



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월11일

(11) 등록번호 10-2189710

(24) 등록일자 2020년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/02 (2006.01) B05D 3/02 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 5/14 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 183/02 (2013.01)
B05D 3/0254 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0021911

(22) 출원일자 2019년02월25일

심사청구일자 2019년02월25일

(65) 공개번호 10-2020-0103424

(43) 공개일자 2020년09월02일

(56) 선행기술조사문헌

US20160176902 A1*

논문1: POLYMER CHEMISTRY

논문2: MODERN CHEMISTRY AND APPLICATIONS

JP2013530132 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

홍진기

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

박소현

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

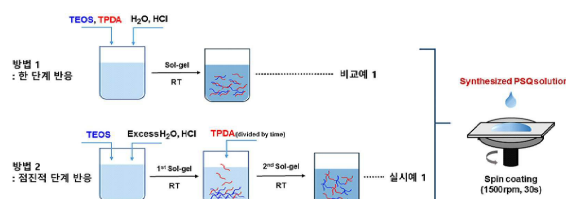
심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 **항균 나노 코팅 조성물 및 그를 이용한 항균 나노 코팅방법**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 유기실리케이트 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 적어도 일부에 결합된, 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란;을 포함하는, 항균성 나노 코팅 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 7/24 (2013.01)

C09D 5/14 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3C1B9066755
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	먹거리 내 유해 미세 플라스틱 판별 기술/제품/서비스의 개발 및 신시장 창출
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.08.16 ~ 2019.02.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1E1A1A01074343
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략공모
연구과제명	피부세포의 노화억제를 위한 산화질소 나노전달체 개발에 관한 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유기실리케이트 매트릭스; 및

상기 매트릭스의 적어도 일부에 결합된, 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란;을 포함하며, 상기 매트릭스는 케이지 (Cage) 구조의 비율이 사다리 (Ladder) 및 임의 (Random)구조보다 높은 항균성 나노 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 매트릭스는 폴리실세스퀴옥산인, 항균성 나노 코팅 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

(a) 산 촉매 존재 하에서 물 및 실리케이트 화합물을 포함하는 혼합물을 반응시켜 유기실리케이트 매트릭스를 제조하는 단계;

(b) 상기 매트릭스와 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시켜 항균성 나노 코팅 조성물을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 조성물을 기재 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계;를 포함하는, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 실리케이트 화합물 및 상기 물의 총 몰비는 각각 1 : 4.5~6.5인, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 실리케이트 화합물 및 상기 알콕시실란 화합물의 총 몰비는 각각 1.5~2.5 : 1인, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 반응계 중의 상기 산 촉매 농도는 0.001~0.01 M인, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계는 2회 이상 수행되고,

각 회당 상기 알콕시실란 화합물의 함량은 상기 실리케이트 화합물 총 몰비를 기준으로 33% 미만인, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 (a) 및 (b) 단계는 인시츄(in-situ) 방식으로 수행되는, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후,

(d) 상기 (c) 단계의 생성물을 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 항균성 나노 코팅방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열처리는 175~225℃에서 1~240분간 수행되는, 항균성 나노 코팅방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 항균 나노 코팅 조성물 및 그를 이용한 항균 나노 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 병원과 같은 의료기관은 면역성이 저하된 환자가 다수 체류하고 있고, 이에 따라 다양한 종류의 병원체에 감염된 환자들 간의 2차 감염이 빈번한 문제점이 있다. 따라서, 의료용 재료 분야에서, 수술 이후의 세균 감염 또는 장기간 사용으로 인한 물질 내외의 세균 증식을 방지하기 위한 코팅 기술의 개발이 필수불가결하다. 이에 따라 다양한 방식의 항균 코팅이 연구되고 있으나, 대다수는 유기소재 기반으로 제조되어 의료기기에 적합하지 않은 낮은 강도 또는 열적 안정성으로 인해 실질적인 적용이 어려운 문제점이 있다.

[0003] 종래의 항균 코팅 중 습기, 오염물 등의 접촉을 방지하여 세균, 박테리아와 같은 미생물의 증식을 억제하는 기술이 제시된 바가 있다. 그러나, 이러한 내오염성을 향상시키는 방법은 예방효과는 존재하나, 미생물에 대한 근본적인 해결방안이 될 수 없다는 문제점이 있다.

[0004] 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane, PSQ)은 실리카 기반의 유기 무기 복합체로, 유기물 및 무기물 각각의 장점인 우수한 강도와 생체적합성을 가지고 있어 코팅 분야의 유망한 재료이다. 폴리실세스퀴옥산의 합성은 가수분해 및 축합반응의 반복인 졸-겔반응(sol-gel reaction)을 기반으로 수행될 수 있다. 이 때, 촉매 또는 반응하는 물의 양 등을 조절하여 복합체의 분자량 및 형태의 제어가 가능하며, 목적에 따라 전구체를 달리하여 작용기에 의한 다양한 코팅 특성의 부여가 가능하다. 따라서, 이를 응용하여 항균성을 부여하는 기술이 시도된 바 있다.

[0005] 그러나, 폴리실세스퀴옥산을 활용한 종래의 항균 코팅은 항균성 전구체의 상 분리로 인하여 폴리실세스퀴옥산의 구조적 안정성이 저하되는 문제점이 존재하고, 그 결과 코팅의 기계적 물성이 불량하여 코팅의 내구성이 낮고, 수명이 짧은 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 항균성 전구체를 사용하여 구조적 안정성이 우수한 폴리실세스퀴옥산을 합성하고, 이를 나노 코팅에 응용하여 기존 항균 코팅의 한계점인 낮은 화학적 안정성 및 기계적 물성을 보완함으로써 장기간 사용이 가능한 항균 코팅을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은, 유기실리케이트 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 적어도 일부에 결합된, 아미노 또는 사차암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란;을 포함하는, 항균성 나노 코팅 조성물을 제공한다.

- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 매트릭스는 폴리실세스퀴옥산일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 매트릭스는 케이지 구조의 비율이 사다리/랜덤 구조의 비율보다 높을 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 산 촉매 존재 하에서 물 및 실리케이트 화합물을 포함하는 혼합물을 반응시켜 유기실리케이트 매트릭스를 제조하는 단계; (b) 상기 매트릭스와 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시켜 항균성 나노 코팅 조성물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 조성물을 기재 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계;를 포함하는, 항균성 나노 코팅방법을 제공한다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 실리케이트 화합물 및 상기 물의 총 몰비는 각각 1 : 4.5~6.5일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 실리케이트 화합물 및 상기 알콕시실란 화합물의 총 몰비는 각각 1.5~2.5 : 1일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 반응계 중의 상기 산 촉매 농도는 0.001~0.01 M일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 2회 이상 수행되고, 각 회당 상기 알콕시실란 화합물 함량은 상기 실리케이트 화합물 총 몰비를 기준으로 33% 미만일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 및 (b) 단계는 인시츄(in-situ) 방식으로 수행될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 이후, (d) 상기 (c) 단계의 생성물을 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리는 175~225℃에서 1~240분간 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학적 안정성, 기계적 물성 및 항균성이 우수한 코팅을 제조하기 위한 항균 나노 코팅 조성물 및 항균 나노 코팅방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 의한 폴리실세스퀴옥산의 합성방법과 그를 이용하여 스핀 코팅하는 방법의 모식도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 코팅의 적외선분광법 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 코팅의 적외선분광법 분석 결과 중 실리케이트 피크의 주변부를 확대하여 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 코팅의 항균효과의 분석을 위한 항균실험 결과를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 코팅의 열처리 전후 경도 및 영률 측정 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아

니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0023] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0025] 항균성 나노 코팅 조성물
- [0026] 본 발명의 일 측면에 따른 항균성 나노 코팅 조성물은, 유기실리케이트 매트릭스; 및 상기 매트릭스의 적어도 일부에 결합된, 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란;을 포함하는, 항균성 나노 코팅 조성물을 제공한다.
- [0027] 상기 유기실리케이트는 테트라메틸오르소실리케이트(Tetramethyl orthosilicate, TMOS), 테트라에틸오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(3-glycidoxypopyltrimethoxysilane, GPTS), 디페닐실란디올(diphenyl-silanediol, DPSD) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는, 테트라에틸오르소실리케이트일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 매트릭스는 폴리실세스퀴옥산일 수 있다. 폴리실세스퀴옥산은 케이지 구조를 포함하여 내열성, 내후성, 흡습성, 광학특성, 치수안정성 등 다양한 특성의 장점을 가질 수 있다. 특히, 상기 매트릭스가 폴리실세스퀴옥산으로 구성되면 종래의 항균 코팅 대비 우수한 화학적 안정성 및 기계적 물성을 구현할 수 있다.
- [0029] 상기 매트릭스는 케이지(cage) 구조의 비율이 사다리/랜덤 구조의 비율보다 높을 수 있으며, 상기 케이지 구조 및 사다리/랜덤 구조는 적외선분광법으로 측정할 수 있다. 상기 매트릭스의 케이지 구조 비율이 높으면, 실록산 그룹이 매트릭스 내부로 배열되어 안정성이 향상되고, 박테리아 막을 공격할 수 있는 알킬 사슬이 매트릭스 외부로 배열되어 항균성이 향상될 수 있다.
- [0030] 상기 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란은 양전하를 띠므로써, 음전하를 띤 박테리아 막을 중성화시켜 상기 막을 용해시킬 수 있다. 상기 알킬기는 용해된 상기 막을 침투, 파괴하여 코팅에 항균효과를 부여할 수 있다.
- [0031] 상기 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란은 바람직하게는, 3-(트리메톡시실릴)-프로필디메틸옥타데실암모늄클로라이드(3-(trimethoxysilyl)-propyldimethyloctadecylammonium chloride, TPDA)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 항균성 나노 코팅방법
- [0033] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 항균성 나노 코팅방법은, (a) 산 촉매 존재 하에서 물 및 실리케이트 화합물을 포함하는 혼합물을 반응시켜 유기실리케이트 매트릭스를 제조하는 단계; (b) 상기 매트릭스와 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시켜 항균성 나노 코팅 조성물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 조성물을 기재 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 실리케이트 화합물 및 상기 물의 총 몰비는 각각 1 : 4.5~6.5일 수 있다. 상기 실리케이트 화합물 및 상기 물의 총 몰비가 상기 범위를 벗어나면 상기 매트릭스의 구조적 안정성이 저하되어 코팅의 기계적 물성이 저하되거나, 코팅층이 형성되지 않거나, 상기 매트릭스에 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란 화합물의 도입이 어려울 수 있다.
- [0035] 상기 실리케이트 화합물 및 상기 알콕시실란 화합물의 총 몰비는 각각 1.5~2.5 : 1일 수 있다. 상기 실리케이트 화합물 및 상기 알콕시실란 화합물의 총 몰비가 상기 범위를 벗어나면 상기 매트릭스에 결합된 상기 알콕시실란의 비율이 감소하여 코팅의 항균효과가 저하되거나, 상기 항균 나노 코팅 조성물의 코팅성이 저하될 수 있다.
- [0036] 상기 (a) 단계는 유기 용매 중에 물, 산 촉매 및 실리케이트 화합물을 첨가한 반응계에서 졸-겔 반응시켜 유기실리케이트 매트릭스를 제조하는 것일 수 있다. 상기 실리케이트 화합물이 가수분해된 후 축합반응하여 실록산 결합을 형성함으로써 상기 유기실리케이트 매트릭스가 형성될 수 있다.
- [0037] 상기 (a) 단계에서, 반응계 중의 상기 산 촉매 농도는 0.001~0.01 M일 수 있다. 상기 산 촉매 농도가 상기 범

위를 벗어나면 상기 실리케이트 매트릭스가 형성되지 않거나, 구조적 안정성이 저하될 수 있다.

- [0038] 상기 (b) 단계는 상기 유기실리케이트 매트릭스와 아미노 또는 사차 암모늄 치환 알킬기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시켜 상기 매트릭스의 적어도 일부에 결합시키는 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 점진적 단계 반응(gradual-step reaction)으로 2회 이상, 바람직하게는 3회로 분할하여 수행되고, 각 회당 상기 알콕시실란 화합물 함량은 상기 실리케이트 화합물 총 물비를 기준으로 33% 미만, 바람직하게는, 15~25%일 수 있고, 각 회당 반응시간은 0.5~5시간일 수 있다. 상기 알콕시실란을 2회 이상 분할투입하여 반응시킴으로써 상기 매트릭스의 구조적 안정성이 향상될 수 있다. 또한, 각 회당 상기 알콕시실란 화합물의 양을 일정 수준 이하로 유지하여 상기 매트릭스에 보다 안정하게 결합시킬 수 있다.
- [0040] 상기 (a) 및 (b) 단계는 인시츄(in-situ) 방식으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 항균 나노 코팅 방법은, 상기 산 촉매의 존재 하에서 상기 유기실리케이트 매트릭스를 합성하고, 그 상태에서(in-situ) 상기 알콕시실란 화합물을 반응시켜 상기 매트릭스 중 적어도 일부에 결합시킬 수 있다. 즉, 상기 (a) 단계에서 유기실리케이트 매트릭스의 합성에 매질로 사용된 용매 및 촉매를 제거하지 않고, 이를 상기 2회 이상의 상기 (b) 단계에서 알콕시실란 결합반응의 반응제로 사용하며, 최종적으로 상기 (c) 단계의 코팅액으로 사용함으로써 코팅성을 향상시키고, 코팅 후의 화학적 안정성 및 기계적 물성을 개선할 수 있다.
- [0041] 상기 인시츄(in-situ) 방식은 원-포트 반응(one-pot reaction)이라고도 하며, 이는 2단계 이상의 반응에 의해 목표 화합물을 합성하는 경우, 도중 각 단계의 생성물(중간 생성물)을 분리, 정제함이 없이 하나의 반응기에서 다음 단계의 반응물을 가하여 반응시키는 방법을 계속적으로 하여 목표 화합물을 얻는 합성 조작을 의미한다.
- [0042] 상기 (c) 단계는 코팅하고자 하는 기재 표면 중 적어도 일부에 상기 항균성 나노 코팅 조성물을 코팅하는 단계로, 딥 코팅(dip coating), 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 그라비아 코팅(gravure coating) 등의 코팅 방법을 사용하여 실시할 수 있고, 바람직하게는, 딥 코팅 또는 스핀 코팅으로 수행될 수 있다. 상기 (a) 및 (b) 단계에 따라 제조된 항균성 나노 코팅 조성물은 분자량, 다분산지수 등의 물성이 코팅에 적합하여 우수한 코팅성을 구현할 수 있다.
- [0043] 상기 (c) 단계 이전에 상기 기재를 산소 플라즈마 처리하여 상기 유기실리케이트 매트릭스와 결합력을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 항균성 나노 코팅방법은 기재의 소재 또는 형상에 제한되지 않아 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0044] 상기 (c) 단계 이후, (d) 상기 (c) 단계의 생성물을 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있고, 상기 열처리는 175~225℃에서 1~240분간, 바람직하게는, 90~150분간 수행될 수 있다. 상기 열처리에 의해 코팅 내부의 수분이 제거되고, 상기 매트릭스의 사슬 간 결합력이 상승하여 코팅의 내구성 및 수명특성이 향상될 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0046] 하기 비교예 1 및 실시예 1에서 수행된 폴리실세스퀴옥산 제조방법의 모식도를 도 1에 도시하였다.
- [0047] 실시예 1. 폴리실세스퀴옥산 합성
- [0048] 30 mL의 무수메탄올(anhydrous methanol)이 담지된 반응기에 2.23 mL의 TEOS를 첨가한 후 20분 동안 교반하였다. 이후, 반응기에 1.1 mL의 3차 증류수 및 225 μ L의 1M 염산을 첨가하여 TEOS의 졸-겔 반응을 개시하고, 3 시간 동안 반응시켰다. 산 촉매 하에서 TEOS의 가수분해가 시작된 후 축합반응이 진행되어 실록산 결합이 형성됨으로써 폴리실세스퀴옥산 매트릭스가 형성되었다.
- [0049] 상기 반응기에 TPDA 0.95 mL을 첨가하고, 1시간 동안 졸-겔 반응시켜 TEOS 기반의 폴리실세스퀴옥산 매트릭스에 TPDA를 균일하게 반응시켰다. 0.95 mL의 TPDA를 추가적으로 첨가하여 1시간 동안 동일하게 반응시키고, 재차 0.95 mL의 TPDA를 첨가하여 3시간 동안 반응시켜 TPDA가 균일하게 결합된 TEOS 기반의 폴리실세스퀴옥산을 제조하였다.
- [0050] 즉, TEOS와 TPDA 간의 상 분리를 최소화하고 TPDA의 긴 알킬 사슬 및 4차 암모늄 기를 폴리실세스퀴옥산 매트릭스에 안정하게 결합시키기 위해 총 2.85 mL의 TPDA를 세 차례에 걸쳐 순차적으로 반응시켰다. 총 투입 물비

(Feed molar ratio)는 TEOS:TPDA:H₂O = 2:1:11이었다.

[0051] 실시예 2. 폴리실세스퀴옥산 기반의 나노 코팅 제조

[0052] 실리콘 기판(silicon wafer), 고분자 기판(glycol-modified polyethylene terephthalate, PETG) 및 슬라이드 글라스 기판을 준비하고 3차 증류수로 충분히 세척하였다. 기판을 건조한 후, 2분 동안 산소 플라즈마 처리를 수행하여 폴리실세스퀴옥산과 공유결합이 가능하도록 기판 표면을 개질하였다.

[0053] 코팅은 스핀 코팅 또는 딥 코팅 방법으로 수행하였다. 스핀 코팅을 하는 경우, 준비된 기판에 소량의 상기 실시예 1의 폴리실세스퀴옥산 용액을 떨어뜨린 후 스핀코팅기(spin coater)를 이용하여 1,500rpm에서 30초간 코팅하였다. 딥 코팅을 하는 경우, 준비된 기판을 상기 실시예 1의 폴리실세스퀴옥산 용액에 12시간 동안 방치하여 기판 표면에 폴리실세스퀴옥산을 흡착시킴으로써 코팅하였다.

[0054] 비교예 1. 폴리실세스퀴옥산 합성

[0055] 30 mL의 무수메탄올이 담지된 반응기에 2.23 mL의 TEOS를 첨가한 후 20분 동안 교반하였다. 이후, 반응기에 1.1 mL의 3차 증류수 및 225 μ L의 1 M 염산을 첨가하여 TEOS의 졸-겔 반응을 개시하고, 3시간 동안 반응시켰다. 산 촉매 하에서 TEOS의 가수분해가 시작된 후 축합반응이 진행되어 실록산 결합이 형성됨으로써 폴리실세스퀴옥산 매트릭스가 형성되었다.

[0056] 상기 반응기에 TPDA 2.85 mL을 첨가하고, 졸-겔 반응시켜 TPDA가 결합된 TEOS 기반의 폴리실세스퀴옥산을 제조하였다.

[0057] 비교예 2. 폴리실세스퀴옥산 기반의 나노 코팅 제조

[0058] 상기 실시예 1의 폴리실세스퀴옥산 대신 상기 비교예 1의 폴리실세스 퀴옥산을 사용한 것을 제외하면, 실시예 2와 동일한 방법으로 코팅하였다.

[0059] 실험예 1. 폴리실세스퀴옥산 합성결과

[0060] 상기 실시예 2에서 제조된 코팅과 상기 비교예 2에서 제조된 코팅을 적외선분광법(infrared spectrometry)으로 분석하여 그 결과를 도 2 및 도 3에 도시하였다.

[0061] 도 2를 참고하면, 두 코팅 모두에서 2,700~2,800 cm^{-1} 부근의 긴 알킬 사슬 피크와 1,000~1,200 cm^{-1} 부근의 실리케이트 피크로부터 폴리실세스퀴옥산이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0062] 도 3은 적외선 분광 스펙트럼 중 실리케이트 피크 부근(1,000~1,350 cm^{-1})을 확대하여 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 3을 참고하면, 비교예 2의 경우 케이지 구조 보다 사다리(ladder)/임의(random) 구조가 더 우세한 반면, 실시예 2의 경우에는 케이지 구조의 피크가 더 우세하였다. 따라서 실시예 2의 항균효과가 더 우수함을 예측할 수 있다.

[0063] 폴리실세스퀴옥산의 구조 중 -Si-O-Si-의 케이지 구조는 실록산 그룹이 매트릭스 내부로 배열되어 있고 알킬 사슬은 매트릭스 외부로 배열되어 있어 가장 안정하고, 박테리아 막을 공격하기에 최적의 구조로 예측되었다.

[0064] 비교예 1의 경우, TPDA의 긴 알킬 사슬로 인해 TEOS 기반의 폴리실세스퀴옥산 매트릭스와 혼합 시 상 분리가 일어날 수 있으며, 이는 TEOS와 TPDA로 구성된 폴리실세스퀴옥산의 구조적 안정성을 감소시키는 원인이 된다.

[0065] 즉, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 TPDA의 첨가 시기, 첨가량 및 반응시간을 조절하여 상 분리가 최소화된 TEOS/TPDA 기반의 폴리실세스퀴옥산을 합성할 수 있다. 최종적으로 제조된 폴리실세스퀴옥산 조성물은 코팅 용액으로 사용되며, 산소 플라즈마가 처리된 기판과 폴리실세스퀴옥산 사이의 공유 결합으로 코팅이 형성되었다.

[0066] 실험예 2. 나노 코팅의 항균성 평가

[0067] 제조된 나노 코팅의 긴 알킬 사슬과 4차 암모늄에 의한 항균효과를 검증하기 위해 포도상구균(S. aureus)과 녹농균(P.aeruginosa)을 배양하는 환경에 대조군인 코팅되지 않은 PETG 기판과 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따라 코팅된 PETG 기판을 투입하여 PETG 기판 상에서 각 균의 배양을 진행하였다. 각각 1일 동안 배양한 후, 기판을 꺼내어 기판위에 접착되어 있는 박테리아의 농도를 측정하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0068] 도 4를 참고하면, 실험예 1에서 예측한 대로 케이지 구조가 우세한 실시예 2의 코팅이 녹농균과 포도상구균 모두에서 항균효과가 가장 우수하였다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 코팅은 양전하를

면 사차 암모늄이 음전하를 띤 박테리아 막과의 정전기적 인력으로 박테리아 막의 중성화를 유도하여 막 용해를 발생시키고, 긴 알킬 사슬이 막을 침투하여 파괴시킴으로써 항균효과를 발휘할 수 있다.

[0069] 실험예 3. 나노 코팅에 열처리 도입 및 향상된 내구성 평가

[0070] 상기 실시예 2에 따라 코팅된 기판을 200℃의 도가니(furnace) 장치에 투입하여 2시간 동안 열처리함으로써 코팅 내 사슬의 추가적인 졸-겔 반응을 발생시켰다. 상기 열처리 전후의 기판 경도(hardness) 및 영률(Young's modulus)을 측정하여 그 결과를 도 5에 도시하였다.

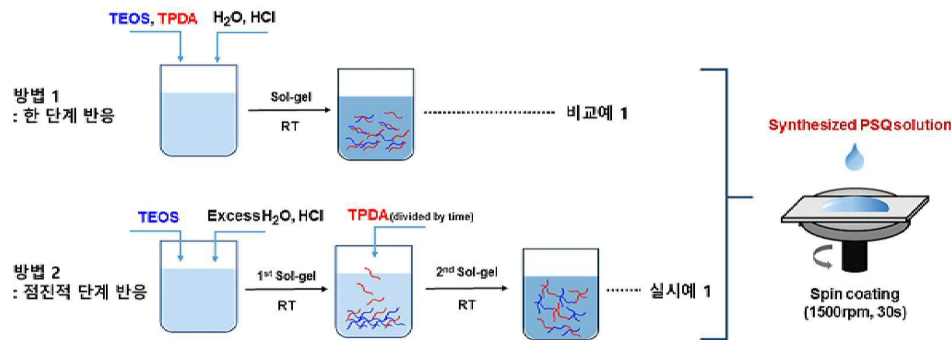
[0071] 도 5를 참고하면, 열처리에 따른 추가적인 축합반응에 의해 코팅 내부의 모든 수분이 제거되고, 쇠간(inter-chain) 및 쇠내(intra-chain) 거리가 감소하여 경도 및 영률이 현저하게 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0072] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

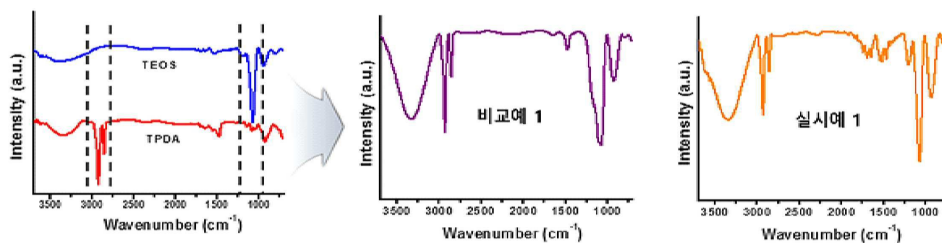
[0073] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

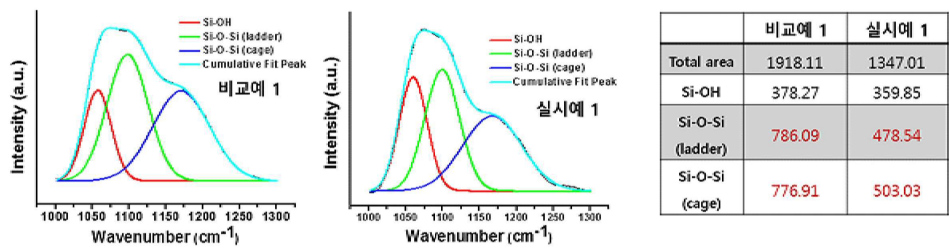
도면1



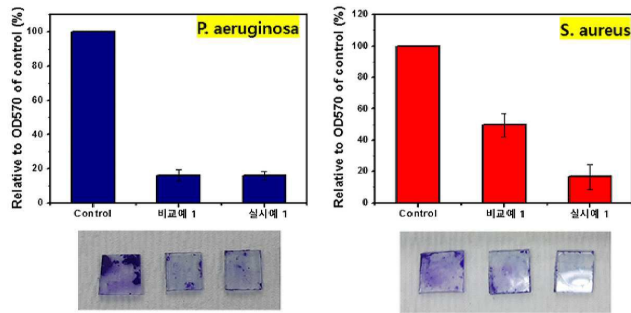
도면2



도면3



도면4



도면5

