



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0094177
(43) 공개일자 2022년07월05일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 8/00</i> (2006.01) <i>A01N 25/10</i> (2006.01)
 <i>C08F 2/44</i> (2006.01) <i>C08F 20/34</i> (2006.01)
 <i>C08F 8/14</i> (2006.01) <i>C08K 5/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 8/00</i> (2013.01)
 <i>A01N 25/10</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0189846
 (22) 출원일자 2021년12월28일
 심사청구일자 2021년12월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020200185329 2020년12월28일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
 이정현
 서울특별시 성북구 종암로25길 30, 115동 1101호 (종암동, 삼성 래미안아파트)</p> <p>박찬형
 서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인다나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **천연 항균 화합물을 포함하는 항균 고분자 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 천연 항균 화합물을 포함하는 항균 고분자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 아크릴레이트 단량체의 중합체인 기반 고분자에 천연 항균 화합물이 부착된 항균 고분자를 제공한다. 이러한 항균 고분자는 우수한 항균성, 항균 안정성과 지속력을 나타내고, 인체에 대한 안정성이 높아 다양한 산업 분야의 원료, 첨가제 및 코팅 물질로 사용될 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)
C08F 20/34 (2013.01)
C08F 8/14 (2013.01)
C08K 5/0058 (2013.01)

남소영

경기도 김포시 김포대로926번길 88-27, 228동 202호(북변동, 풍년마을신일아파트)

(72) 발명자

이재성

서울특별시 성북구 장월로9가길 22, 104호(장위동, 성원빌라)

신승수

서울특별시 성북구 고려대로27길 52-9, 509호(안암동5가, 청안)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168936
과제번호	20010914
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	바이오 여과막용 고성능 분리막 개발 및 특성평가 분석기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109533
과제번호	2019R1A2C1002333
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	유해물질의 고속제거를 위한 다기능성 물질 기반 고성능·저오염 나노여과 분리막
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 중합하여 기반 고분자를 제조하는 단계; 및 제조된 기반 고분자에 천연 향균 화합물을 부착하는 단계;를 포함하고,

상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기(isocyanato), 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기인 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 천연 향균 화합물은 구연산, 갈릭산, 클로로젠산, 폴브산, 바닐린, 테르피네올, 테르피넨-4-올, 리날로올, 유게놀, 메틸 유게놀, 신남산, 티몰, 이소폴레골, 로스마린산, 카페산, 게라니올, 페룰산, 프로레틴, 플로리진(phloridzin), 커큐민, 파라돌(paradol), 마이신(mycene), 오시멘(ocimene), 캅사이신, 카본(carvone), 및 하이드록시신남산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체는 2-아미노에틸 메타아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타아크릴레이트, 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 2-3-아지도프로필 메타아크릴레이트, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트 및 알릴아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체인 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부착 단계는 기반 고분자의 연결기와 천연 향균 화합물의 하이드록실기 또는 카르복실기를 반응시켜 아마이드 또는 에스터 결합을 형성하는 것인 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기반 고분자의 제조 단계에서 아크릴레이트 단량체의 중합 방법은 자유 라디칼 중합, 원자 전이 라디칼 중합(ATRP), 양이온 중합(cationic polymerization), 음이온 중합(anionic polymerization), 가역적 첨가-분절 연쇄이동 중합(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT), 니트록시 매개 중합(nitroxide-mediated polymerization, NMP), 및 개환 중합(ring-opening polymerization) 으로 이루어진 군에서 선택되는 중합 방법인 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 부착 단계에서 기반 고분자의 연결기에서 천연 향균 화합물로의 전환률은 5 - 100% 인 것을 특징으로 하는 향균 고분자의 제조 방법.

청구항 7

기반 고분자에 천연 향균 화합물이 부착된 향균 고분자로서,

상기 기반 고분자는 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체가 중합된 중합체이고,

상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기(isocyanato), 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기인 항균 고분자.

청구항 8

제7항에 있어서,

항균 고분자의 분자량은 100 - 1,000,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 항균 고분자.

청구항 9

제7항에 있어서,

항균 고분자의 크기는 1 - 1,000 nm 인 것을 특징으로 하는 항균 고분자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 천연 항균 화합물을 포함하는 항균 고분자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크릴레이트 단량체의 중합체인 기반 고분자에 천연 항균 화합물이 부착된 항균 고분자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] '항균 고분자'란 박테리아, 세균, 바이러스의 생장·증식을 억제하거나 박테리아를 죽이는 작용을 하는 고분자를 의미한다. 이는 위생적이고 지속적인 환경을 유지하기 위한 산업 분야, 즉 항균 스프레이, 항균 첨가제, 의료 기기, 가정용 플라스틱 제품, 자동차 내장재, 페인트, 내오염 표면, 디스플레이, 가전 제품 등에 이르기까지 널리 응용되고 있다. 특히, 최근에는 바이러스에 의한 위협으로부터 인류를 보호하기 위한 항균 필름 및 제품에 대한 관심이 증가하고 있는 상황이다.

[0004] 기존의 항균 고분자는 항균성을 가지는 기능기가 반복되는 구조를 가지고 있으며, 항균 기능기로는 주로 인산염(phosphonium salt), 암모늄염(ammonium salt), 페놀(phenol)등이 사용되어 왔다. 이러한 항균 고분자는 일반적으로 합성 화학물질을 이용하여 제조되기 때문에, 인체에 유해할 수 있으며, 가격이 대체로 고가라는 단점을 가지고 있다.

[0005] 한편, 천연 물질 중에는 항균성을 가지는 물질이 다양하게 존재한다. 이러한 천연 항균 물질은 저가의 항균제로서, 식품 보존제, 화장품, 항균 스프레이 등 항균성이 요구되는 다양한 제품에 활용되고 있다. 하지만, 이러한 천연 항균 물질은 단분자 형태로서, 휘발성이 높아 장시간 동안 항균 효과를 유지하기 어렵고, 안정성이 떨어지는 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 기존의 합성 항균 고분자의 경우, 고가의 항균 기능기를 사용하기 때문에 합성 비용이 높다는 문제를 가지고 있을 뿐만 아니라, 인체에 유해할 가능성이 높았다.

[0007] 이에, 자연에 풍부하게 존재하는 저렴한 단분자 형태의 천연 항균 물질을 활용하면서도, 우수한 항균성을 갖는 항균 물질을 제공하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 단분자 형태의 천연 항균 물질을 활용하면서도 항균 지속력 및 안정성을 개선하고, 우수한 항균성을 갖는 항균 고분자 및 이러한 항균 고분자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 우수한 항균성을 갖는 물질을 연구하던 중, 단분자 형태의 천연 항균 물질을 특정 기반 고분자에

부착하는 경우, 항균 지속력 및 안정성이 개선됨을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

[0010] 이에, 본 발명은, 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 중합하여 기반 고분자를 제조하는 단계; 및 제조된 기반 고분자에 천연 항균 화합물을 부착하는 단계;를 포함하고, 상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기(isocyanato), 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기인 항균 고분자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은, 기반 고분자에 천연 항균 화합물이 부착된 항균 고분자로서, 상기 기반 고분자는 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체가 중합된 중합체이고, 상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기(isocyanato), 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기인 항균 고분자에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따라 제조된 항균 고분자는 천연 항균 물질이 기반 고분자의 반복 단위체에 포함될 수 있어, 항균 기능의 밀도를 높여 우수한 항균성을 지닐 수 있다. 또한, 단분자 형태가 아닌 고분자 형태로서, 본 발명에 따른 항균 고분자는 항균 안정성과 지속력이 우수하며, 천연 항균 물질을 사용하기 때문에 인체에 무해하여 다양한 산업 분야의 원료, 첨가제 및 코팅 물질로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 제조예 1에 따라, 갈릭산을 활용한 항균 고분자 합성 과정을 나타낸 모식도이다.
 도 2는 제조예 1에서 제조된, 기반 고분자와 갈릭산이 포함된 항균 고분자의 화학적 구조를 NMR 로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 3은 제조예 2에 따라, 구연산을 활용한 항균 고분자 합성 과정을 나타낸 모식도이다.
 도 4는 제조예 2에서 제조된, 기반 고분자와 구연산이 포함된 항균 고분자의 화학적 구조를 FT-IR 로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 실험예 1에 따른 항균성 실험 결과를 나타낸 이미지이다.
 도 6은 실험예 2에 따른 항균성 실험 결과를 나타낸 이미지이다.
 도 7은 실험예 2에 따른 항균성 실험 결과를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다.
 [0015] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.
 [0016] 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
 [0017] 본 발명은, 항균 고분자의 제조 방법에 관한 것으로, 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체를 중합하여 기반 고분자를 제조하는 단계; 및 제조된 기반 고분자에 천연 항균 화합물을 부착하는 단계;를 포함한다.
 [0018] 여기서, 상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기(isocyanato), 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기일 수 있다.
 [0019] 본 발명과 같이, 아크릴레이트 단량체를 중합하여 기반 고분자를 제조한 다음, 이러한 기반 고분자에 천연 항균 화합물을 부착하는 경우, 고분자 형태에 의해 휘발성이 감소하여 우수한 항균 지속력을 나타낼 수 있다. 또한, 천연 항균 화합물과 연결될 수 있는 연결기를 갖는 단량체를 중합함에 따라, 기반 고분자에 부착되는 천연 항균 화합물의 밀도가 증가하여 우수한 항균성을 나타낼 수 있다.
 [0020] 본 발명에 있어, “항균”은 항미생물, 항균, 항바이러스 등을 모두 포함하는 의미로서, 세균 등의 병원성 미생물, 바이러스 등의 성장을 저해하는 것 뿐만 아니라, 이의 생존을 저해하여 살균하는 것을 포함할 수 있다.

- [0021] 본 발명에 있어, “천연 항균 화합물”은 항균성, 항미생물성 또는 항바이러스성을 가지는 천연 물질로서, 휘발성이 높은 단분자 형태를 나타낼 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어, 상기 연결기는 천연 항균 화합물을 기반 고분자에 연결시키는 역할을 하며, 천연 항균 화합물의 관능기와 반응하여 천연 항균 화합물이 결합된 항균 고분자를 제공할 수 있다.
- [0023] 상기 연결기는 바람직하게 아민기 또는 이소시아나토기(isocyanato, $-N=C=O$)일 수 있다. 연결기가 아민기 또는 이소시아나토기인 경우, 천연 항균 화합물의 관능기와 반응하여 아마이드 결합을 형성할 수 있다.
- [0024] 상기 연결기는 기반 고분자의 단량체 내에 존재할 수 있으며, 하나의 단량체에 하나의 연결기 또는 둘 이상의 연결기를 포함할 수 있다. 이러한 연결기가 기반 고분자의 반복 단위체 내에 존재하여 높은 밀도로 항균 물질을 부착할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어, 아크릴레이트 단량체는 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 알릴아민, 또는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트 등의 알킬 아크릴레이트 단량체, 또는 아크릴 아마이드 또는 아크릴로니트릴의 질소 성분을 함유한 단량체일 수 있으나, 아크릴레이트기를 포함하는 단량체라면 제한없이 사용할 수 있다. 또한, 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체는 상기과 같은 아크릴레이트 단량체에 하나 이상의 새로운 연결기로 치환된 구조를 나타낼 수도 있고, 또는 아크릴레이트 단량체 내에서 천연 항균 화합물과 연결 가능한 연결기(예를 들어, 카복실기)를 포함하는 구조를 나타낼 수 있다.
- [0026] 바람직하게는, 상기 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체는 2-아미노에틸 메타아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타아크릴레이트, 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 2-3-아지도프로필 메타아크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 알릴아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어, 바람직한 아크릴레이트 단량체는 2-아미노에틸 메타아크릴레이트 또는 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어, 아크릴레이트 단량체의 중합으로 제조된 아크릴레이트 중합체인 기반 고분자는 불규칙성(random), 교호(alternating), 블록(block), 또는 그래프트(graft) 중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0029] 본 발명에 있어, 아크릴레이트 단량체의 중합수는 5 이상일 수 있다. 구체적으로는 5 내지 10,000, 5 내지 5,000, 10 내지 5,000, 또는 100 내지 3,000일 수 있다. 아크릴레이트 단량체의 중합수는 아크릴레이트 단량체가 중합되어 올리고머를 형성하거나, 최종적으로 생성된 중합체인 기반 고분자의 적절한 중량 평균 분자량의 범위를 만족하는 중합수라면 제한없이 사용가능하다.
- [0030] 본 발명에 있어, 기반 고분자는 한 종류의 아크릴레이트 단량체가 중합된 단일 중합체일 수 있고, 2 종류 이상의 아크릴레이트 단량체가 중합된 공중합체 일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0031] 본 발명에 있어, 아크릴레이트 단량체의 중합은 자유 라디칼 중합(free radical polymerization), 원자 전이 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP), 양이온 중합(cationic polymerization), 음이온 중합(anionic polymerization), 가역적 첨가-분열 연쇄이동 중합(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT), 니트로кси 매개 중합(nitroxide-mediated polymerization, NMP), 및 개환 중합(ring-opening polymerization) 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 중합 방법을 사용할 수 있으나, 당업계에 알려진 단량체로부터 중합시키는 방법이라면 제한되지 않는다.
- [0032] 본 발명에 있어, 상기 중합은 바람직하게는 자유 라디칼 중합 방법일 수 있다.
- [0033] 상기 자유 라디칼 중합에서 사용된 라디칼 개시제는 아조계 혹은 퍼옥사이드계 라디칼 개시제일 수 있고, 구체적으로는 아조비스소부티로니트릴(AIBN, Azobisisobutyronitrile), 또는 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide)일 수 있으나, 당업계에 널리 사용되는 라디칼 개시제라면 제한되지 않는다.
- [0034] 상기 중합은 50 내지 100 °C 의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 중합은 용매 내에서 단량체 및 라디칼 개시제를 혼합하여 중합 반응이 수행될 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따라 제조된 기반 고분자는 바람직하게는 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트) 또는 폴리(2-이소시

아나토에틸 메타아크릴레이트)일 수 있다.

- [0036] 본 발명에 있어, 천연 향균 화합물은 하이드록실기, 카르복실기, 바이닐기, 및 알데하이드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어, 상기 천연 향균 화합물은 구연산, 갈릭산, 클로로겐산, 풀브산, 바닐린, 테르피네올, 테르피넨-4-올, 리날로올, 유게놀, 메틸 유게놀, 신남산, 티몰, 이소플레골, 로스마린산, 카페산, 게라니올, 페룰산, 프로레틴, 플로리진(phloridzin), 커큐민, 파라돌(paradol), 마이신(mycene), 오시멘(ocimene), 캅사이신, 카본(carvone), 및 하이드록시신남산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0038] 바람직하게는 상기 천연 향균 화합물은 갈릭산 또는 구연산일 수 있다.
- [0039] 천연 향균 화합물 그 자체는 휘발성이 강해 향균 지속력이 낮았지만, 본 발명과 같이 천연 향균 화합물을 기반 고분자에 부착하여 제조된 향균 고분자는, 천연 향균 화합물에 비해 높은 분자량으로 인해 휘발성이 떨어져 향균 지속력을 개선시킬 수 있었다.
- [0040] 본 발명에 따른 향균 고분자의 제조 방법은 기반 고분자에 천연 향균 화합물을 부착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0041] 여기서 “부착”이란, 천연 향균 화합물을 기반 고분자와 반응시켜, 기반 고분자에 천연 향균 화합물을 공유 결합의 형태로 연결 또는 결합시키는 것을 의미한다.
- [0042] 예를 들어, 천연 향균 화합물이 갈릭산 또는 구연산인 경우, 갈릭산 또는 구연산의 하이드록실기 또는 카르복실기가 기반 고분자의 연결기와 반응하여 갈릭산 또는 구연산이 기반 고분자에 부착될 수 있다.
- [0043] 부착 단계는 기반 고분자 및 천연 향균 화합물을 용매 존재 하에서 반응시키는 것일 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 용매에 기반 고분자 및 천연 향균 화합물을 각각 용해시켜, 기반 고분자 용액 및 천연 향균 화합물 용액을 제조한 다음 이를 혼합하여 반응시킬 수 있다.
- [0045] 상기 용매는 물, 디메틸아세트아마이드(DMAc, dimethylacetamide), 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)-N-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride, EDC)/N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS) 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0046] 상기 부착 단계는 20 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0047] 상기 부착 단계에서 반응 시간은 8 내지 20 시간, 바람직하게는 10 내지 14시간일 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어, 상기 부착 단계는 기반 고분자의 연결기와 천연 향균 화합물의 하이드록실기 또는 카르복실기를 반응시켜 아마이드 또는 에스터 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [0049] 바람직하게는 상기 부착 단계는 이소시아나토기(isocyanato), 아민기 또는 아자이드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기인 기반 고분자의 연결기와 천연 향균 화합물의 하이드록실기 또는 카르복실기를 반응시켜 아마이드 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [0050] 특히, 기반 고분자의 연결기가 아민기인 경우, 천연 향균 화합물의 카르복실기와 반응하여 아마이드 결합을 형성할 수 있다. 또한, 기반 고분자의 연결기가 이소시아나토기인 경우 천연 향균 화합물의 하이드록실기 또는 카르복실기와 반응하여 아마이드 결합을 형성할 수 있다.
- [0051] 즉, 본 발명의 일 실시 양태에 있어, 본 발명에 따라 제조된 향균 고분자는 아마이드 또는 에스터 결합으로 기반 고분자와 천연 향균 화합물이 연결된 형태를 나타낼 수 있다.
- [0052] 상기 부착 단계에서, 기반 고분자의 연결기에서 천연 향균 화합물로의 전환률은 5 - 100% 일 수 있다. 바람직하게는, 5 - 80%, 5 - 50%, 또는 8 - 30% 일 수 있으며, 또는 상기 전환률은 30% 이하, 20% 이하 또는 10% 이하, 1% 이상 또는 5% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 본 발명은 또한, 기반 고분자에 천연 향균 화합물이 부착된 향균 고분자를 제공한다.
- [0054] 상기 기반 고분자는 연결기를 포함하는 아크릴레이트 단량체가 중합된 중합체이고, 상기 연결기는 에폭시기, 이소시아나토기, 하이드록실기, 아민기, 아자이드기, 카르복실기, 및 알데하이드기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기일 수 있다.

- [0055] 여기서 본 발명에 따른 항균 고분자는 상기 항균 고분자의 제조 방법에 따라 제조된 것일 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명에 따른 항균 고분자는 상기 항균 고분자의 제조 방법에 기재된 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 있어, 항균 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 100 - 1,000,000 g/mol 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 항균 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 - 100,000 g/mol, 10,000 - 100,000g/mol, 또는 10,000 - 50,000 g/mol 일 수 있다.
- [0058] 본 발명에 있어, 항균 고분자의 크기는 1 - 1,000 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 항균 고분자의 크기는 10 - 1,000nm, 100 - 1,000nm, 100 - 800nm, 또는 100 - 500nm 일 수 있다.
- [0059] 항균 고분자가 상기 범위의 분자량 및 크기를 갖는 경우, 항균 지속력을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 항균 고분자는 다양한 미생물, 세균, 등에 대한 우수한 항균성 및 다양한 바이러스에 대한 우수한 항바이러스성을 나타낼 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 본 발명에 따른 항균 고분자는 녹농균(*pseudomonas aeruginosa*), 대장균(*escherichia coli*), 바실라리스(*stichococcus bacillaris*), 페니실리움 퍼푸로제넘(*penicillium purpurogenum*), 슈도모나스 플루오레스스(*pseudomonas fluorescens*), 황색포도상구균(*staphylococcus aureus*), 로도토룰라 루브라(*rhodotorula rubra*), 스포로볼로미세스 로세우스(*sporobolomyces roseus*), 오실라토리아 테누이스(*oscillatoria tenuis*), 오랑캐꽃말속(*trentepohlia aurea*), 칸디다 알비칸스(*candida albicans*), 아스페르길루스 니제르(*aspergillus niger*), 채토미움그로보섬(*chaetomium globosum*), 및 사카로미이시스 세레스이에(*saccharomyces cerevisiae*)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 미생물에 대해서 항균 효과를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0062] 또한, 본 발명에 따른 항균 고분자는 코로나바이러스(*coronavirus*), 파보바이러스(*parvovirus*), 폴리오마바이러스(*polyomavirus*), 인간면역결핍 바이러스(*human immunodeficiency virus*), 유두종 바이러스(*papillomavirus*), 아데노바이러스(*adenovirus*), 헤르페스 바이러스(*herpes simplex virus*), 수두 대상포진 바이러스(*human herpesvirus 3*), 엡스타인-바 바이러스(*Epstein-Barr virus*), 사이토메갈로바이러스(*cytomegalovirus*), 천연두 바이러스(*variola major virus*), 폭스바이러스(*poxvirus*), 레트로바이러스(*retrovirus*), 렌티바이러스(*lentivirus*), 플라비바이러스(*flavivirus*), C형 간염 바이러스(*hepatitis C virus*), 필로바이러스(*filovirus*), 토가바이러스(*toga virus*), 헤르페스바이러스(*herpes simplex virus*), 파라믹소바이러스(*paramyxovirus*), 로타바이러스(*rotavirus*), 인플루엔자 바이러스 A, B, C형(*influenza virus A, B, C*), 파라인플루엔자 바이러스(*parainfluenza virus*), 엔테로바이러스(*enterovirus*), 및 메타뉴모바이러스(*metapneumovirus*)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이러스에 대해서 항바이러스 효과를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0063] 본 발명에 따른 항균 고분자는 항균 에어로졸/스프레이, 항균 및 내오염 코팅 물질, 수처리 분리막, 방오도료, 항균 또는 내오염 마스크, 항균 첨가제, 자동차 내장재, 생활용품용 플라스틱, 의료 용품 또는 기기 코팅 물질, 식품/음료의 포장지 및 용기, 항균 또는 멸균 필터, 가전 제품, 디스플레이 등의 항균성이 필요한 분야라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [0064] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명의 예시일 뿐으로, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0065] **실시예**
- [0066] **제조예 1. 갈릭산이 부착된 항균 고분자 합성**
- [0067] A. 재료 선정
- [0068] 천연 항균 화합물로는 우수한 항균성을 가지는 갈릭산을 사용하였으며, 기반 고분자의 제조에 있어, 아크릴레이트계 모노머인 2-아미노에틸 메타아크릴레이트(2-aminoethyl methacrylate)를 사용하였다.
- [0069] 중합 개시제로는 60℃ 이상의 온도에서 라디칼 형성이 가능한 아조비스소부티로니트릴(*azobisisobutyronitrile*, AIBN)을 사용하였다.
- [0070] B. 합성 방법

- [0071] 1. 기반 고분자인 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)를 합성하는 단계
- [0072] 자유 라디칼 중합이 가능한 개시제인 AIBN을 사용하여, 2-아미노에틸 메타아크릴레이트를 중합하여 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)를 제조하였다. 구체적으로는 하기와 같다.
- [0073] 1) 아조비스소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)과 2-아미노에틸 메타아크릴레이트를 다이메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 용매에 녹인 후, 아르곤(Ar) 기체를 채워 주었다. 제조된 용액을 60° C에서 20시간 동안 반응시켜 고분자의 중량평균분자량이 약 20,000 g/mol이 되도록 합성하였다.
- [0074] 2) 반응 후, 용매와 잔여 2-아미노에틸 메타아크릴레이트를 제거하기 위해, 중합한 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)를 침전법을 통해 세척해주었다.
- [0075] 2. 갈릭산을 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)에 부착하는 단계
- [0076] 앞서 합성된 기반 고분자인 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)의 아민기에 갈릭산의 카르복실기를 반응시켜, 갈릭산을 기반 고분자에 부착시켰다. 기반 고분자의 아민과 갈릭산의 카르복실기의 반응은 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)-N-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride, EDC)/N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS) 커플링(coupling) 방법을 활용하여 진행시켰다. 구체적으로는 하기와 같다.
- [0077] 1) 갈릭산을 2-[N-모르폴리노]에탄설폰산(MES) 완충 용액(0.05 M, pH=5.5)에 용해시켰다.
- [0078] 2) EDC와 NHS의 양을 갈릭산:EDC:NHS=1:2:1.5 몰 비율로 넣고, 30° C에서 30분 동안 교반시켰다.
- [0079] 3) 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)를 물에 녹인 후, 상기 혼합용액에 넣고 12시간 동안 교반시켰다.
- [0080] 4) 반응 후, 투석(dialysis)방법을 통해 잔여물을 제거하였다.
- [0081] 상기 합성 방법에 대한 모식도를 도 1에 나타내었으며, 도 2의 NMR 그래프로부터 상기 제조예 1에 따라 갈릭산이 폴리(2-아미노에틸 메타아크릴레이트)에 부착되었음을 확인할 수 있다.
- [0083] **제조예 2. 구연산이 부착된 항균 고분자 합성**
- [0084] A. 재료 선정
- [0085] 천연 항균 화합물로는 우수한 항균 성능을 갖는 구연산을 사용하였다. 천연 물질과 결합 및 중합이 가능한 아크릴레이트계 모노머인 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트(2-isocyanatoethyl methacrylate)를 사용하였다.
- [0086] 중합 개시제로는 60℃이상의 온도에서 라디칼 형성이 가능한 AIBN을 사용하였다.
- [0087] B. 합성 방법
- [0088] 1. 기반 고분자인 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)를 합성하는 단계
- [0089] 자유 라디칼 중합이 가능한 개시제인 AIBN을 사용하여, 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트를 중합하여 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)를 제조하였다. 구체적으로는 하기와 같다.
- [0090] 1) AIBN과 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트를 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN) 용매에 녹인 후, Ar 기체를 채워 주었다. 제조된 용액을 80° C에서 8시간 동안 반응시켜 고분자의 중량평균분자량이 약 20,000 g/mol이 되도록 합성하였다.
- [0091] 2) 반응 후, 용매와 잔여 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트를 제거하기 위해, 중합한 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)를 침전법을 통해 세척해주었다.
- [0092] 2. 구연산을 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)에 부착하는 단계
- [0093] 앞서 합성된 기반 고분자인 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)의 이소시아나토기에 구연산의 하이드록실기 또는 카르복실기를 반응시켜, 구연산을 기반 고분자에 부착시켰다. 구체적으로는 하기와 같다.
- [0094] 1) 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)와 구연산을 각각 다른 용기에서 다이메틸아세트아마이드(dimethyl acetamide, DMAc)에 용해시킨 후, Ar 기체를 채워 주었다.
- [0095] 2) 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트) 용액에 구연산 용액을 천천히 첨가한 뒤, 60℃에서 12시간 동안

반응시켰다.

[0096] 3) 반응 후, 투석(dialysis)방법을 통해 잔여물을 제거하였다.

[0097] 상기 합성 방법에 대한 모식도를 도 3에 나타내었으며, 도 4의 FT-IR 그래프로부터 상기 제조예 2에 따라 구연산이 폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)에 부착되었음을 확인할 수 있다.

[0099] 실험예 1. 제조예 1 및 2에 따라 제조된 항균 고분자의 항균성 실험

[0100] A. 박테리아 준비 과정

[0101] 제조된 항균 고분자의 녹농균(*pseudomonas aeruginosa*, KCTC 2004)에 대한 항균성을 진탕 플라스크 방법(shaking flask method)를 통해 평가하였다.

[0102] 녹농균을 37℃에서 18시간 동안 배양시킨 후, ml당 1×10^6 CFU(colony-forming unit) 농도로 luria-bertani broth(LB) 용액에 재분산시켜 녹농균 현탁액을 준비하였다.

[0103] B. 항균성 실험

[0104] 준비된 녹농균 용액에 제조예 1 또는 제조예 2에 따른 항균 고분자를 13 mg/ml 농도로 넣은 후, 37℃에서 12시간 동안 교반하면서 녹농균을 배양시켰다.

[0105] 배양된 녹농균의 농도를 1.25×10^6 CFU/ml가 되도록 희석한 뒤, 1 ml의 용액을 한천배지(LB agar plate)에 스프레딩(spreading)하였다. 녹농균이 스프레딩된 한천배지를 37℃에서 12시간 동안 배양한 후, 생존한 녹농균의 개수를 분석하였다.

[0106] 본 실험예 1에 따른 실험 결과를 도 5에 나타내었으며, 대조군으로는 항균 고분자를 첨가하지 않은 용액을 사용하였다.

[0107] 도 5에 나타난 바와 같이, 대조군의 경우, 생존한 녹농균이 많이 존재하는 반면, 제조예 1 및 2에 따라 제조된 항균 고분자를 첨가한 경우, 생존한 녹농균이 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

[0109] 실험예 2. 제조예 1 및 2에 따라 제조된 항균 고분자의 항균성 실험

[0110] 본 실험예 2는 단분자 형태인 천연 항균 화합물과 본 발명에 따른 천연 항균 화합물이 부착된 항균 고분자의 항균성 실험에 관한 것이다.

[0111] A. 박테리아 준비 과정

[0112] 실험예 1과 동일한 방식으로 녹농균 용액을 준비하였다.

[0113] B. 항균성 실험

[0114] 제조예 1 및 2에 따라 제조된 항균 고분자 용액을 2배씩 희석하여 농도가 1, 5, 10 mg·mL⁻¹ 인 항균 고분자 용액을 준비하였다. 또한, 갈릭산 용액 및 구연산 용액을 준비하였다. 상기 용액 각각과 A에서 준비한 녹농균 용액을 섞고, 37℃에서 18시간 동안 교반하면서 녹농균을 배양시켰다.

[0115] 배양된 녹농균 용액을 10배 희석한 후, 10 mL의 용액을 한천배지(LB agar plate)에 스프레딩(spreading)하였다. 녹농균이 스프레딩된 한천배지를 37℃에서 24시간 동안 배양한 후, 생존한 녹농균의 개수를 분석하였다.

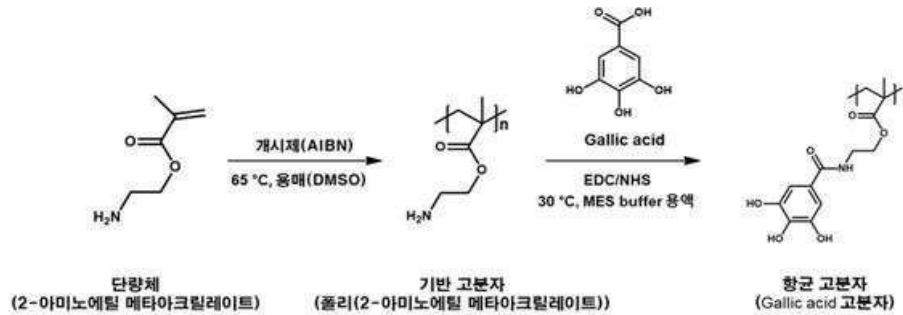
[0116] 본 실험예 2에 따른 실험 결과를 도 6 및 7에 나타내었다. LB only는 녹농균 없이 luria-bertani broth (LB) 용액만을, bacteria only는 A에 따라 준비된 녹농균 용액이다. 제조예 1에 따른 항균 고분자는 polygallic acid 이고, 제조예 2에 따른 항균 고분자는 polycitric acid로 나타내었다.

[0117] 도 6 및 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 갈릭산 또는 구연산이 부착된 항균 고분자가, 갈릭산 또는 구연산의 천연 항균 화합물 그 자체에 비해 우수한 항균성을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히, 5mg/mL 의 농도에 있어, 갈릭산 또는 구연산이 부착된 항균 고분자의 경우 생존한 녹농균이 거의 존재하지 않았으나, 갈릭산 또는 구연산 단분자의 경우 생존한 녹농균이 다수 존재하여, 항균 고분자가 천연 항균 화합물에 비해 우수한 항균성

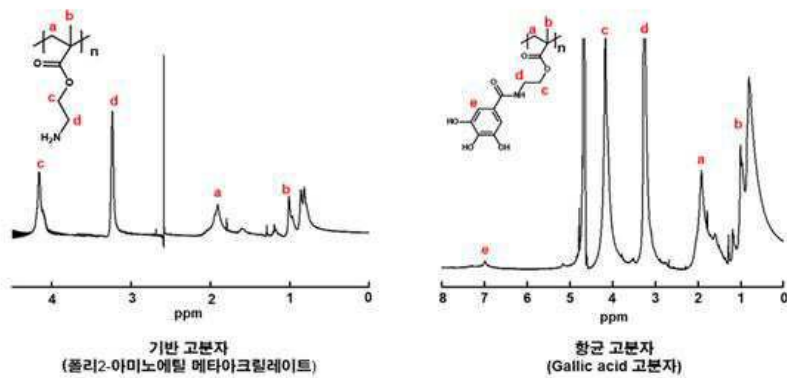
을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면

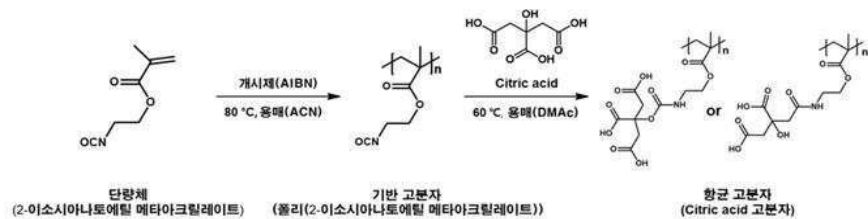
도면1



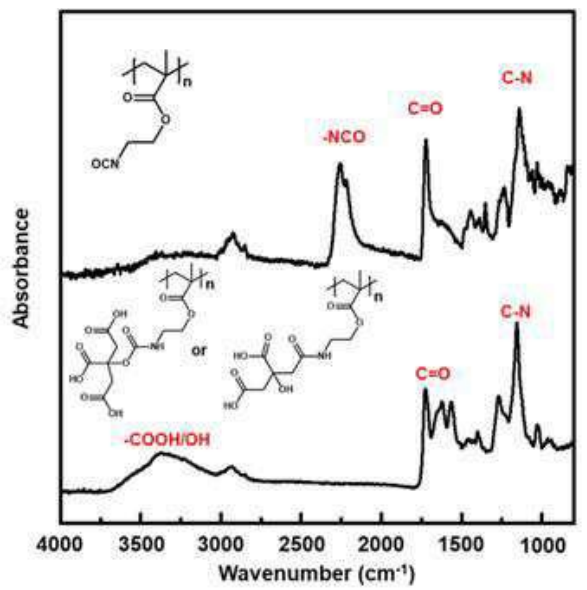
도면2



도면3



도면4

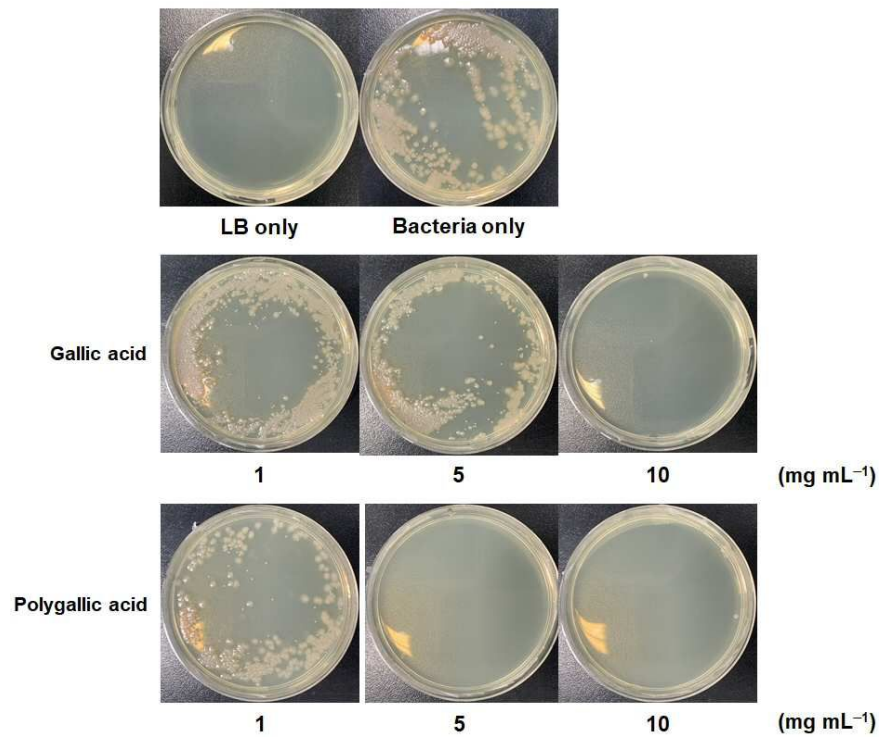


기반 고분자/항균 고분자
(폴리(2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트)/citric acid 고분자)

도면5



도면6



도면7

