

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



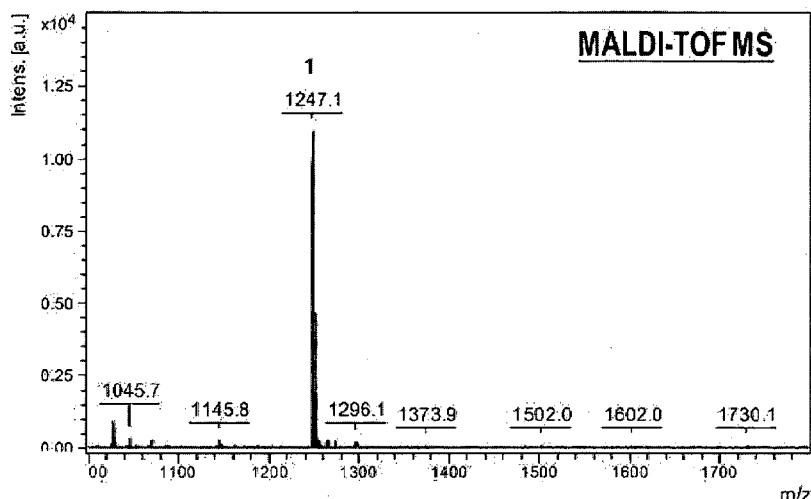
(10) 국제공개번호
WO 2019/066392 A1

- (51) 국제특허분류: *C09D 5/14* (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01) 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김민구 (**KIM, Mingoo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
C09D 183/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011166 (74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT & LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 20일 (20.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0125447 2017년 9월 27일 (27.09.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정혁 (**JEONG, Hyeok**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김태근 (**KIM, Taekeun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진규 (**LEE, Jinkyu**);

(54) Title: ANTIMICROBIAL POLYMER COATING COMPOSITION AND ANTIMICROBIAL POLYMER FILM

(54) 발명의 명칭: 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to: an antimicrobial polymer coating composition comprising a photosensitizer and a polyhedral oligomeric silsesquioxane, which is substituted with one or more reactive functional groups and has a cage structure; and an antimicrobial polymer film comprising a cured product of the antimicrobial polymer coating composition, the antimicrobial polymer film comprising: a substrate layer, which comprises a polyhedral oligomeric silsesquioxane substituted with one or more reactive functional groups and having a cage structure; and a photosensitizer, which is dispersed in the substrate layer, and having an oxygen permeability of 10-80 cc/m²day.

(57) 요약서: 본 발명은, 반응성 작용기가 1 이상 치환되고 케이지 (cage) 구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산; 및 광감응제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물과, 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름과, 반응성 작용기가 1 이상 치환되고 케이지 (cage) 구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한 기재층 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고, 10 내지 80 cc/m²day의 산소 투과도를 갖는 항균성 고분자 필름에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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))

【발명의 명칭】

항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

- 5 본 출원은 2017년 9월 27일자 한국특허출원 제 10-2017-0125447호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름에 관한 것이다.

10 【발명의 배경이 되는 기술】

광감응제(photosensitizer)는 빛을 흡수하여 활성산소종(ROS)을 생성시키는데, 외부에서 특정파장의 빛을 조사하여 광감응제로부터 활성산소종 또는 자유 라디칼을 발생시켜 각종 병변 부위나 암세포의 세포사멸을 유도하여 파괴하는 광역동 치료(photodynamic therapy, PDT) 등이 널리
15 사용되고 있다.

이러한 광동역학 반응(photodynamic reaction)을 이용하여 항균성을 갖는 고분자 재료를 개발하려는 다양한 시도가 있으며, 예를 들어 한국등록특허 제10-1465964호 등에서는 실리콘 수지 등을 용융시킨 후 용융된 수지와 광감응제를 혼합하는 방법이나 실리콘 수지 및 광감응제를 용매에
20 녹여서 형성된 코팅액을 이용하는 방법이 개시되었다.

그러나, 실리콘 수지 등을 용융하여 광감응제와 혼합하는 방법에 따르면, 광감응제와 실리콘 수지간의 분산성이 낮기 때문에 실리콘 수지 안에서 광감응제가 균질하게 분포되지 않고 응집될 수 있다. 또한, 실리콘 수지와 용융할 경우, 용융 후 실리콘의 두께를 조절하는 것이 불가능하기에,
25 적용되는 분야나 용도에 맞추어 제품 생산이 용이하지 않거나 대량 생산에 적합하지 않은 한계가 있다.

그리고, 실리콘 수지 및 광감응제를 용매에 녹여서 형성된 코팅액을 이용하는 경우, 적용 분야에 큰 제한을 받지 않으면서 일정 수준의 항균성을 달성할 수 있는 것으로 알려져 있으나, 가시광 영역의 빛을 사용시 충분한
30 항균성을 발현할 수 있을 정도로 활성 산소를 생산하는 것이 용이하지 않으며,

또한 생성된 활성 산소가 아주 짧은 시간 동안만 존재하게 되어 과량의 광에너지를 상대적으로 긴 기간 동안 조사하여야 하는 한계가 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

5 (특허문헌 1) 한국등록특허 제10-1465964호 [등록일자: 2014년11월21일]

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

10 본 발명은, 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있으며 대량 생산 공정에 적합한 항균 재료를 제공할 수 있는 항균성 고분자 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있는 항균성 코팅 필름을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

15 본 명세서에서는, 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산; 열개시제; 및 광감응제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물이 제공된다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름이 제공된다.

20 또한, 본 명세서에서는, 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한 기재층 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고, 10 내지 80 cc/m²day의 산소 투과도를 갖는, 항균성 고분자 필름이 제공된다.

25 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름에 대해서 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

본 명세서에서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.

30 발명의 일 구현예에 따르면, 반응성 작용기가 1이상 치환되고

케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산; 열개시제; 및 광감응제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 광감응제를 이용하여 항균성 등의 기능성을 갖는 재료에 관한 연구를 진행하였으며, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고
 5 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 광감응제를 혼합하여 제조된 고분자 코팅물이 다양한 분야에 용이하게 적용 가능하며 대량 생산에도 적합할 뿐만 아니라, 실제 코팅 필름이나 코팅 성형품으로 제조시 가시광 영역의 빛을 적용하여도 높은 항균성을 구현할 수 있으며, 특히 생성된 활성 산소가 이전에 알려진 항균성 재료 등에 비하여 오래 잔류하여 높은 항균
 10 효율을 구현할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

보다 구체적으로, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 이용하여 제조되는 고분자 필름이나 고분자 성형품의 내부에 소정의 고분자 구조가 형성될 수
 15 있다. 또한, 상기 고분자 필름이나 고분자 성형품은 특정의 공기 투과도, 예를 들어 10 내지 80 cc/m²day, 또는 20 내지 70 cc/m²day, 또는 25 내지 60 cc/m²day 의 산소 투과도를 가질 수 있다.

이와 같은 고분자 필름 또는 고분자 성형품에 대해서 가시광 영역의 빛이 조사되면 상기 고분자 필름 또는 고분자 성형품에 함유된 광감응제로부터
 20 활성 산소종 또는 자유 라디칼을 발생되는데, 상술한 바와 같이 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산에 의하여 형성하는 공간에서 상기 광감응제로부터 유래한 활성 산소가 보다 장시간 유지될 수 있으며, 또한 상기 고분자 필름 또는 고분자 성형품이 상술한 범위의 산소 투과도를 가짐에 따라서, 활성 산소가 보다
 25 효율적으로 생성될 수 있으면서도 활성 산소가 잔류하는 시간이 크게 높아질 수 있다.

한편, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물이 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함함에
 30 수지의 기계적 물성, 예를 들어 표면 경도나 내스크래치성을 높일 수 있다.

상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산에 치환되는 반응성 작용기의 보다 구체적인 예로는, (메트)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 20의 알킬 (메트)아크릴레이트, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬(cycloalkyl) 에폭사이드, 탄소수 1 내지 10의 알킬 사이클로알케인(cycloalkane) 에폭사이드, 또한 디알킬실란 에폭사이드 등을 들 수 있다. 이러한 반응성 작용기는 직접 결합, 황 또는 산소를 통해서 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산에 치환될 수 있다.

한편, 상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개 이상에는 반응성 작용기가 치환되고 상기 반응성 작용기가 치환되지 않은 나머지 실리콘들은 비치환되거나 또는 비반응성 작용기가 치환될 수 있다.

상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개에 반응성 작용기가 치환됨에 따라서 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 아울러 나머지 실리콘들에 비반응성 작용기가 치환됨에 따라서 분자 구조적으로 입체적인 장애(Steric hinderance)가 나타나서 실록산 결합($-Si-O-$)이 외부로 노출되는 빈도나 확률을 크게 낮추어서 다른 재료들과의 상용성이 보다 높아질 수 있으며, 상기 실록산 결합이 상기 반응성 작용기나 다른 유기 재료들 사이에서 견고하게 결합됨에 따라서 외부 압력에 의해서 떨어져 나가지 않게 되며, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지 내부에 견고한 지지체 역할을 할 수 있고, 이에 따라 최종 제조되는 제품의 의 강도나 내스크래치성을 크게 높일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 4% 내지 60%, 또는 5 내지 55%, 또는 20 내지 40%가 반응성 작용기로 치환될 수 있다.

상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 반응성 작용기로 치환되는 비율이 너무 작으면, 가시 광선 조사시 활성 산소가 일정 수준 발생할 수 있으나, 고분자 필름의 막의 강도가 낮아져 담지 되어 있는 광감응제가 미량 필름 밖으로 새어 나올 수 있으며, 새어 나온 광감응제에 대한 2차 부반응(예를 들어, 광감응제로 인한 인체에 미치는

해로운 영향 및 환경오염 등)이 야기 될 수 있고, 또한 고분자 막의 경도가 낮아 여러 응용제품에 적용하기가 어려울 수 있다.

또한, 상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 반응성 작용기로 치환되는 비율이 너무 너무 크면, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물로부터 형성되는 고분자막의 경도가 과도하게 높아지고 산소투과도가 급격히 낮아지면서 단일항산소의 생성율이 급감할 수 있고 이에 따라 항균성도 매우 낮아질 수 있으며, 또한 가시 광선 조사시 활성 산소가 충분히 발생하지 않고, 항균성이 구현되지 않아 여러 응용제품에 적용하기가 어려울 수 있다.

- 10 이러한 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)의 예로는, TMP DiolIsobutyl POSS, Cyclohexanediol Isobutyl POSS, 1,2-PropanediolIsobutyl POSS, Octa(3-hydroxy-3 methylbutyldimethylsiloxy) POSS 등 알코올이 1이상 치환된 POSS; AminopropylIsobutyl POSS,
- 15 AminopropylIsooctyl POSS, Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS, N-Phenylaminopropyl POSS, N-Methylaminopropyl Isobutyl POSS, OctaAmmonium POSS, AminophenylCyclohexyl POSS, AminophenylIsobutyl POSS 등 아민이 1이상 치환된 POSS; Maleamic Acid-Cyclohexyl POSS, Maleamic Acid-Isobutyl POSS, Octa Maleamic Acid POSS 등 카르복실산이 1이상 치환된 POSS;
- 20 EpoxyCyclohexylIsobutyl POSS, Epoxycyclohexyl POSS, Glycidyl POSS, GlycidylEthyl POSS, GlycidylIsobutyl POSS, GlycidylIsooctyl POSS, Octaoxiranyldimethylsilyl POSS 등 에폭사이드가 1이상 치환된 POSS; POSS Maleimide Cyclohexyl, POSS Maleimide Isobutyl 등 이미드가 1이상 치환된 POSS; AcryloIsobutyl POSS, (Meth)acrylIsobutyl POSS, (Meth)acrylate
- 25 Cyclohexyl POSS, (Meth)acrylate Isobutyl POSS, (Meth)acrylate Ethyl POSS, (Meth)acrylEthyl POSS, (Meth)acrylate Isooctyl POSS, (Meth)acrylIsooctyl POSS, (Meth)acrylPhenyl POSS, (Meth)acryl POSS, Acrylo POSS 등 (메트)아크릴레이트가 1이상 치환된 POSS; CyanopropylIsobutyl POSS 등의 니트릴기가 1이상 치환된 POSS; NorbornenylethylEthyl POSS,
- 30 NorbornenylethylIsobutyl POSS, Norbornenylethyl DiSilanoIsobutyl POSS,

Trisnorbornenyl Isobutyl POSS 등 노보넨기가 1이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl dimethylsilyl POSS, OctaVinyl POSS 등 비닐기 1이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl dimethylsilyl POSS, OctaVinyl POSS 등의 올레핀이 1이상 치환된 POSS; 탄소수 5 내지 30의 PEG가 치환된 POSS; 또는 MercaptopropylIsobutyl POSS 또는 MercaptopropylIsooctyl POSS 등의 싸이올기가 1이상 치환된 POSS; 등을 들 수 있다.

한편, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 열경화 가능한 작용기를 포함하는 열경화성 수지를 더 포함할 수 있다.

상기 열경화성 수지는 상기 항균성 코팅 조성물의 구체적인 용도나 물성 등을 고려하여 500 g/mol 내지 500,000 g/mol, 또는 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

상기 열경화성 수지로는 통상적으로 알려진 열경화성 바인더 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 열경화성 수지로는 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라고 함)를 갖는 수지를 사용할 수 있고, 또 2관능성의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 기타 디이소시아네이트나 그의 2관능성 블록이소시아네이트도 사용할 수 있다.

상기 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 바인더는 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 기를 2개 이상 갖는 화합물로 될 수 있다. 또, 상기 열경화성 바인더는 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물, 분자 중에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 다관능 옥세탄 화합물 또는 분자 중에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피술퍼드 수지 등으로 될 수 있다.

상기 다관능 에폭시 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 비스페놀 A형

에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, N-글리시딜형 에폭시 수지, 비스페놀 A의 노볼락형 에폭시 수지, 비크실레놀형
 5 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 킬레이트형 에폭시 수지, 글리옥살형 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀릭형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헥테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, ϵ -카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 난연성
 10 부여를 위해, 인 등의 원자가 그 구조 중에 도입된 것을 사용할 수도 있다. 이들 에폭시 수지는 열경화함으로써, 경화 피막의 밀착성, 땀납 내열성, 무전해 도금 내성 등의 특성을 향상시킨다.

상기 다관능 옥세탄 화합물로서는 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르,
 15 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 이들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 이외에, 옥세탄 알코올과 노볼락 수지, 폴리(p-
 20 히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 카릭스아렌류, 카릭스레졸신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 히드록시기를 갖는 수지와 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖의, 옥세탄환을 갖는 불포화 모노머와 알킬(메트)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.

상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는,
 25 예를 들면 재팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피술피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 대체한 에피술피드 수지 등도 사용할 수 있다.

상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 100중량부
 30 대비 상기 열경화성 수지 10 내지 1,000 중량부를 포함할 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물이 경화 이후에
 가시 광선 영역의 빛이 조사되는 경우 상기 광감응제가 반영하여 활성 산소
 등을 발생시킬 수 있는데, 이를 위해서 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은
 소정의 함량으로 광감응제를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 상기 반응성
 5 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머
 실세스퀴옥산 100중량부 대비 광감응제 0.001 내지 5중량부를 포함할 수 있다.

한편, 상기 광감응제로는 통상적으로 널리 알려진 화합물을 사용할 수
 있으며, 예를 들어 포르핀계(porphine) 화합물, 포르피린계(porphyrins)
 화합물, 클로린계(chlorins) 화합물, 박테리오클로린계(bacteriochlorins)
 10 화합물, 프탈로시아닌계(phthalocyanine) 화합물,
 나프탈로시아닌계(naphthalocyanines) 화합물, 5-아미노레불린 에스테르계(5-
 aminoevuline esters) 또는 이들의 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

다만, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물로부터 제조되는 최종 제품에서
 보다 높은 항균성 및 항균성 유지 성능을 구현하기 위해서,
 15 포르핀계(porphine)계 화합물 또는 포르피린계(porphyrins) 화합물을 사용하는
 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 광감응제로 5,10,15,20-
 테트라키스(4-메톡시페닐)-포르핀 등과 같이 탄소수 1 내지 10의 알콕시가
 도입된 페닐기가 1 내지 8개 도입된 포르핀 화합물 또는 포르피린 화합물을
 사용할 수 있다.

상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 소정의 함량으로 개시제를 포함할
 수 있다. 구체적으로, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고
 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 100중량부 대비 상기
 광개시제 0.001 내지 10중량부를 포함할 수 있다.

상기 개시제는 공지의 다양한 개시제를 사용할 수 있으며, 예를 들어
 25 열경화성 개시제를 사용할 수 있다. 이러한 열경화성 개시제로는, t-
 부틸퍼옥시 말레인산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 2,4-
 디클로로벤조일퍼옥사이드, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
 N-부틸-4,4'-디(t-부틸퍼옥시)말레레이트 등의 열 라디칼 개시제 및 이들의
 다양한 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 트리폴산염, 3불화 붕소
 30 에테르착화합물, 3불화 붕소 등과 같은 양이온계 또는 프로톤산 촉매,

암모늄염, 포스포늄염 및 술포늄염 등의 각종 오늄염 및 메틸트리페닐포스포늄 브롬화물, 에틸트리페닐포스포늄 브롬화물, 페닐트리페닐포스포늄 브롬화물, 아세토페닐벤질메틸설포늄 불화붕소화물 등의 열에 의해 작용하는 양이온 개시제로 등을 사용할 수도 있다.

- 5 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 유기 용매 또는 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

상기 유기 용매는 상기 항균성 고분자 코팅 조성물에 포함되는 각 성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 항균성 고분자 코팅 조성물에 포함될 수 있다.

- 10 예를 들어, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1중량% 내지 80중량%, 또는 2 내지 50중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- 15 이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케논, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜
20 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 계면활성제의 종류 또한 크게 제한 되는 것은 아니며, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

- 25 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름이 제공될 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 경화하여 제조된 항균성 고분자 필름은 다양한 분야에 용이하게 적용 가능하며 대량 생산에도 적합할 뿐만 아니라, 가시광 영역의 빛을 적용하여도 높은 항균성을 구현할 수
30 있으며, 특히 생성된 활성 산소가 이전에 알려진 항균성 재료 등에 비하여

오래 잔류하여 높은 항균 효율을 구현할 수 있다.

상기 항균성 고분자 필름은 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 소정의 기재 상에 도포하고 도포된 결과물을 열경화함으로서 얻어질 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 통상의 고분자 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 도포하는데 통상적으로 사용되는 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법, 2 roll 코팅법 등을 사용할 수 있다.

상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 코팅 두께는 최종 제조되는 상기 항균성 고분자 필름의 용도 등에 따라서 결정될 수 있으며, 예를 들어 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 1 μ m 내지 1,000 μ m의 두께로 코팅(도포)될 수 있다.

상기 열경화 단계에서는 통상적으로 알려진 열원을 사용하여 100°C 이상의 온도에서 경화를 수행할 수 있다.

또한, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 열경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한 기재층 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고, 10 내지 80 cc/m²day의 산소 투과도를 갖는 항균성 고분자 필름이 제공될 수 있다.

상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함하는 항균성 고분자 필름은 내부에 소정의 고분자 구조가 형성될 수 있으며, 특히 상기 광감응제가 장시간 체류할 수 있는 내부 공간을 제공할 수 있다. 또한, 상기 항균성 고분자 필름은 특징의 공기 투과도, 예를 들어 10 내지 80 cc/m²day, 또는 20 내지 70 cc/m²day, 또는 25 내지 60 cc/m²day 의 산소 투과도를 가질 수 있다.

이와 같은 항균성 고분자 필름에 대해서 가시광 영역의 빛이 조사되면 함유된 광감응제로부터 활성 산소종 또는 자유 라디칼을 발생되는데, 상술한

바와 같이 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산에 의하여 형성하는 공간에서 상기 광감응제로부터 유래한 활성 산소가 보다 장시간 유지될 수 있으며, 또한 상기 항균성 고분자 필름이 상술한 범위의 산소 투과도를 가짐에 따라서, 활성 산소가 보다 효율적으로 생성될 수 있으면서도 활성 산소가 잔류하는 시간이 크게 높아질 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 항균성 고분자 필름에 대하여 시간분해 인광분광 레이저 장치 (도2 참고)를 통해 측정된 단일항 산소의 수명이 0.1 ms 이상, 0.8ms 이상, 또는 0.10ms 내지 1.20ms일 수 있다.

10 상기 항균성 고분자 필름은 10 μ m 내지 10,000 μ m의 두께를 가질 수 있다. 상기 기재층은 열경화성 수지를 더 포함할 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 하나의 구현예에 따르면, 상술한 항균성 고분자 필름을 포함하는 전자 제품이 제공될 수 있다.

15 상기 전자 제품의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 가습기, 수조, 냉장고, 에어워셔, 수족관, 공기청정기 등의 유해한 박테리아(곰팡이 등)이 쉽게 성장하는 제품에는 적용이 가능하다.

상기 항균성 고분자 필름에서 활성 산소 또는 라디칼을 생성시키기 위하여 상기 전자 제품은 광조사 장치를 구비할 수 있다. 또한, 상기 전자 제품은 생성된 활성 산소 또는 라디칼을 분배하기 위한 장치, 예를 들어 공기 순환 장치 등을 추가로 구비할 수도 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있으며 대량 생산 공정에 적합한 항균 재료를 제공할 수 있는 광경화형 항균 코팅 조성물과, 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있는 항균성 코팅 필름이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도1은 제조예1에서 제조된 케이지(cage) 구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 형성 MALDI-TOF 질량분석 데이터 이다.

30 도2는 실험예2에서 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명

측정한 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도3은 실험예 3에서 JIS R 1702 (KS L ISO 27447)에 따라 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성을 측정한 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도4는 실시예 1 및 실시예2의 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정 결과를 나타낸 그래프 이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명의 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명의 구현예를 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

(제조예: 디알킬실란 에폭사이드 작용기가 도입된 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 제조)

상온에서 tetramethylammonium hydroxide pentahydrate(TMAH) 10g을 소량의 MeOH에 녹인 후, 상기 용액에 TEOS를 10g을 첨가 한 후 증류수 5 g을 혼합하였다.

이후, 상기 용액에 메탄올을 첨가하고 약 40시간 가량 반응시켰다. 그리고, 형성된 OctaTMA-CS 10g을 alcohol에 녹인 후, vinyltrimethylchlorosilane을 약 10g 넣어준 후, DMF를 소량 첨가한 후 1일 동안 상온에서 stirring 하였다.

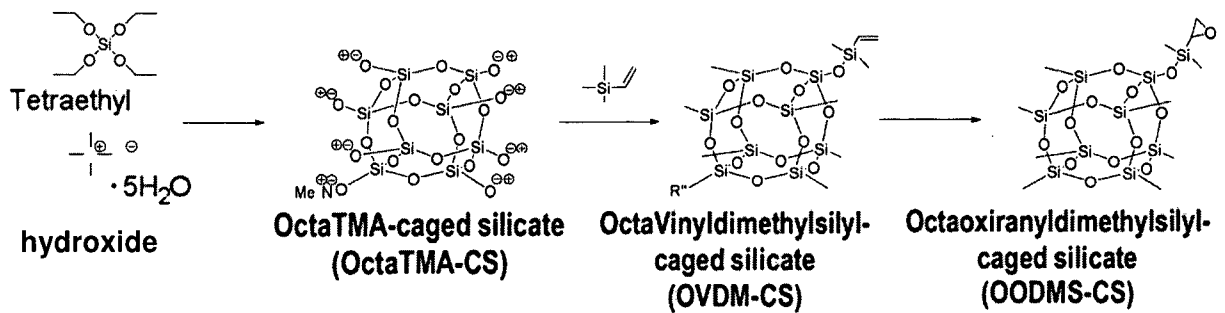
생성된 반응물이 Octavinyltrimethyl-CS (OVTM-CS)구조가 맞는지 여부를 도1에서와 같이 MALDI-TOF와 ¹H NMR을 통해 분석하였다

그리고, 상기 얻어진 OVTM-CS 10 g을 소량의 dichloromethane(DCM)에 녹인 후, meta-chloroperoxybenzoic acid(m-CPBA)를 dropping 하면서 혼합하고, 침전물이 생길 때까지 교반하였다.

이후, 10% aqueous sodium sulfite 100g을 넣어 세정하고, m-CPBA를 비활성화하였다. 그리고, DCM층을 분리한 후, 소량의 5% aqueous sodium bicarbonate를 첨가하여, 부산물인 benzoic acid를 제거한 후, OODMS-CS-1[디메틸실란 에폭사이드 작용기가 산소를 매개로 결합된 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산]를 얻었다.

상기 제조예는 하기 일반식1과 같이 요약된다.

[일반식1]



제조예2

상기 vinyltrimethoxysilane의 양을 50 g으로 달리한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 OODMS-CS-2[디메틸실란 에폭사이드 작용기가 산소를 매개로 결합된 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산]를 얻었다.

10

제조예3

상기 vinyltrimethoxysilane의 양을 100 g으로 달리한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 OODMS-CS-3[디메틸실란 에폭사이드 작용기가 산소를 매개로 결합된 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산]를 얻었다.

15

[실시예: 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름의 제조]

실시예1

상기 제조예1에서 합성된 OODMS-CS-1 10g, 열개시제(상품명: S1-B3A, Sanshin chemical社) 0.02 g, 광감응제5,10,15,20-테트라키스(4-메톡시페닐)-포르펜(CAS no. 22112-78-3) 0.05 g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 10 g를 혼합하여 고형분의 농도가 50중량%인 항균성 고분자 코팅 용액을 제조하였다.

25

그리고, 상기 코팅액을 #20bar를 이용해 코팅한 후, 120°C의 오븐에서 열경화를20분간 진행하여 20 μ m 두께의 항균성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예2

상기 제조예2에서 합성된 OODMS-CS-1 10g, 을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 항균성 고분자 코팅 용액(고형분의 농도를 50%) 및 항균성 고분자 필름(20 μ m 두께)을 제조하였다.

5

실시예3

상기 제조예3에서 합성된 OODMS-CS-3 10g, 을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 항균성 고분자 코팅 용액(고형분의 농도를 50%) 및 항균성 고분자 필름(20 μ m 두께)을 제조하였다.

10

[비교예]

비교예1

에폭시실리콘오일(2관능epoxy, 상품명: X-22-163C, Shinetsu社) 10 g, 열개시제(상품명: S1-B3A, Sanshin chemical社) 0.02 g, 광감응제인 5,10,15,20-테트라키스(4-메톡시페닐)-포르핀(CAS no. 22112-78-3) 0.05 g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 10 g 를 혼합하여, 고형분의 농도가 50중량%인 고분자 코팅 용액을 제조하였다.

15

그리고, 상기 코팅액을 #20bar를 이용해 코팅한 후, 120°C의 오븐에서 열경화를20분간 진행하여 20 μ m 두께의 고분자 필름을 제조하였다

20

비교예2

에폭시 수지(3관능epoxy, 상품명: YH-300, 국도社) 10 g, 열개시제(상품명: S1-B3A, Sanshin chemical社) 0.02중량부, 광감응제5,10,15,20-테트라키스(4- 메톡시페닐)-포르핀 (CAS no. 22112-78-3) 0.05 g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 10중량부를 혼합하여, 고형분의 농도가 50중량%인 고분자 코팅 용액을 제조하였다.

25

그리고, 상기 코팅액을 #20bar를 이용해 코팅한 후, 120°C의 오븐에서 열경화를20분간 진행하여 20 μ m 두께의 고분자 필름을 제조하였다

30

[실험예]

실험예 1: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 산소 투과도 측정

실시예 및 비교예의 고분자 필름의 산소 투과도를 ASTM D 3895의 방법으로, Oxygen Permeation Analyzer(Model 8000, Illinois Instruments사 제품)을 사용하여 25도 60RH% 분위기하에서 측정하였다.

5

실험예2: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 투과도 및 헤이즈 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름이 가시 광선 영역(380 내지 780nm)에서 나타내는 투과도 및 헤이즈를 분광광도계 COH-400장비를 이용하여 측정하였다.

10

실험예3: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 연필 경도 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름의 연필경도는 JIS K5400기준에 따라 연필경도 측정장비를 이용하여 측정하였다. 0.5kg의 하중, 45도의 각도로 코팅층에 측정하고자 하는 연필을 3회 왕복한 후, 흠집이 없는 최대경도를 확인하였다.

15

실험예5: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정

도2에 모식적으로 나타낸 시간 분해 인광 레이저 분광학 장치를 이용하여 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정하였다.

구체적으로, $^1\text{O}_2$ (단일항산소, singlet oxygen) 는 1275nm에서 광방출(photoluminescence)이 나타나는데, 이에 따라 900nm 내지 1400nm의 파장 영역에서 근자외선 광전자증폭관[near infrared photomultiplier tube, NIR-PMT]을 이용하여 $^1\text{O}_2$ 생성 유/무 및 상대적인 양을 측정하고, 시간분해 스펙트럼을 통해 $^1\text{O}_2$ 의 움직임을 관찰하였다. NIR-PMT의 경우, 900 내지 1400nm파장 영역대의 photoluminescence 값을 얻을 수 있는데, 단일항 산소는 1275nm에서 광방출이 나타나기 때문에 선택적으로 1275nm의 광방출을 검출하기 위해서, PMT앞쪽에 M/C(monochromator)를 장착해 1275nm에서 검출되는 광방출(PL)값만 얻어내었다.

30

상기 측정 결과를 하기 도4에 나타내었다. 도 4의 그래프 면적이 $^{18}O_2$ 의 생성량이며, x축이 수명(시간)으로 실시예 1의 경우 약 $150\mu s$, 실시예 2의 경우 약 $1000\mu s$ 의 수명을 갖는다는 점이 확인되었다.

5 실험예 6: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성 측정

JIS R 1702에 따라서 도3에 모식적으로 나타낸 방법을 통하여 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성을 측정하였다.

【표 1】

	다면체 올리고머 실세스퀴옥산 중 실리콘의 치환 비율	투과율 / 헤이즈	산소투과도 (cc/m ² day)	단일항 산소($^{18}O_2$)		항균성	연필경 도(500g 하중)
				생성량 (상대값)	수명(us)		
실시예1	약 6.25%	91.1 / 0.3	31.5	2.1	약 150	92.3%	3H
실시예2	약 31.25	89.5 / 3.3	30.7	2.4	약 1000	>99%	5H
비교예1	-	90.7 / 8.3	95	1(기준값)	23	<50%	F-H
비교예2	-	90.3 / 0.7	8.3	-	-	-	2H

- 10 상기 표1에서 확인되는 바와 같이, 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한 항균성 고분자 코팅 조성물로부터 제조된 고분자 필름은 단일항 산소의 생성량이 비교예1의 고분자 필름에 비하여 2배 이상 높게 나타났으며, 특히 단일항 산소의 수명이 약 6.5배 또는 43배 가량 늘어난 점이 확인되었으며, 아울러
- 15 실시예 1 및 2의 고분자 필름은 높은 항균성과 함께 크게 향상된 표면 경도를 갖는다는 점이 확인되었다. 특히, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 중 실리콘의 치환비율이 20 내지 40% 사이에서 단일항 산소의 수명이 1ms까지 증가하여, 항균성이 99%이상으로 나타나며, 또한 2nm사이즈의 케이지에 의해 연필경도(500g 하중)가 5H수준으로 하드 코팅재 로의 쓰임도 가능한 수준이다.
- 20 이에 반하여, 비교예 1 및 2에서 제조된 고분자 필름은 실시예 1 및 2에 비하여 단일항 산소의 생성량이 크게 낮을 뿐만 아니라 단일항 산소의 수명이 매우 짧다는 점이 확인된다. 이에 따라, 비교예 1 및 2의 고분자 필름의 충분한 항균성을 확보하지 못한다는 점이 확인되며, 표면 경도 또한 상대적으로 낮은 수준에 머물러 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체
 올리고머 실세스퀴옥산; 열개시제; 및 광감응제;를 포함하는, 항균성 고분자
 5 코팅 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
 상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의
 10 실리콘들 중 적어도 1개 이상에는 반응성 작용기가 치환되고 상기 반응성
 작용기가 치환되지 않은 나머지 실리콘들은 비치환되거나 또는 비반응성
 작용기가 치환되는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,
 상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의
 15 실리콘들 중 4 내지 60% 가 반응성 작용기로 치환되는, 항균성 고분자 코팅
 조성물.

20 【청구항 4】

제1항에 있어서,
 상기 반응성 작용기는 (메트)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 20의 알킬
 (메트)아크릴레이트, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬(cycloalkyl)
 에폭사이드, 탄소수 1 내지 10의 알킬 사이클로알케인(cycloalkane)
 25 에폭사이드 및 디알킬실란 에폭사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을
 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,
 30 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 열경화 가능한 작용기를 포함하는 열경화성 수지를 더 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

【청구항 6】

5 제1항에 있어서,
상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 100중량부 대비 상기 열경화성 수지 10 내지 1,000 중량부를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

10 【청구항 7】

제1항에 있어서,
상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 100중량부 대비 광감응제 0.001 내지 5중량부를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

15

【청구항 8】

제1항에 있어서,
상기 광감응제는 포르피린계(porphine)계 화합물, 포르피린계(porphyrins) 화합물, 클로린계(chlorins) 화합물,
20 박테리오클로린계(bacteriochlorins) 화합물, 프탈로시아닌계(phthalocyanine) 화합물, 나프탈로시아닌계(naphthalocyanines) 화합물 및 5-아미노레블린 에스테르계(5-aminoevuline esters)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

25 【청구항 9】

제1항에 있어서,
상기 광감응제는 탄소수 1 내지 10의 알콕시가 도입된 페닐기가 1 내지 8개 도입된 포르피린 화합물 또는 포르피린 화합물을 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

30

【청구항 10】

제1항의 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름.

5 **【청구항 11】**

반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한 기재층 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고,

10 내지 80 cc/m²day의 산소 투과도를 갖는, 항균성 고분자 필름.

10

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 항균성 고분자 필름은 10 μ m 내지 10,000 μ m의 두께를 갖는. 항균성 고분자 필름.

15

【청구항 13】

제11항에 있어서,

시간분해 인광 레이저 분광 장치를 이용하여 900nm 내지 1400nm의 파장 영역에서 측정된 단일항 산소의 수명이 0.001초 이상인, 항균성 고분자 필름.

20

【청구항 14】

제11항에 있어서,

상기 기재층은 열경화성 수지를 더 포함하는, 항균성 고분자 필름.

25 **【청구항 15】**

제10항의 항균성 고분자 필름 또는 제11항의 항균성 고분자 필름을 포함하는, 전자 제품.

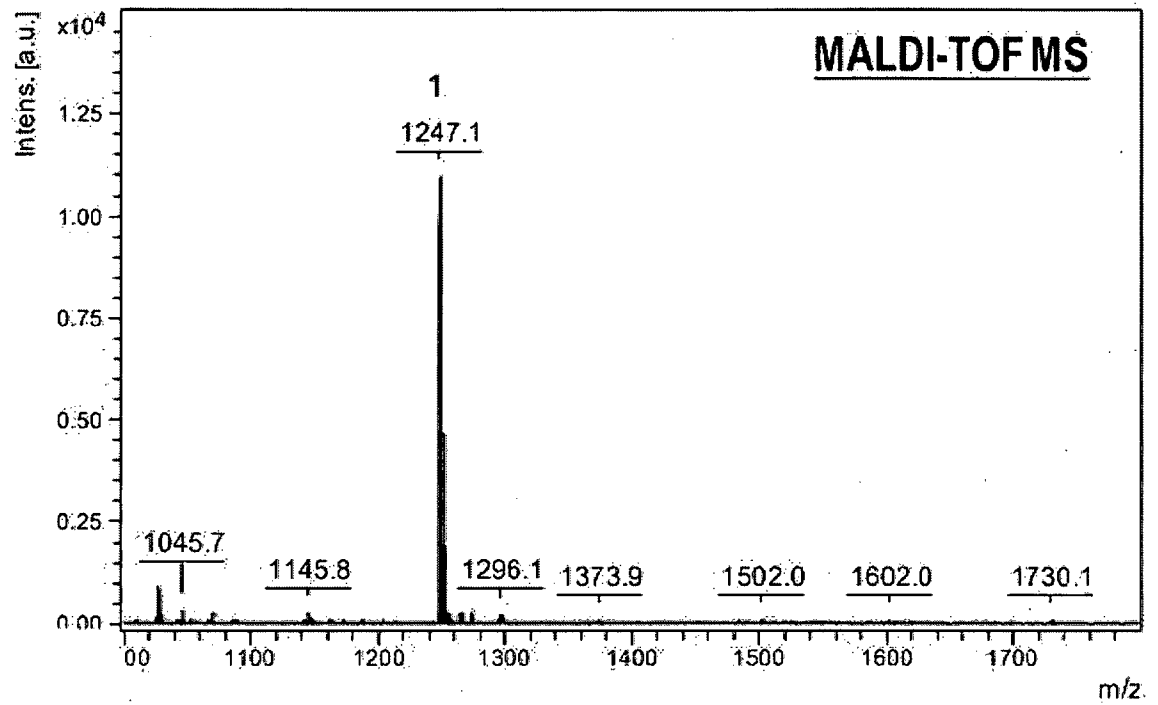
【청구항 16】

30 제14항에 있어서,

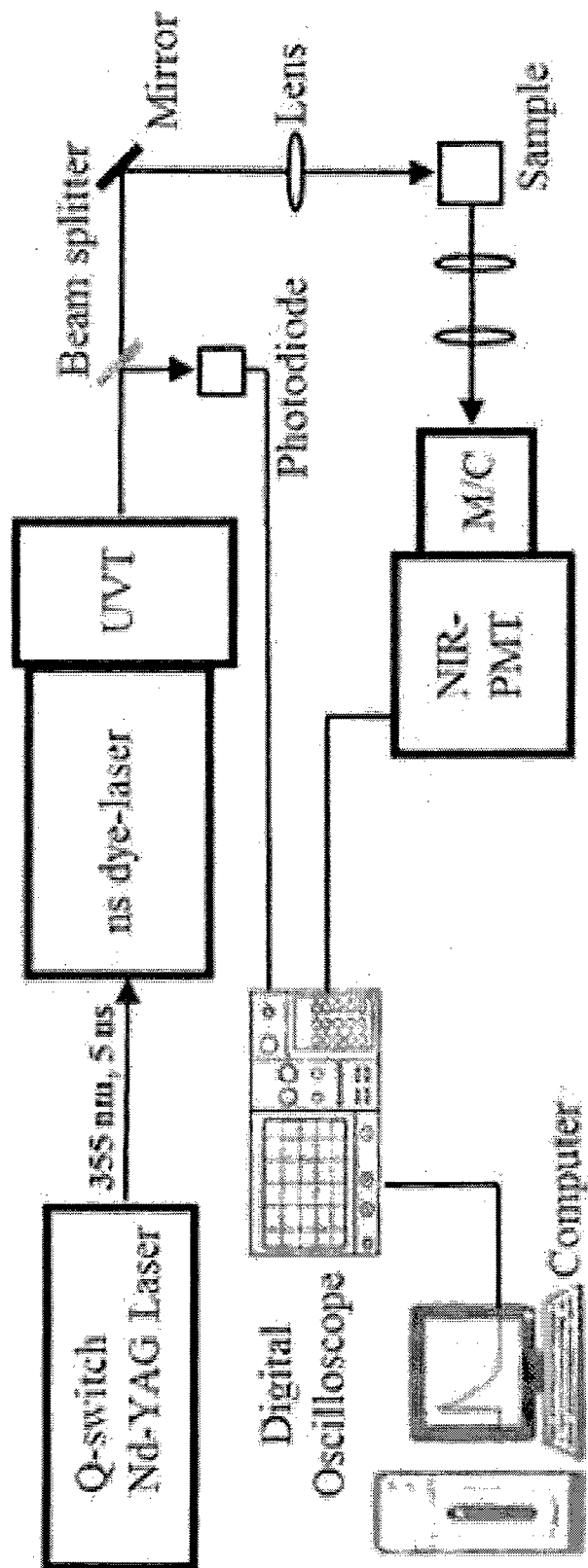
상기 전자 제품은 가습기, 냉장고, 에어컨, 또는 수족관인, 전자 제품.

【도면】

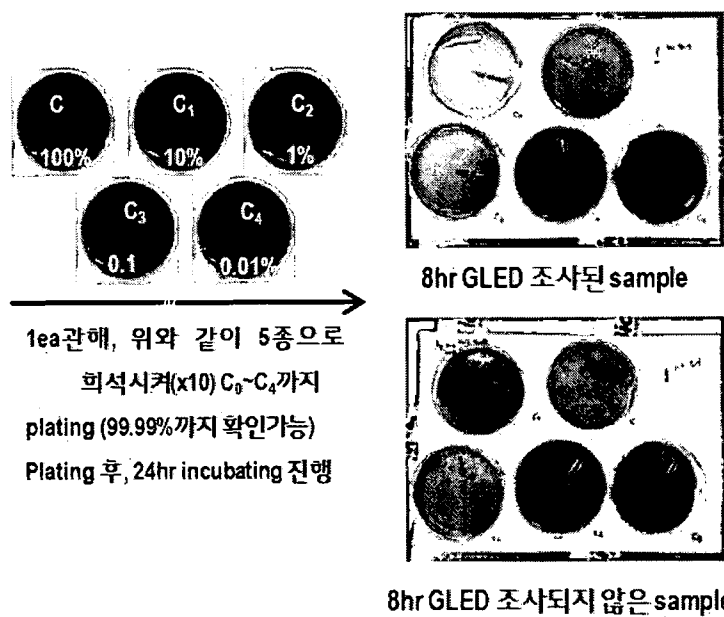
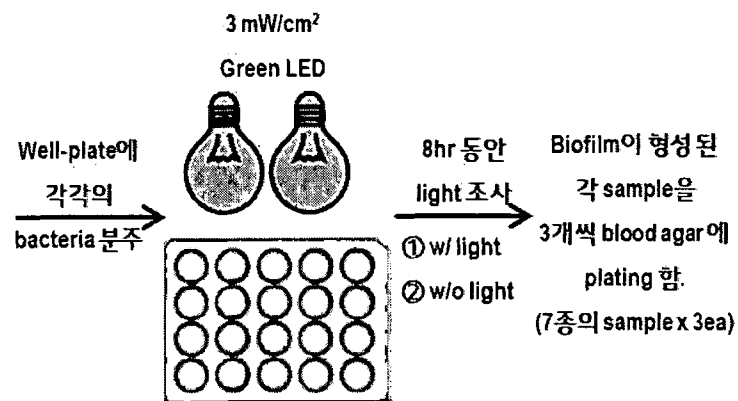
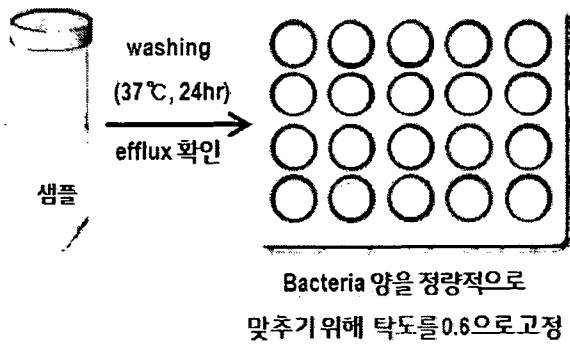
【도 1】



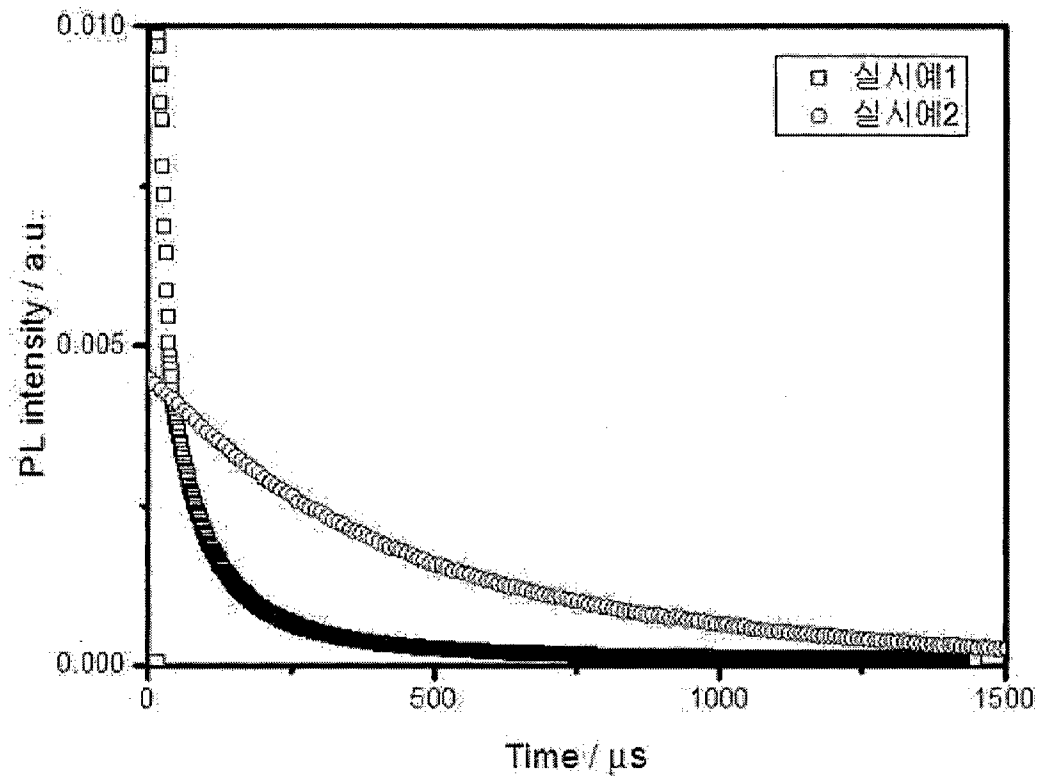
【도 2】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/14(2006.01)i, C09D 183/04(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C08J 5/18(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; A61K 31/409; A61K 41/00; A61M 16/04; C08F 230/08; C08G 77/38; C08J 5/18; C08L 101/00; C12Q 1/18; H01L 33/50; C09D 183/04; C09D 7/63

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: antibiotics, coating, cage structure, polyhedral oligomer silsesquioxane, heat initiator, photosensitizer, thermosetting resin, film, electronic product

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0080863 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 01 July 2014 See abstract; claims 1-21; and paragraphs [0005], [0032]-[0034], [0047]-[0050].	1-16
Y	WO 2009-110848 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 11 September 2009 See abstract; claims 1-37; and paragraph [0006].	1-16
A	KR 10-1643295 B1 (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 28 July 2016 See the entire document.	1-16
A	ISMAL, S. et al., "Efficacy of a Novel Light-Activated Antimicrobial Coating for Disinfecting Hospital Surfaces.", Infection Control and Hospital Epidemiology, 2011, vol. 32, no. 11, pages 1130-1132, DOI: 10.1086/662377. See the entire document.	1-16
A	KR 10-2012-0105502 A (DOW CORNING CORPORATION) 25 September 2012 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2017-0040411 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 13 April 2017 See the entire document.	1-16



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

"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

07 JANUARY 2019 (07.01.2019)

Date of mailing of the international search report

08 JANUARY 2019 (08.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/011166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0080863 A	01/07/2014	KR 10-1465964 B1 WO 2014-098422 A1	28/11/2014 26/06/2014
WO 2009-110848 A1	11/09/2009	JP 2011-515513 A US 2011-0135749 A1	19/05/2011 09/06/2011
KR 10-1643295 B1	28/07/2016	KR 10-2016-0053083 A	13/05/2016
KR 10-2012-0105502 A	25/09/2012	CN 102666731 A CN 102666731 B EP 2507316 A1 JP 2013-512994 A TW 201136994 A US 2012-0252920 A1 US 8648125 B2 WO 2011-068766 A1	12/09/2012 31/12/2014 10/10/2012 18/04/2013 01/11/2011 04/10/2012 11/02/2014 09/06/2011
KR 10-2017-0040411 A	13/04/2017	KR 10-1741909 B1	02/06/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 5/14(2006.01)i, C09D 183/04(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 5/14; A61K 31/409; A61K 41/00; A61M 16/04; C08F 230/08; C08G 77/38; C08J 5/18; C08L 101/00; C12Q 1/18; H01L 33/50; C09D 183/04; C09D 7/63

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: 항균성, 코팅, 케이시구조, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 열개시제, 광감응제, 열경화성 수지, 필름, 전자 제품

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0080863 A (연세대학교 산학협력단) 2014.07.01 요약; 청구항 1-21; 및 단락 [0005], [0032]-[0034], [0047]-[0050] 참조.	1-16
Y	WO 2009-110848 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2009.09.11 요약; 청구항 1-37; 및 단락 [0006] 참조.	1-16
A	KR 10-1643295 B1 (전국대학교 산학협력단) 2016.07.28 전문 참조.	1-16
A	ISMAIL, S. 등, "Efficacy of a novel light-activated antimicrobial coating for disinfecting hospital surfaces.", INFECTION CONTROL AND HOSPITAL EPIDEMIOLOGY, 2011, 제32권, 11호, 페이지 1130-1132, DOI: 10.1086/662377. 전문 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0105502 A (다우 코닝 코포레이션) 2012.09.25 전문 참조.	1-16
A	KR 10-2017-0040411 A (연세대학교 산학협력단) 2017.04.13 전문 참조.	1-16

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 01월 07일 (07.01.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 01월 08일 (08.01.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/011166

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0080863 A	2014/07/01	KR 10-1465964 B1 WO 2014-098422 A1	2014/11/28 2014/06/26
WO 2009-110848 A1	2009/09/11	JP 2011-515513 A US 2011-0135749 A1	2011/05/19 2011/06/09
KR 10-1643295 B1	2016/07/28	KR 10-2016-0053083 A	2016/05/13
KR 10-2012-0105502 A	2012/09/25	CN 102666731 A CN 102666731 B EP 2507316 A1 JP 2013-512994 A TW 201136994 A US 2012-0252920 A1 US 8648125 B2 WO 2011-068766 A1	2012/09/12 2014/12/31 2012/10/10 2013/04/18 2011/11/01 2012/10/04 2014/02/11 2011/06/09
KR 10-2017-0040411 A	2017/04/13	KR 10-1741909 B1	2017/06/02