(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0116387
(43) 공개일자 2012년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 59/16 (2006.01) *A01N 25/34* (2006.01)
A61K 33/30 (2006.01) *A01P 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7007921
(22) 출원일자(국제) 2010년08월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061900
(87) 국제공개번호 WO 2011/023584
국제공개일자 2011년03월03일
(30) 우선권주장
09168776.4 2009년08월27일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
폴리머스 씨알씨 리미티드
호주 3168 빅토리아 노팅 힐 레드우드 드라이브 8
(72) 발명자
바이스 토마스
독일 68549 일페스하임 파르슈트라쎄 28
잘터 라이너
스위스 씨에이치-4058 바젤 베트스타인알레 61
(74) 대리인
강승옥, 김성기

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **나노 은-산화아연 조성물**

(57) 요 약

신규한 복합물은

(a) 10.1~99.9 중량%의 원소 Ag, 및

(b) 0.1~89.9 중량%의 ZnO

를 포함하는 복합물로서, (a)와 (b)의 합이 복합물의 90 중량% 이상이고, 원소 Ag는 10 nm~200 nm의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, ZnO는 0.1 ㎛~50 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, 복합물은 0.1 ㎛~50 ㎛의 입자 크기 분포 및/또는 10~100 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 복합물을 포함한다.

상기 신규한 복합물은

(i) 1종 이상의 Ag 염의 제1 혼합물을 1종 이상의 Zn 염의 제2 혼합물과 혼합하여 Ag 염과 Zn 염의 제3 혼합물을 형성하는 단계,

(ii) 상기 제3 혼합물을 카보네이트 공급원의 혼합물에 첨가하는 단계,

(iii) 단계 (ii)에서 형성된 탄산은 및 탄산아연을 공침전시키는 단계,

(iv) 탄산은과 탄산아연을 세척하는 단계, 및

(v) 탄산은과 탄산아연을 열분해하는 단계

에 의해 얻을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 10.1~99.9 중량%의 원소 Ag, 및

(b) 0.1~89.9 중량%의 ZnO

를 포함하는 복합물로서, (a)와 (b)의 합이 복합물의 90 중량% 이상이고, 원소 Ag는 10 nm~200 nm의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, ZnO는 0.1 ㎛~50 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, 복합물은 0.1 ㎛~50 ㎛의 입자 크기 분포 및/또는 10~100 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 복합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 원소 Ag가 10 nm~100 nm의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, ZnO가 0.1 ㎛~30 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, 복합물이 1 ㎛~30 ㎛의 입자 크기 분포 및/또는 20~80 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 복합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 Ag가 30 nm~80 nm의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, ZnO가 0.1 ㎛~22 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 가지고/가지거나, 복합물이 1 ㎛~22 ㎛의 입자 크기 분포 및/또는 35~45 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 복합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 20.1~99.9 중량%의 원소 Ag, 및

(b) 79.9~0.1 중량%의 ZnO

의 복합물, 바람직하게는

(a) 20.1~40.0 중량%의 원소 Ag, 및

(b) 79.9~60.0 중량%의 ZnO

의 복합물을 포함하는 복합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 1종 이상의 Ag 염의 제1 혼합물을 1종 이상의 Zn 염의 제2 혼합물과 혼합하여, Ag 염과 Zn 염의 제3 혼합물을 형성하는 단계,

(ii) 상기 제3 혼합물을 카보네이트 공급원의 혼합물에 첨가하는 단계,

(iii) 단계 (ii)에서 형성된 탄산은과 탄산아연을 공침전시키는 단계,

(iv) 탄산은과 탄산아연을 세척하는 단계, 및

(v) 탄산은과 탄산아연을 열분해하는 단계

에 의해 제조할 수 있는 것인 복합물.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (i)에서

Ag 염은 질산은, 아세트산은, 황산은, 시트르산은, 메탄설폰산은, 불화은 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고/선택되거나,

Zn 염은 질산아연, 아세트산아연, 황산아연, 시트르산아연, 메탄설폰산아연, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 복합물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용되는 카보네이트 공급원이 탄산, 탄산암모늄, 탄산구아니디늄, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬, 상응하는 탄산수소염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 탄산칼륨인 복합물.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 단계 (ii)를 10~90℃의 온도에서 수행하고/수행하거나,

(b) 단계 (v)를 비활성 분위기 하에, 바람직하게는 100~600℃의 온도에서 수행하는 것인 복합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 복합물 및 유기 중합체를 포함하는 막을 포함하는 항균 막 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 유기 중합체가 셀룰로스 아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에테르 케톤, 설폰화 폴리에테르 케톤, 폴리아미드 설폰, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고; 바람직하게는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아미드, 셀룰로스 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 항균 막 시스템.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 복합물의 양이 유기 중합체의 중량을 기준으로 0.05~20 중량%인 항균 막 시스템.

청구항 12

수분리 또는 기체 분리 공정, 특히, 식품, 음료, 약제 및 이들의 중간체로부터 선택되는 수성 액체 또는 분산액의 여과를 포함하는 수분리 공정, 생물공학 또는 의학에서 수성 액체 또는 분산액으로부터의 생체분자 또는 생체입자의 분리, 발전에 사용되는 물의 여과, 및/또는 산업 공정, 화학 공정, 금속 처리, 반도체 공정, 펄프 및 종이 처리 공정을 위한 물, 및 특히 음용수 및/또는 폐수의 정제 및/또는 오염 제거를 위한 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 항균 막 시스템의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 역삼투, 특히 해수 탈염에 사용되는 것인 용도.

청구항 14

표면 또는 물품 또는 벌크 조성물에 항균 특성을 부여하기 위한 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 얻어지는 복합 재료의 용도로서, 특히 상기 표면 또는 물품 또는 벌크 조성물은 상기 표면 또는 물품 또는 벌크 조성물로의 상기 복합 재료의 도입에 의해 1종 이상의 중합체 및/또는 유기 화합물을 포함하는 것인 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 은/산화아연계 복합물, 그 제조 방법, 이러한 복합물을 포함하는 항균 막 및 이러한 항균 막을 미생물 오염에 노출될 수 있는 정수 시스템에 사용하는 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 은계 항균제는 다중 효과에 의해 미생물의 증식을 제한하는 것으로 알려져 있다. 항생제와는 달리, 은은 박테리

아 세포 대사의 다수의 성분에 대해 독성을 나타낸다. 그러한 독성은 박테리아 세포벽에 대한 손상을 포함하고, 막 투과성은 전체적인 세포 구조 변화, 호흡 사이토크롬 등의 효소 및 수송 시스템의 차단, 단백질의 변경, 및 전사 및 분열을 방지하는 미생물의 데옥시리보핵산 및 리보핵산의 결합을 초래한다. 일반적으로, 포유동물 세포에 대한 은 이온의 독성은, 예를 들어 박테리아, 조류, 효모와 같은 원생생물 세포에 비해 훨씬 더 적다. 이로 인해 은은 특히 물과 접촉하는 용도에서, 심지어 ppm 농도 범위의 은 이온에 대해 제약이 없는 음용수 용도에서도 비특이적 살생물제로서 매우 매력적이다. 일반적으로 40~160 ppm의 Ag의 농도에서 강한 효과가 관찰된다.

[0003] 중합체 및 플라스틱은, 예를 들어 기재 상의 코팅으로서 사용될 경우, 통상적으로 물, 습기 또는 수분에 노출된다면, 박테리아 또는 조류에 의한 부식을 겪게 될 수 있다. 박테리아 및 조류 군집의 생물막은 이러한 기재의 표면 상에 정착하여 부식 속도 및/또는 효능 손실을 증가시킬 수 있다.

[0004] 유입수 중에 포함된 박테리아는 막에 의해 축적되어 그 결과 그 표면 상에 축적된다. 박테리아의 급속한 증식은 막을 오염시키고 이것은 막을 통한 물의 흐름을 감소시켜 막의 여과 특성에 불리한 영향을 미칠 수 있다.

[0005] 막 위의 박테리아 증식으로 인해, 막의 상류 측에 젤라틴성 생물막이 형성되고, 이것은 강하게 세척하는 경우를 제외하고는 제거하기가 매우 어렵다. 이는 막 수명을 단축시킬 뿐만 아니라 큰 비용을 발생시킬 수 있다.

[0006] CN 101053782는 항균성 셀룰로스 아세테이트 나노여과막, 및 플라즈마 반응 챔버에서 이산화티탄, 산화아연, 은 분말 또는 분말화 구리와 같은 항균성 나노입자의 화학적 표면 개질을 수행하고 셀룰로스 아세테이트 및 화학적으로 개질된 항균성 나노입자를 포함하는 캐스팅 막 용액을 제조함으로써 상기 나노여과막을 제조하는 방법을 기재한다. 또한, 문헌[Water Research, (2008), 42(18), 4591-4602]에는, 물 소독 및 미생물 억제를 위한 나노 규모의 은 및 산화아연 형태의 항균 물질이 기재되어 있다

[0007] 따라서, 장기간의 항균 활성을 갖는 막에 대한 요구가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명자들은 놀랍게도 큰 표면적을 갖는 마이크로 규모의 산화아연 중의 나노 규모의 은 원소의 복합물이 개선된 항균 특성을 제공한다는 것을 발견하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 (a) 10.1~99.9 중량%의 원소 은(Ag); 및 (b) 0.1~89.9 중량%의 산화아연(ZnO)을 포함하는, 바람직하게는 이들로 이루어진 복합물로서, (a)와 (b)의 합은 복합물의 90 중량% 이상이고, 원소 은은 10 nm~200 nm의 1차 입자 크기를 가지고/가지며, 산화아연은 0.1 ㎛~50 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 가지고/가지며, 복합물은 0.1 ㎛~50 ㎛의 입자 크기 분포 및/또는 10~100 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 복합물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 복합물의 원소 은은 10~100 nm, 바람직하게는 30~80 nm의 1차 입자 크기를 갖는다.

[0011] 바람직하게는, 복합물의 산화아연은 0.1 ㎛~30 ㎛ 미만, 바람직하게는 0.1 ㎛~22 ㎛ 미만, 더 바람직하게는 1 ㎛~22 ㎛ 미만의 1차 입자 크기를 갖는다.

[0012] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 복합물은 1~30 ㎛, 바람직하게는 1~22 ㎛의 입자 크기 분포를 갖는다.

[0013] 본 발명의 복합물의 BET 표면적은 바람직하게는 20~80 m^2/g, 더 바람직하게는 35~45 m^2/g이다.

[0014] 바람직하게는, 본 발명에 따른 복합물은 (a) 20.1~99.9 중량%의 원소 은 및 (b) 79.9~0.1 중량%의 산화아연을 포함하고, 더 바람직하게는 (a) 20.1~40.0 중량%의 원소 은 및 (b) 79.9~60.0 중량%의 산화아연을 포함하며, 여기서 (a)와 (b)의 합은 복합물의 90 중량% 이상이다.

[0015] 바람직하게는, (a)와 (b)의 합은 복합물의 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 100 중량%이다.

[0016] 본 발명에 따르면, 1차 입자 크기를 측정하는 데 이용되는 방법은 SEM(주사 전자 현미경법)이다. EDX(에너지 분산 X선 분광분석법)의 복합법을 이용함으로써, 최소 샘플 면적(nm 규모)의 원소 구성에 대한 추가적인 정보를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 입자 크기 분포는 레이저 입도 측정기(laser granulometry)(레이저 회절 측정법, 여기서 입자 크기를 계산하는 데 이용되는 주요 정보원은 산란 강도 대 각의 맵이다)에 의해 측정된다. 비표면적은 ISO 9277에 따라 BET법 및 질소를 이용하여 측정한다.

[0017] 본 발명에 따른 복합물은 바람직하게는 적절한 은/아연 전구체 화합물의 열분해에 의해 얻을 수 있다. 더 바람

직하게는, 본 발명에 따른 복합물은 이하에 기재된 바와 같이 적절한 은/아연 전구체 화합물의 열분해에 의해 얻는다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 탄산은과 탄산아연을 은염/아연염 용액의 상응하는 혼합물로부터 1 단계로 공침전시킨 후 형성된 탄산염을 열분해하는 방법(공정)을 제공하는 것이다.

[0019] 이 신규한 복합물은

[0020] (i) 1종 이상의 은염(Ag 염)의 제1 혼합물과 1종 이상의 아연염(Zn 염)의 제2 혼합물을 혼합하여, 은염과 아연염의 제3 혼합물을 형성하는 단계,

[0021] (ii) 제3 혼합물을 카보네이트 공급원의 혼합물에 첨가하는 단계,

[0022] (iii) 단계 (ii)에서 형성된 탄산은과 탄산아연을 공침전시키는 단계,

[0023] (iv) 탄산은과 탄산아연을 세척하는 단계, 및

[0024] (v) 탄산은과 탄산아연을 열분해하는 단계

[0025] 를 포함하는 방법에 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명의 방법에서, 아연염과 혼합하기에 적합하다고 당업자에게 공지된 임의의 은염을 사용할 수 있다. 이것은 아연염에도 적용된다.

[0027] 바람직한 은염은 질산은, 아세트산은, 황산은, 시트르산은, 메탄설폰산은, 불화은, 락트산은, 베헨산은, 브롬산은, 탄산은, 시트르산은, 시안화은, 사이클로헥산부티르산은, 디에틸디티오카밤산은, 6불화안티몬산은, 6불화비산은, 6불화인산은, 불화수소은, 메탄설폰산은, 아질산은, 과염소산은, 인산은, 은시안화칼륨, 은요오드화칼륨, 살리실산은, 스테아르산은, 아황산은, 4불화붕산은, 티오시안산은, p-톨루엔설폰산은, 3불화아세트산은, 3불화메탄설폰산은, 설팜산은, 포름산은, 옥살산은, 아질산은 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직한 실시형태에서, 은염은 질산은, 아세트산은, 황산은, 시트르산은, 메탄설폰산은, 불화은 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에서, 질산이 사용된다.

[0028] 바람직한 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 황산아연, 시트르산아연, 메탄설폰산아연, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 불화아연, 락트산아연, 베헨산아연, 운데실렌산아연, 브롬산아연, 탄산아연, 시트르산아연, 시안화아연, 디에틸디티오카밤산아연, 6불화안티몬산아연, 6불화비산아연, 6불화인산아연, 6불화규산아연, 메탄설폰산아연, 아질산아연, 과염소산아연, 인산아연, 아연시안화칼륨, 살리실산아연, 스테아르산아연, 아황산아연, 4불화붕산아연, 티오시안산아연, p-톨루엔설폰산아연, 벤조설핀산아연, 3불화아세트산아연, 3불화메탄설폰산아연, 설팜산아연, 포름산아연, 아질산아연, 옥살산아연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직한 실시형태에서, 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 황산아연, 시트르산아연, 메탄설폰산아연, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에서, 질산아연이 사용된다.

[0029] 단계 (i)의 은염 및 아연염의 혼합물에 대한 용매로서 상응하는 은염 및 아연염을 용해시키는 데 적합한 임의의 용매가 사용될 수 있다. 바람직한 용매는 수성 용매, 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르, 유기 카보네이트, 유기 아민, 이온성 액체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 이들을 표면 활성 물질과 함께 사용한다. 바람직한 실시형태에서, 물이 용매로서 사용된다.

[0030] 은염과 아연염의 혼합은 각각의 은염과 아연염을 개별적으로 용해시키고 그 후 형성된 혼합물을 혼합함으로써 수행할 수 있다. 대안으로, 각각의 은염과 아연염의 혼합 및 용해를 동시에 수행할 수 있다. 각각의 은염과 아연염을 용해시키기 위한 온도는 바람직하게는 5~100℃, 더 바람직하게는 25~80℃이다. 은염과 아연염의 몰비는 일반적으로 복합물의 원하는 조성에 알맞게, 즉 10.1~99 중량%의 원소 은 및 0.1~89.9 중량%의 ZnO가 되도록, 이로써 종종 추출염 혼합물 중의 약 110~0.1 몰부의 아연에 대해 약 1~92 몰부의 은이 되도록, 특히 추출염 혼합물 중의 약 98~74 몰부의 아연에 대해 약 19~37 몰부의 은이 되도록 선택된다. 은염과 아연염의 농도는 최종 산화은/산화아연 비에 따라 바람직하게는 0.1~5 M의 범위에서 서로 독립적이다.

[0031] 단계 (ii)에서의 적절한 카보네이트 공급원은 바람직하게는 탄산, 탄산암모늄, 탄산구아니디늄, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬, 상응하는 탄산수소염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며; 바람직하게는 탄산칼륨이 사용된다.

[0032] 카보네이트 공급원의 혼합물에 대한 용매는 바람직하게는 수성 용매, 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르, 유기 카보네이트, 유기 아민, 이온성 액체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 이들이 바람직하게는 표면 활성 물질과 함께 사용된다. 바람직한 실시형태에서, 물이 용매로서 사용된다.

[0033] 은염과 아연염의 혼합물을 카보네이트 공급원의 혼합물에 첨가하는 것은 카보네이트 공급원의 혼합물을 플라스크에 넣고 여기에 은염과 아연염을 첨가하거나 은염과 아연염의 혼합물을 플라스크에 넣고 여기에 카보네이트 공급원의 혼합물을 첨가함으로써 수행할 수 있다. 바람직하게는, 은염과 아연염의 혼합물을 카보네이트 공급원의 혼합물에 적가한다.

[0034] 바람직한 실시형태에서, 은염과 및 아연염의 혼합물을 카보네이트 공급원에 첨가하는 것[단계 (ii)]은 10~90℃, 더 바람직하게는 20~70℃의 온도에서, 특히 바람직하게는 50℃의 온도에서 수행한다.

[0035] 단계 (iii)에서 공침전된 탄산염의 분리는 통상적으로 여과, 원심분리, 경사분리에 의해 수행된다. 이 문맥에서 "공침전"이란 용어는 바람직하게는 단계 (ii)에서 형성된 탄산은과 탄산아연의 동시 침전을 의미한다.

[0036] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 단계 (iv)에서의 탄산은과 탄산아연의 세척은 원하는 탄산은과 탄산아연을 용해시키지 않는 용매를 사용하여 수행한다. 이 문맥에서 "용해시키지 않는"이란 용어는 실온에 의해 여과 케이크의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 탄산은 및 탄산아연이 용해됨을 의미한다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 탄산은과 탄산아연을 수성 용매로, 바람직하게는 물로 세척한다. 이 문맥에서 "세척"이란 용어는 탄산은 및 탄산아연과는 다른 여액을 기준으로 10 ppm 미만의 수용성 염이 물을 사용한 세척 단계 후에 여과 케이크 중에 존재함을 의미한다.

[0037] 더 바람직한 실시형태에서, 그 후, 탄산은과 탄산아연을 비수성 용매로 세척한다. 바람직한 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 에탄올이 특히 바람직하다.

[0038] 본 발명의 방법의 바람직한 실시형태에서, 단계 (v)를 비활성 분위기 하에, 바람직하게는 100~600℃의 온도에서 수행한다. 더 바람직한 실시형태에서, 단계 (v)를 350~600℃에서 수행한다. 이 문맥에서 "열분해"란 용어는 바람직하게는 탄산은과 탄산아연이 가열에 의해 원소 은 및 산화아연으로 분해되는 화학 반응을 의미한다.

[0039] 이하에서는 본 발명의 복합물을 제조하기 위한 방법의 바람직한 실시형태를 더 상세히 설명할 것이나 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 제1 단계에서, 1종 이상의 은염의 용액을 1종 이상의 아연염의 용액과 혼합한다. 그 후, 형성된 은염과 아연염의 용액을 50℃에서 탄산칼륨 수용액에 첨가하고, 형성된 탄산은과 탄산아연을 여과에 의해 공침전시키고 탄산염 혼합물을 물로 세척하고(시험지가 여과 케이크 중의 질산염이 10 ppm 미만임을 나타낼 때까지) 그 후 에탄올로 세척하고 여과한다.

[0041] 추가 단계에서, 바람직하게는 용매로서 에탄올을, 바람직하게는 순수한 에탄올을 함유하는, 형성된 탄산은, 탄산아연 혼합물을 비활성 분위기 하에 질량 손실이 일정해질 때까지 350~600℃의 온도로 가열한다.

[0042] 이 공정은 TGA(20℃/min) 및 DSC(20℃/min)에 의해 제어된다.

[0043] 바람직한 실시형태에서, 상기에 상세히 정의한 본 발명의 복합물은 본 발명에 의해 개시된 방법에 의해 제조가능하며, 더 바람직하게는 본 발명에 의해 개시된 방법에 의해 제조된다.

[0044] 본 발명의 복합물의 항균 특성으로 인해, 본 발명에 따른 복합물을 항균제로서 사용하는 것이 본 발명의 추가적인 목적이다.

[0045] 막 내에 임베딩된 본 발명의 복합물은 미생물의 군집화 및 부착에 대해 내성을 보이는 막 표면을 제공하고 오염원 층을 더 쉽게 제거할 수 있게 한다. 기체 분리 또는 예를 들어 음용수, 공정 용수 또는 냉각수 제조를 위한 수처리에 사용되는 막 재료 상의 생물막 형성을 방지하거나 막 재료의 품질을 개선하는 것은 본 발명의 실시형태 중 하나이다.

[0046] 따라서, 본 발명의 추가의 목적은 본 발명의 복합물 및 막 재료, 바람직하게는 유기 층을 포함하는 항균 막 시스템 또는 막을 제공하는 것이다.

[0047] 항균 막 시스템 또는 막은 본 발명에 따른 복합물 이외에도 복합물과 함께 사용하기에 유용한 추가의 물질을 포함할 수 있다. 그러한 물질은 당업자에게 알려져 있고 추가의 항균물질, 항산화제, UV 흡수제 및 광안정화제,

금속 불활성화제, 포스파이트 및 포스포나이트, 하이드록실아민, 니트론, 티오시너지스트(thiosynergist), 과산화물 스캐빈저, 염기성 공안정화제, 조핵제, 충전제 및 강화제, 벤조푸라논 및 이소인돌리논을 포함할 수 있다.

[0048] 추가의 항균제는, 예를 들어 디- 또는 트리할로게노-하이드록시디페닐에테르, 예컨대 디클로산(Diclosan) 또는 트리클로산(Triclosan), 3,5-디메틸-테트라하이드로-1,3,5-2H-티오디아진-2-티온, 비스-트리부틸주석옥시드, 4.5-디클로르-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, N-부틸-벤즈이소티아졸린, 10.10'-옥시비스페녹시아르신, 아연-2-피리딘티올-1-옥시드, 2-메틸티오-4-사이클로프로필아미노-6-(α,β-메틸프로필아미노)-s-트리아진, 2-메틸티오-4-사이클로프로필아미노-6-tert-부틸아미노-s-트리아진, 2-메틸티오-4-에틸아미노-6-(α,β-디메틸프로필아미노)-s-트리아진, 2,4,4'-트리클로로-2'-하이드록시디페닐 에테르, IPBC, 카르벤다짐 또는 티아벤다졸을 포함할 수 있다.

[0049] 추가의 유용한 첨가제는 이하에 열거한 물질 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다:

[0050] 1. 항산화제:

[0051] 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀,

[0052] 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를 들어 2,4-디옥틸티오메틸-6-tert-부틸페놀,

[0053] 1.3. 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시-페놀, 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논,

[0054] 1.4. 토코페롤, 예를 들어 α-토코페롤,

[0055] 1.5. 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀),

[0056] 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀),

[0057] 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-tert-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르,

[0058] 1.8. 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트,

[0059] 1.9. 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들어 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠,

[0060] 1.10. 트리아진 화합물, 예를 들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진,

[0061] 1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트,

[0062] 1.12. 아실아미노페놀, 예를 들어 4-하이드록시라우르아닐리드,

[0063] 1.13. β-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알코올의 에스테르,

[0064] 1.14. β-(5-tert-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알코올의 에스테르,

[0065] 1.15. β-(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알코올의 에스테르,

[0066] 1.16. 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 아세트산과 1가 또는 다가 알코올의 에스테르,

[0067] 1.17. β-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌아미드,

[0068] 1.18. 아스코르브산(비타민 C),

[0069] 1.19. 아미닉(aminic) 항산화제, 예를 들어 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민.

[0070] 2. UV 흡수제 및 광안정화제:

[0071] 2.1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들어 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸,

[0072] 2.2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들어 4-하이드록시 유도체,

[0073] 2.3. 치환 및 비치환 벤조산의 에스테르, 예를 들어 4-tert-부틸-페닐살리실레이트,

[0074] 2.4. 아크릴레이트, 예를 들어 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트,

[0075] 2.5. 니킬 화합물, 예를 들어 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물,

[0076] 2.6. 입체 장애 아민, 예를 들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트.

[0077] 2.7. 옥사미드, 예를 들어 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드,

[0078] 2.8. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들어 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐[또는-4-도데실/트리데실옥시페닐])-1,3,5-트리아진.

[0079] 3. 금속 불활성화제, 예를 들어 N,N'-디페닐옥사미드.

[0080] 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트.

[0081] 5. 하이드록실아민, 예를 들어 N,N-디벤질하이드록실아민.

[0082] 6. 니트론, 예를 들어, N-벤질-알파-페닐니트론.

[0083] 7. 티오시너지스트, 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트.

[0084] 8. 과산화물 스캐빈저, 예를 들어 β-티오디프로피온산의 에스테르.

[0085] 9. 염기성 공안정화제, 예를 들어 멜라민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속염 및 알칼리 토 금속염, 예를 들어 스테아르산칼슘, 스테아르산아연.

[0086] 10. 조핵제, 예를 들어 탈크, 금속 산화물과 같은 무기 물질.

[0087] 11. 충전제 및 강화제, 예를 들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리 비드, 석면, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 그래파이트, 목분 및 다른 천연물의 가루 또는 섬유, 합성 섬유.

[0088] 12. 기타 첨가제, 예를 들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 레올로지 첨가제, 촉매, 흐름 조절제, 형광 증백제, 난연제, 대전 방지제 및 발포제.

[0089] 13. 벤조푸란 및 인돌리논, 예를 들어 U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384에 개시된 것들.

[0090] 유용한 안정화제 및 첨가제에 대한 더 상세한 설명은 본원에서 참고로 인용하는 WO 04/106311의 55~65면에도 기재되어 있다.

[0091] 막 시스템은 친수성 증진 첨가제, 예컨대 WO 02/042530에 기재된 것들을 추가로 포함할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 막 시스템 중의 본 발명의 복합물의 양은 중합체의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.05~20 중량%, 더 바람직하게는 0.05~10 중량%이다. 본 발명의 막 시스템 내의 추가 첨가제 대 복합물의 중량비는 바람직하게는 5:95~95:5의 범위이다.

[0093] 본 발명의 복합물을 중합체 조성물에 첨가하여 막 시스템 또는 막을 형성할 수 있다. 본 발명의 복합물이 주로 표면에 분산되어 있는 막이 형성된다. 복합물의 도입은, 중합체 캐스트 성형 용액에 복합물을 첨가함으로써 수행하는 것이 유익할 수 있다. 상기 용액을 응고욕(coagulation bath)(주로 물)에 침지한 후 막 시스템 또는 막을 형성할 수 있다.

[0094] 본 발명의 막 시스템 또는 막을 제조하기 위한 바람직한 실시형태는 기공 형성제로서 폴리에테르설폰, 폴리비닐피롤리돈을 포함하고 본 발명의 복합물 및 막 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 첨가제를 포함하는 막 용액에 의해 한외여과 막의 미세구조 특성을 갖는 연속막을 형성하는 것으로 이루어진다.

[0095] 본 발명의 막 시스템 또는 막은 본 발명의 실질적으로 수불용성인 은/아연 산화물계의 복합물을 포함하지 않는 동일한 막 시스템 또는 막에 비해 생물막 증식을 현저히 저감할 수 있다. 예를 들어 파이프, 필터, 밸브 또는 탱크와 같은 플라스틱 부품을 이용하는 밀폐수 시스템(정수, 탈염)에는 박테리아 또는 조류 군집화 및 생물막 형성이 발생하기 쉬워, 막 투과성(유량)과 같은 필터 효능의 심각한 손상이 초래되며, 그 결과 재료의 열화 및 순환액의 오염이 발생하게 된다.

[0096] 상기 표면과 관련한 다른 문제는, 수력학적 특성에 바람직하지 않은 변화를 초래하여, 예를 들어 파이프 내 유량, 또는 선박, 해양 또는 다른 호소 생물학적 용도의 문제없는 사용에 악영향을 미치는 조류 또는 박테리아 생물막 형성으로부터 유발될 수 있다.

[0097] 본 발명의 특정 복합물은 막 시스템 또는 막의 항균 특성의 영구적 증진을 위한 특정 메커니즘을 갖는 막 시스템 또는 막을 제공한다. 항균 막 시스템 또는 막은 중합체 재료와, 이 중합체 재료 전반에 균질하게 분포되어 있거나 이 중합체 재료의 표면 근처에 분산되어 있는 본 발명의 복합물을 포함한다.

[0098] 본 발명의 항균 막 시스템 또는 막은, 예를 들어 WO 04/106311의 48면 가장 아래쪽 단락 내지 54면(항목 29)에 일반적으로 기재된 바와 같이, 유기 중합체로부터 제조될 수 있다. 바람직한 중합체는 셀룰로스 아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에테르 케톤, 설폰화 폴리에테르 케톤, 폴리아미드 설폰, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 더욱 더 바람직한 중합체는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아미드, 셀룰로스 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0099] 본 발명의 막 중의 본 발명에 따른 복합물의 양은 유기 중합체의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.05~20 중량%, 더 바람직하게는 0.05~10 중량%이다.

[0100] 항균 막 제조 방법은 대체로 이하에 기재하는 단계에 따른다:

[0101] 제1 단계에서, 유기 중합체를 N-메틸 피롤리돈, 디클로로메탄, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 등의 유기 용매, 또는 이들의 혼합물 등의 적절한 용매 혼합물 중에 용해시킨다. 다른 통상적인 용매는 문헌으로부터 참조할 수 있다. 제2 단계에서, 본 발명의 복합물을 용매 분획에 첨가하여, 예를 들어 초음파 혼합기 또는 다른 적절한 혼합 장치를 사용하여 잘 분산시킨다. 제3 단계에서, 슬러리를, 예를 들어 최적 속도의 기계 교반기를 사용하여 중합체 용액 전체에 분산시킨다. 제4 단계에서, 막 조성물에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제(주로 상기에 기재한 것과 같은 유기 및/또는 중합체, 예를 들어 기공 형성제 및/또는 친수성 첨가제)를 본 발명의 복합물과 중합체의 혼합물에 첨가할 수 있다. 제5 단계에서, 형성된 용액을 공지된 방법에 의해 얇은 필름막으로 캐스트 성형하여, 본 발명의 복합물이 막의 적어도 한 면에 분산되어 있는 반투막 또는 치밀막을 얻는다. 대안으로, 제5 단계에서, 형성된 용액을 중합체의 비용매로 계량 첨가하고, 여기서 중합체를 본 발명의 복합물이 분산되어 있는 반투막 또는 치밀막이 형성되도록 제어된 방식으로 침전시킨다. 막 제조를 위한 추가적인 대안의 방법으로는 트랙 에칭(track-etching), 스트레칭(stretching), 침출(leaching), 계면 중합, 소결, 졸-겔법, 능동막층(active membrane layer)의 첨가, 그래프팅 및 스퍼터 디포지션(sputter deposition)이 있다.

[0102] 막은 자립형(stand alone) 막으로서 또는 복합막을 형성하기 위해 지지체 상에 캐스트 성형될 수 있다. 반투막이 흔히 사용된다.

[0103] 바람직한 실시형태에서, 수처리는 막 시스템에서 수행된다.

[0104] 주로 유기 중합체 재료로 제조되는 막은 역삼투, 한외여과, 나노여과, 기체 분리, 투석증발 및/또는 정밀여과에 대해 알려진 것들일 수 있다,

[0105] 이 막은 자립형 필름으로서 캐스트 성형되거나 복합막의 제조에서 지지체 필름 또는 막 상에 캐스트 성형되어 평평한 시트, 미세 중공 섬유, 모세관, 나권형, 관형 또는 플레이트 및 프레임 형상을 가질 수 있다.

[0106] 또한, 이 막은 비대칭 또는 대칭일 수 있다. 비대칭막은 막의 한 면 상의 기공 크기가 다른 면 상의 기공 크기와 다르다. 대칭막은 각 면의 기공 크기가 동일하다.

[0107] 본 발명의 복합물을 사용한 막 재료(막을 형성하기 전) 또는 막(완성된 구조)의 처리는, 예를 들어, 막 재료 또는 막 구조체로의 도입 또는 막의 표면으로의 도입(코팅)을 포함한다. 상기 도입은, 예를 들어 침전 또는 몰딩(압출) 공정을 포함한다. 본 발명의 복합물은 일반적으로 중합체 재료 내에 잘 정착되며, 즉, 본 발명의 복합물은 비침출성이다. 본 발명의 복합물은 바람직하게는 그대로 첨가된다.

[0108] 막 시스템은, 일반적으로 중합체 구조를 갖는 하나 이상의 캐스트 성형 반투막 또는 치밀막과, 이 중합체 재료 내로 도입되어 이 중합체 재료 전체에 또는 경우에 따라 코팅층에 분산되어 있는 본 발명의 제어 방출/저속 침출성 복합물을 포함한다.

[0109] 본 발명의 복합물을 포함하는 반투막 또는 치밀막의 제조는 당업계에 일반적으로 알려져 있다.

[0110] 셀룰로스 아세테이트 막은, 예를 들어 셀룰로스 디- 및 트리아세테이트와 본 발명의 복합물의 혼합물을 지지체(직물) 상에 상기에 기재된 양으로 함유하는 복합물 용액(도프 용액)으로부터 캐스트 성형된다. 사용되는 용매는, 예를 들어 본 발명의 복합물 역시 쉽게 용해될 수 있는 디옥산/아세톤 혼합물이다. 이것을 지지체(폴리에스테르 직물) 상에 캐스트 성형하여 저온에서 침전시킬 수 있다.

[0111] 예를 들어 폴리아크릴로니트릴 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 폴리에테르 케톤, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 설폰화 폴리비닐리덴 플루오라이드로부터의 중공 섬유막의 제조에 있어서, 사용되는 용매는, 예를 들어 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물과 같은 비양성자성 용매이다.

[0112] 본 발명의 복합물은 상기 용매 또는 용매 혼합물 중에 쉽게 분산될 수 있고, 예를 들어 중공 섬유를 형성하기 위해 방적 돌기에 도프 용액을 통과시키는 것에 의해 비용매가 도프 용액과 접촉할 때 중합체에 의해 잘 침전된다.

[0113] 복합 폴리아미드 막과 같은 복합막은 강화 직물(폴리에스테르) 상에 본 발명의 복합물 및 폴리설폰으로 이루어진 도프 용액을 캐스트 성형함으로써 제조할 수 있다. 폴리설폰과 본 발명의 복합물이 물과 접촉하게 되면 강화 직물 상에 침전되어 필름을 형성한다. 이것을 건조시킨 후, 폴리설폰 필름(막)을 유기 카복실릭 클로라이드 용액 및 아민 수용액으로 순차로 소킹(soaking)하여, 폴리설폰 막 상에 폴리아미드 층을 형성시킨다. 건조 후, 역삼투용 복합막이 얻어진다.

[0114] 본 발명의 대안적인 실시형태에서, 막 시스템을, 전체 시스템(막, 파이프, 탱크 등)을 헹굼액의 중량을 기준으로 0.01~2.0%의 본 발명의 복합물을 함유하는 헹굼액으로 헹굼으로써 항균 특성을 부여할 수 있다. 본 발명의 복합물은 보통은 막(여과) 시스템의 중합체 재료에 독립적인 것으로서 중합체 재료의 상층(예를 들어, 코팅) 내로 확산시킴으로써 생물막 증식 및 박테리아 및 조류 부식에 대한 장기간 보호 효과를 얻을 수 있다. 헹굼법은 항균 활성이 소진된 막 여과 시스템의 항균 활성을 부활시키기에도 적합하다.

[0115] 바람직하게는, 헹굼액은 본 발명의 복합물 이외에도 비이온성, 음이온성 또는 양쪽이온성 화합물일 수 있는 계면활성제, 금속 이온 봉쇄제, 향수성 물질, 알칼리 금속 수산화물(알칼리성 공급원), 방부제, 충전제, 염료, 향료 등과 같은 통상적인 성분들을 함유하는 수성 제제이다. 성분과 헹굼액에서의 그 용도는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0116] 본 발명의 복합물은 수중에 존재하는 거의 모든 종류의 미생물의 증식을 방지하는 데 매우 효과적이며, 침출 속도가 느리고 제어 가능하고, 인간 및 동물의 피부에 비독성이고 안전하며, 우수한 생분해성을 나타내어, 종합적으로 보아, 예를 들어 항균제로서도 사용되는 트리클로로하이드록시디페닐에테르와 비교할 때 수생 환경에서 더 바람직한 생태학적 프로파일을 나타낸다.

[0117] 본 발명의 막 시스템은 탈염, 막 생물반응기 및 기타 정수 공정에 있어서 특히 유용하다. 이 막은 종래의 여과 공정에서 통상적으로 사용되는 반투막, 또는 예를 들어 역삼투 공정에서 사용되는 치밀막일 수 있다.

[0118] 따라서, 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들어 유동 식품, 음료, 약제 및 이들의 전구 제품으로부터 선택되는, 수성 액체 또는 수성 분산액의 여과에 본 발명의 막 시스템을 사용하는 용도를 제공하는 것이다. 본 발명의 막 시스템은 기체 분리, 생물공학 또는 의학에서 수성 액체 또는 분산액으로부터의 생체분자 또는 생체입자, 예를 들어 단백질과 같은 고분자량의 생체중합체 또는 혈액-혈소판을 분리하는 것, 발전에 사용되는 물의 여과, 산업 공정, 화학 공정, 금속 처리, 반도체 공정, 펄프 및 종이 처리 공정에 사용되는 물, 특히 음용수 및/또는 폐수의 정수 및/또는 오염 제거에 사용될 수 있다. 특히 유익한 대상은, 예를 들어, 해수로부터 음용수를 생산하기 위한 탈염 공정에 유익하게 사용되는 것과 같이본 발명의 복합물 입자를 포함하는 역삼투막 시스템이다.

[0119] 또 다른 적용예는 미생물 증식이 비교적 "깨끗한" 물에서도 발생하여 오염을 유발하는 물 재생 용도(RO, NF, MF 등)에 막 시스템을 사용하는 것이다.

[0120] 이하의 테스트 방법 및 실시예는 단지 예시를 목적으로 한 것이며, 본 발명을 어떠한 식으로든 한정하려는 것은 아니다. 실온(r.t.)은 20~25℃ 범위의 온도를 나타내고; "밤새"는 12~16시간 동안의 기간을 나타낸다. 백분율은 달리 나타내지 않는다면 중량 백분율이다. 입자 크기 분포는 레이저 입도 측정기로 측정하였다: 장치: Malvern 제오의 마스터사이저(Mastersizer) 2000. 입자 크기 분포의 분석은 프라운호퍼 회절법(Fraunhofer Diffraction Method)에 따라 수행하였다.

[0121] 본 발명에 따르면, 1차 입자 크기를 측정하는 데 이용되는 방법은 에너지 분산 X선 분광분석법이다(SEM/EDX; 장치: REM: 필드 에미터(FEG)를 갖는 Quantum 200 FEI; max 30 kV; 10 kV(e-가속 전압)에서 ETD(SE-검출기) 및 SSD(BSE-검출기)를 갖는 REM 픽처링. 은은 산화아연에 비해 더 큰 원자로 인해 밝아 보이며, 이러한 관찰은 EDX 측정에 의해서도 확인된다. 실시예에서 사용된 약어:

[0122] **사용된 재료:**

[0123] 질산은: 독일 Aldrich 제조 상품.

[0124] 질산아연: 독일 Aldrich 제조 상품.

[0125] 탄산칼륨: 독일 Aldrich 제조 상품.

[0126] 질산염 시험지: 독일 Merck 제조 상품.

[0127] N-메틸피롤리돈(NMP): 독일 Aldrich 제조 상품.

[0128] 폴리비닐피롤리돈(PVP): 독일 BASF 제조 상품 Luvitec® PVP 30 K.

[0129] 폴리에테르설폰(PES): 독일 BASF 제조 상품 Ultrason® 2020 PSR.

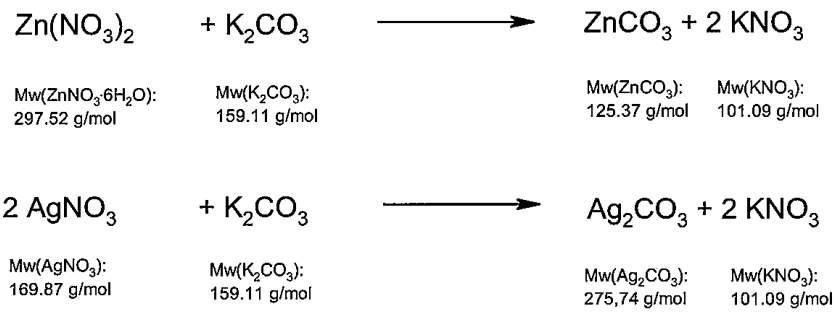
[0130] E. 콜라이: 에스케리치아 콜라이(*Escherichia coli*)

[0131] S. 아우레우스: 스타필로코커스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*)

[0132] **실시예 1:** Ag/ZnO 복합물의 제조

[0133] 탄산염의 공침전

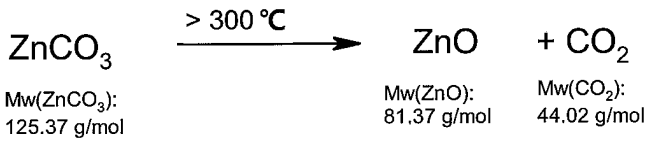
[0134] 질산아연(59.5 g; 0.2 mol) 및 질산은(6.4 g; 0.04 mol)을 50℃에서 100 ml의 탈이온수에 용해시켰다. 이 용액을 50℃에서 300 ml의 물(알루미늄 호일로 어둡게 한 1000 ml 비이커) 중의 탄산칼륨(34.8 g; 0.22 mol)의 교반(8000 rpm) 용액에 30분 내에 적가하였다. 교반을 위해 울트라투락스(Ultraturax) T25(제조사: IKA)를 사용하였다. 30분 동안 교반한 후, 연황색 현탁액이 형성되었다.

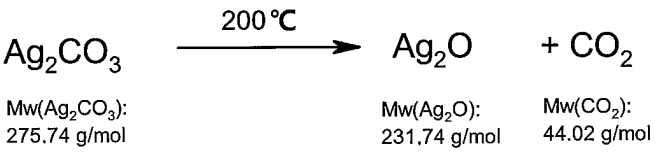
[0135] 

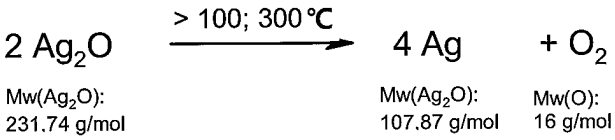
[0136] 이 현탁액을 뷔흐너(Buechner) 깔때기(필터 종류: Whatman Sort 1: 중간 보유 및 유량. 입자 보유 11 ㎛, 여과 속도(Herzberg) 150 s, 중량 88 g/m^2, 두께 0.18 mm, 애쉬(ash) 0.06 %)로 여과하고, 여액 중에 10 ppm 미만의 질산염이 남을 때까지(Merck: 질산염 시험지) 탈이온수로 2회 세척하였다. 일반적으로, 침전물 1 kg당 20 l가 필요하다. 여과 케이크(30 g)를 에탄올(100 ml)에 분산시켜 다시 여과하였다. 필터 케이크는 여과 후 금속 탄산염에 대해 100 w%의 에탄올을 함유한다.

[0137] 건조 및 하소

[0138] 필터 케이크를 200℃에서 1013 mbar로 40분 동안 350℃로 온도를 증가시키면서 건조시켰다. 하소는 350℃에서 90분 동안 수행하였다. 하소의 완료는, 이론적 물질 균형에 도달할 때까지 중량 측정에 의해 확인하였다(질량 손실: 실측치: 24.3 w%, 이론치 30.3 w%)







[0139]

[0140] TGA(20℃/min)에 의한 공정 제어: 질량 손실의 3개 피크가 확인되었다: 155℃; 237℃; 350℃. DSC(20℃/min)에 의한 공정 제어: 열 활성의 2개 피크가 확인되었다: 170℃(-26 J/g); 248℃(191 J/g)

[0141] 외관: 갈색 분말

[0142] 은 함량: 19.2 wt%

[0143] EDX에 의한 Ag 입자 크기: 60 nm±15 nm

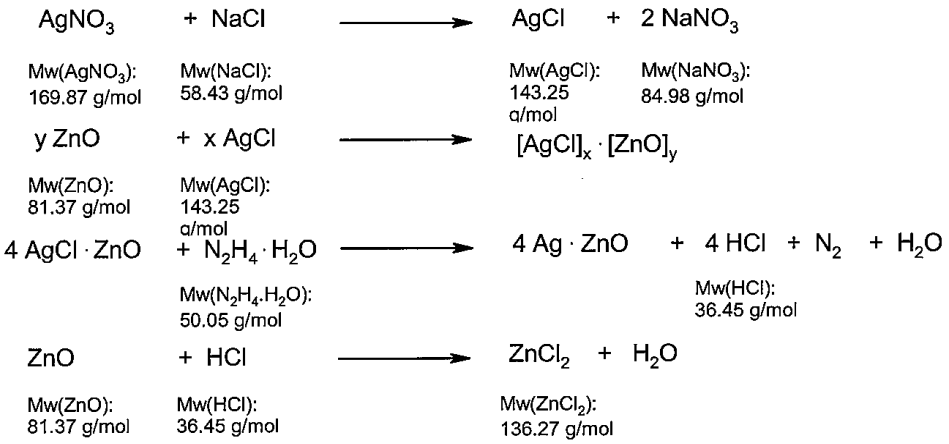
[0144] EDX에 의한 ZnO 입자 크기: < 20 ㎛

[0145] 레이저 입도 측정기에 의한 입자 크기 분포: 5.7 ㎛(50% 확률; 유체: 0.08% Na-시트레이트)

[0146] BET 표면적 [m^2/g]: 38

[0147] **비교예 1**

[0148] 질산은(10.0 g, 0.059 mol)을 50℃에서 300 ml 에를렌마이어 튜브(Erlenmeyer tube) 중의 150 ml의 물에 용해시켰다. 그 후, 산화아연을 한번에 첨가하였다. 이 현탁액을 울트라투락스® T25 교반기로 10분 동안 균질화하였다. 염화나트륨(3.4 g, 0.059 mol)을 50 ml의 물에 용해시켰다. 5분 내에 교반 현탁액에 염수를 첨가하여 염화은을 형성하였다. 그 후, 반응 혼합물을 50℃에서 30분 동안 교반하였다.



[0149]

[0150] 그 후, 하이드라진 수화물(3.0 g, 0.06 mol)을 현탁액에 적가하였다. 이로써 색이 백색에서 베이지-갈색으로 변화하였다. 이 현탁액을 여과하고 여과 케이크를 100 ml의 물로 세척하였다. 다음 단계에서, 에탄올(100 ml)을 첨가하여 다시 세척하였다. 마지막으로, 모든 휘발성 화합물을 130℃에서 진공 오븐에서 제거하였다. 수율: 31.0 g, 이론치 99%.

[0151] 외관: 갈색 분말

[0152] 은 함량: 19.7 wt%

[0153] EDA에 의한 Ag 입자 크기: 200 nm

[0154] EDX에 의한 ZnO 입자 크기: < 2 ㎛

[0155] 레이저 입도 측정기에 의한 입자 크기 분포: 1.1 ㎛(50% 확률; 유체: 0.08% Na-시트레이트)

[0156] BET 표면적[m^2/g]: 7.6

[0157] **비교예 2**

[0158] 비교 화합물 하이젠틱(Hygentic)® 400(스위스 Ciba 제조 상품)을 사용하였으며, 이것은 100% 원소 은으로 이루어진 것이다.

[0159] **실시예 2**

[0160] **Ag/ZnO 복합물의 항균 활성의 테스트:**

[0161] 테스트 방법: CG 161/유럽 표준 방법 EN 1040

[0162] 테스트 유기체(접종물) 밤새 배양[cfu/mL]

[0163] E. 콜라이 ATCC 10536 2.9×10^8

[0164] S. 아우레우스 ATCC 3865 2.3×10^8

[0165] 테스트에서의 접종물 농도: 10^7 cfu/mL

[0166] 22℃에서의 접촉 시간: 5 min; 30 min

[0167] 인큐베이션:

[0168] S. 아우레우스 24 h

[0169] E. 콜라이 24 h

[0170] **불활성화: TSB 스페셜**

[0171] 인큐베이션 후 접종물의 콜로니 수를 다시 세었다. TSB에 대해 테스트 물질의 불활성화는 만족스러웠다.

[0172] 현탁액 테스트에서의 테스트 농도: 은의 총 농도 0.1% 및 1%

[0173] **테스트 샘플:**

[0174] **1% 테스트 샘플:**

[0175] 0.535 g의 테스트 물질: 실시예 1(18.7% 은)

[0176] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0177] 1 mL 접종물

[0178] **0.1% 테스트 샘플:**

[0179] 0.054 g의 테스트 물질: 실시예 1(18.7% 은)

[0180] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0181] 1 mL 접종물

[0182] **1% 테스트 샘플:**

[0183] 0.508 g의 테스트 물질: 비교예 1(19.7% 은)

[0184] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0185] 1 mL 접종물

[0186] **0.1% 테스트 샘플:**

[0187] 0.051 g의 테스트 물질: 비교예 1(19.7% 은)

[0188] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0189] 1 mL 접종물

[0190] **1% 테스트 샘플:**

[0191] 0.1 g의 테스트 물질: 비교예 2(100% 은)

[0192] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0193] 1 mL 접종물

[0194] **0.1% 테스트 샘플:**

[0195] 0.01 g의 테스트 물질: 비교예 1(100% 은)

[0196] 9 g의 H_2O를 첨가함

[0197] 1 mL 접종물

[0198] 결과: cfu/샘플 JIS Z 2801

표 1

[0199]

샘플	S. 아우레우스	로그 감소		E. 콜라이	로그 감소	
	cfu/mL	5 min.	30 min.	cfu/mL	5 min.	30 min.
접종물	2.30E+08			2.2E+08		
H_2O 참조 5'	2.80E+07			1.30E+07		
H_2O 참조 30'	3.40E+07			1.50E+07		
실시예 1	<100	>5		<100	>5	
0.1%	<100		>5	<100		>5
실시예 1	1.00E+04	3,4		<100	>5	
1%	<100		>5	<100		>5
비교예 1	1.90E+07	<1		7.20E+06	<1	
0.1%	2.00E+07		<1	3.60E+05		1.6
비교예 1	1.60E+07	<1		<100	>5	
1%	1.90E+07		<1	<100		>5
비교예 2	2.07E+07	<1		<100	>5	
0.1%	7.11E+02		4.6	<100		>5
비교예 2	<100	>5		<100	>5	
1%	<100		>5	<100		>5

[0200] **실시예 3**

[0201] **막의 제조**

[0202] N-메틸피롤리돈(NMP)(70 ml)을 교반기를 구비한 3구 플라스크에 투입하였다. 폴리비닐피롤리돈 루비텍®

PVP 40 K(6 g)를 NMP에 첨가하고, 온도를 60℃로 증가시켜 균질한 투명 용액에 얻어질 때까지 교반하였다. 필요한 농도의 본 발명의 복합물(PES에 대하여 ppm 은으로 제공된 농도; 표 2 참조)을 6 g의 NMP와 혼합하여 20분 동안 초음파 처리하고, 이 현탁액을 PVP 용액에 첨가하여 용액이 균질해질 때까지 교반하였다. 폴리에테르설폰 울트라손®

2020 PSR(18 g)을 이 용액에 첨가하여 점성 용액이 얻어질 때까지 교반하였다. 이 용액을 실온(30~40℃)에서 밤새 탈기시켰다. 막 용액을 70℃로 재가열하였다. 실온에서 캐스팅 나이프를 사용하여 유리 위에 막을 캐스트 성형하여 침지 전 30초 동안 건조시켰다. 이 막을 25℃의 수조로 캐스팅하였다. 10분 동안 침지한 후, 막을 고온수(65~75℃, 30분)로 헹구었다.

[0203] **실시예 4**

[0204] **막의 항균 활성의 테스트:**

[0205] 테스트 방법: JIS Z 2801(일본 표준 방법)

[0206] 테스트 균주: E. 콜라이 ATCC 10536

[0207] S. 아우레우스 ATCC 3865

[0208] 접촉 시간/온도: 37℃에서 24시간(JIS Z 2801)

[0209] 샘플 크기: 2.5×2.5 cm

[0210] 커버 필름 크기: 2×2 cm

[0211] 접종물: 세포 현탁액 100 ㎕

[0212] 샘플 취급: 접종 샘플을 24시간 동안 인큐베이션한 후 액 전체를 재료로 주입하고 세포의 용리를 위해 샘플을 10 ml의 불활성화 완충액에 충전된 "스트마허 백(Stomacher bag)"으로 옮겨 1분 동안 "니딩(kneading)"하였다,

[0213] 표 2에 기재된 다양한 은 함량을 갖는 다양한 함량의 복합물을 함유하는 하기 막 샘플을 실시예 3의 절차에 따라 제조하였다. 테스트는 상기에 기재된 테스트 방법에 따라 에스케리치아 콜라이 및 스타필로코커스 아우레우스에 대해 수행하였다.

[0214] 결과: cfu/샘플 JIS Z 2801

표 2

막	제제	PES에 대한 초기 복합물 함량 [w%]	PES에 대한 초기 Zn 함량 [ppm]	PES에 대한 초기 Ag 함량 [ppm]	*E. 콜라이* ATCC 10536 cfu/샘플	*S. 아우레우스* ATCC 6538 cfu/샘플
Ex. 3A	블랭크 대조군 **0 h**	0	0	0	5.6E+05	9.6E+05
Ex. 3B	블랭크 대조군 **24 h**	0	0	0	8.0E+05 1.9E+05	2.5E+05 5.6E+05
Ex. 3C	ZnO	0.03	241	0	210 6.6E+04	3.7E+04 1.8E+05
Ex. 3D	ZnO	0.08	643	0	< 10 < 10	4.1E+02 1.3E+04
Ex. 3E	40% Ag/ZnO	0.05	241	200	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3F	40% Ag/ZnO	0.5	2410	2000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3G	40% Ag/ZnO	0.5	2410	2000	< 10 < 10	< 10 440
Ex. 3H	20% Ag/ZnO	1.0	6427	2000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3I	40% Ag/ZnO	2.5	12051	10000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3J	40% Ag/ZnO	5.0	24101	20000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3K	20% Ag/ZnO	5.0	32135	10000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3L	20% Ag/ZnO	10.0	64269	20000	< 10 < 10	< 10 < 10

[0215]