



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월23일  
(11) 등록번호 10-1288755  
(24) 등록일자 2013년07월16일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08K 3/10* (2006.01)  
*C08K 5/51* (2006.01) *A01N 25/10* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7001748
- (22) 출원일자(국제) 2005년06월20일  
 심사청구일자 2010년06월18일
- (85) 번역문제출일자 2007년01월24일
- (65) 공개번호 10-2007-0028578
- (43) 공개일자 2007년03월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2005/002424
- (87) 국제공개번호 WO 2006/000755  
 국제공개일자 2006년01월05일
- (30) 우선권주장  
 0414333.5 2004년06월25일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌  
 EP00846418 A1\*  
 JP09183707 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
 듀폰 테이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽  
 미국 텔라웨어 (우편번호 19805) 월밍턴 피.오.  
 박스 2915 센터 로드 974 채스트넛 런 플라자 728
- (72) 발명자  
 맥도널드, 월리엄, 알라스데어  
 영국 클리브랜드 귀스보러프 판데일 드라이브 116  
 앤골드, 줄리아, 엘리자베스, 프랜드  
 영국 티에스16 9이티 스택톤-온-티스 이글스클리  
 프 브룩우드 웨이5  
 브라운, 데이비드  
 영국 티에스14 7에이티 귀스보러프 바이랜드 클로  
 스 15
- (74) 대리인  
 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 장신건

(54) 발명의 명칭 항균 중합체 필름

### (57) 요 약

본 발명은 중합체 기판층 및 기판층의 중합체 물질의 약 0.05 내지 약 0.7 중량%의 양으로 기판층에 존재하는 화학식 (I)  $(Ag_aH_bA_cM_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O)$ 의 무기 항균 화합물을 포함하는 항균 중합체 필름; 및 감소된 헤이즈값을 갖는 항균 중합체 필름을 제공하기 위한 상기 무기 항균 화합물의 용도에 관한 것이다. 상기 식에서, A는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온으로부터 선택된 적어도 하나의 이온이고; M은 4가 금속 이온이고; a는 0.4 내지 0.5이고; b 및 c는  $(a+b+mc)=1$ 이 되도록 하는 양수이고; m은 금속 A의 원자가이고;  $0 \leq n \leq 6$ 이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

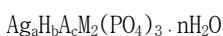
### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

폴리에스테르 기판층에 기판층의 폴리에스테르 물질의 0.05 내지 0.7 중량%의 양으로 하기 화학식 (I)의 항균화합물을 혼입시키는 것을 포함하는, 두께가 5 내지 350  $\mu$ m인 폴리에스테르 기판층을 포함하고 헤이즈값이 15% 미만인 자기-지지 항균 필름을 제공하는 방법.

<화학식 I>



(상기 식에서,

A는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온으로부터 선택된 적어도 하나의 이온이고;

M은 4가 금속 이온이고;

a는 0.4 내지 0.5이고;

b 및 c는  $(a+b+mc)=1$ 이 되도록 하는 양수이고;

m은 금속 A의 원자가이고;

$0 \leq n \leq 6$ 임)

### 청구항 11

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**명세서****기술 분야**

[0001] 본 발명은 항균 중합체 필름, 특히 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 항균 성질을 가진 중합체 필름의 제조는 잘 알려져 있다. 이러한 필름은 예를 들어, 의료 및 요식업 환경에서 항균 표면을 제공하는데 사용된다. 항균 성질은 항균제를 사용하여 부여된다. 이러한 필름의 제조는 전형적으로 중합체 매트릭스 (matrix) 내에 또는 하나 이상의 표면(들) 위에 코팅으로서 항균제를 배치하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 항균제는 다양한 미생물에 대해 넓은 활성 스펙트럼과 고등 유기체에 대해 낮은 독성 프로파일을 가져야 한다. 금속 이온, 특히 은 이온은 오랫동안 항-진균, 항-세균 및 항-조류 활성 (이후, 항균 활성으로 언급된다)을 나타내는 것으로 알려져 왔다. 최근들어, 예를 들어 US-5441717, JP-A-3/83905 및 US-5296238에 개시된 바와 같이, 지르코늄 포스페이트 상에 지지된 항균 금속 이온을 사용하는 것이 제안되었다. US-5556699는 식품 및 의료 장치의 포장에 유용한 특히 PVC, 폴리올레핀, 폴리에스테르 및(또는) 폴리비닐 알콜 층을 포함하는 공압출 또는 적층 필름에 제올라이트 항균제의 사용을 개시하고 있다. US-5639466는, 중합체 기판 위에 적어도  $5\mu\text{m}$  두께의 층으로 코팅된, (a) 5 내지 40% 락티드 또는 락트산 올리고머; (b) 0 내지 20% 유기 가소제; 및 (c) 60 내지 95% 락트산 중합체 또는 공중합체의 항균 조성물을 포함하는 포장 필름을 개시하고 있다. EP-A-0846418는 식품 포장에 사용하기에 적절한 무기 및/또는 유기 항균제 및 친수성 물질을 포함하는 항균 필름을 개시하고 있다. 항균제는 비교적 고가이고, 소비자는 일반적으로 비용에 대해 항균 효능이 균형을 이루도록 해야 한다. 소정의 항균 효능에 대하여 더욱 경제적인 항균 필름을 제공하거나, 또는 소정의 비용에 대하여 더욱 높은 항균 효능을 가진 필름을 제공하는 것이 바람직하다.

[0003] 항균제는 통상적으로 필름의 제조의 중합 단계 동안에 첨가되기 때문에, 중합체 및 필름 제조 동안 겪게 되는 가공 온도에서 열적으로 안정적이어야 한다. 항균제의 임의의 분해는 필름의 항균성을 감소시키며, 필름의 변색을 야기시킬 수 있으며, 규정된 수준의 항균성을 생성하는데 필요한 필름의 비용을 증가시킬 수 있다. 특히 필름 제조시 항균제가 보다 덜 분해되는 항균 필름을 제공하는 것이 바람직하다.

[0004] 기존의 항균 필름의 추가 문제점은 항균제의 존재가 항균제가 없는 필름에 비해서 바람직하지 않은 헤이즈 (haze) 현상 및 광택 감소를 야기할 수 있다는 것이다.

[0005] 본 발명의 목적은 상기 언급된 하나 이상의 문제점을 해결하는 것으로, 특히 낮은 헤이즈값 및 높은 광택도를 비롯한 우수한 광학 특성을 나타내는 항균 필름을 제공하는 것이다.

**발명의 상세한 설명**

[0006] 본원에서 사용된 용어 "항균"은 미생물 집단에서 살균 활성 또는 미생물 증식 억제를 의미한다. 하나의 실시양태에서, 미생물(들)은 아스페길루스 나이거(*Aspergillus niger*), 스타필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) 및 에스케리키아 콜리(*Escherichia coli*)로 구성된 군에서 선택된다. 하나의 실시양태에서, 용어 "항균"은 대조군에 비하여 미생물 집단의 증식에서 1 로그 초과의 감소, 바람직하게는 2 로그 초과의 감소, 바람직하게는 3 로그 초과의 감소 및 더욱 바람직하게는 4 로그 초과의 감소를 의미한다.

[0007] 본 발명에 따라, 중합체 기판층 및 기판층의 중합체 물질의 약 0.05 내지 약 0.7 중량%의 양으로 기판층에 존재하는 하기 화학식 (I)의 무기 항균 화합물을 포함하는 항균 중합체 필름을 제공한다.

**화학식 I**

[0008]  $\text{Ag}_a\text{H}_b\text{A}_c\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$

- [0009] (상기 식에서,
- [0010] A는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온으로부터 선택된 적어도 하나의 이온이고;
- [0011] M은 4가 금속 이온이고;
- [0012] a는 0.4 내지 0.5이고;
- [0013] b 및 c는  $(a+b+mc)=1$ 이 되도록 하는 양수이고;
- [0014] m은 금속 A의 원자가이고;
- [0015]  $0 \leq n \leq 6$ 임)
- [0016] 본 발명자들은 항균 필름의 중합체 기판층 중의 소정의 최종 은 함량에 대해서, 은 이온이 상대적으로 높은 분율인 상대적으로 저 농도의 항균제가 은 이온이 상대적으로 낮은 분율인 상대적으로 고 농도의 항균제에 비해서 필름의 광학 특성을 향상시킨다는 것을 예기치 않게 발견하였다.
- [0017] 바람직하게는, 항균 화합물은 기판층의 중합체 물질의 약 0.1 내지 약 0.7 중량%, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.6 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 은은 항균 화합물의 약 5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 7 내지 약 13 중량%, 바람직하게는 약 8 내지 약 12 중량%, 바람직하게는 약 9 내지 약 11 중량%의 양으로 존재한다.
- [0018] 화학식 I의 항균 화합물은 US-5441717 또는 US-5296238에 기재된 방법에 따라 제조될 수도 있다. 항균성 은 이온은 지르코늄 포스페이트 상에 지지된다. 금속 A는 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘으로부터 선택되고, 바람직하게는 나트륨이다. 금속 M은 바람직하게는 지르코늄, 티타늄 및 주석, 바람직하게는 지르코늄 및 티타늄으로부터 선택되고, 바람직하게는 지르코늄이다. 매개변수 "b"의 값은 바람직하게는 0.2 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.5의 범위이다. 하나의 실시양태에서, 매개변수 "b"의 값은 0.2 내지 0.3의 범위이다. 하나의 실시양태에서, 항균 화합물은  $Ag_{0.46}Na_{0.29}H_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ 로부터 선택된다.
- [0019] 바람직한 실시양태에서, 항균 화합물의 입자 크기는 부피 분포 평균 입자 직경이 0.4 내지 10  $\mu m$ , 바람직하게는 1.0 내지 6.0  $\mu m$ , 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.0  $\mu m$ 의 범위인 것이다.
- [0020] 항균 화합물은 기판층의 중합체 매트릭스 내에 혼입된다. 항균 화합물은 중합 반응 전, 동안, 후에 첨가되어 기판 중합체를 합성할 수 있지만, 바람직하게는 중합 후 및 필름 형성 전에 첨가된다.
- [0021] 본 발명의 추가 양태에서, 상기 필름의 헤이즈를 개선하기 위해서, 중합체 기판층을 포함하는 항균 중합체 필름 제조시, 기판층의 중합체 물질의 약 0.05 내지 약 0.7 중량%의 양으로 기판 층에 존재하는 화학식 (I)의 항균 화합물의 용도를 제공한다.
- [0022] 본 발명의 추가 양태에서, 기판층의 중합체 물질의 약 0.05 내지 약 0.7 중량%의 양으로 화학식 (I)의 항균 화합물을 그 안에 혼입함으로써 중합체 기판 층을 포함하는 항균 중합체 필름의 헤이즈를 개선하는 방법을 제공한다.
- [0023] 중합체 기판층은 자기-지지 필름 또는 시트이며, 이것은 지지 기재의 부재하에서 독립적으로 존재할 수 있는 필름 또는 시트를 의미한다. 폴리올레핀 (예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌), 폴리아미드 (나일론 포함), PVC 및 폴리에스테르를 비롯한 임의의 적절한 필름-형성 중합체로부터 기판이 형성될 수도 있다. 중합체 기판은 배향될 수도 있고, 예컨대 이하 더욱 상세히 언급된 바와 같이 배향된 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 또는 비정질이다. 바람직한 실시양태에서, 기판은 폴리에스테르, 특히 합성 선형 폴리에스테르이다.
- [0024] 기판의 바람직한 합성 선형 폴리에스테르는 1종 이상의 디카르복실산 또는 그의 저급 알킬 (탄소 원자 6개 이하) 디에스테르, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 수신산, 세마스산, 아디프산, 아젤라산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 헥사히드로-테레프탈산 또는 1,2-비스-p-카르복시페녹시에탄을 (임의로 모노카르복실산, 예컨대 피발산과 함께) 1종 이상의 글리콜, 특히 지방족 또는 지환족 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올과 축합시킴으로써 수득될 수 있다. 방향족 디카르복실산이 바람직하다. 지방족 글리콜이 바람직하다. 히드록시카르복실산 단량체, 예컨대 히드록시프로페온산, 히드록시부티르산, p-히드록시벤조산, m-히드록시벤조산 또는 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산과 같은  $\omega$ -히드록시알кан (전형적으로  $C_3-C_{12}$ )으로부터 유래된 단위

를 함유하는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르가 또한 사용될 수도 있다.

- [0025] 바람직한 실시양태에서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트로부터 선택된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 특히 바람직하다.
- [0026] 기판은 상기 필름-형성 물질의 하나 이상의 별개의 층을 포함할 수도 있다. 각각의 층의 중합체 물질은 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 기판은 1개, 2개, 3개, 4개 또는 5개 이상의 층을 포함할 수 있고, 전형적인 다층 구조는 AB, ABA, ABC, ABAB, ABABA 또는 ABCBA 유형일 수도 있다.
- [0027] 하나의 실시양태에서, 기판은 한 층이 열-밀봉성인 이층 기판이다. 열-밀봉성 층은 당 기술분야에 공지되어 있으며, 폴리에스테르, EVA 또는 개질 폴리에틸렌과 같은 중합체 물질을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 열-밀봉성 층은 직쇄 폴리에스테르 수지, 특히 상기 기재된 1종 이상의 디카르복실산(들)과 1종 이상의 글리콜(들)로부터 유래된 코폴리에스테르 수지를 포함한다. 이러한 다층 기판에서, 항균제는 각 층에 존재할 수 있다. 별법으로, 항균제는 대기에 개방된 층, 즉 표면에 적층 또는 열-밀봉되지 않은 층에 존재한다.
- [0028] 기판의 형성은 당 기술분야에 공지된 통상적인 기술에 의해 실행될 수도 있다. 편리하게는, 기판의 형성은 하기 기재된 절차에 따라 압출에 의해 수행된다. 일반적으로, 이 방법은 용융된 중합체의 층을 압출하고, 압출물을 급냉하고, 급냉된 압출물을 적어도 하나의 방향으로 배향하는 단계를 포함한다.
- [0029] 기판은 단축-배향될 수도 있지만, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 이축-배향될 수도 있다. 배향은 배향된 필름 제조 분야에서 공지된 임의의 방법, 예를 들어 관형 또는 평판 필름 방법에 의해 실행될 수도 있다. 이축 배향은 기계적 및 물리적 특성의 만족스런 조합을 달성하기 위하여 필름의 평면에서 2개의 상호 수직한 방향으로 연신시킴으로써 수행된다.
- [0030] 관형 공정에서, 동시 이축 배향은, 열가소성 중합체 관을 압출하고, 이어서 급냉하고, 재가열한 다음 내부 기체 압력에 의해 팽창시켜 횡 배향을 유도하고, 종 배향을 유도하는 속도로 회수함으로써 실행될 수 있다.
- [0031] 바람직한 평판 필름 방법에서, 슬롯 다이를 통해 기판-형성 중합체를 압출하고, 냉각된 캐스팅 드럼 위에서 급냉하여, 중합체를 비정질 상태로 급냉시킨다. 이어서, 급냉된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 적어도 하나의 방향으로 연신시킴으로써 배향이 실행된다. 먼저 평판 급냉 압출물을 하나의 방향, 통상 종 방향으로, 즉 필름 연신기를 통해 전방으로 연신시킨 다음, 횡 방향으로 연신시킴으로써 순차적 배향을 실행할 수도 있다. 압출물의 전방 연신은 회전 룰 세트 위에서 또는 2쌍의 납 룰 사이에서 편리하게 수행되고, 이어서 스텐터 장치에서 횡 연신이 수행된다. 별법으로, 캐스팅 필름은 이축 스텐터에서 전방 및 횡 방향으로 동시에 수행될 수도 있다. 중합체의 성질에 의해 결정되는 정도로 연신이 수행되고, 예를 들어 배향된 필름의 치수가 각 연신 방향으로 그의 원래 치수의 2 내지 5배, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 4.5배가 되도록 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 연신시킨다. 전형적으로, 70°C 내지 125°C 범위의 온도에서 연신을 실행한다. 단지 한 방향으로 배향이 요구된다면, 더욱 큰 연신비(예를 들어, 약 8배 이하)가 사용될 수도 있다. 균형잡힌 특성이 요망된다면, 바람직하긴 하지만, 기계 방향 및 횡 방향으로 동일하게 연신시킬 필요는 없다.
- [0032] 연신된 필름은, 폴리에스테르의 결정화를 유도하기 위하여 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 융점보다 낮은 온도에서 치수 억제하에 열-경화시킴으로써 치수 안정화될 수도 있고, 바람직하게는 치수 안정화된다. 실제 열-경화 온도 및 시간은 필름의 조성에 따라 가변적이지만, 필름의 기계적 특성을 실질적으로 저하시키지 않도록 선택되어야 한다. 이러한 구속 내에서, GB-A-838708에 기재된 바와 같이, 약 135 내지 250°C의 열-경화 온도가 일반적으로 바람직하다.
- [0033] 기판이 하나 이상의 층을 포함하는 경우에, 기판의 제조는, 공압출에 의해, 즉 다-구멍 다이의 개별 구멍을 통해 각각의 필름-형성 층을 동시에 공압출한 다음 용융된 층을 합하거나, 또는 바람직하게는 각각의 중합체의 용융된 흐름을 다이 분기판으로 이어지는 채널 내에서 먼저 합한 후, 서로 혼합되지 않은 채로 유선형 흐름 조건 하에서 다이 구멍으로부터 함께 압출하여, 앞서 기재된 바와 같이 배향 및 열-경화될 수도 있는 다층 중합체 필름을 생성함으로써 편리하게 수행된다. 다층 기판의 형성은 편리한 적층 기술에 의해, 예를 들어 예비성형된 제1 층과 예비성형된 제2 층을 함께 적층하거나, 또는 예를 들어 예비성형된 제2 층 위에 제1 층을 주조함으로써 실행될 수도 있다. 기판이 열-밀봉성 층을 포함하는 경우에, 열-밀봉성 층은 통상적인 코팅 기술에 의해 적용될 수도 있다.
- [0034] 하나의 실시양태에서, 기판은 열-수축성이다. 필름의 수축성은 당업자에게 공지된 바와 같이 그의 제조 동안에 사용되는 연신비 및 열-경화 조건에 의해 결정된다. 일반적으로, 열-경화되지 않은 필름의 수축 거동은, 제조 동안에 필름이 연신되는 정도에 상응한다. 열-경화의 부재하에서, 고도로 연신된 필름은 이후 열에 노출될 때

고도의 수축을 나타내고; 적은 정도로만 연신된 필름은 단지 적은 정도의 수축을 나타낼 것이다. 열-경화는 연신된 필름에 대해 치수 안정성을 제공하며 연신된 상태로 필름을 "고정"하는 효과를 준다. 따라서, 열 작용 하에서 필름의 수축 거동은, 제조 동안에 실행되는 연신 작업(들) 후에 필름이 열-경화되는지의 여부 및 열-경화되는 정도에 달려있다. 일반적으로, 열-경화 공정 동안에 온도  $T_1$ 을 경험한 필름은, 제조 후에 열에 후속 노출될 때 온도  $T_1$  미만에서 실질적으로 수축을 나타내지 않을 것이다. 따라서, 수축성을 부여하기 위하여, 기판은 열-경화되지 않거나 연신을 실행한 후에 비교적 낮은 온도에서 및(또는) 비교적 짧은 기간을 사용하여 부분적으로 열-경화된다. 수축성 기판은 필름의 한 방향 또는 양 방향으로 수축을 나타낼 수도 있다. 한 차원으로 수축 정도는 적교 방향으로 수축 정도와 동일하거나 상이할 수도 있다. 바람직하게는, 수축율은 30초 동안 100°C의 수조에 놓여있을 때 0 내지 약 80%의 범위, 바람직하게는 약 5 내지 약 80%, 바람직하게는 약 10 내지 약 80%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 60%의 범위이다.

[0035] 중합체 기판은 편리하게 중합체 필름의 제조시 통상적으로 사용되는 임의의 첨가제를 함유할 수 있다. 따라서, 염료, 안료, 공극화제, 윤활제, 산화방지제, 라디칼 스캐빈저, UV 흡수제, 난연제, 열 안정화제, 블로킹방지제, 표면 활성제, 미끄럼 보조제, 광학 광택제, 광택 개선제, 전분해제(prodegradent), 점도 개질제 및 분산 안정화제가 적절한 경우 기판에 혼입될 수 있다. 특히, 기판은 입상 충전제를 포함할 수 있다. 충전제는 예를 들어, 입상 무기 충전제 또는 비상용성 수지 충전제 또는 2종 이상의 이러한 충전제의 혼합물일 수도 있다. 입상 무기 충전제는 금속 또는 메탈로이드 산화물, 예컨대 알루미나, 실리카 (특히, 침전 또는 규조토 실리카 및 실리카겔), 및 티타니아, 소성된 차이나 점토 및 알칼리 금속 염, 예컨대 칼슘 및 바륨의 탄산염 및 황산염을 포함한다. 적합하게는, 기판층은 충전되지 않거나 또는 충전제가 통상적으로 매우 소량으로, 일반적으로 기판 중합체의 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 미만으로 존재한다.

[0036] 층 조성물의 성분들을 통상적인 방식으로 함께 혼합할 수도 있다. 예를 들어, 층 중합체가 유도되는 단량체 반응물과 혼합하거나, 텁블 또는 건식 블렌딩하거나 또는 압출기 내에서 컴파운딩함으로써 성분을 중합체와 혼합한 다음 냉각시키고, 통상 과립 또는 조각으로 분쇄한다. 마스터배치 기술이 또한 사용될 수도 있다.

[0037] 기판층은 적절하게는 약 5 내지 350 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 12 내지 약 250 $\mu\text{m}$ , 특히 약 20 내지 약 75 $\mu\text{m}$ 의 두께이다.

[0038] 일 실시양태에서, 항균 필름은 수증기 및/또는 산소에 대한 장벽을 제공하기에 충분한 코팅층으로 코팅된다. 하나의 실시양태에서, 코팅은 0.01 내지 10g/100인치<sup>2</sup>/일, 바람직하게는 0.01 내지 0.1g/100인치<sup>2</sup>/일의 범위이고, 하나의 실시양태에서 0.1 내지 1.0g/100인치<sup>2</sup>/일 범위의 수증기 투과율, 및(또는) 0.01 내지 10cm<sup>3</sup>/100인치<sup>2</sup>/일/atm, 바람직하게는 0.01 내지 1cm<sup>3</sup>/100인치<sup>2</sup>/일/atm 범위, 하나의 실시양태에서 0.1 내지 1cm<sup>3</sup>/100인치<sup>2</sup>/일/atm 범위의 산소 투과율을 제공하기에 충분하다. 적절한 코팅 중량은 0.01 내지 14 g/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.02 내지 1.5 g/m<sup>2</sup>의 범위이다. 통상의 장벽 코팅은, PVDC, PCTFE, PE, PP, EVOH 또는 PVOH 층을 포함한다. PVDC 층이 기체 및 수증기 모두에 장벽을 제공하는데 특히 적합하고; EVOH 및 PVOH 층은 기체에 대한 장벽을 제공하기에 특히 적절한 반면; PCTFE, PE 및 PP 층은 수증기에 대한 장벽을 제공하기에 특히 적절하다. 적절한 층은 당 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들어 US-5328724 (EVOH), US-5151331(PVDC), US-3959526 (PVDC), US-6004660(PVDC 및 PVOH)에 개시되어 있다. 적절한 PVDC 중합체 층은 65 내지 96 중량%의 비닐리덴 클로라이드 및 4 내지 35%의 1종 이상의 공단량체, 예컨대 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 또는 메틸 아크릴레이트의 공중합체이고, 일반적으로 사란 (saran)이라 불리운다. 적절한 등급은 약 7 중량% 메타크릴로니트릴, 3 중량% 메틸 메타크릴레이트 및 0.3 중량% 이타콘산 공단량체를 함유한다.

[0039] 더욱 바람직한 실시양태에서, 항균 필름은 그 자체에 열-밀봉될 때 본원에 기재된 시험 방법에 따라 100 g/in 내지 2500 g/in의 열-밀봉 강도를 제공하기에 충분한 실란트 코팅으로 코팅될 수 있다. 바람직하게는, 열-밀봉 강도는 약 300 g/in 이상, 바람직하게는 500 g/in 이상, 바람직하게는 750 g/in 이상이다. 적절한 코팅 중량은 0.5 내지 14 g/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 1.0 내지 10 g/m<sup>2</sup>의 범위이다. 적절한 열-밀봉성 또는 실란트 코팅은 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 비정질 폴리에스테르(APET), 올레핀 중합체, 예컨대 폴리에틸렌(PE), 카프로락톤, 산 공중합체, 예컨대 에틸렌 메타크릴산(EMAA), 이오노머, 예컨대 설린 (Surlyn), 및 스티렌 공중합체, 예컨대 스티렌 이소프렌 스티렌(SIS)을 포함한다. 적절한 층은 당 기술분야에 널리 공지되어 있다. US-4375494 및 US-6004660는 비정질 코폴리에스테르 실란트 층을 기재하고 있다. 적절한 코폴리에스테르는 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함할 수 있다. 적절한 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산,

또는 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산을 포함하고, 적절한 지방족 디카르복실산은 숙신산, 세바스산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산 또는 페멜산을 포함한다. 바람직한 방향족 디카르복실산은 테레프탈산이다. 바람직한 지방족 디카르복실산은 세바스산, 아디프산 및 아젤라산으로부터 선택된다. 특히 바람직한 지방족 이산은 세바스산이다. 코폴리에스테르에 존재하는 방향족 디카르복실산의 농도는 코폴리에스테르의 디카르복실산 성분을 기준으로 바람직하게는 40 내지 80 몰%, 더욱 바람직하게는 45 내지 65 몰%, 특히 바람직하게는 50 내지 60 몰%의 범위이다. 코팅층의 코폴리에스테르의 글리콜 성분은 바람직하게는 2 내지 8, 더욱 바람직하게는 2 내지 4개 탄소 원자를 함유한다. 적절한 글리콜은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올을 포함한다. 지방족 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올이 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 1,4-부탄디올이다. 이러한 코폴리에스테르는 바람직하게는 10°C 미만의 유리 전이 점, 더욱 바람직하게는 0°C 미만, 특히 -50°C 내지 0°C의 범위, 특히 -50°C 내지 -10°C의 유리 전이 점을 갖고, 90°C 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 110°C 내지 175°C, 특히 110°C 내지 155°C의 융점을 갖는다. 이러한 코폴리에스테르의 특히 바람직한 예는 (i) 아젤라산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; (ii) 아디프산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 부틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; 및 (iii) 세바스산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 부틸렌 글리콜의 코폴리에스테르이다. 바람직한 중합체는 -40°C의 유리 전이점( $T_g$ ) 및 117°C의 융점( $T_m$ )을 가진 세바스산/테레프탈산/부틸렌 글리콜의 코폴리에스테르(바람직하게는 45-55/55-45/100, 더욱 바람직하게는 50/50/100의 상대 몰비로 성분을 가짐), 및 -15°C의  $T_g$  및 150°C의  $T_m$ 을 가진 아젤라산/테레프탈산/에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르(바람직하게는 40-50/60-50/100, 더욱 바람직하게는 45/55/100의 상대 몰비로 성분을 가짐)이다. 적절한 EVA 중합체는 듀폰으로부터 엘박스(Elvax, 등록상표) 수지로 입수할 수 있다. 전형적으로, 이러한 수지는 9% 내지 40%, 전형적으로 15% 내지 30%의 비닐 아세테이트 함량을 갖는다.

[0040] 추가의 실시양태에서, 코팅층은 장벽 및 열-밀봉 특성을 모두 제공하고, PVDC 코팅이 이러한 측면에서 적절하다. 별법의 실시양태에서, 열-밀봉성 코팅이 기판의 하나의 표면에 적용될 수도 있고 기판의 다른 표면에 장벽 층이 적용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 장벽 및/또는 열-밀봉 특성을 제공하는 상기 코팅층(들)은 항균제를 함유하지 않는다.

[0041] 코팅은 기판에 인라인 또는 오프라인으로 적용될 수도 있다. 이미 배향된 기판에 코팅을 적용할 수도 있다. 그러나, 코팅 조성물의 적용은 바람직하게는 연신 공정(들) 전 또는 동안에 실행된다. 예를 들어, 이축 연신 공정의 두 단계 (중연신 및 횡연신) 사이에서 필름 기판에 코팅을 적용할 수도 있다. 즉, 필름 기판을 일련의 회전 롤러 위에서 종 방향으로 먼저 연신시키고, 코팅 조성물로 코팅한 다음, 스텐터 오븐에서 횡으로 연신시킨 다음 바람직하게는 열-경화시킬 수도 있다. 그라비어 롤 코팅, 역 롤 코팅, 딥 코팅, 비이드 코팅, 슬롯 코팅, 정전 분무 코팅, 압출 코팅 또는 용융 코팅과 같은 임의의 적절한 통상적인 코팅 기술에 의하여, 코팅 조성물을 수성 또는 유기 용매 중에서 분산액으로 또는 에멀전으로, 적절하게는 순수한 형태로 중합체 필름 기판에 적용할 수 있다. 기판 위에 코팅 조성물을 침착시키기에 앞서서, 표면 및 후속 적용된 코팅 사이의 결합을 개선시키기 위해서 당 기술분야에 공지된 바와 같이, 노출된 표면을 필요할 경우 화학적 또는 물리적 표면-개질 처리할 수도 있다. 물리적 표면-개질 처리는 화염 처리, 이온 충돌, 전자 비임 처리, 자외선 처리 및 코로나 방전을 포함한다.

[0042] 코팅층은 약 0.01 $\mu\text{m}$  내지 14.0 $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는다. 하나의 실시양태에서, 코팅 두께는 약 5 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 약 4 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 약 2 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 약 1 $\mu\text{m}$  이하의 범위이다. 바람직하게는, 코팅층은 약 0.02 내지 약 1.5 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.02 내지 약 1.0 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 하나의 실시양태에서, 코팅층의 두께는 0.5 마이크로미터 이상이다.

[0043] 필름은 바람직하게는 ASTM D 1003에 따라 측정시에 15% 미만, 바람직하게는 12% 미만, 바람직하게는 9% 미만, 바람직하게는 6% 미만, 더욱 바람직하게는 3.5% 미만, 특히 2% 미만의 산란된 가시광(헤이즈) %를 갖는다.

[0044] 필름의 60° 광택 값(본원에 기재된 바와 같이 측정됨)은 바람직하게는 적어도 70, 더욱 바람직하게는 적어도 80, 더욱 바람직하게는 적어도 85이다.

[0045] 본 발명을 사용하여 수득가능한 필름은, 의료 및 요식업 환경 및 장치와 같은 각종 용도 및 식품 포장에서 항균 표면을 제공하는데 사용될 수도 있다. 다른 용도는 화장실, 쓰레기 폐기, 동물 사료 통, 학교, 수영장 구역, 자동차 비품, 공공 출입 시설, 공공 의자, 공공 운송 설비, 장난감, 및 기타 공업, 농업, 상업 또는 소비자 제

품을 포함한다.

- [0046] 중합체 필름의 특정 특성을 결정하기 위하여 하기 시험 방법들이 사용될 수도 있다:
- [0047] (i) 헤이즈 (산란된 투과 가시광의 %)는 ASTM D1003에 따라 가드너 헤이즈가드 시스템(Gardner Hazegard System) XL-211을 사용하여 측정된다.
- [0048] (ii) 필름 표면의 60° 광택 값은 DIN 67530에 따라 Dr 레인지 굴절계 REFO 3 (독일 뒤셀도르프 Dr 브루노 레인자사(Dr Bruno Lange GmbH)로부터 수득됨)을 사용하여 측정된다. 굴절은 3개의 각 (20°, 60° 및 85°)에서 측정되고, 필름의 기계 방향 및 횡 방향으로 측정을 수행하였다.
- [0049] (iii) 수증기 투과율은 ASTM D3985에 따라 측정된다.
- [0050] (iv) 산소 투과율은 ASTM F1249에 따라 측정된다.
- [0051] (v) 세균에 대한 항균 효능은 Na/K 포스페이트 완충액 중에서 22시간의 노출에 의해 0.4 ml의  $10^5$  세포/ml에 대한 "플레이트 접촉 방법"을 사용하여 평가되었다. 필름 샘플을 두개의 개별 실험에서 두번씩 클레브시엘라 누모니아에 (*Klebsiella pneumoniae*) ATCC #4352 및 스타필로코쿠스 아우레우스 ATCC #6538에 대해 시험하였다.
- [0052] (vi) 진균에 대한 항균 효능은 아스퍼길루스 나이거 ATCC 6275를 사용하여 ISO-846을 기초로 한 방법을 사용하여 평가되었다. 각각의 샘플을 ml당  $10^5$  진균 포자의 용액 0.1 ml로 접종하고, 29°C에서 35일 이하동안 인큐베이션하였다. 진균 증식이 방울로 국소화된 샘플에 대해 샘플을 육안으로 관찰함으로써 진균 증식을 평가하였다. 이어서, 3개 부류로 효능을 등급화하였다.

방울에서 관찰된 증식	부류
방울이 어두운 증식 상태이다: 많은 포자	A
방울이 밝은 증식 상태이다: 소수/무 포자	B
방울이 증식이 없거나 거의 없는 상태이다.	C

- [0053] [0054] 주어진 샘플의 등급은 각각의 부류에서 방울의 수이다.
- [0055] (vii) 센티넬(Sentinel)<sup>(R)</sup> 장치에서 0.35초 체류 시간으로 30psi 하에 250°F에서 필름 샘플을 그 자체에 열-밀봉 함으로써(코팅층이 코팅층과 접촉) 열-밀봉 강도를 측정한다.
- [0056] (viii) 100°C의 수조에서 30초 동안 필름 샘플 (약 1인치의 조각)을 두고, 수축율을 계산하기 위해 사용되는 열처리 전과 후의 길이 차이를 측정함으로써 수축율을 측정한다.
- [0057] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 예증된다. 실시예들은 단지 예증 목적이며, 본 발명을 상기 기재된 것으로 제한하는 것을 의도하지 않음을 이해해야 한다. 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 세부사항의 변형을 가할 수도 있다.

## 실시예

- [0058] 실시예 1 (비교)
- [0059] 항균 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 중합체는 항균제 (알파산 (Alphasan, 등록상표) RC5000; 밀리켄(Milliken))를 폴리에스테르 중합 공정에 첨가하여 제조하였다. 2600 kg 규모의 반응기에서 통상적인 직접 에스테르화 반응이 사용되었다. 물 중류 후, 압력을 낮추고, 안정화제를 첨가하고, 단량체를 중축합 용기에 공급하였다. 이 시점에서, 단량체를 265°C에 두고, 글리콜 중의 30% 슬러리로서 항균제를 첨가하여, 최종 중합체 중 항균제 1 중량% 수준이 되게 하였다. 300 ppm Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 첨가후 중축합 반응을 수행하여 0.636의 인라인 IV를 갖는 PET를 얻었다.
- [0060] 항균 PET의 용융 웨브를 통상적인 방식으로 슬롯 다이로부터 냉각된 회전 드럼의 연마된 표면 상에서 에틸렌 테레프탈레이트 및 에틸렌 이소프탈레이트 (82%:18%)의 공중합체와 함께 275°C의 온도에서 공압출하였다. 우선, 냉각된 필름을 76-79°C의 온도에서 압출 방향으로 3.33의 연신 비율 (draw ratio) 하에 연신하였다. 이어서 필름을 85°C의 온도로 가열한 다음, 110°C의 온도에서 3.5의 연신 비율 하에 측면 방향으로 연신하였다. 이축 연신된 필름을 220, 210 및 200°C의 온도인 3단계 오븐에서 통상적인 방식으로 열경화하였다. 최종 필름 두께는

20 마이크로미터이었고, 항균층은 16 마이크로미터이었고, 열-밀봉층은 4 마이크로미터이었다.

[0061] **실시예 2**

[0062] 항균제 (알파산 (등록상표) RC2000; 밀리켄사)를 PET 중합체와 혼합하여 항균제 0.4 중량%를 함유하는 조성물을 얻었다. 조성물을 상기 기술된 절차를 사용하여 공압출하였다. 우선, 냉각된 필름을 72-75°C의 온도에서 압출 방향으로 3.2의 연신 비율 (draw ratio) 하에 연신하였다. 이어서 필름을 85°C의 온도로 가열한 다음, 110°C의 온도에서 3.4의 연신 비율 하에 측면 방향으로 연신하였다. 이축 연신 필름을 220, 210 및 200°C의 온도인 3단계 오븐에서 통상적인 방식으로 열경화하였다. 최종 필름 두께는 20 마이크로미터이었고, 항균층은 16 마이크로미터이었고, 열-밀봉층은 4 마이크로미터이었다.

[0063] 상기 실시예의 필름을 본원에서 기술한 방법을 사용하여 분석하였고 결과를 표 1에 나타내었다. 대조군 필름은 항균제가 없는 실시예 1의 필름에 상응한다.

**표 1**

[0064]	샘플	60 ° 광택도	헤이즈값
대조군	143	2.2	
실시예 1 (비교)	34	26.5	
실시예 2	156	5.7	

[0065] 표 1로부터 실시예 2의 필름의 광택도 및 헤이즈값은 대조군 필름과 잘 비교되며, 광택도 및 헤이즈값에 있어서 (비교) 실시예 1의 필름에 비해 우수함을 알 수 있다.

[0066] 항균 효능은 상기에 기술된 바와 같이 평가되었다. 하기 표 2는 생존 박테리아의 수와 감소율 간의 상관 관계를 그의 로그 감소로 보여준다. 따라서, 2의 로그 감소는 박테리아의 99%가 죽은 것과 동일하다.

**표 2**

[0067]	감소율	로그 감소	생존 박테리아의 수* (CFU/ml)
0	0.0	$1,000,000 (1 \times 10^6)$	
50	0.3	$500,000 (5 \times 10^5)$	
90	1.0	$100,000 (1 \times 10^5)$	
99	2.0	$10,000 (1 \times 10^4)$	
99.9	3.0	$1,000 (1 \times 10^3)$	
99.99	4.0	$100 (1 \times 10^2)$	

[0068] 실시예 1 (비교) 및 실시예 2 모두 사용된 시험 방법에서 박테리아에 대해서 유의한 항균 효과를 제공하는데 효과적인 것으로 밝혀졌다.