

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5570123号
(P5570123)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014. 7. 4)

(51) Int.Cl.

F I

B O 5 D 5/00 (2006.01)

B O 5 D 5/00 Z

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 5/02 (2006.01)

C O 9 D 5/02

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 129/04 (2006.01)

C O 9 D 129/04

請求項の数 6 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-556439 (P2008-556439)
 (86) (22) 出願日 平成19年2月23日(2007. 2. 23)
 (65) 公表番号 特表2009-527357 (P2009-527357A)
 (43) 公表日 平成21年7月30日(2009. 7. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/004717
 (87) 国際公開番号 W02007/100654
 (87) 国際公開日 平成19年9月7日(2007. 9. 7)
 審査請求日 平成22年2月23日(2010. 2. 23)
 (31) 優先権主張番号 60/776, 081
 (32) 優先日 平成18年2月23日(2006. 2. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除去可能な抗菌性コーティング組成物およびその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ある場所における微生物の制御を提供する方法であって、

- a) i) 水溶性または水分散性フィルム形成剤 ;
 ii) 少なくとも 1 つの抗菌剤 ; および
 iii) 不活性溶媒 ;

を含む、40 mN / m 未満の表面張力を有する除去可能な液体コーティング組成物を提供するステップ ;

b) 剪断減粘性を高粘度比に調整する量の少なくとも 1 つのレオロジー改良剤を添加するステップであって、粘度比が、190 S⁻¹の剪断速度での粘度に対する5 S⁻¹の剪断速度での粘度の比率である、ステップ、

c) その場所に上記組成物を塗布し、それによってコーティングを形成するステップ ; および、

d) 15 ~ 100 の温度で水溶液により上記コーティングを除去するステップ、を含む方法。

【請求項 2】

フィルム形成剤がポリビニルアルコールおよびその共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリレート共重合体、イオン性炭化水素重合体およびポリウレタンまたはそれらの組合せのうちの 1 つまたはそれ以上のものであり、そして該フィルム形成剤が 4,000 ~ 186,000 の分子量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

場所が、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、クロム、チタン、鉄、合金およびその混合物からなる群から選択された 1 つまたはそれ以上の金属、またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンを含めたポリオレフィン；ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ABS、ポリアクリロニトリルブタジエン；ポリエチレンテレフタレートを含めたポリエステル；およびナイロンを含めたポリアミド；およびそれらの組合せからなる群から選択された 1 つまたはそれ以上のプラスチック材料、またはレンガ、タイル、セラミック、磁器、木材、ビニル、リノリウム、カーペット、紙、皮革、それらの組合せからなる群から選択された材料を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

水溶液が本質的に水；水と酸；または水と洗浄剤からなる、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

液体コーティング組成物が、可塑剤、界面活性剤、架橋剤、着色剤、可溶化剤、酸化防止剤、pH 調整剤、湿潤剤、消泡剤、増量剤、潤滑剤、加工助剤、耐変色剤、およびフィルム性能増強物質または 1 つまたはそれ以上の酵素のうちの 1 つまたはそれ以上のものをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

コーティングが、汚染された表面に塗布された場合に少なくとも 3 - ログの微生物の削減を提供し、そしてここでコーティングが、0.3 マイクロメートル～300 マイクロメートルの厚みを有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、2006 年 2 月 23 日に出願された米国仮特許出願第 60 / 776,081 号明細書、および 2006 年 7 月 19 日に出願された米国仮特許出願第 60 / 831,983 号明細書の利益を主張するものである。

【0002】

本発明は、除去可能な抗菌性フィルム形成組成物で表面をコーティングするステップを含む微生物を制御するための方法、耐久性があり容易に除去可能な抗菌性組成物および前記組成物の適用方法に関する。

30

【背景技術】**【0003】**

本発明は、少なくとも 1 つの抗菌剤を含む除去可能なコーティング組成物がある場所に接触させることにより前記場所における微生物の制御を提供するための方法に関する。

【0004】

微生物汚染を制御することに特に関連する分野は、食品加工の分野である。食品の病原菌汚染は、米国および世界中の主要な公衆衛生問題の 1 つである。食品媒介病原菌疾患の現在の発生率は、未知であるが、CDC は、それを一年に 700 ～ 8100 万件、うち入院例 325,000 件以上そして死亡例は米国で年間 5,000 人と推定している。食品媒介の病原体に起因する米国内の人間の疾病治療費用は、年間 10 億ドル規模である。疾病および死亡の被害規模に加えて、汚染された食品は、数多くの食品加工工場にとって莫大な経済的損失を表わしている。

40

【0005】

食品加工工場における現行の厳しい衛生殺菌手順は、食品の病原菌汚染の発生率の削減に有効であるが、死亡および身体障害を結果としてもたらす重大な爆発的発生を防止しなかった。これらの手順は、それを有効に実践する上で費やされた努力および時間に関しても、又資材に関しても費用のかかるものである。さらに、食品の病原菌汚染によって引き起こされる問題は、特にその結果消費者のリコールが発生した場合に、高額な費用がかか

50

る傾向にあることである。

【0006】

食品接触表面、機器、および加工環境の貧弱な衛生殺菌は、食品を媒介する疾病、特にリステリア・モノシトゲネス (*Listeria monocytogenes*) およびサルモネラ・エンテロコリティス (*Salmonella enterocolitis*) が関与する疾病の爆発的発生に寄与する要因であった。清浄が不適切な表面は、汚れの蓄積を促し、水が存在する場合には、病原性微生物を含有し得る細菌バイオフィルムの発達に寄与する。汚染された表面上を食品が通過する場合または汚染表面に由来するエアロゾルまたは凝縮物に対する曝露を介して、交差汚染が発生する (R. A. N. クミエレフスキー (R. A. N. Chmielewski) および J. F. フランク (J. F. Frank) 「食品処理施設におけるバイオフィルムの形成および制御 (Biofilm Formation and Control in Food Processing Facilities)」、Comprehensive Reviews、Food Science and Food Safety、2003年、第2号、22~32頁；バウラング・ピーターマン ローレンス (Boulangé - Petermann, Laurence)、Biofouling、1996年、第10号、275~300頁)。食品接触表面のタイプおよびトポグラフィといったような要因は、表面の汚染を除去することができない状態において有意な役割を果たしている。摩耗した表面は汚れを蓄積させ、平滑な表面に比べて清浄がさらに困難である。表面の欠陥がさらに汚れや病原菌の除去を複雑にし、その結果汚染除去の後でも病原菌が成長し、潜在的にはこの成長に起因するバイオフィルム形成がもたらされることになる (バウラング・ピーターマン、上掲書；D. A. テインパーレイ (D. A. Timperley)、R. H. ソープ (R. H. Thorpe) および J. T. ホラ (J. T. Holah)、「食品産業の衛生におけるエンジニアリングデザインの関与 (Implications of Engineering Design in Food Industry Hygiene)」、Biofilm - Science and Technology、35~41頁、L. F. メロ (L. F. Melo) ら、(編)、Kluwer Academic Publishers、1992年、オランダ；J. T. ホラ、R. H. ソープ、J. Applied Bacteriology、1990年、第69号、599~608頁)。

【0007】

その上、バイオフィルム内部の病原菌は消毒剤に対しさらに耐性があり、これが食品加工環境内でのリステリアおよびその他の食品媒介病原体の存続を補助する可能性がある (J. F. フランク、R. A. コフィ (R. A. Koffi)、J. Food Protection、1990年、第53号、550~554頁；E. P. クリシンスキー (E. P. Kryszinski)、L. J. ブラウン (L. J. Brown) および T. J. マルキセロ (T. J. Marchisello)、J. Food Protection、1992年第55号、246~251頁)。従って、バイオフィルムのための適切な制御方法が、安全な食品加工作業にとって必要である。

【0008】

食品加工機器が運転を停止されているかまたは一時的に運転していないかまたは使用されていない場合に、病原菌汚染が特に問題となる。これは実際、特に、上述されているように消毒剤が到達しづらい機器の部品上で、バイオフィルムの形成にとって絶好の時である。現在、このような運転停止期間中の汚染を回避するために実践されている作業には、消毒、コーティングおよびその他の厳しい手段または構成成分を包含することの多いその他の溶液を用いた潜在的に有害なあらゆる消毒剤の除去を含めた、加工の再開に先立つ消毒のための多段階アプローチが含まれる。これらのアプローチはコストが高く、その効能は疑わしい可能性がある。かくして、かかる運転停止期間中の病原菌汚染に対する保護の一層優れた対処方法に対するニーズが存在する。その上、食品産業に加えて、適切な保護を提供する耐久性がありかつ容易に除去できる抗菌コーティングを形成する能力をもつ消毒剤組成物から恩恵を享受することのできるその他のいくつかの業界も存在する。適切な

保護は、優れた展延および表面張力制御といったようなコーティングの一定の特性によって達成される。

【 0 0 0 9 】

適用後の液体抗菌性処方物の表面上での優れた展延は、特に、適用方法としてスプレーまたはエアロゾル化が用いられる場合に、均質で連続的なフィルムを達成する上で有益である。優れた展延特性は、作り上げられた抗菌性フィルムまたはコーティング内に未被覆のすき間を残すことなく完全な表面被覆率を達成することにより、抗菌性処方物の抗菌特性を増強させることができる。これらのすき間は微生物の成長を可能にする。抗菌特性は、微生物を隠すものとして知られている表面の欠陥中に液体抗菌性処方物が流れ込むことができるようにする表面張力の削減によりさらに増強され得る。

10

【 0 0 1 0 】

米国特許第 5 , 5 8 5 , 4 0 7 号明細書は、長時間にわたり病原菌の成長を阻害するため基材に対して適用することのできる水性コーティング組成物を提供している。コーティングは、アクリレートエマルジョン重合体およびオルガノアルコキシシランを含み、アルカリ性条件下で除去され得る。

【 0 0 1 1 】

米国特許第 5 , 0 1 7 , 3 6 9 号明細書は、抗菌剤を含む水性組成物で乳牛の乳頭をコーティングすることを含む、搾乳間の乳牛における乳腺炎の予防的処置を提供している。組成物は、少なくとも 2 w t % の部分加水分解されたポリビニルアルコール、約 0 w t % ~ 約 1 0 w t % の乳白剤、約 0 . 1 w t % ~ 約 1 0 w t % の抗菌剤、そして少なくとも 6 5 w t % の水を含んでいる。搾乳の後に乳牛の乳首からフィルムを除去するためには水洗浄が用いられる。

20

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

従って、例えばセラミクス、ガラス、加熱硬化性合成樹脂、プラスチック、金属などの表面の上に、4 級アンモニウム化合物またはフェノール化合物といったような殺菌剤を同伴できる、耐久性ではあるが除去しやすいフィルムまたはコーティングを形成する能力をもつ消毒剤組成物に対するニーズが存在する。さらに、病原菌汚染に対する広範な保護を提供する消毒剤フィルムまたはコーティングに対するニーズも存在している。付加的には、さまざまな表面に適用できる、容易に除去可能な長く持続する均質で連続的なフィルムまたはコーティングに対するニーズも存在する。上述の方法および前記方法の中で適用されるコーティングのいずれも、本明細書で記述されている表面をコーティングするための耐久性があるが容易に除去可能なコーティング組成物を提供していない。従って、解決すべき問題は、少なくとも 1 つの抗菌剤を含むコーティング組成物を用いて特定の場所で微生物を制御する方法であって、前記コーティングが耐久性をもち、残留抗菌效能を提供し、容易に除去可能である方法が欠如しているということにある。

30

【 0 0 1 3 】

本発明は、以下の方法および組成物により、上述した問題に対処している。

【 0 0 1 4 】

40

本発明の一態様は、ある場所における微生物の制御を提供する方法であって、

- a) i) 水溶性または水分散性フィルム形成剤 ;
- ii) 少なくとも 1 つの抗菌剤 ; および
- iii) 不活性溶媒 ;

を含む除去可能な液体コーティング組成物を提供するステップ ;

b) その場所に前記組成物を適用し、それによってコーティングを形成させるステップ ; および、

c) 約 1 5 ~ 約 1 0 0 の温度で水溶液で前記コーティングを除去するステップ、を含んでなる方法に関する。

【 0 0 1 5 】

50

もう1つの態様においては、本明細書で記されている組成物の表面張力は、40 mN / m未満である。

【0016】

もう1つの態様においては、上述の方法におけるフィルム形成剤は、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリレート共重合体、イオン性炭化水素重合体およびポリウレタンまたはそれらの組合せを含めた1つ以上のポリビニルアルコールおよびその共重合体である。

【0017】

もう1つの態様においては、本明細書の方法により形成されたコーティングは、汚染された表面に適用された場合に少なくとも3 - ログの微生物の削減を提供する。

10

【0018】

もう1つの態様においては、コーティングは、汚染された表面に適用された場合に少なくとも5 - ログの微生物の削減を提供する。

【0019】

もう1つの態様においては、コーティングは、ある場所において少なくとも1つのタイプの微生物の成長を妨げる。

【0020】

もう1つの態様においては、ある場所における微生物の制御には、バイオフィルム内に隠されている微生物の削減が含まれる。

【0021】

20

もう1つの態様においては、上述の方法によって形成されたコーティングは、実質的に連続的かつ均質である。

【0022】

もう1つの態様においては、上述の方法によって形成されたコーティングは、約0.3ミクロン～約300ミクロンの厚みを有し、好ましくは、約0.5ミクロン～約100ミクロンの厚みを有する。

【0023】

本発明のもう1つの態様は、

i) 水溶性または水分散性フィルム形成剤；

ii) 少なくとも1つ以上の抗菌剤、

iii) 不活性溶媒；および

iv) 任意には、可塑化剤、界面活性剤、架橋剤、着色剤、可溶化剤、レオロジー改良剤、酸化防止剤、pH調整剤、湿潤剤、泡止め剤、増量剤、潤滑剤、加工助剤、耐変色剤、フィルム性能増強物質または酵素のうちの1つ以上を含む除去可能な食品加工運転停止時用スプレー組成物において、耐久性がありかつ15 超での水溶液処理に付された場合に除去可能である、運転停止時用スプレー組成物である。

30

【0024】

もう1つの態様においては、本明細書で記述されている組成物は、約20～約50 mN / mの表面張力を提供する界面活性剤を含む。もう1つの態様においては、界面活性剤はオルガノシリコンである。もう1つの態様においては、界面活性剤は組成物の約0.01 wt %～約1.0 wt %の濃度である。

40

【0025】

もう1つの態様においては、組成物は、組成物にせん断菲薄化特性を提供するレオロジー制御剤を含む。

【0026】

もう1つの態様においては、組成物は、汚染された食品加工表面に適用された時点で少なくとも3 - ログの微生物の削減を提供する。もう1つの態様においては、組成物は、汚染された表面に適用される場合、消毒剤、サニタイザー、保存剤または汚染に対する物理的障壁であり、ここで前記組成物は、その後に汚染を受ける汚染された表面に適用される場合、残留抗菌効能の能力を有する。

50

【 0 0 2 7 】

本発明のもう1つの態様においては、その場所は、タンク、コンベヤ、床、ドレン、冷却器、冷凍庫、冷蔵庫、機器表面、壁、バルブ、ベルト、パイプ、継手、割れ目、建物表面、厨房表面、食品加工施設、獣医または動物介護施設、動物介護機器または畜産または孵化施設内に見られる無生物表面、病院または外科センターの壁、ベッド、機器、病院その他の医療環境内で着用される医療衣、靴を含めた繊維の表面およびその他の病院内表面のうちの1つ以上の表面である。

【 0 0 2 8 】

本発明のもう1つの態様においては、その場所は、アルミニウム、鋼、ステンレス鋼、クロム、チタン、鉄、合金およびその混合物からなる群から選択された1つ以上の金属からなる。

10

【 0 0 2 9 】

本発明のもう1つの態様においては、その場所は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、ABS、アクリロニトリルブタジエンの重合体を含めたポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートを含めたポリエステル；およびナイロンを含めたポリアミド；およびそれらの組合せからなる群から選択された1つ以上のプラスチック材料を含む表面である。

【 0 0 3 0 】

本発明のもう1つの態様においては、その場所は、レンガ、タイル、セラミック、磁器、木材、ビニル、リノリウム、カーペット、紙、皮革、それらの組合せなどで作られている。

20

【 0 0 3 1 】

本発明のもう1つの態様においては、その場所は、金属、鉱物、重合体、プラスチック、繊維状基質または不織布、またはその混合物からなる無生物表面またはコーティングされたまたは塗装された表面である。

【 0 0 3 2 】

本発明は、以下の詳細な説明および添付図面からより完全に理解できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 3 】

30

量、濃度またはその他の値またはパラメータが、好ましい上限値と好ましい下限値の範囲、好ましい範囲またはリストのいずれかとして示されている場合、範囲が別々に開示されているか否かとは無関係に、これは、任意の上位範囲限界または好適値および任意の下位範囲限界または好適値からなる全ての範囲を特定の範囲を開示するものと理解されるべきである。数値範囲が本明細書中に列挙されている場合、特に明記しないかぎり、その範囲は、その終点およびその範囲内の全ての整数および分数を包含するものとして意図される。本発明の範囲は、一定の範囲を定義する場合に列挙された特定の値に限定されるように意図されていない。

【 0 0 3 4 】

改善された抗菌効能および改善された作用速度をもつ抗菌剤に対するニーズが長年にわたって存在していた。かかる作用物質に対する特定の必要条件は、意図される利用分野（例えばサニタイザー、消毒剤、滅菌剤、無菌包装処理など）および適用可能な公衆衛生規定要件に応じて変動する。例えば、「消毒剤の殺胚芽および衛生殺菌作用、米国公定分析化学者協会公式分析方法（*Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*）」、第960.09項および適用される節、第15版、1990年（EPA指針91-2）に記されているように、サニタイザーは、複数の供試生物に対して、室温、 25 ± 2 で30秒以内に99.999%の削減（5 - ログ規模の削減）を提供すべきである。本明細書で使用

40

50

されている「抗菌（性）」という用語は、微生物を死滅させるか、病原菌汚染を遮断または防止する（例えば障壁を形成する）か、または微生物の成長を抑制するかまたは防止するか、微生物を捕捉して死滅させるかまたはバイオフィルム形成を妨げる能力をもつ作用物質を含んでいる。本明細書で使用されている「サニタイザー」という用語は、公共衛生規定要件により判断されるような安全なレベルまで病原菌汚染物質数を削減する作用物質を意味している。公式のサニタイザー試験に従うと、サニタイザーというのは、試験条件下で30秒で特定の供試微生物の99.999%を死滅させる化学物質である（EPA政策DIS/TSS-4：「効能データ必要条件：事前に清浄された食品-接触表面のための消毒の増加（Efficacy data requirements - Sanitizing rises for previously cleaned food-contact surfaces）」、米国環境保護局（United States Environmental Protection Agency）、1979年1月30日）。

10

【0035】

本明細書で使用される「消毒剤」という用語は、抗菌活性を提供する作用物質を意味する。公式の消毒剤試験に従うと、消毒剤というのは、試験条件下10分間で特定の供試微生物の99.9%を死滅させる化学物質である（「消毒剤の殺胚芽および洗浄浄化作用、米国公定分析化学者協会公式分析方法」、第960.09項および適用される節、第15版、1990年（EPA指針91-2））。本明細書で使用される「ppm」という用語は、ここでは、1グラム当たりのマイクログラムを意味する。

20

【0036】

本発明は、微生物を制御するための方法および組成物に関する。前記方法は、除去可能な抗菌性フィルム形成組成物で表面をコーティングするステップを含む。特定的には、本発明は、ある場所における微生物の制御を提供する方法であって、

- a) i) 水溶性または水分散性フィルム形成剤；
ii) 少なくとも1つの抗菌剤；および
iii) 不活性溶媒；
 - b) その場所に前記組成物を適用してコーティングを形成させるステップ、および
 - c) 約15 ~ 約100 の温度の水溶液で前記コーティングを除去するステップ、
- を含んでなる方法に関する。

30

【0037】

コーティングは約15 ~ 約100 の温度で、またはより好ましくは約30 ~ 約80 の温度で水溶液で除去することができる。

【0038】

本発明の場所には、コーティングに適した標的表面の一部分または全てが含まれる。標的表面には、（到達しづらい表面といったような）フィルムまたはコーティングを適用するのが通常は困難である表面を含めた、潜在的に微生物に汚染される可能性のある全ての表面が含まれる。標的表面の例としては、食品または飲料産業において見られる機器表面（例えばタンク、コンベヤ、床、ドレン、冷却器、冷凍庫、冷蔵庫、機器表面、壁、バルブ、ベルト、パイプ、ドレン、継手、割れ目、それらの組合せなど）；建設中の建物、新築の住宅建造物を含めた建物表面および別荘の表面のような季節的不動産の内部または外部の表面（例えば壁、木枠、床、窓）、厨房（流し台、ドレン、カウンタトップ、冷蔵庫、まな板）、浴室（シャワー、トイレ、ドレン、パイプ、バスタブ）、（特にカビ除去用）、デッキ、木材、サイディングおよびその他の住宅外装、アスファルトシングル葺き、中庭または石造り部分（特に藻類処理用）；ボートおよびボート遊び用機器表面；ごみ処理装置、ごみ入れおよびダンプスターまたはその他のごみ除去機器および表面；非食品産業関連のパイプおよびドレン；病院、外科または外来患者センター内の表面または獣医科表面（例えば医療衣、靴、およびその他の病院または獣医科表面を含めた病院/獣医科またはその他の医療環境内の壁、床、ベッド、機器、装着衣類）、緊急救援またはその他の救急サービス用機器および衣類；製材所の機器、表面および木製製品；レストラン表面；

40

50

スーパーマーケット、食料品店、小売店およびコンビニエンスストアの機器および表面；調製食品店の機器および表面および食品調製表面；ビール醸造所およびパン屋の表面；流し台、シャワー、カウンタおよびトイレといったような浴室表面；衣類および靴；玩具；学校および体育館用機器、壁、床、窓およびその他の表面；流し台、カウンタ、器具類といった厨房表面；木製または複合デッキ、プール、ホットタブ、および温泉場表面；カーペット；紙；皮革；動物の死がい、毛皮および皮；納屋または家きん、畜牛、乳牛、山羊、馬および豚といった家畜用小屋の表面；および家きんまたはエビ用の孵化場が含まれる。付加的な表面としては、食料品例えば牛肉、鶏肉、豚肉、野菜、果物、海産物、その組合せなどが含まれる。

【0039】

本発明において使用するのに適した付加的な場所としては、繊維状基材が含まれ、繊維、糸、布地、織物、不織布、カーペット、皮革または紙が含まれる。繊維状基材は、羊毛、木綿、黄麻、サイザル麻、海草、紙、コイアおよびセルロースまたはそれらの混合物といったような天然繊維で作られるか；またはポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアラミド、アクリルおよびその混紡；或いは少なくとも1つの天然繊維と少なくとも1つの合成繊維の混紡で作られる。「布地」というのは、木綿、レーヨン、絹、羊毛、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ナイロンおよびアラミド例えば「NOMEX（登録商標）」および「KEVLAR（登録商標）」といったような繊維からなる天然または合成の布地またはその混紡を意味する。「繊維の混紡」というのは2つ以上の種類の繊維で作られる布地を意味する。標準的には、これらの混紡は、少なくとも1つの天然繊維と少なくとも1つの合成繊維の組合せであるが、2つ以上の天然繊維の混紡または2つ以上の合成繊維の混紡でもあり得る。不織基材には、例えばスパンレース不織布、例えばイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. du Pont de Nemours and Company（米国デラウェア州ウィルミントン（Wilmington, DE, USA））から入手可能なSONTARAおよび積層不織布例えばスパンボンド・メルトブローン・スパンボンド不織布が含まれる。

【0040】

表面材料の例としては金属（例えば、鋼、ステンレス鋼、クロム、チタン、鉄、銅、真鍮、アルミニウムおよびそれらの合金）、鉱物（例えばコンクリート）、重合体およびプラスチック（例えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（メト）アクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン）、ポリ（アクリロニトリル、ブタジエン）、アクリロニトリルブタジエン；ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート；およびポリアミド、例えばナイロン）がある。さらなる表面には、レンガ、タイル、セラミック、磁器、木材、ビニルおよびリノリウムが含まれる。

【0041】

一時的コーティングで保護される機器または表面は、保護されている間使用されていていなくてもよい。標的表面は疎水性でも親水性でもあり得る。本発明にとって有用な抗菌性の除去可能なコーティング組成物は（希釈4級アルミニウム化合物溶液、過酸発泡体などといった）標準浄化製品の代替品として使用することができ、かつ使用中または使用していない機器用の保護コーティングとして日常的衛生殺菌のために、ならびにより長期の保護（数週間または数ヵ月）のために使用することができる。

【0042】

抗菌性の除去可能なコーティング組成物は、いくつかの利点を提供する。コーティング組成物は、バイオフィルムの形成を防止しかつコーティングの中、下にあるかまたはそれに付着された微生物を捕捉することによって、微生物を死滅させる（緩んだ（lose）微生物とバイオフィルムの両方）こと、その成長を抑制すること、またはその成長を防止することを含め、数多くの要領で抗菌效能を提供する。

【0043】

コーティング組成物の適用は同様に、抗菌剤の濃縮物が直接薄いフィルム内に適用され

10

20

30

40

50

ることから水の使用を削減し、抗菌剤をより高い濃度でより長い時間基材に維持できる。さらに、抗菌性コーティングは一回適用されその後のプロセスステップにおいて除去されるため、労力を削減することができる。コーティング組成物は、到達しづらい表面をコーティングするために流動性改良剤と共にその組成物を処方することによって改良可能である。こうして、従来の剪断 - 粘度プロファイルをもつ従来の他の抗菌性溶抗菌性コーティング液の適用では接近できない機器上または内部の表面に対して抗菌剤を適用することが可能となる。水平および垂直表面を抗菌剤の保護コーティングの薄層で無駄無く被覆できる。適切な流動性の改良および架橋度をもつ組成物を処方することにより、表面仕上げおよび保護の度合ならびに除去の簡易度が変動するさまざまなコーティング特性をもつコーティング組成物を調製することができる。

10

【0044】

本発明の1つの実施形態においては、本発明にとって有用な抗菌性の除去可能なコーティング組成物は、例えば食品、酪農または飲料業界において、機器の運転停止期間中に機器に適用される。機器が起動されると、コーティングは本明細書で記述されている方法により除去される。もう1つの実施形態においては、抗菌性の除去可能なコーティング組成物は、毎日のまたは毎週の浄化目的で食品または飲料業界の機器の表面といったような表面の浄化のために使用される。さらにもう1つの実施形態においては、食品加工施設における病原菌の拡大および交差汚染を防止するため、除去可能なコーティング組成物で果実表面をコーティングすることができる。さらにもう1つの実施形態においては、本発明にとって有用な抗菌性の除去可能なコーティング組成物で、病院の壁、ベッドおよびその他の病院表面をコーティングすることができる。もう1つの実施形態においては、除去可能なコーティング組成物でドレンがコーティングされる。もう1つの実施形態では、新築の住宅建造物などの内部の建物表面、壁またはその他の表面が、カビ汚染の予防またはカビ除去のためにコーティングされる。

20

【0045】

コーティング組成物は、病原菌または汚れといったような非病原菌由来の汚染に対するいくつかの保護機構を提供する。

【0046】

まず第1に、流体組成物が適用されるにつれ、コーティング処方物中の抗菌剤により表面上で浮遊状態のまたは緩く粘着した細胞が死滅させられる（または成長が抑制または防止される）。

30

【0047】

第2に表面上のバイオフィームにより隠れた細胞は、流体コーティングから水和したバイオフィーム内への抗菌剤の拡散によって死滅させられる（または成長が抑制または防止される）。抗菌性コーティングが乾燥するにつれて、バイオフィームと抗菌性コーティングとの間の界面に保持される高い含水量のため、抗菌剤は活性状態であり続ける確率が高い。フィルムは半透過性であるため、抗菌剤がフィルム内部へ移動し、より効果的な障壁およびより長く持続する活性に寄与する。このように形成された抗菌性フィルムは、抗菌剤タンクを構成し、標準的に数秒または数分以内に液だれする従来の衛生用洗浄液よりもはるかに長い接触時間を提供する。

40

【0048】

第3に、抗菌コーティングの適用後外側から抗菌コーティングに到達する浮遊細胞は、抗菌剤により死滅させられる（または成長が抑制または防止される）ことになる。ここでも又、抗菌性コーティングは、抗菌剤がコーティングから使い果たされるまでその殺微生物特性を維持する抗菌剤タンクとして作用することになる。この機構は同様に、抗菌剤がコーティングから使い果たされてしまうまで抗菌性コーティング上にバイオフィームが成長するのを妨げることになる。「バイオフィーム」という用語は、細胞外重合体（すなわちエキソポリマーまたはグリコカリックス）のマトリクスによりとり囲まれた微生物群（一菌株または多菌株）を意味する。これらの細胞外重合体は標準的に多糖類であるが、その他のバイオポリマーも含有でき、これらは不活性表面または生体表面のいずれにでも付

50

着し得る。標準的なバイオフィルム微生物は、病原体、指標生物および／または腐敗性生物として作用するグラム陽性および／またはグラム陰性菌である。

【 0 0 4 9 】

第 4 に、コーティングは微生物、汚れ、脂肪およびその他の物質に対する物理的障壁を構成する。これらの固体汚染物質はコーティングの表面上にとどまり、コーティングの除去の時点で洗い流されることになる。

【 0 0 5 0 】

第 5 の保護機構は、コーティングが微生物を捕捉し、かくして微生物が標的表面に到達するかまたは透過しそれを汚染することを不可能にする状況下で起こる。図 1 は、上述のさまざまな保護機構を例示している。保護機構は、環境条件に応じて個々にまたは任意の組合せで同時に作用し得る。

10

【 0 0 5 1 】

その場所にコーティングが存在する間長く持続する活性は、さまざまな利用分野において特に有益である。この残留利得は、急速に液だれする洗浄液または適用後の表面の接触またはわずかな研磨によって除去される作用物質といったような抗菌剤に比べはるかに優れている。本発明のコーティングは、そのフィルム可撓性、粘性、強度および付着性の変動により、特定の利用分野に合わせることができ、かくしてこれまで持続的活性（残留利得）が入手できなかった数多くの状況において持続的抗菌保護を入手できるようにしている。

【 0 0 5 2 】

20

組成物の構成成分

以下では、本明細書で記述されているフィルムまたはコーティングの構成成分の詳細な説明が提供される。

【 0 0 5 3 】

水溶性または水分散性フィルム形成剤

水溶性または水分散性フィルム形成剤は、耐久性があり除去可能な以下で記述する通りのあらゆる作用物質の少なくとも 1 つであり得る。フィルムまたはコーティングは、例えば 1 5 超好ましくは 3 0 超で水溶液処理に付された場合に除去可能である。例としては、これらに限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリレート共重合体、イオン性炭化水素重合体およびポリウレタン、またはそれらの組合せが含まれる。

30

【 0 0 5 4 】

ポリビニルアルコールおよびその共重合体

ポリ（ビニルアルコール）とも記されるポリビニルアルコールは、加水分解によりポリ酢酸ビニルから作られる。ポリビニルアルコールの物理的特性は、分子量および加水分解度によって制御される。ポリビニルアルコール加水分解度で等級付けされる最も一般的に入手可能なグレードは、8 7 ~ 8 9 % のグレード（1 1 ~ 1 3 モル % の残留酢酸ビニル単位を含有する）、9 6 % 加水分解グレード（4 モル % の残留酢酸アセテート単位を含有する）、およびそれぞれ約 9 8 % および 9 9 % 超が加水分解されている「完全加水分解」および「超加水分解」グレードである。さらに低い加水分解度（例えば 7 4 % および 7 9 % ）も同様に市販されている。一部の好ましい加水分解度は 8 5 モル % 超または 9 2 モル % 超である。本発明のポリビニルアルコール構成成分は、同様に、少量（約 1 5 モル % 以下）のその他の単量体でビニルアセテート共重合体を加水分解することにより得られるものといったようなビニルアルコール共重合体でもあり得る。適切なモノマーは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸、イタコン酸などのエステルである。同様に、炭化水素例えばエチレン、プロピレンまたはオクタデセンなどのアルファ - オレフィン、より高いビニルエステル例えばビニルブチレート、2 - エチルヘキソエート、ステアレート、トリメチルアセテートまたはその相同体（シェル・ケミカル・カンパニー（S h e l l C h e m . C o . ）により販売されている「V V - 1 0」タイプのビニルエステル）とビニルアセテートとの共重合は、適切なポリビニルアルコール共重合体に

40

50

加水分解され得る共重合体を提供する。その他の適切なモノマーは、N置換アクリルアミド、ビニルフルオリド、アリルアセテート、アリルアルコールなどである。同様に、遊離不飽和酸例えばアクリル酸、メタクリル酸、モノメチルマレイン酸などは、モノマーとして作用し得る。

【0055】

文献中で知られているかまたは市販されているさまざまなグレードのため、当業者は、単に任意の所望の比率で既知のまたは市販のグレードを配合することにより、74～99%超の範囲の平均加水分解度をもつポリビニルアルコール溶液を処方することができる。従って、本明細書で使用される「部分的に加水分解されたグレードのポリビニルアルコール」という用語は、単一のグレードおよび複数のグレードの混合の両方を含むものと理解されるべきであり、「平均加水分解度」という用語は、混合物が使用される場合には混合物中の部分的に加水分解されたグレードを平均することによって（割合に基づいた適切な加重を伴う）到達した加水分解度、或いは単一のグレードが用いられる場合には単一グレードの平均加水分解度（例えば「88%グレード」というのは同じグレード内の87～89%の範囲の領域の平均であり得る）を意味するものと理解すべきである。

【0056】

ポリビニルアルコールフィルムのフィルム可撓性、水感応性、溶媒和の容易さ、粘度、フィルム強度および接着性は、分子量および加水分解度を調整することによって変動させることができる。1つの実施形態においては、本発明のプロセスで使用するためのポリビニルアルコールは、約85%から99%超の加水分解度を有する。もう1つの実施形態においては、ポリビニルアルコールは、約92%から99%超の加水分解度を有する。1つの実施形態においては、ポリビニルアルコールは、約4000～約200,000または約4,000～約186,000または30,000～約186,000の間の範囲内に入る数平均分子量（ M_n ）を有する。もう1つの実施形態においては、ポリビニルアルコールは、約70,000～130,000の間の範囲内に入る分子量を有する。もう1つの実施形態においては、さまざまな分子量のポリビニルアルコールを配合して、所望の特性を得ることができる。1つの実施形態においては、ポリビニルアルコールは、溶液の重量の約2重量%～約30重量%で使用される。より特定のな実施形態においては、ポリビニルアルコールは溶液の重量の約2重量%～約15重量%で使用される。さらに一層特定のな実施形態においては、ポリビニルアルコールは、溶液の重量の約3重量%～約6重量%で使用される。

【0057】

ポリビニルピロリドン（PVP）

本発明のフィルム形成組成物は、約0.25～約50重量%の濃度でPVPを含有し得る。適切なグレードのPVPが、インターナショナル・スペシャルティ・プロダクツ（International Specialty Products）（米国ニュージャージー州ウェン（Wayne, NJ, USA））から入手可能である。かかるグレードとしては、約6,000～約15,000の分子量範囲を有するK-15；約40,000～約80,000の分子量範囲を有するK-30；約240,000～約450,000の分子量範囲を有するK-60；約900,000～約1,500,000の分子量範囲を有するK-90；および約2,000,000～約3,000,000の分子量範囲を有するK-120が含まれる。PVPとその他のフィルム形成化合物の組合せと同様、PVPの混合物も利用可能である。

【0058】

使用されるPVPの量および分子量分布は、最終生成物の粘性、被覆およびコストに影響を及ぼすことになる。粘度は好ましくは約20～約1000センチボイズの間、より好ましくは約20～100センチボイズの間にあるべきである。標準的には、より低い分子量のPVPは、同じ濃度のより高い分子量のPVPに比べ粘度の低い生成物を提供することになる。所与の濃度のPVPについて、分子量範囲が増大するにつれて、粘度も増大することになる。本発明は、数多くの分子量範囲のいずれを有するPVPでも利用すること

ができる。例えばフィルム形成組成物は、上述のPVPグレードK-15、K-30、K-60、K-90、またはK-120を利用することができる。ただし、約15,000~約3,000,000の間の分子量分布をもつPVPを使用することが好ましい。この分子量分布を有するPVPは、標準的には、容易に調整可能で塗装表面との目に見える相互作用の兆候が全く無い状態で容易に表面から洗い流される粘度をもつフィルム形成組成物を提供する。好ましい実施形態においては、約15,000~約3,000,000の間の分子量分布をもつPVPは、約0.25重量%~約40重量%の間の濃度で存在する。もう1つの好ましい実施形態においては、約60,000~約1,200,000の間の分子量分布をもつPVPが、約2重量%~約30重量%の間の濃度で存在する。

【0059】

ポリアクリレート

本発明のフィルム形成組成物は同様に、アクリレートエマルジョン重合体をも包含することができる。好ましいアクリレート重合体は、エチレン不飽和モノマーの1つ以上の共重合体からなるものである。本発明の組成物内で有用な単量体は、1つ以上のエチレン不飽和極性または非極性、非イオン化単量体および少なくとも1つのエチレン不飽和カルボン酸を含む。単量体は、2つ以上のエチレン不飽和部位を包含することができ、適切なカルボン酸は好ましくは1つ以上のカルボキシル基を包含する。適切なエチレン不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、ブテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸および桂皮酸ならびにダイマー酸例えばアクリルおよびメタクリルダイマー酸および以上のものの組合せが含まれる。エチレン不飽和極性または非極性、非イオン化単量体としては、エチレン不飽和エステル、エチレン不飽和ニトリル、エチレン不飽和アルコール、アリールビニル化合物およびアリールアルキルビニル化合物が含まれる。商業的入手可能性に基づいて、アクリレート重合体は、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸、シアノアクリレートおよびメタクリレート（例えばアクリロニトリル）およびその他の既知のアクリル、ビニルおよびジエン単量体と組合せた、C1-C6のアルキルアクリレートまたはメタクリレートといったアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとの共重合体である。アクリレート重合体構成成分は、任意には架橋剤として有効である1つ以上の金属塩錯化剤を含有し得る。かかる錯化剤が存在する場合、それはアクリレート重合体上でペンダントカルボキシル基と結合して、架橋されていない匹敵するアクリレート重合体よりもさらに耐水性ある架橋された重合体を形成する。適切な金属塩錯化剤には、例えば炭酸

【0060】

本発明のフィルム形成組成物中で、市販のカルボキシル化アクリレート重合体エマルジョンを単独または互いに組合せた形で使用することができる。適切な商業用エマルジョンには、上述のような金属錯化剤を伴うものならびに金属錯化剤が付加されていないもの

「Morton International」
、米国イリノイ州シカゴ（Chicago, IL, USA）および「Esi-Cryl」
2000（エマルジョン・システムズ社、米国ニューヨーク州パレーストリーム）とい
う商品名称で入手可能なものが含まれる。当業者にとって既知の通りのその他の金属含有
および無金属アクリレートエマルジョンを使用することが可能である。

【0061】

アクリレート重合体構成成分は好ましくはエマルジョンとして調製され、本発明のフィ
ルム形成組成物の中では、組成物の総重量に基づいて約0.25～30wt%そしてより
好ましくは約2～20wt%の範囲の濃度で存在する。

【0062】

イオン性炭化水素共重合体

本発明のために有用なイオン性炭化水素共重合体には、 $RC\dot{H}=CH_2$ という一般構造
式をもつ - オレフィンの重合体が含まれ、この式中、Rは水素および1～8個の炭素原
子をもつアルキルラジカル（前記重合体のオレフィン含有率は、重合体に基づき少なくと
も50mol%である）、および1または2個のカルボキシル基をもつ、 - エチレン
不飽和カルボン酸（前記重合体の酸単量体含有率は重合体に基づき0.2～25mol%
である）からなるクラスの中から選択されたラジカルである。このタイプの重合体は、本
明細書に特定の参照により援用されている米国特許第3,264,272号明細書の中
で記述されている。

【0063】

ポリウレタン分散：

ポリウレタン分散または溶液というのは、ウレタン基を含有する重合体の水分散液また
は水溶液を意味する。架橋されたポリウレタン分散質というのは、当業者によって理解さ
れている通りのウレタン基および架橋結合を含有する重合体の水分散液を意味する。架橋
結合度に応じて、ポリウレタンは水溶液（架橋結合が全く無いまたは低い）または水分
散液であってよい。

【0064】

架橋ポリウレタン分散については、本発明に特定の参照によりされている米国特許出
願公開第2005/0215663号明細書の中で記述されている。これらの重合体は、
水溶液中の重合体の安定した分散を維持するのに必要とされる程度で親水性官能基を取込
むことができる。これらの重合体は、水中の重合体の安定した分散を維持するのに必要と
される程度でイオン性および非イオン性官能基を取込むこともできる。代替的には、これ
らの重合体は、適切な外部乳化剤、界面活性剤などを用いて水中で疎水性ポリウレタンを
乳化させることによっておよび/または強い剪断力を用いて水中油分散を形成させること
によって調製可能である。

【0065】

一般に、水性ビヒクル中の架橋ポリウレタンの安定性は、水性系中での架橋ポリウレタ
ンの安定化を容易にするアニオン、カチオンおよび/または非イオン性構成成分をポリウ
レタン重合体中に取込むことによって達成される。架橋結合の量は、所望の耐水性を提供
するべく選択される。ポリウレタンを安定化するために外部乳化剤を添加することもでき
る。取込まれるアニオン、カチオンおよび/または非イオン性構成成分および/または外
部乳化剤の組合せを用いることもできる。

【0066】

抗菌剤

本発明のために有用な抗菌剤は、無機または有機作用物質またはそれらの混合物のい
ずれかであり得る。本発明は、任意の特定の抗菌剤の選択に限定されるわけではなく、その
抗菌剤が組成物中のその他の構成成分と化学的に相容性あるものであることを条件として
、抗菌剤、防カビ剤、防腐剤、消毒剤、サニタイザー、殺菌剤、殺藻剤、防汚剤、保存剤
および以上のものおよびそれに類するものの組合せといったような任意の既知の水溶性ま
たは水分散性抗菌剤を本発明の組成物の中に含み入れることができる。適切な抗菌剤の種

類について以下で記述する。

【 0 0 6 7 】

本明細書で使用される「無機抗菌剤」という用語は、抗菌特性をもつ銀、亜鉛、銅などといった金属または金属イオンを含有する無機化合物のための一般的用語である。本明細書で使用される「有機抗菌剤」という用語は、全て抗菌特性を有し一般に窒素、硫黄、リン、または類似の元素を含有する天然抽出物、低分子量有機化合物および高分子量化合物のための一般的用語である。有用な天然抗菌剤の例としては、キチン、キトサン、抗菌性ペプチド例えばナイシン、リゾチーム、ワサビ抽出物、からし抽出物、ヒノキチオール、茶抽出物などがある。抗菌特性をもつ高分子量化合物には、当該技術分野において知られているように (E. - R. ケナヴィ (E. - R. Kenawy) および Y. A. - G. マムード (Y. A. - G. Mahmoud)、「生物学的に活性な重合体、6:4 級アンモニウムおよびホスホニウム基を伴う一部の直鎖共重合体の合成および抗菌活性 (Biologically active polymers, 6: Synthesis and antimicrobial activity of some linear copolymers with quaternary ammonium and phosphonium groups)」、高分子生物科学 (Macromolecular Bioscience) (2003 年)、第 3 (2) 号、107 ~ 116 頁中)、例えばホスホニウム塩含有ビニル重合体といった直鎖または分岐重合体鎖に付着させられたアンモニウム塩基、ホスホニウム塩基、スルホニウム塩基または類似のオニウム塩、フェニルアミド基、ジグアニド基を有するものが含まれる。

【 0 0 6 8 】

有用な低分子量抗菌剤の例としてはクロルヘキシジン、グルコン酸クロルヘキシジン、グルタラル、ハラゾン、ヘキサクロロフェン、ニトロフラゾン、ニトロメルゾール、チメロゾル、C1 - C5 - パラベン、次亜塩素酸塩、クロロカルバン、クロロフェン、フェノール成分、酢酸マフェニド、塩酸アミナクリン、4 級アンモニウム塩、塩素および臭素放出化合物 (例えばアルカリおよびアルカリ土類次亜塩素酸塩および次亜臭素酸塩、イソシアヌレート、ヒダントインの塩素化誘導体、スルファミド、アミンなど)、過酸化物およびペルオキシ酸化合物 (例えば過酢酸、過オクタン酸)、プロトン化短鎖カルボン酸、オキシクロロセン、メタブロムサラン、メルブロミン、ジブロムサラン、ラウリン酸グリセリル、ナトリウムおよび / またはピリチオン亜鉛、リン酸トリナトリウム、(ドデシル) (ジエチレンジアミン) グリシンおよび / または (ドデシル) (アミノプロピル) グリシンなどが含まれる。有用な 4 級アンモニウム塩には、ハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物およびヨウ化物; 硫酸塩、メト硫酸塩などおよびイミダゾリニウム塩といった複素環イミドといったような水可溶化アニオンを含む N - C10 - C24 - アルキル - N - ベンジル 4 級アンモニウム塩が含まれる。有用なフェノール系殺菌剤にはフェノール、m - クレゾール、o - クレゾール、p - クレゾール、o - フェニル - フェノール、4 - クロロ - m - クレゾール、クロロキシレノール、6 - n - アミル - m - クレゾール、レゾルシノール、一酢酸レゾルシノール、p - tert - ブチルフェノールおよび o - ベンジル - p - クロロフェノールが含まれる。白カビコロニーの可視的成長を防止する上で有効であるものとして知られている有用な抗菌剤としては、例えばカルバミン酸 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチル、2 - (4 - チアゾリル) ベンズイミダゾール、ジヨードメチル - p - トシルスルホン、テトラクロロイソフタロニトリル、2 - ピリジンチオール - 1 - オキシド (それらの塩を含む) の亜鉛錯体並びに以上のものの組合せが含まれる。

【 0 0 6 9 】

抗菌剤を含むコーティング組成物は、さまざまな微生物に対する保護を提供する。「微生物」という用語は、細菌および古細菌の系統発生的ドメイン、ならびに単細胞 (例えば酵母) および糸状 (例えばカビ) 真菌、単細胞および糸状藻類、単細胞および多細胞寄生虫、ウィルス、ビリノおよびウィロイドからなるあらゆる生物を包含するように意図されている。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

一実施形態においては、コーティング組成物はグラム陽性菌またはグラム陰性菌から保護している。コーティングにより阻害されるかまたは死滅させられるグラム陽性菌には、マイコバクテリウム・ツベルクローシス (*Mycobacterium tuberculosis*)、*M. ボヴィス* (*M. bovis*)、*M. ティフィムリウム* (*M. typhimurium*)、*M. ボヴィス* 菌株 BCG、BCG 亜菌株、*M. アヴィウム* (*M. avium*)、*M. イントラセルラーレ* (*M. intracellulare*)、*M. アフリカヌム* (*M. africanum*)、*M. カンサシ* (*M. kansasii*)、*M. マリヌム* (*M. marinum*)、*M. ウルセランス* (*M. ulcerans*)、*M. アヴィウム* (*M. avium*) 亜種パラツベルクローシス (*paratuberculosis*)、*スタフィロコッカス・アウレウス* (*Staphylococcus aureus*)、*S. エピデルミディス* (*S. epidermidis*)、*S. エキ* (*S. equi*)、*ストレプトコッカス・ピオゲネス* (*Streptococcus pyogenes*)、*S. アガラクチエ* (*S. agalactiae*)、*リステリア・モノシトゲネス* (*Listeria monocytogenes*)、*L. イヴァノヴィ* (*L. ivanovii*)、*バチルス・アントラシス* (*Bacillus anthracis*)、*B. スブチリス* (*B. subtilis*)、*ノカルジア・アステロイデス* (*Nocardia asteroides*)、およびその他のノカルジア種、*ストレプトコッカス・ヴィリダンス* (*Streptococcus viridans*) 群、*ペプトコッカス* (*Peptococcus*) 種、*ペプトストレプトコッカス* (*Peptostreptococcus*) 種、*アクチノミセス・イスラエリ* (*Actinomyces israelii*) およびその他のアクチノミセス種、*プロピオニバクテリウム・アクネス* (*Propionibacterium acnes*) および*エンテロコッカス* (*Enterococcus*) 種が含まれるが、これらに限定されるわけではない。コーティングにより阻害されるかまたは死滅させられるグラム陰性菌には、*クロストリジウム・テタニ* (*Clostridium tetani*)、*C. ペルFRINGENS* (*C. perfringens*)、*C. ボツリヌム* (*C. botulinum*)、その他のクロストリジウム種、*シュードモナス・アエルギノーサ* (*Pseudomonas aeruginosa*)、その他のシュードモナス種、*カンピロバクテル* (*Campylobacter*) 種、*ヴィブリオ・コレラ* (*Vibrio cholerae*)、*エールリキア* (*Ehrlichia*) 種、*アクチノバシラス・プルロニューモニエ* (*Actinobacillus pleuropneumoniae*)、*パストレラヘモリティカ* (*Pasteurella haemolytica*)、*P. ムルトシダ* (*P. multocida*)、その他のパストレラ種、*レジオネラ・ニューモフィラ* (*Legionella pneumophila*)、その他のレジオネラ種、*サルモネラ・ティフィ* (*Salmonella typhi*)、その他のサルモネラ種、*シゲラ*種、*ブルセラ・アボルタス* (*Brucella abortus*)、その他のブルセラ種、*クラミジア・トラコマチス* (*Chlamydia trachomatis*)、*C. シッタシ* (*C. psittaci*)、*コクシエラ・バーネッティ* (*Coxiella burnetii*)、*エスケリキア・コリ* (*Escherichia coli*)、*ナイセリア・メニンギチジス* (*Neisseria meningitidis*)、*N. ゴノルホエ* (*N. gonorrhea*)、*ヘモフィラス・インフルエンザ* (*Haemophilus influenzae*)、*H. デュクレイ* (*H. ducreyi*)、その他のヘモフィラス種、*エルシニア・ペスチス* (*Yersinia pestis*)、*Y. エンテロリチカ* (*Y. enterocolitica*)、その他のエルシニア種、*エスケリキア・コリ* (*Escherichia coli*)、*E. ヒレ* (*E. hirae*) およびその他のエスケリキア種、ならびにその他のエンテロバクテリアセエ (*Enterobacteriaceae*)、*ブルセラ・アボルツス* (*Brucella abortus*) およびその他のブルセラ種、*ブルクホルデリア・セパシア* (*Burkholderia cepacia*)、*B. シュードマレイ* (*B. pseudomallei*)、*フランシセラ・ツラレンシス* (*Francisella tularensis*)、*バクテロイデス・フラギリス* (*Bacteroides fragilis*)、*フゾバクテリウム・ヌク*

10

20

30

40

50

レアツム (*Fusobacterium nucleatum*)、プロヴェテラ (*Provetella*) 種、コウドリア・ルミナンチウム (*Cowdria ruminantium*)、クレブシエラ (*Klebsiella*) 種およびプロテウス (*Proteus*) 種が含まれるが、これらに限定されるわけではない。もう1つの実施形態においては、コーティングはアルテルナリア・アテルナータ (*Alternaria alternata*)、アスペルギルス・ニガー (*Aspergillus niger*)、アウレオバシジウム・プルランス (*Aureobasidium pullulans*)、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス (*Cladosporium cladosporioides*)、ドレクスレラ・アウストラリエンシス (*Drechslera australiensis*)、グリオマスチクス・セラリス (*Gliomastix cerealis*)、モニリア・グリセ (*Monilia grisea*)、ペニシリウム・コムネ (*Penicillium commune*)、フォマ・フィメチ (*Phoma fimechi*)、ピトミセス・カルタルム (*Pithomyces chartarum*) およびスコレコバシジウム・フミコラ (*Scolecobasidium humicola*) を含む (ただしこれらに制限されるわけではない) 真菌に対する保護を提供している。

10

【0071】

酵素

本発明のために有用な酵素には、清浄、脱染およびバイオフィルム分解といったような有益な効果をもつ酵素が含まれる。これらの酵素には、デアセチラーゼ、アミダーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、グリコシダーゼ、キシラーゼ、アミラーゼ、トランスアミナーゼ、ラミナリナーゼ、ベータ・ガラクトシダーゼ、ベータ・マンノシダーゼ、プルラーゼ、ホスファターゼ、プロテアーゼ、リパーゼおよびペリオキシダーゼのうちの1つまたは混合物が含まれる。

20

【0072】

界面活性剤：

本発明のために有用な組成物は同様に1つ以上の界面活性剤を含有することもできる。理論により束縛されてはいないものの、界面活性剤は、被覆されるべき表面の湿潤化を助け、フィルムによる均等な被覆を補助することになると考えられている。界面活性剤は又、除去時点でのフィルムによる発泡を助け、かくしてフィルムの除去および保護された表面の洗浄を助けるものとも考えられている。適切な界面活性剤は、約9～約17の好ましい親水性-親油性平衡 (HLB) を有する。適切な界面活性剤には両性界面活性剤、例えばトマー・プロダクツ (*Tomah Products*) 製の *Amphoteric N* ; シリコーン界面活性剤、例えばビック・ケミーから入手可能な *BYK 348* (ビック・ケミー社 (*BYK - Chemie GmbH*))、ドイツ、ヴェーゼル (*Wesel, Germany*) ; フッ素化界面活性剤、例えばデュポン製の *Zonyl* (登録商標) *FS 300* (デュポン、米国デラウェア州ウィルミントン) ; およびノニルフェノキシポリエトキシエタノール系界面活性剤、例えばダウ (*Dow*) より入手可能な *Triton N - 101* (米国ミシガン州ミッドランド (*Midland, MI, USA*)) が含まれるがこれらに限定されるわけではない。その他の適切な界面活性剤には、エトキシ化デシ

ンジオール、例えばエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ (*Air Products & Chemicals*) (米国ペンシルバニア州アレントウン (*Allentown, PA, USA*)) から入手可能な *Surfynol 465* ; アルキルアリアルポリエーテル、例えばダウから入手可能な *Triton CF - 10* ; オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、例えばダウから入手可能な *Triton X - 100* ; エトキシ化アルコール、例えばシェル (*Shell*) (オランダ、ハーグ (*Hague, the Netherlands*)) から入手可能な *Neodol 23 - 5* または *Neodol 91 - 8* ; ダウから入手可能な *Tergitol 15 - S - 7*、ステパン・カンパニー (*Stepan Company*) (米国イリノイ州ノースフィールド (*Northfield, IL, USA*)) 製の28%ラウレス硫酸ナトリウムである *Steol - 4*

30

40

50

N、ソルビタン誘導体、例えばユニケマ (Uni q e m a) 製 (米国デラウェア州ニューキャッスル (New Castle, DE, USA)) の Tween 20 または Tween 60、および 4 級アンモニウム化合物、例えば塩化ベンザルコニウムが含まれる。

【0073】

その他の適切な界面活性剤にはオルガノシラン界面活性剤、例えばセトラ・ケミカル・カンパニー (Setre Chemical Company) (米国テネシー州メンフィス (Memphis, TN, USA)) 製の Silwet (登録商標) L-77、ダウコーニング・シリコンズ (Dow Corning Silicones) (米国ミシガン州ミッドランド (Midland, MI, USA)) 製の Dow Corning (登録商標) Q2-5211、またはシルテック・コーポレーション (Siltech Corporation) (カナダ、オンタリオ州トロント (Toronto, ON, Canada)) 製の Silsurf (登録商標) A008 が含まれる。

10

【0074】

界面活性剤の使用のための好ましい範囲は、処方物の約 0.001 ~ 約 1 wt %、より好ましくは約 0.01 ~ 約 0.2 wt % である。

【0075】

溶媒：

本発明のために有用な不活性溶媒には水が含まれる。付加的な溶媒には、好ましくは約 1 ~ 約 6 個の炭素原子および 1 ~ 約 6 個のヒドロキシ基を含有するモノアルコール単官能性および多官能性アルコールが含まれる。例としては、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、マンニトールおよびグルコースが含まれる。同じく有用であるのは、高級グリコール、ポリグリコール、ポリオキシド、グリコールエーテルおよびプロピレングリコールエーテルである。付加的な溶媒には、遊離酸およびスルホン酸化されたアルキルアールのアルカリ金属塩、例えばトルエン、キシレン、クメンおよびフェノールまたはフェノールエーテルまたはジフェニルエーテルスルホネート；アルキルおよびジアルキルナフタレンスルホネートおよびアルコキシル化誘導体が含まれる。

20

【0076】

付加的構成成分

コーティング組成物に添加できる付加的な構成成分には、着色剤、レオロジー改良剤、架橋剤、可塑化剤、界面活性剤、可溶化剤、酸化防止剤、pH 調整剤、湿潤剤、泡止め剤、増量剤、潤滑剤、加工助剤、耐変色剤および付加的な性能増強剤が含まれる。湿潤剤は、処方物の表面張力を低下させて、それが表面を湿らし、表面上に展延し、潜在的には、汚れ、固体物質、微生物、バイオフィルム、表面汚染物質、脂肪および表面のすき間の中、下およびまわりに進入できるようにする。

30

【0077】

着色剤：

本発明のために有用な着色剤には染料および色素例えば食品グレードの色素が含まれる。

【0078】

本発明のために有用な染料には、水溶性および水不溶性染料の両方が含まれる。水溶性染料は、本発明の水性系の中で容易に処方可能である。水不溶性を油相中に包含させ、これを本発明のために有用な抗菌性コーティング組成物中に分散または懸濁させることができる。本発明の目的にとって有用な染料は標準的には、可視光を吸収して検出可能な色の外観を結果としてもたらす有機化合物である。例えば紫外線光によりフィルムを視覚化するために蛍光染料を使用することもできる。

40

【0079】

レストランの表面を含めた食品加工産業用および果物用として、本発明の一実施形態においては、標準的に食料品用の直接的添加剤としての使用向けに承認されていることを理由として、一般の FD & C 認可染料を使用することができる。本発明において標準的に有

50

用である染料は、食品、薬物、化粧品および医療デバイスでの使用向けに承認された着色剤である。

【0080】

現在使用されている着色剤およびその現状を以下に記す。食品中に許可される(1)認証に付される着色剤は、FD&CブルーNo. 1、FD&CブルーNo. 2、FD&CグリーンNo. 3、FD&CレッドNo. 3、FD&CレッドNo. 40、FD&CイエローNo. 5、FD&CイエローNo. 6、シトラスレッドNo. 2およびオレンジ(B)であり、(2)認証が免除されている着色剤は、アナートエキス、シータ・アポ・8'・カロチナール、カンタキサンチン、カラメル、シータ・カロチン、キャロット油、コチニールエキス(カルミン)、コーンエンドスパーム油、乾燥ビート(粉末ビート)、乾燥藻類食、グルコン酸第一鉄、果汁、藍果エキス、ブドウ果皮エキス、パプリカ、パプシカ含油樹脂、リボフラビン、サフラン、合成酸化鉄、マリーゴールドエキス、二酸化チタン、トーストされた部分脱脂加工綿実粉、ウコン、ウコン含油樹脂、ウルトラマリンプールおよび野菜汁である。(食品中に許可されている着色剤を含めた)薬物中に許可され、(1)認証に付される着色剤は、FD&CレッドNo. 4、D&CブルーNo. 4、D&CブルーNo. 9、D&CグリーンNo. 5、D&CグリーンNo. 6、D&CグリーンNo. 8、D&CオレンジNo. 4、D&CオレンジNo. 5、D&CオレンジNo. 10、D&CオレンジNo. 11、D&CレッドNo. 6、D&CレッドNo. 7、D&CレッドNo. 17、D&CレッドNo. 21、D&CレッドNo. 22、D&CレッドNo. 27、D&CレッドNo. 28、D&CレッドNo. 30、D&CレッドNo. 31、D&CレッドNo. 33、D&CレッドNo. 34、D&CレッドNo. 36、D&CレッドNo. 39、D&CバイオレットNo. 2、D&CイエローNo. 7、D&CイエローNo. 8、D&CイエローNo. 10、D&CイエローNo. 11、およびExt. D&CイエローNo. 7である。付加的にはカンダキサンチン、ベータカロチン、クロロフィリンおよびその他の顔料も知られている。

【0081】

認可された顔料についてのより詳細なリストおよび/または論述については、D. M. マルミオン(M. Marmion)、「米国着色剤、食品、薬品、化粧品および医療機器ハンドブック(Handbook of U.S. Colorants, Foods, Drugs, Cosmetics and Medical Devices)」、ジョン・ウィレー・アンド・サンズ社(John Wiley & Sons Inc.)、ニューヨーク(New York)(1991年)および「米国連邦規則集(U.S. Code of Federal Regulations)」、第21編、第70~82部を参照のこと。

【0082】

レオロジー改良剤：

本発明のために有用な組成物は、粘度を増強するすなわち増粘し、水性処理またはコーティング組成物を表面に密着させるために利用される1つ以上のレオロジー改良剤またはレオロジー剤を含有することもできる。密着により組成物は、より長時間過渡的なおよび常在する微生物と接触状態にとどまることができ、微生物学的効能を促進し、過度の液だれによる浪費に対抗することができる。レオロジー改良剤は、付加的な保護を提供する障壁を形成するべく、フィルム形成要素であるかまたはフィルム形成剤と共働作用することができる。有用である可溶性または水分散性レオロジー改良剤は、無機物または有機物として分類可能である。有機増粘剤はさらに天然重合体と合成重合体とに分けることができ、合成重合体はさらに合成天然ベースの重合体と合成石油ベースの重合体に細分することができる。

【0083】

無機増粘剤は一般に、大きな表面对サイズ比をもつ粒子を作り出すべく燻すか沈降させたコロイドケイ酸アルミニウムマグネシウム(V E E G U M(登録商標))、コロイド粘土(ベントナイト)またはシリカ(C A B - O - S I L(登録商標))といったような化

10

20

30

40

50

合物である。役に立つ天然ヒドロゲル増粘剤は、主として植物由来の浸出液である。例えばトラガカント、カラヤおよびアカシアガム；および抽出物、例えばカラギナン、ローカストビーンガム、グアールガムおよびペクチン；または、純粋培養発酵製品例えばキサンタンガムが全て本発明において有用である可能性がある。化学的には、これらの材料は全て、錯アニオン多糖類の塩である。応用性のある合成天然ベースの増粘剤は、線形無水グルコース重合体上の遊離ヒドロキシル基がエーテル化またはエステル化され、水中に溶解し粘性溶液を提供する1つの物質ファミリーを提供するセルロース誘導体である。この材料群にはアルキルおよびヒドロキシルアルキルセルロース、特定のメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースが含まれる。もう1つの好ましい増粘剤群には、ポリアクリレート、例えば特許取得済のAcusol増粘剤、（例えばAcusol 823、ローム・アンド・ハース、ペンシルバニア州フィラデルフィア、米国）、およびCarbopol増粘剤、例えばCarbopol 934またはCarbopol Aqua-30 Polymer（BFグッドリッチ（BF Goodrich）、米国オハイオ州クリーブランド（Cleveland, OH, USA））が含まれる。ポリアクリレート増粘剤は、フィルム形成要素の重量の約3wt%以下の濃度で使用可能である。利用される増粘剤および最終生成物の所望の粘度に応じて総量が約3wt%以下であり得る増粘剤混合物を利用することも可能である。

【0084】

この利用分野のためのその他の潜在的増粘剤としては、デキストリン、コーンスターチおよび含水ケイ酸マグネシウム、例えばLaponite XLG（サザン・クレイ・プロダクツ社（Southern Clay Products, Inc.）、米国テキサス州ゴンザレス（Gonzales, TX, USA））という商品名で販売されているケイ酸マグネシウムナトリウムが含まれる。

【0085】

架橋剤：

本発明は、任意には架橋剤を含み得る。フィルム形成組成物と共に架橋剤を使用することの利点は、粘着性および機械的強度といったような機械的フィルム特性ならびにコーティングの溶解度に影響を及ぼすということが含まれる。本発明においては、架橋結合されたフィルムは、機械的にはるかに丈夫なフィルムを生み出した。さらに、架橋結合は、粘着性を減少させ、汚れおよび微生物が重合体フィルムに物理的に接着するのを防ぎ、これは一部の利用分野にとって望ましいことであり得る。本発明においては、架橋結合はフィルムからの抗菌剤の放出に対して有益な影響を及ぼした。架橋結合の度合いは、所望の特性の組合せを達成するように調整される。

【0086】

ポリビニルアルコールおよびその共重合体で使用するのに適した架橋剤としては、アルデヒド（例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド）、ホウ酸、テトラホウ酸ナトリウム、金属イオン（例えば、Zn、Fe、Al、Ni、V、Co、Cu、Zr、Ti、Mnのイオン）、有機金属化合物（例えば、DuPont Tyzor（登録商標）などの有機チタン酸塩、DuPont Quilon（登録商標）などの有機Cr（III）錯体）、シロキサン（例えば、テトラエトキシシラン、ポリジメチルシロキサン）、イソシアヌ酸塩（例えばブロック型、水溶性または分散タイプ）、エポキシド（例えば、ジグリシジルエーテル）、ジカルボン酸（例えばオキサリ酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸）、尿素ベースの架橋剤（例えばSunrez 700）が含まれるが、これらに限定されるわけではない。フィルムの乾燥時点でPVOH重合体鎖の間の配位リンケージの形成を提供することから、2価および3価の金属カチオン（例えばFe（II）、Fe（III）、Al（III））が好ましい。こうして、架橋剤を「ワンポット」混合物内でフィルム形成液体に添加することが可能となる。粒子レオロジー制御剤といったようなその他の成分を沈殿させることなく重合体を効率良く架橋させるために、適切な濃

度を選択するよう注意しなくてはならない。

【0087】

大部分のケースにおいて、架橋剤は、標準的混合技術を用いてその他の成分と混合されることになる。架橋反応は任意には、当業者には周知であるように、触媒の存在下で実施可能である。アルデヒド、イソシアネート、シロキサン、ジグリシジルエーテルおよびジカルボン酸の場合、熱および酸触媒または金属触媒を付加的に使用することが可能である。

【0088】

処方物中の架橋剤の濃度は、ゼロから、沈殿が発生し始める処方剤の安定性限界によってかまたは結果として得られたフィルムを効率よく除去できなくなることによって判定される上限までであり得る。好ましい架橋剤濃度は、使用される架橋剤タイプに大幅に左右され得、標準的に重合体含有量の25wt%未満、より好ましくは、重合体含有量の10wt%未満である。

10

【0089】

可塑化剤：

保護フィルムの可撓性および無欠性にとっては、結果として得られるフィルムが可塑化されることが重要である。フィルムの可塑化は、本発明の目的のためには、ポリエチレングリコールまたはグリセロールといったような適切な可塑化剤の取込みによって達成された。本発明に適したその他の可塑化剤には、溶媒、ポリオール、平均分子量200~800g/molのポリエチレングリコールおよびソルビトールが含まれるが、これらに限定されるわけではない。グリセロールは、微生物により容易に代謝され、潜在的に病原菌を成長させる結果となることから、グリセロールよりもPEGが好ましい。

20

【0090】

可塑剤の包含は同様に、フィルムがわずかに粘着性の表面の感触を保持することができるようにする。可塑剤レベルが増大するにつれて、結果としてのフィルムは同様に増大する粘着性度も示すことになる。このような粘着性は、空中の粒子および汚れまたはその他の材料を捕捉するべく低レベルであることが望ましい可能性がある。しかしながら可塑化剤レベルが過度に高い場合には、コーティングは粘着性が高くなりすぎ、例えば拭き取りによる偶発的な機械的除去に対する低い耐性を示すことになる。好ましい可塑剤量は、フィルム形成要素の重量の約1.0wt%~約20wt%、より好ましくは約5wt%~約8wt%である。

30

【0091】

付加的な性能増強剤：

上述の構成成分に加えて、本発明の組成物は同様に、1つ以上の性能増強用添加剤、「性能増強物質」を含むこともできる。これらには、材料および地金と接触して錆が形成するのを防ぐため水性系内で使用される数多くの有機または無機材料のいずれかを包含するフラッシュ錆防錆剤が含まれる。1つの例は安息香酸ナトリウムである。

【0092】

もう1つの任意の性能増強用添加剤は、適用中の生成物の望ましくない発泡を防止するための、水性系用に推奨される一連の消泡剤のうちの1つ以上のものである。泡が多すぎると、生成物の所要の連続的フィルム形成を破断し、結果として生成物の不具合をもたらす可能性がある。同様にアシュランド・ケミカル社(Ashland Chemical, Inc.) ドリユー・インダストリアル・ディビジョン(Drew Industrial Division)(米国ケンタッキー州コビントン(Covington, KY, USA))製のDrewplus L475といったような、マスキング組成物を混合し加工する上で一助となるように泡制御製品を添加することも有利であり得る。

40

【0093】

付加的な任意の性能増強用添加剤は、コーティング処方物の保管寿命を延長させるための酸化防止剤である。1つの例はブチル化ヒドロキシトルエンである。付加的添加剤には香料が含まれる。

50

【0094】

発泡剤は、適用されたコーティング内に気泡を作り出すために付加的に添加され得る。気泡は、適用を容易にするためおよび/または傾斜した表面からの液だれを防止することなどによって表面とのさらに長い接触時間を可能にするためおよび/または或る表面積または体積を処理するのに必要とされるコーティング処方物の量を削減するために、乳白剤として機能しうる。

【0095】

適用インジケータも同様に添加可能である。そのいくつかは上述されているが、色素、染料、蛍光染料または適用中に発生する気泡も含まれる。

【0096】

少量の（標準的には1重量パーセント未満）のこれらの付加的な材料を、水またはその他の構成成分を適切な調整しながら添加することができる。上述の任意の構成成分のうちのいずれか1つ以上のものの混合物も同様に利用可能であるということを理解すべきである。

【0097】

繊維状基材からなる場所については、任意の性能増強用成分が、表面効果を提供する作用物質である。このような表面効果としては、ノーアイロン加工、イージーアイロン加工、収縮制御、しわ防止加工、パーマネントプレス加工、湿度制御、柔軟性、強度、滑り止め、静電気防止、ほつれ防止、毛玉防止、染み防止、染み抜き、汚れ防止、汚れ脱離、撥水性、撥油性、防臭、抗菌性または日焼け防止、が含まれる。

【0098】

抗菌性コーティング組成物の適用：

注入を含めたあらゆる手段により標的表面または場所にフィルムまたはコーティングを適用することができる。フィルムまたはコーティングは、標的表面上に連続的にかつ/または均質な層を達成するために適用される。塗料およびコーティングのために日常的に用いられるコーティングシステム、例えば（ただしこれらに限定されるわけではない）ブラシ、ローラー、ペイントパッド、マット、スポンジ、コーム、手動ポンプディスペンサー、圧搾空気式スプレーガン、エアレススプレーガン、電気式または静電式アトマイザー、背負い式スプレー塗布装置、布、紙、羽毛、スタイラス、ナイフおよびその他のアプリケーションツールをコーティングに用いることができる。コーティングを適用するための方法として浸漬が用いられる場合、特別な機器は全く必要とされない。織物およびカーペットといったような繊維状基材のためには、消耗式、泡式、フレックスニップ（flex-nip）、ニップ（nip）、パッド、キスロール、ベック、スカイン（skein）、ウインチ、液体噴射、オーバーフロー・フラッド（overflow flood）、ロール、ブラシ、ローラー、スプレー、浸し塗り、浸漬などによりコーティングを適用することができる。コーティングは同様に、従来のベック染色手順、連続染色手順またはスレッドライン塗布を用いて適用することもできる。

【0099】

コーティングシステムは1つ以上の構成成分であってもよく、触媒を包含し得る。

【0100】

本発明の一実施形態においては、表面をコーティングするため静電スプレイヤを使用することができる。静電スプレイヤは、高電位を介して水性コーティング組成物に対してエネルギーを付与する。このエネルギーは、水性コーティング組成物を霧化し荷電し、細かい荷電粒子のスプレーを作り出すのに役立つ。静電スプレイヤは、韓国のテ・イン・テック社（Tae In Tech Co.）、および米国テキサス州ヒューストン（Houston, TX, USA）のスペクトラム（Spectrum）といったような供給業者から容易に入手可能である。一般に、コーティングは、フィルムを形成するためにおよそ5分超の間、硬化または乾燥させられる。ただし、コーティングは、30秒後といったようにより短い時間枠内で抗菌効果を示す可能性もある。コーティングは、所望の用途に応じて、乾燥前に除去されてもよいし、またはその後何時でも除去され得る。乾燥時間は、

湿度および温度といったような環境条件を含めた数多くの要因に部分的に左右されることになる。乾燥時間は同様に、適用されるコーティングの厚みによっても左右されることになる。

【 0 1 0 1 】

本発明のもう1つの実施形態においては、標的表面をコーティングするためにエアレススプレーガンを使用することができる。エアレススプレーガンは、液体を搬送し霧化するため圧縮空気ではなくむしろ高い流体圧力および特殊ノズルを使用する。液体は、標準的に500～6500psiの範囲の圧力で流体ポンプによってエアレスガンに供給される。塗料は、この圧力で流体ノズルから退出すると、わずかに膨張し、霧化用空気と衝撃することなく極めて小さい液滴の形に霧化する。退出する塗料の高い速度は、標的表面に向かって液滴を推進する。エアレスガン上の流体ノズルは、空気霧化式ガン上の流体ノズルと実質的に異なっている。適切なノズルの選択が、送達される塗料の量および適用ファンパターンを決定する。エアレスノズルオリフィスのサイズは、スプレーされるべき塗料の数量を決定する。エアレス流体送達は高く、700～2000mL/分である。推奨されるガン距離は標的から12インチであり、ノズルタイプに応じて、5～17インチのファンパターンが可能である。かくして、標的表面のサイズおよび形状および適用すべきコーティングの厚みに基づいて各々の適用毎にノズルを選択することができる。エアレスガンは、食品加工機器、孵化場などで見られるような「到達しづらい部分」から液体を跳ね返し得る乱気流をほとんど生み出さない。高い流速のため、大きな表面積および多数の表面上で抗菌性コーティングを適用しなければならない清浄および消毒の状況下でエアレスが

10

20

【 0 1 0 2 】

適用され乾燥されたフィルムの厚みはさまざまな因子により左右されることになる。これらの因子には、フィルム形成剤の濃度、レオロジー制御添加剤および/またはその他の添加剤の濃度ならびに適用温度および湿度が含まれる。フィルムの厚みおよびフィルムの均質性は、同様に、少なくとも一部分、流体の送達、スプレーオリフィスの直径、空気圧またはエアレス利用分野の場合にはピストンポンプ圧力、そしてスプレーアプリケーションから標的表面までの距離といったような適用機器のパラメータにも左右される。従って、液体処方物を、望ましいフィルムの厚みを生み出すように調整することができる。コーティング溶液の霧化は、標的部分に対して薄いフィルムが均質に適用されるような形で選択される。

30

【 0 1 0 3 】

一般に、コーティングは、フィルムを形成するべく約5分～約60分間、硬化または乾燥させられる。当該組成物は、表面上に適用された時点で、不活性溶媒の蒸発によりフィルムまたはコーティングを形成することになる。溶媒の蒸発は、コーティングをその場で乾燥させることによってか、または加熱または代替的には未加熱の空気吹き付け乾燥することにより発生し得る。しかしながら、コーティングは、30秒後といったようなより短い時間枠内で抗菌剤として有効であり得る。コーティングは、所望の用途に応じて、それが乾燥する前に、またはその後何時でも、除去することができる。乾燥時間は、湿度および温度といったような環境条件を含めた数多くの因子に一部左右されることになる。乾燥時間は同様に、適用されるコーティングの厚みによっても左右されることになる。コーティングは好ましくは約0.3～約300ミクロンの厚みで使用される。より特定的な実施形態においては、コーティングは、約0.5～約100ミクロンの厚みで使用される。さらに一層特定のな実施形態においては、コーティングは約1.0～約30ミクロンの厚みで使用される。

40

【 0 1 0 4 】

フィルムまたはコーティングの厚み：

標的表面上に適用されるフィルムまたはコーティングの厚みは、除去に必要な時間および表面に適用される単位面積当たりの殺生物剤の量に影響を及ぼす。フィルムの厚みが大きくなればなるほど、所望の抗菌特性を維持するためにフィルムを再度適用しなければな

50

らなくなるまでの時間的間隔は長くなる。より薄いフィルムは、洗い流すことによってより容易かつ迅速に除去される。かくして、コーティングの容易な除去および長く持続する抗菌特性の両方を可能にするフィルムの厚みを結果としてもたらすような形で、処方物を適用することが重要である。上述のように、フィルムまたはコーティングは約 0.3 ~ 約 300 ミクロンの厚みを有する。より特定的な実施形態においては、フィルムまたはコーティングは、約 0.5 ~ 約 100 ミクロンの厚みを有する。さらに一層特定的な実施形態においては、フィルムまたはコーティングは約 1.0 ~ 約 30 ミクロンの厚みを有する。

【0105】

フィルムの除去：

本発明は、ユーザーにより適切と判定された時点で除去され得るフィルムに関する。除去の時間は、i) 標準的に出発集団のうちの死滅したまたは不活性化された微生物の量として表現される、所望の抗菌活性を可能にするための所望の最低接触時間、または(ii) 後続する作業またはプロセスステップを開始する前に表面からコーティングを取り除く必要性または願望、のいずれかによって決定され得る。コーティングは乾燥後といったように何時でも除去され得るが、フィルムの厚み、抗菌剤の濃度および特定の用途が、適切な除去時点を決定する。例えば、ユーザーは、運転停止期間の後に、処理済み機器を正常運転に復帰させたいと考えるかもしれない。例えば果物は、食べる前に洗う必要がある。フィルム内の殺生物剤を使い果たした時点で、フィルムを除去することができ、新しいコーティング層を適用することができるだろう。例えば、ドレンは、毎日、毎週または隔週といったように定期的に処理することができる。フィルムの適用から30秒後といった早期に、または、数時間後、数日後、数週間後、数ヵ月後さらには数年後に、抗菌活性を測定することができる。従って、コーティングの除去タイミングは、そのコーティングの利用分野に左右される。

【0106】

フィルム除去は、結果として得られるコーティングの溶解または分散によって達成可能である。これは、コーティング上への水溶液の塗布により達成可能である。一実施形態においては、溶液の温度は摂氏約15度から100度の範囲内にある。もう1つの実施形態においては、溶液の温度は、摂氏約30度から約80度までである。溶液または水の塗布は、表面上の単なる洗い流しまたはスプレーにより達成可能である。コーティングの除去は同様に、付加的な機械的力により除去を容易にする圧力洗浄器を用いることでも達成可能である。コーティング除去は同様に、クロスまたはスポンジと合わせて水で洗浄することによっても達成できる。さらには、一般的に用いられる酸または塩基、キレート化剤、または洗浄剤を含めた穏やかな添加剤を利用し水溶液と混合して、フィルム形成または水分散剤の可溶化または分散を補助することができる。代替的には、ドレン内のように、ドレンを下へと水および/またはその他の構成成分により反復的に洗浄することにより、フィルムを分解することもできる。同様にフィルムを、表面から剥がし取るか、表面から研磨またはブラッシングすることによってかまたはその他の機械的除去機構により除去することもできる。

【0107】

作業による意図的な除去を除いて、除去には、自動化システムまたはロボットシステムによる除去、および例えばパイプやドレン内で経時的にコーティングと連続的または周期的に接触する液体によるかまたは磨耗といったような機械的力の連続的または周期的な適用による非意図的な除去も含まれる。

【0108】

その他の用語：

明確さを期して、本明細書で使用されている用語は、本明細書で記述されている通りに、またはかかる用語が本発明の当業者により理解されると思われる通りに、理解されるべきである。本明細書で用いられている一定の用語についての付加的な説明を以下に記す：

【0109】

水溶液：

10

20

30

40

50

コーティング除去のために使用される水溶液は60～100wt%の水を含有し残りの構成成分が溶解した構成成分である、あらゆる溶液である。溶解した構成成分には、アルコールといった溶媒、可溶化剤、界面活性剤、塩、キレート剤、酸および塩基が含まれるがこれらに限定されるわけではない。

【0110】

耐久性のある：

本明細書の文脈内で耐久性のあるという用語は、その除去が故意に開始されるかまたは行なえるようになるまで表面上に残っている乾燥したコーティング物質に関係する。使用条件とは、本発明の応用分野についてコーティングが標的表面上に残っている間優勢である環境条件であり、これには、摂氏40度未満の温度の水との偶発的接触が含まれ得る。

10

【0111】

連続的：

連続的または実質的に連続的という用語は、この文脈内では、被覆されていない部分、くぼみや穴といったようなコーティングの欠陥の無い標的表面を被覆するコーティングを意味する。

【0112】

均質な：

この文脈内での均質なまたは実質的に均質という用語は、コーティング表面にわたって無視できるほどの厚み変化しかないコーティングを意味する。均質でないまたは実質的に均質でないコーティングは、コーティングが適用される表面全体にわたって均等な抗菌特性および除去特性を提供しないことになる。

20

【0113】

残留抗菌効能：

「残留抗菌効能」（または自己浄化特性）という用語は、病原菌による反復的攻撃誘発の後でさえ、活性状態にとどまる、本明細書に記述されている通りに形成されたコーティングの特性を表わしている。本発明に従うと、少なくとも3 - ログ単位の削減が少なくとも1平方インチ当たり 10^6 個の細胞の少なくとも2回の接種サイクル全体にわたり、各接種の後達成される。残留抗菌効能を決定するために用いられるテスト方法は、実施例16に記述されている。

【0114】

30

抗菌コーティングのための接触時間：

抗菌処方物のための特定の必要条件に応じて、接触時間は「消毒剤の殺胚芽および洗浄浄化作用、米国公定分析化学者協会公式分析方法」、第960.09項および適用される節、第15版、1990年（EPA指針91-2）で記されているように変動すると思われる。本発明の意図された利用分野がサニタイザーとしての用途である場合には、組成物は、複数の供試生物に対して室温で（ 25 ± 2 ）で30秒以内に99.999%の削減（5 - ログ程度の削減）を提供すべきである。一方、消毒剤として本発明を用いることが意図されている場合には、組成物は10分以内に99.9%の削減（3ログ程度の削減）を提供すべきである。意図された利用分野が残留抗菌活性として利用されることである場合には、本発明は微生物と10分超の接触時間を有することができる。

40

【0115】

物理的障壁

物理的障壁は、当該フィルム形成組成物から形成されるフィルムとして定義される。結果として得られるフィルムは、汚れ、脂肪、塵埃、微生物などの周囲環境からの汚染に対して、処理された表面を密閉する。これらの汚染は、コーティングの表面上にとどまり、コーティングの除去の時点で洗い落とされることになる。

【0116】

本明細書で開示され請求されている全ての方法および組成物は、本開示に照らして必要以上の実験をせずに作製し実施することができる。本開示の方法および組成物は本発明および好ましい実施形態のさまざまな態様に関して記述されてきたが、当業者には、本発明

50

の概念、精神および範囲から逸脱することなく本明細書に記述されている組成物および方法そして方法のステップまたはステップの順序に変更を加えることができる、ということは明白であろう。より特定的には、化学的に関連する一部の作用物質を本明細書中で記述されている作用物質と置換して、同じまたは類似の結果が達成されると思われる、ということが明白となる。当業者にとって明白であるかか類似の代用品および修正は、添付のクレームにより定義されている通りの本発明の精神、範囲および概念の中に入るものとみなされる。

【実施例】

【0117】

本発明は、以下の実施例の中でさらに定義される。これらの実施例は、本発明の一部の好ましい実施形態を示すものの、例示のみを目的として示されている。以上の論述およびこれらの実施例から、当業者であれば本発明の基本的特徴を確定することができ、又その精神および範囲から逸脱することなくそれをさまざまな用途および条件に適合させることができる。

【0118】

略号およびその他の用語：

以下の例では、「摂氏度」は「 $^{\circ}\text{C}$ 」と略される。

A T C C - アメリカン・タイプ・カルチャー・コレクション

B H I - ブレイン・ハート・インフュージョン

B H T - ブチル化ヒドロキシトルエン

C F U - コロニー形成ユニット

C o n c . - 濃度

c P - センチポイズ

D I - 脱イオン化された

L - リットル

L B - ルリア・ベルターニ・ブロス

M - モル/リットル

M W - グラム/モル単位の分子量

N A - 該当せず

N D - 未決定

P B S - リン酸緩衝食塩溶液（緩衝液）：10倍原液は、pH 6.8で；NaCl（80）；KCl（2.0）； NaH_2PO_4 （14.4）； KH_2PO_4 （2.4）（g/800 mL）を含む

P E G - ポリエチレングリコール

P V O H - ポリビニルアルコール

Q A C - 4級アンモニウム化合物

R A C - 除去可能な抗菌コーティング

R P M - 毎分回転数

S S 3 1 6 - ステンレス鋼、タイプ316（ASTM規格）

U H M W P E - 超高分子量ポリエチレン

w t % - 重量パーセント

Z O D - 拡散ゾーン

【0119】

全ての化学薬品は、特に指定のないかぎりシグマ・アルドリッチ（Sigma-Aldrich）（セントルイス、ミズーリ州、米国（St. Louis, MO, USA））から入手した。Laponite（登録商標）は、ロックウッド・アディティブス社（Rockwood Additives Ltd.）（英国ウイドネス（Widnes, UK））から入手した。Pseudomonas F-Agarは、フィッシャー・サイティフィック（Fisher Scientific）（米国ペンシルバニア州ピッツバーグ（Pittsburgh, PA, USA））；酵母エキス、ブレイン・ハート・イ

10

20

30

40

50

ンフュージョン (BHI)、トリブシン大豆寒天、トリブシン大豆ブロスおよびオックス
 フォード培地ベースは、ディフコ・プロダクツ (Difco products) (米
 国ニュージャージー州フランクリンレーク、ベクトン・ディキンソン (Becton Di
 ckenson, Franklin Lakes, NJ, USA)) から; デキストロー
 スおよび硫酸マグネシウム 7 水和物は、JT ベーカー (JT Baker) (米国ニュー
 ジャージー州フィリップスバーグ (Phillipsburg, NJ, USA)) から; E
 lvanol (登録商標) (71-30 および 52-22)、ポリウレタン (RCP 31
 374)、Zonyl (登録商標) 界面活性剤および二酸化チタンは、デュポン (米国デ
 ラウエア州ウィルミントン) から入手した。Kollidcoat (登録商標) - IR は、
 BASF (ドイツ、ルートヴィヒスハーフェン (Ludwigshafen, Germa
 ny)) から入手した。Silwet (登録商標) L-77 は、GE シリコンズ (GE
 Silicones) (米国コネチカット州ウィルトン (Wilton, CT, USA
)) から入手した。BYK (登録商標) 425 は、ピック・ケミー (ピック・ケミー社、
 ドイツ、ヴェーゼル) から入手した。Dow Corning (登録商標) Q2-5211
 および Antifoam C は、ダウコーニング (登録商標) シリコン (米国ミシガン
 州ミッドランド) から入手した。Sil surf (登録商標) A012 は、シルテック・
 コーポレーション (カナダ、オンタリオ州トロント) から入手した。Sil-co-sil
 (登録商標) は、米国シリカ (U.S. Silica) (登録商標) カンパニー (米国
 ウェストバージニア州バークレースプリング (Berkeley Springs, WV
 , USA)) から入手した。チカクサン、カラギナンおよびグァール 8/22 は、TIC
 ガムス (TIC Gums) (米国メリーランド州ベルキャンパス (Belcamp, MD, USA))
 により供給された。Alcogum (登録商標) L1228、L15、
 L520 および L251 レオロジー添加剤は、アルコ・ケミカル (Alco Chemi
 cal) (登録商標) (米国テネシー州チャタヌガー (Chattanooga, TN,
 USA)) から入手し、抗菌組成物添加後処方時点で供給業者の規定に従って中性化し
 た。Viskallex (登録商標) HV100 および HV30 はチバ (Ciba) (登録商
 標) (スイス、バーゼル (Basel, Switzerland)) から入手した。

【0120】

一般的方法:

溶液中の抗菌効能についてのテスト方法

溶液中の殺生物または抗菌効能を、以下の実施例中で記述されている通りに、当該技術
 分野で一般に知られている検定により決定することができる。

【0121】

拡散ゾーン試験によるコーティングの抗菌および抗真菌効能についてのテスト方法

抗菌コーティングの抗菌および抗真菌効能を評価するために、以下に記述する通り、拡
 散ゾーン (ZOD) テストを利用した。

【0122】

ステンレス鋼の切り取り試片 (1 インチ x 3 インチ) を RAC 処方物中に浸し、一晩完
 全に乾燥させた。冷蔵したストックプレートから単一コロニーを無菌接種ループで取り、
 250 mL 入りの無菌エルレンマイヤフラスコ内で 25 mL のトリブシン大豆ブロス中に
 接種することにより、スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6358 の一晩培養を
 調製した。150 RPM で振とうしながら 30 で一晩、培養をインキュベートした。2
 5 で 2 週間、ストックプレート (麦芽エキス寒天) を成長させ、15 mL のろ過滅菌し
 た食塩溶液 (0.85% の NaCl プラス 0.05% のトリトン X-100) でプレート
 をあふれさせることにより、真菌胞子 (アスペルギルス・ニガーおよびペニシリウム・エ
 クスパンシウム (Penicillium expansum)) を調製した。その後
 、プレートを、無菌のプラスチック製細胞スクレーパでかき取り、液体をピペットで取り
 去り、ボルテックス処理し、3~4 層の無菌のチーズクロスを通してろ過した。麦芽エキ
 ス寒天プレート上に連続希釈液をプレート固定することにより、胞子懸濁液 CFU を判定
 した。コーティングした切り取り試片を 60 分間 LB 寒天プレート (プレートの中心) 上

に置き、コーティングの可溶性構成成分が寒天内に拡散できるようにした。軟寒天（PBS緩衝液または水中の0.7wt%の寒天）を調製し、無菌のプラスチック遠心分離管内で5mL分量に等分し、使用するまで水浴中で50℃に保持した。60分後に、寒天の表面を横断して切り取り試片が滑らないように注意しながら、無菌の鉗子で上へまっすぐ持ち上げるにより、切り取り試片を除去した。寒天の表面上に残されたあらゆるコーティング片も無菌の鉗子で除去した。各々の軟寒天管に、以上で調製した一晚の細菌培養の1:10希釈物100μLを接種する。試験内で真菌胞子が使用された場合、約10³個/mLの胞子を軟寒天に接種した。管を揺り動かして寒天を穏やかに混合し、その後寒天を、コーティング済み切り取り試片を保持していたLB寒天プレートの表面上に注ぎ込んだ。プレートを旋回させて表面を軟寒天で完全に被覆した。軟寒天は、ほぼ直ちに凝固した。細菌接種プレートを35℃で一晩インキュベートし、真菌接種プレートで2日間25℃でインキュベートした。全てのプレートを写真撮影して、抗菌コーティングから寒天内に拡散した抗菌剤により提供された阻害ゾーンを記録した。この拡散ゾーン（ZOD）の面積を、画像分析ソフトウェア（ImageJ、バージョン1.36b、米国国立衛生研究所）で分析し、使用した切り取り試片の面積により正規化した。全ての寒天拡散研究は、抗菌剤が欠如した処方物でコーティングされた対照切り取り試片を有していた。

【0123】

レオロジー特性の決定：液体抗菌処方物のレオロジー特性を、上昇および下降流れ曲線を実行するレオメータを用いて査定した。使用したレオメータは、クエット配置、少量試料用アダプター、スピンドルSC4-21および試料チャンバー13RP付きのBrookfield HADV-III+（ブルックフィールド・エンジニアリング（Brookfield Engineering）、米国マサチューセッツ州ミドルボロ（Middleboro, MA, USA））であった。温度は、サーモスタット浴で25℃に保った。ブルックフィールド試料ホルダー内に注入するかまたはすくい取るにより試料を装てんした。プログラムには、2501/秒の予備剪断速度での5分の予備剪断時間とそれに続く10分間の休止時間が含まれていた。粘度測定は、0.1、0.5、5、50、100、200、100、50、5、0.5、0.1RPMで行なわれた。粘度測定間隔は2分であった。

【0124】

実施例1

フィルム形成剤としてポリビニルアルコール（PVOH）（DuPont Elvanol（登録商標）、グレード71-30、分子量約94,000、加水分解度99.0~99.8%；デュポン、米国デラウェア州ウィルミントン）を使用した。3~8wt%の溶液を生成するため90%の脱イオン水の中にElvanol（登録商標）グレード71-30粉末を混合することにより、PVOH原液を調製した。ポリビニルアルコールが完全に溶解してしまうまで約20分間、磁気攪拌棒を用いて混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させた。

【0125】

変動する量の活性殺生物剤としての塩化ベンザルコニウム（QAC）、フィルム可塑性剤としての分子量約300グラム/モルのポリ（エチレングリコール）（PEG）、湿潤剤としてポリオキシエチレンソルビタンラウレート界面活性剤、および酸化防止剤としてのブチル化ヒドロキシルエン（BHT）とポリビニルアルコール原液を混合することにより、配合物基本溶液を調製した。使用されたQACは、主にアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドのC12およびC14類似体の混合物（シグマ・アルドリッチ）であったが、より低級のおよび高級の類似体も少量含有していた。

【0126】

次に配合物基本溶液を付加的な添加剤と混合して、最終スプレー処方物を得た。これらの添加剤は、塩化第2鉄および塩化第1鉄といった架橋剤、合成積層ケイ酸塩（Laponite（登録商標））といったようなレオロジー制御改良剤および食品着色料および二酸化チタンといったような着色剤および乳白剤を含んでいた。表1に概略的に示されてい

10

20

30

40

50

る通りに、液体フィルム形成混合物を調製した。以下の実施例では、処方物番号によって混合物を参照指示している。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 】

表 1: PVOH(Evanol[®] グレード 71-30)を用いて調製されたフィルム形成抗菌組成物の実施例

処方物番号	#2	#10	#14a	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#22	#23	#24	#25	#26
脱イオン水	95.9%	96.1%	95.0%	95.2%	90.9%	95.1%	96.6%	96.5%	96.1%	96.4%	96.3%	95.9%	94.4%	94.5%
Elvanol [®] 71-30	4.0%	2.9%	2.9%	1.4%	2.73%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	4.0%	4.0%
PEG-300	-	-	0.29%	0.51%	1.00%	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%	0.28%	0.28%
Tween [®] 20	-	-	1.08%	-	1.22%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.28%
Tween [®] 60	-	-	-	0.5%	2.2%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeCl ₃ *6H ₂ O	-	-	0.057%	-	-	0.090%	-	-	-	-	-	-	-	-
FeCl ₂ *4H ₂ O	-	-	-	0.48%	0.95%	-	-	0.10%	0.50%	-	0.10%	0.50%	0.12%	0.12%
塩化ベンザルコニウム	0.100%	0.096%	0.079%	0.047%	0.091%	0.100%	0.100%	0.100%	0.100%	0.300%	0.300%	0.300%	0.150%	-
Laponite [®] 粘土	-	-	0.560%	1.40%	-	1.40%	-	-	-	-	-	-	1.00%	1.00%
Kollicoat [®] IR	-	0.961%	-	0.466%	0.91%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BHT	-	-	-	-	-	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%
着色剤	微量	-	微量	微量	微量	0.060%	-	-	-	微量	微量	微量	-	-
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

10

20

【 0 1 2 8 】

実施例 2

この実施例は、コーティングが実質的に連続しかつ均質であることを実証した。

【 0 1 2 9 】

実施例 1 に概略的に示されている液体混合物からフィルムを調製した。これは、切り取り試片 (2 2 m m × 6 0 m m) 上に液体をスプレーするかまたは切り取り試片を溶液中に浸すことによって行なわれた。液体をスプレーするためには、標準的ポンプ連射式スプレーボトルの中に液体を充てんし、切り取り試片上にこれをスプレーした。大部分のケースにおいて、ステンレス鋼を切り取り試片材料として使用した。スプレーが用いられる場合には、抗菌処方物で処理すべき横型の垂直食品機器表面に対して垂直に切り取り試片を方向づけした。浸漬およびスプレーの両方について、次に少なくとも 2 時間、標準的には一晩室温で垂直の方向性で切り取り試片を乾燥させた。フィルム形成組成物に対して微量の蛍光染料 (ロードミン 1 2 3) を添加した後、共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて一部のフィルムの厚みを測定した。Z e i s s L S M - 5 画像解析ソフトウェア付き Z e i s s L M 5 1 0 共焦点顕微鏡 (カール・ツァイス・マイクロイメージング (C a r l Z e i s s M i c r o I m a g i n g) 、米国ニューヨーク州ソーントンウッド (T h o r n w o o d , N Y , U S A)) を使用した。

30

【 0 1 3 0 】

4 . 0 w t % の P V O H を伴う処方物が約 2 0 マイクロメートルの厚みを有することがわかった。P V O H 濃度が低くなると得られるフィルムは薄いものとなった。図 2 は、2 つの直交する平面内のフィルムコーティングの深さを通した処方物 # 2 の横断面を示す。フィルムの厚み内の高度の均質性および構造上のフィルム欠陥 (例えば、穴、亀裂、くぼみ、空気含有物など) の不在を明確に観察することができた。保護機能性にとっては、フィルムの均質性の高さがきわめて重要である。構造上のフィルム欠陥または多大な厚み変動は、病原菌汚染からあまり保護されていない部分をもたらす得る。

40

【 0 1 3 1 】

処方物に応じて異なるフィルムテクスチャが調製された。処方物 # 1 4 a のスプレーは、乾燥後にゴム質のおよび柔軟なフィルムを結果としてもたらした。対照的に、処方物 # 1 6 のスプレーは、乾燥後にきわめて剛性かつ硬質のフィルムを結果としてもたらした。

50

作業者のニーズに応じて前記テクスチャを利用することができた。

【0132】

スプレー後の垂直表面からのフィルム形成液体の液だれは、チキソトロプレーオロジー制御改良剤として0.5～1.5wt%のコロイド合成積層ケイ酸塩(Laponite(登録商標)RD)を添加することによって防止することができた。

【0133】

実施例3

この実施例は、コーティングの溶解度が架橋剤の濃度に左右されることを実証している。

【0134】

処方物は、広い水温範囲にわたってフィルムが容易に除去され得るようにするべく調整可能である。低いまたは高い水温のいずれでもフィルムを溶解できるようにするべくフィルム処方物を開発することができる。例えば、処方物#2および#10から形成されたフィルムは、綿球を用いて機械的に容易に拭い取ることができ、20 または98 のいずれかの水で洗い流した後容易に溶解できた。処方物#14aから形成されたフィルムは、機械的に容易に拭い取ることができ、98 の水の中で容易に溶解できたが、20 の水の中では容易に溶解しなかった。冷水での安定性を達成するためには、混合物に対して架橋剤を添加しなければならなかった。0.1～1wt%の間の液体処方物の濃度で、Fe(II)、塩化物およびFe(III)-塩化物の両方が適切な架橋剤であった。

【0135】

実施例4

2枚のプラスチック製カバースリップ(タイプ Thermanox(登録商標)#174942、22mm×60mm;ナルジェ・ヌンク・インターナショナル(Nalge Nunc International)、米国ニューヨーク州ロチェスター(Rochester, NY, USA))を、1.0g/Lの塩化ベンザルコニウム殺生物剤を含有する4wt%のPVOH溶液中に浸した。付加的な2枚のカバースリップを、対照として塩化ベンザルコニウム無しの4wt%のPVOH溶液内に浸した。カバースリップを50mLの遠心分離管内に置き、一晚空気乾燥させた。

【0136】

リステリア・ウェルシメリ(Listeria welshimeri)(ATCC 35897)の培養を、125mL容量の振とうフラスコ内で25mLのBHI(37g/L)中に単細胞コロニーを成長させることによって調製し、150RPMで振とうしながら30 で一晚インキュベートした。この一晚培養物の細胞濃度は、1mL当たり約 1×10^9 個の細胞であった。培養をウェルシマー(Welshimer)培地で100倍に希釈し(培地組成については表2参照)、約 1×10^7 細胞/mLの細胞濃度を得た。切り取り試片を50mL入り遠心分離管内に入れ、細胞懸濁液(10mL)を管に添加した。高い細胞濃度のため、細胞懸濁液は、50mL入り管の中で完全に不透明であった。管をキャップで緩く被覆し、150RPMで振とうしながら22 でインキュベートした。

【0137】

24時間後、殺生物剤QAC含有切り取り試片を伴う液体は、人間の目に完全に透明に変わり、多大な細胞溶解を標示した。対照的に、QACが欠如した切り取り試片を伴う液体は、なおも完全に不透明であり、何らかの有意な細胞溶解の欠如を標示した。

【0138】

【表 2】

表 2: 使用した修正ウェルシマー成長培地の処方物

成分	リットル 当たりの量	供給業者
KH ₂ PO ₄	6.56 g	JT ベーカー、米国ニュージャージー州フィリプスバーグ
Na ₂ HPO ₄ ・7H ₂ O	30.96 g	アクロス、米国ニュージャージー州モリスプレーンズ
MgSO ₄ ・7H ₂ O	0.41 g	JT ベーカー、米国ニュージャージー州フィリプスバーグ
クエン酸鉄	0.088 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
グルコース	10 g	JT ベーカー、米国ニュージャージー州フィリプスバーグ
L-ロイシン	0.1 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-イソロイシン	0.1 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-バリン	0.1 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-メチオニン	0.1 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-アルギニン	0.1 g	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-システイン	0.1 g(新鮮)	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
L-グルタミン	0.6 g(新鮮)	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
リボフラビン	0.5 mg	イーストマン、米国ニューヨーク州ロチェスター
チアミン	1.0 mg	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
ビオチン	0.5 mg	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス
チオクト酸	0.005 mg	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス

10

20

【0139】

実施例 5

1つのステンレス鋼切り取り試片（フォーマット 22 mm × 60 mm × 1 mm）を、浸漬により処方物 # 22 でコーティングし、空気乾燥させた。対照として第 2 の切り取り試片は、コーティングしないまま残した。2枚の切り取り試片を 50 mL 入り遠心分離管内に入れた。

30

【0140】

上述の通り 25 mL の BHI 内で単細胞コロニーを成長させることにより、L. ウェルシメリ（*L. welshimeri*）（菌株 DUP-1074）の培養を調製した。この一晚培養の細胞濃度は 1 mL 当たり約 1×10^9 細胞であった。培養を、修正ウェルシマー培地で 10000 倍希釈して、約 1×10^5 細胞/mL の細胞濃度を得た。この細胞懸濁液（25 mL）を、50 mL 入りの遠心分離管内で各切り取り試片に添加し、管を、インキュベーター振とう機内に水平方向に置き、150 RPM で振とうしながら 25 で振とうさせた。

40

【0141】

10 および 240 分後、各々の管から試料（500 μ L）を取り出した。各試料の連続希釈物を作製し、各希釈物 100 μ L ずつを標準的な LB 寒天プレート（テクノヴァ社（Teknova, Inc.）、米国カリフォルニア州ホリスター（Hollister, CA, USA））上にプレート固定し、33 でインキュベートした。24 時間後に CFU 数を計数した。10 分後に取出した試料中では、（対照に比べ）細胞の有意な減少は全く観察されなかった。しかしながら、生存細胞濃度は 240 分後に 4.7×10^4 細胞/mL からわずかに 30 細胞/mL まで減少し、これは細胞生存率の有意な 3.2 ログ削減を表わしていた。

【0142】

50

実施例 6

抗菌性フィルムコーティングがスプレーされた表面がバイオフィーム形成の開始を遅らせることができるか否かを見るために実験が行なわれた。ステンレス鋼の切り取り試片（S S 3 1 6、22 mm × 60 mm × 1 mm）に、垂直位置で処方物 # 1 4 a、# 1 6 および # 1 7 をスプレーするか、または未処理のまま残した。切り取り試片を垂直位置で一晩空気乾燥させた。

【 0 1 4 3 】

150 R P M で振とうしながら、30 で 25 mL の標準 M 9 培地（表 3 参照）中で一晩成長させた単一のコロニーから、シュドモナス・フルオレセンス（*P s e u d o m o n a s f l u o r e s c e n s*）（A T C C 7 0 0 8 3 0、米国バージニア州マナッス（M a n a s s a s , V A , U S A））の培養を調製した。一晩培養を次に、希釈 L B 培地（9 部分の脱イオン水で希釈される過滅菌された 1 . 0 部分の L B）の溶液で 100 倍希釈した。L B 培地（10 mL）中の希釈培養を各々の遠心分離管に添加した。管をキャップで緩く被覆し、30 で 150 R P M で振とうしながらインキュベートした。培地を毎日 10 mL の新鮮な希釈 L B 培地と交換した。

【 0 1 4 4 】

表 4 は、毎日培地を交換し、P . フルオレセンス（*P . f l u o r e s c e n s*）（約 1×10^6 細胞 / mL）で攻撃誘発された選択された抗菌剤 P V O H フィルムのバイオフィーム制御特性を概略的に示す。バイオフィームの成長は、全ての処方物で遅延させられた。処方物 # 1 4 a では、2 日後にいかなるバイオフィームも観察されなかった。

【 0 1 4 5 】

【表 3】

表 3: 使用した M9 成長培地

成分(無菌溶液)	リットル 当たりの量	供給業者
20% グルコース	2.5 mL	JT ベーカー、米国ニュージャージー州フィリップスバーグ
10% Bacto™ 酵母エキス	0.2 mL	ディフコ、米国メリーランド州スパークス
1.0 M MgSO ₄ ·7H ₂ O	2 mL	JT ベーカー、米国ニュージャージー州フィリップスバーグ
1.0 M CaCl ₂	0.1 mL	シグマ-アルドリッチ、米国ミズーリ州セントルイス

【 0 1 4 6 】

【表 4】

表 4: P. フルオレセンス ATCC700830 で惹起された選択された抗菌剤 PVOH フィルムのバイオフィーム制御特性

フィルム形成	結果
未処理対照	24 時間後、界面に可視的バイオフィーム
処方物 #14a	48 時間後、視認できるバイオフィーム無し
処方物 #16	24 時間後、視認できるバイオフィーム無し。48 時間後わずかなバイオフィームが界面に発生し始める。
処方物 #17	24 時間後、視認できるバイオフィーム無し。48 時間後わずかなバイオフィームが界面に発生し始める。

【 0 1 4 7 】

実施例 7

スプレーされた P V O H フィルムからの Q A C の放出は、放出実験によって実証された

。フィルムをステンレス鋼切り取り試片上にスプレーし、脱イオン水中に沈め、試料を経時的に取出して放出されたQACを判定した。放出されたQACの濃度を、文献から適応させたHPLC法により判定した(R. C. メイヤー(R. C. Meyer)、J. Pharm. Sci. 1980年、第69号、1148~1150頁)。

【0148】

図3は、経時的に処方物#19、#20および#21がスプレーされたフィルムから放出されたQACの重量分率を示す。これら3つの処方物は、処方物に加えられた架橋剤の量だけが異なるものであった。スプレーされたフィルムのフィルム厚みは、マイクロメータゲージによって判定される通り、約7.0 μm であった。フィルム中で利用可能な合計QACを、液体処方内の濃度およびフィルム体積から計算した。片対数グラフは、最長7日の時間にわたるQACの放出された分率を示している。3つのフィルムタイプ全てについて、QACの非常に速い初期放出が観察できる。処方物に対して鉄塩を添加することで、フィルムから放出されるQACの量が増大する。液体処方物内の架橋剤の量の調節は、経時的な放出プロファイルの制御手段を提供し、抗菌剤の制御された持続的放出を可能にする。

【0149】

実施例8

塩化ベンザルコニウム(QAC)の水溶液(25wt%)を、ポリビニルピロリドン(水中PVP K-120; インターナショナル・スペシャルティ・プロダクツ、米国ニュージャージー州ウェン)溶液の10wt%水溶液に加えた。PVPの最終濃度は5wt%であり、塩化ベンザルコニウムの最縮濃度は1wt%であった。このPVPフィルム形成溶液を用いて、バイオフィルム形成の防止のために切り取り試片を処理した。

【0150】

L. ウェルシメリの一晩培養を、1mL当たり 1×10^9 個の細胞という密度になるまで、振とうフラスコ中で25mLのTSB/YE培地(トリプシン大豆ブラスプラス0.6wt%の酵母エキス)内で単一コロニーから成長させた(150RPMでの振とうを伴って30)。無菌の遠心分離管のキャップをバイオフード(Biohood)内で外し、70wt%のエタノールを徹底的にスプレーした各PVC切り取り試片を遠心分離管内に置いた。キャップを管から離しておき、切り取り試片が空気乾燥できるようにした。バイオフィルム形成実験のためには、L. ウェルシメリの一晩培養を修正ウェルシマー培地内で1:100に希釈した(例えば切り取り試片当たり管20本の場合、2mLの一晩培養と200mLの修正ウェルシマー培地が必要であった)。この溶液の一分量(10mL)を各々の遠心分離管に添加した。管をキャップで緩く被覆し、150RPMで振とうしながら振とう機上で22でインキュベートした。培地は一日おきに新鮮な修正ウェルシマー培地で交換した。

【0151】

表5に要約した実験については、バイオフィルムを形成するよう規定の時間(表5参照)、PVC(ポリ塩化ビニル)の切り取り試片(22mm \times 60mm; PVC可撓性プレート切り取り試片用のフタ、ベクトン・ディッキンソン)上でL. ウェルシメリを成長させた。バイオフィルムが形成された時点で、その両面にPVPフィルム形成溶液100 μL をコーティングすることにより、切り取り試片をPVPフィルム形成溶液で処理した。PVPフィルムを規定の処理時間中切り取り試片上にとどまらせた。処理時間の終りで、各切り取り試片を無菌PBSで穏やかに洗い流して、緩く接着する細胞を除去し、バイオフィルムの細胞生存能力を以下に記述する通りに判定した。各処理は、デュプリケートで実施した。

【0152】

細胞生存能力を判定するため、無菌の物体(例えばプラスチック、金属または木材)で切り取り試片をかき取ることで切り取り試片からバイオフィルムを除去した。切り取り試片の両面をかき取り、フィルムをPBS緩衝液10mL中で再懸濁させた。細胞懸濁液を均質化するためボルテックス処理により懸濁液を混合した。細胞懸濁剤の連続希釈物(P

10

20

30

40

50

B S 緩衝液中 1 : 1 0) を調製し、L B または修正オックスフォード寒天のいずれかを含有するペトリ皿上に 1 0 0 μ L のアリコートを展開させた。プレートを一晚 3 0 ~ 3 7 でインキュベートさせ、翌日コロニーを計数した。

【 0 1 5 3 】

【表 5】

表 5: リステリア・ウェルシメリに対する PVP 及び QAC で処理された切り取り試片の細菌活性

試料	バイオフィルム 材齢(時)	処理時間 (時)	ログ削減 (CFU/mL)
PVP/ QAC	16	3	7.7
PVP/ QAC	16	16	7.7
PVP/ QAC	48	3	7.5
PVP/ QAC	48	16	7.5
PVP/ QAC 無し	16	3	0.7
PVP/ QAC 無し	16	16	2.2
PVP/ QAC 無し	48	3	2.1
PVP/ QAC 無し	48	17	1.5

10

20

【 0 1 5 4 】

実施例 9

P V P の最終濃度が 5 w t % で塩化ベンザルコニウムの最終濃度が 0 . 0 1 w t % となるように、P V P K - 1 2 0 および塩化ベンザルコニウムのフィルム形成溶液を調製した。この溶液を用いて、実施例 8 で記述されるようにバイオフィルム切り取り試片を処理した。

【 0 1 5 5 】

2 日間実施例 8 で記述されている通りに P V C 切り取り試片上で L . ウェルシメリバイオフィルムを成長させ、その後、実施例 8 で記述されている通りに、P V P フィルム形成溶液でバイオフィルム切り取り試片を処理した。P V P フィルム形成溶液を 3 時間バイオフィルムと接触状態にとどまらせた。その処理時間の終りで、バイオフィルムの細胞生存能力を、実施例 8 内で記述されている通りに判定した。各々の処理は、デュプリケートで実施した。0 . 0 1 w t % の塩化ベンザルコニウムを伴う P V P フィルムは、C F U / m L で 7 . 7 ログの削減を生み出した。

30

【 0 1 5 6 】

実施例 1 0

ポリビニルアルコール (P V O H) (分子量 1 0 0 , 0 0 0 、加水分解度 9 9 % 超、シグマ・アルドリッチ) を、水中に溶解させた。この P V O H 溶液にジクロロイソシアヌル酸ナトリウムを添加して、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム 0 . 1 w t % 、 P V O H 5 w t % 、そして 1 0 0 % 充分量の脱イオン水の最終的フィルム形成組成物を達成した。生成後 2 日目のリステリア・ウェルシメリバイオフィルム (実施例 8 で記述されている通りに調製されたもの) により被覆された P V C 切り取り試片をコーティングするために、この組成物を使用した。3 時間の接触時間の後、実施例 8 で記述されている通りに、細胞生存能力を決定した。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムでの P V O H コーティングは、1 m L 当たりの C F U 単位で 7 . 3 ログの削減を生み出した。

40

【 0 1 5 7 】

実施例 1 1

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 1 5 6 6 3 号明細書の第 2 1 2 ~ 第 2 1 7 段落 (略号については段落 1 5 4 ~ 1 8 7 も参照のこと) に記述されている通りにポリウレタン分

50

散を合成した。調製物は、30 wt %のポリウレタン水分散を生成した。

【0158】

ポリウレタン分散をエタノールで10 wt %まで希釈した。希釈したポリウレタン分散に塩化ベンザルコニウム溶液を添加することにより、ポリウレタンフィルム形成組成物を調製した。最終的フィルム形成組成物は、ポリウレタン5 wt %、塩化ベンザルコニウム0.5 wt %、エタノール25 wt %そして100 wt %充分量の脱イオン水であった。コーティングを、実施例8で記述されている通りにPVC切り取り試片の表面に適用し、切り取り試片を空気乾燥させ、滅菌遠心分離管内に入れた。

【0159】

1 mL当たり 1×10^9 個の細胞という密度まで振とうフラスコ内のM9培地25 mL中の単一コロニーから一晚(150 RPMで振とうしながら30 で)シュードモナス・アエルギノーサ(ATCC 27853)の培養を成長させた。その後、培養を0.1 x LB培地中で1:100に希釈した(例えば:切り取り試片当たり管20本で、2 mLの一晚培養プラス200 mLの10分の1強度のLB培地が必要であった)。この溶液の一分量(10 mL)を各々の遠心分離管に添加して、遠心分離管を部分的に沈めた。管をキャップで緩く被覆し、150 RPMで振とうしながら24時間30 でインキュベートした。

10

【0160】

処理時間の終りで、各々の遠心分離管を穏やかに無菌PBSで洗い流して、緩く接着した細胞を除去し、バイオフィルムの細胞生存能力を判定した。各処理は、デュプリケートで実施した。

20

【0161】

ペトリ皿内でシュードモナス・F(Pseudomonas F)寒天が使用されたという点を除いて、実施例8に記述されている通りに、細胞生存能力を判定した。この処理においてCFU/mL単位で8ログの削減が観察され、さらに、コーティングされていない切り取り試片には可視的なバイオフィルム形成があったのに対して、可視的なバイオフィルム形成は全く観察されなかった。

【0162】

実施例12

2本のパイプ(PVC-1120、J-Mマニユファクチャリング(J-M Manufacturing)、米国ニュージャージー州リビングストン(Livingston, NJ, USA))を長さ方向に開放切断して、半パイプを得た。標準的Scotch(登録商標)ダクトテープ(3M、米国ミネソタ州セントポール)を用いてパイプを合わせて再びテーピングした。パイプの幾何形状は表6に示されている。ワグナー・スプレー・システム(ワグナー・パワー・ペインター(Wagner Power Painter)、モデル0500179、ワグナー・スプレー・テック社(Wagner Spray Tech Corp.)、米国ミネソタ州プリムス(Plymouth, MN, USA)を用い、システムのスプレーノズルを水平に向けられたパイプの片端に同軸的に心合せし10秒間スプレーすることによって、処方物#91でパイプをコーティングした。

30

【0163】

処方物#91は以下の組成を有していた: Elvanol(登録商標)グレード71-30(5.0 wt %); 塩化ベンザルコニウム(0.63 wt %); Silwet L-77(登録商標)(0.15 wt %); BYK(登録商標)-425(0.1 wt %); エリスロシンB(0.05 wt %)および100 wt %充分量の脱イオン水。

40

【0164】

コーティングの被覆率を目視で観察したが、これはコーティングが着色されパイプの白色背景に対して高いコントラストを有することから容易に達成された。パイプの上半分および下半分の完全な被覆率は、表6に要約されている一定の深さまで達成された。表に提示されているように、2本の半パイプ間の小さなすき間さえ、パイプ内の或る一定の深さまでコーティングで完全に被覆されていた。この実施例は、パイプおよびドレンといった

50

ような部分的に閉鎖された、凹状のまたは到達しづらい表面をコーティングするためにも本発明を使用できるということを例示している。

【 0 1 6 5 】

【表 6】

表 6: パイプ特性及びコーティング処方物の進入

パイプ特性及びコーティング結果	パイプ#1	パイプ#2
内径 (mm)	51	71
壁厚(mm)	4	6
長さ (mm)	800	700
材料	PVC	PVC
スプレー中のパイプの方向性	水平	水平
パイプの上半分上に完全なコーティングを生じるための進入長(mm)	390	430
パイプの下半分上に完全なコーティングを生じるための進入長 (mm)	700	550
半パイプ間の隙間内に完全なコーティングを生じるための進入長(mm)	700	320

10

【 0 1 6 6 】

20

実施例 1 3

この実施例は、レオロジー改良剤が、剪断減粘挙動をもつ除去可能な抗菌コーティング組成物をいかにして提供するかを例示する。かかる挙動は、表面に対する組成物の容易で（優れたスプレー性）、効率の良い（液だれ無し）、かつ有効な（均質な抗菌活性）適用を可能にする。この実施例は同様に、レオロジー改良剤の添加の後に抗菌機能を完全に保持できることも例示している。

【 0 1 6 7 】

この実施例で使用される組成物は水中の P V O H 溶液（ 5 w t % ）および一連の選択された添加剤に基づいている。添加の順序および処方方法（混合、スケールなど）は、特定の処方について変動する。

30

【 0 1 6 8 】

ここでは、 5 および 1 9 0 S^{-1} の剪断速度でのセンチポアズ（ c p ）単位で粘度を報告している。高い粘度は、液だれによる無駄が少ないことを意味する。2つの粘度の比率は、剪断減粘効果の尺度である。より高い比率は、より優れた剪断減粘および優れたスプレー性を示す。

【 0 1 6 9 】

処方物自体は、スタフィロコッカス・アウレウス A T C C 6 3 5 8 を用いて先に記述した拡散ゾーン（ Z O D ）試験によりレオロジー改良剤を含有する組成物の抗菌活性を査定するために使用された。テスト対象のレオロジー改良剤は、コーティングの抗菌活性に対してプラスに寄与するか中性かのいずれかであることが発見された。

40

【 0 1 7 0 】

この実施例における組成物は、 1 0 0 w t % 充分量の脱イオン水中の P V O H（ 5 w t %、E l v a n o l（登録商標） 7 1 - 3 0 ）の溶液に対して、塩化ベンザルコニウム（ 0 . 6 w t % ）、S i l w e t（登録商標） L - 7 7（ 0 . 1 5 w t % ）、B Y K（登録商標） 4 2 5（ 0 . 1 w t % ）およびエリスロシン B（ 0 . 0 5 w t % ）を添加することにより得られた。第 2 の処方ステップでは、レオロジー改良剤が添加された（表 7 参照）。

。

【 0 1 7 1 】

【表 7】

表 7: 脱イオン水中の 5wt% の PVOH を含む組成物中のレオロジー改良剤のレオロジー特性、及び
スタフィロコッカス・アウレウス ATCC6358 を用いた ZOD 方法に従った抗菌特性

レオロジー 改良剤	レベル (wt%)	5 s ⁻¹ での 粘度(cP)	190s ⁻¹ での 粘度(cP)	粘度率	抗菌活性 (ZOD)
無し	0	< 50	< 50	NA	+
グアー-8/22	2	520	337	1.5	ND
カラギナン	2	2760	491	5.6	ND
Alcogum L520	4	300	134	2.2	+
Alcogum L 251	2	140	126	1.1	ND
Alcogum L 251	4	560	371	1.5	+
Viskalex HV100	1	240	127	1.9	ND

+ は、拡散ゾーン(ZOD)の面積が実験中で使用されたコーティングされた切り取り試片の面積以上であることを示している。ND は「判定なし」を意味し、NA は「該当せず」を意味する。

【 0 1 7 2 】

実施例 1 4

この実施例は、レオロジー剤を用いて、異なる加水分解度のポリビニルアルコールグレードに基づいてコーティング処方物に対して剪断減粘性を提供することができるということ为例示している。この実施例は同様に、剪断減粘性（粘度比率）を、処方物に添加されるレオロジー改良剤のレベルを変動させることによって調整することができるということも例示している。この実施例においては使用されるレオロジー剤は、A l o c g u m（登録商標）L 2 5 1 である。

【 0 1 7 3 】

この実施例における組成物は、磁気攪拌棒を伴うフラスコ内に水（全ての成分の合計 1 0 0 w t %）を投入し、その後 S i l w e t（登録商標）L - 7 7（0 . 1 w t %）、塩化ベンザルコニウム（0 . 0 5 w t %）、P E G（M 約 3 0 0）（0 . 2 w t %）、A l c o g u m（登録商標）L 2 5 1（表 8 中の様々なレベル）、P V O H（5 w %、E l v a n o l（登録商標）水中 7 1 ~ 3 0）およびインジゴカルミン染料（0 . 0 3 w t %）を投入することによって調製された。

【 0 1 7 4 】

【表 8】

表8: 5wt%のPVOH(Elvanol(登録商標))を含有する水性組成物中のレオロジー改良剤のレオロジー特性

Elvanol グレード	Alcogum L251 (wt%)	5 s ⁻¹ での 粘度(cP)	190s ⁻¹ での 粘度(cP)	粘度比
71-30	0	104	78	1.3
71-30	1	829	336	2.5
71-30	2	6567	570	12
52-22	0	< 50	< 50	NA
52-22	1	352	197	1.8
52-22	2	2839	549	5.2

NA は「該当せず」を意味する

【 0 1 7 5 】

実施例 1 5

この実施例は、真菌が表面上で成長するのを防ぐための本発明に従ったコーティング処

方物の使用を例示している。

【 0 1 7 6 】

25 で2週間ストックプレート（麦芽エキス寒天）を成長させ、15 mLのろ過滅菌食塩溶液（0.85%のNaClプラス0.05%のTriton（登録商標）X-100）でプレートをあふれさせることで胞子を収穫することによって、真菌胞子（アスペルギルス・ニガーおよびペニシリウム・エクスパンシウム）を調製した。その後、プレートを無菌プラスチック細胞スクレーパでかき取り、液体をピペットで取り去り、ボルテックス処理して、3～4層の無菌チーズクロスを通してろ過した。400マイクロリットルのコーティング処方物を、無菌ピペットの先端で1インチ×1インチのステンレス鋼の切り取り試片上に展延させた。

10

【 0 1 7 7 】

この実施例のコーティング処方物は、5 wt %のElvanol（登録商標）71-30、0.2 wt %のPEG（M 約300）、0.2 wt %の塩化ベンザルコニウム、0.1 wt %のSilwet（登録商標）L-77、0.05 wt %のBYK（登録商標）425、0.01 wt %のエリスロシンBおよび、100 wt %充分量の脱イオン水で構成されていた。負の対照実験のために使用されたコーティング処方物#115は、塩化ベンザルコニウムが全く付加されなかったという点を除いて処方物#109と同一であった。

【 0 1 7 8 】

表面を完全に被覆し、コーティングを垂直流バイオフィードの中で完全に乾燥させた（3～4時間または一晩）。10 mLの胞子懸濁液アリコートを送心分離させ、上清を廃棄した。胞子を同じ体積のCzapak Doxブロス中で再度懸濁させた。各々の切り取り試片に100マイクロリットルのこの接種材料を添加し、5分間乾燥させた。切り取り試片を、コーティングされた面を上にして水寒天プレート上に置き、2～4週間、底面に水が満たされたデシケータの中で室温でインキュベートし、真菌成長について毎日観察した。

20

【 0 1 7 9 】

表9は、コーティング処方物#109についてはいかなる真菌成長も観察されなかったが、一方コーティングされていない切り取り試片またはQAC活性成分が欠如しているコーティング処方物でコーティングされた切り取り試片が過剰の真菌成長を示したということ

30

【 0 1 8 0 】

【表9】

表9: 抗菌性コーティング#109の静真菌活性及び対照実験

菌株	接種材料 (孢子数/mL)	コーティング 処方物	QAC 濃度 (ppm)	各週数後の真菌成長			
				1	2	3	4
アスペルギルス・ニガー	10 ⁶	#109	2000	-	-	-	-
アスペルギルス・ニガー	10 ⁶	#115	0	+++	+++	+++	+++
アスペルギルス・ニガー	10 ⁶	コーティング無し	0	+++	+++	+++	+++
P. エクスパンシウム	10 ⁶	#109	2000	-	-	-	-
P. エクスパンシウム	10 ⁶	#115	0	+++	+++	+++	+++
P. エクスパンシウム	10 ⁶	コーティング無し	0	++++	+++	+++	+++

40

- は、いかなる真菌成長も観察されなかったことを表す。+++ は、過度の真菌成長を表す。

【 0 1 8 1 】

実施例 1 6

50

この実施例は、長時間にわたる抗菌効能を可能にするための本発明に従ったコーティング処方物の使用について例示している。この実施例は同様に、微生物による抗菌性コーティングの多数の再接種の後の連続した抗菌効能も実証している。この実施例は同様に、処方物から形成されたコーティングの残留抗菌効能も実証している。この実施例は同じく、抗菌コーティングがグラム陽性菌（スタフィロコッカス・アウレウス）およびグラム陰性菌（クレブシエラ・ニューモニエ（*Klebsiella pneumoniae*））生体に対して効果があることも例示している。

【0182】

抗菌コーティングの効能に対する多数の細菌汚染の効果をテストするために、以下の方法が用いられた。供試微生物には、スタフィロコッカス・アウレウス ATCC 6358 およびクレブシエラ・ニューモニエ ATCC 4352 が含まれていた。冷蔵されたストックプレートからループにより単一コロニーを取り出し、250 mL 入りの無菌のプラスチック製エルレンマイヤフラスコ内で 25 mL のトリプシン大豆ブロスまたはその他の液体培地を接種することによって、選択された微生物の一晩培養を調製した。150 RPM で振とうしながら、30 で一晩フラスコをインキュベートした。その後、0.4 mL のコーティング処方物を、無菌ピペットの先端で 1 インチ × 1 インチのステンレス鋼（SS 316）切り取り試片上に展延させた。表面全体を被覆し、垂直流バイオフィード内でコーティングを完全に乾燥させた（3～4 時間または一晩）。抗菌剤含有処方物の他に、対照として抗菌剤が欠如した処方物でも切り取り試片をコーティングした。その後一晩培養をリン酸希釈緩衝液で 1：10 に希釈した。コーティングに対する付加的な攻撃誘発としてこの時点で培養に 5 パーセントの無菌ウシ胎仔血清を添加することができる。この 1：10 希釈物 10 マイクロリットルを毎回使用して、少なくとも 20 ヲ所にピペット先端で点着し 5 分間待機することにより切り取り試片表面を汚染させた。その後、各コーティング処方物について 2 つずつの切り取り試片および 2 つの対照切り取り試片を 20 mL のレシーン（Lethen）中和ブロスの入った無菌の 50 mL 入りプラスチック製遠心分離管の中に入れた。管を 10 秒間音波処理し、10 分間振とうさせた（25 で 200 RPM）。次にこれらの試料を連続希釈し、コロニー形成単位（CFU）判定のための LB 寒天プレート上にプレート固定した。プレートを 35 で一晩インキュベートし、翌日コロニーを計数した。残りの切り取り試片を、底面が水で満たされた状態のデシケータ中で室温でインキュベートした。1 時間後に、残りの切り取り試片全てに、上述の通り、希釈培養 10 マイクロリットルを接種する。5 分後、各処方物について 2 つの切り取り試片を取り出し、上述のように処理する。切り取り試片の最初の接種から 2～3 時間後にプロセスを反復する。

【0183】

この実施例で使用されたコーティング処方物 # 119 は、5 wt % の Elvanol（登録商標）71-30、0.2 wt % の PEG（分子量約 300）、0.05 wt % の塩化ベンザルコニウム、0.1 wt % の Silwet（登録商標）L-77、0.01 wt % のインジゴカルミン染料および 100 wt % 充分量の脱イオン水で構成されていた。表 10 および 11 は、使用された 2 つの生物の生存細胞が処方物 # 119 でコーティングされている切り取り試片については全く回収されなかったが、一方、QAC が欠如した同一の処方物でコーティングされた切り取り試片からはより多くの、すなわち 10^6 個超の細胞が回収されたということを示している。

【0184】

【表 10】

表 10: コーティング処方物 #119 の効能に対するスタフィロコッカス・アウレウス (ATCC6358) の多数回接種の効果

試料	QAC 濃度(ppm)	時間(分)	CFU
1	500	5	0
2	0	5	1.3×10^6
3	500	60	0
4	0	60	1.4×10^6
5	500	120	0
6	0	120	1.3×10^6
7	500	180	0
8	0	180	1.5×10^6

10

【0185】

【表 11】

表 11: コーティング処方物 #119 の効能に対するクレブシエラ・ニューモニエ (ATCC4352) の多数回接種の効果

試料	QAC 濃度(ppm)	時間(分)	CFU
1	500	5	0
2	0	5	6.2×10^6
3	500	60	0
4	0	60	5.4×10^6
5	500	120	0
6	0	120	5.6×10^6
7	500	180	0
8	0	180	5.7×10^6

20

30

【0186】

実施例 17

この実施例は、表面に適用した後にフィルム内への処方物の展延を達成するための界面活性剤の使用を例示している。

【0187】

この実施例においては、界面活性剤としてオルガノシリコーン (Silwet (登録商標) L-77) が使用されている。この実施例の処方物は 5 wt % のポリビニルアルコール (Elvanol (登録商標) 52-22)、0.2 wt % の PEG (分子量約 300)、0.05 wt % の塩化ベンザルコニウム、0 ~ 1 wt % の間の変動する濃度の Silwet (登録商標) RL-77 (表 12 参照) そして 100 wt % 充分量の脱イオン水で構成されていた。

40

【0188】

試料の表面張力を、40.2 mm の湿潤長を用いてクラウス K11 張力計 (クラウス社 (Krüss GmbH)、ドイツ、ハンブルグ (Hamburg, Germany)) を使用し 26.3 の温度で測定した。

【0189】

各試料の 100 µl の液滴をピペットを用いてステンレス鋼 (SS316) および超高

50

分子量ポリエチレン（UHMWPE）の清浄な供試表面上に取った。SS316およびUHMWPEは両方共、食品加工のために使用される機器のような工業用機器の製造の主要な材料である。液滴を、表面に適用した後5分間展延させた。供試表面のデジタル写真を撮影し、供試表面の液滴の被覆展延面積を画像解析（ImageJソフトウェア、バージョン1.36b、米国国立衛生研究所）により測定した。液滴の展延面積を、各処方物の展延効能の尺度として用いた。表12は、2つの表面材料およびテストされた処方物についての結果を報告している。

【0190】

オルガノシリコン界面活性剤を0.001wt%添加して結果として表面張力を35.9mN/mにすることにより、SS316上の展延の改善がすでに観察された。界面活性剤を添加しない処方物と比べると、展延面積はSS316について16%増大した。

【0191】

展延面積のより顕著な増加は、少なくとも0.3wt%のオルガノシリコン濃度を用いて表面張力が22.5mN/m以下まで低下させた場合に見られた。これらの条件下で、展延面積は、界面活性剤が添加されていない処方物に比した場合、SS316については160%超そしてUHMWPEについては220%超だけ増大した。

【0192】

【表12】

表12: SS316及びUHMWPE表面上の表面張力及び展延能力に対する抗菌性コーティング処方物へのSilwet® L-77界面活性剤の添加の効果

界面活性剤濃度 (wt%)	表面張力 (mN/m)	100 µL 液滴の 展延面積 (mm ²)	
		SS316 上	UHMWPE 上
None	38.8	72	90
0.001	35.9	84	90
0.003	33.7	91	91
0.010	29.1	93	105
0.030	25.7	109	116
0.100	24.1	114	138
0.300	22.5	194	296
1.000	21.2	213	310

【0193】

実施例18

この実施例は、一時的乳白剤としての抗菌性コーティング中の小さな気泡の使用を例示している。本発明の意図された用途の一部については、コーティングに永続的な色がついていることが常に好ましいとはかぎらない。例えば壁のコーティングのためには、カラーコーティングまたは不透明コーティングは、悪趣味とみなされる可能性があり、その代り透明な抗菌性コーティングが好まれるかもしれない。永続的着色剤または乳白剤を除外すると、コーティングを適用する作業者が、コーティングすべき表面のどの部分がすでに被覆されたかについてのフィードバックを得られないという欠点がある。この欠点を克服するため、本発明の以下の実施形態を適用することができる。すなわち、標的表面上に作り出されるフィルム内に小さな気泡を作り出すため、少なくとも1つの発泡剤を添加することができる。気泡は乳白剤として作用し、新たに適用されたフィルムを白く変える。気泡が乾燥フィルム内に取込まれるのを妨げるため、処方物には泡止め剤も添加される。泡止め剤は、フィルムがなお濡れている間に気泡を破壊するのを助け、乾燥後に透明なコーティングを生成する。

【0194】

この実施例中で使用される処方物 # 1 3 4 は、7 w t % の E l v a n o l (登録商標) 5 2 - 2 2、0 . 2 w t % の P E G (分子量約 3 0 0)、0 . 0 5 w t % の塩化ベンザルコニウム、0 . 2 w t % の S i l w e t (登録商標) L - 7 7 および 1 0 0 w t % 充分量の脱イオン水で構成されていた。この実施例中で用いられた処方物 # 1 3 4 a は、処方物中に 1 2 0 p p m の A n t i f o a m C エマルジョン活性成分を含有していたという点を除いて処方物 # 1 3 4 と同一であった。

【 0 1 9 5 】

界面活性剤塩化ベンザルコニウムおよび S i l w e t (登録商標) L - 7 7 は上述の処方物の両方を発泡させ、高容積 / 低圧 (H V L P) スプレーガン (デヴィルピス (D e v i l b i s s) G T I スプレーガン : エアキャップ # 2 0 0 0 ; 1 . 5 m m 流体チップ ; E . I . デュポンカンパニー、スプレーブース、カナダ、オンタリオ州アジャックス、フェアフォールストリート 3 7 7、ルーム 1 1 2 (E . I . D u P o n t C o m p a n y s p r a y b o o t h , R o o m 1 1 2 , 3 7 7 F a i r a l l S t r e e t , A j a x , O N , C a n a d a)) を用いて表面上に処方物をスプレーした後に直接得られるフィルム内では気泡 (平方メートル当たり 1 , 0 0 0 , 0 0 0 超) が目に見えた。スプレー条件は以下の通りであった : 5 ~ 2 5 、3 0 ~ 6 0 % の相対湿度で合計 5 - 2 0 ミクロンのフィルムとなる 2 ~ 3 層の適用。4 インチ x 4 インチ平方を用いて目視で泡を計数し、平方メートル当たりの泡として報告された。気泡は、スプレー後白色の外観をフィルムに与えた。フィルムが乾燥するにつれて気泡の多くが消滅した。A n t i f o a m C が欠如した処方物 # 1 3 4 については、およそ 1 5 , 0 0 0 泡 / 平方メートルが残留した。しかしながら処方物 # 1 3 4 a については、フィルムの乾燥後平方メートル当たりわずか 1 0 0 ~ 5 0 0 個のきわめて小さな泡が得られただけであった (表 1 4 参照)。

【 0 1 9 6 】

【表 1 3】

表 14: それぞれ噴霧直後のフィルム内及び乾燥したコーティング内の気泡

処方物	スプレー直後		乾燥したコーティング	
	気泡 (m ² 当たりの個数)	外観	気泡 (m ² 当たりの個数)	外観
#134	>1,000,000	白色フィルム	15,000 (大)	可視的気泡を伴う 透明コーティング
#134a	>1,000,000	白色フィルム	100-500 (小)	透明コーティング

【 0 1 9 7 】

実施例 1 9

この実施例は、抗菌特性に対するフィルムの厚みの影響を例示している。抗菌効能を、スタフィロコッカス・アウレウス A T C C 6 3 5 8 を用いて拡散ゾーン (Z O D) 方法により測定した。コーティング処方物 # 1 3 4 の組成は、実施例 1 8 で記述されている。より厚いフィルムが結果としてより大きな拡散ゾーンひいてはコーティングの改良された殺生物特性をもたらした。

【 0 1 9 8 】

【表 1 4】

表14: 処方物#134のコーティング厚みに応じた抗菌効果。抗菌効能は、スタフィロコッカス・アウレウスATCC6358を用いて拡散ゾーン方法によって決定された

コーティング厚み (マイクロメータ)	抗菌効能(ZOD) (切り取り試片部分)
8	1.89
12	2.12
15	2.33

10

【図面の簡単な説明】

【0199】

【図1】コーティング組成物が保護を提供する機構を示している。矢印は、抗菌性コーティングの上および下にある病原菌汚染領域内への殺生物剤活性構成成分の移動を示す。コーティング組成物は同様に、土壌およびその他の固体汚染物質に対して物理的障壁も提供する。

【図2】抗菌性コーティングの断面図を示す。ここに示されているのは、処方物#2から形成された重合体フィルムを通したx-z横断面(上面)および同じフィルムのy-z横断面(底面)である。フィルムは、フィルム形成組成物に対する微量の蛍光染料(ローダミン123)の添加の後、共焦点レーザー走査顕微鏡によって視覚化された。

20

【図3】ステンレス鋼の切り取り試片上に本発明の3つの液体組成物からスプレーされ、その後乾燥され水中に沈められたフィルムからの4級アンモニウム化合物(QAC)の経時的放出を示す。

【図1】

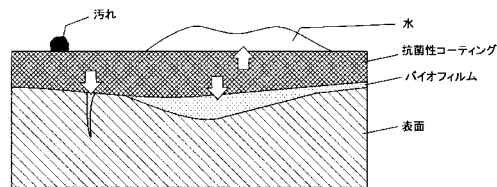


図1. コーティング組成物が保護を提供する機構。矢印は、抗菌性コーティングの上及び下にある病原菌汚染領域内への殺生物剤活性の移動を示す。コーティング組成物は同様に、土壌及びその他の固体汚染物質に対して物理的障壁も提供する。

【図3】

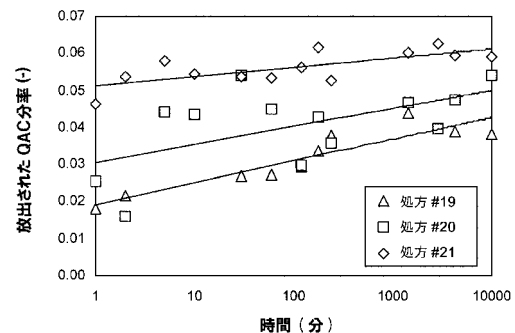


図3. ステンレス鋼の表面上、#19、#20及び#21の液体処方からスプレーされ、その後乾燥され20℃の脱イオン水の中に沈められたフィルムからの経時的放出 QAC 分率(すなわちコーティング中で QAC の利用可能な総重量あたりの放出された QAC 質量)。

【図2】



図2. 処方物#2から形成された重合体フィルムを通したx-z横断面(上面)及び同じフィルムのy-z横断面(底面)。フィルムは、フィルム形成組成物に対する微量の蛍光染料(ローダミン123)の添加の後、共焦点レーザー走査顕微鏡によって視覚化された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 139/06	(2006.01)	C 0 9 D 139/06	
C 0 9 D 133/02	(2006.01)	C 0 9 D 133/02	
C 0 9 D 133/06	(2006.01)	C 0 9 D 133/06	
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 5/14	(2006.01)	C 0 9 D 5/14	
C 0 9 D 5/16	(2006.01)	C 0 9 D 5/16	
A 0 1 N 33/12	(2006.01)	A 0 1 N 33/12	1 0 1
A 0 1 P 3/00	(2006.01)	A 0 1 P 3/00	

- (72)発明者 ヘレン・エス・エム・ルー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 0 8 6 . ウォーリングフォード . ノウルロード 2 0 9
- (72)発明者 クリスティアン・ピー・レンゲス
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 1 . ウィルミントン . パウアーレーン 3
- (72)発明者 バリー・スティーグリッツ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 0 9 6 - 3 5 1 1 . ウィンウッド . クロスヒルロード 1 2 7
- (72)発明者 リン・レジェ
カナダ国オンタリオ L 5 M 5 R 3 . ミシソーガ . コーネルクレセント 5 8 1 6
- (72)発明者 クリスティアン・ホフマン
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 1 . ニューアーク . アザリアロード 1
- (72)発明者 ジューディット・ジェイ・ヴァンゴルプ
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ラヴァリングアヴェニュー 1 8 1 7
- (72)発明者 ショーン・エフ・マローン
カナダ国オンタリオ L 1 T 3 X 6 . エイジャックス . ベッツロード 9

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 0 4 2 2 7 (J P , A)
米国特許第 0 5 0 1 7 3 6 9 (U S , A)
特表 2 0 0 4 - 5 0 8 2 9 1 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 8 9 4 1 (J P , A)
米国特許第 0 5 2 3 4 9 7 4 (U S , A)
国際公開第 0 1 / 0 5 3 4 2 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 3 - 0 2 7 0 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
A 0 1 N 1 / 0 0 - 6 5 / 4 8
A 0 1 P 1 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
E 0 4 F 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 0
E 0 4 F 1 5 / 0 0 - 1 5 / 2 2