

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5612476号  
(P5612476)

(45) 発行日 平成26年10月22日(2014.10.22)

(24) 登録日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C O 8 J</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 J</b>	<b>9/00</b>	<b>C F D A</b>
<b>C O 8 J</b>	<b>9/26</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 J</b>	<b>9/26</b>	<b>1 O 2</b>

請求項の数 2 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2010-535120 (P2010-535120)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成20年11月26日 (2008.11.26)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2011-504945 (P2011-504945A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成23年2月17日 (2011.2.17)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/084774		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02009/070630		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成21年6月4日 (2009.6.4)		ム センター
審査請求日	平成23年10月27日 (2011.10.27)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/989,999		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成19年11月26日 (2007.11.26)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微多孔性及び抗菌物品の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微多孔性物品の形成方法であって、前記方法は、

- (a) 半結晶性ポリ乳酸材料、
- (b) 非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び
- (c) 核剤、

を含む初期組成物を調製する工程と、

前記初期組成物を少なくとも前記半結晶性ポリ乳酸材料の融点まで加熱して溶融ブレンド組成物を形成する工程であって、前記半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が単一液相を形成し、前記核剤が前記単一液相に均一に分散される又は溶解される、工程と、

前記溶融ブレンド組成物が、(a) 半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスと、前記半結晶性ポリ乳酸材料マトリックス全体に分散した前記核剤とを含む第一の相、及び(b) 前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む第二の相、を含む2つの連続相を有する組成物に相分離するのに十分な温度に、前記溶融ブレンド組成物を冷却する工程と、

少なくとも一方向での前記組成物の延伸により、前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈物の少なくとも一部の除去により、又はそれらの組み合わせにより、相互接続した微小孔の網状組織を形成する工程と、を含む、方法。

【請求項 2】

半結晶性ポリ乳酸材料及び核剤を含み、前記半結晶性ポリ乳酸材料を被覆する非ポリマ

一性脂肪族エステル希釈剤を含んでもよい微多孔性物品であって、前記微多孔性物品が相互接続した微小孔の網状組織を有し、前記微多孔性物品が、多数の離間した球粒半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられ、隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインが、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている、請求項1に記載の方法により得られる微多孔性物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、微多孔性及び抗菌物品の形成に関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔性材料は、繊維、通気可能な膜、吸収性物品、濾過物品、及び電気化学セルの拡散バリア又はセパレータを含む、幅広い用途にて使用されている。微多孔性材料の製造には、多数の方法が使用されている。

【0003】

熱誘導相分離は、微多孔性材料の調製に使用されている。熱誘導相分離は、ポリマーが高温で希釈剤に可溶で、低温で同一の希釈剤に不溶な場合に生じる。ポリマー及び希釈剤は、低温で、それぞれポリマーの豊富な領域と希釈剤の豊富な領域とに分離する。相分離は、液-液機構、固-液機構、又は液-液機構と固-液機構との組み合わせにより生じ得る。相分離機構は、米国特許第4,539,256号(Shipman)、同第4,247,498号(Castro)、及び同第4,867,881号(Kinzer)に記載されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、微多孔性及び抗菌物品の形成方法を記載する。より詳細には、本方法は、半結晶性ポリ乳酸材料を含む微多孔性物品の形成方法を記載する。半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び核剤は、半結晶性ポリ乳酸材料の融点を超えて加熱され溶融ブレンド組成物を形成する。次に、溶融ブレンド組成物は、半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が、2つの連続相を有する組成物に相分離するよう冷却される。相互接続した微小孔の網状組織は、延伸、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の除去、又は延伸と希釈剤除去との組み合わせにより、組成物中に形成される。

【0005】

第一の態様において、本方法は、微多孔性物品を形成するために提供される。本方法は、半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び核剤、を含む初期組成物を調製する工程を含む。本方法は、初期組成物を少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点まで加熱して溶融ブレンド組成物を形成する工程を更に含む。溶融ブレンド組成物の半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、単一液相を形成する。溶融ブレンド組成物の核剤は、単一液相に均一に分散される又は溶解される。次に、溶融ブレンド組成物が、2つの連続相を有する組成物に相分離するのに十分な温度に、溶融ブレンド組成物は冷却される。組成物は、第一の相及び第二の相を含む。第一の相は、半結晶性ポリ乳酸マトリックスと、半結晶性ポリ乳酸マトリックス全体に分散した核剤とを含む。第二の相は、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。相互接続した微小孔の網状組織は、(a)少なくとも一方向での組成物の延伸により、(b)非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の除去により、又は(c)少なくとも一方向での延伸と、延伸前若しくは後に、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の除去との組み合わせにより、形成される。

【0006】

第二の態様において、第一の相及び第二の相を含む2つの連続相を有する組成物が提供

10

20

30

40

50

される。より詳細には、組成物は、40～80質量パーセントの半結晶性ポリ乳酸材料と、0.01～10質量パーセントの核剤とを有する第一の相を含む。第二の相は、20～60質量パーセントの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の質量パーセントは、それぞれ独立して組成物の総質量を基準とする。第一の相は少なくとも部分的に第二の相により包囲されている。

#### 【0007】

第三の態様において、半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、及び場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む微多孔性物品が提供される。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の一部又は全部は、微多孔性物品から除去されてもよい。微多孔性物品は、多数の離間した球粒形状の半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられる、相互接続した微小孔の網状組織を有する。隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている。

10

#### 【0008】

第四の態様において、半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、抗菌成分、賦活剤、及び場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む抗菌微多孔性物品が提供される。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の一部又は全部は、微多孔性物品から除去されてもよい。抗菌微多孔性物品は、多数の離間した球粒形状の半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられる、相互接続した微小孔の網状組織を有する。隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】延伸前の実施例5の微多孔性物品の走査型電子顕微鏡写真(SEM)。

【図2】延伸後の実施例10の微多孔性物品の走査型電子顕微鏡写真(SEM)。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

以下の定義された用語に関して、別の定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において示されない限り、これらの定義が適用される。

#### 【0011】

用語「微多孔性」は、0.1マイクロメートル～100マイクロメートル、0.1マイクロメートル～85マイクロメートル、0.1マイクロメートル～70マイクロメートル、0.1マイクロメートル～50マイクロメートル、0.1マイクロメートル～25マイクロメートル、0.1マイクロメートル～15マイクロメートルの範囲内にある又は0.1マイクロメートル～10マイクロメートルの範囲内にある平均孔径を有するフィルム、膜、又はフィルム層を指す。平均孔サイズは、バブルポイント計測(ASTM-F-316-80)により記載することができる。

30

#### 【0012】

用語「半結晶性」は、少なくとも部分的に結晶性である構造を有するポリマー材料を指す。ポリマー材料は、一般に、示差走査熱量計(DSC)により測定したとき、10質量パーセントを超える結晶化度を有する。パーセント結晶化度は、DSCにより、ポリマー材料の溶融に関連した熱の定量化により決定することができる。熱は、観察された溶融熱を、公知であれば同一のポリマー材料の100パーセント結晶サンプルの溶融熱に正規化することによりパーセント結晶化度として報告されてもよい。例えば、結晶化度は、25質量%超、30質量%超、40質量%超、又は50質量%超であってもよい。用語「結晶性」及び「半結晶性」は、互換性があり得る。

40

#### 【0013】

用語「融点」は、一般に、半結晶性ポリマー材料が固体から液体に遷移する温度を指す。より詳細には、DSCにより記録される半結晶性ポリマー材料の溶融吸熱のピークが、融点として記載され得る。吸熱ピークの幅は、主に、ポリマー材料の完全なポリマー結晶の寸法及び程度に関連する。非晶質ポリマー材料は、典型的には、DSCにより分析され

50

た際に、溶融吸熱が欠落している。半結晶性ポリマー材料の融点を決定するために、他の分析技術を使用してもよい。

【 0 0 1 4 】

用語「固 - 液相分離」は、少なくとも 1 種のポリマー及び希釈剤を含む溶融ブレンド組成物を分離する機構を指す。溶融ブレンド組成物は、核剤を更に含んでもよい。溶融ブレンド組成物が冷却されるにつれ、核剤がポリマー中で結晶化部位の形成を開始することができる。希釈剤が、ポリマー結晶化部位から相分離する結果、2 つの相が形成される。相分離した組成物は、半結晶性ポリマーを有する第一の相、及び希釈剤を有する第二の相を含む。第一及び第二の相は、2 つの連続相を有する組成物を形成する。

【 0 0 1 5 】

用語「液 - 液相分離」は、少なくとも 1 種のポリマー及び希釈剤を含む溶融ブレンド組成物を分離する機構を指す。溶融ブレンド組成物は、核剤を更に含んでもよい。希釈剤相が、溶融したポリマーから分離する結果、2 つの相が形成され得る。相分離した組成物は、希釈剤を有する第一の相、及びポリマーを有する第二の相を含む。

【 0 0 1 6 】

用語「固 - 液相分離と液 - 液相分離との組み合わせ」は、上述した両方の相分離の組み合わせを指す。

【 0 0 1 7 】

用語「混和性」は、任意の比で混合して、異なる相に分離しない単一の相を形成することが可能な、様々な物質、特に液体（例えば、溶融したポリマー材料及び希釈剤）を指す。この物質は均質な混合物を形成し、相分離することなく全ての割合で互いに可溶であると考えられている。

【 0 0 1 8 】

用語「非混和性」は、混合又はブレンドされて単一の相を形成することができないが、混合後でさえも異なる相に分離する様々な物質、特に液体（例えば、溶融したポリマー材料及び希釈剤）を指す。

【 0 0 1 9 】

用語「親水性」は、水の浸透を促進する性質を有する材料を指す。材料の親水性表面は、一般に、90 度未満の接触角を有する。表面は、水が材料に吸収された場合に、親水性であると考慮され得る。親水性表面は、一般に、極性物質を吸収することができる。例えば、微多孔性物品は、水が表面を介して吸収される、又は物品の透明度を変化させるのに必要な時間の量を基準として、親水性として分類され得る。

【 0 0 2 0 】

用語「疎水性」は、水の浸透を防止する又は抑制する性質を有する材料を指す。材料の疎水性表面は、一般に、90 度超の接触角を有する。疎水性表面は、油又は一般に非極性物質を吸収することができる。例えば、微多孔性物品は、油又は非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が表面を介して吸収される又は物品の透明度を変化させるのに必要な時間の量を基準として、疎水性として分類され得る。

【 0 0 2 1 】

形容詞として使用される用語「抗菌」又は「抗菌活性」は、バクテリア、真菌、藻類、及びウイルスを含む病原性及び非病原性微生物を死滅させる能力を意味する。好ましい抗菌材料は、G. Nicoletti, V. Boghossian, F. Gurevitch, R. Borland and P. Mogenroth, "Antimicrobial Activity in Vitro of Chlorhexidine, a Mixture of Isothiazolinones (Kathon CG) and Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)", Journal of Hospital Infection, vol. 23, pp. 87 ~ 111, (1993) に記載されているように、適切な中和剤を使用して、死滅速度アッセイ (Rate of Kill assay) にて Mueller Hinton ブロス中で 35 にて 0.25 質量% の濃度で試験された際、最初の  $1 \sim 3 \times 10^7$  cfu/mL

10

20

30

40

50

の接種から60分後に黄色ブドウ球菌 (AATC 25923) の少なくとも1 log 減少、好ましくは2 log 減少、最も好ましくは4 log 減少を示す。抗菌成分の濃度又は量は、別個に考えると、許容可能なレベルに死滅させることがないか、又は広範な望ましくない微生物を死滅させることがないか、又は素早く死滅させることがない、しかし、抗菌剤及び促進剤 (enhance) が提供された場合、それらの成分は (同条件下で、同じ成分を単独で用いたときと比べて) 抗菌活性を強化する。測定可能な抗菌活性は、American Association of Textile and Color Chemists (AATCC) Test Method 100~2004 (AATCC Technical manual, Vol. 80, 2005, pp. 149~151) 及び日本工業規格 (JIS) Z 2801:2000 (日本規格協会、2001年、1~11頁) に更に記載されている。

10

#### 【0022】

「生分解性」という用語は、細菌、真菌及び藻類などの天然微生物の作用並びに / 又は加水分解、エステル交換、紫外線若しくは可視光線 (光分解性) 及び酵素機構への曝露などの天然環境因子又はこれらの組み合わせにより分解可能であることを意味する。

#### 【0023】

「生体適合性」という用語は、生体組織内で、毒性、有害性又は免疫応答を発生させないことにより、生物学的に適合性のあることを意味する。生体適合性物質はまた、生化学的及び / 又は加水分解プロセスにより分解し、生体組織に吸収され得る。用いる試験方法としては、組成物を、皮膚、創傷、並びに、食道又は尿道のような開口部に含まれる粘膜組織などの組織と接触させる用途のための ASTM F719、及び組成物を組織内に注入する用途のための ASTM F763 が挙げられる。

20

#### 【0024】

「十分な量」又は「有効量」という用語は、組成物中にあるとき、全体として、生物が許容可能な水準に帰するように、1種以上の微生物を低減する、生育を防ぐ、又はコロニー形成単位を排除する抗菌 (例えば、抗ウイルス、抗細菌又は抗真菌を含む) 活性を提供する抗菌成分及び / 又は賦活剤の量を意味する。

#### 【0025】

用語「賦活剤」は、抗菌成分の抗菌活性を強化する成分を指す。強化効果は、死滅水準、死滅速度、及び / 又は死滅する微生物の範囲に関連する場合があります、全ての微生物について見られなくてもよい。実際、死滅水準の強化は、大腸菌のようなグラム陰性菌において、最も頻繁に見られる。賦活剤は、組成物の残りとは組み合わせるとき、組み合わせた抗菌活性が、賦活剤成分を含まない組成物の活性と抗菌成分を含まない組成物の活性との合計よりも高いような、共力剤となることがある。

30

#### 【0026】

用語「抗菌成分」は、少なくとも1種のバクテリア、真菌、及び / 又はウイルスの存在下で抗菌活性を示す、約1000ダルトン未満の分子量、多くの場合、500ダルトン未満の分子量を有する、一般に小分子である消毒剤を意味する。好ましい抗菌成分は親油性であり、好ましくは1.0グラム / 100グラム (1.0 g / 100 g) 脱イオン水以下の、水への溶解度を有する。長期間使用する用途では、好ましい抗菌成分又は抗菌脂質は、0.5 g / 100 g 脱イオン水以下、より好ましくは0.25 g / 100 g 脱イオン水以下、更により好ましくは0.10 g / 100 g 脱イオン水以下の、水への溶解度を有する。溶解度は、Solubility of Long-Chain Fatty Acids in Phosphate Buffer at pH 7.4, Henrik vorum et al., in Biochimica et Biophysica Acta., 1126, 135~142 (1992) の "Conventional Solubility Estimations" に記載されているように、放射性標識化合物を使用して記載される。好ましい抗菌成分は、脱イオン水への溶解度が、脱イオン水100グラムあたり少なくとも100マイクログラム ( $\mu$ g)、より好ましくは、少なくとも500  $\mu$ g / 100 g 脱イオン水、更により好ましくは、少なくとも1000  $\mu$

40

50

g / 100 g 脱イオン水である。

【0027】

「脂肪族」という用語は、特に指示がない限り、6～22個（奇数又は偶数）の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキル又はアルキレン部分を意味する。

【0028】

端点による数の範囲の列举には、その範囲内に包括される全ての数が含まれる（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5を含む）。

【0029】

本明細書及び添付の特許請求の範囲に含まれるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を包含する。したがって、例えば「化合物」を含有する組成物への言及は、2種以上の化合物の混合物を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、用語「又は」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、一般的に「及び／又は」を包含する意味で用いられる。

【0030】

特に指示がない限り、明細書及び特許請求の範囲に使用されている量又は成分量、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、別途指示がない限り、先行の本明細書及び添付の特許請求の範囲に記載の数値的パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化し得る近似値である。最低でも、各数値的パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、通常の丸め技法の適用によって少なくとも解釈されるべきである。本開示の広範囲で示す数値的範囲及びパラメータは、近似値であるが、具体例に記載の数値は可能な限り正確に報告する。しかし、いずれの数値もそれらの試験測定値それぞれにおいて見られる標準偏差から必然的に生じる誤差を本来含有する。

【0031】

本発明の方法において、溶融ブレンド組成物は、核剤が単一液相からのポリ乳酸材料の結晶化を誘導する温度に十分冷却される。ポリ乳酸材料の結晶化中、溶融ブレンド組成物は、第一の相及び第二の相を含む2つの連続相を有する組成物に相分離する。第一の相は、半結晶性ポリ乳酸マトリックスとしての結晶化ポリ乳酸材料と、半結晶性ポリ乳酸マトリックス全体に分散した核剤とを含む。第二の相は、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。溶融ブレンド組成物の相分離は、固-液相分離機構、液-液相分離機構、又は固-液と液-液相分離機構との組み合わせを含む。

【0032】

半結晶性ポリ乳酸材料は、室温で固体であり、したがって半結晶性ポリ乳酸材料は、少なくともその融点まで加熱された際に溶融する。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、室温で液体又は固体であってもよい。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、半結晶性ポリ乳酸材料の融点未満で、半結晶性ポリ乳酸材料を溶解しない。半結晶性ポリ乳酸材料の融点は、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の存在下で低下し得る。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、半結晶性ポリ乳酸材料の融点以上で、半結晶性ポリ乳酸材料と混和可能であるよう選択される。核剤は、固体又は液体であってもよい。更に、核剤は、初期組成物を加熱する前に、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤に分散されてもよい。

【0033】

半結晶性ポリマー材料等の生分解性材料を含むポリマーブレンドは、微多孔性物品の形成に使用することができる。半結晶性ポリ乳酸材料は、微多孔性物品の形成に有用な生分解性ポリマー材料の一例である。初期組成物中に使用される半結晶性ポリ乳酸材料は、一般に当業者に公知であるポリ乳酸材料を含む。一般に、半結晶性ポリ乳酸材料は、溶融加工が可能である。加熱により、熱可塑性半結晶性ポリ乳酸材料は、容易に軟化し、及び／又は溶融して、従来の機器内で加工されて微多孔性物品を形成することができる。半結晶性ポリ乳酸材料の融点以上の温度からの冷却により、ポリ乳酸材料は、核剤の存在下で結晶化して、幾何学的に規則的かつ整然とした化学領域を形成する。

## 【0034】

半結晶性ポリ乳酸材料は、室温で一般に固体であり、半結晶性ポリ乳酸材料の融点未満で非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤により溶解することができない。半結晶性ポリ乳酸材料は、一般に、室温で非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤に溶解しない。半結晶性ポリ乳酸材料の結晶化温度以上の温度で、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、半結晶性ポリ乳酸材料と共に単一液相を形成する。単一液相の冷却により、ポリ乳酸材料は結晶化して第一の相を形成し、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は第二の相を形成する。半結晶性ポリ乳酸材料の結晶化温度は、ポリマー鎖が整然とした配列に配向して、ポリ乳酸材料中に結晶領域を形成する温度である。ポリ乳酸材料は、結晶化温度以下で結晶化を開始する。第一の相及び第二の相は、組成物を形成する。

10

## 【0035】

微多孔性物品の形成に使用できるいくつかの代表的な半結晶性ポリ乳酸材料には、構成成分単位がL-乳酸のみを含むポリ(L-乳酸)材料、構成成分単位がD-乳酸のみを含むポリ(D-乳酸)材料、並びにL-乳酸単位及びD-乳酸単位の両方が様々な比で存在するポリ(D/L-乳酸)材料が挙げられるが、これらに限定されない。一般に、ポリ(D/L-乳酸)材料は、高いエナンチオマー比(例えば、高いL-乳酸：低いD-乳酸の比、又は高いD-乳酸：低いL-乳酸の比)を有して、ポリ乳酸材料の固有の結晶化度を最大にする。ポリ乳酸の結晶化度の程度は、ポリマー主鎖の立体規則性及び他のポリマー鎖と結晶化する能力を基準としている。L-又はD-乳酸と、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、又は6-ヒドロキシカプロン酸等の乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸モノマーとのコポリマーを、半結晶性ポリ乳酸材料の形成に使用してもよい。コポリマー中の乳酸を有する脂肪族ヒドロキシカルボン酸モノマー等のコモノマーのパーセントは、半結晶性ポリ乳酸材料を提供するように、ある範囲内に保たれる。記載のように半結晶性ポリ乳酸材料は単独で使用されてもよく、又は2種以上の異なる半結晶性ポリ乳酸材料が組み合わせて使用されてもよい。

20

## 【0036】

半結晶性ポリ乳酸材料の一例としては、乳酸単位、脂肪族多価カルボン酸単位及び脂肪族多価アルコール単位を含む脂肪族ポリエステル樹脂を挙げることができる。脂肪族ポリエステル樹脂は、脂肪族多価カルボン酸及び脂肪族多価アルコールと、ポリ乳酸等の乳酸単位、又は乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とのコポリマーとの組み合わせから形成されてもよい。あるいは、脂肪族ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸及び脂肪族多価アルコールと乳酸との組み合わせから形成されてもよい。脂肪族ポリエステル樹脂は、脂肪族多価カルボン酸及び脂肪族多価アルコールとラクチド、又はヒドロキシカルボン酸の環状エステルとの組み合わせから形成されてもよい。

30

## 【0037】

脂肪族ポリエステル樹脂の形成に使用できる脂肪族多価カルボン酸類の具体例としては、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二塩基酸、ドデカン二塩基酸、及びこれらの無水物が挙げられるが、これらに限定されない。このような脂肪族多価カルボン酸類は、酸無水物又は酸無水物との混合物として使用してよい。脂肪族多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、及び1,4-シクロヘキサジメタノールが挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【0038】

半結晶性ポリ乳酸材料の他の例としては、乳酸単位及び多官能性多糖を含む脂肪族ポリエステル樹脂を挙げることができる。脂肪族ポリエステル樹脂は、多官能性多糖と、ポリ乳酸、又は乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とのコポリマー等の乳酸単位とから形成され

50

てもよい。あるいは、脂肪族ポリエステル樹脂は、多官能性多糖とラクチド、又はヒドロキシカルボン酸の環状エステルとから形成されてもよい。脂肪族ポリエステル樹脂の製造に使用し得る多官能性多糖類の具体例としては、セルロース、セルロースニトレート、セルロースアセテート、メチルセルロース、セルロースアセテート、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース、再生セルロース、ビスコースレーヨン若しくはキュブラ、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、これらの誘導體類、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態では、セルロースアセテート又はエチルセルロースは、多官能性多糖として利用することができる。

10

#### 【0039】

樹脂組成物を含むいくつかの他の半結晶性ポリ乳酸材料は、乳酸成分を有する脂肪族ポリエステル樹脂を含んでもよい。乳酸成分の例としては、乳酸のホモポリマー、異なる乳酸のコポリマー（L-乳酸とD-乳酸とのコポリマー、又は乳酸のホモポリマーと乳酸塩コポリマーとのコポリマー）、又は乳酸と乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマーが挙げることができる。

#### 【0040】

半結晶性ポリ乳酸材料の分子量は、半結晶性ポリ乳酸材料を使用して形成される微多孔性物品に関する所望の物理的特性を提供するよう選択されてもよい。したがって、半結晶性ポリ乳酸材料の分子量は、2つの連続相を有する組成物から形成されたフィルム、シート又はウェブ等の微多孔性物品が、満足する物理的特性を有する限り変動してもよい。一般に、半結晶性ポリ乳酸材料の分子量が低下するにつれ、溶融ブレンド組成物から形成される微多孔性物品の強度が低下し、分解速度（例えば、生分解性）が増大する。半結晶性ポリ乳酸材料の分子量が増大するにつれ、溶融ブレンド組成物の加工性が低下し、溶融ブレンド組成物の組成物からの微多孔性物品の形成（例えば、成形）がより困難となり得る。

20

#### 【0041】

十分な伸長特性を有する微多孔性物品は、一般に、少なくとも3,000g/モル（グラム/モル）、少なくとも10,000g/モル、少なくとも50,000g/モル又は少なくとも90,000g/モルである質量平均分子量を有する半結晶性ポリ乳酸材料を含む。半結晶性ポリ乳酸材料の質量平均分子量は、5,000,000g/モルまで、2,500,000g/モルまで、1,000,000g/モルまで又は250,000g/モルまでであってもよい。いくつかの実施形態において、半結晶性ポリ乳酸材料の質量平均分子量は、3,000g/モル～5,000,000g/モル、10,000g/モル～2,500,000g/モル、50,000g/モル～1,000,000g/モル又は90,000g/モル～250,000g/モルの範囲内にあってもよい。

30

#### 【0042】

初期組成物中に含まれる半結晶性ポリ乳酸材料の量は、上述したような所望の特性を有する微多孔性物品を提供するよう選択される。半結晶性ポリ乳酸材料は、初期組成物の総質量を基準として少なくとも40質量パーセント、少なくとも45質量パーセント、少なくとも50質量パーセント又は少なくとも55質量パーセントの濃度を有してもよい。半結晶性ポリ乳酸材料の濃度は、初期組成物の総質量を基準として80質量パーセントまで、70質量パーセントまで、65質量パーセントまで、又は60質量パーセントまでであってもよい。いくつかの実施形態では、半結晶性ポリ乳酸の濃度は、初期組成物の総質量を基準として、40～80質量パーセント、45～70質量パーセント、50～65質量パーセント、又は55～65質量パーセントの範囲内にあってもよい。

40

#### 【0043】

前述した初期組成物は、希釈剤も含む。希釈剤は、溶融ブレンド組成物中の溶媒又は混合添加剤と称されてもよい。希釈剤は、室温で固体又は液体であってもよい。

#### 【0044】

50



半結晶性ポリマー材料と共に混合及び加熱するのに好適な希釈剤の例には、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が挙げられる。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、核剤及び半結晶性ポリ乳酸材料等の半結晶性ポリマー材料と混合されて、半結晶性ポリ乳酸材料の融点以上で単一液相を形成してもよい。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、溶融ブレンド組成物が冷却するにつれ、半結晶性ポリ乳酸材料から相分離するに十分な量で、溶融ブレンド組成物中に存在して、2つの連続相を有する組成物を形成する。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤層は、溶融ブレンド組成物の半結晶性ポリ乳酸材料の結晶化温度以下に冷却された際に分離し得る。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、組成物から洗浄又は除去することができる。

【0045】

10

非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、大気圧にて、最高で少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点の沸点を有してもよい。しかしながら、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が、半結晶性ポリ乳酸材料の融点にて、10パーセント未満の質量損失を受ける場合、より低い沸点の数種の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を使用してもよい。超大気圧下では、より低い沸点の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を使用して、沸点を少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点の温度に上昇させてもよい。

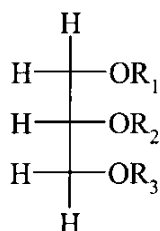
【0046】

非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤のいくつかの例は、式Iのグリセロールエステルを含む。

【0047】

20

【化1】



I

30

【0048】

式I中、 $R_1$ は6～24個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。アシル官能基は、 $R(C=O)-$ として定義することができ、 $R$ は通常、1つ以上の炭素原子を有するアルキル基である。式I中、 $R_2$ は水素、又は2～6個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。式I中、 $R_3$ は水素、又は2～6個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。一実施形態において、式Iの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、グリセリンジアセトモノカプリレートである（即ち、各 $R_1$ は、8個の炭素原子を有するアシルであり、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ、2個の炭素原子を有するアシルである）。別の実施形態において、式Iの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、グリセリンジアセトモノカプレートである（即ち、各 $R_1$ は、10個の炭素原子を有するアシルであり、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ、2個の炭素原子を有するアシルである）。更なる実施形態において、式Iの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、グリセリンジアセトモノカプレートである（即ち、各 $R_1$ は、18個の炭素原子を有するアシルであり、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ、2個の炭素原子を有するアシルである）。

40

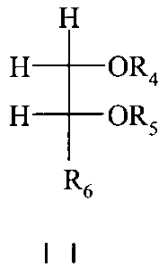
【0049】

非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の他の例は、式IIのアルケン脂肪酸エステルを含む。

50

【 0 0 5 0 】

【 化 2 】



10

【 0 0 5 1 】

式 I I 中、 $\text{R}_4$  は 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。式 I I 中、 $\text{R}_5$  は水素、又は 2 ~ 6 個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。式 I I 中、 $\text{R}_6$  は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。一実施形態において、式 I I の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、プロピレングリコールモノカプリレートである（即ち、各  $\text{R}_4$  は、8 個の炭素原子を有するアシルであり、各  $\text{R}_5$  は水素であり、各  $\text{R}_6$  は 2 個の炭素原子を有するアルキルである）。

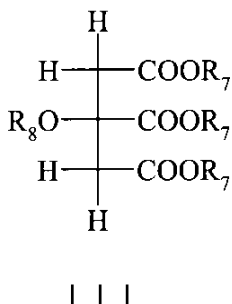
【 0 0 5 2 】

20

非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の尚別の例は、式 I I I のクエン酸エステルを含む。

【 0 0 5 3 】

【 化 3 】



30

【 0 0 5 4 】

式 I I I 中、 $\text{R}_7$  は水素、又は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル官能基であってもよい。式 I I I 中、 $\text{R}_8$  は、2 ~ 5 個の炭素原子を有するアシル官能基であってもよい。一実施形態において、式 I I I の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、トリブチルアセチルシトレートである（即ち、各  $\text{R}_7$  は 4 個の炭素原子を有するアシルであり、 $\text{R}_8$  はそれぞれ、2 個の炭素原子を有するアシルである）。

40

【 0 0 5 5 】

初期組成物の調製に使用される非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、初期組成物の総質量を基準として少なくとも 20 質量パーセント、少なくとも 25 質量パーセント、又は少なくとも 30 質量パーセントである濃度を有してもよい。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の濃度は、初期組成物の総質量を基準として 60 質量パーセントまで、55 質量パーセントまで、又は 50 質量パーセントまでであってもよい。いくつかの実施形態では、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の濃度は、初期組成物の総質量を基準として 20 ~ 60 質量パーセント、25 ~ 55 質量パーセント、又は 30 ~ 50 質量パーセントの範囲内

50

にあってもよい。式Ⅰ～ⅠⅠⅠの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の混合物又はブレンドは、半結晶性ポリ乳酸材料及び核剤と共に使用して、初期組成物を調製してもよい。

【0056】

核剤は、溶融ブレンド組成物が冷却される際に異物として機能する、初期組成物に添加される材料である。半結晶性ポリマー材料がその融点を超えて加熱され、次にその結晶化温度を下回って冷却される際、緩く巻かれたポリマー鎖が、それ自身を異物の周囲にて、非晶質ポリマーと混合された三次元結晶パターン領域に配向する。核剤は、溶融ブレンド組成物中で、ポリマー材料結晶のための開始部位として機能する。核剤が存在する場合、より多数の小さいポリマー材料結晶が形成される。

【0057】

核剤は、溶融ブレンド組成物中で、単一液体状態から、溶融ポリマー材料の結晶化を誘導し、冷却中、ポリマー材料の結晶化の部位の開始を早めて、ポリマー材料の結晶化の速度を上昇させる。核剤は、ポリマー材料の結晶化温度にて固体、半固体ゲル、又は別個の液滴であってもよい。

【0058】

核剤は、半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤と組み合わせられて、初期組成物が調製される。初期組成物は、少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点に加熱及び混合されて、溶融ブレンド組成物を形成し、核剤は、溶融ブレンド組成物の単一液相に均一に分散される又は溶解されてもよい。ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む単一液相は、半結晶性ポリ乳酸材料の融点を越える温度で存在し得る。溶融ブレンド組成物が冷却されるにつれ、核剤がポリ乳酸材料の結晶化を開始させて、半結晶性ポリ乳酸マトリックスを形成する。半結晶性ポリ乳酸マトリックスは第一の相を形成し、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、第一の相と混和しない第二の層を形成する。第一の相及び第二の相は、組成物を形成する。

【0059】

ポリ乳酸材料は溶融ブレンド組成物中でゆっくりと結晶化し、結晶化は核剤の存在により加速され得る。得られるポリ乳酸材料ドメインの寸法は、核剤、溶融ブレンド組成物の半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の濃度、並びに組成物の形成に使用される加工条件の影響を受け得る。より小さいドメインを有するポリ乳酸材料は、単位容積当たりのフィブリル数が増大したドメインを、より多数形成し得る。相互接続した微小孔の網状組織は、少なくとも一方向での共組成物の延伸により形成することができる。核剤を使用して形成した微多孔性物品（例えば、フィルム）の延伸は、核剤を使用しない微多孔性物品と比較して、フィブリルの長さの増大をもたらし得る。

【0060】

核剤のいくつかの例には、無機粒子、有機化合物、有機酸塩、及びイミドが挙げられる。無機核剤の例には、タルク、粘土、雲母、ケイ酸カルシウム、チタン酸カルシウム、及び窒化ホウ素が挙げられるが、これらに限定されない。有機化合物の例には、炭酸プロピレン、ポリL-乳酸とD-乳酸とのステレオコンプレックス、イソタクチックポリプロピレン、及び低分子量ポリ（ブチレンテレフタレート）が挙げられるが、これらに限定されない。有機金属化合物（例、色素）のいくつかの例には、銅フタロシアニン、クロモフタルブルーA3R色素、及び - キナクリドンが挙げられるが、これらに限定されない。有機酸のいくつかの例には、フェニルホスホン酸亜鉛、サッカリンのナトリウム塩、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸のナトリウム塩、及び安息香酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、核剤は、銅フタロシアニン又はフェニルホスホン酸亜鉛を含む。別の実施形態において、核剤は、イソタクチックポリプロピレン、イソタクチックポリプロピレンとフェニルホスホン酸亜鉛との混合物、イソタクチックポリプロピレンと銅フタロシアニンとの混合物、又はそれらの混合物を含む。

【0061】

溶融ブレンド組成物中に存在する核剤の量は、結晶化の速度と、形成されるポリ乳酸材

10

20

30

40

50

料ドメインの数とに影響し得る。より少量の核剤は、一般に、相互接続した微小孔を形成できる2つの連続層を有する組成物の発達に必要である。核剤の濃度は、初期組成物の総質量を基準として少なくとも0.01質量%、少なくとも0.1質量%、少なくとも0.5質量%、又は少なくとも2質量%であってもよい。核剤の濃度は、初期組成物の総質量を基準として10質量パーセントまで、9質量パーセントまで、8質量パーセントまで、又は7質量パーセントまでであってもよい。いくつかの初期組成物において、核剤の濃度は、初期組成物の総質量を基準として0.01~10質量パーセント、0.1~9質量パーセント、0.5~8質量パーセント、又は2~7質量パーセントの範囲内であってもよい。

#### 【0062】

いくつかの実施形態において、抗菌成分を初期組成物に加えて抗菌微多孔性物品を形成してもよい。

#### 【0063】

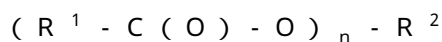
初期組成物中の抗菌成分の含有率は、典型的には初期組成物の5質量%以下である。いくつかの初期組成物において、抗菌成分は、初期組成物の4.5質量%未満、4.0質量%未満、3.0質量%未満、又は2.0質量%未満である。

#### 【0064】

抗菌成分としては、1種以上の、多価アルコールの脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪族エーテル、若しくはこれらの(エステル及び/若しくはエーテルのいずれか又は両方の)アルコキシル化誘導体、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。より具体的には、抗菌成分は、多価アルコールの(C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪酸エステル(好ましくは、多価アルコールの(C<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪酸エステル)、多価アルコールの(C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和脂肪酸エステル(好ましくは、多価アルコールの(C<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和脂肪酸エステル)、多価アルコールの(C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪族エーテル(好ましくは、多価アルコールの(C<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪族エーテル)、多価アルコールの(C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和脂肪族エーテル(好ましくは、多価アルコールの(C<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和脂肪族エーテル)、そのアルコキシル化誘導体及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。それらがモノエステル、ジエステル、モノエーテル、又はジエーテルであってもよい、スクロースのエステル及びエーテルでない限り、好ましくは、エステル及びエーテルは、モノエステル及びモノエーテルである。モノエステル、ジエステル、モノエーテル、及びジエーテルの様々な組み合わせを、本願の初期組成物において使用することができる。いくつかの実施形態において、モノ-、ジ-、又はトリ-誘導体を有するエステル及びエーテルは、上述したように、抗菌活性を有し得るが、物品又は組成物を不十分に抗菌性とする程度を避ける必要がある。

#### 【0065】

有用な多価アルコールの脂肪酸エステルは、下式：



を有することができ、

式中、R<sup>1</sup>は、(C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪酸(好ましくは(C<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>)飽和脂肪酸)、又は(C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和(好ましくは、C<sub>12</sub>~C<sub>22</sub>)不飽和、ただしポリ不飽和を含む)脂肪酸の残基であり、R<sup>2</sup>は、多価アルコールの残基(典型的には及び好ましくは、グリセリン、プロピレングリコール、及びスクロースであるが、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトールなどを含む広範な他のものを使用することもできる)であり、n=1又は2である。R<sup>2</sup>基は、少なくとも1つの遊離ヒドロキシル基(好ましくは、グリセリン、プロピレングリコール、又はスクロースの残基)を含む。好ましい多価アルコールの脂肪酸エステルは、C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>及びC<sub>12</sub>飽和脂肪酸から誘導されるエステルである。多価アルコールがグリセリン又はプロピレングリコールである実施形態においては、n=1であるが、多価アルコールがスクロースであるときは、n=1又は2である。一般に、C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>脂肪酸から誘導されるモノグリセリドは、食品等級物質及びGRAS物質である。

## 【 0 0 6 6 】

モノエステルの多くは、食品等級であることが報告されており、一般に安全な（G R A S）物質として認められており、食品防腐剤及び局所用医薬品として有効であることが報告されているため、脂肪酸エステルは、食品及び食品に触れる表面を処理して、多数のヒト病原体及び食品の損傷を低減するために特に有用である。例えば、K a b a r a , J . o f F o o d P r o t e c t i o n , 4 4 : 6 3 3 ~ 6 4 7 ( 1 9 8 1 ) 及び K a b a r a , J . o f F o o d S a f e t y , 4 : 1 3 ~ 2 5 ( 1 9 8 2 ) は、L A U R I C I D I N（通常モノラウリンと称されるラウリン酸のグリセロールモノエステル）、食品等級のフェノール、及びキレート剤は、食品保存システムの構成に有用であり得ることを報告している。ラウロイルエチルアルギネートもまた、食品使用について F D A に承認されている。

10

## 【 0 0 6 7 】

ラウリン酸、カプリル酸、カプリン酸及びヘプタン酸のグリセロールモノエステル、並びにノ又は、ラウリン酸、カプリル酸、カプリン酸及びヘプタン酸のプロピレングリコールモノエステルのような脂肪酸モノエステルは、グラム陽性菌、真菌、酵母及び脂質コーティングウイルスに対して活性を有するが、単独では一般にグラム陰性菌に対して活性を有さない。脂肪酸モノエステルが、初期組成物中で以下に記載する賦活剤と組み合わせられた場合、抗菌微多孔性物品は、グラム陰性菌に対して活性である。

## 【 0 0 6 8 】

特定の抗菌成分（例えば、脂肪酸モノエステル）は、脂肪族ポリエステルを可塑化することができる。代表的な脂肪酸モノエステルとしては、ラウリン（モノラウリン）酸、カプリル（モノカプリル）酸、及びカプリン（モノカプリン）酸のグリセロールモノエステル、並びに、ラウリン酸、カプリル酸、及びカプリン酸のプロピレングリコールモノエステル、並びに、スクロースのラウリン酸、カプリル酸、及びカプリン酸モノエステルが挙げられるが、これらに限定されない。他の脂肪酸モノエステルとしては、オレイン（18 : 1）、リノール（18 : 2）、リノレン（18 : 3）、及びアラコン（20 : 4）不飽和（多価不飽和を含む）脂肪酸のグリセリン及びプロピレングリコールモノエステルが挙げられる。通常知られているように、例えば18 : 1は、化合物が18個の炭素原子と1つの炭素 - 炭素二重結合を有することを意味する。好ましい不飽和鎖は、シス異性体形態において少なくとも1つの不飽和基を有する。所定の好ましい実施形態では、初期組成物で使用するのに好適な脂肪酸モノエステルとしては、G M L 又は商品名 L A U R I C I D I N（通常、モノラウリン又はグリセロールモノラウレートと称されるラウリン酸のグリセロールモノエステル）として既知のもの、グリセロールモノカプレート、グリセロールモノカプリレート、プロピレングリコールモノラウレート、プロピレングリコールモノカプレート、プロピレングリコールモノカプリレート、及びこれらの組み合わせのような、ラウリン酸、カプリル酸、及びカプリン酸の既知のモノエステルが挙げられる。

20

30

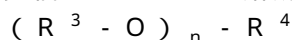
## 【 0 0 6 9 】

代表的なスクロースの脂肪酸ジエステルとしては、スクロースのラウリン酸、カプリル酸、及びカプリン酸ジエステル、並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【 0 0 7 0 】

多価アルコールの脂肪酸エーテルは、好ましくは次式：



であり、

式中、 $R^3$  は（ $C_7 \sim C_{12}$ ）飽和脂肪族基（好ましくは（ $C_8 \sim C_{12}$ ）飽和脂肪族基）、又は（ $C_8 \sim C_{22}$ ）不飽和（好ましくは、 $C_{12} \sim C_{22}$ ）不飽和、ただしポリ不飽和を含む）脂肪族基であり、 $R^4$  は多価アルコールの残基である。好ましい多価アルコールとしては、グリセリン、スクロース又はプロピレングリコールが挙げられる。グリセリン及びプロピレングリコールの場合、 $n = 1$  であり、スクロースの場合、 $n = 1$  又は 2 である。好ましい脂肪酸エーテルは、（ $C_7 \sim C_{12}$ ）アルキル基（より好ましくは（

50

C<sub>8</sub> ~ C<sub>12</sub>) アルキル基) のモノエーテルである。

【0071】

代表的な脂肪族モノエーテルとしては、ラウリルグリセリルエーテル、カプリルグリセリルエーテル、カプリリルグリセリルエーテル、ラウリルプロピレングリコールエーテル、カプリルプロピレングリコールエーテル及びカプリリルプロピレングリコールエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。他の脂肪族モノエーテルとしては、オレイル(18:1)、リノレイル(18:2)、リノレニル(18:3)、及びアラキドニル(arachonyl)(20:4)不飽和及びポリ不飽和脂肪族アルコールのグリセリン及びプロピレングリコールモノエーテルが挙げられる。所定の好ましい実施形態において、初期組成物で使用するのに好適な脂肪族モノエーテルとしては、ラウリルグリセリルエーテル、カ  
10  
プリルグリセリルエーテル、カプリリルグリセリルエーテル、ラウリルプロピレングリコールエーテル、カプリルプロピレングリコールエーテル、カプリリルプロピレングリコールエーテル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。不飽和鎖は、好ましくは、シス異性体形において少なくとも1つの不飽和結合を有する。

【0072】

総アルコキシレートが比較的低く維持される限り、前述の脂肪酸エステル及び脂肪族エーテルのアルコキシル化誘導体(例えば、残りのアルコール基がエトキシル化及び/又はプロボキシル化されたもの)もまた、抗菌活性を有する。好ましいアルコキシル化水準は、米国特許第5,208,257号に開示されている。エステル及びエーテルがエトキシル化されている場合、エチレンオキシドの総モル数は、好ましくは5未満、より好ましく  
20  
は2未満である。

【0073】

多価アルコールの脂肪酸エステル又は脂肪族エーテルは、従来技術により、アルコキシル化、好ましくはエトキシル化及び/又はプロボキシル化することができる。アルコキシル化化合物は、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びこれらの混合物、並びに類似のオキシラン化合物からなる群から選択される。

【0074】

初期組成物は、典型的には、初期組成物の総質量を基準として5質量%以上の総量の脂肪酸エステル、脂肪族エーテル、アルコキシル化脂肪酸エステル、又はアルコキシル化脂肪族エーテルを含む。いくつかの初期組成物において、脂肪酸エステル、脂肪族エーテル  
30  
、アルコキシル化脂肪酸エステル、又はアルコキシル化脂肪族エーテルの総量は、初期組成物の4.5質量%未満、4.0質量%未満、3.0質量%未満、又は2.0質量%未満である。

【0075】

1種以上の脂肪酸モノエステル、脂肪族モノエーテル、アルコールのヒドロキシル酸エステル又はそのアルコキシル化誘導体を含む本開示の組成物は、少量のジ脂肪酸エステル若しくはトリ脂肪酸エステル(即ち、脂肪酸ジエステル若しくはトリエステル)、ジ脂肪族エーテル若しくはトリ脂肪族エーテル(即ち、脂肪族ジエーテル若しくはトリエーテル)、又はこれらのアルコキシル化誘導体を含んでもよい。好ましくは、このような成分は、抗菌成分の総質量の10質量%以下、7質量%以下、6質量%以下又は5質量%以下で  
40  
含まれる。したがって、脂肪酸モノエステル、脂肪族モノエーテル、アルコールのヒドロキシル酸エステル又はそのアルコキシル化誘導体のモノエステル純度は、85%、好ましくは90%、より好ましくは95%を超えるべきである。例えば、グリセリンのモノエステル、モノエーテル又はアルコキシル化誘導体の場合、好ましくは、初期組成物中に存在する抗菌(モノエステル又はモノエーテル)成分の総質量を基準として、10質量%以下、7質量%以下、6質量%以下又は5質量%以下の、ジエステル、ジエーテル、トリエステル、トリエーテル又はこれらのアルコキシル化誘導体が存在する。好ましくは、トリエステル又はジエステル含有率は、抗菌成分の抗菌効果を保つために低く維持される。

【0076】

抗菌成分の追加のクラスは、好ましくは次式：

10

20

30

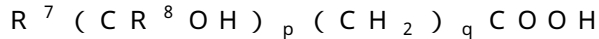
40

50



のヒドロキシル官能性カルボン酸の脂肪族アルコールエステルであり、

式中、 $R^5$  は ( $C_7 \sim C_{14}$ ) 飽和アルキルアルコール (好ましくは、( $C_7 \sim C_{12}$ ) 飽和アルキルアルコール、より好ましくは ( $C_8 \sim C_{12}$ ) 飽和アルキルアルコール) 又は ( $C_8 \sim C_{22}$ ) 不飽和アルコール (ポリ不飽和アルコールを含む) の残基であり、 $R^6$  は、ヒドロキシカルボン酸の残基であり、ヒドロキシカルボン酸は、以下の式：



を有し、

式中、 $R^7$  及び  $R^8$  はそれぞれ独立して H 又は ( $C_1 \sim C_8$ ) 飽和直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキル基、( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール基、又は ( $C_6 \sim C_{12}$ ) アラルキル若しくはアルカリル基であり、アルキル基は飽和直鎖、分岐鎖若しくは環状であり、 $R^7$  及び  $R^8$  は、所望により、1つ以上のカルボン酸基によって置換されていてよく、 $p = 1$  又は 2 であり、 $q = 0 \sim 3$  であり、 $n = 1, 2$ 、又は 3 である。 $R^6$  基は、1つ以上の遊離ヒドロキシル基を含んでよいが、好ましくはヒドロキシル基を含まない。好ましいヒドロキシカルボン酸の脂肪族アルコールエステルは、分岐鎖又は直鎖  $C_8$ 、 $C_9$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、又は  $C_{12}$  アルキルアルコールから誘導されるエステルである。ヒドロキシ酸は典型的には、1つのヒドロキシル基及び1つのカルボン酸基を有する。

#### 【0077】

1つの態様では、抗菌成分としては、( $C_2 \sim C_8$ ) ヒドロキシカルボン酸の ( $C_7 \sim C_{14}$ ) 飽和脂肪族アルコールモノエステル (好ましくは、( $C_2 \sim C_8$ ) ヒドロキシカルボン酸の ( $C_7 \sim C_{12}$ ) 飽和脂肪族アルコールモノエステル、より好ましくは、( $C_2 \sim C_8$ ) ヒドロキシカルボン酸の ( $C_8 \sim C_{12}$ ) 飽和脂肪族アルコールモノエステル)、( $C_2 \sim C_8$ ) ヒドロキシカルボン酸の ( $C_8 \sim C_{22}$ ) モノ若しくはポリ不飽和脂肪族アルコールモノエステル、前述のいずれかのアルコキシ化誘導体、又はこれらの組み合わせが挙げられる。ヒドロキシカルボン酸部分は、脂肪族及び/又は芳香族基を含んでよい。例えば、サリチル酸の脂肪族アルコールエステルが可能である。本明細書で使用する時、「脂肪族アルコール」は、偶数又は奇数の炭素原子を有するアルキル又はアルキレン多官能性アルコールである。

#### 【0078】

代表的なヒドロキシカルボン酸の脂肪族アルコールモノエステルとしては、オクチルラクテート、2 - エチルヘキシルラクテート (Purac, Lincolnshire IL 製の Purasolv EHL、ラウリルラクテート (Chemical Laboratories, Canton MA 製の Chrystaphyl 98)、ラウリルラクチルラクテート (Iacate)、2 - エチルヘキシルラクチルラクテートのような乳酸の ( $C_6 \sim C_{12}$ ) 脂肪族アルコールエステル；グリコール酸、乳酸、3 - ヒドロキシブタン酸、マンデル酸、グルコン酸、酒石酸及びサリチル酸の ( $C_8 \sim C_{12}$ ) 脂肪族アルコールエステルが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0079】

総アルコキシレートが比較的 low に維持される限り、ヒドロキシル官能性カルボン酸の脂肪族アルコールエステルのアルコキシ化誘導体 (例えば、残りのアルコール基がエトキシ化及び/又はプロポキシ化されたもの) もまた、抗菌活性を有する。好ましいアルコキシ化水準は、ヒドロキシカルボン酸 1 モルあたり 5 モル未満、より好ましくは 2 モル未満である。

#### 【0080】

エステル結合を含む上記抗菌成分は、加水分解に感受性であり、具体的には極端な pH (4 未満又は 10 超) で水に曝露することにより、又はエステルを対応する酸及びアルコールに酵素的に加水分解することができる特定の細菌により分解され得、これは特定の用途で望ましい場合がある。例えば、微多孔性物品は、少なくとも 1つのエステル基を含む抗菌成分を組み込むことにより、急速に分解するように作製されてもよい。微多孔性物品の長期間保持が望ましい場合、加水分解感受性基を含まない、抗菌成分を用いてもよい。

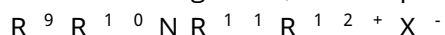
例えば、脂肪族モノエーテルは、通常の加工条件下で加水分解感受性ではなく、微生物の攻撃に対して耐性を有する。

#### 【0081】

抗菌成分の別のクラスとしては、カチオン性アミン抗菌化合物が挙げられ、これは抗菌プロトン化第三級アミン及び小分子第四級アンモニウム化合物を含む。代表的な小分子第四級アンモニウム化合物としては、塩化ベンザルコニウム及びそのアルキル置換誘導体、ジ-長鎖アルキル(C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>)第四級アンモニウム化合物、ハロゲン化セチルピリジニウム及びその誘導体、塩化ベンゼトニウム及びそのアルキル置換誘導体、オクタニジン、並びにこれらの適合性のある組み合わせが挙げられる。

#### 【0082】

抗菌成分として有用なカチオン性消毒剤及び殺菌剤としては、典型的には、結合した少なくとも1つのC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>直鎖若しくは分岐鎖アルキル又はアラルキル鎖を有する、1つ以上の第四級アンモニウム基を含む、小分子第四級アンモニウム化合物が挙げられる。好適な化合物としては、Block, S., Disinfection, Sterilization and Preservation, 4<sup>th</sup> ed., 1991のLea & Febiger, Chapter 13に開示されているものが挙げられ、次式：



を有することができ、

式中、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、N、O、又はSにより置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>直鎖若しくは分岐鎖アルキル、アルカリル又はアラルキル鎖であり、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、フェニル、ベンジル若しくはC<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>アルカリル基であるか、又は、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、第四級アンモニウム基のNを含むピリジン環のような環を形成してもよく、Xはアニオン、好ましくはCl<sup>-</sup>若しくはBr<sup>-</sup>のようなハロゲン化物であるが、おそらくメトサルフェート、エトサルフェート、ホスフェート又は類似のアニオンである。このクラスの化合物は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩、モノアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化ベンゼトニウム、塩化メチルベンゼトニウム及びオクテニジンのようなアルキル置換ベンゼトニウムハロゲン化物である。

#### 【0083】

第四級アンモニウム抗菌成分の例は、C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル鎖長、好ましくはC<sub>12</sub>~C<sub>16</sub>のアルキル鎖長、より好ましくは鎖長の混合を有するベンザルコニウムハロゲン化物、例えば、40%のC<sub>12</sub>アルキル鎖、50%のC<sub>14</sub>アルキル鎖、及び10%のC<sub>16</sub>鎖を含む塩化ベンザルコニウム(Lonza Group Ltd., Basel, SwitzerlandからBarquat MB-50として入手可能)；フェニル環のアルキル基によって置換されたベンザルコニウムハロゲン化物(Barquat 4250として入手可能)；C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基を有するジメチルジアルキルアンモニウムハロゲン化物又はこのような化合物の混合物(Lonza製のBardac 2050、205M及び2250として入手可能)；並びに、塩化セチルピリジニウム(Merrell LabsからCepacol Chlorideとして入手可能なセパコールクロリド)のようなセチルピリジニウムハロゲン化物；ベンゼトニウムハロゲン化物及びアルキル置換ベンゼトニウムハロゲン化物(Rohm and HaasからHyamine 1622及びHyamine 10Xとして入手可能)である。

#### 【0084】

カチオン性抗菌剤成分の有用なクラスは、プロトン化第三級アミンに基づく。好ましいカチオン性抗菌プロトン化第三級アミンは、少なくとも1つのC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基を有する。このクラスのものは、PCT国際公開第01/94292号、同第03/013454号、及び同第03/034842号に記載されているようなアミノ酸の生分解性誘導体、並びにソルビン酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム又はソルビン酸との組み合わせ(国際公開第02/087328号を参照のこと)である。これらのカチオン性抗菌成分は、環境中又は生体組織上で分解することができる。国際公開第03/013454号は

10

20

30

40

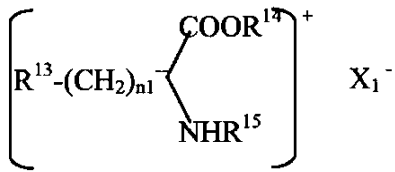
50



、次式：

【 0 0 8 5 】

【 化 4 】



10

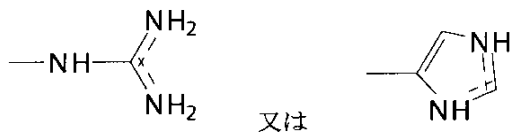
【 0 0 8 6 】

を有するこのような抗菌成分について教示しており、

式中、XはBr<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、又はHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>であってよく、R<sup>15</sup>は酸、例えば、飽和脂肪族ヒドロキシ酸由来の直鎖C<sub>8</sub>～C<sub>14</sub>アルキル鎖であってよく、R<sup>14</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>直鎖若しくは分岐鎖アルキル又は芳香族部分であり、R<sup>13</sup>は-NH<sub>3</sub>、

【 0 0 8 7 】

【 化 5 】



20

【 0 0 8 8 】

であってよく、

nは0～4であってよい。

【 0 0 8 9 】

このクラスの物質の有用なメンバーの1つは、ラウロイルエチルアルギネート（アミノ酸アルギニンのエチルエステル及びラウリン酸アミド（A & B Ingredients, Fairfield, New JerseyからMirenat Nとして入手可能）である。これらの組成物の製造方法は、国際公開第01/94292号に開示されている。

30

【 0 0 9 0 】

カチオン性抗菌剤成分は、典型的には、初期組成物の総質量を基準として5質量%以上の濃度で初期組成物に添加される。いくつかの初期組成物において、カチオン性抗菌剤成分の総量は、初期組成物の4.5質量%未満、4.0質量%未満、3.0質量%未満、又は2.0質量%未満である。ソルビン酸及び/又はその塩のような特定の賦活剤と併用するとき、より低い濃度も可能であることがある。

40

【 0 0 9 1 】

本開示の抗菌成分は、効果的に微生物を死滅させるために、単独で用いてもよく、組み合わせで用いてもよい。不安定な組成物が生じるか、又は互いに不適合である抗菌成分の組み合わせは避けるべきである。例えば、第四級アンモニウム化合物は、アルキルカルボン酸又はサルフェート部分及び/若しくはスルホン酸を含有する界面活性剤と不適合である可能性があり、特定の塩は第四級アンモニウム化合物の沈殿を引き起こす可能性がある。

【 0 0 9 2 】

特定の実施形態では、抗菌成分は非イオン性であり、最大6.2、最大5.8又は最大5.5の親水性/親油性バランス（HLB）を有する。HLBの他の好ましい範囲は、少

50

なくとも3、少なくとも3.2又は少なくとも3.4である。HLBは、Surfactant Systems, Attwood, Chapman and Hall, London, 1983に示されている官能基寄与計算(functional group contribution calculation)を用いて決定することができる。

#### 【0093】

特定の抗菌成分は非荷電であり、少なくとも7個の炭素原子を含有するアルキル又はアルケニル炭化水素鎖を有する。熔融加工の場合、好ましい抗菌成分は揮発性が低く、加工条件下で分解しない。好ましい抗菌成分は、2質量%未満、より好ましくは0.10質量%未満の水を含有する(カール・フィッシャー分析により測定)。含水量は、半結晶性ポリ乳酸材料の加水分解を防止し、押し出されたフィルムに透明性を与えるために低く保たれる。水分レベルは、例えば50 ~ 60 を超える高温で乾燥した溶媒流延フィルムに対してと同様に制御すべきである。

10

#### 【0094】

本明細書で使用する時、「消毒剤」という用語は、疾病を引き起こす微生物の生育及び繁殖を阻害する物質、特に皮膚、創傷、及び粘膜組織などのような哺乳類の組織に接触する可能性のあるこれらの物質を指す。多くの場合、「消毒剤」は、哺乳類の病原体を制御するために使用するとき、抗菌剤と同義である。本明細書で記載する消毒剤及び抗菌成分は、単独で、組み合わせで、又は他の抗菌成分と共に用いてよい。既に記載したものと一緒に用いるための更なる抗微生物成分としては、米国特許出願公開第20060051384号に記載のように、ペルオキシド、 $C_6 \sim C_{14}$ アルキルカルボン酸及びアルキルエステルカルボン酸、抗菌天然油、高分子ピグアニド(ポリヘキサメチレンピグアニドなど)及びビスピグアニド(クロロヘキシジン及びクロロヘキシジングルコネートを含むその塩)並びにこれらの適合性のある組み合わせが挙げられる。表面上で初期組成物と併用してもよい他の適合性のある防腐剤は、ヨード、ヨードフォア、抗菌金属並びに銀塩及び酸化銀、銅及び亜鉛塩のような金属塩である。更に、特定の抗生物質を初期組成物にブレンドしてもよく、又はこれらを含む物品の表面にコーティングしてもよく、例えば、ネオスポリン、ポリミキシン、バシトラシン、ムピロシン、リファンピン、ミノサイクリン、テトラサイクリン、ラクタム抗生物質(ペニシリン、メチシリン及びアモキシシリンなど)、フルオロキノロン、クリンダマイシン、セファロスポリン、マクロライド並びにアミノグリコシドが挙げられる。

20

30

#### 【0095】

本明細書に記載する初期組成物は、賦活剤(好ましくは共力剤)を更に含んで、特にグラム陰性菌、例えば大腸菌及びシュードモナス(Pseudomonas)属に対する抗菌活性を向上させてもよい。選択された賦活剤は、好ましくは、細菌の細胞外皮に影響を与える。理論に束縛されるものではないが、賦活剤は、抗菌成分をより容易に細胞の細胞質に入れることにより、及び/又は、細胞外皮の破壊を促進することにより、機能すると現在考えられている。賦活剤成分としては、-ヒドロキシ酸、-ヒドロキシ酸、他のカルボン酸、( $C_2 \sim C_6$ )飽和若しくは不飽和アルキルカルボン酸、( $C_6 \sim C_{16}$ )アリールカルボン酸、( $C_6 \sim C_{16}$ )アラリルカルボン酸、( $C_6 \sim C_{12}$ )アルカリルカルボン酸、フェノール化合物(特定の酸化防止剤及びパラベンなど)、( $C_5 \sim C_{10}$ )モノヒドロキシアルコール、キレート剤、グリコールエーテル(即ち、エーテルグリコール)又は分解して上記賦活剤の1種を放出するオリゴマーを挙げてもよい。このようなオリゴマーの例は、グリコール酸、乳酸又は少なくとも6個の反復単位を有する両者のオリゴマーである。所望により、様々な組み合わせの賦活剤を用いることができる。

40

#### 【0096】

-ヒドロキシ酸、-ヒドロキシ酸及び他のカルボン酸である賦活剤は、好ましくは、プロトン化された遊離酸の形態で存在する。酸性賦活剤の全てが遊離酸の形態で存在する必要はないが、以下に列挙する好ましい濃度は遊離酸の形態で存在する量を指す。製剤を酸性化する、又はあるpHで緩衝化して抗菌活性を維持するために、追加の、非-ヒドロキシ酸、-ヒドロキシ酸、又は他のカルボン酸である賦活剤を添加してもよい。脂

50

肪族ポリエステル成分が加水分解されるのを避けるために、好ましくは、約 2 . 5 超、好ましくは約 3 超、最も好ましくは約 3 . 5 超の  $pK_a$  を有する酸が用いられる。更に、カルボン酸基を含むキレーター (chelator) 賦活剤は、好ましくは、遊離酸の形態で、少なくとも 1 つ、より好ましくは少なくとも 2 個のカルボン酸基を有して存在する。以下に記載する濃度は、これを前提とする。プロトン化された酸の形態である賦活剤は、抗菌効果を上昇させるだけでなく、脂肪族ポリエステル成分に組み込まれたとき、適合性を改善させると考えられる。

#### 【 0 0 9 7 】

1 種以上の賦活剤を、所望の結果を生むために好適な濃度で、本発明の組成物に使用してもよい。賦活剤は、典型的には、初期組成物の総質量を基準として 5 質量 % 以下の総量で存在する。いくつかの初期組成物では、賦活剤の総量は、初期組成物の 4 . 5 質量 % 未満、4 . 0 質量 % 未満、3 . 0 質量 % 未満、又は 2 . 0 質量 % 未満である。

10

#### 【 0 0 9 8 】

このような濃度は、典型的には、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸、 $\beta$ -ヒドロキシ酸、他のカルボン酸、キレート剤、フェノール、エーテルグリコール、及び ( $C_5 \sim C_{10}$ ) モノヒドロキシアルコールに適用される。

#### 【 0 0 9 9 】

賦活剤成分の、抗菌成分の総濃度との比は、質量基準で、好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 300、より好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 10 の範囲内である。

#### 【 0 1 0 0 】

$\alpha$ -ヒドロキシ酸は、典型的には、次式：



の化合物であり、

式中、 $R^{16}$  及び  $R^{17}$  はそれぞれ独立して、H 又は ( $C_1 \sim C_8$ ) アルキル基 (直鎖、分岐鎖又は環状)、( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール又は ( $C_6 \sim C_{12}$ ) アラルキル若しくはアルカリル基 (アルキル基は直鎖、分岐鎖又は環状) であり、 $R^{16}$  及び  $R^{17}$  は所望により、1 つ以上のカルボン酸基によって置換されていてよく、 $n2 = 1 \sim 3$  であり、好ましくは  $n2 = 1 \sim 2$  である。

20

#### 【 0 1 0 1 】

代表的な  $\alpha$ -ヒドロキシ酸としては、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、2 - ヒドロキシブタン酸、3 - ヒドロキシブタン酸、マンデル酸、グルコン酸、グリコール酸、酒石酸、 $\beta$ -ヒドロキシエタン酸、アスコルビン酸、 $\gamma$ -ヒドロキシオクタン酸、及びヒドロキシカプリル酸、並びにこれらの誘導体 (例えば、ヒドロキシシ、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、アルキル基、ハロゲン、並びにこれらの組み合わせによって置換された化合物) が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい  $\alpha$ -ヒドロキシ酸としては、乳酸、リンゴ酸及びマンデル酸を挙げることができる。これらの酸は、D、L、又は DL 形であってよく、遊離酸、ラクトン、又はこれらの部分的塩として存在してもよい。全てのこれらの形態は、用語「酸」に包含される。酸は、遊離酸形態で存在することが好ましい。特定の好ましい実施形態においては、本発明の初期組成物において有用な  $\alpha$ -ヒドロキシ酸は、乳酸、マンデル酸、リンゴ酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される。他の好適な  $\alpha$ -ヒドロキシ酸は、米国特許第 5,665,776 号 (Yu) に記載されている。

30

#### 【 0 1 0 2 】

1 種以上の  $\alpha$ -ヒドロキシ酸を、所望の結果が得られるような量で、本発明の組成物に組み込むことができ、及び / 又は、本発明の組成物を含む物品の表面に塗布してもよい。1 種以上の  $\alpha$ -ヒドロキシ酸は、典型的には、初期組成物の総質量を基準として 5 質量 % 以下の総量で存在する。いくつかの初期組成物では、それらは初期組成物の 4 . 5 質量 % 未満、4 . 0 質量 % 未満、3 . 0 質量 % 未満、又は 2 . 0 質量 % 未満の量で存在してもよい。

40

#### 【 0 1 0 3 】

$\alpha$ -ヒドロキシ酸賦活剤の、総抗菌成分との質量比は、最大 50 : 1、最大 30 : 1、

50

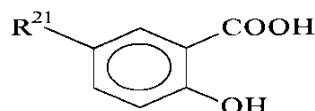
最大 20 : 1、最大 10 : 1、最大 5 : 1 又は最大 1 : 1 である。 - ヒドロキシ酸賦活剤と、総抗菌成分との比は、少なくとも 1 : 120、少なくとも 1 : 80、又は少なくとも 1 : 60 であってよい。好ましくは、 - ヒドロキシ酸賦活剤と、総抗菌成分との比は、1 : 60 ~ 2 : 1 の範囲内である。

【0104】

- ヒドロキシ酸賦活剤は、典型的には、次式：

【0105】

【化6】



$R^{18} (CR^{19}OH)_{n3} (CHR^{20})_m COOH$  又は

【0106】

により表される化合物であり、

式中、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  及び  $R^{20}$  はそれぞれ独立して、H 又は ( $C_1 \sim C_8$ ) アルキル基 (飽和直鎖、分岐鎖又は環状基)、( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール、又は ( $C_6 \sim C_{12}$ ) アラルキル若しくはアルカリル基 (式中、アルキル基は直鎖、分岐鎖又は環状) であり、 $R^{18}$  及び  $R^{19}$  は、所望により、1 つ以上のカルボン酸基によって置換されていてよく、 $m = 0$  又は 1 であり、 $n3 = 1 \sim 3$  (好ましくは  $n3 = 1 \sim 2$ ) であり、 $R^{21}$  は H、( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル、又はハロゲンである。

【0107】

代表的な - ヒドロキシ酸としては、サリチル酸、 - ヒドロキシブタン酸、トロパ酸、及びトレトカン酸が挙げられるが、これらに限定されない。特定の好ましい実施形態では、本発明の組成物で有用な - ヒドロキシ酸は、サリチル酸、 - ヒドロキシブタン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される。他の好適な - ヒドロキシ酸は、米国特許第 5,665,776 号に記載されている。

【0108】

1 種以上の - ヒドロキシ酸を、所望の結果を生むために好適な濃度で、本発明の組成物に使用してもよい。それらは、初期組成物の総質量を基準として 5 質量% 以下の総量で存在してもよい。それらはまた、初期組成物の 4.5 質量% 未満、4.0 質量% 未満、3.0 質量% 未満、又は 2.0 質量% 未満の量で存在してもよい。より高濃度になれば、組織に対して刺激性になる可能性がある。あるいは、 - ヒドロキシ酸を、本発明の組成物を含む物品の表面に塗布してもよい。表面上に存在するとき、濃度は、物品の 0.05 質量%、好ましくは 0.1 質量%、より好ましくは 0.25 質量%、最も好ましくは 0.5 質量% であってよい。

【0109】

- ヒドロキシ酸賦活剤の、総抗菌成分との質量比は、好ましくは最大 50 : 1、最大 30 : 1、最大 20 : 1、最大 10 : 1、最大 5 : 1 又は最大 1 : 1 である。 - ヒドロキシ酸賦活剤の、総抗菌成分との比は、好ましくは少なくとも 1 : 120、少なくとも 1 : 80、又は少なくとも 1 : 60 である。好ましくは、 - ヒドロキシ酸賦活剤の、抗菌成分との比は、1 : 60 ~ 2 : 1、より好ましくは 1 : 15 ~ 1 : 1 の範囲内にある。

【0110】

低濃度の水を含む、又は本質的に水を含まない系では、エステル交換が、脂肪酸モノエステル及びこれらの活性成分のアルコキシル化誘導体の減少の原則経路である可能性があり、賦活剤を含有するカルボン酸の減少はエステル交換のために生じる可能性がある。したがって、特定の - ヒドロキシ酸 (AHA) 及び - ヒドロキシ酸 (BHA) は AHA 又は BHA のヒドロキシル基の反応によりエステル抗菌剤又は他のエステルをエステル交

10

20

30

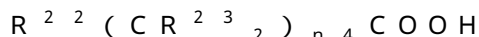
40

50

換する可能性が低いと考えられるため、これらが特に好ましい。例えば、フェノールのヒドロキシル基は非常に酸性のアルコールであり、したがって反応する可能性が非常に低い。サリチル酸は、特定の製剤中で特に好ましい可能性がある。無水物又は低水分含量製剤における他の特に好ましい化合物としては、乳酸、マンデル酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸及びグリコール酸が挙げられる。ヒドロキシル酸ではないが、ヒドロキシル基を含まない安息香酸及び置換安息香酸も、エステル基を形成しにくいいため、好ましい。これは、溶融及び溶媒流延加工可能な系又は組成物の両方に適用される。

#### 【0111】

- 及び - カルボン酸以外のカルボン酸は、好適な賦活剤である。それらは、典型的には12個以下の炭素原子を有するアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリルカルボン酸が挙げられる。これらの好ましいクラスは、以下の式：



によりあらわすことができ、

式中、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  はそれぞれ独立して、H又は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基(直鎖、分岐鎖又は環状基であってよい)、( $C_6 \sim C_{12}$ )アリール基、アリール基及びアルキル基の両方を含有する( $C_6 \sim C_{12}$ )基(直鎖、分岐鎖又は環状基であってよい)であり、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は所望により、1つ以上のカルボン酸基によって置換されており、 $n = 0 \sim 3$ であり、好ましくは $n = 0 \sim 2$ である。カルボン酸は、( $C_2 \sim C_6$ )アルキルカルボン酸、( $C_6 \sim C_{16}$ )アラルキルカルボン酸、又は( $C_6 \sim C_{16}$ )アルカリルカルボン酸であってよい。代表的な酸としては、酢酸、プロピオン酸、ソルビン酸、安息香酸、ベンジル酸、及びノニル安息香酸が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0112】

1種以上のこのようなカルボン酸は、所望の結果を得るのに十分な量で、本発明の初期組成物中に使用してもよい。特定の実施形態では、それらは、初期組成物の総質量を基準として5質量%以下、好ましくは3質量%以下の総量で存在する。

#### 【0113】

あるいは、カルボン酸賦活剤は、初期組成物から作製された微多孔性物品(例えば、抗菌剤)の表面上に存在してもよい。表面上に存在するとき、用いられる量は、物品の0.05質量%、好ましくは0.1質量%、より好ましくは0.25質量%、最も好ましくは0.5質量%であってよい。

#### 【0114】

カルボン酸(-又は-ヒドロキシ酸以外の)の総濃度の、抗菌成分の総濃度との質量比は、好ましくは10:1~1:100、好ましくは2:1~1:10の範囲内である。

#### 【0115】

いくつかの実施形態において、賦活剤としてのキレート剤(chelating agent)(即ち、キレーター)を、初期組成物に添加してもよい。キレート剤は、典型的には、溶液中において金属イオンとの複数の配位部位が可能である有機化合物である。典型的には、これらのキレート剤は、ポリアニオン性化合物であり、多価金属イオンと最善に配位する。代表的なキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)及びその塩(例えば、 $EDTA(Na)_2$ 、 $EDTA(Na)_4$ 、 $EDTA(Ca)$ 、 $EDTA(K)_2$ )、酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、アジピン酸、コハク酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン五酢酸、1-ヒドロキシエチレン、1,1-ジホスホン酸、及びジエチレントリアミンペンタ-(メチレンホスホン酸)が挙げられるが、これらに限定されない。特定のカルボン酸、特に-ヒドロキシ酸及び-ヒドロキシ酸、例えばリンゴ酸及び酒石酸もまた、キレーターとして、機能することができる。

#### 【0116】

また、シデロフォアのような第一鉄及び／又は第二鉄イオン、並びに鉄結合タンパク質に高度に特異的に結合する化合物も、キレート剤として含まれる。鉄結合タンパク質としては、例えば、ラクトフェリン及びトランスフェリンが挙げられる。シデロフォアとしては、例えば、エンテロケリン (enterochelin)、エンテロバクチン、ピブリオバクチン、アングバクチン、ピオケリン、ピオヴェルジン及びアエロバクチンが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

特定の実施形態では、本開示の初期組成物に有用なキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸及びその塩、コハク酸、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましくは、EDTAの遊離酸又はモノ若しくはジ塩形態のいずれかが用いられる。

10

【 0 1 1 8 】

1種以上のキレート剤を、所望の結果を生むために好適な濃度で、本開示の初期組成物に使用してもよい。それらは、上記カルボン酸と同様の量で用いることができる。

【 0 1 1 9 】

キレート剤 ( - 又は - ヒドロキシ酸以外の ) の総濃度の、抗菌成分の総濃度との比は、好ましくは、質量基準で、10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは1 : 1 ~ 1 : 10の範囲内である。

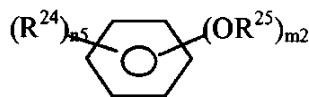
【 0 1 2 0 】

フェノール化合物賦活剤は、典型的には、以下の一般構造：

【 0 1 2 1 】

20

【 化 7 】



【 0 1 2 2 】

を有する化合物であり、

式中、m2は0 ~ 3 (特に1 ~ 3) であり、n5は1 ~ 3 (特に1 ~ 2) であり、各R<sup>24</sup>は独立して、所望により鎖内若しくは鎖上のO (例えばカルボニル基など) 又は鎖上のOHによって置換されていてよい、12個以下の炭素原子 (特に8個以下の炭素原子) を有するアルキル又はアルケニルであり、各R<sup>25</sup>は独立して、H又は所望により鎖内若しくは鎖上のO (例えばカルボニル基など) 又は鎖上のOHによって置換されていてよい、8個以下の炭素原子 (特に6個以下の炭素原子) を有するアルキル若しくはアルケニルであるが、R<sup>25</sup>がHである場合、n5は好ましくは1又は2である。

30

【 0 1 2 3 】

フェノール賦活剤の例としては、ブチル化ヒドロキシアニソール、例えば、3 (2) - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール (BHA)、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT)、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフェノール、2, 6 - ジ - tert - 4 - ヘキシルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - オクチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - デシルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - 4 - ブチルフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチルフェノール、3, 5 - ジ - tert - ブチルフェノール、4, 6 - ジ - tert - ブチル - レゾルシノール、メチルパラベン (4 - ヒドロキシ安息香酸メチルエステル)、エチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン、2 - フェノキシエタノール、並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。フェノール化合物の1種のグループは、R<sup>25</sup>がHであり、R<sup>24</sup>が8個以下の炭素原子を有するアルキル又はアルケニルであり、n4が0、1、2、又は3である上記の一般構造を有するフェノール種であり、特に少なくとも1つのR<sup>2</sup>

40

50

<sup>4</sup> がブチル、具体的には *tert*-ブチルであり、特にこれらの非毒性メンバーが好ましい。いくつかのフェノール賦活剤は、BHA、BHT、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、及びブチルパラベン、並びにこれらの組み合わせ等の共力剤である。

#### 【0124】

1種以上のフェノール化合物を、所望の結果を生むために好適な濃度で、本開示の初期組成物に使用してもよい。フェノール化合物の濃度は、広範囲で変動することができるが、典型的には、組成物の総質量を基準として0.5質量%超であり、これは上記エステルが上記範囲内で存在するとき、効果的であり得る。一部の実施形態では、それらは、初期組成物の総質量を基準として少なくとも0.75質量%、又は少なくとも1.0質量%の総量で存在する。他の実施形態では、それらは、初期組成物を基準として5質量%以下、4質量%以下、又は2質量%以下の総量で存在する。

10

#### 【0125】

市販のPLA（ポリ（乳酸））には、酸化防止剤が、例えば、約0.25～0.50質量%で存在してもよい。酸化防止剤を脂肪族ポリエステルに添加するとき、酸化防止剤は、材料内で均一に混合され（またおそらく溶解し）ており、抗菌活性を強化するために表面上に最小限の量で存在すると考えられる。典型的には、抗菌成分に賦活剤として用いるとき（例えば、1%超）よりも、酸化防止剤用途で使用されるとき（例えば、0.1%以下）の方が、フェノール化合物の濃度は著しく低い。フェノール化合物は、組成物の表面上に存在してもよい。表面上に存在するとき、濃度は、塗布される物品の少なくとも0.05質量%、好ましくは少なくとも0.1質量%、より好ましくは少なくとも0.25質量%、最も好ましくは少なくとも0.5質量%であってよい。

20

#### 【0126】

フェノール化合物の総濃度の、抗菌成分の総濃度との質量比は、質量基準で、1:1～1:100、好ましくは1:1～1:10の範囲内であってよい。

#### 【0127】

フェノール化合物の上記濃度は、その後希釈するための濃縮処方を目的とする場合でない限り、標準的に見られる。抗菌効果を提供するためのフェノール化合物及び抗菌成分の最低濃度は、具体的な用途によって変化する。

#### 【0128】

追加の賦活剤は、 $C_5 \sim C_{10}$ モノヒドロキシアルコール（例えば、オクタノール及びデカノール）を含む5～10個の炭素原子を有するモノヒドロキシアルコールである。特定の実施形態では、本発明の組成物で有用なアルコールは、*n*-ペンタノール、2ペンタノール、*n*-ヘキサノール、2メチルペンチルアルコール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、デカノール及びこれらの混合物の群から選択される。

30

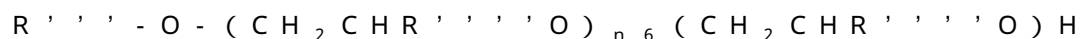
#### 【0129】

$C_5 \sim C_{10}$ アルコールは、初期組成物の総質量を基準として約5質量%以上の総量で存在してもよい。 $C_5 \sim C_{10}$ アルコールは、ポリマー及び抗菌成分の組成物を含む物品の表面上に塗布することができる。表面上に存在するとき、量は、組成物が塗布される物品の少なくとも0.05質量%、好ましくは少なくとも0.1質量%、より好ましくは少なくとも0.25質量%、最も好ましくは少なくとも0.5質量%であってよい。

40

#### 【0130】

更なる賦活剤は、エーテルグリコールである。代表的なエーテルグリコールとしては、次式：



のものが挙げられ、

式中、 $R'$  はH、( $C_1 \sim C_8$ )アルキル、又は( $C_6 \sim C_{12}$ )アラルキル若しくはアルカリルであり、各 $R'$  は独立してH、メチル又はエチルであり、 $n = 0 \sim 5$ 、好ましくは1～3である。例としては、2-フェノキシエタノール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、商品名DOWANOL DB（ジ（エチレングリ

50

コール)ブチルエーテル)、DOWANOL DPM(ジ(プロピレングリコール)モノメチルエーテル)及びDOWANOL TPnB(トリ(プロピレングリコール)モノブチルエーテル)として入手可能な製品ライン、並びにDow Chemical Company, Midland Michiganから入手可能な多くの他のものが挙げられる。

#### 【0131】

1種以上のエーテルグリコールは、初期組成物全体を基準として5質量パーセント以上の総量で存在してもよい。エーテルグリコールは、本発明の組成物を含む物品の表面上に存在してもよい。表面上に存在するとき、量は、グリコールが本発明の組成物の一部として塗布される物品の、少なくとも0.05質量%、好ましくは少なくとも0.1質量%、より好ましくは少なくとも0.25質量%、最も好ましくは少なくとも0.5質量%であってよい。

10

#### 【0132】

賦活剤を放出するオリゴマーは、多くの方法により調製することができる。例えば、オリゴマーは、標準的なエステル交換技術により、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸、 $\beta$ -ヒドロキシ酸又はこれらの混合物から調製してもよい。典型的には、これらのオリゴマーは、少なくとも2個のヒドロキシ酸単位、好ましくは少なくとも10個のヒドロキシ酸単位、最も好ましくは少なくとも50個のヒドロキシ酸単位を有する。例えば、乳酸とグリコール酸とのコポリマーは、実施例の部分に示すように調製してもよい。

20

#### 【0133】

あるいは、( $C_2 \sim C_6$ )ジカルボン酸及びジオールのオリゴマーは、標準的なエステル交換技術により調製してもよい。これらのオリゴマーは、好ましくは少なくとも2個のジカルボン酸単位、好ましくは少なくとも10個のジカルボン酸単位、最も好ましくは少なくとも50個のジカルボン酸単位を有する。

#### 【0134】

用いられる賦活剤放出オリゴマーポリエステルは、典型的には、10,000ダルトン未満、好ましくは8,000ダルトン未満の質量平均分子量を有する。

#### 【0135】

これらのオリゴマーポリエステルは加水分解され得る。加水分解は、酸性又は塩基性環境、例えばpH5未満又は8超で加速することができる。オリゴマーは、組成物中又は用いられる環境中に存在する、例えば哺乳類の組織又は環境中の微生物に由来する、酵素により酵素的に分解され得る。

30

#### 【0136】

いくつかの実施形態において、本開示の初期組成物は、1種以上の界面活性剤を含んで、初期組成物の相溶性を促進し、表面を湿潤することを助け、及び/又は微生物の接触及び死滅を補助してもよい。本明細書で使用するときに、「界面活性剤」という用語は、水の表面張力及び/又は水と不混和性液体との間の界面張力を減少させることが可能な両親媒性物質(共有結合している極性及び無極性領域の両方を有する分子)を意味する。この用語は、石鹸、洗剤、乳化剤、及び界面活性剤などを含むことを意味する。界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、非イオン性、又は両性であってよい。生分解性が重要である用途では、生分解性界面活性剤を組み込むことが望ましい場合があり、これは典型的に、加水分解的に又は酵素的に切断され得るエステル及び/又はアミド基を含む。種々の従来の界面活性剤を使用してもよいが、特定のエトキシ化界面活性剤は、一部の抗菌脂質成分の抗菌効果を低下させる又はなくす場合がある。

40

#### 【0137】

この効果の理由は知られていないが、全てのエトキシ化界面活性剤がこの負の効果を示す訳ではない。例えば、ポロキサマー(ポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシド)界面活性剤は、抗菌脂質成分と適合性があることが示されているが、ICI Americas, Inc.により商品名TWEENとして販売されているもののようなエトキシ化ソルビタン脂肪酸エステルは適合性ではない。これらは大まかな一般化であり、活

50



性は配合に依存する可能性があることに留意すべきである。当業者は、配合を作製して、本明細書の実施例に記載するように、抗菌活性を試験することにより、界面活性剤の適合性を決定することができる。様々な界面活性剤の組み合わせを使用することができる。

#### 【0138】

特定の抗菌成分は両親媒性物質であり、界面活性であり得る。例えば、本明細書に記載する特定の抗菌アルキルモノグリセリドは界面活性である。本発明の特定の実施形態の場合、抗菌脂質成分は界面活性剤成分とは異なると考えられる。

#### 【0139】

少なくとも4又は少なくとも8のHLB（即ち、親水性と親油性のバランス）を有する界面活性剤が好ましい。より好ましい界面活性剤は、少なくとも12のHLBを有する。最も好ましい界面活性剤は、少なくとも15のHLBを有する。

#### 【0140】

界面活性剤の様々なクラスの例を、以下に記載する。特定の好ましい実施形態では、本開示の初期組成物で有用な界面活性剤は、スルホネート、サルフェート、ホスホネート、ホスフェート、ポロキサマー（ポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロックコポリマー）、アルキルラクテート、アルキルカルボキシレート、アラルキルカルボキシレート、アルキルエトキシ化カルボキシレート、アラルキルエトキシ化カルボキシレート、カチオン性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択される。特定のより好ましい実施形態では、本開示の初期組成物で有用な界面活性剤は、スルホネート、サルフェート、ホスフェート、及びこれらの混合物からなる群から選択される。1種の態様では、界面活性剤は、(C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub>)アルキルサルフェート塩（例えば、ナトリウム塩）、ジ(C<sub>8</sub> ~ C<sub>13</sub>アルキル)スルホスクシネート塩、C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub>アルキルサルコシネート及びこれらの組み合わせから選択される。

#### 【0141】

1種以上の界面活性剤を、所望の結果を生むために好適な濃度で、本開示の初期組成物中及び/又は上に使用してもよい。いくつかの実施形態では、組成物中で使用するとき、それらは、初期組成物の総質量を基準として少なくとも0.1質量%、少なくとも0.5質量%、又は少なくとも1.0質量%の総量で存在する。他の実施形態では、それらは、初期組成物の総質量を基準として10質量%以下、7.5質量%以下、6質量%以下、又は4質量%以下の総量で存在する。界面活性剤の総濃度の、抗菌成分の総濃度との比は、質量基準で5:1 ~ 1:100、3:1 ~ 1:10、又は2:1 ~ 1:3の範囲内であってよい。界面活性剤は、初期組成物を含む物品の表面上に存在してもよい。表面上に存在するとき、量は、界面活性剤が塗布される微多孔性物品の0.05質量%、好ましくは0.1質量%、より好ましくは0.25質量%、最も好ましくは0.5質量%であってよい。

#### 【0142】

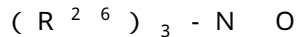
代表的なカチオン性界面活性剤としては、所望によりポリオキシアルキレン化された第一級、第二級又は第三級脂肪族アミンの塩；テトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム、又はアルキルピリジニウムハロゲン化物（塩化物又は臭化物）のような第四級アンモニウム塩、並びに、メトサルフェート及びエトサルフェートなどだがこれらに限定されないアルキルサルフェートなどだがこれらに限定されない他のアニオン性対イオン；イミダゾリン誘導体；カチオン性のアミンオキシド（例えば、酸性pHで）が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0143】

カチオン性界面活性剤は、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム及びアルキルピリジニウムハロゲン化物、並びに、メトサルフェート及びエトサルフェートなどだがこれらに限定されないC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルサルフェートなどだがこれらに限定されない他のアニオン性対イオン、並びにこれらの混合物からなる群から選択することができる。

## 【0144】

次式：

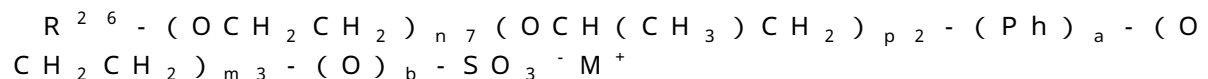


の、アルキル及びアルキルアミドアルキルジアルキルアミンオキシドを含む、アミンオキシド界面活性剤を用いることができ、

式中、 $R^{26}$  は ( $C_1 \sim C_{30}$ ) アルキル基 (好ましくは ( $C_1 \sim C_{14}$ ) アルキル基) 又は ( $C_6 \sim C_{18}$ ) アラルキル (aralkyl) 若しくはアルカリル基であって、これらの基のいずれかは、所望により、アミド、エステル及びヒドロキシなどのような N -、O - 又は S - を含有する基によって、鎖内又は鎖上が置換されていてよい。各  $R^{26}$  は、同一であっても異なってもよいが、ただし少なくとも1つの  $R^{26}$  が少なくとも8個の炭素を含む。所望により、 $R^{26}$  基は、結合して、窒素有する複素環を形成し、アルキルモルホリン及びアルキルピペラジンなどのアミンオキシドのような界面活性剤を形成する。このような界面活性剤の1種では、2個の  $R^{26}$  基は、メチルであり、1つの  $R^{26}$  基は ( $C_{12} \sim C_{16}$ ) アルキル又はアルキルアミドプロピル基である。アミンオキシド界面活性剤の例としては、ラウリルジメチルアミンオキシド、ラウリルアミドプロピルジメチルアミンオキシド及びセチルアミンオキシドである、商品名 AMMONYX LO、LMDO、及び CO として市販されているものが挙げられ、これらは全て Stepan Company (Northfield, Illinois) 製である。

## 【0145】

代表的なアニオン性界面活性剤としては、サルコシネート、グルタメート、アルキルサルフェート、ナトリウム又はカリウムアルキレス (alkyleth) サルフェート、アンモニウムアルキレスサルフェート、アンモニウムラウレス - n - サルフェート、ラウレス - n - サルフェート、イセチオネート、グリセリルエーテルスルホネート、スルホスクシネート、アルキルグリセリルエーテルスルホネート、アルキルホスフェート、アラルキルホスフェート、アルキルホスホネート及びアラルキルホスホネートが挙げられるが、これらに限定されない。これらのアニオン性界面活性剤は、金属又は有機アンモニウム対イオンを有し得る。特定の有用なアニオン性界面活性剤は、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルベンゼンエーテルサルフェート、アルキルスルホアセテート、第二級アルカンスルホネート、及び第二級アルカンスルホネート、第二級アルキルサルフェートなどのようなスルホネート及びサルフェートからなる群から選択される。これらの多くは、次式：



及び



により表すことができ、

式中、a 及び b = 0 又は 1 であり、n、p、及び m = 0 ~ 100 (好ましくは 0 ~ 20) であり、 $R^{26}$  は上記定義の通りであるが、ただし  $R^{26}$  又は  $R^{27}$  の少なくとも1つは、少なくとも  $C_8$  であり、 $R^{27}$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基 (飽和直鎖、分岐鎖又は環状基) であり、所望により、N、O 若しくは S 原子又はヒドロキシル、カルボキシル、アミド若しくはアミン基によって置換されていてよく、Ph = フェニルであり、M は、H、Na、K、Li、アンモニウム又は、トリエタノールアミン若しくは第四級アンモニウム基などのプロトン化第三級アミンのようなカチオン性対イオンである。

## 【0146】

上記式中、エチレンオキシド基 (即ち、「n」及び「m」基) 及びプロピレンオキシド基 (即ち、「p」基) は、逆の順番並びに無作為、順次又はブロック配列で生じる場合がある。 $R^{26}$  は、 $R^{28} - C(O)N(CH_3)CH_2CH_2 -$ 、並びに  $-OC(O) - CH_2 -$  のようなエステル基 (式中、 $R^{28}$  は、( $C_8 \sim C_{22}$ ) アルキル基 (分岐鎖、直鎖、又は環状基) である) のようなアルキルアミド基であってよい。例としては

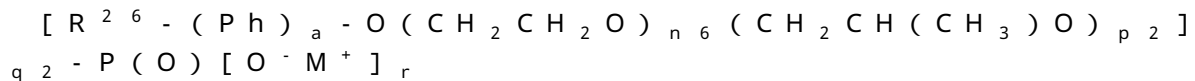
、Stepan Company, Northfield, ILから入手可能なPOLY STEP B12 (n=3~4であり、M=ナトリウムである)及びB22 (n=12であり、M=アンモニウムである)、並びに、メチルタウリン酸ナトリウム(Nikko Chemicals Co., Tokyo, Japanから商品名NIKKOL CMT 30として入手可能)などのラウリルエーテルサルフェートのようなアルキルエーテルスルホネート; Clariant Corp., Charlotte, NCから入手可能なナトリウム(C14~C17)第二級アルカンスルホネート( -オレフィンスルホネート)であるHostapur SASのような第二級アルカンスルホネート; Stepan Companyから商品名ALPHASTEP PC-48として入手可能なメチル-2-スルホ(C<sub>12</sub>~C<sub>16</sub>)エステルナトリウム及び2-スルホ(C<sub>12</sub>~C<sub>16</sub>)脂肪酸二ナトリウムのようなメチル-2-スルホアルキルエステル; 両方ともStepan Companyから、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム(商品名LANTHANOL LAL)及びラウレススルホコハク酸二ナトリウム(STEPANMILD SL3)として入手可能なアルキルスルホアセテート及びアルキルスルホスクシネート; Stepan CompanyからSTEPANOL AMとして市販されているラウリル硫酸アンモニウムのようなアルキルサルフェート; Cytec IndustriesからAerosol OTとして入手可能なジオクチルスルホコハク酸ナトリウムのようなジアルキルスルホスクシネートが挙げられるが、これらに限定されない。

10

## 【0147】

好適なアニオン性界面活性剤としてはまた、アルキルホスフェート、アルキルエーテルホスフェート、アラルキルホスフェート及びアラルキルエーテルホスフェートのようなホスフェートが挙げられる。多くは、次式:

20



により表すことができ、

式中、Ph、R<sup>26</sup>、a、n6、p2、及びMは、上記に定義され、rは0~2であり、q2=1~3であるが、ただし、q2=1のとき、r=2であり、q2=2のとき、r=1であり、q2=3のとき、r=0である。上記のように、エチレンオキシド基(即ち、「n6」基)及びプロピレンオキシド基(即ち、「p2」基)は、逆の順番並びに無作為、順次、又はブロック配列で生じる場合がある。例としては、Clariant Corp.から商品名HOSTAPHAT 340KLとして市販されている、一般にトリラウレス-4-ホスフェートと呼ばれるモノ-、ジ-及びトリ-(アルキルテトラグリコールエーテル)-o-リン酸エステルの混合物、並びに、Croda Inc., Parsippany, NJから商品名CRODAPHOS SGとして入手可能なPPG-5セテス10ホスフェート、並びにこれらの混合物が挙げられる。

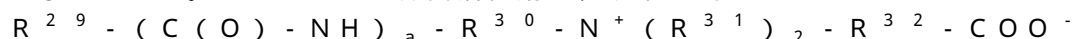
30

## 【0148】

両性界面活性剤としては、第三級アミン基を有する界面活性剤が挙げられ、これはプロトン化並びに第四級アミン含有双極性界面活性剤であってよい。例として

アンモニウムカルボキシレートアンフォテリクス(Ammonium Carboxylate Amphoterics)が挙げられる。このクラスの界面活性剤は、以下の式:

40



により表すことができ、

式中、a=0又は1であり、R<sup>29</sup>は、(C<sub>1</sub>~C<sub>21</sub>)アルキル基(飽和又は不飽和直鎖、分岐鎖又は環状基)、(C<sub>6</sub>~C<sub>22</sub>)アリール基又は(C<sub>6</sub>~C<sub>22</sub>)アラルキル若しくはアルカリル基(飽和直鎖、分岐鎖又は環状基)であって、R<sub>29</sub>は、所望により、1つ以上のN、O若しくはS原子又は1つ以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミド若しくはアミン基によって置換されていてよく、R<sub>31</sub>は、H又は(C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>)アルキル基(飽和若しくは不飽和直鎖、分岐鎖又は環状基)であって、R<sup>31</sup>は、所望により、1つ以上のN、O若しくはS原子又は1つ以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミン基、(C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>)アリール基又は(C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>)アラルキル若しくはアルカリル基によ

50

って置換されていてよく、 $R^{30}$  及び  $R^{32}$  は、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよい ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキレン基であって、所望により、1つ以上のN、O若しくはS原子又は1つ以上のヒドロキシル若しくはアミン基によって置換されていてよい。

#### 【0149】

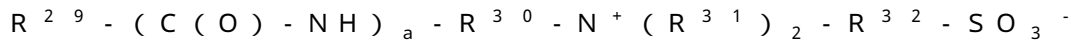
上記式中、 $R^{29}$  は、( $C_1 \sim C_{18}$ ) アルキル基であってよく、 $R^{31}$  は、メチル、ベンジル基又はメチル基によって置換されている可能性のある ( $C_1 \sim C_2$ ) アルキル基であってよい。 $R^{31}$  は、Hであり、より高いpH値で、界面活性剤は、Na、K、Li又は第四級アミン基のようなカチオン性対イオンを有する第三級アミンとして存在することができる。

#### 【0150】

このような両性界面活性剤の例としては、ココベタイン及びコカミドプロピルベタインのような特定のベタイン (McIntyre Group Ltd., University Park, IL から商品名 MACKAM CB-35 及び MACKAM L として市販されている) ; ラウロアンホ酢酸ナトリウムのようなモノアセテート; ラウロアンホ酢酸二ナトリウムのようなジアセテート; ラウルアミノプロピオン酸のようなアミノ-及びアルキルアミノ-プロピオネート (McIntyre Group Ltd. から、それぞれ、商品名 MACKAM 1L, MACKAM 2L 及び MACKAM 151L として市販されている) が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0151】

アンモニウムスルホネートアンフォテリクス。このクラスの両性界面活性剤は、「スルタイン」又は「スルホベタイン」と呼ばれ、以下の式:



により表すことができ、

式中、 $R^{29} - R^{32}$  及び「a」は、上記定義の通りである。例としては、コカミドプロピルヒドロキシスルタイン (McIntyre Group Ltd. から MACKAM 50-SB として市販されている) が挙げられる。スルホアンフォテリクス (sulfoamphoterics) は、スルホネート基が非常に低いpH値でもイオン化されたままであるため、カルボキシレートアンフォテリクスよりも好ましい場合がある。

#### 【0152】

N-アシルアミドカルボキシレート界面活性剤は、以下の式:



により表すことができ、

式中、 $R^{33}$  は ( $C_7 \sim C_{21}$ ) アルキル基 (飽和若しくは不飽和直鎖、分岐鎖又は環状基)、( $C_6 \sim C_{22}$ ) アリール基又は ( $C_6 \sim C_{22}$ ) アラルキル若しくはアルカリル基 (飽和直鎖、分岐鎖又は環状基) であり、 $R^{34}$  は、所望により、1つ以上のN、O若しくはS原子、又は1つ以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミド若しくはアミン基によって置換されていてよく、 $R^{34}$  はH又は ( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル基 (飽和直鎖又は分岐鎖基) である。Mは上記定義の通りである。例としては、ラウロイルサルコシン、ミリストイルサルコシン、オレイルサルコシン、ラウロイルグリシン、及びN-メチル-N-(1-オキソドデシル)グリシンなどが挙げられる。N-アシルサルコシネートは、Croda Inc. Edison, New Jersey から入手可能である。界面活性剤のこのクラスは、特にアルカリpHで容易に分解するため、生分解性用途に特に適している。

#### 【0153】

非イオン性界面活性剤としてはアルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、スクロースエステル、脂肪酸と多価アルコールとのエステル、脂肪酸アルカノールアミド、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪族の酸、エトキシ化脂肪族アルコール (例えば、両方とも Sigma Chemical Company, St. Louis, MO から、商標名 TRITON X-100 で入手可能なオクチルフェノキシポリエトキシエタノール及び商標名 NONIDET P-40 で入手可能なノニ

10

20

30

40

50

ルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール)、エトキシ化及び/又はプロポキシ化脂肪族アルコール(ICI, Wilmington, DEからBRIJで入手可能)、エトキシ化グリセリド、エトキシ化/プロポキシ化ブロックコポリマー、例えば、プルロニック及びTETRONIC界面活性剤(BASF)、エトキシ化環状エーテル付加物、エトキシ化アミド及びイミダゾリン付加物、エトキシ化アミン付加物、エトキシ化メルカプタン付加物、アルキルフェノールによるエトキシ化濃縮物、エトキシ化窒素系疎水性物質、エトキシ化ポリオキシプロピレン、ポリマー性シリコン、フッ素化界面活性剤(3M Company, St. Paul, Minnesota製のFLUORAD-FS 300、及びDupont de Nemours Company, Wilmington, DelawareからのZONYL、重合性(反応性)界面活性剤(例えば、商標名MAZONで入手可能であるSAM 211(アルキレンポリアルコキシサルフェート)界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の組成物に有用な界面活性剤は、BASFからのプルロニック、ソルビタン脂肪酸エステル、及びそれらの混合物からなる群より選択される。

#### 【0154】

また、初期組成物は更に有機及び無機充填剤を含んでもよい。移植可能な用途の場合、生分解性、吸収性又は生体内分解性無機充填剤が特に魅力的である場合がある。これらの物質は、ポリマー組成物の分解速度の制御を補助することができる。例えば、多くのカルシウム塩及びリン酸塩が好適であり得る。代表的な生体適合性、吸収性充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸カルシウムナトリウム、リン酸カルシウムカリウム、リン酸四カルシウム、 $\beta$ -リン酸三カルシウム、 $\alpha$ -リン酸三カルシウム、リン酸カルシウムアパタイト、リン酸八カルシウム、リン酸二カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム二水和物、硫酸カルシウム半水和物、フッ化カルシウム、クエン酸カルシウム、酸化マグネシウム、及び水酸化マグネシウムが挙げられる。特に好適な充填剤は、リン酸三カルシウム(ヒドロキシアパタイト)である。

#### 【0155】

初期組成物を混合及び加熱して、溶融ブレンド組成物を形成する。初期組成物を、少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点まで加熱する。いくつかの実施形態において、初期組成物は、抗菌成分及び賦活剤を更に含む。半結晶性ポリ乳酸材料の融点は、通常、選択される半結晶性ポリ乳酸材料に応じて、130 ~ 180 の範囲内にある。溶融ブレンド組成物中の核剤は、単一液相に溶解される又は均一に分散されてもよい。

#### 【0156】

溶融ブレンド組成物の形成のための、多様な溶融加工機器及び技術が、当技術分野にて公知である。半結晶性ポリ乳酸材料は、ホッパー内に導入され、溶融加工機器内に供給されてもよい。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤及び核剤は、半結晶性ポリ乳酸材料と同一の又は異なる機器上の位置にて、様々な添加手段により、溶融加工機器に添加されてもよい。初期組成物の個々の成分(即ち、半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤及び核剤)は、溶融加工機器に導入され、溶融ブレンド組成物を形成するのに十分な時間中、加熱及び混合されてもよい。材料は、少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点に加熱されて、単一液相を形成し得る。単一液相が調製されたら、単一液相を冷却して、2つの連続層を有する組成物を形成してもよい。溶融加工機器のいくつかの例には、押出機(一軸及び二軸スクリュウ)、配合機(compounder)、及びバンバリーミキサーが挙げられるが、これらに限定されない。このような機器及び技術は、例えば、米国特許第3,565,985号(Schrenk et al.)、同第5,427,842号(Bland et al.)、同第5,589,122号、同第5,599,602号(Leonard)、及び同第5,660,922号(Henidge et al.)に開示されている。

#### 【0157】

いくつかの実施形態において、初期組成物の成分は、抗菌成分及び賦活剤を更に含み、

10

20

30

40

50

これらは押出機内で混合され、押出機を介して搬送されて、好ましくは溶融物中でポリマー分解又は副反応を有さずに、測定可能な抗菌活性を有するポリマー組成物を得ることができる。加工温度は、半結晶性ポリ乳酸材料と抗菌成分を混合し、フィルムとして組成物を押出成形するのを可能にするのに十分である。可能性のある分解反応としては、エステル交換、加水分解、鎖の切断及びラジカル鎖分解が挙げられ、加工条件はこのような反応を最低限に抑えるべきである。

#### 【0158】

溶融ブレンド組成物は、溶融加工機器内で、少なくとも半結晶性ポリ乳酸材料の融点まで加熱される。半結晶性ポリ乳酸材料の融点は、通常、130 ~ 180 の範囲内にある。溶融ブレンド組成物の加工温度は、少なくとも130、少なくとも150、又は少なくとも160 であってもよい。溶融ブレンド組成物の加工温度は、250 まで、240 まで、又は220 までであってもよい。溶融ブレンド組成物の加工温度は、多くの場合、130 ~ 250 の範囲内、150 ~ 240 の範囲内、又は170 ~ 220 の範囲内にある。溶融ブレンド組成物は、混合及び加熱されて、核剤が内部に分散される又は溶解される単一液相を形成することができる。

10

#### 【0159】

溶融ブレンド組成物は、溶融加工機器を出ると同時に、物品に形成されてもよい。例えば、溶融ブレンド組成物が上述した溶融加工機器を出るときに、フィルムが形成されてもよい。物品はまた、フィルム、チューブ、フィラメントの形態、及び他の形状の形態を有してもよい。

20

#### 【0160】

溶融ブレンド組成物の冷却中、熱が単一液相から除去されるにつれ、ポリ乳酸材料は結晶化を開始する。ポリ乳酸材料が結晶化して半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスを形成するにつれ、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤はポリ乳酸材料からの分離を開始する。第一の相は半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスを含み、第二の相は非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。溶融ブレンド組成物は、固-液相分離機構、液-液相分離機構、又は固-液及び液-液相分離機構の組み合わせにより相分離してもよい。ポリ乳酸材料が溶融ブレンド組成物の冷却中に結晶化するにつれ、ポリ乳酸材料のドメインが、ドメイン間の連続ゾーンと共に形成される。半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスは、一般に少なくとも部分的に非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤により包囲されており、又はこの希釈剤でコーティングされている。組成物中で、1種のドメインから次の隣接するポリ乳酸材料ドメインへのポリ乳酸材料の連続体が存在するため、半結晶性ポリ乳酸ドメイン間に接触領域が存在する。組成物は固体であってもよく、概ね透明である。溶融ブレンド組成物中でのポリ乳酸材料の結晶化温度は、通常、30 ~ 140 の範囲内にある。

30

#### 【0161】

核剤は、溶融ブレンド組成物の形成中に溶融し得る。溶融ブレンド組成物の冷却中、核剤はポリ乳酸材料の結晶化温度を超える温度で結晶化し得る。再結晶化した核剤は、ポリ乳酸材料の結晶化のための異物として作用し得る。

#### 【0162】

2つの連続相を有する組成物のための溶融ブレンド組成物の冷却は、この組成物が溶融加工機器を出ると同時に行われてもよい。更なる冷却は、溶融ブレンド組成物を、例えばパターン付きドラム又はチルドロール等の冷却した表面上にキャストすることにより行われてもよい。一実施形態において、冷却は、パターン付きドラムホイールの使用を介して行われてもよい。溶融ブレンド組成物の冷却温度は、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、又は少なくとも50 であってもよい。キャストした溶融ブレンド組成物の冷却温度は、120 まで、110 まで、100 まで、又は95 までであってもよい。キャストした溶融ブレンド組成物の冷却温度は、20 ~ 120、30 ~ 110、40 ~ 100 の範囲内、又は50 ~ 95 の範囲内に設定されてもよい。溶融ブレンド組成物の冷却が行われるにつれ、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤と半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスとの間で相分離が開始し得る。組成物が形成

40

50

される。

【0163】

溶融ブレンド組成物中のポリ乳酸材料等のポリマー材料が結晶化する程度は、熱力学及び動力学要因の結果である。ポリマー材料が結晶化する程度は、更に、そのポリマー構造が結晶状態に充填される助けとなるか否か、及びポリマー鎖の二次的な力の大きさに依存する。結晶化は、ポリマー鎖を整然とした形態に自発的に配置するプロセスを含む。充填は、ある程度の構造的規則性、緻密性、合理性及びある程度の可撓性を有するポリマー鎖において促進される。より強力な二次的な力が、ポリマー鎖の秩序化及び結晶化の陰で駆動力に寄与する。

【0164】

図1に、延伸前の実施例5の半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスを有する微多孔性物品を示す。図1では、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部が除去されており、半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスのドメインが観察される。形成された半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスは、隣接するドメインとの間に最小限の分離を有する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインを示す。

【0165】

2つの連続相を有する組成物から、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の除去により、相互接続した孔の網状組織は形成されてもよい。いくつかの実施形態において、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、場合により組成物から除去されてもよい。除去は乾燥及び洗浄等の、公知の技術により達成されてもよい。一般に、微多孔性物品は、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の部分的な除去後は、不透明又は半透明である。

【0166】

相互接続した微小孔の網状組織はまた、組成物の延伸により、又は延伸と、組成物から非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の少なくとも部分的な除去の組み合わせにより、形成されてもよい。場合により、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、組成物から除去することができる。洗浄により除去されない非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、微多孔性物品の表面にコーティングされている、又はこの表面を少なくとも部分的に包囲している状態で残留する。組成物の配向又は延伸の後に、半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは引き離され、半結晶性ポリ乳酸材料が連続ゾーン内にて永久に細化されて、半結晶性ポリ乳酸材料ドメインを相互接続するフィブリルを形成する。コーティングされている半結晶性ポリ乳酸材料ドメイン間に微小な間隙が形成され、相互接続した微小孔の網状組織を形成してもよく、微多孔性物品は概ね不透明又は半透明である。

【0167】

相互接続した微小孔の網状組織は、少なくとも一方向での組成物の延伸により形成することができる。一実施形態において、組成物は、2方向での延伸により形成することができる。組成物の延伸は、組成物を長さ配向装置（length orienter）、幅出し機（即ち、ウェブ下方、ウェブ横方向、又は両方に配向）により引っ張り、又は他の公知の延伸方法により達成され得る。組成物が2方向以上に引っ張られる場合、延伸の程度は各方向で同一でも又は異なってもよい。微多孔性物品の相互接続した微小孔の網状組織を形成するための組成物の延伸は、組成物の未延伸領域の10パーセント～500パーセントの範囲内であってもよい。

【0168】

図2は、実施例10で形成された組成物の延伸後の微多孔性物品を示す。図2の微多孔性物品は、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部を含み、延伸されており、半結晶性ポリ乳酸材料ドメインの存在が示されている。半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、部分的に互いに分離して、相互接続した微小孔の網状組織を提供する。半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、フィブリルにより互いに接続し、このフィブリルは各半結晶性ポリ乳酸材料ドメインから隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインに放射している。半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、概ね球粒（即ち、球状）であり、又は球粒であってもよく、又は球粒の塊であってもよい。隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメイン間に接触領域が存在

10

20

30

40

50

し、この領域には、そのような連続ゾーン内に、1種の半結晶性ポリ乳酸材料ドメインから次の隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインへのポリマー連続体が存在する。半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤で少なくとも部分的にコーティングされていてもよく、又は場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、半結晶性ポリ乳酸材料ドメインから除去されてもよい。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、一般に、半結晶性ポリ乳酸材料ドメイン間の空間の少なくとも一部を占有する。

【0169】

いくつかの実施形態において、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は、組成物から場合により除去され、又は少なくとも部分的に除去されて微多孔性物品が形成される。半結晶性ポリ乳酸材料ドメインは、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤によりコーティングされなくてもよく、又は少なくとも部分的にコーティングされてもよい。

10

【0170】

いくつかの実施形態において、微多孔性物品の伸長は核剤により増大される。核剤は、核剤を有さない微多孔性物品とは対称的に、より大きな弾性を有する半結晶性ポリ乳酸ドメインを提供し得る。

【0171】

一態様において、2つの連続相を有する組成物が記載される。微多孔性物品は、第一の相及び第二の相を含む。第一の相は、40～80質量パーセントの半結晶性ポリ乳酸材料と、0.01～10質量パーセントの核剤とを有する半結晶性ポリ乳酸材料及び核剤のそれぞれの質量パーセントは、組成物の総質量を基準とする。第二の相は、組成物の総質量を基準として20～60質量パーセントの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。第一の相は、組成物中で少なくとも部分的に第二の相により包囲されている。

20

【0172】

別の態様において、微多孔性物品は、半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、及び場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む。微多孔性物品は、相互接続した微小孔の網状組織を有する。微多孔性物品は、多数の離間した球粒半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられる。隣接するドメインは、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている。

【0173】

本開示の微多孔性物品は、農業、医療衛生、濾過、バリア、工業、使い捨て及び介護用途に有用性を有し得る。特に、生分解性材料を他の材料と組み合わせて、強度、可撓性、伸張性、分解性、及び他の関連した特性を向上させてもよい。微多孔性物品の用途のいくつかの例には、おむつ、婦人衛生製品、失禁製品、雨着、手術用ガウン、景観フィルム、油除去フィルム（例えば、顔面用途）、電池セパレータシート、及び住宅用防水シート（house wrap sheet）が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0174】

抗菌成分及び賦活剤を有する初期組成物から形成された抗菌微多孔性物品は、ポリマー樹脂からのポリマーシートのような製品の製造に関して公知の方法で製造することができる。多くの用途では、このような微多孔性物品は、2時間浸漬して乾燥させた後、物理的一体性（例えば、引っ張り強度）が実質的に低下することなく、23℃で水中に定置することができる。典型的には、これらの物品は、水を少ししか含まない、又は全く水を含まない。押出成形、射出成形又は溶媒流延後、微多孔性物品中の水分含量は、典型的には、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは1質量%未満、最も好ましくは0.2質量%未満である。高分子シートは、初期組成物から押出成形プロセスにより形成することができ、食品包装のような用途で有用な抗菌高分子シート（微多孔性物品）が得られる。抗菌微多孔性物品の例としては、シート、フィルター膜、及び電解質セル膜を挙げることができる。本発明の組成物から作製され得る他の物品としては、手術用ドレープ、手技用ドレープ、プラスチック特殊ドレープ、切開用ドレープ、バリアドレープ、バリアガウン、及びSMSガウンなどといった医療用ドレープ及びガウン、創傷包帯、創傷吸収体、創傷接触層、手術中に血液及び体液を吸収するのに使用する手術用スポンジ、手

40

50



術用移植材料、血管カテーテル、尿カテーテル、気管内チューブ、シャント、創傷ドレイン、及び他の医療用装置を挙げることができる。初期組成物から作製される物品は、溶媒、熱、又は超音波と一緒に溶接され、並びに他の適合性物品に溶接される。初期組成物は、他の物質と併用して、鞘ノ芯物質、積層体、2種以上の物質の化合物構造、又は種々の医療用装置上へのコーティングに有用な構造を形成することができる。本開示の初期組成物は、外科用スポンジの製作に有用であり得る。

#### 【0175】

初期組成物は、その特性を独自に組み合わせることにより、手術用ドレープ及びガウンで使用するのに特に好適である。例えば、初期組成物のポリ乳酸材料ノ抗菌成分は、本明細書に記載したように、並外れた抗菌活性を有する。初期組成物を含む不織布ウェブ及びシートは、良好な引っ張り強度を有し、熱融着して、特殊なドレープの製作を可能にする強力な接着を形成することができ、使い捨て製品で重要であり得る、再生可能資源から作製することができ、不織布の場合湿潤性及び流体吸収性を可能にする高表面エネルギーを有することができる（米国特許第5,268,733号に記載の半角技術及びTantec Contact Angle Meter, Model CAM-micro, Schamberger, ILを用いて、平坦フィルム上で測定したとき、蒸留水との接触角が多くの場合50°未満、好ましくは30°未満、最も好ましくは20°未満である）。フィルム以外の物質の接触角を測定するために、正確に同じ組成のフィルムを実施例に記載のように初期組成物を溶媒流延することにより作製すべきである。）。このようなウェブは、物理的強度が著しく低下することなく、ガンマ線又は電子ビームにより安定化することができる（厚さ1ミルのフィルムの引っ張り強度が、コバルトガンマ線源からの2.5 Mradのガンマ線に曝露し、23°~25°で7日間エージングした後、20%超、好ましくは10%以下低下しない）と考えられる。）。更なる溶融添加物（例えば、フルオロケミカル溶融添加物）を初期組成物に添加して、表面エネルギーを低下させ（接触角を上昇させ）、撥水性を付与することができる。撥水性が所望される場合、上記のような半角技術を用いて平坦フィルム上で測定した接触角は、好ましくは70°超、好ましくは80°超、最も好ましくは90°超である。

#### 【0176】

初期組成物の抗菌成分の放出は、細菌の生育又は付着を防ぐのを補助することにより、創傷及び手術用包帯のような微多孔性物品を改良することができる。半結晶性ポリ乳酸材料からの抗菌成分の放出速度は、可塑剤、界面活性剤、乳化剤、賦活剤、保湿剤、並びに他の成分を組み込むことにより、影響を受ける場合がある。好適な保湿剤としては、グリセロールのような多価アルコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、パントテノール、多価アルコールのエチレングリコール付加物、多価アルコールのプロピレンオキシド付加物、1,3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、ポリグリセリン、エリスリトール、ソルビタン、糖（例えば、スクロース、グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、サッカロース、トレハロース）、及び糖アルコールなどを挙げてもよい。潜在的に有用な多価アルコールとしては、グリセリン及びプロピレングリコールを含むグリコール（即ち、2個のヒドロキシル基を含有するもの）が挙げられる。

#### 【0177】

本発明の初期組成物から、全体的に又は部分的に、作製することができる他の医療用装置としては、縫合糸、縫合締結具、手術用メッシュ、三角布、整形外科用ピン（骨充填物増強材料を含む）、接着バリア、ステント、誘導組織修復ノ再生装置、関節軟骨修復装置、神経ガイド、腱修復装置、心房中隔欠損修復装置、心膜パッチ、増量剤及び充填剤、静脈弁、骨髄骨格、半月板再生装置、靱帯及び腱移植、眼球細胞移植片、脊椎固定ケージ、皮膚代替物、硬膜代替物、骨移植片代替物、骨ドエル（dowel）及び止血鉗子が挙げられる。

## 【0178】

微多孔性物品の形成のための初期組成物を創傷包帯裏材フィルムで用いる場合、フィルムは、アクリル及びブロックコポリマー接着剤、ヒドロゲル接着剤、ヒドロコロイド接着剤及び発泡接着剤のような感圧性接着剤（PSA）が挙げられるが、これらに限定されない、種々の接着剤で部分的に（例えば、ゾーン又はパターン）コーティングする、又は完全にコーティングしてもよい。PSAは、水分の蒸発を可能にするために比較的高い湿気透過速度を有することができる。好適な感圧性接着剤としては、アクリレートに基づくもの、ポリウレタン、K R A T O N、及び他のブロックコポリマー、シリコン、ゴム系接着剤、並びにこれらの接着剤の組み合わせが挙げられる。好ましいPSAは、その開示が参照により本明細書に組み入れられる米国特許第R E 2 4 , 9 0 6号に記載されているアクリレートコポリマー等の、皮膚に適用される通常の接着剤、特に97:3イソ-オクチルアクリレート:アクリルアミドコポリマーである。また好ましくは、参照により本明細書に組み入れられる米国特許第4,737,410号（実施例31）に記載されているような70:15:15イソオクチルアクリレート-エチレンオキシドアクリレート:アクリル酸ターポリマーである。他の有用な接着剤は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第3,389,827号、同第4,112,213号、同第4,310,509号、及び同第4,323,557号に記載されている。米国特許第4,310,509号及び同第4,323,557号に記載されているように、薬剤又は抗菌剤が接着剤に包含されることも想起される。

10

## 【0179】

本開示は、例示的なものであり、本開示の範囲を制限することを意図しない以下の実施例により、更に明らかになるであろう。

20

## 【実施例】

## 【0180】

本開示について以下の実施例でより具体的に説明するが、本開示の範囲内の多数の修正及び変更が当業者には明らかとなるため、以下の実施例は例示のみを目的としたものである。特に注釈がない限り、以下の実施例において記載する全ての割合、百分率、及び比率は質量を基準としたものであり、また、実施例において使用する全ての試薬は、下記の化学薬品供給業者から得られた若しくは入手可能なものであり、従来技法によって合成されてもよい。

30

## 【0181】

## 材料

ポリ乳酸（PLA）は、日本、東京のMitsui Chemicalから、商品名LACEA H-400で入手した。受容したままのPLA（ $T_g \sim 55$  ;  $M_w \sim 200,000$  g/mol）を、使用前に、60 で少なくとも24時間乾燥した。PLAは、実施例1~20で使用した。

## 【0182】

結晶ポリ乳酸（CPLA；商品名NatureWorks 4032D）を、NatureWorks LLC；Minneapolis, Minnesotaから入手した。CPLAを、使用前に、真空炉内で60 で24時間乾燥し、実施例21~28にて使用した。

40

## 【0183】

グリセリンジアセトモノラウレート（希釈剤I）を商品名RIKEMAL PL-012で日本、東京のRiken Vitamin Co., LTDから入手した。

## 【0184】

グリセリンジアセトモノカプリレート/グリセリンジアセトモノカプレート混合物（希釈剤II）を商品名RIKEMAL PL-019で日本、東京のRiken Vitamin Co., LTDから入手し、実施例21~28で使用した。

## 【0185】

グリセリンジアセトモノオレート（希釈剤III）を商品名POEM G-038で日

50

本、東京の R i k e n V i t a m i n C o . , L T D から入手した。

【 0 1 8 6 】

アセチルトリブチル - シトレート ( 希釈剤 I V ) を商品名 A T B C で日本、大阪の A s a h i K a s e i F i n e C h e m i c a l s C o m p a n y , I n c . から入手し、実施例 2 1 ~ 2 8 で使用した。

【 0 1 8 7 】

銅フタロシアニン ( 核剤 I ) を商品名 C H R O M O F I N E C Y A N I N E G R E E N 2 G N で日本、東京の D a i n i c h i s e i k a C o l o r & C h e m i c a l s M f g . C o . , I n c . から入手した。

【 0 1 8 8 】

フェニルホスホン酸亜鉛 ( 核剤 I I ) を商品名 P P A - Z N で日本、東京の N i s s a n C h e m i c a l I n d u s t r i e s , L T D . から入手し、実施例 2 1 ~ 2 8 で使用した。

【 0 1 8 9 】

ポリプロピレン ( 核剤 I I I ) を商品名 P P 1 0 2 4 E A で E x x o n M o b i l C h e m i c a l s o f H o u s t o n , T e x a s から入手した。

【 0 1 9 0 】

脂肪酸モノエステル ( プロピレングリコールモノラウレート、即ちグリセリンジアセトモノカプリレートとグリセリンジアセトモノカプレートとの混合物 ) を商品名 R I K E M A L P L - 1 0 0 で日本、東京の R i k e n V i t a m i n C o . , L T D から入手し、実施例 2 1 ~ 2 8 で使用した。

【 0 1 9 1 】

賦活剤 ( 乳酸とグリコール酸 ( O L G A ) とのオリゴマー ) - 予備実施例 1 : 賦活剤を乳酸とグリコール酸との縮合により調製した。L - 乳酸 ( 水中 8 5 ~ 9 2 . 0 質量 % ) 1 9 4 グラム、1 . 9 m o l ) とグリコール酸 ( 水中 7 0 質量 % 、 2 0 6 グラム、1 . 9 m o l ) との混合物を、0 . 5 リットルの二口フラスコ内に配置し、窒素 ( g ) パージ下で撹拌した。混合物の温度を約 1 4 時間で 1 8 5 C に上昇させた後、室温に冷却した。分子量測定結果 : 数平均分子量 ( M n ) = 5 1 0 ; g / モル、及び数平均分子量 ( M w ) = 8 7 0 g / モル。

【 0 1 9 2 】

試験方法及び手順

油吸収性 ( 疎水性 )

本開示の微多孔性物品は、概ね不透明である。物品に対する油の添加から、物品の透明性が変化する時間までの吸収性に関する時間を記録した。R I K E M A L P L - 0 1 9 の一滴を、微多孔性物品の表面上に注意深く配置した。物品が不透明から半透明に変わったときの時間を記録した。油吸収又は疎水性を、以下のように特徴付けた : 非常によい ( 1 0 秒未満 ) 、良好 ( 1 0 ~ 6 0 秒 ) 、不良 ( 6 0 秒超 ) 。

【 0 1 9 3 】

水吸収性 ( 親水性 )

本開示の微多孔性物品は、概ね不透明である。物品に対する蒸留水の添加から、物品の透明性が変化する時間までの吸収性に関する時間を記録した。蒸留水一滴を、微多孔性物品の表面上に注意深く配置した。物品が不透明から半透明に変わったときの時間を記録した。水吸収又は親水性を、以下のように特徴付けた。非常によい ( 1 0 秒未満 ) 、良好 ( 1 0 ~ 6 0 秒 ) 、不良 ( 6 0 秒超 ) 。

【 0 1 9 4 】

多孔性

微多孔性物品の多孔性を、ある容積の空気 ( 1 0 0 c m <sup>3</sup> ) を使用して、J I P S P - 8 1 1 7 ( G u r l e y デンソメーター、タイプ B ) に従って測定した。空気 1 0 0 c m <sup>3</sup> が面積 6 4 2 m m <sup>2</sup> を有する物品を通過するのに必要な時間を記録することにより、物品の空気抵抗を測定した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 5 】

## 冷却

溶融ブレンド組成物がスロットダイを通して溶融押出機を出て、フィルム等の物品が形成され、同物品は冷却したキャストドラム上に配置された。フィルムは、延伸前に、70～140マイクロメートルの範囲内の厚さを有した。物品を20～120の範囲内の温度に設定したキャストホイール上でクエンチした。次に、物品をロール上に巻いた。

## 【 0 1 9 6 】

## 延伸

微多孔性物品を縦方向及び横断方向に延伸した。物品を鋼棒を使用して延伸し、10パーセント～500パーセントの範囲内で延伸した。物品を鋼棒間に配置して、その形状を固定した後、炉内で50～140の範囲内の温度で少なくとも0.5分間アニールした。

## 【 0 1 9 7 】

## 非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤除去

微多孔性物品の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を、溶媒抽出により除去した。微多孔性物品をトルエン中に約12時間沈めて、少なくとも一部の非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を抽出した。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の除去は、微多孔性物品の延伸前又は延伸後に行ってもよい。

## 【 0 1 9 8 】

## 実施例1～20及び比較例1 ( C E 1 )

半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び核剤材料の成分を含む初期組成物を、20mm二軸スクリュウ溶融押出機（商品名KZW20TW-90MGで日本、東京のTechnovel Corporationから市販されている）に加えて、成分を加熱し、混合した。半結晶性ポリ乳酸材料を、約2～3kg/時間の速度で乾燥供給ホッパーを介して加えた。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を、0.1～2kg/時間の速度で液体供給装置を介して加えた。核剤を、約0.01～0.05kg/時間の速度で固体供給装置を介して加えた。成分を二軸スクリュウ押出機に加え、同押出機は第一ゾーン温度200、及び第二ゾーン温度160にてスクリュウ速度500rpmで作動させた。二軸スクリュウ押出機は、実施例20においては、スクリュウ速度125rpmで作動させた。溶融押出機の押出位置に、350mm×0.5mmの寸法を有するスロットダイ（日本、大阪のResearch Laboratory Plastics Technology Co., LTDから市販されている）を備え付けた。

## 【 0 1 9 9 】

半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び核剤を、押出機的第一ゾーン内で半結晶性ポリ乳酸材料の融点を超え、少なくとも200の温度まで、混合及び加熱し、押出機第二ゾーン内で更に160で混合して、溶融ブレンド組成物を形成した。溶融押出機の押出口のスロットダイを、140～200の範囲内の温度に設定した。溶融ブレンド組成物を、スロットダイを通して押し出して、60マイクロメートル～150マイクロメートルの範囲内の厚さを有する物品（例えば、フィルム）を形成した。フィルムを20～95の温度を有するキャストホイールに接触させて直ちにクエンチした。冷却したキャストホイールを二軸スクリュウ押出機のスロットダイの下方に配置した。キャストホイールから、フィルムを所望により約2.0m/分の速度でロール上に巻いた。実施例1～20及びC E 1において、フィルムは、延伸され、又は洗浄されて非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の一部が除去され、又はそれらの組み合わせにより微多孔性物品が形成された。フィルムのいくつかは、横断方向（C D）及び縦方向（M D）に延伸された。

## 【 0 2 0 0 】

表1及び表2に、実施例1～20及び比較例1の初期組成物に関する材料と、それらの対応する加工条件を列挙する。実施例7においては、フィルムを最初に延伸した後、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の一部を除去した。実施例15のフィルムは延伸されず、

10

20

30

40

50

非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤は除去された。比較例 1 のフィルム（核剤なし）は、延伸中に破れた。

【 0 2 0 1 】

【 表 1 】

表 1 : 微多孔性物品の初期組成物 (質量パーセント (wt. %))

サンプル 番号	PLA (wt. %)	希釈剤 I (wt. %)	希釈剤 II (wt. %)	希釈剤 III (wt. %)	希釈剤 IV (wt. %)	核剤 I (wt. %)	核形成薬剤 II (wt. %)	核剤 III (wt. %)
1	59.4	39.6				1.0		
2	59.4	39.6					1.0	
3	59.4	39.6					1.0	
4	59.4		39.6				1.0	
5	59.4		39.6				1.0	
6	59.4		39.6				1.0	
7	59.4			39.6			1.0	
8	59.4			39.6			1.0	
9	60			40			1.0	
10	59.4			39.6			1.0	
11	64.4		34.6				1.0	
12	64.4		34.6				1.0	
13	54.5		44.6				1.0	
14	59.4				39.6		1.0	
15	59.4				39.6		1.0	
16	39.6		59.4				1.0	
17	59.7		39.8				0.5	
18	59.7		39.8				0.5	
19	59.4			39.6			1.0	
20	54.9		42.5					2.6
CE1	60		40					

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

## 【表 2】

表 2：微多孔性物品の加工パラメータ

サンプル 番号	冷却温度 (°C) (キャストホイール)	延伸温度 (°C)	MD×CD (パーセント)	希釈剤 除去
1	70	20	220×220	なし
2	80	60	150×150	なし
3	80	60	200×200	なし
4	60	60	150×150	なし
5	60	60	200×200	なし
6	80	60	150×150	なし
7	30	60	150×150	あり
8	80	60	150×150	なし
9	30	60	150×150	なし
10	80	60	200×200	なし
11	60	60	150×150	なし
12	60	80	180×180	なし
13	80	60	140×140	なし
14	60	60	150×150	なし
15	60	80	180×180	なし
16	60	----	-----	あり
17	40	60	150×150	なし
18	40	60	180×180	なし
19	30	60	150×150	なし
20	60	60	175×1	なし
CE1	60	60	150×150 (フィルムの破れ)	なし

10

20

30

## 【0203】

表 3 に、微多孔性物品の厚さ、相分離の発生、水及び油吸収の結果、並びに多孔性 (Gurley) 試験結果を列挙する。実施例 1 ~ 20 及び比較例 1 の疎水性 / 親水性特性を、表 3 に示す。フィルムの相分離は、不透明又は半透明フィルムにより測定した。油及び水吸収等級は、表 3 に列挙される。

## 【0204】

【表 3】

表 3：微多孔性物品の特性

サンプル 番号	厚さ (マイクロメートル)	相分離 (あり/なし)	油吸収	水吸収	多孔性 (Gurley) (秒)
1	45	あり	良好	不良	6000
2	65	あり	良好	不良	550
3	35	あり	良好	不良	190
4	80	あり	非常によい	非常によい	51
5	60	あり	非常によい	不良	27
6	80	あり	良好	不良	141
7	65	あり	非常によい	不良	730
8	65	あり	良好	不良	3100
9	65	なし	不良	未分析	なし
10	45	あり	非常によい	不良	1100
11	65	あり	非常によい	不良	1200
12	60	あり	非常によい	不良	340
13	65	あり	非常によい	不良	330
14	75	あり	非常によい	不良	230
15	55	あり	非常によい	不良	36
16	90	あり	非常によい	不良	650
17	55	あり	非常によい	非常によい	130
18	45	あり	非常によい	良好	63
19	65	なし	不良	未分析	なし
20	100	あり	良好	不良	230
CE1	未分析	未分析	未分析	未分析	未分析

## 【0205】

実施例 21～28 及び比較例 2 (CE2)

半結晶性ポリ乳酸材料、非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤 (ATBC)、核剤、抗菌成分、及び賦活剤の成分を含む初期組成物を、20mm二軸スクリー溶解押出機 (商品名 KZW20TW-90MG で日本、東京の Technovel Corporation から市販) に加えて、成分を加熱及び混合した。半結晶性ポリ乳酸材料を、約 2～3 kg/時間の速度で乾燥供給ホッパーを介して加えた。非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を、0.1～2 kg/時間の速度で液体供給装置を介して加えた。核剤 (PPA-Zn) を、約 0.01～0.05 kg/時間の速度で固体供給装置を介して加えた。抗菌成分及び賦活剤を、0.01～2 kg/時間の速度で液体供給装置を介して独立して加えた。実施例 21～28 においては、成分を二軸スクリー押出機に加え、同押出機は第一ゾーン温度 200、及び第二ゾーン温度 160 にてスクリー速度 500 rpm で作動され

た。溶融押出機の押出位置に、350mm×0.5mmの寸法を有するスロットダイ（日本、大阪のResearch Laboratory Plastics Technology Co., LTDから市販）を備え付けた。溶融押出機の押出口のスロットダイを、160 の温度に設定した。溶融ブレンド組成物を、スロットダイを通して押し出して、45マイクロメートル～150マイクロメートルの範囲内の厚さを有する物品（例えば、フィルム）を形成した。フィルムを60 ～95 の温度を有するキャストホイールに接触させて直ちにクエンチした。冷却したキャストホイールを二軸スクリーン押出機のスロットダイの下方に配置した。キャストホイールから、フィルムを場合により約2.0m/分の速度でロール上に巻いた。実施例22～23及び実施例25～28においては、フィルムをバッチ延伸機内で縦方向及び横（横断）方向（CD）に同時に伸長した。延伸条件（例えば、延伸温度、両方向に関する延伸速度）を表5に示す。延伸した物品を鋼枠間に配置して、形状を設定（固定）した後、形状を対流式オーブン内で、延伸温度と同様の温度で約1分間アニールした。

10

【0206】

表4に、実施例21～28の初期組成物に関する材料を列挙し、表5に、それらの対応する加工条件を列挙する。比較例2（CE2）は、ポリエステルテレフタレートフィルム（PET；厚さ-100マイクロメートル）（Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee）である。

【0207】

【表4】

20

表4：抗菌微多孔性物品の初期組成物

サンプル 番号	PLA (wt. %)	希釈剤 (wt. %)	抗菌成分 (wt. %)	賦活剤 (wt. %)	核剤 (wt. %)
21	62.5	28.125	4.6875	4.6875	1
22	62.5	28.125	4.6875	4.6875	1
23	62.5	28.125	4.6875	4.6875	1
24	65	26.25	3.75	3.75	1
25	65	26.25	3.75	3.75	1
26	65	26.25	3.75	3.75	1
27	65	26.25	3.75	3.75	1
28	65	26.25	3.75	3.75	1

30

【0208】



## 【表 5】

表 5：抗菌微多孔性物品加工パラメータ

サンプル 番号	冷却温度 (°C) (キャストホイール)	延伸温度 (°C)	MD×CD (パーセント)
2 1	7 5	—	—
2 2	7 5	7 0	1 5 0×1 5 0
2 3	8 5	7 0	1 5 0×1 5 0
2 4	6 0	—	—
2 5	6 0	7 0	1 5 0×1 5 0
2 6	6 0	7 0	1 8 0×1 8 0
2 7	6 0	7 0	2 0 0×2 0 0
2 8	7 0	7 0	1 5 0×1 5 0

10

## 【0 2 0 9】

表 6 に、抗菌微多孔性物品の厚さ、相分離の発生、水及び油吸収の結果、並びに多孔性 (Gurley) 試験結果を列挙する。フィルムの相分離は、フィルムが不透明であったか、又は半透明であったかによって決定した。油及び水吸収等級は表 6 に列挙される。

20

## 【0 2 1 0】

## 【表 6】

表 6：抗菌微多孔性物品の特性

サンプル 番号	厚さ (マイクロメートル)	相分離 (あり／なし)	油吸収	多孔性 (Gurley) (秒)
2 1	9 8	あり	—	—
2 2	9 1	あり	非常によい	1 7 3
2 3	8 1	あり	良好	3 0 3 5
2 4	8 7	あり	—	—
2 5	8 0	あり	非常によい	1 4 5
2 6	5 0	あり	非常によい	2 5
2 7	5 5	あり	非常によい	2 7
2 8	7 2	あり	非常によい	1 8 3
C E 2	未分析	未分析	未分析	未分析

30

## 【0 2 1 1】

表 7 及び表 8 に、C E 2 及び実施例 2 1 ~ 2 8 の抗菌微多孔性物品に関する抗菌試験の結果を列挙する。実施例 2 1 ~ 2 8 及び C E 2 を、日本工業規格試験番号 J I S Z 2 8 0 1 : 2 0 0 0 ( ( 抗菌製品 - 抗菌活性に関する試験及び抗菌効果 ) - 英語版発行 2 0 0 1 - 0 8 ) に従って、抗菌活性に関して試験した。グラム陽性菌 ( 黄色ブドウ球菌 A T C C # 6 5 3 8 ; A T C C , W a s h i n g t o n , D C ) 及びグラム陰性菌 ( 緑膿菌 A T C C # 9 0 2 7 ; A T C C , W a s h i n g t o n , D C ) を実施例 2 1 ~ 2 8 及び C E 2 に導入した。表 7 及び表 8 に示した実施例 2 1 ~ 2 8 は、抗菌活性及び効果を示す。

40

## 【0 2 1 2】

【表 7】

表 7：黄色ブドウ球菌（Staphylococcus）を用いた抗菌微多孔性物品試験

サンプル 番号	CFU/mL	SD CFU/mL	CFU/サンプル	SD CFU/サンプル	抗菌活性 (R) *
t = 0	6 9 0 0 0	— —	6 9 0 0 0 0	— — —	— — —
2 1	< 1 0	0	< 1 0 0	0	4. 0
2 2	< 1 0	0	< 1 0 0	0	4. 0
2 3	1 0	7	1 0 0	7 0	4. 0
2 4	< 1 0	0	< 1 0 0	0	4. 0
2 5	2 5	3 5	2 5 0	3 5 4	3. 6
2 8	< 1 0	0	< 1 0 0	0	4. 0
C E 2	9 1 5 0 0	6 5 7 6 1	9 1 5 0 0 0	6 5 7 6 0 9	— — —

\* Log減少対 t = 0

【 0 2 1 3 】

【表 8】

表 8：緑膿菌を用いた抗菌微多孔性物品試験

サンプル 番号	CFU/mL	SD CFU/mL	CFU/サンプル	SD CFU/サンプル	抗菌活性 (R) *
t = 0	7 3 0 0 0	— — —	7 3 0 0 0 0	— — —	— — —
2 1	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
2 2	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
2 3	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
2 4	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
2 5	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
2 8	< 1 0	0	< 1 0 0	0	5. 5
C E 2	3 4 0 0 0 0 0	1 2 7 2 7 9 2	3 4 0 0 0 0 0 0	1 2 7 2 7 9 2 2	— — —

\* Log減少対 t = 0

【 0 2 1 4 】

本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく本開示の様々な修正形態及び変更形態が、当業者には、明らかとなる。また、本開示は、本明細書に記載した例示的な要素に限定されないことが理解されるべきである。本発明の実施態様の一部を以下に列記する。

【 1 】

微多孔性物品の形成方法であって、前記方法は、

( a ) 半結晶性ポリ乳酸材料、

( b ) 非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤、及び

( c ) 核剤、

を含む初期組成物を調製する工程と、

前記初期組成物を少なくとも前記半結晶性ポリ乳酸材料の融点まで加熱して熔融ブレンド組成物を形成する工程であって、前記半結晶性ポリ乳酸材料及び非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が単一液相を形成し、前記核剤が前記単一液相に均一に分散される又は溶解される、工程と、

前記熔融ブレンド組成物が、( a ) 半結晶性ポリ乳酸材料マトリックスと、前記半結晶性ポリ乳酸材料マトリックス全体に分散した前記核剤とを含む第一の相、及び( b ) 前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む第二の相、を含む 2 つの連続相を有する組成物

に相分離するのに十分な温度に、前記溶融ブレンド組成物を冷却する工程と、

少なくとも一方向での前記組成物の延伸により、前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈物の少なくとも一部の除去により、又はそれらの組み合わせにより、相互接続した微小孔の網状組織を形成する工程と、を含む、方法。

[ 2 ]

前記相互接続した微小孔の網状組織を形成する工程が、少なくとも一方向での前記組成物の延伸の後に、前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の除去を含む、[ 1 ]に記載の方法。

[ 3 ]

前記相互接続した微小孔の網状組織を形成する工程が、前記冷却する工程の後で少なくとも一方向での前記組成物の延伸の前に、前記組成物からの前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の少なくとも一部の除去を含む、[ 1 ]に記載の方法。

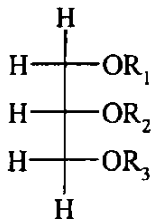
[ 4 ]

前記半結晶性ポリ乳酸材料が、ポリ(D-乳酸)、ポリ(L-乳酸)、ポリ(D, L-乳酸)、D, L-乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、又はそれらの組み合わせを含む、[ 1 ] ~ [ 3 ]のいずれか一つに記載の方法。

[ 5 ]

前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が次式：

【化 1】



であり、

式中、

$R_1$  は 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアシルを含み、

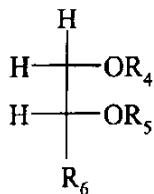
$R_2$  は水素、又は 2 ~ 6 個の炭素原子を有するアシルを含み、

$R_3$  は水素、又は 2 ~ 6 個の炭素原子を有するアシルを含む、[ 1 ] ~ [ 4 ]のいずれか一つに記載の方法。

[ 6 ]

前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が次式：

【化 2】



であり、

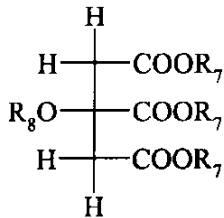
式中、

$R_4$  は 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアシルを含み、

R<sub>5</sub> は水素、又は 2 ～ 6 個の炭素原子を有するアシルを含み、  
R<sub>6</sub> は 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキルを含む、[ 1 ] ～ [ 4 ] のいずれか一つに  
記載の方法。

[ 7 ]

前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤が、次式：  
【化 3】



10

であり、  
式中、

R<sub>7</sub> は独立して水素、又は 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキルを含み、  
R<sub>8</sub> は 2 ～ 5 個の炭素原子を有するアシルを含む、[ 1 ] ～ [ 4 ] のいずれか一つに記  
載の方法。

20

[ 8 ]

前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の沸点が、少なくとも前記半結晶性ポリ乳酸材  
料の融点と等しい、[ 1 ] ～ [ 7 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 9 ]

前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の初期量の 10 質量パーセント未満が、前記ブ  
ロセスの前記加熱する工程中に失われる、[ 1 ] ～ [ 8 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 10 ]

前記核剤が、銅フタロシアニン、フェニルホスホン酸亜鉛、タルク、粘土、雲母、ポリ  
L - 乳酸とポリ D - 乳酸とのステレオコンプレックス、イソタクチックポリプロピレン、  
又はそれらの組み合わせを含む、[ 1 ] ～ [ 9 ] のいずれか一つに記載の方法。

30

[ 11 ]

前記核剤が、前記半結晶性ポリ乳酸材料の前記融点以上の融点を有する、[ 1 ] ～ [ 1  
0 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 12 ]

前記初期組成物の前記半結晶性ポリ乳酸材料の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準  
として 40 ～ 80 質量パーセントの範囲内にある、[ 1 ] ～ [ 11 ] のいずれか一つに記  
載の方法。

[ 13 ]

前記初期組成物の前記非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤の濃度が、前記初期組成物の  
総質量を基準として 20 ～ 60 質量パーセントの範囲内にある、[ 1 ] ～ [ 11 ] のいづ  
れか一つに記載の方法。

40

[ 14 ]

前記初期組成物の前記核剤の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準として 0 . 01 ～  
10 質量パーセントの範囲内にある、[ 1 ] ～ [ 11 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 15 ]

前記初期組成物の前記半結晶性ポリ乳酸材料の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準  
として 40 ～ 80 質量パーセントの範囲内にあり、前記初期組成物の前記非ポリマー性脂  
肪族エステル希釈剤の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準として 20 ～ 60 質量パー  
セントの範囲内にあり、前記初期組成物の前記核剤の濃度が、前記初期組成物の総質量を

50

基準として 0.01 ~ 10 質量パーセントの範囲内にある、[ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 16 ]

前記延伸が、2 方向で行われる、[ 1 ] ~ [ 15 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 17 ]

前記延伸が、前記組成物の未延伸寸法の 10 ~ 500 パーセントの範囲内で行われる、[ 1 ] ~ [ 16 ] のいずれか一つに記載の方法。

[ 18 ]

2 つの連続相を有する組成物であって、

( a ) 40 ~ 80 質量パーセントの半結晶性ポリ乳酸材料と、0.01 ~ 10 質量パーセントの核剤とを含む第一の相であって、前記半結晶性ポリ乳酸材料の前記質量パーセント及び前記核剤の前記質量パーセントは、独立して前記組成物の総質量を基準とする、第一の相、並びに

( b ) 前記組成物の総質量を基準として 20 ~ 60 質量パーセントの非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む、第二の相、を含み、

前記第一の相が少なくとも部分的に前記第二の相により包囲されている、組成物。

[ 19 ]

半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、及び場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む微多孔性物品であって、前記微多孔性物品が相互接続した微小孔の網状組織を有し、前記微多孔性物品が、多数の離間した球粒半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられ、隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインが、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている、微多孔性物品。

[ 20 ]

前記初期組成物を調製する工程が、抗菌成分を更に含む、[ 1 ] に記載の方法。

[ 21 ]

前記抗菌成分が、グリセロール又はプロピレングリコールである、[ 20 ] に記載の方法。

[ 22 ]

前記抗菌成分の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準として 5 質量パーセント以下である、[ 20 ] に記載の方法。

[ 23 ]

前記初期組成物を調製する工程が、賦活剤を更に含む、[ 20 ] に記載の方法。

[ 24 ]

前記賦活剤の濃度が、前記初期組成物の総質量を基準として 5 質量パーセント以下である、[ 23 ] に記載の方法。

[ 25 ]

半結晶性ポリ乳酸材料、核剤、抗菌成分、及び場合により非ポリマー性脂肪族エステル希釈剤を含む抗菌微多孔性物品であって、前記抗菌微多孔性物品が相互接続した微小孔の網状組織を有し、前記抗菌微多孔性物品が、多数の離間した球粒半結晶性ポリ乳酸材料ドメインにより特徴付けられ、隣接する半結晶性ポリ乳酸材料ドメインが、ポリ乳酸材料を含む複数のフィブリルにより互いに接続されている、抗菌微多孔性物品。

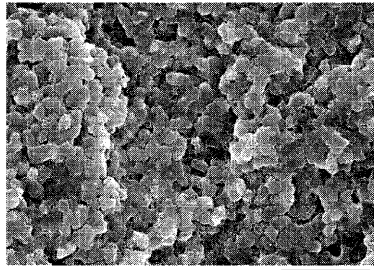
10

20

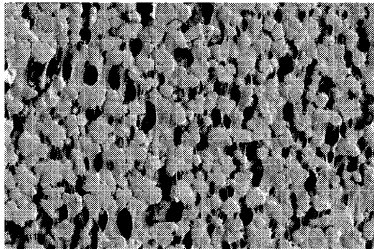
30

40

【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

---

フロントページの続き

- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (74)代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊
- (74)代理人 100173107  
弁理士 胡田 尚則
- (72)発明者 櫻井 愛三  
東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号
- (72)発明者 齋藤 加奈  
東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号
- (72)発明者 鳥海 尚之  
東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号
- (72)発明者 モロジンスキ, ジェイムズ エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 シュミット, マシュー ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開2002-264967(JP, A)  
特開平08-027296(JP, A)  
特開平11-199692(JP, A)  
特表2007-516322(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J9/00~9/42