



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 75/04 (2006.01) C08K 5/31 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0006006

(22) 출원일자 2008년01월21일

심사청구일자 2008년01월21일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

이재욱

서울시 영등포구 여의도동 30-2 삼부아파트 10-144

이상목

경기 성남시 분당구 정자동 아이파크분당 202-1904

주동욱

서울 광진구 자양3동 우성1차 아파트 102동 605호

(74) 대리인

양부현

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 항균 폴리우레탄 수지 조성물 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 폴리우레탄 수지 및 폴리우레탄 수지에 공유결합된 우수한 항균성과 항균 지속성을 나타내는 저독성 유기항균제인 구아니딘계 항균제를 포함하는 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 종래의 폴리우레탄 수지의 기본 특성을 보유하면서도 장기간 우수한 항균성 및 내수성을 가지므로 채소 그리고 육류 등의 신선도 유지를 요하는 식품 포장재, 화장품 용기, 문구용품 및 장난감 등의 항균성 소재로 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

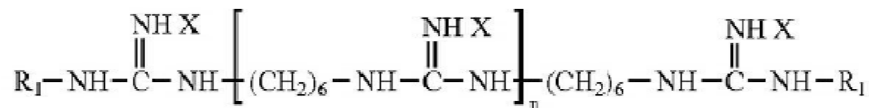
청구항 1

(a) 폴리우레탄 수지, 및 (b) 상기 폴리우레탄 수지에 공유결합된 구아니딘계 항균제를 포함하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 2

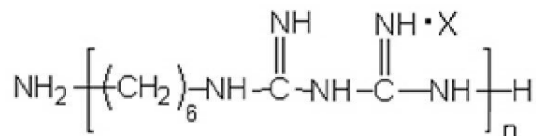
제 1 항에 있어서, 상기 구아니딘계 항균제는 다음 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물:

화학식 1



상기 화학식에서, R₁은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄형 알킬기, 또는 아릴기이고; X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이며; 그리고 n은 1-1,000의 정수이고;

화학식 2



상기 화학식에서, X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이고 n은 1-1,000의 정수이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지는 지방족 디올, 디폴리올 및 다가 이소시아네이트의 반응산물인 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물.

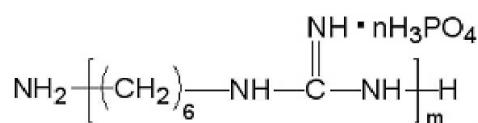
청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 지방족 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 또는 1,3-프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 및 1,10-데칸디올로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 1의 구아니딘계 항균제는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물:

화학식 3



상기 화학식에서, m은 1-1,000의 정수이고, n은 1-50의 정수이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지의 함량은 60-99.9 중량% 그리고 항균제는 0.1-40 중량%인 것을 특징으로 하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물.

청구항 7

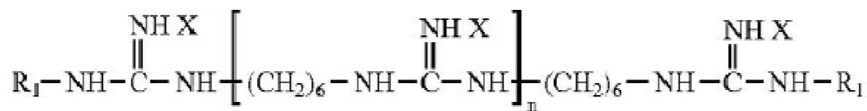
다음의 단계를 포함하는 구아디딘계 항균제가 공유결합된 항균 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법:

- (a) 지방족 디올과 구아디딘계 항균제를 혼합하는 단계; 및
- (b) 상기 (a)의 결과물을 디폴리올 및 다가 이소시아네이트와 혼합하고, 중합 반응을 실시하는 단계.

청구항 8

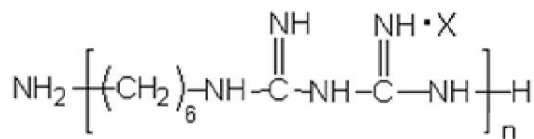
제 7 항에 있어서, 상기 구아디딘계 항균제는 다음 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법:

화학식 1



상기 화학식에서, R₁은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄형 알킬기, 또는 아릴기이고; X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이며; 그리고 n은 1-1,000의 정수이고;

화학식 2



상기 화학식에서, X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이고 n은 1-1,000의 정수이다.

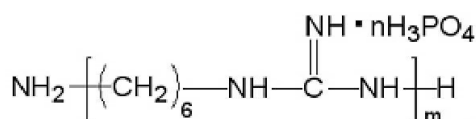
청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 지방족 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 또는 1,3-프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 및 1,10-데칸디올로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 화학식 1의 구아디딘계 항균제는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법:

화학식 3



상기 화학식에서, m은 1-1,000의 정수이고, n은 1-50의 정수이다.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 상기 디폴리올은 폴리에스테르 디올 또는 폴리에테르 디올인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 상기 다가 이소시아네이트는 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-디벤질이소시아네이트, 디알킬디페닐메탄이소시아네이트, 테트라알킬디페닐메탄다이소시아네이트, 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 부탄-1,4-다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 또는 메틸시클로헥산다이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서, 상기 단계 (b)는 트리에틸렌디아민, 몰포린, N-에틸몰포린, 피레라진, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 디부틸틴디아우레이트, 스테니우스옥타노에이트, 디옥틸틴디아세테이트, 레드옥탄노이트, 스페니우스올레트 및 디부틸틴옥사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매의 존재 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 폴리우레탄 수지 및 폴리우레탄 수지에 공유결합된 구아니딘계 항균제를 포함하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 생활수준의 향상과 더불어 열가소성수지의 용도가 점차 확대되고 있다. 그러나 생활주변에서 사용되는 전자제품 및 생활용품류의 표면에 서식하는 균은 수지의 열화를 발생시켜 제품의 성능의 저하 요인이 되며, 수지의 표면상에서 서식하는 균은 인체, 대기 또는 식품류를 감염하고 이로 인한 2차 감염으로 질병을 유발하거나 건강상에 치명적인 영향을 주어 큰 문제점으로 대두 되고 있는 실정이다. 최근 건강과 위생에 대한 관심이 고조되면서 단순한 열가소성수지 제품이 아닌, 항균위생 기능이 포함된 제품이 많이 등장하고 있다. 즉 열가소성수지에 항균처리를 하는 제품들이 늘어나고 있으며, 이에 따라 수지에 가공이 용이하고 원하는 항균기능을 낼 수 있는 항균제의 개발이 계속 진행되고 있다.

<3> 수지에 첨가하는 항균제로 기존에 사용하고 있는 것은 크게 무기항균제와 유기항균제로 나눌 수 있다. 무기항균제는 은이나 동 등의 금속을 함유한 항균제를 의미하며 수지가공의 고온조건을 견디는 특성으로 인해 항균수지의 제조에 많이 사용되지만, 유기항균제에 비하여 항균력이 약하여 투입량이 많고 곰팡이에 대한 항균력이 상대적으로 약하며, 가격은 상대적으로 비싸고 분산이 어려운 가공조건을 지니고 있으며, 가공 중 또는 가공 후 금속이온으로 인해 변색되는 등의 단점이 있어 폭넓게 사용하지 못하고 있는 실정이다. 한편, 유기항균제는 상대적으로 가격이 싸고 적은 양으로도 항균 효과가 좋다는 장점이 있지만, 때로는 독성을 지니며 특정 균에 대하여만 효과가 있는 경우가 있고, 고온인 수지 가공온도에서는 분해로 인해 항균 효과가 대부분 상실되며, 가공 후 변색 되고, 무기항균제에 비하여 용출이 용이할 수 있어 항균 성능의 지속력이 짧게 되는 등의 단점이 있어 항균수지용으로 사용될 수 있는 유기항균제의 범위가 극히 제한적이다.

<4> 예를 들어, 벤즈이미다졸계 항균제는 열가소성수지 가공에 사용되며, 가공성도 좋은 편이지만 세균에 대한 항균력이 약하고 가공 후 변색의 문제도 발생할 수 있다. 또한, 10,10'-옥시비스페녹시알진 (10,10'-oxybisphenoxysarsine)은 항균력도 우수하고 가공성이 좋지만 자외선에 쉽게 분해되는 단점이 있고, 비소 성분 함유로 인해 안정성에 문제가 있어 사용이 줄고 있는 실정이다.

<5> 열가소성수지용 항균제의 요구 성능으로는 열 또는 자외선에 대한 제품안정성, 항균력, 인체안정성 및 수지에 적용시의 항균지속력 등이 있을 수 있다. 이를 만족시키기 위한 물질로 구아니딘 염을 포함하는 항균

제 군이 있으며 이미 저독성 항균제로서 잘 알려져 있다.

<6> 그러나, 상기 항균제를 항균 열가소성수지 분야에 적용할 경우 제품을 장기간 사용시 제품표면으로 항균제가 스며나와 결과적으로 항균력을 떨어뜨리는 문제점과 수분에 노출시 물에 잘 녹는 항균제 특성으로 인해 항균제가 용출되어 나오는 문제점이 있다. 예컨대 특허에 대부분 사용되는 폴리우레탄 수지의 경우 폴리우레탄 특성상 상온에서 분자 간의 유동성이 상당히 활발하여 항균제들과의 결합력이 약해져 항균물질이 수지 표면으로 빠져나오는 현상이 발생하고, 이로인해 항균 수지 제조 후 일정시간이 지나면 항균력이 급속히 저하되는 문제점이 있게 된다.

<7> 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 본 발명자들은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 기존의 항균 폴리우레탄 수지 제품 사용 중 항균제가 외부로 스며나오는 현상 및/또는 수분과의 접촉에 의한 항균제의 용출 현상 등을 방지하고자 항균제로서는 우수한 항균성 및 항균 지속성을 나타내며, 저독성 유기항균제인 구아니딘계 항균제를 선택하고 폴리우레탄 수지 제조시 이를 첨가하여 공유결합시켜 장기간 사용시에도 항균제가 외부로 스며나오지 않으며 수분과 접촉한 후에도 항균성이 유지되는 본 항균 폴리우레탄 수지를 완성하였다.

<9> 본 발명의 목적은 폴리우레탄 수지 및 폴리우레탄 수지에 공유결합된 구아니딘계 항균제를 포함하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 상기 항균 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

<11> 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 실시예 및 청구범위에 의해보다 명확하게 된다.

과제 해결수단

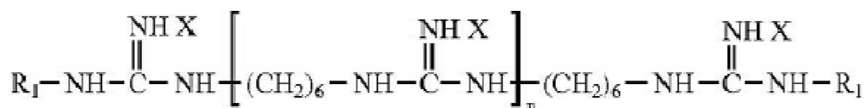
<12> 본 발명의 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 폴리우레탄 수지, 및 (b) 상기 폴리우레탄 수지에 공유결합된 구아니딘계 항균제를 포함하는 항균 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다.

<13> 본 발명자들은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 기존의 항균 폴리우레탄 수지 제품 사용 중 항균제가 외부로 스며나오는 현상 및/또는 수분과의 접촉에 의한 항균제의 용출 현상 등을 방지하고자 항균제로서는 우수한 항균성 및 항균 지속성을 나타내며, 저독성 유기항균제인 구아니딘계 항균제를 선택하고 폴리우레탄 수지 제조시 이를 첨가하여 공유결합시켜 장기간 사용시에도 항균제가 외부로 스며나오지 않으며 수분과 접촉한 후에도 항균성이 유지되는 본 항균 폴리우레탄 수지를 완성하였다.

<14> 본 발명의 항균 폴리우레탄 수지 조성물은 폴리우레탄 수지와 첨가한 구아니딘계 항균제가 공유결합되어 있다.

<15> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 구아니딘계 항균제는 다음 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다:

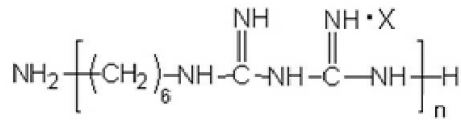
<16> 화학식 1



<17>

<18> 상기 화학식 1에서, R₁은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄형 알킬기, 또는 아릴기이고; X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이며; 그리고 n은 1-1,000의 정수이고;

<19> 화학식 2



<20>

<21> 상기 화학식 2에서, X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이고 n은 1-1,000의 정수이다.

<22>

화학식 1 또는 화학식 2에서 X는 서로 독립적으로 무기산염 또는 유기산염이다. 바람직하게는 X는 HCl, HBr, HI, HNO₃, 카보닉산, 술포닉산, 인산, 아세트산, 벤조닉산, 디하이드로아세트산, 프로피오닉산, 글루코닉산, 소빅산, 푸마릭산, 말릭산 또는 에피클로로히드린이며, 보다 바람직하게는 HCl, HBr, HI, HNO₃, 카보닉산, 술포닉산 또는 인산이고, 가장 바람직하게는 인산이다.

<23>

화학식 1에서 R1은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄형 알킬기 또는 아릴기이다. R1에 위치하는 알킬기 또는 아릴기는 치환될 수 있다. 용어 “알킬”은 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소기를 의미하며, 예컨대 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, 이소부틸, *n*-부틸, *t*-부틸, 옥틸, 데실 및 스테릴을 포함한다. 용어 “아릴”은 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미하며, 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이다. 예를 들어, 아릴은 페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 이오도페닐기, 벤질기, 클로로벤질기, 브로모벤질기, 이오도벤질기, 페네틸기 또는 나프틸기를 포함한다.

<24>

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 화학식 1에서 R1은 수소 또는 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분쇄형 알킬기이고, 보다 바람직하게는 R1은 수소이다.

<25>

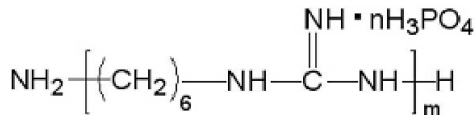
화학식 1 또는 화학식 2에서, n은 1-1,000의 정수이며, 바람직하게는 1-50의 정수이고, 보다 바람직하게는 1-14, 가장 바람직하게는 4-7의 정수이다.

<26>

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 구아니딘계 항균제는 하기 화학식 3으로 표시된다:

<27>

화학식 3



<28>

<29> 상기 화학식에서, m은 1-1,000의 정수이고, n은 1-50의 정수이다.

<30>

상기 화학식 3에서, m은 1-1,000의 정수이며, 바람직하게는 1-50의 정수이고, 보다 바람직하게는 1-20의 정수, 가장 바람직하게는 4-7의 정수이다. 화학식 3에서, n은 1-50의 정수이고, 보다 바람직하게는 1-20의 정수, 가장 바람직하게는 1-14의 정수이다.

<31>

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 폴리우레탄 수지는 지방족 디올, 디폴리올 및 다가 이소시아네이트의 반응산물이다.

<32>

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 지방족 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 또는 1,3-프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 및 1,10-데칸디올로 구성된 군에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 지방족 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 1,6-헥산디올이고, 보다 더 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌글리콜이며, 가장 바람직하게는 에틸렌 글리콜이다.

<33>

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 디폴리올은 폴리에스테르 디올 또는 폴리 에테르 디올이고, 가장 바람직하게는 폴리에스테르 디올이다.

<34> 폴리에스테르 디올은 폴리카복실산 성분 및 폴리올 성분의 직접 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 통하여 수득할 수 있다. 폴리카복실산 성분에는 예컨대, 폴리카복실산, 이의 에스테르 및 무수물 등이 포함될 수 있다. 폴리카복실산 성분의 예로서, 지방족 디카복실산(예: 석신산, 글루타르산, 아디픽산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸-이산, 2-메틸석신산, 2-메틸아디픽산, 3-메틸아디픽산, 3-메틸펜탄-이산, 2-메틸옥탄-이산, 3,8-디메틸데칸-이산 및 3,7-디메틸데칸-이산 등); 방향족 디카복실산(예: 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산 및 나프탈렌-디카복실산 등); 지환족 디카복실산(예: 1,4-사이클로헥산-디카복실산 등); 트리카복실산(예: 트리멜리트산 및 트리메스산 등) 및 이의 에스테르-형성 유도체(예: 이의 에스테르, 무수물 등)이고, 바람직하게는 지방족 카복실산 및 이의 에스테르-형성 유도체이며, 가장 바람직하게는 아디픽산이다. 폴리올 성분에는 예컨대, 지방족 디올(예: 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 및 1,10-데칸디올 등); 지환족 디올(예: 사이클로헥산-디메탄올 및 사이클로헥산-디올 등); 트리올(예: 글리세린, 트리메틸올프로판, 부탄트리올, 헥산트리올, 트리메틸올부탄 및 트리메틸올펜탄 등) 및 테트라올(예: 펜타에리트리톨 등)이 포함된다. 이들 중에서 지방족 폴리올이 바람직하며, 1,4-부탄디올이 가장 바람직하다.

<35> 본 발명의 다가 이소시아네이트는 통상의 폴리우레탄 수지 제조 시 사용될 수 있는 특성의 및 모든 유기 다이소시아네이트일 수 있다. 바람직하게는 분자량이 500 이하인 지환족 다이소시아네이트, 지방족 다이소시아네이트 및 방향족 다이소시아네이트이다.

<36> 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 다가 이소시아네이트는 지방족 다이소시아네이트이다. 지방족 다이소시아네이트는 바람직하게는 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-디벤질다이소시아네이트, 디알킬디페닐메탄다이소시아네이트, 테트라알킬디페닐메탄다이소시아네이트, 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 부탄-1,4-다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 또는 메틸시클로헥산다이소시아네이트이다. 보다 바람직하게는 본 발명에서 이용되는 다가 이소시아네이트는 부탄-1,4-다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 또는 메틸시클로헥산다이소시아네이트이며, 보다 더 바람직하게는 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 또는 메틸시클로헥산다이소시아네이트이고, 바람직하게는 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트이다.

<37> 본 발명의 항균 폴리우레탄 수지 조성물에서, 화학식 1의 폴리헥사메틸렌구아니딘 염 또는 화학식 2의 폴리헥사메틸렌바이구아니딘 염은 수지 가공용 항균제로 사용할 경우 사용이 편리하고 여러 종류의 수지에 우수한 가공성을 나타내어 이를 폴리우레탄 또는 폴리프로필렌뿐만 아니라, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌 및 폴리에스테르 등에 5-20 중량%로 혼합하여 마스터배치로 만들어 사용할 수도 있는데, 바람직하게는 10-15 %가 적당하다. 이러한 마스터배치를 이용하여 항균성 플라스틱 제품을 가공, 생산할 수 있는데 열가소성 항균 수지를 위해서는 최종제품에 항균제가 바람직하게는 0.1-40 중량%, 보다 바람직하게는 0.1-15 중량%이고, 보다 더 바람직하게는 0.1-7 중량%이며, 가장 바람직하게는 0.1-2%이다. 만일, 상기 최종 함유량이 0.1% 미만이면, 항균력이 제대로 발현되지 않을 수 있고, 40 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지의 물성에 영향을 줄 수 있다.

<38> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 폴리우레탄 수지의 함량은 60-99.9 중량%이고, 항균제는 0.1-40 중량%이다.

<39> 본 발명의 조성물에서 폴리우레탄 수지의 함량은, 바람직하게는 60-99.9 중량%, 보다 바람직하게는 85-99.9 중량%이며, 보다 더 바람직하게는 93-99.9 중량%이고, 가장 바람직하게는 98-99.9 중량%이다.

<40> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 구아디딘계 항균제가 공유결합된 항균 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법을 제공한다:

<41> (a) 지방족 디올과 구아디딘계 항균제를 혼합하는 단계; 및

- <42> (b) 상기 (a)의 결과물을 디폴리올 및 다가 이소시아네이트와 혼합하고, 중합반응 실시하는 단계.
- <43> 본 발명의 방법은 상술한 본 발명의 구아디딘계 향균제가 공유결합된 향균 폴리우레탄 수지 조성물을 제조하기 위한 공정이기 때문에, 이 둘 사이에 공통된 내용은 반복 기재에 따른 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재를 생략한다.
- <44> 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지는 고분자의 폴리올 및 디이소시아네이트 화합물에 필요에 따라 사슬연장제 또는 중합 정지제를 적당한 용제중에서 한번 반응시키는 일단법(one shot method)으로 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올과 디이소시아네이트가 과잉 조건에서 반응시키고, 고분자폴리에스터 폴리올의 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 프리폴리머를 제조한뒤 이를 적당한 용제 중에서 사슬연장제 또는 중합 정지제와 반응시키는 이단법으로 제조할 수 있다. 이단법이 더욱 균일한 폴리우레탄 수지 용액을 얻을 수 있다.
- <45> 폴리우레탄 수지를 제조하기 위하여, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 이 경우, 반응 온도는 바람직하게는 30 내지 150℃의 범위이고, 반응은 유기 용매의 존재 또는 부재 하에 수행할 수 있다. 유기 용매에는, 예를 들면, 케톤(예: 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등); 에테르(예: 테트라하이드로푸란 및 디옥산 등); 에스테르(예: 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등); 아미드(예: 디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈 등) 및 방향족 탄화수소(예: 톨루엔 및 크실렌 등)가 포함된다.
- <46> 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지를 제조함에 있어서, 이미 상술한 마스터배치나 또는 첨가형 열가소성 향균 수지로 제조된 최종제품의 사용시 향균제가 표면으로 스며나오는 블루밍(blooming) 또는 블리딩(bleeding) 같은 현상과 수분에 노출하는 경우 향균제가 쉽게 용출되어 결과적으로 향균력의 급격한 저하가 초래되곤 한다. 그 원인은 기지 폴리머와 향균제와의 상용성(compatibility)이 낮기 때문이다. 이에 기지 폴리머의 제조시 향균제를 모노머와 같이 혼합하여 반응시켜서 기지 폴리머와 공유결합을 형성하도록 하여 최종적으로 폴리머 내에 향균제가 0.1-40 중량%가 포함되도록 하였다.
- <47> 폴리우레탄 수지의 제조시, 경우에 따라 반응 촉매를 반응 시스템에 가할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 사용하는 촉매는 바람직하게는 트리에틸렌디아민, 몰포린, N-에틸몰포린, 피레라진, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 디부틸틴디라우레이트, 스테니우스옥타노에이트, 디옥틸틴디아세테이트, 레드옥탄노에이트, 스페니우스올레트 및 디부틸틴옥사이드이고 바람직하게는 디부틸틴디라우레이트, 스테니우스옥타노에이트, 디옥틸틴디아세테이트 및 레드옥탄노에이트이며, 가장 바람직하게는 디부틸틴디라우레이트이다.
- <48> 본 발명의 폴리우레탄 수지를 제조함에 있어서, 사슬 연장제가 사용될 수 있다. 사슬연장제로는 1-머캅토-3-아미노프로판과 같은 화합물; 선택적으로 클리신, 알라닌, 발린, 세린 및 리신과 같은 치환된 아미노산; 및 선택적으로 숙신산, 아디픽산, 프탈산, 4-히드로시프탈산 및 4-아미노프탈산과 같은 치환된 디카르복시산등이 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <49> 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지 조성물은 종래의 다양한 첨가제를 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 물질에는 실리케이트, TiO₂, 유리섬유, 카본블랙, 흑연, 갈슘 카보네이트, 활석 및 운모 등과 같은 충전제, 강화제, 및 안정제, UV 흡수제, 그리고 염료 등의 첨가제 등이 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

효 과

- <50> 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:
- <51> (a) 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지 조성물은 향균제가 폴리우레탄과 공유결합을 함으로써 블루밍이나 수분에 취약한 단점을 극복할 수 있다.
- <52> (b) 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지 조성물은 상기 종래 기술의 문제점을 극복함으로써 장기간 향균력을 유지 발현할 수 있을 뿐만 아니라 물과 접촉하는 제품에는 그 응용이 가능하다.
- <53> (c) 또한 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지 조성물은 기존의 폴리우레탄 수지로 가공 및 성형방법을 그대로 사용할 수 있어서 사출, 압축, 압출, 증공, 필름, 인플레이션 성형 등을 통하여 장기 향균 효과 및 내수성과 저독성을 갖는 고품질의 향균제품 및 향균 용기 등을 제조하는데 폭 넓게 응용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <54> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보

다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

실시예

실시예 I : 항균제 분말의 제조

수용액 형태의 폴리헥사메틸렌 구아니딘 인산염(SKYBIO 1100, 에스케이케미칼), 폴리헥사메틸렌 구아니딘 염산염(SKYBIO, 에스케이케미칼) 및 폴리헥사메틸렌 바이구아니딘 염산염(Arch Chemicals)을 동결건조하여 분말상태로 제조하였다.

실시예 II : 항균 폴리우레탄 수지의 제조

에틸렌 글리콜 12.4 g에 상기 제조된 폴리헥사메틸렌 구아니딘 인산염 분말 2.9 g을 용해시킨 후, 100℃로 예열하여 용융된 아디픽산 및 1,4-부탄디올로 구성된 분자량 2,000의 폴리에스테르 폴리올 200 g과 디사이클로헥실 메탄디이소시아네이트(dicyclohexylmethane-4,4 diisocyanate) 78.7 g을 약 500 ml 용량의 통에 함께 넣고 촉매로 디부틸틴디라우레이트(dibutyltin dilaurate)를 1,000 ppm 첨가하였다. 이를 기계식 교반기(RW20DZM, IKA)로 약 20초 동안 고속교반 및 이형지에 부은 후, 100℃로 설정된 강제순환형 오븐(NDO-700, Eyela)에 약 24 시간 두어서 관상의 시험편을 제조하였다. 비교를 위하여 항균제를 포함하지 않은 폴리우레탄 수지 시험편도 같은 방법으로 제조하였다.

실시예 III : 미반응 항균제를 제거한 항균 폴리우레탄 수지 시험편의 제조

미반응되어 혼합되어 있을 수 있는 항균제를 제거하기 위하여 실시예 II에서 제조한 항균 폴리우레탄 수지 5 g을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)에 용해시켜 100 ml 용액을 만든 후 이를 과량의 증류수 및 기계식 교반기(RW20DZM, IKA)를 이용하여 침전시켰다. 이때 항균제는 물에 쉽게 용해되므로 미반응 항균제는 완전히 제거된다. 침전물과 용액을 감압여과시키면서 여과지 위의 항균 폴리우레탄 수지를 증류수로 여러 번 세척하여 표면에 남아있을지 모를 항균제를 용해시켜 제거한 후 오븐(NDO-700, Eyela)에서 건조하여 항균 폴리우레탄 수지 시험편을 제조하였다. 비교를 위하여 항균제를 포함하지 않은 폴리우레탄 수지 시험편도 같은 방법으로 제조하였다.

실시예 IV : 미반응 항균제를 제거한 항균 폴리우레탄 수지에 대한 항균성 평가

실시예 III에서 제조한 폴리우레탄 수지에 대한 항균성을 확인하였다. 평가방법은 일본 섬유위생협회(SEK)의 진탕배양법(shaking flask)법으로 측정하였으며 항균제를 포함하지 않은 폴리우레탄 수지 시험편과 미반응 항균제를 제거한 항균 폴리우레탄 수지 시험편을 대상으로 하였다. 먼저 시험편들을 자외선 멸균처리한 인산완충용액(phosphate buffer solution) 70 ml가 들어있는 250 ml 플라스크에 넣고 미리 배양한 대장균(*Escherichia coli*)을 1.3×10^5 cfu/ml 정도의 개체수가 되도록 하여 5 ml를 접종하였다. 150 rpm으로 1시간 진탕배양한 후, 연속희석법에 따라 배지에 도말하여 37℃에서 24시간 동안 배양하여 자란 균수를 세었다. 폴리우레탄 수지 시험편에서 얻어진 균수와 항균 폴리우레탄 수지 시험편에서 얻어진 균수를 비교하여 균감소율을 계산하였으며 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 균감소율은 다음 식과 같이 계산 하였다: 균감소율(%) = $[(A-B)/A] \times 100$, A: 폴리우레탄 수지 시험편의 배양 후 균수, B: 항균 폴리우레탄 수지 시험편의 배양 후 균수.

표 1

항균 폴리우레탄 수지에 대한 항균성 평가 결과

시료	폴리우레탄 수지 시험편	항균 폴리우레탄 수지 시험편
배양후 균수 (cfu/ml)	2.7×10^6	< 10
균감소율 (%)	-	> 99.9%

<66>

상기 표 1에서 나타나듯이, 이러한 결과는 본 발명의 향균 폴리우레탄 수지가 향균제가 포함되지 않은 폴리우레탄 수지에 비하여 향균 효과에 있어서 탁월한 효능이 있음을 나타낸다. 이는 폴리우레탄 수지와 향균제 사이에 공유결합을 형성하여 블루밍이나 수분에 취약한 단점을 극복한 것으로 장기간 우수한 향균력을 유지할 수 있을 뿐 아니라 물과 접촉하는 제품에도 적용이 가능하다. 또한, 기존의 폴리우레탄 수지로 가공 및 성형방법을 그대로 사용할 수 있어서 사출, 압축, 압출, 중공, 필름 및 인플레이션 성형 등을 통하여 장기 향균 효과 및 내수성과 저독성을 갖는 고품질의 향균제품 및 향균 용기 등을 제조하는데 폭 넓게 응용할 수 있을 것이다.

<67>

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.