



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0020140
(43) 공개일자 2022년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C08G 65/26 (2006.01)
C09D 153/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/1656 (2013.01)
C08G 65/2606 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0100734
(22) 출원일자 2020년08월11일
심사청구일자 2020년08월11일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김병수
서울특별시 서대문구 가재울미래로 2, 130동 901호(남가좌동, DMC파크뷰자이)
신이슬
울산광역시 남구 신남로 8-17, 201동 1408호(야음동, 한라훼미리아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

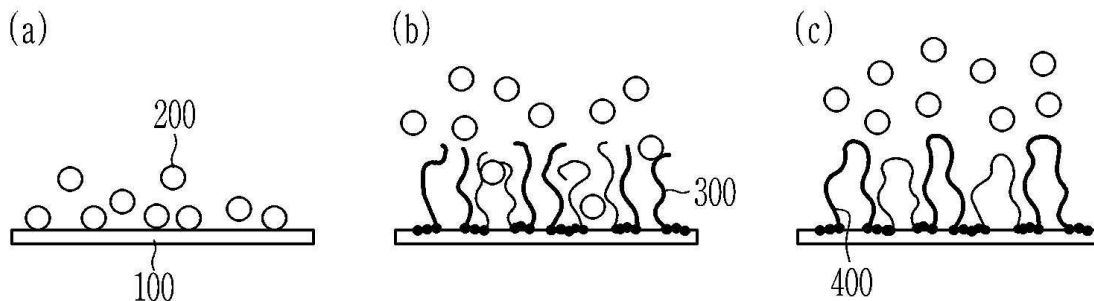
(54) 발명의 명칭 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물, 공중합체의 제조 방법, 및 상기 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막

(57) 요약

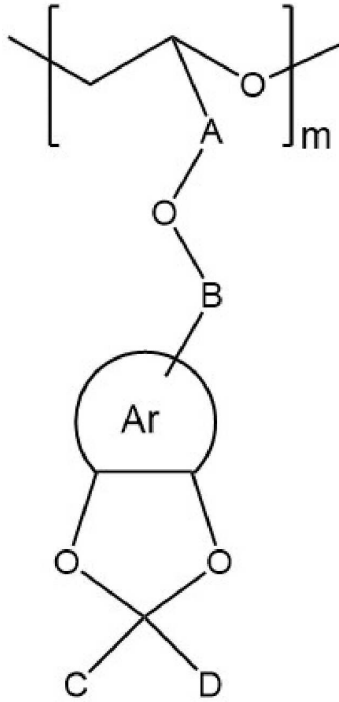
2 이상의 하기 화학식 1로 표현되는 모이어티, 및 상기 2 이상의 모이어티들 사이에 존재하는 연결기를 포함하는 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물, 상기 공중합체의 제조 방법, 및 상기 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar, A, B, C, D, 및 m의 정의는 명세서에 기재한 바와 같다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/2675 (2013.01)

C09D 153/00 (2013.01)

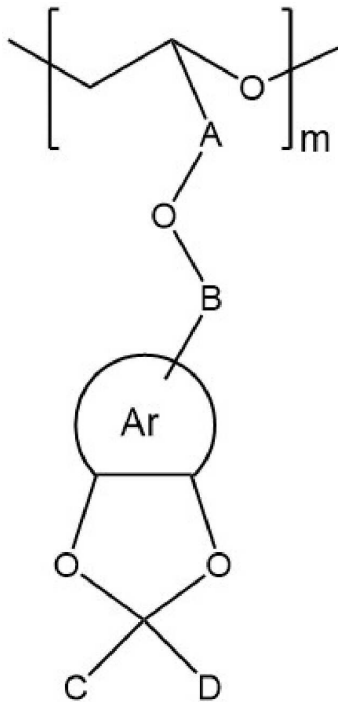
명세서

청구범위

청구항 1

2 이상의 하기 화학식 1로 표현되는 모이어티, 및 상기 2 이상의 모이어티들 사이에 존재하는 연결기를 포함하는 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar은, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C16 방향족 탄화수소 고리이고,

A, 및 B는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C16 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, -S-, -SO₂-, -(CR^aR^b)(NR^cR^d), 또는 이들의 조합이고,

여기서 R^a 내지 R^d는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

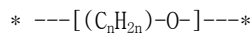
C, 및 D는, 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

m은, 4 이상의 정수이다.

청구항 2

제1항에서, 상기 연결기는 하기 화학식 2로 표현되는 구조단위를 포함하는 방오 코팅용 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 2 이상 4 이하의 정수이고,

*는 연결지점이다.

청구항 3

제1항에서, 상기 연결기의 중량 평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 인 방오 코팅용 조성물.

청구항 4

제1항에서, 화학식 1의 Ar은 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 페난트렌, 치환 또는 비치환된 파이렌, 또는 이들의 조합인 방오 코팅용 조성물.

청구항 5

제1항에서, 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 또는 C3 알케닐렌기, 또는 이들의 조합인 방오 코팅용 조성물.

청구항 6

제1항에서, 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 치환 또는 비치환된 프로필렌기, 또는 이들의 조합인 방오 코팅용 조성물.

청구항 7

제1항에서, 화학식 1의 C, 및 D는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 프로필기, 치환 또는 비치환된 부틸기, 치환 또는 비치환된 펜틸기, 치환 또는 비치환된 헥실기, 또는 이들의 조합인 방오 코팅용 조성물.

청구항 8

제1항에서, 화학식 1의 m은 4 내지 100의 정수인 방오 코팅용 조성물.

청구항 9

제1항에서, 상기 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 70,000 g/mol인 방오 코팅용 조성물.

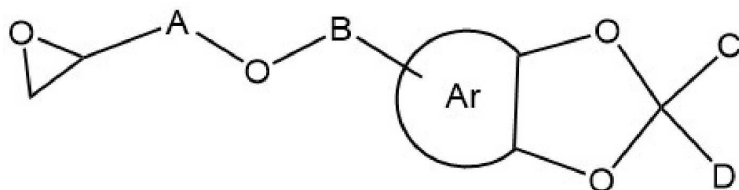
청구항 10

제1항에서, 상기 공중합체의 다분산도는 1 내지 2인 방오 코팅용 조성물.

청구항 11

치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매, 및 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 공중합체의 제조 방법,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

Ar은, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C16 방향족 탄화수소 고리이고,

A, 및 B는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C16 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, -S-, -SO₂-, -(CR^aR^b)(NR^cR^d), 또는 이들의 조합이고,

여기서 R^a 내지 R^d는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

C, 및 D는, 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이다.

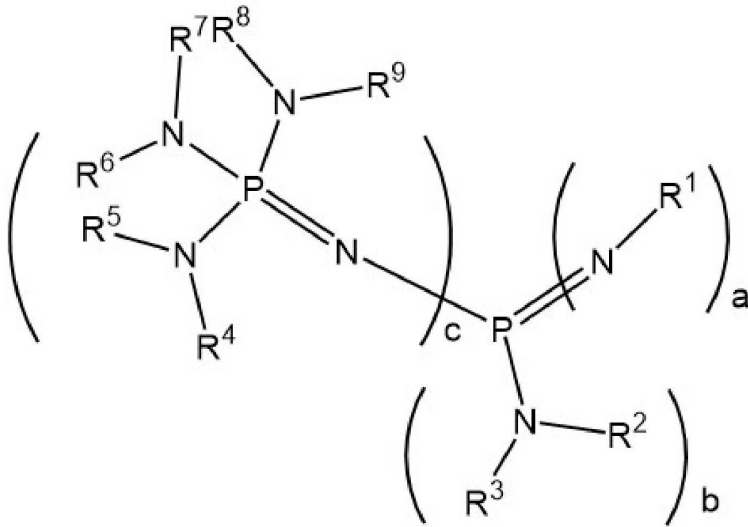
청구항 12

제11항에서, 상기 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메톡시폴리에틸렌글리콜, 에톡시폴리에틸렌글리콜, 프로폭시폴리에틸렌글리콜, 메톡시폴리프로필렌글리콜, 에톡시폴리프로필렌글리콜, 프로폭시폴리프로필렌글리콜, 또는 이들의 조합인 공중합체의 제조 방법.

청구항 13

제11항에서, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매는 하기 화학식 4로 표현되는 공중합체의 제조 방법.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R^1 내지 R^9 는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 또는 이들의 조합이거나, 또는 R^1 내지 R^9 중 인접한 적어도 두 개가 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기이고,

a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되,

$2a+b+c=5$ 를 만족한다.

청구항 14

제13항에서, 상기 화학식 4의 R^1 은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기인 공중합체의 제조 방법.

청구항 15

제13항에서, 상기 화학식 4의 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기는 tert-부틸기인 공중합체의 제조 방법.

청구항 16

제11항에서, 상기 반응은 20℃ 내지 65℃에서 수행되는 공중합체의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제10항에 따른 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막.

청구항 18

제17항에서, 상기 방오 코팅용 조성물을 방오 코팅을 필요로 하는 표면 상에 도포하여 제조된 방오막.

청구항 19

제17항에서, 상기 방오 코팅용 조성물은 상기 도포 전에 상기 조성물 내 공중합체의 아세토나이드기를 탈보호하는 촉매로 처리된 방오막.

청구항 20

제19항에서, 상기 촉매는 염산(HCl in H_2O), 사염화지르코늄(ZrCl_4), 수성 tert-부틸 과산화수소(aqueous tert-butyl hydroperoxide), 인듐 트리클로라이드(Indium trichloride), 트리플루오로아세트산($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), 과염소산(HClO_4), 파라-톨루엔 술폰산 (p-TsOH), 또는 이들의 조합을 포함하는 방오막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물, 상기 공중합체를 제조하는 방법, 및 상기 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 생물막(Biofouling)은 미생물 또는 생물에 의해 고체 표면에 고착된 막 형태의 구조물로서, 거의 모든 종류의 고체 표면과 살아있는 생물의 조직에서 형성될 수 있다. 예를 들어, 카테터, 각종 삽입 보형물 등의 의료기구를 비롯한 수도관, 정수기, 공기 정화시설 등 미생물이 접근할 수 있는 인공 시설물 표면에 생물막이 형성될 수 있다.

[0003] 생체 내에서 의료기구에 생물막 형성 시, 접촉에 의한 염증이 유발될 수 있고, 생물막은 지속적으로 미생물을 방출하는바, 인공 시설물 표면에 형성된 생물막은 공중보건에 위협적이다.

[0004] 그러나, 이미 형성된 생물막은 고체 표면에 강하게 부착되어 제거하기 어렵고, 생물막 속의 미생물은 부유생활(planktonic life)을 할 때보다 가혹한 환경, 항생제, 면역세포의 공격 등에 대해 훨씬 강한 저항력을 가지기 때문에, 멸균, 및 소독하기 어렵다.

[0005] 따라서, 생물막의 형성을 효과적으로 방지할 수 있는 방오성(antifouling) 소재, 및/또는 고체의 표면 처리 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예에서는 다양한 종류의 고체 표면에서 생물막의 형성을 효과적으로 방지할 수 있는 방오 코팅용 조성물을 제공하고자 한다.

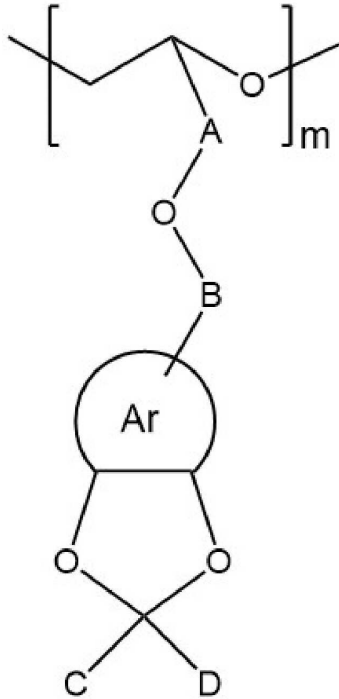
[0007] 다른 구현예에서는 상기 방오 코팅용 조성물에 포함된 공중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또 다른 구현예에서는 상기 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예는, 2 이상의 하기 화학식 1로 표현되는 모이어티, 및 상기 2 이상의 모이어티들 사이에 존재하는 연결기를 포함하는 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] Ar은, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C16 방향족 탄화수소 고리이고,

[0014] A, 및 B는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C16 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, -S-, -SO₂-, -(CR^aR^b)(NR^cR^d), 또는 이들의 조합이고, 여기서 R^a 내지 R^d는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

[0015] C, 및 D는, 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

[0016] m은 4 이상의 정수이다.

[0017] 상기 연결기는 하기 화학식 2로 표현되는 구조단위를 포함할 수 있다.

[0018] [화학식 2]

[0019] * ---[(C_nH_{2n})-O]---*

[0020] 상기 화학식 2에서,

[0021] n은 2 이상 4 이하의 정수이고,

[0022] *는 연결지점이다.

[0023] 상기 연결기의 중량 평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있다.

[0024] 화학식 1의 Ar은 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 페난트렌, 치환 또는 비치환된 파이렌, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0025] 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 또는 C3 알케닐렌기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0026] 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 치환 또는 비치환된 프로필렌기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0027] 화학식 1의 C, 및 D는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 프로필기, 치환 또는 비치환된 부틸기, 치환 또는 비치환된 펜틸기, 치환 또는 비치환된 헥실기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

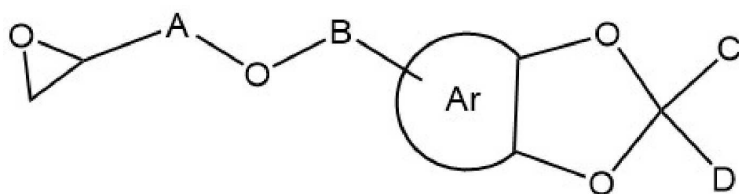
[0028] 화학식 1의 m은 4 내지 100의 정수일 수 있다.

[0029] 상기 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 70,000 g/mol일 수 있다.

[0030] 상기 공중합체의 다분산도는 1 내지 2일 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 구현예에서는 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매, 및 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0032] [화학식 3]



[0033]

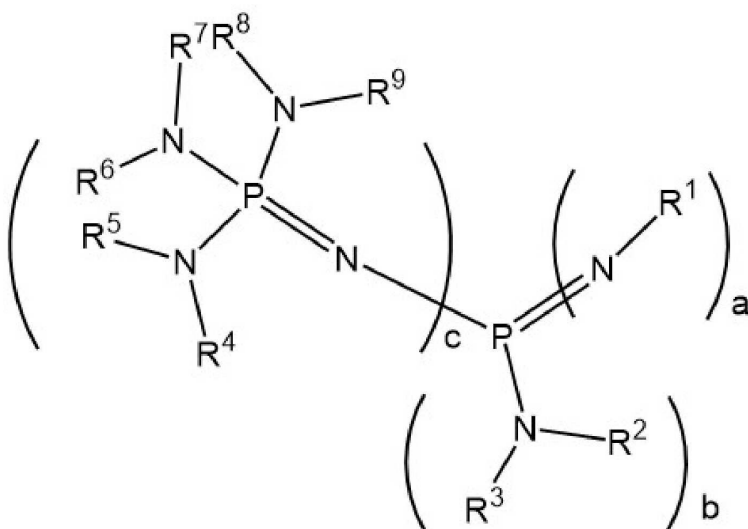
[0034] 상기 화학식 3에서,

[0035] Ar, A, B, C, 및 D는 각각 상기 화학식 1에서 정의한 것과 같다.

[0036] 상기 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메톡시폴리에틸렌글리콜, 에톡시폴리에틸렌글리콜, 프로폭시폴리에틸렌글리콜, 메톡시폴리프로필렌글리콜, 에톡시폴리프로필렌글리콜, 프로폭시폴리프로필렌글리콜, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0037] 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매는 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] 상기 화학식 4에서,

- [0041] R^1 내지 R^9 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 또는 이들의 조합이거나, 또는 R^1 내지 R^9 중 인접한 적어도 두 개가 서로 연결되어 고리를 형성하고,
- [0042] R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기이고,
- [0043] a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되,
- [0044] $2a+b+c=5$ 를 만족한다.
- [0045] 상기 화학식 4의 R^1 은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기일 수 있다.
- [0046] 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기는 tert-부틸기일 수 있다.
- [0047] 상기 반응은 20℃ 내지 65℃에서 수행될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 구현예에서는 상기 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막을 제공한다.
- [0049] 상기 방오막은 상기 방오 코팅용 조성물을 방오 코팅을 필요로 하는 표면 상에 도포하여 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 방오 코팅용 조성물은 상기 도포 전에 상기 조성물 내 공중합체의 아세토나이드기를 탈보호하는 촉매로 처리될 수 있다.
- [0051] 상기 촉매는 염산(HCl in H_2O), 사염화지르코늄($ZrCl_4$), 수성 tert-부틸 과산화수소(aqueous tert-butyl hydroperoxide), 인듐 트리클로라이드(Indium trichloride), 트리플루오로아세트산(CF_3CO_2H), 과염소산($HClO_4$), 파라-톨루엔 술폰산 (p-TsOH), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0052] 상기 구현예에 따른 방오 코팅용 조성물은 친수성 및 부착성이 우수한 공중합체를 포함함으로써 생물막의 형성을 효과적으로 방지할 수 있고, 다양한 고체 표면에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1의 (a)는 방오성 조성물로 코팅되지 않은 기관(100)에서 생물학적 오염 물질(200)이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 1의 (b)는 종래의 브러쉬(Brush) 형태의 중합체(300)를 포함하는 방오성 조성물로 코팅된 기관(100)에서 생물학적 오염 물질(200)이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 모식도이고, 및 도 1의 (c)는 본원 실시예에 따른 루프(Loop) 형태의 중합체(400)를 포함하는 방오성 조성물로 코팅된 기관(100)에서 생물학적 오염 물질이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 모식도이고,
- 도 2는 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수에 따른 중합체와 고체 표면의 상호작용 에너지에 대한 분자역학 시뮬레이션 결과를 나타낸 그래프이고,
- 도 3의 (1)은 화학식 3a로 표현되는 화합물의 1H NMR 스펙트럼이고, 도 3의 (2)는 합성에 3에 따른 ABA형 삼중 블록 공중합체 3의 1H NMR 스펙트럼이고, 도 3의 (3)은 합성에 3에 따른 ABA형 삼중 블록 공중합체 3에 염산을 처리한 후의 1H NMR 스펙트럼이고,
- 도 4는 방오 코팅용 조성물로 코팅되지 않거나, 실시예 3-1, 또는 비교예 2-1에 따른 방오 코팅용 조성물로 코팅된 다양한 종류의 기관에 각각 물 한 방울을 떨어뜨린 후의 접촉각을 측면에서 관찰한 사진이다.
- 도 5은 실시예 3-1 및 비교예 2-1에 따른 방오 코팅용 조성물로 코팅되거나 코팅되지 않은 다양한 기관에 물 방울을 떨어뜨린 후, 물 방울의 정적 접촉각(static contact angle)을 5 회씩 측정하여 그 평균값을 나타내고, 표준편차를 오차범위로 나타낸 그래프이고,
- 도 6a는 고체 표면에 실시예 1-2 내지 5-2, 및 비교예 1-2 내지 비교예 3-2의 방오 코팅용 조성물을 처리 시, 고체 표면의 공중합체의 흡착량을 측정하여 나타낸 그래프이고,
- 도 6b는 실시예 1-2 내지 5-2, 및 비교예 1-2 내지 비교예 3-2의 방오 코팅용 조성물로 코팅된 고체 표면의 단

백질 흡착량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0055] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 또는 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 또는 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0056] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0057] 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 중수소, 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로고리기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0058] 또한 상기 치환된 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로고리기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다. 예를 들어, 상기 치환된 C6 내지 C30 아릴기는 인접한 또 다른 치환된 C6 내지 C30 아릴기와 융합되어 치환 또는 비치환된 플루오렌 고리를 형성할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S, Se 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1개 내지 3개 함유한 것을 의미한다.
- [0060] 본 명세서에서 "알킬렌기"는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 포함하는 2 이상의 가수(valence)를 가지는 직쇄 또는 분지쇄의 포화 지방족 탄화수소기이다.
- [0061] 본 명세서에서 "아릴렌기"는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 포함하고, 하나 이상의 방향족 링에서 적어도 2 개의 수소의 제거에 의해서 형성된 2 이상의 가수를 가지는 작용기를 의미한다.
- [0062] 또한 "지방족 탄화수소기"는 C1 내지 C30의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 의미하며, "방향족 탄화수소기"는 C6 내지 C30의 아릴기 또는 C2 내지 C30의 헤테로아릴기를 의미하며, "지환족 탄화수소기"는 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C30의 사이클로알케닐기 및 C3 내지 C30의 사이클로알키닐기를 의미한다.
- [0063] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란, 별도의 정의가 없는 한, 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다. 상기 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기, C1 내지 C8 알킬기, C1 내지 C6 알킬기, 또는 C1 내지 C4 알킬기일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸기일 수 있다.
- [0064] 본 명세서에서, "포화 지방족 탄화수소기"란, 별도의 정의가 없는 한, 분자 내 탄소와 탄소원자 사이의 결합이 단일결합으로 이루어진 탄화수소기를 의미한다. 상기 포화 지방족 탄화수소기는 C1 내지 C20 포화 지방족 탄화수소기일 수 있다. 예를 들어, 상기 포화 지방족 탄화수소기는 C1 내지 C10 포화 지방족 탄화수소기, C1 내지 C8 포화 지방족 탄화수소기, C1 내지 C6 포화 지방족 탄화수소기 C1 내지 C4 포화 지방족 탄화수소기, C1 내지 C2 포화 지방족 탄화수소기일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C6 포화 지방족 탄화수소기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, 2,2-디메틸프로필기 또는 tert-부틸기일 수 있다.

[0065] 본 명세서에서, 중합체는 올리고머(oligomer)와 중합체(polymer)를 포함한 것을 의미한다.

[0066] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 공중합체는 교호 공중합체 (Alternating copolymer), 블록 공중합체 (Block copolymer), 랜덤 공중합체 (Random copolymer), 가지 공중합체 (Graft copolymer), 가교 공중합체 (Crosslinked copolymer), 또는 이들을 모두 포함하는 것을 의미한다.

[0067] 고체 표면에 고착된 생물막(Biofouling)은 미생물이 지속적으로 방출되고, 접촉에 의한 염증을 유발하며, 공중 보건에 위협적이다. 이에, 생물막의 형성을 방지하기 위하여, 다양한 고체의 표면에 적용되어 방오막을 제조할 수 있는 방오 코팅용 조성물이 필요하다. 그러나 종래의 방오 코팅용 조성물은 대부분 중금속 혹은 독성 물질을 이용하는바, 비금속, 및 비독성 물질을 사용하여 친환경적일뿐만 아니라, 생체 친화성을 가져 의료용 기기에 적용할 수 있는 방오 코팅용 조성물이 필요하다.

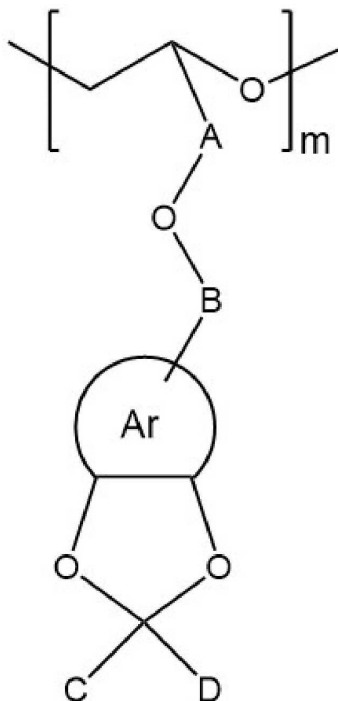
[0068] 이하, 일 구현예에 따른 방오 코팅용 조성물을 설명한다.

[0069] 일 구현예에 따른 방오 코팅용 조성물은 중합체, 및 용매를 포함한다.

[0070] 상기 중합체는 친수성을 갖는 공중합체일 수 있고, 예컨대, 3 이상의 블록을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다. 3 이상의 블록들 중 적어도 하나의 블록은 주쇄로 치환 또는 비치환된 알킬렌 글리콜을 포함하고, 측쇄로 치환 또는 비치환된 아세트나이드기를 말단에 포함하는 1가의 유기기를 포함하는 반복단위들을 포함할 수 있고, 상기 치환 또는 비치환된 아세트나이드기는 방향족 고리에 융합되어 있을 수 있다. 예를 들어, 3 이상의 블록들 중 적어도 하나의 블록은 특정 화학식으로 표현되는 반복단위들을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 공중합체는 친수성을 가지면서도, 고체 표면에 대한 우수한 부착성을 부여할 수 있다.

[0071] 일 예로, 상기 공중합체는 2 이상의 하기 화학식 1로 표현되는 모이어티, 및 상기 2 이상의 모이어티들 사이에 존재하는 연결기를 포함할 수 있다.

[0072] [화학식 1]



[0073]

[0074] Ar은, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C16 방향족 탄화수소 고리이고,

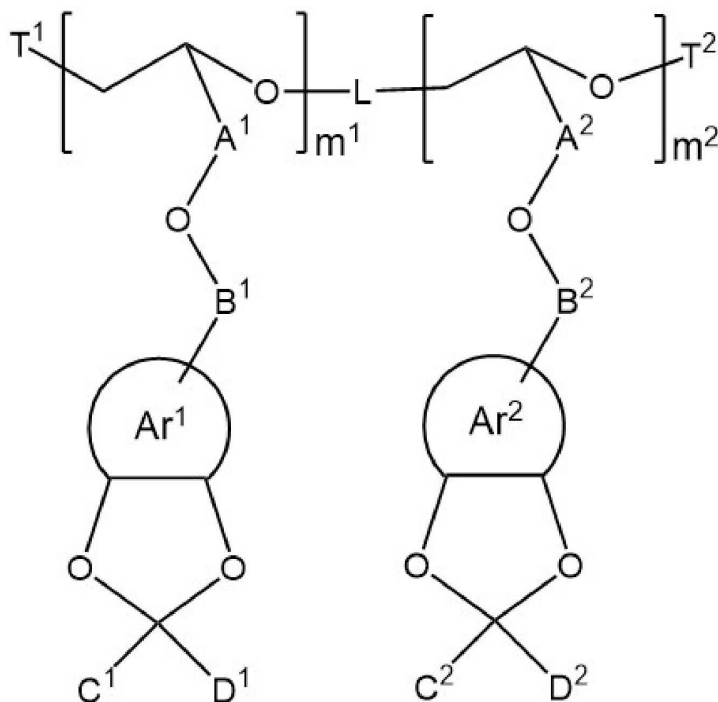
[0075] A, 및 B는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C16 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, -S-, -SO₂-, -(CR^aR^b)(NR^cR^d), 또는 이들의 조합이고, 여기서 R^a 내지 R^d는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2

내지 C30 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

- [0076] C, 및 D 는, 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,
- [0077] m은 4 이상의 정수이다.
- [0078] 고체 표면에 대한 부착성을 부여하기 위해, 종래에는 말단을 싸이올기, 알데하이드기, 또는 아미노기로 개질하거나 실란화한 중합체를 사용하였으나, 개질 가능한 말단의 작용기의 개수가 제한적인바, 적용 가능한 기관에 한계가 있고, 충분한 부착성을 나타내기 위해서는 기관의 표면을 개질하는 등 복잡한 방법이 필요하다. 반면, 2 이상의 상기 화학식 1로 표현되는 모이어티를 포함하는 블록 공중합체는 친수성을 유지하면서도 우수한 부착성을 가지는바, 다양한 고체 표면에 적용하여 방오성을 부여할 수 있다.
- [0079] 화학식 1의 Ar은 치환 또는 비치환된 벤젠 또는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 탄화수소일 수 있고, 여기서, 상기 다환 방향족 탄화수소는 비축합 방향족고리, 축합 방향족고리 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0080] 예를 들어, Ar은 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 페난트렌, 치환 또는 비치환된 파이렌, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0081] 화학식 1의 A, 및 B는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기일 수 있다. 여기서, 지방족 탄화수소기는 포화 지방족 탄화수소기와 불포화 지방족 탄화수소기를 모두 포함하는 것을 의미한다.
- [0082] 일 예로, 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C3 알케닐렌기, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 화학식 1의 A, 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 치환 또는 비치환된 프로필렌기, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에, 한정되지는 않는다.
- [0084] 화학식 1의 A와 B는 서로 같거나 다를 수 있다. 예를 들어, A의 탄소수보다 B의 탄소수가 더 많을 수 있고, 예를 들어, A는 치환 또는 비치환된 메틸렌기일 수 있고, B는 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 프로필렌기일 수 있다.
- [0085] 화학식 1의 C, 및 D는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기일 수 있다.
- [0086] 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기는, 예를 들어, C1 내지 C15 지방족 탄화수소기, 예를 들어, C1 내지 C10 지방족 탄화수소기, 예를 들어, C1 내지 C7 지방족 탄화수소기, 예를 들어, C1 내지 C5 지방족 탄화수소기, 예를 들어, C1 내지 C4 지방족 탄화수소기, 예를 들어, C1 내지 C3 지방족 탄화수소기일 수 있다. 여기서, 지방족 탄화수소기는 포화 지방족 탄화수소기와 불포화 지방족 탄화수소기를 모두 포함하는 것을 의미한다. 예를 들어, C, 및 D는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐기, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0087] 화학식 1의 C, 및 D는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 프로필기, 치환 또는 비치환된 부틸기, 치환 또는 비치환된 펜틸기, 치환 또는 비치환된 헥실기, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0088] 일 예로, m은, 4 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 100의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 75의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 50의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 40의 정수일 수 있다. 이에 따라, 상기 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물을 다양한 고체 표면에 적용하기에 충분한 부착성을 부여할 수 있다.
- [0089] 상기 화학식 1로 표현되는 2 이상의 모이어티를 연결하는 연결기는 친수성을 갖는 중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 연결기는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소를 포함하는 중합체일 수 있고, 예를 들어, 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소를 포함하는 중합체일 수 있다.

- [0090] 일 예로, 상기 연결기는 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜을 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 연결기는 하기 화학식 2로 표현되는 구조단위를 포함할 수 있다. 공중합체가 상술한 연결기를 포함함으로써, 우수한 친수성을 가질 뿐만 아니라, 생체 친화성을 가질 수 있고, 이에 따라, 의료기기, 예컨대, 체내 삽입용 의료기기에 방오성을 부여하는 코팅용 소재로 적용될 수 있다.
- [0091] [화학식 2]
- [0092]
$$* \text{---}[(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{---O}\text{---}] \text{---}*$$
- [0093] 상기 화학식 2에서,
- [0094] n은 2 이상 4 이하의 정수이고,
- [0095] *는 연결지점이다.
- [0096] 일 예로, 상기 화학식 2에서, n은 2 또는 3일 수 있으나, 바람직하게는 n은 2일 수 있다.
- [0097] 구체적으로, 상기 연결기는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메톡시폴리에틸렌글리콜, 에톡시폴리에틸렌글리콜, 프로폭시폴리에틸렌글리콜, 메톡시폴리프로필렌글리콜, 에톡시폴리프로필렌글리콜, 프로폭시폴리프로필렌글리콜, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 연결기는 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 10 내지 1,500개 포함할 수 있다. 예를 들어, 30 내지 1,000 개, 예를 들어, 50 내지 750개, 예를 들어, 80개 내지 600개, 예를 들어, 100 내지 500개 포함할 수 있으나, 이들에 제한되지는 않는다.
- [0099] 상기 연결기의 중량 평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 1,000 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 40,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 2,500 내지 30,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 20,000 g/mol일 수 있다. 연결기가 상술한 범위의 중량 평균 분자량을 가짐으로써, 적절한 밀도로 고체 표면에 부착되어 우수한 방오성을 나타낼 수 있다.
- [0100] 일 구현예에 따른 공중합체는 상기 화학식 1로 표현되는 모이어티(모이어티 A)를 2 개 포함하고, 상기 2개의 화학식 1로 표현되는 모이어티를 연결하는 1개의 연결기(모이어티 B)를 포함할 수 있다. 즉, 상기 공중합체는 ABA형 삼중블록 공중합체일 수 있다.
- [0101] 상기 ABA형 삼중블록 공중합체에서 상기 화학식 1로 표현되는 모이어티 (모이어티 A)는 전술한 바와 같이 고체 표면에 대해 우수한 부착성을 가지고, 상기 2개의 화학식 1로 표현되는 모이어티를 연결하는 1개의 연결기(모이어티 B)는 고체 표면에 부착되지 않는바, 상기 ABA형 삼중블록 공중합체는 고체 표면에 루프(loop) 형태로 부착될 수 있다.
- [0102] 도 1의 (a)는 방오성 조성물로 코팅되지 않은 기관(100)에서 생물학적 오염 물질(200)이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 것이고, 도 1의 (b)는 종래의 브러쉬(Brush) 형태의 중합체(300)를 포함하는 방오성 조성물로 코팅된 기관(100)에서 생물학적 오염 물질(200)이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 것이고, 및 도 1의 (c)는 본원 실시예에 따른 루프(Loop) 형태의 중합체(400)를 포함하는 방오성 조성물로 코팅된 기관(100)에서 생물학적 오염 물질이 존재하는 모습을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0103] 상기 ABA형 삼중블록 공중합체는 루프 형태로 고체 표면에 부착됨에 따라, 한쪽 말단에만 상기 화학식 1로 표현되는 모이어티(모이어티 A)를 가짐으로써 브러쉬(Brush) 형태로 고체 표면에 부착되는 AB형 이중 블록 공중합체에 비해, 고체 표면에 대한 부착성이 더욱 우수하고, 미생물, 생물, 단백질 등의 흡착을 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0104] 예컨대, 상기 공중합체는 하기 화학식 1-1로 표현될 수 있다.

[0105] [화학식 1-1]



[0106]

[0107] 상기 화학식 1-1에서, Ar^1 , 및 Ar^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C16 방향족 탄화수소 고리이고,

[0108] A^1 , A^2 , B^1 , 및 B^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C16 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, $-S-$, $-SO_2-$, $-(CR^aR^b)(NR^cR^d)$, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R^a 내지 R^d 는, 각각, 상기 화학식 1에서 전술한 바와 같고,

[0109] C^1 , C^2 , D^1 , D^2 , T^1 , 및 T^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지환족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로 방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고,

[0110] m^1 , 및 m^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 4 이상의 정수이고,

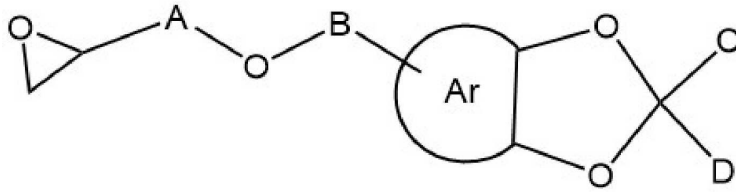
[0111] L은 상술한 화학식 2로 표현되는 구조단위를 포함하는 2가의 기이고, 여기서 상기 화학식 2는 전술한 바와 같다.

[0112] 일 예로, Ar^1 , 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠 또는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 탄화수소일 수 있고, 여기서, 상기 다환 방향족 탄화수소는 비축합 방향족고리, 축합 방향족고리 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로, Ar^1 , 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 페난트렌, 치환 또는 비치환된 파이렌, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0113] 일 예로, A^1 , A^2 , B^1 , 및 B^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C3 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 또는 C3 알케닐렌기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로, A^1 , A^2 , B^1 , 및 B^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 치환 또는 비치환된 프로필렌기, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에, 한정되지는 않는다.

- [0114] 예를 들어, A^1 , 및 A^2 의 탄소수보다 B^1 , 및 B^2 의 탄소수가 더 많을 수 있고, 예를 들어, A^1 , 및 A^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸렌기일 수 있고, B^1 , 및 B^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 에틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 프로필렌기일 수 있다.
- [0115] 일 예로, C^1 , C^2 , D^1 , 및 D^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기일 수 있고, 여기서, 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 지방족 탄화수소기는 전술한 바와 같다. 구체적으로, C^1 , C^2 , D^1 , 및 D^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 프로필기, 치환 또는 비치환된 부틸기, 치환 또는 비치환된 펜틸기, 치환 또는 비치환된 헥실기, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0116] 일 예로, T^1 , 및 T^2 는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로지방족 탄화수소기, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0117] 일 예로, T^1 , 및 T^2 중 적어도 하나는 수소, 또는 히드록시기일 수 있고, 예를 들어, T^1 , 및 T^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 히드록시기일 수 있고, 예를 들어, T^1 은 히드록시기이고, T^2 는 수소일 수 있다.
- [0118] 일 예로, m^1 , 및 m^2 는 4 내지 100의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 75의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 50의 정수일 수 있고, 예를 들어, 4 내지 40의 정수일 수 있다.
- [0119] 일 예로, Ar^1 , 및 Ar^2 는 서로 같고, A^1 , 및 A^2 는 서로 같고, B^1 , 및 B^2 는 서로 같고, C^1 , C^2 , D^1 , 및 D^2 는 서로 같고, m^1 , 및 m^2 는 서로 같을 수 있다.
- [0120] 일 예로, 상기 연결기는 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위를 10 내지 1,500개 포함할 수 있다. 예를 들어, 30 내지 1,000 개, 예를 들어, 50 내지 750개, 예를 들어, 80개 내지 600개, 예를 들어, 100 내지 500개 포함할 수 있으나, 이들에 제한되지 않는다.
- [0121] 일 예로, L의 중량 평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 1,000 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 40,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 2,500 내지 30,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 20,000 g/mol일 수 있다.
- [0122] 일 예로, 상기 공중합체의 수평균 분자량은 1,000 내지 70,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 3,000 내지 50,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 5,000 내지 35,000 g/mol일 수 있고, 예를 들어, 6,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다.
- [0123] 일 예로, 상기 공중합체의 다분산도는 1 내지 2일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 1.5일 수 있다.
- [0124] 한편, 상기 방오 코팅용 조성물에 포함되는 용매는 상기 공중합체에 대한 충분한 용해성 또는 분산성을 가지는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 물, 메탄올, 에탄올, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0125] 상기 공중합체는 상기 방오 코팅용 조성물 내에 약 0.1 내지 10 mg/ml의 농도로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 공중합체가 포함됨으로써, 방오 코팅막의 두께, 표면 거칠기, 및 평탄화 정도를 조절할 수 있다.
- [0126] 상기 방오 코팅용 조성물은 추가적으로 후술하는 촉매를 더 포함할 수 있고, 상술한 방오 코팅용 조성물은 상술한 공중합체, 용매, 및 첨가제 외의 다른 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 다른 구현예에서는 상기 공중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0129] 일 구현예에 따른 상기 공중합체의 제조 방법은 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜과, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매, 및 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 반응시키는 것을 포함할 수 있다.

[0130] [화학식 3]



[0131]

[0132] 상기 화학식 3에서, Ar, A, B, C, 및 D 는, 각각 상기 화학식 1에서 정의한 것과 같다.

[0133] 일 예로, 상기 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜은 상술한 화학식 2로 표현되는 구조단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0134] 예를 들어, 상기 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메톡시폴리에틸렌글리콜, 에톡시폴리에틸렌글리콜, 프로폭시폴리에틸렌글리콜, 메톡시폴리프로필렌글리콜, 에톡시폴리프로필렌글리콜, 프로폭시폴리프로필렌글리콜, 또는 이들의 조합일 수 있다.

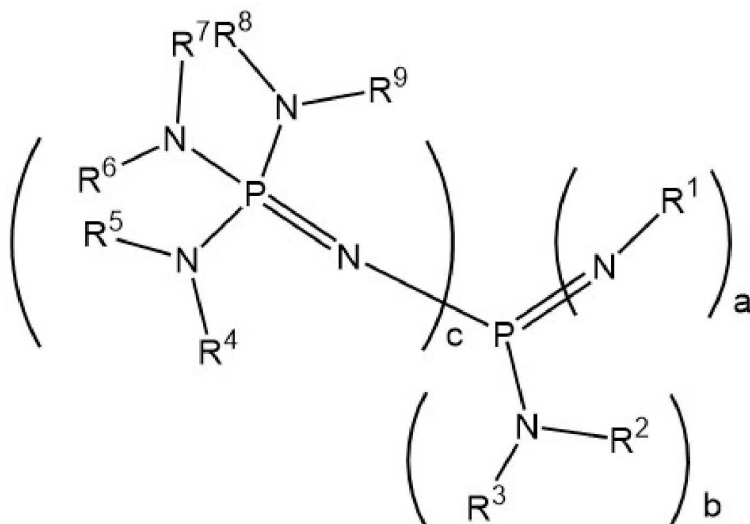
[0135] 일 예로, 상기 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 1,000 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 40,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 2,500 내지 30,000 g/mol 일 수 있고, 예를 들어, 2,000 내지 20,000 g/mol 일 수 있다.

[0136] 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매는 벌키(bulky)하고 친핵성이 낮은 염기일 수 있고, 이에 따라, 부반응 없이 상술한 공중합체를 합성할 수 있다. 예를 들어, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매를 사용할 경우, 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물의 치환 또는 비치환된 아세트나이드기(*-O-C(C)(D)-O*)의 이탈을 감소시킬 수 있다. 반면, 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 친핵성이 큰 강염기를 염기 촉매(i.e. CsOH)로 사용할 경우, 중합 과정에서 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물의 치환 또는 비치환된 아세트나이드기가 이탈하는 등의 부반응이 나타나고, 이에 따라, 제조된 공중합체의 저장안정성이 저하될 수 있다.

[0137] 또한, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기를 사용함으로써, 상술한 치환 또는 비치환된 폴리알킬렌글리콜과, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매, 및 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 반응시키는 단계를 낮은 온도, 예컨대, 20℃ 내지 65℃에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 25℃ 내지 65℃에서 수행할 수 있고, 가장 바람직하게는 30℃ 내지 65℃에서 수행할 수 있다. 상술한 범위의 낮은 온도에서 반응이 수행됨으로써, 중합 반응 도중, 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물의 상기 치환 또는 비치환된 아세트나이드기가 이탈하는 부반응을 더욱 감소시킬 수 있고, 상기 공중합체를 포함하는 방오성 코팅용 조성물의 저장안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0138] 일 예로, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매는 포스파젠계 염기일 수 있고, 예를 들어, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기를 포함하는 유기염기 촉매는 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[0139] [화학식 4]



[0140]

[0141] 상기 화학식 4에서,

[0142] R^1 내지 R^9 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 또는 이들의 조합이거나, 또는 R^1 내지 R^9 중 인접한 적어도 두 개가 서로 연결되어 고리를 형성하고,

[0143] R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기이고,

[0144] a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되,

[0145] $2a+b+c=5$ 를 만족한다.

[0146] 일 예로, 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0147] 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기는 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 n-프로필기, 치환 또는 비치환된 n-부틸기, 치환 또는 비치환된 n-펜틸기, 치환 또는 비치환된 n-헥실기, 치환 또는 비치환된 n-헵틸기, 치환 또는 비치환된 n-옥틸기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0148] 또한, 상기 치환 또는 비치환된 분지형 C3 내지 C20 알킬기는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 iso-알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 sec-알킬기, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C20 tert-알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20 neo-알킬기일 수 있다. 예를 들어, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기는 치환 또는 비치환된 iso-프로필기, 치환 또는 비치환된 iso-부틸기, 치환 또는 비치환된 sec-부틸기, 치환 또는 비치환된 tert-부틸기, 치환 또는 비치환된 iso-펜틸기, 치환 또는 비치환된 sec-펜틸기, 치환 또는 비치환된 tert-펜틸기 또는 치환 또는 비치환된 neo-펜틸기일 수 있으나, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 iso-프로필기, 치환 또는 비치환된 sec-부틸기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0149] 일 예로, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기는 치환 또는 비치환된 사이클로프로필기, 치환 또는 비치환된 사이클로부틸기, 치환 또는 비치환된 사이클로펜틸기, 치환 또는 비치환된 사이클로헥실기, 치환 또는 비치환된 사이클로헵틸기, 치환 또는 비치환된 사이클로옥틸기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0150] 일 예로, R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기일 수 있고, 여기서, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기는 전술한 바와 같다.

[0151] 일 예로, R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기일 수 있고, 여기서, 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기는 전술한 바와 같다.

[0152] 일 예로, R^1 내지 R^9 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기이고, 나머지는 치환 또는

비치환된 C3 내지 C20 선형 알킬기일 수 있고, 여기서, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기, 및 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기는 각각 전술한 바와 같다.

[0153] 일 예로, R^1 은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기일 수 있고, 여기서, 상기 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 분지형 알킬기는 전술한 바와 같다.

[0154] 일 예로, R^2 내지 R^9 는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기일 수 있고, 여기서, 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 선형 알킬기는 전술한 바와 같다.

[0155] 일 예로, a는 1 또는 2일 수 있고, 일 예로, b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수일 수 있다.

[0156] 단, 전술한 바와 같이, $2a+b+c=5$ 를 만족하여야 하고, 예컨대, a는 1이고, b는 3이고, c는 0; a는 1이고, b는 2이고, c는 1; a는 1이고, b는 1이고, c는 2; a는 1이고, b는 0이고, c는 3; a는 일 수 있다.

[0157] 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 방오 코팅용 조성물로부터 제조된 방오막을 제공한다. 상기 방오막은 독성 물질이 포함되지 않은 유기막일 수 있고, 생체 친화성, 및 친수성을 가짐으로써, 의료기기, 예를 들어, 체내 삽입용 의료 기기 등에 방오성을 부여하는 코팅용 소재로 적용될 수 있다.

[0158] 상기 방오막은 용액 공정으로 형성될 수 있으며, 예컨대 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 분사 및/또는 닥터 블레이드 코팅 등에 의해 방오 코팅을 필요로 하는 표면 상에 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0159] 상기 방오막은 상기 방오 코팅용 조성물을 상기 표면에 도포하기 전에 산촉매에 의해 처리될 수 있다.

[0160] 이에 따라, 상기 산촉매는 상기 공중합체의 화학식 1로 표현되는 모이어티로부터 치환 또는 비치환된 아세토나이드기($*-O-C(C)(D)-O*$)를 탈기하고 히드록시기를 형성하여 공중합체가 고체 표면에 부착성을 가지도록 수 있다. 상기 산촉매로는 염산(HCl in H_2O), 사염화지르코늄($ZrCl_4$), 수성 tert-부틸 과산화수소(aqueous tert-butyl hydroperoxide), 인듐 트리클로라이드(Indium trichloride), 트리플루오로아세트산(CF_3CO_2H), 과염소산($HClO_4$), 파라-톨루엔 술폰산 (p-TsOH), 또는 이들의 조합 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 이들에 제한되지 않는다.

[0161] 상기 산촉매는 상기 방오 코팅용 조성물의 총 부피에 대하여 약 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 약 2 내지 5 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0162] 상기 산촉매 처리 시, 상기 공중합체로부터 탈기된 치환 또는 비치환된 아세토나이드기로부터 치환 또는 비치환된 아세톤이 형성될 수 있고, 상기 생성된 아세톤은 상기 방오 코팅용 조성물을 산촉매로 처리한 후 가열함으로써 증발시켜 제거할 수 있다.

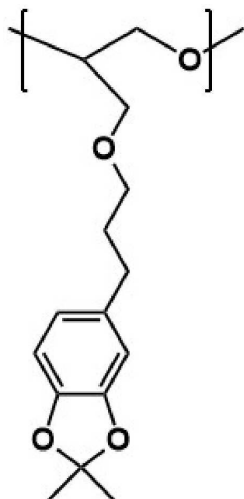
[0163] 상기 방오 코팅용 조성물은 상기 산촉매 처리 후, 정제하거나 또는 정제하지 않고 도포하여 방오막을 형성할 수 있으나, 정제 후 도포함으로써 방오막을 더욱 균일하게 코팅할 수 있다. 상기 정제 방법은 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들어, 상기 조성물을 가열하여 용매를 증발시킨 후, 남아 있는 침전물을 전술한 용매에 다시 용해, 및/또는 분산시키는 것을 포함할 수 있다.

[0165] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 안된다.

[0167] 평가 1. 시뮬레이션 평가

[0168] (1) 도 2는 하기 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수가 1개, 5개, 10개, 및 20개인 중합체와 고체 표면과의 상호작용 에너지를 분자 역학 시뮬레이션으로 나타낸 것이다. 하기 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수가 5개, 10개, 및 20개인 경우, 하기 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수가 1개인 경우에 비해 고체 표면에 대해 충분한 음성 상호작용 에너지를 가지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수가 5개, 10개, 및 20개인 중합체는 하기 화학식 1a로 표현되는 구조단위의 반복 개수가 1개인 중합체에 비해, 고체 표면과의 상호작용이 증가하고 결합 친화력이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0169] [화학식 1a]



[0170]

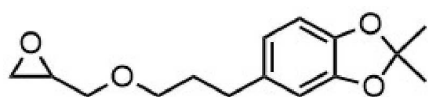
[0172] 공중합체의 합성

[0173] 합성예 1: ABA형 삼중 블록 공중합체 1

[0174] 4,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 0.4g, 1 당량)을 0.3ml의 톨루엔에 넣고 60℃로 가열하여 녹인다. 여기에, 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylideneamino]-2λ⁵,4λ⁵-catenadi(phosphazene) 용액(*t*-Bu-P₄, 0.8M in hexane, 0.2mmol, 0.25mL, 2 당량)을 넣어 30분 동안 반응시키고, 하기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.528 g, 2 mmol)을 넣고 60℃에서 12 시간 동안 반응시킨 후, 과량의 벤조산을 넣고 반응을 종결시킨다. 이후, 알루미나 필터로 여과하여 *t*-Bu-P₄를 제거하고, 1:1 부피비의 헥산/디에틸에테르 혼합 용매 1L로 총 2회 침전시켜 남아있는 반응물 및 불순물을 제거한 후, 건조하여 ABA형 삼중 블록 공중합체 1을 얻는다.

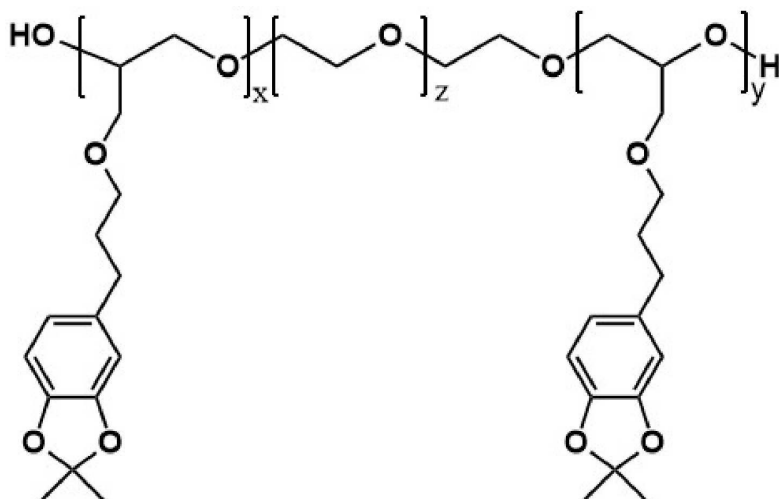
[0175] 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 1은 하기 화학식 1-1-1로 표현되고, 상기 화학식 1-1-1에서, x=7, y=7, z=91이다. ($M_{n, 1H\ NMR}$ =7,400g/mol, $M_{n, GPC}$ =4,850 g/mol, PDI(polydispersity index)=1.03)

[0176] [화학식 3a]



[0177]

[0178] [화학식 1-1-1]



[0179]

[0181] **합성예 2: ABA형 삼중 블록 공중합체 2**

[0182] 4,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 0.4g, 1 당량) 대신 10,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 1g, 1 당량)을 사용하고, 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물 (0.528 g, 2 mmol) 대신 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.264 g, 1 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 ABA형 삼중 블록 공중합체 2를 얻는다.

[0183] 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 2는 상기 화학식 1-1-1로 표현되고, 상기 화학식 1-1-1에서, $x=4$, $y=4$, $z=227$ 이다. (M_n , 1H NMR=11,850 g/mol, M_n , GPC=10,900 g/mol, PDI=1.10)

[0185] **합성예 3: ABA형 삼중 블록 공중합체 3**

[0186] 4,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 0.4g, 1 당량) 대신 10,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 1g, 1 당량)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 ABA형 삼중 블록 공중합체 3을 얻는다.

[0187] 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 3은 상기 화학식 1-1-1로 표현되고, 상기 화학식 1-1-1에서, $x=9$, $y=9$, $z=227$ 이다. (M_n , 1H NMR=14,550 g/mol, M_n , GPC=13,640 g/mol, PDI=1.08)

[0189] **합성예 4: ABA형 삼중 블록 공중합체 4**

[0190] 4,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 0.4g, 1 당량) 대신 10,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 1g, 1 당량)을 사용하고, 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물 (0.528 g, 2 mmol) 대신 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.792 g, 3 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 ABA형 삼중 블록 공중합체 4를 얻는다.

[0191] 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 4는 상기 화학식 1-1-1로 표현되고, 상기 화학식 1-1-1에서, $x=12$, $y=12$, $z=227$ 이다. (M_n , 1H NMR=17,290 g/mol, M_n , GPC=14,940 g/mol, PDI=1.32)

[0193] **합성예 5: ABA형 삼중 블록 공중합체 5**

[0194] 4,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 0.4g, 1 당량) 대신 20,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 (0.1mmol, 2g, 1 당량)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 ABA형 삼중 블록 공중합체 5를 얻는다.

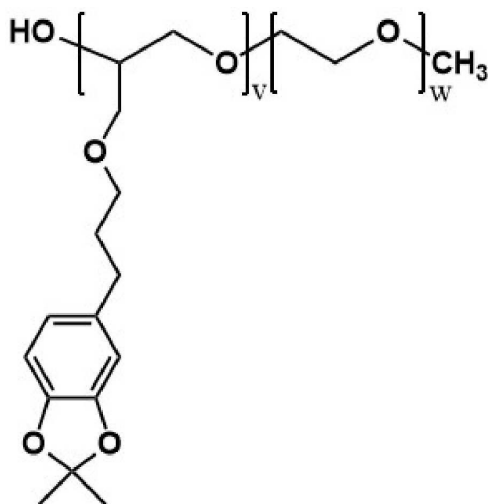
[0195] 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 5는 상기 화학식 1-1-1로 표현되고, 상기 화학식 1-1-1에서, $x=9$, $y=9$, $z=453$ 이다. ($M_{n, 1H\ NMR}=24,500\text{ g/mol}$, $M_{n,GPC}=22,700\text{ g/mol}$, $PDI=1.04$)

[0197] **비교 합성예 1: AB형 이중 블록 공중합체 1**

[0198] 5,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 메톡시폴리에틸렌글리콜 (1g, 0.2mmol, 1 당량)을 0.3ml의 톨루엔에 넣고 60℃로 가열하여 녹인다. 여기에, t-Bu-P4 용액(0.8M in hexane, 0.2mmol, 0.25mL, 1 당량)을 넣고 30분 동안 반응시키고, 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.264 g, 1 mmol)을 넣고 60℃에서 12시간 동안 반응시킨 후, 과량의 벤조산을 넣고 반응을 종결시킨다. 이후, 알루미나 필터로 여과하여 t-Bu-P₄를 제거하고, 1:1 부피 비의 헥산/디에틸에테르 혼합 용매 1L로 총 2회 침전시켜 남아있는 반응물 및 불순물을 제거한 후, 건조하여 AB형 이중 블록 공중합체 1을 얻는다.

[0199] 상기 AB형 이중 블록 공중합체 1은 하기 화학식 A로 표현되고, 상기 화학식 A에서, $v=4$, $w=114$ 이다. ($M_{n, 1H\ NMR}=5,930\text{g/mol}$, $M_{n,GPC}=5,390\text{ g/mol}$, $PDI(\text{polydispersity index})=1.09$)

[0200] [화학식 A]



[0201]

[0203] **비교 합성예 2: AB형 이중 블록 공중합체 2**

[0204] 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.264 g, 1 mmol) 대신 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.528 g, 2 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 AB형 이중 블록 공중합체 2를 얻는다. 도 3은 상기 AB형 이중 블록 공중합체 2의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

[0205] 상기 AB형 이중 블록 공중합체 2는 상기 화학식 A로 표현되고, 상기 화학식 A에서, $v=9$, $w=114$ 이다. ($M_{n, 1H\ NMR}=7,370\text{ g/mol}$, $M_{n,GPC}=6,890\text{ g/mol}$, $PDI(\text{polydispersity index})=1.12$)

[0207] **비교 합성예 3: AB형 이중 블록 공중합체 3**

[0208] 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.264 g, 1 mmol) 대신 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물(0.792 g, 3 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 AB형 이중 블록 공중합체 3을 얻는다.

[0209] 상기 AB형 이중 블록 공중합체 3은 상기 화학식 A로 표현되고, 상기 화학식 A에서, $v=12$, $w=114$ 이다. ($M_{n, 1H\ NMR}=8,960\text{ g/mol}$, $M_{n,GPC}=6,980\text{ g/mol}$, $PDI(\text{polydispersity index}, \text{ } \mathcal{D})=1.14$)

[0210]

[0211] **평가 2: ^1H -NMR 스펙트럼 1**

[0212] 도 3의 (1)은 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼이고, 도 3의 (2)는 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 3의 ^1H NMR 스펙트럼이고, 도 3의 (3)은 상기 ABA형 삼중 블록 공중합체 3에 염화수소를 처리한 후의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

[0213] 도 3의 (1)을 참조하면, 상기 화학식 3a로 표현되는 화합물은 6.59-6.47 ppm 에서 방향족 고리에 의한 신호(signal)를 가지고, 3.63-3.08 ppm 에서 글리시딜 에테르에 의한 신호를 가지고, 1.58 ppm 에서 아세토나이드기에 의한 신호를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0214] 도 3의 (2)의 스펙트럼에서는 3.63-3.08 ppm 에서 글리시딜 에테르에 의한 신호가 사라지고, 폴리에테르 사슬의 신호가 나타나며, 1.58 ppm 에서 아세토나이드기에 의한 신호가 유지된다. 도 3의 (2)를 참조하면, 중합 과정에서 아세토나이드기의 이탈, 및 부반응 없이, 음이온 고리열림 중합에 의해 상기 ABA형 삼중블록 공중합체 3이 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0215] 도 3의 (3)을 참조하면 상기 ABA형 삼중블록 공중합체 3에 염화수소 처리 시 1.58 ppm 의 메틸기에 의한 신호가 사라짐으로써, 아세토나이드기가 이탈된 것을 확인할 수 있다.

[0216] 정리하면, t-Bu-P₄ 염기를 사용할 경우 60℃의 저온에서도 반응이 수행될 수 있고, 이에 따라, 중합 과정에서 아세토나이드기의 이탈, 및 부반응 없이, 상기 ABA형 삼중블록 공중합체 3이 합성되었음을 확인할 수 있다. 따라서, 벌키하여 친핵성이 낮은 t-Bu-P₄ 염기를 사용할 경우, 벌키하지 않고 친핵성이 높은 금속 염기(i.e. CsOH)를 사용할 경우에 비해, 낮은 온도에서도 중합체의 합성이 가능할 수 있고, 생성된 중합체의 저장 안정성이 우수할 수 있다.

[0218] **방오 코팅용 조성물의 제조**

[0219] 상기 합성에 1 내지 5, 및 비교 합성에 1 내지 3에서 얻어진 ABA형 삼중 블록 공중합체 1 내지 5, 및 AB형 이중블록 공중합체 1 내지 3을 각각 32wt% 염산 용액(0.8mL)와 메탄올(9.2mL)의 혼합 용액에 100mg씩 넣어 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3의 방오 코팅용 조성물을 제조한다.

[0221] **평가 3. 표면 개질**

[0222] 실시예 3 및 비교예 2의 방오 코팅용 조성물을 3 시간 동안 공기 중에서 열린 상태로 교반하면서 조성물 내에 생성된 아세톤을 증발시킨 후, 회전 증발기로 용매를 제거하고, 진공 오븐에서 건조한 후, 차가운 다이에틸 에터로 농축된 침전물을 침전시킨다. 각각의 침전물을 메탄올에 10mg/ml의 농도가 되도록 녹여 실시예 3-1, 및 비교예 2-1의 방오 코팅용 조성물을 제조한다.

[0223] 실시예 3-1 및 비교예 2-1의 방오 코팅용 조성물을 세척된 SiO₂, 폴리스티렌(PS), 폴리(에테르 에터 케톤)(PEEK), 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), TiO₂, 금, 및 유리 기판에 각각 도포한다. 이후, 상온에서 1시간 동안 인큐베이션(incubation)한 후, 메탄올로 3 회씩 세척하고, 질소로 건조하여 방오막이 코팅된 기판을 제조한다.

[0224] 도 4는 방오 코팅용 조성물로 코팅되지 않거나, 실시예 3-1, 또는 비교예 2-1에 따른 방오 코팅용 조성물로 코팅된 다양한 종류의 기판에 각각 물 한 방울을 떨어뜨린 후의 접촉각을 측면에서 관찰한 사진이다.

[0225] 도 5는 각각의 기판에 떨어뜨린 물 방울의 정적 접촉각(static contact angle)을 5 회씩 측정하여 그 평균값을 나타내고, 표준편차를 오차범위로 나타낸 그래프이다.

[0226] 도 4 및 도 5를 참조하면, 방오 코팅용 조성물로 코팅되지 않거나 비교예 2-1에 따른 방오 코팅용 조성물로 코팅된 기판에 비해, 실시예 3-1에 따른 방오 코팅용 조성물로 코팅된 기판은 비교적 소수성을 갖는 기판에서도 물의 접촉각이 낮아지고, 친수성 표면을 갖는 기판에서는 물의 접촉각이 높아짐을 확인할 수 있다. 이에 따라,

실시에 3-1에 따른 방오 코팅용 조성물에 의해 다양한 종류의 기관이 균일하게 코팅되었음을 확인할 수 있다.

[0228] **평가 4. 코팅성 및 방오성 평가**

[0229] 금으로 코팅된 센서 (QXS 301)를 사용하여, 중합체와 단백질의 실시간 표면 흡착(real-time surface adsorption)을 측정한다.

[0230] 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3의 방오 코팅용 조성물을 3 시간 동안 공기 중에서 열린 상태로 교반하면서 조성물 내에 생성된 아세톤을 증발시킨 후, 회전 증발기로 용매를 제거하고, 진공 오븐에서 건조한 후, 차가운 다이에틸 에터로 농축된 침전물을 침전시킨다. 각각의 침전물을 물에 1.0g/ml의 농도가 되도록 분산시켜, 실시예 1-2 내지 5-2, 및 비교예 1-2 내지 3-2의 방오 코팅용 조성물을 제조한다.

[0231] 상기 센서를 10 mM의 PBS(phosphate-buffered saline)로 평형화(equilibrate)하고, 상기 실시예 1-2 내지 5-2, 및 비교예 1-2 내지 비교예 3-2의 방오 코팅용 조성물을 각각 30 분간 0.6 mL/min으로 주입한다. 이후, 물로 30 분간 세척하고, 공중합체의 흡착량을 측정하여 도 6a에 나타낸다. 이후 1.0 mg/mL 농도의 소혈청 알부민(Sigma社 Bovine serum albumin, lyophilized powder, > 96%)을 30 분 동안 처리하고, 다시 물로 30 분 동안 세척하여 단백질의 흡착량을 측정하여 도 6b에 나타낸다.

[0232] 대조군 1은 방오 코팅용 조성물을 처리하지 않은 것이고, 대조군 2는 실시예 1-2 내지 5-2 및 비교예 1-2 내지 비교예 3-2의 방오 코팅용 조성물 대신 중량평균 분자량이 10,000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜을 1.0 g/ml의 농도로 물에 녹인 조성물을 사용한 것이다.

[0233] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 대조군 2에서는 중합체가 표면에 거의 흡착(즉, 코팅)되지 않은바, 센서 표면에 소혈청 알부민(즉, 단백질)이 흡착되어, 방오 코팅용 조성물로 사용하기 부적합한 것을 확인할 수 있다.

[0234] 반면, 도 6a를 참조하면, 실시예 1-2 내지 5-2의 방오 코팅용 조성물로 코팅된 고체 표면은 약 300 내지 1,400ng/cm²의 공중합체 흡착량을 가지는데, 합성에 1 내지 5의 ABA형 삼중 블록 공중합체 1 내지 5는 고체 표면에 대한 우수한 부착성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0235] 나아가, 도 6b를 참조하면, 소혈청 알부민(즉, 단백질)을 처리할 경우, 실시예 1-2 내지 5-2의 방오 코팅용 조성물로 코팅된 고체 표면은 약 0 내지 29ng/cm²의 단백질 흡착량을 가지는 반면, 비교예 1-2 내지 비교예 3-2의 방오 코팅용 조성물로 코팅된 고체 표면은 36 내지 59 ng/cm²의 단백질 흡착량을 가지며, 대조군 1, 및 대조군 2의 조성물로 코팅된 고체 표면은 각각 480 ng/cm², 387 ng/cm²의 단백질 흡착량을 가지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교예 1-2 내지 비교예 3-2, 대조군 1, 및 대조군 2에 비해, 실시예 1-2 내지 5-2의 방오 코팅용 조성물로 코팅된 고체 표면은 낮은 단백질의 흡착량을 가지는데, 우수한 방오성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0237] 정리하면, 상술한 A 모이어티를 포함하지 않는 폴리에틸렌글리콜, AB형 이중 블록 공중합체, 또는 양 말단의 A 모이어티 개수가 4 미만인 ABA 형 삼중 블록 공중합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물에 비해, 일 구현예에 따른 방오 코팅용 조성물은 저장안정성이 우수하고, 고체 표면에 대한 부착성이 우수하여 다양한 종류의 기관을 균일하게 코팅할 수 있고, 일 구현예에 따른 방오 코팅용 조성물을 사용하여 코팅된 고체 표면은 매우 우수한 방오성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0239] 이상 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0241] 100: 기관

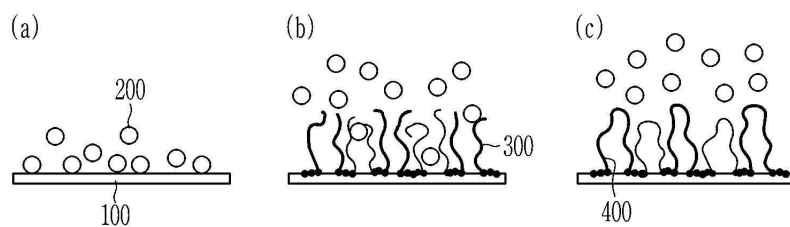
200: 생물학적 오염 물질

300: 브러쉬(Brush) 형태의 중합체

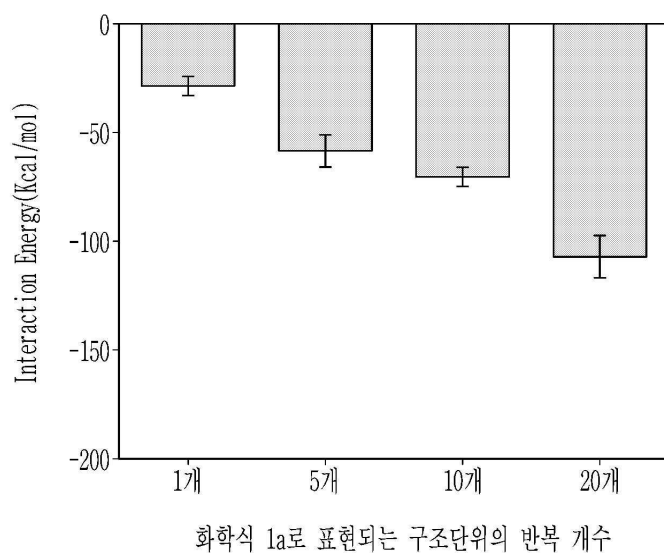
400: 본원 실시예에 따른 루프(Loop) 형태의 중합체

도면

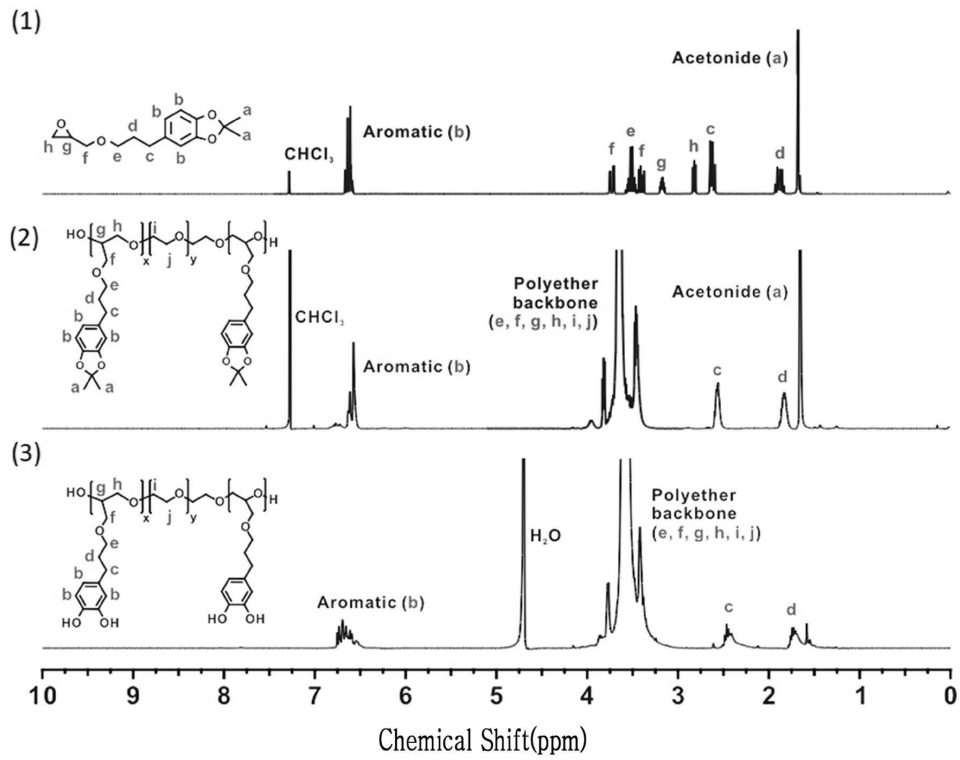
도면1



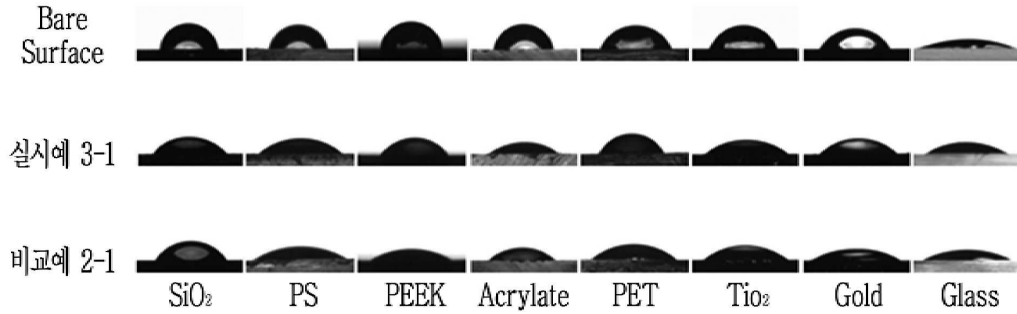
도면2



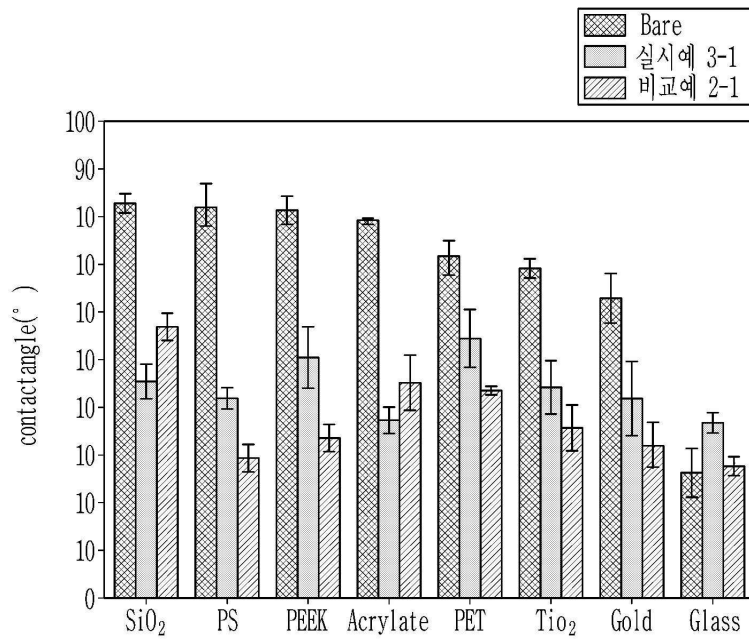
도면3



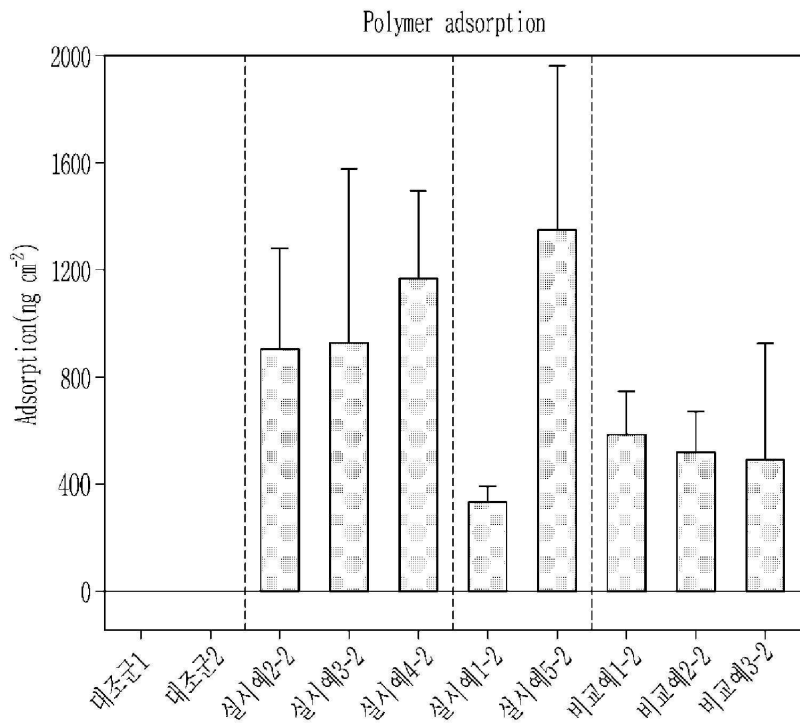
도면4



도면5



도면6a



도면6b

