

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 5/14
C09D 5/02
C09D 133/06

(45) 공고일자 2004년12월17일
(11) 등록번호 10-0433867
(24) 등록일자 2004년05월21일

(21) 출원번호	10-1998-0700207	(65) 공개번호	10-1999-0028905
(22) 출원일자	1998년01월12일	(43) 공개일자	1999년04월15일
번역문제출일자	1998년01월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/009540	(87) 국제공개번호	WO 1997/03135
(86) 국제출원일자	1996년06월07일	(87) 국제공개일자	1997년01월30일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국		

(30) 우선권주장 08/502166 1995년07월13일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니

(72) 발명자 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 비누 파텔

미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스박스 33427
피델리스 씨. 오누미어

(74) 대리인 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스박스 33427
나영환, 이상섭, 김성기

심사관 : 김봉기

(54) 피복가능한살균조성물

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 장기간 동안 미생물의 성장을 억제하기 위해 기재에 도포할 수 있는 피복가능한 수계 조성물, 이러한 피복 조성물로 생성된 내구성이 있는 제거 가능한 살균성 중합체 피복물, 미생물의 성장으로부터 기재를 보호하는 방법 및 이러한 성장을 억제하는 기재에 관한 것이다.

배경기술

<2> 욕실, 샤워실 및 기타 습한 환경에서 사상균(mold), 백분병균(mildew), 조류(algae), 진균류(fungi) 및 기타 미생물을 사멸시키는 것은 오랫동안 관심의 대상이었다. 살백분병균제, 항균제, 방부제, 소독제(disinfectant), 멸균제(sanitizer), 살균제, 살조제, 살점균제, 오염방지제 또는 보존제와 같은 살생물제(biocide)는 전형적으로 특정 부위의 미생물을 제거하고, 그들의 재발생을 예방하기 위해 사용되었다. 미생물 성장의 억제 또는 예방에 있어서 살생물제를 사용하는 경우에는 살생물제와 미생물을 효과적으로 접촉시킬 필요가 있다. 미생물 성장을 효과적이고, 장기간 지속적으로 억제시키는데 있어서 한 가지 문제점은 시판되는 살생물성 조성물이 소량의 물을 사용할 경우에도 씻겨 없어지기 쉽다는 점이다. 예를들어, 가정의 욕실과 같은 습한 환경에서, 수도꼭지 주위의 벽과 바닥, 샤워실 및 하수구 표면은 매일 상당량의 물에 노출되게 된다. 이와같이 매일 물에 노출됨에 따라 통상적인 살생물제는 이 제제가 도포된 상기 표면으로부터 씻겨져 버리며, 이로인하여 바람직한 수준의 항균 작용을 유지하기 위해서는 종종 다시 도포하여야 한다. 결과적으로, 자주 다시 도포할 필요가 없고, 장기간 동안 기재에 유지될 물질을 함유하는 살생물제를 개발하기 위한 몇몇 노력이 수행되어 왔다.

<3> 살생물제를 서방(controlled release)시키는데 효과적인 상이한 조성물이 제안되어 왔다. 점착성의 서방성 살균제는 미국 특허 제4,500,337호 및 제4,500,339호(Young 등)를 포함하는 특허 문헌에 기재되어 있다. 이들 특허는 살균제, 가수분해성 실란 또는 유기폴리실록산, 가수분해성 유기 티타늄 화합물 및 히드록시 함유 유기폴리실록산 또는 카비놀 함유 중합체를 함유하는 조성물에 관하여 기술하고 있다. 상기한 Young 등의 특허에서는, 기술된 조성물 내에 사용된 중합체가 카비놀기를 함유하여 이것이 상기 조성물 내의 실란과 가교결합을 촉진하는 것을 필요로 한다 그러나, Young 등에 의해 제안된 조성물은 용매계(예를 들어, 수계가 아님) 조성물이다. 개시된 화학에 의하면, 이들 조성물은 기재에 도포한후 용이

하게 제거할 수 없다. 결과적으로, 이들은 예를 들어 가정의 욕실 환경에서 개인이 사용하기에는 적합하지 않다.

<4> 다른 방법으로는 아크릴레이트와 같은 친수성 단량체 및 시클로알킬 에스테르와 방향족 에스테르와 같은 개질된 단량체를 포함하는 중합체 조성물 뿐만 아니라 페닐렌데인 디카르복실산을 함유하는 폴리 에스테르 수지와 같은 수용성 중합체를 이용하는 것을 포함한다. 기타 수계 피복물은 또한 임의의 살생물 성 성분을 함유할 수도 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 공지된 수계 피복물은 유리, 세라믹 타일, 유리섬유등과 같은 평활한 비다공성 기재에 잘 접착되지 않는다. 상기 피복물의 접착을 개선하기 위해, 일반적으로 중합체의 열 경화단계 또는 상기 기재에의 접착 촉진 프라이머 사전 도포 단계와 같은 추가 단계가 수행되어야 한다. 대안으로, 기재 표면의 구조를 부분적으로 연마하여 표면 요철부를 증가시키므로써 중합체가 더 견고히 상기 기재 표면에 접착하도록 만드는 방법이 공지되어 있다. 이와 같은 추가처리를 수행하지 않으면, 수계 조성물은 온수 세척 또는 심지어 높은 습도에 노출되는 경우에도 쉽게 제거된다.

<5> 이와 같은 견지에서, 종래기술은 평활한 비다공성 표면에 도포되는 경우, 용이하게 내구성 피복물을 형성하고, 조절된 방식으로 주위 표면에 살생물제를 방출하면서 장기간 동안 온수 세척에 노출되는 경우에도 견딜 수 있는 효과적인 수계 살생물성 조성물을 제공하지 못했다. 따라서, 타일을 붙인 벽과 같은 평활한 기재 상에 도포되는 상기한 바와 같은 수계 조성물이 요구된다. 접착 촉진 프라이머 또는 기타 표면 개질 처리를 수행하지 않고, 기재 상에 유지될 수 있고, 주위 기재에 살생물제를 서서히 방출하는 내구성이 있는 점착성 피복물을 형성하기 위한 피복가능한 조성물 또한 요구된다. 따라서, 장기간 동안 살생물제를 효과적으로 유지시키면서 상당량의 온수 세척, 심지어 연속적인 온수 세척에 대한 노출에도 견디는, 점착성을 유지하면서도 제거할 수 있는 피복물(예를 들어, 알칼리 세척으로 제거할 수 있는 피복물)을 형성할 수 있는 피복가능한 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

<6> 본 발명은 적합한 기재에 도포되어 사상균, 백분병균, 조류, 진균류등과 같은 여러 가지 미생물의 성장을 장기간 억제할 수 있는 수계의 피복가능한 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은 적합한 기재(예를 들어, 세라믹 타일) 상에 액체로 도포할 수 있으며, 건조시 장기간 동안 주위의 기재로 살생물제를 서서히 방출하는 보호성이며 점착성인 중합체 피복물을 형성한다. 본 발명의 중합체 피복물은 상기 기재로부터 용이하게 제거할 수 있으나(예를 들어, 알칼리 세척에 의해), 장기간 동안 상당량의 온수 세척, 심지어 연속적인 온수 세척 후에도 상기 기재 상에 유지될 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 살생물성 조성물은 욕실, 특히 샤워실 주위의 타일을 붙인 벽, 욕조 수도꼭지등과 같은 습한 환경에서 가정용으로 적합하다. 상기 중합체 피복물은 내구성이 있으며, 기재의 표면으로부터 떨어져 나가지 않고 기재를 보호하는 광택 필름이다.

<7> 본원의 제 1 발명은 기재 표면 상에서 미생물의 성장을 억제하기 위해 상기 기재에 도포하기에 적합한 피복가능한 조성물을 제공한다.

<8> 상기 조성물은

<9> (a) 1종 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체와 1종 이상의 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 다수의 반응성 카르복시기를 포함하는 아크릴레이트 에멀전 중합체;

<10> (b) 하기 화학식 1의 유기알콕시실란;

<11> (c) 유효량의 살생물제; 및

<12> (d) 물을 포함한다:

<13> [화학식 1]

<14> $(A)(N)(R_4)(R_5)$

<15> 상기 식에서,

<16> A 는 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ 이고,

<17> n 은 1 내지 6 사이의 정수이며,

<18> R_1 은 H 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

<19> R_2 및 R_3 은 각각 -OH, OR_1 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

<20> R_4 및 R_5 는 각각 A, H, C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상) 및 C_{1-6} 아미노알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이다.

<21> 상기 실란에서, R_1 은 CH_3 또는 C_2H_5 가 바람직하다. R_2 및 R_3 은 동일하거나 상이할 수 있으나, 동일한 것이 바람직하며, OR_1 이 더 바람직하다. R_4 및 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H, CH_3 또는 C_2H_5 가 바람직하다. 가장 바람직한 실란은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다. 상기 성분 이외에, 본 발명의 피복가능한 조성물은 필요에 따라 가소제, 피복 보조제, 향료, 착색제(예를 들어, 염료), 밀납 및 금속 착제를 포함할 수 있다. 상기 피복가능한 조성물은 세라믹 타일, 그라우트, 도색한 시이트트등과 같은 평활한 기재에 도포할 수 있으며, 상온에서 건조되어 조절된 방식으로 살생물제를 방출하는 내구성 필름의 형태인 이의 중합체 피복물을 제공할 수 있다. 상기 중합체 피복물은 장기간 동안 백분병균 및 기타 미생물로부터 기재를 보호하며, 흐르는 온수(예를 들어, 약 38℃) 세정 및 심지어 연속적인 온수 세정과 같은

습한 상태에 노출시에도 견딜 수 있다.

<22> 본원의 제 1 발명을 기술함에 있어서, 특정 용어는 특별한 의미로 사용하였는데, 이하 상기 특정 용어의 의미를 기술한다. "피복가능한 조성물"은 본 명세서에 추가 기술된 바와 같은 성분을 포함하는 수성 에멀전 또는 용액을 의미하는데, 상기 조성물은 여러 가지 기재상에 도포할 수 있으며, 건조시 내구성 이 있는 내수성 중합체 피복물을 형성한다. "중합체 피복물"은 상기 피복가능한 조성물을 건조시켜 얻어 진 내구성이 있는 점착성 필름 유사 피복물을 의미한다. "살생물제 (biocide)"는 살백분병균제, 항균제, 방부제, 소독제(disinfectant), 멸균제 (sanitizer), 살균제, 살조제, 살점균제, 오염방지제 및 보존제를 포함하는 의미이나, 이에 한정되는 것은 아니다. 살생물제의 "유효량"은 미생물 콜로니의 식별가능한 성 장을 방지하는데 효과적인 살생물제의 양을 의미한다. "기재"는 상기 피복가능한 조성물이 도포될 수 있 는 표면을 의미한다. "서방(controlled release)"은 중합체 피복물 없이 기재에 도포한 동일한 살생물제 보다 더 오랜 기간 동안 효과적인 항균 활성을 제공하기 위하여 상기 중합체 피복물로부터 주위 기재로 살생물제를 점진적으로 방출하는 것을 의미한다. "주위 조건(ambient condition)"은 기존 또는 일반적인 온도 및 습도를 의미한다. 주위 온도에서 상기 피복가능한 조성물의 건조에 있어서, 건조는 가열기, 열풍 조절 장치(예를 들어, 팬) 또는 기타 장치를 사용하지 않고 수행하는 것으로 이해하여야 한다. "알킬"은 직쇄상, 분지상 및 환상 알킬부를 포함하는 의미이다. 유사하게, "아미노알킬"도 직쇄상, 분지상 또는 환 상 아미노알킬부를 포함하는 의미이다.

<23> 본원의 제 2 발명은 장기간 동안 미생물 성장을 방지하기 위해 기재에 부착할 수 있는 내구성이 있는 점착성 피복물을 제공한다.

<24> 상기 피복물은

<25> (a) 다수의 반응성 카르복시기를 함유하며, 1종 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량 체와 1종 이상의 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체의 반응 생성물을 포함하는 아크릴레이트 에멀전 중합 체와 하기 화학식 1의 유기알콕시실란의 반응 생성물; 및

<26> (b) 살생물제를 포함한다.

<27> 화학식 1

<28> $(A)N(R_4)(R_5)$

<29> 상기 식에서,

<30> A 는 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ 이고,

<31> n 은 1 내지 6 사이의 정수이며,

<32> R_1 은 H 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

<33> R_2 및 R_3 은 각각 -OH, OR_1 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이며,

<34> R_4 및 R_5 는 각각 A, H, C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상) 및 C_{1-6} 아미노알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이다.

<35> 본원의 제 3 발명은 장기간 동안 미생물의 성장으로부터 기재를 보호하는 방법을 제공한다.

<36> 상기 방법은

<37> (1) (a) 1종 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체와 1종 이상의 아크릴산 또는 메타 크릴산 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 다수의 반응성 카르복시기를 포함하는 아크릴레이트 에멀전 중 합체, (b) 하기 화학식 1의 유기알콕시실란; (c) 유효량의 살생물제; 및 (d) 물을 포함하는 피복가능한 조성물을 상기 기재에 도포하는 단계; 및

<38> (2) 상기 조성물을 건조시켜 상기 기재에 부착된 내구성 피복물을 형성하는 단계를 포함한다:

<39> 화학식 1

<40> $(A)N(R_4)(R_5)$

<41> 상기 식에서,

<42> A 는 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ 이고,

<43> n 은 1 내지 6 사이의 정수이며,

<44> R_1 은 H 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

<45> R_2 및 R_3 은 각각 -OH, OR_1 또는 C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이며,

<46> R_4 및 R_5 는 각각 A, H, C_{1-6} 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상) 및 C_{1-6} 아미노알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이다.

<47> 본원의 제 4 발명은 본 발명의 피복가능한 조성물로 처리된 기재를 포함한다.

<48> 당업자는 상기 내용 및 바람직한 구체예의 상세한 설명과 첨부한 특허 청구의 범위를 포함하는 본 명세서의 잔여 부분의 내용을 고려하여 본원 발명을 충분히 이해할 수 있을 것이다.

<49> 이하, 본 발명의 바람직한 구체예는, 제시한 바와 같이 개별적으로 기술된 피복가능한 조성물의

성분과 함께 상세히 기술한다.

<50> 아크릴레이트 중합체

<51> 이미 언급한 바와 같이, 본 발명의 피복가능한 조성물은 아크릴레이트 에멀전 중합체를 포함한다. 바람직한 아크릴레이트 성분은 아크릴레이트 에멀전 중합체인데, 이는 단독으로 또는 상기 조성물의 기타 성분과 함께 상기 조성물에 우수한 필름 형성 특성을 부여하여 상기 조성물을 기재에 도포 및 건조후, 상기 조성물이 도포된 기재의 물리적인 외관에 유해한 영향을 끼치지 않고, 주위 기재로 살생 물제를 서방시킴으로써 백분병균과 같은 미생물이 식별 가능하게 성장하는 것을 방지하는 균일하고, 내구 성이 있는 보호성 중합체 피복물(예를 들어, 필름)을 생성할 수 있다.

<52> 바람직한 아크릴레이트 중합체는 에틸렌계 불포화 공단량체로 이루어진 하나 이상의 공중합체로 구성된 것이다. 본 발명의 조성물에 유용한 단량체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 극성 또는 비극성, 비 이온성 단량체 및 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산을 포함한다. 상기 단량체는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 위치를 포함할 수 있으며, 적합한 카르복실산은 하나 이상의 카르복시기를 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 에틸렌계 불포화산으로는 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 신남산 뿐만 아니라 아크릴 이량체산 및 메타크릴 이량체산 및 이들의 배합물을 들 수 있다. 에틸렌계 불포화 극성 또는 비극성 비이온성 단량체로는 에틸렌계 불포화 에스테르, 에틸렌계 불포화 니트릴, 에틸렌계 불포화 알콜, 아릴 비닐 화합물 및 아릴알킬 비닐 화합물을 들 수 있다. 상업적 유용성에 기초하면, 상기 아크릴레이트 중합체는 아크릴산 에스테르와 메타크릴산 에스테르, 예를 들어 C_{1-6} 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체와 함께 아크릴산 또는 메타크릴산, 시아노아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예를 들어, 아크릴로니트릴) 및 기타 공지된 아크릴, 비닐 및 디엔 단량체를 들 수 있다. 바람직한 아크릴레이트 중합체는 실질적으로 혼입된 산소가 없고, 상세히 후술하는 바와 같이 실란과 같은 아민 작용성 화합물과 염을 형성할 수 있는 다수의 현수된 카르복시기를 포함하는 지방족 골격 구조를 포함한다.

<53> 상기 아크릴레이트 중합체 성분은 필요에 따라 가교결합제로서 효과적인 하나 이상의 금속 염 착제를 함유할 수 있다. 상기한 바와 같은 착제가 상기 아크릴레이트 중합체 상의 현수된 카르복시기와 결합하여 가교결합된 중합체를 형성하는 경우, 상기 형성된 가교결합된 중합체는 이에 필적하는 비가교결합성 아크릴레이트 중합체 보다 내수성이 우수하다. 적합한 금속 염 착제의 예로는 탄산 아연 암모늄과 같이 아연을 포함하는 것을 들 수 있다. 기타 유용한 착제의 예로는 지르코늄, 칼슘, 마그네슘 및 전이 금속을 포함하는 여러 가지 금속의 공지된 염을 들 수 있다. 그러나, 전이 금속 염은 다소 덜 바람직한 것으로 생각되는데, 그 이유는 도포시에 기재에 색상을 부여하는 이의 공지된 경향 때문이다. 착제의 예로는 탄산 암모늄 아연, 탄산 암모늄 칼슘 에틸렌디아민, 아세트산 암모늄 아연, 아크릴산 암모늄 아연, 말레인산 암모늄 아연, 아미노아세트산 암모늄 아연 및 암모늄 칼슘 아닐린 및 이들의 조합을 들 수 있다.

<54> 시판되는 카르복실화된 아크릴레이트 중합체 에멀전은 단독으로 또는 본 발명의 피복가능한 조성물내 다른 성분과 함께 사용할 수 있다. 시판되는 적합한 에멀전으로는 상기한 바와 같은 금속 착제를 보유하는 에멀전 뿐만 아니라 금속 착제가 첨가되지 않은 에멀전을 들 수 있다. 적합한 무금속(metal free) 에멀전으로는 상표명 "로플렉스(Rhoplex)" NT2624(미국, 펜실베이니아, 필라델피아에 소재하는 룰 앤드 하스 컴퍼니(Rohm and Haas Company)에서 시판됨); "에시-크릴(Esi-Cryl)" 20/20(미국, 뉴욕, 밸리 스트림에 소재하는 에멀전 시스템스(Emulsion Systems)에서 시판됨); 및 "신트란(Syntan)" 1905(미국, 메사추세츠, 캔톤에 소재하는 인터폴리머(Interpolymer)에서 시판됨)로 시판되는 것과 같은 시판되는 재료를 들 수 있다. 본 발명의 조성물 내에 함유하기에 적합한 아연 착제를 포함하는 시판되는 에멀전은 상표명 "듀라플러스(Duraplus)" I 및 "로플렉스" B-825(모두 룰 앤드 하스에서 시판됨), "콘렉스(Conlex)" V(미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 모र्ट온 인터내셔널(Morton International)에서 시판됨) 및 "에시-크릴" 2000(에멀전 시스템스에서 시판됨)으로 시판되는 것을 들 수 있다. 당업자에게 공지된 바와 같이 기타 금속 함유 및 무금속 아크릴레이트 에멀전도 사용할 수 있다.

<55> 아크릴레이트 중합체 성분은 에멀전으로 제조하는 것이 바람직하며, 본 발명의 피복가능한 조성물의 총 중량을 기준하여 약 3 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 약 6 내지 20 중량% 범위의 농도로 상기 조성물 내에 존재하는 것이 바람직하다. 아크릴레이트 중합체는 본 발명의 조성물 내에서 필름 형성 성분으로서 중요하다. 본 발명은 상기한 농도 범위로 제한되는 것은 아님에도 불구하고, 3 중량% 미만의 아크릴레이트 중합체를 함유하는 피복가능한 조성물은 허용가능한 중합체 피복물 또는 효과적인 살생물성 피복물을 형성할 수 없을 수도 있다. 한편, 25 중량% 이상의 아크릴레이트 중합체를 함유하는 피복가능한 조성물은 일반적으로 바람직하지 않을 정도로 점성을 보유하며, 결과적으로 적합한 기재에 균일하게 도포하기가 어렵다. 기재에 상기 피복가능한 조성물이 불균일하게 도포되는 결과 고르지 않고, 구멍이 없는 중합체 피복물을 생성할 수 있다. 본 발명의 바람직한 피복가능한 조성물은 바람직하게는 주위 조건에서 기재(예를 들어, 세라믹 타일)의 평활한 표면에 도포 및 건조되어 상기한 바와 같이 기재의 표면과 함께 신장되며, 기재 표면을 피복하는 내구성 필름을 형성하고, 기재에 살생물제를 서방시킬 수 있다.

<56> 유기실란

<57> 유기실란(이하, "실란"이라 칭함)은 본 발명의 피복가능한 조성물 내에 포함된다. 바람직한 실란은 유기알콕시실란이며, 특히 예를 들어 세라믹 타일과 같은 평활한 기재에 도포시 우수한 점착성을 보유하는 중합체 피복물을 제공할 수 있는 것이 바람직하다. 바람직한 실란은 온수 세정에 대한 내성을 보유하는 점착성 중합체 피복물을 형성하는 것이며, 수용성 및 수분산성으로서, 아크릴레이트 중합체의 카르복시기와 염을 형성할 수 있는 아미노기를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 실란은 하기 화학식 1의 수용성 실란이 바람직하다:

<58> 화학식 1

<59> $(A)N(R_4)(R_5)$

<60> 상기 식에서,

- <61> A 는 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ 이고,
- <62> n 은 1 내지 6 사이의 정수이며,
- <63> R_1 은 H 또는 $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고, 바람직하게는 CH_3 또는 C_2H_5 이며,
- <64> R_2 및 R_3 은 각각 -OH, OR_1 또는 $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고, 바람직하게는 OR_1 이며,
- <65> R_4 및 R_5 는 각각 A, H, $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상) 및 $C_{1\sim6}$ 아미노알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고, 바람직하게는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다.
- <66> 상기 바람직한 실란에서, R_4 및/또는 R_5 가 아미노알킬인 경우, 상기 R_4 및/또는 R_5 의 아민 작용기는 순서대로 N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리 메톡시실란과 같은 추가 실란 작용기를 포함할 수 있는 추가의 알킬 또는 아미노알킬기로 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 상기한 실란 이외에도, 기타 실란 함유 유기아미노 화합물이 적할 수 있다.
- <67> 시판되는 실란은 본 발명에 적합하며, 그 예로는 미국, 코네티컷, 맨버리에 소재하는 오시 스페셜티즈 인코포레이티드(Osi Specialties Inc.)에서 시판되는 것을 들 수 있으며, 그 예로는 감마-아미노프로필트리메톡시실란(상표명 A-1100으로 시판됨), 감파-아미노프로필트리메톡시실란(상표명 A-1110으로 시판됨), N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란(상표명 A-1120으로 시판됨), 트리아미노작용성 실란(상표명 A-1130으로 시판됨) 및 비스-(감파-트리메톡시실릴프로필)아민(상표명 A-1170으로 시판됨)을 들 수 있다. 가장 바람직한 실란은 감파-아미노프로필트리메톡시실란이다.
- <68> 상기 실란은 전형적으로 상기 피복가능한 조성물의 총 중량을 기준하여 약 0.25 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.25 내지 약 1 중량% 범위의 양으로 상기 조성물 내에 존재한다. 일반적으로 상기 실란의 아민 부분은 상기한 아크릴 에멀전 중합체내의 카르복시기와 염을 형성하는 것으로 생각되며, 이는 특정 이론에 제한되지 않을 것이다. 과량의 물 존재 하에서, 상기 실란은 정상적으로 가수분해되어 실라놀을 형성하며, 상기 혼합물 내에서 그의 농도에 의존하는 안정성을 보유할 것이다. 상기 조성물 내의 실란 농도가 약 3%를 초과하는 경우, 생성되는 실라놀의 농도는 너무 커질 수 있으며, 이때 형성된 겔로 인하여 실라놀이 폴리실록산으로 축합되므로 상기 조성물을 피복할 수 없으며, 결과적으로 이는 바람직하지 않다. 상기 실란의 농도가 0.25% 미만인 경우, 상기 조성물 내에 존재하는 실란의 양은 바람직한 점착성 및 내온수성을 보유하는 중합체 피복물을 형성하기에는 불충분할 수 있다.
- <69> 본 발명의 조성물내에 실란을 함유시키는 것이 중요한데, 그 이유는 상기 피복 조성물이 적합한 기재에 도포되고, 건조되는 경우, 실라놀은 상기 기재의 표면상에서 가용한 히드록시기와 반응하기 때문이다. 건조시, 상기 조성물과 상기 기재의 표면사이의 반응은 기재에 대한 중합체 피복물의 부착성을 증강시킨다. 예상되는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 특정 기재, 특히 기재의 표면에 위치하고, 가수분해된 실란의 실라놀기와 결합할 수 있는 히드록시기를 보유하는 기재에 부착되는 중합체 피복물을 형성할 것이다. 당 업자에 의하여 공지된 바와 같이, 적합한 기재로는 세라믹 타일과 같은 규토질 기재 또는 기타 세라믹 표면, 그라우트, 도색된 시이트록 및 가용한 히드록시기를 보유하는 표면을 가진 기타 기재를 들 수 있으나, 이로 제한되지 않는다.
- <70> 살생물제
- <71> 기술한 바와 같이, 본 발명의 피복가능한 조성물은 유효량의 살생물제를 포함하여 식별할 수 있는 미생물 콜로니의 성장을 억제한다. 본 발명은 임의의 특정 살생물제의 선택으로 제한되지 않으며, 살백분병균제, 항균제, 방부제, 소독제 (disinfectant), 멸균제(sanitizer), 살균제, 살조제, 오염방지제, 보존제 또는 임의 조합과 같은 임의의 공지된 수용성 또는 수분산성 살생물제는 본 발명의 조성물내에 포함될 수 있다. 상기 살생물제는 습한 상태 또는 가변적인 습도에 노출되는 상황 하에서 특정 유형의 미생물 성장에 대해 특정 기재를 보호하기 위해 필요에 따라 선택할 수 있음은 본 발명의 광범위한 교시내에 포함되는 것이다. 더욱이, 본 발명의 조성물 내에 포함되는 상기 살생물제는 1종 이상의 효과적인 살생물성 물질을 포함한다. 선택된 살생물제 또는 살생물제들의 배합물은 상기 피복가능한 조성물내의 기타 성분들과 상용성일 것이며, 예를 들어 습한 욕실 환경에서 보통 발견되는 것과 같은 통상의 백분병균 콜로니에 대해 효과적인 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물 내에 함유하기 위해 적합한 살생물제를 선택하는 것은 당업자에게는 공지된 것으로 생각된다. 상기 사실에도 불구하고, 양이온성 4차 암모늄 화합물을 포함하는 살생물제는 바람직하지 않은데, 그 이유는 이러한 화합물은 전형적으로 음이온성 아크릴레이트 중합체 에멀전의 존재 하에서 불안정하기 때문이다.
- <72> 상기 살생물제가 상기 조성물 내의 기타 성분과 화학적으로 상용성이어야 할 필요가 있는데, 적합한 부류의 살생물제로서는 설폰과 티오시아네이트와 같은 유기황 화합물; 이소티아졸론; 페놀 및 치환된 페놀; 디아진; 트리아진, 유기 주석 화합물; 2,2-디브로모-3-니트릴로프로피온아미드 및 요오도벤조아닐라이드와 같은 아미드; 티오카르바메이트, 벤즈이미다졸릴 카르바메이트 및 디티오카르바메이트를 포함하는 카르바메이트; 디메틸하이드란토인을 포함하는 하이드란토인; 유기 할로겐; 디클로로페닐 트리클로로에탄올과 같은 카르비놀; 유기 포스페이트; 디플루오로 벤조일글로로페닐우레아와 같은 벤조일 우레아를 포함하는 우레아; 피레트리노이드; 퀴논; 디카르복시미드; 도데실 구아니딘 아세테이트와 같은 구아니딘; 트리아졸; 티아디아졸; 및 금속 모노에틸 포스페이트 뿐만 아니라 전술한 임의의 화합물의 효과적인 조합을 포함한다.
- <73> 가장 바람직한 살생물성 조성물로는 백분병균 콜로니의 식별할 수 있는 성장을 억제하기에 효과적인 것으로 공지된 것을 들 수 있는데, 그 예로는 3-요오도-2-프로피닐 부틸카르바메이트, 2-(4-티아졸)벤즈이미다졸, 디요오도메틸-p-톨릴설폰, 테트라클로로이소프탈로니트릴, 2-피리딘티올-1-옥사이드(이의 염 포함)의 아연 착물 뿐만 아니라 전술한 것들의 배합물을 포함한다. 상기 살생물제는 본 발명의 피복가능한 조성물내에 약 0.5 내지 4.0 중량%, 바람직하게는 약 1.0 내지 2.0 중량% 범위의 농도로 존재한다.

다. 물론, 본 발명은 상기한 농도 범위로 제한되지 않는다. 살생물제의 농도는 습도 수준 온도 조건을 변화시키는 것과 같이 예상되는 용도의 가변적인 상태에서 효율성을 바람직한 수준으로 유지시키기 위해 필요에 따라 조정할 수 있다. 또한, 선택된 살생물제의 화학적 특성은 당업자에게 공지된 바와 같이 살생물제의 바람직한 농도에 영향을 미칠 수 있다.

<74> 기타 성분

<75> 사용된 특정 아크릴레이트 에멀전에 따라, 본 발명의 피복가능한 조성물은 적합한 가소제를 포함하여 기재에 상기 조성물을 도포후 필름 형성을 보조할 수 있으며, 그후, 생성된 중합체 피복물이 부서지기 쉽게 되거나 기재로부터 떨어지거나 또는 파열되는 것을 방지한다. 존재하는 경우, 상기 가소제는 일반적으로 약 0.2 내지 약 2.5 중량% 범위의 농도로 존재한다. 피복가능한 조성물내에 가소제를 함유시키는 것은 당업자에게 공지되어 있으며, 이 때 가소제의 실질적인 농도는 상기 농도 범위 밖에서 가변적이다. 유용한 부류의 가소제로는 포스페이트 및 프탈레이트 에스테르를 포함하며, 미국, 펜실베이니아, 필라델피아에 소재하는 FMC 코오포레이숀에서 상표명 "KP-140" 으로 시판되는 것과 같은 트리부톡시메틸 포스페이트가 바람직한 가소제이다. 당업자는 본 발명이 가소제를 필요로하지 않으며, 임의의 특정 가소제의 함입에 제한되는 것이 아니라는 사실을 파악할 수 있을것이다.

<76> 유착성 용매(예를 들어, "보조용매(cosolvent)")를 첨가하여 적합한 필름 형성을 보조하는 것이 바람직하다. 적합한 보조용매는 서서히 증발하는 용매로서, 수혼화성이며, 건조중에 상기 중합체 미셀(micell)을 유연하게 하여 상기 중합체 피복물이 상기 피복가능한 조성물이 도포되는 기재의 표면 상에 평활한 연속성 필름을 형성할 수 있도록 한다. 이러한 유착성 용매는 본 발명의 피복가능한 조성물의 약 1 내지 약 10 중량%를 구성하는 것이 바람직하다. 적합한 보조 용매의 예로는 모노-, 디- 또는 트리-에틸렌 글리콜 에테르 또는 프로필렌 글리콜 에테르의 C₁₋₄ 모노알킬 에테르를 포함한다. 시판 가능성 및 비용을 고려하면, 바람직한 용매로는 아르고 케미칼 컴퍼니(ARCO Chemical Company)에서 상표명 "아르고솔브(ARCOSOLVE) DM"으로 시판되는 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및, 또한 아르고 케미칼 컴퍼니에서 상표명 "아르고솔브 TPM"으로 시판되는 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 들 수 있다. 그러나, 기타 공지된 용매도 사용할 수 있다.

<77> 필요에 따라서 첨가하는 성분이지만, 본 발명의 피복가능한 조성물 내에서 바람직한 성분은 스티렌 부타디엔 라텍스, 바람직하게는 카복시화된 스티렌 부타디엔 라텍스인데, 이는 예를 들어 석재 표면과 같은 특정 표면에 대한 접착성을 증강시킨다. 상기 라텍스는 상기한 아크릴레이트 에멀전 중합체 내의 한 성분으로서 첨가되는 것이 바람직하다. 하나의 적합한 라텍스로는 미국, 일리노이, 스톱버그에 소재하는 우노칼(Unocal) 코오포레이숀에서 상표명 "우노칼(Unocal) 5550"으로 시판되는 것을 들 수 있다. 존재하는 경우, 상기 라텍스는 상기 아크릴레이트 에멀전의 총 중량을 기준하여 약 10 중량% 이하의 양으로 존재하여야 한다. 또한, 상기 피복가능한 조성물은 필요에 따라서 첨가하는, 밀납, 계면활성제, 보존제, 소포제, 향료, 염료, 평활제등과 같은 추가 성분을 함유할 수 있다. 이와 같은 임의 성분은 당업자에게 공지된 바와 같이 바람직한 특성을 보유하는 중합체 피복물을 제조하기에 유효한 양으로 존재할 수 있다. 이들 임의 성분은 상기 피복가능한 조성물의 중량을 기준하여 약 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

<78> 성분들의 배합

<79> 상기 피복가능한 조성물은 주로 물(예를 들어, 탈이온수)로 이루어지나, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 에테르등과 같이 물과 혼화성인 휘발성 유기 용매와 같은 기타 상용성 용매를 포함할 수도 있는 수성 매질 내에서 조성되는 것이 바람직하다. 본 발명의 피복가능한 조성물의 제조에서, 상기 성분들은 수성 매질 내에 첨가되어, 완전히 혼합된다. 전형적으로, 가소제와 유착성 보조제를 일차로 물(예를 들어, 탈이온수)에 첨가하고, 이어서 아크릴레이트 중합체, 수지 및 밀납을 첨가하여 예비혼합물을 형성한다. 실란은 물 내에 별도로 용해 또는 분산시키고, 아크릴레이트 중합체 예비 혼합물을 실란에 첨가한 후, 살생물제를 첨가한다. 상기 성분들의 배합은 일정한 혼합에 의해 수행하는 것이 바람직하며, 각각의 성분을 첨가하는 사이에 5 내지 10분 동안 일정하게 교반 또는 혼합하여 완전히 혼합시키는 것이 가장 바람직하다.

<80> 필요에 따라, 시판되는 바닥 마무리용 조성물을 본 발명의 피복가능한 조성물을 조성하는데 사용할 수 있다. 적합한 바닥 마무리 조성물은 수성 시스템 내에 아크릴레이트 중합체, 가소제, 밀납 및 기타 임의 성분을 포함하고 있다. 이와 같은 시판되는 바닥 마무리용 조성물을 사용하는 경우, 피복가능한 조성물은 일차로 물에 실란을 첨가하고, 이어서 물/실란 혼합물에 바닥 마무리용 조성물을 첨가한후, 살생물제를 첨가함으로써 제조된다. 재론하면, 상기한 일정한 혼합 조건은 피복가능한 조성물의 조성에 바람직하다. 시판되는 적합한 바닥 마무리용 조성물로는 미국, 미네소타, 세인트 폴에 소재하는 3M 컴퍼니에서 상표명 "코너스톤 (Cornerstone)"으로 시판되는 바닥 밀봉제/마무리용 조성물을 들 수 있다.

<81> 상기한 바와 같이, 상기 피복가능한 조성물은 이 피복 조성물의 실란 성분과 반응할 수 있는 임의의 표면에 도포할 수 있다. 적합한 기재로는 히드록시기 또는 기타 반응성 기를 기재의 표면에 보유하고 있는 세라믹 타일, 그라우트, 도색된 시이트록, 대리석, 유리, 유리 섬유, 비닐 타일, 윤을 낸 크롬, 광택성 청동 등과 같은 기재를 들 수 있다. 임의의 적합한 도포 방법을 사용하여 상기 피복가능한 조성물을 기재에 도포할 수 있는데, 그 도포 방법의 예로는 트리거 분무 또는 포말 도포기를 이용한 도포후, 전 또는 종이 타월로 닦아내는 것 또는 브러시나 로울러로 상기 조성물을 기재에 바르는 방법을 들 수 있다.

<82> 최상의 내수성 및 접착 특성을 획득하기 위해, 상기 기재는 일차로 세정하여 비누 찌꺼기, 경수 스케일, 백분병균 및 기타 불순물을 제거하여야 하는데, 이러한 제거 과정은 상기 기재의 표면에 피복가능한 조성물을 도포하기 전에 적합한 세척용 제품을 이용하여 수행한다. 기재에 상기 조성물을 도포한후, 상기 조성물은 주위조건에서 건조되어 주위 기재에 살생물제를 서방시키는 내구성 있는 중합체 피복물을 형성한다. 중합체 피복물을 형성하는데 필요한 건조 시간은 예를 들어, 온도, 습도 및 기재에 도포된 조성의 피복물 두께에 따라 달라질 것이다 그러나, 상기 조건을 유념하는 경우, 일반적으로 충분한 건조 시간은 약 4 시간이다.

<83> 생성된 피복 기재는 장기간 동안 식별할 수 있는 미생물 콜로니의 성장에 대한 내성을 보유할 것이다. 전형적으로, 상기 기재는 부피 및 온수 접촉 횟수에 따라서 1주 내지 약 4주 동안 상기 피복가능한 조성물을 사용하여 추가로 처리할 필요는 없다. 예상할 수 있는 바와 같이, 상기 중합체 피복물 내에 포함된 살생물제의 유효성은 시간이 경과함에 따라 점차 감소할 것이다. 결과적으로, 중합체 층은 상기 기재로부터 주기적으로 제거할 수 있으며, 상기 피복가능한 조성물로 이루어진 새로운 피복물로 대체할 수 있다. 본 발명의 중합체 피복물은 예를 들어, 3% 수산화암모늄 용액(예를 들어, 가정용 암모니아) 또는 시판되는 알칼리성 세정제를 사용하여 조성물이 도포된 기재로부터 용이하게 제거된다.

실시예

<84> 하기 실시예는 본 발명의 피복가능한 조성물 및 생성된 중합체 피복물의 제법, 유용성 및 비교 잇점을 예시한다. 사용된 성분 및 이의 사용량 뿐만 아니라 실시예에 언급된 기타 조건은 제한적인 조건이 아닌 것으로 이해해야 한다. 특별한 언급이 없으면, 모든 부 및 %는 중량을 기준한 것이다.

<85> 약어 설명

<86> 이하, 하기 실시예에서 사용된 성분을 나타내기 위해 사용한 약어 및 상표명에 대하여 설명한다.

<87> DPME는 아르코 케미칼 컴퍼니에서 상표명 아르코솔브 DPM으로 시판되는 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르이다.

<88> TPME는 아르코 케미칼 컴퍼니에서 상표명 아르코솔브 TPM으로 시판되는 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르이다.

<89> TBEP는 트리부톡시메틸 포스페이트이며, 가소제로 사용된다.

<90> DBP는 디부틸프탈레이트이다.

<91> FC-129는 미국, 미네소타, 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판되는 피복보조제로서, 칼륨 플루오로알킬 카르복실레이트(potassium fluoroalkyl carboxylate)이다.

<92> SWS-211은 미국, 미시건, 아드리안에 소재하는 스타우퍼-워커 실리콘 코오포레이션(Stauffer-Walker Silicone Corp.)에서 시판되는 실리콘 소포제 에멀전이다.

<93> 카톤(Kathon) CG/ICP는 미국, 펜실베이니아, 필라델피아에 소재하는 롬 앤드 하스에서 시판되는 보존제로서, ICI 명칭은 메틸클로로이소티아졸리논 및 메틸이소티아졸리논이다.

<94> 에시-크릴 20/20은 미국, 뉴욕, 밸리 스트림에 소재하는 에멀전 인코오포레이티드에서 시판되는 아크릴 중합체 에멀전(무아연)이다.

<95> 콘렉스 V는 미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 모르톤 인터내셔널에서 시판되는 아크릴레이트 중합체 에멀전(무아연)이다.

<96> 레진 5550은 미국, 일리노이, 스카움버그에 소재하는 우노칼 코오포레이션에서 시판되는 카르복시화된 스티렌-부타디엔 라텍스 중합체 에멀전이다.

<97> 로플렉스 NT 2624는 미국, 펜실베이니아, 필라델피아에 소재하는 롬 앤드 하스에서 시판되는 아크릴계 중합체 에멀전(무아연)이다.

<98> MC-28은 미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 모르톤 인터내셔널에서 시판되는 폴리아크릴레이트 용액 중합체 평활제이다.

<99> AC-325는 모르톤 인터내셔널에서 시판되는 산화된 폴리에틸렌 밀납 에멀전이다.

<100> E-43N은 모르톤 인터내셔널에서 시판되는 산화된 폴리에틸렌 밀납 에멀전이다.

<101> 왁스 392-N35는 미국, 버지니아, 커크랜드, 우니바에서 소재하는 반 워터스 앤드 로저스(자회사)에서 시판되는 산화된 폴리에틸렌 밀납 에멀전이다.

<102> 왁스 02125는 미국, 오하이오, 신시네티에 소재하는 미켈만 인코오포레이티드에서 시판되는 산화된 폴리에틸렌 밀납 에멀전이다.

<103> 듀라플러스 1은 미국, 펜실베이니아, 필라델피아에 소재하는 롬 앤드 하스에서 시판되는 스티렌과 아연 착물을 함유하는 아크릴레이트 중합체 에멀전이다.

<104> A-1110은 미국, 코네티컷, 덴버리에 소재하는 오시 스페셜티즈 인코오포레이티드에서 시판되는 3-아미노프로필 트리메톡시실란이다.

<105> DI H₂O는 탈이온수이다.

<106> 타일은 후술하는 비교 시험에서 기재로 사용된 3 in x 3 in(7.6 cm x 7.6 cm) 크기의 장방형 세라믹 타일을 의미한다.

<107> 시이트록(Sheetrock)은 후술하는 비교 시험에서 기재로 사용된 종래의 시이트록의 원형 단편이다.

<108> 그라우트(Grout)는 미국, 메사추세츠, 노르우드 소재하는 사보그란 컴퍼니에서 시판되는 타일 그라우트를 의미하며, 후술하는 비교 시험에서 기재로 사용하기 위해 직경 8 cm 및 두께 약 0.25 cm의 원형 기재로 제작하였다.

<109> 기재의 제조

- <110> 후술하는 비교 시험에서, 타일, 시이트록 및 그라우트를 하기하는 바와 같이 제조하였다.
- <111> (1) 타일은 일차로 종래의 식기 세정제(프록터 앤드 갬블 컴퍼니에서 시판되는 "돈(Dawn)")를 이용하여 온수 세제 용액을 적신 스폰지로 개개의 타일을 세척하여 준비하였다. 이어서, 세척된 타일을 흐르는 수도물로 세정하고, 주위 조건에서 최소 2 시간 동안 건조하였다. 건조후, 타일의 일부를 실시예의 조성물 또는 비교예의 조성물로 피복하였다. 상기 조성물을 종래의 트리거 분무병을 이용하여 상기 타일의 표면에 분무하여 상기 타일에 도포하고, 천 또는 종이 타월로 닦아내 기재의 표면에 얇고 균일한 습윤 필름을 생성시켰다. 이와 같이 처리된 타일을 상온에서 최소 4 시간 동안 건조시켰다.
- <112> (2) 그라우트는 미국, 메사추세츠, 노르우드 소재하는 사보그란 컴퍼니에서 구입한 즉석 그라우트 페이스트를 이용하여 제조하였다. 상기 페이스트를 페트리 접시(직경 8 cm 및 깊이 0.95 cm)로 옮기고, 접시 내부에 고루 퍼서 평활 표면을 제조하였다. 이어서, 상기 페이스트를 주위 조건에서 하룻밤 건조하였다. 생성된 건조 그라우트를 접시에 방치하였는데, 이때의 두께는 약 0.25 cm 었다. 상기 그라우트 샘플의 일부를 실시예의 피복가능한 조성물 뿐만 아니라 비교예의 조성물로 처리하였다. 상기 그라우트의 표면처리에 있어서, 분무병을 조정하여 미세 연무를 분무시켜 트리거 분무병으로부터 분배된 경층으로 상기 조성물을 도포하였다. 상기 기재를 주위 조건에서 최소 4 시간 동안 건조시켰다.
- <113> (3) 두께가 1.3 cm(0.5 in)인 종래 시이트록의 시이트를 백색의 평평한 라텍스 벽 도료(미국, 오하이오, 클리블랜드에 소재하는 글리트 캄파니로부터 No. 3225로 시판됨)를 이용하여 붓으로 피복하고, 주위 조건에서 4 시간 이상 건조시켰다. 직경이 8.9 cm(3.5 in)인 환형 디스크를 도색된 시이트록으로부터 절단하고, 그후 상기 디스크를 그라우트에 대해 수행한 것과 동일한 방법으로 피복가능한 조성물로 처리하였다.
- <114> 시험 방법
- <115> 이하, 비교 시험에서 사용된 시험 방법을 기술한다.
- <116> 진균류 챌린지(challenge)
- <117> ASTM 시험 방법 G21-90을 변형 실시하여 상기한 바와 같이 처리한 기재상의 중합체 피복물의 백분병균 내성을 측정하였다. 시험은 하기 5개의 균주를 이용하여 ASTM 방법으로 수행하였다: 아스퍼길러스 나이지(*Aspergillus niger*)(ATCC 9642), 페니실리움 피노필럼(*Penicillium pinophilum*)(ATCC 11797), 캐토미움 글로보섬(*Chaetomium globosum*)(ATCC 6205), 글리오콜라디움 비렌스(*Gliocladium virens*)(ATCC 9645) 및 오레오바시디움 풀루란스(*Aureobasidium pullulans*)(ATCC 15233); 이들은 방법 G21-90에서 요구하는 영양성 염 브로스 대신에 크자펙(Czapek) 용액을 이용하여 현탁액으로 제조되었다. 시험한 기재의 표면을 유리 분무기를 이용하여 $16 \text{ psi}(5.46 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2)$ 에서 5 내지 10초 동안 분무함으로써 진균류 현탁액으로 균일하게 습윤시켰다. 이후 이렇게 처리된 기재는 28°C, 95% 상대습도에서 최소 28일 동안 배양하였다. 28일의 배양 기간중, 하기 평가 시스템에 따라 7, 14, 21 및 28일 경과시 샘플내 미생물의 성장에 대해 평가하였다:
- <118> 0 = 성장하지 않음
- <119> 0.1 = 0~10%(콜로니 산재 또는 대부분 바닥 가장자리를 따라 성장)
- <120> 0.5 = 10~30% 멸균 범위(포자 형성 없음)
- <121> 1.0 = 30~60% 멸균 범위 또는 10~30% 중간정도의 포자 형성 범위
- <122> 1.5 = >60% 약간의 멸균 범위
- <123> 2.0 = 100% 조밀한 멸균 범위 또는 30~60% 중간정도의 포자 형성 범위
- <124> 2.5 = 포자 형성의 흔적이 있는 100% 범위(나안 식별 불능)
- <125> 3.0 = 약간의 포자가 형성된 100% 범위(나안 식별 가능)
- <126> 3.5 = 중간정도의 포자가 형성된 100% 범위(샘플은 여전히 식별 가능)
- <127> 4.0 = 다량의 포자가 형성된 100% 범위(샘플은 거의 식별 불가능)
- <128> 진균류 챌린지에 대한 데이터는 하기 표 5a 및 5b에 나타났다.
- <129> 내구성
- <130> 피복가능한 조성물 100 g 당 약 5 방울의 농도로 존재하는 수중 2% FD&C 블루 #1을 포함하는 세라믹 타일 위에 각각의 피복가능한 조성물을 도포하는 것을 제외하고, 상기 "기재 제조"에서 기술한 방법으로 세정 및 처리한 세라믹 타일 위의 중합체 피복물의 내구성을 평가하였다. 각각 5개의 타일로 이루어진 세트들을 사용된 각각의 피복가능한 조성물로 처리하였다. 각각의 세트로부터 취한 4개의 타일을 각각 1, 3, 5 및 8 시간 동안 실험용 샤워실 내에서 38°C(100°F)의 온수를 계속해서 흘려보내어 세척하였다. 각각의 세트로부터 취한 나머지 타일은 세척된 타일과의 비교를 위한 표준물로서 따로 준비해 두었다. 내구성은 각각의 세트로부터 취한 세척한 타일과 세척하지 않은 타일의 색상 진하기를 시각을 통하여 비교 및 평가하였는데, 이 때 색상이 진할수록 타일에 도포된 조성물의 내구성이 더 큼을 의미하는 것이다.
- <131> 제조 방법
- <132> 아크릴레이트 중합체 에멀전 A 및 B
- <133> 모든 성분을 하기 표 1 및 표 2에 기록한 순서대로 첨가하고, 개개의 성분을 첨가하는 사이의 10 분 동안에 혼합하여 아크릴레이트 중합체 조성물을 제조하였다. 생성된 조성물의 고형분 함량은 약 18% 었다. 상기 에멀전은 본 발명의 실시예의 조성 및 비교예의 제조에 사용하였다.

<134>

[표 1]

(에멀전 A)

성분	중량%
DI H ₂ O	54.67
FC-129	0.015
SWS-211	0.025
카톤 CG/ICP	0.033
DPME	3.65
TPME	0.65
TBEP	1.260
콘렉스 V	21.50
레진 5550	2.60
왁스 02125	3.40
왁스 392-N35	2.60
듀라플러스 1	9.600

<136>

[표 2]

(에멀전 B)

성분	중량%
DI H ₂ O	42.76
DPME	5.00
TBEP	2.36
DBP	0.80
FC-129	0.02
SWS-211	0.03
카톤 GC/ICP	0.03
에시-크릴 20/20	20.00
로플렉스 NT 2624	20.00
MC-28	2.50
AC-325	3.50
E-43N	3.00

<138>

실시에 1 내지 5

<139>

본 발명의 살생물성 피복 조성물 1 내지 5는 하기 표 3에 제시된 중량(g)과 순서에 따라 성분들을 혼합하여 제조하였다.

<140>

[표 3]

(실시예 1~5)

성분 ¹	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
물	50	50	50	50	50
A-1110	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
에멀전 A	50	50	--	--	50
에멀전 B	--	--	50	50	--
3-요오도-2-프로피닐 부틸카르바메이트	2	--	2	--	--
디요오도 메틸-p-톨릴-설폰	--	--	--	--	2
2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸	--	1	--	1	--
1. 본 표에서 성분의 중량은 g으로 나타났다.					

<142>

비교예 A~D

<143>

아크릴레이트 에멀전 A 또는 B를 이용하여 비교예 A~D를 제조하였다. 비교예 A 및 B는 살생물제 없이 제조한 반면, 비교예 C 및 D는 2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸 1 g을 살생물제로 첨가하여 제조하였다. 비교예의 제조에 사용된 성분의 중량(g)은 하기 표 4에 나타났다.

<144>

[표 4]

(비교예 A~D)

성분	A	B	C	D
물	50	50	50	50
A-1110	--	--	--	--
에멀전 A	50	--	50	--
에멀전 B	--	50	--	50
2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸	--	--	1	1

<146>

비교 시험

<147>

(진균류 챌린지)

<148>

실시예 1, 2 및 4의 조성물 및 비교예 A, B, C 및 D의 에멀전을 상기한 기재의 제조에서 언급한 방법으로 타일, 그라우트 및 시이트록 기재에 도포하였다. 또한, 데이터로 제시되는 바와 같이 처리하지 않은 기재도 본 시험에 사용하였다. 시험 이전에, 타일의 일부를 실험용 샤워실에서 38℃(100°F)의 온수를 8시간 이하의 기간 동안 계속해서 흘려보내어 세척하였다. 그라우트의 일부는 상기한 바와 동일한 조건 하에서 5 시간 이하 동안 세척하였다. 상기 시이트록은 세척하지 않았다. 이렇게 처리된 기재는 상기한 바와 같은 진균류 챌린지 시험에 따라 백분병균에 대한 내성에 대해 시험하였다. 비교 데이터 및 실험 조건을 하기 표 5a 및 5b에 나타냈다.

(진균류 챌린지)

			평가			
기재	피복물	세척 시간	7일	14일	21일	28일
타일	없음	--	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	없음	1	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	없음	3	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	없음	5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	없음	8	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	실시예2	--	0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
타일	실시예2	1	0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
타일	실시예2	3	0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
타일	실시예2	5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5
타일	실시예2	8	0.5	0.5	0.5	0.5
타일	실시예4	--	0	0	0-0.1	0-0.1
타일	실시예4	1	0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
타일	실시예4	3	0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
타일	실시예4	5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5
타일	실시예4	8	0.5	0.5	0.5	0.5
타일	비교예A	--	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예A	1	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예A	3	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예A	5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예A	8	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예B	--	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예B	1	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예B	3	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예B	5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예B	8	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5

<151>

[표 5b]

			평가			
기재	피복물	세척 시간	7일	14일	21일	28일
타일	비교예C	--	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예C	1	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예C	3	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예C	5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예C	8	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예D	--	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예D	1	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예D	3	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예D	5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
타일	비교예D	8	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5
시이트록	없음	--	4	4	4	4
시이트록	실시예1	--	0	0	0	0
그라우트	없음	--	1.0	1.0	2.0	2.0
그라우트	없음	5	2.0	2.0	2.0	2.5
그라우트	실시예1	--	0	0	0	0
그라우트	실시예1	5	0	0	0	0

<153>

상기 표 5a 및 5b의 진균류 챌린지 데이터로부터 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명의 중합체 피복물은 뛰어난 항균 작용을 나타냈다. 본 발명의 조성물은 시험하려는 여러 가지 기재에 도포한 후 28일 동안 뛰어난 항균 보호작용을 나타냈으며, 이들 피복물의 성능은 8 시간 이하 동안 처리된 기재의 연속 세척에 의해 영향받지 않았다.

<154>

비교 시험

<155>

(내구성)

<156>

실시예 1 내지 4 및 비교예 A 내지 D로 피복된 타일을 제조하고, 상기한 방법에 따라 내구성에 대해 평가하였다. 실시예 1 내지 4의 본 발명의 조성물로 피복된 타일은, 처리된 기재를 8 시간 이하 동안 세척한 후, 시각적으로 관찰한 경우에 색상 진하기가 약간 감소되었다. 비교예의 조성물로 피복된 타일은 세척후에도 관찰할 수 있는 색상을 나타내지 않았는데, 이는 상기 조성물이 온수 세척에 의해 상기 기재의 표면으로부터 완전히 세척되었음을 의미한다. 상기 내구성 시험의 결과, 본 발명의 중합체 피복물은 온수와외의 장기간 동안의 접촉 후에도 타일 표면에 양호하게 부착하는 것으로 확인되었다. 한편, 비교예의 조성물로 처리한 타일은 타일 표면의 점착성이 불량했다.

<157>

이상과 같이 본 발명의 바람직한 구체예에 대해 상술하였지만, 당업자는 첨부하는 특허 청구의 범위에서 기술하는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 변형 실시가 가능할 것이다.

(57) 청구의 범위

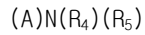
청구항 1

아크릴레이트 에멀전 중합체, 하기 화학식 1의 유기알콕시실란, 유효량의 살생물제 및 물을 포함하는, 기재 상에서 미생물의 성장을 방지하기 위해 기재에 도포하기에 적합한 피복 가능한 조성물로서,

상기 아크릴레이트 에멀전 중합체는 1종 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체와 1종 이상의 카르복실산 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 다수의 반응성 카르복시기를 포함하며, 추가로 탄산 암모늄 아연, 탄산 암모늄 칼슘 에틸렌디아민, 아세트산 암모늄 아연, 아크릴산 암모늄 아연, 말레인산 암모늄 아연, 아미노아세트산 암모늄 아연 및 암모늄 칼슘 아닐린 및 이의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 염 착제를 포함하고,

하기 화학식 1의 유기알콕시실란은 상기 조성물의 총중량을 기준으로 0.25 ~ 3 중량% 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

화학식 1



상기 식에서,

A는 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ 이고,

n은 1 내지 6의 정수이고,

R_1 은 H 또는 $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

R_2 및 R_3 은 각각 -OH, OR_1 또는 $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이고,

R_4 및 R_5 는 각각 A, H, $C_{1\sim6}$ 알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상) 및 $C_{1\sim6}$ 아미노알킬(직쇄상, 분지상 또는 환상)이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물은 기재상에서 미생물의 성장을 방지하기 위해 내구성의 점착성 중합체 피복물에 사용되는 것인 조성물.

요약

본 발명은 장기간 동안 미생물의 성장을 억제하기 위한 기재 도포용 피복가능한 수계 조성물, 상기 피복가능한 조성물의 피복에 의해 형성된 내구성이 있으며, 제거할 수 있는 살균성 중합체 피복물, 미생물의 성장으로부터 기재를 보호하는 방법 및 이러한 미생물이 성장이 제한된 기재에 관한 것이다. 상기 피복가능한 조성물은 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 하나 이상의 카르복시산 단량체의 반응 생성물, 유기알콕시실란, 유효량의 살균제, 가소제 및 물을 포함하는 아크릴레이트 에멀전을 포함한다. 상기 피복가능한 조성물은 기재의 표면에 도포할 수 있으며, 건조시켜 장기간 동안 주위 표면으로 살균제를 서서히 방출하는 내구성이 있는 부착성 중합체 피복물을 형성할 수 있다. 상기 중합체 피복물은 예를 들어, 알칼리 세척에 의해 상기 기재로부터 제거할 수 있으나, 상당량의 계속적인 온수 세정에 노출된 후에도 상기 기재상에 잔존할 것이다.