

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 6월 20일 (20.06.2024)



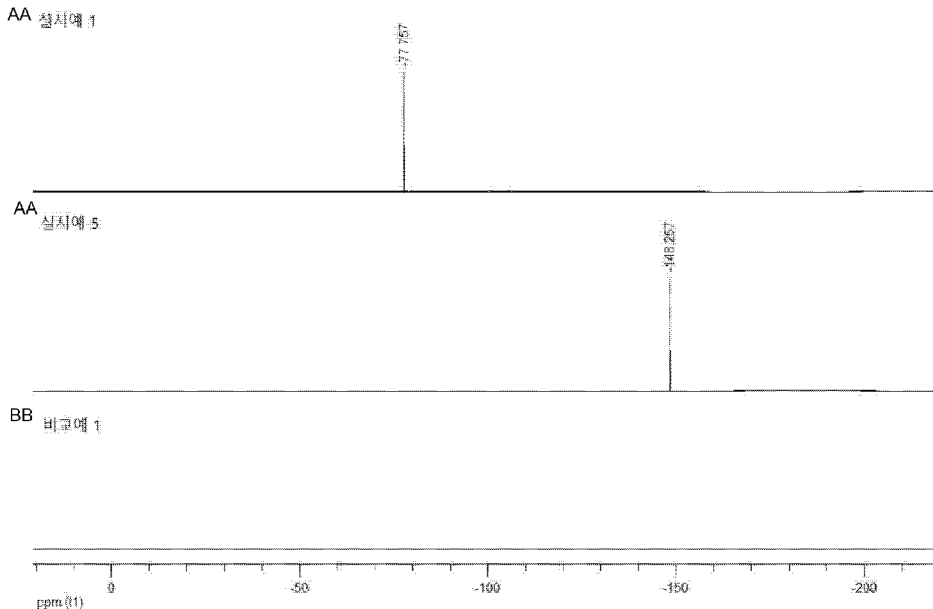
(10) 국제공개번호

WO 2024/128515 A1

- (51) 국제특허분류: C07C 211/27 (2006.01) C07C 309/65 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/016313
- (22) 국제출원일: 2023년 10월 20일 (20.10.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0175181 2022년 12월 14일 (14.12.2022)KR
10-2023-0140150 2023년 10월 19일 (19.10.2023)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이승모 (LEE, Seungmo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 백이현 (BAEK, Leehyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정윤 (LEE, Jeong Yun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 최희경 등 (CHOI, Hee-Kyeong et al.); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ANTIBACTERIAL COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 항균 조성물



AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to an antibacterial composition comprising a compound represented by chemical formula I, the antibacterial composition having improved thermal stability and antibacterial activity.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함하는 항균 조성물에 대한 것으로, 상기 항균 조성물은 열 안정성 및 항균력이 개선된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/128515 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 항균 조성물

기술분야

- [1] 본 명세서는 화합물을 포함하는 항균 조성물에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022년 12월 14일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2022-0175181호 및 2023년 10월 19일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0140150호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [3] 최근 생활용품이나 위생용품 등 다양한 제품에 고향균성이 요구되고 있다.
- [4] 항균성이 요구되는 제품의 재료나 최종 사용되는 상태에 따라 요구되는 항균성의 정도나, 항균성을 부여하기 위한 재료의 요건이 다르다. 예컨대, 제품에 적용되는 항균성 재료의 사용량이나 함께 사용되는 재료에 따라, 항균성을 부여하기 위한 재료의 성질이나 항균성의 정도가 상이하다.
- [5] 이에, 다양한 제품의 각각에 적용하기에 적합한 항균성 재료의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

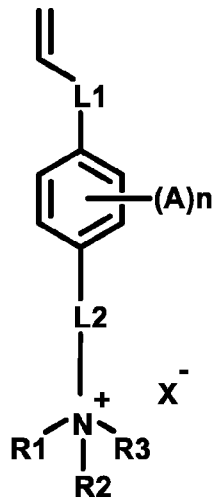
기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 실시상태는 항균 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 친수성 및 소수성을 가져 항균성 부여에 유리한 특정 구조의 4급 암모늄 화합물을 포함하는 항균 조성물을 제공하는 것이 목적이다.
- [7] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 항균 조성물은 상대 이온으로 할로겐 이외의 음이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물을 포함함으로써, 내열성을 확보하는 것이 목적이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 항균 조성물을 제공한다.
- [9] [화학식 1]

[10]



[11] 상기 화학식 1에 있어서,

[12] L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

[13] A는 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[14] n은 0 내지 4의 정수이고,

[15] R1 내지 R3 중 2개의 기는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 기는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기이고,

[16] n이 2 이상인 경우, 2 이상의 A는 서로 동일하거나 상이하고,

[17] X는 히드록시계 음이온, 카보네이트계 음이온, 시트레이트계 음이온, 시아네이트계 음이온, 포스페이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 술포네이트계 음이온, 보레이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 살리실레이트계 음이온, 술포아미드계 음이온, 또는 술포이미드계 음이온이다.

발명의 효과

[18] 본 발명의 항균 조성물은 4급 암모늄 구조 및 특정 음이온을 갖는 화합물을 포함하고, 이로써 열 저항성이 높고, 동시에 높은 수준의 항균력을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물의 ¹H-NMR 분광 스펙트럼이다.

[20] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물의 ¹⁹F-NMR 분광 스펙트럼이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

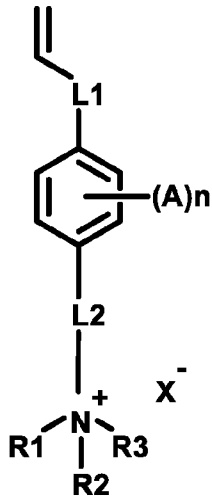
[21] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[22] <항균 조성물>

[23] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 항균 조성물을 제공한다.

[24] [화학식 1]

[25]



[26] 상기 화학식 1에 있어서,

[27] L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

[28] A는 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[29] n은 0 내지 4의 정수이고,

[30] R1 내지 R3 중 2개의 기는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 기는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기이고,

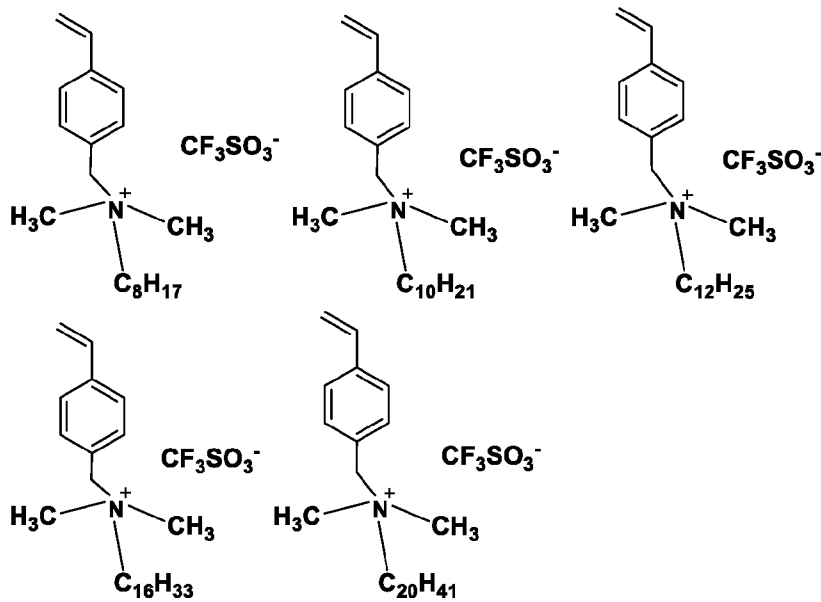
[31] n이 2 이상인 경우, 2 이상의 A는 서로 동일하거나 상이하고,

[32] X는 히드록시계 음이온, 카보네이트계 음이온, 시트레이트계 음이온, 시아네이트계 음이온, 포스페이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 술포네이트계 음이온, 보레이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 살리실레이트계 음이온, 술포아미드계 음이온, 또는 술포아미드계 음이온이다.

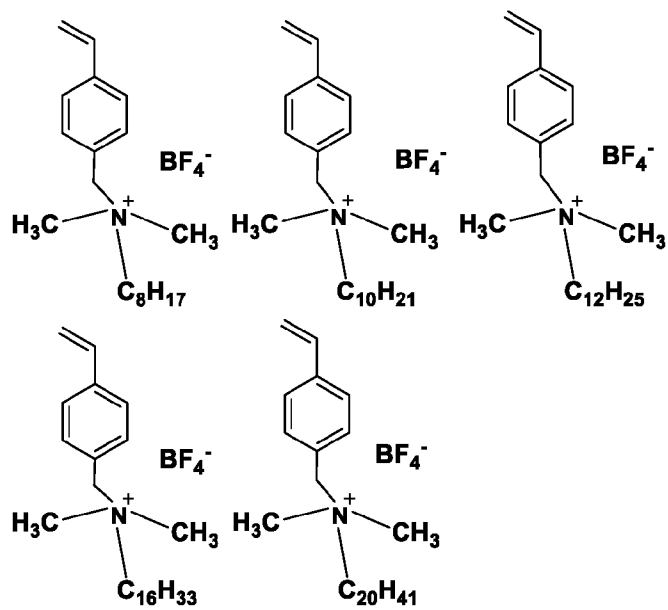
[33] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 X는 트리플루오로메탄술포네이트, p-톨루엔술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 티오시아네이트, 헥사플루오로포스페이트, 살리실레이트, 히드록시벤조에이트, 카복시페놀레이트, 트리플루오로메틸술포아미데이트, 트리플루오로메탄술포아미데이트, 비스(트리플루오로메틸)술포아미데이트, 또는 비스(트리플루오로메틸)술포아미데이트로부터 선택되는 음이온일 수 있다.

[34] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기일 수 있다.

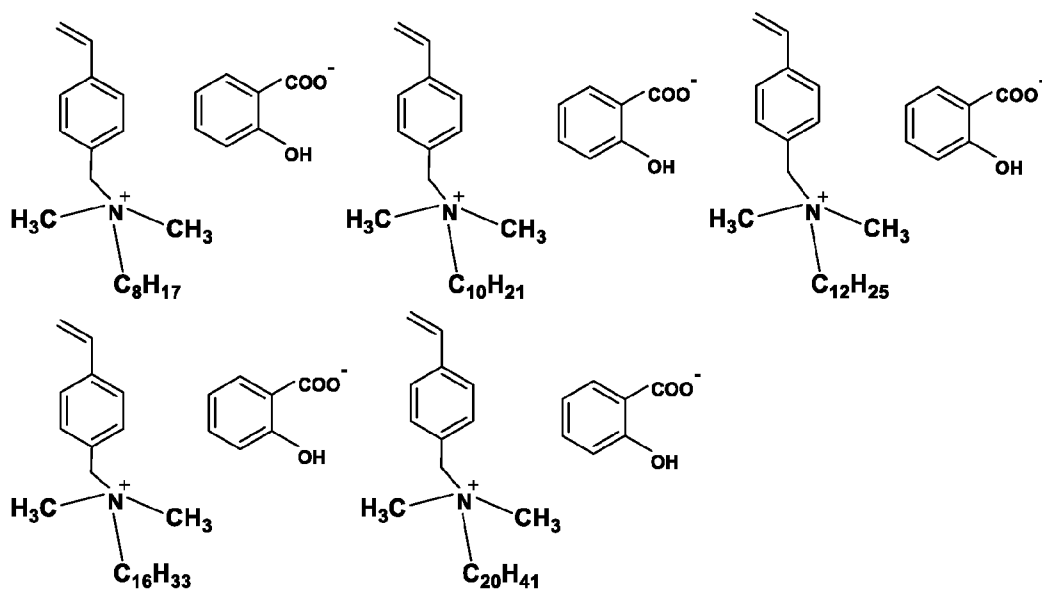
- [35] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L1은 직접결합; 메틸렌기 또는 에틸렌기일 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L1은 메틸렌기일 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L1은 직접결합일 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L2는 직접결합; 메틸렌기; 또는 에틸렌기일 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L2은 메틸렌기일 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, L2는 직접결합일 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, A는 모두 수소일 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, R1 내지 R3 중 2개의 기는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기; 또는 에틸기이고, 나머지 기는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 알킬기일 수 있다.
- [43] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 구조 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [44]



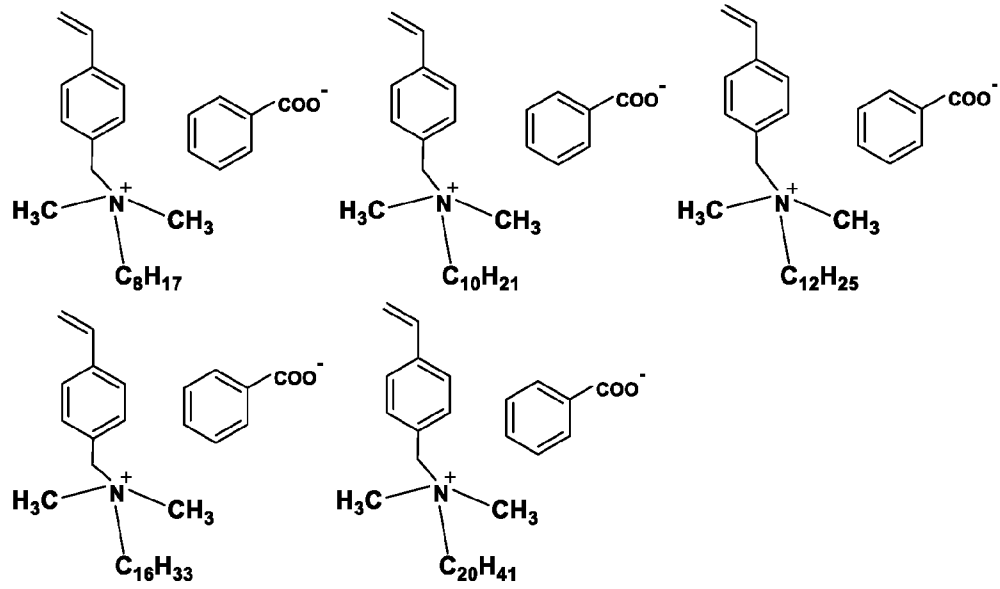
[45]



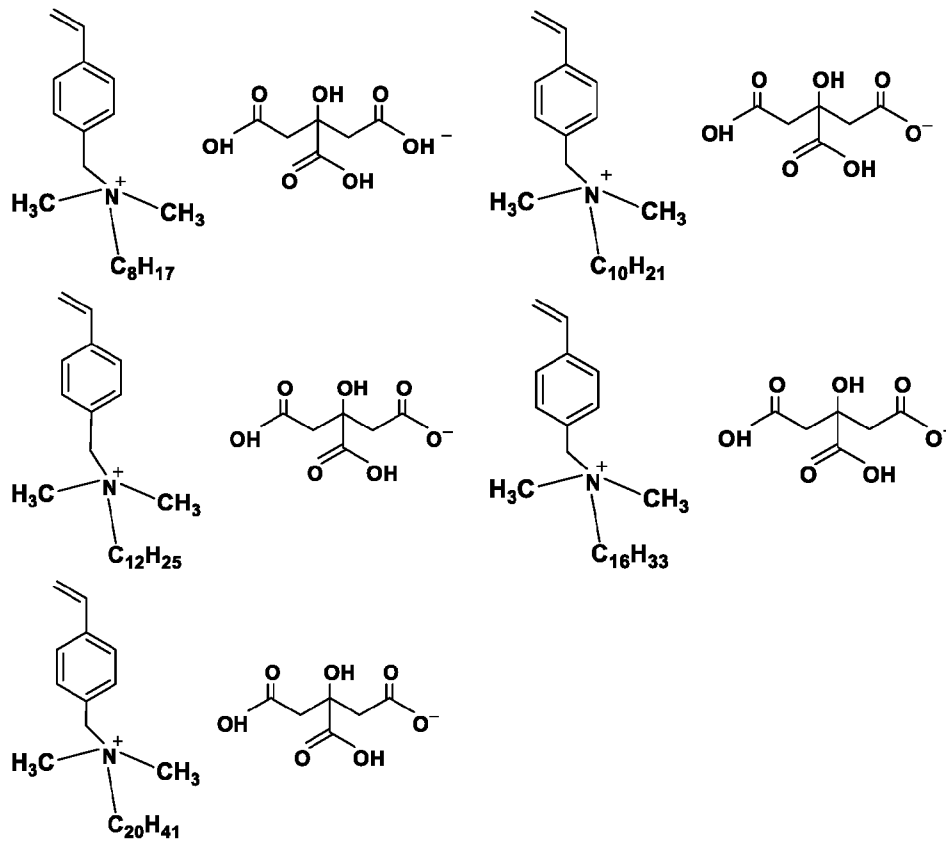
[46]



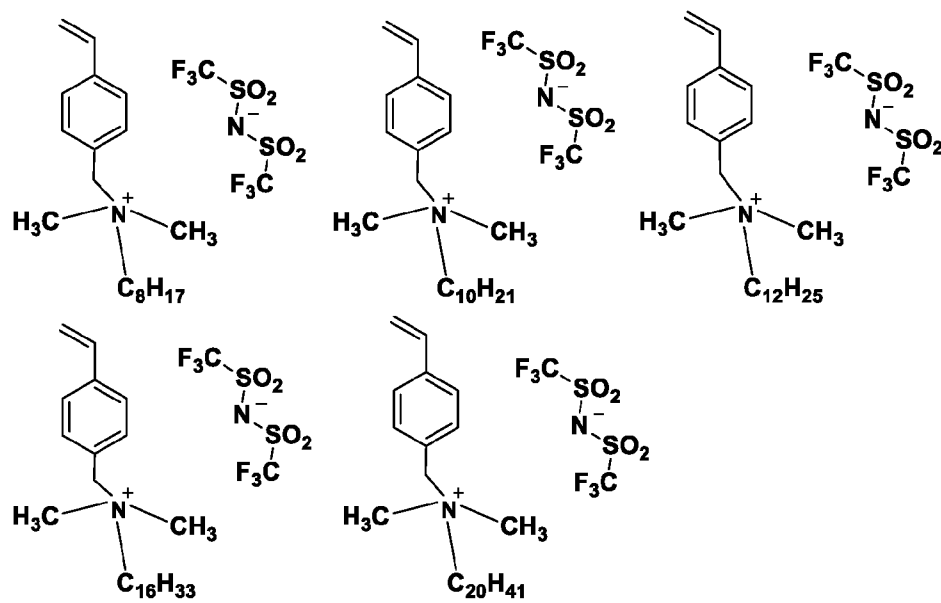
[47]



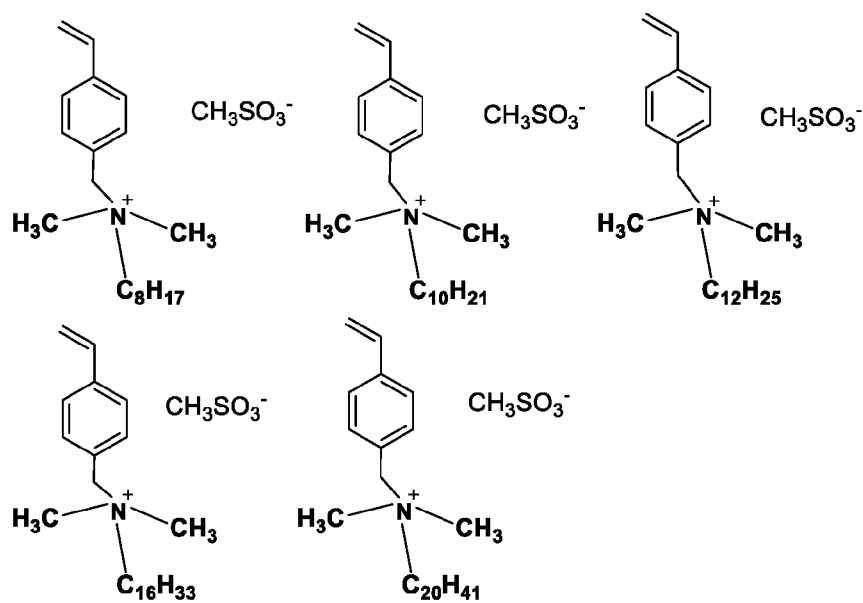
[48]



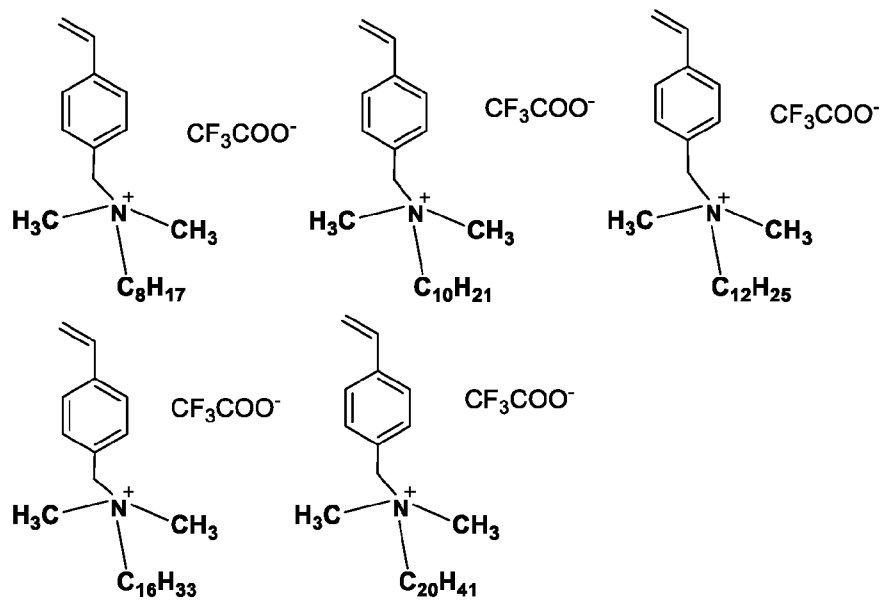
[49]



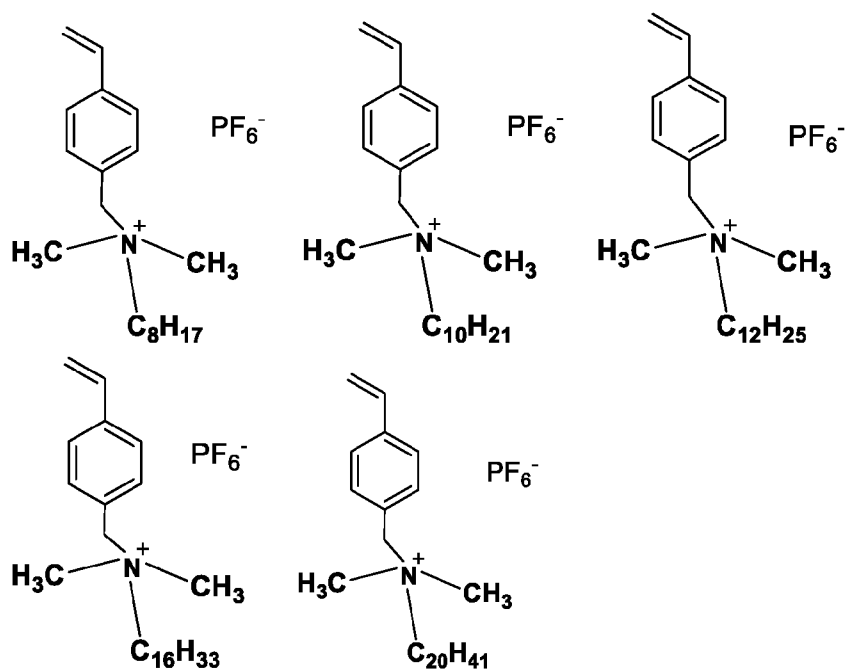
[50]



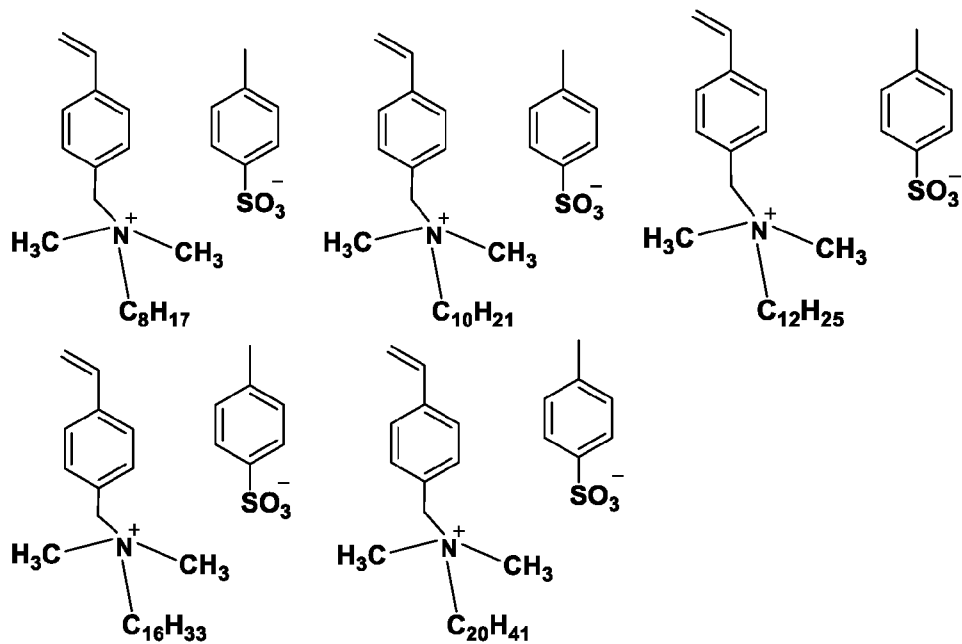
[51]



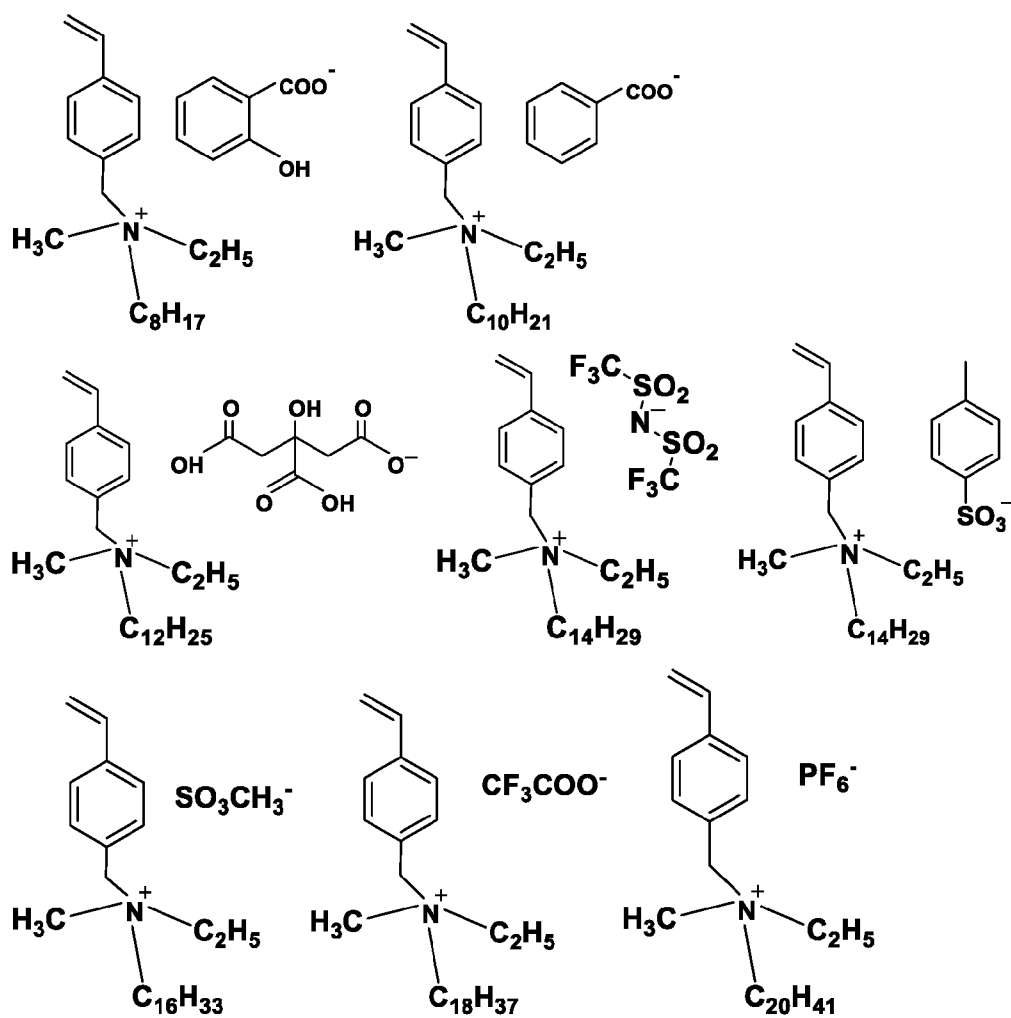
[52]



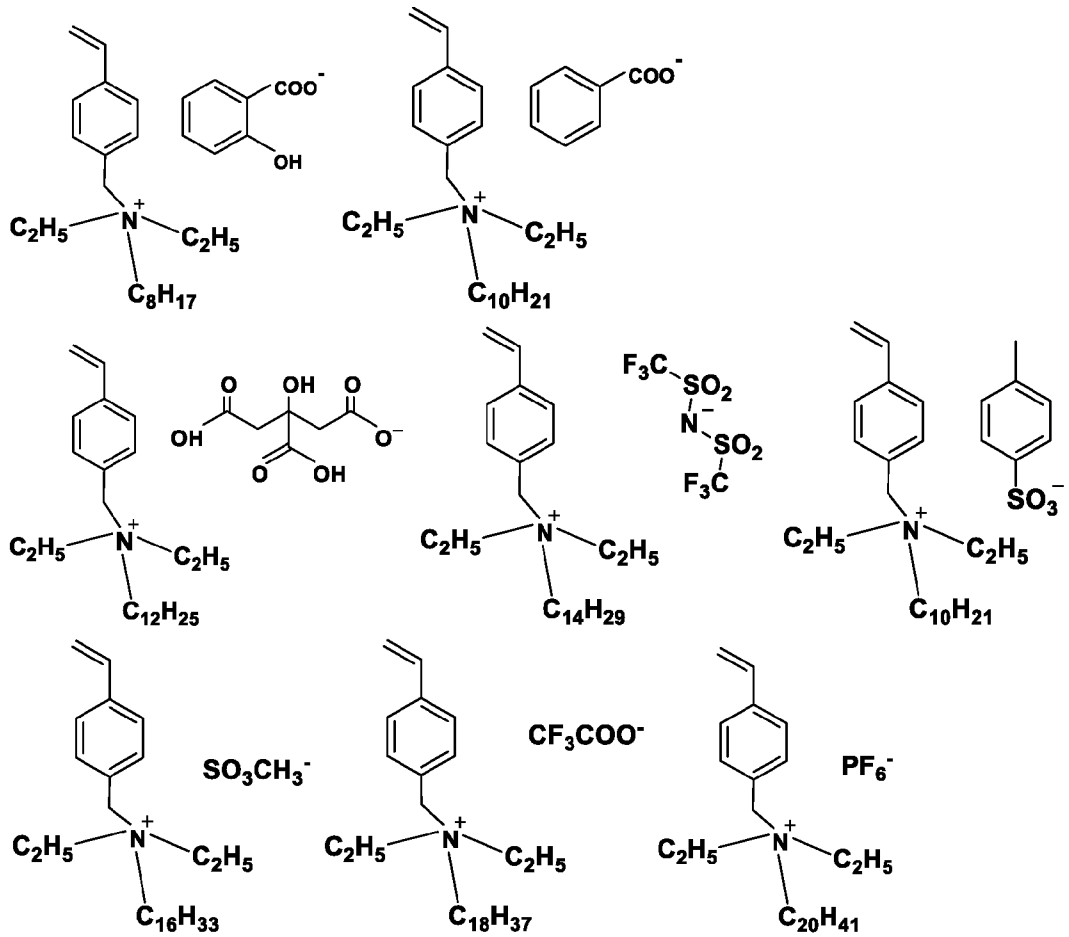
[53]



[54]



[55]



[56] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 항균 조성물의 1차 열분해 온도가 200 °C 이상일 수 있다.

[57] 본 발명에서 열분해 온도는 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer)를 사용하여 측정할 수 있다.

[58] 상기 1차 열분해 온도는 N₂의 대기 환경에서 열중량 분석기로 측정한 질량감소 곡선 중 시작질량 기준선과 첫번째 질량 감소 구간에서의 최대 기울기점의 정절(正切, tangent)선 간의 외삽 교차점으로 정의할 수 있다.

[59] 본 발명에서 상기 항균 조성물의 1차 열분해 온도는 치환 전 물질의 1차 열분해 온도 대비 높은 값을 가질 때 내열성이 상승한 것으로 판단한다. 다만 상기 화합물을 이용한 고분자의 가공 및 응용공정을 고려할 때, 1차 열분해 온도가 200°C 이상이어야 열적안정성을 지닌다고 판단된다.

[60] 상기 항균 조성물의 1차 열분해 온도가 200°C 이상인 한, 그 상한에 대해 특별한 제한은 없으며, 높을수록 내열성이 우수한 것을 의미한다.

[61] 본 명세서에서, 1차 열분해 온도는 상기 화합물의 4급 암모늄기에서 열분해가 일어나는 온도이며, 본 발명자들은 음이온 기(즉, X)로서 할로젠 음이온 외 특정 음이온으로 치환되는 경우, 4급 암모늄기의 열적 안정성이 증가하고, 그 결과 열분해 온도가 증가하는 것을 발견하였다. 한편, 2차 이상의 열분해는 4급 암모늄

기 외 다른 부분에서 열분해가 발생하므로, 동일한 조건에서 효과 비교가 보다 용이한 1차 열분해 실험을 기준으로 한다.

[62] 나아가, 상기와 같이 특정 음이온으로 치환되는 4급 암모늄 화합물(즉, 단량체)의 열분해 온도가 높을수록, 이를 포함하는 고분자가 높은 온도 환경의 공정에서 내성이 높은 효과를 제공한다.

[63] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 항균 조성물은, 그람 양성균, 그람 음성균 및 곰팡이균 중 적어도 하나의 균주에 대하여 하기 방법 1에 의하여 측정된 균 증식 억제율이 70 % 이상일 수 있다.

[64] [방법 1]

[65] 3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에 상기 항균 조성물을 0.04 g을 첨가 후, 진탕 인큐베이터(shaking incubator)에서 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 실험군의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

[66] 3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에, 상기 항균 조성물을 첨가하지 않고, 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 대조군의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

[67] 상기 실험군의 흡광도 및 상기 대조군의 흡광도를 하기 수학적 식 1에 따라 시험군의 균 증식 억제율(%)을 계산한다.

[68] [수학적 식 1]

[69]
$$\text{균 증식 억제율}(\%) = (1 - A_{\text{실험군}}/A_{\text{대조군}}) \times 100$$

$A_{\text{실험군}}$ = 실험군의 배양 용액의 흡광도

$A_{\text{대조군}}$ = 대조군의 배양 용액의 흡광도

[70] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 방법 1에 따른 상기 화합물의 균 증식 억제율은 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 또는 90% 이상일 수 있다.

[71] 본 발명에 있어서, "항균성을 갖는다"는 것은 상기 균 증식 억제율 (%)이 50% 이상, 60% 이상이며, 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상임을 의미한다.

[72] 본 발명에 있어서, "항균성을 갖는다"는 것은 상기 방법 1에 의한 균 증식 억제율 (%)이 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상임을 의미한다.

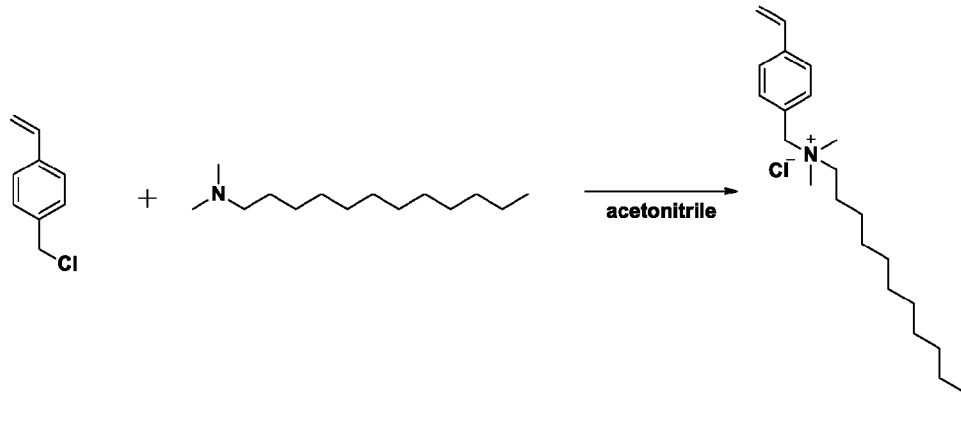
[73] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 그람 양성균은 엔테로코쿠스 페칼리스(*Enterococcus faecalis*), 포도상구균(*Staphylococcus aureus*), 폐렴연쇄상구균(*Streptococcus pneumoniae*), 화농성연쇄상구균(*Streptococcus pyogene*), 장구균(*Enterococcus faecium*) 및 유산연쇄상구균(*Lactobacillus lactis*) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [74] 본 명세서에 있어서, 상기 그람 양성균은 그람염색법으로 염색하면 보라색으로 염색되는 박테리아를 총칭하는 것으로, 그람 양성균의 세포벽은 여러 겹의 펩티도글리칸으로 구성되어 있어 크리스탈 바이올렛과 같은 염기성 염료로 염색한 후 에탄올을 처리해도 탈색되지 않고 보라색을 나타내게 된다.
- [75] 상기 그람 음성균은 박테리아로는 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*), 대장균(*Escherichia coli*), 티푸스균(*Salmonella typhi*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 콜레라균(*Vibrio cholerae*) 및 엔테로박터 클로아카(*Enterobacter cloacae*) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [76] 본 명세서에 있어서, 상기 그람 음성균은 그람염색법으로 염색하면 붉은색으로 염색되는 박테리아를 총칭하는 것으로, 그람 양성균에 비해 상대적으로 적은 양의 펩티도글리칸을 갖는 세포벽을 갖는 대신 지질다당질, 지질단백질 및/또는 다른 복잡한 고분자물질로 구성된 외막을 갖는다.
- [77] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 곰팡이는 칸디다 알비칸스(*Candida albicans*) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [78] 상기 그람 양성균, 그람 음성균 및 곰팡이 균주들은 접촉 시 다양한 질병을 유발할 수 있을 뿐 아니라, 2차 감염 또한 일으킬 수 있으므로, 하나의 항균 화합물을 사용하여 상기 그람 양성균, 그람 음성균 및 곰팡이 모두에 대해 항균성을 나타내는 것이 바람직하다.
- [79] 본 발명에 있어서, 어떤 부제(층)가 다른 부제(층) "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제(층)가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제(층) 사이에 또 다른 부제(층)가 존재하는 경우도 포함한다.
- [80] 본 발명에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [81] 본 발명에 있어서, "단량체"는 화합물이 중합반응에 의해서 고분자 화합물로 전환될 수 있는 단위 화합물, 즉 모노머를 의미하고, 이로부터 유래된 구조들이 중합체 또는 공중합체 내의 반복 단위가 될 수 있다. 구체적으로, 이는 해당 화합물이 중합되어 중합체 내에 결합된 상태로, 해당 화합물의 구조에서 2 이상의 치환기의 전부 또는 일부가 탈락되고, 그 위치에 중합체의 다른 단위와 결합하기 위한 라디칼이 위치하는 것을 의미한다. 이 때, 해당 화합물은 임의의 순서로 중합되어 중합체 내에 결합된 상태로 포함될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

- [83] 합성예: 화합물의 합성.
- [84] <합성예 1>
- [85] 본 발명의 반응식은 다음과 같다.
- [86]



[87] 본 발명에 사용된 할로젠 음이온을 지닌 화합물(또는, 항균 단량체)은 상기 와 같이 제조하였다. 콘덴서와 교반기와 연결된 날개형 교반기가 연결된 2 구 둥근 플라스크 형태의 반응기를 준비하였다. 4-vinyl chloride 50g과 N,N-dimethyldodecyl amine 81.3g을 아세토니트릴(acetonitrile, 150mL)에 혼합한 뒤 상기 반응기에 투입하였다. 반응기의 내부를 질소 대기로 치환한 뒤 온도를 45°C로 상승하고, 24hr 이상 교반하며 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 용액을 헥산에 적가하여 반응물을 석출 및 정제하였다. 상기 정제과정을 2회 이상 추가로 진행한 뒤, 약 80 °C에서 24 시간 이상 건조하여 화합물 1을 수득하였다. 화합물 1의 ¹H-NMR 스펙트럼은 도 1을 참조한다.

[88] <합성예 2>

[89] 상기 합성예 1에서 N,N-dimethyldodecyl amine 81.3g을 N,N-dimethyloctyl amine, 56.7g)으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 화합물 2를 제조하였다. 화합물 2는 상기 화합물 1과 유사하게 ¹H-NMR 스펙트럼으로 합성을 확인하였다.

[90] <합성예 3>

[91] 상기 합성예 1에서 N,N-dimethyldodecyl amine 81.3g을 N,N-dimethyldecyl amine 69.0g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 화합물 3를 제조하였다. 화합물 3은 상기 화합물 1과 유사하게 ¹H-NMR 스펙트럼으로 합성을 확인하였다.

[92] <합성예 4>

[93] 상기 합성예 1에서 N,N-dimethyldodecyl amine 81.3g을 N,N-dimethylcetyl amine 105.9g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 화합물 4를 제조하였다. 화합물 4는 상기 화합물 1과 유사하게 ¹H-NMR 스펙트럼으로 합성을 확인하였다.

[94] <합성예 5>

[95] 상기 합성예 1에서 N,N-dimethyldodecyl amine 81.3g을 N,N-dimethyl eicosanamine 130.6g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 화합물 5를 제조하였다. 화합물 5는 상기 화합물 1과 유사하게 ¹H-NMR 스펙트럼으로 합성을 확인하였다.

[96] 실시예: 음이온 치환(항균 조성물의 제조)

[97] <실시예 1>

[98] 합성예 1에서 제조한 화합물 1 1g을 물 10g에 용해하였다. 다른 용기에 Sodium trifluoromethyl sulfonate 0.94g을 물 10g에 용해한 뒤, 상기 반응기에 적가하고 8hr 이상 교반하여 음이온을 할로젠 음이온에서(즉, Cl) 트리플루오로메틸 설퍼네이트 음이온(CF₃SO₃⁻)로 치환하였다. 상기 치환액에 ethyl acetate를 과량 투입 및 혼합하였으며, 혼합용액을 30분 이상 정치하여 상을 분리하였다. 상기 분리된 혼합 용액에서 상부의 ethyl acetate만 분리해낸 뒤, MgSO₄를 투입하여 남아있는 물을 제거하였다. ethyl acetate 용액 내 MgSO₄를 걸러낸 뒤, 40°C 진공오븐에서 ethyl acetate를 제거하여 실시예 1의 항균 조성물을 수득하였다. 도 2에 따르면, ¹⁹F-NMR(Nuclear Magnetic Resonance, Bruker社, Ascend™ 500) 분광 결과에서 trifluoromethyl sulfonate의 F 원소가 검출됨을 확인하였는 바, 합성예 1의 화합물 1의 음이온이 Cl에서 F 원소 함유의 trifluoromethyl sulfonate로 치환되었음을 확인하였다.

[99] <실시예 2>

[100] 상기 실시예 1에서 화합물 1 1g을 합성예 2에서 제조한 화합물 2 1g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 2의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 2의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ¹⁹F-NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[101] <실시예 3>

[102] 상기 실시예 1에서 화합물 1 1g을 합성예 3에서 제조한 화합물 3 1g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 3의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 3의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ¹⁹F-NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[103] <실시예 4>

[104] 상기 실시예 1에서 화합물 1 1g을 합성예 4에서 제조한 화합물 4 1g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 4의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 4의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ¹⁹F-NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[105] <실시예 5>

[106] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium tetrafluoroborate 0.60g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 5의 항

균 조성물을 수득하였다. 도 2에 따르면, ^{19}F -NMR 분광 결과에서 tetrafluoro borate의 F 원소가 검출됨을 확인하였는 바, 합성에 1의 화합물 1의 음이온이 Cl에서 F 원소 함유의 tetrafluoro borate로 치환되었음을 확인하였다.

[107] <실시예 6>

[108] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium Salicylate 0.87g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 6의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 6의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물에 대한 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, Salicylate로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 Salicylate로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[109] <실시예 7>

[110] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium Bis(trifluoro methane) sulfonamide 1.65g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 7의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 7의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[111] <실시예 8>

[112] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium methane sulfonate 0.65g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 8의 화합물을 수득하였다. 실시예 8의 화합물은 상기 실시예 1의 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, methane sulfonate로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 methane sulfonate로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[113] <실시예 9>

[114] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium benzoate 0.79g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 9의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 9의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, benzoate로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 benzoate로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[115] <실시예 10>

[116] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium citrate monobasic 1.41g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 10의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 10의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, citrate monobasic로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 citrate monobasic로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[117] <실시예 11>

[118] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 sodium trifluoroacetate 0.74g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 11의 항균 조

성물을 수득하였다. 실시예 11의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[119] <실시예 12>

[120] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 potassium hexafluorophosphate 1.01g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 12의 화합물을 수득하였다. 실시예 12의 화합물은 상기 실시예 1의 화합물과 유사하게 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 음이온 치환을 확인하였다.

[121] <실시예 13>

[122] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 potassium thiocyanate 0.53g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 13의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 13의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, thiocyanate로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 thiocyanate로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[123] <실시예 14>

[124] 상기 실시예 1에서 Sodium trifluoromethyl sulfonate 1g을 Sodium p-toluenesulfonate 1.06g으로 변경한 것을 제외하고, 동일한 방법을 수행하여 실시예 14의 항균 조성물을 수득하였다. 실시예 14의 항균 조성물은 상기 실시예 1의 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 Cl에서 F의 치환을 확인하고, p-toluenesulfonate로 치환시 F 피크가 사라짐을 확인하여 F에서 p-toluenesulfonate로 음이온 치환됨을 간접적으로 확인하였다.

[125] <비교예 1>

[126] 상기 실시예와 같이, 음이온 치환을 수행하지 않은 화합물로서, 합성에 1의 화합물 1을 비교예 1의 화합물로 선정하였다. 도 2에 따르면, ^{19}F -NMR 분광 결과에서 F 원소가 검출되지 않음을 확인하였는 바, 합성에 1의 화합물 1의 음이온(Cl)이 그대로 남아있는 상태임을 추정할 수 있다.

[127] 실험예.

[128] <실험예 1: 1차 열분해 측정 실험>

[129] 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1의 항균 조성물에 대한 1차 열분해 온도를 실험하기 위해, 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA2, Mettler Toledo 社)를 사용하였다.

[130] 본 실험에서, 1차 열분해 온도는 N_2 의 대기 환경에서 열중량 분석기로 측정된 질량감소곡선 중 시작 질량 기준선과 첫번째 질량 감소 구간에서의 최대 기울기 점의 정절(正切, tangent)선 간의 외삽 교차점으로 정의하였다. 본 발명에서 상기 항균 조성물의 1차 열분해 온도는 음이온 치환 전 물질의 1차 열분해 온도 대비 높은 값을 가질 때 내열성이 상승한 것으로 판단하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[131] <실험예 2: 균 증식 억제율(%) 측정 실험>

[132] 본 실험에서, 균 증식 억제율을 하기 방법 1에 따라 측정하였다. 이 때, *E.coli* 균을 사용하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[133] [방법 1]

[134] 3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에 상기 항균 조성물을 0.04 g을 첨가 후, 진탕 인큐베이터(shaking incubator)에서 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 실험군의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

[135] 3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에, 상기 항균 조성물을 첨가하지 않고, 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 대조군의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

[136] 상기 실험군의 흡광도 및 상기 대조군의 흡광도를 하기 수학적 식 1에 따라 시험군의 균 증식 억제율(%)을 계산한다.

[137] [수학적 식 1]

[138]
$$\text{균 증식 억제율}(\%) = (1 - A_{\text{실험군}}/A_{\text{대조군}}) \times 100$$

$A_{\text{실험군}}$ = 실험군의 배양 용액의 흡광도

$A_{\text{대조군}}$ = 대조군의 배양 용액의 흡광도

[139] [표1]

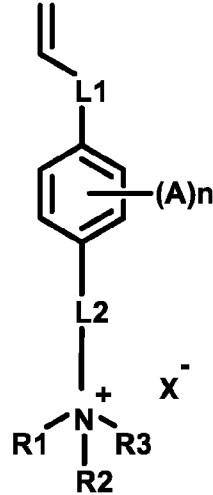
No.	1차 열분해 온도 (°C)	균 증식 억제율 (%)
실시예 1	369	93.3
실시예 2	353	91.4
실시예 3	362	93.1
실시예 4	359	95.7
실시예 5	335	98.6
실시예 6	208	93.5
실시예 7	384	95.8
실시예 8	205	93.2
실시예 9	204	96.4
실시예 10	202	94.2
실시예 11	201	95.4
실시예 12	309	93.2
실시예 13	211	94.7

실시예 14	233	95.2
비교예 1	176	96.3

- [140] 상기 표 1에 기재된 바에 따르면, 실시예 1 내지 14는 할로겐 외 다른 음이온으로 치환된 항균 조성물이며, 90% 이상의 균 증식 억제율을 나타내어 높은 항균성이 유지되고, 동시에 1차 열분해 온도가 200 °C 이상으로 상회하여 열 저항성이 높은 것으로 나타났다. 반면, 할로겐 음이온을 포함하는 비교예 1은 높은 수준의 항균성이 유지되더라도 1차 열분해 온도가 200 °C 이하로 하회하여 열 저항성이 낮은 것으로 나타났다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 항균 조성물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

A는 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, n은 0 내지 4의 정수이고,

R1 내지 R3 중 2개의 기는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 나머지 기는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기이고,

n이 2 이상인 경우, 2 이상의 A는 서로 동일하거나 상이하고,

X는 히드록시계 음이온, 카보네이트계 음이온, 시트레이트계 음이온, 시아네이트계 음이온, 포스페이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 술포네이트계 음이온, 보레이트계 음이온, 벤조에이트계 음이온, 살리실레이트계 음이온, 술포아미드계 음이온, 또는 술포이미드계 음이온이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 X는 트리플루오로메탄술포네이트, p-톨루엔술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 티오시아네이트, 헥사플루오로포스페이트, 살리실레이트, 히드록시벤조에이트, 카복시페놀레이트, 트리플루오로메틸술포아미데이트, 트리플루오로메탄술포이미데이트, 비스(트리플루오로메틸)술포이미데이트, 또는 비스(트리플루오로메틸)술포이미데이트로부터 선택되는 음이온인 것인 항균 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

L1은 직접결합인 것인 항균 조성물.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

L2는 메틸렌기인 것인 항균 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

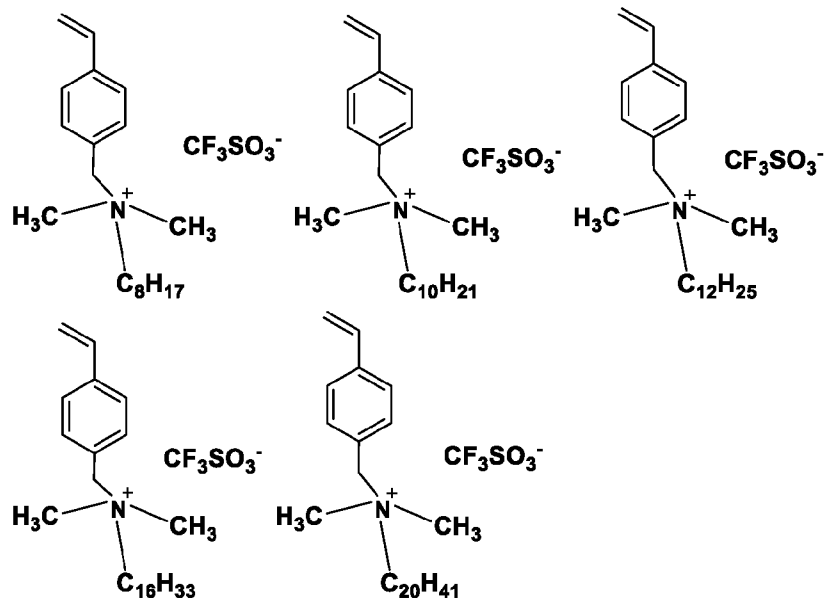
상기 A는 수소인 것인 항균 조성물.

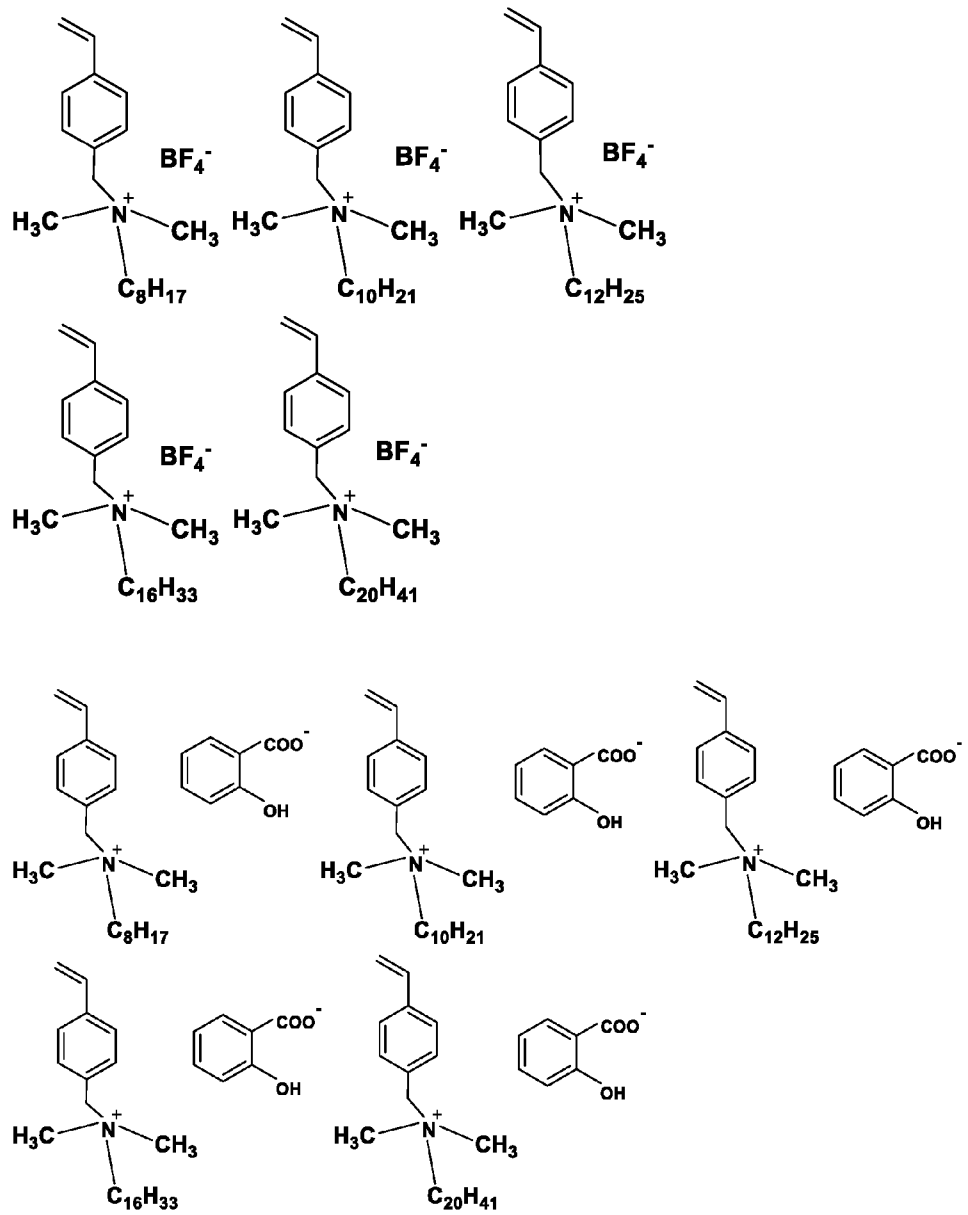
[청구항 6] 청구항 1에 있어서,

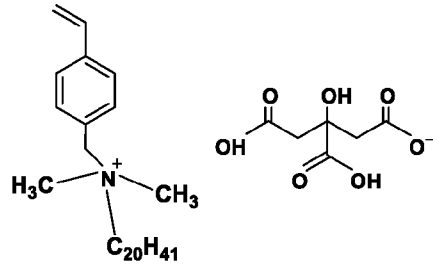
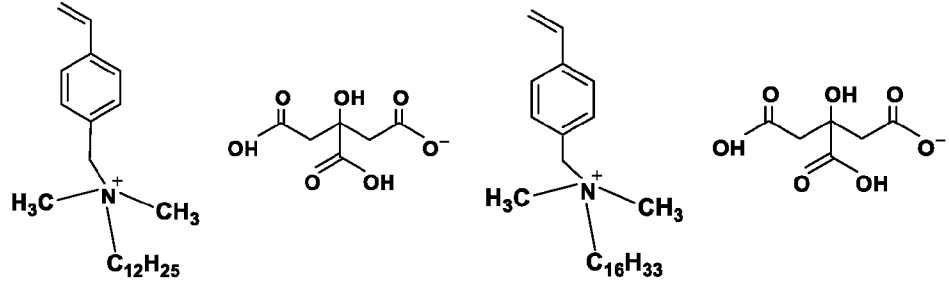
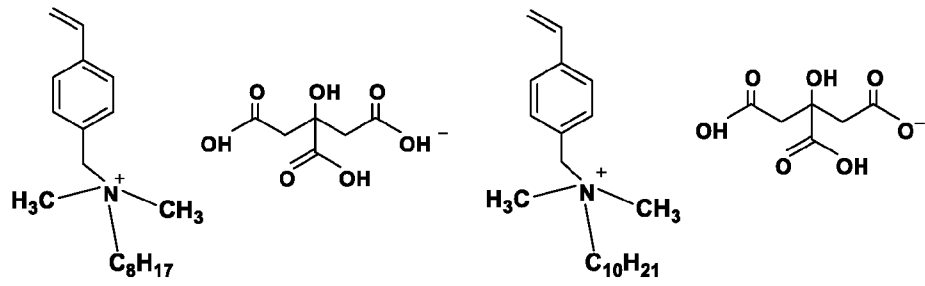
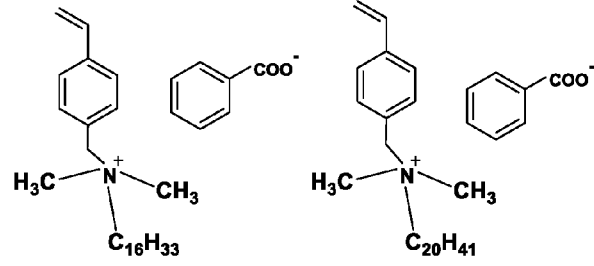
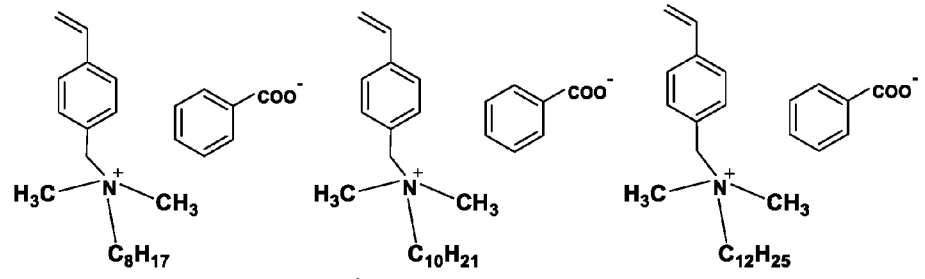
R1 내지 R3 중 2개의 기는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기; 또는 에틸기이고, 나머지 기는 비치환된 탄소수 8 내지 20의 알킬기인 것인 항균 조성물.

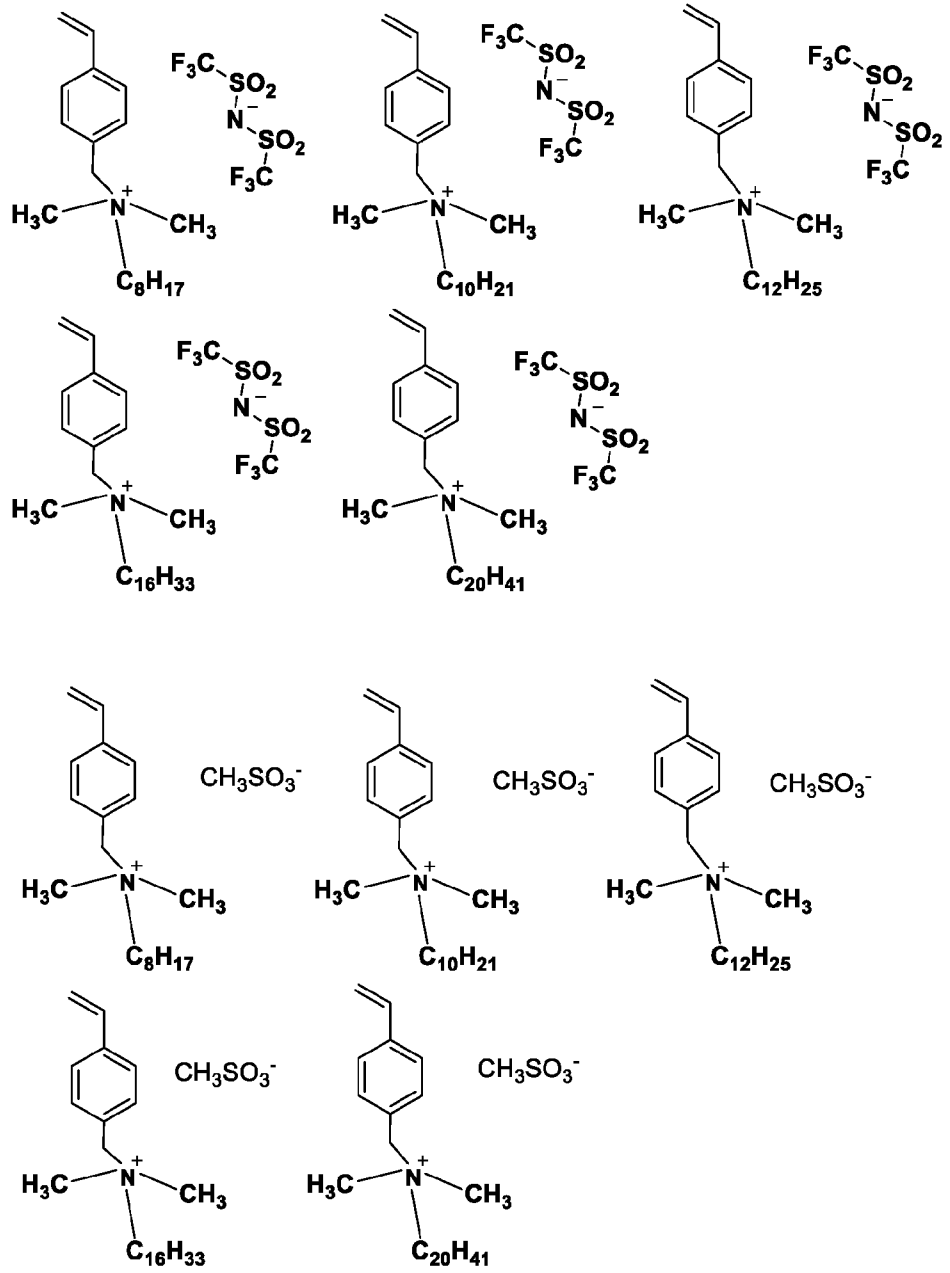
[청구항 7] 청구항 1에 있어서,

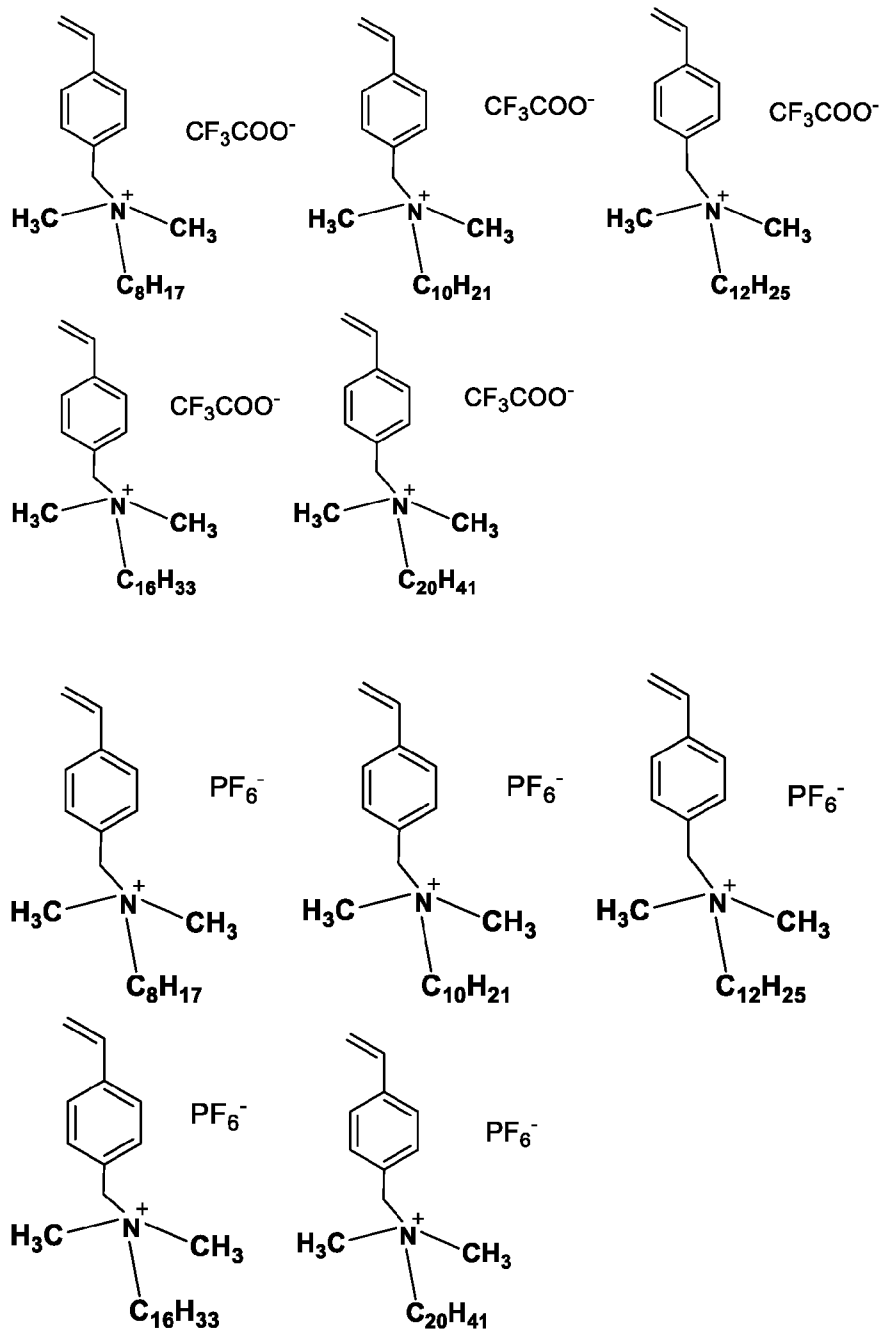
상기 화학식 1은 하기 구조 중 어느 하나로 표시되는 것인 항균 조성물:

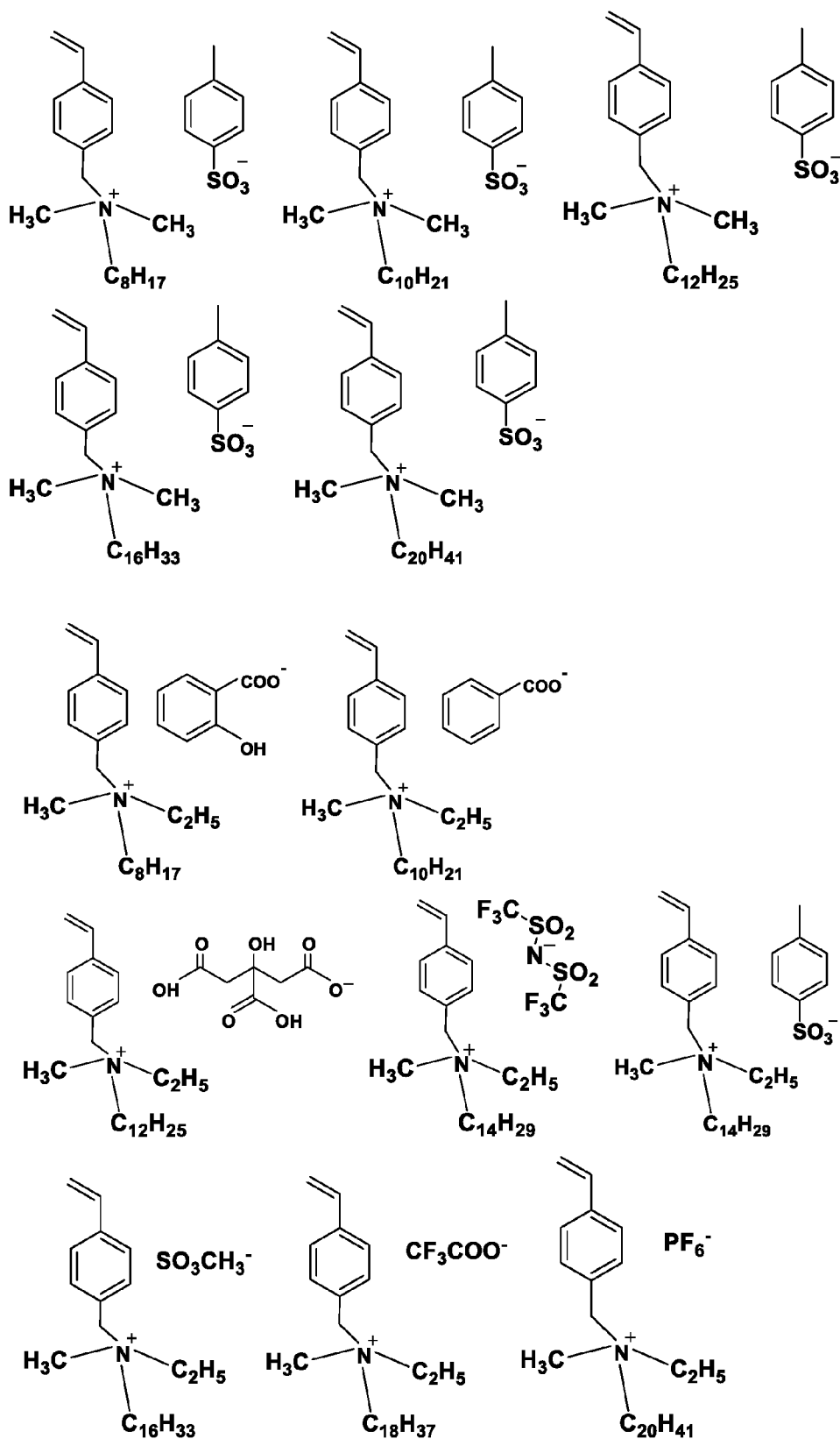


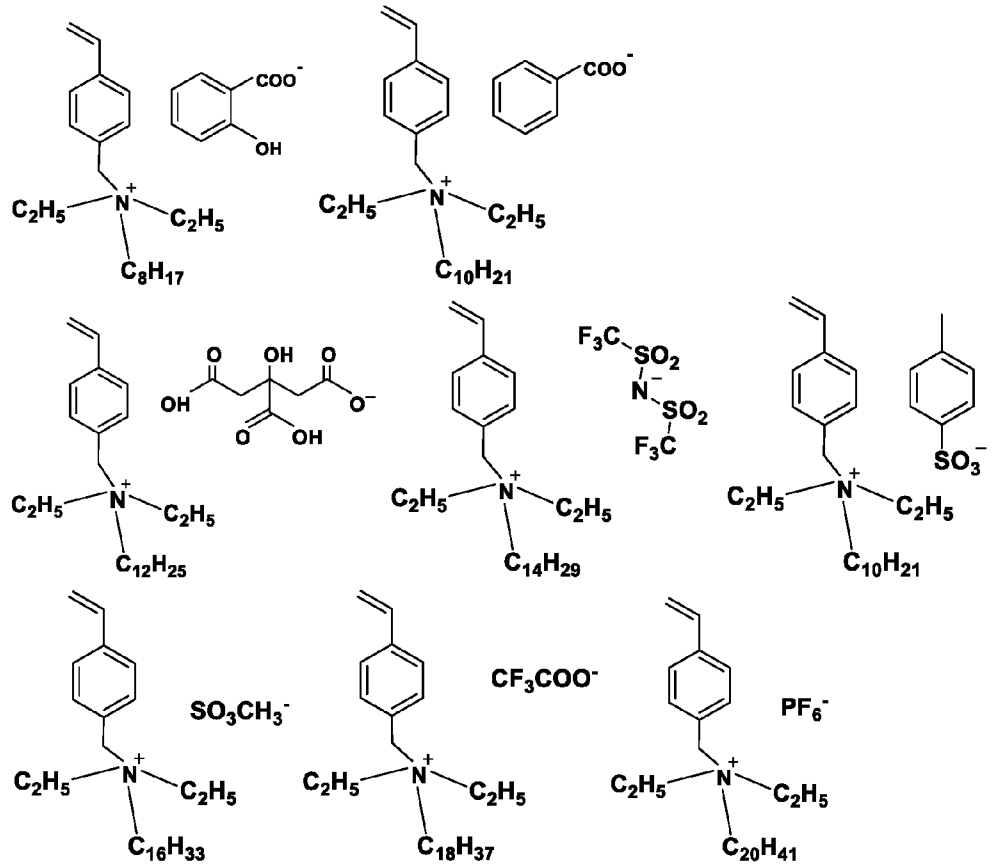












[청구항 8]

청구항 1에 있어서,
 상기 화합물의 1차 열분해 온도가 200 °C 이상인 것인 항균 조성물.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서,
 상기 화합물은, 그람 양성균, 그람 음성균 및 곰팡이균 중 적어도 하나의 균주에 대하여 하기 방법 1에 의하여 측정된 균 증식 억제율이 70 % 이상인 것인 항균 조성물:

[방법 1]

3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에 상기 항균 조성물을 0.04 g을 첨가 후, 진탕 인큐베이터(shaking incubator)에서 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 실험균의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

3,000 ± 300 CFU/mL의 균주를 접종시킨 Nutrient broth 배양액 20 mL에, 상기 항균 조성물을 첨가하지 않고, 37°C의 온도에서 24시간 동안 배양시킨 대조균의 배양 용액을 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 600 nm 파장의 흡광도를 측정하고,

상기 실험균의 흡광도 및 상기 대조균의 흡광도를 하기 수학적 식 1에 따라 실험균의 균 증식 억제율(%)을 계산한다.

[수학식 1]

$$\text{균 증식 억제율}(\%) = (1 - A_{\text{실험균}}/A_{\text{대조균}}) \times 100$$

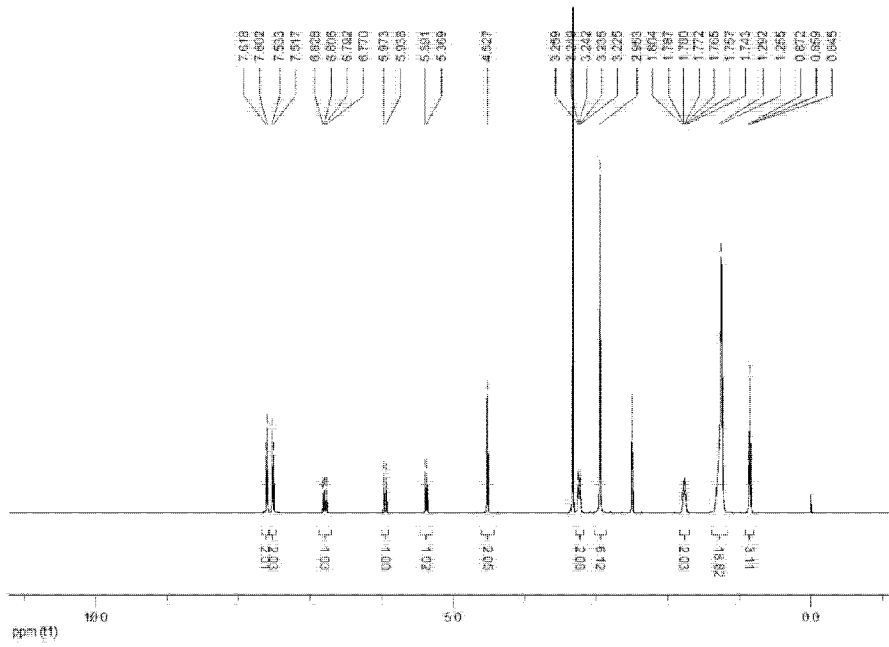
$A_{\text{실험균}}$ = 실험균의 배양 용액의 흡광도

$A_{\text{대조균}}$ = 대조균의 배양 용액의 흡광도

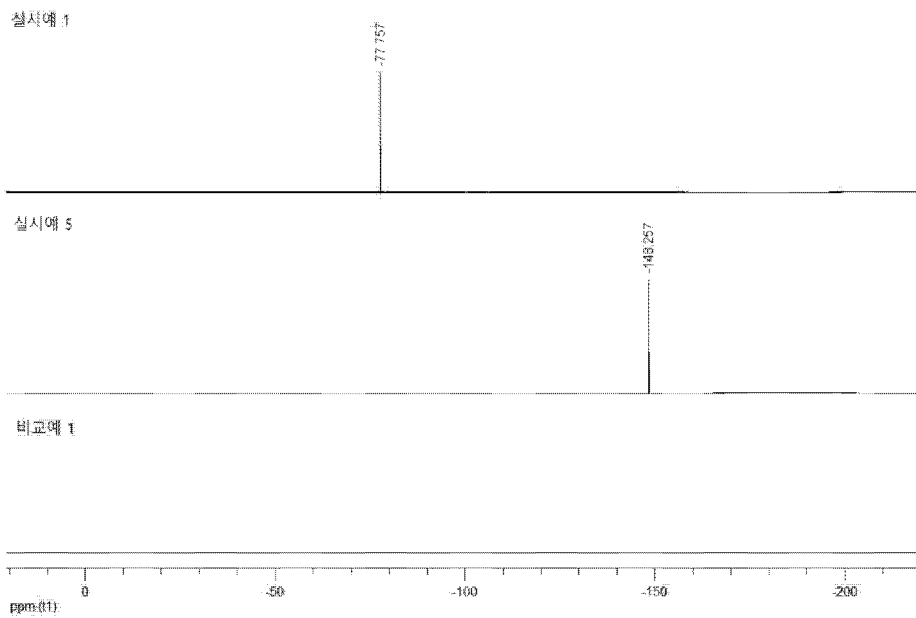
[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 그림 양성균은 엔테로코쿠스 페칼리스(*Enterococcus faecalis*), 포도상구균(*Staphylococcus aureus*), 폐렴연쇄상구균(*Streptococcus pneumoniae*), 화농성연쇄상구균(*Streptococcus pyogenes*), 장구균(*Enterococcus faecium*) 및 유산연쇄상구균(*Lactobacillus lactis*) 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 항균 조성물.

[청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 그림 음성균은 박테리아로는 프로테우스 미라빌리스(*Proteus mirabilis*), 대장균(*Escherichia coli*), 티푸스균(*Salmonella typhi*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 콜레라균(*Vibrio cholerae*) 및 엔테로박터 클로아카(*Enterobacter cloacae*) 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 항균 조성물.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/016313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C 211/27(2006.01)i; A01N 33/12(2006.01)i; C07C 309/65(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C 211/27(2006.01); A61K 6/00(2006.01); C08F 212/14(2006.01); C08F 220/38(2006.01); C08F 220/56(2006.01); C08F 230/02(2006.01); C08F 273/00(2006.01); C08F 8/32(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 항균(antibacterial, antimicrobial), 4급 암모늄(quaternary ammonium), 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethane sulfonate), 그람 음성균(gram-negative bacteria), 그람 양성균(gram-positive bacteria), 열 저항성(thermal resistance)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2000-0017426 A (KURARAY CO., LTD.) 25 March 2000 (2000-03-25) See claim 1; and pages 4-8, 14 and 15.	1-11
A	CN 109134715 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 January 2019 (2019-01-04) See claims 1-10; and figure 2.	1-11
A	KOROMILAS, N. D. et al. Synthesis of antimicrobial block copolymers bearing immobilized bacteriostatic groups. Polym. Chem. 2016, vol. 7, pp. 3562-3575. See abstract; and scheme 1.	1-11
A	CN 107652394 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 02 February 2018 (2018-02-02) See claims 1-10.	1-11
A	CN 103613707 A (SHANDONG UNIVERSITY) 05 March 2014 (2014-03-05) See entire document.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 February 2024		Date of mailing of the international search report 05 February 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/016313

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2000-0017426	A	25 March 2000	AU	1999-44558	A1	09 March 2000
				AU	1999-44558	B2	17 July 2003
				CA	2280495	A1	20 February 2000
				CN	1253767	A	24 May 2000
				EP	0980682	A1	23 February 2000
				EP	0980682	B1	05 November 2003
				HK	1027962	A1	02 February 2001
				JP	2000-063222	A	29 February 2000
				JP	2000-212015	A	02 August 2000
				JP	4198237	B2	17 December 2008
				JP	4241982	B2	18 March 2009
				TW	575428	A	11 February 2004
				TW	575428	B	11 February 2004
				US	2002-0035169	A1	21 March 2002
				US	6355704	B1	12 March 2002
US	6790877	B2	14 September 2004				
CN	109134715	A	04 January 2019	CN	109134715	B	30 October 2020
CN	107652394	A	02 February 2018	None			
CN	103613707	A	05 March 2014	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07C 211/27(2006.01)i; A01N 33/12(2006.01)i; C07C 309/65(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07C 211/27(2006.01); A61K 6/00(2006.01); C08F 212/14(2006.01); C08F 220/38(2006.01); C08F 220/56(2006.01); C08F 230/02(2006.01); C08F 273/00(2006.01); C08F 8/32(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 항균(antibacterial, antimicrobial), 4급 암모늄(quaternary ammonium), 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethane sulfonate), 그람 음성균(gram-negative bacteria), 그람 양성균(gram-positive bacteria), 열 저항성(thermal resistance)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2000-0017426 A (가부시키가이샤 구라레) 2000.03.25 청구항 1; 페이지 4-8, 14, 15	1-11
A	CN 109134715 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2019.01.04 청구항 1-10; 도면 2	1-11
A	KOROMILAS, N. D. 등, "Synthesis of antimicrobial block copolymers bearing immobilized bacteriostatic groups", Polym. Chem., 2016, 7권, 페이지 3562-3575 초록; 도식 1	1-11
A	CN 107652394 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 2018.02.02 청구항 1-10	1-11
A	CN 103613707 A (SHANDONG UNIVERSITY) 2014.03.05 전문	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년02월05일 (05.02.2024)	2024년02월05일 (05.02.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2000-0017426 A	2000/03/25	AU 1999-44558 A1	2000/03/09
		AU 1999-44558 B2	2003/07/17
		CA 2280495 A1	2000/02/20
		CN 1253767 A	2000/05/24
		EP 0980682 A1	2000/02/23
		EP 0980682 B1	2003/11/05
		HK 1027962 A1	2001/02/02
		JP 2000-063222 A	2000/02/29
		JP 2000-212015 A	2000/08/02
		JP 4198237 B2	2008/12/17
		JP 4241982 B2	2009/03/18
		TW 575428 A	2004/02/11
		TW 575428 B	2004/02/11
		US 2002-0035169 A1	2002/03/21
		US 6355704 B1	2002/03/12
		US 6790877 B2	2004/09/14
-----	-----	-----	-----
CN 109134715 A	2019/01/04	CN 109134715 B	2020/10/30
-----	-----	-----	-----
CN 107652394 A	2018/02/02	없음	
-----	-----	-----	-----
CN 103613707 A	2014/03/05	없음	
-----	-----	-----	-----