Maleic acid, MA), 폴리말레산(Polymaleic acid, PMA), 숙신산(Succinic acid, SA), 시트르산(Citric acid, CA), 인산(Phosphoric acid, PA), 에피클로로히드린(Epichlorohydrin, EPC), 테트라에

특시실란(Tetraetoxysilane) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0035] 다만, 상기 가교제 중 에피클로로히드린은 유독성이며 돌연변이 유발 효과가 있는 발암물질이므로, 이를 사용하는 경우 이의 잔류 농도를 완전히 없애기 위해 많은 세척 과정과 안전성 테스트를 받아야 한다. 반면, 상기 가교제로 상기 시트르산, 인산, 특히 붕산을 사용하는 경우 가교화된 후 셀룰로오스에 붕소만 남게 되고, 상기 붕소는 살균 소독제로 의약품, 화장품에 사용이 가능한 물질로서 인체 안정성이 우수한 하이드로젤 나노 복합체를 제조할 수 있다.
- [0036] 본 발명은 결정화 형태의 미생물셀룰로오스를 알칼리(Alkali) 조건에서 비결정 상태로 분산시키고 여기에 자외선 차단제 TiO₂를 흡착시켜 미생물셀룰로오스-TiO₂ 하이드로젤 용액을 형성한 뒤 산(Acid) 조건에서 용해된 키토산에 화학적 가교제를 섞어 위 미생물셀룰로오스-TiO₂ 하이드로젤 용액과 혼합 반응하여 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 형성할 수 있다.
- [0037] 상기 하이드로젤 나노 복합체는 상기 가교제를 사용함으로써, 미생물셀룰로오스, TiO₂과 키토산이 불특정한 다공성 네트워크 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0038] 결정화 상태의 미생물셀룰로오스는 결정성을 가지기 때문에 한번 건조된 셀룰로오스는 다시 습윤 상태로 돌아오지 않는 비가역적인 특징을 가지고 있다. 이에 따라, 본 발명에서는 상기 미생물셀룰로오스를 TiO₂ 및 키토산과 가공하여 불특정한 구조의 셀룰로오스 네트워크 구조를 가지는 하이드로젤 나노 복합체를 제조하여 본래의 셀룰로오스의 물성과는 달리 건조 후 재흡습 및 재흡유 성질을 갖도록 한다.
- [0040] 상기 하이드로젤 나노 복합체는 표면에 비규칙적 공극을 포함할 수 있다. 상기 공극은 크기가 100 μm 미만, 바람직하게 1 μm 내지 50 μm인 것일 수 있다. 본 발명의 하이드로젤 나노 복합체의 공극은 기존 하이드로젤 대비 약 20 배 이상의 조밀한 다공성 구조를 갖는다. 또한, 상기 미세한 다공성 구조로 인해 수분 흡수율도 크게 향상되는데, 기존의 하이드로젤은 평균 600%, 그리고 최대 890%의 수분 흡수율을 보이지만, 상기 하이드로젤 나노 복합체는 수분 흡수율이 평균 1000% 이상으로 훨씬 우수한 수분 흡수 성능을 갖는다.
- [0041] 본 발명에 따른 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체는 직접 화장품 소재로 활용 가능하며, 이를 건조하고 미세분말화 시킨 뒤 다양한 형태의 화장품용 분말제제로도 사용할 수 있다.
- [0042] 구체적으로 본 발명의 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 미세분말은 흡습 및 흡유 기능뿐만 아니라 UV-A 및 UV-B 차단 효과를 갖는 천연 소재로서 각종 화장품용 파우더 제품 및 피부 도포용 크림의 보습 및 자외선 차단 천연소재로 활용 할 수 있다.
- [0044] 이하, 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0045] 본 발명은 i) 미생물셀룰로오스를 준비하는 단계, ii) 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후 이산화티타늄(TiO₂)을 혼합하여 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 제조하는 단계, iii) 산 조건에서 용해된 키토산에 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조하는 단계, 및 iv) 상기 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 상기 키토산 용액을 혼합하여 다공성 셀룰로오스 네트워크 구조를 형성하는 단계를 포함하는 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0046] **i) 미생물셀룰로오스를 준비하는 단계**
- [0047] 상기 미생물 균주는 아세토박터 (*Acetobacter*) 속, 글루콘아세토박터 (*Gluconacetobacter*) 속, 아그로박테리움 (*Agrobacterium*) 속, 리조비움 (*Rhizobium*) 속, 슈도모나스 (*Pseudomonas*) 속 및 사르시나 (*Sarcina*) 속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있고, 구체적으로 아세토박터 속인 것이 가장 바람직하다.
- [0048] 상기 생산 균주의 배양을 위한 배지로는 탄소원으로 2%(w/v)의 글루코오스(glucose)를 함유하는 Hestrin-Schramm(HS) 배지를 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 배지는 이스트 추출물(Yeast extract), 펩톤(peptone), 인산나트륨(sodium phosphate, Na₂HPO₄), 및 시트르산(citric acid)을 더 포함할 수 있다.
- [0049] 미생물셀룰로오스를 얻기 위하여 전배양에서 얻어진 배양액을 균이 집중된 플라스크를 배양기 안에서 정지배양(stationary culture)하는 것일 수 있다. 배양기 내부 조건은 25 내지 35 °C, 배양 기간은 13 내지 15일인 것일 수 있다.
- [0050] 배양 후 1 내지 2 cm의 셀룰로오스 막이 형성될 수 있다. 배양 후 셀룰로오스 막이 형성되면, 셀룰로오스에 포

함된 균체를 제거하기 위하여 이를 세척하여 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지한 후 90 내지 110 °C에서 20 내지 40 분간 가열하여 사용 할 수 있다.

[0051] 그 후 균체의 용출의 효율을 높이기 위해서 NaOH 용액을 교환해가며 중화시키고, 정제된 미생물셀룰로오스 막은 건조되지 않도록 다음 과정까지 증류수에 보관하여 사용한다.

[0052] 상기 미생물셀룰로오스는 결정화 형태로서 결정성을 가지기 때문에 한번 건조된 셀룰로오스는 다시 습윤 상태로 돌아오지 않는 비가역적인 특징을 가지고 있다. 이에 따라, 본 발명에서는 상기 미생물셀룰로오스를 가공하여 불특정한 구조의 셀룰로오스 네트워크 구조를 가지는 하이드로젤을 제조하여 본래의 셀룰로오스의 물성과는 달리 건조 후 재흡습 및 재흡유 성질을 갖도록 한다.

[0053] 일반 셀룰로오스는 그 결정 구조가 140 °C 이전에 결정 구조가 용해되는 특징을 보이나, 상기 하이드로젤은 180 °C 이상에서 한 번 더 용점이 나타나는 특징을 보인다.

[0054] 이를 위하여, 다음 단계에서 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시켜 분산체를 제조한다. 이 과정에서 상기 결정성의 미생물셀룰로오스가 비결정 상태로 분산된다.

[0055] **ii) 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후 이산화티타늄(TiO₂)을 혼합하여 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 제조하는 단계**

[0056] 상기 방법으로 제조된 미생물셀룰로오스 용액에 NaOH가 잘 녹아서 맑은 용액이 됐을 때 TiO₂ 용액을 첨가하며 TiO₂ 혼합시켜 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 제조할 수 있다. 일반적으로는 TiO₂가 물에 용해되지 않지만 강알칼리 상태에서는 녹아 들어가기 때문에, 혼합이 용이하다.

[0057] 구체적으로, 5 내지 30% 농도의 NaOH 수용액에 0.1 내지 30 중량%의 상기 미생물셀룰로오스를 혼합하여 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후, 상기 이산화티타늄을 혼합할 수 있다.

[0058] 혼합 비율은 상기 미생물셀룰로오스 100 중량부에 대하여 TiO₂을 50 내지 100 중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 50 중량부 미만인 경우, TiO₂를 혼합하는 의미가 없고 100 중량부를 초과하는 경우에는 배합비율 문제로 용액이 제조가 되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0059] **iii) 산 조건에서 용해된 키토산에 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조하는 단계**

[0060] 키토산은 가교제와의 혼합을 위하여 젖산, 구연산, 초산과 같은 약산성 용매에 용해시켜 사용할 수 있다. 키토산은 pH 6 이하의 산 조건에 용해되므로 약산성 용매인 것이 가장 바람직하다.

[0061] 산 조건에 용해된 키토산과 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조할 수 있다. 상기 가교제는 붕산(boric acid, BA), 글리옥살(glyoxal), 글루타르알데히드(glutaraldehyde), 아크릴산(acrylic acid), 말레산(maleic acid, MA), 폴리말레산(polymaleic acid, PMA), 숙신산(succinic acid, SA), 시트르산(citric acid, CA), 인산(phosphoric acid, PA), 에피클로로히드린(epichlorohydrin, EPC), 테트라에톡시실란(tetraetoxysilane) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0062] **iv) 상기 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 상기 키토산 용액을 혼합하여 다공성 셀룰로오스 네트워크 구조를 형성하는 단계**

[0063] 상기 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 상기 키토산 용액의 혼합비율은 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액 100 중량부에 대하여 키토산 50 내지 100 중량부를 혼합하는 것일 수 있다. 상기 키토산이 50 중량부 미만인 경우, 첨가에 대한 효과가 미약하고, 100 중량부를 초과하는 경우 반응한 물질 외의 비반응 물질은 결국 세척시 씻겨나가기 때문에 초과 혼합은 비효율적인 문제가 발생한다.

[0064] 이때 가교제에 의해 미생물셀룰로오스와 키틴(키토산) 사이에 가교가 형성되어 다공성 하이드로젤이 형성되며, 미생물셀룰로오스에 흡착된 TiO₂는 하이드로젤에서 분리되지 않고 미생물셀룰로오스에 그대로 흡착된 상태를 유지한다.

[0066] 추가적으로 본 발명에 따른 하이드로젤 복합체는 분말화 단계를 더 포함할 수 있다.

[0067] **v) 하이드로젤 나노 복합체 분말화 단계**

- [0068] 상기 다공성 셀룰로오스 네트워크 구조를 형성하는 단계 후, 제조된 자외선 차단용 하이드로젤 나노 복합체를 150 °C 이상 200 °C 미만의 온도에서 건조 또는 동결 건조하여 마이크로미터의 분말 형태로 가공하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 동결건조기 또는 스프레이 드라이어(spray dryer)를 이용하여 이루어질 수 있다.
- [0069] 상기 동결건조기를 이용하는 경우 상기 하이드로젤을 동결건조기에서 6 시간 내지 18 시간 동안 건조한 후 분말 화할 수 있고, 상기 스프레이 드라이어를 이용하는 경우 에어 스프레이(Air spray) 방법을 150 °C 이상 200 °C 미만에서 분말화시킬 수 있다.
- [0070] 상기 동결건조기에 의해 제조된 하이드로젤 나노 복합체 미세분말은 작게는 20 μm에서 크게는 서로 연결된 구조로 100 μm 이상인 크기를 가지며 얇은 종이 가 펼쳐있는 모양을 유지하고, 상기 스프레이 드라이어에 의해 제조된 하이드로젤 나노 복합체 미세분말은 작게는 10 μm에서 크게는 30 μm 정도의 구형을 갖는 파우더 형태를 유지하며, 폭 20 μm 의 미생물셀룰로오스 섬유소분자가 무정형으로 배열된 형상을 보인다.
- [0072] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0073] **[제조예 1: 미생물셀룰로오스(Bacterial cellulose, BC)의 생산]**
- [0074] -셀룰로오스 생산 균주: 아세토박터 자일리눔(*Acetobacter xylinum*)
- [0075] -배지: 셀룰로오스 생산 균주의 배양을 위한 배지로는 탄소원으로 2%(w/v)의 글루코오스(glucose)를 함유한 Hestrin-Schramm(HS) 배지를 사용하였다. 배지의 구성성분으로 셀룰로오스의 탄소원으로서 2%(w/v)의 글루코오스를 첨가하였고 0.5%(w/v)의 이스트 추출물(Yeast extract), 0.5%(w/v)의 펩톤(peptone), 0.27%(w/v)의 인산나트륨(sodium phosphate, Na₂HPO₄), 0.115%(w/v)의 시트르산(citric acid)을 첨가하였다.
- [0076] -배양조건: 셀룰로오스를 얻기 위해 2,000 mL 삼각플라스크에 500 mL HS배지를 담고 전 배양에서 얻어진 배양액을 0.5 ~ 1 부피%를 접종. 균이 접종된 플라스크를 30°C에서 14일 동안 배양기 안에서 정지배양(stationary culture)하였으며 두께가 약 1cm인 셀룰로오스 막이 형성되었다.
- [0077] -배양 후 얻어진 셀룰로오스 막은 증류수를 이용하여 세척하고, 셀룰로오스에 포함된 균체를 제거하기 위해서 0.25 M의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지한 후 100°C에서 30분간 가열하였다. 그 후 균체의 용출의 효율을 높이기 위해서 수산화나트륨 용액은 1시간 간격으로 3회 교환하고 다시 증류수를 통해 수 회 세척하여 pH가 7이 되도록 중화시켰다. 정제된 셀룰로오스 막은 건조되지 않도록 다음 과정까지 증류수에 보관하였다.
- [0079] **[제조예 2: 미생물셀룰로오스 및 키토산의 가교화를 통한 혼합 바이오폴리머 수화젤 합성]**
- [0080] **i) 미생물셀룰로오스를 준비하는 단계**
- [0081] 상기 제조예 1에서 제조한 미생물셀룰로오스를 증류수로 깨끗이 세척하고 20동안 가열하였다.
- [0082] 미생물셀룰로오스 파쇄하기 위하여 가열한 미생물셀룰로오스를 믹서기(Lab grinder)에 넣고 물을 넣어가며 파쇄하였다. 물은 최종 미생물셀룰로오스의 함량이 2 부피% 정도가 되도록 첨가하였다.
- [0083] 한편, 농도 20 부피%의 NaOH 용액을 -20 °C에서 결정이 나타날 때 까지(약 3시간) 보관하였다.
- [0084] 플라스틱으로 된 블렌더에 차갑게 보관된 NaOH 용액 100 ml와 상기 파쇄된 미생물셀룰로오스 900 ml를 넣고 혼합하였다.
- [0085] 상기 혼합용액 2 ml를 피펫으로 샘플링하여 15 ml 글라스 튜브에 2분간 두고 맑은 정도를 살펴 용액이 잘 혼합되었는지 확인하였다. 관찰 중 미세한 공기방울이 있는 경우 소니케이터를 30분 정도 진행하였다.
- [0086] **ii) 상기 미생물셀룰로오스를 알칼리 조건에서 비결정 상태로 분산시킨 후 이산화티타늄(TiO₂)을 혼합하여 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 제조하는 단계**
- [0087] 상기 미생물셀룰로오스 용액에 NaOH가 잘 녹아서 맑은 용액이 됐을 때 농도 0.15 부피%의 TiO₂ 용액을 첨가하며 TiO₂가 우윳빛으로 잘 녹아 들어가도록 혼합하였다.
- [0088] **iii) 산 조건에서 용해된 키토산에 가교제를 혼합하여 키토산 용액을 제조하는 단계**

- [0089] 균질기(homogenizer)를 이용하여 농도 10 부피%의 초산 490ml에 2 부피%의 키토산이 되도록 키토산 10g을 혼합하였다.
- [0090] 가교제로 80 ℃ 정도의 높은 온도의 증류수 500ml에 붓산 농도가 1 부피%가 되도록 섞어 준비하였다.
- [0091] 산 조건에 용해된 키토산에 붓산 용액을 혼합하여 최종적으로 키토산 1부피%, 붓산 0.5 부피%가 되도록 준비하였다.
- [0092] **iv) 상기 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 상기 키토산 용액을 혼합하여 다공성 셀룰로오스 네트워크 구조를 형성하는 단계**
- [0093] 동량의 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액과 키토산 가교 용액을 섞어 혼합하였다. 이때 섞인 가교제 붓산에 의해 미생물셀룰로오스와 키틴 사이에 가교가 형성되어 다공성 수화젤이 형성되며, 미생물셀룰로오스에 흡착된 TiO₂는 수화젤에서 분리되지 않고 미생물셀룰로오스에 그대로 흡착된 상태를 유지한다.
- [0095] **[실험예 1: 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 가교화로 생성된 하이드로젤 나노 복합체의 건조 및 특징]**
- [0096] 미생물셀룰로오스-키토산 가교화로 생성된 수화젤은 에어 스프레이(Air spray) 방법을 이용해 분말화 하였다. 상기 스프레이 드라이어(Spray dryer)에 의한 분말 결과를 FE-SEM 전자현미경으로 관찰하여 도 1 내지 6에 나타내었다.
- [0097] 도 1 내지 5는 상기 제조예 2에서 제조한 건조된 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 복합체 미세분말의 표면구조를 각각 500배율, 2,500배율, 10,000배율, 25,000배율, 50,000배율로 나타낸 것이고, 도 6은 100,000 배율에서 TiO₂ 분말의 표면구조를 나타낸 것이다.
- [0098] 스프레이 드라이어에 의해 제조된 분말은 육안으로는 보통 흰색 가루처럼 보이며 전자현미경을 통해 봤을 때 작게는 10 μm 미만의 구형을 갖는 분말 형태를 유지하며 폭 20 nm의 셀룰로오스 섬유소분자가 무정형으로 배열되어 보이는 것으로 나타나는 것을 알 수 있었다.
- [0100] **[실험예 2: 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 분말의 UV 차단효과]**
- [0101] TiO₂가 흡착된 미생물셀룰로오스와 키토산의 가교화를 통해 형성된 수화젤의 건조분말을 200 nm에서 800 nm까지의 흡광도를 테스트 하여 도 7 내지 14 에 나타내었다.
- [0102] **<비교예 1>**
- [0103] TiO₂의 UV 흡수도를 측정하여 도 7에 나타내었다.
- [0104] **<비교예 2>**
- [0105] 제조예 1의 방법으로 생산한 미생물셀룰로오스를 건조 후 분쇄하여 미세분말을 제조하고, 미생물셀룰로오스 분말의 UV 흡수도를 측정하여 도 8에 나타내었다.
- [0106] **<비교예 3>**
- [0107] 키토산 분말의 UV 흡수도를 측정하여 도 9에 나타내었다.
- [0108] **<비교예 4>**
- [0109] 제조예 1의 방법으로 생산한 미생물셀룰로오스에 1 부피%의 붓산을 혼합한 후 상기 혼합액을 건조 및 분쇄하여 미생물셀룰로오스 가교 분말을 제조하였다. 이의 UV 흡수도를 측정하여 도 10에 나타내었다.
- [0110] **<비교예 5>**
- [0111] 상기 제조예 2의 i) 및 ii) 단계의 방법으로 제조한 미생물셀룰로오스-TiO₂ 용액을 건조 후 분쇄하여 미세분말을 제조하고, 미생물셀룰로오스-TiO₂ 분말의 UV 흡수도를 측정하여 도 11에 나타내었다.
- [0112] **<비교예 6>**
- [0113] 상기 제조예 2의 방법으로 제조한 미생물셀룰로오스-키토산 복합체를 건조 후 분쇄하여 미세분말을 제조하고,

키토산 가교 분말의 UV 흡수도를 측정하여 도 12에 나타내었다.

[0114] <실시에 1>

[0115] 상기 제조예 2의 방법으로 제조한 미생물셀룰로오스-TiO₂-키토산 복합체를 건조 후 분쇄하여 미세분말을 제조하고, 키토산 가교 분말의 UV 흡수도를 측정하여 도 13에 나타내었다.

[0116] UV 흡수도를 비교하기 위하여 상기 비교예 5, 비교예 6 및 실시예 1의 UV 흡수도를 종합하여 도 14에 나타내었다.

[0118] 상기 도 7 내지 14를 살펴보면, 본 발명에 따른 복합체(실시예 1)은 기존의 TiO₂가 가지는 UV-B (290~320nm) 영역뿐만 아니라 UV-A (320~400nm) 까지도 차단 효과가 우수한 특성을 갖는 것으로 나타났다.

[0120] [실험예 3: 미생물셀룰로오스 건조분말의 백색도(Brightness), 백감도(Whiteness) 및 색도 측정]

[0121] ELREPHO(Lorentzen & Wettre)를 이용하여 제조예 1에서 제조한 시료의 백색도, 백감도 및 색도를 측정 하였다.

[0122] 백색도는 시료의 밝음을 의미하며, 백감도는 시료의 흰색 정도를 의미한다. 색도는 L, a, b로 나타내는데, L(100 흰색, 0 검정색)은 명도 지수, a(+ 빨간색, - 초록색) 및 b(+ 노란색, - 파란색)는 지각 색도 지수를 나타내는 것이다.

표 1

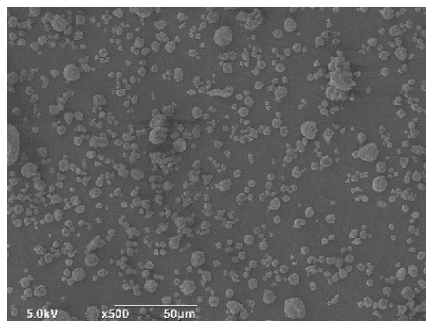
	백색도	백감도	색도		
			L	a	b
비 교 예 1	47.66	0	81.75	0.48	12.55
실 시 예 1	82.90	58.55	95.56	-0.92	7.23

[0124] 미생물셀룰로오스의 분산 및 가교화 과정에서 고농도의 NaOH 처리에 의해 시중에 판매되고 있는 A4 용지 백색도 정도의 밝은 흰색을 띄고 있음을 알 수 있었다.

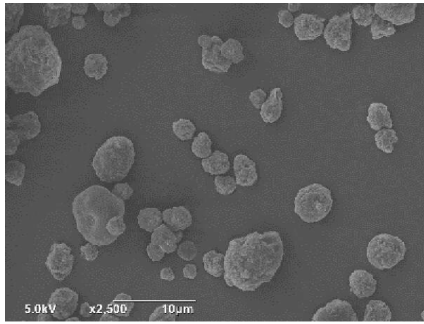
[0126] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

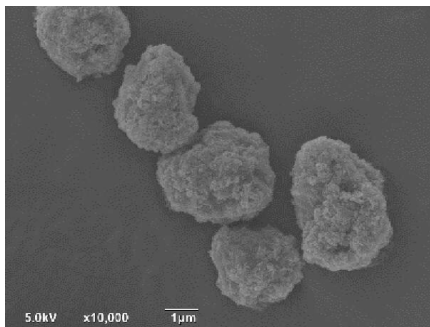
도면1



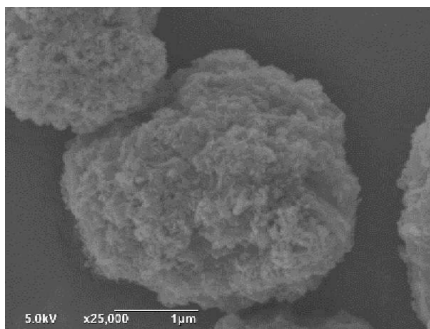
도면2



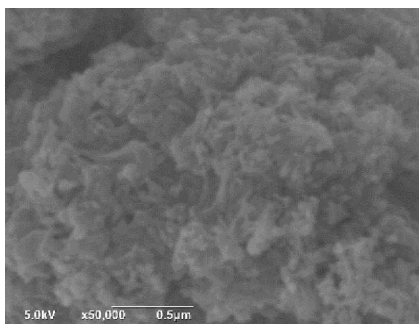
도면3



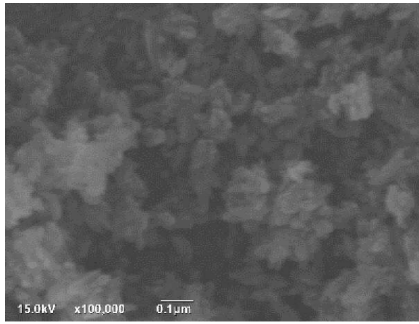
도면4



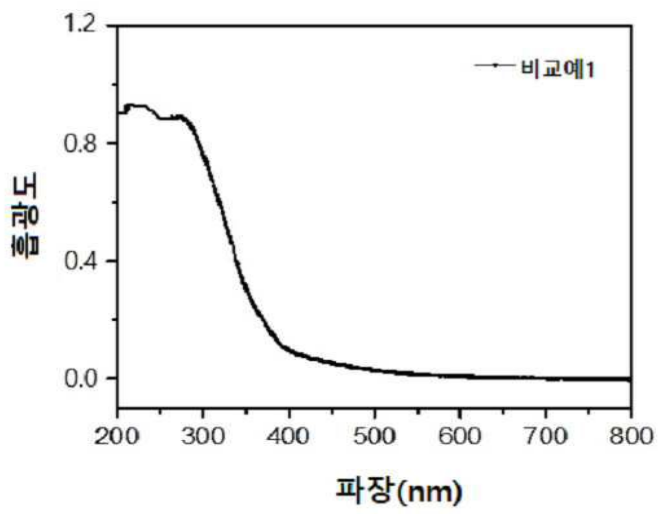
도면5



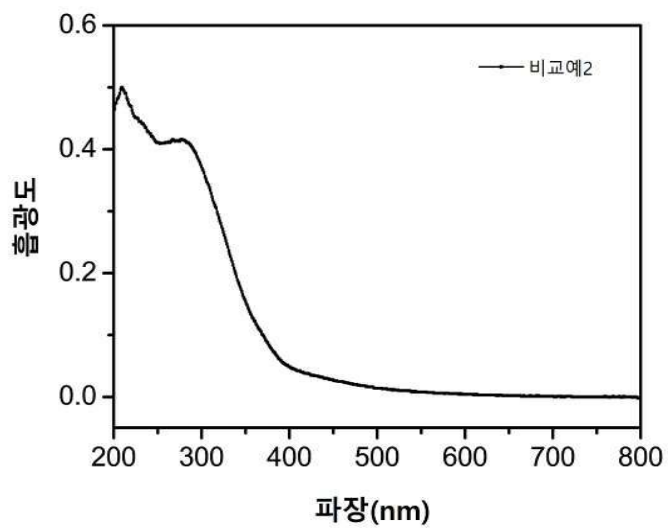
도면6



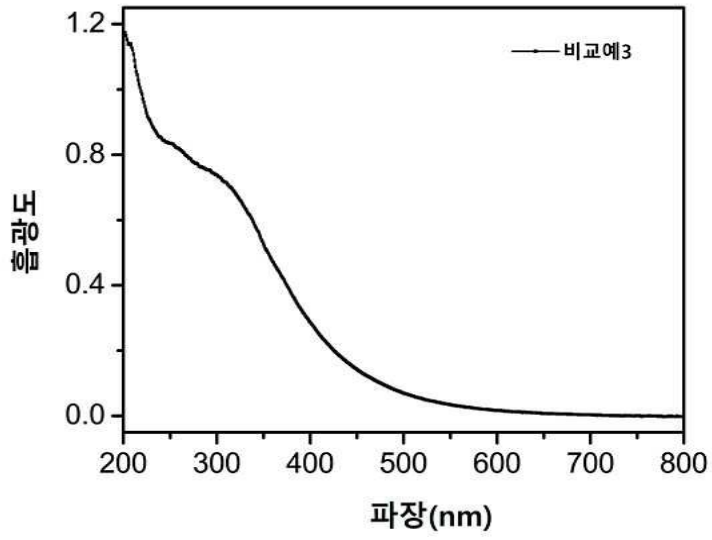
도면7



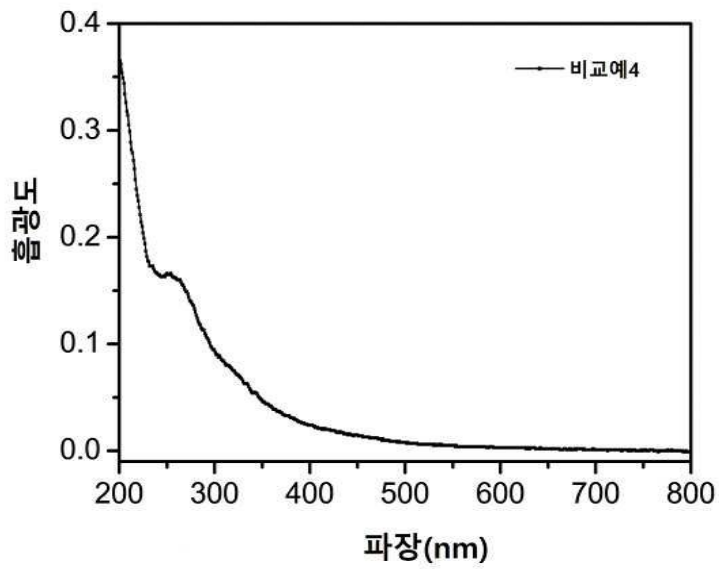
도면8



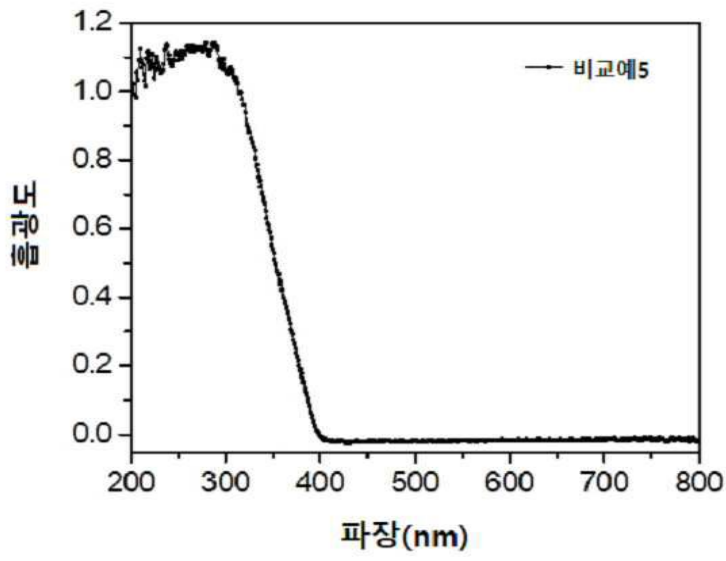
도면9



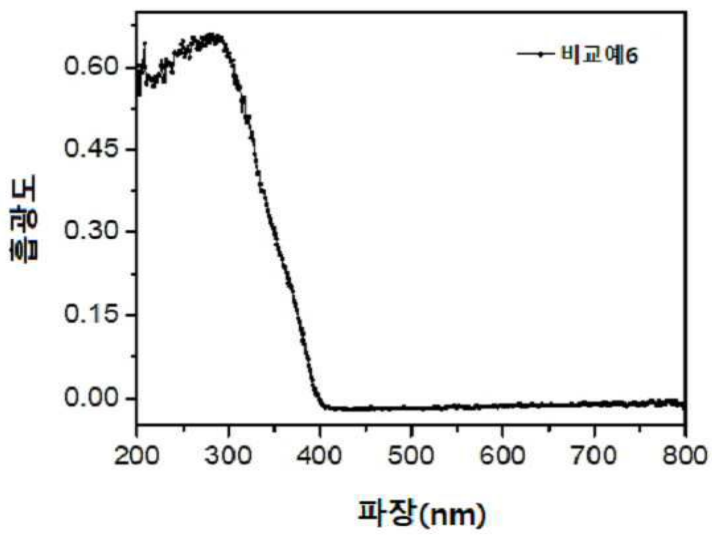
도면10



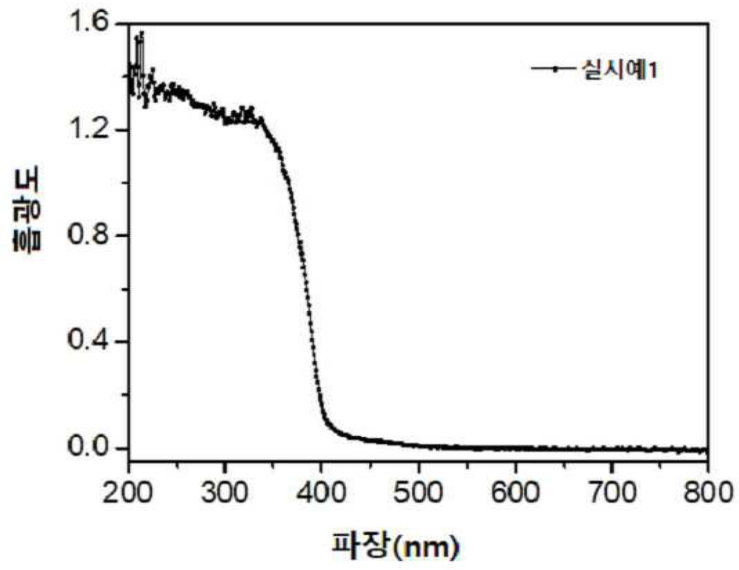
도면11



도면12



도면13



도면14

