



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108096
(43) 공개일자 2013년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/14 (2006.01) *C03C 17/30* (2006.01)
A61L 2/16 (2006.01) *A01N 25/34* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7033372
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년12월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/037825
 (87) 국제공개번호 WO 2011/149998
 국제공개일자 2011년12월01일
 (30) 우선권주장
 61/348,157 2010년05월25일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
알리 마흐푸자 비
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
정 나이용
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준

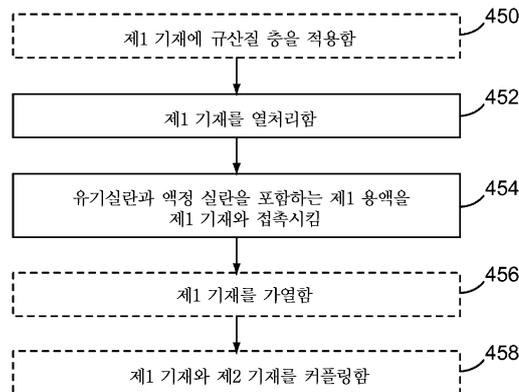
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **항미생물성 코팅**

(57) 요약

본 발명은 항미생물성 조성물이 코팅된 규산질 기재를 제공한다. 본 발명은 항미생물성 조성물로 물품을 코팅하는 방법을 또한 포함한다. 본 방법은 항미생물성 조성물을 열처리된 기재와 접촉시키기 전 4시간 이내에 규산질 기재를 열처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

리린 발레리

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

나가르카르 프라드니야 브이

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

일리탈로 캐롤린 엠

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

렌호프 낸시 에스

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

특허청구의 범위

청구항 1

규산질 기재를 열처리하는 단계;

4차 암모늄 화합물 및 유기실란 화합물을 포함하는 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 단계를 포함하며;

상기 기재를 열처리하는 단계는 휘발성 표면 불순물을 제거하기에 충분한 기간 동안 그리고 충분한 온도에서 기재를 가열하는 것을 포함하고;

상기 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 단계는 규산질 기재를 열처리한 후 4시간 이내에 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 것을 포함하는, 코팅 물품을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 조성물은 접착 촉진제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 조성물은 촉매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 조성물은 물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 물은 산성화된 물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 4차 암모늄 화합물은 N,N-다이메틸-N-(3-(트라이메톡시실릴)프로필)-1-옥타데칸아미늄 클로라이드를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란 화합물은 3-클로로프로필트라이메톡시실란을 포함하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 조성물은,

제1 4차 암모늄 성분을 포함하는 제1 펜던트 기;

비극성 성분을 포함하는 제2 펜던트 기; 및

제1 유기실란 성분을 포함하는 제3 펜던트 기

를 포함하는 복수의 펜던트 기를 갖는 항미생물성 중합체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

용매 중에 접착 촉진제를 포함하는 제2 조성물을, 접착 촉진제와 규산질 기재 사이에 공유 결합을 형성하기에 적합한 조건 하에서, 규산질 기재와 접촉시키는 단계를 추가로 포함하며;

상기 제2 조성물을 규산질 기재와 접촉시키는 단계는 제1 조성물을 규산질 기재와 접촉시키기 전에 일어나는 방법.

청구항 10

표면을 포함하는 규산질 기재;

상기 표면 상에 코팅되며 접착 촉진제를 포함하는 제1 층; 및

제1 층 상에 코팅되며 4차 암모늄 화합물 및 유기실란 화합물을 포함하는 제2 층을 포함하는 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1 층 또는 제2 층은 촉매를 추가로 포함하는 물품.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 접착 촉진제는 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실란, 및 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필-트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페닐트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸) 페닐트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 비스-(γ -트라이에톡시실릴프로필) 아민, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이부톡시실란, 6-(아미노헥실아미노프로필)트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이에톡시실란, p-(2-아미노에틸) 페닐트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 테트라에톡시실란 및 이의 올리고머, 메틸트라이에톡시실란 및 이의 올리고머, 올리고머성 아미노실란, 6,3-(N-메틸아미노)프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실란, 및 3-아미노프로필다이메틸에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

명세서

배경 기술

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 본 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2010년 5월 25일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/348,157호의 이득을 주장한다.
- [0003] 터치 패널은 ATM으로부터 카지노, 판매시점관리 단말기(point of sale terminal) 및 휴대용 컴퓨터에 이르는 응용에서 찾아볼 수 있다. 터치 패널은 컴퓨터용 입력 장치로서 점점 더 인기를 끌고 있다. 터치는 손가락 또는 스타일러스가 터치 패널의 최외측 표면에 접촉할 때 터치 패널에 의해 감지된다. 접촉은 패널 상의 손가락 또는 스타일러스의 x 및 y 좌표로 변환된다. 일부 터치 패널은 디스플레이 위에 놓여지는 투명한 오버레이이다. 다른 터치 패널은, 예를 들어, 휴대용 컴퓨터에서, 전형적으로 커서 이동을 제어하기 위해 사용되거나, 또는 컴퓨터에 쓰기 또는 서명 입력을 포함하는 응용을 위한 펜 입력 장치로서 사용되는 투명하지 않은 장치이다. 데이터 입력이 접촉에 기반하기 때문에, 터치 패널은 본질적으로 스크래치 및 미생물 오염에 민감하다.
- [0004] 터치 패널이 사용되는 환경에서 터치 패널은 미생물 오염 및 손상에 노출된다. 이러한 패널은 적절한 양의 수분, 온도, 영양분, 및 수용 표면의 이용가능성에 기반하여 번식하고 증식하는 세균, 진균, 조류(algae), 및 기타 단세포 유기체를 위해 적합한 서식지를 제공한다. 이러한 유기체는 대사작용을 하기 때문에, 화학적 부산물을 생성한다. 이러한 화학물질은 터치 감응 패널을 에칭하여 냄새를 생성하는 것으로 알려져 있다. 게다가, 그러한 콜로니의 바이오매스는 패널의 시각적 특성을 흐리게 하고 불명료하게 하여 터치 패널을 회복할 수 없게 손상시킨다. 유기체를 침출시키고 중독시키는 화학물질을 사용한 세정과 소독, 및 수분을 최소화하는 환경 제어가 현재까지 이러한 문제점에 대한 대응이었다. 세정 및 소독이 일반적으로 실행되지만, 아치사량 수준(sub-lethal dose level), 무효량, 내성 유기체, 환경 노출, 인간 노출, 및 초기 처리 후 그러한 세정제의 제한된 지속 시간의 위험성을 알고서 행해진다. 실제로, 패널을 와이핑하여 그러한 미생물을 제거하려는 시도에도 불구하고, 패널 자체를 파괴하지는 않는 스크래치가 세균을 위한 안전한 피난처를 제공할 수 있다.

- [0005] 전형적인 터치 스크린 패널, 예를 들어, 정전식(capacitive) 터치 스크린 패널은 사용자의 손가락의 피부와의 직접적인 접촉을 필요로 한다. 따라서, 이러한 패널은 다수의 다양한 사용자에게 의해 직접 접촉된다. 이러한 유기체가 번식할 때, 이러한 유기체가 생성하는 다양한 화학물질이 또한 인간 사용자에게 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이러한 미생물, 뿐만 아니라 그의 대사산물은, 사용자에게 사소한 피부 자극으로부터 더욱 심각한 독성 반응 및 질환에 이르는 심각한 건강상의 위험성을 야기할 수 있다. 그러한 터치 패널의 증가된 대중성으로 인해, 대중은 이러한 패널 상의 미생물의 존재 및 그러한 오염된 표면과의 접촉에 기인하는 잠재적인 결과에 대해 점점 더 많이 알게 되었고 우려하게 되었다.
- [0006] 미생물 오염에 더하여, 터치 패널이 사용되는 때때로 가혹한 환경에 의해 터치 패널은 동진, 병 및 유리에 의한 스크래치에 노출될 뿐만 아니라 공기에 기인한 파편(airborne debris) 및 심지어 기물 파손(vandalism)을 경험하게 되는 가혹한 옥외 요소에 노출된다. 스크래치의 심각성에 따라, 디스플레이의 기능이 크게 영향을 받을 수 있다. 표면 스크래치는 유해한 방식으로 제품 외관 및 기능에 영향을 준다. 이는 디스플레이 표면이 필터 또는 유전체 코팅과 같이 특정 기능을 제공하도록 의도된 층 또는 층들로 코팅되는 광학 및 디스플레이 산업에서 특히 그러하다. 구체적으로, 컴퓨터 터치 스크린 패널이 특히 취약하다.
- [0007] 전술한 문제들은 컴퓨터 터치 패널 상의 미생물의 유해한 효과가 증대하고 있으며 그러한 터치 감응 패널 상에 위치할 수 있는 미생물을 제어할 필요가 있음을 나타낸다. 부분적으로, 다양한 미생물이 살아남을 수 있는 환경 조건은 매우 다양하기 때문에, 그리고 부분적으로, 미생물 성장을 최소화하기에 충분히 낮게 수분 수준을 실제로 유지하기는 어렵고 비용이 들기 때문에, 환경적 제어의 사용은 미생물 예방에 대한 유효성이 제한되어 왔다.
- [0008] 미생물에 의한 물품의 콜로니화를 예방하는 단순한 수단 및/또는 예를 들어 터치 패널과 같은 표면 상에 위치하게 되는 살아있는 미생물의 수를 감소시키는 수단이 요구된다.

발명의 내용

- [0009] 사용자에게 의해 의도적으로 터치되는 표면 상의 생존가능한(viable) 미생물의 수를 제어하고자 하는 일반적인 요구의 관점에서, 본 발명은, 일부 실시 형태에서, 표면 (예를 들어, 터치 감응 표면)에 결합되는 코팅을 형성하는 데 사용될 수 있는 방법 및 항미생물성 조성물을 제공한다. 항미생물성 코팅은 그가 적용되는 물품을 위한 기타 바람직한 특성 (예를 들어, 접착 특성, 내스크래치 특성, 정전기 방지 특성)을 부여하는 화학적 성분을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 항미생물성 코팅의 성분은 광학적으로 투명한 특성을 위해 선택될 수 있다.
- [0010] 따라서, 일 태양에서, 본 발명은 코팅 물품을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 규산질 기체를 열처리하는 단계와 4차 암모늄 화합물 및 유기실란을 포함하는 제1 조성물과 규산질 기체를 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 규산질 기체를 열처리하는 단계는 휘발성 표면 불순물을 제거하기에 충분한 기간 동안 그리고 충분한 온도에서 규산질 기체를 가열하는 것을 포함할 수 있다. 제1 조성물과 규산질 기체를 접촉시키는 단계는 유리 기체를 열처리한 후 4시간 이내에 제1 조성물과 규산질 기체를 접촉시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0011] 본 방법의 임의의 실시 형태에서, 제1 조성물은 접착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 상기 실시 형태에서, 제1 조성물은 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 상기 실시 형태에서, 제1 조성물은 물을 추가로 포함할 수 있다. 임의의 실시 형태에서, 물은 산성화된 물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0012] 임의의 상기 실시 형태에서, 4차 암모늄 화합물은 N,N-다이메틸-N-(3-(트라이메톡시실릴)프로필)-1-옥타데칸아미늄 클로라이드를 포함할 수 있다. 임의의 상기 실시 형태에서, 유기실란 화합물은 3-클로로프로필트라이메톡시실란을 포함할 수 있다.
- [0013] 임의의 상기 실시 형태에서, 제1 조성물은 제1 4차 암모늄 성분을 포함하는 제1 펜던트 기, 비극성 성분을 포함하는 제2 펜던트 기, 및 제1 유기실란 성분을 포함하는 제3 펜던트 기를 포함하는 복수의 펜던트 기를 갖는 항미생물성 중합체를 추가로 포함할 수 있다.
- [0014] 임의의 상기 실시 형태에서, 제1 조성물을 규산질 기체와 접촉시키기 전에, 본 방법은 용매 중에 접착 촉진제를 포함하는 제2 조성물을, 접착 촉진제와 규산질 기체 사이에 공유 결합을 형성하기에 적합한 조건 하에서, 규산질 기체와 접촉시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 다른 태양에서, 본 발명은 물품을 제공한다. 상기 물품은 표면, 상기 표면 상에 코팅된 제1 층, 및 제1 층 상에 코팅된 제2 층을 포함하는 규산질 기체를 포함할 수 있다. 제1 층은 접착 촉진제를 포함할 수 있고 제2 층

은 4차 암모늄 화합물 및 유기실란을 포함할 수 있다. 물품의 임의의 실시 형태에서, 제1 및 제2 층은 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 물품의 임의의 상기 실시 형태에서, 접착 촉진제는 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-부틸리렌)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실란, 및 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필-트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸) 페네틸트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 비스-(γ -트라이에톡시실릴프로필)아민, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이부톡시실란, 6-(아미노헥실아미노프로필)트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이에톡시실란, p-(2-아미노에틸) 페닐트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 테트라에톡시실란 및 이의 올리고머, 메틸트라이에톡시실란 및 이의 올리고머, 올리고머성 아미노실란, 6,3-(N-메틸아미노)프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실란, 및 3-아미노프로필다이메틸에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0016] 단어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정 상황 하에서 소정의 이득을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 말한다. 그러나, 동일한 또는 다른 상황 하에서는 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 또한, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 의미하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형 용어("a," "an," "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 서로 바꾸어서 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, "하나의" 규산질 기재를 포함하는 물품은, 물품이 "하나 이상의" 규산질 기재를 포함할 수 있음을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0018] "및/또는"이라는 용어는 열거된 요소 중 하나 또는 전부, 또는 열거된 요소의 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.

[0019] 또한, 본 명세서에서 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 설명은 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).

[0020] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 이하의 기재는 더 구체적으로 예시적인 실시 형태를 예증한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통하여 지침이 제공되며, 상기 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 열거된 목록은 단지 대표적인 균으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 아래에 열거된 도면을 참조하여 본 발명이 추가로 설명될 것이며, 유사한 구성은 여러 도면에 걸쳐 유사한 도면 부호로 참조된다.

<도 1a>

도 1a는 본 발명에 따른, 정전식 층을 갖는, 향미생물성 터치 스크린 물품의 실시 형태의 상부 사시도.

<도 1b>

도 1b는 본 발명에 따른, 정전식 층을 갖지 않는, 향미생물성 터치 스크린 물품의 실시 형태의 상부 사시도.

<도 2>

도 2는 본 발명에 따른 향미생물성 터치 스크린 물품의 다른 실시 형태의 상부 사시도.

<도 3>

도 3은 본 발명에 따른 향미생물성 터치 스크린 물품의 다른 실시 형태의 상부 사시도.

<도 4>

도 4는 본 발명에 따른 코팅 물품을 제조하는 방법의 일 실시 형태의 블록도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 복수의 상이한 펜던트 기를 함유할 수 있는 중합체 재료가 제공된다. 중합체 재료의 제조 방법 및 중합체 재료를 함유하는 조성물이 또한 제공된다. 추가로, 중합체 재료를 함유하는 코팅을 갖는 물품이 제공된다. 코팅 내의 중합체 재료는 흔히 가교결합된다. 코팅은 항미생물성, 내스크래치성, 또는 둘 모두일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그의 응용에 있어서 하기의 설명에 개시된 또는 첨부된 도면에 예시된 구성요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 한정되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시형태가 가능할 수 있으며, 다양한 방법으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용되는 어법 및 용어법은 설명을 목적으로 하는 것으로서, 한정적인 것으로 간주되어서는 안 됨을 이해해야 한다. 본 명세서에서 "포함하는", "함유하는", "함유하고 있는", 또는 "갖는" 및 그 변형의 사용은 이후에 열거된 항목 및 그의 등가물과, 추가의 항목을 포함하고자 한다. 달리 명시되거나 제한되지 않으면, "지지된" 및 "커플링된"이라는 용어 및 그 변형이 널리 사용되며, 직접과 간접 둘 모두의 지지 및 커플링을 포괄한다. 다른 실시형태가 이용될 수 있으며, 구조적 또는 논리적 변화가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 또한, "정면", "배면", "상부", "바닥" 등과 같은 용어는 단지 요소들이 서로 관련될 때 요소들을 설명하기 위해 사용되지만, 결코 장치의 특정 배향을 말하거나, 필요한 또는 요구되는 장치의 배향을 암시 또는 나타내거나, 본 명세서 설명된 본 발명이 사용 중에 어떻게 사용, 장착, 디스플레이 또는 배치될 것인지를 명시함을 의미하지 않는다.
- [0024] 용어 "항미생물성"은 미생물을 사멸하거나 그의 성장을 억제하는 물질을 말한다.
- [0025] 용어 "실란"은 규소 원자에 4개의 기가 부착되어 있는 화합물을 말한다. 즉, 실란은 규소-함유 기를 갖는다.
- [0026] 용어 "알콕시실릴"은 알콕시 기가 규소 원자에 직접 결합되어 있는 규소 함유 기를 말한다. 알콕시실릴은, 예를 들어, 화학식 - Si(OR)(Rx)₂의 것일 수 있으며, 여기서, R은 알킬이고 각각의 Rx는 독립적으로 하이드록실, 알콕시, 알킬, 퍼플루오로알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 실리콘의 일부이다.
- [0027] 용어 "에스테르 등가물"은, R'OH에 의해 열적으로 및/또는 촉매적으로 치환가능한, 실란 아미드 (RNR'Si), 실란 알카노에이트 (RC(O)OSi), Si-O-Si, SiN(R)-Si, SiSR 및 RCONR'Si와 같은 기를 의미한다. R 및 R'는 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 아릴알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 및 치환된 유사체, 예를 들어, 알콕시알킬, 아미노알킬, 및 알킬아미노알킬을 포함할 수 있다. R"은 H가 아닐 수 있다는 점을 제외하고는 R 및 R'와 동일할 수 있다.
- [0028] 용어 "하이드록시실릴"은 하이드록실 기가 규소 원자에 직접 결합되어 있는 규소 함유 기를 말한다. 하이드록시실릴은, 예를 들어, 화학식 - Si(OH)(Rx)₂의 것일 수 있으며, 여기서, Rx는 알킬, 퍼플루오르알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 하이드록실, 또는 실리콘의 일부이다. 하이드록시실릴 기를 갖는 화합물은 흔히 "실란올"로 지칭된다. 실란올은 실란의 하위집합이다.
- [0029] 용어 "실리콘"은 규소-산소-규소 연결기를 함유하는 부분(moiety)을 말한다. 임의의 다른 적합한 기가 규소 원자에 부착될 수 있다. 그러한 연결기는 제1 실란 (예를 들어, 제1 알콕시실릴 기 또는 하이드록시실릴 기와 같은 제1 규소-함유 기)과 제2 실란 (예를 들어, 제2 알콕시실릴 기 또는 하이드록시실릴 기와 같은 제2 규소-함유 기)의 반응으로부터 생성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 실리콘은 "실리콘 네트워크"의 일부이다. 실리콘 네트워크는, 제1 실란 (즉, 제1 규소-함유 기)이 제2 실란 (예를 들어, 제2 규소-함유 기) + 제3 실란 (예를 들어, 제3 알콕시실릴 기 또는 하이드록시실릴 기와 같은 제3 규소-함유 기)과 반응할 때, 또는 제1 실란 (예를 들어, 제1 규소-함유 기)이 제2 실란 (예를 들어, 제2 규소-함유 기) + 제3 실란 (예를 들어, 제3 규소-함유 기) 및 제4 실란 (예를 들어, 제4 알콕시실릴 기 또는 하이드록시실릴 기와 같은 제4 규소-함유 기)과 반응할 때 생성된다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 어구 "복수의 펜던트 기를 갖는 중합체 재료", "다중 펜던트 기를 갖는 중합체 재료", "항미생물성 중합체" 또는 유사한 어구는 3개 이상의 상이한 유형의 펜던트 기를 갖는 중합체 재료를 지칭하는 데 상호교환가능하게 사용된다. 다중 펜던트 기는 (1) 4차 아미노 기를 함유하는 제1 펜던트 기; (2) 비극성 기를 함유하는 제2 펜던트 기; 및 (3) 유기실란 기를 갖는 제3 펜던트 기를 포함한다. 다중 펜던트 기를 갖는 중합체 재료는 다중 유기실란 기의 축합 반응을 통해 가교결합될 수 있다. 게다가, 중합체 재료는 실란올 기, 또는 바람직하게는 복수의 실란올 기를 포함하는 표면에 공유적으로 커플링될 수 있다. 그러한 중합체 재료의 예는 미국 특허 출원 제61/348044호에서 찾아 볼 수 있다.

- [0031] 본 발명은 일반적으로 향미생물성 코팅을 포함하는 물품, 및 향미생물성 코팅을 포함하는 상기 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 물품은 규산질 기재 (예를 들어, 유리 또는 유리 코팅된 재료)를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 터치 감응 기재 (예를 들어, 컴퓨터 디스플레이 터치 패널)를 포함한다. 터치 감응 기재는 활성부를 포함할 수 있다. 기재의 활성부는 (예를 들어, 손가락, 스타일러스 등에 의해) 터치되도록 구성된 표면을 포함한다. "활성부"는 본 명세서에서 가장 넓은 의미로 사용되며 촉각 자극을 전기 신호로 변환시킬 수 있는 기재의 영역을 말한다. "활성부"를 갖는 기재를 포함하는 장치의 비제한적인 예에는 터치 스크린 (예를 들어, 컴퓨터 터치 스크린, 개인용 휴대 단말기 터치 스크린, 전화 터치 스크린, 카드 판독기 터치 스크린, 카지노 게임 장치, 터치 가능한 산업용 장비 제어기, 터치 가능한 차량 부속 장치 제어기 등)이 포함된다. 예시적인 터치 스크린이 미국 특허 제6,504,582호; 제6,504,583호; 제7,157,649호; 및 미국 특허 출원 공개 제 2005/0259378호에 개시되어 있다.
- [0032] 도면을 참조하면, 도 1a는 본 발명에 따른 향미생물성 터치 센서(110)의 일 실시 형태를 나타낸다. 터치 센서(110)는, 예를 들어, 몇몇의 상이한 층들로 제조된, 미국 메사추세츠주 메튜언 소재의 쓰리엠 터치 시스템즈(3M Touch Systems)로부터 입수가능한 "표면 정전식" 컴퓨터 터치 패널과 같은 터치 감응 패널일 수 있다. 터치 센서(110)는 향미생물성 터치 패널(112)을 특징으로 한다.
- [0033] 터치 패널(112)은 전기 절연성 기재(114)를 포함한다. 절연성 기재(114)는, 예를 들어, 유리, 플라스틱, 또는 다른 투명한 매체로 구성될 수 있다. 터치 패널(112)은 절연성 기재(114) 상에 터치 감응 활성부(115)를 추가로 포함한다. 활성부(115)는 기재(114) 상에 직접 침착된, 투명한, 전기 전도성 층(116)을 포함한다. 전도성 층(116)은, 예를 들어, 두께가 20 내지 60 나노미터인 산화주석 층일 수 있으며 스퍼터링, 진공 침착 및 본 기술 분야에 공지된 기타 기술에 의해서 침착될 수 있다. 단지 설명할 목적으로 도 1a에서는 층의 두께가 과장되어 있으며 층을 축척에 맞게 표시하고자 하는 것은 아니다. 전도성 층(116)은 또한 전도성 중합체 재료 또는 전도성 유기-무기 복합체를 포함할 수 있다.
- [0034] 패널(112)과 손가락 또는 스타일러스 사이의 접촉 지점을 확정하기 위해서 층(116) 전반에 균일한 전기장을 제공하도록 전도성 패턴(도시하지 않음)이 전도성 층(116)의 둘레 주위에 배치될 수 있다.
- [0035] 활성부(115)는 내마모성을 제공하여 전도성 층(116)을 보호하도록 전도성 층(116) 위에 침착된 보호층(118)을 또한 포함할 수 있다. 보호층(118)은 메틸트리아에톡시실란, 테트라에틸오르토실리케이트, 아이소프로판올 및 물을 포함하는 조성물 (예를 들어, 용액)을 물품에 적용하여 형성되는 유기실록산의 층일 수 있다. 추가로, 또는 대안적으로, 보호층은 하드코트 재료 (예를 들어, 미국 특허 제7,294,405호의 실시 예 1에 기재된 눈부심 방지(glare-resistant) 하드코트)를 포함할 수 있다.
- [0036] 디스플레이(110)가 부착되는 디스플레이 유닛 (도시하지 않음)의 전기 회로로부터 생길 수 있는 잡음으로부터 터치 센서(110)를 차폐하기 위해 제2 전도성 층(120)이 제공될 수 있으며, 이는 전도성 층(116)과 관련하여 논의된 것과 유사한 방식으로 침착되는 산화주석 층을 유사하게 포함할 수 있다. 그러나, 전도성 층(120) 없이도 터치 센서(110)가 기능할 수 있기 때문에 전도성 층은 본 발명의 필수적인 제한요소는 아니다.
- [0037] 터치 센서(110)에 접촉하는 물체의 에너지 소산을 감소시키기 위해, 본 발명에 따른 향미생물성 층(122)은 활성부(115)에, 보통 보호층(118) 상에, 또는 보호층(118)이 존재하지 않는 경우 심지어 직접적으로 전도성 층(116)에, 또는 추가층(도시하지 않음)이 존재하는 경우 최외측 층에 커플링된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "향미생물성 층"은 공유 결합 (예를 들어, Si-O-Si 결합), 이온 결합, 수소 결합, 및/또는 소수성 상호작용을 통해 기재에 커플링된(부착된) 향미생물성 화합물 (예를 들어, 4차 암모늄 화합물)을 포함하는 코팅 층을 말한다. 추가로, 향미생물성 층은 공유 결합, 이온 결합, 및/또는 소수성 상호작용을 통해 서로 커플링된 둘 이상의 향미생물성 화합물을 포함할 수 있다. 커플링된 화합물은 공유 결합 (예를 들어, Si-O-Si 결합), 이온 결합, 및/또는 소수성 상호작용을 통해 기재에 커플링될 수 있다. 선택적으로, 향미생물성 층은 공유 결합 (예를 들어, Si-O-Si 결합), 이온 결합, 및/또는 소수성 상호작용을 통해 기재 및/또는 4차 암모늄 화합물에 커플링되는 유기실란 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0038] 유리하게는, 본 발명의 향미생물성 층은 코팅된 기재에 다른 바람직한 특성을 추가로 부여할 수 있다. 예를 들어, 층 내의 4차 암모늄 화합물의 이온 특성은 코팅된 기재에 정전기 방지 특성을 부여할 수 있다. 게다가, 4차 암모늄 화합물 및 유기실란 화합물은 코팅된 기재에 내스크래치 특성을 부여할 수 있다.
- [0039] 이러한 구성에서, 향미생물성 층(122)은 터치 센서(110) 상에 머무르게 되는 미생물의 생존 및 성장을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 터치 센서(110)에 대한 손상을 최소화하거나 방지하여 터치 스크린 사용자에게 용이한 활

주 경험(easy glide experience)을 제공할 수 있다.

- [0040] 도 1b는 본 발명에 따른 다른 항미생물성 터치 센서(110)의 일 실시 형태를 나타낸다. 터치 센서(110)는, 예를 들어, 몇 개의 상이한 층으로 구성된, 투영 정전식(projected capacitive) 터치 스크린의 "투영 정전식" 컴퓨터 터치 패널과 같은 터치 감응 패널일 수 있다. 터치 센서(110)는 항미생물성 터치 패널(112)을 특징으로 한다.
- [0041] 터치 패널(112)은 전기 절연성 기재(114)를 포함한다. 절연성 기재(114)는, 예를 들어, 유리, 플라스틱, 또는 다른 투명한 매체로 구성될 수 있다.
- [0042] 패널(112)과 손가락 또는 스타일러스 사이의 접촉 지점을 확정하기 위해서 전도성 층(124)이 기재(114) 아래에 배치될 수 있다. 일부 실시 형태 (도시하지 않음)에서, 전도성 층(124)은 유전성 층이 사이에 배치된 복수의 전도성 층 (예를 들어, 전극들의 어레이)일 수 있다. 이러한 구성을 갖는 터치 센서가 미국 특허 출원 제 12/652,343호에 개시되어 있다.
- [0043] 터치 패널(112)은 내마모성을 제공하여 절연성 기재(114)를 보호하도록 절연성 기재(114) 위에 침착된 보호층(118)을 또한 포함할 수 있다. 보호층(118)은 메틸트라이에톡시실란, 테트라에틸오르토실리케이트, 아이소프로판올 및 물을 포함하는 조성물 (예를 들어, 용액)을 물품에 적용하여 형성되는 유기실록산의 층일 수 있다. 추가로, 또는 대안적으로, 보호층은 하드코트 재료 (예를 들어, 미국 특허 제7,294,405호의 실시예 1에 기재된 눈부심 방지 하드코트)를 포함할 수 있다.
- [0044] 터치 센서(110)에 접촉하는 물체의 에너지 소산을 감소시키기 위해, 본 발명에 따른 항미생물성 층(122)은 보호층(118)에, 또는 보호층(118)이 존재하지 않는 경우 심지어 직접적으로 절연성 기재(114)에, 또는 추가층(도시하지 않음)이 존재하는 경우 최외측 층에 커플링된다. 이러한 구성에서, 항미생물성 층(122)은 터치 센서(110) 상에 머무르게 되는 미생물의 생존 및 성장을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 터치 센서(110)에 대한 손상을 최소화하거나 방지하여 터치 스크린 사용자에게 용이한 활주 경험을 제공할 수 있다.
- [0045] 도 2는 터치 센서(210)의 다른 실시 형태를 나타낸다. 터치 센서(210)는, 도 1a와 유사한, 절연성 기재(214) 및 전도성 층(216)을 포함하는, 예를 들어, 미국 캘리포니아주 프리몬트 소재의 엘로 터치시스템즈(Elo TouchSystems)로부터 입수가 가능한, 저항식 컴퓨터 터치 패널(212)을 포함할 수 있다. 보호층(218)은, 전도성 층(216)과 보호층(218) 사이에 개재된 변형가능한 전도성 층(224)을 보호하고 지지하는 하드 코팅을 포함할 수 있다. 적합한 하드 코팅의 비제한적인 예에는 미국 특허 제7,294,405호의 실시예 1에 기재된 눈부심 방지 하드코트가 포함된다. 터치 센서(210)가 손가락 또는 스타일러스에 의해 접촉될 때, 변형가능한 전도성 층(224)이 압축되고 전도성 층(216)과 접촉하여 접촉 위치를 나타낸다. 항미생물성 층(222)은 보호층(218)에 적용된다.
- [0046] 도 3은 직사각형 터치 플레이트(370), 및 코너에 위치하며 터치 플레이트에 커플링된 진동 센서(360, 362, 364, 366)를 포함하는 진동-감지 터치 센서(350)의 일 실시 형태를 나타낸다. 예를 들어, 전자 디스플레이를 오버레이하는 시스템에 포함되는 경우, 의도된 터치 영역(380)이 사용자에게 노출되도록 남겨둔 채로 터치 센서(350)의 경계부(375)가 베젤에 의해 덮일 수 있다. 점선(390)은 경계 영역(375)과 의도된 터치 영역(380)을 구분하여 나타내는 데 사용된다. 점선(390)은 임의의 표시이며, 그렇게 표시된 영역 바깥의 터치를 감지할 수 없다는 것을 반드시 나타내는 것은 아니다. 반대로, 점선(390)은 전체 터치 플레이트 또는 그의 일부 부분 또는 부분들을 포함할 수 있는, 터치 입력이 일어날 것으로 의도되거나 예상되는 영역을 단순히 표시한다. 본 명세서에서, 의도된 터치 영역을 표시하는 데 점선이 사용되는 경우, 이러한 방식으로 사용된다. 본 발명의 항미생물성 층(도시하지 않음)은 진동-감지 터치 센서(350)의 터치 영역(380)의 표면에 직접적으로 또는 간접적으로 적용될 수 있다. 간접 적용의 예에는 항미생물성 층을 중합체 필름의 한쪽 면에 적용하고 감압 접착제를 필름의 다른 쪽 면에 적용한 다음, 필름의 접착제 면을 진동-감지 터치 센서의 터치 영역에 적용하는 것이 포함된다.
- [0047] 도 3에는 터치 플레이트가 직사각형으로 도시되어 있지만, 어떤 임의적인 형상도 가능하다. 터치 플레이트는 유리, 아크릴, 폴리카보네이트, 금속, 목재, 또는 터치 플레이트에 대한 터치 입력에 의해 야기되거나 변경될 수 있고 진동 센서에 의해 감지될 수 있는 진동을 전파할 수 있는 임의의 다른 재료일 수 있다. 터치 플레이트 상의 2차원에서 터치 위치를 검출하기 위하여, 3개 이상의 진동 센서가 사용될 수 있으며, 이들은 일반적으로 터치 플레이트의 주변부에 위치하지만 다른 위치가 사용될 수 있다. 편의상, 여분으로, 또는 다른 이유로, 예를 들어, 도 3에 나타낸 바와 같이, 직사각형 터치 플레이트의 각각의 코너에 하나씩, 4개 이상의 진동 센서를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 진동 센서는 터치, 예를 들어, 굽힘과 진동에 의해 야기되거나 영향을 받는, 터치 플레이트에서 진동을 검출할 수 있는 임의의 센서일 수 있다.
- [0048] 압전성 재료가 예시적인 진동 센서를 제공할 수 있다. 진동 센서는 접착제, 땀납, 또는 다른 적합한 재료를 사

용하여 터치 플레이트에 기계적으로 커플링될 수 있다. 컨트롤러 전자장치(도시하지 않음)와의 통신을 위해 전도성 트레이스 또는 와이어 (도시하지 않음)가 각각의 진동 센서에 접속될 수 있다. 예시적인 진동-감지 터치 센서, 그의 작동, 그의 구성요소, 및 센서 상에서의 그의 레이아웃이 공히 양도된 미국 특허 출원 공개 제 2004/0233174호 및 미국 특허 출원 공개 제2005/0134574호에 개시되어 있다.

[0049] 항미생물성 코팅:

[0050] 본 발명은 규산질 기재 상에 항미생물성 코팅을 제공한다. 항미생물성 코팅은 적합한 용매 (예를 들어, 유기 용매)에서, 둘 이상의 화학적 기를 포함하는 화합물을 반응시켜 형성되는데, 각각의 기는 코팅에서 하나 이상의 기능적 목적 (예를 들어, 항미생물성 활성, 규산질 기재에 대한 커플링, 내스크래치성, 다른 화합물에 대한 커플링, 및/또는, 존재한다면, 중합체 성분에 대한 커플링)에 기여한다.

[0051] 항미생물성 활성은, 예를 들어, JIS-Z 2801 (일본 산업 표준; 일본 표준 협회(Japanese Standards Association)); 일본 도쿄 소재)과 같은, 표준화된 항미생물성 내성 시험을 사용하여 시험될 수 있다. 코팅은 내스크래치 특성을 추가로 가질 수 있다. 본 발명의 코팅의 내스크래치 특성은 ASTM 시험 방법 D 7027.26676을 사용하여 시험될 수 있다.

[0052] 본 발명의 코팅 조성물은, 예를 들어, 화합물 및, 선택적으로, 중합체 성분의 분산물을 제조하거나 가용화하는, 임의의 적합한 용매 (예를 들어, 아이소프로필 알코올과 같은 유기 용매)를 포함하는 제1 조성물로 제조된다. 적합한 용매는 비등점이 약 200°C 이하이고, 용매 특성을 사실상 저하시키지 않으면서 적은 부분 (<10%, w/w)의 산성화된 물과 혼합될 수 있다. 산성화된 물을 용매에 첨가하는 것은 실란 기의 완전한 가수분해를 촉진하며, 이는 결국 제1 조성물 및/또는 기재에서 실란화 성분들 (예를 들어, 실란화 4차 암모늄 화합물, 유기실란 화합물, 실란화 항미생물성 중합체) 사이의 -Si-O-Si- 결합의 형성을 최적화시킨다. 이는 기재 상의 항미생물성 코팅의 개선된 내구성을 야기할 수 있다. 바람직하게는, 용매 인화점은 100°C 이하이다. 적합한 유기 용매의 비제한적인 예에는 알코올 (예를 들어, 아이소프로필 알코올, 메탄올), MEK, 아세톤, DMF, DMAC (다이메틸 아세트 아미드), 에틸 아세테이트, THF 등이 포함된다. 항미생물성 코팅의 성분들은 용매와 혼합되고 본 명세서에 기재된 임의의 적합한 기재 상에 코팅된다.

[0053] 접착 촉진제:

[0054] 본 발명에 따른 항미생물성 코팅을 제조하는 방법의 임의의 실시 형태에서, 하나 이상의 접착 촉진제가 공정에 사용될 수 있다. 임의의 실시 형태에서, 접착 촉진제는 항미생물성 성분 (예를 들어, 4차 암모늄 실란 화합물)과 함께, 본 명세서에 기재된 제1 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 접착 촉진제는 Si-O-Si 결합 및 이탈기 (예를 들어, 알콕시 기)를 형성하도록 반응할 수 있는 실란 기를 갖는 유기실란 화합물을 포함한다.

[0055] 접착 촉진제는 다른 유기실란 화합물 (예를 들어, 미반응 4차 암모늄 실란 화합물), 유기실란-함유 항미생물성 중합체, 및/또는 규산질 기재 (예를 들어, 유리)와 Si-O-Si 결합을 형성할 수 있다. 유리하게는, 접착 촉진제는 항미생물성 성분의 개선된 접착성을 촉진한다. 게다가, 접착 촉진제는 항미생물성 화합물 (및 존재한다면, 항미생물성 중합체)과 기재 사이의 공유 결합의 개수를 증가시킴으로써 항미생물성 코팅의 개선된 내구성을 촉진한다.

[0056] 적합한 접착 촉진제의 비제한적인 예에는 N-2(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-부틸리덴)프로필아민, 및 N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실란이 포함된다. 본 발명의 관점에서, 다른 적합한 접착 촉진제가 당업자에게 명백할 것이다.

[0057] 다른 적합한 접착 촉진제가 미국 특허 출원 공개 제2008/0064825호에 개시되어 있다. 예를 들어, 아미노-치환된 유기실란 에스테르 (예를 들어, 알콕시 실란)가 바람직한 접착 촉진제이다. 본 발명의 항미생물성 물품은 아미노-치환된 유기실란 에스테르 또는 에스테르 등가물과, 실란 에스테르 또는 에스테르 등가물과 조합적으로 반응성인 복수의 극성 작용기를 갖는 항미생물성 중합체를 반응시켜 제조할 수 있다. 아미노-치환된 유기실란 에스테르 또는 에스테르 등가물은 규소 원자 상에 적어도 하나의 에스테르 또는 에스테르 등가물 기, 바람직하게는 2개, 또는 더욱 바람직하게는 3개의 기를 갖는다. 에스테르 등가물은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 실란 아미드 (RNR'Si), 실란 알카노에이트 (RC(O)OSi), Si-O-Si, SiN(R)-Si, SiSR 및 RCONR'Si와 같은 화합물이 포함된다. 이러한 에스테르 등가물은 또한 에틸렌 글리콜, 에탄올아민, 에틸렌다이아민 및 이들의 아미드로부터 유도되는 것들과 같이 환형일 수 있다. R 및 R'는 본 명세서의 "에스테르 등가물" 정의에서와 같이 정의된다.

- [0058] 3-아미노프로필 알콕시실란은 가열 시에 고리화되는 것으로 잘 알려져 있으며, 이러한 RNHSi 화합물이 본 발명에 유용할 것이다. 바람직하게는, 아미노-치환된 유기실란 에스테르 또는 에스테르 등가물은, 결합을 방해할 수 있는 계면에서의 잔기의 이탈을 방지하도록 메탄올로서 쉽게 휘발되는 메톡시와 같은 에스테르 기를 갖는다. 아미노-치환된 유기실란은 적어도 하나의 에스테르 등가물을 가져야만 하며; 예를 들어, 이는 트라이알콕시실란일 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 아미노-치환된 유기실란은 화학식: ZNH-L-SiX'X''X'''을 가질 수 있으며, 여기서, Z는 수소, 알킬, 또는 아미노-치환된 알킬을 포함하는 치환된 알킬이고; 여기서, L은 2가 직쇄 C1-12 알킬렌이거나, 또는 C3-8 사이클로알킬렌, 3원 내지 8원 고리 헤테로사이클로알킬렌, C2-12 알케닐렌, C4-8 사이클로알케닐렌, 3원 내지 8원 고리 헤테로사이클로알케닐렌 또는 헤테로아릴렌 단위를 포함할 수 있다. L에는 하나 이상의 2가 방향족기 또는 헤테로방향족기가 개재될 수 있다. 방향족기는 헤테로방향족을 포함할 수 있다. 헤테로원자는 바람직하게는 질소, 황, 또는 산소이다. L은 선택적으로 C1-4 알킬, C2-4 알케닐, C2-4 알키닐, C1-4 알콕시, 아미노, C3-6 사이클로알킬, 3원 내지 6원 헤테로사이클로알킬, 모노사이클릭 아릴, 5원 내지 6원 고리 헤테로아릴, C1-4 알킬카르보닐옥시, C1-4 알킬옥시카르보닐, C1-4 알킬카르보닐, 포르밀, C1-4 알킬카르보닐아미노, 또는 C1-4 아미노카르보닐로 치환된다. L에는 추가로 선택적으로 -O-, -S-, -N(Rc)-, -N(Rc)-C(O)-, -N(Rc)-C(O)-O-, -O-C(O)-N(Rc)-, -N(Rc)-C(O)-N(Rd)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, 또는 -O-C(O)-O-가 개재된다. 각각의 Rc 및 Rd는, 독립적으로, 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시알킬, 아미노알킬 (1차, 2차, 또는 3차), 또는 할로알킬이고; 각각의 X', X'' 및 X'''은 C1-18 알킬, 할로젠, C1-8 알콕시, C1-8 알킬카르보닐옥시, 또는 아미노기이되, 단, X', X'', 및 X''' 중 적어도 하나는 불안정(labile) 기이다. 더욱이, X', X'' 및 X''' 중 임의의 2개 또는 전부는 공유 결합을 통해 연결될 수 있다. 아미노기는 알킬아미노기일 수 있다. 아미노-치환된 유기실란의 예에는 3-아미노프로필트라이메톡시실란 (실퀘스트(SILQUEST) A-1110), 3-아미노프로필트라이에톡시실란 (실퀘스트 A-1100), 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트라이메톡시실란 (실퀘스트 A-1120), 실퀘스트 A-1130, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란 (실퀘스트 A-2120), 비스-(γ-트라이에톡시실릴프로필)아민 (실퀘스트 A-1170), N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이부톡시실란, 6-(아미노헥실아미노프로필)트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이에톡시실란, p-(2-아미노에틸)페닐트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 올리고머성 아미노실란, 예를 들어, 다이아실란(DYNASYLAN) 1146, 3-(N-메틸아미노)프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸에톡시실란이 포함된다.
- [0060] 추가적인 "전구체" 화합물, 예를 들어, 비스-실릴 우레아 $[\text{RO}]_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{NR}]_2\text{C}=\text{O}$ 가 또한 처음의 열적 분해에 의해 아민을 유리하는 아미노-치환된 유기실란 에스테르 또는 에스테르 등가물의 예이다. 아미노실란의 양은, 작용성 중합체에 대해 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.03 중량% 내지 3 중량%, 및 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%이다.
- [0061] 일부 실시 형태에서, 접착 촉진제는, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 4차 암모늄 화합물 및, 선택적으로, 유기실란 화합물을 포함하는 코팅 혼합물에 첨가할 수 있고, 본 명세서에 개시된 바와 같이, Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하는 조건 하에서 기재 (예를 들어, 유리 기재)와 접촉시킬 수 있다. 코팅 혼합물은, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 적합한 기재와 접촉시킬 수 있다. 따라서, 접착 촉진제의 실란기가 임의의 실란화된 화합물 (선택적으로 중합체 구조물의 성분일 수 있는) 다른 실란화된 화합물 또는 기재에 연결할 수 있다.
- [0062] 일부 실시 형태에서, 접착 촉진제는, 제1 4차 암모늄 성분을 포함하는 제1 펜던트기, 비극성 성분을 포함하는 제2 펜던트기, 및 후속하여, 유기실란 또는 유기실란 에스테르 성분을 포함하는 제3 펜던트기를 포함하는 복수의 펜던트기를 갖는 중합체를 포함하는 코팅 혼합물에 첨가될 수 있다. 코팅 혼합물은, 본 명세서에 기재된 바와 같이, Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하는 조건 하에서 적합한 기재와 접촉시킬 수 있다.
- [0063] 대안적인 실시 형태에서, 하나 이상의 접착 촉진제를 유기 용매에 용해시키고 본 명세서에 기재된 바와 같은 적합한 제1 기재 (예를 들어, 유리) 상에 코팅하여 제1 코팅을 형성할 수 있다. 증발에 의한 용매의 제거 후에, 제1 기재는 그에 코팅된 접착 촉진제의 층 (즉, "프라이어 층" 또는 "접착 촉진" 층)을 추가로 포함한다. 후속하여, 유기 용매 중에 본 발명의 임의의 항미생물성 코팅 조성물을 포함하는 조성물 (예를 들어, 용액)을 제1

기재의 프라이머 층 상에 코팅할 수 있다. 증발에 의한 용매의 제거 후에, 제1 기재는 이제 2개의 층, "프라이머 층" 및 항미생물성 중합체 층을 포함한다. 이제 2개의 코팅 층을 포함하는 제1 기재를 (예를 들어, 약 120℃로 약 3분 내지 약 15분 동안) 가열하여 Si-O-Si 결합의 형성을 촉진할 수 있으며, 그에 의해, 코팅 혼합물의 실란화된 성분이 제1 기재에 공유적으로 커플링된다. 대안적인 실시 형태에서, 제1 조성물을 코팅된 제1 기재와 접촉시키기 전에 Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하는 조건 하에서 접착 촉진제를 포함하는 프라이머 층을 가열할 수 있다.

[0064] 촉매:

[0065] 본 발명에 따른 항미생물성 코팅을 제조하는 방법의 임의의 실시 형태에서, 하나 이상의 촉매가 공정에서 사용될 수 있다. 적합한 촉매는 Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하는 임의의 화합물을 포함한다. 적합한 촉매의 비제한적인 예에는 산 (예를 들어, 유기산), 염기 (예를 들어, 유기 염기), 주석 옥토에이트 및 1,8-다이아자바이사이클로로운테센 (DBU)이 포함된다. 임의의 실시 형태에서, 촉매는 항미생물성 성분 및, 존재한다면, 접착 촉진제와 함께, 본 명세서에 기재된 제1 조성물에 첨가될 수 있다.

[0066] 사용 중에, 촉매는 본 명세서에 기재된 제1 조성물, 제2 조성물, 제1 혼합물 및/또는 제2 혼합물에 용해될 수 있다. 전형적으로, 임의의 코팅 조성물 중 촉매의 최종 농도는 비교적 낮다 (예를 들어, 약 0.04 중량%임). 당업자는 촉매의 농도가, 코팅의 광학 특성 (예를 들어, 색상)을 실질적으로 방해하고/하거나 코팅 혼합물의 저장수명을 방해하는 것을 피하면서, 가교결합 반응을 촉매하기에 충분히 높아야 함을 알 것이다.

[0067] 기재 및 물품:

[0068] 본 발명의 항미생물성 층은 다양한 규산질 기재에 적용될 수 있다. 유용한 기재는, 예를 들어, 유리, 유리 코팅, 및 규산질 세라믹 재료와 같은 규산질 재료를 포함한다.

[0069] 기재는 (예를 들어, 물품의 부품, 일부분, 또는 전부로서) 다양한 유용한 물품을 제작하는 데 사용될 수 있다. 물품은 일상적인 사용 동안 미생물학적으로 오염된 물건과 고의로 또는 우연히 접촉할 수 있는 다양한 표면을 포함한다. 물품은, 예를 들어, 전자 디스플레이 (예를 들어, 컴퓨터 터치 스크린)를 포함한다. 적합한 물품은 식품 가공 환경 (예를 들어, 식품 가공실, 식품 가공 장치, 식품 가공 작업대) 및 건강 케어 환경 (예를 들어, 환자 케어실, 환자 케어 작업대)에서 찾아볼 수 있다.

[0070] 항미생물성 코팅 물품의 제조 방법

[0071] 본 발명은 본 발명의 항미생물성 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 방법을 제공한다. 유기 용매 중에 적어도 하나의 항미생물성 성분을 포함하는 용액 (즉, 반응 혼합물)을 기재와 접촉시킬 수 있다. 용매를 증발시켜 내구성 항미생물성 코팅을 기재 상에 남길 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재를 접촉 단계 전에 및/또는 중에 가열하여 용매의 증발을 가속할 수 있다. 바람직하게는, 항미생물성 층, 또는 항미생물성 코팅 조성물이 코팅되는 기재의 구성요소의 기능 (예를 들어, 항미생물성 활성, 내스크래치성)을 저하시키지 않는 온도로 기재를 가열한다. 중합체 조성물을 유리 기재 상에 접촉시키는 데 적합한 온도는 실온 내지 약 120℃이다. 당업자는 더 높은 온도가 중합체 조성물로부터의 유기 용매의 더 빠른 제거를 촉진할 것임을 알 것이다.

[0072] 일부 실시 형태에서, 항미생물성 성분을 유기 용매 중에 1 중량% 내지 약 20 중량%의 최종 농도로 희석한 후에, 희석된 용액을 사용하여 항미생물성 코팅 조성물을 기재 상에 코팅할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 항미생물성 성분을 유기 용매 중에 1 중량% 내지 약 5 중량%의 최종 농도로 희석한 후에, 희석된 용액을 사용하여 항미생물성 코팅 조성물을 기재 상에 코팅한다. 중합체를 희석하기에 적합한 유기 용매는 인화점이 150℃ 미만이고, 에테르, 케톤, 에스테르 및 알코올, 예를 들어, 아이소프로필 알코올을 포함한다.

[0073] 도면을 다시 참조하면, 도 4는 본 발명에 따른 코팅 물품을 제조하는 방법의 일 실시 형태를 나타낸다. 이러한 방법은 유리 또는 규산질 표면에 적용된 항미생물성 코팅의 특히 높은 내구성을 야기할 수 있다. 본 방법은 제1 기재에 규산질 층을 적용하는 선택적인 단계(450)를 포함한다. 제1 기재는 규산질 층이 적용될 수 있는, 본 명세서에 기재된 임의의 적합한 기재일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 기재는 유리-코팅된 중합체 필름 또는 다이아몬드-유사 유리 재료일 수 있다. 규산질 층은 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 제1 기재에 적용될 수 있다. 기재에 규산질 층을 적용하는 비제한적인 예는 미국 특허 제7,294,405호의 실시예 1에 기재되어 있으며; 상기 특허에서는, 눈부심 방지 하드코트 규산질 층이 유리 기재에 적용된다.

[0074] 본 방법은 제1 기재를 준비하는 단계(452)를 추가로 포함한다. 제1 기재는 유리 층, 항열성 기재 (예를 들어, 금속) 상의 유리 코팅, 또는 유리 입자와 같은 규산질 재료를 포함할 수 있다. 제1 기재는, 예를 들어, 물 및

유기 잔류물 (예를 들어, 탄화수소, 지질, 오일, 유기 용매)과 같은 휘발성 표면 불순물을 제거하기에 적합한 충분한 기간 동안 그리고 충분한 온도에서의 열처리에 의해 준비될 수 있다. 숙련자는 상기 처리가 휘발성 표면 불순물을 기재로부터 제거하기에 적합하게 하는 것이 시간 및 온도 둘 모두의 조합임을 알 것이다.

- [0075] 기재를 준비하는 데 적합한 열처리는 규산질 기재를 약 475 내지 약 550°C의 온도에 노출시키는 것을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 열처리는 적어도 약 3분 이상 지속된다. 일부 실시 형태에서, 열처리는 약 3분 내지 약 10분 동안 지속된다. 일부 실시 형태에서, 열처리는 약 6분 내지 약 10분 동안 지속된다.
- [0076] 다른 적합한 열처리는, 예를 들어, 규산질 기재를 약 130°C의 온도에 약 30분 동안 노출시키는 것을 포함한다. 예를 들어, 비교적 두꺼운 (예를 들어, 약 2 mm 이상의) 규산질 기재는 약 475 내지 약 550°C로 가열할 수 있다. 특히, 기재를 약 100°C 내지 약 150°C로 20분 내지 60분 동안 가열하는 것이 항미생물성 성분과 기재 사이의 결합을 개선할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 항미생물성 코팅 조성물을 적용하기 얼마 전에 기재를 가열하는 것이 (예를 들어, 코팅의 내구성에 의해 측정 시) 코팅과 기재 사이의 개선된 결합을 야기한다. 개선된 결합은 기재 상의 항미생물성 층의 유의하게 더 큰 내구성을 야기할 수 있다. 이는, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 지우개 시험(Eraser Test)을 사용하여 입증할 수 있다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 가열에 의한 기재의 전처리는 기재 (예를 들어, 규산질 재료)의 표면 상에 존재하는 여분의 수분을 제거하고, 표면 실란 기가 항미생물성 코팅 조성물의 유기실란 기와 더 잘 반응할 수 있게 하는 것으로 여겨진다.
- [0077] 이론에 의해 구애됨이 없이, 열처리는 규산질 재료의 표면으로부터 물 및 기타 불순물 (예를 들어, 유기 잔류물)을 제거하여, 이를 실란 화합물과 더욱 반응성으로 만드는 것으로 여겨진다.
- [0078] 본 방법은, 선택적으로 항미생물성 중합체 (예를 들어, 미국 특허 출원 제61/348,157호에 개시된 항미생물성 중합체), 및 액정 실란 (예를 들어, 수직배향(homeotropic) 액정 실란)을 포함할 수 있는, 유기실란 (예를 들어, 항미생물성 유기실란)을 포함하는 제1 조성물을 제1 기재와 접촉시키는 단계(454)를 추가로 포함한다. 적합한 다이아몬드-유사 유리 재료가 미국 특허 제6,696,157호; 제6,015,597호; 및 제6,795,636호와; 미국 특허 출원 공개 제2008/196664호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 조성물은 항미생물성 4차 암모늄 기를 유기실란 성분으로서 포함한다.
- [0079] 일부 실시 형태에서, 상대적으로 적은 부분 (예를 들어, 3%)의 용매가 산성화된 물을 포함한다. 항미생물성 코팅 조성물 중의 산성화된 물은 실란 기들 사이의 결합의 형성을 추가로 촉진할 수 있다.
- [0080] 제1 조성물은, 예를 들어, 와이핑(wiping), 브러싱(brushing), 딥 코팅(dip coating), 커튼 코팅(curtain coating), 그라비아 코팅, 키스 코팅(kiss coating), 스펀 코팅, 및 스프레이와 같이, 본 기술 분야에 공지된 다양한 공정을 사용하여 기재에 적용될 수 있다.
- [0081] 제1 조성물을 기재와 접촉시키는 단계는, Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하는 조건 하에서 제1 조성물을 접촉시키는 것을 추가로 포함한다. 당업자는 제1 조성물의 용매가 증발하는 동안에 및 후에, 제1 조성물의 성분들이 서로 및/또는 규산질 기재와 반응하여 Si-O-Si 결합을 형성하기 시작할 것임을 알 것이다. 이러한 반응은 주위 온도 (약 23°C)에서 비교적 천천히 진행될 것이다. 기재를 가열하는 것은 항미생물성 코팅 조성물 중의 실란 기와 제1 기재의 표면 상의 실란 기 사이의 가교결합성 공유 결합의 형성을 촉진할 것이다. 따라서, 소정의 바람직한 실시 형태에서, Si-O-Si 결합의 형성은 코팅된 기재를 승온에 노출시키는 선택적인 단계(456)에 의해 가속될 수 있다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 다른 힘 (예를 들어, 소수성 상호작용, 접착)이 또한 제1 기재에 대한 항미생물성 코팅 조성물의 성분들의 커플링을 촉진할 수 있다.
- [0082] 일반적으로, 제1 기재를 더 높은 온도로 가열하면서 제1 조성물과 접촉시키면, 용매를 증발시키는 데에 그리고 항미생물성 성분을 제1 기재에 결합시키는 데에 더 짧은 시간이 필요할 것이다. 그러나, 접촉 단계는 실록산 결합이 분해되는 온도 미만에서 수행되어야 한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 접촉 단계는 대략 주위 온도 (20 내지 25°C)에서 약 10분 내지 약 24시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접촉 단계는 약 130°C에서 약 30초 내지 약 3분 동안 수행될 수 있다.
- [0083] 접촉 단계(454) 및 가열 단계(456)를 위한 조건은 기재 상의 항미생물성 코팅의 특성에 유의미하게 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 실온에서 24시간 동안 접촉시킨 ("경화시킨") 항미생물성 코팅 조성물은 약 130°C에서 약 3분 동안 경화시킨 항미생물성 코팅 조성물보다 현저히 더 소수성일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 코팅의 소수성은 기재 상에 코팅된 항미생물성 층의 내구성과 상호관련된다.
- [0084] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 기재에 대한 코팅의 계면 접착을 추가로 개선하기 위해 가열 또는 IR 플라즈마, E-빔을 포함하는 조사에 의한 코팅의 사후 처리 (도시하지 않음)를 선택적으로 포함한다. 접촉 단계(454) 동안

제1 기재가 가열되는 경우, 본 방법은 기재를 냉각하는 단계 (도시하지 않음)를 포함할 수 있다. 전형적으로, 기재는 실온으로 냉각된다.

[0085] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 선택적으로 제1 기재를 제2 기재에 커플링하는 단계(458)를 포함한다. 단계 (454) 전에 또는 단계(456) 후에 제1 기재를 제2 기재에 커플링할 수 있다. 제2 기재는 본 명세서에 기재된 임의의 적합한 기재일 수 있다. 예를 들어, 제1 기재는 중합체 필름일 수 있는데, 필름의 하나의 주표면 상에 접착제 층이 코팅될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 향미생물성 층은 필름의 제1 주표면에 적용될 수 있고 접착제는 필름의 반대쪽 주표면에 적용될 수 있다. 따라서, 하나의 주표면 상에 향미생물성 층을 갖고 다른 주표면 상에 접착제 층을 갖는 필름은 후속적으로 접착제 층을 통해, 예를 들어, 유리 또는 중합체 기재와 같은 제2 기재에 커플링될 수 있다.

[0086] 본 발명의 향미생물성 코팅 조성물을 적용하기 전에 규산질 층 또는 기재를 전처리하는 것이 향미생물성 성분과 기재 (예를 들어, 규산질 재료) 사이의 결합을 개선할 수 있다는 것에 주목하여야 한다. 규산질 층 또는 기재의 전처리는, 예를 들어, 층 또는 기재를 휘발성 용매 (예를 들어, 아이소프로필 알코올)에 침지하는 것 및/또는 층 또는 기재를 휘발성 용매로 와이핑하는 것을 포함할 수 있다. 선택적으로, 용매는, 예를 들어, 수산화칼륨과 같은 염기성 화합물의 용액을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용매는 염기성 화합물의 용액으로 포화될 수 있다.

[0087] 임의의 상기 실시 형태(도시하지 않음)에서, 본 방법은 제1 기재를 제1 조성물과 접촉시키기 전에 접착 촉진제를 포함하는 제2 조성물로 제1 기재를 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 제1 기재는 본 명세서에 개시된 임의의 규산질 기재일 수 있다. 접착 촉진제는 본 명세서에 개시된 임의의 접착 촉진제일 수 있다. 선택적으로, 제2 조성물은 본 명세서에 개시된 바와 같은 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 접착 촉진제를 유기 용매에 용해시키고 본 명세서에 기재된 바와 같은 적합한 제1 기재 (예를 들어, 유리)에 코팅하여 제1 코팅을 형성한다. 증발에 의한 용매의 제거 후에, 제1 기재는 그에 코팅된 접착 촉진제의 층 (즉, "프라이머 층" 또는 "접착 촉진" 층)을 추가로 포함한다. 후속하여, 적합한 용매 중에 본 발명의 임의의 향미생물성 코팅 조성물을 포함하는 조성물을 제1 기재의 프라이머 층 상에 코팅할 수 있다. 증발에 의한 용매의 제거 후에, 제1 기재는 이제 2개의 층, "프라이머 층" 및 향미생물성 조성물 층을 포함한다. 이제 2개의 코팅 층을 포함하는 제1 기재를, 본 명세서에 개시된 바와 같이, Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하도록 처리할 수 있다 (예를 들어, 약 120°C로 약 3분 내지 약 15분 동안 가열할 수 있다). 대안적인 실시 형태에서, 접착 촉진제를 포함하는 프라이머 층을, Si-O-Si 결합의 형성을 촉진하도록 처리 (예를 들어, 가열 또는 "경화")한 후에, 경화된 프라이머 층을 포함하는 제1 기재와 제1 조성물을 접촉시킬 수 있다.

[0088] 실시 형태

[0089] 실시 형태 A는

[0090] 규산질 기재를 열처리하는 단계;

[0091] 4차 암모늄 화합물 및 유기실란 화합물을 포함하는 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 단계를 포함하며;

[0092] 상기 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 단계는 규산질 기재를 열처리한 후 4시간 이내에 제1 조성물과 규산질 기재를 접촉시키는 것을 포함하는, 코팅 물품을 제조하는 방법이다.

[0093] 실시 형태 B는, 제1 조성물이 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 실시 형태 A의 방법이다.

[0094] 실시 형태 C는, 제1 조성물이 촉매를 추가로 포함하는, 실시 형태 A 또는 실시 형태 B의 방법이다.

[0095] 실시 형태 D는, 제1 조성물이 물을 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 방법이다.

[0096] 실시 형태 E는, 물이 산성화된 물을 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 방법이다.

[0097] 실시 형태 F는, 4차 암모늄 화합물이 N,N-다이메틸-N-(3-(트라이메톡시실릴)프로필)-1-옥타데칸아미늄 클로라이드를 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 방법이다.

[0098] 실시 형태 G는, 유기실란 화합물이 3-클로로프로필트라이메톡시실란을 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 방법이다.

[0099] 실시 형태 H는, 제1 조성물이

[0100] 제1 4차 암모늄 성분을 포함하는 제1 펜던트 기;

- [0101] 비극성 성분을 포함하는 제2 펜던트 기; 및
- [0102] 제1 유기실란 성분을 포함하는 제3 펜던트 기를 포함하는 복수의 펜던트 기를 갖는 항미생물성 중합체를 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 방법이다.
- [0103] 실시 형태 I는,
- [0104] 용매 중에 접착 촉진제를 포함하는 제2 조성물을, 접착 촉진제와 규산질 기재 사이에 공유 결합을 형성하기에 적합한 조건 하에서, 규산질 기재와 접촉시키는 단계를 추가로 포함하며;
- [0105] 상기 제2 조성물을 규산질 기재와 접촉시키는 단계는 제1 조성물을 규산질 기재와 접촉시키기 전에 일어나는, 실시 형태 A 내지 실시 형태 H중 어느 하나의 방법이다.
- [0106] 실시 형태 J는
- [0107] 표면을 포함하는 규산질 기재;
- [0108] 상기 표면 상에 코팅되며 접착 촉진제를 포함하는 제1 층; 및
- [0109] 제1 층 상에 코팅되며 4차 암모늄 화합물 및 유기실란 화합물을 포함하는 제2 층을 포함하는 물품이다.
- [0110] 실시 형태 K는, 제1 및 제2 층이 촉매를 추가로 포함하는, 실시 형태 J의 물품이다.
- [0111] 실시 형태 L은, 접착 촉진제가 3-트리아에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리아에톡시실란, 및 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필-트리아에톡시실란, 3-아미노프로필트리아에톡시실란, 3-아미노프로필트리아에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리아에톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리아에톡시실란, (아미노에틸아미노메틸) 페네틸트리아에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 비스-(γ -트리아에톡시실릴프로필) 아민, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리아부톡시실란, 6-(아미노헥실아미노프로필)트리아에톡시실란, 4-아미노부틸트리아에톡시실란, 4-아미노부틸트리아에톡시실란, p-(2-아미노에틸) 페닐트리아에톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 테트라에톡시실란 및 이의 올리고머, 메틸트리아에톡시실란 및 이의 올리고머, 올리고머성 아미노실란, 6,3-(N-메틸아미노)프로필트리아에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리아에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실란, 및 3-아미노프로필다이메틸에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 J 또는 실시 형태 K의 물품이다.
- [0112] 본 발명을 하기 비제한적인 실시예를 참고로 하여 추가로 예시할 것이다. 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않으면 중량부로 표현된다.
- [0113] 실시예
- [0114] 본 발명은, 본 발명의 범주 내에 있는 많은 변형 및 변경이 당업자에게는 명백할 것이기 때문에 단지 예시로서 의도된 하기의 실시예에서 더욱 상세하게 설명된다. 달리 언급하지 않는 한, 하기의 실시예에서 기재되는 모든 부, 백분율 및 비는 중량을 기준으로 한 것이며, 실시예에서 사용된 모든 시약은 후술하는 화학약품 공급처로부터 획득하거나 입수 가능한 것이며 종래의 기술에 의해 합성될 수 있다.
- [0115] 하기 실시예에 사용된 시약의 목록이 하기 표 1에 나타나 있다.

[0116] [표 1]

약어	화학명	공급처
A-174	메타크릴로일프로필 트라이메톡시 실란	알드리치(Aldrich); 미국 위스콘신주 밀워키 소재
AA	아크릴산	바스프(BASF); 미국 뉴저지주 플로렐 소재
A1120	N(베타-아미노에틸) 감마-아미노프로필트라이메톡시실란	신에츠(ShinEtsu); 미국 오하이오주 아크론 소재
AEM5700	메탄올 중 3-(트라이메톡시실릴)-프로필다이메틸옥타데실 암모늄 클로라이드 (유기실란 액정) 및 클로로프로필트라이메톡시실란 (유기실란)의 혼합물	아에기스 인바이론멘탈(Aegis Environmental); 미국 미시간주 미들랜드 소재
BHT	2,6-다이-tert-4-메틸 페놀	알드리치; 미국 위스콘신주 밀워키 소재
C ₁₆ H ₃₃ Br	1-브로모헥실 데칸	캠투라 코포레이션(Chemtura Corporation); 미국 앨라배마주 베이 미네트 소재
DMAEA	다이메틸아미노에틸 아크릴레이트	시바(CIBA); 미국 조지아주 마리에타 소재
DMAEA-C16Br	다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 C16 브로마이드	실시에 2 참조
EtOAc	에틸 아세테이트	제이.티. 베이커(J.T. Baker); 미국 텍사스주 오스틴 소재
EtOH	에탄올	제이.티. 베이커; 미국 텍사스주 오스틴 소재
HEMA	하이드록시에틸 메타크릴레이트	사이로 인더스트리즈(Cyro Industries); 미국 뉴저지주 파시파니 소재
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	사토머 유에스에이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC); 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재
IPA	아이소프로필 알코올	브이더블유알(VWR); 미국 텍사스주 휴스턴 소재
MEHQ	4-메톡시페놀	알파 에이사(Alfa Aesar); 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재
NHMAc	N-(하이드록시메틸)-아크릴아미드	알드리치; 미국 위스콘신주 밀워키 소재
NVP	N-비닐피롤리딘	아이에스피 케미칼스, 인크(ISP Chemicals, Inc.); 미국 캘리포니아주 캘버리 시티 소재

[0117]

[0118] 실시예 1.

[0119] 코팅된 유리 기재에 대한 물리적 시험 방법.

[0120] ASTM 시험 방법은 ASTM 인터내셔널 (미국 펜실베이니아주 웨스트 콘쇼호켄 소재)에 의해 간행되어 있다. 코팅된 유리 기재를 다양한 물리적 특성에 대해 시험하였다. ASTM D7334.7606 시험 방법을 사용하여 탈이온수의 방울의 접촉각을 측정하여 코팅된 표면의 소수성을 시험하였다. 모스 경도 펜(Moh's hardness pen)을 사용하여 1000 g의 일정한 하중으로 ASTM D7027-05 시험 ("스크래치 시험")을 사용하여, 코팅된 표면의 내스크래치성을 시험하였다. 1000 g 하중에 의해 스크래치를 야기하지 않은 최대 경도 펜으로서 결과를 보고한다. 독일 게레트스리드 소재의 비와이케이-가드너 게엠베하(BYK-Gardner GmbH)로부터의 헤이즈 가드 플러스(Haze Gard Plus) 측정기에서 ASTM D1003을 사용하여, 중합체 코팅된 유리 기재의 투과 탁도(transmitted haze) 및 투과율을 측정하였고, 투과율은 샘플을 투과하는 광의 퍼센트로서 보고한다. 0% (흑색 커버) 표준물 및 비와이케이-가드너에

의해 제공된 77.8%의 투명도 표준물 (카탈로그 번호 4732)을 사용하여 보정된 비와이케이-가드너 헤이즈 가드 플러스 장치를 사용하여 투명도를 측정하였다. 시험 방법 ASTM E430에 따라 반사 탁도(Reflected Haze)를 측정한다. ASTM D523 시험 방법을 사용하여 20° 및 60° 에서의 광택(gloss)을 비와이케이 광택 측정기에서 측정하였다.

[0121] 1980년 8월 22일자, 광학 광택 요소의 코팅에 대한 미국 군사 사양서 (United States Military Specification for the Coating of Optical Glass Elements; MIL-C-675C)에 따라, 코팅의 내구성을 측정하는 지우개 문지름 시험(eraser rub test)을 수행하였다. 보고된 값은 유리로부터 코팅을 제거하는 데 필요한 지우개 문지름의 횟수이다.

[0122] 실시예 2

[0123] 코팅된 유리 기재에 대한 항미생물성 활성 시험 방법.

[0124] JIS Z 2801 시험 방법 (일본 산업 표준; 일본 표준 협회; 일본 도쿄 소재)을 사용하여, 코팅된 유리 기재의 항미생물성 활성을 시험하였고, 항균 코팅된 유리 기재의 항균 활성을 평가하는 데 사용하였다. 1부의 영양 배지 (NB) 및 499부의 인산염 완충액의 용액에서 세균 접종물 (각각 스타필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) ATCC 6538, 및 에세리키아 콜라이(*Escherichia coli*) ATCC23573)을 제조하였다. 접종물의 일부를 사용하여 접종물 중의 생존가능한 세균의 수를 결정하였다. 세균 현탁액 (150 μ l)의 다른 일부를 유리 샘플의 표면 상에 놓고 접종된 유리 샘플을 28+/-1°C에서 명시된 접촉 시간 동안 인큐베이팅하였다. 인큐베이션 후에, 유리 샘플을 20 ml의 D/E 영양 배지에 넣었다. 나선형 플래터(Spiral Plater) WASP II (영국 웨스트 요크셔 시플레이 소재의 디더블유 사이언티픽(DW Scientific))를 사용하여 배지를 영양 한천에 접종하고, 24시간 동안 35°C \pm 1°C에서 플래터를 인큐베이팅하고, 콜로니 판독기 (프로토콜 콜로니 카운터(ProtoCol colony Counter); 미국 메릴랜드주 프레데릭 소재의 마이크로바이올로지 인터내셔널(Microbiology International))를 사용하여 콜로니를 카운팅함으로써 영양 배지 중 생존 세균의 수를 결정하였다.

[0125] 실시예 3.

[0126] DMAEA-C₁₆Br 단량체의 합성

[0127] 오버헤드 응축기, 기계적 교반기, 및 온도 탐침이 구비된 깨끗한 반응기에, 546부의 아세톤, 488부의 C₁₆H₃₃Br, 225부의 DMAEA, 1.0부의 BHT 및 1.0부의 MEHQ를 충전하였다. 배치(batch)를 150 rpm에서 교반하고 반응 과정 내내 용액을 통해 혼합 가스 (90/10 O₂/N₂)를 퍼징하였다. 혼합물을 18시간 동안 74°C로 가열하였다. GC에 의한 분석을 위해 샘플을 취하였고, 원하는 생성물로의 반응물의 전환율이 98% 초과인 것으로 밝혀졌다. 이 시점에, 반응 혼합물 가열을 중단하고, 매우 높은 속도로 교반하면서 1,000부의 EtOAc를 천천히 첨가하였다. 백색 고체가 침전되기 시작하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 실온에서 2시간 동안 정치하는 동안 침전물이 용액에 축적되었다. 반응 혼합물을 여과하고 1,000부의 차가운 EtOAc로 백색 고체 여과물을 세척하였다. 백색 고체 여과물을 40°C에서 8시간 동안 진공 오븐에서 건조하였다. 고체 물질을 NMR 분광법에 의해 분석하였고, 99.9% 초과 순수의 DMAEA-C₁₆Br 단량체가 존재하는 것으로 밝혀졌다.

[0128] 비교예 4 내지 비교예 6.

[0129] 항미생물성 용액을 유리 기재 상에 코팅하는 방법.

[0130] 필킹턴 노스 아메리카, 인크.(Pilkington North America, Inc.; 미국 오하이오주 툴레도 소재)로부터 전도성으로 코팅된 유리 (파트 번호 29617)를 입수하였다. 미국 특허 제7,294,405호의 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 눈부심 방지 하드코트를 유리에 적용하였다. 코팅 및 시험을 위해, 코팅된 유리를 대략 10.2 cm \times 10.2 cm (4" \times 4")의 쿠폰으로 절단하였다.

[0131] 대략 2주 후에, AEM 5700 항미생물성 용액을 아이소프로필 알코올 중에 1 중량%로 희석하고, 와이프 (셀드 에지 와이퍼(Sealed Edge Wiper) 6259HC; 미국 조지아주 케니소 소재의 코벤트리(Coventry))를 사용하여 유리 샘플에 적용하였는데, 와이프를 즉시 사용하여 유리 쿠폰의 표면 위에 균일하게 용액을 수동으로 분포시켰다. 항미생물성 용액을 적용한 후에, 개별적인 일부의 코팅된 샘플을 각각 3분, 15분, 및 30분 동안 120°C로 가열한 다음, 실온으로 냉각하였다. 실온에서 24시간 동안 유지한 후에, 샘플에 대해 실시예 1에 기재된 지우개 문지름 시험을 행하였다.

[0132] 이어서, 코팅된 샘플을 유체 헤드 및 롤러 세척 팬이 부착되어 있는 91.4 cm (36") 빌코 버사 클린 세척기

(Billco Versa Clean Washer) (미국 펜실베이니아주 젤리에노플 소재의 빌코 매뉴팩처링, 인크.(Billco Manufacturing, Inc.))에서 비누 (옵티솔브(Optisolve) OP7153-LF 세제; 미국 뉴햄프셔주 맨체스터 소재의 키젠 노스 아메리카(Kyzen North America)로부터 입수가능) 및 탈이온수로 세척하고 건조하였다. 건조된 샘플을 하기에 기재된 바와 같이 시험하였다. 쿠포를 세척한 후에, 상이한 일부의 코팅된 유리 샘플을 사용하여 지우개 문지름 시험을 반복하였다. 상기한 바와 같이, 샘플을 또한 시험하여 코팅된 표면 상에서의 탈이온수의 접촉각을 결정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0133] 실시예 7 내지 실시예 9

[0134] 항미생물성 용액을 전처리된 전도성으로 코팅된 유리 기재 상에 코팅하는 방법.

[0135] 전도성으로 코팅된 유리를 입수하고 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이 눈부심 방지 하드코트로 코팅하였다. 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이, (IPA 중) AEM 5700의 1 중량% 용액을 적용하기 전 4시간 이내에, 표 2에 나타낸 프로파일에 따라 유리 샘플을 10구역 대류 오븐 (모델 번호 CSC #30842; 미국 뉴욕주 포모나 소재의 카소-솔라(Casso-Solar))에서 가열하였다. 가열한 후에, 유리 샘플을 실온으로 냉각하였다.

[0136] [표 2]

실시예 7 내지 실시예 9의 유리 샘플을 전처리하기 위한 가열 프로파일.

구역	구역 길이 (m)	노출 시간 (분)	구역 온도 (℃)
1	3.05	3	615
2	3.05	3	545
3	3.05	3	506
4	3.05	3	483
5	3.05	3	475
6	3.05	3	430
7	7.62	7.5	486
8	7.62	7.5	455
9	7.62	7.5	340
10	7.62	7.5	175

[0137]

[0138] 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이 샘플에 대해 지우개 문지름 시험을 행하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이, 샘플을 또한 시험하여 코팅된 표면 상에서의 탈이온수의 접촉각을 결정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다. 결과는, 120℃에서 더 장기간 노출된 유리 샘플 (세척된 일부 및 세척되지 않은 일부 둘 모두)이, 코팅이 유리 기재로부터 문질러 벗겨지기 전에, 더 많은 횟수의 지우개 문지름을 견딜 수 있었음을 나타낸다 (즉, 더 장기간 가열된 샘플에서 코팅이 더욱 내구성이었다). 게다가, 지우개 문지름 시험에 의해 측정 시, 항미생물성 용액을 적용하기 전 4시간 이내에 열처리된 샘플이 더 큰 중합체 코팅 내구성을 나타내었다.

[0139] [표 2]

유리 샘플 상의 항미생물성 코팅의 내구성

샘플	접촉각	지우개 문지름 (세척 전)	지우개 문지름 (세척 후)
비교예 4	81.66	28	20
비교예 5	82.75	68	52
비교예 6	91.13	87	54
실시예 7	72.23	38	25
실시예 8	76.69	95	65
실시예 9	89.51	107	68

[0140]

[0141] 제조예 10 내지 제조예 12

[0142] 항미생물성 중합체의 합성

[0143] 깨끗한 반응 병에서, 표 3에 열거된 단량체를 0.5부의 바조(Vazo)-67 및 300부의 IPA와 조합하였다. 혼합물을 건조 질소로 3분 동안 퍼징하였다. 반응 병을 밀봉하고 혼합하면서 65℃ 예열된 수조에 넣었다. 반응 혼합물

을 혼합하면서 17시간 동안 65℃에서 가열하였다. 점성 반응 혼합물을 %고형물에 대해 분석하였다. 99.5% 초과로 완료될 때까지 잔류 단량체의 반응을 유도하기 위해서, 추가로 0.1부의 바조-67을 혼합물에 첨가하고, 용액을 퍼징하고 밀봉하였다. 혼합하면서 병을 65℃ 수조에 넣고 8시간 동안 가열하였다. %고형물 계산에 의해 명백한 바와 같이, 단량체의 전환율(99.5% 초과)을 달성하였다. 이러한 공정을 사용하여 표 3에 열거된 각각의 중합체를 제조하였다.

[0144] [표 3]

항미생물성 중합체. 중합체 명칭은 반응 혼합물에 사용된 단량체들의 조합을 말한다.

제조예 번호	중합체 명칭	단량체 비
10	P(DMAEMA-C16Br/A-174/IOA)	50/10/40
11	P(DMAEMA-C16Br/HEMA/NHMAc/IOA)	50/10/10/30
12	P(DMAEMA-C16Br/A-174/NVP/IOA)	50/5/15/30

[0145]

[0146] 실시예 13 내지 실시예 17

[0147] 산성화된 항미생물성 용액을 전처리된 전도성으로 코팅된 유리 기재 상에 코팅하는 방법.

[0148] 전도성으로 코팅된 유리를 입수하고 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이 눈부심 방지 하드코트로 코팅하였다. 코팅 용액은 표 4에 열거되어 있다. 1 방울의 진한 질산을 25 밀리리터의 탈이온수에 첨가하여 산성화된 물을 제조하였다. 산성화된 물을 포함하지 않는 실시예 16을 제외하고는, 3 중량%의 산성화된 물을 함유하는 IPA 중에서 모든 코팅 용액을 제조하였다. 표 4에 열거된 코팅 용액을 적용하기 전 4시간 이내에 모든 유리 샘플을 (실시예 7 내지 실시예 9에 대해 기재된 바와 같이) 열처리하였다. (비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 와이프 방법을 사용하여) 코팅 용액을 적용하고, 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이, 쿠폰을 3 내지 4분 동안 120℃로 가열하였다.

[0149] ASTM 시험 방법 2149 (실시예 1)를 사용하여 샘플을 스타필로코쿠스 아루레우스에 대한 항미생물성 활성에 대해 시험하였고 결과가 표 5에 나타나 있다. 대조군 유리는, 코팅을 적용하지 않고, 따라서, 샘플을 3 내지 4분 동안 120℃로 가열하지 않은 점을 제외하고는, 코팅된 샘플과 유사하게 처리하였다.

[0150] [표 4]

유리 기재 상에 코팅된 조성물

실시예 번호	코팅 혼합물
13	2.5 중량%의 제조예 10 으로부터의 중합체 + 0.5 중량%의 AEM5700
14	2.5 중량%의 제조예 11 으로부터의 중합체 + 0.5 중량%의 AEM5700
15	2.5 중량%의 제조예 12 으로부터의 중합체 + 0.5 중량%의 AEM5700
16	1 중량%의 AEM5700 (산성화된 물 없음)
17	1 중량%의 AEM5700

[0151]

[0152] [표 5]

코팅된 유리 기재의 항미생물성 활성

샘플	클로니-형성 유닛 (Log ₁₀) 0 시간	클로니-형성 유닛 (Log ₁₀) 24 시간	Log ₁₀ 감소
실시예 13	6.68	3.62	3.06
실시예 14	6.72	5.12	1.6
실시예 15	6.65	3.28	3.37
실시예 16	6.45	2.73	3.72
실시예 17	6.86	3.12	3.74
대조군	6.71	6.01	0.7

[0153]

[0154] 실시예 18 내지 실시예 33

[0155] 접착 촉진 용액 및 항미생물성 용액을 전처리된 전도성으로 코팅된 유리 기재 상에 코팅하는 방법.

- [0156] 표면 전도성 터치 (Surface-conductive touch; SCT) 유리 기재:
- [0157] 전도성으로 코팅된 유리를 입수하고 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이 눈부심 방지 하드코트로 코팅하였다. IPA 중에서 모든 코팅 용액을 제조하였다.
- [0158] 표 6에 열거된 코팅 용액을 적용하기 전 4시간 이내에 모든 유리 샘플을 (실시예 7 내지 실시예 9에 대해 기재된 바와 같이) 열처리하였다. (비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 와이프 방법을 사용하여) 코팅 용액을 적용하였다.
- [0159] 복제 유리 샘플을, 하기 방법 중 하나를 사용하여 처리하였다:
- [0160] 2 코팅 층 - 1 경화 공정 (실시예 18 내지 실시예 21 및 실시예 26 내지 실시예 29): 용액 1을 기재에 적용하고 용매를 실온에서 증발시켰다. 용액 2를 기재의 동일한 부분에 적용하고 용매를 실온에서 증발시켰다. 기재를 표 6에 명시된 기간 동안 최종 경화 온도에서 오븐에 넣었다. 기재를 오븐으로부터 꺼내고 실온에서 냉각하였다.
- [0161] 1 코팅 층 - 1 경화 공정 (실시예 22 내지 실시예 23 및 실시예 30 내지 실시예 31): 코팅 혼합물을 기재에 적용하고 용매를 실온에서 증발시켰다. 기재를 표 6에 명시된 기간 동안 최종 경화 온도에서 오븐에 넣었다. 기재를 오븐으로부터 꺼내고 실온에서 냉각하였다.
- [0162] 2 코팅 층 - 2 경화 공정 (실시예 24 내지 실시예 25 및 실시예 32 내지 실시예 33): 용액 1을 기재에 적용하고 용매를 실온에서 증발시켰다. 코팅된 기재를 120℃에서 15분 동안 오븐에 넣고, 이어서 실온으로 냉각하였다. 용액 2를 기재의 동일한 부분에 적용하고 용매를 실온에서 증발시켰다. 기재를 표 6에 명시된 기간 동안 최종 경화 온도에서 오븐에 넣었다. 기재를 오븐으로부터 꺼내고 실온에서 냉각하였다.
- [0163] 처리 후에, 비교예 4 내지 비교예 6에 기재된 바와 같이 유리 쿠폰을 빌코 세척기에서 세척하고, 건조하고, 실시예 2에 기재된 방법에 따라 항미생물성 활성에 대해 시험하였다. 항미생물성 시험의 결과가 표 7에 제공되어 있다.

[0164] [표 6]

실시예 18 내지 실시예 25를 위한 코팅 용액.

실시예 번호	코팅 용액	최종 경화
18	용액 1: A-1120, IPA 중 1% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 3분
19	용액 1: A-1120, IPA 중 2% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 3분
20	용액 1: A-1120, IPA 중 1% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 10분
21	용액 1: A-1120, IPA 중 2% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 10분
22	A-1120 (IPA 중 1%) 및 CS3002 (IPA 중 3%)의 1:1 혼합물	120℃, 15분
23	A-1120 (IPA 중 2%) 및 CS3002 (IPA 중 3%)의 1:1 혼합물	120℃, 15분
24	용액 1: A-1120, IPA 중 1% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 3분
25	용액 1: A-1120, IPA 중 2% 용액 2: CS3002, IPA 중 3%	120℃, 3분

[0165]

[0166] [표 6]

실시에 18 내지 실시예 25를 위한 코팅 용액. 모든 데이터는 실시예 당 3개의 유리 쿠폰을 시험한 것으로부터의 평균 결과로서 보고한다.

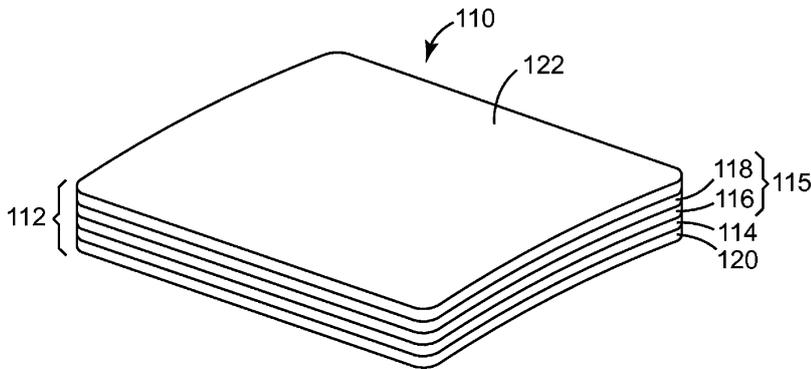
실시예 번호	2시간의 접촉 시간 후 Log10 감소 (CFU/ml) (에스, 아우레우스(S. aureus))	2시간의 접촉 시간 후 Log10 감소 (CFU/ml) (이. 콜라이(E. coli))
18	2.22	3.36
19	2.33	3.65
20	2.56	3.44
21	5.10	4.97
22	5.10	3.27
23	2.41	3.85
24	5.10	4.97
25	5.10	4.11

[0167]

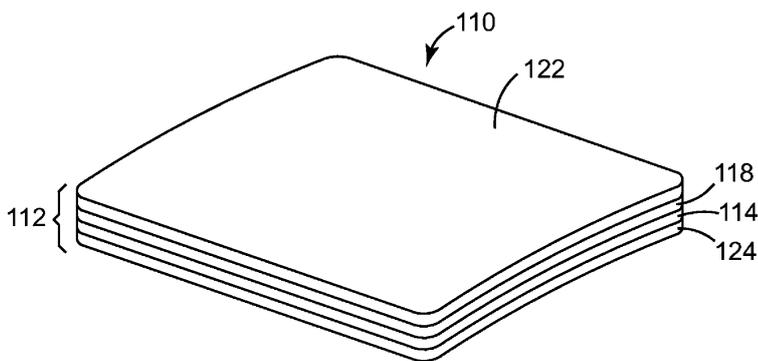
[0168] 권한이 부여된 설명을 할 수 있는 발명자가 예견한 몇몇 특정 실시 형태들을 참고로 하여 본 발명이 이제까지 설명되었다. 그럼에도 불구하고, 현재 예견되지 않은 변경을 비롯한 본 발명의 가상의 변경이 본 발명에 대한 평가물을 구성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범주는 본 명세서에 기재된 상세 내용 및 구조에 의해 한정되어서는 아니되며, 오히려 하기 특허청구범위 및 그 평가물에 의해서만 한정되어야 한다.

도면

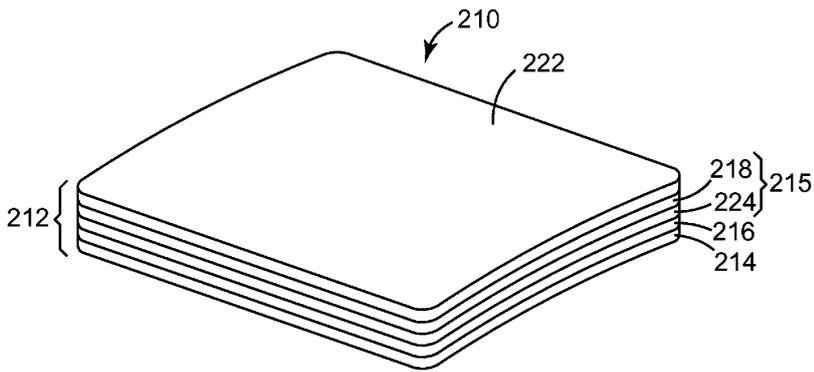
도면1a



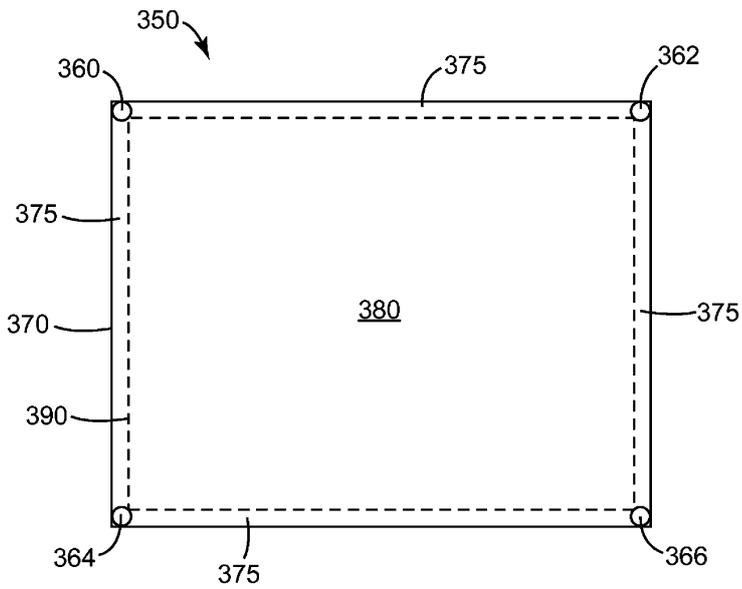
도면1b



도면2



도면3



도면4

