

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 12월 2일 (02.12.2021) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2021/242052 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 5/14 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C09D 129/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/006693

(22) 국제출원일: 2021년 5월 28일 (28.05.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0064475 2020년 5월 28일 (28.05.2020) KR
10-2021-0069014 2021년 5월 28일 (28.05.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 윤해성 (YUN, Haesung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최형삼 (CHOI, Hyungsam); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정선정 (JUNG, Seonjung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이지석 (LEE, Ji Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,

KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

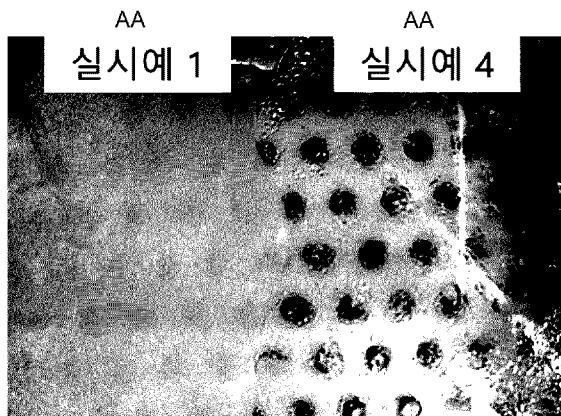
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ANTIBACTERIAL POLYMER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 항균성 고분자 조성물



AA...Example

(57) Abstract: The present invention relates to an antibacterial polymer composition and, more specifically, to an antibacterial polymer composition enabling a coating layer that exhibits an excellent antibacterial property to be prepared.

(57) 요약서: 본 발명은 항균성 고분자 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 우수한 항균 특성을 나타내는 코팅층의 제조가 가능한 항균성 고분자 조성물에 관한 것이다.

WO 2021/242052 A1

명세서

발명의 명칭: 항균성 고분자 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 5월 28일자 한국 특허 출원 제10-2020-0064475호 및 2021년 5월 28일자 한국 특허 출원 제10-2021-0069014호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 항균성 고분자 조성물에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 최근, 생활의 다양화, 생활 수준의 향상, 의식의 변화 및 개선에 따라, 개인의 생활 환경에서의 위생과 쾌적함 증진에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라, 이를 위협하는 미생물에 대한 연구가 이루어지고 있는데, 일상 생활 환경에 존재하는 미생물은 그 종류가 대단히 많을 뿐 아니라, 자연계에 광범위하게 분포하고 있어 피해가 심각한 실정이다.
- [7]
- [8] 특히, 식생활, 주거 환경, 의복, 공업 제품 등 다양한 환경에 박테리아, 곰팡이 등과 같은 미생물이 서식할 수 있는데, 이때, 박테리아는 각종 염증이나 식중독 등의 원인이 될 수 있으며, 곰팡이는 악취를 발생시킬 뿐 아니라, 각종 피부질환, 호흡기질환, 알레르기, 아토피성 피부염 등의 원인이 될 수 있어 문제가 된다. 또한, 전자제품 및 생활용품 류의 표면에 서식하는 미생물의 경우 제품의 성능의 저하 요인이 될 수도 있다.
- [9]
- [10] 이에, 이러한 미생물에 의한 인간의 피해를 막기 위해 미생물의 증식을 억제하거나 혹은 미생물을 사멸하기 위한 다양한 항균 물질이 개발되고 있다.
- [11]
- [12] 구체적으로, 기존에 개발된 항균 물질로는 크게 무기 항균제와 유기 항균제로 나눌 수 있다. 상기 무기 항균제는 은이나 구리 등의 금속을 함유한 항균제로, 열안정성이 우수하여 고온 조건에서도 항균 특성이 유지될 수 있다는 장점이 있으나, 가격이 비싸고 가공 후 포함된 금속 이온으로 인한 변색 가능성이 있다는 문제가 있다. 또한, 유기 항균제는 무기 항균제에 비해 가격이 저렴하고 적은 양으로도 항균 효과가 우수하다는 장점이 있으나, 제품에 적용 후 용출될 가능성이 있어 항균 지속성이 좋지 않다는 문제가 있어 왔다.
- [13]

[14] 더욱이, 유기 항균제는 미생물의 번식의 저지 및 사멸 측면에서 제품의 안정성을 확보할 수는 있으나, 동시에 독성이 있어 사용자의 피부에 자극을 유발하는 원인이 되기도 한다.

[15]

[16] 이에 따라, 다양한 제품에 손쉽게 코팅할 수 있으면서, 코팅 후 용출됨이 없이 항균성이 지속될 수 있고, 필요에 따라 코팅층의 제거가 용이한 항균성 코팅 조성물에 대한 요구가 존재한다.

[17]

[18] [선행기술문헌]

[19] [특허문헌]

[20] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0601393호

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 본 발명은, 박테리아 증식 억제 효과가 뛰어난 항균성 고분자 조성물을 제공하고자 한다.

[23] 또한, 본 발명은 상기 항균성 고분자 조성물에 의해 형성된 코팅층을 구비한 항균성 물품을 제공하고자 한다.

[24]

기술적 해결방법

[25] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

[26] 친수성 고분자; 및

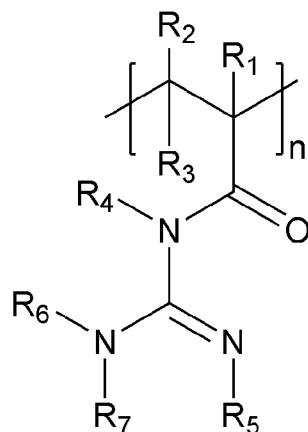
[27] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 항균성 고분자를 포함하고

[28] 상기 항균성 고분자는 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상 50 중량부 미만으로 포함되는,

[29] 항균성 고분자 조성물을 제공한다:

[30] [화학식 1]

[31]



[32] 상기 화학식 1에서,

- [33] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,
[34] R_4 내지 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴이고,
[35] n 은 10 내지 10,000의 정수이다.

[36]

- [37] 또한, 본 발명은, 하나 이상의 기재; 및 상기 기재 상의 적어도 일 면에 구비된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 항균성 고분자 조성물에 의해 형성된 것인, 항균성 물품을 제공한다.

[38]

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따른 항균성 고분자 조성물은 박테리아 증식 억제 효과가 뛰어난 코팅층을 제조할 수 있다는 이점이 있다.

[40]

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 실시예 1에서 제조한 항균성 고분자 조성물 및 실시예 4에서 제조한 항균성 고분자 조성물이 각각 코팅된 2개의 유리판의 Antifogging 실험 결과를 비교한 사진이다.

[42]

발명의 실시를 위한 형태

- [43] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

- [44] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [45] 또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

- [46] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로

이해되어야 한다.

- [47] 또한, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [48] 한편, 본 명세서에서 사용하는 용어 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함한다.
- [49] 또한, 본 명세서에서 사용하는 "탄소수 1 내지 10의 알킬"은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지형 또는 고리형의 알킬기를 총칭한다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬기는 탄소수 1 내지 10 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지형 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 사이클로헵틸메틸, 사이클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 1-메틸헥실, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [50] 또한, 본 명세서에서 사용하는 "탄소수 6 내지 30의 아릴"은 단환식 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 15의 단환식 아릴기; 또는 10 내지 30의 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 단환식 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51]
- [52] 일반적으로 가정, 사무실, 다중 시설 등의 일상적인 생활공간에서 사용되는 생활화학제품에 항균 특성을 나타내기 위하여, 이러한 생활화학제품의 표면에 박테리아와 같은 미생물의 번식의 저지 및/또는 사멸이 가능한 항균 코팅이 이루어지고 있다. 이때, 항균 코팅 내 포함되어있는 항균제가 미생물의 세포막 또는 세포벽을 손상시키거나 이들의 단백질의 변성을 유도하게 되고, 이에 따라 미생물의 성장이 저해되어, 미생물의 번식 및/또는 사멸이 이루어지게 된다.
- [53]
- [54] 그러나, 확인된 박테리아(세균)는 5천 종이 넘을 뿐 아니라, 세포벽 층에 따라 그람양성균(Gram-positive bacteria) 및 그람음성균(Gram-negative bacteria)으로 분류될 수 있고, 산소를 요구하는 정도에 따라 호기성균, 통성균 및 혐기성균으로 분류될 수 있는 등 다양한 특성을 갖는다. 더욱이, 박테리아 세포 모양 또한 공모양, 막대모양, 나선모양 등으로 다양하다. 따라서, 보통 한 종류의

항균제가 다양한 박테리아의 세포막/세포벽을 손상시키거나 단백질을 변성시킬 수 있는 물리/화학적 메커니즘을 갖는 것은 쉽지 않으므로, 특정 종류의 박테리아에 대해 우수한 항균성을 나타낼 수 있는 항균제를 개발하기 위한 연구가 이루어지고 있다.

[55]

[56] 특히, 박테리아 중에서 그람염색법으로 염색하면 붉은색으로 물드는 것으로 확인 가능한 그람음성균(Gram-negative bacteria)으로 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*), 대장균(*Escherichia coli*), 티푸스균(*Salmonella typhi*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 콜레라균(*Vibrio cholerae*) 등을 들 수 있는데, 이러한 그람음성균의 경우 면역력이 떨어진 중증환자에게 호흡기 관련 폐렴과 요로감염 등의 2차 감염을 일으킬 수 있어 특히 문제된다. 이러한 그람음성균은 세포벽이 그람양성균에 비해 상대적으로 매우 얇은 펩티도글리칸을 갖는 대신 지질다당질, 지질단백질, 및 다른 복잡한 고분자물질로 구성된 외막을 갖는다. 따라서, 그람음성균에 대한 항균성을 나타내기 위해서는 세포벽이 아닌 외막, 즉 세포막을 효과적으로 변성 또는 파괴시킬 수 있는 항균제의 개발이 필요하다.

[57]

[58] 또한, 시간이 경과될수록 항균 코팅을 위해 사용된 항균제가 용출된다거나, 혹은 지속적인 항균제에 사용자가 노출되는 경우 오히려 사용자의 건강을 위협하는 등의 문제가 발생되었다.

[59]

[60] 이에, 본 발명자들은 일정 함량의 특정 구조를 갖는 반복단위를 포함하는 항균성 고분자 및 친수성 고분자가 용해된 수성 고분자 코팅 조성물을 사용하여 생활화학제품의 표면에 항균 코팅층을 형성하는 경우, 형성된 항균 코팅층은 그람음성균의 세포막과의 정전기 상호작용(Electrostatic interaction)에 의해 세포막의 파괴를 유발시켜, 그람음성균의 번식을 억제 및 사멸시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[61]

[62] 특히, 일 구현예에 따른 항균성 고분자 조성물은 특정 수 이상의 반복단위를 포함하는 고분자를 항균제로 사용하여, 항균성 단량체/항균성 올리고머를 사용한 코팅 조성물과 달리, 시간이 경과한 이후에도 코팅층으로부터 항균제가 용출되는 현상이 방지되어 항균성을 지속적으로 나타낼 수 있을 뿐 아니라 인체에 흡수되기 어려워 사용자의 안정성 문제로 자유로울 수 있다.

[63]

[64] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 특정량의 친수성 고분자를 포함하여 다양한 종류 및 형태의 물품에 손쉽게 도포될 수 있을 정도의 작업성을 나타내면서, 유기 용매를 사용하지 않아 친환경적이라는 장점이 있다.

[65]

[66] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 항균성 고분자 조성물 및 항균성 물품에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

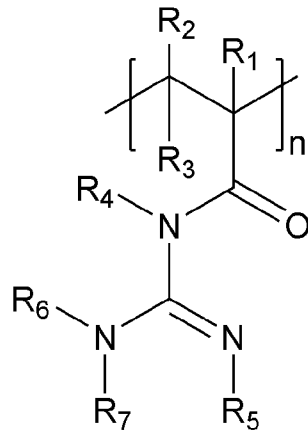
[67]

[68] **항균성 고분자 조성물**

[69] 일 구현예의 항균성 고분자 조성물은, 친수성 고분자; 및 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 항균성 고분자를 포함하되, 이때, 상기 항균성 고분자는 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상 50 중량부 미만으로 포함된다:

[70] [화학식 1]

[71]



[72] 상기 화학식 1에서,

[73] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,

[74] R_4 내지 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴이고,

[75] n 은 10 내지 10,000의 정수이다.

[76]

[77] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 물을 포함하는 용매를 추가로 포함할 수 있다.

[78]

[79] 먼저, 상기 친수성 고분자는 물에 용해될 수 있는 고분자를 총칭하는 것으로, 상기 항균성 고분자 조성물이 상기 친수성 고분자를 포함하는 경우, 상기 친수성 고분자 내에 포함되어 있는 친수성 기, 예를 들어 하이드록시기(-OH)로 인하여 코팅 조성물에 코팅에 적합한 텍소트로피(thixotropy)를 부여할 수 있다.

[80]

[81] 또한, 상기 친수성 고분자는 물에 쉽게 용해되기 때문에 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 항균성 고분자와의 상용성(compatibility)이 우수할 수 있다. 또한, 상기 친수성 고분자 내에 포함되어 있는 친수성 기, 예를 들어 하이드록시기(-OH)와 상기 항균성 고분자 내의 질소원자 또는 산소원자와의 수소결합이 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 코팅 조성물에 의해

형성된 항균성 코팅층으로부터 항균성 고분자가 새어나오는 용출이 방지될 수 있다.

[82]

[83] 이때, 친수성 고분자가 아닌 다른 고분자를 사용할 경우 코팅을 위해서는 유기 용매의 사용을 피할 수 없어 사용자로 하여금 유기 용매에 노출되는 문제가 발생할 수 있으나, 상기 항균성 고분자 조성물의 경우 베이스로 물을 사용하기 때문에 친환경적이다. 또한, 친수성의 항균 고분자는 코팅 조성물이 건조된 이후에도 물에 의해 쉽게 용해되므로 항균작용을 완료한 이후에 필요시 형성된 코팅층을 기재로부터 쉽게 분리될 수 있다.

[84]

[85] 상기 친수성 고분자는 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC) 중에서 1종 이상이 선택될 수 있다. 특히, 물에 대한 용해도가 우수하여 사용이 편리하고, 코팅 조성물 건조 이후 형성된 코팅층이 필름의 형상을 잘 유지한다는 측면에서, 폴리비닐알콜(PVA)이 상기 친수성 고분자로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[86]

[87] 또한, 이때 친수성 고분자는 100,000 내지 500,000 g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 갖는 것이 바람직하다. 상기 고분자의 분자량 범위를 초과할 경우 물에서 쉽게 용해되지 않아 코팅액 제조가 어려우며 분자량이 낮을 경우에는 충분한 점도를 형성하지 못하여 코팅이 어려울 수 있다. 예를 들어, 상기 친수성 고분자의 중량평균분자량(Mw, g/mol)은 100,000 이상, 150,000 이상, 180,000 이상, 또는 200,000 이상이면서, 500,000 이하, 400,000 이하, 300,000 이하, 또는 250,000 이하일 수 있다. 이때, 친수성 고분자의 중량평균분자량은 후술하는 항균성 고분자와 마찬가지로 방법으로 측정할 수 있다.

[88]

[89] 이러한 친수성 고분자는 상기 항균성 고분자 조성물 총 중량을 기준으로 7 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 친수성 고분자의 함량이 지나치게 낮으면 충분한 점도를 형성하지 못하여 코팅액 도포를 할 수 없는 문제가 있을 수 있고, 상기 친수성 고분자의 함량이 지나치게 높으면 고분자의 점도가 급격하게 증가하여 용액의 흐름성이 떨어져, 코팅액의 도포가 어려울 수 있다. 구체적으로, 상기 친수성 고분자는 상기 항균성 고분자 조성물 총 중량을 기준으로 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 9 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상이면서, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[90]

[91] 한편, 상기 항균성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

특히, 상기 항균성 고분자는 구아니딘 유래 구조를 포함하여 그람음성균의 인지질 이중구조(Phospholipid bilayer)의 세포막과 정전기 상호작용(Electrostatic interaction)을 형성하게 된다. 이 과정에서 그람음성균의 단백질이 변성되면서 세포막의 파괴가 유발되어, 그람음성균의 증식 속도가 둔화될 수 있다. 이에 따라, 인지질 이중구조를 갖는 일반적인 균주, 즉, 그람음성균에 대해 우수한 항균 효과를 나타낼 수 있고, 더불어 균주가 2차적 악취를 발생시키는 경우 소취 효과 또한 나타낼 수 있다.

[92]

[93] 특히, 상기 항균성 고분자는 상기 항균성 고분자 조성물 내에 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상 50 중량부 미만으로 포함된다. 상기 항균성 고분자가 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 미만으로 포함되는 경우 충분한 항균 및 소취 효과를 나타내기 어렵고, 상기 항균성 고분자가 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 50 중량부 이상으로 포함되는 경우 악취 성분을 발생하는 미생물 외에도 사용자의 정상 세포에도 위험을 가할 수 있어 인체 안정성 측면에서 적합하지 않고, 조성물의 점도가 증가하여 기재 상에 균일한 두께로 용이하게 도포되기 어렵다. 구체적으로, 상기 항균성 고분자는 상기 항균성 고분자 조성물 내에 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상, 1.5 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상인면서, 50 중량부 미만, 40 중량부 이하, 30 중량부 이하, 25 중량부 이하, 20 중량부 이하, 또는 10 중량부 이하로 포함될 수 있다.

[94]

[95] 또한, 상기 항균성 고분자 내에 포함된 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 최소 10 개 이상, 즉 상기 반복단위 개수를 의미하는 n 이 10 이상이어야 하고, 최대 10,000 이하, 즉, n 이 10,000 이하이다. 상기 n 이 10 미만인 경우 항균 고분자가 아닌 항균 단량체 또는 올리고머 형태를 가져 건조 후 형성된 코팅층에서 쉽게 용출될 수 있는 문제가 있고, n 이 10,000 초과인 경우 코팅액의 점도가 크게 상승하여 코팅이 불가할 수 있어 적합하지 않다. 구체적으로, n 은 10 이상, 50 이상, 100 이상, 120 이상, 150 이상, 200 이상, 300 이상, 또는 443 이상인면서, 5,000 이하, 3,000 이하, 2,000 이하, 1,500 이하, 1,000 이하, 또는 500 이하일 수 있다.

[96]

[97] 또한, 상기 화학식 1에서,

[98] R_1 내지 R_3 는 모두 수소이고,

[99] R_4 내지 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 또는 페닐일 수 있다.

[100]

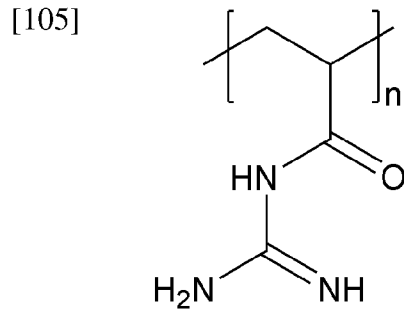
[101] 이때, R_4 내지 R_7 은 서로 동일할 수 있다.

[102]

[103] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시될 수

있다:

[104] [화학식 1-1]



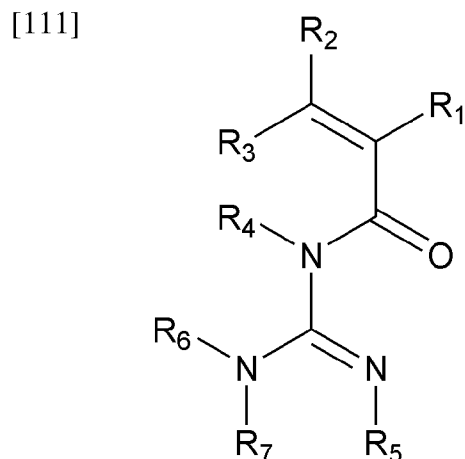
[106] 상기 화학식 1-1에서,

[107] n 은 10 내지 10,000의 정수이다.

[108]

[109] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1'로 표시되는 단량체 화합물로부터 유래될 수 있다.

[110] [화학식 1']



[112] 상기 화학식 1'에서,

[113] 각 치환기의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[114]

[115] 한편, 상기 항균성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위만을 포함하는 단일중합체(homopolymer), 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위를 포함하는 공중합체(copolymer), 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[116]

[117] 여기에서, 상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체는 아크릴산계 단량체, 알킬 (메타)아크릴레이트계 단량체, 아크릴아마이드계 단량체, 할로젠화 비닐 단량체, 비닐 알킬레이트계 단량체, 알케닐 시안화물 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[118]

- [119] 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 또는 메타크릴산일 수 있다.
- [120]
- [121] 또한, 상기 알킬 (메타)아크릴레이트계 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 세틸메타크릴레이트, 또는 스테아릴메타크릴레이트일 수 있으며, 바람직하게는, 메틸 메타크릴레이트일 수 있다.
- [122]
- [123] 또한, 상기 아크릴아마이드계 단량체는 (메타)아크릴아마이드, N-이소프로필아크릴아마이드, N-하이드록시메틸(메타)아크릴아마이드, N-(2-하이드록시에틸)(메타)아크릴아마이드, N-(3-하이드록시프로필)(메타)아크릴아마이드, N-(4-하이드록시부틸)(메타)아크릴아마이드, N-(5-하이드록시펜틸)(메타)아크릴아마이드, N-(6-하이드록시헥실)(메타)아크릴아마이드, N-(7-하이드록시헵틸)(메타)아크릴아마이드, 또는 N-(8-하이드록시옥틸)(메타)아크릴아마이드일 수 있다.
- [124]
- [125] 또한, 상기 할로젠화 비닐 단량체는 비닐 클로라이드, 비닐 브로마이드, 비닐리덴 클로라이드(vinylidene chloride), 또는 테트라플루오로에틸렌일 수 있다.
- [126]
- [127] 또한, 상기 비닐 알킬레이트계 단량체는 비닐 아세테이트와 같은 비닐 알킬레이트($\text{CH}_2\text{CH-OC(O)R}$, 여기서 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬), 비닐 피롤리돈, 비닐 카바졸, 또는 비닐 알킬 에테르($\text{CH}_2\text{CH-OR}$, 여기서 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬)일 수 있다.
- [128]
- [129] 또한, 상기 알케닐 시안화물 단량체는 분자 내에 에틸렌성 불포화 그룹과 니트릴 그룹을 모두 포함하는 단량체로, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알릴시아나이드 등을 들 수 있다.
- [130]
- [131] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌,

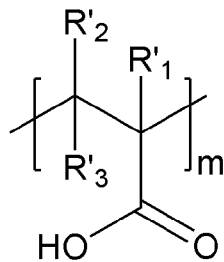
p-t-부틸스티렌, 클로로스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, 하이드록시메틸스티렌, 또는 디비닐벤젠일 수 있으며, 바람직하게는, 스티렌일 수 있다.

[132]

[133] 일 구현예에서, 상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위는 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다:

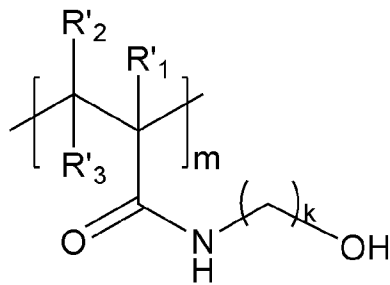
[134] [화학식 2]

[135]



[136] [화학식 3]

[137]



[138] 상기 화학식 2 및 3에서,

[139] R'_1 내지 R'_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,[140] k 는 1 내지 10의 정수이고,[141] m 은 1 내지 10,000의 정수이다.

[142]

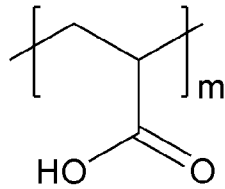
[143] 상기 화학식 2에서, 상기 화학식 2 또는 3로 표시되는 반복단위의 개수를 의미하는 m 은 1 이상, 보다 구체적으로는 1 내지 2,000일 수 있다. 상술한 범위를 만족하는 경우, 상기 화학식 2의 작용기인 카르복실기(-COOH)가 친수성 고분자에 존재하는 하이드록시기(-OH)와 수소 결합을 효과적으로 형성하여, 향균성 고분자의 용출이 더욱 방지될 수 있다. 예를 들어, m 은 10 이상, 100 이상, 500 이상, 또는 1,000 이상이면서, 5,000 이하, 2,000 이하, 1,800 이하, 1,500 이하, 또는 1,200 이하일 수 있다.

[144]

[145] 예를 들어, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 2-1, 화학식 3-1, 또는 화학식 3-2로 표시될 수 있다:

[146] [화학식 2-1]

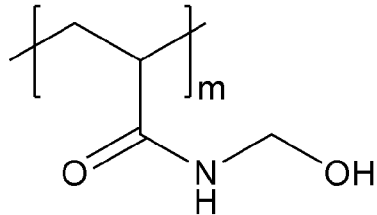
[147]



[148]

[화학식 3-1]

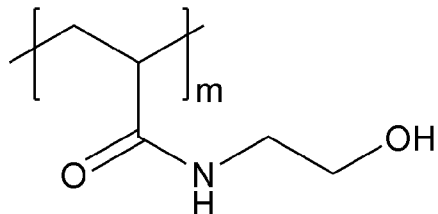
[149]



[150]

[화학식 3-2]

[151]



[152]

상기 화학식 2-1, 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서,

[153]

m은 1 내지 10,000의 정수이다.

[154]

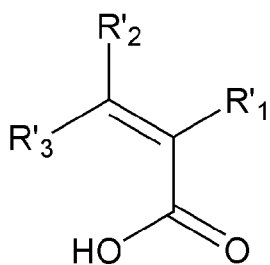
[155]

이때, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 2'로 표시되는 단량체 화합물로부터 유래될 수 있다.

[156]

[화학식 2']

[157]



[158]

상기 화학식 2'에서,

[159]

각 치환기의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[160]

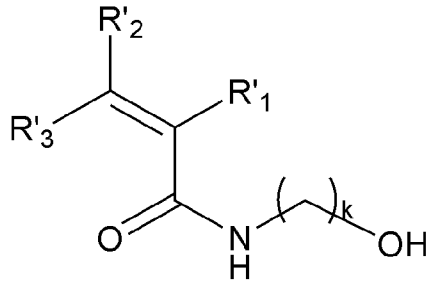
[161]

또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3'로 표시되는 단량체 화합물로부터 유래될 수 있다.

[162]

[화학식 3']

[163]



[164]

[165]

[166]

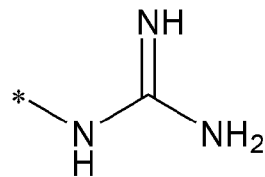
[167]

상기 화학식 3'에서,
 각 치환기의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.
 이에 따라, 일 구현예에 따른 상기 항균성 고분자는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위만을 포함하는 단일중합체(homopolymer), 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체(copolymer), 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[168]

[169]

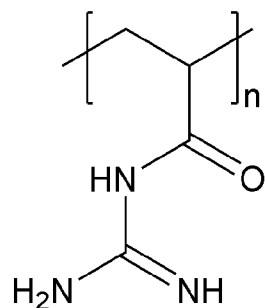
보다 구체적으로는, 상기 항균성 고분자가 단일중합체(homopolymer)인 경우, 상기 고분자는 말단이 구아니디닐기, 즉,



이웃하는 원자와의 결합 위치를 의미함) 구조이면서, 하기 화학식 1-1로 표시되는 반복단위만이 연속적으로 연결된 선형 고분자일 수 있다:

[170]

[171]



[172]

[173]

[174]

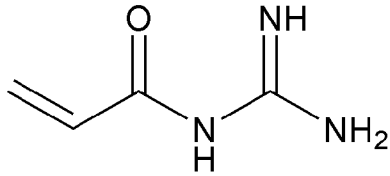
[175]

상기 화학식 1-1에서,
 n 은 10 내지 10,000의 정수이다.
 구체적으로, 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복단위가 연속적으로 연결된 선형 고분자는 하기 화학식 1"로 표시되는 구아니딘 아크릴레이트(Guanidine acrylate; GA)의 중합에 의해 제조되고, 중합 시 별도의 말단캡핑제를 투입하지 않음으로써 고분자 말단이 구아니디닐기가 되도록 할 수 있다.

[176]

[화학식 1"]

[177]



[178]

[179] 이렇듯, 말단이 구아니디닐기를 갖는 고분자를 항균성 고분자로 사용하는 경우, 상기 항균성 고분자 조성물의 항균 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[180]

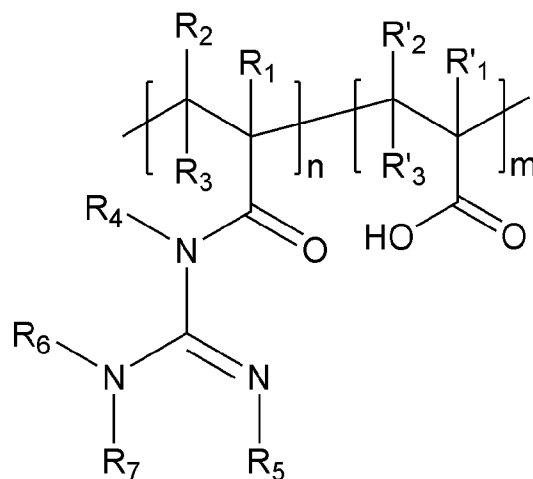
[181] 또한, 상기 항균성 고분자가 공중합체이거나, 또는 공중합체를 포함하는 경우, 상기 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위가 선형으로 연결된 구조를 가질 수 있고, 이때 항균성 고분자는 상기 반복단위들의 블록이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 공중합체일 수도 있고, 혹은 상기 반복단위들이 랜덤하게 배열되어 있는 랜덤 공중합체일 수도 있다.

[182]

[183] 예를 들어, 상기 항균성 고분자가 공중합체이거나, 또는 공중합체를 포함하는 경우, 상기 공중합체는 하기 화학식 4 또는 5로 표시될 수 있다.

[184] [화학식 4]

[185]

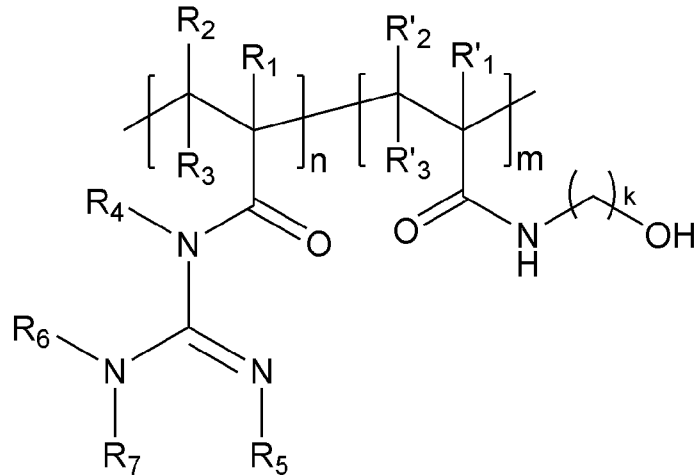


[186] 상기 화학식 4에서,

[187] 각 치환기에 대한 설명은 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같고,

[188] [화학식 5]

[189]



[190] 상기 화학식 5에서,

[191] 각 치환기에 대한 설명은 상기 화학식 1 및 3에서 정의한 바와 같다.

[192]

[193] 또한, 상기 항균성 고분자가 상술한 공중합체이거나, 또는 상술한 공중합체를 포함하는 경우, 상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위의 물 비는 1:99 내지 99:1일 수 있다. 구체적으로, 상기 항균성 고분자가 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 공중합체이거나, 이를 포함하는 경우, 상기 공중합체 내에 (상기 화학식 1로 표시되는 반복단위) 및 (상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 반복단위)의 물 비(즉, n:m)는 1:99 내지 99:1일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 n:m은 1:10 이상, 5:95 이상, 10:90 이상, 또는 50: 50 이상이면서, 95:5 이하, 또는 91:9 이하일 수 있다.

[194]

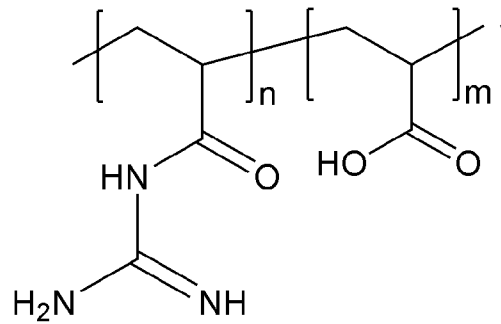
[195] 이러한 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 반복단위의 물 비는 상술한 화학식 1'로 표시되는 단량체 및/또는 화학식 2' 또는 화학식 3' 으로 표시되는 단량체의 반응 물 비를 조절하여 조절될 수 있다.

[196]

[197] 보다 구체적으로는, 상기 항균성 고분자가 공중합체인 경우, 상기 고분자는 말단이 상기 구아니디닐기 또는 카르복실기이면서, 하기 화학식 4-1로 표시되는 선형의 블록 또는 랜덤 고분자일 수 있다:

[198] [화학식 4-1]

[199]



[200]

상기 화학식 4-1에서,

[201]

 $n+m$ 은 10 내지 10,000이고,

[202]

 $n:m$ 은 1:99 내지 99:1이다.

[203]

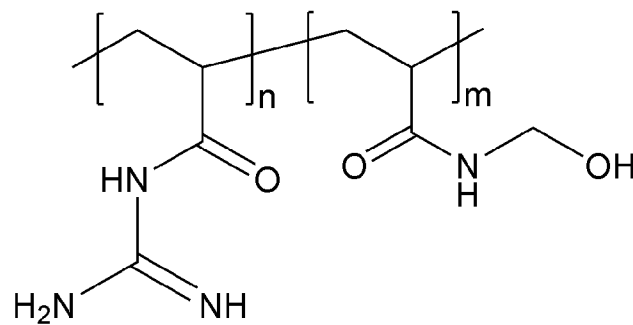
[204]

보다 구체적으로는, 상기 항균성 고분자가 공중합체인 경우, 상기 고분자는 말단이 상기 구아니디닐기 또는 N-하이드록시페틸아크릴아마이드기이면서, 하기 화학식 5-1로 표시되는 선형의 블록 또는 랜덤 고분자일 수 있다:

[205]

[화학식 5-1]

[206]



[207]

상기 화학식 3-1에서,

[208]

 $n+m$ 은 10 내지 10,000이고,

[209]

 $n:m$ 은 1:99 내지 99:1이다.

[210]

[211]

예를 들어, 상기 화학식 4-1 및 5-1에서, n 은 50 이상, 100, 또는 120 이상이면서, 2,000 이하, 1,500 이하, 또는 1,000 이하, 또는 500 이하일 수 있고, m 은 10 이상, 100 이상, 200 이상, 또는 500 이상이면서, 2,000 이하, 1,800 이하, 1,500 이하, 또는 1,200 이하일 수 있다. 또한, $n:m$ 은 1:10 이상, 5:95 이상, 10:90 이상, 또는 50:50 이상이면서, 95:5 이하, 또는 91:9 이하일 수 있다.

[212]

[213]

여기서, 상기 항균성 고분자가 공중합체이거나, 또는 공중합체를 포함하는 경우, 상기 공중합체는 각 단량체의 공중합에 의해 제조되고, 중합 시 별도의 말단캡핑제를 투입하지 않음으로써 고분자 말단이 구아니디닐기를 포함하도록 할 수 있다.

[214]

- [215] 또한, 상기 항균성 고분자는 선형 고분자(linear polymer)일 수 있다. 구체적으로, 상술한 반복단위들이 긴 사슬로 배열된 구조를 갖는 1차원의 선형 고분자(linear polymer) 형태를 가질 수 있다. 이는 반복단위들이 별도로 첨가되는 가교제에 의해 연결되는 3차원 망상 구조를 갖는 망상 고분자(network polymer)와는 구분된다. 이러한 선형 고분자 형태의 항균성 고분자를 사용하는 경우에 고분자의 분자량 조절이 용이하며 항균 고분자의 점도를 쉽게 조절할 수 있다.
- [216]
- [217] 또한, 상기 항균성 고분자는 중량평균분자량(Mw)이 5,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있다. 상기 항균성 고분자의 중량평균분자량이 5,000 g/mol 미만인 경우 고분자의 형태가 아닌 단량체의 형태로 존재하여 쉽게 용출될 수 있으며 낮은 분자량으로 인해 인체에 흡수되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 항균성 고분자의 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol을 초과하는 경우 분자량이 커져 점도가 높아 도포가 불가하거나 또는 물에 용해되지 않을 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 항균성 고분자의 중량평균분자량은 5,000 이상, 8,000 이상, 10,000 이상, 15,000 이상, 20,000 이상, 30,000 이상, 40,000 이상, 50,000 이상, 또는 100,000 이상이면서, 500,000 이하, 400,000 이하, 300,000 이하, 200,000 이하, 150,000 이하, 또는 115,000 이하이다.
- [218]
- [219] 이때, 상기 항균성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 폴리스티렌(PS)을 Calibration용 표준 시료로 사용한 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 항균성 고분자 200 mg를 200ml N,N-Dimethylformamide(DMF) 용매에 희석하여 약 1000ppm의 샘플을 제조한 후, Agilent 1200 series GPC 기기를 사용하여 1ml/min Flow로 RI detector를 통하여 중량평균분자량을 측정할 수 있다. 이때, 샘플의 분자량은 표준 PS 스탠다드(Standard) 8종을 이용하여 검량선을 작성한 후 이를 기준으로 산출될 수 있다.
- [220]
- [221] 한편, 상기 항균성 고분자 조성물에 포함된 용매는 물을 포함한다. 보다 구체적으로는, 상기 용매는 에탄올, 아세톤, 또는 아이소프로필알코올을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 항균성 고분자 조성물에 포함되는 용매는 물이거나, 또는 물과 에탄올의 혼합물일 수 있다.
- [222]
- [223] 이때, 상기 용매는 상기 친수성 고분자 중량 대비 4 배 내지 13 배의 부피의 양(ml/g)으로 사용될 수 있다. 상술한 양의 용매를 사용하는 경우에 코팅에 적합한 조성물의 구현이 가능할 수 있다.
- [224]
- [225] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 내지

10 중량부의 글리세롤을 더 포함할 수 있다. 이때, 글리세롤은 분자 내 하이드록시기가 3개 존재하는 화합물로, 상기 항균성 고분자 조성물에 포함되어 코팅액 건조 후 형성되는 필름의 유연성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물은 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상, 또는 4 중량부 이상이면서, 10 중량부 이하, 9 중량부 이하, 8 중량부 이하, 7 중량부 이하, 또는 6 중량부 이하의 글리세롤을 더 포함할 수 있다.

[226]

[227] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 고형분의 함량이 10 내지 20 중량% 일 수 있다. 여기서, "고형분"이라 함은 상기 조성물 내에 휘발성 성분을 제외한 성분을 의미한다. 따라서, 상기 항균성 고분자 조성물에 존재하는 고형분의 함량은 상기 항균성 고분자 조성물 총 중량에서 휘발성 성분인 용매의 함량을 제외한 것을 의미하며, 용매를 제외하고 친수성 고분자 및 항균성 고분자만을 포함하는 경우 고형분의 함량은 친수성 고분자와 항균성 고분자 중량의 합을 의미한다. 이때, 상기 항균성 고분자 조성물의 고형분의 함량이 지나치게 낮은 경우 용액의 점도가 매우 낮아 물과 같이 흐를 수 있어 코팅이 불가하고, 고형분의 함량이 지나치게 높은 경우 코팅액의 점도가 높아져 용액의 도포가 불가할 수 있어 적합하지 않다. 보다 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물의 고형분의 함량은 10 중량% 이상, 또는 10.2 중량% 이상, 또는 11 중량% 이상이면서, 18 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하일 수 있다.

[228]

[229] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도가 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 1,000 cP 내지 20,000 cP일 수 있다. 상술한 점도 범위를 만족하는 경우에, 코팅하고자 하는 기재 상에 손쉽게 도포될 수 있는 정도의 작업성이 확보되면서 동시에 용매의 제거가 용이할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물의 점도는 상술한 방법으로 측정 시 1,000 cP 이상, 1,100 cP 이상, 1,200 cP 이상, 1,211 cP 이상, 2,020 cP 이상 또는 3,340 cP 이상이면서, 20,000 cP 이하, 또는 18,000 cP 이하, 또는 15,000 cP 이하, 12,000 cP 이하, 또는 10,000 cP 이하, 8,000 cP 이하, 6,000 cP 이하, 5,000 cP 이하, 4,318 cP 이하, 4,000 cP 이하, 또는 3,884 cP 이하 일 수 있다.

[230]

[231] 한편, 일 구현예에 따른 항균성 고분자 조성물은,

[232] 상기 친수성 고분자 중량 대비 4 배 내지 13 배의 부피의 양(ml/g)의 물을 포함하는 용매에, 친수성 고분자, 상기 항균성 고분자 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상 50 중량부 미만; 및 선택적으로, 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부의 글리세롤을, 최종 고형분의 함량이 10 내지 20 중량%가 되도록 용매에 용해시켜 제조된다.

[233]

[234] 이때, 상기 용매에 각 성분들을 용해시키는 공정은 약 45°C 내지 60°C의 온도에서 60 분 내지 4 시간 동안 통상적으로 알려진 교반기를 사용하여 교반함으로써 수행될 수 있다.

[235]

[236] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 미생물, 특히 그람음성균에 대해 우수한 항균 효과를 나타낼 수 있다. 상기 그람음성균은 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*), 대장균(*Escherichia coli*), 티푸스균(*Salmonella typhi*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*) 및 콜레라균(*Vibrio cholerae*) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물은 암모니아 생성을 통해 2차적 악취를 발생시키는 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*)에 대해 항균성을 나타낼 수 있다. 이때, 항균성 고분자 조성물이 항균성을 나타낸다는 것의 의미는, 상기 항균성 고분자 조성물이 기재에 코팅된 후 건조되어 형성된, 즉 상기 코팅 조성물에서 용매가 제거되어 형성된 코팅층이 항균성을 나타낸다는 것을 의미한다.

[237]

[238] 여기서, 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*)는 그람음성(*Gram negative*)의 간균, 통성 혐기성 또는 호기성 세균으로, 다양한 환경에 분포하며 사람과 동물의 호흡기나 피부로 감염되어 비뇨계 관련 질병을 일으킬 수 있다. 특히, 사람이 상기 프로테우스 미라빌리스에 감염되는 경우 요로감염이나 급성 신우신염을 일으킨다고 알려져 있다. 또한, 프로테우스 미라빌리스는 소변을 알칼리화하여 암모니아가 배출되도록 함에 따라 냄새를 유발할 수 있다.

[239]

[240] 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물의 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*)에 대한 항균성 평가는 흡광도를 이용하여 측정할 수 있고, 이에 따라 측정된, 하기 수학적 식 1에 의해 계산되는 상기 항균성 고분자 조성물의 프로테우스 미라빌리스 균 증식 억제율은 70% 이상, 72% 이상, 80% 이상, 84% 이상, 90% 이상, 92% 이상, 95% 이상, 96% 이상, 또는 98% 이상일 수 있다.

[241] [수학적 식 1]

[242]

$$\text{균 증식 억제율}(\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_0}\right) \times 100$$

[243]

상기 식에서, A_s 는 실험균의 흡광도로 시료를 투입한 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*) 배양액의 600nm 파장에서의 흡광도이고, A_0 는 대조균의 흡광도로 시료를 투입하지 않은 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*) 순수 배양액의 600 nm 파장에서의 흡광도를 의미한다.

[244]

[245] 따라서, 일 구현예에 따른 항균성 고분자 조성물은, i) 친수성 고분자 및 특정 구조의 항균성 고분자를 동시에 포함하면서, ii) 이때, 항균성 고분자를 친수성 고분자 대비 특정 함량으로 포함하되, iii) 조성물 내 고형분의 함량을 특정 수준으로 포함하여, 기재 상에 균일한 두께로 용이하게 도포될 수 있고 이에 따라 그람음성균과 같은 박테리아에 우수한 항균력을 나타내면서, 이러한 항균력이 오랜 시간 경과 후에도 유지될 수 있고, 인체 안정성 측면에서도 적합하다.

[246]

[247] 상기 항균성 고분자 조성물은 수성에 해당하여, 식품, 의약품, 농약 및 생활용품 등의 다양한 분야에서 항균 및 살균의 목적으로 유용하게 사용될 수 있다.

[248]

[249] 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물은 다른 액상 형태의 조성물과 혼합되어 사용될 수 있는데, 예를 들어, 상기 항균성 고분자 조성물은 실내/실외 도료 조성물, 바닥 마감재용 조성물, 농약 조성물, 청소용 세정제, 세탁 세제, 또는 김서림 방지액 등과 같은 특정 용도를 위한 조성물에 혼합되어 항균성을 나타낼 수 있다.

[250]

[251] 또한, 상기 항균성 고분자 조성물은 항균성 이외에도, 김서림 방지(antifogging) 기능, 반사 방지 기능, 자가 세정 기능, 적외선 차단 기능, 결로 방지 기능 등을 추가로 나타낼 수 있다.

[252]

[253] 구체적으로, 상기 항균성 고분자 조성물에 포함된 항균성 고분자가 공중합체이거나, 또는 공중합체를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 외에 추가로 포함되는 반복 단위의 종류를 변경하여 항균성 이외에 추가로 구비가 필요한 기능을 구비할 수 있다.

[254]

[255] 예를 들어, 상기 항균성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 외에 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 아크릴아마이드기에 의하여 항균성 외에 김서림 방지 기능을 나타낼 수 있다.

[256]

[257] 항균성 물품

[258] 한편, 다른 일 측면에 따르면, 하나 이상의 기재; 및 상기 기재 상의 적어도 일면에 구비된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상술한 항균성 고분자 조성물에 의해 형성된 항균성 물품이 제공된다.

[259]

[260] 상기 기재는, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드(PA), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐클로라이드(PVC) 등과 같은 고분자 필름; 직물; 유리; 우레탄 폼,

스티로폼과 같은 플라스틱 폼; 원목; 합판; 금속 기재일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[261]

[262] 또한, 상기 항균성 물품은 항균성이 요구되는 각종 생활화학 용품, 의료 용품, 자동차용 부품, 건축 재료 등 그 종류에 한정이 없다.

[263]

[264] 구체적으로, 상기 항균성 물품은 선도 유지용 재료, 패브릭 제품, 농업용 필름, 각종 사무 용품, 각종 포장 재료 및 의료 용품 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[265]

[266] 예를 들어, 식품 포장 자재, 채소 포장 자재, 곡물 포장 자재, 과일 포장 자재, 정육 포장 자재, 수산물 포장 자재, 가공 식품 포장 자재 등의 포장 자재, 채소, 곡물, 과일, 정육, 수산물, 가공 식품 등의 용기와 같은 선도 유지용 재료; 식품용 트레이 매트; 테이블 매트, 테이블크로스, 카펫, 좌석용 시트 커버 등과 같은 패브릭 제품; 농업용 필름; 마스크; 테이프, 점착 테이프, 마스킹 테이프, 마스킹 필름 등의 사무 용품; 꽃 포장 자재, 플라스틱 봉투, 이지 오픈 포장 봉투, 쇼핑 백, 스탠딩 백, 투명 포장 상자, 자동 포장 필름, 전자 부품 포장 자재, 기계 부품 포장 자재 등의 각종 포장 재료; 의료용 필름, 의료용 테이프, 세포 배양용 팩과 같은 의료 용품 등일 수 있다.

[267]

[268] 또한, 상기 코팅층은 예를 들어, 10 μm 이상, 20 μm 이상, 50 μm 이상, 80 μm 이상, 100 μm 이상, 또는 150 μm 이상이면서, 1mm 이하, 800 μm 이하, 600 μm 이하, 500 μm 이하, 300 μm 이하, 250 μm 이하, 또는 200 μm 이하의 두께로 구비될 수 있고, 이러한 코팅층은, 상기 기재 상의 적어도 일면에 상기 항균성 고분자 조성물을 도포한 후 40°C 내지 80°C의 온도에서 60 분 내지 240 분 동안 건조함으로써, 박막 코팅하여 형성할 수 있다.

[269]

[270] 또한, 상기 코팅층은 필요한 경우 상기 기재로부터 분리 가능할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 코팅층은 건조가 완료된 후 필름의 형상을 유지할 수 있다. 이에 따라, 이형 처리된 PET 필름 등을 기재로 사용할 경우 상기 코팅층은 기재로부터 분리될 수 있다. 이는, 상술한 항균성 고분자 조성물의 친수성 고분자가 필름의 형상을 유지시켜 주기 때문에 가능하다.

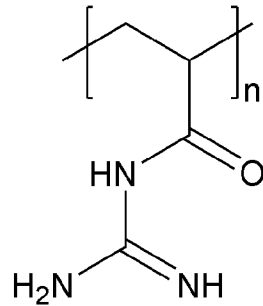
[271]

[272] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[273]

[274] **제조예 1: 항균성 고분자 PGA의 제조**

[275]



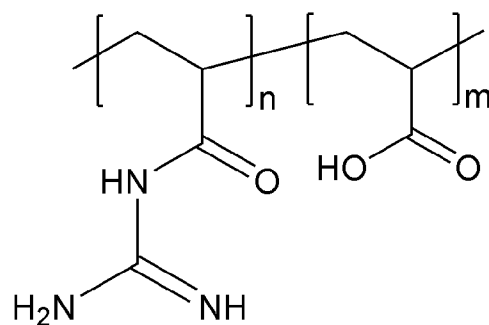
[276] 구아니딘 아크릴레이트를 물 100 중량부 대비 10 중량부 만큼 넣은 후 과황산 나트륨(sodium persulfate)을 구아니딘 아크릴레이트 대비 2 mol%만큼 투입하여 교반하였다. 중합이 잘 진행될 수 있도록 70°C에서 6시간 반응을 진행하였으며, 반응 완료 후 용액을 침전시킨 후 진공건조를 통해 하기 구조를 갖는 고상의 고분자 PGA를 얻었다.

[277] 이때, 제조된 고분자 PGA는 말단이 구아니디닐기(guanidiny group)이면서, 상술한 반복단위로 이루어진 단일 중합체로, 상기 단일 중합체의 중량평균분자량은 50,000 g/mol이었고, 이때, n은 443 였다. 이때, 고분자의 중량평균분자량은 GPC (Agilent 1200 series GPC)를 이용하여 측정하였으며 DMF에 고분자를 용해하여 측정되었다.

[278]

[279] **제조예 2: 항균성 고분자 PAA-co-PGA의 제조**

[280]

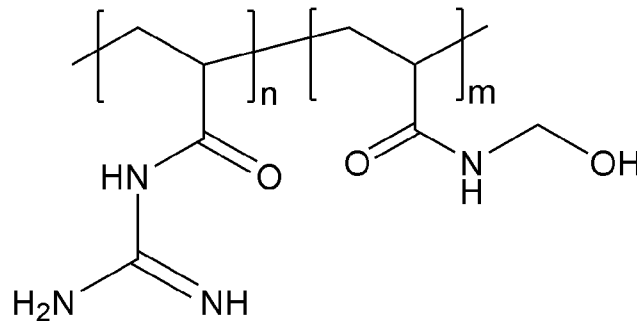


[281] 아크릴산:구아니딘 아크릴레이트를 10:1의 물비로 물 100 중량부 대비 10 중량부만큼 투입한 후 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 구조를 갖는 항균성 고분자 PAA-co-PGA를 제조하였다. 이때, 제조된 고분자 PAA-co-PGA는 말단이 구아니디닐기(guanidiny group)와 카르복실기(carboxyl group)가 무작위하게 위치하면서, 상술한 반복단위로 이루어진 공중합체로, 상기 공중합체의 중량평균분자량은 100,000 g/mol이었고, 이때, n은 120이고, m은 1,200 였다. 이때, 고분자의 중량평균분자량은 GPC (Agilent 1200 series GPC)를 이용하여 측정하였으며 DMF에 고분자를 용해하여 측정되었다.

[282]

[283] **제조예 3: 항균성 고분자 PHMA-co-PGA의 제조**

[284]



[285] N-하이드록시메틸아크릴아마이드:구아니딘 아크릴레이트를 1:1의 몰비로 물 100 중량부 대비 50 중량부만큼 투입한 후 과황산 나트륨(sodium persulfate)을 구아니딘 아크릴레이트 대비 2 mol%만큼 투입하여 교반하였다. 중합이 잘 진행될 수 있도록 80°C에서 6시간 반응을 진행하였으며, 반응 완료 후 용액을 침전시킨 후 진공건조를 통해 하기 구조를 갖는 고상의 고분자 PHMA-co-PGA를 얻었다.

[286] 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 구조를 갖는 항균성 고분자 PHMA-co-PGA를 제조하였다. 이때, 제조된 고분자 PHMA-co-PGA는 말단이 구아니디닐기(guanidinyll group)와 카르복실기(carboxyl group)가 무작위하게 위치하면서, 상술한 반복단위로 이루어진 공중합체로, 상기 공중합체의 중량평균분자량은 115,000 g/mol이었고, 이때, n은 500이고, m은 500 였다. 이때, 고분자의 중량평균분자량은 GPC (Agilent 1200 series GPC)를 이용하여 측정하였으며 DMF에 고분자를 용해하여 측정되었다

[287]

[288] 실시예 1: 항균성 고분자 조성물의 제조

[289] 친수성 고분자로 Sigma-Aldrich 사에서 제조한 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량(Mw): 200,000 g/mol) 100 중량부와 항균성 고분자로 상기 제조예 1에서 제조한 PGA를 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 2 중량부를, 60°C의 최종 고형분의 함량이 10.2 중량%가 되도록 조절된 함량의 물에 투입하고, 상기 고분자들이 충분히 용해되도록 자력교반기(Magnetic stirrer) (Hei-Tec, heidolph-instruments사 제조)로 6시간 혼합하여, 항균성 고분자 조성물을 제조하였다.

[290] 제조된 조성물의 항온/항습(23°C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 1,211 cP였다.

[291]

[292] 실시예 2: 항균성 고분자 조성물의 제조

[293] 상기 실시예 1에서의 항균성 고분자 PGA를 친수성 고분자 PVA 100 중량부 대비 10 중량부 사용하되 최종 고형분의 함량이 11 중량%가 되도록 물의 함량을 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 항균성 고분자 조성물을 제조하였다.

[294] 제조된 조성물의 항온/항습(23°C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield

DV2T LV TJ0 모델 장비(Brookfield 사 제조)로 V-75spindle에서 200 rpm으로 측정 시 2,020 cP였다.

[295]

[296] 실시예 3: 항균성 고분자 조성물의 제조

[297] 상기 실시예 2에서의 항균성 고분자 PGA 대신 상기 제조예 2에서 제조한 PAA-co-PGA를 친수성 고분자 PVA 100 중량부 대비 10 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 항균성 고분자 조성물(고형분 함량: 11 중량%)을 제조하였다.

[298] 제조된 조성물의 항온/항습(23°C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 3,340 cP였다.

[299]

[300] 실시예 4: 항균성 고분자 조성물의 제조

[301] 친수성 고분자로 Sigma-Aldrich 사에서 제조한 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량(Mw): 200,000 g/mol) 100 중량부와 항균성 고분자로 상기 제조예 3에서 제조한 PHMA-co-PGA를 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 10 중량부를, 60°C의 최종 고형분의 함량이 11 중량%가 되도록 조절된 함량의 물에 투입하고, 상기 고분자들이 충분히 용해되도록 자력교반기(Hei-Tec, heidolph-instruments사 제조)로 6시간 혼합하여, 항균성 고분자 조성물을 제조하였다. 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 3,884 cP였다.

[302]

[303] 실시예 5: 항균성 고분자 조성물의 제조

[304] 친수성 고분자로 Sigma-Aldrich 사에서 제조한 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량(Mw): 200,000 g/mol) 100 중량부와 항균성 고분자로 상기 제조예 1에서 제조한 PGA를 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 10 중량부와 상기 제조예 2에서 제조한 PAA-co-PGA를 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 10 중량부, 60°C의 최종 고형분의 함량이 12 중량%가 되도록 조절된 함량의 물에 투입하고, 상기 고분자들이 충분히 용해되도록 자력교반기(Hei-Tec, heidolph-instruments사 제조)로 6시간 혼합하여, 항균성 고분자 조성물을 제조하였다. 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 4,318 cP였다.

[305]

[306] 비교예 1: 고분자 코팅 조성물의 제조

[307] 상기 실시예 1에서의 항균성 고분자 PGA를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 코팅 조성물(고형분 함량: 10 중량%)을 제조하였다.

- [308] 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서 200 rpm으로 측정 시 1,134 cP였다.
- [309]
- [310] **비교예 2: 고분자 코팅 조성물의 제조**
- [311] 상기 실시예 1에서의 항균성 고분자 PGA를 사용하지 않고, 최종 고형분의 함량이 20 중량%가 되도록 물의 함량을 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 코팅 조성물을 제조하였다.
- [312] 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75spindle에서 200 rpm으로 측정 시 35,920 cP였다.
- [313]
- [314] **비교예 3: 고분자 코팅 조성물의 제조**
- [315] 상기 실시예 1에서의 항균성 고분자 PGA의 함량을 PVA 100 중량부 대비 50 중량부를 사용하되 최종 고형분의 함량이 실시예 1과 동일하게 10.2 중량%가 되도록 물의 함량을 조절한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 고분자 코팅 조성물을 제조하였다.
- [316] 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75spindle에서 200 rpm으로 측정 시 247 cP였다.
- [317]
- [318] **비교예 4: 항균성 고분자 조성물의 제조**
- [319] 먼저, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 중량평균분자량이 1,000 g/mol이고, n이 9인 단일 중합체의 저분자량 항균성 고분자 LM-PGA를 제조하였다.
- [320] 상기 실시예 1에서의 항균성 고분자 PGA 대신 상기에서 제조한 저분자량 항균성 고분자 LM-PGA를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 항균성 고분자 조성물(고형분 함량: 10.2 중량%)을 제조하였다.
- [321] 제조된 조성물의 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도) 조건에서의 점도는 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75spindle에서 200 rpm으로 측정 시 1,136 cP였다.
- [322]
- [323] **실험예: 항균 특성 평가**
- [324] **(1) 항균성 필름의 제조**
- [325] 다르게 표기하지 않는 한, 하기 특성 평가는 항온/항습(23±1°C, 상대습도 50±10%)에서 진행하였다.
- [326] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고분자 코팅 조성물을 실리콘 이형처리된 PET 필름(두께: 75 μ m, 제품명 R3100N, SKC사 제조) 기재 상에 Bar coater를 이용해 200 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 80°C에서 240 분간 건조하여, 상기

기재상의 일면에 코팅층이 형성된 항균성 필름을 각각 제조하였다.

[327] 다만, 비교예 2 및 3의 고분자 코팅 조성물의 경우 상기 기재 상에 코팅이 불가하여, 균증식 억제율 및 균 수를 측정할 수 없었다.

[328]

[329] (2) 항균 시험

[330] 상기에서 제조한 항균성 필름 각각에 대하여 항균 시험을 진행하였다. 구체적으로, 항균 시험으로 하기와 같은 방법으로 균 증식 억제율(%)을 측정하고, JIS Z 2801의 항균 평가법을 이용하여 균 수를 확인하였다.

[331]

[332] 시험 박테리아인 프로테우스 미라빌리스(*Proteus Mirabilis*, ATCC 29906)이 3300 CFU/ml로 접종된 Nutrient broth 배양액 25 ml에, 상기에서 제조한 항균성 필름을 알코올로 소독한 가위로 적당하게 절단하여 0.1 g을 넣은 후, shaking incubator(VS-37SIF, 비전테크 사 제조)에서 37°C, 16시간 동안 배양하였다. 배양한 용액을 UV-Vis Spectrophotometer(Optizen POP, K Lab사 제조)를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하였다. 또한, 항균성 필름을 투입하지 않은 순수한 배양액에서 프로테우스 미라빌리스(*Proteus Mirabilis*, ATCC 29906)를 37°C, 16시간 동안 배양한 용액을 대조군으로 준비하고, 상기와 동일한 방법으로 600 nm 파장의 흡광도를 측정하였다. 측정 결과를 이용하여, 하기 수학적 1에 따라 프로테우스 미라빌리스(*Proteus Mirabilis*, ATCC 29906)의 균 증식 억제율(%)을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[333] [수학적 1]

[334]

$$\text{균 증식 억제율(\%)} = \left(1 - \frac{A_s}{A_0}\right) \times 100$$

[335] 상기 식에서, A_s 는 실험군의 흡광도로 시료를 투입한 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*) 배양액의 600 nm 파장에서의 흡광도이고, A_0 는 대조군의 흡광도로 시료를 투입하지 않은 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*) 순수 배양액의 600 nm 파장에서의 흡광도를 의미한다.

[336]

[337] 또한, 상기에서 제조한 항균성 필름 각각을 5cm x 5cm 크기로 절단한 후, JIS Z 2801의 항균 평가법을 이용하여 실험을 진행하였다. 구체적으로, 24시간 배양된 균을 차례로 희석하여 고체 Agar 배지에 도말하여 나타나는 균집을 통해 균 수를 확인하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[338]

[339] [표1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
친수 성 고분 자	종류	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
	함량 ¹⁾	10	10	10	10	10	10	20	6.8
항균 성 고분 자	종류	PGA	PGA	PAA-co -PGA	PHMA- co-PGA	PGA/ PAA-co- PGA	-	-	PGA
	함량 ²⁾	2	10	10	10	10/10	-	-	50
고형분의 함량 (중량%)		10.2	11	11	11	12	10	20	10.2
조성물의 점도(cP)		1,211	2,020	3,340	3,884	4,318	1,134	35,920	247
균증식 억제율 ³⁾ (%)		72	92	84	98	96	0	측정 불가	측정 불가
균 수 ⁴⁾ (CFU/ml)		6.2x10 ³	2.3x10 ²	3.7x10 ³	1.1x10 ³	1.5x10 ²	1.2x10 ⁵		

[340] 1) 조성물 총 중량 기준 중량%2) 친수성 고분자 PVA 100 중량부 대비 중량부

[341] 3) 흡광도 측정법을 이용하여 확인한 균 증식 억제율

[342] 4) JIS Z 2801의 항균 평가법을 이용하여 확인한 균 수

[343]

[344] 상기 표 1을 참조하면, 실시예의 항균성 고분자 조성물을 사용하여 항균성 필름을 제조하는 경우, 항균성 고분자를 포함하지 않는 비교예 1 및 2의 항균성 필름과는 달리, 기재 상에 균일한 두께로 용이하게 도포 가능하면서 동시에 형성된 코팅층이 그람음성균인 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*)에 대하여 70% 이상, 72% 이상, 80% 이상, 84% 이상, 90% 이상, 92% 이상, 95% 이상, 또는 98% 이상의 우수한 균증식 억제율을 나타냄을 알 수 있다.

[345]

[346] 또한, 항균성 고분자를 친수성 고분자 대비 특정 함량 이상 포함하는 조성물을 사용하여 제조된 비교예 3의 항균성 필름은 기재 상에 조성물의 균일한 도포가

실질적으로 불가하여 균증식 억제율 및 균 수 측정을 할 수 없었다. 이는, 비록 비교예 3의 조성물이 실시예 1과 고형분 함량은 동일하나 친수성 고분자 중량 대비 항균성 고분자의 함량이 지나치게 높아 조성물 내 친수성 고분자의 함량이 낮아져, 코팅하기에 적합한 유변학적 특성을 나타낼 수 없기 때문으로 판단된다.

[347]

[348] (3) 항균제 용출 실험

[349] 상기 실시예 1의 항균성 코팅 조성물에 의해 코팅층이 형성된 항균성 필름 및 상기 비교예 4의 항균성 코팅 조성물에 의해 코팅층이 형성된 항균성 필름 각각을 5cm x 5cm 크기로 절단한 후, 상술한 방법으로 균증식 억제율을 측정하였으며, 이를 초기 균증식 억제율(T_0)로 하였다. 이후, 각각의 항균성 필름을 35°C, 상대습도 90%의 조건이 형성된 배양기(IB-05G, Jeio tech사 제조)에 넣은 다음 24 시간 경과된 이후 꺼내어, 동일한 방법으로 균증식 억제율을 측정하였으며 이를 균증식 억제율(T_1)로 하였다. 이를 바탕으로, 하기 수학식 2에 따라 균 증식 억제율 변화량(%)을 계산한 다음 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[350] [수학식 2]

[351]

$$\text{균 증식 억제율 변화량(}\%\text{)} = \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) \times 100$$

[352]

[353] [표2]

		실시예 1	비교예 4
친수성 고분자	종류	PVA	PVA
	함량 ¹⁾	10	10
항균성 고분자	종류	PGA	LM-PGA
	함량 ²⁾	2	2
고형분의 함량 (중량%)		10.2	10.2
조성물의 점도(cP)		1,211	1,136
균증식 억제율 변화량 (%)		2.4	68.4

[354] 1) 조성물 총 중량 기준 중량%2) 친수성 고분자 PVA 100 중량부 대비 중량부

[355]

[356] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1의 항균성 코팅 조성물에 의해 코팅층이 형성된 항균 필름은, 상기 비교예 4의 항균성 코팅 조성물에 의해 코팅층이

형성된 항균 필름에 비하여, 고온 조건 하에서도 항균제의 유출이 적어 항균 특성이 저하되지 않음을 알 수 있다. 구체적으로, 상기 수학식 2로 계산되는 균 증식 억제율 변화량이 30% 이하, 또는 20% 이하, 또는 10% 이하, 또는 8 이하, 또는 6% 이하, 또는 4% 이하, 또는 3% 이하, 또는 2.4% 이하로, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 특정 수 이상을 포함하는 고분자량의 항균성 고분자를 사용하는 실시예 1의 항균성 코팅 조성물을 사용하는 경우, 낮은 분자량의 항균성 고분자를 사용하는 비교예 4와는 달리, 시간이 경과하여도 항균제 블리딩 현상이 방지되어 지속적으로 항균성을 나타내는 항균층의 제조가 가능함을 확인하였다.

[357]

[358] **(4) Antifogging 효과 실험**

[359] 상기 실시예 1 및 실시예 4에서 각각 제조한 항균성 고분자 조성물을 유리판에 Bar coater를 이용해 100 μm 의 두께가 되도록 도포한 후, 80°C에서 240 분간 건조하여, 일면에 항균성 고분자 조성물이 코팅된 유리판을 제조하였다. 다음으로, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 10, 12305-12316을 참고하여 Antifogging 관련 실험을 진행하였다. 실험 방법을 간단히 요약하면, 80°C로 온도를 높인 수조를 준비한 후 수면 위 5 cm의 위치에 일면에 항균성 고분자 조성물이 코팅된 유리판을 놓고 5 초간 유지하여 Antifogging 성능 발현 여부를 관찰하였다.

[360]

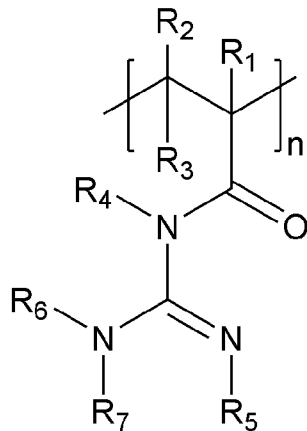
[361] 그 결과로, 실시예 1에서 제조한 항균성 고분자 조성물 및 실시예 4에서 제조한 항균성 고분자 조성물이 각각 코팅된 2개의 유리판의 Antifogging 실험 결과를 비교한 사진을 도 1에 나타내었다.

[362]

[363] 도 1을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 항균성 고분자 조성물과는 달리, 실시예 4에서 제조한 항균성 고분자 조성물을 사용하는 경우 Antifogging 기능이 발현되었음을 확인할 수 있다. 이는, 실시예 4에서 사용된 공중합체인 상기 제조예 4에서 제조한 PHMA-co-PGA가 N-하이드록시메틸아크릴아마이드 유래 반복단위를 더 포함함으로써, 조성물의 친수성을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 조성물이 물 분자를 빠르게 흡수하고 확산시켰기 때문인 것으로 판단된다.

청구범위

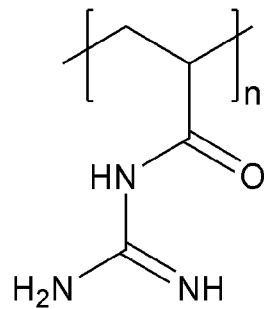
- [청구항 1] 친수성 고분자; 및
 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 항균성 고분자를
 포함하고,
 상기 항균성 고분자는 상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 중량부 이상
 50 중량부 미만으로 포함되는,
 항균성 고분자 조성물:
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,
 R_4 내지 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는
 탄소수 6 내지 30의 아릴이고,
 n 은 10 내지 10,000의 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 항균성 고분자 조성물은 물을 포함하는 용매를 추가로 포함하는,
 항균성 고분자 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 친수성 고분자는, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌글리콜(PEG),
 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC) 중에서
 선택되는 1종 이상인,
 항균성 고분자 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 친수성 고분자는 상기 항균성 고분자 조성물 총 중량을 기준으로 7
 중량% 내지 20 중량%로 포함되는,
 항균성 고분자 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시되는,
 항균성 고분자 조성물:

[화학식 1-1]



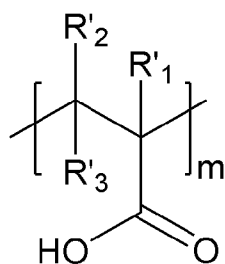
상기 화학식 1-1에서,
n은 10 내지 10,000의 정수이다.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 항균성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위만을 포함하는 단일중합체(homopolymer), 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위를 포함하는 공중합체(copolymer), 또는 이들의 혼합물인,
항균성 고분자 조성물.

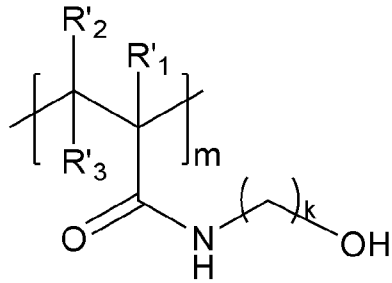
[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체는 아크릴산계 단량체, 알킬 (메타)아크릴레이트계 단량체, 아크릴아마이드계 단량체, 할로젠화 비닐 단량체, 비닐 알킬레이트계 단량체, 알케닐 시안화물 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 중에서 선택되는 1종 이상인,
항균성 고분자 조성물.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위는 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는,
항균성 고분자 조성물:

[화학식 2]



[화학식 3]

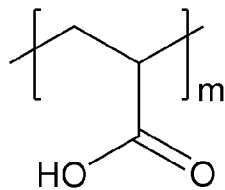


상기 화학식 2 및 3에서,
 R'_1 내지 R'_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,
 k 는 1 내지 10의 정수이고,
 m 은 1 내지 10,000의 정수이다.

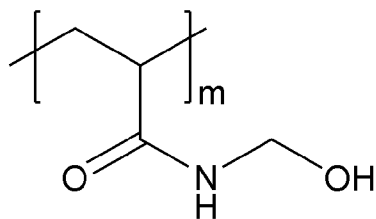
[청구항 9]

제8항에 있어서,
 상기 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는
 반복단위는 하기 화학식 2-1, 화학식 3-1, 또는 화학식 3-2로 표시되는,
 향균성 고분자 조성물:

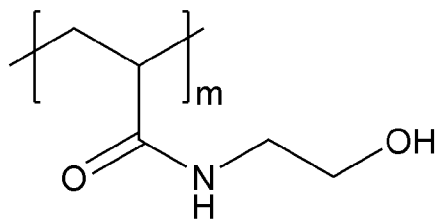
[화학식 2-1]



[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



상기 화학식 2-1, 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서,
 m 은 1 내지 10,000의 정수이다.

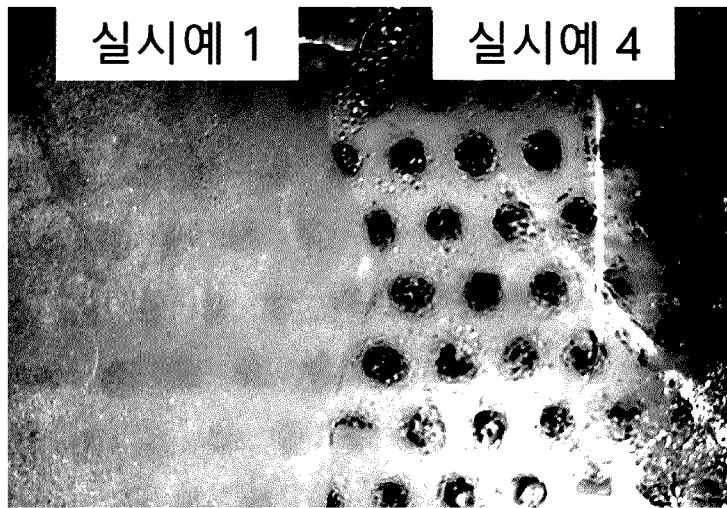
[청구항 10]

제6항에 있어서,
 상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 하나
 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래되는 반복단위의 몰
 비는 1:99 내지 99:1인,

- 항균성 고분자 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 항균성 고분자는 선형 고분자인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 항균성 고분자는 중량평균분자량이 5,000 내지 1,000,000 g/mol인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 13] 제2항에 있어서,
상기 용매는 물이거나, 또는 물과 에탄올의 혼합물인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 친수성 고분자 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부의 글리세롤을 더
포함하는,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 15] 제2항에 있어서,
상기 항균성 고분자 조성물은 고형분의 함량이 10 내지 20 중량% 인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 16] 제2항에 있어서,
상기 항균성 고분자 조성물은 항온/항습(23 °C, 50% 상대습도)
조건에서의 점도가 Brookfield DV2T LV TJ0 모델 장비로 V-75 spindle에서
200 rpm으로 측정 시 1,000 cP 내지 20,000 cP인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 항균성 고분자 조성물은 그람음성균(Gram-negative bacteria)에 대해
항균성을 나타내는,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 그람음성균은 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*),
대장균(*Escherichia coli*), 티푸스균(*Salmonella typhi*), 녹농균(*Pseudomonas*
aeruginosa) 및 콜레라균(*Vibrio cholerae*) 중에서 선택되는 1종 이상인,
항균성 고분자 조성물.
- [청구항 19] 하나 이상의 기재; 및
상기 기재 상의 적어도 일면에 구비된 코팅층을 포함하고,
상기 코팅층은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 항균성 고분자
조성물에 의해 형성된 것인,
항균성 물품.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 코팅층은 상기 기재로부터 분리 가능한,

- 항균성 물품.
- [청구항 21] 제19항에 있어서,
상기 항균성 물품은 선도 유지용 재료, 패브릭 제품, 농업용 필름, 각종
사무 용품, 각종 포장 재료 및 의료 용품 중에서 선택되는 1종 이상인,
항균성 물품.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/14(2006.01)i; **C09D 201/00**(2006.01)i; **C09D 7/20**(2018.01)i; **C09D 7/63**(2018.01)i; **C09D 171/02**(2006.01)i;
C09D 129/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 5/14(2006.01); B29C 48/00(2019.01); B32B 27/18(2006.01); D01F 1/10(2006.01); D01F 8/18(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 항균(antibacterial), 친수성 고분자(hydrophilic polymer), 그람음성균(gram-negative bacteria), 정전기 상호작용(electrostatic interaction), 구아니디닐기(guanidiny group)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHANG, H. et al. Synthesis of novel guanidine-based ABA triblock copolymers and their antimicrobial honeycomb films. Polymer chemistry. 2018, vol. 9, no. 28, pp. 3922-3930. See abstract; formulas 1 and 2; pages 3925, 3926 and 3928; and table 1.	1-21
DY	KR 10-2004-0039219 A (KOREA FOOD DEVELOPMENT INSTITUTE) 10 May 2004 (2004-05-10) See abstract; claims 1 and 2; pages 3 and 4; and examples 1 and 2.	1-21
A	SIVOV, N. A. et al. Copolymerization of methacryloylguanidine trifluoroacetate with styrene in acetone and dimethylsulfoxide at high conversions. Polymer science, series B. 2019, vol. 61, no. 1, pp. 28-31. See abstract; page 28; and table 1.	1-21
A	KR 10-2020-0009394 A (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY WONJU CAMPUS et al.) 30 January 2020 (2020-01-30) See entire document.	1-21
A	CN 110067042 A (DONGHUA UNIVERSITY) 30 July 2019 (2019-07-30) See entire document.	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2021

Date of mailing of the international search report

10 September 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006693

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2004-0039219	A	10 May 2004	KR	10-0601393	B1	14 July 2006
KR	10-2020-0009394	A	30 January 2020	None			
CN	110067042	A	30 July 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 5/14(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09D 129/04(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 5/14(2006.01); B29C 48/00(2019.01); B32B 27/18(2006.01); D01F 1/10(2006.01); D01F 8/18(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 항균(antibacterial), 친수성 고분자(hydrophilic polymer), 그람음성균(gram-negative bacteria), 정전기 상호작용(electrostatic interaction), 구아니디닐기(guanidiny group)																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>ZHANG, H. 등, "Synthesis of novel guanidine-based ABA triblock copolymers and their antimicrobial honeycomb films", Polymer chemistry, 2018, 제9권, 제28호, 페이지 3922-3930 초록; 도식 1, 2; 페이지 3925, 3926, 3928; 표 1</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>DY</td> <td>KR 10-2004-0039219 A (한국식품개발연구원) 2004.05.10 요약; 청구항 1, 2; 페이지 3, 4; 실시예 1, 2</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>SIVOV, N. A. 등, "Copolymerization of methacryloylguanidine trifluoroacetate with styrene in acetone and dimethylsulfoxide at high conversions", Polymer science, series B, 2019, 제61권, 제1호, 페이지 28-31 초록; 페이지 28; 표 1</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2020-0009394 A (연세대학교 원주산학협력단 등) 2020.01.30 전체 문헌</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110067042 A (DONGHUA UNIVERSITY) 2019.07.30 전체 문헌</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	ZHANG, H. 등, "Synthesis of novel guanidine-based ABA triblock copolymers and their antimicrobial honeycomb films", Polymer chemistry, 2018, 제9권, 제28호, 페이지 3922-3930 초록; 도식 1, 2; 페이지 3925, 3926, 3928; 표 1	1-21	DY	KR 10-2004-0039219 A (한국식품개발연구원) 2004.05.10 요약; 청구항 1, 2; 페이지 3, 4; 실시예 1, 2	1-21	A	SIVOV, N. A. 등, "Copolymerization of methacryloylguanidine trifluoroacetate with styrene in acetone and dimethylsulfoxide at high conversions", Polymer science, series B, 2019, 제61권, 제1호, 페이지 28-31 초록; 페이지 28; 표 1	1-21	A	KR 10-2020-0009394 A (연세대학교 원주산학협력단 등) 2020.01.30 전체 문헌	1-21	A	CN 110067042 A (DONGHUA UNIVERSITY) 2019.07.30 전체 문헌	1-21
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	ZHANG, H. 등, "Synthesis of novel guanidine-based ABA triblock copolymers and their antimicrobial honeycomb films", Polymer chemistry, 2018, 제9권, 제28호, 페이지 3922-3930 초록; 도식 1, 2; 페이지 3925, 3926, 3928; 표 1	1-21																		
DY	KR 10-2004-0039219 A (한국식품개발연구원) 2004.05.10 요약; 청구항 1, 2; 페이지 3, 4; 실시예 1, 2	1-21																		
A	SIVOV, N. A. 등, "Copolymerization of methacryloylguanidine trifluoroacetate with styrene in acetone and dimethylsulfoxide at high conversions", Polymer science, series B, 2019, 제61권, 제1호, 페이지 28-31 초록; 페이지 28; 표 1	1-21																		
A	KR 10-2020-0009394 A (연세대학교 원주산학협력단 등) 2020.01.30 전체 문헌	1-21																		
A	CN 110067042 A (DONGHUA UNIVERSITY) 2019.07.30 전체 문헌	1-21																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2021년09월10일(10.09.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년09월10일(10.09.2021)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326																		

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/006693

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0039219 A	2004/05/10	KR 10-0601393 B1	2006/07/14
KR 10-2020-0009394 A	2020/01/30	없음	
CN 110067042 A	2019/07/30	없음	