(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 1 월 2 일 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/005516 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 220/34 (2006.01) ***A01N 25/10*** (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) ***C08F 220/06*** (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) ***C08L 33/06*** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007611

(22) 국제출원일: 2024 년 6 월 4 일 (04.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0082165 2023 년 6 월 26 일 (26.06.2023) KR
10-2024-0072520 2024 년 6 월 3 일 (03.06.2024) KR

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

(72) 발명자: **강순희 (KANG, Soonhee)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **서의령 (SEO, Uc Ryung)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이지석 (LEE, Ji Seok)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **최형삼 (CHOI, Hyungsam)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 등 (**CHOI, Hee-Kyeong** et al.); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, 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, 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.

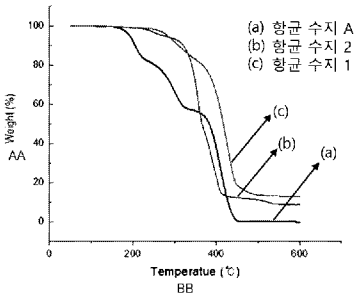
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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))

WO 2025/005516 A1

(54) **Title:** ANTIBACTERIAL RESIN AND MOLDED BODY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 항균 수지 및 이를 포함하는 성형체



(a), (b), (c) ... Antibacterial resin
AA ... Weight (%)
BB ... Temperature (°C)

(57) **Abstract:** The present specification relates to an antibacterial resin and a molded body comprising same, the antibacterial resin comprising a copolymer containing: a first unit derived from a monomer represented by chemical formula 1; and a second unit derived from an alkyl acrylate or alkyl methacrylate.

(57) **요약서:** 본 명세서는 화학식 1 로 표시되는 단량체로부터 유래되는 제1 단위; 및 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 항균 수지, 및 이를 포함하는 성형체에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 항균 수지 및 이를 포함하는 성형체

기술분야

[1] 본 출원은 본 출원은 2023년 6월 26일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0082165호 및 2024년 6월 3일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2024-0072520호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[2] 본 명세서는 항균 수지 및 이를 포함하는 성형체에 관한 것이다.

배경기술

[3] 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 다양하고, 자연계에 광범위하게 분포하고 있어 피해가 심각한 실정이다.

[4] 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 등의 원인이 될 수 있어 문제가 된다. 또한, 전자제품 및 생활용품 류의 표면에 서식하는 미생물의 경우 제품의 성능의 저하 요인이 될 수도 있다.

[5] 이에, 이러한 미생물에 의한 인간의 피해를 막기 위해 미생물의 증식을 억제하거나 혹은 미생물을 사멸하기 위한 다양한 항균 물질이 개발되고 있다.

[6] 이때, 항균성이 요구되는 제품의 재료나 최종 사용되는 상태에 따라, 요구되는 항균성의 정도나, 항균성을 부여하기 위한 재료의 요건이 다르다.

[7] 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. 상기 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 있다.

[8] 이와 같이 박테리아 증식을 억제하는 항균제 등을 수지에 도입함에 있어, 우수한 박테리아 증식 억제 특성을 나타내면서도, 인체에 무해하고, 경제성을 충족하면서, 고분자 수지의 기본적인 물성을 저하시키지 않는 항균제 성분을 선택하여 도입하는 것은 그리 용이하지 않았다.

[9] 하나의 예로 GPPS(general purpose poly styrene)은 투명하면서도 강도가 좋아 널리 사용되고 있다. GPPS에 항균력을 부가하기 위해서는 무기계 항균제(Cu, Ag 등)을 첨가하는데, 이때 첨가 방식에 따라 지속성이 저하되며, 사용 물질에 따른 독성으로 인한 문제점이 발생한다.

[10] 이에, 다양한 제품의 각각에 적용하기에 적합한 고항균성 재료이면서, 항균 물질이 유출되지 않아 인체에 무해한 재료의 개발이 필요한 상황이다.

발명의 상세한 설명

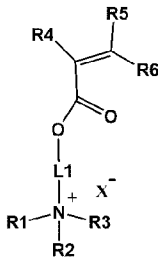
기술적 과제

[11] 본 명세서는 항균 수지 및 이를 포함하는 성형체를 제공한다.

과제 해결 수단

[12] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로부터 유래되는 제1 단위; 및 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위;를 포함하는 공중합체를 포함하는 항균 수지를 제공한다.

[13] [화학식 1]

[14] 

[15] 상기 화학식 1에 있어서,

[16] L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[17] R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,

[18] R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고,

[19] X는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 타르트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이다.

[20] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 전술한 항균 수지를 포함하거나, 이로부터 제조된 성형체를 제공한다.

발명의 효과

[21] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 항균성이 우수하다.

[22] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 짧은 시간 내에 항균성을 발휘할 수 있다.

[23] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 항균 재료의 사용량에 따른 항균력 변화가 적으므로, 제품에 적용시 비의도적으로 농도의 불균일이 발생하는 경우에도 예측한 범위 내의 항균성을 나타낼 수 있다. 따라서, 항균성이 특정 범위 내로 제어되어, 안전하게 우수한 항균성을 부여할 수 있다.

[24] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 저독성을 갖는 바, 안전성 문제를 해결할 수 있다.

[25] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 항균 물질의 유출로 인한 안전성 문제를 해결할 수 있다.

[26] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따른 항균 수지는 열 저항성이 우수하여 고온 공정 후에도 항균력이 유지될 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 제조예 1에서 제조된 단량체 1-1'의 NMR 측정 결과를 나타낸 도이다.

[28] 도 2는 제조예 1, 2 및 비교 제조예 1에서 제조된 항균수지 1, 2 및 A 각각에 대한 TGA 측정 결과를 나타낸 도이다.

[29] 도 3 (a)는 제조예 1 및 비교 제조예 1에서 제조된 항균수지 1 및 A를 각각 180℃에서 열처리한 후의 모습을 나타낸 도이다.

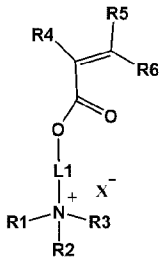
[30] 도 3 (b)는 제조예 1 및 비교 제조예 1에서 제조된 항균수지 1 및 A를 각각 220℃에서 열처리한 후의 모습을 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 명세서를 상세히 설명한다.

[32] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로부터 유래되는 제1 단위; 및 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위;를 포함하는 공중합체를 포함하는 항균 수지를 제공한다.

[33] [화학식 1]

[34] 

[35] 상기 화학식 1에 있어서,

[36] L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[37] R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,

[38] R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고,

[39] X는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 타르트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이다.

[40] 박테리아(세균)는 확인된 것만 5천 종이 넘을 정도로 다양한 종류가 존재한다. 구체적으로, 산소를 요구하는 정도에 따라 호기성균, 통성균 및 혐기성 세균으로 나뉠 수 있으며, 모양도 공모양, 막대모양, 나선모양 등 다양하게 나뉜다. 따라서, 한 종류의 항균제가 다양한 박테리아의 세포막 및/또는 세포벽을 손상시키거나 변성시킬 수 있는 물리적 및/또는 화학적 메커니즘을 가지는 것이 쉽지 않다.

[41] 종래에는 재료에 항균력을 부여하기 위해 항균제를 폴리머와 단순 혼합하였으며, 이때에는 무기계 항균제 또는 유기계 항균제가 사용되었다. 상기 무기계 항균제는 고가이며, 재료의 변색을 쉽게 유발하며, 압출이나 사출 등의 가공 과정에서 폴리머의 물리적 특성을 저하시킬 수 있다. 또한, 무기계 항균제는, 항균 즉효성이 낮은 단점을 가지고 있다.

[42] 상기 유기계 항균제 그 자체는 인체에 대한 안정성이 좋지 않고, 열 안정성 등이 좋지 않아서 항균 지속성이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 중합성의 유기계 항균제를 폴리머의 중합에 적용하면, 중합 효율 내지 전환율이 떨어지거나, 폴리머의 고유의 장점이 훼손되는 경우가 많다는 문제점이 있다.

[43] 반면, 본 발명에 따른 항균 수지는 무기계 항균제를 포함하지 않아 변색 및 투명도 저하 등의 단점을 극복 가능하다. 또한, 항균 물질이 항균 수지 자체에서 별도의 물질로 포함되는 것이 아니라 단량체로서 중합되어 중합체 내 주쇄를 이루는 반복단위로 포함되는 바 용출될 우려가 없어 인체 안정성이 우수하고, 항균 지속성이 유지된다는 장점이 있다. 즉, 본 발명의 항균 수지는 우수한 항균성과 항균 지속성을 가지는 효과를 나타낸다.

[44] 한편, 통상 폴리머는 적용 과정에서 사출 혹은 압출 등 고온에서의 성형 공정을 거치는 경우가 많고, 공지된 항균성 폴리머는 대부분 상기 과정에서 항균성이 저하되거나, 소실되는 문제점이 있다. 반면, 본 발명의 항균 수지는 특정 음이온을 적용함으로써 상기와 같은 고온의 성형 공정을 거친 후에도 항균성이 유지될 수 있다.

[45] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[46] 본 명세서에 있어서, "단량체"는 화합물이 중합반응에 의해서 고분자 화합물로 전환될 수 있는 단위 화합물를 의미하고, 이로부터 유래된 구조들이 중합체 또는 공중합체 내의 반복 단위가 될 수 있다. 구체적으로, 이는 해당 화합물이 중합되어 중합체 내에 결합된 상태로, 해당 화합물의 구조에서 2 이상의 치환기의 전부 또는 일부가 탈락되고, 그 위치에 중합체의 다른 단위와 결합하기 위한 라디칼이 위치하는 것을 의미한다. 이 때, 해당 화합물은 임의의 순서로 중합되어 중합체 내에 결합된 상태로 포함될 수 있다.

[47] 본 명세서에서, 상기 "유래"란 화합물 내의 인접한 적어도 2개의 원소간의 결합이 끊기거나, 수소 또는 치환기가 떨어져 나가면서 새로운 결합이 발생하는 것을 의미하며, 상기 화합물로부터 유래된 단위는 중합체의 주쇄 및 측쇄 중 하나 이상을 형성하는 단위를 의미할 수 있다. 상기 단위는 중합체 내 주쇄에 포함되어 중합체를 구성할 수 있다.

[48] 본 명세서에 있어서, "중량평균분자량"이란 분자량이 균일하지 않고 어떤 고분자 물질의 분자량이 기준으로 사용되는 평균 분자량 중의 하나로, 분자량 분포가 있는 고분자 화합물의 성분 분자종의 분자량을 중량 분율로 평균하여 얻어지는 값이다.

[49] 본 명세서에 있어서, "제1", "제2" 등의 용어는 다양한 구성 요소드을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[50] 본 명세서에 있어서, 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

[51] 본 명세서에 있어서, 물성 중에서 온도가 그 물성에 영향을 주는 물성은, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 상온에서 측정한 물성이다.

[52] 본 명세서에 있어서, "상온"은 가온 및 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서, 예를 들면, 약 10℃ 내지 30℃의 범위 내의 어느 한 온도, 예를 들면, 약 15℃, 약 18℃, 약 20℃, 약 23℃, 또는 약 25℃ 정도의 온도를 의미한다. 또한, 본 명세서에서 특별히 달리 규정하지 않는 한 온도의 단위는 ℃이다.

[53] 본 명세서에 있어서, 물성 중에서 압력이 그 결과에 영향을 미치는 경우에는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 해당 물성은 상압에서 측정한 물성이다.

[54] 본 명세서에 있어서, "상압"은 가압 및 감압되지 않은 자연 그대로의 압력으로서 통상 약 1 기압(약 700 내지 800 mmHg 정도) 정도를 상압으로 지칭한다.

[55] 본 명세서에 있어서, 물성 중에서 습도가 그 결과에 영향을 미치는 경우에는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 해당 물성은 상기 상온 및 상압 상태에서 특별히 조절되지 않은 습도에서 측정한 물성이다.

[56] 본 명세서에 있어서, "알킬기"는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 60인 것이 바람직하다. 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 30이다. 상기 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

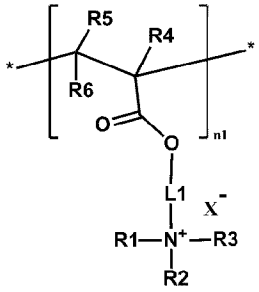
[57] 본 명세서에 있어서, "알킬렌기"는 알킬기에 결합 위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 알킬기의 설명이 적용될 수 있다.

[58] 본 명세서에 있어서, "*"은 공중합체 내 부착 지점을 의미한다. 이때, 부착 지점은 동일한 단위끼리 부착되는 지점일 수 있으며, 다른 단위와 부착되는 지점일

수도 있다. 일 예로, 하기 화학식 1-A에서 *은 제1 단위끼리 부착되는 부분, 및 제1 단위와 제2 단위가 부착되는 부분 모두를 의미한다.

[59] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 하기 화학식 1-A로 표시된다.

[60] [화학식 1-A]

[61] 

[62] 상기 화학식 1-A에 있어서,

[63] L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[64] R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,

[65] R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고,

[66] X는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 테트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이고,

[67] n1은 1 내지 10,000의 정수이고,

[68] *은 공중합체 내의 부착지점이다.

[69] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위에 포함된 4급 암모늄 양이온은 주쇄에 연결된 링커(L1)와 3개의 말단기(R1 내지 R3)를 갖는다.

[70] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

[71] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬렌기이다.

[72] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이다.

[73] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 메틸렌기; 에틸렌기; 또는 프로필렌기이다.

[74] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 에틸렌기이다.

[75] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 탄소수 5 내지 20의 알킬기이다.

[76] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R3 중 어느 하나는 탄소수 5 내지 20의 직쇄의 알킬기이다. 이때, 상기 R1 내지 R3가 모두 탄소수 5개 미만의 알킬기일 경우, 항균성을 나타내지 않는 문제가 있고, R1 내지 R3 중 하나라도 탄소수 20개 초과의 알킬기일 경우 공중합체 제조를 위한 출발 물질이 용매에 용해되지 않아 합성이 불가능한 문제점이 있다.

[77] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, 나머지 하나는 탄소수 5 내지 20의 알킬기이다.

[78] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R3 중 탄소수 5 내지 20의 알킬기가 아닌 다른 2개는 서로 동일하다.

[79] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R3 중 2개는 각각 메틸기이고, 나머지 하나는 탄소수 5 내지 20의 알킬기이다.

[80] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R1은 탄소수 5 내지 20의 알킬기이다.

[81] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R2 및 R3은 각각 메틸기이고, R1은 탄소수 5 내지 20의 알킬기이다.

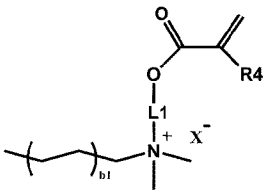
[82] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이다.

[83] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5 및 R6는 각각 수소이다.

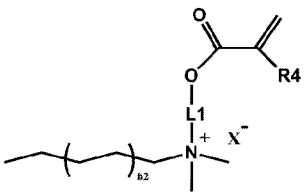
[84] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R4는 수소 또는 메틸기이다.

[85] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 또는 1-2이다.

[86] [화학식 1-1]

[87] 

[88] [화학식 1-2]

[89] 

[90] 상기 화학식 1-1 및 1-2에 있어서,

[91] L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[92] R4는 수소 또는 메틸기이고,

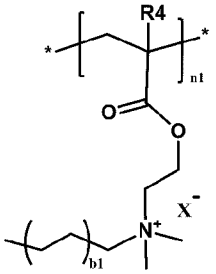
[93] b1은 2 내지 9의 정수이고,

[94] b2는 1 내지 8의 정수이고,

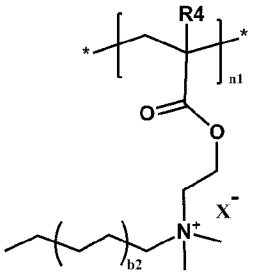
[95] X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 타르트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이다.

[96] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 하기 화학식 1-A-1 또는 1-A-2이다.

[97] [화학식 1-A-1]

[98] 

[99] [화학식 1-A-2]

[100] 

[101] 상기 화학식 1-A-1 및 1-A-2에 있어서,

[102] R4는 수소 또는 메틸기이고,

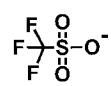
[103] b1은 2 내지 9의 정수이고,

[104] b2는 1 내지 8의 정수이고,

[105] X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 테트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이고,

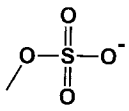
[106] n1은 1 내지 10,000의 정수이고,

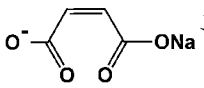
[107] *은 공중합체 내의 부착지점이다.

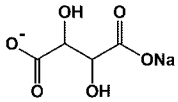
[108] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethanesulfonate)는 $CF_3SO_3^-$ 또는 로 표시된다.

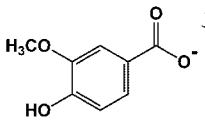
[109] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 메탄술포네이트(methanesulfonate)는 $CH_3SO_3^-$ 또는 로 표시된다.

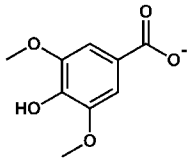
[110] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)는 BF_4^- 또는  로 표시된다.

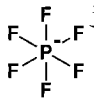
[111] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 메틸설페이트(methylsulfate)는 $CH_3OSO_3^-$ 또는  로 표시된다.

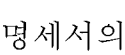
[112] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 말레이트(maleate)는  로 표시된다.

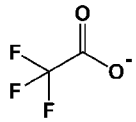
[113] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 타르트레이트(tartrate)는  로 표시된다.

[114] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 바닐레이트(vanillate)는  로 표시된다.

[115] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 시링게이트(syringate)는  로 표시된다.

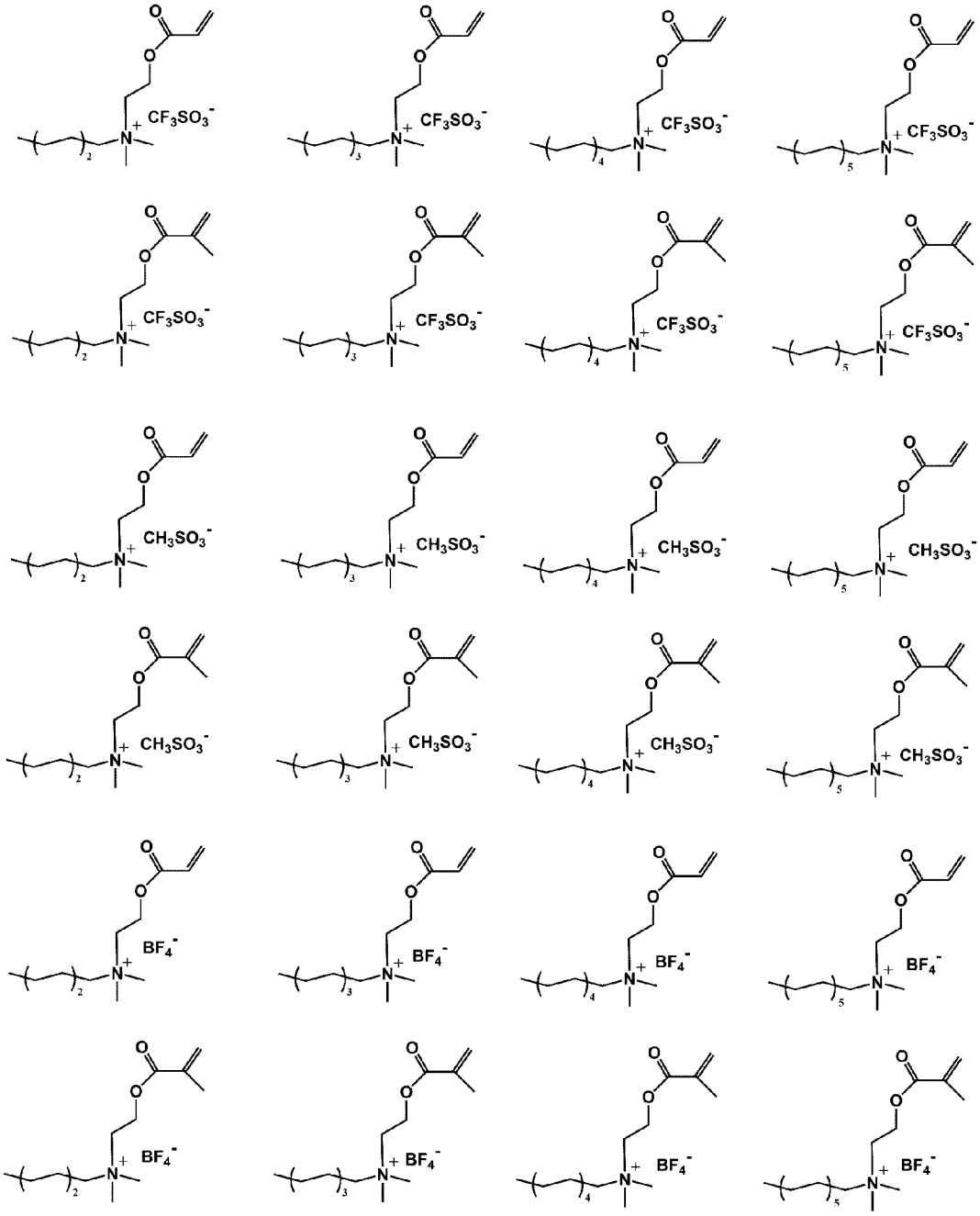
[116] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)는 PF_6^- 또는  로 표시된다.

[117] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 티오시아네이트(thiocyanate)는 SCN^- 또는  로 표시된다.

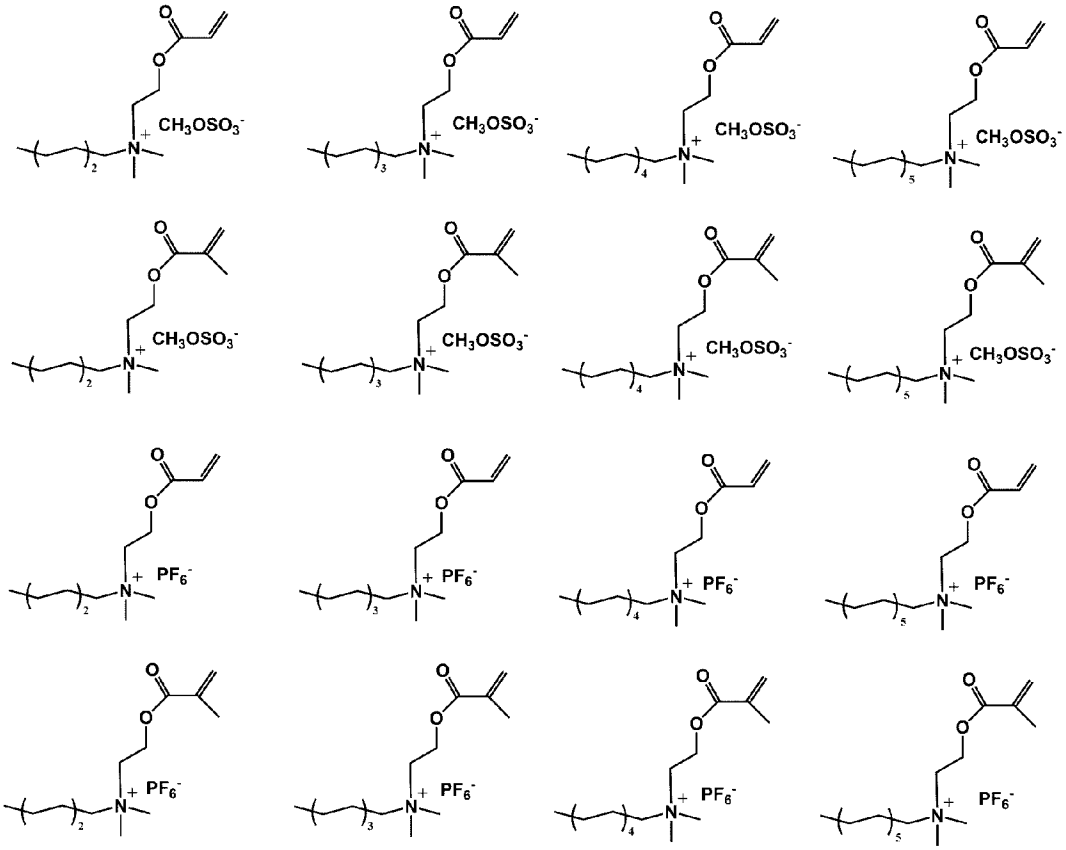
[118] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 트리플루오로아세테이트(trifluoroacetate)는 CF_3COO^- 또는  로 표시된다.

[119] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 구조 중 어느 하나이다.

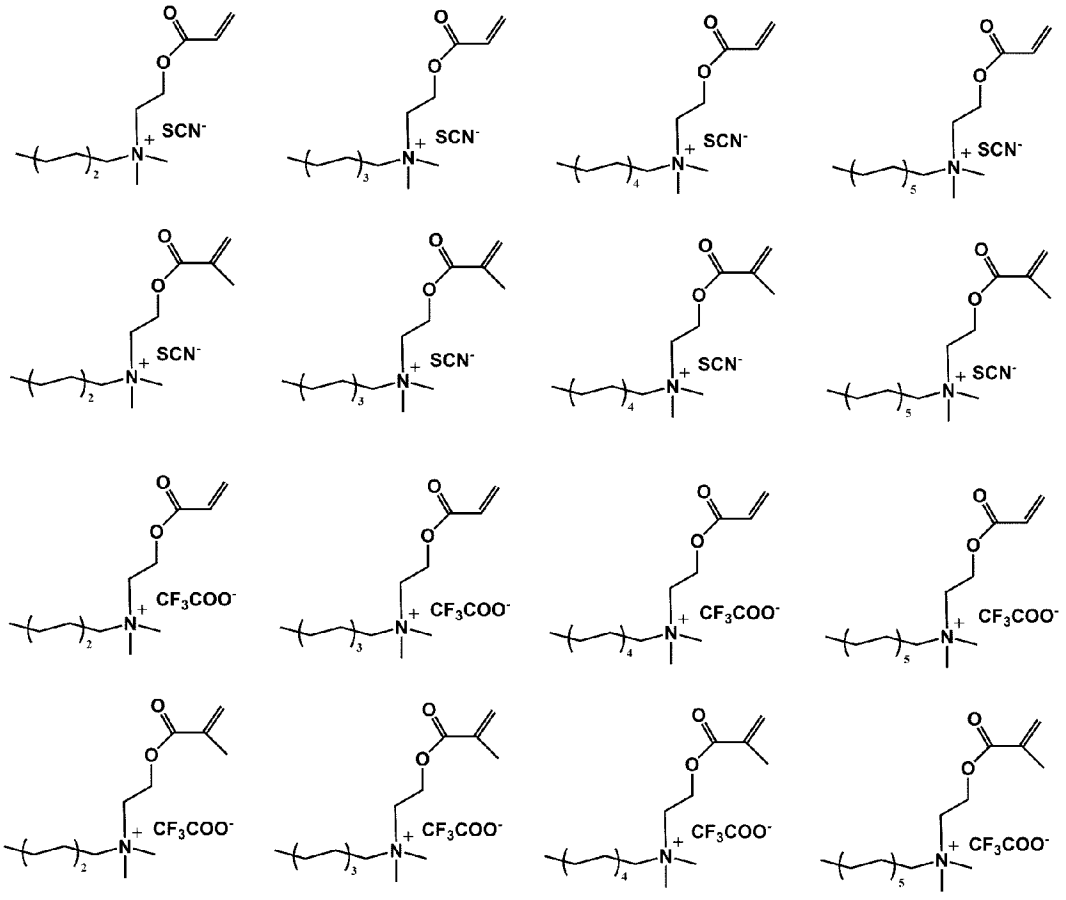
[120]



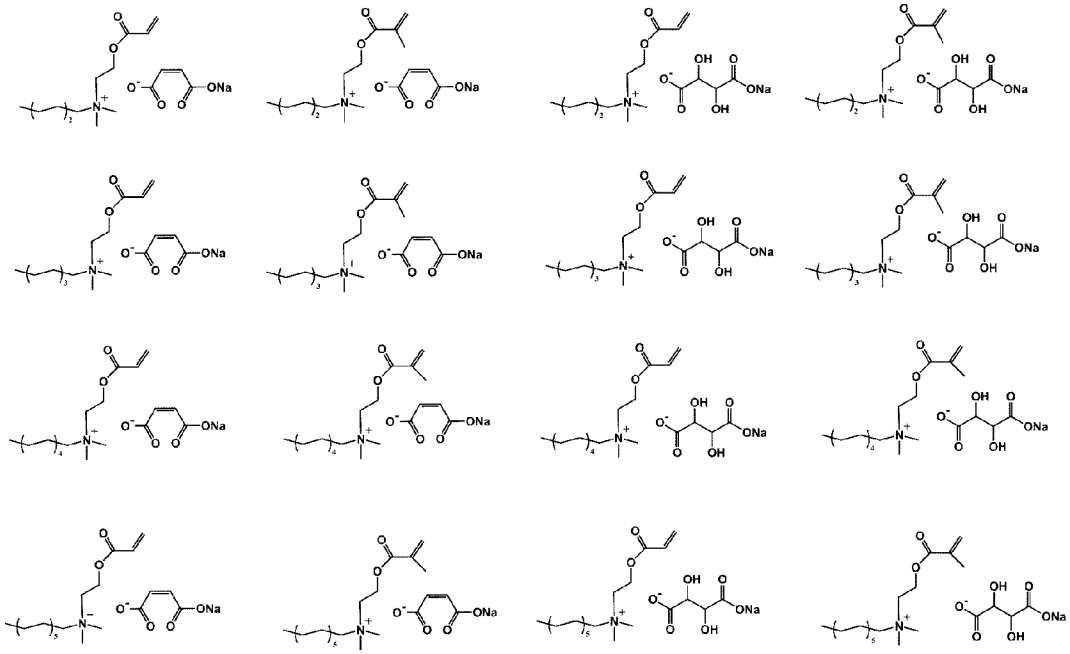
[121]



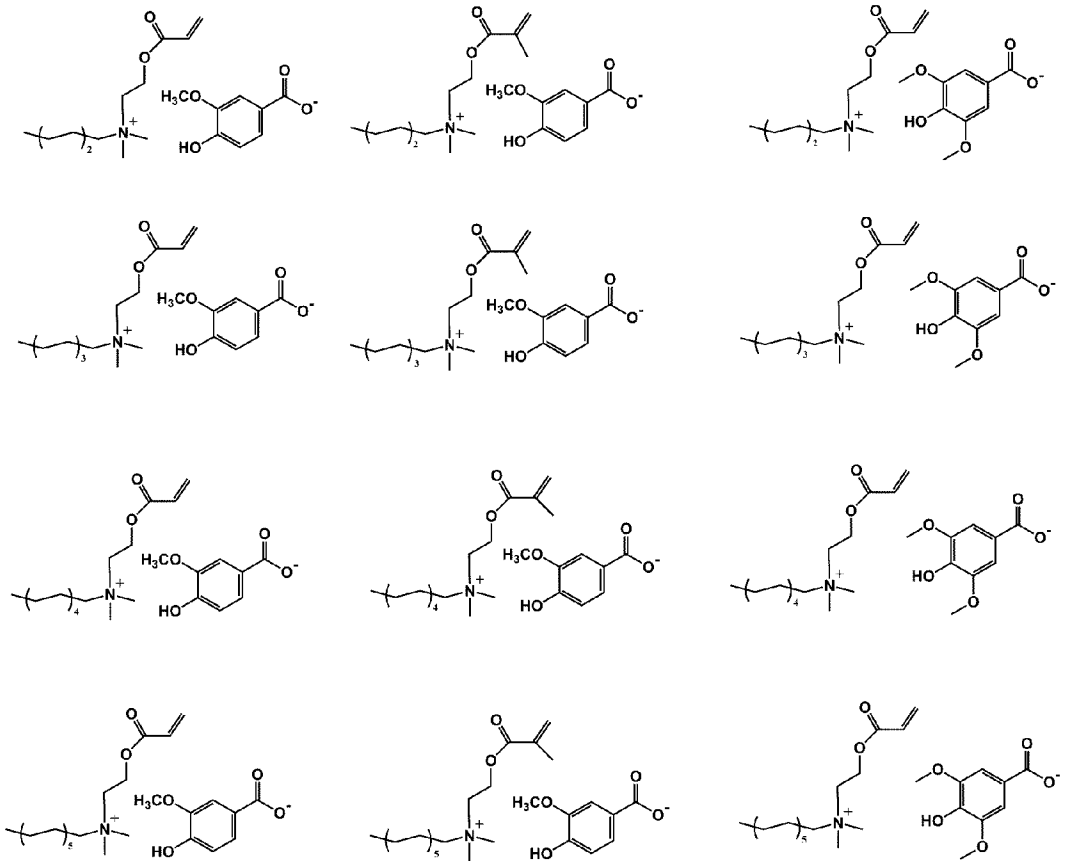
[122]

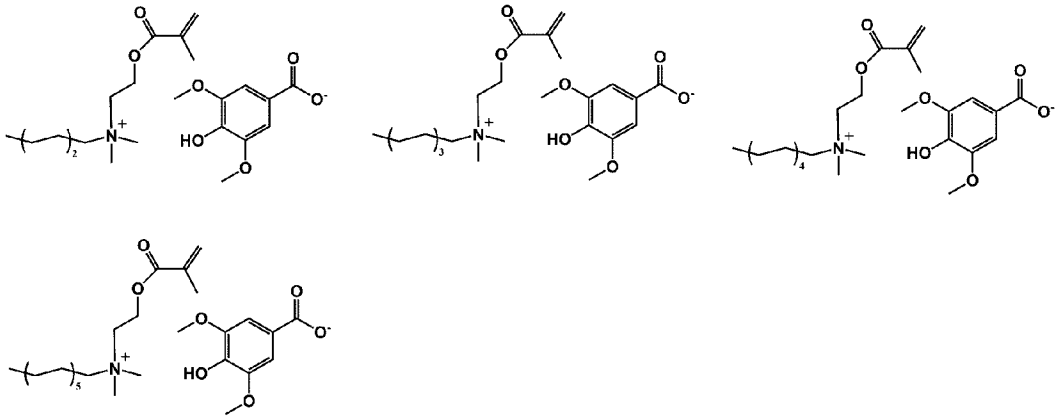


[123]



[124]



[125] 

[126] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 n1은 3 내지 10,000의 정수이다. 구체적으로, 10 내지 8,000의 정수, 20 내지 5,000의 정수, 20 내지 1,000의 정수, 또는 20 내지 500의 정수이다.

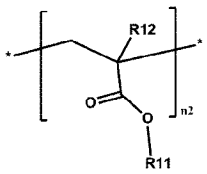
[127] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 항균 물질이다. 즉, 상기 공중합체는 상기 제1 단위를 포함함으로써, 항균성을 나타낸다. 구체적으로, 상기 공중합체는 상기 제1 단위를 포함함으로써, 박테리아(그람양성균, 그람음성균 및 대장균 중 적어도 하나)에 대하여 항균성을 나타낸다. 보다 구체적으로, 일반적으로 박테리아 등의 세포벽은 음전하로 하전되어 있는 경우가 많다. 상기 제1 단위에서 특정 탄소수의 알킬기를 갖는 4급 암모늄의 양이온이 박테리아의 세표벽에 정전기적으로 흡착하게 되고, 이후 소수성을 나타내는 4급 암모늄염의 알킬기(R1~R3)와의 상호 작용에 의해 박테리아의 세포 표층 구조가 코팅 및/또는 파괴되어 항균성을 나태낼 수 있다.

[128] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위는 아크릴레이트기의 이중결합이 깨지면서 반복 단위를 이루는 구조일 수 있다.

[129] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 세틸메타크릴레이트, 또는 스테아릴메타크릴레이트일 수 있다. 바람직하게는, 메틸메타크릴레이트일 수 있다.

[130] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2로 표시된다.

[131] [화학식 2]

[132] 

[133] 상기 화학식 2에 있어서,

[134] R11은 알킬기이고,

[135] R12는 수소 또는 메틸기이며,

[136] n2는 1 내지 10,000의 정수이고,

[137] *은 공중합체 내의 부착지점이다.

[138] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 n2는 3 내지 10,000의 정수이다. 구체적으로, 10 내지 8,000의 정수, 20 내지 5,000의 정수, 20 내지 1,000의 정수, 또는 20 내지 500의 정수이다.

[139] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 공중합체는 상기 제2 단위를 포함함으로써, 유리전이온도(Tg)를 나타낸다. 이에 따라 압출, 사출과 같은 가공 공정에서의 공정성이 향상된다. 또한, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 다른 고분자와의 혼화성이 개선된다.

[140] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 공중합체는 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 또는 블록 공중합체이다. 구체적으로, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체이다.

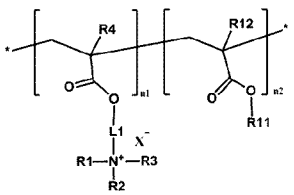
[141] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위 및 제2 단위는 공중합체의 주쇄에 포함된다.

[142] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 공중합체의 주쇄에 포함되고, 상기 제2 단위는 공중합체의 측쇄에 포함된다.

[143] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 공중합체의 측쇄에 포함되고, 상기 제2 단위는 공중합체의 주쇄에 포함된다.

[144] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함한다.

[145] [화학식 3]

[146] 

[147] 상기 화학식 3에 있어서,

[148] L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[149] R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,

[150] R11은 알킬기이고,

[151] R4 및 R12는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,

[152] X는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 테트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이고,

[153] n1 및 n2는 각각 1 내지 10,000의 정수이고,

[154] *은 공중합체 내의 부착지점이다.

[155] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체로부터 유래되는 제1 단위; 및 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위;를 포함하는 공중합체는 상기 화학식 3으로 표시된다.

[156] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[157] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬기이다.

[158] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 메틸기; 에틸기; 또는 프로필기이다.

[159] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 공중합체는 중량평균분자량(Mw: Weight Average Molecular Weight)이 10,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있다. 상기 공중합체의 중량평균분자량이 10,000 g/mol 미만인 경우 일부 분자가 중합체의 형태가 아닌 단량체나 혹은 올리고머 형태로 존재할 수 있어 쉽게 용출될 수 있으며, 나아가 낮은 분자량으로 인해 인체에 흡수되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 공중합체의 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol을 초과하는 경우 가공성에 문제가 있을 수 있다.

[160] 보다 구체적으로, 상기 공중합체는 중량평균분자량(Mw; g/mol)이 10,000 이상, 15,000 이상, 20,000 이상, 23,000 이상, 또는 25,000 이상이면서, 1,000,000 이하, 500,000 이하, 300,000 이하, 100,000 이하, 50,000 이하, 40,000 이하, 또는 35,000 이하일 수 있다.

[161] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 항균 수지의 수평균분자량(Mn: Number Average Molecular Weight)은 10,000 g/mol 내지 800,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 항균 수지의 수평균분자량(Mn; g/mol)은 15,000 이상, 20,000 이상, 25,000 이상, 30,000 이상, 35,000 이상 또는 40,000 이상이면서, 150,000 이하, 100,000 이하, 90,000 이하, 또는 80,000 이하일 수 있다.

[162] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 공중합체의 중량평균분자량(Mw)은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 Calibration용 표준 시료로 사용한 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 공중합체 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 PMMA 스탠다드(Standard) 8종을 이용하여 검량선을 작성 한 후 이를 기준으로 산출될 수 있다.

[163] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)가 1 내지 3의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 분자량 분포는 다른 예시에서 1.1 이상, 1.2 이상, 1.3 이상 또는 1.4 이상이거나, 2.8 이하, 2.6 이하, 2.4 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하 또는 1.6 이하일 수 있다.

[164] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 공중합체는 항균력을 나타내는 항균성 공중합체이다.

[165] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지의 중량평균분자량, 수평균분자량 및 분자량 분포는 상기 공중합체와 동일할 수 있다.

[166] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 상기 공중합체 내 제1 단위와 제2 단위의 몰비는 10:90 내지 80:20이다.

[167] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단위는 상기 공중합체 내의 제1 단위 및 제2 단위 총 몰수에 대하여 10몰% 내지 80몰% 포함된다. 상기 제1 단위의 함량이 10몰% 미만일 경우 충분한 항균 효과를 나타내기 어렵고, 상기 제1 단위의 함량이 80몰% 초과일 경우, 가공성이 저하되어 실생활에 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[168] 보다 구체적으로, 상기 제1 단위는 상기 공중합체 내의 제1 단위 및 제2 단위 총 질량에 대하여 10질량% 이상, 15질량% 이상, 20질량% 이상, 25질량% 이상, 또는 30질량% 이상이면서, 75질량% 이하, 70질량% 이하, 60질량%, 또는 50질량% 이하로 포함된다.

[169] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 그람양성균, 그람음성균 및 곰팡이균 중 적어도 하나에 대해 항균성을 나타낸다.

[170] 본 명세서에 있어서, 그람양성균은 그람염색법으로 염색하면 보라색으로 염색되는 박테리아를 총칭하는 것으로, 그람양성균의 세포벽은 여러 겹의 펩티도글리칸으로 구성되어 있어 크리스탈 바이올렛과 같은 염기성 염료로 염색한 후 에탄올을 처리해도 탈색되지 않고 보라색을 나타내게 된다.

[171] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 그람양성균은 엔터로코쿠스 페칼리스(Enterococcus faecalis), 포도상구균(Staphylococcus aureus), 폐렴연쇄상구균(Streptococcus pneumoniae), 장구균(Enterococcus faecium) 및 유산연쇄상구균(Lactobacillus lactis) 중에서 선택된다. 구체적으로, 전술한 예시 중에서 선택되는 어느 하나이나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[172] 본 명세서에 있어서 그람음성균은 그람염색법으로 염색하면 붉은색으로 염색되는 박테리아를 총칭하는 것으로, 그람양성균에 비해 상대적으로 적은 양의 펩티도글리칸을 갖는 세포벽을 갖는 대신 지질다당질, 지질단백질 및/또는 다른 복잡한 고분자물질로 구성된 외막을 갖는다.

[173] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 그람음성균은 프로테우스 미라빌리스(Proteus mirabilis), 대장균(Escherichia coli), 티푸스균(Salmonella typhi), 녹농균

(Pseudomonas aeruginosa) 및 콜레라균(Vibrio cholerae) 중에서 선택된다. 구체적으로, 전술한 예시 중에서 선택되는 어느 하나이나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[174] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 곰팡이균은 Candida albicans일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[175] 상기 공중합체의 박테레아에 대한 항균성 평가는 JIS Z 2801(플라스틱 및 비다공성 표면에서 항균 활성 측정) 또는 ASTM E2149(Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions)에 의거하여 측정할 수 있다.

[176] 구체적으로, 상기 항균성은 하기와 같은 ASTM E2149에 의하여 측정할 수 있다.

[177] 항균 수지 1g을 250mL 삼각플라스크에 넣은 뒤 $2x10^5$ CFU/mL의 E.coli ATCC 25922 균주가 접종된 인산완충생리식염수(PBS) 50mL를 주입하고, 35℃가 유지되는 진탕 배양기에서 1시간 동안 배양한다. 상기 배양 용액을 10배 및 100배 희석하여 아가 배지 플레이트에 도말한다. 상기 도말한 아가 배지 플레이트를 37℃에서 24시간 내지 48시간 동안 정치 배양한다. 상기 희석된 샘플의 CFU수를 기초로 하기 수학식 1을 계산하여 항균력을 도출한다.

[178] [수학식 1]

[179]

$$\text{항균력}(\%) = \left(1 - {A_{Sample}}\Big/{A_{Reference}}\right) \times 100$$

A_{Sample} = 항균 수지를 첨가하여 배양한 배지의 미생물 농도

$A_{Reference}$ = 항균 수지를 첨가하지 않고 배양한 배지의 미생물 농도

[180] 본 명세서에 있어서, 항균성을 나타낸다는 것은 상기 방법에 의거하여 측정한 항균력, 다시 말하여 정균 감소율이 99% 이상인 경우를 의미한다.

[181] 구체적으로, 상기 항균 수지의 ASTM E2149에 따라 측정한 박테레아의 정균 감소율은 99.1% 이상, 99.5% 이상, 또는 99.9% 이상이면서 100% 이하일 수 있다.

[182] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 그람양성균에 대하여 상기 ASTM E2149에 의해 측정한 항균력이 99% 이상이다.

[183] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화합물은 그람음성균에 대하여 상기 ASTM E2149에 의해 측정한 항균력이 99% 이상이다.

[184] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화합물은 곰팡이균에 대하여 ASTM E2149에 의해 측정한 항균력이 99% 이상이다.

[185] 본 명세서에 있어서, "CFU(Colony Forming Unit)"는 집락형성단위를 의미하며, CFU/mL는 1mL 당 CFU 수를 의미한다.

[186] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 방법 1에서 측정된 CFU 값을 수학식 1의 A 값(미생물 농도)으로 도입한다.

[187] 상기 그람양성균, 그람음성균 및 곰팡이 균주들은 접촉 시 다양한 질병을 유발할 수 있을 뿐 아니라, 2차 감염 또한 일으킬 수 있으므로, 하나의 화합물을 사용

하여 상기 그람양성균, 그람음성균 및 곰팡이 모두에 대해 항균성을 나타내는 것이 바람직하다.

[188] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 1차 열분해 온도가 200℃ 이상이다.

[189] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 내열성을 나타낸다. 본 명세서에 있어서, 내열성을 나타낸다는 것은, 1차 열분해 온도가 200℃ 이상인 것을 의미한다.

[190] 본 명세서에 있어서, 열분해 온도는 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하여 측정할 수 있다.

[191] 구체적으로, 열분해 온도는 다음과 같은 구간별 온도 조건을 설정한 TGA를 질소 대기 환경에서 측정하여 확인할 수 있다.

[192] 단계 1) 30℃부터 110℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[193] 단계 2) 110℃에서 10분간 유지

[194] 단계 3) 110℃에서 50℃까지 10℃/min의 속도로 냉각

[195] 단계 4) 50℃에서 600℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[196] 상기 구간들에서 4단계의 질량 감소 곡선 중 첫 번째 온도 감소 구간을 1차 열분해 온도로 정하였다. 구체적으로, 열분해 온도는 TGA로 측정한 질량 감소 곡선 중 시작 질량 기준선과 첫번째 질량 감소 구간에서의 최대 기울기점의 정절(tangent)선 간의 외삽 교차점으로 정의하였다.

[197] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 1차 열분해 온도의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 500℃ 이하, 480℃ 이하, 또는 450℃ 이하일 수 있다.

[198] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 항균 수지의 유리전이 온도(Tg)는 80℃ 이상이다.

[199] 본 명세서에 있어서, 유리전이 온도는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 사용하여 측정할 수 있다.

[200] 구체적으로, 유리전이 온도는 다음과 같은 구간별 온도 조건을 설정한 DSC를 측정하여 확인할 수 있다.

[201] 단계 1) 30℃부터 200℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[202] 단계 2) 200℃에서 5분간 유지

[203] 단계 3) 200℃에서 -50℃까지 -10℃/min의 속도로 냉각

[204] 단계 4) -50℃에서 5분간 유지

[205] 단계 5) -50℃에서 200℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[206] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유리전이 온도의 상한은 제한되지 않으며, 예를 들어, 150℃ 이하, 140℃ 이하, 또는 130℃ 이하일 수 있다.

[207] 상기 항균 수지는 전술한 열분해 온도 및 유리 전이 온도를 가짐으로써, 압출, 사출 등의 공정에서 가공성이 향상되는 효과를 나타낸다.

[208] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 단량체(이하, 제1 단량체); 및 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트(이하, 제2 단량체)를 공중합하여 제조될 수 있다.

[209] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 항균 수지는 중합 개시제의 존재 하에서 중합될 수 있다. 이러한 중합 개시제는 중합 방법에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 열중합 방법을 이용할 경우에는 열중합 개시제를 사용하고, 광중합 방법을 이용할 경우에는 광중합 개시제를 사용하며, 혼성 중합 방법(열 및 광을 모두 사용하는 방법)을 이용할 경우에는 열중합 개시제와 광중합 개시제를 모두 사용할 수 있다. 다만, 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 광 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 사용할 수도 있다.

[210] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 예컨대, 상기 광중합 개시제는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α-aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[211] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광중합 개시제는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체의 총합 100 중량부에 대하여 0.001 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 함량이 0.001 중량부 미만일 경우 중합속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 함량이 1 중량부를 초과하면 중합체의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 광중합 개시제는 상기 단량체들의 총합 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상, 또는 0.01 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상이고, 0.5 중량부 이하, 또는 0.3 중량부 이하의 양으로 포함될 수 있다.

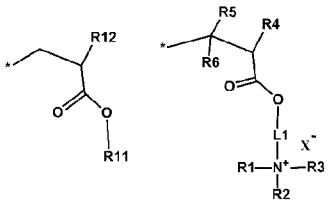
[212] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 열중합 개시제는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $K_2S_2O_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;$(NH_4)_2S_2O_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride),

2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutylonitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p. 203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[213] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 열중합 개시제는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체의 총합 100 중량부에 대하여 0.001 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 개시제의 함량이 0.001 중량부 미만이면 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 함량이 3 중량부를 초과하면 중합체의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다. 보다 구체적으로 상기 열중합 개시제는 상기 단량체들의 총합 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상, 또는 0.01 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상이고, 3 중량부 이하, 2.5 중량부 이하, 또는 2.3 중량부 이하의 양으로 포함될 수 있다.

[214] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 공중합체의 말단기는 상기 제1 단위, 상기 제2 단위 및 공중합체 제조시 사용된 개시제로부터 유래되는 구조일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 단위 및 상기 제2 단위에서 결합 위치가 한 개이거나, 사용된 개시제의 절반에 해당하는 구조일 수 있다.

[215] 예컨대, 상기 공중합체의 말단기는 하기 구조 중 어느 하나이다.

[216] 

[217] 상기 구조에 있어서, L1, R1 내지 R6, R11, R12 및 X^-는 화학식 1 및 2에서 정의한 것과 일치하고, *은 공중합체에 부착되는 부분이다.

[218] 상기 제1 단량체, 제2 단량체의 및 중합 개시제는 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다.

[219] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루

엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N, N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[220] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 단량체 및 제2 단량체의 공중합은 통상 알려진 방법이면 특별한 구성의 한정이 없이 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 공중합은 60℃ 내지 100℃, 또는 60℃ 내지 90℃의 온도에서 1시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 반응이 완료되면 제조된 중합물을 추출 및 건조하여 최종적으로 원하는 공중합체를 얻을 수 있다.

[221] 본 명세서의 일 실시상태는 전술한 항균 수지를 포함하거나, 이로부터 제조된 성형체를 제공한다.

[222] 본 명세서에 있어서, 성형체는 상기 항균 수지를 포함하는 재료, 항균 수지로부터 제조된 재료 또는 상기 항균 수지를 포함하는 제품을 의미한다.

[223] 구체적으로, 상기 성형체는 선도 유지용 재료, 페브릭 제품, 농업용 필름, 자동차 부품, 각종 사무 용품, 각종 포장 재료 및 의료 용품 중에서 선택되는 1종 이상이다.

[224] 보다 구체적으로, 상기 성형체는 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 및 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 페브릭 제품; 농업용 필름; 자동차용 내·외장재 등의 자동차 부품; 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; 및 의료용 필름, 의료용 테이프, 세포 배양용 팩 등의 의료 용품일 수 있다.

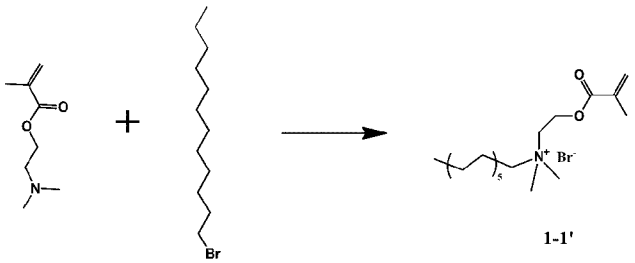
[225] 또한, 상기 성형체는 블로우 몰딩 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체, 시이트(sheet), 필름(film), 섬유, 모노필라멘트, 또는 부직포 등일 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[226] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 기술하는 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[227] **제조예 1. 항균 수지 1의 제조**

[228] **(1) 단량체 1의 제조**

[229] 

1-1'

[230] 2L 둥근바닥플라스크에 아세토니트릴 70mL, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 2mol, 1-브로모도데칸 2mol, p-메톡시페놀 0.32g을 투입하였다. 45℃에서 마그네틱 바를 이용하여 16시간 교반하여 아미노기에 알킬기를 치환하여 4급 암모늄염을 제조하는 반응을 진행하였다. 이후, 반응이 완료된 용액을 메틸터트-부틸에테르(MTBE) 10L에 넣어 추출을 진행하였다. 이후, 진공 필터를 이용하여 반응물을 걸러내고, 남아있는 MTBE를 완전히 제거하여 항균성 단량체 1-1'을 제조하였다.

[231] 도 1은 단량체 1-1'의 NMR 측정 결과를 나타낸 도이다.

[232] **(2) 항균 수지 1의 제조**

[233] 500mL 둥근바닥플라스크에 에탄올 188mL, 메틸메타크릴레이트(0.5M) 50g, 단량체 1-1' 60.9g 및 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) 2몰%를 투입하였다. 65℃에서 교반봉을 이용하여 16시간 교반하여 중합 반응을 진행하였다. 상온에서 반응이 완료된 용액에 아세토니트릴 50mL를 혼합하여 희석하고, 50wt% 농도의 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 2L에 넣어 침전하였다 이후, 진공 필터를 이용하여 고체 중합물을 걸러내고, 진공 건조를 통해 남아있는 용매를 완전히 제거하여 항균 수지 1을 제조하였다.

[234] **제조예 2.**

[235] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐트리플루오로메탄술포네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 2를 제조하였다.

[236] **제조예 3.**

[237] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐메탄술포네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 3을 제조하였다.

[238] **제조예 4.**

[239] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐메틸설페이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 4를 제조하였다.

[240] **제조예 5.**

[241] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐말레이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 5을 제조하였다.

[242] **제조예 6.**

[243] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐타르트레이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 6을 제조하였다.

[244] **제조예 7.**

[245] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐바닐레이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 7를 제조하였다.

[246] **제조예 8.**

[247] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐시링게이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 8을 제조하였다.

[248] **제조예 9.**

[249] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐헥사플루오로포스페이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 9를 제조하였다.

[250] **제조예 10.**

[251] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐티오시아네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 10을 제조하였다.

[252] **제조예 11.**

[253] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐트리플루오로아세테이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 11을 제조하였다.

[254] **비교 제조예 1.**

[255] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 물을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 A를 제조하였다.

[256] **비교 제조예 2.**

[257] 500mL 둥근바닥플라스크에 에탄올 188mL, 메틸메타크릴레이트(0.5M) 50g, 및 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) 2몰%를 투입하였다. 65℃에서 교반봉을 이용하여 16시간 교반하여 중합 반응을 진행하였다. 상온에서 반응이 완료된 용액에 아세토니트릴 50mL를 혼합하여 희석하고, 물 2L에 넣어 침전하였다 이후, 진공 필터를 이용하여 고체 중합물을 걸러내고, 진공 건조를 통해 남아있는 용매를 완전히 제거하여 단일 중합체인 PMMA를 제조하였다.

[258] **비교 제조예 3.**

[259] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐톨루엔술포네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 B를 제조하였다.

[260] **비교 제조예 4.**

[261] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐포스페이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 C를 제조하였다.

[262] **비교 제조예 5.**

[263] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐아세테이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 D를 제조하였다.

[264] **비교 제조예 6.**

[265] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐페닐아세테이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 E를 제조하였다.

[266] **비교 제조예 7.**

[267] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐살리실레이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 F를 제조하였다.

[268] **비교 제조예 8.**

[269] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐벤조에이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 G를 제조하였다.

[270] **비교 제조예 9.**

[271] 상기 제조예 1의 (2)에서 침전시 소듐테트라플루오로보레이트 수용액 대신 소듐벤질포스페이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 항균 수지 H를 제조하였다.

[272] 상기 제조예 1 내지 11 및 비교 제조예 1 내지 9에서 제조된 항균 수지의 음이온 종류를 하기 표 1에 기재하였다.

[273] **<실험예 1> 항균력 측정**

[274] 상기 제조예 1 내지 11 및 비교 제조예 1 내지 9에서 제조된 항균 수지 1 내지 11, 항균수지 A 내지 H 및 PMMA 각각의 항균력을 ASTM E 2179에 따라 측정하였다. 구체적인 측정 방법은 다음과 같다.

[275] 항균 수지 1g을 250mL 삼각플라스크에 넣은 뒤 $2x10^5$ CFU/mL의 E.coli ATCC 25922 균주가 접종된 인산완충생리식염수(PBS) 50mL를 주입하고, 35℃가 유지되는 진탕 배양기에서 1시간 동안 배양하였다. 상기 배양 용액을 10배 및 100배 희석하여 아가 배지 플레이트에 도말하였다. 상기 도말한 아가 배지 플레이트를

37℃에서 24시간 내지 48시간 동안 정치 배양하였다. 상기 희석된 샘플의 CFU수를 기초로 하기 수학식 1을 계산하여 항균력을 도출하였다.

[276] [수학식 1]

[277]

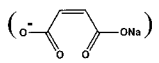
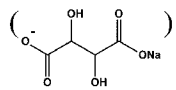
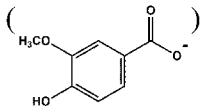
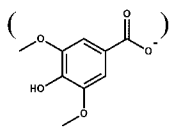
$$\text{항균력}(\%) = (1 - {A_{Sample}}/{A_{Reference}}) \times 100$$

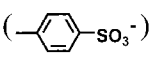
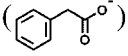
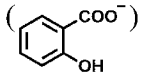
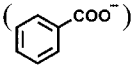
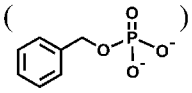
A_{Sample} = 항균 수지를 첨가하여 배양한 배지의 미생물 농도

$A_{Reference}$ = 항균 수지를 첨가하지 않고 배양한 배지의 미생물 농도

[278] 측정된 항균력을 하기 표 1에 기재하였다.

[279] [표1]

	사용된 물질	음이온 종류	항균력 (%)
실험예 1-1	항균 수지 1	테트라플루오로보레이트 (BF_4^-)	99.9 초과
실험예 1-2	항균 수지 2	트리플루오로메탄술포네이트 ($CF_3SO_3^-$)	99.9 초과
실험예 1-3	항균 수지 3	메탄술포네이트 ($CH_3SO_3^-$)	99.9 초과
실험예 1-4	항균 수지 4	메틸설페이트 ($CH_3OSO_3^-$)	99.9 초과
실험예 1-5	항균 수지 5	말레이트 	99.9 초과
실험예 1-6	항균 수지 6	타르트레이트 	99.9 초과
실험예 1-7	항균 수지 7	바닐레이트 	99.9 초과
실험예 1-8	항균 수지 8	시링게이트 	99.9 초과

실험예 1-9	항균 수지 9	헥사플루오로포스페이트 (PF_6^-)	99.9 초과
실험예 1-10	항균 수지 10	티오시아네이트 (SCN^-)	99.9 초과
실험예 1-11	항균 수지 11	트리플루오로아세테이트 (CF_3COO^-)	99.9 초과
비교예 1-1	항균 수지 A	Br^-	99.9 초과
비교예 1-2	PMMA	-	0
비교예 1-3	항균 수지 B	톨루엔술포네이트 ()	98.8
비교예 1-4	항균 수지 C	포스페이트 ($Na_2PO_4^-$)	98.5
비교예 1-5	항균 수지 D	아세테이트 (CH_3COO^-)	99.9 초과
비교예 1-6	항균 수지 E	페닐아세테이트 ()	99.9 초과
비교예 1-7	항균 수지 F	살리실레이트 ()	99.9 초과
비교예 1-8	항균 수지 G	벤조에이트 ()	99.9 초과
비교예 1-9	항균 수지 H	벤질포스페이트 ()	87.3

[280] 상기 표 1에 따르면, 메틸메타크릴레이트 단독 중합체인 비교예 1-2의 경우 항균력이 0인 것을 확인할 수 있다.

[281] 반면, 실험예 1-1 내지 1-11(항균 수지 1 내지 11)의 경우 항균력이 99.9% 초과로 우수한 것을 확인할 수 있다.

[282] **<실험예 2> 열분해 온도 측정**

[283] 상기 제조예 1, 2, 3 및 9와 비교 제조예 1 내지 9에서 제조된 항균 수지 1, 2, 3, 9, 항균 수지 A 내지 H 및 PMMA 각각의 열분해 온도를 TGA(Thermogravimetric

Analyzer, TA Instrument, DISCOVERY TGA 550 W/MFC & AUTO)를 사용하여 측정하였다.

[284] 상기 TGA는 질소 대기 환경에서 측정하였으며, 구간별 온도 조건을 다음과 같이 설정하였다.

[285] 단계 1) 30℃부터 110℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[286] 단계 2) 110℃에서 10분간 유지

[287] 단계 3) 110℃에서 50℃까지 10℃/min의 속도로 냉각

[288] 단계 4) 50℃에서 600℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[289] 상기 구간들에서 4단계의 질량 감소 곡선 중 첫 번째 온도 감소 구간을 1차 열분해 온도로 정하였다. 구체적으로, 열분해 온도는 TGA로 측정한 질량 감소 곡선 중 시작 질량 기준선과 첫번째 질량 감소 구간에서의 최대 기울기점의 정절(tangent)선 간의 외삽 교차점으로 정의하였다.

[290] 측정된 1차 열분해 온도를 하기 표 2에 기재하였다.

[291] 도 2에는 항균수지 1, 2 및 A의 TGA 측정 결과를 나타내었다.

[292] **<실험예 3> 유리전이 온도 측정**

[293] 상기 제조예 1, 2, 3 및 9와 비교 제조예 1 내지 9에서 제조된 항균 수지 1, 2, 3, 9, 항균 수지 A 내지 H 및 PMMA 각각의 유리전이 온도를 DSC(Differential Scanning Calorimetry, TA Instrument, DISCOVER TGA 550W/MFC&AUTO)를 사용하여 측정하였다.

[294] DSC는 측정시, 온도 조건을 다음과 같이 설정하였다.

[295] 단계 1) 30℃부터 200℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[296] 단계 2) 200℃에서 5분간 유지

[297] 단계 3) 200℃에서 -50℃까지 -10℃/min의 속도로 냉각

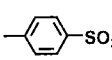
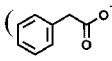
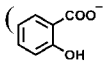
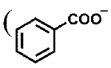
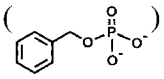
[298] 단계 4) -50℃에서 5분간 유지

[299] 단계 5) -50℃에서 200℃까지 10℃/min의 속도로 승온

[300] 측정된 유리전이 온도를 하기 표 2에 기재하였다.

[301] [표2]

	사용된 물질	음이온 종류	1차 열분해 온도 (℃)	유리전이 온도 (℃)
실험예 2-1	항균 수지 1	테트라플루오로보레이트 (BF_4^-)	300	98.7
실험예 2-2	항균 수지 2	트리플루오로메탄술포네이트 ($CF_3SO_3^-$)	350	81.7
실험예 2-3	항균 수지 3	메탄술포네이트 ($CH_3SO_3^-$)	350	80.5

실험예 2-4	항균 수지 9	헥사플루오로포스페이트 (PF_6^-)	420	103
비교예 2-1	항균 수지 A	Br^-	186	63.2
비교예 2-2	PMMA	-	248	105
비교예 2-3	항균 수지 B	톨루엔술포네이트 ()	350	85.6
비교예 2-4	항균 수지 C	포스페이트 ($Na_2PO_4^-$)	370	88.2
비교예 2-5	항균 수지 D	아세테이트 (CH_3COO^-)	190	47.2
비교예 2-6	항균 수지 E	페닐아세테이트 ()	196	56.3
비교예 2-7	항균 수지 F	살리실레이트 ()	195	45.8
비교예 2-8	항균 수지 G	벤조에이트 ()	190	53.2
비교예 2-9	항균 수지 H	벤질포스페이트 ()	380	101.8

[302] 표 1 및 도 2에 따르면, 음이온으로 Br^-가 포함된 비교예 2-1(항균 수지 A)의 경우, 1차 열분해 온도가 200℃ 미만으로 낮으며, 유리전이 온도도 80℃ 미만인 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 음이온으로 할로겐기를 포함할 경우 내열성이 저하되어 분해되거나 색 변화가 발생할 수 있음을 예측할 수 있다.

[303] 또한, 표 1 및 표 2에 따르면, 본 발명과 상이한 음이온을 포함하는 항균 수지의 경우, 항균력이 99% 미만이거나, 1차 열분해 온도가 200℃ 미만으로 낮으면서 유리전이 온도도 80℃ 미만인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 음이온이 톨루엔술포네이트, 포스페이트, 또는 벤질포스페이트인 경우 항균력이 99% 미만이며(비교예 1-3, 1-4, 1-9), 음이온이 아세테이트, 벤질아세테이트, 살리실레이트, 또는 벤조에이트인 경우 1차 열분해 온도가 200℃ 미만으로 낮으면서 유리전이 온도도 80℃ 미만(비교예 2-5 내지 2-8)인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 음이온의 종류가 항균력 및 내열성에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

[304] 한편, 표 1 및 표 2에 따르면 본 발명의 항균 수지는 항균력이 99.9% 초과이면서 동시에 1차 열분해 온도가 200℃ 이상이고, 유리전이 온도도 80℃ 이상을 나타냄을 확인할 수 있다. 이로부터, 본 발명의 항균 수지는 항균력이 우수하면서 동시에 가공성이 우수하고, 내열성이 향상됨을 예측할 수 있다.

[305] **<실험예 4> 열처리 후 육안 평가**

[306] 상기 제조예에서 제조된 항균 수지 1과 항균 수지 A 각각을 180℃와 220℃에서 열처리하고, 육안으로 변화를 확인하였다.

[307] 도 3에서 (a)는 180℃로 열처리 한 후이며, (b)는 220℃로 열처리한 후이고, '1'은 항균 수지 1을 의미하며, 'A'는 항균 수지 A를 의미한다.

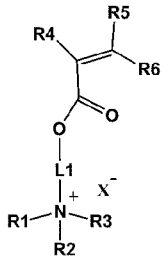
[308] 도 3에 따르면 음이온으로 Br^-를 포함하는 항균 수지 A의 경우, 220℃로 열처리한 후에 색상이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 음이온으로 BF_4^-를 포함하는 항균 수지 1의 경우 220℃로 열처리하더라도 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 일 실시상태에 따른 항균 수지가 열적으로 더 안정한 것을 확인할 수 있다.

[309] 요컨대, 상기 표 1, 표 2, 도 2 및 도 3을 통해, 본 명세서에 따른 항균 수지는 항균력이 우수하면서도 동시에 내열성을 나타내고, 가공성이 우수함을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로부터 유래되는 제1 단위; 및
알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트로부터 유래되는 제2 단위;
를 포함하는 공중합체를 포함하는 항균 수지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,

R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고,

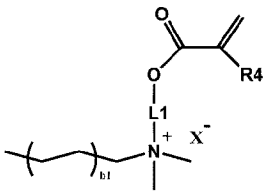
X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 타르트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, 나머지 하나는 탄소수 5 내지 20의 알킬기인 것인 항균 수지.

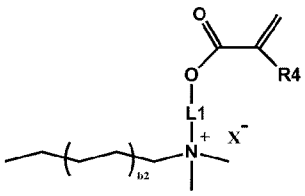
[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 L1은 메틸렌기; 에틸렌기; 또는 프로필렌기인 것인 항균 수지.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 또는 1-2인 것인 항균 수지:

[화학식 1-1]

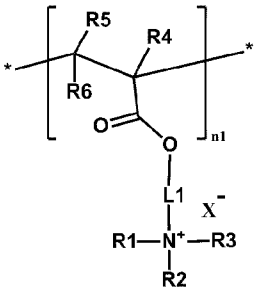


[화학식 1-2]



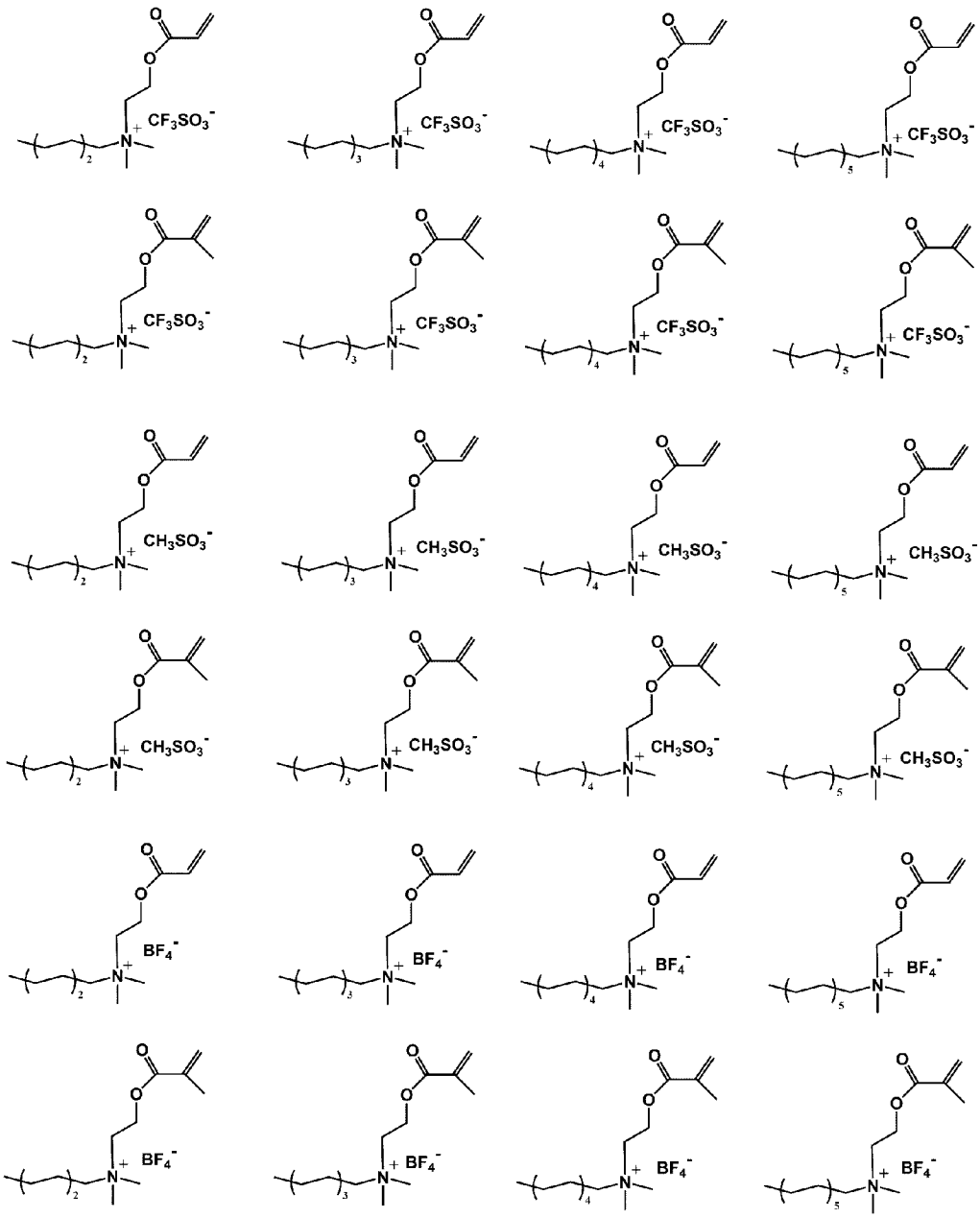
상기 화학식 1-1 및 1-2에 있어서,
L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
R4는 수소 또는 메틸기이고,
b1은 2 내지 9의 정수이고,
b2는 1 내지 8의 정수이고,
X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 타르트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이다.

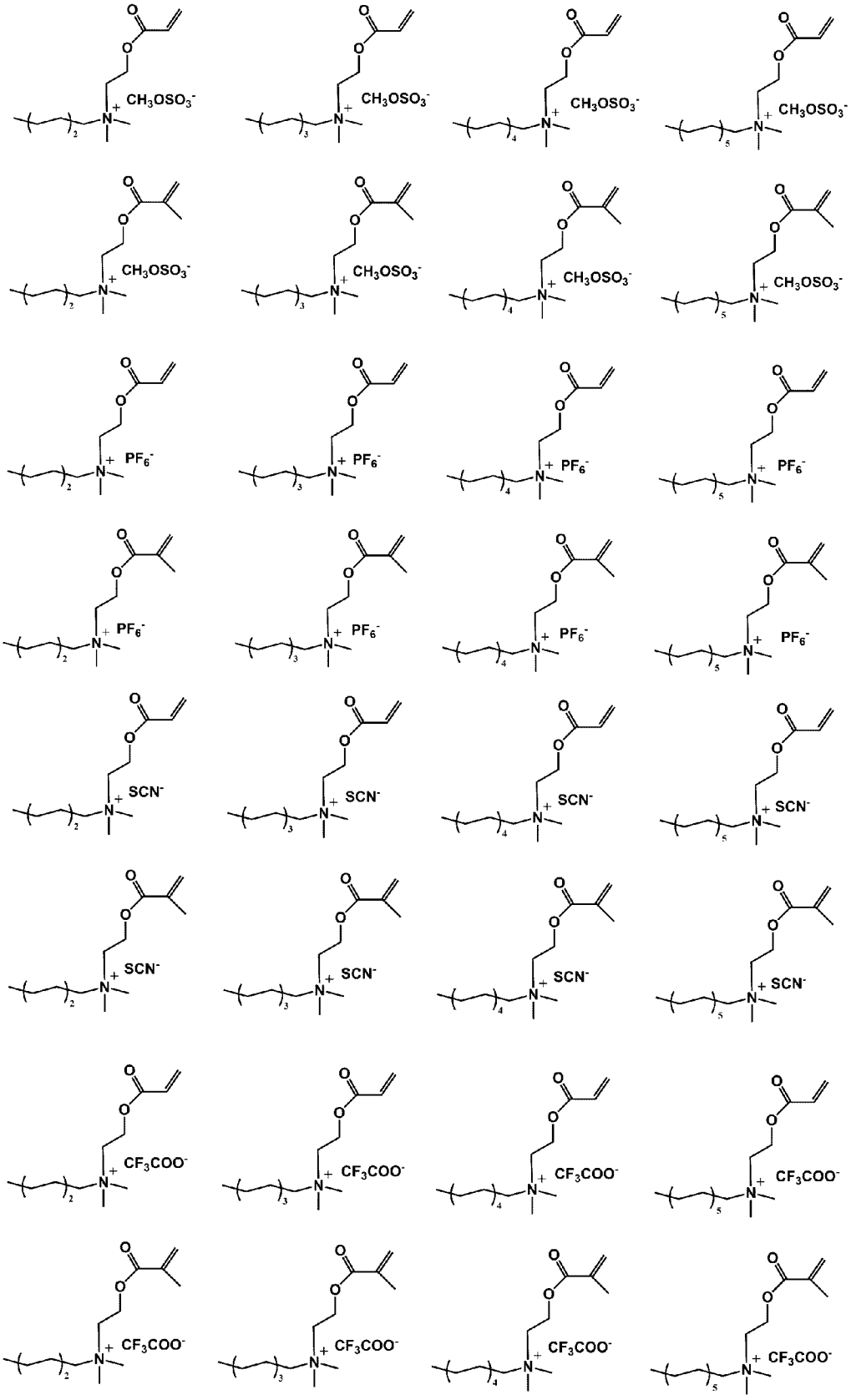
[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 단위는 하기 화학식 1-A로 표시되는 것인 항균 수지.
[화학식 1-A]

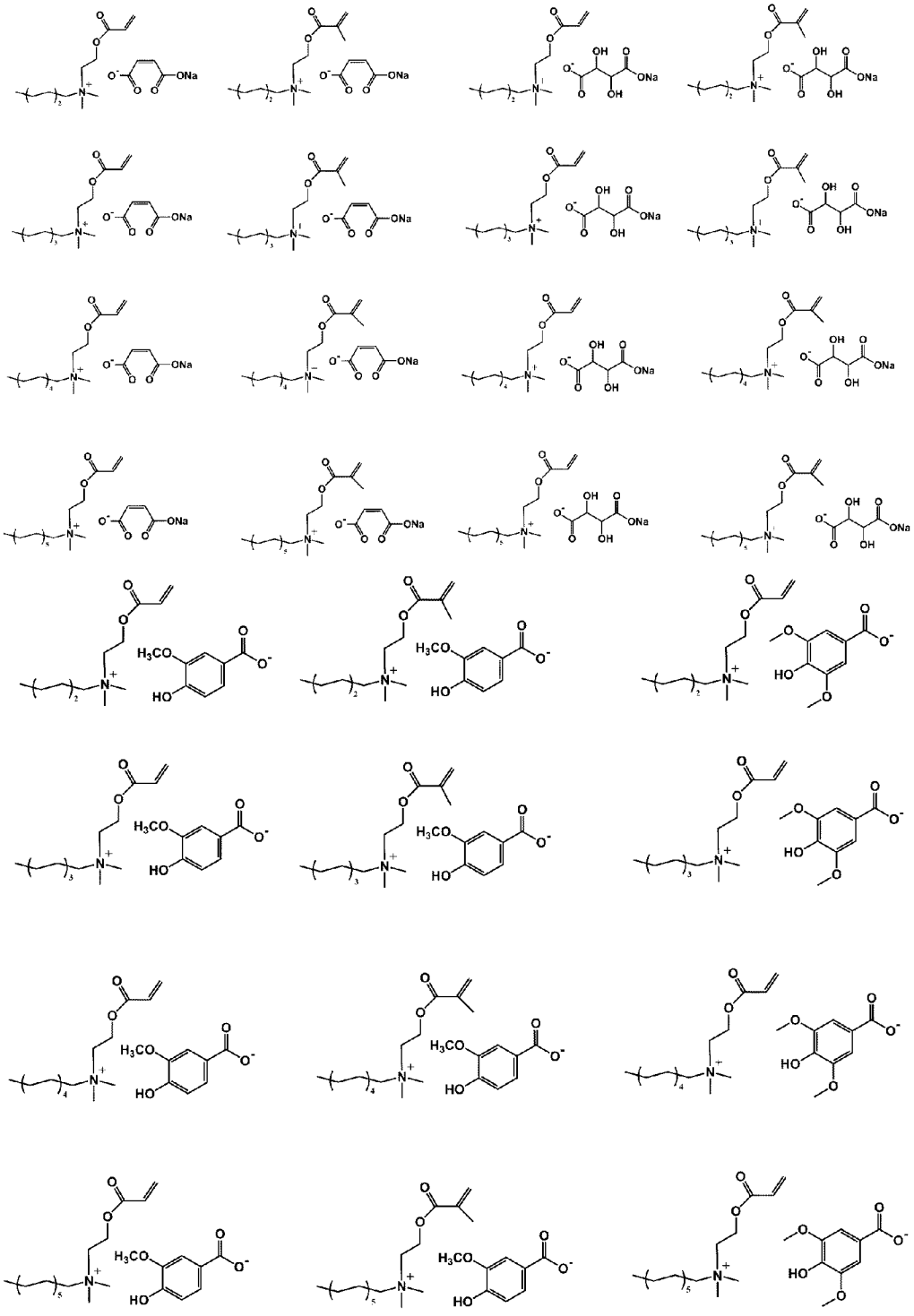


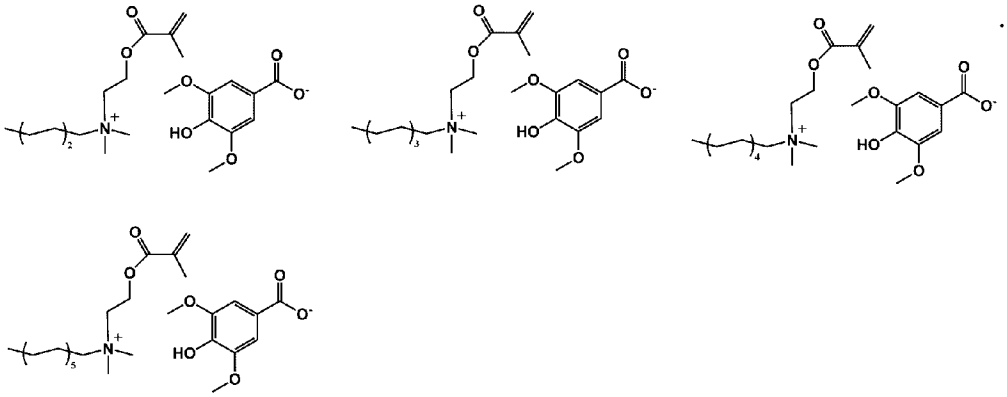
상기 화학식 1-A에 있어서,
L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,
R4 내지 R6는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고,
X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 테트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이고,
n1은 1 내지 10,000의 정수이고,
*은 공중합체 내의 부착지점이다.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 구조 중 어느 하나인 것인 항균 수지:

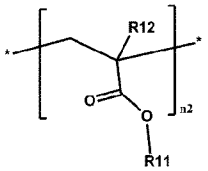

CF3SO3-
CH3SO3-
BF4-


CH3OSO3-
PF6-
SCN-
CF3COO-



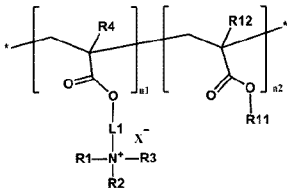


[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 항균 수지:
[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,
R11은 알킬기이고,
R12는 수소 또는 메틸기이며,
n2는 1 내지 10,000의 정수이고,
*은 공중합체 내의 부착지점이다.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 것인 항균 수지.
[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,
L1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
R1 내지 R3 중 2개는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 알킬기이고,
R11은 알킬기이고,
R4 및 R12는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,

X^-는 트리플루오로메탄술포네이트, 메탄술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 메틸설페이트, 말레이트, 테트레이트, 바닐레이트, 시링게이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 또는 트리플루오로아세테이트이고,

n1 및 n2는 각각 1 내지 10,000의 정수이고,

*은 공중합체 내의 부착지점이다.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 공중합체 내 제1 단위와 제2 단위의 몰비는 10:90 내지 80:20인 것인 항균 수지.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 항균 수지는 1차 열분해 온도가 200℃ 이상인 것인 항균 수지.

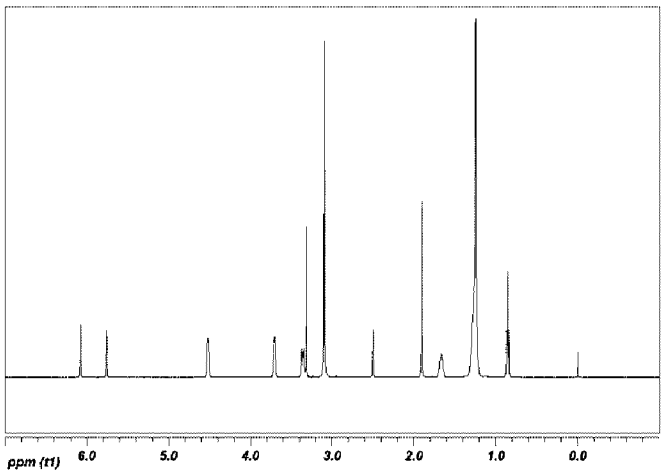
[청구항 11] 청구항 1에 있어서,

상기 항균 수지는 그람양성균, 그람음성균 및 곰팡이균 중 적어도 하나에 대해 항균성을 나타내는 것인 항균 수지.

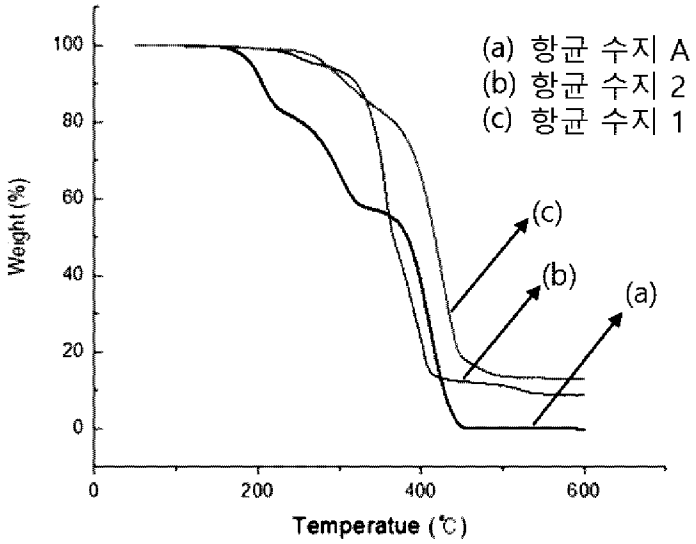
[청구항 12] 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항에 따른 항균 수지를 포함하거나, 이로부터 제조된 성형체.

WO 2025/005516 PCT/KR2024/007611

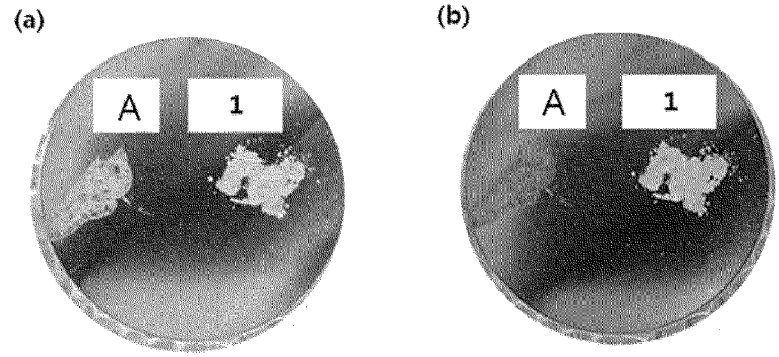
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/007611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/34(2006.01)i; **C08F 220/14**(2006.01)i; **C08L 33/14**(2006.01)i; **A01N 25/10**(2006.01)i; **C08F 220/06**(2006.01)i; **C08L 33/06**(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)

C08F 220/34(2006.01); A01N 29/02(2006.01); A01N 57/22(2006.01); A01P 3/00(2006.01); C08F 8/20(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 5/16(2006.01); D06M 13/463(2006.01); D06M 14/00(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 수지(antibacterial resin), 공중합체(copolymer), 단량체(monomer), 반복단위(repeat unit), 암모늄계 양이온(ammonium-based cation), 음이온(anion), 알킬아크릴레이트(alkyl acrylate), 알킬메타크릴레이트(alkyl methacrylate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2023-0012889 A (LG CHEM, LTD.) 26 January 2023 (2023-01-26) See claims 1, 7, 10 and 13; paragraphs [0070], [0180], [0181], [0187] and [0189]; and example 1.	1-12
Y	JP 2011-132149 A (NIIGATA UNIV. et al.) 07 July 2011 (2011-07-07) See claim 1; and paragraphs [0009]-[0012] and [0028].	1-12
Y	JP 2009-035836 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 19 February 2009 (2009-02-19) See claims 1, 2 and 4; and paragraphs [0010]-[0012], [0016], [0018] and [0021].	1-12
A	KR 10-2015-0028820 A (NEOS CO., LTD.) 16 March 2015 (2015-03-16) See claims 1-4 and 6.	1-12
A	CN 105199577 A (ZHEJIANG UNIVERSITY et al.) 30 December 2015 (2015-12-30) See claims 1 and 2; and paragraphs [0038]-[0045].	1-12

☐ 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
25 September 2024	**26 September 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/007611

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0012889 A	26 January 2023	CN 117616060 A	27 February 2024
		EP 4339215 A1	20 March 2024
		JP 2024-523571 A	28 June 2024
		US 2024-0247089 A1	25 July 2024
		WO 2023-287062 A1	19 January 2023
JP 2011-132149 A	07 July 2011	None	
JP 2009-035836 A	19 February 2009	None	
KR 10-2015-0028820 A	16 March 2015	CN 104395363 A	04 March 2015
		JP 6180412 B2	16 August 2017
		KR 10-1730274 B1	25 April 2017
		TW 201418295 A	16 May 2014
		WO 2014-003095 A1	03 January 2014
CN 105199577 A	30 December 2015	CN 105199577 B	17 May 2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/007611

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 220/34(2006.01)i; **C08F 220/14**(2006.01)i; **C08L 33/14**(2006.01)i; **A01N 25/10**(2006.01)i; **C08F 220/06**(2006.01)i; **C08L 33/06**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 220/34(2006.01); A01N 29/02(2006.01); A01N 57/22(2006.01); A01P 3/00(2006.01); C08F 8/20(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 5/16(2006.01); D06M 13/463(2006.01); D06M 14/00(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 수지(antibacterial resin), 공중합체(copolymer), 단량체(monomer), 반복단위(repeat unit), 암모늄계 양이온(ammonium-based cation), 음이온(anion), 알킬아크릴레이트(alkyl acrylate), 알킬메타크릴레이트(alkyl methacrylate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2023-0012889 A (주식회사 엘지화학) 2023.01.26 청구항 1, 7, 10, 13; 단락 [0070], [0180], [0181], [0187], [0189]; 실시예 1	1-12
Y	JP 2011-132149 A (NIIGATA UNIV. 등) 2011.07.07 청구항 1; 단락 [0009]-[0012], [0028]	1-12
Y	JP 2009-035836 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2009.02.19 청구항 1, 2, 4; 단락 [0010]-[0012], [0016], [0018], [0021]	1-12
A	KR 10-2015-0028820 A (네오스 컴파니 리미티드) 2015.03.16 청구항 1-4, 6	1-12
A	CN 105199577 A (ZHEJIANG UNIVERSITY 등) 2015.12.30 청구항 1, 2; 단락 [0038]-[0045]	1-12

☐ 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
2024년09월25일(25.09.2024)	**2024년09월26일(26.09.2024)**

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**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/007611

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0012889 A	2023/01/26	CN 117616060 A	2024/02/27
		EP 4339215 A1	2024/03/20
		JP 2024-523571 A	2024/06/28
		US 2024-0247089 A1	2024/07/25
		WO 2023-287062 A1	2023/01/19
JP 2011-132149 A	2011/07/07	없음	
JP 2009-035836 A	2009/02/19	없음	
KR 10-2015-0028820 A	2015/03/16	CN 104395363 A	2015/03/04
		JP 6180412 B2	2017/08/16
		KR 10-1730274 B1	2017/04/25
		TW 201418295 A	2014/05/16
		WO 2014-003095 A1	2014/01/03
CN 105199577 A	2015/12/30	CN 105199577 B	2017/05/17