



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0098807
(43) 공개일자 2009년09월17일

(51) Int. Cl.

A01N 37/02 (2006.01) *A01N 25/10* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7011968

(22) 출원일자 2007년11월14일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년06월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/084625

(87) 국제공개번호 WO 2008/133724
국제공개일자 2008년11월06일

(30) 우선권주장

11/609,237 2006년12월11일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

슈미드, 매튜 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아우센, 로날드 더블유.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 생체적합성 항미생물 조성물

(57) 요 약

지방족 폴리에스테르, 및 항미생물 활성에 효과적인 항미생물 성분, 및 일부 실시 형태에서는 증강제를 포함하는 항미생물 조성물이 개시된다. 그 예로는 폴리(락트산) 중합체 (55g)와 프로필렌글리콜 모노라우레이트 항미생물 성분 (9 g), 및 벤조산 증강제 (1 g)의 블렌드가 있다. 본 발명의 수지 조성물은 그람 음성 및 그람 양성 세균, 곰팡이 및 흰곰팡이에 대해 효과적이다. 바람직한 조성물은 GRAS(일반적으로 안전한 것으로 간주됨)인 재료를 포함한다.

(72) 발명자

제넨, 제이 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

엔더슨, 켈리 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

솔즈, 매튜 티.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

피터슨, 로버트 더블유.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

메울너즈, 에린 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 열가소성 지방족 폴리에스테르;
- b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 양이온성 항미생물성 아민 화합물; 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 ($C_8 - C_{22}$) 불포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 ($C_8 - C_{22}$) 불포화 지방 에테르, ($C_7 - C_{22}$) 알코올의 ($C_2 - C_8$) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합(여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되, 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 1 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분; 및
- c) 0.5 중량% 초과의 양으로 존재하는 폐놀계 화합물을 제외하고는, 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.1 중량% 초과의 양의 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 퀼레이팅제, ($C_2 - C_6$) 포화 또는 불포화 알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아릴 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아르알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{12}$) 알크아릴 카르복실산, 폐놀계 화합물, ($C_1 - C_{10}$) 알킬 알코올, 에테르 글리콜, 분해되어 상기의 증강제 중 하나를 방출하는 올리고머, 및 그 혼합물을 이루어진 군으로부터 선택되는 증강제
- 를 포함하되, 단, 만일 항미생물 성분이 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 ($C_8 - C_{22}$) 불포화 지방산 에스테르, 또는 그 알콕실화 유도체로부터 선택되면, 항미생물 성분의 순도는 85 중량% 모노에스테르를 초과하는 것인 조성물.

청구항 2

- a) 열가소성 지방족 폴리에스테르; 및
- b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 양이온성 항미생물성 아민 화합물; 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 ($C_8 - C_{22}$) 불포화 지방 에테르, ($C_7 - C_{22}$) 알코올의 ($C_2 - C_8$) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합(여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되, 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 1 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분

의 혼합물을 포함하며, 유일한 항미생물 성분이 양이온성 항미생물성 아민 화합물일 때, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 5 중량% 초과의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

- a) 지방족 폴리에스테르; 및
- b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 적어도 하나의 $C_6 - C_{18}$ 알킬기를 갖는 양성자화 3차 아민; 옥톡시글리세린을 제외한 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 ($C_8 - C_{22}$) 불포화 지방 에테르, ($C_7 - C_{22}$) 알코올의 ($C_2 - C_8$) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합(여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되; 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 1 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분
- 의 블렌드를 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분과 구별되는 계면활성제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 계면활성제는 설페이트, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트, 폴록사미, 알킬 락테이트, 카르복실레이트, 양이온성 계면활성제 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 계면활성제는 (C_8-C_{22}) 알킬 설페이트 염, 다이(C_8-C_{18})설포석시네이트 염, C_8-C_{22} 알킬 사르코시네이트 및 그 조합으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

- a) 지방족 열가소성 폴리에스테르 중합체;
- b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 양이온성 항미생물성 아민 화합물; 다가 알코올의 (C_7-C_{22}) 포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 (C_7-C_{22}) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방 에테르, (C_7-C_{22}) 알코올의 (C_2-C_8) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합(여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되, 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 1 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분;
- c) 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 킬레이팅제, ($C_2 - C_6$) 포화 또는 불포화 알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아릴 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아르알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{12}$) 알크아릴 카르복실산, 폐놀계 화합물, ($C_5 - C_{10}$) 알킬 알코올, 에테르 글리콜, 분해되어 상기 증강제 중 하나를 방출하는 올리고머, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 증강제; 및
- d) 항미생물 성분과 구별되는 계면활성제

를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 지방족 폴리에스테르는 폴리(락트산), 폴리(글리콜산), 폴리(락틱-코-글리콜산), 폴리(3-하이드록시부티레이트), 그 블렌드 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 지방족 폴리에스테르는 반결정질인 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분 b) 및 증강제 c)와 구별되는 가소제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 5 중량% 초과의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 13 중량% 초과의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 20 중량% 초과의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분 b)는 ($C_7 - C_{12}$) 프로필렌 모노에스테르, 글리세롤 모노에스테르, 4차 암모늄 화합물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물 성분 b)는 프로필렌글리콜 모노라우레이트, 프로필렌글리콜 모노카프릴레이트, 글리세롤 모노라우레이트, 라우로일에틸아르기네이트 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 16

제1항 또는 제7항에 있어서, 증강제는 벤조산, 살리실산, 만델산, 락트산, 글리콜산, 글리콜산 올리고머, 말산, 아디프산, 석신산, 소르부산, 에틸렌다이아민테트라아세트산 및 그의 부분 또는 완전 중화 염, 부틸화 하이드록시톨루엔, 부틸화 하이드록시아니솔, 메틸 파라벤, 에틸 파라벤, 프로필 파라벤, 부틸 파라벤 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량% 초과의 범위의 양으로 존재하는 폐늘계 증강제를 제외하고는, 증강제가 지방족 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 초과의 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항의 조성물로 이루어지며, 성형된 중합체 물품, 중합체 시트, 중합체 섬유, 직조 웨브, 부직 웨브, 중합체 폼 및 그 조합으로부터 선택되는 물품.

청구항 19

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 부직 웨브를 포함하는 수술용 드레이프.

청구항 20

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 부직 웨브를 포함하는 수술용 가운.

청구항 21

제1항 내지 제3항 또는 제7항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 카테터.

청구항 22

a) 열가소성 지방족 폴리에스테르를 제공하는 단계;

b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 양이온성 항미생물성 아민 화합물; 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방 에테르, (C_7-C_{22}) 알코올의 (C_2-C_8) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 또는 이들의 조합 (여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되, 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테

르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 1 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분을 제공하는 단계; 및

c) 용융 형태의 a)의 지방족 폴리에스테르를 b)의 항미생물 성분과 혼합하는 단계

를 포함하는 항미생물 조성물의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 퀼레이팅제, ($C_2 - C_6$) 포화 또는 불포화 알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아릴 카르복실산, ($C_6 - C_{16}$) 아르알킬 카르복실산, ($C_6 - C_{12}$) 알크아릴 카르복실산, 페놀계 화합물, ($C_5 - C_{10}$) 알킬 알코올, 에테르 글리콜, 분해되어 상기 중강제 중 하나를 방출하는 올리고머, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 중강제를 또한 단계 c)에서 성분들과 혼합하는 방법.

청구항 24

a) 지방족 폴리에스테르를 제공하는 단계;

b) 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 양이온성 항미생물 아민 화합물; 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방산 에스테르, 다가 알코올의 ($C_7 - C_{22}$) 포화 지방 에테르, 다가 알코올의 (C_8-C_{22}) 불포화 지방 에테르, (C_7-C_{22}) 알코올의 (C_2-C_8) 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합(여기서, 알콕실화 유도체는 다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드 기를 갖되, 단, 수크로스 이외의 다가 알코올의 경우, 에스테르는 모노에스테르를 포함하며, 에테르는 모노에테르를 포함하고, 수크로스의 경우 에스테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 또는 그 조합을 포함하며, 에테르는 모노에테르, 다이에테르, 또는 그 혼합물을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 5 중량% 초과의 양으로 존재하는 항미생물 성분을 제공하는 단계;

c) 성분 a)와 b)의 적어도 일부를 용해시킬 수 있는 용매를 제공하는 단계,

d) a)의 지방족 폴리에스테르와 b)의 항미생물 성분을 c)의 용매와 혼합하는 단계,

e) 단계 d)로부터의 용매 조성물을 캐스팅하는 단계, 및

f) 용매를 증발시키는 단계

를 포함하는 항미생물 조성물의 제조 방법.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 항미생물 조성물에 관한 것이다.

배경기술

<2>

매립되는 폐기물의 양과 처리 부지의 수를 감소시키기 위하여 생분해성 중합체를 사용하는 것이 개시되었다. 생분해성 재료는 퇴비로 만들어지는 조건에 노출될 때 그의 분해를 가능케 하는 적당한 특성을 가진다. 생분해성인 것으로 생각되는 재료의 예는 지방족 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리(락트산), 폴리(글리콜산), 폴리(카프로락톤), 락티드와 글리콜리드의 공중합체, 폴리(에틸렌 석시네이트), 및 그 조합을 포함한다.

<3>

지방족 폴리에스테르의 분해는 가수분해, 에스테르 교환, 쇄 절단(chain scission) 등을 비롯한 다수의 기작을 통해 발생할 수 있다. 가공 동안 그러한 중합체의 불안정성은 국제특허 공개 WO 94/07941호 (그루버(Gruber) 등)에서 개시된 바와 같이 승온에서 발생할 수 있다.

<4>

미세섬유로서 지방족 폴리에스테르의 가공은 미국 특허 제6,645,618호에서 개시되었다. 미국 특허 제6,111,160호 (그루버 등)는 멜트 블로운(melt blown) 및 스펀바운드(spunbound) 공정을 통해 부직 물품을 형성하기 위하여 용융 안정성 폴리락티드를 사용하는 것을 개시한다.

<5>

항미생물제(예를 들어, 항생제, 항바이러스제, 항진균제 및 항균제를 비롯한 살균제)는 현재의 의학적 치료법에

서 중요한 역할을 한다. 이것은 피부 및 창상 소독뿐만 아니라 피부병학 분야에서도 특히 중요하다. 예를 들어, 미국 특히 공개 제2005/0089539호 (숄즈(Scholz) 등)를 참고한다.

<6> 미국 특히 제5,639,466호 (포드(Ford) 등) 및 제6,756,428호 (데네석(Denesuk))에 의해 예시되는 바와 같이, 항미생물 중합체 조성물이 공지되어 있다. 친수성 폴리프로필렌 섬유에 항미생물 활성을 가진 항미생물제를 첨가하는 것은 미국 특히 공개 제2004/0241216호 (클룬(Klun) 등)에 개시되었다. 이를 섬유질 재료는 부직물, 직물, 편직 웨브, 및 편직 배트(knit batt)를 포함한다.

<7> 항미생물제, 예를 들어, 지방산 모노에스테르와 증강제의 상승적 효과는 국제특허 공개 WO 00/71183호 (앤드류스(Andrews) 등)에 개시되었다.

<8> 발명의 개시

<9> 본 발명은 조성물, 물품 및 항미생물(바람직하게는 생체적합성) 조성물을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 용융-가공성이며, 다양한 식품 안전성, 의학적 및 정수 응용에서 유용성을 가진다. 일 태양에서, 본 조성물은 열가소성 지방족 폴리에스테르; 상기 폴리에스테르 내에 혼입되며, 지방족 폴리에스테르의 중량 기준으로 1중량% 초과로 존재하는 항미생물 성분; 및 증강제를 포함한다. 지방족 폴리에스테르는 효과적인 항미생물 조성물을 생성하기 위하여 항미생물 성분에 대하여 충분한 비율로 존재한다. 항미생물 성분은 양이온성 항미생물성 아민 화합물(바람직하게는 지방족 폴리에스테르의 5 중량% 초과의 양으로 존재함), 다가 알코올의 지방산 에스테르, 다가 알코올의 지방 에테르, 지방 알코올의 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체(다가 알코올 몰당 5몰 미만의 알콕사이드기를 가짐) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 증강제는 조성물에서 항미생물 성분의 증강된 항미생물 활성을 제공한다.

<10> 다른 태양에서, 본 발명의 조성물은 생체적합성이다. 본 조성물은 생분해성이며, 미국 식품 의약품 안전청 (United States Food and Drug Administration, FDA)에 의해 GRAS(일반적으로 안전한 것으로 간주(Generally Regarded As Safe)), 직접적인 식품 첨가제 또는 식품 가공 보조제로 열거되는 성분을 포함한다.

<11> 일부 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 증강제를 필요로 하지 않는다. 바람직한 조성물에서, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르의 5 중량% 초과이며, 더욱 바람직하게는 13 중량% 초과이며, 옥톡시글리세린은 항미생물 성분의 선택으로부터 배제된다. 항미생물 성분은 양이온성 항미생물성 아민 화합물, 다가 알코올의 포화 또는 불포화 지방 에테르, 알코올의 하이드록시산 에스테르, 그 알콕실화 유도체 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

<12> 예시적인 지방족 폴리에스테르로는 폴리(락트산), 폴리(글리콜산), 폴리(락틱-코-글리콜산), 그의 블렌드 및 공중합체가 있다.

<13> 항미생물 성분은 C₁-C₁₄ 프로필렌 모노에스테르, 및 글리세롤 모노에스테르로부터 선택될 수 있다. 예로는 프로필렌 글리콜 모노라우레이트, 프로필렌 글리콜 모노카프릴레이트, 글리세롤 모노라우레이트, 및 그 조합이 있다.

<14> 본 발명의 물품은 상기에 개시된 조성물로 제조된, 성형된 중합체성 물품, 중합체성 시트, 중합체성 섬유, 직조웨브, 부직 웨브, 다공성 막, 중합체성 폼, 열적 또는 접착성 라미네이트, 충화된 조성물 및 그 조합을 포함한다. 본 발명의 유용한 물품의 예로는 본 발명의 조성물을 포함하는 필름, 폼 및/또는 직조물 또는 부직물로 제조된 창상 접촉 재료 및 본 발명의 조성물로 제조된 외과용 드레이프 또는 외과용 가운이 있다.

<15> 본 발명의 방법은 개시된 지방족 폴리에스테르 및 항미생물 성분과, 증강제를 포함하는 실시 형태의 경우 증강제를 제공하는 단계, 및 이를 재료를 충분히 혼합하여 생체적합성 항미생물 조성물을 생성하는 단계를 포함한다.

<16> 일 태양에서, 중합체 조성물은 용융 가공성이어서, 중합체는 압출될 수 있다.

<17> 다른 태양에서, 중합체는 용매 가용성 또는 분산성이며 조성물은 용매 캐스팅되거나, 용매 방사되어 필름 또는 섬유를 형성하거나 발포될 수 있다.

<18> 지방족 폴리에스테르와 항미생물 성분(폴리에스테르를 가소화할 수 있음)의 용융 가공성 조성물은 생체적합성이며 항미생물 활성을 나타낸다. 가소화된 지방족 폴리에스테르는 일반적으로 보다 낮은 용융 가공 온도를 가지며 보다 가요성인 산출 재료(output material)를 생성할 수 있다. 제시된 락트산 및 지방산 모노에스테르와 같은 재료는 GRAS로 인식된다.

<19> 바람직하게는, 항미생물 성분은 표면으로 이동하며, 주위 중합체 매트릭스 또는 매질 내로 방출될 수 있는데, 그곳에서 미생물 성장이 제어된다. 본 발명의 조성물에서, 항미생물 성분은 지방족 폴리에스테르가 분해되고/되거나 팽윤될 때 방출되어 본 조성물에 어느 정도 자가-소독 특성을 제공한다. 지방족 폴리에스테르의 분해는 항미생물 성분의 방출 특징을 조정하기 위해 제어될 수 있다. 항미생물 성분은 중합체를 통해 이동할 수 있다. 별도로 첨가되거나, 또는 가능하게는 지방족 폴리에스테르의 분해 동안 생성되는 중강제는 항미생물 성분의 살생 활성을 향상시킨다. 본 조성물의 지방족 폴리에스테르의 분해는 본 발명의 조성물로 이루어진 물품의 표면을 새롭게 하여, 가능하게는 표면 부착물 및 생물막(biofilm) 형성을 감소시킬 수 있다.

<20> 항미생물 성분은 생분해성일 수 있다. 이 성분은 가수분해, 에스테르 교환에 의해 또는 세균류 및/또는 세균류 효소의 작용에 의해 분해될 수 있다. 전체 조성물은 환경적으로 허용가능한 성분으로 분해될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 항미생물 성분은 본 발명의 조성물로 제조된 물품의 유효 수명 동안 눈에 띄게 분해되는 것은 아니거나 또는 내분해성일 수 있다. 생분해성 및 비-분해성 항미생물 성분들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<21> 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 실시 형태는 제어된 방출 특징도 가지며 생체적합성이기도 하다.

발명의 상세한 설명

<22> 하기의 정의된 용어에 있어서, 청구의 범위 또는 본 명세서의 다른 곳에서 상이한 정의가 주어지지 않는다면, 이를 정의가 적용될 것이다.

<23> 용어 "항미생물" 또는 "항미생물 활성"은 세균류, 진균류, 해조류 및 바이러스를 비롯한 병원성 및 비병원성 미생물을 사멸시키기에 충분한 항미생물 활성을 가짐을 의미한다. 바람직한 항미생물성 물질은 문헌[G. Nicoletti, V. Boghossian, F. Gurevitch, R. Borland and P. Mogenroth, "The 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)]에서 개시된 바와 같이 적절한 중화제를 이용한 사멸률 분석에서 0.25 wt\% 의 농도로 35°C 의 뮐러 힌تون(Mueller Hinton) 액체 배지(broth)에서 시험할 때, $1-3 \times 10^7 \text{ cfu/ml}$ 의 초기 접종으로부터 60분 내에 에스.아우레우스(*S. aureus*) (AATC 25923)의 적어도 1 로그 감소, 바람직하게는 2 로그 감소, 및 가장 바람직하게는 4 로그 감소를 나타낸다.

<24> 용어 "생분해성"은 세균류, 진균류 및 해조류와 같은 자연 발생 미생물의 작용에 의해 및/또는 가수분해, 에스테르 교환, 자외선광 또는 가시광에의 노출(광분해성) 및 효소 기작과 같은 자연 환경적 인자, 또는 그 조합에 의해 생분해성임을 의미한다.

<25> 용어 "생체적합성"은 생체 조직에서 독성 반응, 해로운 반응 또는 면역학적 반응을 생성하지 않음으로써 생물학적으로 적합성임을 의미한다. 생체적합성 재료는 또한 생화학적 및/또는 가수분해 과정에 의해 분해되어 생체 조직에 의해 흡수될 수 있다. 사용되는 시험 방법은 조성물이 피부, 창상, 식도 또는 요도와 같은 오리피스(orifice) 내에 포함되는 점막 조직과 같은 조직과 접촉하는 응용을 위한 ASTM F719, 및 조성물이 조직에 이식되는 응용을 위한 ASTM F763을 포함한다.

<26> 용어 "충분한 양" 또는 "유효량"은 전체로서의 조성물에서 허용가능한 수준의 유기체가 야기되도록 한 가지 이상의 종의 미생물의 콜로니 형성 단위를 감소시키거나, 그의 성장을 방지하거나, 또는 그를 제거하는 항미생물 활성(예를 들어, 항바이러스, 항균, 또는 항진균 활성을 포함함)을 제공할 때의 항미생물 성분 및/또는 중강제의 양을 의미한다. 전형적으로, 이것은 조직에서 임상적 증상을 야기하지 않기에 충분히 낮은 수준, 또는 질환을 야기하기에 충분한 양으로 하나의 경질 표면으로부터 다른 표면으로 미생물이 퍼지는 것을 야기하지 않기에 충분히 낮은 수준이며, 바람직하게는 검출가능하지 않은 수준이다. 별도로 고려될 때, 성분들의 당해 농도 또는 양은 원하지 않는 미생물을 허용가능한 수준으로 사멸시키지 못할 수도 있거나, 넓은 스펙트럼의 원하지 않는 미생물을 사멸시키지 못할 수도 있거나, 또는 신속하게 사멸시키지 못할 수도 있지만; 그러한 성분들은 함께 사용될 때에는 (동일 조건 하에서 단독으로 사용되는 동일 성분들과 비교할 때) 증강된 항미생물 활성을 제공한다. 측정가능한 항미생물 활성은 문헌[American Association of Textile and Color Chemists (AATCC) Test Method 100-2004 (AATCC Technical manual, Vol. 80, 2005, pp. 149-151)] 및 문헌[Japanese Industrial Standard (JIS) Z 2801:2000 (Japanese Standards Association, 2001, pp. 1-11)]에서 추가로 개시된다.

<27> 용어 "증강제"는 증강제를 함유하지 않는 조성물이 별도로 사용될 때, 이것이 증강제를 포함하는 조성물과 동일한 수준의 항미생물 활성을 제공하지 않도록 항미생물 성분의 유효성을 증강시키는 성분을 의미한다. 항미생물 성분의 부재 하에서 증강제는 임의의 눈에 띄는 항미생물 활성을 제공할 수 없다. 증강 효과는 사멸 수준, 사

멸 속도 및/또는 사멸되는 미생물의 스펙트럼에 관한 것일 수 있으며, 모든 미생물에 대해서는 보이지 않을 수도 있다. 사실, 증강된 사멸 수준은 그람 음성균(Gram negative bacteria), 예를 들어 에스케리키아 콜라이 (Escherichia coli)에서 가장 흔히 보여진다. 증강제는 상승 작용성일 수도 있어서, 조성물의 나머지와 조합될 때, 조합된 항미생물 활성은 증강제 성분을 함유하지 않는 조성물 및 항미생물 성분을 함유하지 않는 조성물의 활성의 합계보다 더 큰 활성을 나타낸다.

<28> 용어 "항미생물 성분"은 일반적으로 세균류, 진균류, 및/또는 바이러스 중 적어도 하나의 종을 사멸시키거나 또는 항미생물 활성을 가질 수 있는, 약 1000 달톤 미만의 분자량을 가지며 흔히, 500 달톤 미만의 분자량을 갖는 작은 분자인 살균제를 의미한다. 바람직한 항미생물 성분은 친유성이며 바람직하게는 탈이온수 100 g당 1.0 g (1.0 g/100 g) 이하의 물 중 용해도를 갖는다. 장기간 사용의 응용의 경우, 바람직한 항미생물 성분 또는 항미생물성 지질은 물 중 용해도가 탈이온수 100 g당 0.5 g 이하, 더욱 바람직하게는 탈이온수 100 g당 0.25 g 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 탈이온수 100 g당 0.10 g 이하이다. 용해도는 문헌[Solubility of Long-Chain Fatty Acids in Phosphate Buffer at pH 7.4", Henrik Vorum et al., Biochimica et Biophysica Acta, 1126, 135-142 (1992)]에서 통상적인 용해도의 개산(Conventional Solubility Estimations) 하에 설명된 바와 같이 방사성 동위원소 표지된 화합물을 사용하여 설명된다. 바람직한 항미생물 성분은 탈이온수 중 용해도가 탈이온수 100 g당 100 마이크로그램(μg) 이상, 더 바람직하게는 탈이온수 100 g당 500 μg 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 탈이온수 100 g당 1000 μg 이상이다.

<29> 용어 "지방"은 달리 명시되지 않는 한, 탄소 원자수 6 내지 22(홀수 또는 짝수)의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬렌 부분을 말한다.

<30> 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함함)를 포함한다.

<31> 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용될 때, 단수형은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "화합물"을 함유하는 조성물에 대한 언급은 2종 이상의 화합물의 혼합물을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 이용된다.

<32> 달리 표시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구의 범위에 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정 등을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 표시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 기재된 수치적 파라미터는 당업자가 본 발명의 교시를 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 최소한, 그리고 청구의 범위의 범주에 대한 등가물의 원칙의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치적 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 수의 관점에서 그리고 통상의 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다.

<33> 본 발명에서 유용한 지방족 폴리에스테르는 폴리(하이드록시알카노에이트)의 단일중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 폴리올과 하나 이상의 폴리카르복실산의 반응 생성물로부터 유도되며 전형적으로 하나 이상의 알칸다이올과 하나 이상의 알칸다이카르복실산(또는 아실 유도체)의 반응 생성물로부터 형성되는 지방족 폴리에스테르의 단일중합체 및 공중합체를 포함한다. 폴리에스테르는 추가로 다작용성 폴리올, 예를 들어, 글리세린, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 및 그 조합으로부터 유도되어 분지형, 성상, 및 그레프트 단일중합체 및 공중합체를 형성할 수 있다. 지방족 폴리에스테르와 하나 이상의 추가의 반결정질 또는 무정형 중합체의 혼화성 및 비혼화성 블렌드가 또한 사용될 수 있다.

<34> 한 가지 유용한 부류의 지방족 폴리에스테르는 하이드록시산의 축합 또는 개환 중합에 의해 유도되는 폴리(하이드록시알카노에이트), 또는 그 유도체이다. 적합한 폴리(하이드록시알카노에이트)는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

<35> $H(O-R-C(O)-)_nOH$

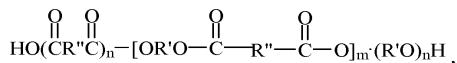
<36> 여기서, R은 선택적으로 카테나형(탄소 쇄 중의 탄소 원자에 결합되는) 산소 원자에 의해 치환된 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형일 수 있는 알킬렌 부분이며; n은 에스테르가 중합체가 되도록 하는 수이고, 바람직하게는 지방족 폴리에스테르의 분자량이 적어도 10,000 달톤, 바람직하게는 적어도 30,000 달톤, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 50,000 달톤이 되도록 하는 수이다. 더 높은 분자량의 중합체는 일반적으로 용융 가공된 및 용매 캐스팅된 중합체에 있어서 더 우수한 기계적 특성을 가진 필름을 생성하지만, 과도한 점도는 바람직하지 않다. 많은 실시 형태에서 항미생물 성분이 폴리에스테르

성분을 가소화시켜 더 높은 분자량의 중합체의 용융 가공 및 용매 캐스팅을 허용하는 것은 본 발명의 상당한 이점이다. 따라서, 지방족 폴리에스테르의 분자량은 전형적으로 1,000,000 달톤 미만이며, 바람직하게는 500,000 달톤 미만이며, 그리고 가장 바람직하게는 300,000 달톤 미만이다. R은 추가로 하나 이상의 카테나형(즉, 사슬형) 에테르 산소 원자를 포함할 수 있다. 일반적으로, 하이드록시산의 R기는 펜던트 하이드록실기가 1차 또는 2차 하이드록실기가 되도록 하는 것이다.

<37> 유용한 폴리(하이드록시알카노에이트)에는 예를 들어, 폴리(3-하이드록시부티레이트), 폴리(4-하이드록시부티레이트), 폴리(3-하이드록시발레레이트), 폴리(락트산) (폴리락티드로 알려짐), 폴리(3-하이드록시프로파노에이트), 폴리(4-하이드로펜타노에이트), 폴리(3-하이드록시펜타노에이트), 폴리(3-하이드록시헥사노에이트), 폴리(3-하이드록시헵타노에이트), 폴리(3-하이드록시옥타노에이트), 폴리다이옥사논, 폴리카프로락톤, 및 폴리글리콜산(즉, 폴리글리콜리드)의 단일중합체 및 공중합체가 포함된다. 상기 하이드록시산 중 둘 이상의 공중합체, 예를 들어, 폴리(3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시발레레이트), 폴리(락테이트-코-3-하이드록시프로파노에이트), 폴리(글리콜리드-코-p-다이옥사논), 및 폴리(락트산-코-글리콜산)이 또한 사용될 수 있다. 폴리(하이드록시알카노에이트) 중 둘 이상의 블렌드, 및 하나 이상의 반결정질 또는 무정형 중합체 및/또는 공중합체와의 블렌드가 또한 사용될 수 있다.

<38> 지방족 폴리에스테르는 폴리(락트산-코-글리콜산)의 블록 공중합체일 수 있다. 본 발명의 조성물에 유용한 지방족 폴리에스테르에는 단일중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 성상 분지형 랜덤 공중합체, 성상 분지형 블록 공중합체, 수지상 공중합체, 과다분지형 공중합체, 그래프트 공중합체, 및 그 조합이 포함될 수 있다.

<39> 다른 유용한 부류의 지방족 폴리에스테르에는 하나 이상의 알칸다이올과 하나 이상의 알칸다이카르복실산(또는 아실 유도체)의 반응 생성물로부터 유도된 지방족 폴리에스테르가 포함된다. 그러한 폴리에스테르는 하기 일반식을 갖는다:



<40> 여기서, R' 및 R''는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형일 수 있는 알킬렌 부분을 나타내며, m은 에스테르가 중합체가 되도록 하는 수이고, 바람직하게는 지방족 폴리에스테르의 분자량이 적어도 10,000 달톤, 바람직하게는 적어도 30,000 달톤, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 50,000 달톤이지만, 1,000,000 달톤 미만, 바람직하게는 500,000 달톤 미만 그리고 가장 바람직하게는 300,000 달톤 미만이 되도록 하는 수이다. 각 n은 독립적으로 0 또는 1이다. R' 및 R''는 추가로 하나 이상의 카테나형(즉, 사슬형) 에테르 산소 원자를 포함할 수 있다.

<42> 지방족 폴리에스테르의 예에는 (a) 하기 이산(또는 그 유도체): 석신산, 아디프산, 1,12-다이카르복시도테칸, 푸마르산, 글루타르트산, 다이글리콜산, 및 말레산 중 하나 이상; 및 (b) 하기 다이올: 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,2-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 2,3-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 1,2-알칸다이올, 다이에틸렌 글리콜, 300 달톤 내지 10,000 달톤, 바람직하게는 400 달톤 내지 8,000 달톤의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 300 달톤 내지 4000 달톤의 분자량을 갖는 프로필렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드로부터 유도된 블록 또는 랜덤 공중합체, 다이프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 중 하나 이상, 및 (c) 선택적으로 소량, 즉, 0.5 내지 7.0 몰%의, 2개 초과의 작용기를 가진 폴리올, 예를 들어, 글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 및 웨타에리트리톨로부터 유도된 단일중합체 및 공중합체가 포함된다.

<43> 그러한 중합체에는 폴리부틸렌석시네이트 단일중합체, 폴리부틸렌 아디페이트 단일중합체, 폴리부틸렌아디페이트-석시네이트 공중합체, 폴리에틸렌석시네이트-아디페이트 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜 석시네이트 및 폴리에틸렌 아디페이트 단일중합체가 포함될 수 있다.

<44> 구매가능한 지방족 폴리에스테르에는 폴리(락티드), 폴리(글리콜리드), 폴리(락티드-코-글리콜리드), 폴리(L-락티드-코-트라이메틸렌 카르보네이트), 폴리(다이옥사논), 폴리(부틸렌 석시네이트), 및 폴리(부틸렌 아디페이트)가 포함된다.

<45> 유용한 지방족 폴리에스테르에는 반결정질 폴리락트산으로부터 유도된 것들이 포함된다. 폴리(락트산) 또는 폴리락티드는 그 주요 분해 생성물로서 락트산을 갖는데, 락트산은 자연에서 일반적으로 발견되며, 비독성이며 식품, 의약품 및 의료 산업에서 널리 사용된다. 중합체는 락트산 이량체, 락티드의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 락트산은 광학적으로 활성이며 그 이량체는 4가지 상이한 형태, 즉 L,L-락티드, D,D-락티드, D,L-락티드

(메조 락티드) 및 L,L- 및 D,D-의 라세미 혼합물로 나타난다. 이들 락티드를 순수한 화합물로서 또는 블렌드로서 중합함으로써, 상이한 입체화학적 특성과, 결정화도를 비롯한 상이한 물리적 특성을 가진 폴리(락티드) 중합체를 얻을 수 있다. L,L- 또는 D,D-락티드는 반결정질 폴리(락티드)를 생성하는 반면, D,L-락티드로부터 유도된 폴리(락티드)는 무정형이다.

<46> 폴리락티드는 바람직하게는 당해 중합체의 고유 결정화도(intrinsic crystallinity)를 최대화하기 위하여 높은 거울상 이성체 비를 가진다. 폴리(락트산)의 결정화도는 중합체 골격의 규칙성 및 다른 중합체 쇄에 의해 결정화되는 능력에 기초한다. 만일 상대적 소량의 한 가지 거울상 이성체(예를 들어, D-)가 반대 거울상 이성체(예를 들어, L-)와 공중합되면, 중합체 쇄는 불규칙적인 형상이 되며, 결정성이 덜하게 된다. 이러한 이유로, 결정성이 선호될 때는, 결정화도를 최대화하기 위하여 적어도 85%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%가 하나의 이성체인 폴리(락트산)을 갖는 것이 바람직하다.

<47> D-폴리락티드와 L-폴리락티드의 대략 동물의 블렌드가 또한 유용하다. 이 블렌드는 D-폴리(락티드) 및 L-(폴리락티드) 단독(대략 190°C)보다 높은 융점(대략 210°C)을 갖는 독특한 결정 구조를 형성하며, 개선된 열 안정성을 갖는데, 문헌[H. Tsuji et. al., Polymer, 40 (1999) 6699-6708]을 참고한다.

<48> 폴리(락트산)의 다른 지방족 폴리에스테르와의 블록 및 랜덤 공중합체를 비롯한 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 유용한 공단량체에는 글리콜리드, 베타-프로피오락톤, 테트라메틸글리콜리드, 베타-부티로락톤, 감마-부티로락톤, 피발로락톤, 2-하이드록시부티르산, 알파-하이드록시아이소부티르산, 알파-하이드록시발레르산, 알파-하이드록시아이소발레르산, 알파-하이드록시카프로익산, 알파-하이드록시에틸부티르산, 알파-하이드록시아이소카프로익산, 알파-하이드록시-베타-메틸발레르산, 알파-하이드록시옥탄산, 알파-하이드록시데칸산, 알파-하이드록시미리스트산, 및 알파-하이드록시스테아르산이 포함된다.

<49> 폴리(락트산)과 하나 이상의 다른 지방족 폴리에스테르의 블렌드, 또는 하나 이상의 다른 중합체가 또한 사용될 수 있다. 유용한 블렌드의 예에는 폴리(락트산) 및 폴리(비닐 알코올), 폴리에틸렌 글리콜/폴리석시네이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리카프로락톤 및 폴리글리콜리드가 포함된다.

<50> 폴리(락티드)는 미국 특허 제6,111,060호 (그루버 등), 제5,997,568호 (류(Liu)), 제4,744,365호 (카프란(Kaplan) 등), 제5,475,063호 (카프란 등), 제6,143,863호(그루버 등), 제6,093,792호 (그로스(Gross) 등), 제6,075,118호 (왕(Wang) 등), 및 제5,952,433호 (왕 등), 국제특허 공개 WO 98/24951호 (차이(Tsai) 등), 제WO 00/12606호 (차이 등), 제WO 84/04311호 (린(Lin)), 미국 특허 제6,117,928호 (힐터넨(Hiltunen) 등), 제5,883,199호 (맥카티(McCarthy) 등), 국제특허 공개 WO 99/50345호 (콜스타드(Kolstad) 등), 제WO 99/06456호 (왕 등), 제WO 94/07949호 (그루버 등), 제WO 96/22330호 (랜달(Randall) 등), 및 제WO 98/50611호 (리안(Ryan) 등)에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 또한, 문헌[J.W. Leenslag, et al., J. Appl. Polymer Science, vol. 29 (1984), pp 2829-2842], 및 문헌[H.R. Kricheldorf, Chemosphere, vol. 43, (2001) 49-54]이 참고될 수 있다.

<51> 중합체의 분자량은 중합체가 용융물로서 가공되거나 또는 용매로부터 캐스팅될 수 있도록 선택되어야 한다. 폴리락티드의 경우, 예를 들어, 분자량은 약 10,000 달톤 내지 1,000,000 달톤이며, 바람직하게는 약 30,000 달톤 내지 300,000 달톤일 수 있다. "용융-가공성"이란, 지방족 폴리에스테르가 유체이거나 또는 물품(예를 들어, 필름)을 가공하기 위해 사용되는 온도에서 펌핑되거나 압출될 수 있으며, 이들 온도에서 물리적 특성이 의도하는 응용에 사용될 수 없을 정도로 열등할 정도로 분해되거나 젤화되지 않음을 의미한다. 따라서, 본 발명의 재료 중 다수는 압출, 캐스팅, 열압착 등에 의해 필름으로 제조될 수 있다. 이들은 스펜 본드, 블로운 미세섬유, 응용 방사 등과 같은 응용 공정을 이용하여 부직물로 제조될 수 있다. 소정 실시 형태는 또한 사출 성형될 수 있다. 일반적으로, 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 점도 대 수평균 분자량 (M_n)의 로그-로그 그래프에 의해 결정될 때, 엉킴 분자량(entanglement molecular weight)보다 높다. 엉킴 분자량보다 위에서 그래프의 기울기는 약 3.4인 반면, 더 낮은 분자량의 중합체의 기울기는 1이다.

<52> 본 발명의 항미생물 조성물의 지방족 폴리에스테르는 전형적으로 본 발명의 조성물의 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 65 중량%로 함유된다.

<53> 항미생물 성분은 항미생물 활성의 적어도 일부를 제공하는 조성물의 성분이며, 즉, 항미생물 성분은 적어도 하나의 미생물에 대해 적어도 일부의 항미생물 활성을 갖는다. 이것은 바람직하게는 본 발명의 조성물로부터 침출되어 세균을 사멸시키기에 충분히 많은 양으로 존재한다. 또한 이것은 생분해성일 수 있고/있거나 식물 또는 식물 산물과 같은 재생성 자원으로부터 제조되거나 유도될 수 있다. 생분해성 항미생물 성분은 가수분해에 의해

해 또는 효소에 의해 분해될 수 있는 에스테르 또는 아미드 결합과 같은 적어도 하나의 작용성 결합을 포함할 수 있다.

<54> 소정 실시 형태에서, 항미생물 성분은 비이온성이며 최대 6.2, 최대 5.8, 또는 최대 5.5의 친수성/친유성 균형 (HLB)을 갖는다. HLB의 다른 바람직한 범위는 적어도 3, 적어도 3.2 또는 적어도 3.4이다. HLB는 문헌 [Surfactant Systems, Attwood, Chapman and Hall, London, 1983]에서 예시된 작용기 기여도(functional group contribution) 계산을 이용하여 결정될 수 있다.

<55> 소정의 항미생물 성분은 하전되지 않으며, 적어도 7개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 또는 알켄일 탄화수소 쇄를 갖는다. 용융 가공의 경우, 바람직한 항미생물 성분은 낮은 휘발성을 가지며 공정 조건 하에서 분해되지 않는다. 바람직한 항미생물 성분은 (칼 피셔(Karl Fischer) 분석에 의해 결정될 때) 2 wt. % 미만의 물, 그리고 더욱 바람직하게는 0.10 wt. % 미만의 물을 함유한다. 수분 함량은 지방족 폴리에스테르의 가수분해를 방지하고 압출된 필름에 투명성을 제공하기 위하여 낮게 유지된다. 수분 수준은 승온, 예를 들어, 50°C 내지 60°C 초과에서 건조되는 용매 캐스팅 필름을 위해 유사하게 제어되어야 한다.

<56> (즉각 사용할 수 있는) 본 발명의 조성물 중 항미생물 성분의 함량은 전형적으로 적어도 1 wt. %, 2 wt. %, 5 wt. %, 10 wt. %이며, 때때로 15 wt. % 초과이다. 낮은 강도가 요구되는 소정 실시 형태에서, 항미생물 성분은 조성물의 20 wt. % 초과, 25 wt. % 초과, 또는 심지어 30 wt. % 초과로 함유된다.

<57> 항미생물 성분은 하나 이상의 다가 알코올의 지방산 에스테르류, 다가 알코올의 지방 에테르류, 또는 (상기 에스테르 및/또는 에테르 중 어느 하나의 또는 둘 모두의) 그의 알콕실화 유도체류, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 항미생물 성분은 다가 알코올의 (C7-C12) 포화 지방산 에스테르(바람직하게는 다가 알코올의 (C8-C12) 포화 지방산 에스테르), 다가 알코올의 (C8-C22) 불포화 지방산 에스테르(바람직하게는 다가 알코올의 (C12-C22) 불포화 지방산 에스테르), 다가 알코올의 (C7-C12) 포화 지방 에테르(바람직하게는 다가 알코올의 (C8-C12) 포화 지방 에테르), 다가 알코올의 (C8-C22) 불포화 지방 에테르(바람직하게는 다가 알코올의 (C12-C22) 불포화 지방 에테르), 그의 알콕실화 유도체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 에스테르 및 에테르는, 이들이 수크로스의 에스테르 및 에테르 - 이 경우, 상기 에스테르 및 에테르는 모노에스테르, 다이에스테르, 모노에테르 또는 다이에테르일 수 있음 - 가 아니라면, 모노에스테르 및 모노에테르이다. 모노에스테르, 다이에스테르, 모노에테르 및 다이에테르의 다양한 조합들이 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있다.

<58> 바람직하게는 다가 알코올의 (C7-C12) 포화 및(C8-C22) 불포화 모노에스테르 및 모노에테르는 적어도 80%의 순도를 가지며(20% 이하의 다이에스테르 및/또는 트라이에스테르 또는 다이에테르 및/또는 트라이에테르를 가짐), 더욱 바람직하게는 85%의 순도를 가지며, 더욱 더 바람직하게는 90%의 순도를 가지며, 가장 바람직하게는 95%의 순도를 갖는다. 불순한 에스테르 또는 에테르가 있다 하더라도 충분한 항미생물 활성을 갖지 않을 것이다.

<59> 유용한 다가 알코올의 지방산 에스테르는 하기 화학식을 가질 수 있다:

<60> $(R^1-C(O)-O)_n-R^2$

<61> 여기서, R^1 은 (C7-C12) 포화 지방산(바람직하게는, (C8-C12) 포화 지방산), 또는 (C8-C22) 불포화(바람직하게는, (C12-C22) 불포화 - 다중불포화 포함 -) 지방산 잔기이며, R^2 는 다가 알코올 (펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨, 자일리톨 등을 비롯한 다양한 다른 것들이 사용될 수 있지만, 전형적으로 그리고 바람직하게는, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 및 수크로스) 잔기이고, n 은 1 또는 2이다. R^2 기는 적어도 하나의 자유 하이드록실기 (바람직하게는, 글리세린, 프로필렌 글리콜 또는 수크로스 잔기)를 포함한다. 다가 알코올의 바람직한 지방산 에스테르는 C7, C8, C9, C10, C11, 및 C12 포화 지방산으로부터 유도된 에스테르이다. 다가 알코올이 글리세린 또는 프로필렌 글리콜인 실시 형태에 있어서 n 은 1이지만, 다가 알코올이 수크로스일 때는 n 은 1 또는 2이다. 일반적으로, C10 내지 C12 지방산으로부터 유도된 모노글리세라이드는 식품 등급 재료이며 GRAS 재료이다.

<62> 많은 모노에스테르는 식품 등급의, 일반적으로 안전한 것으로 간주되는(GRAS) 재료인 것으로 보고되었으며, 식품 방부제 및 국소적 약학 제제로서 효과적인 것으로 보고되었기 때문에, 지방산 에스테르는 식품 내의 인간 병원균의 수 및 식품의 부패를 감소시키기 위해 식품과 그 식품에 노출된 표면을 처리하기 위한 특히 유용한 후보

이다. 예를 들어, 문헌[Kabara, J. of Food Protection, 44:633-647 (1981)] 및 문헌[Kabara, J. of Food Safety, 4:13-25 (1982)]은 식품 등급 폐놀계 물질 및 퀄리팅제인 라우리시딘(LAURICIDIN) (모노라우린으로 일반적으로 불리는 라우르산의 글리세롤 모노에스테르)이 식품 방부제 시스템을 고안하는 데 있어서 유용할 수 있음을 보고한다. 라우로일 에틸아르기네이트는 또한 식품에서의 사용에 대해 FDA에 의해 승인되었다.

<63> 지방산 모노에스테르, 예를 들어, 라우르산, 카프릴산, 카프르산 및 헵탄산의 글리세롤 모노에스테르 및/또는 라우르산, 카프릴산, 카프르산 및 헵탄산의 프로필렌 글리콜 모노에스테르는 그람 양성 세균류, 진균류, 효모 및 지질 코팅 바이러스에 대해 활성을 갖지만 단독으로는 일반적으로 그람 음성 세균류에 대해서는 활성을 갖지 않는다. 지방산 모노에스테르가 하기에 개시된 증강제와 조합될 때, 조성물은 그람 음성 세균류에 대해 활성을 갖는다.

<64> 소정의 항미생물 성분(예를 들어, 지방족 폴리에스테르)은 지방족 폴리에스테르를 가소화시킬 수 있다. 예시적인 지방산 모노에스테르에는 라우르산 (모노라우린), 카프릴산 (모노카프릴린) 및 카프르산 (모노카프린)의 글리세롤 모노에스테르와, 라우르산, 카프릴산 및 카프르산의 프로필렌 글리콜 모노에스테르뿐만 아니라, 수크로스의 라우르산, 카프릴산 및 카프르산 모노에스테르도 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 지방산 모노에스테르는 올레익 ((18:1), 리놀레익 (18:2), 리놀레닉 (18:3), 및 아라코닉 (20:4) 불포화 (다중불포화를 포함함) 지방산의 글리세린 및 프로필렌 글리콜 모노에스테르를 포함한다. 일반적으로 공지된 바와 같이, 예를 들어 18:1은 당해 화합물이 18개의 탄소 원자 및 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 가짐을 의미한다. 바람직한 불포화 쇄는 시스 이성체 형태의 불포화기를 적어도 하나 갖는다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 지방산 모노에스테르는 라우르산, 카프릴산, 및 카프르산의 공지된 모노에스테르, 예를 들어 GML 또는 상표명 라우리시딘(모노라우린 또는 글리세롤 모노라우레이트로 보통 지칭되는 라우르산의 글리세롤 모노에스테르)으로 공지된 것, 글리세롤 모노카프레이트, 글리세롤 모노카프릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노라우레이트, 프로필렌 글리콜 모노카프레이트, 프로필렌 글리콜 모노카프릴레이트, 및 그 조합을 포함한다.

<65> 수크로스의 예시적인 지방 디에스테르는 수크로스의 라우릭, 카프릴릭 및 카프릭 디에스테르 및 그 조합을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<66> 다가 알코올의 지방 에테르는 바람직하게는 하기 일반식의 것이다:

<67> $(R^3-O)_n-R^4$

<68> 여기서, R^3 은 (C7-C12)포화 지방족 기(바람직하게는, (C8-C12) 포화 지방족 기), 또는 (C8-C22) 불포화 (바람직하게는, (C12-C22) 불포화 - 다중불포화 포함 -) 지방족 기이며, R^4 는 다가 알코올의 잔기이다. 바람직한 다가 알코올은 글리세린, 수크로스, 또는 프로필렌 글리콜을 포함한다. 글리세린 및 프로필렌 글리콜의 경우 n은 1이며, 수크로스의 경우 n은 1 또는 2이다. 바람직한 지방 에테르는 (C7-C12) 알킬기(더욱 바람직하게는, (C8-C12) 알킬기)의 모노에테르이다.

<69> 예시적인 지방 모노에테르는 라우릴글리세릴 에테르, 카프릴글리세릴 에테르, 카프릴릴글리세릴 에테르, 라우릴 프로필렌 글리콜 에테르, 카프릴프로필렌 글리콜 에테르, 및 카프릴릴프로필렌 글리콜 에테르를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 지방 모노에테르는 올레일(18:1), 리놀레일(18:2), 리놀레닐(18:3), 및 아라코닐(20:4) 불포화 및 다중불포화 지방 알코올의 글리세린 및 프로필렌 글리콜 모노에테르를 포함한다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 지방 모노에테르는 라우릴글리세릴 에테르, 카프릴글리세릴 에테르, 카프릴릴글리세릴 에테르, 라우릴프로필렌 글리콜 에테르, 카프릴프로필렌 글리콜 에테르, 카프릴릴프로필렌 글리콜 에테르, 및 그 조합을 포함한다. 불포화 쇄는 바람직하게는 시스 이성체 형태의 불포화 결합을 적어도 하나 갖는다.

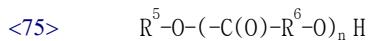
<70> 전술한 지방산 에스테르 및 지방 에테르의 알콕실화 유도체(예를 들어, 나머지 알코올 기에서 에톡실화 및/또는 프로폭실화된 것)는 또한 전체 알콕실레이트가 상대적으로 낮게 유지되는 한 항미생물 활성을 갖는다. 바람직한 알콕실화 수준은 미국 특허 제5,208,257호에 개시되어 있다. 에스테르 및 에테르가 에톡실화되는 경우, 에틸렌 옥사이드의 전체 몰수는 5 미만이 바람직하며, 더 바람직하게는 2 미만이다.

<71> 다가 알코올의 지방산 에스테르 또는 지방 에테르는 종래 기술에 의해 알콕실화될 수 있으며, 바람직하게는 에톡실화 및/또는 프로폭실화될 수 있다. 알콕실화 화합물은 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 및 그 혼합물, 및 유사한 옥시란 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<72> 본 발명의 조성물은 전형적으로 즉각 사용할 수 있는 조성물의 전체 중량을 기준으로, 적어도 1 중량% (wt. %), 적어도 2 wt. %, 5 wt. % 초과, 적어도 6 wt. %, 적어도 7 wt. %, 적어도 10 wt. %, 적어도 15 wt. %, 또는 적어도 20 wt. %의 총량의 지방산 에스테르, 지방 에테르, 알콕실화 지방산 에스테르, 또는 알콕실화 지방 에테르를 포함한다. 용어 "즉각 사용할 수 있는"은 전형적으로 본 발명의 조성물을 제조하기 위해 사용되었을 수 있는 5 wt% 미만의 용매 또는 다른 휘발성 화합물을 포함하는, 의도하는 사용 형태의 조성물을 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 이들은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로(즉, 용매 배제), 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하의 총량으로 존재한다. 대안적으로, 이들 비율은 100 중량부로서의 지방족 폴리에스테르에 대하여 상대적인 것으로 간주될 수 있으며, 즉, 150부 이하의 지방산 에스테르, 100부 이하의 지방산 에스테르, 67부 이하의 지방산 에스테르 및 54부 이하의 지방산 에스테르일 수 있다. 소정 조성물은 만일 그들이 추가 가공을 위한 "마스터배치"로서 사용되는 것으로 의도될 경우 농도가 더 높을 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "마스터배치"는 용융 가공될 또는 용매 캐스팅될 조성물에 첨가되는 농축물을 말한다.

<73> 하나 이상의 지방산 모노에스테르, 지방 모노에테르, 알코올의 하이드록실 산 에스테르 또는 그들의 알콕실화 유도체를 포함하는 본 발명의 조성물은 또한 소량의 다이- 또는 트라이-지방산 에스테르(즉, 지방산 다이- 또는 트라이-에스테르), 다이- 또는 트라이-지방 에테르(즉, 지방 다이- 또는 트라이-에테르) 또는 그들의 알콕실화 유도체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 그러한 성분은 항미생물 성분의 총 중량의 10 wt. % 이하, 7 wt. % 이하, 6 wt. % 이하, 또는 5 wt. % 이하로 함유된다. 따라서, 지방산 모노에스테르, 지방 모노에테르, 알코올의 하이드록실 산 에스테르 또는 그 알콕실화 유도체의 모노에스테르 순도는 85%, 바람직하게는 90%, 그리고 더욱 바람직하게는 95%를 초과해야 한다. 예를 들어, 글리세린의 모노에스테르, 모노에테르, 또는 알콕실화 유도체의 경우, 조성물에 존재하는 항미생물-(모노에스테르 또는 모노에테르) 성분의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 10 wt. % 이하, 7 wt. % 이하, 6 wt. % 이하, 또는 5 wt. % 이하의 다이에스테르, 다이에테르, 트라이에스테르, 트라이에테르, 또는 그 알콕실화 유도체가 존재한다. 바람직하게는, 트라이에스테르 또는 다이에스테르 함량은 항미생물 성분의 항미생물 효능을 보존하기 위하여 낮게 유지된다.

<74> 추가 부류의 항미생물 성분은 바람직하게는 하기 화학식의 하이드록실 작용성 카르복실산의 지방 알코올 에스테르이다:



<76> 여기서, R^5 는 (C7-C14) 포화 알킬 알코올(바람직하게는, (C7-C12) 포화 알킬 알코올, 더욱 바람직하게는 (C8-C12) 포화 알킬 알코올) 또는 (C8- C22) 불포화 알코올(다중불포화 알코올 포함)의 잔기이며, R^6 은 하이드록시 카르복실산의 잔기이고, 여기서 하이드록시카르복실산은 하기 화학식을 갖는다:

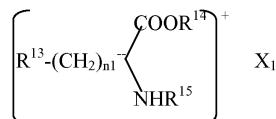


<78> 여기서, R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 H 또는 (C1-C8) 포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 알킬기, (C6-C12) 아릴기, 또는 (C6-C12) 아르알킬 또는 알크아릴기 - 여기서, 알킬기는 포화 직쇄, 분지형, 또는 환형임 -이며, R^7 및 R^8 은 선택적으로 하나 이상의 카르복실산기로 치환될 수 있고; p는 1 또는 2이며; q는 0 내지 3이고; n은 1, 2, 또는 3이다. R^6 기는 하나 이상의 자유 하이드록실기를 포함할 수 있으나 바람직하게는 하이드록실기가 없다. 바람직한 하이드록시카르복실산의 지방 알코올 에스테르는 분지쇄 또는 직쇄 C8, C9, C10, C11, 또는 C12 알킬 알코올로부터 유도된 에스테르이다. 하이드록시산은 전형적으로 하나의 하이드록실기와 하나의 카르복실산기를 갖는다.

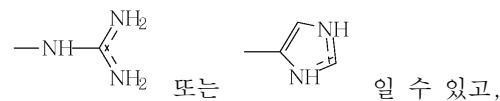
<79> 일 태양에서, 항미생물 성분은 (C2-C8) 하이드록시카르복실산의 (C7-C14) 포화 지방 알코올 모노에스테르 (바람직하게는, (C2-C8) 하이드록시카르복실산의 (C7-C12) 포화 지방 알코올 모노에스테르, 더욱 바람직하게는 (C2-C8) 하이드록시카르복실산의 (C8-C12) 포화 지방 알코올 모노에스테르), (C2-C8) 하이드록시카르복실산의 (C8-C22) 단일- 또는 다중-불포화 지방 알코올 모노에스테르, 전술한 것들 중 어느 하나의 알콕실화 유도체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 하이드록시카르복실산 부분은 지방족 및/또는 방향족 기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 살리실산의 지방 알코올 에스테르가 가능하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "지방 알코올"은 짹수 또는 홀수의 탄소 원자를 가진 알킬 또는 알킬렌 1작용성 알코올이다.

- <80> 하이드록시카르복실산의 예시적인 지방 알코올 모노에스테르는 락트산의 (C6-C12) 지방 알코올 에스테르, 예를 들어, 옥틸 락테이트, 2-에틸헥실 락테이트(미국 일리노이주 링컨셔 소재의 푸락(Purac)으로부터의 푸라솔브(Purasolv) EHL), 라우릴 락테이트(미국 매사추세츠주 캠顿 소재의 케믹 래보러토리즈(Chemic Laboratories)로부터의 크리스탈필(Chrystaphyl) 98), 라우릴 락틸 락테이트, 2-에틸헥실 락틸 락테이트; 글리콜산, 락트산, 3-하이드록시부탄산, 만델산, 글루콘산, 타르타르산, 및 살리실산의 (C8-C12) 지방 알코올 에스테르를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <81> 하이드록시 작용성 카르복실산의 지방 알코올 에스테르의 알콕실화 유도체(예를 들어, 나머지 알코올 기에서 에톡실화 및/또는 프로폭실화된 것)는 또한 전체 알콕실레이트가 상대적으로 낮게 유지되는 한 항미생물 활성을 갖는다. 바람직한 알콕실화 수준은 하이드록시카르복실산 몰당, 5몰 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 2몰 미만이다.
- <82> 에스테르 결합을 포함하는 상기 항미생물 성분은 가수분해 민감성이며, 물에의, 특히 극단적인 pH(4 미만 또는 10 초과)에서의 노출에 의해 또는 에스테르를 상응하는 산과 알코올로 효소적으로 가수분해할 수 있는 소정의 세균류에 의해 분해될 수 있는데, 이는 소정 응용에서 바람직할 수 있다. 예를 들어, 물품은 적어도 하나의 에스테르기를 포함하는 항미생물 성분을 혼입시킴으로써 신속하게 분해되도록 제조될 수 있다. 물품의 연장된 지속성이 요구될 경우, 가수분해 민감성 기가 없는 항미생물 성분을 사용할 수 있다. 예를 들어, 지방 모노에스테르는 보통의 가공 조건 하에서 가수분해에 민감하지 않으며, 미생물 공격에 대해 저항성을 갖는다.
- <83> 다른 부류의 항미생물 성분은 양이온성 아민 항미생물 화합물을 포함하며, 이는 항미생물성 양성자화 3차 아민 및 소분자 4차 암모늄 화합물을 포함한다. 예시적인 소분자 4차 암모늄 화합물은 벤즈알코늄 클로라이드 및 그 알킬 치환 유도체, 다이-장쇄 알킬(C8-C18) 4차 암모늄 화합물, 세틸피리디늄 할라이드 및 그 유도체, 벤즈에토늄 클로라이드 및 그 알킬 치환 유도체, 옥테니딘 및 그 상용성 조합을 포함한다.
- <84> 항미생물 성분으로 유용한 양이온성 살균제 및 소독제는 전형적으로 적어도 하나의 C6-C18 선형 또는 분지형 알킬 또는 아르알킬 쇄가 부착된 하나 이상의 4차 암모늄기를 포함하는 소분자 4차 암모늄 화합물을 포함한다. 적합한 화합물은 문헌[Lea & Febiger, Chapter 13, Block, S., Disinfection, Sterilization and Preservation, 4th ed., 1991]에 개시된 것들을 포함하며 하기 화학식을 가질 수 있다:
- <85> $R^9 R^{10} NR^{11} R^{12+} X^-$
- <86> 여기서, R^9 및 R^{10} 은 N, O 또는 S에 의해 치환될 수 있는 C1-C18 선형 또는 분지형 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 쇄이되, 단, 적어도 하나의 R^9 또는 R^{10} 은 N, O 또는 S에 의해 치환될 수 있는 C8 - C18 선형 또는 분지형 알킬, 알크아릴, 또는 아르알킬 부분이며, R^{11} 및 R^{12} 는 C1-C6 알킬, 페닐, 벤질 또는 C8-C12 알크아릴기이거나, 또는 R^{11} 및 R^{12} 는 4차 암모늄 기의 N과 고리, 예를 들어 피리딘 고리를 형성할 수 있고, X는 음이온, 바람직하게는 할라이드, 예를 들어, Cl⁻ 또는 Br⁻이지만 가능하게는 메토설페이트, 에토설페이트, 포스페이트 또는 유사한 음이온이다. 이 부류 내의 화합물로는 모노알킬트라이메틸암모늄 염, 모노알킬다이메틸-벤질 암모늄 염, 다이알킬다이메틸 암모늄 염, 벤즈에토늄 클로라이드, 알킬 치환 벤즈에토늄 할라이드, 예를 들어, 메틸벤즈에토늄 클로라이드 및 옥테니딘이 있다.
- <87> 4차 암모늄 항미생물 성분의 예로는 C8-C18, 바람직하게는 C12-C16의 알킬 쇄 길이, 더욱 바람직하게는 쇄 길이들의 조합을 가진 벤즈알코늄 할라이드, 예를 들어, 40%의 C12 알킬 쇄, 50%의 C14 알킬 쇄, 및 10%의 C16 쇄를 포함하는 벤즈알코늄 클로라이드(스위스 바젤 소재의 론자 그룹 리미티드(Lonza Group Ltd.)로부터 바르퀴트(Barquat) MB-50으로 입수가능함); 페닐 고리에서 알킬기로 치환된 벤즈알코늄 할라이드(바르퀴트 4250으로 입수가능함); C8-C18 알킬기를 가진 다이메틸다이알킬암모늄 할라이드, 또는 그러한 화합물의 혼합물(론자로부터 바르닥(Bardac) 2050, 205M 및 2250으로 입수가능함); 및 세틸피리디늄 할라이드, 예를 들어, 세틸피리디늄 클로라이드(메렐 랩스(Merrell Labs)로부터 세파콜 클로라이드(Cepacol Chloride)로 입수가능한 세파콜 클로라이드); 벤즈에토늄 할라이드 및 알킬 치환된 벤즈에토늄 할라이드(롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 하이아민(Hyamine) 1622와 하이아민 10X로 입수가능함)이 있다.
- <88> 유용한 양이온성 항미생물제의 부류는 양성자화된 3차 아민을 기재로 한다. 바람직한 양이온성 항미생물 양성자화 3차 아민은 적어도 하나의 C6-C18 알킬기를 갖는다. 이 부류 내에는 국제특허 공개 WO 01/94292호, WO 03/013454호 및 WO 03/034842호에 개시된, 아미노산의 생분해성 유도체, 및 그들과 소르브산나트륨, 소르브산칼

룹, 또는 소르브산의 조합이 있으며, 국제특허 공개 WO 02/087328호를 참고한다. 이들 양이온성 항미생물 성분은 당해 환경에서 또는 생체 조직에서 분해될 수 있다. 국제특허 공개 WO 03/013454호는 하기 화학식을 가진 그러한 항미생물 성분을 교시한다:



<90> 여기서, X_1 는 Br^- , Cl^- 또는 HSO_4^- 일 수 있으며, R^{15} 는 산, 예를 들어, 포화 지방 하이드록시산으로부터의 칙쇄 C8-C14 알킬 칙일 수 있고, R^{14} 는 C1-C18 칙쇄 또는 분지형 알킬 또는 방향족 부분이며; R^{13} 은 $-\text{NH}_3$,



<92> $n1$ 은 0 내지 4일 수 있다.

<93> 이 부류의 재료의 한 가지 유용한 구성원은 라우로일에틸아르기네이트(아미노산 아르기닌의 에틸 에스테르와 라우르산 아미드(미국 뉴저지주 페어필드 소재의 에이 앤드 비 인그레디언츠(A&B Ingredients)로부터 미레나트(Mirenat) N으로 입수 가능함)이다. 이들 조성물을 생성하는 방법은 국제특허 공개 WO 01/94292호에 개시된다.

<94> 양이온성 항미생물 성분은 전형적으로 적어도 1.0 wt. %, 바람직하게는 적어도 3 wt. %, 더욱 바람직하게는 5.0 wt. % 초과, 더욱 더 바람직하게는 적어도 6.0 wt. %, 더욱 더 바람직하게는 적어도 10 wt. % 그리고 가장 바람직하게는 적어도 20.0 wt. %의 농도로, 일부 경우에는 25 wt. %를 초과하여 본 발명의 조성물에 첨가된다. 바람직하게는, 그 농도는 50 wt. % 미만, 더욱 바람직하게는 40 wt. % 미만, 그리고 가장 바람직하게는 35 wt. % 미만이다. 소르브산 및/또는 그 염과 같은 소정 증강제와 조합되어 사용될 때는 더 낮은 수준이 가능할 수 있다.

<95> 본 발명의 항미생물 성분은 미생물을 효과적으로 사멸시키기 위하여 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 불안정한 조성물을 야기하거나 서로 불상용성인 항미생물 성분의 조합을 피해야 한다. 예를 들어, 4차 암모늄 화합물을 알킬 카르복실산, 또는 설페이트 부분 및/또는 설플산을 함유한 계면활성제와 불상용성일 수 있으며, 소정 염은 4차 암모늄 화합물의 침전을 야기할 수 있다.

<96> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "살균제"는 질환-야기 미생물의 성장 및 번식을 억제하는 물질, 특히 피부, 창상, 점막 조직 등과 같은 포유류 조직과 접촉할 수 있는 물질을 말한다. 대부분의 경우에, "살균제"는 포유류 병원균을 제어하기 위하여 사용될 때 항미생물성과 동의어이다. 본 명세서에 개시된 살균제 및 항미생물 성분은 단독으로, 조합되어, 또는 다른 항미생물 성분과 함께 사용될 수 있다. 이미 개시된 것들과 함께 사용하기 위한 추가의 항미생물 성분은 미국 특허 공개 제20060051384호에 언급된 과산화물, C6-C14 알킬 카르복실산 및 알킬 에스테르 카르복실산, 항미생물성 천연 오일, 중합체성 바이구아니드(예를 들어, 폴리헥사메틸렌 바이구아니드) 및 비스바이구아니드(예를 들어, 클로르헥시딘 및 클로르헥시딘 글루코네이트를 비롯한 그 염) 및 그 상용성 조합을 포함한다. 본 발명의 조성물과 조합되어 표면에서 사용될 수 있는 다른 상용성 살균제는 요오드, 요오드포(이오도포어), 항미생물 금속 및 금속 염, 예를 들어, 은 염 및 산화은, 구리 및 아연 염이다. 또한, 소정의 항생제는 본 발명의 조성물 내로 블렌딩되거나 또는 그들을 포함하는 물품의 표면상에 코팅될 수 있으며, 네오스포린, 폴리믹신, 바시트라신, 뮤피로신, 리팜핀, 미노사이클린, 테트라사이클린, 베타 락탐 항생제, 예를 들어, 페니실린, 메티실린 및 아목실린, 플루오로퀴놀론, 클린다마이신, 세팔로스포린, 마크로라이드, 및 아미노글리코시드를 포함한다.

<97> 본 발명의 조성물은 특히 그람 음성 세균, 예를 들어, 이. 콜라이(*E. coli*) 및 슈도모나스(*Psuedomonas*) 종에 대한 항미생물 활성을 향상시키기 위하여 증강제(바람직하게는 상승제)를 포함할 수 있다. 선택된 증강제는 바람직하게는 세균의 세포 엔벨로프(envelope)에 영향을 준다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 증강제는 항미생물 성분이 보다 용이하게 세포의 세포질에 들어가도록 함으로써 및/또는 세포의 엔벨로프의 봉괴를 촉진함으로써 기능하는 것으로 현재 생각된다. 증강제 성분은 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 다른 카르복실산, (C2-C6) 포화 또는 불포화 알킬 카르복실산, (C6-C16) 아릴 카르복실산, (C6-C16) 아르알킬 카르복실산, (C6-C12) 알크아릴 카르복실산, 페놀 화합물(예를 들어, 소정의 산화방지제 및 파라벤), (C5-C10) 모노하이드록시

알코올, 퀼레이팅제, 글리콜 에테르(즉, 에테르 글리콜), 또는 분해되어 상기 증강제 중 하나를 방출하는 올리고머를 포함할 수 있다. 그러한 올리고머의 예는 적어도 6개 반복 단위를 가진 글리콜산, 락트산 또는 이 둘 모두의 올리고머이다. 원활 경우 증강제의 다양한 조합을 사용할 수 있다.

<98> 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 및 다른 카르복실산 증강제는 바람직하게는 그들의 양성자화된, 자유산 형태로 존재한다. 모든 산성 증강제가 자유산 형태로 존재할 필요는 없지만; 하기에 열거된 바람직한 농도는 자유산 형태로 존재하는 양을 말한다. 추가의 비-알파 하이드록시산, 베타하이드록시산 또는 다른 카르복실산 증강제가 제형을 산성화시키거나 또는 항미생물 활성을 유지하기 위한 pH에서 제형을 완충시키기 위하여 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 약 2.5 초과의, 바람직하게는 약 3 초과의, 그리고 가장 바람직하게는 약 3.5 초과의 pK_a 를 갖는 산이 지방족 폴리에스테르 성분의 가수분해를 피하기 위하여 사용된다. 더욱이, 카르복실산기를 포함하는 퀼레이트제 증강제는 바람직하게는 적어도 하나, 그리고 더욱 바람직하게는 적어도 두 개의 그들의 자유산 형태의 카르복실산기를 가진 채 존재한다. 하기에 주어진 농도는 이러한 경우로 가정한다. 양성자화된 산 형태의 증강제는 지방족 폴리에스테르 성분 내에 혼입될 때 항미생물 효능을 증가시킬 뿐만 아니라, 상용성을 증가시키는 것으로 생각된다.

<99> 하나 이상의 증강제는 원하는 결과를 생성하기에 적합한 수준으로 본 발명의 조성물에 이용될 수 있다. 증강제는 전형적으로 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 초과의 총량으로, 바람직하게는 0.25 중량% 초과의 양으로, 더욱 더 바람직하게는 0.5 중량% 초과의 양으로, 더욱 더 바람직하게는 1.0 중량% 초과의 양으로, 그리고 가장 바람직하게는 1.5 중량% 초과의 양으로 존재한다. 바람직한 실시 형태에서, 증강제는 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이하의 총량으로 존재한다. 그러한 농도는 전형적으로 알파-하이드록시산, 베타-하이드록시산, 다른 카르복실산, 퀼레이팅제, 페놀계 물질, 에테르 글리콜, 및 (C5-C10) 모노하이드록시 알코올에 적용된다.

<100> 항미생물 성분의 전체 농도에 대한 증강제 성분의 비는 바람직하게는 중량 기준으로 10:1 내지 1:300의 범위 이내, 그리고 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1:10이다.

<101> 알파-하이드록시산은 전형적으로 하기 화학식의 화합물이다:



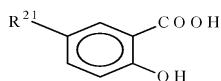
<103> 여기서, R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 H 또는 (C1-C8) 알킬기(직쇄, 분지형, 또는 환형), (C6-C12) 아릴, 또는 (C6-C12) 아르알킬 또는 알크아릴기(여기서, 알킬기는 직쇄, 분지형, 또는 환형)이며, R^{16} 및 R^{17} 은 하나 이상의 카르복실산기로 선택적으로 치환될 수 있고; $n2$ 는 1 내지 3이며, 바람직하게는, $n2$ 는 1 내지 2이다.

<104> 예시적인 알파-하이드록시산은 락트산, 말산, 시트르산, 2-하이드록시부탄산, 3-하이드록시부탄산, 만델산, 글루콘산, 글리콜산, 타르타르산, 알파-하이드록시에탄산, 아스코르브산, 알파-하이드록시옥탄산, 및 하이드록시카프릴산과, 그들의 유도체(예를 들어, 하이드록실, 페닐기, 하이드록시페닐기, 알킬기, 할로겐, 및 그 조합으로 치환된 화합물)를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 알파-하이드록시산은 락트산, 말산, 및 만델산을 포함한다. 이들 산은 D, L, 또는 DL 형태일 수 있으며 자유산, 락톤, 또는 그의 부분 염으로 존재할 수 있다. 모든 그러한 형태는 용어 "산"에 포함된다. 바람직하게는 산은 자유산 형태로 존재한다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 알파-하이드록시산은 락트산, 만델산, 말산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 적합한 알파-하이드록시 산은 미국 특허 제5,665,776호(유 (Yu))에 개시된다.

<105> 하나 이상의 알파-하이드록시산은 원하는 결과를 생성하기 위한 양으로 본 발명의 조성물에 혼입되고/되거나 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 표면에 도포될 수 있다. 이들은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량 기준으로, 적어도 0.25 wt-%, 적어도 0.5 wt-%, 그리고 적어도 1 wt-%의 총량으로 존재할 수 있다. 이들은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량 기준으로, 10 wt-% 이하, 5 wt-% 이하, 또는 3 wt-% 이하의 총량으로 존재할 수 있다.

<106> 알파-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 중량비는 최대 50:1, 최대 30:1, 최대 20:1, 최대 10:1, 최대 5:1 또는 최대 1:1이다. 알파-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 비는 적어도 1:120, 적어도 1:80, 또는 적어도 1:60일 수 있다. 바람직하게는 알파-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 비는 1:60 내지 2:1의 범위 이내이다.

<107> 베타-하이드록시산 증강제는 전형적으로 하기 화학식으로 나타내어지는 화합물이다:



<108> $R^{18}(CR^{19}OH)_{n3}(CHR^{20})_mCOOH$ 또는

<109> 여기서, R^{18} , R^{19} , 및 R^{20} 은 각각 독립적으로 H 또는 (C1-C8) 알킬기(포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 기), (C6-C12) 아릴, 또는 (C6-C12) 아르알킬 또는 알크아릴기(여기서, 알킬기는 직쇄, 분지형, 또는 환형임)이며, R^{18} 및 R^{19} 는 선택적으로 하나 이상의 카르복실산기로 치환될 수 있고; m 은 0 또는 1이며; $n3$ 은 1 내지 3 (바람직하게는, $n3$ 은 1 내지 2)이고; R^{21} 은 H, (C1-C4) 알킬 또는 할로겐이다.

<110> 예시적인 베타-하이드록시산은 살리실산, 베타-하이드록시부탄산, 트로피산, 및 트레토칸산을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 베타-하이드록시산은 살리실산, 베타-하이드록시부탄산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 적합한 베타-하이드록시산은 미국 특허 제5,665,776호에 개시된다.

<111> 하나 이상의 베타-하이드록시산은 원하는 결과를 생성하기에 적합한 수준으로 본 발명의 조성물에 이용될 수 있다. 이들은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량 기준으로, 적어도 0.1 wt-%, 적어도 0.25 wt-%, 또는 적어도 0.5 wt-%의 총량으로 존재할 수 있다. 이들은 또한 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량 기준으로, 10 wt-% 이하, 5 wt-% 이하, 그리고 3 wt-% 이하의 총량으로 존재할 수 있다. 더 높은 농도는 조작에 자극적일 수 있다. 대안적으로, 베타-하이드록시산은 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 표면에 도포될 수 있다. 표면에 존재할 때, 그 수준은 물품의 0.05 wt. %, 바람직하게는 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 wt. %일 수 있다.

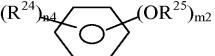
<112> 베타-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 중량비는 바람직하게는 최대 50:1, 최대 30:1, 최대 20:1, 최대 10:1, 최대 5:1 또는 최대 1:1이다. 베타-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 비는 바람직하게는 적어도 1:120, 적어도 1:80, 또는 적어도 1:60이다. 바람직하게는 베타-하이드록시산 증강제 대 총 항미생물 성분의 비는 1:60 내지 2:1, 더욱 바람직하게는 1:15 내지 1:1의 범위 이내이다.

<113> 낮은 농도의 물을 가진 시스템 또는 본질적으로 물이 없는 시스템에서는, 에스테르 교환이 이들 활성 성분의 지방산 모노에스테르와 알콕실화 유도체의 손실의 주요 경로가 될 수 있으며, 카르복실산 함유 증강제의 손실은 에스테르화로 인하여 발생할 수 있다. 따라서, 소정의 알파-하이드록시산(AHA) 및 베타-하이드록시산(BHA)은 이들이 AHA 또는 BHA의 하이드록실기의 반응에 의해 에스테르 항미생물제 또는 다른 에스테르를 에스테르 교환 시킬 가능성이 적은 것으로 생각되기 때문에 특히 바람직하다. 예를 들어, 살리실산은 폐饬계 하이드록실기가 훨씬 더 산성 알코올이며 따라서 반응할 가능성이 훨씬 덜하기 때문에 소정의 제형에서 특히 바람직할 수 있다. 무수 또는 낮은 수분 함량의 제형에서 특히 바람직한 다른 화합물은 락트산, 만델산, 말산, 시트르산, 타르타르산 및 글리콜산을 포함한다. 하이드록실산이 아니면서, 하이드록실기를 포함하지 않는 벤조산 및 치환된 벤조산은 에스테르기를 형성하는 경향이 감소됨으로 인해 또한 바람직하다. 이것은 용융 및 용매 캐스팅 가공성 시스템 또는 조성물에 적용된다.

<114> 알파- 및 베타-카르복실산 이외의 카르복실산이 적합한 증강제이다. 이들은 전형적으로 12개 이하의 탄소 원자를 가진 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 알크아릴 카르복실산을 포함한다. 바람직한 이들 부류는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

<115> $R^{22}(CR^{23})_{n2}COOH$

<116> 여기서, R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 H 또는 (C1-C4) 알킬기(이는 직쇄, 분지형, 또는 환형 기일 수 있음), (C6-C12) 아릴기, 아릴기와 알킬기 둘 모두를 함유한 (C6-C12) 기(이는 직쇄, 분지형 또는 환형 기일 수 있음)이며, R^{22} 및 R^{23} 은 하나 이상의 카르복실산기로 선택적으로 치환될 수 있고; $n2$ 는 0 내지 3이며, 바람직하게는, $n2$ 는 0 내지 2이다. 카르복실산은 (C2-C6) 알킬 카르복실산, (C6-C16) 아르알킬 카르복실산, 또는 (C6-C16) 알크아릴 카르복실산일 수 있다. 예시적인 산은 아세트산, 프로피온산, 소르브산, 벤조산, 벤질산, 및 노닐벤조산을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

- <117> 하나 이상의 그러한 카르복실산은 원하는 결과를 생성하기에 충분한 양으로 본 발명의 조성물에 이용될 수 있다. 소정의 실시 형태에서, 상기 카르복실산은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 5 wt-% 이하, 바람직하게는 3 wt-% 이하의 총량으로 존재한다.
- <118> 대안적으로, 카르복실산 중강제는 본 발명의 조성물로 제조된 물품의 표면에 존재할 수 있다. 표면에 존재할 때, 사용량은 물품의 0.05 wt. %, 바람직하게는 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 wt. %일 수 있다.
- <119> (알파- 또는 베타-하이드록시산 이외의) 카르복실산의 총 농도 대 항미생물 성분의 총 농도의 중량비는 바람직하게는 10:1 내지 1:100 범위 이내, 그리고 바람직하게는 2:1 내지 1:10이다.
- <120> 퀼레이팅제(즉, 퀼레이트제)는 전형적으로 용액 중 금속 이온과 다중 배위결합 부위가 가능한 유기 화합물이다. 전형적으로 이를 퀼레이팅제는 다중음이온성 화합물이며 다가 금속 이온과 가장 잘 배위결합한다. 예시적인 퀼레이팅제는 에틸렌 디아이민 테트라아세트산(EDTA) 및 그 염(예를 들어, EDTA(Na)₂, EDTA(Na)₄, EDTA(Ca), EDTA(K)₂), 산성 파이로인산나트륨, 산성 헥사메타인산나트륨, 아디프산, 석신산, 폴리인산, 산성 파이로인산나트륨, 헥사메타인산나트륨, 산성화 헥사메타인산나트륨, 니트릴로트리스(메틸렌포스폰산), 다이에틸렌트라이아민펜타아세트산, 1-하이드록시에틸렌, 1,1-다이포스폰산, 및 다이에틸렌트라이아민펜타-(메틸렌포스폰산)을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 소정의 카르복실산, 특히 알파-하이드록시산 및 베타-하이드록시산, 예를 들어 말산 및 타르타르산이 또한 퀼레이트제로서 기능할 수 있다.
- <121> 제1철 및/또는 제2철 이온 결합에 대해 매우 특이적인 화합물, 예를 들어, 시데로포어(siderophore), 및 철 결합 단백질이 또한 퀼레이트제로 포함된다. 철 결합 단백질은 예를 들어, 락토페린, 및 트랜스페린을 포함한다. 시데로포어는 예를 들어, 엔테로클린, 엔테로박틴, 비브리오박틴, 안귀박틴, 피오케린, 피오베르딘, 및 에어로박틴을 포함한다.
- <122> 소정의 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 퀼레이팅제는 에틸렌다이아민테트라아세트산 및 그 염, 석신산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것들을 포함한다. 바람직하게는, 자유산 또는 EDTA의 단일염(mono-salt) 또는 이염(di-salt) 형태가 사용된다.
- <123> 하나 이상의 퀼레이팅제는 원하는 결과를 생성하기에 적합한 수준으로 본 발명의 조성물에 이용될 수 있다. 그들은 상기에 기재된 카르복실산과 유사한 양으로 사용될 수 있다.
- <124> (알파- 또는 베타-하이드록시산 이외의) 퀼레이팅제의 총 농도 대 항미생물 성분의 총 농도의 비는 중량 기준으로 바람직하게는 10:1 내지 1:100의 범위 이내, 그리고 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:10이다.
- <125> 폐놀계 화합물 중강제는 전형적으로 하기 일반 구조를 갖는 화합물이다:
- 
- <126>
- <127> 여기서, m2는 0 내지 3 (특히 1 내지 3)이며, n4는 1 내지 3(특히 1 내지 2)이고, 각 R²⁴는 사슬내 또는 사슬상에서 0로(예를 들어, 카르보닐기로서) 또는 사슬상에서 OH로 선택적으로 치환된 최대 12개 탄소 원자(특히 최대 8개 탄소 원자)의 알킬 또는 알켄일이며, 각 R²⁵는 독립적으로 H 또는, 사슬내 또는 사슬상에서 0로(예를 들어, 카르보닐기로서) 또는 사슬상에서 OH로 선택적으로 치환된 최대 8개 탄소 원자(특히 최대 6개 탄소 원자)의 알킬 또는 알켄일이지만, 만일 R²⁵가 H이면, n4는 바람직하게는 1 또는 2이다.
- <128> 폐놀계 중강제의 예는 부틸화된 하이드록시 아니솔, 예를 들어, 3(2)-tert-부틸-4-메톡시페놀(BHA), 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT), 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질페놀, 2,6-다이-tert-4-헥실페놀, 2,6-다이-tert-4-옥틸페놀, 2,6-다이-tert-4-데실페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-다이-tert-4-부틸페놀, 2,5-다이-tert-부틸페놀, 3,5-다이-tert-부틸페놀, 4,6-다이-tert-부틸-4-레소르시놀, 메틸 파라벤(4-하이드록시벤조산 메틸 에스테르), 에틸 파라벤, 프로필 파라벤, 부틸 파라벤, 2-페녹시에탄올, 및 그 조합을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 폐놀계 화합물의 한 군은 상기에 나타낸 일반 구조를 가진 폐놀 화학종이며, 여기서 R²⁵는 H이고 R²⁴는 최대 8개 탄소 원자의 알킬 또는 알켄일이고, n4는 0, 1, 2, 또는 3이며, 특히 여기서 적어도 하나의 R²⁴는 부틸, 그리고 특히 tert-부틸이고, 특히 그들의 비독성 구성원이 바람직하다. 폐놀계 상승제

중 일부는 BHA, BHT, 메틸 파라벤, 에틸 파라벤, 프로필 파라벤, 및 부틸 파라벤 및 이들의 조합이다.

<129> 하나 이상의 페놀계 화합물은 원하는 결과를 생성하기에 적합한 수준으로 본 발명의 조성물에 이용될 수 있다. 페놀계 화합물의 농도는 광범위하게 변할 수 있지만, 상기에 기재된 에스테르가 상기 범위 내에 존재할 때 전형적으로는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 wt % 초과가 효과적일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 페놀계 화합물은 조성물의 총 중량 기준으로, 적어도 0.75 wt-%, 또는 적어도 1.0 wt-%의 총량으로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 페놀계 화합물은 즉각 사용할 수 있는 조성물을 기준으로, 8 wt-% 이하, 4 wt % 이하, 또는 2 wt-% 이하의 총량으로 존재한다.

<130> 구매 가능한 PLA(폴리(락트산))에서, 예를 들어, 약 0.25 내지 0.50 wt %의 산화방지제가 존재할 수 있다. 산화방지제가 지방족 폴리에스테르에 첨가될 때, 산화방지제는 항미생물 활성을 향상시키기 위하여 최소량이 표면상에 존재한 채 당해 물질 내에 균일하게 혼합(그리고 아마도 용해)되는 것으로 생각된다. 항미생물 성분을 위한 중강제로서 사용할 때 사용되는 것(예를 들어, 1% 초과)보다 유의하게 더 낮은 농도(예를 들어, 0.1% 이하)의 페놀계 물질이 산화방지제 용도를 위해 전형적으로 사용된다. 페놀계 화합물은 조성물의 표면에 존재할 수 있다. 표면에 존재할 때, 그 수준은 그들이 도포되는 물품의 적어도 0.05 wt. %, 바람직하게는 적어도 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 적어도 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 0.5 wt. %일 수 있다.

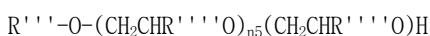
<131> 전체 페놀계 물질의 농도 대 항미생물 성분의 총 농도의 중량비는 중량 기준으로 1:1 내지 1:100의 범위 이내, 또는 바람직하게는 1:1 내지 1:10의 범위 이내일 수 있다.

<132> 후속 회석을 위한 농축 제형을 의도하지 않는다면 페놀계 물질의 상기한 농도가 보통 관찰된다. 항미생물 효과를 제공하기 위한 페놀계 물질 및 항미생물 성분의 최소 농도는 구체적인 응용에 따라 변할 것이다.

<133> 추가의 중강제는 C5-C10 모노하이드록시 알코올(예를 들어, 옥탄올 및 데칸올)을 비롯한, 5 내지 10개의 탄소원자를 가진 모노하이드록시 알코올이다. 소정의 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 알코올은 n-펜탄올, 2-펜탄올, n-헥산올, 2 메틸펜틸 알코올, n-옥탄올, 2-에틸헥실 알코올, 데칸올, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택된다.

<134> C5-C10 알코올은 조성물 기준으로 적어도 1 wt. %, 적어도 2 wt. %, 적어도 3 wt. %, 또는 적어도 5 wt. %의 총량으로 존재할 수 있다. C5-C10 알코올은 조성물의 총 중량 기준으로, 20 wt-% 이하, 15 wt-% 이하, 또는 10 wt-% 이하의 총량으로 존재할 수 있다. C5-C10 알코올은 중합체와 항미생물 성분의 조성물을 포함하는 물품의 표면에 도포될 수 있다. 표면에 존재할 때, 그 양은 조성물이 도포되는 물품의 적어도 0.05 wt. %, 바람직하게는 적어도 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 적어도 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 0.5 wt. %일 수 있다.

<135> 추가의 증강제는 에테르 글리콜이다. 예시적인 에테르 글리콜은 하기 화학식의 것들을 포함한다:



<137> 여기서, R'''는 H, (C1-C8) 알킬 또는 (C6-C12) 아르알킬 또는 알크아릴이며; 각 R''''는 독립적으로 H, 메틸, 또는 에틸이고; n5는 0 내지 5이며, 바람직하게는 1 내지 3이다. 예는 2-페녹시에탄올, 디아프로필렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 많은 다른 것들 뿐만 아니라 상표명 도와놀(DOWANOL) DB (다이(에틸렌 글리콜) 부틸 에테르), 도와놀 DPM (다이(프로필렌 글리콜)모노메틸 에테르), 및 도와놀 TPnB (트라이(프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르)로 입수 가능한 라인의 제품을 포함한다.

<138> 하나 이상의 에테르 글리콜이 즉각 사용할 수 있는 조성물 전체를 기준으로, 적어도 0.5 wt %의 총량으로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 상기 에테르 글리콜은 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 이하의 총량으로 존재한다. 에테르 글리콜은 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 표면에 존재할 수 있다. 표면에 존재할 때, 그 양은 글리콜이 본 발명의 조성물의 일부로서 도포되는 물품의 적어도 0.05 wt. %, 바람직하게는 적어도 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 적어도 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 0.5 wt. %일 수 있다.

<139> 증강제를 방출하는 올리고머는 수많은 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 올리고머는 알파하이드록시산, 베타 하이드록시산, 또는 그 혼합물로부터 표준 에스테르화 기술에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 이를 올리고머는 적어도 2개의 하이드록시산 단위, 바람직하게는 적어도 10개의 하이드록시산 단위, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 50개의 하이드록시산 단위를 가진다. 예를 들어, 락트산과 글리콜산의 공중합

체는 실시예 단락에서 나타낸 바와 같이 제조될 수 있다.

<140> 대안적으로, (C2-C6) 다이카르복실산과 다이올의 올리고머가 표준 에스테르화 기술에 의해 제조될 수 있다. 이들 올리고머는 바람직하게는 적어도 2개의 다이카르복실산 단위, 바람직하게는 적어도 10개의 다이카르복실산 단위, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 50개의 다이카르복실산 단위를 가진다.

<141> 전형적으로 사용되는 중장제 방출 올리고머성 폴리에스테르는 10,000 달톤 미만 그리고 바람직하게는 8,000 달톤 미만의 중량 평균 분자량을 가진다.

<142> 이를 올리고머성 폴리에스테르는 가수분해될 수 있다. 가수분해는 산성 또는 염기성 환경에 의해, 예를 들어, 5 미만 또는 8 초과의 pH에서 촉진될 수 있다. 올리고머는 올리고머가 사용되는 환경 또는 조성물에 존재하는, 예를 들어, 당해 환경에서 미생물 유래의 또는 포유류 조직 유래의 효소에 의해 효소적으로 분해될 수 있다.

<143> 본 발명의 조성물은 조성물의 상용성을 촉진하기 위해 그리고 표면을 습윤시키는 것을 돋기 위해 및/또는 미생물과의 접촉 및 그의 사멸을 보조하기 위해 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "계면활성제"는 물의 표면 장력 및/또는 물과 비혼화성 액체 사이의 계면 장력을 감소시킬 수 있는 친양쪽성 물질(공유 결합된 극성 영역 및 비극성 영역 둘 모두를 보유한 분자)을 의미한다. 이 용어는 비누, 세제, 유화제, 표면 활성제 등을 포함하고자 한다. 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 비이온성, 또는 양쪽성일 수 있다. 생분해성이 중요한 응용에서는, 가수분해에 의해 또는 효소에 의해 절단될 수 있는 에스테르 및/또는 아미드기를 전형적으로 포함하는 생분해성 계면활성제를 혼입시키는 것이 바람직할 수 있다. 다양한 종래의 계면활성제가 사용될 수 있으나; 소정의 에톡실화 계면활성제는 일부 항미생물성 지질 성분의 항미생물 효능을 감소시키거나 제거할 수 있다.

<144> 이 효과의 이유는 알려져 있지 않으며 모든 에톡실화 계면활성제가 이러한 부정적 효과를 나타내는 것은 아니다. 예를 들어, 폴록사머(폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드) 계면활성제는 항미생물성 지질 성분과 상용성인 것으로 나타났으나, 에톡실화 소르비탄 지방산 에스테르, 예를 들어, 아이씨아이(ICI)에 의해 상표명 트윈(TWEEN)으로 판매되는 것들은 상용성이 아니었다. 이들은 광범위한 일반화이며 활성은 제형에 의존할 수 있음이 주목되어야 한다. 당업자는 본 발명의 실시예에서 개시된 바와 같이 제형을 제조하고 항미생물 활성에 대해 시험함으로써 계면활성제의 상용성을 결정할 수 있다. 다양한 계면활성제의 조합을 사용할 수 있다.

<145> 소정의 항미생물 성분은 친양쪽성 물질이며 표면 활성을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서 개시된 소정의 항미생물성 알킬 모노글리세라이드는 표면 활성을 갖는다. 본 발명의 소정의 실시 형태의 경우, 항미생물성 지질 성분은 계면활성제 성분과 구별되는 것으로 생각된다.

<146> 적어도 4 또는 적어도 8의 HLB(즉, 친수성 대 친유성 균형)를 갖는 계면활성제가 바람직하다. 보다 바람직한 계면활성제는 적어도 12의 HLB를 갖는다. 가장 바람직한 계면활성제는 적어도 15의 HLB를 갖는다.

<147> 다양한 부류의 계면활성제의 예가 하기에 개시된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 계면활성제는 설포네이트, 설페이트, 포스포네이트, 포스페이트, 폴록사머(폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 블록 공중합체), 알킬 락테이트, 알킬 카르복실레이트, 아르알킬 카르복실레이트, 알킬에톡실화 카르복실레이트, 아르알킬에톡실화 카르복실레이트, 양이온성 계면활성제, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 보다 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 계면활성제는 설포네이트, 설페이트, 포스페이트, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 태양에서, 계면활성제는 (C8-C22) 알킬 설페이트 염 (예를 들어, 나트륨 염), 다이(C8-C13 알킬)설포석시네이트 염, C8-C22 알킬 사르코시네이트, 및 그 조합으로부터 선택된다.

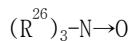
<148> 하나 이상의 계면활성제는 원하는 결과를 생성하기에 적합한 수준으로 본 발명의 조성물 내에 및/또는 조성물 상에 이용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물에 사용될 때, 계면활성제는 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.5 중량%, 또는 적어도 1.0 중량%의 총량으로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 계면활성제는 즉각 사용할 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 총량으로 존재한다. 계면활성제의 총 농도 대 항미생물 성분의 총 농도의 비는 중량 기준으로 5:1 내지 1:100, 3:1 내지 1:10, 또는 2:1 내지 1:3의 범위 이내일 수 있다. 계면활성제는 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 표면에 존재할 수 있다. 표면에 존재할 때, 그 양은 계면활성제가 도포되는 물품의 0.05 wt. %, 바람직하게는 0.1 wt. %, 더욱 바람직하게는 0.25 wt. %, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 wt. %일 수 있다.

<149> 예시적인 양이온성 계면활성제는 선택적으로 폴리옥시알킬렌화된 1차, 2차, 또는 3차 지방 아민의 염; 4차 암모

늄 염, 예를 들어, 테트라알킬암모늄, 알킬아미도알킬트라이알킬암모늄, 트라이알킬벤질암모늄, 트라이알킬하이드록시알킬암모늄 또는 알킬파리디늄 할라이드(클로라이드 또는 브로마이드), 및 메토설페이트 및 에토설페이트와 같은 그러나 이에 한정되지 않는 알킬설페이트와 같은 그러나 이에 한정되지 않는 다른 음이온성 반대이온; 이미다졸린 유도체; 양이온 성질의 아민 옥사이드(예를 들어, 산성 pH)를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

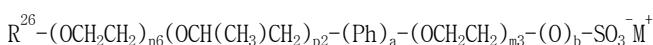
<150> 양이온성 계면활성제는 테트라알킬암모늄, 트라이알킬벤질암모늄, 및 알킬파리디늄 할라이드, 및 예를 들어, 메토설페이트와 에토설페이트와 같은 그러나 이에 한정되지 않는 C1-C4 알킬설페이트와 같은 그러나 이에 한정되지 않는 다른 음이온성 반대이온, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<151> 알킬 및 하기 화학식의 알킬아미도알킬다이알킬아민 옥사이드를 포함하는 아민 옥사이드 계면활성제가 사용될 수 있다:

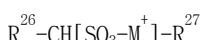


<153> 여기서, R^{26} 은 (C1-C30) 알킬기(바람직하게는 (C1-C14) 알킬기) 또는 (C6-C18) 아르알킬 또는 알코아릴기이며, 여기서 이들 기 중 임의의 기는 아미드, 에스테르, 하이드록실 등과 같은 N-, O-, 또는 S-함유기에 의해 사슬 내에서 또는 사슬 상에서 선택적으로 치환될 수 있다. 각 R^{26} 은 동일하거나 상이할 수 있되, 단, 적어도 하나의 R^{26} 기는 적어도 8개의 탄소를 포함한다. 선택적으로, R^{26} 기는 결합되어 질소를 가진 복소환식 고리를 형성하여 알킬 모르폴린, 알킬 피페라진, 등의 아민 옥사이드와 같은 계면활성제를 형성할 수 있다. 한 가지 그러한 계면활성제에서, 두 R^{26} 기는 메틸이며, 하나의 R^{26} 기는 (C12-C16)알킬 또는 알킬아미도프로필기이다. 아민 옥사이드 계면활성제의 예는 모두 스텝판 컴퍼니(Stepan Company)(미국 일리노이주 노스필드 소재)로부터 상표명 암모닉스(AMMONYX) LO, LMDO, 및 CO로 구매 가능한 것들을 포함하며, 이들은 라우릴다이메틸아민 옥사이드, 라우릴아미도프로필다이메틸아민 옥사이드, 및 세틸 아민 옥사이드이다.

<154> 예시적인 음이온성 계면활성제는 사르코시네이트, 글루타메이트, 알킬설페이트, 소듐 또는 포타슘 알킬레스설페이트, 암모늄 알킬레스설페이트, 암모늄 라우레스-n-설페이트, 라우레스-n-설페이트, 이세티오네이트, 클리세릴에테르설포네이트, 설포설크리에트, 알킬글리세릴에테르설포네이트, 알킬포스페이트, 아르알킬포스페이트, 알킬포스포네이트, 및 아르알킬포스포네이트를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 음이온성 계면활성제는 금속 또는 유기 암모늄 반대이온을 가질 수 있다. 소정의 유용한 음이온성 계면활성제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 설포네이트 및 설페이트, 예를 들어, 알킬설페이트, 알킬에테르설페이트, 알킬설포네이트, 알킬에테르설포네이트, 알킬벤젠설포네이트, 알킬벤젠에테르설페이트, 알킬설포아세테이트, 2차 알칸설포네이트, 2차 알킬설페이트 등. 이들 중 다수는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



&



<158> 여기서, a 및 b는 0 또는 1이며; n6, p2, 및 m3은 0 내지 100 (바람직하게는 0 내지 20)이고; R^{26} 은 상기와 같이 정의되되, 단, 적어도 하나의 R^{26} 또는 R^{27} 은 적어도 C8이며; R^{27} 은 N, O, 또는 S 원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있는 (C1-C12)알킬기(포화직쇄, 분지형, 또는 환형기) 또는 하이드록실, 카르복실, 아미드, 또는 아민기이고; Ph는 폐닐이며; M은 H, Na, K, Li, 암모늄, 또는 양성자화된 3차 아민, 예를 들어, 트라이에탄올아민 또는 4차 암모늄기와 같은 양이온성 반대이온이다.

<159> 상기 식에서, 에틸렌옥사이드기(즉, "n6" 및 "m3" 기) 및 프로필렌옥사이드기(즉, "p2" 기)는 역 순서 뿐만 아니라 랜덤, 순차적, 또는 블록 배열로 나타날 수 있다. R^{26} 은 알킬아미드기, 예를 들어, $R^{28}-C(O)N(CH_3)CH_2CH_2-$, 및 에스테르기, 예를 들어, $-OC(O)-CH_2-$ 일 수 있으며, 여기서 R^{28} 은 (C8-C22)알킬기(분지형, 직쇄, 또는 환형기)이다. 예에는 하기가 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다: 알킬에테르설포네이트, 예를 들어, 라우릴에테르설페이트, 예를 들어, 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스텝판 컴퍼니로부터 입수 가능한 폴리스텝(POLYSTEP) B12 (n = 3-4, M = 나트륨) 및 B22 (n = 12, M = 암모늄), 및 소듐메틸타우레이트

(일본 도쿄 소재의 니코 케미칼스 컴퍼니(Nikko Chemicals Co.)로부터 상표명 니콜(NIKKOL) CMT30으로 입수가능함); 2차 알칸 설포네이트, 예를 들어, 미국 노스캐롤라이나주 샬로트 소재의 클래리언트 코포레이션(Clariant Corp.)으로부터 입수가능한 소듐 (C14-C17) 2차 알칸 설포네이트(알파-올레핀 설포네이트)인 호스타푸르(Hostapur) SAS; 메틸-2-설포알킬 에스테르, 예를 들어, 상표명 알파스텝(ALPHASTEP) PC-48로 스테판 컴퍼니로부터 입수가능한 소듐 메틸-2-설포(C12-C16)에스테르 및 다이소듐 2-설포(C12-C16)지방산; 둘 모두 스테판 컴퍼니로부터 소듐 라우릴설포아세테이트(상표명 랜타놀(LANTHANOL) LAL로) 및 다이소듐라우레스설포석시네이트(스테판마일드(STEPANMILD) SL3)로서 입수가능한 알킬설포아세테이트 및 알킬설포석시네이트; 알킬설페이트, 예를 들어, 스테판 컴퍼니로부터 상표명 스텔파놀 AM으로 구매가능한 암모늄 라우릴 설페이트; 다이알킬설포석시네이트, 예를 들어, 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터 에어로졸(Aerosol) OT로서 입수가능한 다이옥틸소듐설포석시네이트.

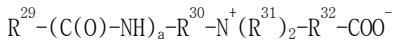
<160> 적합한 음이온성 계면활성제는 또한 포스페이트, 예를 들어, 알킬 포스페이트, 알킬에테르 포스페이트, 아르알킬포스페이트, 및 아르알킬에테르 포스페이트를 포함한다. 다수가 하기 화학식으로 나타내어질 수 있다:



<162> 여기서, Ph, R^{26} , a, n6, p2, 및 M은 상기에 정의되어 있으며; r은 0 내지 2이고; q2 = 1 내지 3이되, 단, q2가 1일 때, r는 2이며, q2가 2일 때, r은 1이고, q2가 3일 때, r은 0이다. 상기와 같이, 에틸렌 옥사이드기(즉, "n6" 기) 및 프로필렌 옥사이드기(즉, "p2" 기)는 역 순서 뿐만 아니라 랜덤, 순차적, 또는 블록 배열로 나타날 수 있다. 예에는 클래리언트 코포레이션으로부터 상표명 호스타파트(HOSTAPHAT) 340KL로 구매가능한 트라이라우레스-4-포스페이트로 일반적으로 불리는 모노-, 다이- 및 트라이-(알킬테트라글리콜에테르)-o-인산 에스테르의 혼합물, 및 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 크로다 인크.(Croda Inc.)로부터 상표명 크로다포스(CRODAPHOS) SG로 입수가능한 PPG-5 세테스 10 포스페이트 및 그 혼합물을 포함한다.

<163> 양쪽성 유형의 계면활성제는 양성자화될 수 있는 3차 아민기를 가진 계면활성제, 및 4차 아민 함유 쯔비터이온성 계면활성제를 포함한다. 그 예는

<164> 암모늄 카르복실레이트 양쪽성물질. 이 부류의 계면활성제는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



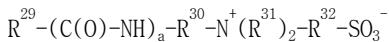
<166> 여기서, a는 0 또는 1이며; R^{29} 는 (C1-C21) 알킬기(포화 또는 불포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 기), (C6-C22) 아릴기, 또는 (C6-C22) 아르알킬 또는 알크아릴기(포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 알킬기)이고, 여기서 R^{29} 는 하나 이상의 N, O, 또는 S 원자, 또는 하나 이상의 하이드록실, 카르복실, 아미드, 또는 아민기로 선택적으로 치환될 수 있으며; R^{31} 은 H 또는 (C1-C8)알킬기(포화 또는 불포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 기)이며, 여기서 R^{31} 은 하나 이상의 N, O, 또는 S 원자, 또는 하나 이상의 하이드록실, 카르복실, 아민기, (C6-C9)아릴기, 또는 (C6-C9)아르알킬 또는 알크아릴기로 선택적으로 치환될 수 있고; R^{30} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로, 동일하거나 상이할 수 있으며 하나 이상의 N, O, 또는 S 원자, 또는 하나 이상의 하이드록실 또는 아민기로 선택적으로 치환될 수 있는 (C1-C10) 알킬렌기이다.

<167> 상기 화학식에서, R^{29} 는 (C1-C18) 알킬기일 수 있으며, R^{31} 은 가능하게는 메틸로 치환된 (C1-C2)알킬기, 벤질기 또는 메틸기일 수 있다. R^{31} 이 H일 때, 더 높은 pH 값에서, 계면활성제는 Na, K, Li, 또는 4차 아민기와 같은 양이온성 반대이온을 가진 3차 아민으로서 존재할 수 있다.

<168> 그러한 양쪽성 계면활성제의 예에는 소정의 베타인, 예를 들어, 코코베타인 및 코크아미도프로필 베타인(미국 일리노이주 유니버시티 파크 소재의 맥킨타이어 그룹 리미티드(McIntyre Group Ltd.)로부터 상표명 맥캄(MACKAM) CB-35와 맥캄 L로 구매가능함); 모노아세테이트, 예를 들어, 소듐 라우로암포아세테이트; 다이아세테이트, 예를 들어, 다이소듐 라우로암포아세테이트; 아미노- 및 알킬아미노-프로피오네이트, 예를 들어, 라우르아미노프로피온산(맥킨타이어 그룹 리미티드로부터 각각 상표명 맥캄 1L, 맥캄 2L, 및 맥캄 151L로 구매가능함)이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

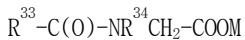
<169> 암모늄 설포네이트 양쪽성 물질. 이 부류의 양쪽성 계면활성제는 "설타인" 또는 "설포베타인"으로 불리며 하기

화학식으로 나타낼 수 있다:



<171> 여기서, $R^{29}-R^{32}$ 및 "a"는 상기에 정의되어 있다. 예에는 코크아미도프로필하이드록시설타인(맥킨타이어 그룹 리미티드로부터 맥캄 50-SB로 구매가능함)이 포함된다. 설포 양쪽성물질(sulfoamphoteric)은 설포네이트기가 훨씬 더 낮은 pH 값에서 이온화된 채 남아있을 것이기 때문에 카르복실레이트 양쪽성물질에 비하여 바람직할 수 있다.

<172> N-아실 아미드 카르복실레이트 계면활성제는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



<174> 여기서, R^{33} 은 (C7-C21) 알킬기(포화 또는 불포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 기), (C6-C22) 아릴기, 또는 (C6-C22) 아르알킬 또는 알크아릴기(포화 직쇄, 분지형, 또는 환형 알킬기)이며, 여기서 R^{33} 은 하나 이상의 N, O, 또는 S 원자, 또는 하나 이상의 하이드록실, 카르복실, 아미드, 또는 아민기로 선택적으로 치환될 수 있고; R^{34} 는 H 또는 (C1-C3) 알킬기(포화 직쇄 또는 분지형 기)이다. M은 상기에 정의되어 있다. 예에는 라우로일 사르코신, 미리스토일 사르코신, 올레일 사르코신, 라우로일 글리신, N-메틸-N-(1-옥소도데실) 글리신 등이 포함된다. N-아실 사르코시네이트는 미국 뉴저지주 에디슨 소재의 크로다 인크.로부터 입수 가능하다. 이 부류의 계면활성제는 특히 알칼리 pH에서 쉽게 분해되기 때문에 생분해성 응용에서 특히 매력적이다.

<175> 비이온성 계면활성제는 알킬 글루코사이드, 알킬 폴리글루코사이드, 폴리하이드록시 지방산 아미드, 수크로스 에스테르, 지방산과 다가 알코올의 에스테르, 지방산 알칸올아미드, 에톡실화 지방산, 에톡실화 지방족 산, 에톡실화 지방 알코올(예를 들어, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 케미칼 컴퍼니(Sigma Chemical Company)로부터 상표명 노니넷(NONIDET) P-40으로 입수 가능한 노닐 폐녹시 폴리(에틸렌옥시) 에탄올 및 상표명 트리톤(TRITON) X-100으로 입수 가능한 옥틸 폐녹시 폴리(에톡시에탄올), 에톡실화 및/또는 프로폭실화 지방족 알코올 (미국 엘라웨어주 월밍턴 소재의 아이씨아이로부터의 브리즈(BRIJ)), 에톡실화 글리세라이드, 에톡실화/프로폭실화 블록 공중합체, 예를 들어, 플루로닉(PLURONIC) 및 테트로닉(TETRONIC) 계면활성제(巴斯夫(BASF)), 에톡실화 환형 에테르 부가물, 에톡실화 아미드 및 이미다졸린 부가물, 에톡실화 아민 부가물, 에톡실화 메르캅탄 부가물, 알킬 폐놀파의 에톡실화 축합물, 에톡실화 질소계 소수성 물질, 에톡실화 폴리옥시프로필렌, 중합체성 실리콘, 플루오르화 계면활성제 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터의 플루오라드(FLUORAD)-FS 300 계면활성제, 및 미국 엘라웨어주 월밍턴 소재의 듀퐁 디 네모아 컴퍼니(Dupont de Nemours Company)로부터의 조닐(ZONYL) 및 중합성(반응성) 계면활성제(예를 들어, 상표명 마존(MAZON)으로 입수 가능한 샘(SAM) 211 (알킬렌 폴리알코시 설페이트) 계면활성제)를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 조성물에 유용한 계면활성제는 폴록사며, 예를 들어,巴斯夫로부터의 플루로닉, 소르비탄 지방산 에스테르, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<176> 부가적으로, 본 조성물은 유기 및 무기 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 이식 가능한 응용을 위해서는 생분해성, 재흡수성, 또는 생부식성 무기 충전제가 특히 매력적이다. 이를 재료는 중합체 조성물의 분해 속도를 제어하는 것을 도울 수 있다. 예를 들어, 많은 칼슘염과 포스페이트염이 적합할 수 있다. 예시적인 생체적합성 재흡수성 충전제는 탄산칼슘, 황산칼슘, 인산칼슘, 칼슘 소듐 포스페이트, 칼슘 포타슘 포스페이트, 인산사칼슘, 알파-인산삼칼슘, 베타-인산삼칼슘, 인산칼슘 인희석, 인산팔칼슘, 인산이칼슘, 탄산칼슘, 산화칼슘, 수산화칼슘, 황산칼슘 이수화물, 황산칼슘 반수화물, 플루오르화칼슘, 시트르산칼슘, 산화마그네슘, 및 수산화마그네슘을 포함한다. 특히 적합한 충전제는 3염기성 인산칼슘(하이드록시 인희석)이다.

<177> 본 발명의 조성물을 포함하는 물품은 중합체 수지로부터 중합체 시트와 같은 제품을 제조하는 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 많은 응용의 경우, 그러한 물품은 2시간 동안 침지되고 건조된 후 물리적 완전성(physical integrity)(예를 들어, 인장 강도)의 실질적인 손실 없이 23°C 물에 둘 수 있다. 전형적으로, 이를 물품은 물을 거의 또는 전혀 함유하지 않는다. 압출, 사출 성형 또는 용매 캐스팅 후 물품 내의 수분 함량은 전형적으로 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만 그리고 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만이다. 중합체 시트는 본 발명의 수지 조성물로부터 압출 방법에 의해 형성되어, 식품 포장(food wrapping)과 같은 응용에서 유용한 항미생물 중합체 시트를 생성할 수 있다. 본 발명의 조성물로 제조될 수 있는 다른 물품은 수술용 드레이프, 처치용 드레이프, 성형 전문 드레이프, 절개 드레이프, 차단 드레

이프, 차단 가운, SMS 가운 등을 비롯한 의료용 드레이프 및 가운, 창상 드레싱, 창상용 흡수재, 창상 접촉층, 수술 동안 혈액과 체액을 흡수하기 위해 사용되는 수술용 스펜지, 외과용 임플란트, 혈관 카테터, 요로 카테터, 기관내 튜브, 션트(shunt), 창상 배액관 및 다른 의료 장치를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물로 제조된 물품은 용매, 열, 또는 초음파에 의해 함께 접합될 뿐만 아니라 다른 상용성 물품에 접합될 수도 있다. 본 발명의 조성물은 다른 재료와 함께 사용되어 시스/코어 재료, 라미네이트, 둘 이상의 재료의 복합 구조와 같은 구성을 형성하거나, 또는 다양한 의료 장치 상의 코팅으로 유용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 수술 스펜지의 제작에 유용할 수 있다.

<178> 본 발명의 조성물은 그들의 특성의 독특한 조합으로 인하여 수술용 드레이프 및 가운에 사용하기에 특히 적합하다. 예를 들어, 폴리락트산/항미생물 성분 조성물은 본 발명에서 개시되는 바와 같이 예외적인 항미생물 활성을 갖는다. 본 발명의 조성물을 포함하는 부직 웨브 및 시트는 양호한 인장 강도를 가지며; 열 밀봉되어 강한 접합체를 형성하여 전문 드레이프 제작을 허용할 수 있으며; 일회용 제품에서 중요할 수 있는 재생가능한 자원으로 제조될 수 있으며; 부직물의 경우 높은 표면 에너지를 가진 습윤성과 유체 흡수성을 허용할 수 있다(흔히 중류수와의 접촉각은 미국 특허 제5,268,733호에 개시된 절반각 기술과 미국 일리노이주 샘버그 소재의 탄텍 접촉각 측정기(Tantec Contact Angle Meter), 모델 캠-마이크로(Model CAM-micro)를 이용하여 평탄 필름에서 측정할 때 50도 미만, 바람직하게는 30도 미만, 그리고 가장 바람직하게는 20도 미만이다. 필름 이외의 재료의 접촉각을 결정하기 위하여, 정확히 동일한 조성의 필름을 실시예에 개시된 조성물을 용매 캐스팅하여 제조하여야 한다). 그러한 웨브는 물리적 강도의 유의한 손실 없이 감마 방사선 또는 전자빔에 의해 멸균될 수 있다고 생각된다 (0.03 mrad (1 밀) 두께의 필름의 인장 강도는 코발트 감마 방사선 공급원으로부터의 2.5 Mrad 감마 방사선에 노출시키고 7일 동안 23°C- 25°C에서 에이징한 후 20% 넘게 감소되지 않고, 바람직하게는 10% 이하로 감소된다). 추가의 용융 첨가제(예를 들어, 불소화합물계 용융 첨가제)가 표면 에너지를 감소시키기 위하여(접촉각을 증가) 그리고 반발성을 부여하기 위하여 조성물에 첨가될 수 있다. 반발성이 요구될 때, 상기에 개시된 절반각 기술을 이용하여 평탄 필름에서 측정되는 접촉각은 바람직하게는 70도 초과, 바람직하게는 80도 초과 그리고 가장 바람직하게는 90도 초과이다.

<179> 본 발명의 조성물의 항미생물 성분의 방출은 세균 성장 또는 부착을 방지하는 것을 도움으로써 창상 및 수술용 드레싱과 같은 물품을 개선할 수 있다. 지방족 폴리에스테르로부터의 항미생물 성분의 방출 속도는 가소제, 계면활성제, 유화제, 증강제, 습윤제, 및 다른 성분의 혼입에 의해 영향을 받을 수 있다. 적합한 습윤제는 다가알코올, 예를 들어, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트라이메틸올프로판, 트라이메틸올에탄, 트라이메틸올부탄, 소르비톨, 만니톨, 자일리톨, 판토넨, 다가 알코올의 에틸렌 글리콜 부가물, 다가 알코올의 프로필렌 옥사이드 부가물, 1,3-부탄다이올, 다이프로필렌 글리콜, 다이글리세린, 폴리글리세린, 에리트리톨, 소르비탄, 당(예를 들어, 수크로스, 글루코스, 프룩토스, 만노스, 자일로스, 사카로스, 트레할로스), 당 알코올 등을 포함할 수 있다. 잠재적으로 유용한 다가 알코올은 글리세린과 프로필렌 글리콜을 비롯한 글리콜(즉, 2개의 하이드록실기를 함유한 것들)을 포함한다.

<180> 전체적으로 또는 부분적으로 본 조성물로 제조될 수 있는 다른 의료 장치는 봉합사, 봉합 패스너(suture fastener), 수술용 메시, 슬링(sling), 정형외과용 핀(뼈 충전용 확장 물질(bone filling augmentation material) 포함), 유착 방지막, 스텐트(stent), 조직 유도 복구/재생 장치, 관절 연골 복구 장치, 신경 유도체(nerve guide), 힘줄 복구 장치, 심방 격막 결손 복구 장치, 심낭 패치, 벌킹제 및 충전제, 정맥 판막, 골수 지지체(scaffolds), 반월판 재생 장치, 인대 및 힘줄 이식편, 시각 세포 임플란트, 척추 유합 케이지, 피부 대체재, 경막 대체재, 뼈 이식 대체재, 뼈 다우얼(dowel), 및 지혈겸자(hemostat)를 포함한다.

<181> 만일 본 발명의 조성물이 창상 드레싱 배킹 필름에 사용되면, 필름은 감압 접착제(PSA), 예를 들어, 아크릴 및 블록 공중합체 접착제, 하이드로겔 접착제, 하이드로콜로이드 접착제, 및 밸포 접착제를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아닌 다양한 접착제로 부분적으로(예를 들어, 구역 또는 패턴) 코팅되거나 또는 완전히 코팅될 수 있다. PSA는 상대적으로 높은 수증기 투과율을 가진 수분 증발을 허용할 수 있다. 적합한 감압 접착제는 아크릴레이트, 폴리우레탄, 크라톤(KRATON) 및 다른 블록 공중합체를 기재로 하는 접착제, 실리콘, 고무계 접착제, 및 이들 접착제의 조합을 포함한다. 바람직한 PSA는 미국 재발행 특허 제24,906호에 개시된 아크릴레이트 공중합체, 특히 97:3의 아이소-옥틸 아크릴레이트:아크릴아미드 공중합체와 같은 피부에 적용되는 보통의 접착제이다. 미국 특허 제4,737,410호(실시예 31)에 개시된, 70:15:15의 아이소옥틸 아크릴레이트-에틸렌옥사이드 아크릴레이트:아크릴산 삼원공중합체가 또한 바람직하다. 다른 유용한 접착제가 미국 특허 제 3,389,827호, 제 4,112,213호, 제4,310,509호 및 제4,323,557호에 설명되어 있다. 접착제 내에 약제 또는 항미생물제를 포함시

키는 것도 또한, 미국 특허 제4,310,509호 및 제4,323,557호에 설명되어 있는 바와 같이, 고려된다.

<182> 본 발명의 항미생물 조성물을 제조하는 한 가지 방법에서는, 용융 형태의 지방족 폴리에스테르를 항미생물 성분에 대하여 충분한 양으로 혼합하여 측정가능한 항미생물 활성을 가진 중합체 조성물을 생성한다. 증강제 및/또는 계면활성제를 용융 중합체 조성물에 첨가하고/하거나 중합체 조성물을 포함하는 물품의 표면에 코팅하여 항미생물 성분을 증강시킬 수 있다.

<183> 중합체 조성물을 용융 가공하기 위한 다양한 장비와 기술이 당업계에 알려져 있다. 그러한 장비와 기술은 예를 들어, 미국 특허 제3,565,985호 (슈렌크(Schrenk) 등), 제5,427,842호 (블랜드(Bland) 등), 제5,589,122호와 제5,599,602호 (레오날드(Leonard)), 및 제5,660,922호 (헤니즈(Henidge) 등)에 개시된다. 용융 가공 장비의 예에는 본 발명의 조성물을 용융 가공하기 위한 압출기(일축 및 이축 압출기), 밴버리 혼합기(Banbury mixer), 및 브라벤더(Brabender) 압출기가 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<184> 조성물의 성분은 압출기에서 혼합되어 압출기를 통해 이송되어, 바람직하게는 용융물에서 중합체 분해 또는 부반응 없이, 측정가능한 항미생물 활성을 가진 중합체 조성물을 생성할 수 있다. 가공 온도는 생분해성 지방족 폴리에스테르와 항미생물 성분을 혼합하고, 조성물을 필름으로 압출되도록 하기에 충분하다. 잠재적인 분해 반응은 에스테르 교환, 가수분해, 쇄 결단 및 라디칼 쇄 분해를 포함하며, 공정 조건은 그러한 반응을 최소화하여야 한다. 본 발명의 필름은 예를 들어, 투명하며(탁하지 않음) 표면에 유성 잔류물(이는 중합체 매트릭스로부터의 항미생물 성분의 상 분리를 나타낼 수 있음)이 없는, 식품 포장과 같은 응용에서 바람직한 특성을 갖는다.

<185> 본 발명의 조성물은 필름으로 용매 캐스팅될 수 있다. 본 발명의 조성물의 성분은 용해되거나 또는 적어도 부분적으로 용매화되며, 적합한 용매에서 완전히 혼합되고 이는 그 후 표면에 캐스팅되고 증발되어, 본 발명의 항미생물 수지 조성물을 포함하는 고체를 남긴다.

<186> 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 명확해질 것인데, 하기 실시예는 예시적인 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아니다.

실시예

실시예 1 및 실시예 2

<188> 배치식 브라벤더 혼합 장치를 이용하여 샘플을 제조하였으며, 여기서는 펠렛화된 폴리락트산(폴리머 4032 D 및 4060 D로서, 미국 미네소타주 미네애플리스 소재의 네이쳐웍스 엘엘씨(NatureWorks LLC)로부터 입수한 PLA 중합체)을 브라벤더 혼합기에 첨가하고 혼합 토크가 안정될 때까지 180°C에서 블렌딩시켰다. 이어서 다른 성분들을 혼합기에 첨가하고, 전체 조성물이 균질하게 보일 때까지 이를 블렌딩시켰다. 브라벤더 장치로부터 혼합물을 제거하고, 수압 프레스를 사용하여 시트로 압착시켰는데, 상기 프레스의 플라텐은 177°C였다. 이 압착으로부터 생성된 시트 샘플을 그람-양성 세균(스타필로코커스 아우레우스(Staphylococcus aureus) ATCC #6538) 및 그람-음성 세균(슈도모나스 아에루기노사(Pseudomonas aeruginosa) ATCC #9027)을 이용하여 일본 산업 표준 시험 번호 Z 2801:2000을 이용하여 미생물 활성에 대해 시험하였다. 동일한 시험을, 추가된 성분이 없이 폴리락트산의 대조 시트에서 실시하였다. 이 시험으로부터의 데이터는 하기 표 1에 제시된다.

표 1

샘플	PLA (g)	PML (㎖)	BA (g)	DOSS (g)	미생물 계수치 (cfu/㎖)	
					피.아에루기 노사	에스. 아우레우스
PLA - 대조군 1	55 (4032D)	0	0	0	>10 ⁷	>10 ⁵
실시예 1	55 (4060D)	5	1	1	0	0
실시예 2	55 (4032D)	9	1	0	0	0

PML은 미국 오하이오주 케럼버스 소재의 아비텍 코포레이션(Abitech Corp.)으로부터 캡슐(Capmul) PG12로 입수한 프로필렌글리콜 모노라우레이트 항미생물 성분을 의미함.

BA는 벤조산 증강제를 의미함.

DOSS는 다이옥틸설포석시네이트 소듐 염 계면활성제를 의미함.

PLA 4032D는 미국 미네소타주 미네톤카 소재의 네이쳐웍스 엘엘씨로부터의 반결정질 폴리락트산임.

PLA 4060D는 미국 미네소타주 미네톤카 소재의 네이쳐웍스 엘엘씨로부터의 무정형 폴리락트산임.

<189> 상기 데이터는 세균 성장을 방지하는 데 있어서, 시트 형태의 본 발명의 조성물의 유효성을 보여준다.

<191> 실시예 3 내지 실시예 19

<192> 실시예 1과 실시예 2에 사용된 지방족 폴리에스테르를 이들 실시예에서 사용하였다. 폴리에스테르 수지를 하기 표 2의 중량 백분율로 유리 바이알 내로 계량하여 넣었다. 각 실시예를 위한 전체 샘플 중량(용매 비포함)은 고체 4 g이었다. 따라서, 예를 들어, 90% PLA의 경우 3.6g PLA를 첨가하고, 80% PLA의 경우 3.2g PLA를 첨가하는 등이었다. 다음, 항미생물 성분과, 존재한다면, 가소제를 표 2에 나타낸 백분율로 바이알 내로 직접 첨가하였다. 약 22.5 mL 내지 23.0 mL의 용매를 바이알에 첨가하였다. 폴리머 4032D PLA를 다이클로로메탄에 용해시켰다. 폴리머 4060D PLA를 에틸 아세테이트에 용해시켰다. PLA가 완전히 용해될 때까지 바이알을 률러에 두어 내용물을 혼합하였다(전형적으로 하룻밤). 생성된 조성물을 실험실용 코팅 장치를 이용하여 300 마이크로미터의 습윤 두께로 코팅하여 실리콘 이형 라이너 상에 습윤 필름으로서 캐스팅하였다. 습윤 필름을 실온에서 건조시켰다.

<193> 수증기 투과율(MVTR)을 이들 샘플에 대해 측정하였다. MVTR은 침수법(water method)을 이용하여 ASTM E-96/E 96M -05와 유사한 방법에 의해 측정하였다. 천공이 없는 0.025 mm 두께 재료의 35 mm 직경 샘플을 절단하였다. 직경이 2.54 cm인 구멍을 각각 갖는 두 개의 포일 접착제 링의 접착제 코팅된 표면들 사이에 샘플을 두었다. 각 링의 구멍을 조심스럽게 정렬하였다. 지압을 이용하여 평탄하고, 주름이 없으며, 노출된 샘플에서 공극 영역을 갖지 않는 포일/샘플/포일 조립체를 형성하였다.

<194> 0.14 kg (4 oz) 유리 병(glass jar)을 중류수로 절반 정도 충전시켰다. 상기 병은, 중앙에 3.8 cm 직경의 구멍을 갖는 스크루-온 캡(screw-on cap) 및 그 중앙에 2.84 cm 직경의 구멍을 갖는 4.45 cm 직경의 고무 와셔(washer)를 구비하였다. 고무 와셔를 병의 입구에 두고 포일/샘플 조립체를 고무 와셔 상에 두었다. 이어서 뚜껑을 병에 느슨하게 죄었다.

<195> 조립체를 평형화시키기 위하여 4 시간 동안 40 ± 1°C 및 20 ± 2 % 상대 습도에서 챔버 내에 두었다. 캡을 챔버 내에서 단단하게 죄어 샘플이 캡에 대해 평평하게 하였으며(불룩하지 않음) 고무 와셔를 적당하게 안착시켰다.

<196> 4시간의 마지막에, 포일/샘플 조립체를 챔버로부터 제거하고, 즉시 0.01 g으로 반올림하여 칭량하였다(초기 중량 W_1). 이어서, 조립체를 적어도 24 내지 48시간 동안 챔버로 복귀시키고, 그 후 이것을 제거하여 즉시 0.01 g으로 반올림하여 칭량하였다(최종 중량 W_2). 24시간 내에 샘플 면적 제곱미터당, 투과된 수증기 그램의 단위의 MVTR을 하기 식에 따라 계산하였다(여기서, "T"는 시간 단위의 노출 시간을 말한다):

$$<197> MVTR = (W_1 - W_2)(4.74 \times 10^4)/T$$

<198> 각 샘플을 3회 측정하였다. 만일 샘플이 동일한 두께 (2.5 μ 정확도)를 가지면, 평균 값을 취하였다.

<199> 상대적으로 높은 MVTR은 창상 및 수술용 드레싱과 같은 재료에서 바람직하다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

실시 예 번호	두께 (μ)	PLA (%)	항미 생물 성분 성분	항미 생물 성분 (%)	제2 항미 생물 성분 성분	제2 항미 생물 성분 (%)	가소제	가소제 (%)	24시간 MVTR (g/sq. m/24시간)	48시간 MVTR (g/sq. m/24시간)	
3	13	4060D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	5005	5090
4	18	4060D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	5309	5348
5	15	4060D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	5460	5492
6	18	4060D	60	PGM	25	BAC	5	PA	10	2048	1999
7	25	4060D	60	PGM	25	BAC	5	PA	10	1536	1443
8	18	4060D	60	PGM	25	BAC	5	PA	10	1877	1803
9	15	4032D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	2598	2555
10	28	4032D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	3147	3133
11	15	4032D	60	PGL	25	BAC	5	PA	10	2730	2710
12	28	4032D	60	PGM	25	BAC	5	PA	10	2294	2277
13	15	4032D	60	PGM	25	BAC	5	PA	10	2180	2174
14	28	4060D	70	PGM	25	BAC	5	-	0	1157	1072
15	28	4060D	70	PGL	25	BAC	5	-	0	1289	1267
16	36	4060D	70	PGL	25	BAC	5	-	0	815	824
17	56	4060D	72	PGM	10	-	0	PA	18	533	494
18	46	4032D	90	BAC	10	-	0	-	0	257	247
19	33	4060D	95	BAC	5	-	0	-	0	1323	1027
대조군 2	107	4060D	100	-	0	-	0	-	0	197	178

<200> 표 2에서:

<202> PA는 미국 일리노이주 베드포드 파크 소재의 씨피 홀 컴퍼니(CP Hall Company)로부터 파라플렉스(Paraplex) G50으로 입수한 폴리에스테르 아디페이트를 의미한다.

<203> PGL은 미국 오하이오주 컬럼버스 소재의 아비텍 코포레이션으로부터 캡슐 PG 12로 입수한 폴리프로필렌글리콜라우레이트를 의미한다.

<204> PGM은 아비텍으로부터 캡슐 PG8로 입수한 폴리프로필렌 글리콜 모노카프릴레이트를 의미한다.

<205> BAC는 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치 컴퍼니로부터 입수한 벤즈알코늄 클로라이드를 의미한다.

<206> 표 2의 데이터는 본 발명의 조성물의 캐스팅된 필름이 MVTR에 유익한 효과를 가짐을 보여준다.

<207> 올리고머성 락트산 증강제 및 마스터 배치의 제조:<208> 올리고머성 증강제를 실시예 20 내지 실시예 31에서 사용하였으며 하기 절차를 이용하여 제조하였다. 18.9리터 유리 반응기(주위 압력)를 7.6 리터의 85% 락트산 수용액(시티 케미칼스(City Chemicals)) 및 7.6리터의 70% 글리콜산 수용액(시그마-알드리치)으로 충전시켰다. 반응기 온도를 서서히 100°C로 상승시킨 후 용액으로부터 물을 비등 제거하여 산 단량체만을 남겼다. 반응기 온도를 163°C로 증가시켜 락트산과 글리콜산의 축합 중합을 개시하였다. 반응을 24시간 동안 진행시켜 한 배치의 경우 1,000~8,000 M_w의 분자량을 가지며 다른 배치의 경우 700~1,000 M_w의 분자량을 가지는 두 산의 랜덤 공중합체 또는 올리고머를 생성하였다.

<209> 실시예 20 내지 실시예 30에 사용된 사전배합된 펠렛을 하기 절차를 이용하여 베르너 플라이데러(Werner Pfleiderer) ZSK-25 이축 압출기로 제조하였다. 압출기는 10개의 구역을 가졌으며, 각 구역은 열전달 유체를 순환시키기 위한 채널을 구비한 배럴 섹션을 가졌으며, 제1 (공급) 섹션을 제외한 모든 섹션은 전기 가열 요소를 가졌다. 혼련 섹션을 구역 2의 두 번째 반부, 구역 3의 첫 번째 반부, 구역 5의 전부, 구역 6의 첫 번째 반부, 구역 8의 전부 및 구역 9의 첫 번째 반부에서 사용한 것을 제외하고는, 스크루 구성은 나선형 이송 스크루 섹션이었다. 구역 5와 구역 9에서의 압출기 배기 플러그(vent plug)를 막았다. 폴리락트산 PLA 6251D(미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 네이처웍스 엘엘씨)의 펠렛을 3.6 kg/hr의 속도로 압출기의 제1 구역에 첨가하였다. 항미생물성 지방산 모노에스테르를 0.5 kg/hr의 속도로 다이나텍(Dynatec) S-05 모델 그리드 용융기(grid-melter)를 이용하여 압출기의 제4 구역 내로 펌핑하였다. 그리드 용융기는 기어 펌프를 사용하여, 전달 관을 통해 압출기 내로 향하는 액체 모노에스테르를 계량하였다. 펌프와 관은 프로필렌 글리콜 모노라우레이트를 이용할 때는 실온에서, 그리고 글리세롤 모노라우레이트를 이용할 때는 70°C에서 작동하였다. 상기에 개시된 올리고머성 증강제를 가열된 탱크에서 120°C로 가열하고 중력에 의해 계량 펌프로 공급하여, 0.5 kg/hr의 속도로 압출기의 구역 7로 증강제를 전달하였다. 계량 펌프를 압출기의 배출구에서 사용하여 6.35 mm 직경의 개구를

가진 스트랜드 다이로 공급하였다. 압출된 스트랜드를 (계속적으로 공급된 수돗물을 이용하여) 2.4 m 길이 수로(water trough)에서 냉각시키고, 이어서 수조의 출구에서 콘에어(Conair) 펠렛화기를 이용하여 약 6.35 mm 길이의 펠렛으로 펠렛화하였다. 압출기 스크루 속도를 100 RPM에서 유지하고 하기 배럴 온도 프로파일을 사용하였다: 구역 1 - 160°C; 구역 2 - 200°C; 구역 3 - 177°C; 구역 4 내지 9 - 160°C. 계량 펌프(용융 펌프)를 전기 가열하고 177°C로 설정된 온도 설정점으로 조정가능하였으며, 펌프 속도를 수동으로 조정하여 약 0.70 MPa (70 N/cm² (100 lbs/in²)) - 1.40 MPa (140 N/cm² (200 lbs/in²))의 압력을 용융 펌프의 입구까지 유지하였다.

<210> 하기에 열거된 조성을 가진 세 개의 마스터배치를 제조하였다. 펠렛을 빠르게 교반하면서 강제 대류식 수지 건조기에서 건조시켜 펠렛의 응집을 방지하였다.

<211> 마스터배치 #1: 80%의 PLA 6251D, 10%의 글리세를 모노라우레이트 (GML) 및 10%의 올리고머성 증강제 (OLGA).

<212> 마스터배치 #2: 80%의 PLA 6251D, 10%의 프로필렌글리콜 모노라우레이트 (PML) 및 10%의 올리고머성 증강제 (OLGA).

<213> 마스터배치 #3: 90%의 PLA 6251D 및 10%의 글리세를 모노라우레이트 (GML).

<214> 실시예 20 내지 실시예 23

<215> 종래의 용융 블로잉(melt blowing) 장비를 이용하여 상기에 기재한 마스터배치로부터 블로운 미세섬유 부직 웨브를 제조하였다. 31 mm (스크루 직경) 원추형 이축 압출기(미국 뉴저지주 사우스 학켄색 소재의 씨.더블유.브라벤더 인스트루먼츠(C.W. Brabender Instruments))를 이용하여 용적형 기어 펌프에 공급하고, 이를 이용하여 중합체 용융물을 계량하고 가압하였다. 폭 cm당 8개의 오리피스를 갖는 25 cm 폭의 천공된 오리피스 멜트-블로잉 다이를 사용하였다. 각 오리피스는 직경이 0.38 mm였다. 압출기 온도는 185°C였으며, 다이 온도는 180°C였으며, 공기 가열기 온도는 200°C였으며, 에어 맨니폴드(air manifold) 압력은 103 kPa이었다. 다이를 통한 전체 중합체 유량은 약 3.6 kg/hr이었다. 증강제 또는 항미생물 첨가제를 전혀 함유하지 않는 대조 샘플 (C3)을 제조하였다. 10% 미만의 증강제 또는 항미생물 첨가제를 가진 샘플의 경우, 추가의 순수한 PLA 수지를 마스터배치에 첨가하였다. 부직 웨브의 특징이 하기 표 3에 예시되어 있다.

표 3

샘플	GML (중량%)	OLGA (중량%)	평량 (g/m ²)	웨브 두께 (mm)	유효 섬유 직경* (μm)
C3	0	0	92	1.7	22.8
실시예 20	10	0	95	1.3	20.7
실시예 21	10	10	107	0.7	10.7
실시예 22	5	5	94	1.1	14.9
실시예 23	2.5	2.5	95	1.4	20.1

<216> 실시예 24 실시예 26

<217> 항미생물 성분으로서 프로필렌글리콜 모노라우레이트(PML)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 20 내지 실시예 23에서와 같이 블로운 미세섬유 부직 웨브를 생산하였다. 부직 웨브의 특징이 하기 표 4에 예시되어 있다.

표 4

샘플	PML (중량%)	OLGA (중량%)	평량 (g/m ²)	웨브 두께 (mm)	유효 섬유 직경* (μm)
실시예 24	10	10	103	0.8	12.5
실시예 25	5	5	95	1.1	15.4
실시예 26	2.5	2.5	94	1.1	14.9

* 유효 섬유 직경(마이크로미터 단위)은 문헌[Davies, C.N., "The Separation of Airborne Dust and Particles", Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings 1B, 1952]에 개시된 바와 같이 계산함.

<218>

<220> 실시예 20 내지 실시예 23 및 예 C3을 인장 강도 및 강성 특성에 대해 시험하였다. 최대 힘 인장 강도를 5.1 cm의 게이지 길이로 25.4 cm/min의 크로스헤드 속도를 이용하여 인스트론(INSTRON) 모델 5544 범용 인장 시험기를 이용하여 측정하였다. 시편 치수는 길이가 10.2 cm였다. 부직 웨브의 기계 방향(MD) 및 횡방향(CD)을 시험하였다. 최대 힘에서 시편의 신장 퍼센트를 기록하였다. 각 샘플 웨브에 대해 10개의 복제물을 시험하고 평균하였다. 결과가 하기의 표 5에 예시되어 있다.

<221> 웨브의 강성 특성은 걸리(Gurley) 굽힘 저항 시험기 모델 4151E(미국 뉴욕주 트로이 소재의 걸리 프리시전 인스트루먼츠(Gurley Precision Instruments))를 이용하여 측정하였다. 길이 3.8 cm × 폭 2.5 cm의 시편을 웨브로부터 절단하였으며, 길이 방향은 웨브의 기계 방향이었다. 각 시편을 MD와 CD 둘 모두로 휘게 하고 진자 힘(pendulum deflection)의 양 방향의 평균을 계산함으로써 시편을 시험하였다. 상기 시험기를 이용하여 진자 힘 측정치와 기계 설정치를 mg 단위의 걸리 강성 판독치로 변환하였다. 각 샘플 웨브에 대해 10개의 복제물을 시험하고 평균하였다. 결과가 하기의 표 5에 예시되어 있다.

표 5

샘플	기계 방향 최대 힘 (g/cm 폭)	기계 방향 신장률 (%)	횡방향 최대 힘 (g/cm의 폭)	횡방향 신장률 (%)	강성 (mg)
C3	66	15.8	93	102.3	126
실시예 20	120	11.4	129	90.1	100
실시예 21	813	6.8	620	7.8	507
실시예 22	377	2.8	375	75.8	346
실시예 23	193	15.3	188	81.5	113

<222>

부직 샘플의 항미생물성 시험

<223>

AATCC 100-2004 (직물 재료에서의 항미생물성 마감제의 평가(Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials))로부터 수정된 하기 시험 프로토콜을 이용하여 부직 웨브의 항미생물 특성을 평가하였다.

1일

<224>

1. (2주 미만 이전에 동결 스톡(stock)으로부터 제조된) 새로운 획선(streak) 플레이트로부터 10 mL의 트립티카 아제 소이 브로쓰(Trypticase Soy Broth)(TSB) (VWR #90000-378)에서 스타필로코커스 아우레우스(ATCC #6538) 와 슈도모나스 아에루기노사((ATCC#9027)(에스케리키아 콜라이 대신 사용함)를 37°C, 250 RPM에서 하룻밤 성장시키는 것을 시작한다.

<225>

2. 제조 및 오토클레이브: 100 mL 배지 병 중의 200 μ L TSB를 포함하는 증류된 탈이온수 2 × 100 mL 및 500 mL 배지 병 중의 D/E(데이 엔글리(Dey Engley)) 중화 브로쓰(VWR # 90004-038) 500 mL 하나. 또한, 1000 mL의 인산염 완충된 용액(PBS): 0.24 g의 KH₂PO₄, 1.44 g의 Na₂HPO₄, 8 g의 NaCl, 1L의 DDH₂O를 제조하고, pH를 7.0으로 조정하고, 121°C에서 20분간 오토클레이브한다.

<226>

2일

<227>

3. 대략 4 × 4 cm인 정사각형의 시험 재료를 절단한다. 대조 재료에 있어서, 적어도 10층을 가진 동일한 크기의 멀균 거즈를 절단한다. 각 재료에 대하여, 둘 모두의 유기체에 대하여 2회 진행하며, 그에 따라 각 시험 재료에 대해 총 4개의 샘플의 정사각형이 된다. 그러나, 두 개를 즉시 수집하여 0시간(t=0)에서 콜로니 형성 단위(CFU)을 결정할 수 있도록 멀균 거즈 대조군은 6개의 정사각형을 가져야만 한다. 재료의 모든 정사각형 절단물을 멀균 페트리 디쉬 내에 넣고 그에 따라 표지한다.

<228>

4. 에스.아우레우스의 하룻밤 성장 배양물 20 μ L (마이크로리터)를 멀균 0.2% TSB 배지 병 중 하나 내로 옮기고, 병을 표지하고 두 번째 멀균 병(1일에 준비됨)을 이용하여 피.아에루기노사에 대해 반복한다.

<229>

5. 희석 접종물을 격렬하게 진탕시켜 균일한 세포 혼탁물을 얻는다. 에스.아우레우스 세포 혼탁물 1 mL을 각 샘플 두 개에 접종한다. 각 재료의 나머지 두 샘플로 피.에어루기노사에 대해 반복한다. 챌린지(challenge) 유기체에 따라 페트리 디쉬를 표지한다. 각 미생물에 대해 하나씩, 멀균 거즈 0시간 대조군을 접종하고, 따로 둔다.

<230>

6. 0시간을 제외하고, 접종된 재료를 함유한 모든 페트리 디쉬를 습도 제어 인큐베이터(70 내지 80% 또는 그

이상의 상대 습도) 내에 둔다. 37°C에서 18 내지 24시간의 인큐베이션 시간을 허용한다.

<233> 7. 각 ($t=0$) 샘플에 대해 20 mL 멸균 디프코(Difco) D/E 중화 브로쓰(Neutralizing Broth, NB)를 함유한 하나의 50 mL BD 팔콘(Falcon) 원심분리 투브를 준비한다. 그에 따라 표지한다.

<234> 8. 화염-멸균된 트위저(tweezer)를 이용하여, 재료를 중화 브로쓰 내로 밀어넣으면서 $t = 0$ 의 샘플을 상응하는 투브 내로 옮긴다.

<235> 9. NB와 재료를 함유한 투브를 60초 동안 초음파조(ultrasonic bath) 내에 두고, 이어서 60s(초) 동안 와동시켜 (스토마커(stomacher) 대신) 재료로부터 세포를 NB 내로 방출시킨다.

<236> 10. 각 팔콘 투브로부터 상청액 NB 브로쓰 200 μL 를 96-웰 플레이트의 첫 번째 웰 내로 피펫팅한다. 멸균 PBS (인산염 완충된 용액) 180 μL 를 웰 2 내지 6 내로 피펫팅한다.

<237> 11. 웰 1로부터 웰 2로, 이어서 웰 2로부터 3으로, 웰 3으로부터 4로, 웰 4로부터 5로 그리고 웰 5로부터 6으로 20 μL 를 피펫팅하여 10배 연속 희석물을 제조한다.

<238> 12. 영구적 마커를 이용하여, 두 개의 TSB 한천 플레이트를 1/3씩으로 나누고, 첫 번째 플레이트에 섹션 0, 1 및 2를 그리고 두 번째 플레이트에 섹션 3, 4 및 5를 표지한다. 각 샘플의 세트를 제조한다.

<239> 13. 자동 피펫팅기를 이용하여, 최고 희석률 (10^{-5})로부터 액체를 제거하고 상응하는 희석(5)으로 표지된 플레이트의 섹션에 10개의 10 μL 분취물을 만든다. 희석률 10^{-4} 내지 10^0 에 대해 반복하고, 섹션 4 내지 0에 도말한다. 37°C에서 우측을 위로 가게 하여 하룻밤 인큐베이션한다. 적가-희석(drop-dilution) 방법 참고:

<240> 3일

<241> 14. 인큐베이터로부터 시험 샘플을 함유한 페트리 디쉬를 꺼내고 이들 재료에 대하여 단계 7 내지 13을 반복한다.

<242> 15. 인큐베이터로부터 희석 시리즈를 가진 $t = 0$ 한천 플레이트를 꺼낸다. 5 내지 60 콜로니 형성 단위(CFU)을 함유한 희석물을 계수하고 평균한다. 이것은 10 μL 당 평균 CFU일 것이다. 100을 곱하여 mL 당 CFU를 얻고, 이어서 이 수에 20 mL 을 곱하여 샘플당 CFU를 결정한다. CFU가 검출되면, 이 시험의 민감성 한계를 200 CFU/샘플로 할당한다. 수집시의 샘플당 CFU로 나눈 0시간에서의 샘플당 CFU의 비율(quotient)을 밑이 10인 로그를 취함으로써 로그 감소(log reduction)를 계산한다.

<243> 4일

<244> 16. 시험 재료와 대조군에 대한 희석 시리즈를 함유한 한천 플레이트에 대해 단계 15를 반복한다.

표 6

(스타필로코스 아우레우스를 이용한 AATCC 100-2004 항균 시험)

샘플	CFU/ mL	CFU/샘플
$t = 0$	80000	1600000
C3	42000	840000
20	0	0
21	0	0
22	0	0
23	230	4600

<245> 표 6 내지 표 11에서 0의 값은 시험의 검출 한계인 약 200 CFU/샘플 미만이었던 결과를 나타낸다.

표 7

(슈도모나스 아에루기노사를 이용한 AATCC 100-2004 항균 시험)

샘플	CFU/ml	CFU/샘플
t = 0	34000	680000
C3	2600000	52000000
20	2200	44000
21	0	0
22	0	0
23	330000	6600000

<247>

표 8

(로그 감소 대 t=0)

샘플	스타필로코커스 아우레우스	슈도모나스 아에루기노사
C3	0.5	-1.6
20	3.9	1.2
21	3.9	3.5
22	3.9	3.5
23	2.5	-1.0

<248>

표 9

(스타필로코커스 아우레우스를 이용한 AATCC 100-2004 항균 시험)

샘플	CFU/ml	CFU/샘플
t = 0	130000	2600000
C3	42000	840000
24	0	0
25	0	0
26	15	300

<249>

표 10

(슈도모나스 아에루기노사를 이용한 AATCC 100-2004 항균 시험)

샘플	CFU/ml	CFU/샘플
t = 0	70000	1400000
C3	2600000	52000000
24	0	0
25	0	0
26	25	500

<250>

표 11

(로그 감소 대 t=0)

샘플	스타필로코커스 아우레우스	슈도모나스 아에루기노사
C3	0.5	-1.6
24	4.1	3.8
25	4.1	3.8
26	3.9	3.4

<251>

실시예 27 내지 실시예 29

<253>

하기 절차를 이용하여 항미생물성 압출 필름을 제조하였다. 상기에 기재한 마스터배치 펠렛을 배합하기 위하여 사용된 동회전 이축 압출기를 사용하여 중합체와 첨가제를 용융, 블렌딩 및 공급하였다. 스크루 섹션은 구역 2, 4 및 6에서 혼련 블록을 갖도록 설치하였다. 압출기는 9개의 온도 제어 가능한 배럴 구역을 가졌으며, 구역 1에서는 건조 펠렛을 위한 유입구, 그리고 구역 3과 5에서는 액체 주입구를 가졌다. 감량식 중량 공급기

(weight loss gravimetric feeder)(케이-트론(K-tron), 미국 뉴저지주 퍼트만)를 사용하여 구역 1에서 건조 펠렛을 공급하였다. 4032D 반결정질 폴리락트산(PLA) (네이쳐웍스 엘엘씨) 펠렛을 먼저 수지 건조기에서 60°C에서 하룻밤 건조시켜 물을 제거하였다. 그리드-용융기(미국 테네시주 헨더슨빌 소재의 다이나텍)를 사용하여 프로필렌 글리콜 모노라우레이트 (PML)(미국 위스콘신주 제인스빌 소재의 아비텍의 캡풀 PG-12)를 용융시키고 압출기의 구역 3 내로 공급하였다. 계량 펌프(미국 노스캐롤라이나주 샌포드 소재의 제니스 펌프(Zenith pump))를 사용하여 올리고머성 증강제(OLGA)를 압출기의 구역 5 내로 공급하였다. 펌프 바로 위의 가열된 포트(pot)로부터 증강제를 중력에 의해 공급하였다. 압출기로부터의 용융물을 계량 펌프로 공급하고, 이어서 15.24 cm 폭의 코트-행어 다이(coat-hanger die) 내로 공급하였다. 압출물을 15.24 cm 직경의 온도 제어 둘 상에 수평으로 압출시켰다. 생성된 웨브를 270°의 권취각(wrap angle)으로 둘 주위로 당겼다. 이어서, 웨브를 180°의 권취각으로 15.2 cm 직경의 온도 제어된 제2 둘 주위에 감았다. 이어서, 웨브를 넓으로 당기고 코어 상에 감았다. 필름 두께를 마이크로미터를 이용하여 2.5 마이크로미터 단위로 측정하였다. 필름 두께를 다이 조정 볼트를 이용하여 +/- 15 마이크로미터로 유지하였다. 필름의 조성은 하기 표 12에 예시되어 있다.

표 12

샘플	PLA (%)	PML (%)	OLGA (%)
C4	100	0	0
27	80	10	10
28	90	10	0
29	90	0	10

<254> 실시예 30

<255> 베이스 중합체로서 폴리카프로락톤 (PCL, 타입 FB 100, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 케미칼스(Solvay Chemicals))을 사용한 것을 제외하고는 실시예 27 내지 실시예 29에서와 같이 압출 필름을 제조하였다. 필름의 조성은 하기 표 13에 예시되어 있다.

표 13

샘플	PCL (%)	PML (%)	OLGA (%)
C5	100	0	0
30	90	5	5

<256> 필름 샘플의 항미생물성 시험

<257> <258> JIS Z2801 (일본 산업 표준 - 항미생물성 활성의 시험)로부터 수정된 하기 시험 프로토콜을 이용하여 압출 또는 압착 필름의 항미생물 특성을 평가하였다.

1일

<259> 1. 10 ml의 트립티카아제 소이 브로쓰(VWR #90000-378)를 함유한 멸균 배양 튜브 내로, 새로-획선된 한천 플레이트(2주 미만)로부터의 스템-루프 접종을 통해 피.아에루기노사(ATCC #9027) 및 에스.아우레우스 (ATCC #6538)에 있어서 37°C, 250 RPM에서 하룻밤 성장 배양을 시작한다. 사용 전에 18 내지 24시간 동안 성장시킨다.

<260> 2. 500 ml의 D/E 중화 브로쓰 (VWR 카탈로그 #90004-038)를 제조하고 15분 동안 121°C에서 오토클레이브한다 (JISZ2801 프로토콜에서 정의된, SCDLP 브로쓰의 대안으로 사용).

<261> 3. 증류된 탈이온수 중의 0.2% TSB 2 × 100 ml을 제조하고 15분 동안 121°C에서 오토클레이브한다.

2일

<262> 4. 각 시험 재료와 폴리에틸렌 테레프탈레이트 대조군의 4×4 cm 조각 4개를 절단한다(0.08 mm (3 밀) 내지 0.10 mm (4 밀) 두께). "0시간" 계수치의 결정에 사용하기 위해 폴리에스테르 필름 대조군의 두 개의 여분의 4 × 4 cm 조각을 절단한다. 각 재료로부터의 4조각 중 두 개에는 에스.아우레우스를, 그리고 나머지 두 개에는 피.아에루기노사를 접종할 것이다.

<263> 5. 재료, 복제 수 및 유기체에 대해 표지된 멸균 페트리 디쉬 내에 재료를 둔다. 두 개의 여분의 대조군이 있어야 한다. 하나를 에스.아우레우스에 대해 그리고 다른 하나를 피.아에루기노사에 대해 표기하고 그들 둘 모

두를 "t = 0" 으로 표지한다. 멸균하기 위하여, 아이소프로판을 또는 70% 에탄올로 적신 종이 타월을 이용하여 각 재료의 양면을 닦아내고 건조시킨다.

<267> 6. 시험 재료의 각 4×4 cm 조각에 대해 덮개 필름 2×2 cm 조각(폴리에스테르, 0.08 mm (3 밀) 내지 0.10 mm (4 밀) 두께)을 절단하고 따로 둔다. 멸균하기 위하여, 아이소프로판을 또는 70% 에탄올로 커버슬립(coverslip)을 닦아내고 건조시킨다. 이들 커버슬립의 목적은 커버슬립과 재료 표면 사이에 접종물을 개재시킴으로써 재료와 접종물 사이의 표면적 접촉을 증가시키는 것이다.

<268> 7. 약 10^6 세포/ml의 최종 혼탁물에 있어서 하룻밤 배양물로부터 $20 \mu\text{l}$ 를 1일에 제조된 0.2% TSB 100 ml 내로 피펫팅하여 둘 모두의 유기체의 접종물을 제조한다. 미생물에 따라 표지한다.

<269> 8. 세포 혼탁물 $400 \mu\text{l}$ 를 페트리 디쉬 내의 재료 상에 피펫팅한다. 접종물 위에 덮개 필름을 둔다. 미생물에 관한 표지의 정확성을 보증한다.

<270> 9. 두 개의 t = 0 페트리 디쉬를 따로 두고, 나머지를 18 내지 24시간 동안 37°C , 70 내지 80% 상대 습도의 환경-제어 인큐베이터 내에 둈다.

<271> 10. 화염-멸균된 트위저를 이용하여, 접종된 재료를 t = 0, 에스.아우레우스 페트리 디쉬로부터 제거한다. 이것을 10 ml 의 D/E 중화 브로쓰를 함유한 표지된 50 ml 팔콘 투브 내에 두고 1분 동안 초음파조 내에 둔다. 초음파조로부터 샘플을 꺼내고, 이어서 1분 동안 와동시킨다(스토마커 대신 사용). t = 0, 피. 아에루기노사 재료에 대해 반복한다.

<272> 11. 팔콘 투브로부터 브로쓰 $200 \mu\text{l}$ 를 96-웰 플레이트의 첫 번째 웰 내로 피펫팅한다. 멸균 PBS $180 \mu\text{l}$ 를 웰 2 내지 6 내로 피펫팅한다.

<273> 12. 웰 1로부터 웰 2로, 이어서 웰 2로부터 3으로, 웰 3로부터 4로, 웰 4로부터 5로 그리고 웰 5로부터 6으로 $20 \mu\text{l}$ 를 피펫팅하여 10배 연속 희석물을 제조한다.

<274> 13. 영구적 마커를 이용하여, 두 개의 TSB 한천 플레이트를 1/3씩으로 나누고, 첫 번째 플레이트에 섹션 0, 1 및 2를 그리고 두 번째 플레이트에 섹션 3, 4 및 5를 표지한다.

<275> 14. 자동 피펫팅기를 이용하여, 최고 희석물 (10^{-5})로부터 액체를 제거하고 상응하는 희석(5)으로 표지된 플레이트의 섹션에 10개의 $10 \mu\text{l}$ 분취물을 만든다. 희석물 10^{-4} 내지 10^0 에 대해 반복하고, 섹션 4 내지 0에 도말한다. 37°C 에서 우측을 위로 가게 하여 하룻밤 인큐베이션한다.

<276> 3일

<277> 15. t = 0 희석 플레이트의 각 섹션에서 콜로니 형성 단위(CFU)의 수를 계수하고, 기록하고 평균한다. CFU/ml 및 CFU/ml의 표준 편차를 결정하고, 이어서 각 희석 시리즈로부터 가장 신뢰성있는 계수치를 집계하고 각 재료 상의 각 종에 대해 CFU/ml를 평균한다. 이 수에 10을 곱하여 CFU/샘플을 결정한다. 만일 계수치가 0이면, 이 시험의 민감성 한계를 100 CFU/샘플로 할당한다. 수집시의 샘플당 CFU에 대한 0시간에서의 샘플당 CFU의 비율을 밑이 10인 로그를 취함으로써 로그 감소를 계산한다.

<278> 16. 인큐베이터로부터 접종 재료를 꺼내고 t=0에서 수집시에 사용된 동일한 단계(10-14)에 따라 각 샘플로부터 접종물을 수집한다.

<279> 4일

<280> 17. 단계 15를 반복한다.

<281> 압출 필름의 항미생물 특성이 하기 표 14, 표 15 및 표 16에 예시되어 있다.

표 14

(스타필로코커스 아우레우스를 이용한 항균 시험)

샘플	CFU/ml	CFU/샘플
t = 0	39000	390000
C4	4950	49500
27	0	0
28	1150	11500
29	4500	45000
C5	490000	4900000
30	0	0

<282>

<283> 표 14 및 표 15에서 0의 값은 시험의 검출 한계인 약 100 CFU/샘플 미만의 결과를 나타낸다.

<284>

이들 결과는 PML의 첨가(실시예 28)가 대조군(C4)에 비하여 그람 양성 세균 계수치를 감소시킴을 보여준다. OLGA의 첨가는 항미생물 효과를 거의 갖지 않았다(실시예 29). 그러나, PML과 OLGA 둘 모두의 첨가는 예외적인 항미생물 활성을 가진 조성물을 생성하여 세균 계수치를 전혀 검출될 수 없을 정도로 감소시켰다.

표 15

(슈도모나스 아에루기노사를 이용한 항균 시험)

샘플	CFU/ml	CFU/샘플
t = 0	72000	720000
C4	1650000	16500000
27	0	0
28	8000000	80000000
29	1262500	12625000
C5	3700000	37000000
30	0	0

<285>

<286> 이들 결과는 PML의 첨가(실시예 28)가 대조군(C4)에 비하여 그람 음성 세균 계수치를 감소시키지 않았음을 보여준다. OLGA의 첨가는 항미생물 효과를 거의 갖지 않았다(실시예 29). PML과 OLGA 둘 모두의 첨가 (실시예 27 및 실시예 30)는 예외적인 항미생물 활성을 가진 조성물을 생성하여 세균을 전혀 검출될 수 없을 정도로 감소시켰다.

표 16

(로그 감소 대 t=0)

샘플	스타필로코커스 아우레우스	슈도모나스 아에루기노사
C4	-0.1	-1.4
27	3.6	3.9
28	1.5	-2.0
29	0.9	-1.2
C5	-1.1	-1.7
30	3.6	3.9

<287>

<288> 표 16은 최종 CFU/샘플 계수치에 의한 0시간에서의 CFU/샘플 계수치의 비율을 밀이 10인 로그를 취함으로써 계산하였다. 0의 계수치에 대한 로그 감소는 검출 한계(100 CFU/샘플)로 0시간 CFU/샘플을 나눔으로써 계산하였다.

<289>

실시예 31

<290>

접착 테이프 디스펜서를, 70°C의 온도에서 유지한 단일 공동, 단일 고온 게이트의 주형을 이용하여 사출 성형시켰다. 80% 3051D PLA (네이처웍스 엘엘씨), 10% PML 및 10% OLGA의 수지 조성물을 사용하였다. 완성된 성형 제품의 중량은 24 g이었다. 25 mm 28:1 L/D 사출 성형 스크루를 구비한 엔겔(Engel) ES 100 TL 성형기를 사용하여, 45 g의 최대 속도 크기, 160 MPa (16 kN/cm²)의 최대 사출 압력에서 67 cm³/sec의 최대 사출 속도를 제공

하였다. 사출된 수지의 용융 온도는 약 204°C였다.

<291> 데이터는 폴리락트산 또는 폴리카프로락톤과 조합되어 사용될 때 PML (프로필렌 글리콜 모노라우레이트) 및 OLGA (상기에 기재한 락트산과 글리콜산의 올리고머성 증강제 반응 생성물)가 이들 중합체로 제조된 물품의 습윤 능력을 증가시키는(물 접촉각을 감소시킴) 경향이 있음을 보여주었다. 그러한 증가된 습윤성은 수술용 드레이프와 같은 응용에서 이점일 수 있다.

<292> 소정의 대표적인 실시 형태와 상세 사항이 본 발명을 예시하기 위하여 상기에서 논의되었지만, 하기 청구의 범위에 의해 나타내지는 본 발명의 진정한 범주를 벗어나지 않고서 본 발명에서 다양한 변형이 이루어질 수 있다.