(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월14일
(11) 등록번호 10-2338549
(24) 등록일자 2021년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C09D 11/03* (2014.01) *A01N 59/00* (2006.01)
*C09D 11/104* (2014.01) *C09D 11/38* (2014.01)
(52) CPC특허분류
*C09D 11/03* (2013.01)
*A01N 59/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0049126
(22) 출원일자 2016년04월22일
심사청구일자 2021년04월20일
(65) 공개번호 10-2016-0131890
(43) 공개일자 2016년11월16일
(30) 우선권주장
14/706,097 2015년05월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
CN101812181 A*
*(뒷면에 계속)*
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
**제록스 코포레이션**
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201 피.오. 박스 4505
(72) 발명자
**발레리에 엠. 페루지아**
캐나다 엘6에이치 7브이8 온타리오주 오크빌 린드허스트 드라이브 2468
**알라나 라 데수자**
캐나다 엔5엑스 4케이4 런던 롤링에이커스 드라이브 1804
(74) 대리인
**특허법인태평양**

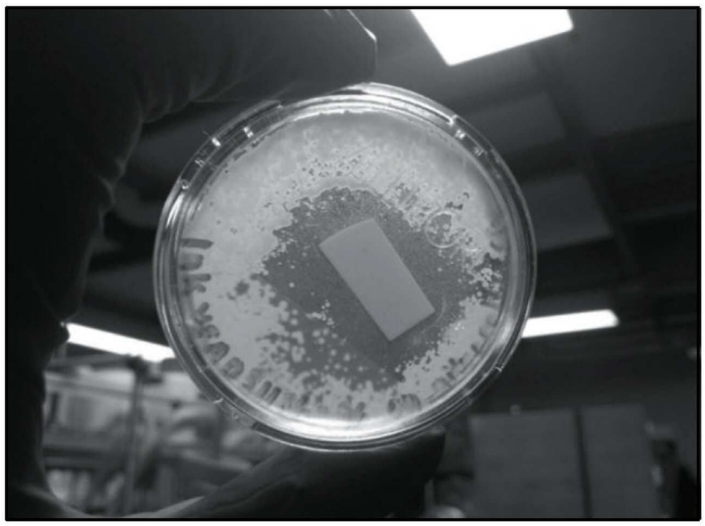
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **자기-분산성 술폰화 폴리에스테르-은 나노입자 복합체를 포함하는 항균성 수성 잉크 조성물**

## (57) 요 약

수성 잉크 조성물은물; 임의선택적인 공용매; 임의선택적인 착색제; 및 다수의 은 나노입자가 내부에 분산되는 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하는 복합체로 구성된다. 방법은, 수성 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 결합하는 단계; 잉크 액적들을 이미지 방식으로 중간 전달 부재에 또는 직접 최종 이미지 수용 기재에 토출하는 단계; 선택적으로, 부분적으로 또는 완전히 용제를 제거하기 위하여 이미지를 가열하는 단계; 및 선택적으로, 중간 전달 부재가 사용되는 경우, 잉크를 이미지 방식으로 중간 전달 부재에서 최종 기록 기재로 전달하는 단계를 포함한다.

*대 표 도* - 도5



(52) CPC특허분류
*C09D 11/104* (2013.01)
*C09D 11/38* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2010523344 A
KR1020110090967 A
KR1020140053099 A
US20030187097 A1
US20090155712 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

수성 잉크 조성물로서,

물;

선택적인 공용매;

선택적인 착색제; 및

다수의 은 나노입자가 기질 내에 분산된 술폰화 폴리에스테르 기질(matrix)을 포함하는 복합체;를 포함하고,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 분지형 고분자(polymer)를 포함하는 수성 잉크 조성물.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 선형 고분자를 포함하는 잉크 조성물.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 폴리(1,2-프로필렌-5-술포이소프탈레이트), 폴리(네오펜틸렌-5-술포이소프탈레이트), 폴리(디에틸렌-5-술포이소프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-테레프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌디에틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 코폴리(에틸렌-네오펜틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(에틸렌-네오펜틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 및 코폴리(프로폭시화 비스페놀 A)-코폴리-(프로폭시화 비스페놀 A-5-술포이소프탈레이트)로 이루어진 군에서 선택되는 고분자의 리튬, 칼륨, 또는 나트륨 염인 잉크 조성물.

### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 트리메틸올프로판, 1,2-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 폴리올 단량체 단위를 포함하는 잉크 조성물.

### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 테레프탈산, 술폰화 이소프탈산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 이산 단량체 단위를 포함하는 잉크 조성물.

### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 복합체는 5 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 입자 크기를 갖는 잉크 조성물.

### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 복합체에 존재하는 은의 로딩은 0.5 백만분율 내지 5,000 백만분율 범위인 잉크 조성물.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 은 나노입자는 2 나노미터 내지 50 나노미터 범위의 입자 크기를 갖는 잉크 조성물.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 은 나노입자는 은 및 하나 이상의 다른 금속을 포함하는 복합체를 포함하고;

여기서 상기 은 나노입자는 은 및 하나 이상의 비-금속을 포함하는 복합체를 포함하거나; 또는

여기서 상기 은 나노입자는 은, 하나 이상의 다른 금속, 및 하나 이상의 비-금속을 포함하는 복합체를 포함하는 잉크 조성물.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

상기 착색제가 존재하고 여기서 상기 착색제는 염료, 안료, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 선택적으로, 상기 착색제는 착색제, 선택적인 계면활성제, 및 선택적인 분산제를 포함하는 분산액인 잉크 조성물.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

상기 잉크 조성물은 투명 오버코트를 포함하는 잉크 조성물.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서,

상기 잉크 조성물은, 인쇄되는 경우, 항-박테리아성 및 항-진균성 특성을 기재에 제공하는 잉크 조성물.

**청구항 14**

청구항 1에 있어서,

상기 복합체는 항-박테리아성, 항진균성, 및 항바이러스성 살생물제 효과를 위한 은 이온의 전달을 위한 저장소로서 작용하는 잉크 조성물.

**청구항 15**

청구항 1에 있어서,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 소수성 골격 및 사슬을 따라 부착된 친수성 술포네이트기를 갖는 술폰화 폴리에스테르 수지를 포함하는 잉크 조성물.

**청구항 16**

물; 선택적인 공용매; 선택적인 착색제; 및 다수의 은 나노입자가 기질 내에 분산된 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하는 복합체;를 포함하는 수성 잉크를, 잉크젯 인쇄 장치에 편입시키는 단계;

잉크의 액적을 이미지 방식으로 중간 전달 부재에 또는 직접적으로 최종 이미지 수용 기재에 토출하는 단계;

선택적으로, 상기 이미지를 가열하여 부분적으로 또는 완전히 용매를 제거하는 단계; 및

선택적으로, 중간 전달 부재가 사용되는 경우, 상기 잉크를 이미지 방식으로 상기 중간 전달 부재에서 최종 기록 기재로 전달하는 단계;를 포함하고,

상기 술폰화 폴리에스테르 기질은 분지형 고분자(polymer)를 포함하는 방법.

**청구항 17**

청구항 16에 있어서,

상기 기재는 3 차원 기재를 포함하는 방법.

**청구항 18**

청구항 16에 있어서,

상기 복합체는 5 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 입자 크기를 갖는 방법.

**청구항 19**

청구항 16에 있어서,

상기 복합체에 존재하는 은의 로딩은 0.5 백만분율 내지 5,000 백만분율 범위인 방법.

**청구항 20**

청구항 16에 있어서,

상기 은 나노입자는 2 나노미터 내지 50 나노미터 범위의 입자 크기를 갖는 방법.

**청구항 21**

청구항 16에 있어서,

상기 복합체는 항-박테리아성, 항진균성, 및 항바이러스성 살생물제 효과를 위한 은 이온의 전달을 위한 저장소로서 작용하는 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본원은 물; 임의선택적인 공용매 (co-solvent); 임의선택적인 착색제; 및 기질 내에 분산된 다수의 은 나노입자들을 가지는 술폰화 폴리에스테르 기질 (matrix)을 포함하는 복합체를 포함하는 수성 잉크 조성물이 개시된다.

### *배 경 기 술*

[0002] 몇몇을 언급하자면 특히 병원, 의원, 항공기, 및 유람선에서 표면 및 개제들 간의 접촉을 통한 세균 및 진균 오염 문제가 계속 발생한다. 예를들면, 장염 환자는 난간, 공동 기구, 엘리베이터 버튼 등을 접촉함으로써 질병을 쉽게 퍼뜨린다. 일부 경우들에서, 노로바이러스 또는 대장균 (*Escherichia coli*) 및 살모넬라 (*Salmonella*) 특정 균주에 의한 식중독으로 유래되는 유람선에서 장염 발생을 치명적이다. 또 다른 세균, 포도상 구균 (*Staphylococcus aureus*)은 많은 질환 및 피부 발진의 주요 병인이다. 항생제 메티실린 및 이러한 분류의 다른 약물에 내성이 있는 메티실린-내성 *포도상 구균* (MRSA로 알려짐) 타입이 존재한다.

[0003] 재료들 예컨대 고분자, 잉크 토너, 기타 등에, 미생물 성장 억제용 유기 살생물제 사용이, 예를들면, 미국특허 6,210,474에 기재되어 있다. 그러나, 인쇄된 잉크 또는 토너의 인쇄 또는 도포 상태에서 항균 유효성은 기술되거나 입증되지 않았다. 또한, 많은 항균 활성 화합물은 수성 잉크젯 잉크 제제 (formulation)와 상용되지 않거나 용제 예컨대 디메틸술폭시드를 사용한다. 또한, 일부 잉크젯 잉크 조성물은 금속 광택 인쇄를 제공하기 위하여 은 또는 심지어 금 입자들을 포함하지만, 항균 유효성 소지 여부는 기술되거나 입증되지 않았다. 참고, 예를들면, 광휘 안료 (glitter pigment)를 함유한 잉크 조성물을 포함한 잉크젯 기록 방법을 기술한 미국특허 8,616,694.

[0004] 미국특허출원 13/357,060은, 용제 및 황산은 살생물제를 포함한 은 염 살생물제의 혼합물을 포함하는 잉크를 기술한다. 여기에서, 투명 또는 착색 잉크는 이미지 방식으로 기재에 인가되고, 투명 또는 착색 잉크는 기재에 고정되고 이에 따라 항균성 및 항진균성을 제공하는 유효한 코팅물 또는 이미지 물품이 형성된다.

### *발명의 내용*

## 해결하려는 과제

[0005] 수성 항균 잉크 조성물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 인쇄된 잉크의 인쇄 또는 코팅된 상태에서 항균 유효성을 가지는 수성 항균 잉크 조성물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 환경 친화적이고, 유기 용제가 불요한 인쇄된 잉크의 인쇄 또는 코팅된 상태에서 항균 유효성을 가지는 수성 항균 잉크 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

## 과제의 해결 수단

[0006] 수성 잉크 조성물이 본원에 개시되고 물; 임의선택적인 공용매; 임의선택적인 착색제; 및 기질 내부에서 다수의 은 나노입자가 분산된 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하는 복합체로 구성된다.

[0007] 또한 공정이 기재되고, 잉크젯 인쇄 장치에 물; 임의선택적인 공용매; 임의선택적인 착색제; 및 기질 내부에서 다수의 은 나노입자가 분산된 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하는 복합체를 포함하는 수성 잉크를 조합하는 단계; 잉크 액적들을 이미지 방식으로 중간 전달 부재 또는 직접 최종 이미지 수용 기재에 분사하는 단계; 선택적으로, 이미지를 부분적으로 또는 완전히 가열 용제를 제거하는 단계; 및 선택적으로, 중간 전달 부재가 사용되는 경우, 잉크를 이미지 방식으로 중간 전달 부재에서 최종 기록 기재로 전달하는 단계를 포함한다.

## 도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 Ag 존재에서 나트륨 (sodio) 술폰화 폴리에스테르 자기-조립 (self-assembly)의 잠재적 메카니즘을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 BSPE-AgNP 복합체의 항균 활성을 보이는 그레이스케일 (grayscale) 이미지이다.

도 3은 다양한 막에 적신 잉크의 그레이스케일 이미지이다.

도 4는 상재 및/또는 피부 박테리아 콜로니의 감염 박테리아 샘플의 그레이스케일 이미지이다.

도 5는 니트로셀룰로오스 막으로 흡입 여과되고 접종 플레이트에 놓인 실시예 3 잉크의 그레이스케일 이미지이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 수성 잉크 조성물이 제공되고, 물; 임의선택적인 공용매; 임의선택적인 착색제; 및 기질 내부에 분산되는 다수의 은 나노입자를 가지는 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하는 복합체로 구성된다.

[0010] 수계 잉크젯 잉크로서 합성되는 항균성 잉크가 기재된다. 따라서, 본 잉크는 유기 용제가 필요하지 않으므로 환경 친화적이다. 또한, 항균 활성은 고분자 기질 내부에 환원되는 은 나노입자의 결과이고, 은 염 살생물제, 예컨대 질산은, 염화은, 브롬화은, 요오드화은, 요오드산은, 브롬산은, 황산은, 텅스텐산은, 또는 인산은을 이용하는 다른 수계 항균성 잉크와 다르다. 참고 Karanikas, E.K., Nikolaidis, N. F., 및 Tsatsaroni, E.G., 폴리에스테르 및 폴리아미드 섬유의 항균성 및 정균성을 가지는 디지털 인쇄용 새로운 잉크젯 잉크 제조, Progress in Organic Coatings, 76 (2013), pages 1112-1118.

[0011] 이온성 은과 달리 은 나노입자 기반의 항균성 수계 잉크 이점은 은 나노입자는 수 불용성이고, 따라서, 은 콜로이드는 환경 중에 은 이온을 방출하지 않는다. 은 나노입자는 자연에서 장기간 나노입자를 유지하지 않고, 지구 탄생 이래 자연에 존재하는 무해한 금속 은 응집물로 성장한다. 참고 Anitha, Sironmani 및 Kiruba, Daniel, 은 나노입자 - Universal Multifunctional Nanoparticles for Bio-sensing, Imaging for Diagnostics and Targeted Drug Delivery for Therapeutic Applications," www.intechopen.com.

[0012] 본원의 항균 수성 잉크 조성물은 간접 인쇄 분야에 적용되고, 여기에서 먼저 잉크는 잉크젯 프린트 헤드를 이용하여 이미지 방식으로 중간 수용 부재 예컨대 드럼, 벨트, 기타 등에 인가된다. 잉크는 중간 수용 부재를 습윤화하고 퍼져 일시적인 이미지를 형성한다. 이어 일시적인 이미지는 특성 변화 예컨대 부분적 또는 완전한 건조, 열적 또는 광-경화, 겔화, 기타 등을 통해, 형성된 일시적인 이미지는 최종 이미지 수용 기재로 전달된다. 잉크는 고속으로 고품질 인쇄를 가능하게 하는 분사, 전달, 기타 등을 포함하는 다른 부시스템과 상용되도록 설계되고 최적화된다.

[0013] 잉크젯 인쇄는 가장 빠르게 성장하는 영상화 기술 중 하나이다. 다른 인쇄 방법과 대비하여 잉크젯 인쇄의 일부

장점은 단순하고, 생산비가 낮고, 폐기물 유출이 감소하고, 물 및 에너지 소비가 낮아진다는 것이다. 특히 건강 및 위생 관련한 고성능 제품 필요성이 증진됨으로써, 항균성을 가지는 본 수계 디지털 인쇄 잉크는 시장의 필요성을 채우고 임의의 인쇄가능한 표면에 강건하고, 효과적이며 지속적인 항균 보호를 소비자에게 제공한다. 본 수성 항균 잉크로 인쇄함으로써 유리한 일부 핵심 시설은 병원, 어린이 집, 케어주택, 학교, 치과, 의원, 다른 유형의 의료 기관, 동물병원, 부엌, 및 식당을 포함한다. 은-계 잉크로 인하여 임의의 제품은 더욱 위생적이고, 이러한 제품은 악취 유발 또는 변색 미생물을 감소 또는 방지하거나 또한 미생물에 의한 임의의 중요한 식별 태그, 라벨, 또는 약물확인번호 (DIN)의 분해를 방지함으로써 참신한 외관을 유지한다. 광범위한 관련 미생물에 대한 높은 효율성을 가지고 비-독성으로 간주되고, 특히 효과적인 오염 제거에 필요한 낮은 농도를 고려할 때 은 자체는 이상적인 항균제로 고려된다.

[0014] 본원의 수성 항균 잉크는 임의의 적합한 또는 바람직한 분야에 사용된다. 잉크는 주문 가능한, 디지털화 항균성 인쇄 이미지, 문자, 코팅물, 기타 등의 제작을 최종 목표로 하는 항균성 인쇄 분야에 특히 적합하다. 적용 실시예는 의료 장치 예컨대 카테터, 온도계, 및 다른 의료 장치에 대한 인쇄 코드, 라벨, 또는 로고, 메뉴, 식품 포장 재료, 화장 도구 및 제품에 대한 인쇄, 기타 등을 포함한다.

[0015] 은은 강력한 항균성 효과, 광범위한 살균 활성 및 포유동물 세포에 대한 낮은 독성을 가지는 것으로 알려져 있다. 참고 Cunfeng Song, Ying Chang, Ling Cheng, Yiting Xu, Xiaoling Chen, Long Zhang, Lina Zhong, Lizong Dai, Preparation, characterization, and anti-bacterial activity studies of silver-loaded poly(styrene-코-acrylic acid) nanocomposites, Materials Science 및 Engineering: C, Volume 36, 1 March 2014, pages 146-151.

[0016] 일상 생활에서 위생에 대한 포괄적 요구를 만족하는 항균 코팅재에 대한 상업적 요구가 존재한다. 이온성 은 Ag+은 일부 항균 활성을 가지지만; 항균 활성에 있어서 이온성 Ag보다 나노-Ag이 더욱 효율적인 것으로 판단된다. 참고C. Kavitha, K. Priya Dasan, Nanosilver/hyperbranched 폴리에스테르 (HBPE): synthesis, characterization, and anti-bacterial activity, J. Coat. Technol. Res., 10(5) pages 6690678, 2013, 675.

[0017] 은 나노입자 (AgNPs)는 항균성을 가진다. 그러나, AgNPs를 이용한 정확한 항균 활성 기작은 잘 알려져 있지 않다. AgNPs는 박테리아 세포벽과 작용하여, 원형질-막 전위를 낮추고 세포내 아데노신 3인산염 (ATP) 수준을 낮추어 세균 세포를 사멸시킨다. 참고 Mukherjee, S., Chowdhury, D., Kotcherlakota, R., Patra, S., Vinothkumar, B., Bhadra, M., Sreedhar, B., 및 Patra, C., Potential Theranostics Application of Bio-Synthesized Silver Nanoparticles (4-in-1 System), Theranotics 2014; 4(3), pages 316-335. 또한, AgNPs는 전자 주게 및 전자 받게 사이 전자를 전달시켜 화학적 환원-산화 반응에 촉매로 참여하는 것으로 알려져 있다. 참고 Kundu, S., Ghosh, S., Mandal, M., and Pal, T., Micelle bound redox dye marker for nanogram level arsenic detection promoted by nanoparticles, New J. Chem., 2002, 26, pages 1081-1084.

[0018] 은 나노입자는 생존 세포, 조류, 곰팡이, 포자, 진균, 바이러스, 원핵 및 진핵 미생물에 대한 상대적 낮은 온도에서도 금속 이온 독성 효과" (Wikipedia definition)로 알려진 미량동작 효과에 의해 항 박테리아 특성 또는 항균 특성을 보이는 것을 알려져 있다.

[0019] 과학적 데이터에 기반한 제안된 항균 기작 *(Benson, H.J. 2002. Microbiological applications: Laboratory manual in general microbiology, Eighth Edition, McGraw Hill: New York)* 은 금속 이온이 반응 기에 결합하여 목표 세포 단백질을 변형시켜 침전 및 비활성화를 유도하는 것이다. 세포 단백질은 금속 이온에 대한 높은 친화력을 가지고 세포 내에서 이온 축적으로 사멸에 이른다. 은 이온은 특히 술프히드릴-결합 친화도로 인하여 세포 효소 내의 술프히드릴 기 (sulfhydryl)과 결합하여 은 황화물을 형성하여 disrupting 세포 막 파괴, 단백질 억제 및 효소 활성을 방지한다 (*Thurman, R.B. and C.P. Gerba. 1988. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria Q2 and viruses. Crit. Rev. Environ. Cont. 18: 295-315*). 또한 은 이온은 DNA, RNA 및 세포 단백질과 결합하여 세포 손상 및 사멸을 유발하는 것으로 알려져 있다.

[0020] 실시태양들에서, 수성 고분자-은 나노복합체가 항균용 잉크 조성물에 조합된다. 잉크 조성물은 주문 가능한, 디지털화 항균 인쇄를 가능하게 한다. 적용 실시예는, 제한되지는 않지만, 의료 장치 예컨대 카테터, 온도계, 및 다른 의료 장치 상의 인쇄 코드, 라벨, 또는 로고, 메뉴, 식품 포장 재료, 화장 도구 및 제품에 대한 인쇄, 기타 위생 표면이 요구되는 분야를 포함한다.

[0021] 본원의 항균성 수성 잉크 조성물은 자기-분산성 고분자 금속 복합체를 포함한다. 고분자 금속 복합체는 환경 친화적 방법; 즉 녹색 화학으로 제조된다.

[0022] 실시태양들에서, 고분자 금속 복합체는 은-나트륨 술폰화 폴리에스테르 착체를 포함한다. 은 나트륨 술폰화 폴리에스테르 착체는 자기-조립 또는 90 ℃에서 수중 고분자 분산 과정에서 동시에 합성될 수 있다. 나트륨 술폰화 폴리에스테르는 Ag 이온의 캐리어 및 은 나노복합체의 직접 합성을 위한 유기 기질 모두로 기능한다. 온화한 환원제가 선택적으로 나트륨 술폰화 폴리에스테르 자기-조립 과정에서 첨가되어 질산은을 은 나노입자 (AgNPs)로 환원시키고 입자들을 분산시킨다. 폴리에스테르 기질은 AgNPs 응집 방지에 중요한 역할을 수행한다. 이는 본원 수성 잉크 제제에 사용되는 라텍스 또는 결합 관능성 요소이고 항-박테리아/항균 특성을 잉크에 부여한다. 바람직하게는, 유기 용제가 공정에서 사용되지 않고, 공정은 청결하고 간단하고, 정제 또는 종료 과정에 필요하지 않다.

[0023] 본원의 수성 잉크 조성물에 사용되는 은 술폰화 폴리에스테르 착체는 미국특허출원번호 14/531,900에 기술된 바와 같이 제조되고, 나트륨 술폰화 폴리에스테르 수지 입자들을 수중에서 자기-조립하는 과정에서 은 (I) 이온을 동시에 환원시켜 은 나노입자 (AgNPs)를 합성하는 방법이 기술된다. 물을 벌크 용제로 활용하는 방법은 유기 용제가 부재한 환경 치환적이다. 방법은 효율적이고 고분자 금속 나노복합체를 제조하는데 최소 시간이 소요된다. 이론에 구속되지 않고, 은 이온이 나트륨 술폰화 폴리에스테르 자기-조립 과정에서 고분자 기질 내부에 포획되고 동시에 AgNPs로 환원되는 것으로 판단된다. 은 술폰화 폴리에스테르 착체는 도 1에 도시된 바와 같이 자기-조립 또는 수중 고분자 분산 과정에서 동시에 합성된다. 따라서, 나트륨 술폰화 폴리에스테르는 은 이온에 대한 캐리어 및 은 나노복합체의 직접 합성용 유기 기질로 기능한다. 환원제는 나트륨 술폰화 폴리에스테르의 자기-조립 과정에 첨가되어 질산은을 은 나노입자 (AgNPs)로 환원시켜 잘 분산된 입자들이 형성된다. 폴리에스테르 기질은 중요한 기능을 수행하고 AgNPs 응집을 억제하는 것으로 판단된다. 한편, 술폰화 폴리에스테르 다공성으로 은 이온은 고분자 기질을 통해 확산 및/또는 흡착되어 폴리에스테르의 황산 관능기와 방해 없는 상호작용이 가능하다. 또한 은 이온 환원에 적용되는 환원제는 폴리에스테르 기질을 통해 자유로이 확산되고 폴리에스테르 입자들 표면 및 내부에 잘-분산된 AgNPs 형성을 촉진한다. 바람직하게는, 공정은 예비-형성된 나노입자로 종래 방법을 방해하는 나노입자 응집을 최소화한다. 술폰화 고분자 기질은 AgNPs 분산을 유지하고 복합체의 전체적인 화학적 및 기계적 안정성을 유지하는데 중요한 기능을 가진다.

[0024] 본원의 항균성 수성 잉크 조성물은 자기-분산성 술폰화 폴리에스테르-은 나노입자 복합체를 포함한다. 실시태양들에서, 복합체는 나트륨 술폰화 폴리에스테르 수지 입자들이 수중 자기-조립 과정에서 은 (I) 이온을 동시에 환원시킴으로써 은 나노입자 (AgNPs)를 합성함으로써 제조된다. 물을 벌크 용제로 활용하는 방법은 유기 용제가 부재한 환경 치환적이다. 본 방법은 효율적으로 고분자 금속 나노복합체를 제조하는데 최소 시간이 소요된다. 이론에 구속되지 않고, 은 이온이 나트륨 술폰화 폴리에스테르 자기-조립 과정에서 고분자 기질 내부에 포획되고 동시에 AgNPs로 환원되는 것으로 판단된다. 은 술폰화 폴리에스테르 착체는 도 1에 도시된 바와 같이 자기-조립 또는 수중 고분자 분산 과정에서 동시에 합성된다. 따라서, 나트륨 술폰화 폴리에스테르는 은 이온에 대한 캐리어 및 은 나노복합체의 직접 합성용 유기 기질로 기능한다. 환원제는 나트륨 술폰화 폴리에스테르의 자기-조립 과정에 첨가되어 질산은을 은 나노입자 (AgNPs)로 환원시켜 잘 분산된 입자들이 형성된다. 폴리에스테르 기질은 중요한 기능을 수행하고 AgNPs 응집을 억제하는 것으로 판단된다. 한편, 술폰화 폴리에스테르 다공성으로 은 이온은 고분자 기질을 통해 확산 및/또는 흡착되어 폴리에스테르의 황산 관능기와 방해 없는 상호작용이 가능하다. 또한 은 이온 환원에 적용되는 환원제는 폴리에스테르 기질을 통해 자유로이 확산되고 폴리에스테르 입자들 표면 및 내부에 잘-분산된 AgNPs 형성을 촉진한다. 바람직하게는, 공정은 예비-형성된 나노입자로 종래 방법을 방해하는 나노입자 응집을 최소화한다. 술폰화 고분자 기질은 AgNPs 분산을 유지하고 복합체의 전체적인 화학적 및 기계적 안정성을 유지하는데 중요한 기능을 가진다.

[0025] 본원에 개시된 술폰화 폴리에스테르 수지는 사슬을 따라 친수성 술폰산기가 부착되고 소수성 골격을 가지도록 선택된다. 이론에 구속되지 않고, 물에서 가열하면, 소수성 부분은 서로 상호 작용하여 소수성 코어를 형성하고 친수성 술폰산기는 주변 물에 대향하여 추가 시약 없이도 더욱 높은 질서를 가지는, 구형 나노입자로 술폰화 폴리에스테르 자기-조립화된다. 따라서, 물에 불용성인 소수성 골격, 및 수용성인 친수성 술폰산기의 친양쪽성 폴리에스테르가 관여하는 더욱 높은 질서가 존재하고, 거대 계면활성제로 작용한다. 이 결과 수성 매체에서 자기-연합, 자기-조립, 자기-분산성 나노입자로 미셀-유사 응집체가 생긴다. 미셀 내부 및 주변에서 은 나노입자 형성은 질산은 및 환원제 첨가에 따른 2차적 발생이다.

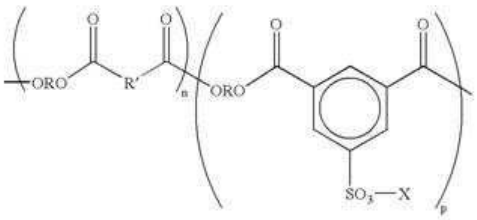
[0026] 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질, 및 기질 내부에 분산된 다수의 은 나노입자를 포함하는 복합체가 제공된다.

[0027] 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 분지화 고분자이다. 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 선형 고분자이다. 분지 또는 선형 고분자 선택은 무엇보다도 복합체 생성물의 하류 적용에 따라 다르다. 선형

고분자는 섬유 가닥 생성 또는 메쉬-유사 구조체 형성에 사용된다. 분지 고분자는 획득된 복합체 재료에 열가소성 부여에 유용하다.

[0028] 선형 비정질 및 분지 비정질 술폰화 폴리에스테르 수지 모두는 알칼리 술폰화 폴리에스테르 수지이다. 각각의 술폰화 폴리에스테르 수지에서 알칼리 금속은 독립적으로 리튬, 나트륨, 또는 칼륨일 수 있다. 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 폴리(1,2-프로필렌- 5-술포이소프탈레이트), 폴리(네오펜틸렌- 5-술포이소프탈레이트), 폴리(디에틸렌-5-술포이소프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-테레프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌디에틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 코폴리(에틸렌-네오펜틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(에틸렌-네오펜틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 및 코폴리(프로폭시화 비스페놀 A)-코폴리-(프로폭시화 비스페놀 A-5-술포이소프탈레이트)로 이루어진 군에서 선택된다. 따라서, 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 폴리(1,2-프로필렌- 5-술포이소프탈레이트), 폴리(네오펜틸렌- 5-술포이소프탈레이트), 폴리(디에틸렌- 5-술포이소프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌- 5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-테레프탈레이트), 코폴리-(1,2-프로필렌디에틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 코폴리(에틸렌-네오펜틸렌-5-술포이소프탈레이트)-코폴리-(에틸렌-네오펜틸렌-테레프탈레이트프탈레이트), 및 코폴리(프로폭시화 비스페놀 A)-코폴리-(프로폭시화 비스페놀 A-5-술포이소프탈레이트)로 이루어진 군에서 선택되는 고분자의 리튬, 칼륨, 또는 나트륨 염이다.

[0029] 일반적으로, 술폰화 폴리에스테르는 다음 일반 구조, 또는 이의 랜덤 공중합체를 가지고 이때 n 및 p 세그먼트는 분리된다.

[0030] 


[0031] 식 중 R은, 예를들면, 2 내지 약 25개의 탄소원자들의 알킬렌 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 옥시알킬렌 디에틸렌옥시드, 및 기타 등; R′ 은, 예를들면, 약 6 내지 약 36 개의 탄소원자들의 아릴렌, 예컨대 벤질렌, 바이페닐렌, 비스(알킬옥시) 바이페닐렌, 및 기타 등; 및 p 및 n은 무작위 반복 세그먼트의 수, 예컨대 예를들면 약 10 내지 약 100,000을 나타낸다.

[0032] 실시예들은 또한 미국특허번호 7,312,011에서 개시된 것들을 포함한다. 비정질 알칼리 술폰화 폴리에스테르계 수지의 특정 실시예들은, 제한되지는 않지만, 코폴리(에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리-(에틸렌-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(디에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(디에틸렌-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-디에틸렌-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-부틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-부틸렌-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(프로폭시화 비스페놀-A-푸마레이트)-코폴리(프로폭시화 비스페놀 A-5-술포-이소프탈레이트), 코폴리(에톡시화 비스페놀-A-푸마레이트)-코폴리(에톡시화 비스페놀-A-5-술포-이소프탈레이트), 및 코폴리(에톡시화 비스페놀-A-말레에이트)-코폴리(에톡시화 비스페놀-A-5-술포-이소프탈레이트)를 포함하고, 알칼리 금속은, 예를들면, 나트륨, 리튬 또는 칼륨 이온이다. 결정성 알칼리 술폰화 폴리에스테르계 수지의 실시예들은, 제한되지는 않지만, 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코-폴리(에틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코폴리(프로필렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코폴리(부틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(펜틸렌-아디페이트), 및 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(옥틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리 (프로필렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(부틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(펜틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(헥실렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(옥틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-숙시네이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일-코폴리(부틸렌-숙시네이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코폴리(헥실렌-숙시네이트), 알칼리 코폴리(5-술포이소프탈로일)-코폴리(옥틸렌-숙시네이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-세바케이트),

알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(프로필렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(부틸렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(펜틸렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(헥실렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(옥틸렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(프로필렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(부틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)-코폴리(펜틸렌-아디페이트), 알칼리 코폴리(5-술포-이소프탈로일)코폴리(헥실렌-아디페이트), 폴리(옥틸렌-아디페이트)를 포함하고, 알칼리는 금속 예컨대 나트륨, 리튬 또는 칼륨이다. 실시태양들에서, 알칼리 금속은 리튬이다.

[0033] 선형 비정질 폴리에스테르 수지는 일반적으로 유기 디올 및 이산 (diacid) 또는 디에스테르, 적어도 하나는 술폰화되거나 또는 반응에 포함되는 술폰화 2관능성 단량체, 및 중축합 촉매의 중축합으로 제조된다. 분지화 비정질 술폰화 폴리에스테르 수지에 있어서, 동일 재료들이 사용될 수 있고, 분지화제 예컨대 다가 폴리산 또는 폴리올이 더욱 포함된다.

[0034] 비정질 폴리에스테르 제조용으로 선택되는 이산 또는 디에스테르의 실시예들은 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 술폰화 이소프탈산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 숙신산, 숙신산무수물, 도데실숙신산, 도데실숙신산무수물, 글루타르산, 글루타르산무수물, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 도데칸이산, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디메틸이소프탈레이트, 디에틸이소프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 프탈산무수물, 디에틸프탈레이트, 디메틸숙시네이트, 디메틸푸마레이트, 디메틸말레에이트, 디메틸글루타레이트, 디메틸아디페이트, 디메틸 도데실숙시네이트, 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 디카르복실산 또는 디에스테르를 포함한다. 유기 이산 또는 디에스테르는, 예를들면, 수지의 약 45 내지 약 52 몰%에서 선택된다. 비정질 폴리에스테르 제조에 사용되는 디올의 실시예들은 트리메틸올프로판, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 2,2-디메틸프로판디올, 2,2,3-트리메틸헥산디올, 헵탄디올, 도데칸디올, 비스(히드록시에틸)-비스페놀 A, 비스(2-히드록시프로필)-비스페놀 A, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 자일렌디메탄올, 시클로헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 비스(2-히드록시에틸) 옥시드, 디프로필렌 글리콜, 디부틸렌, 및 이들 혼합물을 포함한다. 선택되는 유기 디올 함량은 가변적이고, 더욱 상세하게는, 예를들면, 수지의 약 45 내지 약 52 몰%이다. 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 트리메틸올프로판, 1,2-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 폴리올 단량체 단위를 포함한다. 실시태양들에서, 술폰화 폴리에스테르 기질은 트리메틸올프로판, 1,2-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 폴리올 단량체 단위를 포함한다.

[0035] 알칼리가 리튬, 나트륨, 또는 칼륨인 알칼리 술폰화 2관능성 단량체 실시예들은 디메틸-5-술포-이소프탈레이트, 디알킬-5-술포-이소프탈레이트-4-술포-1,8-나프탈산무수물, 4-술포-프탈산, 4-술포페닐-3,5-디카르보메톡시벤젠, 6-술포-2-나프틸-3,5-디카르보메톡시벤젠, 술포-테레프탈산, 디메틸-술포-테레프탈레이트, 디알킬-술포-테레프탈레이트, 술포-에탄디올, 2-술포-프로판디올, 2-술포-부탄디올, 3-술포-펜탄디올, 2-술포-헥산디올, 3-술포-2-메틸펜탄디올, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-아미노에탄 술폰산염, 2-술포-3,3-디메틸펜탄디올, 술포-p-히드록시벤조산, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 예를들면, 수지의 약 0.1 내지 약 2 중량%로 효과적인 2관능성 단량체 함량이 선택될 수 있다.

[0036] 분지화 비정질 술폰화 폴리에스테르 형성에서 사용 가능한 분지화제는, 예를들면, 다가 폴리산 예컨대 1,2,4-벤젠-트리카르복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,3-디카르복실-2-메틸-2-메틸렌-카르복실프로판, 테트라(메틸렌-카르복실)메탄, 및 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 이의 산무수물, 및 이의 저급 알킬 에스테르, 1 내지 약 6 개의 탄소원자들; 다가 폴리올 예컨대 소르비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-소르비탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 수크로오스, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜타트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,3,5-트리히드록시메틸벤젠, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 선택되는 분지화제 함량은, 예를들면, 수지의 약 0.1 내지 약 5 몰%이다.

[0037] 비정질 폴리에스테르의 중축합 촉매 실시예들은 테트라알킬 티탄산염, 산화디알킬주석 예컨대 산화디부틸주석, 테트라알킬주석 예컨대 디부틸주석 디라우레이트, 산화디알킬주석 수산화물 예컨대 산화부틸주석 수산화물, 알루미늄 알콕시드, 알킬 아연, 디알킬 아연, 산화아연, 산화주석, 또는 이들 혼합물을 포함하고; 촉매 함량은, 예를들면, 폴리에스테르 수지 생성에 사용되는 출발 이산 또는 디에스테르 기준으로 약 0.01 몰% 내지 약 5 몰%로 선택된다.

[0038] 본원에서 사용되는 바와 같이, “입자 크기”란 일반적으로 $D_{50}$ 질량중앙직경 (MMD) 또는 로그-정규 분포 질량중앙직경을 의미한다. MMD는 질량에 의한 평균 입자 직경으로 고려된다.

[0039] 실시태양들에서, 복합체의 입자 크기는 약 5 나노미터 (nm) 내지 약 500 nm 또는 약 10 내지 약 200 nm, 또는 약 20 내지 약 100 nm이다. 100 nm 미만의 복합체 입자 크기는 투명성 및 다른 코팅물 특성을 교란시키지 않고 고분자 기질 보강에 유용하다. 참고 Tsavalas, J.G. et al. J. Appl. Polym. Sci., 87:1825-1836 (2003).

[0040] 실시태양들에서, 복합체 중 은 로딩량은 약 100 백만분율 (ppm) 내지 약 10,000 ppm 또는 약 200 ppm (0.02%) 내지 약 5,000 ppm (0.5%), 또는 약 500 ppm (0.05%) 내지 약 1,000 ppm (0.1%)이다. 이들 범위에 있는 은 로딩 농도는 항균 분야에서 적용될 수 있다. 촉매 분야에서 더욱 낮은 은 농도로 충분하고; 1 ppm의 낮은 AgNPs 농도가 문헌에 사용되었다. 참고, Ghosh, S.K. et al. Langmuir. 18(23):8756-8760 (2002).

[0041] 실시태양들에서, 은 나노입자의 입자 크기는 약 2 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 50 nm이다. 100 nm 미만 직경의 은 나노입자는 500 nm 이하의 대부분의 빛을 흡수한다. 대부분의 형광단은 500 nm 이상의 파장을 방출하므로 이러한 특성으로 AgNPs는 형광 방출 검출과 연관하여 사용될 수 있고, 따라서 신호 소광 (quenching)을 최소화할 수 있다.

[0042] 실시태양들에서, 은 나노입자는 단일 원소 은을 포함하거나 또는 다른 금속들과의 복합체를 포함하는 은 복합체일 수 있다. 이러한 금속-은 복합체는 (i) 하나 이상의 다른 금속 및 (ii) 하나 이상의 비-금속 중 하나 또는 모두를 포함한다. 적합한 다른 금속은 예를들면 Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In, 및 Ni, 특히 전이금속 예를들면 Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni, 및 이들 혼합물을 포함한다. 예시적 금속 복합체는 Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu, 및 Au-Ag-Pd이다. 금속 복합체에서 적합한 비-금속은 예를들면 Si, C, 및 Ge를 포함한다. 은 복합체의 다양한 성분들은 예를들면, 약 0.01% 내지 약 99.9중량%, 특히 약 10% 내지 약 90중량%로 존재할 수 있다. 실시태양들에서, 은 복합체는 금속 합금으로 은 및 하나, 둘 또는 셋의 다른 금속을 포함하고, 은은 예를들면 적어도 나노입자의 약 20중량%, 특히 약 50중량% 이상이다. 달리 명시되지 않는 한, 은-함유 나노입자의 성분들에 대하여 본원에서 언급되는 중량%는 안정화제를 포함하지 않는다.

[0043] 다른 금속들이 사용되는 경우, 소정의 금속만이 항균성을 가질 수 있다. 실시태양들에서, Co, Cu, Ni, Au 및 Pd가 은 복합체에서 사용될 수 있고, 상기 Co, Cu, Ni, Au, Pd, 또는 이들 혼합물 또는 조합은 항-박테리아 및/또는 항균 특성을 부여한다. 참고, 예를들면, Yasuyuki M, Kunihiro K, Kurissery S, *et al*. Biofouling 2010 Oct; 26(7):851-8) Co, Cu, Ni 및 s Au (및 Pd) 기술. 실시태양들에서, Ag 및 Cu가 선택된다. 다른 실시태양들에서, Pt, Al, Cr, In, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함하는 복합체가 선택될 수 있다.

[0044] 실시태양들에서, 본원의 잉크 조성물은 술폰화 폴리에스테르 기질을 포함하고 다수의 은 나노입자는 기질 내부에 분산되고 상기 은 나노입자는 은 및 하나 이상의 다른 금속을 포함하는 복합체로 구성되고; 상기 은 나노입자는 은 및 하나 이상의 비-금속을 포함하는 복합체로 구성되고; 또는 은 나노입자는 은, 하나 이상의 다른 금속, 및 하나 이상의 비-금속을 포함하는 복합체로 구성된다.

[0045] 은 복합체를 포함하는 은 나노입자는 예를들면 환원 단계에서 (i) 은 화합물 (또는 화합물, 특히 은 (I) 이온-함유 화합물) 및 (ii) 또 다른 금속 염 (또는 염들) 또는 또 다른 비-금속 (또는 비-금속들)의 혼합물을 이용하여 제조된다.

[0046] 당업자들은 은 이외의 금속들이 유용하고 본원에 개시된 방법으로 제조될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 따라서, 예를들면, 복합체는 구리, 금, 팔라듐, 또는 이러한 예시적 금속 복합체의 나노입자로 제조될 수 있다. 참고, 예를들면, Adams CP, Walker KA, Obare SO, Docherty KM, PLoS One. 2014 Jan 20;9(1):e85981. doi: 10.1371/journal.pone.0085981, eCollection 2014, 팔라듐을 항균성으로 기술.

[0047] 실시태양들에서, 복합체는 추가 나노구조 재료, 예컨대, 제한되지 않지만, 탄소 나노튜브 (CNT, 단일-벽, 이중-벽 및 다중-벽 포함), 그래핀 시트, 나노리본, 나노-음이온, 중공 나노쉘 금속, 나노-와이어 및 기타 등을 포함한다. 실시태양들에서, CNT는 전기 및 열 전도도를 개선시킬 함량으로 첨가될 수 있다.

[0048] 실시태양들에서, 방법이 제공되고, 이는 수중에서 술폰화 폴리에스테르 수지를 가열하는 단계, 은 (I) 이온 용액을 수중 가열된 수지에 첨가하여 혼합물을 형성하는 단계, 환원제 용액을 혼합물에 첨가하여, 복합체 입자들의 에멀전을 형성하는 단계로 구성되고, 에멀젼은 술폰화 폴리에스테르 기질 및 술폰화 폴리에스테르 기질 내부에 배치되는 다수의 은 나노입자를 포함한다.

[0049] 실시태양들에서, 가열 단계는 약 65 ℃ 내지 약 90 ℃에서 수행된다.

[0050] 실시태양들에서, 은 (I) 이온원은 질산은, 술폰산은, 불화은, 과염소산은, 락트산은, 4불화붕소산은, 산화은, 및 아세트산은에서 선택된다. 질산은은 일반적인 AgNPs 합성용 은이온 전구체이다.

[0051] 실시태양들에서, 환원제는 아스코르브산, 시트르산삼나트륨, 글루코오스, 갈락토오스, 말토오스, 락토오스, 갈산, 로즈마린산, 카페산, 타닌산, 디히드로카페산, 케르세틴, 수소화붕소나트륨, 수소화붕소칼륨, 히드라진 수화물, 하이포아인산나트륨, 염산 히드록실아민에서 선택된다. 실시태양들에서, AgNPs 합성용 환원제는 수소화붕소나트륨 또는 시트르산나트륨을 포함한다. 적합한 환원제를 선택하면 바람직한 나노입자 형태를 제공할 수 있다. 예를들면, 아스코르브산은 비타민 C 정제의 정량화에 관한 연구에서 은 나노플레이트 형태를 제공한다. 참고, Rashid et al. J. Pharm. Sci. 12(1):29-33 (2013).

[0052] 실시태양들에서, 본원에 개시된 방법은 특히 상대적으로 낮은 함량의 고형분을 가지는 복합체 제조에 적합하다. 이러한 조건에서, 은 이온 및 환원제는 고분자 기질을 통해 용이하게 확산한다. 은 이온의 경우, 이러한 용이한 확산으로 기질 전체에 대한 은의 균일한 분포가 개선된다.

[0053] 항균 코팅물에서, 콜로이드 은은 단세포 박테리아, 진균 및 바이러스가 대사에 사용하는 효소를 무능하게 하는 촉매로 작용한다. 많은 질병-유발 유기체는 극히 미량의 은 존재에서 효과적으로 박멸될 수 있다. 실제로, 콜로이드 은은 650 종 이상의 상이한 병원체에 대하여 효과적이다. 항생제와는 달리, 은 내성 균주는 동정되어야 한다.

[0054] 시험에 의하면 분지 술폰화 폴리에스테르 (BSPE) 및 선형 (미분지화) SPE-은 나노복합체는 처녀 상태, 즉 임의의 다른 잉크 제제 성분 없이도 우수한 항균성을 가진다는 것을 보였다. 이는 정량적으로 간단히 1 마이크로미터 공극 크기 여과지를 소정의 용액에 적시고, 표면에 세균 배양체가 도말된 한천배지 위에 막을 놓고, 플레이트를 2-3 일 동안 40 ℃에서 배양하여 세균을 성장시킴으로써 분석되었다. 막 둘레 투명 영역은 그 구역에서 세균 성장이 억제된 것을 나타낸다.

[0055] 본원의 잉크는 특히 간접 인쇄 분야에서 유용하고 여기에서 잉크는 중간 수용 부재를 습윤화하여 중간 수용 부재에 일시적인 이미지를 형성하면서도 특성 변화를 유도하는 자극을 수행하여 인쇄물 전달 단계에서 중간 수용 부재로 이탈을 가능하게 한다. 실시태양들에서, 중간 전달 부재에서 잉크는 부분 또는 전체적으로 건조된다.

[0056] 본원의 잉크 조성물은 간접 인쇄 시스템에 특히 적합하고, 분사 및 전달 부시스템을 포함한 상이한 인쇄 부시스템과 상용되고, 고속으로 고품질의 인쇄가 가능하다. 실시태양들에서, 본원의 잉크 조성물은 습윤화 및 전달 부시스템 모두에서 잘 수행되어, 허용 가능한 습윤화 특성 및 이탈 및 전달 특성을 보인다.

[0057] 본원의 잉크 조성물은 오로지 물로 이루어지거나, 또는 물 및 공용매, 습윤제, 또는 기타 등 (이하 공용매)로 칭하는 수용성 또는 수혼성 성분, 예컨대 알코올 및 알코올 유도체, 예를들면 지방족 알코올, 방향족 알코올, 디올, 글리콜 에테르, 폴리글리콜 에테르, 장쇄 알코올, 1급 지방족 알코올, 2급 지방족 알코올, 1,2-알코올, 1,3-알코올, 1,5-알코올, 에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 메톡시화 글리세롤, 에톡시화 글리세롤, 폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르의 고차 동족체, 및 기타 등의 혼합물을 포함하고, 특정 실시예들에서 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세린, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,3,-프로판디올, 2-에틸-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,4-헵탄디올, 및 기타 등을 포함하고; 또한 아미드, 에테르, 요소, 치환된 요소 예컨대 티오우레아, 에틸렌 요소, 알킬요소, 알킬티오우레아, 디알킬요소, 및 디알킬티오우레아, 카르복실산 및 이들 염, 예컨대 2-메틸펜탄산, 2-에틸-3- 프로필아크릴산, 2- 에틸-헥산산, 3-에톡시프로피온산, 및 기타 등, 에스테르, 유기황화물, 유기술폭시드, 술폰 (예컨대 술포란), 카르비톨, 부틸 카르비톨, 셀루솔브 (cellusolve), 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에테르 유도체, 히드록시에테르, 아미노 알코올, 케톤, N-메틸피롤리디논, 2-피롤리디논, 시클로헥실피롤리돈, 아미드, 술폭시드, 락톤, 고분자전해질, 메틸 술포닐에탄올, 이미다졸, 1,3-디메틸-2- 이미다졸리디논, 베타인, 당, 예컨대 1-데옥시-D-갈락티톨, 만니톨, 이노시톨, 및 기타 등, 치환된 및 미치환된 형태아미드, 치환된 및 미치환된 아세트아미드, 및 다른 수용 또는 수혼성 재료, 및 이들 혼합물이 적합하다. 실시태양들에서, 공용매는 에틸렌 글리콜, N-메틸피롤리돈, 메톡시화 글리세롤, 에톡시화 글리세롤, 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0058] 물 및 수용성 또는 혼용성 유기 용제 액체의 혼합물이 액체 비히클로 선택되는 경우, 물 대 유기 공용매 비율은 임의의 적합한 또는 바람직한 비율, 실시태양들에서 약 100:0 내지 약 30:70, 또는 약 97:3 내지 약 40:60, 또

는 약 95:5 내지 약 60:40이다. 액체 비히클의 비-수성 성분은 일반적으로 습윤제 또는 공용매로 기능하면 비점은 물 (100 ℃)보다 높다. 선택되는 공용매는 상 분리 없이 물과 혼합되는 것이고; 따라서, 물과 상용되는 극성을 가지는 공용매가 선택된다. 잉크 비히클의 유기 성분은 잉크 표면 장력을 변형, 잉크 점도를 변형, 착색제 용해 또는 분산, 및/또는 잉크의 건조 특성에 영향을 준다. 실시태양들에서, 잉크는 용제-계 잉크에서와 같이 플라스틱 매체보다 용이 기재에 더욱 부착된다.

[0059] 잉크 제제에 사용되는 수용성 또는 수혼성 유기물은 표면 장력, 건조, 레벨링, 기타 등에 조력한다. 실시태양들에서, 물은 제제의50% 이상을 구성하고, 실시태양들에서 물은 잉크 조성물의 약 60 내지 약 70%로 포함된다. 따라서, 본원의 잉크 조성물은 주로 수성이다.

[0060] 소정의 실시태양들에서, 공용매는 술포란, 메틸 에틸 케톤, 이소프로판올, 2-피롤리디논, 폴리에틸렌 글리콜, 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0061] 액체 비히클 총량은 임의의 적합한 또는 바람직한 함량으로 제공된다. 실시태양들에서, 액체 비히클은 잉크 조성물에서 잉크 조성물 총 중량 기준으로 약 75 내지 약 97 %, 또는 약 80 내지 약 95 %, 또는 약 85 내지 약 95 중량 %로 존재한다.

[0062] 본원의 잉크 조성물은 또한 착색제를 함유한다. 임의의 적합한 또는 바람직한 착색제가 본원의 실시태양들에서 사용되고, 안료, 염료, 염료 분산액, 안료 분산액, 및 이들의 혼합물 및 조합을 포함한다.

[0063] 착색제는 착색제 분산액 형태로 제공된다. 실시태양들에서, 착색제 분산액의 평균 입자 크기는 약 20 내지 약 500 나노미터 (nm), 또는 약 20 내지 약 400 nm, 또는 약 30 내지 약 300 nm이다. 실시태양들에서, 착색제는 염료, 안료, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고 선택적으로, 착색제는 착색제, 임의선택적인 계면활성제, 및 임의선택적인 분산제를 포함하는 분산액이다.

[0064] 주목되는 바와 같이, 본원의 실시태양들에서 임의의 적합한 또는 바람직한 착색제가 선택될 수 있다. 착색제는 염료, 안료, 또는 이들 혼합물일 수 있다. 적합한 염료의 실시예들은 음이온성 염료, 양이온성 염료, 비이온성 염료, 양쪽r이온성 염료, 및 기타 등을 포함한다. 적합한 염료의 특정 실시예들은 식품 염료 예컨대 Food Black No.1, Food Black No.2, Food Red No. 40, Food Blue No.1, Food Yellow No.7, 및 기타 등, FD & C 염료, Acid Black 염료 (No.1, 7, 9, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 61, 63, 92, 107, 109, 118, 119, 131, 140, 155, 156, 172, 194, 및 기타 등), Acid Red 염료 (No. 1, 8, 32, 35, 37, 52, 57, 92, 115, 119, 154, 249, 254, 256, 및 기타 등), Acid Blue 염료 (No. 1, 7, 9, 25, 40, 45, 62, 78, 80, 92, 102, 104, 113, 117, 127, 158, 175, 183, 193,209, 및 기타 등), Acid Yellow 염료 (No.3, 7, 17, 19, 23, 25, 29, 38, 42, 49, 59, 61, 72, 73, 114, 128, 151, 및 기타 등), Direct Black 염료 (No.4, 14, 17, 22, 27, 38, 51,112,117,154,168, 및 기타 등), Direct Blue 염료 (No. 1, 6,8, 14, 15,25, 71, 76, 78, 80,86,90, 106,108,123,163,165, 199,226, 및 기타 등), Direct Red 염료 (No. 1, 2, 16, 23, 24, 28, 39, 62, 72, 236, 및 기타 등), Direct Yellow 염료 (No.4, 11, 12, 27, 28, 33, 34, 39, 50, 58, 86, 100, 106, 107, 118, 127, 132, 142, 157, 및 기타 등), 반응성 염료, 예컨대 Reactive Red 염료 (No.4, 31, 56, 180, 및 기타 등), Reactive Black 염료 (No. 31 및 기타 등), Reactive Yellow 염료 (No. 37 및 기타 등); 안트라퀴논 염료, 모노아조 염료, 디스아조 염료, 프탈로시아닌 유도체, 예를들면 다양한 프탈로시아닌 술폰산염, 아자(18)아눌렌, 포르마잔 구리 착체, 트리페노디옥사진, 및 기타 등; 및 이들 혼합물을 포함한다.

[0065] 적합한 안료의 실시예들은 블랙 안료, 화이트 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 엘로우 안료, 및 기타 등을 포함한다. 또한, 안료는 유기 또는 무기 입자들일 수 있다. 적합한 무기 안료는 카본 블랙을 포함한다. 그러나, 다른 무기 안료 예컨대 산화티탄, 코발트 블루 ($CoO-Al_2O_3$), 크롬 엘로우 ($PbCrO_4$), 및 산화철이 적합할 수 있다.

적합한 유기 안료는, 예를들면, 아조 안료 예컨대 디아조 안료 및 모노아조 안료, 다환 안료 (예를들면, 프탈로시아닌 안료 예컨대 프탈로시아닌 블루 및 프탈로시아닌 그린), 페리렌 안료, 페리논 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴나크리돈 안료, 디옥사진 안료, 티오인디고 안료, 이소인돌리논 안료, 피란트론 안료, 및 퀴노프탈론 안료), 불용성 염료 킬레이트 (예를들면, 염기성 염료 타입 킬레이트 및 산성 염료 타입 킬레이트), 니트로 안료, 니트로소 안료, 안탄트론 안료 예컨대 PR168, 및 기타 등을 포함한다. 프탈로시아닌 블루 및 그린의 대표적인 실시예들은 구리 프탈로시아닌 블루, 구리 프탈로시아닌 그린, 및 이들 유도체 (안료 블루 15, 안료 그린 7, 및 안료 그린 36)를 포함한다. 퀴나크리돈의 대표적인 실시예들은 안료 Orange 48, 안료 Orange 49, 안료 Red 122, 안료 Red 192, 안료 Red 202, 안료 Red 206, 안료 Red 207, 안료 Red 209, 안료 Violet 19, 및 안료 Violet 42를 포함한다. 안트라퀴논의 대표적인 실시예들은 안료 Red 43, 안료 Red 194, 안료 Red 177, 안료 Red 216 및 안료 Red 226을 포함한다. 페리렌의 대표적인 실시예들은 안료 Red 123, 안료 Red 149, 안료 Red 179, 안료

Red 190, 안료 Red 189 및 안료 Red 224를 포함한다. 티오인디고의 대표적인 실시예들은 안료 Red 86, 안료 Red 87, 안료 Red 88, 안료 Red 181, 안료 Red 198, 안료 Violet 36, 및 안료 Violet 38을 포함한다. 헤테로환형 엘로우의 대표적인 실시예들은 안료 Yellow 1, 안료 Yellow 3, 안료 Yellow 12, 안료 Yellow 13, 안료 Yellow 14, 안료 Yellow 17, 안료 Yellow 65, 안료 Yellow 73, 안료 Yellow 74, 안료 Yellow 90, 안료 Yellow 110, 안료 Yellow 117, 안료 Yellow 120, 안료 Yellow 128, 안료 Yellow 138, 안료 Yellow 150, 안료 Yellow 151, 안료 Yellow 155, 및 안료 Yellow 213을 포함한다. 이러한 안료는 상업적으로 여러 소스, 예컨대BASF Corporation, Engelhard Corporation, 및 Sun Chemical Corporation로부터 분말 또는 압축 테이크 형태로 입수된다. 사용 가능한 블랙 안료의 실시예들은 카본 안료를 포함한다. 카본 안료는 허용되는 광학 밀도 및 인쇄 특성을 제공하는 거의 임의의 상업적 입수 가능한 카본 안료일 수 있다. 본 시스템 및 방법에 사용하기에 적합한 카본 안료는, 제한되지 않고, 카본블랙, 흑연, 비정질 탄소, 숯, 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 카본 안료는 다양한 공지 방법, 예컨대 채널 방법, 접촉 방법, 로 방법, 아세틸렌 방법 또는 열적 방법으로 제조되고, Cabot Corporation, Columbian Chemicals Company, Evonik, 및 E.I. DuPont de Nemours 및 Company와 같은 공급처에서 상업적으로 입수된다. 적합한 카본블랙 안료는, 제한되지 않고, Cabot 안료 예컨대 MONARCH 1400, MONARCH 1300, MONARCH 1100, MONARCH 1000, MONARCH 900, MONARCH 880, MONARCH 800, MONARCH 700, CAB-O-JET 200, CAB-O-JET 300, REGAL, BLACK PEARLS, ELFTEX, MOGUL, 및 VULCAN 안료; Columbian 안료 예컨대 RAVEN 5000, 및 RAVEN 3500; Evonik 안료 예컨대 Color Black FW 200, FW 2, FW 2V, FW 1, FW 18, FW S160, FW S170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, PRINTEX U, PRINTEX 140U, PRINTEX V, 및 PRINTEX 140V를 포함한다. 상기 목록의 안료는 미개질 안료 입자들, 소분자 부착 안료 입자들, 및 고분자-분산 안료 입자들을 포함한다. 기타 안료뿐 아니라 이들의 혼합물도 채용될 수 있다. 안료 입도는 가능한 작아 액체 비히클에 안정적인 콜로이드성 입자 현탁액 형성이 가능하고 잉크가 열적 잉크젯 프린터 또는 압전 잉크젯 프린터에 사용될 때 잉크 경로 막힘이 방지되는 것이 바람직하다.

[0066] 잉크 조성물에서, 착색제는 임의의 바람직한 또는 유효 량으로 존재하고, 일 실시태양에서 잉크 조성물 총 중량 기준으로 약 0.05 내지 약 15 중량%, 약 0.1 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 내지 약 2 중량% 존재할 수 있다.

[0067] 개시된 잉크는 또한 계면활성제를 함유할 수 있다. 적합한 계면활성제의 예시로는 이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양성이온성 계면활성제, 및 기타 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 계면활성제 예시로는 알킬 폴리에틸렌 옥시드, 알킬 페닐 폴리에틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 옥시드 블록 공중합체, 아세틸렌 폴리에틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 옥시드 (디)에스테르, 폴리에틸렌 옥시드 아민, 양성자화 폴리에틸렌 옥시드 아민, 양성자화 폴리에틸렌 옥시드 아미드, 디메티콘 코폴리올, 치환된 아민 옥시드 등을 포함하며, 구체적인 예는 1차, 2차, 및 3차 아민 염 화합물 예컨대, 라우릴 아민, 코코넛 아민, 스테아릴아민, 로진(rosin) 아민의 염산염, 아세트산 염; 4차 암모늄 염형 화합물 예컨대, 라우릴트리메틸암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드, 벤잘코늄 클로라이드 등; 피리디늄 염형화합물 예컨대, 세틸피리디늄 클로라이드, 세틸피리디늄 브로마이드 등; 비이온성 계면활성제 예컨대, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르, 아세틸렌 알코올, 아세틸렌 글리콜; 및 다른 계면활성제 예컨대, 2-헵타데실-히드록시에틸이미다졸린, 디히드록시에틸스테아릴아민, 스테아릴디메틸베타인, 및 라우릴디히드록시에틸베타인; 불소 계면활성제; 등뿐만 아니라 그 혼합물도 포함한다. 비이온성 계면활성제의 추가 예는 폴리아크릴산, 메탈로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 히드록시 에틸셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, Rhone-Poulenc사제IGEPAL CA-210™ IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL CO-720™, IGEPAL CO-290™, IGEPAL CA-210TM, ANTAROX 890™ 및 ANTAROX 897™로서 디알킬펜옥시 폴리(에틸렌옥시) 에탄올을 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 다른 예는 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체를 포함하며, SYNPERONIC™ PE/F사제 제품, 예컨대 SYNPERONIC™ PE/F 108와 같이 상업적으로 입수 가능한 것들을 포함한다. 음이온성 계면활성제의 다른 예는 설페이트 및 설포네이트, 소듐 도데실설페이트(SDS), 소듐 도데실벤젠설포네이트, 소듐 도데실나프탈렌 설페이트, 디알킬 벤젠알킬 설페이트 및 설포네이트, 산 예컨대 Sigma-Aldrich사제 아비에트산, Daiichi Kogyo Seiyaku사제 NEOGEN R™, NEOGEN SC™, 그 조합 등을 포함한다. 적합한 음이온성 계면활성제의 다른 예는 DOWFAX™ 2A1, Dow Chemical사제 알킬디페닐옥시드 디설포네이트, 및/또는 Tayca Corporation (Japan)사제 TAYCA POWER BN2060를 포함하며, 이는 분지된 소듐 도데실벤젠 설포네이트이다. 적합한 양이온성 계면 활성제의 다른 예는, 보통 양전하를 띠며, 알킬벤질 디메틸 암모늄 클로라이드, 디알킬 벤젠 알킬 암모늄 클로라이드, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 알킬벤질 메틸 암모늄 클로라이드, 알킬벤질 디

메틸 암모늄 브로마이드, 벤잘코늄 클로라이드, 세틸 피리디늄 브로마이드, C12, C15, C17 트리메틸 암모늄 브로마이드, 4급화 폴리옥시에틸알킬아민의 할라이드 염, 도데실벤질 트리에틸 암모늄 클로라이드, Alkaril Chemical사제 MIRAPOL™ 및 ALKAQUAT™, Kao Chemicals사제 SANIZOL™ (벤잘코늄 클로라이드) 등뿐만 아니라 그 혼합물을 포함한다. 임의의 두 개 또는 그 이상의 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0068] 임의선택적인 계면활성제는 임의의 바람직한 또는 유효 량으로 존재할 수 있고, 실시태양들에서, 계면활성제는 잉크 조성물 총 중량 기준으로 약 0.01 내지 약 5 중량%로 존재한다. 계면활성제는 일부 경우에서 분산제라고 칭한다는 것을 이해하여야 한다.

[0069] 잉크 조성물은 가교제를 더욱 포함한다. 실시태양들에서, 가교제는 유기아민, 디히드록시 방향족 화합물, 이소시아네이트, 과산화물, 산화금속, 또는 기타 등, 및 이들 혼합물이다. 가교화는 잉크 조성물로부터 형성되는 이미지의 물성을 더욱 개선시킬 수 있다. 가교제는 임의의 바람직한 또는 유효 량으로 존재할 수 있고, 실시태양들에서 잉크 조성물 총 중량 기준으로 약 0.1 내지 약 20 %, 또는 5 내지 약 15 중량%로 존재할 수 있다.

[0070] 잉크 조성물은 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 잉크 조성물에 포함 가능한 임의선택적인 첨가제는 살생제(biocides), 살진균제(fungicides), 산 또는 염기, 인산염, 카르복실산염, 아황산염, 아민염, 완충액, 등과 같은 pH 조절제, EDTA(에틸렌디아민 테트라 아세트산)과 같은 금속 이온 봉쇄제, 점도개질제, 표면 조정제 등뿐만 아니라 그 혼합물을 포함한다.

[0071] 실시태양들에서, 잉크 조성물은 저-점도 조성물이다. 용어 "저-점도"란 점도가 적어도 1,000 센티푸아즈 (cps)인 종래 고-점도 잉크 예컨대 스크린 인쇄 잉크와 대비하여 사용된다. 특정 실시태양들에서, 본원에 개시된 잉크의 점도는 약 30 ℃에서 약 100 cps 이하, 약 50 cps 이하, 또는 약 20 cps 이하, 또는 약 2 내지 약 30 cps 이지만, 점도는 이들 범위 외일 수 있다. 잉크젯 인쇄 분야에서 사용될 때, 잉크 조성물은 일반적으로 상기 잉크젯 인쇄 프로세스에서 사용에 적합한 점도이다. 예를들면, 열적 잉크젯 인쇄 분야에 있어서, 실온 (즉, 약 25 ℃)에서, 잉크 점도는 적어도 약 1 센티푸아즈, 약 10 센티푸아즈 이하, 약 7 센티푸아즈 이하, 또는 약 5 센티푸아즈 이하이지만, 점도는 이들 범위 외일 수 있다. 압전식 잉크젯 인쇄에 있어서, 분사 온도에서, 잉크 점도는 적어도 약 2 센티푸아즈, 적어도 약 3 센티푸아즈, 이하 약 20 센티푸아즈, 이하 약 15 센티푸아즈, 또는 이하 약 10 센티푸아즈이지만, 점도는 이들 범위 외일 수 있다. 분사 온도는 약 20 내지 25 ℃ 정도로 낮지만, 약 70℃, 약 50℃, 또는 약 40℃ 정도로 높을 수 있고, 분사 온도는 이들 범위 외일 수 있다.

[0072] 소정의 실시태양들에서, 본원의 잉크 조성물의 점도는 약 30 ℃에서 약 2 내지 약 20 센티푸아즈이다.

[0073] 본원의 잉크 조성물은 간접 인쇄 분야에 적합한 습윤화 및 이탈 특성을 제공할 수 있는 선택된 표면 장력 특성을 가진다. 실시태양들에서, 잉크 조성물은 압전식 잉크젯 프린트 헤드에서 사용에 적합한 표면 장력, 점도, 및 입자 크기를 제공하도록 선택된다.

[0074] 실시태양들에서, 본원의 잉크 조성물의 표면 장력은 센티미터 당 약 15 내지 약 50 다인, 또는 센티미터 당 약 18 내지 약 38 다인, 또는 센티미터 당 약 20 내지 약 35 다인이지만, 표면 장력은 이외 범위일 수 있다.

[0075] 잉크 조성물은 임의의 적합한 프로세스, 예컨대 성분들 단순 혼합에 의해 제조될 수 있다. 하나의 프로세스는 잉크 성분들을 함께 혼합하고 및 혼합물을 여과하여 잉크를 획득한다. 잉크는 성분들을 혼합하여, 필요하다면 가열하고, 여과한 후, 임의의 바람직한 추가 첨가제를 혼합물에 첨가하고 균질 혼합물이 획득될 때까지 실시태양들에서 약 5 내지 약 10 분 동안 실온에서 완만하게 교반하면서 혼합하여 제조된다. 대안으로, 임의선택적인 잉크 첨가제는 다른 잉크 성분들과 잉크 제조 프로세스에서 혼합되고, 이는 임의의 바람직한 절차에 의하면, 예컨대 모든 성분들을 혼합, 필요하다면 가열, 및 여과하여 제조된다.

[0076] 특정 실시태양에서, 잉크는 다음과 같이 제조된다: 1) 술폰화 폴리에스테르 은 나노입자 복합체 제조; 2) 선택적으로 계면활성제로 안정화되는 착색제 분산액 제조; 3) 복합체 및 착색제 분산액의 혼합; 4) 임의선택적인 혼합물 여과; 5) 다른 성분들 예컨대 물, 공용매, 및 임의선택적인 첨가제 첨가; 및 6) 임의선택적인 조성물 여과.

[0077] 또한 본원에서 방법이 개시되고, 본원에 개시된 잉크 조성물을 기재에 이미지 방식으로 인가하는 단계를 포함한다. 또한 본원에서 방법이 개시되고, 본원에 개시된 잉크 조성물을 기재에 오버 코트로서 인가하는 단계를 포함하고, 상기 오버 코트는 투명하거나 착색되거나 또는 이의 조합일 수 있다. 실시태양들에서, 잉크 조성물은 투명 오버코트를 포함한다.

[0078] 잉크 조성물은 프로세스에 사용될 수 있고, 상기 프로세스에서 잉크 조성물은 잉크젯 인쇄 장치에 조합되고 잉

크 액적들이 이미지 방식으로 기재에 토출된다. 특정 실시태양에서, 인쇄 장치는 열적 잉크젯 프로세스를 적용하고 여기에서 노즐에 있는 잉크는 선택적으로 이미지 방식으로 가열되어, 잉크 액적들은 이미지 패턴으로 토출된다. 또 다른 실시태양에서, 인쇄 장치는 음향 잉크젯 프로세스를 적용하고 여기에서 잉크 액적들은 음파에 의해 이미지 방식으로 토출된다. 또 다른 실시태양에서, 인쇄 장치는 압전식 잉크젯 프로세스를 적용하고, 잉크 액적들은 압전식 진동 요소의 진동에 의해 이미지 패턴으로 토출된다. 임의의 적합한 기재가 적용될 수 있다.

[0079] 특정 실시태양에서, 본원의 프로세스는 본원에 개시된 잉크를 잉크젯 인쇄 장치에 결합하는 단계, 잉크 액적들을 이미지 방식으로 중간 전달 부재에 토출하는 단계, 이미지를 가열하여 부분적으로 또는 완전히 용제를 제거하는 단계, 및 잉크를 이미지 방식으로 중간 전달 부재에서 최종 기록 기재로 전달하는 단계를 포함한다. 특정 실시태양에서, 중간 전달 부재는 최종 기록 시트 보다 높은 온도로 및 인쇄 장치의 잉크보다 낮은 온도로 가열된다. 오프셋 또는 간접 인쇄 프로세스는 또한, 예를들면, 미국특허 5,389,958에 개시된다. 하나의 특정 실시태양에서, 인쇄 장치는 압전식 인쇄 프로세스를 이용하고 여기에서 잉크 액적들은 압전식 진동 요소의 진동에 의해 이미지 패턴으로 토출된다.

[0080] 임의의 적합한 기재 또는 기록 시트가 최종 기록 시트로 사용될 수 있고, 예컨대 보통용지 예컨대 XEROX® 4024 페이퍼, XEROX® 이미지 시리즈 페이퍼, Courtland 4024 DP 페이퍼, 괘선 노트용지, 결합 용지, 실리카 코팅 용지 예컨대 Sharp Company 실리카 도포 용지, JuJo 페이퍼, HAMMERMILL LASERPRINT® 페이퍼, 및 기타 등, 투명 재료, 섬유, 직물제품, 플라스틱, 고분자 필름, 무기 기재 예컨대 금속 및 목재, 및 기타 등을 포함한다. 실시태양들에서, 기재는 3차원 기재를 포함한다. 실시태양들에서, 기재는 의료 장치 예컨대 카테터, 온도계, 심장 스텐트, 프로그램 가능한 심박 조율기, 기타 의료 장치, 메뉴, 식품 포장 재료, 화장 도구 및 제품, 및 임의의 다른 바람직한 3차원 기재를 포함한다. 추가 실시태양들에서, 기재는 주문 가능한 디지털 인쇄 ID 코드, 단기 인쇄가능한 재료 3차원 의료 및 임의의 다른 바람직한 3차원 기재를 포함한다.

[0081] 다음 실시예들은 본 발명의 다양한 양태들을 더욱 정의한다. 이들 실시예는 단지 예시적인 것이고 본 발명의 범위를 한정할 의도는 아니다. 또한, 부 (parts) 및 백분율은 달리 명기되지 않는 한 중량 기준이다.

*표 1*

[0082]

| 세균 샘플 | 설명 | 37 ℃에서 배양 시간 | 예상 결과 | 관찰 |
|---|---|---|---|---|
| 상재 및/또는 일시적인 피부 박테리아 | 손가락 및 한천 플레이트의 직접 접촉 | 24 시간 | 지문 영역에서 성장 | 화이트 및 황색 콜로니 |
| 참고 도 2 | “지문” 세균 + 딥-코팅된 BSPE 단독 - 도 2, 사분면 1 | 24 시간 | 성장 | 성장 |
| | “지문” 세균 + 딥-코팅된 AgNPs, 시트르산염 환원 (citrate reduction) 방법으로 제조 - 도 2, 사분면 2 | 24 시간 | 억제 구역 | 억제 구역 |
| | “지문” 세균 + 딥-코팅된 BSPE-Ag -환원제 부재, 도 2, 사분면 3 | 24 시간 | 억제 구역 | 억제 구역 |
| | “지문” 세균 + 딥-코팅된 BSPE-Ag 시트르산염 환원, 도 2, 사분면 4 | 24 시간 | 억제 구역 | 억제 구역 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 참고 도 4 | 상재 및/또는 피부 박테리아 중 하나의 콜로니로부터 (세균은 본 표의 제1 줄) 플레이트로 도말된 세균 샘플; 항균제 부재. | 72 시간 | 성장 | 황색, 진한 론 (dense lawn) |
| 참고 도 5 | 니트로셀룰로오스 막 으로 실시예 3 잉크의 흡입 여과 및 상기 제1줄의 세균으로 접종된 플레이트에 배치 | 72 시간 | 억제 구역 | 억제 구역 |

[0083] 실시예 1

[0084] 비교 실시예 1. 분지화 나트륨 술폰화 비정질 폴리에스테르 (BSPE-1) 제조. 0.425 몰 상당의 테레프탈레이트, 0.080 몰 상당의 나트륨 5-술포이소프탈산, 0.4501 몰 상당의 1,2-프로판디올, 및 0.050 몰 상당의 디에틸렌 글리콜로 구성되는 분지화 비정질 술폰화 폴리에스테르 수지를 다음과 같이 제조하였다. 가열 바닥 드레인 밸브, 고 점도 이중 터빈 교반기, 및 냉수 응축기를 이용한 증류 수용기가 구비된1 리터 Parr 반응기에, 388 그램의 디메틸 테레프탈레이트, 104.6 그램의 나트륨 5-술포이소프탈산, 322.6 그램의 1,2-프로판디올 (1 몰 과잉 글리콜), 48.98 그램의 디에틸렌 글리콜, (1 몰 과잉 글리콜), 트리메틸올프로판 (5 그램), 및 촉매로서0.8 그램의 산화부틸주석 수산화물을 충전하였다. 반응기를 3 시간 동안 교반하면서165 ℃로 가열한 후 다시 1시간 동안 190 ℃로 가열한 후, 압력을 서서히 대기압에서 약 260 Torr로 1시간에 걸쳐 낮추고, 2시간에 걸쳐 5 Tor로 낮춘다. 이어 압력을 30분에 걸쳐 약 1 Torr까지 더욱 낮추고 고분자를 바닥 드레인을 통해 드라이 아이스로 냉각되는 용기로 배출하여 460 그램의 술폰화 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분지 술폰화 폴리에스테르 수지의 유리 전이온도는 54.5 ℃ (발생)이고 연화점은 154 ℃이다.

[0085] 실시예 2

[0086] 실시예 2. 잉크 제제에서 사용되는 BSPE-AgNP 조성물. 오버헤드 교반기, 환류 응축기, 온도계, 열판, 및 질소 입구 (응축기는 질소 출구로 작용)가 구비된 3 구, 500 밀리리터 환저 플라스크에서 반응을 진행하였다. 250 밀리리터의 탈이온수를 실온 (23 ℃)에서 플라스크에 채웠다. 열판을 90 ℃로 설정하고 질소를 시스템 (RPM = 300)에 주입하였다. 온도가 안정되면, 실시예 1의21.61 그램의 고형 BSPE-1을 분말 상태로 시스템에 첨가하였다 (RPM=300). 용액은 흐려지고 청색 기미를 보였다. 45 분 후, 2 밀리리터 탈이온수에 녹인 0.0849 그램 AgNO3를 용액에 대략 1 방울/초 (RPM=300) 속도로 적가하였다. 용액은 약간 어두워졌다 (갈색). 0.5 시간 후, 가열을 중단하고 용액을 실온으로 냉각시켰다 (RPM=300). 최종적으로 매우 밝은 녹색/갈색의 약간 불투명한 용액이 되었다.

*표 2*

[0087]

| 시험 | 애쉬 (Ash) | DSC - 2nd 발생 Tg | DSC - 2nd 중간점 Tg | DSC - 2nd 오프셋 | GPC -Mw | GPC -Mn | GPC - 다분산성 | ICP - Ag | TG - 잔류물 | 이온 크로마토그래피 - 질산염 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 결과 | 2.13% | 55.21 ℃ | 49.7 ℃ | 64.19 ℃ | 3180 | 1392 | 2.284 | 1527 ppm | 2.948 % wt. 손실 | 83.289 |

[0088] 실시예 3

[0089] 실시예 3. 실시예 2의 BSPE-AgNP 조성물을 함유한 잉크 제제. 500 밀리리터 갈색 유리병에 실시예 2의 BSPE-AgNP 에멀전 및 트리에탄올아민을 첨가하고 2 분 간 300 RPM으로 교반하였다. 교반 혼합물에 디에틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올 및 글리세롤을 첨가하였다. 혼합물을 1 분 간 500 RPM으로 교반하였다. 다음으로 2-에틸-1-헥산올

및 폴리에틸렌 옥시드 (PEO)를 첨가하고 혼합물을 추가 1 분 동안 500 RPM으로 더욱 교반하였다. 계면활성제 Silsurf®A008 (Siltech Corporation; 저분자량 에톡시화 폴리디메틸실록산 / 실리콘 폴리에테르), Surfynol® 104H (Air Products and Chemicals, Inc.; 75% 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 25% 에틸렌 글리콜), 및 Chemguard® S-761p [Chemguard Chemical; 인산에스테르 타입의 단쇄 퍼플루오로-계 음이온성 불소계면활성제 (34% 활성 고형분)를 잉크에 첨가하고 혼합물을 45 분 동안 500 RPM으로 교반하였다. 이어 잉크를 5 분 동안 2000 RPM으로 균질화하고 0.45 미크론 필터로 여과한 후 시험하였다.

표 3

[0090]

| 성분 | 고형중량 % | 고형 | 중량 % | 그램 |
|---|---|---|---|---|
| BSPE | 31.42% | 7.95% | 6.78% | 15.11 |
| $AgNO_3$ (BSPE에서 AgNPs) | 0.12% | 0.03% | 0.03% | 0.06% |
| 디에틸렌 글리콜 | 18.05% | 100% | 3.89% | 8.68 |
| 1,5-펜탄디올 | 24.09% | 100% | 5.20% | 11.58 |
| 글리세롤 | 16.87% | 100% | 3.64% | 8.11 |
| 2-에틸-1-헥산올 | 5.06% | 100% | 1.09% | 2.43 |
| PEO | 1.01% | 100% | 0.22% | 0.49 |
| 트리에탄올아민 | 1.69% | 100% | 0.36% | 0.81 |
| Silsurf®A008 | 0.51% | 100% | 0.11% | 0.24 |
| Chemguard® S-761p (34 활성) | 0.15% | 100% | 0.03% | 0.07 |
| Surfynol® 104H | 1.04% | 100% | 0.22% | 0.5 |
| 물 | N/A | 100% | 78.44% | 174.84 |
| 총계 | | | | 222.91 |
| 고체 총 중량 (그램) | 100% | | 100% | 48.07 |

[0091] 개념 입증을 위해, 잉크를 먼저 상이한 기재들로 딥-코팅하고 덜 까다로운 미생물 배양용 범용 분말 배지 (한천 배지; N0394 FLUKA)가 있는 접종 페트리 접시에 올려 놓았다. 잉크 복합체 중 은 총량은 약 267 백만분율이었다. 본 항균성 비-안료화 잉크를 이용하여 Dimatix Materials Printer DMP-2831으로 가시적 인쇄물을 제작하였다.

[0092] 도 2는 BSPE-AgNP 복합체의 항균 활성을 보이는 이미지이다. 정성적 여과지를 다음과 같은 다양한 샘플에 5초 담근다. 1) BSPE 단독; 2) 시트르산염 환원 방법으로 제조되는 AgNPs; 3) 환원제 부재의 BSPE-Ag; 및 4) BSPE-Ag-시트르산염 환원. 도 2는 BSPE 단독의 경우는 세균을 사멸하지 못한다는 것을 보인다. 임의의 고분자 부재에서 시트르산염으로 덮인 은 나노입자는 부분적으로 세균 성장을 억제하지만, 더욱 양호한 결과는 환원제 존재 또는 부재에서 제조되는 BSPE-은 복합체에서 관찰되었다. 이론에 구속되지 않고, AGNPs 단독 경우보다 BSPE-Ag가 더욱 효과적인 이유는 고분자의 분지 구조가 바인더로 작용하여 적시는 과정에서 복합체를 페이퍼 막에 더욱 고정시키는데 조력한 것으로 판단된다. 대안으로, BSPE의 술폰산기는 정전기 상호작용으로 기질을 통한 은 이온 이동성에 조력하는 것이다.

[0093] 도 2, 사분면 3, 실시예 2의 BSPE-Ag 복합체는, 수성 잉크에 통합되었다. 다양한 막을 잉크에 적시고 표면에 세균 접종된 한천배지 플레이트에 올려 항균성에 대한 정성 시험을 하였다.

[0094] 도 3은 다양한 막에 적신 잉크들 이미지이다. 도 3에 보이는 바와 같이, 잉크는 양호한 항균성을 가진다. 참고 도 3, 유리섬유 (도 3에서 좌측), 니트로셀룰로오스 (도 3에서 중간), 및 폴리에테르술폰 (도 3에서 우측). 폴리에테르술폰 플레이트의 좌측은 어떤 것도 없는 막 단독의 경우이다. [$AgNO_3$] = 0.03% (w/w).

[0095] 도 4는 항균제가 없는 플레이트에 상재 및/또는 피부 박테리아의 콜로니로 도말된 세균 샘플의 이미지이다 (세균은 표 1의 제1 줄에 기재).

[0096] 도 5는 니트로셀룰로오스 막에 흡입 여과되고 표 1에서 “도 4” 목록의 세균으로 접종되는 플레이트에 올려진

실시예 3 잉크에 대한 이미지이다.

[0097] 본원의 수성 잉크 조성물은 다양한 기재에 항균성 및 항진균성을 제공하는 투명 잉크젯 오버 코트로서, 착색 잉크젯 오버 코트로서, 또는 착색 잉크젯 이미지 제조용으로 사용될 수 있다.

[0098] 잉크 조성물은 자기-분산성 폴리에스테르-Ag 나노복합체를 포함한다. 실시태양들에서, Ag는 잉크 조성물에서 약 0.5 백만분율 내지 약 5,000 백만분율, 또는 약 50 백만분율 내지 약 500 백만분율로 존재한다.

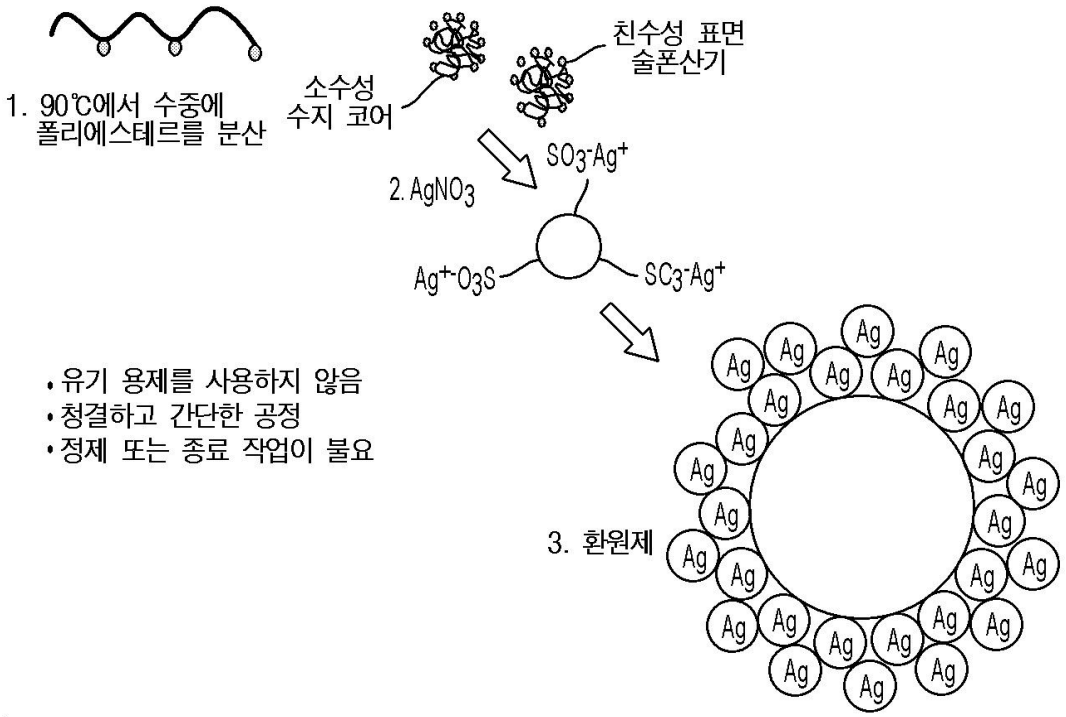
[0099] 더 큰 입자들, 침전체 (sediment), 콜로이드 입자, 또는 거대분자에 결합되는 은 나노입자의 장점은 이온성 은과 비교하여 은 나노입자는 물에 녹지 않고, 환경 중에 자유로이 방출되지 않는 것이다. BSPE-AgNP 계는 서서히 용해가 진행되는 은 이온의 전달 저장소로 기능하여 최대 항균성, 항진균성, 및 항-바이러스성의 살생물제 효과를 보인다. 실시태양들에서, 본원의 복합체는 항균성, 항진균성, 및 항-바이러스성 살생물제 효과를 위한 은 이온의 전달 저장소로 기능한다.

[0100] 은은 광범위한 유기체에 대한 항균 활성을 보이고 항생제 내성 증가로 인하여, 항균제로서 은을 적용하는 것에 대한 새로운 관심이 집중된다.

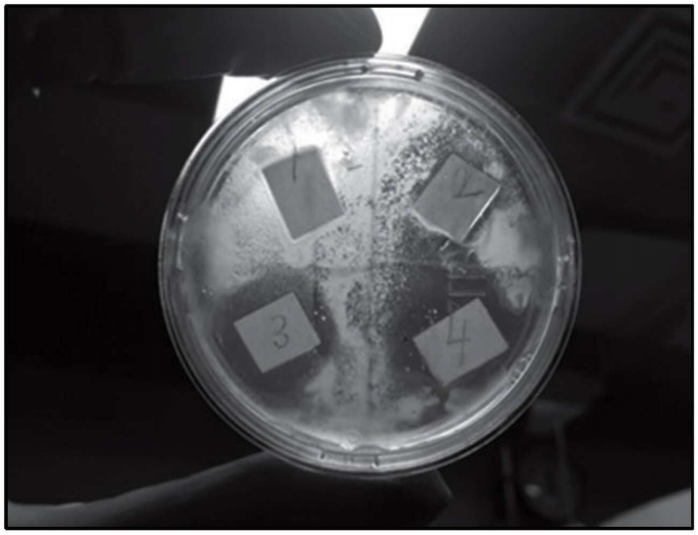
[0101] 본 수성 잉크 조성물은 주문 가능한 디지털 인쇄 ID 코드, 단기 인쇄가능한 재료, 3차원 의료 요소 예컨대 카테터, 심장 스텐트, 프로그램 가능한 심박 조율기, 및 임의의 다른 바람직한 3차원 기재에 대한 인쇄를 가능하게 한다.

## 도면

### 도면1



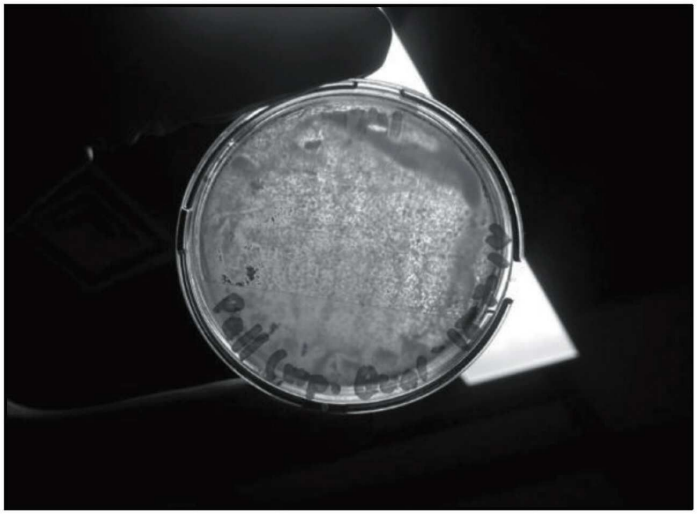
도면2




도면3



도면4



도면5

