 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0011660 (43) 공개일자 2011년02월08일
<p>(51) Int. Cl. <i>C08L 71/00</i> (2006.01) <i>C08L 33/04</i> (2006.01) <i>C08K 5/17</i> (2006.01) <i>C09D 171/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7027363</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월30일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년12월06일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/038744</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/137188 국제공개일자 2009년11월12일</p> <p>(30) 우선권주장 61/051,154 2008년05월07일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자 앤더슨 켈리 에스 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>갓담 바부 엔 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 김영</p>
<p>전체 청구항 수 : 총 17 항</p> <p>(54) 항미생물 나노입자</p>	

(57) 요약

공유결합된 암모늄 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분과, 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함하는 제2 성분을 포함하는, 중합가능 조성물이 기재된다. 제1 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하거나, 제2 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 추가로 포함하거나, 또는 둘 모두이다. 중합가능 조성물을 용품의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 용품의 제조 방법이 또한 기재된다.

(72) 발명자

포셔스 알폰서스 브이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

야우드 제레미 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

- a) i) 양이온성의 공유결합된 암모늄 기와, ii) 선택적으로 공유결합된 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하는 제1 양이온성 나노입자 성분; 및
- b) i) 음이온성 폴리에테르 화합물과, ii) 선택적으로 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온성 화합물을 포함하는 제2 음이온성 성분을 포함하며,
- a) ii) 또는 b) ii) 중 적어도 하나를 포함하는 중합가능 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 제3 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

- a) i) 양이온성의 공유결합된 암모늄 기와, ii) 공유결합된 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하는 제1 양이온성 나노입자 성분; 및
- b) i) 음이온성 폴리에테르 화합물과, ii) 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온성 화합물을 포함하는 제2 음이온성 성분을 포함하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 제2 성분의 음이온성 폴리에테르 화합물 및 제2 성분의 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온은 각각 독립적으로 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 및 포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 기를 포함하는 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 각각 독립적으로 (메트)아크릴레이트 기 또는 (메트)아크릴아미드 기를 포함하는 조성물.

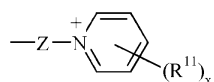
청구항 6

제1항에 있어서, 양이온성 나노입자의 암모늄 기 및 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 실록산 연결을 통해 나노입자에 공유결합되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 공유결합된 암모늄 기는 하기 화학식 II의 피리디늄 기를 포함하는 조성물:

[화학식 II]

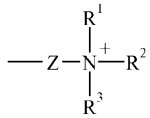


(여기서, Z는 2가 스페이서 기이고, 각각의 R¹¹은 독립적으로 수소원자, 알킬 기, 또는 할로 기이고, x는 1 내지 5의 정수임).

청구항 8

제1항에 있어서, 공유결합된 암모늄 기는 하기 화학식 I의 것인 조성물:

[화학식 I]

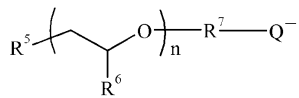


(여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기, 또는 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이거나, 또는 R^2 와 R^3 는 함께 고리를 형성하며, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 둘 이상의 수소 원자이고, Z는 2가 스페이서 기임).

청구항 9

제1항에 있어서, 음이온성 폴리에테르 화합물은 하기 화학식 V의 것인 조성물:

[화학식 V]



(여기서, R^5 는 수소 원자, 알킬 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기이거나, 또는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하고;

각각의 R^6 는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이거나, 또는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하고;

R^7 은 알킬렌 기 또는 아릴렌 기이고;

Q^- 는 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 및 포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 기이고;

n은 1 내지 100의 정수임).

청구항 10

- a) 표면을 갖는 용품을 제공하는 단계;
- b) 제1항의 조성물을 용품의 표면에 적용하는 단계; 및
- c) 조성물을 중합하는 단계를 포함하는, 코팅된 용품의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 중합하는 단계는 조성물에 화학 방사선을 지향시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 조성물은 에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 용품은 세라믹, 실리콘이트, 금속, 또는 중합체 또는 중합체/목재 복합재를 포함하는 방법.

청구항 14

기재를 포함하고, 기재의 표면의 적어도 일부가 제1항의 중합된 조성물로 코팅되어 있으며, 표면의 적어도 일부는 항미생물 표면을 포함하는 코팅된 용품.

청구항 15

제14항에 있어서, 중합된 조성물은 물에서의 용해도가 10 중량% 이하인 용품.

청구항 16

제14항에 있어서, 양이온성 나노입자는 공유결합된 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하는 용품.

청구항 17

제14항에 있어서, 제2 성분은 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 추가로 포함하는 용품.

명세서

배경 기술

- [0001] 수성 환경에서는 미생물(예를 들어, 세균 또는 진균)의 성장이 제어되지 않을 수 있다. 미생물의 성장은, 예를 들어, 수성 매질의 미생물 오염, 수성 매질에 노출된 표면 상의 생물막(biofilm)의 형성, 또는 둘 모두를 야기할 수 있다. 생물막은 그에 접촉하는 무균 또는 살균된 수성 환경을 오염시킬 수 있는 미생물의 저장소로서 역할을 할 수 있다. 산업 장비(예를 들어, 수처리 장비 및 펄프- 및 종이-제조 장비), 및 의학 장비 및 장치(예를 들어, 카테터 및 전극)에서의 표면을 비롯한, 많은 표면이 생물막 형성에 민감할 수 있다. 예를 들어, 음용수 처리 설비 및 펄프- 및 종이-제조 설비의 표면 상에서, 미생물의 성장은 오염 및 표면 생물막 성장을 유발할 수 있으며, 이는 세정 및 보수를 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 의학 장치의 표면, 예를 들어, 카테터 또는 전극의 표면 상에서, 생물막의 형성 및 성장은 의학 장치의 제거 또는 대체에 대한 필요를 유발할 수 있다.
- [0002] 수성 환경에서의 미생물의 성장, 수성 환경에 노출된 표면 상의 생물막의 형성, 또는 둘 모두를 제어 또는 제거하기 위한 접근법은 수성 환경을 살균하거나, 또는 미생물 및 생물막의 부착을 억제하는 표면을 사용하는 것을 포함하여 왔다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0003] 항미생물 표면을 제조하기 위한 항미생물 나노입자 및 그를 포함하는 조성물이 요구된다.
- [0004] 일 태양에서,
- [0005] a)
- [0006] i) 양이온성의 공유결합된 암모늄기와,
- [0007] ii) 선택적으로 공유결합된 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하는 제1 양이온성 나노입자 성분; 및
- [0008] b)
- [0009] i) 음이온성 폴리에테르 화합물과,
- [0010] ii) 선택적으로 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온성 화합물을 포함하는 제2 음이온성 성분을 포함하며,
- [0011] a) ii) 또는 b) ii) 중 적어도 하나를 포함하는 중합가능 조성물이 제공된다.
- [0012] 다른 태양에서, 코팅된 용품의 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 표면을 갖는 용품을 제공하는 단계, 그 표면에 중합가능 조성물을 제공하는 단계, 및 조성물을 중합하는 단계를 포함한다. 또 다른 태양에서, 중합된 조성물이 코팅되어 항미생물 표면을 제공하는 코팅된 용품이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

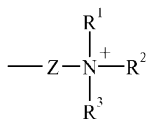
- [0013] 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통하여 지침이 제공되며, 상기 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 열거된 목록은 단지 대표적인 그룹으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안된다.
- [0014] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함)를 포함한다.

- [0015] 단수형 용어("a", "an", "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 교환가능하게 사용된다. 따라서, 예를 들어, 단수형의 양이온성 나노입자는 "하나 이상의" 양이온성 나노입자를 의미하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0016] "나노입자"라는 용어는 입자 직경 또는 입자 크기가 200 나노미터 이하인 무기 입자를 말한다.
- [0017] "입자 직경" 및 "입자 크기"라는 용어는 입자의 최대 단면 치수를 말한다. 입자가 응집체(aggregate)의 형태로 존재하는 경우, "입자 직경" 및 "입자 크기"라는 용어는 응집체의 최대 단면 치수를 말한다.
- [0018] "양이온성 나노입자"라는 용어는 나노입자에 공유결합된 양이온성 기를 포함하는 표면을 갖는 나노입자를 말한다.
- [0019] "알콧시"라는 용어는 화학식 $-OR$ (여기서, R은 알킬 기임)의 기를 말한다.
- [0020] "알킬"이라는 용어는 알칸으로부터 수소 원자가 제거되어 형성된 1가 부분을 말한다. 알킬은 선형 구조, 분지형 구조, 환형 구조, 또는 그 조합을 가질 수 있다. 사이클로알킬은 환형 알킬이며 알킬 기의 하위부류이다.
- [0021] "알킬렌"이라는 용어는 알칸으로부터 2개의 수소 원자가 제거되어 형성된 2가 부분을 말한다. 알킬렌은 선형 구조, 분지형 구조, 환형 구조, 또는 그 조합을 가질 수 있다.
- [0022] "아릴"이라는 용어는 1 내지 5개의 연결된 고리, 다중 융합된 고리, 또는 그 조합을 갖는 탄소환식 방향족 화합물의 1가 부분을 말한다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 4개의 고리, 3개의 고리, 2개의 고리 또는 1개의 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴 기는 페닐일 수 있다.
- [0023] "아릴렌"이라는 용어는 1 내지 5개의 연결된 고리, 다중 융합된 고리, 또는 그 조합을 갖는 탄소환식 방향족 화합물의 2가 부분을 말한다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌 기는 4개의 고리, 3개의 고리, 2개의 고리 또는 1개의 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.
- [0024] "할로"라는 용어는 염소, 브롬, 또는 불소를 말한다.
- [0025] "헤테로알칸"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자가 황, 산소 또는 NR^d (여기서, R^d 는 수소 또는 알킬임)로 대체된 알칸을 말한다. 헤테로알칸은 선형 구조, 분지형 구조, 환형 구조, 또는 그 조합을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로알칸은 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자 또는 4개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 에테르 및 폴리에테르는 헤테로알칸의 하위부류이다.
- [0026] "헤테로알킬"이라는 용어는 헤테로알칸으로부터 수소 원자가 제거되어 형성된 1가 부분을 말한다.
- [0027] "헤테로알킬렌"이라는 용어는 헤테로알칸으로부터 2개의 수소 원자가 제거되어 형성된 2가 부분을 말한다.
- [0028] (메트)아크릴레이트라는 용어는 아크릴레이트 기 및 메타크릴레이트 기 둘 모두를 포함한다.
- [0029] 공유결합된 암모늄 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분을 포함하는 중합가능 조성물이 제공된다.
- [0030] 양이온성 나노입자는 비금속의 산화물, 금속의 산화물, 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 비금속의 산화물에는, 예를 들어, 규소 또는 게르마늄의 산화물이 포함된다. 금속의 산화물에는, 예를 들어, 티타늄, 세륨, 알루미늄, 또는 지르코늄의 산화물이 포함된다. 적합한 나노입자에는 콜로이드성 실리카 나노입자, 예를 들어, 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니(Nalco Co.)로부터 입수가 가능한 날코(Nalco) 2326, 및 지르코니아 나노입자, 예를 들어, 미국 특허 제7,241,437호(데이비슨(Davidson) 등)에 기재된 것들이 포함된다.
- [0031] 나노입자는 평균 입자 크기가 200 nm 이하, 150 나노미터 이하, 100 나노미터 이하, 75 나노미터 이하, 50 나노미터 이하, 25 나노미터 이하, 20 나노미터 이하, 15 나노미터 이하, 또는 10 나노미터 이하일 수 있다. 양이온성 나노입자는 평균 입자 크기가 적어도 100 나노미터, 적어도 70 나노미터, 적어도 50 나노미터, 적어도 25 나노미터, 적어도 15 나노미터, 적어도 5 나노미터, 적어도 2 나노미터, 또는 적어도 1 나노미터일 수 있다.
- [0032] 바람직하게는 무기 나노입자는 수성 또는 물/유기 용매 혼합물 중의 실리카 나노입자이며 평균 1차 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 이하, 더욱 바람직하게는 10 나노미터 이하이다. 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경을 이용하여 결정할 수 있다.
- [0033] 수성 매질 중의 콜로이드성 실리카 나노입자가 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며 구매가능하다. 물 또는 물-알코올 용액 중의 실리카 졸이 상표명 루독스(LUDOX)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인크.(E.I. duPont de Nemours and Co., Inc.) 제조), 니아콜(NYACOL)(미국 매사추세츠주 애쉬랜드

소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터 입수가능) 또는 날코(미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 온디아 날코 케미칼 컴퍼니(Ondea Nalco Chemical Co.) 제조)로 구매가능하다. 하나의 유용한 실리카 졸은 평균 입자 크기가 5 나노미터이고, pH가 10.5이고, 고형물 함량이 15 중량%인 실리카 졸로서 입수가능한 날코 2326이다. 다른 구매가능한 실리카 나노입자에는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 구매가능한 "날코 1115" 및 "날코 1130", 레메트 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 구매가능한 "레마졸(Remasol) SP30", 및 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인크.로부터 구매가능한 "루독스 SM"가 포함된다.

[0034] 양이온성 나노입자는 공유결합된 암모늄 기를 포함한다. 공유결합된 암모늄 기는 하기 화학식 I의 것일 수 있다:

[0035] [화학식 I]



[0036]

[0037] 여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬 또는 헤테로알킬 기, 아릴 기이거나, 또는 R^2 와 R^3 가 함께 고리를 형성하며, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 둘 이하는 수소 원자이고, Z는 2가 스페이서 기이다.

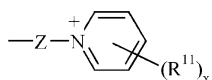
[0038] 일부 실시 형태에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기, 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이거나, 또는 R^2 와 R^3 가 함께 고리를 형성한다. R^1 , R^2 , 및 R^3 기는 각각 독립적으로 적어도 1개의 탄소 원자, 적어도 2개의 탄소 원자, 적어도 3개의 탄소 원자, 적어도 4개의 탄소 원자, 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자, 적어도 12개의 탄소 원자, 적어도 14개의 탄소 원자, 또는 적어도 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기일 수 있다. R^1 , R^2 , 및 R^3 기는 각각 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자, 18개 이하의 탄소 원자, 16개 이하의 탄소 원자, 14개 이하의 탄소 원자, 또는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기일 수 있다. 알킬 또는 헤테로알킬 기는 독립적으로 선형, 분지형 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 알킬 기의 비제한적인 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 2-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 아이소-트라이데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 및 에이코실 기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 하나는 메틸 기이다. 일부 실시 형태에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 둘은 각각 독립적으로 적어도 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 헤테로알킬 기의 비제한적인 예에는 메톡시에틸, 에톡시에틸, 메톡시부틸, 에톡시헥실, 폴리(에틸렌 옥사이드), 및 폴리(프로필렌 옥사이드) 기가 포함된다.

[0039] R^1 , R^2 , 및 R^3 기는 각각 독립적으로 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 7개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 또는 적어도 9개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기일 수 있다. 아릴 기의 비제한적인 예에는 비치환된 페닐 및 치환된 페닐이 포함된다.

[0040] 2가 스페이서 기 Z는 알킬렌 기, 헤테로알킬렌 기, 또는 아릴렌 기를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 2가 스페이서 기 Z는 적어도 3개의 탄소 원자를 포함한다. 2가 스페이서 기 Z의 비제한적인 예에는 프로필렌 기, 부틸렌 기, 헥실렌 기, 옥틸렌 기, 데실렌 기, 도데실렌 기, 테트라데실렌 기, 헥사데실렌 기, 옥타데실렌 기, 및 페닐렌 기가 포함된다.

[0041] 공유결합된 암모늄 기는 하기 화학식 II의 피리디늄 기를 포함할 수 있다:

[0042] [화학식 II]



[0043]

[0044] 여기서, Z는 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 또는 할로 기이고, x는 1 내지 5의 정수이다. 일부 실시 형태에서, R^{11} 은 수소 원자이고 x는 5이다. 일부 실시 형태에서, R^{11} 은 메틸 기

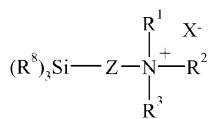
이고 x는 1 내지 5의 정수이다. 일부 실시 형태에서, R¹¹은 메틸 기이고 x는 1이다(예를 들어, 공유결합된 암모늄 기는 2-메틸피리디늄 기 또는 4-메틸피리디늄 기이다).

[0045] 암모늄 기는 나노입자 상의 임의의 원자(예를 들어, 비금속 원자, 금속 원자, 또는 산소 원자)와 암모늄 기 상의 임의의 원자(예를 들어, 탄소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 또는 질소 원자) 사이의 공유결합을 통해 나노입자에 공유결합될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 나노입자는 암모늄 기가 실록산 결합(Si-O-)에 의해 공유결합된 실리카 나노입자이다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 양이온성 나노입자는 무기 나노입자와 표면 개질 화합물의 반응 생성물이다. 표면 개질 화합물은 나노입자의 표면 상의 기(예를 들어, OH 기)와 반응하여 나노입자와 표면 개질 화합물 사이에 공유결합(예를 들어, Si-O 결합)을 형성하는 트라이알콕시실란 기(예를 들어, 트라이메톡시실란 기 또는 트라이에톡시실란 기)를 포함할 수 있다.

[0047] 다른 실시 형태에서, 표면 개질 화합물은 하기 화학식 III의 공유결합된 암모늄 기일 수 있다:

[0048] [화학식 III]

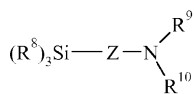


[0049]

[0050] 여기서, R¹, R², R³, 및 Z는 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 R⁸은 독립적으로 하이드록시 기, 알콕시 기, 아실 기, 아실옥시 기, 할로 기, 및 폴리에테르 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X⁻는 1가 음이온, 예를 들어, 카르복실레이트, 설포네이트 또는 할라이드이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 R⁸은 독립적으로 하이드록시, 메톡시, 에톡시, 아세틸, 또는 아세톡실이다. 일부 실시 형태에서, X⁻는 클로라이드 또는 브로마이드이다. 화학식 III의 비제한적인 화합물은 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.)로부터 입수가 가능한 N,N-다이테실-N-메틸-N-(3-트라이메톡시실릴프로필)암모늄 클로라이드이다. 무기 나노입자와 화학식 III의 표면 개질 화합물의 반응 생성물은 실록산 연결을 통해 나노입자에 공유결합된 암모늄 기를 포함할 수 있다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 양이온성 나노입자는 하기 화학식 IV일 수 있는 아미노 기를 포함하는 표면 개질 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 공유결합된 아민 기를 제공하는 이러한 반응 생성물은 후속적으로 알킬화제와 반응하여 공유결합된 암모늄 기를 제공할 수 있다.

[0052] [화학식 IV]



[0053]

[0054] 여기서, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 알킬 또는 헤테로알킬 기, 아릴 기이거나, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은 함께 고리를 형성하며, Z 및 R⁸은 상기에 기재된 바와 같다. 일부 실시 형태에서, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기, 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이거나, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은 함께 고리를 형성한다. R⁹ 및 R¹⁰기는 각각 독립적으로 적어도 1개의 탄소 원자, 적어도 2개의 탄소 원자, 적어도 3개의 탄소 원자, 적어도 4개의 탄소 원자, 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자, 적어도 12개의 탄소 원자, 적어도 14개의 탄소 원자, 또는 적어도 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기일 수 있다. R⁹ 및 R¹⁰기는 각각 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자, 18개 이하의 탄소 원자, 16개 이하의 탄소 원자, 14개 이하의 탄소 원자, 또는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 헤테로알킬 기일 수 있다.

[0055] 알킬 또는 헤테로알킬 기는 독립적으로 선형, 분지형 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 알킬 기의 비제한적인 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 2-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 아이소-트라이데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 및 에이코실 기가 포함된다. 헤테로알킬 기의 비제한적

인 예에는 메톡시에틸, 에톡시에틸, 메톡시부틸, 에톡시헥실, 폴리(에틸렌 옥사이드), 및 폴리(프로필렌 옥사이드) 기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 양이온성 나노입자는 무기 나노입자와 화학식 IV의 화합물의 반응 생성물과 알킬화제의 반응 생성물일 수 있다.

[0056] 알킬화제의 비제한적인 예에는 메틸 브로마이드, 메틸 요오다이드, 에틸 브로마이드, 메틸 트라이플루오로메탄 설포네이트, 부틸 요오다이드, 헥실 브로마이드, 헥실 톨루엔설포네이트, 데실 브로마이드, 도데실 요오다이드, 및 테트라데실 브로마이드가 포함된다. 화학식 IV의 비제한적인 화합물은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치 컴퍼니(Sigma Aldrich Co.)로부터 입수가 가능한 3-아미노프로필트라이메톡시실란이다. 무기 나노입자와 화학식 IV의 표면 개질 화합물의 반응 생성물은 (예를 들어, 알킬화제와의 후속적인 반응 후에) 실록산 연결을 통해 나노입자에 공유결합된 암모늄 기를 포함할 수 있다.

[0057] 양이온성 나노입자는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함할 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 나노입자에 공유결합될 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 임의의 에틸렌계 불포화 중합가능 기, 예를 들어, 비닐기 또는 (메트)아크릴레이트 기일 수 있다. 양이온성 나노입자가 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하는 실시 형태에서, 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 양이온성 나노입자에 공유결합될 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 나노입자 상의 임의의 원자(예를 들어, 비금속 원자, 금속 원자, 또는 산소 원자)와 에틸렌계 불포화 중합가능 기 상의 임의의 원자(예를 들어, 탄소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 또는 질소 원자) 사이의 공유결합을 통해 양이온성 나노입자에 공유결합될 수 있다.

[0058] 일부 실시 형태에서, 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하는 양이온성 나노입자는 양이온성 나노입자와 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 갖는 표면 개질 화합물의 반응 생성물이다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 갖는 표면 개질 화합물은 나노입자의 표면 상의 기(예를 들어, OH 기)와 반응하여 나노입자와 표면 개질 화합물 사이에 공유결합(예를 들어, Si-O 결합)을 형성하는 트라이알콕시실란 기(예를 들어, 트라이메톡시실란 기 또는 트라이에톡시실란 기)를 포함할 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 갖는 표면 개질 화합물의 비제한적인 예에는 비닐트라이메톡시실란 및 3-(메타크릴옥시프로필)트라이메톡시실란이 포함된다. 이러한 표면 개질 화합물은 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0059] [화학식 VI]

[0060] $(R^8)_3Si-Z^1-R^{12}$

[0061] 여기서, 각각의 R^8 은 독립적으로 하이드록시 기, 알콕시 기, 아실 기, 아실옥시 기, 할로 기, 및 폴리에테르 기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

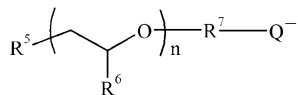
[0062] Z^1 은 알킬렌 기, 헤테로알킬렌 기, 또는 아릴렌 기를 포함할 수 있는 2가 스페이서 기 Z이다. 일부 실시 형태에서, 2가 스페이서 기 Z는 적어도 3개의 탄소 원자를 포함한다. 2가 스페이서 기 Z의 비제한적인 예에는 프로필렌 기, 부틸렌 기, 헥실렌 기, 옥틸렌 기, 데실렌 기, 도데실렌 기, 테트라데실렌 기, 헥사데실렌 기, 옥타데실렌 기, 및 페닐렌 기가 포함되며, 그리고 R^{12} 는 예를 들어, (메트)아크릴레이트 기, (메트)아크릴아미드 기, 또는 비닐 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 중합가능 기이다.

[0063] 양이온성 나노입자에 있어서, 화학식 I의 공유결합된 암모늄 기의 양은 나노입자의 표면 상의 이용가능한 작용기의 80 내지 100%가 암모늄 기로 작용화되도록 하는 양이고; 이용가능한 표면 기의 0 내지 20%(바람직하게는 1 내지 5%)는 공유결합된 에틸렌계 불포화 중합가능 기로 작용화된다.

[0064] 달리 말해, 무기 나노입자 상의 이용가능한 작용기(예를 들어, 실리카 나노입자 상의 이용가능한 하이드록실 작용기의 개수)의 80 내지 100%와 반응하기에 충분한 양의 화학식 III 및/또는 화학식 IV의 화합물과 나노입자를 반응시킨다. 작용기의 개수는 실험적으로 결정되는데, 여기서, 모든 이용가능한 반응성 부위가 표면 개질제로 작용화되도록 소정량의 나노입자를 과량의 (화학식 III 또는 화학식 IV의) 표면 개질제와 반응시킨다. 그 후, 보다 작은 백분율의 작용화가 그 결과로부터 계산될 수 있다. 유사하게, 무기 나노입자 상의 이용가능한 작용기의 0 내지 20%(바람직하게는 1 내지 5%)와 반응하기에 충분한 양의 화학식 VI의 화합물과 나노입자를 반응시킬 수 있다.

[0065] 중합가능 화합물은 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함하는 제2 음이온성 성분을 포함한다. 음이온성 폴리에테르 화합물은 하기 화학식 V의 화합물을 포함할 수 있다:

[0066] [화학식 V]



[0067]

[0068] 여기서, R^5 는 수소 원자, 알킬 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 알크아릴 기이거나, 또는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하며, 각각의 R^6 는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이거나, 또는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하고, R^7 은 알킬렌 기 또는 아릴렌 기이고, Q^- 는 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 및 포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 기이고, n 은 1 내지 100의 정수이다.

[0069] R^5 기는 임의의 알킬 기, 임의의 아릴 기, 임의의 아르알킬 기, 또는 임의의 알크아릴 기일 수 있거나, 또는 임의의 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, R^5 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. R^5 기는 적어도 1개의 탄소 원자, 적어도 2개의 탄소 원자, 적어도 3개의 탄소 원자, 적어도 4개의 탄소 원자, 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자, 적어도 12개의 탄소 원자, 적어도 14개의 탄소 원자, 또는 적어도 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기일 수 있다. R^5 기는 20개 이하의 탄소 원자, 18개 이하의 탄소 원자, 16개 이하의 탄소 원자, 14개 이하의 탄소 원자, 또는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기일 수 있다. 알킬 기는 선형, 분지형 또는 환형 구조를 포함할 수 있다.

[0070] 알킬 기의 비제한적인 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 2-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 아이소-트라이데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 및 에이코실 기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, R^5 는 20개 이하의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기이다. R^5 기는 18개 이하의 탄소 원자, 16개 이하의 탄소 원자, 14개 이하의 탄소 원자, 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기일 수 있다. R^5 기는 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자, 또는 적어도 12개의 탄소 원자를 포함하는 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기일 수 있다. 아릴 기의 비제한적인 예에는 페닐이 포함된다. 아르알킬 기의 비제한적인 예에는 벤질이 포함된다. 알크아릴 기의 비제한적인 예에는 알킬페닐 기, 예를 들어, 4-메틸페닐, 2-메틸페닐, 4-부틸페닐, 4-옥틸페닐, 4-노닐페닐, 4-데실페닐, 2-부틸페닐, 2,4-다이메틸페닐, 및 3,5-다이메틸페닐이 포함된다.

[0071] R^7 기는 임의의 알킬렌 또는 임의의 아릴렌 기일 수 있다. 예를 들어, R^7 기는 적어도 1개의 탄소 원자, 적어도 2개의 탄소 원자, 적어도 3개의 탄소 원자, 적어도 4개의 탄소 원자, 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기일 수 있다. R^7 기는 14개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, R^7 은 에틸렌 기이다. 일부 실시 형태에서, R^7 은 프로필렌 기이다.

[0072] R^7 기는 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 또는 적어도 10개의 탄소 원자를 포함하는 아릴렌 기일 수 있다. R^7 기는 14개 이하의 탄소 원자, 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 아릴렌 기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, R^7 은 페닐렌 기를 포함한다.

[0073] 음이온성 폴리에테르 화합물은 중합가능 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함할 수 있다. 화학식 V에서, R^5 및 R^6 기는 독립적으로 에틸렌계 불포화 중합가능 기, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 기, (메트)아크릴아미드 기, 또는 비닐 기를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 폴리에테르 화합물은 하나를 초과하는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 폴리에테르 화합물은 하나의 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 폴리에테르 화합물은 에틸렌계 불포화 중합가능 기가 없다.

[0074] 화학식 V에서, n 은 적어도 1, 적어도 2, 적어도 5, 적어도 10, 적어도 15, 적어도 20, 적어도 30, 적어도 40,

적어도 50, 적어도 60, 또는 적어도 70의 정수일 수 있다. 화학식 V에서, n은 100 이하, 90 이하, 80 이하, 70 이하, 50 이하, 30 이하, 25 이하, 20 이하, 또는 10 이하의 정수일 수 있다.

[0075] 중합가능 조성물은 화학식 V의 음이온성 폴리에테르 화합물들(각각은 n의 정수 값이 상이함)의 혼합물을 포함하는 제2 성분을 포함할 수 있다. 이러한 혼합물은 n의 정수 또는 비-정수 평균값을 가질 수 있다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 음이온성 폴리에테르 화합물은, R^5 는 4-알킬페닐 기이고, R^6 는 수소 원자이고, R^7 은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고, Q^- 는 카르복실레이트 또는 설포네이트이고, n은 평균값이 10 내지 30인 정수인 화학식 V의 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 음이온성 폴리에테르 화합물은, R^5 는 4-노닐페닐 기이고, R^6 은 수소 원자이고, R^7 은 프로필렌 기이고, Q^- 는 설포네이트이고, n은 평균값이 20인 정수인 화학식 V의 화합물이다.

[0077] 제2 음이온성 성분은 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 포함할 수 있다. 제2 성분은 임의의 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 포함할 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온은 에틸렌계 불포화 중합가능 기 및 음이온성 기를 포함한다. 에틸렌계 불포화 중합가능 기는 임의의 에틸렌계 불포화 중합가능 기, 예를 들어, 비닐 기, (메트)아크릴아미드 기, 또는 (메트)아크릴레이트 기일 수 있다. 음이온성 기는 임의의 음이온성 기, 예를 들어, 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 또는 포스포네이트 기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온의 비제한적인 예에는 소듐 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포네이트 및 소듐 아크릴레이트가 포함된다. 그러한 단량체는 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0078] [화학식 VII]

[0079] $R^{13}-Z^2-Q^{1-}$

[0080] 여기서, Z^2 는 알킬렌기, 헤테로알킬렌 기, 또는 아릴렌 기를 포함할 수 있는 2가 스페이서 기 Z이다. 일부 실시 형태에서, 2가 스페이서 기 Z는 적어도 3개의 탄소 원자를 포함한다. 2가 스페이서 기 Z의 비제한적인 예에는 프로필렌 기, 부틸렌 기, 헥실렌 기, 옥틸렌 기, 데실렌 기, 도데실렌 기, 테트라데실렌 기, 헥사데실렌 기, 옥타데실렌 기, 및 페닐렌 기가 포함되며, 그리고 R^{13} 은 예를 들어, (메트)아크릴레이트 기, (메트)아크릴아미드 기, 또는 비닐 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 중합가능 기이다.

[0081] Q^{1-} 는 카르복실레이트, 설포네이트, 포스페이트, 및 포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 기이다.

[0082] 중합가능 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제3 성분을 추가로 포함할 수 있다. 제3 성분은 임의의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하며, 이는 임의의 에틸렌계 불포화 중합가능 기(예를 들어, 비닐 기, (메트)아크릴아미드 기, 또는 (메트)아크릴레이트 기)일 수 있다.

[0083] 에틸렌계 불포화 단량체의 비제한적인 예에는 1작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및 스티렌 단량체가 포함된다. 1작용성 (메트)아크릴레이트 단량체에는 알킬 (메트)아크릴레이트, 아릴 (메트)아크릴레이트, 및 아르알킬 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 적어도 1개의 선형, 분지형, 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 알킬 (메트)아크릴레이트의 비제한적인 예에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 네오펜틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 아이소옥틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 아이소트라이데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 네오펜틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 아이소트라이데실 아크릴레이트, 테트라데실 아크릴레이트, 헥사데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 에이코실 아크릴레이트, 및 베헤닐 아크릴레이트가 포함된다. 아릴 (메트)아크릴레이트의 비제한적인 예에는 페닐 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 4-메틸페닐 메타크릴레이트, 4-메틸페닐 아크릴레이트, 1-나프틸 메타크릴레이트, 1-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 및 2-나프틸 아크릴레이트가 포함된다.

- [0084] 아르알킬 (메트)아크릴레이트의 비제한적인 예에는 벤질 메타크릴레이트 및 벤질 아크릴레이트가 포함된다. 1 작용성 스티렌 단량체의 비제한적인 예에는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 및 4-메틸스티렌이 포함된다. 에틸렌계 불포화 단량체의 비제한적인 예에는 1,6-헥사다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥사다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트를 포함하는 2작용성 및 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 포함된다.
- [0085] 중합가능 조성물은 a) 공유결합된 암모늄 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분을 제조하는 단계, b) 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함하는 제2 성분을 제조하는 단계, 및 c) 제1 성분과 제2 성분을 배합하는 단계에 의해서 제조될 수 있다. 제1 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하거나, 제2 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 추가로 포함하거나, 또는 둘 모두이다. 일부 실시 형태에서, 실리카 졸을 탈이온수로 희석하고, 화학식 III의 화합물 및 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 갖는 표면 개질 화합물과 배합할 수 있다. 이러한 혼합물의 반응 생성물(공유결합된 암모늄 기 및 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분)은 고형물로서 분리할 수 있으며 그 다음에 물 및 에탄올로 행군 다음 오븐에서 건조할 수 있다. 건조된 고형물을 탈이온수 및 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온(예를 들어, 소듐 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포네이트)와 배합할 수 있으며, 혼합물을 가열 및 교반할 수 있다. 그 다음, 화학식 V의 화합물의 수용액을 혼합물에 첨가할 수 있으며(화학식 V의 화합물은 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온과 같은 양이온을 추가로 포함함), 생성된 혼합물을 가열 및 교반할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 반응 생성물(공유결합된 암모늄 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분, 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함하는 제2 성분을 포함하며, 여기서, 양이온성 나노입자 및 제2 성분은 독립적으로 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하는, 중합가능 조성물)을 수성 혼합물로부터 별도의 액체상으로서 분리하며, 이를 탈이온수로 행구고 실온에서 건조시킬 수 있다.
- [0086] 중합가능 조성물은 실온에서(즉, 약 20℃에서) 액체일 수 있다. 대안적으로, 중합가능 조성물은 융점이 25℃ 이하, 30℃ 이하, 40℃ 이하, 또는 50℃ 이하일 수 있다.
- [0087] 중합가능 조성물은 물에 실질적으로 불용성일 수 있다(즉, 물에서의 용해도가 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다). 중합가능 조성물은 물에 불용성일 수 있다. 대안적으로, 중합가능 조성물은 물에 가용성일 수 있다(즉, 물에서의 용해도가 10 중량% 초과, 20 중량% 초과, 30 중량% 초과, 또는 40 중량% 초과일 수 있다).
- [0088] 코팅된 용품의 제조 방법이 제공된다. 방법은, 표면을 갖는 용품을 제공하는 단계, 공유결합된 암모늄 기를 포함하는 양이온성 나노입자를 포함하는 제1 성분, 및 음이온성 폴리에테르 화합물을 포함하는 제2 성분을 포함하며, 제1 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 기를 추가로 포함하거나, 제2 성분이 에틸렌계 불포화 중합가능 음이온을 추가로 포함하거나, 또는 둘 모두인 중합가능 조성물을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0089] 용품의 표면을 비롯하여, 용품은 임의의 재료를 포함할 수 있다. 용품의 표면을 비롯하여, 용품은, 예를 들어, 세라믹, 실리콘이트, 금속 또는 중합체 또는 중합체/목재 복합체를 포함할 수 있다. 세라믹 용품에는, 예를 들어, 세라믹 타일, 세라믹 조리기구(cookware), 및 세라믹 식품 제조 표면(food preparation surface)이 포함된다. 실리콘이트 용품에는 유리 용품, 예를 들어, 식품 제조 표면 및 식품 및/또는 물 저장 용기가 포함된다. 금속 용품에는 금속 파이프, 금속 저장 용기(예를 들어, 물 저장 용기 또는 식품 저장 용기), 금속 (예를 들어, 스테인리스 강) 식품 제조 표면과 같은 용품이 포함된다.
- [0090] 방법은 중합가능 조성물을 용품의 표면에 적용하는 단계를 추가로 포함한다. 상기에 기재된 바와 같이, 중합가능 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제3 성분을 추가로 포함할 수 있다. 중합가능 조성물은 임의의 방법에 의해서 용품의 표면에 적용될 수 있다. 예를 들어, 용품의 전부 또는 일부를 중합가능 조성물에 침지하여, 용품의 표면에 중합가능 조성물을 분무, 브러싱, 또는 롤링하여, 또는 용품의 표면을 중합가능 조성물로 플러딩(flooding)하여, 중합가능 조성물을 용품의 표면에 적용할 수 있다.
- [0091] 방법은 조성물을 중합하는 단계를 추가로 포함한다. 중합하는 단계는, 예를 들어, 조성물을 가열하는 단계 또는 조성물에 화학 방사선을 조사하는 단계를 포함할 수 있다. 화학 방사선은 250 나노미터 내지 1200 나노미터 범위의 하나 이상의 파장의 것일 수 있다.
- [0092] 일부 실시 형태에서, 중합가능 조성물은 조성물의 중합을 개시하기에 충분한 양으로 중합 개시제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합 개시제는 열중합 개시제를 포함한다. 열중합 개시제의 비제한적인 예에는 유기 퍼옥사이드(예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드), 및 아조 화합물(예를 들어, 2,2'-아조비스(아이소부티로니트

릴)이 포함된다. 전형적으로, 열중합 개시제를 포함하는 조성물을 가열하여 중합을 개시하고 조성물을 중합한다.

- [0093] 일부 실시 형태에서, 중합 개시제에는 광화학 중합 개시제, 또는 광화학 중합 개시제 시스템이 포함된다. 적합한 광화학 개시제 시스템에는, 예를 들어 미국 특허 제7,064,152호(칼구트카(Kalgutkar) 등) 및 제5,545,676호(팔라조토(Palazzotto) 등), 및 미국 특허 출원 공개 제20030114553호(카림(Karim) 등)에 기재된 것들이 포함된다.
- [0094] 유용한 자외선-유도 중합 개시제에는 케톤, 예를 들어, 벤질 및 벤조인, 아실로인, 및 아실로인 에테르가 포함된다. 자외선-유도 중합 개시제에는 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 2959로 입수가 가능한, 1-[4-(2-하이드록시메톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 상표명 이르가큐어 651로 입수 가능한 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 및 벤조인 메틸 에테르 (2-메톡시-2-페닐아세토페논)이 포함되며, 이들 모두는 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바(Ciba)로부터 입수가 가능하다.
- [0095] 유용한 가시광선-유도 개시제에는 적합한 수소 공여체(예를 들어, 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트, 아미노알데하이드 및 아미노실란과 같은 아민), 및 선택적으로 다이아릴요오도늄 단순염 또는 금속 착염, 발색단-치환된 할로메틸-s-트리아진, 또는 할로메틸 옥사디아아졸과 조합된 캄포르퀴논이 포함된다. 특히 바람직한 가시광선-유도 광개시제에는 알파-다이케톤, 예를 들어, 캄포르퀴논과 추가적인 수소 공여체, 및 선택적으로 다이아릴요오도늄 염, 예를 들어, 다이페닐요오도늄 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 또는 헥사플루오로포스페이트의 조합이 포함된다.
- [0096] 적합한 개시제(개시제 시스템)의 한 유형에는 3성분 또는 3원 광개시제 시스템이 포함된다. 이러한 시스템은 단순염(예를 들어, Cl^- , Br^- , I^- , 또는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 와 같은 음이온 함유) 또는 금속 착염(예를 들어, SbF_6OH^- 또는 AsF_6^- 함유)일 수 있는, 요오도늄염, 예를 들어, 다이아릴요오도늄염을 포함한다. 필요하다면, 요오도늄 염의 혼합물이 사용될 수 있다. 제2 성분은 약 400 nm 내지 약 1200 nm의 파장 범위 내에서 광 흡수가 가능한 감광제(sensitizer)이다. 제3 성분은 전자 공여체이며 아민(아미노알데하이드 및 아미노실란 포함), 아미드(포스포르아미드 포함), 에테르(티오에테르 포함), 우레아(티오우레아 포함), 페로센, 설펜산 및 그 염, 페로시아나이드의 염, 아스코르브산 및 그 염, 다이티오카르바미산 및 그 염, 잔테이트의 염, 에틸렌 다이아민 테트라아세트산의 염, 및 테트라페닐붕산의 염이 포함된다.
- [0097] 유용한 가시광선 감광제의 비제한적인 예에는 캄포르퀴논, 글리옥살, 바이아세틸, 3,3,6,6-테트라메틸사이클로헥산다이온, 3,3,7,7-테트라메틸-1,2-사이클로헥탄다이온, 3,3,8,8-테트라메틸-1,2-사이클로옥탄다이온, 3,3,18,18-테트라메틸-1,2-사이클로옥타데칸다이온, 다이피발로일, 벤질, 푸릴, 하이드록시벤질, 2,3-부탄다이온, 2,3-펜탄다이온, 2,3-헥산다이온, 3,4-헥산다이온, 2,3-헵탄다이온, 3,4-헵탄다이온, 2,3-옥탄다이온, 4,5-옥탄다이온, 및 1,2-사이클로헥산다이온이 포함된다.
- [0098] 또 다른 유형의 광개시제에는 아실포스핀 옥사이드, 예를 들어, 유럽 특허 출원 제173567호(잉(Ying))에 기재된 것들이 포함된다. 적합한 아실포스핀 옥사이드의 비제한적인 예에는 예를 들어, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드가 포함된다. 3차 아민 환원제가 아실포스핀 옥사이드와 조합하여 사용될 수 있다. 유용한 3차 아민에는 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 포함된다.
- [0099] 개시제 시스템은 원하는 비율의 중합을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 광개시제의 경우, 이러한 양은 광원, 화학 방사선에 노출될 중합가능 조성물의 두께, 및 광개시제의 흡광 계수에 일부 의존적일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개시제 시스템은 조성물의 중량을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 적어도 0.03 중량%, 또는 적어도 0.05 중량%의 총량으로 존재한다. 바람직하게는, 개시제 시스템은 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2.5 중량% 이하의 총량으로 존재한다.
- [0100] 중합된 조성물은 물에 실질적으로 불용성일 수 있다(즉, 물에서의 용해도가 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다). 중합된 조성물은 물에 불용성일 수 있다.
- [0101] 용품은 중합된 조성물을 포함하는 표면을 포함할 수 있다. 표면은 항미생물 표면을 포함할 수 있다. 이러한 맥락에서, "항미생물 표면"이라는 용어는 미생물의 성장이 억제되거나 방지되는 표면을 말한다. 예시적인 미생물에는 진균 및 세균이 포함된다. 예시적인 세균에는 그람 양성균, 예를 들어, 스태필로코쿠스(Staphylococcus), 스트렙토코쿠스(Streptococcus), 바실러스(Bacillus), 및 클로스트리듐(Clostridium) 종이

포함된다. 예시적인 세균에는 그람 음성균, 예를 들어, 에세리히아(Escherichia), 살모넬라(Salmonella), 아에로모나스(Aeromonas), 및 캄필로박터(Campylobacter) 종이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 항미생물 표면은 그에 침착되는 세균의 전부 또는 일부의 성장을 억제하거나 사멸시킨다. 일부 실시 형태에서, 항미생물 표면은 시험 방법 ASTM E2180-01("중합체성 또는 소수성 재료에서의 복합 항미생물제(들)의 활성을 결정하기 위한 표준 시험(Standard Test for Determining the Activity of Incorporated Antimicrobial Agent(s) in Polymeric or Hydrophobic Materials)")에 따라 평가될 수 있다.

[0102] 표면은 오염방지(antifouling) 표면을 포함할 수 있다. 이러한 맥락에서, "오염방지 표면"이라는 용어는 생물막(예를 들어, 세균성 생물막)의 형성 및 성장이 억제되거나 방지되는 표면을 말한다. 일부 실시 형태에서, 오염방지 표면은 유동 셀을 사용하여 평가할 수 있으며, 표면을 세균을 포함하는 성장 배지에 우선 노출시키고, 무균 성장 배지에 노출시킨다. 그 다음, 표면 상의 임의의 생물막을 (예를 들어, 크리스탈 바이올렛으로) 염색하고 표면을 시각적으로 검사하여 생물막이 존재하는지 결정함으로써 생물막의 존재 또는 성장이 평가될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 생물막의 존재, 또는 비교적 많은 생물막의 존재는 더 진한 염색으로 나타난다. 이러한 방법은 비교적으로, 즉, 둘 이상의 샘플의 생물막 형성의 상대적인 정도를 비교하는 데 사용될 수 있다.

[0103] [실시예]

[0104] 달리 언급되지 않는 한, 모든 용매 및 시약은 시그마 알드리치 컴퍼니(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수하였거나 입수가가능하였다.

[0105] 제조예 1

[0106] 중합가능 조성물의 제조

[0107] 실리카 졸(10.0 g; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니로부터 상표명 날코 2326의 16 중량% 수성 졸로서 입수함)을 탈이온수(25 ml)와 배합하였다. 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란(0.052 g) 및 N,N-다이테실-N-메틸-3-(트라이메톡시실릴프로필)암모늄 클로라이드(메탄올 중의 42% 용액 12.0 ml; 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.로부터 입수)를 희석된 실리카 졸에 첨가하였다. 실온에서 24시간의 기간에 걸쳐 용기를 흔들어서 이러한 혼합물을 주기적으로 혼합하였다. 그 다음, 백색의 침전된 고형물을 분리하고, 탈이온수로 3회 그리고 에탄올로 2회 세척하였다. 그 다음 고형물을 에탄올에 분산시키고 이러한 혼합물을 접시에 부었다. 에탄올을 증발시킨 후에, 고형물을 70℃에서 오븐에서 16시간 동안 건조시켜 중간체 생성물을 수득하였다.

[0108] 중간체 생성물의 일부(1.5 g)를 스크류 마개 바이알에서 탈이온수(10 ml) 및 소듐 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포네이트(0.75 g의 50% 수용액)와 배합하였다. 바이알을 진동 수조(oscillating water bath)(약 70℃; 110 rpm)에 약 20시간 동안 넣어두었다. 그 다음, 탈이온수(10 ml) 중의 폴리(에틸렌 글리콜)-4-노닐페닐-3-설포프로필 에테르 소듐염(1.25 g)의 용액을 바이알에 첨가하고 바이알을 다시 진동 수조에 넣었다. 약 48시간 후에, 바이알을 수조에서 꺼내었다. 바이알 내에는 2가지 액체상이 있었다. 피펫을 사용하여 상부의 혼탁한 층을 제거하였다. 하부의 황색 점성층을 탈이온수로 5회 행군 다음, 수일동안 실온에서 대기에 노출되게 두어 건조시켜서 생성물을 수득하였다.

[0109] 실시예 2

[0110] 중합된 조성물의 제조

[0111] 광개시제(0.01 g; 이르가큐어 2959, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바)를 실시예 1의 생성물(약 0.5 g)과 배합하였다. 이러한 혼합물을 0.0254 밀리미터-두께 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름 조각에 놓았다. 혼합물을 실리콘 이형 라이너 조각으로 덮고 PET와 이형 라이너 사이에 혼합물이 퍼지게 하여 약 25.8 제곱센티미터(약 4 제곱인치)의 면적을 제공하였다. 그 다음, 실바니아(Sylvania) BL350F 자외선 전구(미국 매사추세츠주 덴버 소재의 오스람 실바니아(Osram Sylvania)로부터 입수가가능)를 사용하여 350 나노미터 파장의 광으로 15분 동안 혼합물을 조사하여 실시예 2의 중합된 조성물을 제공하였다.

[0112] 제조예 3

[0113] 실리카 졸(20.0 g; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니로부터 상표명 날코 2326의 16 중량% 수성 졸로서 입수함)을 스크류 마개 병에서 탈이온수(50 ml)와 배합하였다. 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)-프로필]트라이메톡시실란(4.0 g; 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.로부터 입수)을 병에 첨가하였다. 병을 약 80℃에서 오븐에 약 24시간 동안 넣어두었다. 그 다음, 핫 플레이트를 사용하여 혼합물을 하룻밤 약 80

℃ 내지 약 100℃ 사이로 가열하여 물을 증발시켜서 생성물을 수득하였다.

[0114] 비교예 4

[0115] 제조예 3의 생성물(0.3 g)을 폴리(에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트)(0.2 g; 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니, 인크.(Sartomer Co., Inc.)로부터 상표명 SR-344로 입수) 및 이르가큐어 2959와 배합하였다. 이러한 혼합물을 0.0254 밀리미터-두께 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름 조각에 놓았다. 혼합물을 실리콘 이형 라이너 조각으로 덮고 PET와 이형 라이너 사이에 혼합물이 퍼지게 하여 약 25.8 제곱센티미터(약 4 제곱인치)의 면적을 제공하였다. 그 다음, 실바니아 BL350F 자외선 전구(미국 매사추세츠주 덴버 소재의 오스람 실바니아로부터 입수가능)를 사용하여 350 나노미터 파장의 광으로 15분 동안 혼합물을 조사하여 비교예 4의 중합된 혼합물을 제공하였다.

[0116] 실시예 5 및 비교예 6

[0117] 항미생물 활성의 평가

[0118] 본질적으로 ASTM E2180-01("중합체성 또는 소수성 재료에서의 복합 항미생물제(들)의 활성을 결정하기 위한 표준 시험")의 절차에 따라, 실시예 2의 중합된 조성물 및 비교예 4의 중합된 혼합물 각각의 항미생물 활성을 평가하였다. 스탕필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) ATCC # 6538 및 슈도모나스 아에루기노사(*Pseudomonas aeruginosa*) ATCC# 9027에 대한 항미생물 활성을 평가하였다.

[0119] 요약하면, 각각 밀리리터당 $1-5 \times 10^6$ 개의 세균을 포함하는, 0.6% 한천 슬러리(0.85% NaCl)의 0.5 ml 분취물을 실시예 2의 중합된 조성물 및 비교예 4의 중합된 혼합물 각각에 피펫팅하였다. 접종된 샘플을 약 20시간 동안 37℃에서 인큐베이팅하였다. 그 다음, 샘플 및 한천 슬러리를 10 ml의 디프코 데이 앵글레이 중화 브로스(Difco Dey Engley Neutralizing Broth; NB)에 첨가하고, 약 1분 동안 음파처리한 다음 와류 혼합기(vortex mixer)를 사용하여 약 1분 동안 혼합하였다. NB로부터의 분취물을 포스페이트 완충된 염수(PBS)로 희석하고 트립틱 소이 한천(tryptic soy agar; TSA)에 플레이팅하였다. 한천 플레이트를 약 24시간 동안 37℃에서 인큐베이팅한 다음, 콜로니를 카운팅하고, 시험 샘플 상에 잔존하는 살아있는 세균(viable bacteria)을 계산하였다. 그 다음, 살아있는 세균의 퍼센트 감소율을 계산하였다. 결과는 표 1에 제공한다. 표 1에서, "CE 4"는 비교예 4를 의미하고, "CE 6"는 비교예 6을 의미한다.

[0120] [표 1]

실시예 3 및 비교예 3에 대한 데이터

예	조성물	미생물의 퍼센트 감소율	
		스타필로코쿠스 아우레우스	슈도모나스 아에루기노사
5	실시예 2	99.9%	0%
CE 6	CE 4	0%	0%

[0121]

[0122] 실시예 7 및 비교예 8

[0123] 오염방지 활성의 평가

[0124] 하나의 유리 현미경 슬라이드의 대략 반부를 실시예 2에 기재된 바와 같은 중합가능 조성물 및 이르가큐어 2959의 혼합물로 코팅하였다. 조성물을 이형 라이너 조각으로 덮은 다음, 샘플을 350 나노미터 파장의 광으로 15분 동안 조사하여, 현미경 슬라이드의 대략 반부 상에 중합된 조성물을 제공하였다. 비교예 4에 기재된 바와 같은 중합가능 혼합물을 사용하여 다른 현미경 슬라이드를 유사하게 준비하였다. 각각의 현미경 슬라이드를 평판 유동 셀(FC 81, 미국 몬테나주 보체만 소재의 바이오선폴리스 테크놀로지스 코포레이션(Biosurface Technologies Corp))에 넣었다. 각각의 유동 셀을 탈이온수를 사용하여 하룻밤 세척하였다. 그 다음, 유동 셀을 70% 에탄올 수용액에 약 30분 동안 노출시킨 후에 무균 탈이온수로 1시간 동안 세척하여 장치 및 슬라이드를 살균하였다. 그 다음, 스탕필로코쿠스 아우레우스 균주 MN8의 현탁액(PBS에 1:50으로 희석된 트립틱 소이 브로스(tryptic soy broth; TSB) 중에 ml당 대략 10^8 개의 세포)을 대략 2시간 동안 유동 셀에 통과시켰다. 그 다음, 스탕필로코쿠스 아우레우스의 현탁액을 무균 성장 배지, PBS에 1:50 희석된 TSB의 저장소로 대체하고, 이를 대략 4일 동안 각각의 유동 셀에 통과시켜, 부착된 스탕필로코쿠스 아우레우스에 의해 생물막이 형성되게 하였다. 그 다음, 유동 셀을 묽은 크리스탈 바이올렛 수용액(대략 0.1%(w/v))에 15분 동안 노출시킨 후, 유출물에서 여분의

크리스탈 바이올렛이 더 이상 보이지 않을 때까지 탈이온수로 세척하였다. 유량은 약 1 밀리리터/분이었고, 인큐베이션은 실온에서 행하였다. 실시예 7의 현미경 슬라이드의 염색된 생물막에 대한 시각적 조사에서는 중합된 조성물의 코팅을 갖는 부분이 더 적게 염색된 것으로 나타났다. 비교예 8의 현미경 슬라이드의 시각적 조사에서는 슬라이드의 두 부분 모두(코팅된 부분 및 코팅되지 않은 부분)에서 염색 정도가 유사한 것으로 나타났다.

[0125] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.