(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0040787
(43) 공개일자 2019년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C09D 175/16* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
*C08J 7/04* (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
*C09D 5/14* (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
(52) CPC특허분류
*C09D 175/16* (2013.01)
*C08J 5/18* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0131520
(22) 출원일자 2017년10월11일
심사청구일자 2019년01월28일

(71) 출원인
**주식회사 엘지화학**
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
**연세대학교 산학협력단**
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
**정혁**
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
**김용록**
서울특별시 광진구 광나루로 595, 101동 2201호(광장동, 광장자이아파트)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**유미특허법인**

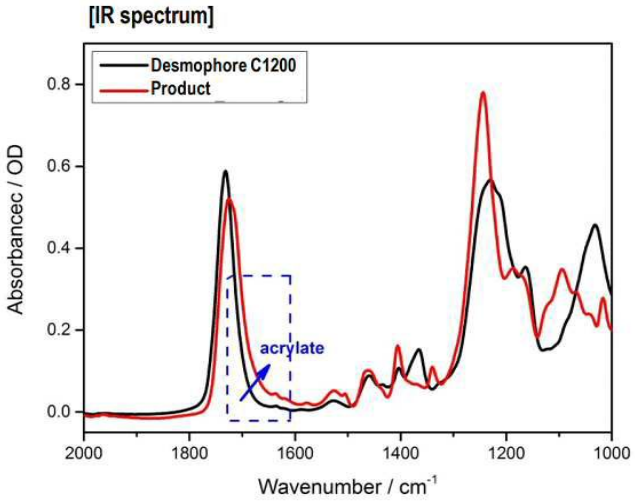
전체 청구항 수 : 총 14 항

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

## (57) 요 약

본 발명은, (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자; 광감응제; 및 광개시제;를 포함하는 항균성 고분자 코팅 조성물과, 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름과, 소정의 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지; 및 상기 고분자 수지에 분산된 광감응제;를 포함하고 5 내지 100 cc/㎡day의 산소 투과도를 갖는 항균성 고분자 필름에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*C08J 7/04* (2013.01)
*C09D 4/00* (2013.01)
*C09D 5/14* (2013.01)
*C09D 7/63* (2018.01)
(72) 발명자
**왕강균**
인천광역시 서구 검단로 786, 305동 904호(불로동, 퀸스타운길훈아파트)
**이진규**
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
**김민구**
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

(메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자; 광감응제; 및 광개시제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자는 200 g/mol 내지 50,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 4 내지 8인, 항균성 고분자 코팅 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자 100중량부 대비 상기 광감응제 0.01 내지 5중량부를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

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

### 청구항 6

제1항에 있어서,

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

### 청구항 7

제1항에 있어서,

유기 용매 또는 계면활성제를 더 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물.

**청구항 8**

제1항의 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름.

**청구항 9**

(메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지를 포함한 기재층; 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고,

5 내지 100 cc/㎡day의 산소 투과도를 갖는, 항균성 고분자 필름.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 항균성 고분자 필름은 10㎛ 내지 10,000㎛의 두께를 갖는. 항균성 고분자 필름.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

시간분해 인광 레이저 분광학 측정에 의해서 측정한 단일항 산소의 수명이 0.4ms 이상인, 항균성 고분자 필름.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

JIS R1702(KS L ISO 27447; 2011) 에 의해서 측정한 항균성이 90% 이상인, 항균성 고분자 필름.

**청구항 13**

제8항의 항균성 고분자 필름 또는 제9항의 항균성 고분자 필름을 포함하는, 전자 제품.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

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

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 광감응제(photosensitizer)는 빛을 흡수하여 활성산소종(ROS)을 생성시키는데, 외부에서 특정파장의 빛을 조사하여 광감응제로부터 활성 산소종 또는 자유 라디칼을 발생시켜 각종 병변 부위나 암세포의 세포사멸을 유도하

여 파괴하는 광역동 치료(photodynamic therapy, PDT) 등이 널리 사용되고 있다.

[0003] 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 녹여서 형성된 코팅액을 이용하는 방법이 개시되었다.

[0004] 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, 적용되는 분야나 용도에 맞추어 제품 생산이 용이하지 않거나 대량 생산에 적합하지 않은 한계가 있다.

[0005] 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 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*

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1465964호 [등록일자: 2014년11월21일]

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0007] 본 발명은, 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있으며 대량 생산 공정에 적합한 항균 재료를 제공할 수 있는 광경화형 향균 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 가시광 영역의 빛을 이용하여서도 높은 항균성을 장시간 유지할 수 있는 항균성 코팅 필름을 제공하기 위한 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0009] 본 명세서에서는, (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자; 광감응제; 및 광개시제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물이 제공된다.

[0010] 또한, 본 명세서에서는, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름이 제공된다.

[0011] 또한, 본 명세서에서는, (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지를 포함한 기재층; 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고, 5 내지 100 cc/㎡day의 산소 투과도를 갖는, 항균성 고분자 필름이 제공된다.

[0012] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름에 대해서 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0014] 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.

[0016] 발명의 일 구현예에 따르면, (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자; 광감응제; 및 광개시제;를 포함하는, 항균성 고분자 코팅 조성물이 제공될 수 있다.

[0017] 본 발명자들은, 광감응제를 이용하여 항균성 등의 기능성을 갖는 재료에 관한 연구를 진행하였으며, 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는

고분자를 광감응제를 혼합하여 제조된 광경화성 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 효율을 구현할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

[0018] 보다 구체적으로, 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10, 또는 4 내지 8으로 한정됨에 따라서, 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자를 이용하여 제조되는 고분자 필름이나 고분자 성형품의 내부에 소정의 고분자 구조가 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 고분자 필름이나 고분자 성형품은 특정의 공기 투과도, 예를 들어 5 내지 100 cc/㎡day, 또는 20 내지 90 cc/㎡day, 또는 25 내지 80 cc/㎡day 의 산소 투과도를 가질 수 있다.

[0019] 이와 같은 고분자 필름 또는 고분자 성형품에 대해서 가시광 영역의 빛이 조사되면 상기 고분자 필름 또는 고분자 성형품에 함유된 광감응제로부터 활성 산소종 또는 자유 라디칼을 발생되는데, 상술한 바와 같이 상기 고분자 필름 또는 고분자 성형품이 상술한 범위의 산소 투과도를 가짐에 따라서, 활성 산소가 보다 효율적으로 생성될 수 있으면서도 활성 산소가 잔류하는 시간이 크게 높아질 수 있다.

[0020] 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 너무 작으면, 상기 고분자 코팅 조성물로부터 제조된 고분자 필름 또는 고분자 성형품의 산소 투과도가 상당히 낮아지게 되고, 또한 가시 광선 조사시 활성 산소가 충분히 발생하지 않고, 항균성이 구현되지 않아 여러 응용제품에 적용하기가 어려울 수 있다.

[0021] 또한, 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 너무 크면, 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.

[0022] 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자는 상기 항균성 코팅 조성물의 구체적인 용도나 물성 등을 고려하여 소정의 분자량을 가질 수 있으며, 예를 들어 상기 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자는 200 g/mol 내지 50,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0023] 상술한 바와 같이, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물이 광경화 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 항균성 고분자 코팅 조성물은 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자 100 중량부 대비 상기 광감응제 0.01 내지 5중량부를 포함할 수 있다.

[0024] 한편, 상기 광감응제로는 통상적으로 널리 알려진 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 포르핀계(porphine) 화합물, 포르피린계(porphyrins) 화합물, 클로린계(chlorins) 화합물, 박테리오클로린계(bacteriochlorins) 화합물, 프탈로시아닌계(phthalocyanine) 화합물, 나프탈로시아닌계(naphthalocyanines) 화합물, 5-아미노레불린에스테르계(5-aminoevuline esters) 또는 이들의 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

[0025] 다만, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물로부터 제조되는 최종 제품에서 보다 높은 항균성 및 항균성 유지 성능을 구현하기 위해서, 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.

[0026] 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 소정의 함량으로 광개시제를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자 100중량부 대비 상기 광개시제 0.001 내지 10중량부를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 광개시제의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 알려진 광개시제를 큰 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 광개시제의 구체적인 예로는 벤조 페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 유기 용매 또는 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0029] 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. 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.

[0030] 상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 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 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0031] 상기 계면활성제의 종류 또한 크게 제한 되는 것은 아니며, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

[0032] 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자 100중량부 대비 상기 계면활성제 0.001 내지 20중량부를 포함할 수 있다.

[0033] 한편, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 선택적으로 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 또는 고분자에 추가하여 단관능 또는 다관능의 관능기를 갖는 단량체 또는 올리고머를 더 포함할 수도 있다.

[0034] 구체적으로, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 1이상, 또는 2이상, 또는 3이상 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 상기 (메트)아크릴레이트를 포함한 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판트리메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 헥사에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이나, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머, 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트 올리고머, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이때 상기 올리고머의 분자량은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다. 상기 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 스티렌 또는 파라메틸스티렌을 들 수 있다.

[0036] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물의 경화물을 포함하는 항균성 고분자 필름이 제공될 수 있다.

[0037] 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 있으며, 특히 생성된 활성 산소가 이전에 알려진 항균성 재료 등에 비하여 오래 잔류하여 높은 항균 효율을 구현할 수 있다.

[0038] 상기 항균성 고분자 필름은 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 소정의 기재 상에 도포하고 도포된 결과물을 광경화함으로서 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.

[0039] 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.

[0040] 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㎛ 내지 1,000㎛의 두께로 코팅(도포)될 수 있다.

[0041] 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 200 내지 400nm파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 50 내지 2,000 mJ/㎠ 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용 되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있다.

[0042] 또한, 상기 항균성 고분자 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

[0044] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지를 포함한 기재층; 및 상기 기재층에 분산된 광감응제;를 포함하고, 5 내지 100 cc/㎡day의 산소 투과도를 갖는 항균성 고분자 필름이 제공될 수 있다.

[0045] 상기 기재층이 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 1 내지 10인 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지를 포함함에 따라서, 이의 내부에 소정의 고분자 구조가 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 항균성 고분자 필름은 특정의 공기 투과도, 예를 들어 5 내지 100 cc/㎡day, 또는 20 내지 90 cc/㎡day, 또는 25 내지 80 cc/㎡day 의 산소 투과도를 가질 수 있다.

[0046] 이와 같은 항균성 고분자 필름에 대해서 가시광 영역의 빛이 조사되면 상기 기재층에 함유된 광감응제로부터 활성 산소종 또는 자유 라디칼을 발생되는데, 상술한 바와 같이 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.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 항균성 고분자 필름에 대하여 시간분해 인광분광 레이저 장치 (도2 참고)를 통해 측정한 단일항 산소의 수명이 0.4ms이상, 0.8ms 이상, 또는 0.10ms 내지 0.80ms일 수 있다.

[0048] 또한, 상기 항균성 고분자 필름에 대하여 JIS R1702 (KS L ISO 27447: 2011파인 세라믹스-반도체 광촉매 물질의 항균 시험방법) 에 의해서 측정한 항균성이 90 % 이상, 또는 90 % 내지 99.9999 % 일 수 있다.

[0049] 상기 항균성 고분자 필름은 10㎛ 내지 10,000㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0050] 한편, 상기 기재층에 포함되는 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 너무 작으면, 상기 항균 고분자 필름의 산소 투과도가 상당히 낮아지게 되고, 또한 가시 광선 조사시 활성 산소가 충분히 발생하지 않고, 항균성이 구현되지 않아 여러 응용제품에 적용하기가 어려울 수 있다.

[0051] 또한, 상기 기재층에 포함되는 우레탄 아크릴레이트계 고분자 수지에서 (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 너무 크면, 상기 항균성 고분자 필름에 대하여 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 필름 막의 경도가 낮아 여러 응용제품에 적용하기가 어려울 수 있다.

[0053] 한편, 발명의 또 다른 하나의 구현예에 따르면, 상술한 항균성 고분자 필름을 포함하는 전자 제품이 제공될 수 있다.

[0054] 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.

[0055] 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*

[0056] 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 항균

성을 장시간 유지할 수 있는 항균성 코팅 필름이 제공될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0057] 도1은 제조예1에서 제조된 우레탄 아크릴레이트계 올리고머의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도2는 실험예2에서 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정한 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도3은 실험예 3에서 JIS R 1702에 따라 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성을 측정한 방법을 대략적으로 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 발명의 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명의 구현예를 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0060] **(제조예: 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(폴리머)의 제조)**

[0061] **[제조예1]**

[0062] Karenz사의 AOI-VM (M.W 141.25) 5g 와 Bayer사의 polyester-carbonate diol 인 Desmophen® C1200 (Equivalent weight: 1000) 40g를 아세토나이트릴(acetonitrile)용액 20g에 분산시킨 후, 촉매제인 DBTDL 소량을 넣어 준 후 상온에서 5시간 반응시켜서 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(폴리머)를 제조하였다. 그리고, 도1에서와 같이 적외선 스펙트럼을 통해 우레탄 아크릴레이트가 생성(1630$cm^{-1}$ 부근의peak이 증가)되었는지 확인하였다

[0064] **[제조예2]**

[0065] Karenz사의 AOI-VM (M.W 141.25) 5g 와 Bayer사의 polyurethane-carbonate diol 인 Desmophen® C 850 (Equivalent weight: 200) 40g를 아세토나이트릴(acetonitrile)용액 20g에 분산시킨 후, 촉매제인 DBTDL 소량을 넣어 준 후 상온에서 5시간 반응시켜서 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(폴리머)를 제조하였다.

[0067] **[제조예3]**

[0068] Karenz사의 AOI-VM (M.W 141.25) 5g 와 Bayer사의 polyester-carbonate diol 인 Desmophore VPLS2249/1 (Equivalent weight 100) 40g를 아세토나이트릴(acetonitrile)용액 20g에 분산시킨 후, 촉매제인 DBTDL 소량을 넣어 준 후 상온에서 5시간 반응시켜서 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(폴리머)를 제조하였다.

[0070] **[실시예: 항균성 고분자 코팅 조성물 및 항균성 고분자 필름의 제조]**

[0072] **실시예1**

[0073] 상기 제조예1의 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비 약 1) 100중량부 대비 광감응제 5,10,15,20-테트라키스(4-메톡시페닐)- 포르핀(CAS no. 22112-78-3) 1중량부, 광개시제(상품명: Darocure TPO) 2중량부, 계면활성제(상품명: RS90 DIC社) 0.1중량부, 톨루엔 50중량부, 에탄올 50중량부를 혼합하여 항균성 고분자 코팅 용액(고형분의 농도를 50%)를 제조하였다.

[0074] 그리고, 상기 항균성 고분자 코팅 용액을 #10 bar를 이용해 코팅한 후, 0.2J/㎠ 의 UV 램프를 이용, 2m/min속도로 경화 진행하였으며, 10㎛ 두께로의 항균성 고분자 필름을 제조하였다.

[0076] **실시예2**

[0077] 상기 제조예2의 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비 약 4)을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 항균성 고분자 코팅 용액(고형분의 농도를 50%) 및 항균성 고분자 필름(10㎛ 두께)을 제조하였다.

[0079] **[비교예: 고분자 필름의 제조]**

[0080] **비교예1**

[0081] 메틸메타아크릴레이트(MMA) 100 중량부 대비 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 5중량부, 광감응제 5,10,15,20-테트라키스(4-메톡시페닐)- 포르핀(CAS no. 22112-78-3) 1중량부, 광개시제(상품명: Darocure TPO) 2중량부, 계면활성제(상품명: RS90 DIC社) 0.1중량부, 톨루엔 50중량부, 에탄올 50중량부를 혼합하여 고분자 코팅 용액(고형분의 농도 50%)을 만들었다.

[0082] 그리고, 상기 고분자 코팅 용액을 #10 bar를 이용해 코팅한 후, 0.2J/㎠ 의 UV 램프를 이용, 2m/min속도로 경화 진행하였으며, 10㎛ 두께로의 고분자 필름을 제조하였다.

[0084] **비교예2**

[0085] 메틸메타아크릴레이트(MMA) 100 중량부 대비, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 5중량부, 광감응제 5,10,15,20-테트라키스(4-메톡시페닐)- 21H,23H-포르핀 코발트(Ⅱ)(CAS no. 28903-71-1) 1중량부, 광개시제(상품명: Darocure TPO) 2중량부, 계면활성제(상품명: RS90 DIC社) 0.1중량부, 톨루엔 50중량부, 에탄올 50중량부를 혼합하여 고분자 코팅 용액(고형분의 농도 50%)을 만들었다.

[0086] 그리고, 상기 고분자 코팅 용액을 #10 bar를 이용해 코팅한 후, 0.2J/㎠ 의 UV 램프를 이용, 2m/min속도로 경화 진행하였으며, 10㎛ 두께로의 **고분자 필름**을 제조하였다.

[0088] **비교예3**

[0089] 상기 제조예3의 우레탄 아크릴레이트계 올리고머(아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비 약11)을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 고분자 코팅 용액(고형분의 농도를 50%) 및 고분자 필름(10㎛ 두께)을 제조하였다.

[0091] **[실험예]**

[0092] **실험예 1: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 산소 투과도 측정**

[0093] 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 산소 투과도를ASTM D 3895의 방법으로, Oxygen Permeation Analyzer(Model 8000, Illinois Instruments사 제품)을 사용하여 25도 60RH% 분위기하에서 측정하였다.

[0095] **실험예2: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정**

[0096] 도2에 모식적으로 나타낸 시간분해 인광 레이저 분광학 장치를 이용하여 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 단일항산소(singlet oxygen)의 생성량 및 수명 측정하였다.

[0097] 구체적으로, $^1O_2$ (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 $^1O_2$생성 유/무 및 상대적인 양을 측정하고, 시간분해 스펙트럼을 통해 $^1O_2$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.

[0099] **실험예 3: 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성 측정**

[0100] JIS R 1702에 따라서 도3에 모식적으로 나타낸 방법을 통하여 실시예 및 비교예의 고분자 필름의 항균성을 측정하였다.

표 1

[0102]

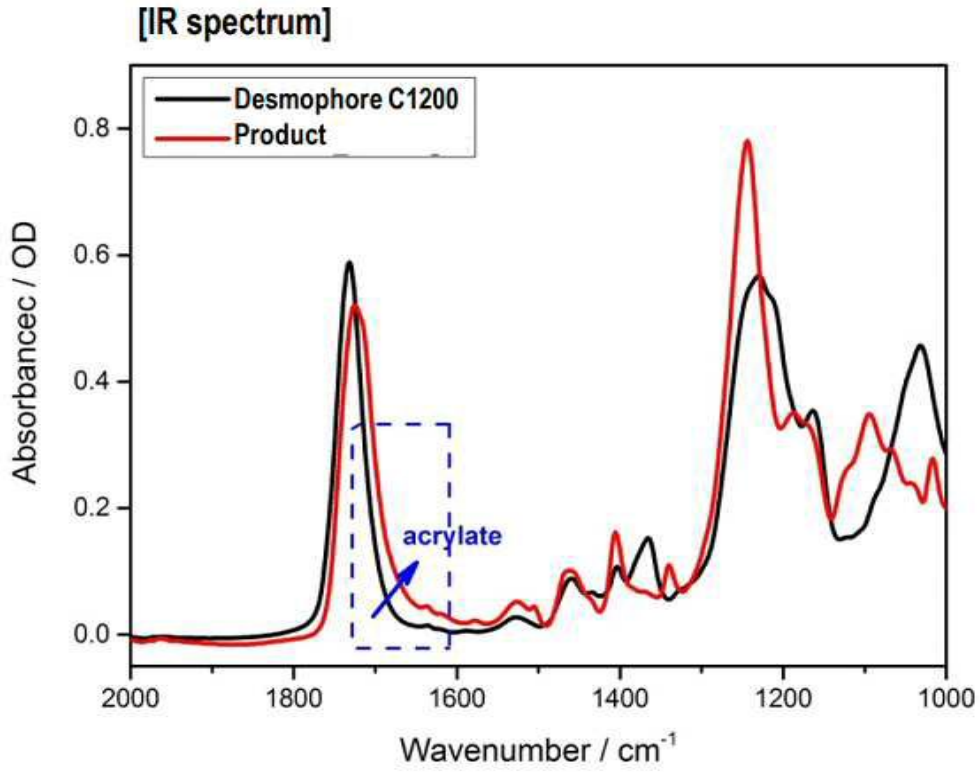
| | (메트)아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비 | 산소투과도 (cc/㎡day) | 단일항 산소( 102 ) | | 항균성 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 생성량 (상대값) | 수명(us) | |
| 실시예1 | 1 | 30 | 3.5 | 400 | 91.2 |
| 실시예2 | 4 | 70 | 12.0 | 440 | 99.99 |
| 비교예1 | 0 | 2 | 1(기준값) | 20 | 81 |
| 비교예2 | 0 | 3 | 0.1 | - | - |
| 비교예3 | 11 | 120 | 9.4 | 360 | - |

[0103] 상기 표1에서 확인되는 바와 같이, 아크릴레이트계 작용기 대비 우레탄 작용기의 몰비가 4이상 10 의 범위인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 사용하여 제조된 실시예 1 내지 2의 고분자 필름이 비교예1의 고분자 필름에 비하여 단일항 산소의 생성량이 3.5배 이상 높게 나타났으며, 특히 단일항 산소의 수명이 약 20배 가량 늘어난 점이 확인되었으며, 항균성이 99%이상으로 나타나는 점이 확인되었다.

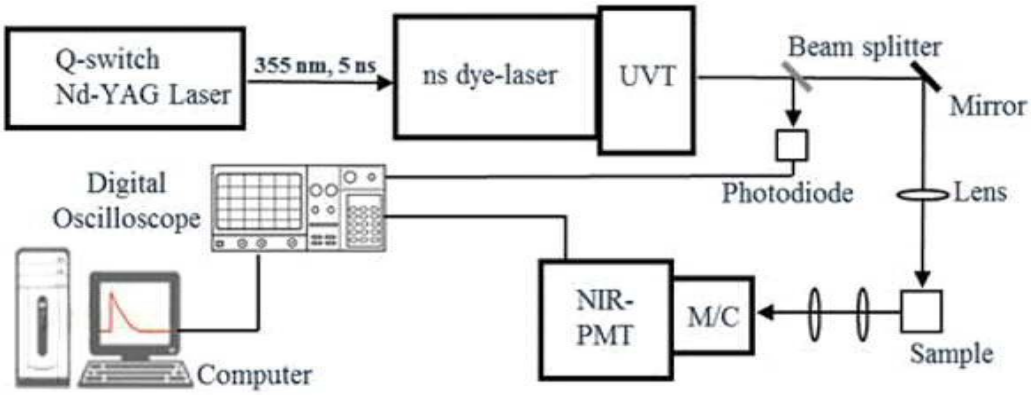
[0104] 이에 반해, 비교예 1 및 2에서 제조된 고분자 필름의 경우 단일항 산소의 생성량이 작을 뿐만 아니라, 단일항 산소의 수명 또한 극히 짧다는 점이 확인되었다. 또한, 비교예3에서 제조된 고분자 필름의 경우, 단일항 산소의 생성량이 많으며 단일항 산소의 수명이 길게 나타나는데 반하여, 고분자 막강도가 약해 박테리아가 접종된 균주물에 의해 미량의 광감응제가 필름 밖으로 녹아 나오게 되는 문제가 있으며, 이에 따라 상기 기준에 따른 항균성 확인이 되지 않았다.

## 도면

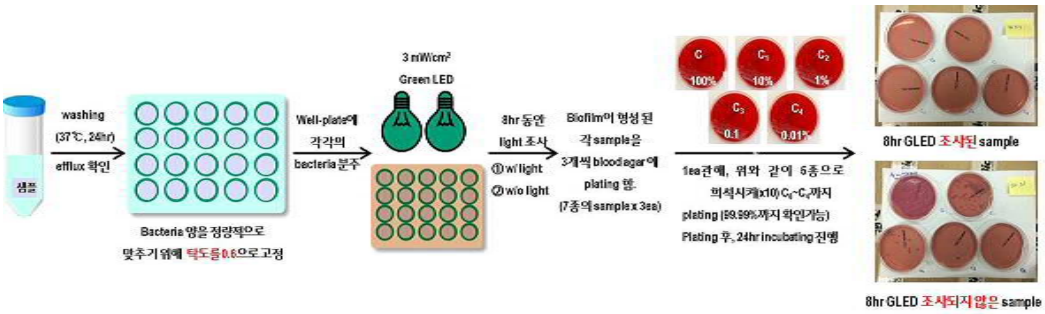
### 도면1


[IR spectrum]
Desmophore C1200
Product
acrylate
Absorbancec / OD
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
2000
1800
1600
1400
1200
1000
Wavenumber / cm-1

### 도면2


Q-switch
Nd-YAG Laser
355 nm, 5 ns
ns dye-laser
UVT
Beam splitter
Mirror
Photodiode
Lens
Digital
Oscilloscope
NIR-
PMT
M/C
Sample
Computer

도면3


washing
(37℃, 24hr)
efflux 확인
샘플
Bacteria 양을 정량적으로
맞추기 위해 탁도를 0.6으로 고정
Well-plate에
각각의
bacteria 분주
3 mW/cm²
Green LED
8hr 동안
light 조사
① w/ light
② w/o light
Biofilm이 형성된
각 sample을
3개씩 blood agar에
plating 함.
(7종의 sample x 3ea)
C
100%
C1
10%
C2
1%
C3
0.1
C4
0.01%
1ea 관에, 위와 같이 5종으로
희석시켜(x10) C0~C4까지
plating (99.99%까지 확인가능)
Plating 후, 24hr incubating 진행
8hr GLED 조사된 sample
8hr GLED 조사되지않은 sample