



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0141870
(43) 공개일자 2016년12월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29D 7/01 (2006.01) B29C 55/02 (2006.01)
B29C 71/00 (2006.01) B65D 81/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29D 7/01 (2013.01)
B29C 55/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7033387(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년06월10일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2010-7028836
원출원일자(국제) 2009년06월10일
심사청구일자 2014년06월09일
- (85) 번역문제출일자 2016년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/001459
- (87) 국제공개번호 WO 2009/150424
국제공개일자 2009년12월17일
- (30) 우선권주장
0810719.5 2008년06월11일 영국(GB)

- (71) 출원인
듀폰 테이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자 730
- (72) 발명자
로빈슨, 줄리안, 닐.
영국 티에스9 6케이에이치 노스 요크셔 이스비 로
우 이스비 커티지스 1
에베슨, 로버트, 더블유.
영국 티에스15 9유제트 클리블랜드 암 워털 클로
스 11
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 1 항

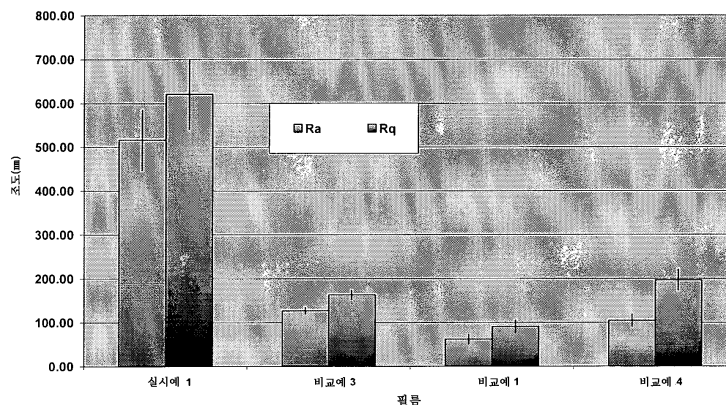
(54) 발명의 명칭 **항균 중합체 필름 및 그 필름의 제조 방법**

(57) 요약

제1 중합체 물질의 제1층 및 제2 중합체 물질의 제2층을 포함하는 중합체 기판 층을 공압출하는 단계(이때, 상기 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)은 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮음); 공압출된 기판을 제1 방향으로 연신하는 단계; 임의로는 기판 층을 제2의 직각 방향으로 연신하는 단계; 제2 중합체 층의 표면에 미립자 항균 화합물 및 액체 부형제, 및 바람직하게는 또한 계면활성제를 포함하는 조성물을 배치하는 단계; 연신된 필름을 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)보다 높고 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮은 온도에서 열고정하는 단계를 포함하며(이때, 조성물을 공압출 단계 이후에, 그러나 열고정 단계 이전에 제2 중합체 층에 적용함), 최종 필름에서 상기 제2층이 상기 항균 화합물을 제2층의 상기 중합체 물질의 약 1 내지 약 80 중량%의 양으로 포함하도록 하는 것인, 항균 중합체 필름의 제조 방법이 기술되어 있다. 항균 필름도 또한 기술되어 있다.

대표도 - 도1

평균 조도



(52) CPC특허분류

B29C 71/00 (2013.01)

B65D 81/28 (2013.01)

(72) 발명자

라코스, 칼

영국 디엘1 4알큐 달링톤 워렌 클로스 넘버 2

브라운, 데이빗

영국 티에스14 7에이티 귀스보러 바이랜드 클로스

15

사이폰즈, 재키

영국 티에스9 7에이에이치 노스 요크셔 스톡슬리
커크비-인-클리블랜드 처치 힐 커티지스 1

스티폰슨, 데이비, 에이.

영국 티에스22 5엔에이 클리블랜드 빌링햄 샌디 레
인 더 로지

명세서

청구범위

청구항 1

다양한 용도에서 항균 표면을 제공하기 위한 항균 중합체 필름의 용도.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 항균 특성을 갖는 중합체 필름의 제조는 널리 알려져 있다. 이러한 필름은, 예를 들어 의료 및 음식 공급 환경에서 항균 표면의 제공에 유용하다. 항균 특성은 항균제를 사용하여 주어진다. 이러한 필름의 제조는 전형적으로 중합체 매트릭스 내에 또는 하나 이상의 표면(들) 위에 코팅물로서 항균제를 배치함을 포함한다. 바람직하게는, 항균제는 상이한 미생물에 걸쳐 광범위한 스펙트럼의 활성 및 더 고등 유기체에 대하여 낮은 독성 프로필을 가져야 한다. 금속 이온, 특히 은 이온은 오랫동안 항진균, 항세균 및 항조류 활성을 나타내는 것으로 알려져 왔다(이후 항균 활성으로 부름). 최근에, 예를 들어 US-5441717호, JP-A-3/83905호 및 US-5296238호에 개시된 바와 같이, 지르코늄 포스페이트상에 지지된 항균 금속 이온을 사용하는 것이 제안되었다. US-5556699호에는 식품 포장 및 의료 장비에 유용한, 특히 PVC, 폴리올레핀, 폴리에스테르 및/또는 폴리비닐 알콜 층을 포함하는 공압출 또는 적층 필름에서의 제올라이트 항세균제의 용도가 개시되어 있다. US-5639466호에는 중합체 기관상에 두께 5 μm 이상의 층으로서 코팅된, (a) 락타이드 또는 락트산 올리고머 5 내지 40%; (b) 유기 가소화제 0 내지 20%; 및 (c) 락트산 중합체 또는 공중합체 60 내지 95%의 항세균 조성물을 포함하는 포장 필름이 개시되어 있다. EP-A-0846418호에는 식품 포장에 사용하기에 적합한, 무기 및/또는 유기 항세균제 및 친수성 물질을 포함하는 항세균 필름이 개시되어 있다.

[0003] WO-2004/063254-A호에는 중합체 기관 층 및 그의 표면에 항균 화합물을 포함하는 중합체성 코팅물을 포함하는 항균 중합체 필름이 개시되어 있는데, 이때 중합체성 코팅물은 또한 열밀봉성 및/또는 장벽 특성을 제공한다.

[0004] WO-2006/000755-A호에는 은-함유 항균 화합물 0.05 내지 0.7 중량%를 함유하는 중합체성 기관 층을 포함하는 항균 중합체 필름이 개시되어 있다. 항균 화합물은 바람직하게는 중합 이후 및 필름 형성 이전에 기관 중합체에 첨가된다.

[0005] 더 큰 항균 효능을 갖는 항균 필름을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 항균제는 비교적 비싸서, 소비자는 일반적으로 항균 효능과 비용 사이에서 균형을 잡아야 한다. 주어진 항균 효능에 비해서 더 경제적인 항균 필름, 또는 주어진 비용에 비해서 더 큰 항균 효능을 갖는 필름을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 항균 필름은 항균제가 없는 필름과 비교할 만한 우수한 광학 특성, 예를 들어 낮은 탁도 및 높은 광택도를 나타내는 것이 바람직하다.

[0006] 또한, 항균 필름은 항균 활성이 시간에 걸쳐 보유된다는 점에서 우수한 내구성을 나타내는 것이 바람직하다. 종래 기술의 항균 필름에서, 항균제는 손실되거나 필름의 표면에서 마모되는 경향이 있고, 이는 특히 항균제가 미립자 형태인 종래 기술의 필름에 있어서 문제이다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은 항균 활성을 최대화하기 위하여 항균제가 필름의 표면 근처에 존재하는 것이 여전히 바람직함을 관측하였다. 본 발명의 특정 목적 중 하나는 상기 균형 문제를 해결하고 우수한 최초 항균 활성 및 시간에 따른 항균 활성의 우수한 보유를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 하나의 목적은 미립자 항균제의 개선된 내마모성을 나타내는 미립자 항균제를 함유하는 항균 필름을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 목적은 하나 이상의 기술한 문제들을 다루는 항균 필름을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명에 따르면, (a) 제1 중합체 물질의 제1층 및 제2 중합체 물질의 제2층을 포함하는 중합체 기관 층을 공압출하는 단계(이때, 상기 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)은 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮음); (b) 공압출된 기관을 제1 방향으로 연신하는 단계; (c) 임의로는 기관 층을 제2의 직각 방향으로 연신하는 단계; (d) 제2 중합체 층의 표면에 미립자 항균 화합물 및 액체 부형제, 및 바람직하게는 또한 계면활성제를 포함하는 조성물을 배치하는 단계; (e) 연신된 필름을 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)보다 높고 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮은 온도에서 열고정하는 단계를 포함하며(이때, 단계 (d)는 단계 (b) 이전이거나, 단계 (b)와 (c) 사이이거나, 단계 (c) 이후이고 단계 (e) 이전임), 최종 필름에서 상기 제2층이 상기 항균 화합물을 제2층의 상기 중합체 물질의 약 1 내지 약 80 중량%의 양으로 포함하도록 하는 것인, 항균 중합체 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0009] 본 발명자들은 필름을 제조하는 동안 공압출된 필름에 미립자 항균 화합물을 적용하면 공압출된 필름을 제조하는데 사용되는 중합체 물질에 항균 화합물을 혼입하는 것보다 예상외로 더 큰 항균 활성을 제공함을 발견하였다. 또한, 이 신규한 제조 방법에 의해 필름 표면에 항균 화합물의 보유가 가능하다.

[0010] 본 발명의 또 하나의 양상에 따르면, 제1 중합체 물질의 제1층 및 제2 중합체 물질의 제2층을 포함하는 공압출된, 연신되고 열고정된 중합체 기관 층을 포함하는 항균 중합체 필름이 제공되고, 이때 (i) 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)은 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮고; (ii) 제2층은 미립자 항균 화합물을 제2층의 중합체 물질의 약 1 내지 약 80 중량%의 양으로 포함하고, 항균 화합물은 공압출된 필름을 열고정하기 전에 액체 부형제에 의해 제2층의 노출된 표면에 적용된다.

[0011] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 제1 중합체 물질의 제1층 및 제2 중합체 물질의 제2층을 포함하는 공압출된 중합체 기관 층을 포함하는 항균 중합체 필름이 제공되고, 이때 (i) 제2 중합체 물질의 결정질 용점(T_M2)은 제1 중합체 물질의 결정질 용점(T_M1)보다 낮고; (ii) 제2층은 미립자 항균 화합물을 제2층의 중합체 물질의 약 1 내지 약 80 중량%의 양으로 포함하고; (iii) 제2층의 노출된 표면은 표면적 지수가 1.10 이상이고/이상이거나 평균 표면 기울기가 6° 이상이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 내지 3은 본 발명에 따른 필름 및 비교예의 필름의 표면 조도 특징을 본원에 기술된 시험을 사용하여 측정된 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본원에 사용된 바와 같이, "항균"이란 용어는 미생물 집단, 특히 에스케리치아 콜리(*Escherichia coli*) 및/또는 메티실린-내성 스태필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) (MRSA; 다제내성 스태필로코쿠스 아우레우스로도 부름)에서 살균 활성 또는 미생물 성장 저해를 뜻한다. 본원에 사용된 바와 같이, "항균"이란 용어는 미생물 집단에서 24시간 후에 측정하였을 때 대조군에 비하여 로그 감소가 3보다 크고, 바람직하게는 4보다 크고, 더 바람직하게는 5보다 큼을 뜻한다. 바람직한 실시양태에서, "항균"이란 용어는 미생물 집단에서 12시간 후에, 바람직하게는 6시간 후에, 더 바람직하게는 3시간 후에 측정하였을 때 대조군에 비하여 로그 감소가 3보다 크고, 바람직하게는 4보다 크고, 더 바람직하게는 5보다 큼을 뜻한다. 본원에 개시된 필름은 미생물 집단의 더 큰 로그 감소 및/또는 더 빠른 사멸 속도를 나타낸다는 점에서 현재 상업적으로 입수가능한 항균 필름에 비하여 개선을 나타낸다. 본원에서 항균 활성은 후술되는 JIS Z 2801:2000의 "표준 방법"에 따라, 바람직하게는 후술되는 JIS Z 2801:2000의 "시나리오 방법"의 더 도전적인 조건에 따라 측정된다.

[0014] 항균제는 무기 또는 유기 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0015] 본원에 사용되는 "무기 항균제"란 용어는 항균 특성을 갖는 은, 아연, 구리 등과 같은 금속 또는 금속 이온을 함유하는 무기 화합물의 총칭이다. 금속-함유 중은 실리카 또는 유사 금속 산화물, 제올라이트, 합성 제올라이트, 지르코늄 포스페이트, 칼슘 포스페이트, 칼슘 아연 포스페이트, 세라믹, 가용성 유리 분말, 알루미늄 실리콘, 티타늄 제올라이트, 아파타이트, 칼슘 카르보네이트 등과 같은 무기 물질에 지지될 수 있다. 다른 금속-함유 항균 화합물은 수은 아세테이트 및 유기아연 화합물을 포함한다.

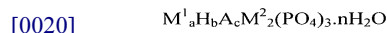
[0016] 고체 유기 항균제로는 2-브로모-2-니트로프로판-1,3-디올(예를 들어, 미국 일리노이주 버팔로 그로브 소재의 앵거스 케미컬 컴퍼니(Angus Chemical Co.)에 의해 제조된 캔가드(Canguard) RTM 409); 3,5-디메틸테트라히드로-

1,3,5-2H-티아진-2-티온(예를 들어, 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 크리아노바 인코포레이티드(Creanova, Inc.)에 의해 제조된 누오셉트(Nuosept) RTMS, 또는 미국 뉴저지주 웨스트 하노버 소재의 트로이 케미컬 코포레이션(Troy Chemical Corp.)에 의해 제조된 트로이산(Troysan) RTM 142); N-(트리클로로메틸)-티오프탈이미드(예를 들어, 크리아노바 인코포레이티드에 의해 제조된 핑지트롤(Fungitrol) RTM 11); 부틸-p-히드록시-벤조에이트(예를 들어, 미국 뉴저지주 어퍼 새들 리버 소재의 인터내셔널 소어싱 인코포레이티드(International Sourcing Inc.)에 의해 제조된 부틸 파라벤스(Butyl Parabens) RTM); 디요오도메틸-p-톨리술폰(예를 들어, 앵거스 케미컬 컴퍼니에 의해 제조된 아미컬(Amicol) RTM WP); 및 테트라클로로이소프탈로니트릴(예를 들어, 크리아노바 인코포레이티드에 의해 제조된 누오사이드(Nuocide) RTM 960)이 있다.

[0017] 금속-함유 항균제에 관하여, 은-함유 제제가 특히 바람직하다. 항균 용도를 위한 은의 공급원으로는 금속 은, 은 염, 및 은을 함유하는 유기 화합물이 있다. 은 염으로는 은 카르보네이트, 은 술페이트, 은 니트레이트, 은 아세테이트, 은 벤조에이트, 은 클로라이드, 은 플루오라이드, 은 요오테이트, 은 요오다이드, 은 락테이트, 은 니트레이트, 은 옥사이드 및 은 포스페이트가 있다. 은을 함유하는 유기 화합물의 예로는, 은 아세틸아세토네이트, 은 네오테카노에이트 및 은 에틸렌디아민테트라아세테이트가 있을 수 있다. 은을 함유하는 제올라이트(예를 들어, 미국 매사추세츠주 웨이크필드 소재의 에이지이온.티엠. 테크 엘엘씨(AgION.TM. Tech. L.L.C.)에 의해 제조된, Ag(I)로서 은 2.5%를 함유하는 AJ10D)가 특히 유용하다. 제올라이트는 중합체 매트릭스에 들어 있을 경우 더 고등의 유기체에 해를 끼치지 않고 미생물을 사멸 및 저해하는데 효과적인 속도 및 농도로 은 이온을 제공할 수 있기 때문에 유용하다.

[0018] 바람직한 실시양태에서, 항균 화합물은 US-5441717호 또는 US-5296238호에 개시된 것 중에서 선택된다. 바람직하게는, 항균 화합물은 하기 화학식 I을 갖는다:

[0019] <화학식 I>



[0021] 상기 식에서,

[0022] M^1 은 은, 구리, 아연, 주석, 수은, 납, 철, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 안티몬, 비스무스, 바륨, 카드뮴 및 크롬 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 이온이고;

[0023] A는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온 중에서 선택되는 1종 이상의 이온이고;

[0024] M^2 는 4가 금속 이온이고;

[0025] $(ka+b+mc)$ 가 1이도록 a 및 b는 양수이고 c는 0 또는 양수이고;

[0026] k는 금속 M^1 의 원자가이고;

[0027] m은 금속 A의 원자가이고;

[0028] $0 \leq n \leq 6$ 이다.

[0029] 바람직하게는, M^1 은 은이고, 항균 화합물은 하기 화학식 II를 갖는다.

[0030] <화학식 II>



[0032] 상기 식에서,

[0033] A는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온 중에서 선택되는 1종 이상의 이온이고;

[0034] M은 4가 금속 이온이고;

[0035] $(a+b+mc)$ 가 1이도록 a, b 및 c는 양수이고;

[0036] m은 금속 A의 원자가이고;

[0037] $0 \leq n \leq 6$ 이다.

- [0038] 화학식 I의 항균 화합물은 US-5441717호 또는 US-5296238호에 기술된 방법에 따라 제조될 수 있다. 항균 은 이온은 지르코늄 포스페이트에 지지되어 있다. 금속 A는 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택되고, 바람직하게는 나트륨이다. 금속 M은 바람직하게는 지르코늄, 티타늄 및 주석 중에서 선택되고, 바람직하게는 지르코늄 및 티타늄 중에서 선택되고, 바람직하게는 지르코늄이다.
- [0039] 변수 "a"의 값은 바람직하게는 0.001 이상, 더 바람직하게는 0.01 이상, 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.5, 더 바람직하게는 0.10 내지 0.30이다. 하나의 실시양태에서, 변수 "a"의 값은 0.4 내지 0.5 또는 0.15 내지 0.25, 바람직하게는 0.4 내지 0.5이다.
- [0040] 변수 "b"의 값은 바람직하게는 0.2 이상, 더 바람직하게는 0.2 내지 0.7, 더 바람직하게는 0.2 내지 0.60이다. 하나의 실시양태에서, 변수 "b"의 값은 0.2 내지 0.3이다.
- [0041] 하나의 실시양태에서, 항균 화합물은 $Ag_{0.18}Na_{0.57}H_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ 및 $Ag_{0.46}Na_{0.29}H_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ 중에서 선택된다.
- [0042] 무기 항균제의 다른 구체적인 예는 노바론(Novaron)(도아고세이 컴퍼니, 리미티드(Toagosei Co., Ltd.)의 제품), 박테킬러(Bactekiller)(가네보 가세이 컴퍼니, 리미티드(Kanebo Kasei Co., Ltd.)), 항균 구형 세라믹 S1, S2, S5의 미세 입자(아도마텍스 컴퍼니, 리미티드(Adomatex Co., Ltd.)), 호론킬러(Horonkiller)(닛코 컴퍼니, 리미티드(Nikko Co., Ltd.)), 제오믹(Zeomic)(시나가와 퓨얼 컴퍼니, 리미티드(Sinagawa Fuel Co., Ltd.)), 아메니토프(Amenitop)(마쓰시타 일렉트릭 인터스트리얼 컴퍼니, 리미티드(Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)), 이온퓨어(Ionpure)(이시즈카 글래스 컴퍼니 리미티드(Ishizuka Glass Co. Ltd.)) 및 유사 은계 항균제, Z-누브(Z-Nouve)(미쓰이 마이닝 앤드 스멜팅 컴퍼니 리미티드(Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)) 및 유사 은계 항균제, P-25(닛폰 에어로실 컴퍼니, 리미티드(Nippon Aerosil Co., Ltd.)), ST-135(이시하라 산교 컴퍼니, 리미티드(Ishihara Sangyo Co., Ltd.))이다.
- [0043] 하나의 실시양태에서, 항균 화합물의 입도는 체적 분포된 평균 입경이 약 0.1 내지 약 10 μm 인 정도이고, 또 하나의 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 2.0 μm 인 정도이고, 또 하나의 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 1.5 μm 인 정도이다. 항균 입자는 최종 필터에서 응집하게 될 수 있고, 전형적으로는 그렇게 되고, 의심을 피하기 위하여 본원에서 인용되는 입경은 1차의 비응집된 입자의 입경을 가리킨다.
- [0044] 항균 화합물은 제2층에 약 1 내지 약 80 중량%의 양으로 존재하고, 하나의 실시양태에서 제2층의 중합체 물질의 약 15 내지 약 80 중량%, 및 전형적으로 제2층의 중합체 물질의 약 20 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 25 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 30 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 35 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 40 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 45 중량% 이상, 더 전형적으로는 약 50 중량% 이상으로 존재한다. 하나의 실시양태에서, 항균 화합물은 제2층에 제2층의 중합체 물질의 약 75 중량% 이하의 양으로 존재하고, 또 하나의 실시양태에서 약 70 중량% 이하, 및 또 하나의 실시양태에서 약 65 중량% 이하로 존재한다. 따라서, 본 발명은 중합체 필터에 매우 고농도의 항균제를 배치하는 방법을 제공하고, 이러한 고농도는 간단히 항균 첨가제를 필터 형성 이전에 필터-형성 중합체 물질에 혼입하는 통상의 제조 공정을 사용하여 이룰 수 없다.
- [0045] 하나의 실시양태에서, 항균 화합물은 제2층에 제2층의 총 중합체 물질의 약 1 내지 약 15 중량%의 양으로 존재하고, 또 하나의 실시양태에서 제2층의 총 중합체 물질의 약 1 내지 약 10 중량%, 및 또 하나의 실시양태에서 제2층의 총 중합체 물질의 약 5 내지 약 10 중량%로 존재한다.
- [0046] 또 하나의 실시양태에서, 항균 화합물은 기관의 총 중합체 물질의 약 2.0 중량% 이하로 존재하고, 또 하나의 실시양태에서 기관의 총 중합체 물질의 약 0.05 내지 약 0.7 중량%로 존재한다.
- [0047] 미립자 항균 화합물은 항균 입자의 일부 이상이 최종 필터에 노출되도록, 즉 제2층의 중합체 물질에 의해 부분적으로 캡슐화되어 입자가 중합체 매트릭스에 의해 제자리에 고정되도록, 그러나 그 안에 매립되지는 않도록 제2층에 배치된다. 하나의 실시양태에서, 항균 입자의 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 바람직하게는 90% 이상이 이렇게 배치된다. 따라서, 본 발명의 필터는 매우 높은 표면 농도의 항균제를 가짐을 특징으로 한다.
- [0048] 본원에 개시된 필터의 표면은 적합하게는 통상의 비접촉 간섭계 기법을 사용하여, 특히 이하에 정의되는 평균 표면 조도(Ra), 평균 표면 조도의 평균 평방근(Rq), 표면적 지수 및/또는 평균 표면 기울기 중 하나 이상의 변수에 근거하여 특징화될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 필터는 표면적 지수가 1.10 이상, 바람직하게는 1.15% 이상, 바람직하게는 1.20 이상, 바람직하게는 1.25 이상, 바람직하게는 1.30 이상이고/이거나; 평균 표면 기울기가 6° 이상, 바람직하게는 10° 이상, 더 바람직하게는 15° 이상이다.
- [0049] 공압출된 중합체 기관 층은 자체 지지성 필터 또는 시이트이고, 이는 지지 베이스의 부재하에 독립적으로 존재

할 수 있는 필름 또는 시이트를 뜻한다. 기관은 이후 언급되는 필름-형성 물질의 둘 이상의 구별된 층을 포함한다. 예를 들어, 기관은 둘, 셋, 넷 또는 다섯, 또는 그 이상의 층을 포함할 수 있고, 전형적인 다층 구조는 AB, ABA, ABC, ABAB, ABABA 또는 ABCBA 유형의 것일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 기관은 오직 2개의 층이다.

[0050] 기관은 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌), 폴리아미드(나일론 포함), PVC 및 폴리에스테르를 포함하는 임의의 적합한 필름-형성 중합체로부터 형성될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 기관은 폴리에스테르, 및 특히 합성 선형 폴리에스테르이다. 기관의 바람직한 합성 선형 폴리에스테르는 1종 이상의 카르복실산 또는 그 의 저급 알킬(탄소수 6 이하) 디에스테르, 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 숙신산, 세바스산, 아디프산, 아젤라산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 헥사히드로-테레프탈산 또는 1,2-비스-p-카르복시페녹시에탄(임의로는 피발산과 같은 모노카르복실산)과, 1종 이상의 글리콜, 특히 지방족 또는 지환족 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올을 축합하여 얻어질 수 있다. 방향족 디카르복실산이 바람직하다. 지방족 글리콜이 바람직하다. 히드록시카르복실산 단량체로부터 유도되는 단위를 함유하는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르, 예를 들어 ω-히드록시알카노산(전형적으로 C₃-C₁₂), 예를 들어 히드록시프로피온산, 히드록시부티르산, p-히드록시벤조산, m-히드록시벤조산 또는 2-히드록시나프탈렌-6-카르복실산이 또한 사용될 수 있다.

[0051] 바람직한 실시양태에서, 기관 층에 사용되는 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트, 또는 그를 기재로 하는 공중합체 중에서 선택된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 단독중합체 및 공중합체가 특히 바람직하다. 본원에 사용된 바와 같이, PET(또는 PEN) 공중합체란 용어는 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산(또는 나프탈렌 디카르복실산)으로부터 유도된 단량체 단위를 1종 이상의 추가의 글리콜 및/또는 1종 이상의 추가의 디카르복실산 단위와 함께 포함하는 코폴리에스테르를 가리킨다.

[0052] 바람직한 실시양태에서, 제1층의 폴리에스테르는 PET이다.

[0053] 바람직한 실시양태에서, 제2층의 폴리에스테르는 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산으로부터 유도된 단량체 단위를 1종 이상의 추가의 글리콜(들) 및/또는 1종 이상의 추가의 디카르복실산(들), 특히 상기 나타난 것들과 함께 포함하는 코폴리에스테르이다. 바람직한 실시양태에서, 제2층의 코폴리에스테르는 테레프탈산(TA) 및 이소프탈산(IPA)으로부터 유도된 단량체성 단위를, 지방족 및 지환족 디올, 바람직하게는 에틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 디올(바람직하게는 1종의 디올)과 함께 포함한다. 바람직하게는, 이소프탈레이트 폴리에스테르 단위 대 테레프탈레이트 폴리에스테르 단위의 몰비는 이소프탈레이트 1 내지 40 몰% 및 테레프탈레이트 60 내지 99 몰%, 바람직하게는 이소프탈레이트 15 내지 20 몰% 및 테레프탈레이트 80 내지 85 몰%이다. 바람직한 특정 실시양태에서, 코폴리에스테르는 에틸렌 이소프탈레이트 약 18 몰% 및 에틸렌 테레프탈레이트 약 82 몰%를 포함한다.

[0054] 제2층의 중합체 물질의 결정질 용점(T_{m2})은 제1층의 중합체 물질의 결정질 용점(T_{m1})보다 낮아야 하고, 바람직하게는 (T_{m1}-T_{m2})는 5 °C 이상, 바람직하게는 10 °C, 바람직하게는 20 °C 이상, 바람직하게는 약 70 °C 이하, 바람직하게는 60 °C 이하, 바람직하게는 약 50 °C 이하이다. 하나의 실시양태에서, (T_{m2})는 약 200 내지 약 220 °C이다.

[0055] 기관의 형성은 당업자에게 널리 알려져 있는 기법인 공압출에 의해, 후술되는 과정에 따라 실행된다. 개괄적으로, 본 방법은 용해된 중합체의 층을 압출하고, 압출물을 급냉하고, 급냉된 압출물을 하나 이상의 방향으로 배향시키는 단계를 포함한다.

[0056] 기관은 일축 배향될 수 있지만, 바람직하게는 이축 배향된다. 배향은 배향된 필름을 생성하는 분야에 알려져 있는 임의의 공정, 예를 들어 관형 또는 평면 필름 공정에 의해 실행될 수 있다. 이축 배향은 필름의 면에서 서로 수직인 두 방향으로 연신시켜 만족스러운 조합의 기계적 및 물리적 특성을 달성한다.

[0057] 관형 공정에서, 열가소성 중합체 튜브를 압출한 후, 급냉하고, 재가열한 다음, 내부 기체 압력에 의해 팽창시켜 횡방향 배향을 유도하고, 종방향 배향을 유도할 속도로 인출함으로써 동시에 이축 배향이 실행될 수 있다.

[0058] 바람직한 평면 필름 공정에서, 기관-형성 중합체는 슬롯 다이를 통해 압출되고 저온의 주조 드럼상에서 채빨리 급냉시켜 중합체가 비정질 상태로 급냉되도록 한다. 그 다음, 급냉된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 하나 이상의 방향으로 연신함으로써 배향을 실행한다. 순차 배향은 편평한 급냉된 압출물을 먼저 한 방향으로, 보통 종방향으로, 즉 필름 연신 기계의 전진 방향으로 연신한 다음, 횡방향으로 연신함을

로써 실행될 수 있다. 압출물의 전진 연신은 편리하게는 1조의 회전 롤 상에서 또는 2쌍의 닙 롤 사이에서 실행되고, 횡방향 연신은 스텐터 장치에서 실행된다. 또 다르게는, 주조 필름은 이축 스텐터에서 전진 방향 및 횡방향으로 둘다 동시에 연신될 수 있다. 연신은 중합체의 성질에 의해 결정된 정도로 실행되는데, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 일반적으로 배향된 필름의 치수가 그 연신 방향으로 또는 각각의 연신 방향으로 원래 치수의 2 내지 5배, 더 바람직하게는 2.5 내지 4.5배로 연신된다. 전형적으로, 연신은 폴리에스테르의 Tg 보다 높은 온도, 바람직하게는 Tg보다 약 15 °C 높은 온도에서 실행된다. 오직 한 방향으로의 배향이 필요하다면 더 큰 연신비(예를 들어, 약 8배까지)가 사용될 수 있다. 기계방향 및 횡방향으로 똑같이 연신할 필요는 없으나, 균형잡힌 특성을 원한다면 똑같이 연신하는 것이 바람직하다.

[0059] 연신된 필름은 치수 제한하에 열고정에 의해 치수적으로 안정화된다. 열고정 단계는 일반적으로 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높고 그의 용점보다는 낮은 온도에서 수행되어, 폴리에스테르의 결정화를 유도한다. 본 발명에서, 열고정 단계의 온도는 제1층의 용점 미만이지만 제2층의 용점보다는 높고, 일반적으로 항공 코팅 조성물의 액체 비히클을 증발시키기에 충분하도록 선택되어야 한다. 본 발명에서, 제1층은 전형적으로 비교적 높은 결정도를 나타내고, 제2층은 전형적으로 최종 필름에서 비교적 낮은 결정도를 나타내는데, 이는 본원에 기술한 조성 및 공정 특징의 조합의 결과이다. 하나의 실시양태에서, 열고정 조건은 상기 액체 부형제의 실질적으로 전부(즉, 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상)를 증발시키기에 충분해야 한다. 따라서 실제 열고정 온도 및 지속시간은 필름의 조성 및 코팅 조성물에 따라 달라질 것이나, 필름의 기계적 특성을 실질적으로 변질시키도록 선택되어서는 안된다. 이러한 제약 내에서, 약 180 내지 245 °C의 열고정 온도가 일반적으로 바람직하다. 열고정 단계의 지속시간은 열고정 대역(들)을 지나는 필름-웹의 속도에 따라 다르지만, 전형적인 지속시간은 약 30 내지 약 180초, 전형적으로는 약 100 내지 약 160초이다. 열고정하는 동안, 횡방향(TD)에서 "토-인(toe-in)"으로서 알려진 과정에 의해 소량의 치수 이완이 수행될 수 있다. 토-인은 2 내지 8% 정도 치수 수축을 포함하지만, 기계 방향(MD)으로의 유사 치수 이완은 달성하기 어려운데, 낮은 선 장력이 필요하고, 필름 제어 및 권취가 문제가 된다.

[0060] 다층 기관의 공압출은 다중 오리피스 다이의 독립적인 오리피스를 통해 개개의 필름-형성 층을 동시 공압출한 후, 여전히 용해된 층을 합침으로써 실행되거나, 또는 바람직하게는 개개의 중합체의 용해된 스트림이 먼저 다이 매니폴드로 향하는 채널 내에서 합쳐진 후, 혼합 없이 유선형 흐름의 조건하에 다이 오리피스로부터 함께 압출됨으로써 실행되어 다층 중합체 필름을 생성할 수 있고, 이를 전술한 것과 같이 배향시키고 열고정할 수 있다.

[0061] 하나의 실시양태에서, 기관은 열수축성이다. 필름의 수축 특징은 당업자에게 널리 알려져 있는 것과 같이 그를 제조하는 동안 사용되는 연신비 및 열고정 조건에 의해 결정된다. 일반적으로, 열고정되지 않은 필름의 수축 거동은 필름을 제조하는 동안 필름이 연신된 정도에 상응한다. 열고정의 부재하에, 고도로 연신된 필름은 후에 열에 노출될 때 고도의 수축을 나타낼 것이고, 소량 연신된 필름은 오직 소량의 수축을 나타낼 것이다. 열고정은 연신된 필름의 치수 안정성을 제공하고, 필름을 연신된 상태로 "고정"하는 작용을 한다. 따라서, 열의 작용하의 필름의 수축 거동은 필름이 제조되는 동안 연신 작용(들)이 실행된 후 필름이 열고정했는지 여부 및 열고정한 정도에 따라 좌우된다. 일반적으로, 열고정 작용 동안 온도 T₁을 겪은 필름은 제조 후 후속적으로 열에 노출될 때 T₁ 미만의 온도에서 실질적으로 수축을 나타내지 않 것이다. 따라서, 수축 특징을 부여하기 위하여, 기관은 비교적 낮은 온도에서 그리고/또는 연신이 실행된 후 비교적 짧은 지속시간을 사용하여 열고정하지 않거나 부분적으로 열고정하지 않는다. 수축성 기관은 필름의 하나 또는 두 방향으로 수축을 나타낼 수 있다. 한 방향으로의 수축 정도는 직각 방향으로의 수축 정도와 같거나 다를 수 있다. 하나의 실시양태에서, 수축은 100 °C의 수축에 30초 동안 위치시켰을 때 약 0 내지 약 80%의 범위이고, 또 하나의 실시양태에서 약 5 내지 약 80%, 또 하나의 실시양태에서 약 10 내지 60%의 범위이다.

[0062] 기재는 적합하게는 두께가 약 5 내지 350 μm, 특히 12 내지 약 250 μm, 특히 약 12 내지 약 125 μm, 특히 약 12 내지 약 50 μm이다. 하나의 실시양태에서, 제2층의 두께는 총 기관 두께의 약 0.1 내지 약 30%이고, 또 하나의 실시양태에서 총 기관 두께의 약 0.1 내지 약 20%, 또 하나의 실시양태에서 약 0.1 내지 약 10%, 또 하나의 실시양태에서 약 0.2 내지 약 5%, 또 하나의 실시양태에서 약 0.5 내지 약 2%이다. 또 하나의 실시양태에서, 제2층의 두께는 약 0.1 내지 약 10 μm, 또 하나의 실시양태에서 약 0.2 내지 약 5 μm, 또 하나의 실시양태에서 약 0.5 내지 약 2 μm이다. 또 하나의 실시양태에서, 제2층의 두께는 미립자 평균제의 입도의 함수로서 제어된다. 따라서, 하나의 실시양태에서, 제2층의 두께 T(μm)는 T/D 비(이때, D는 평균 입자의 체적 분포된 평균 입경(μm)임)가 0.3 내지 10이고, 또 하나의 실시양태에서 0.3 내지 5, 또 하나의 실시양태에서 0.4 내지 4, 또 하나의 실시양태에서 0.5 내지 3.5, 또 하나의 실시양태에서 0.5 내지 2.5, 또 하나의 실시양태에서 0.6 내지

20인 정도이다.

- [0063] 중합체 기판은 편리하게는 중합체 필름의 제조에서 편리하게 사용되는 임의의 첨가제를 함유할 수 있다. 따라서, 염료, 안료, 공극화제, 윤활제, 산화방지제, 라디칼 소거제, UV 흡수제, 난연제, 열안정제, 블로킹방지제, 표면활성제, 슬립 보조제, 형광발광제, 광택개선제, 분해촉진제, 점도개질제 및 분산안정제와 같은 제제가 적당하다면 기판에 혼입될 수 있다. 특히, 기판은 1종 이상의 미립자 충전제(들), 예를 들어 미립자 무기 충전제 또는 비상용성 수지 충전제를 포함한다. 미립자 무기 충전제로는 금속 또는 메탈로이드 산화물(예: 알루미늄, 실리카 및 티타니아), 하소된 고령토 및 알칼리 금속 염(예: 칼슘 및 바륨의 카르보네이트 및 술페이트)이 있다. 충전제 입자, 예를 들어 에어로실(Asrosil™) OX50 또는 시호스타(Seahostar™) KEP30 또는 KEP50은 충전 중합체 물질의 중량에 대하여 약 0 내지 약 5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 2.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 충전 조성물의 성분은 통상의 방식으로 함께 혼합될 수 있다. 예를 들어, 충전 중합체가 유도되는 단량체성 반응물과 혼합하거나, 성분들을 텀블 또는 건식 블렌딩에 의해 또는 압출기에서 배합함으로써 중합체와 혼합한 후, 냉각하고, 일반적으로 과립 또는 조각으로 분쇄할 수 있다. 마스터배치 기술이 또한 사용될 수 있다.
- [0064] 필름은 바람직하게는 표준 ASTM D 1003에 따라 측정된 산란 가시광%(탁도)이 <50%, 바람직하게는 <30%, 바람직하게는 <15%, 바람직하게는 <12%, 바람직하게는 <9%, 바람직하게는 <6%, 더 바람직하게는 <3.5%, 특히 <2%이다. 이 실시양태에서, 기판은 충전되지 않거나, 충전제는 전형적으로 매우 소량으로, 일반적으로는 기판 중합체의 0.5 중량%를 초과하지 않는 양, 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 양으로 존재한다.
- [0065] 항균제는 액체 코팅 부형제 내에서 기판에 적용되는데, 액체 코팅 부형제는 수성 또는 유기 용액, 분산액 또는 유화액일 수 있지만, 전형적으로는 분산액, 특히 수분산액이다. 코팅 조성물은 통상의 과정에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 항균제는 적절한 교반하에 코팅 부형제에 직접 첨가될 수 있다. 또 다르게는, 적당한 액체 매질에 미리 분산되거나 미리 혼합될 수 있고, 미리 분산된/미리 혼합된 항균제는 균일한 분포를 보장하기 위하여 적절한 교반하에 주 코팅 조성물에 첨가된다. 수성 코팅 조성물에서, 표면 유화제를 사용하여 항균제의 분산을 도울 수 있다.
- [0066] 적합한 액체 부형제는 수성이지만, 비수성 유기 용매 및 물과 유기 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 액체 부형제는 열고정 단계 동안 제거되도록 충분히 휘발성이어야 한다. 하나의 실시양태에서, 액체 비히클은 상기 모든 액체 부형제(즉, 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상)가 열고정 단계 동안 증발될 정도로 충분히 휘발성이다.
- [0067] 바람직한 실시양태에서, 코팅 조성물은 기판 표면의 습윤을 돕기 위하여 계면활성제를 함유한다. 임의의 통상적인 계면활성제가 사용될 수 있고, 적합한 계면활성제로는 에톡실화 비이온성, 알콜 에톡실레이트 및 알콜 알콕실레이트 계면활성제(예: 알킬 페놀 에톡실레이트) 및 에톡실화 소르비탄 지방산 유도체 계면활성제(예: 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트)가 있다.
- [0068] 코팅은 기판에 "인-라인(in-line)"으로, 즉 필름 제조 공정 동안 적용된다. 코팅은 연신 공정이 수행되기 전이나 연신된 기판에 적용될 수 있다. 그러나, 코팅 조성물의 적용은 바람직하게는 연신 공정(들) 중에 실행된다. 따라서, 코팅은 바람직하게는 이축 연신 공정의 두 단계(종방향 및 횡방향) 사이의 필름 기판에 적용된다. 즉, "인터-드로(inter-draw)" 코팅으로서 적용된다. 따라서, 필름 기판은 먼저 일련의 회전 롤 상에서 종방향으로 연신되고, 코팅 조성물로 코팅된 다음, 열고정 이전에, 스팀터 오븐에서 횡방향으로 연신된다. 코팅 조성물은 중합체 필름에 임의의 적합한 통상의 코팅 기법, 예를 들어 그라비아 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 딥 코팅, 비드 코팅, 슬롯 코팅, 분무 정전 코팅, 압출 코팅 또는 용융 코팅에 의해 적용될 수 있다. 조성물을 기판상에 침적시키기 전에, 그의 노출된 표면은, 경우에 따라, 당업계에 널리 공지된 바와 같이, 화학적 또는 물리적 표면 개질 처리에 적용시켜, 표면과 후속 적용되는 코팅물 사이의 접합을 개선시킬 수 있다. 물리적 표면-개질 처리로는 화염 처리, 이온 충격, 전자 빔 처리, 자외선 처리 및 코로나 방전이 있다.
- [0069] 코팅 조성물은 기판에 약 0.5 내지 약 50 μm의 습식 코팅-중량으로 적용된다.
- [0070] 코팅 조성물의 코팅 부형제는 일반적으로 전술한 필름 제조 공정의 열고정 단계에서 실질적으로 제거된다.
- [0071] 본 발명에 사용되는 공정 조건과 조성 특징의 조합으로 인해, 항균제가 제조 공정의 열고정 단계 동안 기판의 제2층의 용해된 중합체 물질에 일부 이상 캡슐화되기 시작한다. 열고정 단계 동안 일어나는 습윤/접합 상호작용은 미립자 항균제가 중합체 매트릭스에 의해 제자리에 매우 단단히 고정된 필름을 생성한다. 주사 전자 현미경(SEM)에 의한 필름 표면의 분석은 항균제가 최종 필름의 중합체 매트릭스 표면에 또는 표면 바로 아래에 고정

되어 있음을 나타내고, 필름 제조 이전에 중합체에 혼입된 유사한 양의 항균제를 사용하여 제조한 필름에 비하여 눈에 띄게 상이한 표면 프로필을 제시하였다.

[0072] 경우에 따라, 미립자 첨가제의 층에 약간의 압력을 가하여 입자를 제2층으로 누를 수 있고, 이러한 압력은 전형적으로 횡방향 연신 단계 직전에, 스텐터에 적용될 수 있다. 제2층에 접합되지 않거나 침투되지 않은 과량의 미립자 첨가제는, 예컨대 코팅된 기판을 뒤집거나, 입자를 분사 기류로 분산시키거나, 입자를 솔질이나 세척해냄으로써, 그의 표면으로부터 제거될 수 있다. 코팅된 기판은 공기 중에서 냉각시키거나 급냉시켜 제2층에 대한 입자의 접합을 완성시킬 수 있고, 냉각 또는 급냉 공정은 임의의 과량의 입자를 필름 표면으로부터 제거하기 전이나 제거한 후에 실행될 수 있다.

[0073] 하나의 실시양태에서, 항균 필름은 공압출된 제2층과 떨어져 있는 제1층의 표면에 배치된 코팅층을 포함하고, 이 코팅층은 수증기 및/또는 산소에 대한 장벽을 제공하기에 충분한 장벽 코팅층이다. 하나의 실시양태에서, 코팅은 0.01 내지 10 g/100 인치²/일, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 g/100 인치²/일, 하나의 실시양태에서 0.1 내지 1.0 g/100 인치²/일의 수증기 투과율, 및/또는 0.01 내지 10 cm³/100 인치²/일/atm, 바람직하게는 0.01 내지 1 cm³/100 인치²/일/atm, 하나의 실시양태에서 0.1 내지 1 cm³/100 인치²/일/atm의 산소 투과율을 제공하기에 충분하다. 적합한 코팅 중량은 0.01 내지 14 g/m², 바람직하게는 0.02 내지 1.5 g/m²이다. 통상의 장벽 코팅 물로는 PVDC, PCTFE, PE, PP, EVOH 및 PVOH가 있다. PVDC 층은 기체 및 수증기 둘다에 대한 장벽을 제공하기에 특히 적합하고, EVOH 및 PVOH 층은 기체에 대한 장벽을 제공하기에 특히 적합한 한편; PCTFE, PE 및 PP 층은 수증기에 대한 장벽을 제공하기에 특히 적합하다. 적합한 층은 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어 US-5328724호(EVOH), US-5151331호(PVDC), US-3959526호(PVDC), US-6004660호(PVDC 및 PVOH)에 개시되어 있다. 적합한 PVDC 중합체 층은 비닐리덴 클로라이드 65 내지 96 중량%와, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트와 같은 1종 이상의 공단량체 4 내지 35 중량%의 공중합체이고, 일반적으로 사란(saran)으로 부른다. 적합한 등급은 메타크릴로니트릴 약 7 중량%, 메틸 메타크릴레이트 3 중량% 및 이타콘산 공단량체 0.3 중량%를 함유한다.

[0074] 또 하나의 실시양태에서, 항균 필름은 공압출된 제2층과 떨어져 있는 제1층의 표면에 배치된 코팅층을 포함하고, 이 코팅층은 본원에 기술한 시험 방법에 따라 자체에 열-밀봉될 때 100 g/인치 내지 2500 g/인치의 열-밀봉 강도를 제공하기에 충분한 밀봉 코팅층이다. 바람직하게는, 열-밀봉 강도는 약 300 g/in 이상, 바람직하게는 500 g/in 이상, 바람직하게는 750 g/in 이상이다. 적합한 코팅 중량은 0.5 내지 14 g/m², 바람직하게는 1.0 내지 10 g/m²이다. 적합한 열-밀봉 또는 밀봉 코팅제로는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 비정질 폴리에스테르(APET), 올레핀계 중합체(예: 폴리에틸렌(PE)), 카프로락톤, 산 공중합체(예: 에틸렌 메타크릴산(EMAA)), 이오노머(예: 설린(Surlin)), 및 스티렌계 공중합체(예: 스티렌 이소프렌 스티렌(SIS))가 있다. 적합한 층은 당업계에 널리 알려져 있다. US-4375494호 및 US-6004660호에는 비정질 코폴리에스테르 밀봉 층이 기술되어 있다. 적합한 코폴리에스테르는 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산을 포함할 수 있다. 적합한 방향족 디카르복실산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 또는 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산이 있고, 적합한 지방족 디카르복실산으로는 숙신산, 세바스산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산 또는 피멜산이 있다. 바람직한 방향족 디카르복실산은 테레프탈산이다. 바람직한 지방족 디카르복실산은 세바스산, 아디프산 및 아젤라산 중에서 선택된다. 특히 바람직한 지방족 이산은 세바스산이다. 코폴리에스테르에 존재하는 방향족 디카르복실산의 농도는 바람직하게는 코폴리에스테르의 디카르복실산 성분을 기준으로 40 내지 80 몰%, 더 바람직하게는 45 내지 65 몰%, 특히 50 내지 60 몰%이다. 코팅층의 코폴리에스테르의 글리콜 성분은 바람직하게는 탄소수가 2 내지 8, 더 바람직하게는 2 내지 4이다. 적합한 글리콜로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄 디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올이 있다. 지방족 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올이 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 1,4-부탄디올이다. 이러한 코폴리에스테르는 바람직하게는 유리 전이 온도가 10 °C 미만, 더 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 -50 내지 0 °C, 특히 -50 내지 -10 °C이고, 용점이 90 내지 250 °C, 더 바람직하게는 110 내지 175 °C, 특히 110 내지 155 °C이다. 이러한 코폴리에스테르의 특히 바람직한 예는 (i) 아젤라산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; (ii) 아디프산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; 및 (iii) 세바스산 및 테레프탈산과 지방족 글리콜, 바람직하게는 부틸렌 글리콜의 코폴리에스테르이다. 바람직한 중합체로는 유리 전이 온도(T_g)가 -40 °C이고 용점(T_m)이 117 °C인 세바스산/테레프탈산/부틸렌 글리콜의 코폴리에스테르(바람직하게는 성분들의 상대 몰비가 45-55/55-45/100, 더 바람직하게는

50/50/100임), 및 T_g 가 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 T_m 이 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 인 아젤레산/테레프탈산/에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르(바람직하게는 성분들의 상대 몰비가 40-50/60-50/100, 더 바람직하게는 45/55/100임)가 있다. 적합한 EVA 중합체는 듀폰(DuPont)으로부터 엘박스(Elvax™) 수지로서 얻을 수 있다. 전형적으로, 이들 수지는 비닐 아세테이트 함량이 9 내지 40%, 전형적으로 15 내지 30%이다.

[0075] 또 하나의 실시양태에서, 항균 필름은 공압출된 제2층에서 떨어져 있는 제1층의 표면에 배치된 코팅 층을 포함하고, 이 코팅층은 장벽 및 열-밀봉 특성을 둘다 제공하고, PVDC 코팅물이 이와 관련하여 적합하다.

[0076] 장벽 및/또는 밀봉성 코팅층은 공압출된 제2층과 떨어져 있는 기관의 제1층에 인-라인으로(예컨대, 통상의 양면 인-라인 코팅 공정에 의해) 또는 오프-라인(off-line)으로 적용될 수 있다. 코팅은 이미-배향된 기관에 적용될 수 있다. 그러나, 코팅 조성물의 적용은 바람직하게는 전술한 바와 같이 연신 공정(들) 이전에 또는 그 동안 실행된다. 코팅 조성물은 전술한 것과 같은 임의의 적합한 통상의 코팅 기법에 의해 중합체 필름 기관에 수성 또는 유기 용액으로, 분산액 또는 유화액으로, 적합하게는 순수한 형태로 적용될 수 있다. 기관에 코팅 조성물을 침적시키기 전에, 그의 노출된 표면을 전술한 것과 같은 표면-개질 처리에 적용시킬 수 있다. 장벽 및/또는 밀봉 코팅층은 전형적으로 두께가 약 0.01 내지 14.0 μm 이다. 하나의 실시양태에서, 코팅 두께는 약 5 μm 이하, 바람직하게는 약 4 μm 이하, 바람직하게는 약 2 μm 이하, 바람직하게는 약 1 μm 이하이다. 바람직하게는, 코팅층은 약 0.02 내지 약 1.5 μm , 바람직하게는 0.02 내지 약 1.0 μm 이다. 하나의 실시양태에서, 코팅층 두께는 0.5 μm 이상이다.

[0077] 본원에 기술된 필름을 사용하여 의료 및 음식 공급 환경 및 장비, 및 식품 포장에서와 같은 다양한 용도에서 항균 표면을 제공할 수 있다. 다른 용도로는 화장실, 음식물 처리기, 동물 여물통, 학교, 수영장 구역, 자동차 정착물, 대중 출입 정착물, 대중 객석, 대중 교통 정착물, 장난감, 및 기타 산업용, 농업용, 상업용 또는 소비자 제품이 있다.

[0078] 하기 시험 방법을 사용하여 중합체 필름의 임의의 특성을 측정하는데 사용될 수 있다:

[0079] (i) 탁도(산란된 투과 가시광의%)는 ASTM D 1003에 따라 가드너 헤이즈가드 시스템(Gardner Hazegard System) XL-211을 사용하여 측정하였다.

[0080] (ii) 수증기 투과율은 ASTM D3985에 따라 측정하였다.

[0081] (iii) 산소 투과율은 ASTM F1249에 따라 측정하였다.

[0082] (iv) 항균 활성은 JIS Z 2801:2000에 따라 주로 평가하였고, 이를 본원에서 "표준 방법"으로 부른다. JIS Z 2801에 기술된 방법을 사용하여 제조된 이. 콜리(7.6×10^5 세포/ml; ATCC 8739) 또는 MRSA(7.7×10^5 세포/ml; NCTC 11939)의 로그기 세포 현탁액의 분취량(400 μl)을 40×40 mm 폴리에틸렌 필름(멸균 스토마커(Stomacher) 백으로부터 절단됨)을 사용하여 35 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 공급된 시험 표면의 3개의 반복조 각각과 균질 접촉하여 고정되어 있다. 생존 집단의 크기는 JIS Z 2801에 기술된 방법을 사용하여 측정되었다. 현탁액 내 살아있는 세포는 트립카제 소야 아가(Trypcase Soya Agar)에의 나선형 희석 및 JIS Z 2801에 기술된 분주평판법에 의해 계수하였다. 그 다음, 이들 플레이트를 35 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 배양한 다음, 계수하였다. 추가의 3개의 반복조 비강화 표면에 또한 전술한 방식으로 접종하였으나, 존재하는 미생물 집단의 크기에 대하여 즉시 분석하여 0 시간 대조군 데이터를 제공하였다. 모든 데이터를 콜로니 형성 단위 (CFU)/ cm^2 으로 변환한 다음, 가우스 분포에 따르는 데이터 세트를 제공하였다. 검출된 임의의 효과의 통계학적 유의성은 분산 분석(ANOVA; $P=0.05$)에 의해 시험하고, 평균의 신뢰 구간을 계산하고, 박스 앤 위스커 플롯(Box and Whisker plot)으로서 나타내었다. 개별 평균 사이의 차이는 ANOVA 계산하는 동안 최소유의차(LSD)에 의해 분석하였다.

[0083] 항균 활성은 또한 오염된 액체가 튀어서 (또는 오염된 액체의 잔류물로) 전달된 미생물 집단에 대한 처리된 시스템의 충격을 실험할 수 있는 JIS Z 2801:2000의 수정판을 사용하여 평가할 수 있고, 이를 "시나리오 방법"으로 부른다. 노출 조건(온도 및 습도) 및 사용된 액체는 표준 방법에 비하여 다르게 하였다. 따라서, 멸균 1.5 BSA(소 혈청 알부민), 멸균 증류수 또는 멸균 인공 뇨 용액(우레아 19.4 g, 염화 나트륨 8.0 g, 염화 칼슘 0.6 g, 황산 마그네슘 1.0 g 및 멸균 증류수 971.0 g)에 현탁된 MRSA(6.2×10^6 세포/ml) 또는 이. 콜리(4.6×10^6 세포/ml)의 로그기 세포 현탁액의 분취량(100 μl)을 반복조 샘플에 접종하고, 20 $^\circ\text{C}$ 및 상대 습도 65%에서 24시간 이하 동안 뚜껑을 덮지 않은 채로 놔두었다. 상기와 같이 접종된 것 중 무작위로 선택된 반복조(3) 샘플에서의 생존 집단의 크기를 JIS Z 2801에 기술된 방법을 사용하여 3, 6, 12 및 24시간의 간격으로 결정하였다. 시험 방법의 나머지는 표준 방법에 대하여 상기 제공된 기술에 따라 진행되었다.

- [0084] (vi) 열-밀봉 강도는 센티넬(Sentinel, 등록상표) 장치에서 250 °F, 30 psi 하에 0.35초의 유지시간 동안 필름 샘플의 자체(코팅층과 접촉된 코팅층)에 대한 열-밀봉에 의해 측정되었다.
- [0085] (vii) 수축성은 100 °C의 수욕에 30초 동안 필름 샘플(약 1 인치의 조각)을 넣고 수축성을 계산하는데 사용된 열 처리 이전 및 이후의 길이 차이에 의해 측정하였다.
- [0086] (viii) 필름의 내구성은 다양한 방법을 사용하여 평가하였다. 따라서, 내구성은 식기세척기를 사용하여 가속화된 노화 시험에 의해 평가할 수 있다(이후 "식기세척기 시험"이라고 부름). 샘플을 식기세척기에서 반복되는 40 °C 주기에 노출시키고, 상기 "표준 시험"을 사용하여 평균 활성을 노화 시험 이전 및 10 주기 후, 20 주기 후, 40 주기 후 및 60 주기 후에 시험하였다.
- [0087] 또한, 내구성을 평가하기 위하여 시각 검사를 포함한 간단한 부착성 시험 및 내마찰성 시험을 또한 유용하게 사용할 수 있다. 사용된 방법은 하기 표 1에 기술되어 있다.

표 1

시험	시험 설명
부착성(TESA)	시험 4104 테이프를 코팅물의 표면에 위치시키고 손으로 재빨리 떼어내었다. 표면에 남아 있는 AM 코팅의 양을 질적으로 시각 관찰하여 테이프를 떼기 전과 비교하였다.
건식 내마찰성	샘플을 흰색의 킴테크(KimTech™) 사이언스 티슈로 문질렀다(10회). 문지른 후 코팅을 문질기 전과 비교하고 외관상 임의의 변화가 있는지 보았다.
습식 내마찰성	샘플을 흰색의 킴테크 사이언스 티슈로 문질렀다(10회). 문지른 후 코팅을 문질기 전과 비교하고 외관상 임의의 변화가 있는지 보았다.
IPA 내마찰성	샘플을 흰색의 킴테크 사이언스 티슈로 문지르고(10회), IPA(이소프로필 알콜)에 담갔다. 문지른 후 코팅을 문질기 전과 비교하고 외관상 임의의 변화가 있는지 보았다.
도메스토스(Domestos™) 내마찰성 시험 A	샘플을 물 내 10 % 도메스토스 용액으로 코팅된 흰색의 킴테크 사이언스 티슈로 문질렀다(10회). 샘플을 수도물로 행구고, 젖은 킴테크 티슈로 닦아 도메스토스에 의해 남겨진 잔여 얼룩을 제거하였다.
도메스토스 내마찰성 시험 B	샘플을 물 내 10 % 도메스토스 용액으로 코팅된 파란색의 천으로 문지른 다음(100회), 수도물로 행구고, 젖은 킴테크 티슈로 닦아 도메스토스에 의해 남겨진 잔여 얼룩을 제거하였다.

- [0088]
- [0089] (ix) 결정질 용점(T_M)은 ASTM E794에 따라 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다.
- [0090] (x) 체적 분포된 중앙값 입경은 입자 직경에 대한 체적%에 관계된 누적 분포 곡선에서 판독된, 모든 입자의 체적의 50%에 상응하는 등가 구 직경(종종 "D(v,0.5)" 값으로서 부름)이다. 중앙값 입도는 선택된 입도 아래의 입자 체적%를 나타내는 누적 분포 곡선을 그래프화하고 50%째 값을 측정함으로써 결정될 수 있다. 변수는 쿨터(Coulter) LS230 입도 측정기(영국 루튼 소재의 쿨터 일렉트로닉스 리미티드(Coulter Electronics Ltd.))를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0091] (xi) 필름의 은 함량, 및 최종 필름 내 항균제의 함량의 측정은 다음과 같이 달성하였다. 처음에 샘플을 가압된 마이크로웨이브 분해 시스템에서 질산에 분해시켰다. 이 분해물에 존재하는 불용성 물질을 측정하기 전에 여거하였다. 그 다음에 각 샘플의 새 부분을 끓는 황산에 용해시키고 과산화 수소로 산화시켰는데, 이 제조 경로는 불용성 물질의 증거 없이 투명한 분해물을 제공하였다. 각 분해물의 은 함량은 갓 제조된 매트릭스 부합 표준물질을 참고하여 유도 결합 플라즈마-발광 분광법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)에 의해 결정되었다. 두 제조 경로 모두 유사한 결과를 도출하였다.
- [0092] (xii) 표면 평활도
- [0093] 표면 평활도는 당업계에 널리 알려져 있는 통상의 비접촉 백색광 수직 광위상 간섭 기술을 사용하여 측정하였다. 사용된 기기는 파장 604 nm의 광원을 사용하여 와이코(Wyko) NT9800 표면 형상 측정기였다. 와이코 표면 형상 측정기 기술 설명서(미국 애리조나주 소재의 비코 프로세스 메트롤로지(Veeco Process

Metrology); 2007년 6월; 본원에 참조로 인용되어 있음)를 참조로 하여, 이 기술을 사용하여 얻을 수 있는 특징적인 데이터로는 다음과 같은 것이 있다:

- [0094] **평균화 변수-평균 조도(Ra)**: 평균 표면으로부터 측정된, 평가 구역 내의 측정된 높이 편차 절대값의 산술 평균.
- [0095] **평균화 변수-평균 평방근 조도(Rq)**: 평균 표면으로부터 측정된, 평가 구역 내의 측정된 높이 편차의 평균 평방근.
- [0096] **극값 변수-최대 프로필 피크 높이(Rp)**: 평균 표면으로부터 측정된, 평가 구역 내 최고 피크의 높이.
- [0097] **평균화된 극값 변수-평균 최대 프로필 피크 높이(Rpm)**: 평가 구역 내 10개의 최고 피크의 산술 평균값.
- [0098] **표면적 지수**: 표면의 상대적 편평함의 척도.
- [0099] **평균 표면 기울기**: 샘플링된 구역에 걸친 x 및 y 방향 각각의 이웃 픽셀들 간의 평균 기울기에 근거하여 계산된, 표면 피크의 평균 구배의 척도.
- [0100] 조도 변수 및 피크 높이는 통상의 기법에 따라, 샘플 표면적의 평균 수준 또는 "평균 표면"에 관하여 측정된다. (중합체 필름 표면은 완전하게 편평할 수는 없고, 종종 그의 표면을 가로질러 약간의 기복이 있다. 평균 표면은 기복과 표면 높이 출발점의 가운데에 있어서 평균 표면 위 아래에 동일한 체적이 있도록 표면 프로필을 나누는 면이다.) 표면 프로필 분석은, 1회의 측정에서 주사된 면적인, 표면 프로필 측정기의 "시계" 내의 필름 표면의 별개의 영역을 주사함으로써 수행된다. 필름 샘플은 별개의 시계를 사용하여 분석되거나, 어레이(array)를 형성하는 연속 시계를 주사함으로써 분석할 수 있다. 본원에서 수행된 분석은 와이코 NT9800 표면 프로필 측정기의 완전 해상도를 이용하였는데, 각각의 시계는 480×640 픽셀을 포함한다. Ra, Rq, Rpm, Rp 및 표면적 지수의 특성에 있어서, 해상도는 50배 배율의 대물 렌즈를 사용하여 향상된다. 얻어진 시계는 픽셀 크기가 0.1968 μm인 94 μm×126 μm의 크기를 갖는다. 그 다음, 156개의 개별 측정값으로 이루어진 이러한 인접 시계를 합하여(또는 "퀘맴"; 측정 면적의 20%가 겹침) 크기 1.0 mm×1.2 mm의 하나의 더 큰 시계를 형성한다. 이를 3번 반복하여, 통계학적으로 신뢰할 수 있는 표면 조도 변수를 제공한다. 표면 기울기의 측정을 위하여, 20개의 개별 측정값을 사용하여 평균값을 결정하였다.
- [0101] **표면적 지수**는 "3차원 표면적" 및 "측면 표면적"으로부터 다음과 같이 계산된다. 샘플 면적의 "3차원(3-D) 표면적"은 피크와 밸리(valley)를 포함하는 노출된 총 3-D 표면적이다. "측면 표면적"은 측방향에서 측정된 표면적이다. 3-D 표면적을 계산하기 위하여, 표면 높이를 갖는 4개의 픽셀을 사용하여 X, Y 및 Z 차원의 중심에 위치한 픽셀을 생성한다. 그 다음, 4개의 생성된 삼각형 면적을 사용하여 근사치의 체적 부피를 생성한다. 이 4개의 픽셀 윈도우(pixel window)는 전 데이터 세트에서 움직인다. 측면 표면적은 시계 내의 픽셀 수에 각 픽셀의 XY 크기를 곱하여 계산한다. 표면적 지수는 3-D 표면적을 측면 면적으로 나누어 계산하고, 이는 표면의 상대적 편평함의 척도이다. 1에 매우 가까운 지수는 측면(XY) 면적이 전체 3-D 면적(XYZ)에 매우 비슷한 매우 편평한 표면을 말한다.
- [0102] 본원에서 "PV₉₅"로 부르는 **피크-투-밸리(Peak-to-Valley)** 값은 평균 표면 면에 기준한 표면 높이의 함수로서 + 및 -의 표면 높이의 빈도 분포로부터 얻어질 수 있다. PV₉₅ 값은 데이터값의 최고 및 최저 2.5%는 제외하여 분포 곡선의 피크-투-밸리 표면 높이 데이터의 95%를 포함하는 피크-투-밸리 높이 차이이다. PV₉₅ 변수는 표면 높이의 전체 피크-투-밸리 범위의 통계학적으로 유의적인 척도를 제공한다.
- [0103] **평균 표면 기울기**는 본원에서 Ra 값에 근거하여 계산되고 x 및 y 방향의 모든 개별 픽셀-픽셀, 2점간 기울기를 결정한다. 각각의 2점간 기울기의 각도는 측방향 분리(즉, 기울기 각도에 "인접한 쪽")에 의해 나뉘어진 픽셀 높이의 차(즉, 기울기 각도에 "반대쪽인 쪽")의 tan⁻¹(즉, 아크탄젠트)를 계산하여 평가한다. 본원에서 평균 표면 기울기의 값은 x와 y 값의 산술 평균이다.
- [0104] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 설명한다. 실시예는 설명을 위한 것이며, 본 발명을 전술한 바와 같이 한정하려는 것이 아님을 알 것이다. 본 발명의 범주를 벗어남이 없이 상세한 내용을 변경할 수 있다.
- [0105] [실시예]
- [0106] **실시예 1**
- [0107] 코팅 조성물은 하기 성분들을 혼합하여 향균제 알파산(Alphasan™) RC2000(밀리켄(Milliken)(영국); 입도 1.0

μm; 은 10 중량% 함유)의 수분산액(총 고형분 17%)으로서 제조하였다:

- [0108] (i) 알파산 RC2000 825 g;
- [0109] (ii) 카플론(Caflon™) NP10 계면활성제(유니바(Univar), 영국) 25 g의 10% 수용액 250 g;
- [0110] (iii) 조성물을 5000 g까지 만드는 탈염수.
- [0111] 계면활성제를 적합한 크기의 비이커에 넣고, 자기적 교반기에 의해 소용돌이를 일으키도록 충분히 교반하면서 물을 첨가한 후, 알파산을 서서히 첨가하였다. 이 혼합물을 울트라-투락스(Ultra-Turrax) 기계를 사용하여 357 rpm에서 30 분동안 고전단 속도에서 더 혼합하였다.
- [0112] PET를 포함하는 중합체 조성물(본원에 정의된 "제1층"을 구성함)을, 테레프탈산/이소프탈산/에틸렌 글리콜(82/18/100)을 포함하는 코폴리에스테르(본원에 정의된 "제2층"을 구성함)와 함께 공압출하고, 냉각된 회전 드럼상에 주조하고, 80 내지 81 °C의 온도로 예열하고, 압출 방향으로 원래 치수의 약 3.4배로 연신시켰다. 그 다음, 평균 코팅 조성물을 90%의 선속도의 오프셋-그라비아 코팅에 의해(즉, 그라비아 롤러의 접선 속도가 필름-웹 속도의 90%였음) 약 15.9 μm의 습식 코팅 중량으로 적용하였다. 필름을 약 95 °C의 온도로 가열하고, 110 °C의 스팀터 오븐으로 통과시켰는데, 필름은 측방향으로 원래 치수의 약 3.6배로 신장되었다. 이축-연신된 필름을 통상의 수단에 의해 11.9 m/분의 필름-웹 속도로 정해진 온도의 세 대역(225, 220 및 200 °C)에서 연속 가열함으로써 열고정하였고; 각각의 세 대역에서의 체류 시간은 약 40 초였다. 최종 필름의 총 두께는 100 μm 이고, 코폴리에스테르 제2층은 두께가 약 0.8 μm였다.
- [0113] 최종 필름 내의 미립자 평균제의 양은 기관의 총 중합체 물질의 4340 중량ppm이고, 은 함량은 기관의 총 중합체 물질의 434 중량ppm이었다. 최종 필름의 제2층 내의 미립자 평균제의 양은 제2층의 총 중합체 물질의 54 중량%이었다. SEM 분석 결과, 상당량의 응집이 있고 높은 표면 농도를 갖는 제2층으로부터 평균 입자가 돌출되어 있었다.
- [0114] **실시예 2-4**
- [0115] 실시예 1의 과정은 (i) 코폴리에스테르 층의 두께가 변하고, (ii) 3개의 열고정 대역의 온도가 각각 205, 220 및 220 °C인 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였고, 열고정하는 동안 약 6 내지 7%의 이완이 적용되었다. 와이크 및 SEM 분석 결과, 상당량의 응집이 있고 높은 표면 농도를 갖는 제2층으로부터 평균 입자가 돌출되어 있었다. 이들 실시예를 하기 표 2에 특징화하였다.

표 2

실시예	제2층의 두께	기관의 총 중합체의 평균제 함량(중량 기준)	제2층의 중합체의 평균제 함량(중량 기준)
2	1.25 μm	3680 ppm	결정되지 않음
3	0.6 μm	2370 ppm	결정되지 않음
4	1.8 μm	3160 ppm	58%

- [0116]
- [0117] **실시예 5**
- [0118] 70%의 선속도를 사용하여 실시예 1의 과정을 반복하였다.
- [0119] **비교예 1.2**
- [0120] 공압출된 2층 필름을 실질적으로 실시예 1에 따라 제조하였는데, 단 (i) 필름의 두 층이 PET이고; (ii) 예열기 및 측방향 연신 온도가 각각 85 °C 및 100 °C이고; (iii) 3개의 열고정 대역이 각각 195, 210 및 195 °C이고; (iv) 제2층의 두께가 4 μm이고; (v) 대신에 평균제가 용해된 중합체에 20,000 ppm(2%; 비교예 1) 및 80,000 ppm(8%; 비교예 2)의 수준으로 필름 제조 이전에 첨가됨으로써 제2층에 도입되었다. 이들 필름은 불량한 평균 활성을 나타내었다. 표면 분석 결과, 평균제는 표면에 인접하지 않았다.
- [0121] **비교예 3**
- [0122] 공압출된 2층 필름을 실질적으로 실시예 1에 따라 제조하였는데, 단 (i) 제2층의 두께가 1 μm이고; (ii) 대신에

항균제가 용해된 중합체에 50,000 ppm(5%)의 수준으로 필름 제조 이전에 첨가됨으로써 제2층에 도입되었다. 관측된 항균 활성은 불량하였다. 와이코 및 SEM 분석 결과, 항균 입자는 응집이 거의 없는 제2층 중합체 매트릭스에 잘 매립되어 있었고, 실시예 1에 비하여 표면 농도가 훨씬 더 낮았다.

[0123] **비교예 4**

[0124] 항균 조성물로 코팅된 공압출된 2층 필름을 실시예 1의 방식으로 제조하였는데, 단 (i) 기관의 두 층은 PET 단독중합체이고; (ii) 제2층의 두께는 1 μm 이고; (iii) 선속도는 80%이어서, 습식 코팅 중량이 약 13.3 μm 이었다. 관측된 항균 활성은 불량하였다. 항균 입자는 잘 접합되어 있지 않았고, 필름은 매우 부서지기 쉬웠다.

[0125] 상기 필름들의 항균 활성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다. 표 3의 데이터는 JIS Z 2801:2000에 기반을 둔 시험을 사용하여 수집하였다. 표 4의 데이터는 본원에 기술된 "시나리오 방법"을 사용하여 수집하였다(JIS Z 2801:2000의 수정판). 본 발명에 따른 필름은 모두 훌륭한 항균 효능을 나타냈고, 비교예의 필름보다 우수하였다.

[0126] 실시예 1, 3 및 4의 내구성은 본원에 기술된 시험을 사용하여 비교예 4에 비하여 시험하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 본 발명에 따른 필름은 우수한 내구성을 나타내었다.

[0127] 상기 필름의 표면 조도 특징을 본원에 기술된 시험을 사용하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 6, 및 도 1 내지 3에 나타내었다.

표 3

항균 활성

실시에	MRSA/노	이.폴리/노	MRSA/플	이.폴리/플	MRSA/BSA	이.폴리/BSA
	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소
1	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
2	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
3	0.5/3.0/4.7/5.0	0.3/1.0/4.8/5.0	3.2/4.7/5.2/4.9	4.3/5.0/5.8/5.8	0.7/4.8/4.9/4.9	0.2/1.3/5.5/5.0
4	0.8/3.0/4.7/5.0	0.3/1.0/4.8/5.0	3.3/4.4/5.2/4.9	4.9/5.0/5.8/5.8	1.0/4.3/4.9/4.9	0.0/1.0/5.5/5.0
5	1.0/3.0/4.7/5.0	0.3/1.2/4.8/5.0	4.0/5.0/5.2/4.9	4.9/5.0/5.8/5.8	1.1/4.9/4.9/4.9	0.2/1.0/5.5/5.0

N/M: 측정되지 않음

표 4

항균 활성(시나리오 방법)

실시예	이.콜리 식품이 된 것	MRSA 노가 된 것	이.콜리 노가 된 것
	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소	3/6/12/24시간후의 로그 감소
비교예 1	0.0/0.0/0.2/1.5	N/M	N/M
비교예 2	0.0/0.0/0.2/0.7	N/M	N/M
비교예 3	0.2/0.3/0.3/0.6	N/M	N/M
비교예 4	N/M	N/M	N/M
1	0.5/1.0/5.6/5.6	1.8/3.3/5.0/5.0	2.1/5.2/5.2/5.2
2	N/M	N/M	N/M
3	0.3/0.5/1.1/3.5	0.9/2.3/4.0/4.7	3.0/4.8/4.8/4.8
4	0.3/0.6/1.2/4.8	0.9/1.9/3.8/4.7	4.8/4.8/4.8/4.8
5	1.2/1.3/5.6/5.6	1.5/3.3/5.0/5.0	1.9/5.2/5.2/5.2

N/M: 측정되지 않음

[0129]

표 5

내구성 시험

실시예	부작성 (TESA) 시험후 외관	견식 내마모성 시험후 외관	습식 내마모성 시험후 외관	IPA 내마모성 시험후 외관	도메스투스 내마모성 시험후 외관	
					A	B
비교예 1	불량-코팅이 떨어짐	불량-코팅이 떨어짐	불량-코팅이 떨어짐	불량-코팅이 떨어짐	불량-코팅이 떨어짐	시험하지 않음
3	우수-100%	우수-변화가 보이지 않음	우수-변화가 보이지 않음	IPA 티수가 표면에 적층한 잔류물 페턴 검증-달리 변화가 보이지 않음	우수-변화가 보이지 않음	시험하지 않음
4	우수-100%	표면에 남아있는 티수 입자로 인해 투도가 약간 변함. 달리 변화가 보이지 않음	우수-변화가 보이지 않음	IPA 티수가 표면에 적층한 잔류물 페턴 검증-달리 변화가 보이지 않음	우수-변화가 보이지 않음	시험하지 않음

[0130]

표 6

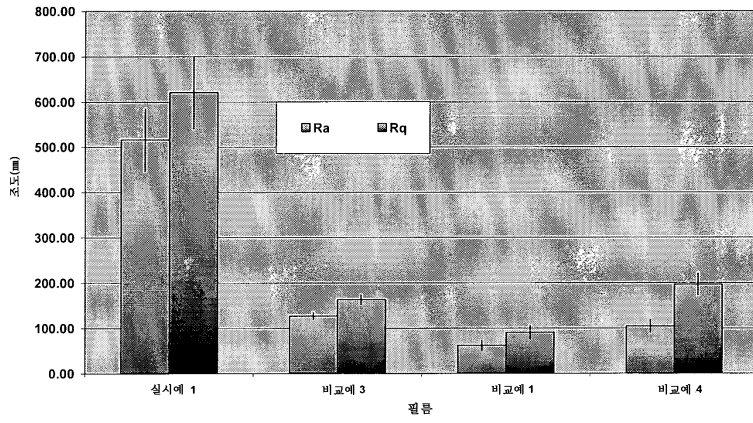
표면조도특성

실시예	Ra/μm (S.D.)	Rq/μm (S.D.)	Rpm/μm (S.D.)	Rp/μm (S.D.)	표면적 지수 (S.D.)	95% PV/μm (S.D.)	평균 기울기 (°)
실시예 1	516.03 (69.90)	620.72 (80.79)	6778 (1589)	7786 (1893)	1.43 (0.06)	2.03 (0.26)	19.9
비교예 1	61.73 (11.41)	90.31 (15.47)	3188 (1336)	5485 (2826)	1.01 (0.00)	0.31 (0.05)	1.1
비교예 3	126.60 (8.00)	162.75 (10.79)	2412 (145)	3109 (460)	1.02 (0.00)	0.61 (0.05)	4.3
비교예 4	104.19 (15.09)	196.40 (24.34)	4898 (24)	5558 (240)	1.13 (0.03)	0.52 (0.09)	6.7

도면

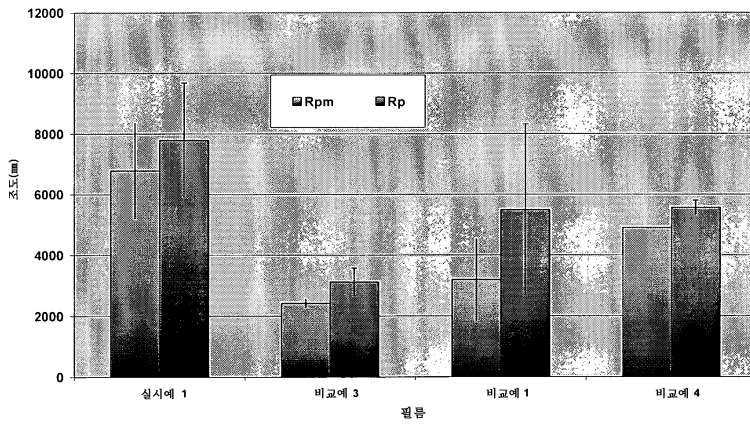
도면1

평균 조도



도면2

극값 조도



도면3

표면적 지수

