



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월11일  
(11) 등록번호 10-1285301  
(24) 등록일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 5/14 (2006.01) C09D 179/00 (2006.01)  
C08J 7/04 (2006.01) B05D 1/18 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0105943  
(22) 출원일자 2011년10월17일  
심사청구일자 2011년10월17일  
(65) 공개번호 10-2013-0041588  
(43) 공개일자 2013년04월25일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2010261001 A  
JP4226302 B2  
KR1020110128637 A  
Poh-Hui Chua 외 3명. Surface  
functionalization of titanium with hyaluronic  
acid chitosan polyelectrolyte multilayers  
and, Biomaterials, 10 Jan. 2008, pp  
1412-1421.

(73) 특허권자  
한국교통대학교산학협력단  
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50  
(72) 발명자  
박성영  
충청북도 충주시 용관동 컴퓨터버타운 103동 703  
호  
오연정  
대전광역시 대덕구 우암로492번길 60, 선인아트빌  
라 가동 103호 (비래동)  
(74) 대리인  
김문종, 손은진

전체 청구항 수 : 총 22 항

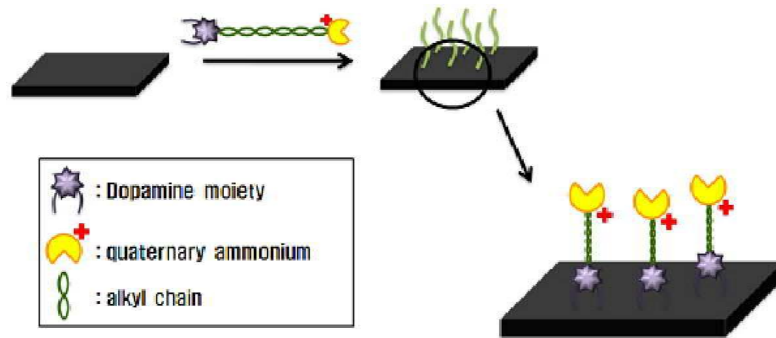
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **항균 코팅 화합물 및 이를 포함하는 코팅 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 코팅력을 갖는 카테콜기를 포함한 도파민(Dopamine) 유도체와 유효성분으로 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염을 포함하는 항균 코팅 화합물에 관한 것으로, 다양한 표면에 대한 코팅력을 보유하고 항균 활성이 우수한 장점이 있다.

**대표도** - 도1

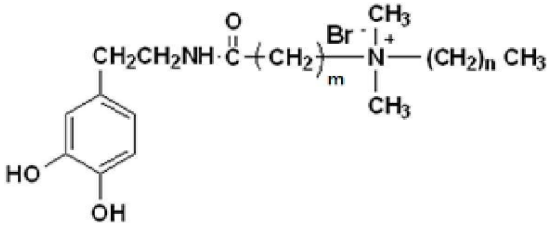


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

카테콜기를 지닌 도파민(Dopamine) 유도체 및 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염으로 이루어진 하기 화학식 1의 향균 코팅 화합물.

[화학식 1]



상기 식에서, m은 1 내지 6의 정수이고, n은 2 내지 20의 정수이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 카테콜기를 지닌 도파민 유도체는 도파민과 아실할라이드계 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 향균 코팅 화합물.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 아실할라이드계 화합물은 3-브로모 프로피오닐 클로라이드(3-Bromopropionyl chloride), 4-브로모 부티로일 클로라이드(4-Bromobutyryl chloride), 5-브로모 발레로일 클로라이드(5-Bromovaleroyl chloride) 및 6-브로모 헥사노일 클로라이드(6-Bromohexanoyl chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 향균 코팅 화합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 제4급 암모늄염은 C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> 범위의 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염인 것을 특징으로 하는 향균 코팅 화합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 제4급 암모늄염은 N,N'-디메틸에틸아민(N,N'-Dimethylethylamine), N,N'-디메틸부틸아민(N,N'-Dimethylbutylamine), N,N'-디메틸헥실아민(N,N'-Dimethylhexylamine), N,N'-디메틸헵틸아민(N,N'-Dimethylheptylamine), N,N'-디메틸옥틸아민(N,N'-Dimethyloctylamine), N,N'-디메틸노닐아민(N,N'-Dimethylnonylamine), N,N'-디메틸데실아민(N,N'-Dimethyldecylamine), N,N'-디메틸운데실아민(N,N'-Dimethylundecylamine), N,N'-디메틸도데실아민(N,N'-Dimethyldodecylamine), N,N'-디메틸테트라데실아민(N,N'-Dimethyltetradecylamine) 및 N,N'-디메틸헥사데실아민(N,N'-Dimethylhexadecylamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 향균 코팅 화합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 카테콜기를 지닌 도파민(Dopamine) 유도체와 제4급 암모늄염은 1:1의 몰비로 결합된 것을 특징으로 하는

항균 코팅 화합물.

**청구항 7**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물이 대장균(*Escherichia coli*), 살모넬라 파라티피(*Salmonella paratyphi*), 클레브실라 뉴모니아(*Klebsilla pneumoniae*), 프로테우스 불가리스(*Proteus vulgaris*), 비브리오 콜레라(*Vibrio cholerae*) 및 시겔라 플렉스네리(*Shigella flexneri*), 시겔라 디센테리아(*Shigella dysenteriae*)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 그람 음성균에 대하여 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물.

**청구항 8**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물이 바실러스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*), 바실러스 안트라시스(*Bacillus anthracis*), 미코박테리움 스메그마티스(*Mycobacterium smegmatis*), 미코박테리움 투베르쿨로시스(*Mycobacterium tuberculosis*), 미코박테리움 칸사시(*Mycobacterium kansasii*), 스타필로코커스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) 및 스트렙토코커스 피오케네스(*Streptococcus pyogenes*)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 그람 양성균에 대하여 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물.

**청구항 9**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물이 곰팡이, 아스퍼질러스 니거(*Aspergillus niger*), 페니실륨(*penicillium*), 클라도스 포리움(*Cladosporium*), 아르터나리아(*Arternaria*) 및 푸자륨(*Fusarium*)으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 진균에 대하여 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물.

**청구항 10**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물은 -70℃ 내지 100℃의 온도에서 보관 후에도 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 균에 대하여 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물.

**청구항 11**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물은 습도 100%에서 보관 후에도 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 균에 대하여 항균 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물.

**청구항 12**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물의 제조방법에 있어서,  
 카테콜기 함유 도파민 화합물과 아실할라이드 화합물을 용매 하에 반응시켜 도파민 유도체 화합물을 얻는 단계 1; 및  
 얻어진 상기 도파민 유도체와 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염을 용매 하에서 반응시키는 단계 2를 포함하는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,  
 상기 단계 1의 용매는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,  
 상기 단계 1은 0 ~ 5℃의 온도에서 4 ~ 6시간 동안 교반한 후, 상온에서 20 ~ 48시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 제조방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서,  
상기 단계 2의 용매는 메탄올인 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 제조방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서,  
상기 단계 2는 70 ~ 80℃의 온도에서 22 ~ 72시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 제조방법.

**청구항 17**

제 1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물을 수용액 또는 유기 용매에 녹인 후, 기판을 넣고 상온에서 20 ~ 28시간 동안 딥코팅하는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 화합물의 코팅 방법.

**청구항 18**

제 17항에 있어서,  
상기 기판은 Si, Ti 또는 Au 기판인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

**청구항 19**

제 17항에 있어서,  
상기 기판은 범용성 고분자 필름인 PP, PET, PVC, PDMS 또는 PS인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

**청구항 20**

제17항에 있어서,  
상기 수용액 중에 NaIO<sub>4</sub>를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

**청구항 21**

제17항에 있어서,  
상기 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 톨루엔, 클로로메탄(MC), 디메틸포름아마이드(DMF) 또는 테트라하이드로퓨란(THF)인 것을 특징으로 하는 코팅 방법.

**청구항 22**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 항균 코팅 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균 코팅 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 코팅력을 갖는 카테콜기를 포함한 도파민(Dopamine) 유도체와 유효성분으로 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염을 포함하는 항균 코팅 화합물 및 그의 제조 방법, 그리고 항균 코팅 화합물을 포함하는 항균 코팅 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로 유리나 건물의 내외장재, 휴대폰, 모니터, 카메라, 에어컨 등 전자 제품은 사용상태상 쉽게 지저분해지는데, 주로 먼지, 타액, 지문, 기름기, 담배 연기 등에 의해 오염이 잘 되고 세균이 발생하기 쉽다.

[0003] 이와 같은 문제점을 보완하고자 최근에는 상기 제품들의 제조시나 유통 후에 상기 유리나 건물의 내외장재, 전

자 제품 등의 표면을 코팅하는 경우가 많다.

[0004] 기존의 표면 코팅의 경우, 표면을 활성화하기 위한 표면처리인 플라즈마, 프라이머 등에 의한 전처리 과정이 필요하다. 표면에 프라이머로 실란 처리시 낮은 pH 조건에서 가수분해가 일어나 표면이 활성화 되어 결합력이 늘어나게 된다. 그러나 이러한 전처리 과정은 다양한 코팅 소재를 개발할 때 공정 과정이 늘어나 번거로울 뿐만 아니라 공정 비용이 추가되는 단점이 있다. 또한 기존의 코팅 소재는 시간의 경과, 가혹 조건(60℃, 24h 보관) 하에서 항균 물질의 방출이 일어나 코팅력을 잃게 되는 경우가 발생하는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 이에, 본 발명은 다양한 표면에 대해 우수한 코팅력을 갖는 항균 코팅 화합물 및 그 제조방법, 그리고 이를 포함하는 항균 코팅 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

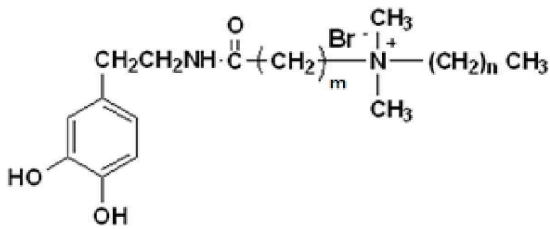
[0006] 또한 본 발명은 플라즈마 또는 프라이머에 의한 전처리 과정이 필요없이 간단하게 코팅이 가능한 항균 코팅 화합물 및 이를 이용한 코팅 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명은 항균력이 우수할 뿐만 아니라 항균 물질의 고정력이 우수하여 항균 활성의 지속력이 우수한 항균 코팅 화합물 및 이를 이용한 코팅 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카테콜기를 포함한 도파민 유도체와 유효성분으로 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염을 포함하는 하기 화학식 1의 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010] 상기 식에서, m은 1 내지 6의 정수이고, n은 2 내지 20의 정수이다.

[0012] 또한 본 발명은 카테콜기를 지닌 도파민(Dopamine) 유도체와 제4급 암모늄염이 1:1의 몰비로 결합된 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 대장균(Escherichia coli), 살모넬라 파라티피(Salmonella paratyphi), 클레브실라 뉴모니아(Klebsilla pneumoniae), 프로테우스 불가리스(Proteus vulgaris), 비브리오 콜레라(Vibrio cholerae) 및 시겔라 플렉스네리(Shigella flexneri), 시겔라 디센테리아(Shigella dysenteriae)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 그람 음성균에 대하여 항균 활성을 갖는 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 바실러스 서브틸리스(Bacillus subtilis), 바실러스 안트라시스(Bacillus anthracis), 미코박테리움 스메그마티스(Mycobacterium smegmatis), 미코박테리움 투베르쿨로시스(Mycobacterium tuberculosis), 미코박테리움 칸사시(Mycobacterium kansasii), 스타필로코커스 아우레우스(Staphylococcus aureus) 및 스트렙토코커스 피오게네스(Streptococcus pyogenes)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 그람 양성균에 대하여 항균 활성을 갖는 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 곰팡이, 아스퍼질러스 니거(Aspergillus niger), 페니실륨(penicillium), 클라도스 포리움(Cladosporium), 아르터나리아(Arternaria) 및 푸자륨(Fusarium)으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 진균에 대하여 항균 활성을 갖는 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 -70℃ 내지 100℃의 온도에서 보관 후에도 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 균에 대하여 항균 활성을 갖는 항균 코팅 화합물을 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 습도 100%에서 보관 후에도 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균으로 이루어진 균으로부터 선택되

는 1종 이상의 균에 대하여 항균 활성을 갖는 항균 코팅 화합물을 제공한다.

- [0018] 또한 본 발명은 카테콜기 함유 도파민 화합물과 아실할라이드 화합물을 용매 하에 반응시켜 도파민 유도체 화합물을 얻는 단계 1; 및 얻어진 도파민 유도체와 제4급 암모늄염을 용매 하에서 반응시키는 단계 2를 포함하는 항균 코팅 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 또한 본 발명은 카테콜기를 포함한 도파민 유도체를 함유하는 항균 코팅 화합물을 수용액 또는 유기 용매 중에서 기판을 상온에서 20 ~ 28시간 보관하여 딥코팅하는 방법을 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 Si, Ti 또는 Au 기판과 같은 금속 기판, PP, PET, PVC, PDMS 또는 PS와 같은 범용성 고분자 필름에 항균 코팅 화합물을 딥코팅하는 코팅 방법을 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은 상기 수용액 중에 NaIO<sub>4</sub>를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 코팅 방법을 제공한다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 유기 용매가 에탄올, 메탄올, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드(MC), 디메틸포름아마이드(DMF) 또는 테트라하이드로퓨란(THF)인 코팅 방법을 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 위에 언급한 항균 코팅 화합물을 포함하는 항균 코팅 조성물을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0024] 본 발명에 따른 항균 코팅 화합물은 코팅력을 갖는 카테콜기를 지닌 도파민(Dopamine) 유도체에 유효 성분으로 제4급 암모늄염을 포함하고 있어 항균력이 매우 우수한 장점이 있다. 즉 본 발명의 항균 코팅 화합물은 우수한 항균력을 지니고 있어, 그람 양성균 및 그람 음성균의 세균류뿐만 아니라 진균에 대해서도 항균 활성을 가진다.
- [0025] 본 발명의 항균 코팅 화합물은 습식 조건에서 매우 용이하게 딥코팅 방법을 통해 금속이나 고분자 필름 표면에 코팅할 수 있는 장점이 있다. 즉 본 발명의 항균 코팅 화합물은 카테콜기의 가교 결합을 통한 간단한 코팅 제조 공정으로 코팅이 가능할 뿐만 아니라 항균 물질의 고정화가 가능하여, 건물의 내외장재, 휴대폰, 에어컨 등 다양한 전자 제품에 기생하여 질병을 일으키는 그람 양성균, 그람 음성균 및 곰팡이에 대해 매우 우수한 항균 활성 및 바이오 필름 형성 억제 기능을 나타내는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

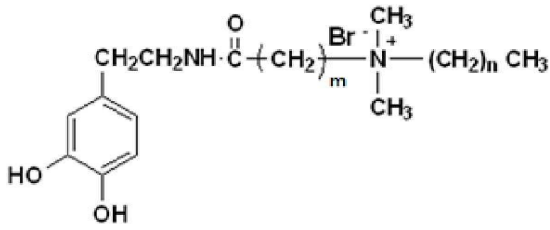
- [0026] 도 1은 본 발명의 항균 코팅 화합물이 코팅되어 있는 항균 코팅 필름의 상태를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물의 <sup>1</sup>H NMR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물에 의해 코팅된 표면을 ATR-IR로 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물에 의해 코팅된 표면을 XPS로 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물이 코팅된 표면의 대장균(E.coli)에 대한 항균성 시험 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물이 코팅된 표면의 황색포도상구균(Staphylococcus aureus)에 대한 항균성 시험 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물이 코팅된 PVC 필름 표면의 살모넬라(Salmonella)에 대한 항균력 시험 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물이 코팅된 PVC 필름 표면의 대장균(E.coli)에 대한 항균력 시험 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 항균 코팅 화합물이 코팅된 PVC 필름 표면의 황색포도상구균(Staphylococcus aureus)에 대한 항균력 시험 결과를 나타낸 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하, 본 발명을 도면과 함께 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명의 항균 코팅 화합물은 하기 화학식 1과 같이 카테콜기를 포함한 도파민 유도체와 유효성분으로 탄소원자수 2 내지 20의 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염으로 이루어진다.

[0029] [화학식 1]



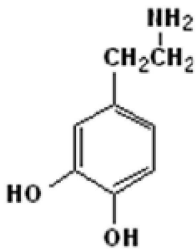
[0030]

[0031] 상기 식에서, m은 1 내지 6의 정수이고, n은 2 내지 20의 정수이다.

[0032] 본 발명의 항균 코팅 화합물의 구성 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.

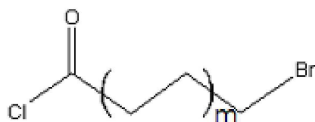
[0033] 본 발명의 카테콜기를 포함한 도파민 유도체는 하기 화학식 2의 카테콜아민인 도파민(3,4-dihydroxyphenethylamine)에 하기 화학식 3의 브로모아실할라이드 화합물을 반응시키면 얻어진다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] [화학식 3]



[0037]

[0038] 상기 식에서, m은 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

[0039] 본 발명의 도파민 유도체 화합물에 적용되는 상기 화학식 3의 화합물은 브로모아실할라이드(Bromoacyl halide)계 화합물이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 3-브로모 프로피오닐 클로라이드(3-Bromopropionyl chloride), 4-브로모 부티로일 클로라이드(4-Bromobutyroyl chloride), 5-브로모 발레로일 클로라이드(5-Bromovaleroyl chloride) 또는 6-브로모 헥사노일 클로라이드(6-Bromohexanoyl chloride)가 바람직하게 사용될 수 있으며, 특히 바람직하게는 4-브로모 부티로일 클로라이드(4-Bromobutyroyl chloride)가 사용될 수 있다.

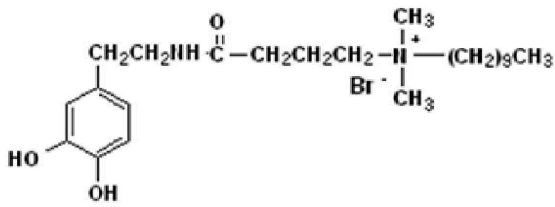
[0040] 본 발명의 항균 코팅 화합물의 항균성 유효 성분인 제4급 암모늄염은 탄소원자수 2 내지 20의 지방족 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> 범위의 알킬 사슬을 갖는 제4급 암모늄염이 사용될 수 있다. 이러한 제4급 암모늄염 중에서, 구체적으로 N,N'-디메틸에틸아민(N,N'-Dimethylethylamine), N,N'-디메틸부틸아민(N,N'-Dimethylbutylamine), N,N'-디메틸헥실아민(N,N'-Dimethylhexylamine), N,N'-디메틸헵틸아민(N,N'-Dimethylheptylamine), N,N'-디메틸옥틸아민(N,N'-Dimethyloctylamine), N,N'-디메틸노닐아민(N,N'-Dimethylnonylamine), N,N'-디메틸데실아민(N,N'-Dimethyldecylamine), N,N'-디메틸운데실아민(N,N'-Dimethylundecylamine), N,N'-디메틸도데실아민(N,N'-Dimethyldodecylamine), N,N'-디메틸테트라데실아민(N,N'-Dimethyltetradecylamine) 또는 N,N'-디메틸헥사데실아민(N,N'-Dimethylhexadecylamine)이 보다 바람직하게 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명의 항균 코팅 화합물은 도파민 유도체와 제4급 암모늄염 화합물이 1:1의 몰비로 결합되는 것이 바람직하다.



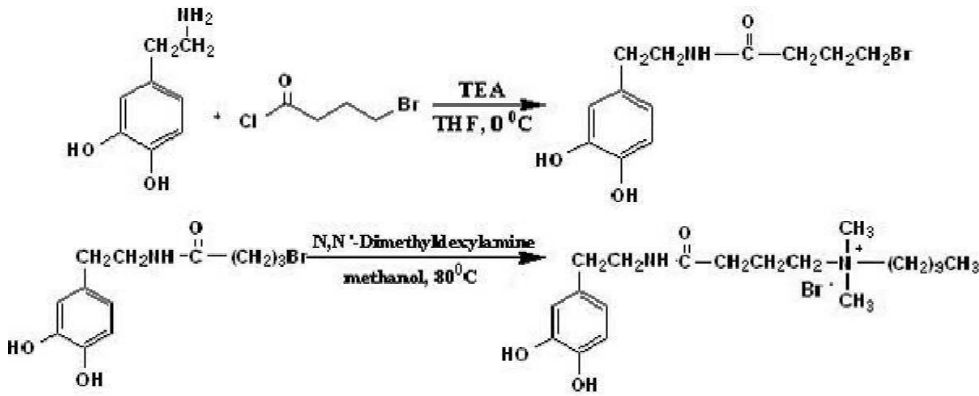
- [0042] 다음으로, 본 발명의 향균 코팅 화합물의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0043] 본 발명의 향균 코팅 화합물의 제조방법은 도파민 화합물과 아실할라이드 화합물을 용매 하에 반응시켜 도파민 유도체 화합물을 얻는 단계 1; 및 얻어진 도파민 유도체와 제4급 암모늄염을 용매 하에서 반응시키는 단계 2를 포함한다. 상기 방법의 단계 1에서 사용될 수 있는 용매는 무극성 용매이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)이 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 단계 1의 반응을 위해 0 ~ 5℃의 온도에서 4 ~ 6시간 동안 교반한 후, 상온에서 20 ~ 48시간 동안, 바람직하게는 22 ~ 24시간 동안 교반하는 것이 바람직하다. 상기 방법의 단계 2의 반응을 위해서, 용매로는 도파민 유도체를 용해할 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 메탄올이 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 단계 2의 반응을 위해 50~90℃, 바람직하게는 70 ~ 80℃의 온도에서 20 내지 72 시간동안, 바람직하게는 22 ~ 24시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- [0044] 다음으로, 본 발명의 향균 코팅 화합물을 사용한 코팅 방법에 대하여 설명한다
- [0045] 다. 도 1은 본 발명의 향균 코팅 화합물이 코팅된 코팅 필름의 상태를 나타낸 도면이다. 도 1에 따르면, 본 발명의 향균 코팅 화합물은 코팅 기재에 대하여 코팅력이 있는 도파민 유도체 부분이 가교 결합을 통해 밀착력 있게 접촉되어 있는 것을 알 수 있다. 본 발명의 향균 코팅 화합물을 이용한 코팅은 기존의 향균 코팅 과정에서 필요한 플라즈마 또는 프라이머를 이용한 전처리 공정과 같은 번거로운 공정 과정을 거치지 않아도 되는 장점이 있다.
- [0046] 코팅력을 가지는 카테콜기를 함유한 도파민 함유 향균 코팅 화합물을 염기성 조건하, 수용액, 또는 에탄올, 메탄올, 톨루엔, MC, DMF 또는 THF 등의 유기 용매하에 코팅 기재를 상온에서 20 ~ 28시간 보관하여 딥코팅시키는 과정을 통해, 카테콜기 함유 도파민 유도체 성분의 가교 결합이 이루어져 코팅이 이루어진다. 코팅 기재에 딥코팅된 향균 코팅 화합물에 함유된 향균력을 가지는 유효 성분인 제4급 암모늄염은 코팅된 표면에서 고정화되며, 가혹 조건(60℃, 습도 100%, 24h 보관) 하에서도 고정화가 잘 되어 향균 물질의 방출 없이 향균성을 나타낼 수 있다.
- [0047] 본 발명은 딥코팅 방법에 의한 코팅에 대해 구체적으로 설명하였으나, 스핀코팅이나 스프레이 코팅 등 일반적인 코팅 방법에 의해서도 코팅이 가능하다.
- [0048] 본 발명에 따른 향균 코팅 화합물은 우수한 코팅력을 가지고 있어, 코팅 기재의 표면 성상이 금속이든 고분자 필름이든 제한되지 않고 다양한 표면에 코팅될 수 있다. 바람직한 코팅 기재로, 금속 표면은 Si, Ti 또는 Au가 될 수 있으며, 고분자 필름으로는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS) 또는 폴리디메틸실록산(PDMS)이 될 수 있다.
- [0049] 한편 본 발명에 따르면, 상기한 향균 코팅 화합물은 향균 기능, 적외선 흡수 기능, 자외선 흡수 기능, 대전 방지 기능, 친수 기능 또는 발수 기능 등을 보유한 기능성 물질과 함께 향균 코팅 조성물로 제조될 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명을 실시예와 함께 상세히 설명한다. 하기에서 설명하는 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] [실시예] 향균 코팅 화합물의 제조
- [0052] 도파민(dopamine) 5g을 35ml의 THF에 넣어 녹였다. 위 용액에 TEA(트리에틸아민) 2.63g을 넣은 후, 적하 깔대기(dropping funnel)에 15ml의 THF(테트라하이드로퓨란)와 4-브로모부티로일 클로라이드(4-Bromobutyryl chloride) 4.89g을 녹여 0℃ 조건하에서 1시간 동안 천천히 첨가한 후 5시간 교반하여 준 뒤 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 이 후 염을 제거하기 위하여 여과하고, 걸러진 용액을 헥산에 침전시켜 생기는 용액을 제외한 나머지 용액을 제거하고 드라이 오븐에서 건조시켰다. 건조 후에 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, MC)를 이용하여 재침전시킨 후 침전물을 건조하였다. 건조되어 얻어진 생성물을 메탄올에 모두 녹인 후, N,N'-디메틸 데실아민(N,N'-Dimethyldecylamine)을 넣고 24시간 동안 80℃ 조건하에서 교반하였다. 그런 후 헥산을 이용하여 침전시킨 뒤에 헥산을 제거하고, 드라이 오븐에서 건조시켜 메틸렌 클로라이드를 넣어 녹인 후, 메틸렌 클로라이드를 제거하여 하기 화학식 4의 화합물을 얻었다. 실시예의 반응을 하기 화학반응식으로 나타내었다.
- [0053] [화학식 4]





[0054]

[0055] [화학반응식]



[0056]

[0057] 본 실시예에서 얻어진 상기 화학식 4의 화합물을 1H NMR을 통한 구조 분석을 하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0058] [시험예 1] 코팅성 시험

























[0059] 본 발명에 따른 항균 코팅 화합물의 코팅성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다.

[0060] (1) 수용액 상태에서의 딥코팅

[0061] 실시예에서 수득된 항균 코팅 화합물 샘플을 수용액 용매에 50mg/ml로 녹였다. 이 용액 중에 Si, Ti 및 Au로 된 금속 표면과 범용성 고분자 필름인 PDMS, PET, PVC, PS 및 PP를 넣어 상온하 pH 8.5 이상의 염기성 조건에서 24 시간 동안 보관하여 딥코팅하였다. 이 때 산화제인 NaIO<sub>4</sub>를 항균 코팅 화합물 샘플 1당량에 대해 2 ~ 10당량의 양으로 코팅 시간을 단축하기 위하여 첨가하는 것이 가능하며, 본 시험에서는 2당량을 첨가하였다.

[0062] 먼저, 금속 표면 및 고분자 필름 표면에 대한 코팅 여부를 확인하기 위하여, 접촉각을 측정하였으며, 접촉각의 변화 유무를 근거로 하여 코팅 여부를 판단하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 코팅되지 않은 상태의 표면(Bare로 표시)의 접촉각을 측정한 결과값, 단계 1에서 생성된 도파민 유도체에서 수득된 샘플, 그리고 실시예에서 수득된 샘플을 이용하여 코팅된 표면의 접촉각을 측정한 결과값을 비교하여 보면, Bare 상태와 코팅된 상태들의 접촉각이 달라지는 것으로 나타났다. 구체적으로 코팅된 경우에는 모두 접촉각이 금속 표면에서는 커지고, 범용성 고분자 필름에서는 접촉각이 작아지는 것으로 확인되었다.

표 1

	Si	Ti	Au	PDMS	PET	PVC	PP	PS
Bare	 28.5°	 40°	 52°	 120°	 86.7°	 64.2°	 72.4°	 97°
도파민 유도체	 34°	 59.8°	 58.8°	 95.1°	 48.6°	 56°	 50.5°	 88°
실시에	 38.2°	 73.6°	 67°	 88.4°	 54.1°	 53.9°	 52.3°	 81°

[0063]

[0064] 한편, 위와 동일한 방법으로 코팅된 표면의 코팅 두께를 엘립소미터(Elipsometer)를 이용하여 측정하였다. 그 결과 코팅되지 않은 Bare 상태와 실시예에서 수득된 샘플을 이용하여 코팅된 표면의 두께의 차이를 확인하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에 따르면, 코팅 시간을 단축하기 위해 사용된 NaIO<sub>4</sub> 첨가 후에 코팅 두께가 더 두꺼워진 것을 알 수 있다.

표 2

[0065]

		Si 표면	Ti 표면	Au 표면
실시에	NaIO <sub>4</sub> 전	87.39	59.15	56.96
	NaIO <sub>4</sub> 후	109.78	990.77	689.82

























[0066] 또한, 위와 동일한 방법을 통하여 코팅된 Si 금속 표면을 ATR-IR로 측정하여 표면의 작용기를 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 실시예에서 수득된 샘플을 이용하여 코팅된 표면을 측정하였을 때, 2800cm<sup>-1</sup>의 범위에서 샘플에 포함된 알킬 사슬과 3000-3500cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타나는 방향족(aromatic) 작용기가 확인되었다.

[0067] 마지막으로 위와 동일한 방법을 통하여 코팅된 표면의 표면 분석을 위해 XPS를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면, 표면 분석 결과 284-285 eV에서 C (1s), 531 eV 에서 O (1s) 그리고 399 eV에서 N (1s)와 같은 원소를 확인 하였다.

[0068] (2) 유기 용매 상태에서의 딥코팅 과정

[0069] 실시예에서 수득된 항균 코팅 화합물 샘플을 유기 용매인 메탄올에 50mg/ml로 녹였다. 이때, 유기 용매와 수용액의 비율을 조절하여 다양하게 진행하였다. 이 용액 중에 Si, Ti 및 Au로 된 금속 표면을 넣어 상온하에서 24 시간 동안 보관하여 딥코팅하였다. 코팅된 표면의 접촉각을 측정하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 코팅된 경우 접촉각이 금속 표면에서는 커지고, 범용성 고분자 필름에서는 접촉각이 작아지는 것으로 확인되었다.

표 3






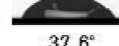
	Si	Ti	Au	PDMS	PET	PVC	PP	PS
Bare	 28.5°	 40°	 52°	 120°	 86.7°	 64.2°	 72.4°	 97°
도파민 유도체	 33.7°	 62.8°	 60.3°	 113.8°	 64.8°	 59.1°	 62.5°	 93°
실시예	 35°	 70.6°	 68.5°	 91.6°	 51.3°	 56.8°	 50.6°	 88°

[0070]

[0071] (3) 가혹 조건 (-70℃, 60℃, 그리고 100℃)에서의 딥코팅 과정

[0072] 실시예에서 수득된 항균 코팅 화합물 샘플을 수용액에 50mg/ml로 녹였다. 이 용액 중에 Si 금속표면을 넣어 -70℃, 60℃, 그리고 100℃의 가혹 조건 하에 24시간 동안 보관하여 딥코팅하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다. 가혹 조건하에서도 접촉각의 큰 변화가 없는 것을 확인 하여 가혹 조건하에서도 코팅 물질의 고정화가 가능하다는 것을 확인 하였다.

표 4

	-70℃	25℃	60℃	100℃
Bare	 28.5°	 28.5°	 28.5°	 28.5°
실시예	 38.9°	 38.2°	 36.4°	 37.6°

[0073]

[0074] [시험예2] 항미생물 효과 시험

[0075] 본 발명에 따른 항균 코팅 조성물의 항균성에 관한 실용성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다.

[0076] (1) 고체 아가 플레이트 상에서의 실험

[0077] 다양한 세균에 대한 항미생물 효과를 시험하기 위해, 대표적으로 사용되는 그람 양성 및 그람 음성 시험 미생물을 선발하였다. 선발된 미생물은 그람 음성균으로 대장균(*Escherichia coli*)과 살모넬라 파라티피(*Salmonella paratyphi*), 그람 양성균으로 스태필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*)를 각각 선발하였다. 항균력을 배양된 콜로니수로 계산하여 육안측정이 가능한 한천 플레이트 도말방법 (Agar Plate Smear Method)과 코팅된 금속 또는 범용성 고분자 필름 표면의 주변에 나타나는 억제대(inhibition zone)를 관찰하는 전형적인 항균 스크리닝 시스템을 이용하여, 각각 균주에 따른 고체 LB, NB 그리고 MRS 아가 플레이트 상에서의 항균성을 측정하였다. 구체적으로는 아래와 같이 실험을 진행하였다.

[0078] (1) 살모넬라(*Salmonella*)의 NB 아가 플레이트 상에서의 한천 플레이트 도말 방법 시험

[0079] 그람 음성균으로 대표적인 살모넬라에 대해서 NB 아가 플레이트에서의 항균성 시험을 수행하였다. 살모넬라의 싱글 콜로니(single colony)를 5ml NB 액체 배지 내로 접종하였고, 150rpm으로 교반하면서 37℃ 웨이킹 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다. 배양된 세포 현탁액의 50ul를 액체 NB 배지 5ml에 접종 하였다. 이 용액의 100ul를 900ul의 펩톤(peptone)수에 접종 하는, 이러한 방법을 반복하여 최종 균주를 10<sup>2</sup> 개 까지 희석하였다. 상기 실시예에서 수득된 샘플을 50mg/ml의 농도로 딥코팅한 범용성 PVC 및 PS 필름을 플레이트에 얹고, 그 위에 고체 NB 아가 플레이트를 형성시켰다. 그 다음 희석된 세포 배양액 100ul를 NB 아가 플레이트 상에 플레이팅한

다음 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다.

[0080] 그 결과, 위 실시예에서 코팅된 PVC 및 PS 필름 표면에서는 콜로니가 전혀 성장하지 않아 나타나지 않았지만, 코팅되지 않은 표면에서는 수많은 콜로니가 관찰되었다. 결과를 표 5에 나타내었다. 표 5에 따르면, 본 발명의 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 경우 가혹조건하에서도 항균성의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

표 5

[0081]

	PVC표면		PS표면		가혹조건(60℃, 습도 100%, 24h 보관)	
	Control	실시예	Control	실시예	Control	실시예
Log <sub>10</sub> CFU (ml)	3.5	0	3.69	0	3.51	0
Bacteria Kill (%)	-	100	-	100	-	100

[0082] (2) 대장균(E. coli)의 LB 아가 플레이트 상에서의 한천 플레이트 도말 방법 시험

[0083] 그람 음성균으로 대표적인 이서리키아 콜라이에 대해서도 LB 아가 플레이트에서의 항균성 시험을 수행하였다. 위의 살모넬라의 방법과 동일하게 진행하였다.

[0084] 그 결과, 동일 결과가 나타났다. 즉, 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 표면에서는 콜로니가 전혀 성장하지 않아 나타나지 않았지만, 코팅되지 않은 표면에서는 수많은 콜로니가 관찰되었다. 그 결과를 도 5 및 표 6에 나타내었다. 표 6에 따르면, 본 발명의 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 경우 가혹조건하에서도 항균성의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

표 6

[0085]

	PVC표면		PS표면		가혹조건(60℃, 습도 100%, 24h 보관)	
	Control	실시예	Control	실시예	Control	실시예
Log <sub>10</sub> CFU (ml)	3.78	0	3.36	0	3.54	0
Bacteria Kill (%)	-	100	-	100	-	100

[0086] (3) 황색포도상구균(S.aureus)의 MRS 아가 플레이트 상에서의 한천 플레이트 도말 방법 시험

[0087] S.aureus의 싱글 콜로니(single colony)를 5ml MRS 액체 배지 내로 접종하였고, 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다. 배양된 세포 현탁액의 50ul를 액체 MRS 배지 5ml에 접종 하였다. 이 용액의 100ul를 900ul의 펩톤(peptone)수에 접종하는, 이와 같은 방법을 반복하여 최종 균주를 10<sup>2</sup> 개 까지 희석하였다. 상기 실시예에서 수득된 샘플을 50mg/ml의 농도로 딥코팅한 범용성 PVC 및 PS 필름을 플레이트에 얹고, 그 위에 고체 MRS 아가 플레이트를 형성하였다. 그 다음 희석된 세포 배양액 100ul를 MRS 아가 플레이트 상에 플레이팅한 다음 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다.

[0088] 스타필로코쿠스 아우레우스의 경우, 실시예에서 수득된 샘플로 코팅되지 않은 필름에서는 수많은 콜로니가 관찰되었지만, 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 표면은 상기 스타필로코쿠스 아우레우스의 콜로니가 전혀 성장하지 않았다. 그 결과를 도 6 및 표 7에 나타내었다. 표 7에 따르면, 본 발명의 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 경우 가혹조건하에서도 항균성의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

표 7

[0089]

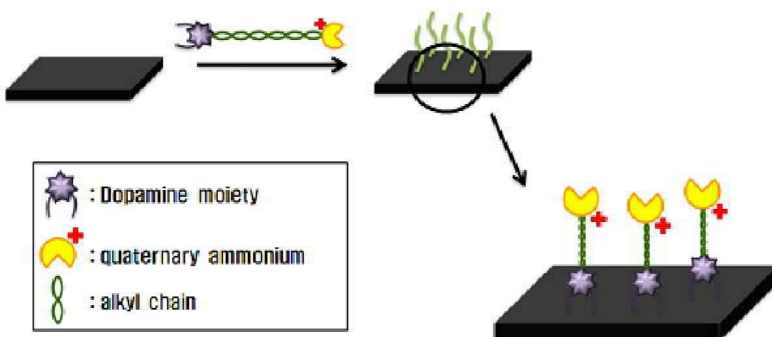
	PVC표면		PS표면		가혹조건(60℃, 습도 100%, 24h 보관)	
	Control	실시예	Control	실시예	Control	실시예

Log <sub>10</sub> CFU (ml)	3.88	0	3.43	0	3.79	0
Bacteria Kill (%)	-	100	-	100	-	100

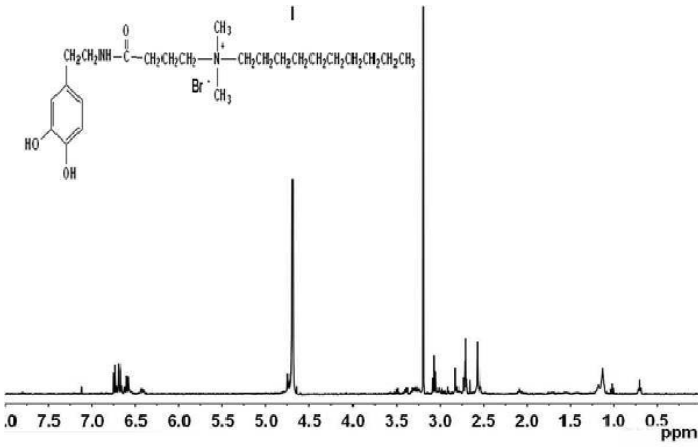
- [0090] (4) 살모넬라(Salmonella)의 NB 아가 플레이트 상에서의 억제대(inhibition zone) 시험
- [0091] 살모넬라의 싱글 콜로니(single colony)를 5ml NB 액체 배지 내로 접종하였고, 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다. 배양된 세포 현탁액의 50ul를 녹인 고체 NB 배지 5ml에 접종 하였다. 상기 실시예에서 수득된 샘플을 50mg/ml의 농도로 하여 코팅된 PVC 표면이 균주와 맞닿도록 하여 고체 NB 플레이트에 얹어 놓았다. 그 다음 균주를 접종한 녹인 고체 NB 배지를 그 위에 전체적으로 덮일 수 있도록 플레이팅한 다음 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다.
- [0092] 그 결과, 실시예에서 수득된 샘플을 코팅하지 않은 표면에서는 균주가 모두 자란 것을 확인 할 수 있었으나, 실시예에서 수득된 샘플을 통해 코팅된 표면은 균주의 성장이 억제되어 자라지 못하여 육안으로 비교적 확인이 확실한 투명한 억제대(inhibition zone)를 형성 하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0093] (5) E.coli의 LB 아가 플레이트 상에서의 억제대(inhibition zone) 시험
- [0094] E.coli에 대해서도 LB 아가 플레이트에서의 항균성 시험이 수행되었다. 위의 살모넬라의 방법과 동일하게 진행 하였다. 그 결과, 실시예에서 수득된 샘플을 코팅하지 않은 PVC 표면에서는 균주가 모두 자란 것을 확인할 수 있었으나, 실시예에서 수득된 샘플을 통해 코팅된 표면은 균주의 성장이 억제되어 자라지 못하여 투명한 억제대(inhibition zone)를 작게 형성 하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0095] (6) S.aureus의 MRS 아가 플레이트 상에서의 억제대(inhibition zone) 시험
- [0096] S.aureus의 싱글 콜로니(single colony)를 5ml MRS 액체 배지 내로 접종하였고, 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다. 배양된 세포 현탁액의 50ul를 녹인 고체 MRS 배지 5ml에 접종 하였다. 상기 실시예에서 수득된 샘플을 50mg/ml의 농도로 딥코팅한 PVC 필름의 코팅된 면이 균주와 맞닿도록 하여 고체 MRS 플레이트에 얹어 놓았다. 그 다음 균주를 접종한 녹인 고체 MRS 배지를 그 위에 전체적으로 덮일 수 있도록 플레이팅 한 다음 37℃ 인큐베이터에서 하룻밤 동안 배양하였다. 그 결과, 실시예에서 수득된 샘플을 코팅하지 않은 표면에서는 균주가 모두 자란 것을 확인할 수 있었으나, 실시예에서 수득된 샘플로 코팅된 표면은 균주의 성장이 억제되어 자라지 못하여 투명한 억제대(inhibition zone)를 작게 형성하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.

**도면**

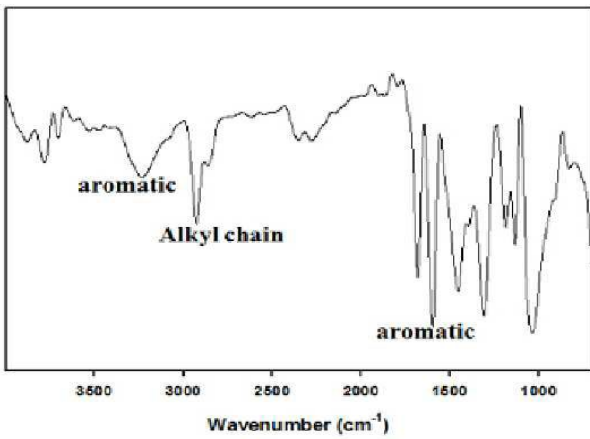
**도면1**



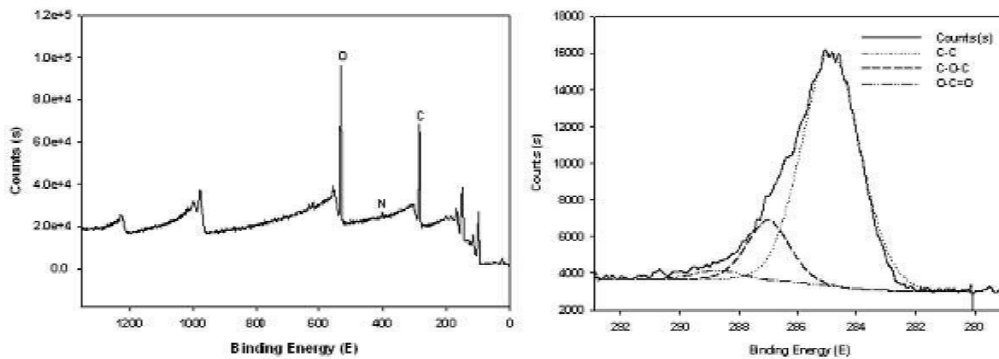
도면2



도면3



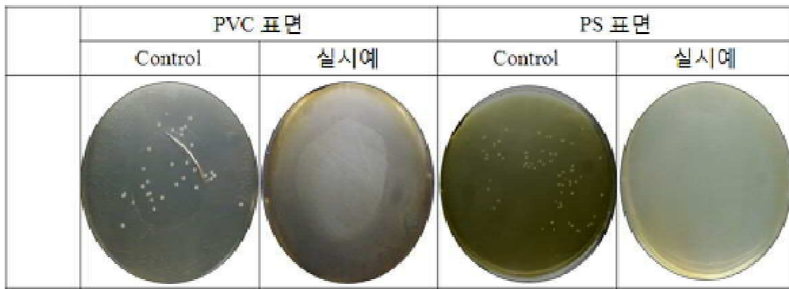
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8





도면9

