(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 7 월 4 일 (04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/144238 A1

(51) 국제특허분류:
A01N 25/34 (2006.01) *A01P 1/00* (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021651

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 27 일 (27.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0188391 2022 년 12 월 29 일 (29.12.2022) KR

(71) 출원인: 한국기술교육대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND EDUCATION INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION**) [KR/KR]; 31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, Chungcheongnam-do (KR). 한국화학연구원 (**KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 배진우 (**BAE, Jin Woo**); 07619 서울특별시 강서구 공항대로7라길 22 103-602, Seoul (KR). 손은호 (**SOHN, Eun Ho**); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 조해연 (**CHO, Hae Yeon**); 12772 경기도 광주시 능평로 46-5,1층, Gyeonggi-do (KR).

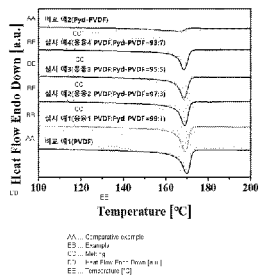
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** PVDF-BASED ANTIBACTERIAL COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a PVDF-based antibacterial composition and a method for producing same. A method for producing a PVDF-based antibacterial composition according to an embodiment of the present invention comprises the steps of: preparing poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylidene fluoride) modified by a pyridinium functional group (Pyd-PVDF); and producing a mixture by mixing the PVDF and Pyd-PVDF in a weight ratio of 99:1 to 93:7. The step of producing the mixture involves continuously performing solid-phase mixing and liquid-phase mixing.

(57) 요약서: 본 발명은 PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법은, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 준비하는 단계; 및 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 중량비로 99:1 내지 93:7로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;를 포함한다. 여기서 상기 혼합물을 제조하는 단계는 고상혼합 및 액상혼합을 연속적으로 수행하는 것이다.

WO 2024/144238 A1

명세서

발명의 명칭: PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2] 본 발명은 2019.04.17 ~ 2023.12.31 정부(환경부)의 재원으로 한국화학연구원의 '(RCMS)생물모사를 통해 방오, 항균, 항곰팡이 기능성들이 부여된 인체친화형 복합체 코팅 소재 개발' 사업의 지원을 받아 수행된 연구의 결과물이다(No. 20190027900011).

배경기술

[3] 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride))는 기계적 물성, 내화학성, 내열성, 가공성, 생체적합성이 우수하기 때문에 다양한 생체의료기기에 사용되고 있다. 그러나, 박테리아나 세균이 생체의료기기의 표면에서 증식할 수 있으며, 박테리아나 세균은 사람을 감염시키고 생체의료기기의 수명을 단축시키는 문제가 있다.

[4] 이러한 문제를 해결하기 위해 생체의료기기의 표면에 항균 또는 항바이러스 코팅을 하거나 세척을 하고 있으나, 제조 비용 및 유지관리 비용이 증가하고, 지속적인 관리가 어려운 문제가 있다.

[5] 선행기술문헌인 한국 공개특허공보 제10-2006-0122829호는 열유도성 상분리(TIPS) 공정으로 제조된 PVDF 및 핵형성제로부터 제조된 미공질 성형품을 바이러스성 차단벽 등에 적용할 수 있음을 개시한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 항균성을 갖는 PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

[7] 또한, 본 발명은 용매 방식에 의해 제조된 경우에 비하여 결정화도가 낮고, 신율이 우수하다.

[8] 또한, 본 발명은 인장강도, 충격강도 및 굴곡탄성율이 우수하다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법은, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 준비하는 단계; 및 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 중량비로 99:1 내지 93:7로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;를 포함한다. 여기서 상기 혼합물을 제조하는 단계는 고상혼합 및 액상혼합을 연속적으로 수행하는 것이다.

[10] 상기 제조방법에 의해 제조된 PVDF 기반의 항균 조성물은 용융 엔탈피(Heat of fusion, ΔH_f)가 28.5 내지 36.5 J/g이고, FTIR 분석 시 나타나는 -CF_2 신축 진동 피크가 1169 cm^{-1} 미만이고, C-N^+= 신축 진동 피크가 1641 cm^{-1} 초과인 값을 가질일 수 있다.

[11] 상기 Pyd-PVDF는 도 8의 구조식으로 표현될 수 있다.

[12] 상기 혼합물을 제조하는 단계는 이축압출기를 이용하여 수행할 수 있다.

[13] 본 단계에서, 상기 고상혼합 및 액상혼합은 150 내지 250℃에서 수행할 수 있다.

[14] 또한, 본 단계는, 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF가 상기 이축압출기의 두개의 스크류 사이를 통과하면서 혼합 및 가열되는 것일 수 있다.

[15] 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계는, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 클로로트리플루오르에틸렌의 공중합체(PVDF-CTFE; Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene))에 피리디늄(pyridinium) 작용기를 중합하여 상기 Pyd-PVDF를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[16] 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계는, PVDF 및 Pyd-PVDF를 50 내지 100℃에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[17] 상기 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 혼합물을 냉각하는 단계 및 상기 혼합물을 50 내지 100℃에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[18] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물은, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 중량비로 99:1 내지 93:7로 포함한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물 및 그 제조방법은 우수한 항균성을 갖는다.

[20] 또한, 본 발명은 용매 방식에 의해 제조된 경우에 비하여 결정화도가 낮고, 신율이 우수하다.

[21] 또한, 본 발명은 인장강도, 충격강도 및 굴곡탄성율이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1 및 도 2는 DSC heating curve를 도시한 것이다.

[23] 도 3은 FTIR 분석 결과를 도시한 것이다.

[24] 도 4는 충격강도 분석 결과를 도시한 것이다.

[25] 도 5는 굴곡탄성율 분석 결과를 도시한 것이다.

[26] 도 6은 인장강도 분석 결과를 도시한 것이다.

[27] 도 7은 항균율 분석 결과를 도시한 것이다.

[28] 도 8은 Pyd-PVDF는 구조식이다.

[29] 도 9는 PVDF의 구조식이다.

[30] 도 10은 PVDF-CTFE의 구조식이다.

[31] 도 11은 양이온 모노머의 구조식이다.

[32] 도 12는 피리디늄 작용기의 구조식이다.

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[34] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법은, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 준비하는 단계; 및 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 중량비로 99:1 내지 93:7로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;를 포함한다. 여기서 상기 혼합물을 제조하는 단계는 고상혼합 및 액상혼합을 연속적으로 수행하는 것이다.

[35] 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계에서 PVDF는 도 9의 구조식으로 표현될 수 있다.

[36] 상기 Pyd-PVDF는 PVDF가 피리디늄(pyridinium) 작용기에 의해 그라프트(graft)된 것일 수 있다. 상기 Pyd-PVDF는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 클로로트리플루오르에틸렌의 공중합체(PVDF-CTFE; Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene))에 피리디늄(pyridinium) 작용기를 중합하여 제조된 것일 수 있다. 구체적으로 Pyd-PVDF의 제조방법은 PVDF-CTFE 및 피리디늄 작용기를 포함하는 양이온 모노머를 중합하여 제조할 수 있다.

[37] 여기서 상기 PVDF-CTFE는 도 10의 구조식으로 표현할 수 있다. 여기서 VDF 및 CTFE의 함량비는 9:1 내지 7:3일 수 있다.

[38] 상기 양이온 모노머의 예로는 사차 암모늄(quaternary ammonium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 이미다졸늄(imidazolium), 포스피늄(Phosphonium)이 있으며, 도 11의 구조식으로 표현할 수 있다.

[39] 상기 피리디늄 작용기는 도 12의 구조식으로 표현할 수 있다.

[40] 상기 Pyd-PVDF의 제조방법은 PVDF-CTFE 및 피리디늄 작용기를 포함하는 양이온 모노머를 중량비로 2:1 내지 1:2가 되도록 하여 유기용매에 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계 및 50 내지 100℃에서 교반하면서 중합하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 혼합 공정 및 중합 공정은 해당 분야에서 일반적으로 수행하는 방법에 의할 수 있으며, 특별히 제한하지 않는다.

[41] 본 단계를 거쳐 제조된 Pyd-PVDF는 도 8의 구조식으로 표현할 수 있다. 상기 Pyd-PVDF에서 중합된 양이온 모노머의 함량은 Pyd-PVDF 전체 중량에 대하여 20 내지 60%일 수 있다.

[42] 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계에서 PVDF 및 Pyd-PVDF의 함량은 조성물 전체 중량에 대하여 PVDF 93 내지 99 중량%, Pyd-PVDF 1 내지 7 중량%일 수 있고, 보다 바람직하게는 PVDF 94 내지 96 중량%, Pyd-PVDF 4 내지 6 중량%일 수 있다. 이 경우, PVDF:Pyd-PVDF의 중량비는 94:6 내지 96:4일 수 있다. Pyd-PVDF의 함량이 4 미만이면 항균 효과가 떨어지는 문제가 있고, 함량이 너무 높으면 인장강도 및 굴곡탄성율이 감소하는 문제가 있다.

[43] 본 단계는 PVDF 및 Pyd-PVDF를 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 본 단계는 50 내지 100℃에서 12 내지 24시간 동안 수행할 수 있다. 본 단계를 통해 PVDF 및 Pyd-PVDF에 잔존하는 용매를 제거할 수 있다.

[44] 상기 혼합물을 제조하는 단계는 이축압출기를 이용하여 수행할 수 있다. 상기 이축압출기는 회전하는 2개의 스크류 사이에 PVDF 및 Pyd-PVDF를 공급하여 재료가 혼합 및 가열되도록 하는 것이다. 이와 같이 이축압출기를 사용함으로써 물리적 압력을 가하면서 혼합이 되는 바, 분자간 상호작용을 높일 수 있다.

[45] 본 단계는 PVDF 및 Pyd-PVDF가 고상인 상태로 혼합되면서 이동하는 고상혼합 단계, 고상으로 혼합된 PVDF 및 Pyd-PVDF가 액상인 상태로 전환하여 혼합되면서 이동하는 액상혼합 단계 및 배출단계를 포함한다.

[46] 상기 고상혼합 및 액상혼합은 150 내지 250℃에서 수행할 수 있다. 상기 고상혼합 단계에서 PVDF 및 Pyd-PVDF의 온도는 20 내지 150℃가 되며 고상으로 혼합된 PVDF 및 Pyd-PVDF가 서서히 용융될 수 있다. 상기 액상혼합 단계에서 PVDF 및 Pyd-PVDF는 200 내지 250℃가 되며 용융된 상태로 혼합되고, PVDF 및 Pyd-PVDF에 포함되어 있는 휘발성분, 수분 등이 제거될 수 있다.

[47] 본 단계는 200 내지 300rpm으로 2개의 스크류를 회전함으로써 수행할 수 있다.

[48] 이와 같이 혼합된 혼합물은 배출구를 통해 외부로 배출된다.

[49] 상기 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 혼합물을 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 본 단계는 상기 이축압출기에서 배출된 혼합물을 냉각 수조를 이용하여 수행할 수 있다.

[50] 다음으로, 상기 혼합물을 잘게 부수어 펠렛(pellet) 또는 분말(powder)로 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 단계는 펠렛화 및 분말화를 위해 수행하는 일반적인 공정에 의해 수행할 수 있으며 특별히 제한하지 않는다.

[51] 다음으로, 상기 펠렛화 또는 분말화한 혼합물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 단계는 50 내지 100℃에서 12 내지 24시간 동안 수행할 수 있다.

[52] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물은, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium

functional group)를 중량비로 99:1 내지 93:7로 포함한다. 상기 PVDF 기반의 항균 조성물은 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[53] 상기 Pyd-PVDF는 도 8의 구조식으로 표현될 수 있다.

[54] 상기 PVDF는 도 9의 구조식으로 표현될 수 있다.

[55] 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF의 함량은 조성물 전체 중량에 대하여 PVDF 93 내지 99 중량%, Pyd-PVDF 1 내지 7 중량%일 수 있고, 보다 바람직하게는 PVDF 94 내지 96 중량%, Pyd-PVDF 4 내지 6 중량%일 수 있다. 이 경우, PVDF:Pyd-PVDF의 중량비는 94:6 내지 96:4일 수 있다. Pyd-PVDF의 함량이 4 미만이면 항균 효과가 떨어지는 문제가 있고, 함량이 너무 높으면 인장강도 및 굴곡탄성율이 감소하는 문제가 있다.

[56] 상기 PVDF 기반의 항균 조성물은 용융 엔탈피(Heat of fusion, ΔH_f)가 28.5 내지 36.5 J/g이다. 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물은 용매에 용해하여 제조된 경우에 비하여 용융 엔탈피가 작고, 이에 따른 결정화도가 낮다.

[57] 또한, 상기 PVDF 기반의 항균 조성물은 FTIR 분석 시 나타나는 $-CF_2$ 신축 진동 피크가 1169 cm^{-1} 미만이고, $C-N^+=$ 신축 진동 피크가 1641 cm^{-1} 초과인 값을 가질 수 있다. 이는 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 조성물이 분자간 상호작용이 큼을 의미하며, 결정화도가 낮음에도 불구하고 높은 인장강도를 유지하고 동시에 우수한 신율을 확보할 수 있음을 의미한다.

[58] 본 발명의 실시 예를 따르는 PVDF 기반의 항균 제품은 펠렛화 또는 분말화된 PVDF 기반의 항균 조성물을 이용하여 제조된 것이다. 상기 PVDF 기반의 항균 조성물은 앞서 설명한 것과 동일한 것이다.

[59] 펠렛 또는 분말 재료를 이용하여 특정 형상을 갖는 제품을 제조하는 방법은 해당 분야에서 일반적으로 사용하여 사출 공정, 압출 공정 등 다양한 방법에 의할 수 있으며 특별히 제한하지 않는다.

[60] 제조 예1: Pyd-PVDF의 제조

[61] Dimethyl sulfoxide 100 g에 4-Vinyl pyridine 12.4 g을 녹이고 iodomethane(1.1 equiv. to 4-Vinyl pyridine)을 첨가하여 50 ℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응하지 않은 iodomethane을 제거하기 위하여 용액을 진공하에 높은 온도에서 90 분 동안 교반하였다. Dimethyl sulfoxide 200 g에 Poly K 사의 PVDF-CTFE(M_n = 149,000, PDI = 1.8, CTFE concentration = 15 wt%, CTFE mol% = 9%) 20.0 g을 녹이고, 이 용액을 플라스크에 부은 후 진공 상태에서 가스를 제거하였다. 다음으로, 촉매인 CuCl을 0.8g 첨가한 후, 진공-질소 분위기에서 가스를 제거하였다. 그 후, 리간드인 N,N,N',N",N" pentamethyldiethylenetriamine을 1.4 mL 첨가한 후, 생성된 용액을 예열된 반응기로 옮겨 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 90 ℃에서 반응시켰다. 제작된 용액을 25 ℃에서 냉각하고 hexane/ethanol(1:1 v/v) 용매에 침전시켰다. 침전물을 ethanol과 증류수에 여러 번 세척하였다.

[62] 제조 예2: PVDF 조성물 및 이를 이용한 시편의 제조

[63] 실시 예1(용융1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1): Solvay사의 Solef 6010/1001(MI=5.8 g/10 min at 230℃, 5 kg)인 PVDF 990 g 및 앞서 제조한 Pyd-PVDF 10 g을 혼합하고, 이를 이축압출기(Bautek, BA19, L/D=40, 19Φ, Korea)에 투입하여 압출하였다. 상기 압출 조건은 220℃, 250 rpm으로 설정하였다. 상기 이축압출기에서 배출되는 혼합물을 냉각수조로 받아 냉각하였으며, 냉각된 혼합물을 펠렛타이저(Bautek, BA-PLT, Korea)를 이용하여 평균 크기 3 mm의 펠렛으로 제조하였다. 다음으로 상기 펠렛을 진공건조기를 이용하여 60℃에서 24 시간 동안 건조하고, 사출기(Heunghwa Machinery, HVM-25VS, Korea)를 이용하여 ASTM 표준시편(dog born typed-specimen (164 mm of length and 3.2 mm of thickness))을 제조하였으며, 히팅프레스(Salt, ST-100, Korea)를 이용하여 필름 시편을 제조하였다.

[64] 실시 예2(용융2 PVDF:Pyd-PVDF=97:3): PVDF 970 g, Pyd-PVDF 30 g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[65] 실시 예3(용융3 PVDF:Pyd-PVDF=95:5): PVDF 950 g, Pyd-PVDF 50 g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[66] 실시 예4(용융4 PVDF:Pyd-PVDF=93:7): PVDF 930 g, Pyd-PVDF 70 g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[67] 비교 예1(PVDF): Pyd-PVDF를 사용하지 않고 Solvay사의 Solef 6010/1001(MI=5.8 g/10 min at 230℃, 5 kg)인 PVDF를 사용하여 실시 예1과 동일한 방법으로 시편을 제조하였다.

[68] 비교 예2(Pyd-PVDF): PVDF를 사용하지 않고 앞서 제조한 Pyd-PVDF를 사용하였다.

[69] 비교 예3(용해1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1): Arkema 사의 Kynar 761인 PVDF 및 앞서 제조한 Pyd-PVDF를 99:1로 혼합하고, 이를 용매인 DMF/DMSO (1:1 v/v)에 용해하여 PVDF 및 Pyd-PVDF의 함량이 용액 전체에 대하여 18 w%인 용액을 제조하였다. 상기 용액을 유리판 위에서 80 ℃ 조건으로 캐스팅 후 항균율 측정과 기계적 특성 측정을 위해 필름 형태로 제조하였다.

[70] 비교 예4(용해2 PVDF:Pyd-PVDF=95:5): PVDF와 Pyd-PVDF의 비율이 5:95인 것을 제외하고는 비교 예3과 동일하게 제조하였다.

[71] 실험 예1: DSC 분석

[72] 실시 예1 내지 4, 비교 예1 내지 4를 이용하여 DSC(DSC4000, PerkinElmer)로 질소 분위기, 25-200℃, 10℃/min의 조건으로 측정하여 DSC 분석을 수행하였다. 표 1은 용융 엔탈피(ΔH_f)를 기재한 것이고, 도 1은 실시 예1 내지 4, 비교 예1 및 2의 DSC heating curve를 도시한 것이고, 도 2는 비교 예3 및 4의 DSC heating curve를 도시한 것이다.

[73] 표 1, 도 1 및 도 2를 참조하면, 용융 엔탈피는 용융법을 이용하여 시편을 제조한 실시 예가 용해법을 이용한 비교 예3 및 4, PVDF인 비교 예1에 비하여 낮은 것으로 나타났다. 이를 통해 실시 예의 결정화도가 상대적으로 낮은 것으로 예측할

수 있다. 또한, 실시 예에서 Pyd-PVDF의 함량이 높을 수록 결정화도가 감소하는 것으로 예상할 수 있다.

[74] [표1]

구분	용융 엔탈피(ΔH_f) (J/g)
실시 예1 (용융1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1)	36.5
실시 예2 (용융2 PVDF:Pyd-PVDF=97:3)	35.7
실시 예3 (용융3 PVDF:Pyd-PVDF=95:5)	32.8
실시 예4 (용융4 PVDF:Pyd-PVDF=93:7)	28.5
비교 예1(PVDF)	38.9
비교 예2(Pyd-PVDF)	0.9
비교 예3 (용해1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1)	46.6
비교 예4 (용해2 PVDF:Pyd-PVDF=95:5)	44.7

[75] 실험 예2: FTIR 분석

[76] 실시 예1 내지 4, 비교 예1 및 2를 이용하여 FTIR(Alpha II, Bruker)로 ATR 모드, 32scan, 4000-650cm^{-1}의 조건으로 측정하였다. 표 2는 -CF_2 신축 진동 피크 및 C-N^+= 신축 진동 피크를 기재한 것이고, 도 3은 FTIR 분석 결과를 도시한 것이다.

[77] 표 2 및 도 3을 참조하면, 실시 예의 -CF_2 신축 진동 피크가 비교 예1에 비하여 낮고, 실시 예의 C-N^+= 신축 진동 피크가 비교 예2에 비하여 높은 것을 알 수 있다. 이를 통해 실시 예에서 분자간 상호작용이 강하게 이루어졌음을 알 수 있다.

[78] [표2]

구분	-CF_2 신축 진동 피크 (cm^{-1})	C-N^+= 신축 진동 피크 (cm^{-1})
실시 예1 (용융1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1)	1167	1642
실시 예2 (용융2 PVDF:Pyd-PVDF=97:3)	1166	1643
실시 예3 (용융3 PVDF:Pyd-PVDF=95:5)	1165	1644
실시 예4 (용융4 PVDF:Pyd-PVDF=93:7)	1164	1644
비교 예1(PVDF)	1169	-
비교 예2(Pyd-PVDF)	-	1641

[79] 실험 예3: 충격강도 측정

[80] 실시 예1 내지 4, 비교 예1을 이용하여 Izod 충격시험기(QM700A, Qmesys)로 ASTM D256 규격, V형 노칭(2.54mm)의 조건으로 충격강도를 측정하였다. 도 4는 충격강도 분석 결과를 도시한 것이다.

[81] 도 4를 참조하면, 실시 예에서 Pyd-PVDF의 함량이 증가할 수록 충격강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 앞선 실험 예1 및 2와 더불어 검토하여 보면, Pyd-PVDF의 함량 증가에 따라 결정화도가 감소하고 분자간 상호작용이 강하게 발생하여 충격강도가 크게 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

[82] 실험 예4: 굴곡탄성율 측정

[83] 실시 예1 내지 4, 비교 예1을 이용하여 UTM(H5KT, Tinius Olsen)으로 ASTM D790 규격, 5 mm/min의 조건으로 굴곡탄성율을 측정하였다. 도 5는 굴곡탄성율 분석 결과를 도시한 것이다.

[84] 도 5를 참조하면, 실시 예에서 Pyd-PVDF의 함량이 증가할 수록 굴곡탄성율이 감소하는 것을 알 수 있다. 앞선 실험 예1 및 2와 더불어 검토하여 보면, Pyd-PVDF의 함량 증가에 따라 결정화도가 감소하지만 분자간 상호작용이 강하게 발생하여 굴곡탄성율의 감소가 최소화하는 것으로 판단할 수 있다.

[85] 실험 예5: 인장강도 측정

[86] 실시 예1 내지 4, 비교 예1을 이용하여 UTM(H5KT, Tinius Olsen)으로 ASTM D638 규격, 50mm/min의 조건으로 인장강도를 측정하였다. 도 6은 인장강도 분석 결과를 도시한 것이다.

[87] 도 6을 참조하면, 실시 예에서 Pyd-PVDF의 함량이 증가할 수록 인장강도가 감소하고 신율이 증가하는 것을 알 수 있다. 앞선 실험 예1 및 2와 더불어 검토하여 보면, Pyd-PVDF의 함량 증가에 따라 결정화도가 감소하지만 분자간 상호작용이 강하게 발생하여 인장강도의 감소 폭은 크지 않고 신율은 크게 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

[88] 실험 예6: 항균 실험

[89] 실시 예1 내지 4, 비교 예1의 필름 시편을 이용하여 필름밀착법으로 대장균(Escherichia coli, E. coil)에 대한 집락 형성 단위(Colony forming unit, CFU)를 측정하고 항균율(Antibacterial rate)을 다음의 수학식1에 따라 계산하였다. 도 7은 항균율을 도시한 것이다.

[90] [수학식1]

[91] $\text{Antibacterial rate } (\%) = (1 - CFU_{experiment}/CFU_{control}) \times 100$

[92] 도 7을 참조하면, 실시 예에서 Pyd-PVDF의 함량이 증가할 수록 항균율이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, Pyd-PVDF가 5 중량% 이상 포함된 경우 99.99% 이상의 항균 효과를 가짐을 알 수 있다.

[93] 실험 예1 내지 6을 참조하면, 99.99% 이상의 항균율을 가지면서 인장강도 및 굴곡탄성율이 높게 유지되는 실시 예3이 가장 우수한 것으로 판단된다.

[94] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

[95]

청구범위

[청구항 1] 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 준비하는 단계; 및
상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 중량비로 99:1 내지 93:7로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하고,
상기 혼합물을 제조하는 단계는 고상혼합 및 액상혼합을 연속적으로 수행하는 것이고,
용융 엔탈피(Heat of fusion, ΔH_f)가 28.5 내지 36.5 J/g인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 Pyd-PVDF는 도 8의 구조식으로 표현되는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고상혼합 및 액상혼합은 150 내지 250℃에서 수행하는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 혼합물을 제조하는 단계는 이축압출기를 이용하여 수행하는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 PVDF 및 Pyd-PVDF가 상기 이축압출기의 두개의 스크류 사이를 통과하면서 혼합 및 가열되는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계는, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 클로로트리플루오르에틸렌의 공중합체(PVDF-CTFE; Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene))에 피리디늄(pyridinium) 작용기를 중합하여 상기 Pyd-PVDF를 제조하는 단계를 포함하는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 PVDF 및 Pyd-PVDF를 준비하는 단계는, PVDF 및 Pyd-PVDF를 50 내지 100℃에서 건조하는 단계를 포함하는,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 혼합물을 제조하는 단계 이후에,
상기 혼합물을 냉각하는 단계 및 상기 혼합물을 50 내지 100℃에서 건조하는 단계를 포함하는,

PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
FTIR 분석 시 나타나는 -CF_2 신축 진동 피크가 1169 cm^{-1} 미만이고, C-N^+= 신축 진동 피크가 1641 cm^{-1} 초과인,
PVDF 기반의 항균 조성물의 제조방법.

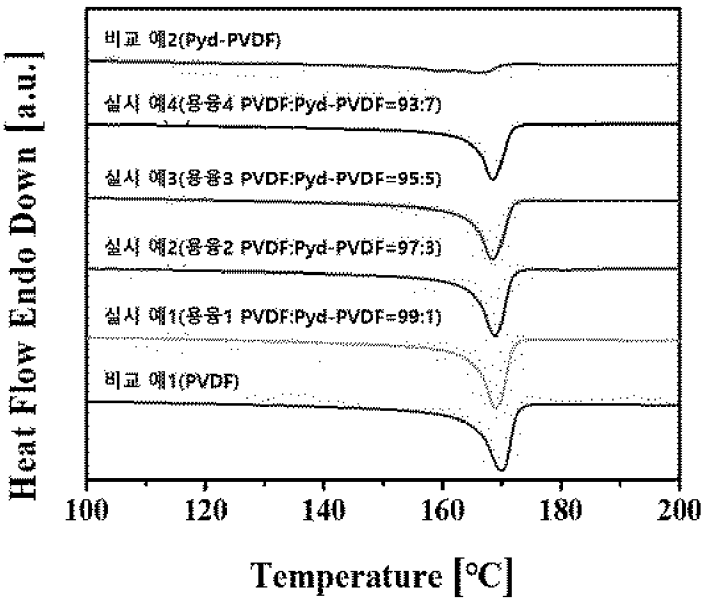
[청구항 10] 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 중량비로 99:1 내지 93:7로 포함하고,
용융 엔탈피(Heat of fusion, ΔH_f)가 28.5 내지 36.5 J/g인,
PVDF 기반의 항균 조성물.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 Pyd-PVDF는 도 8의 구조식으로 표현되는 것인,
PVDF 기반의 항균 조성물.

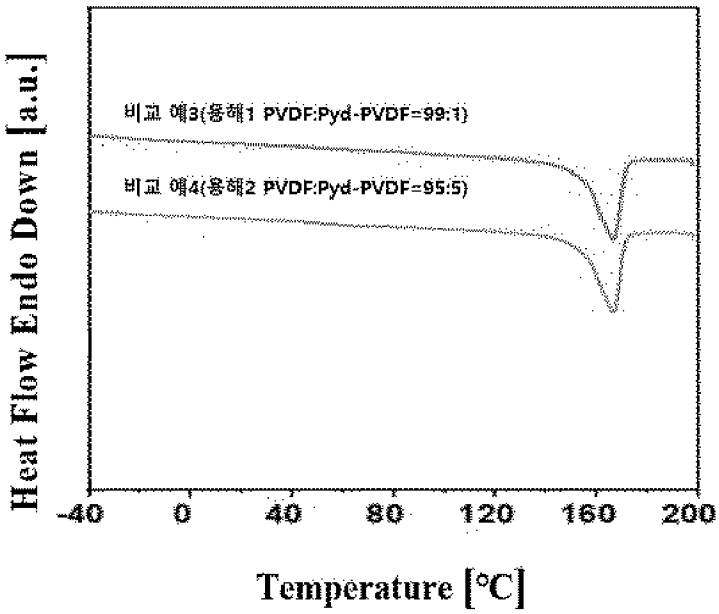
[청구항 12] 제10항에 있어서,
FTIR 분석 시 나타나는 -CF_2 신축 진동 피크가 1169 cm^{-1} 미만이고, C-N^+= 신축 진동 피크가 1641 cm^{-1} 초과인,
PVDF 기반의 항균 조성물.

[청구항 13] 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF; Poly(vinylidene fluoride)) 및 피리디늄으로 개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Pyd-PVDF; Poly(vinylidene fluoride) modified by pyridinium functional group)를 중량비로 99:1 내지 93:7로 포함하고, 용융 엔탈피(Heat of fusion, ΔH_f)가 28.5 내지 36.5 J/g인 PVDF 기반의 항균 조성물을 이용하여 제조된,
PVDF 기반의 항균 제품.

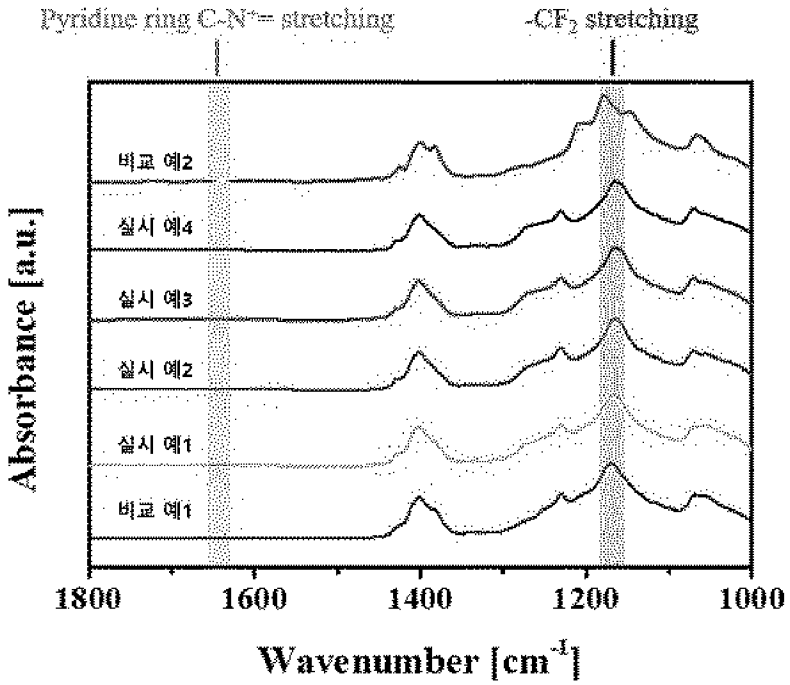
[도1]


비교 예2(Pyd-PVDF)
실시 예4(용융4 PVDF:Pyd-PVDF=93:7)
실시 예3(용융3 PVDF:Pyd-PVDF=95:5)
실시 예2(용융2 PVDF:Pyd-PVDF=97:3)
실시 예1(용융1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1)
비교 예1(PVDF)
Heat Flow Endo Down [a.u.]
100
120
140
160
180
200
Temperature [°C]

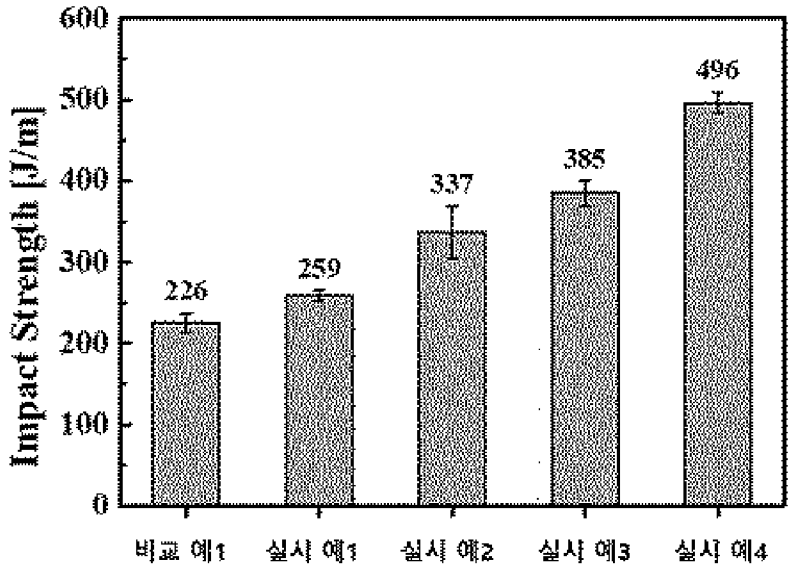
[도2]


비교 예3(용해1 PVDF:Pyd-PVDF=99:1)
비교 예4(용해2 PVDF:Pyd-PVDF=95:5)
Heat Flow Endo Down [a.u.]
-40
0
40
80
120
160
200
Temperature [°C]

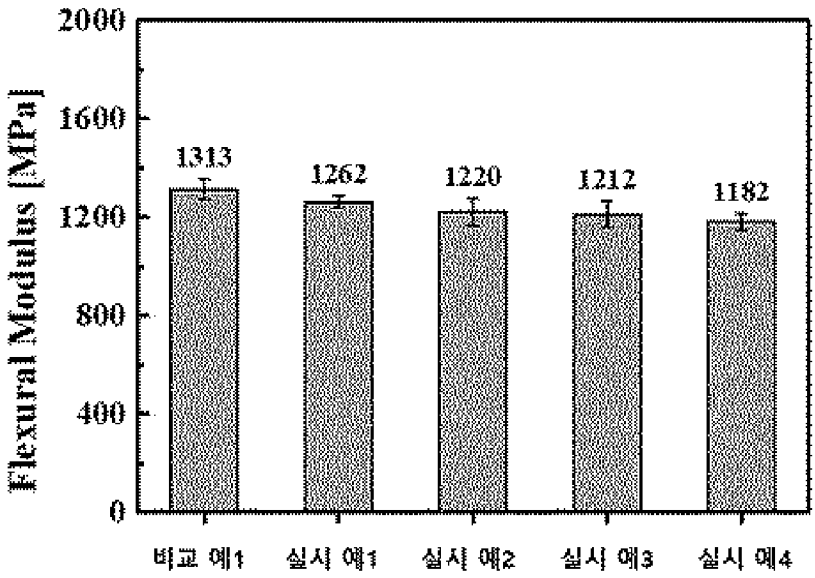
[도3]


Pyridine ring C-N+= stretching
-CF2 stretching
비교 예2
실시 예4
실시 예3
실시 예2
실시 예1
비교 예1
Absorbance [a.u.]
1800
1600
1400
1200
1000
Wavenumber [cm-1]

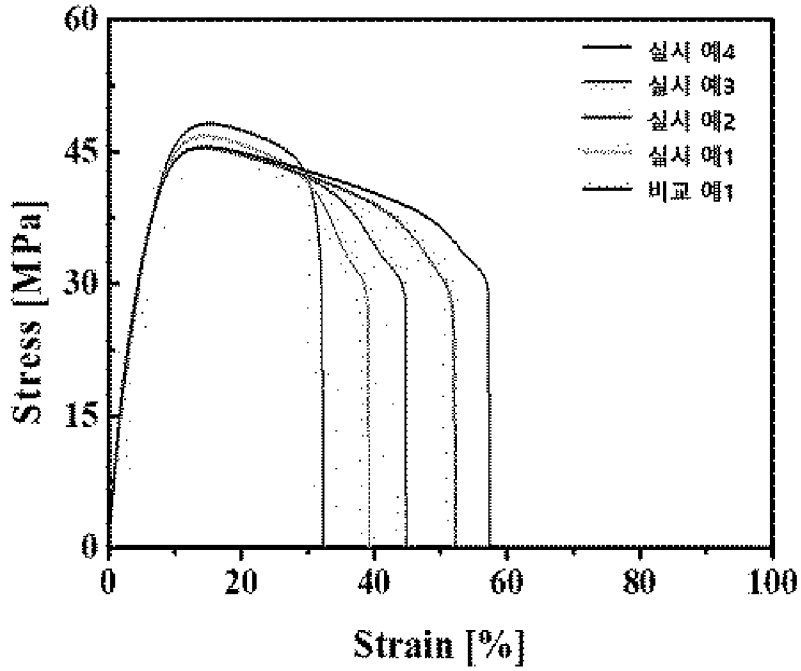
[도4]


Impact Strength [J/m]
600
500
400
300
200
100
0
226
259
337
385
496
비교 예1
실시 예1
실시 예2
실시 예3
실시 예4

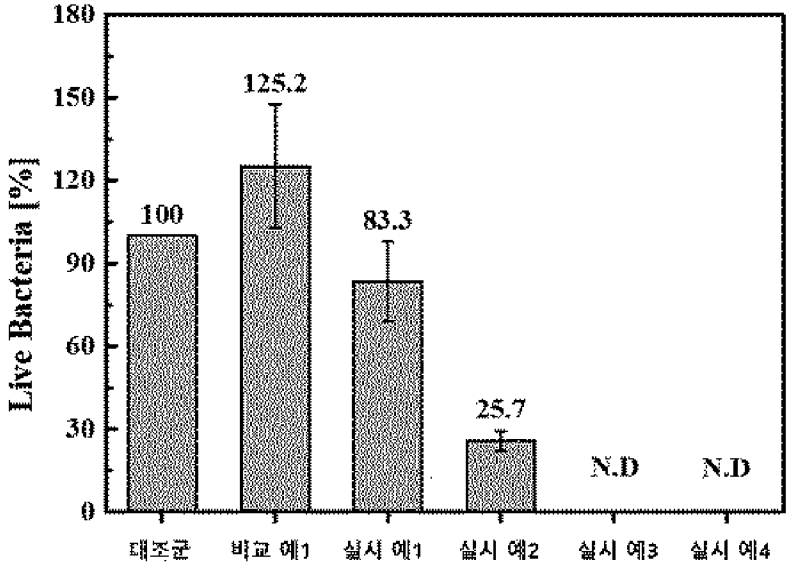
[도5]


Flexural Modulus [MPa]
2000
1600
1200
800
400
0
1313
1262
1220
1212
1182
비교 예1
실시 예1
실시 예2
실시 예3
실시 예4

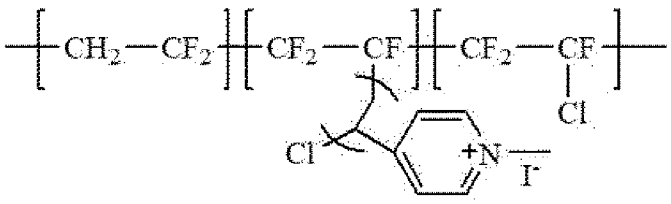
[도6]


Stress [MPa]
60
45
30
15
0
0
20
40
60
80
100
Strain [%]
실시 예4
실시 예3
실시 예2
실시 예1
비교 예1

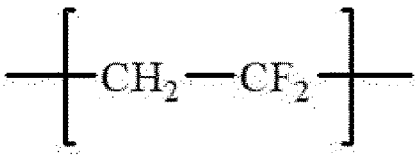
[도7]



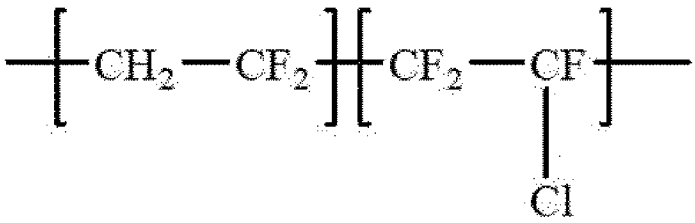
[도8]



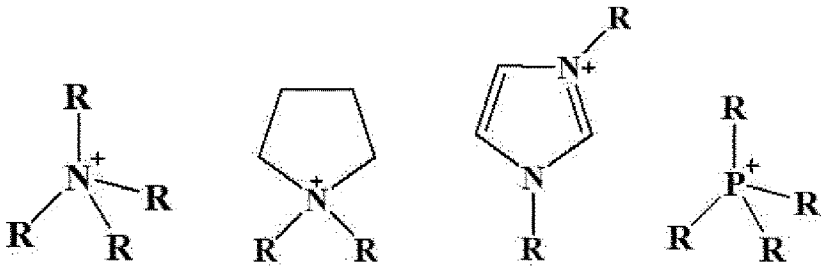
[도9]



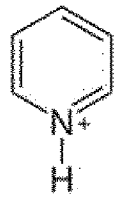
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 25/34(2006.01)i; **A01N 43/40**(2006.01)i; **A01P 1/00**(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)

A01N 25/34(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) & keywords: 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, poly(vinylidene fluoride)), 피리디늄-폴리비닐리덴플루오라이드(pyd-PVDF), 항균(antibacterial)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HAN, D. J. et al. Poly(vinylidene fluoride)-based film with strong antimicrobial activity. Applied Surface Science. 2021, vol. 562, document no. 150181, inner pp. 1-9. See 2.1. Materials section; 2.2. Synthesis of cationic grafted copolymers section; 2.3. Blend film fabrication section and 3.2.2. Crystalline structure section; and figures 1(a) and 1(c).	1-13
Y	PUIG, C. C. et al. A comparison of blends of linear with branched polyethylenes prepared by melt mixing and by solution blending. Polymer. 1994, vol. 35, no. 11, pp. 2452-2457. See EXPERIMENTAL section and CONCLUSIONS section; and figure 6.	1-13
A	정연구 등. 술폰화 폴리스틸렌/폴리비닐리덴플로라이드 복합막의 제조 및 특성에 관한 연구. 멤브레인 (Membrane Journal). 2006, vol. 16, no. 4, pp. 286-893 (JUNG, Yeongu et al. A Study on the Preparation and Characterization of Sulfonated PS/PVdF Composite Membranes.) See entire document.	1-13
A	CHEN, F. et al. Permanent Antimicrobial Poly(vinylidene fluoride) Prepared by Chemical Bonding with Poly(hexamethylene guanidine). ACS Omega. 2020, vol. 5, no. 18, pp. 10481-10488. See entire document.	1-13

☑ 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	Date of mailing of the international search report
01 April 2024	**01 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAMANTARAY, P. K. et al. PVDF/PBSA membranes with strongly coupled phosphonium derivatives and graphene oxide on the surface towards antibacterial and antifouling activities. Journal of Membrane Science. 2018, vol. 548, pp. 203-214. See entire document.	1-13

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/021651

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A01N 25/34(2006.01)i; **A01N 43/40**(2006.01)i; **A01P 1/00**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A01N 25/34(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) & 키워드: 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF,poly(vinylidene fluoride)), 피리디늄-폴리비닐리덴플루오라이드(pyd-PVDF), 항균(antibacterial)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	HAN, D. J. 등, "Poly(vinylidene fluoride)-based film with strong antimicrobial activity", Applied Surface Science, 2021, 562권, 문서 번호 150181, 내부 페이지 1-9 2.1. Materials 섹션; 2.2. Synthesis of cationic grafted copolymers 섹션; 2.3. Blend film fabrication 섹션; 3.2.2. Crystalline structure 섹션; 도면 1(a), 1(c)	1-13
Y	PUIG, C. C. 등, "A comparison of blends of linear with branched polyethylenes prepared by melt mixing and by solution blending", Polymer, 1994, 35권, 11호, 페이지 2452-2457 EXPERIMENTAL 섹션; CONCLUSIONS 섹션; 도면 6	1-13
A	정연구 등, "술폰화 폴리스틸렌/폴리비닐리덴플로라이드 복합막의 제조 및 특성에 관한 연구",멤브레인(Membrane Journal), 2006, 16권, 4호, 페이지 286-893 전문	1-13
A	CHEN, F. 등, "Permanent Antimicrobial Poly(vinylidene fluoride) Prepared by Chemical Bonding with Poly(hexamethylene guanidine)", ACS Omega, 2020, 5권, 18호, 페이지 10481-10488 전문	1-13
A	SAMANTARAY, P. K. 등, "PVDF/PBSA membranes with strongly coupled phosphonium derivatives and graphene oxide on the surface towards antibacterial and antifouling activities", Journal of Membrane Science, 2018, 548권, 페이지 203-214 전문	1-13

☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년04월01일(01.04.2024)	**2024년04월01일(01.04.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**