

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/123784

発行日 平成20年12月25日 (2008.12.25)

(43) 国際公開日 平成18年11月23日 (2006.11.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>AO1N 59/12 (2006.01)</b>	AO1N 59/12	4H011
<b>AO1P 3/00 (2006.01)</b>	AO1P 3/00	
<b>AO1N 25/22 (2006.01)</b>	AO1N 25/22	
<b>AO1N 25/34 (2006.01)</b>	AO1N 25/34 A	
	AO1N 25/34 B	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)	

出願番号 特願2007-516353 (P2007-516353)	(71) 出願人 000227652 日宝化学株式会社 東京都中央区日本橋室町3丁目3番3号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/310048	
(22) 国際出願日 平成18年5月19日 (2006.5.19)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-146972 (P2005-146972)	(74) 代理人 100072349 弁理士 八田 幹雄
(32) 優先日 平成17年5月19日 (2005.5.19)	(74) 代理人 100110995 弁理士 奈良 泰男
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100114649 弁理士 宇谷 勝幸
	(74) 代理人 100129126 弁理士 藤田 健
	(74) 代理人 100130971 弁理士 都祭 正則
	(74) 代理人 100134348 弁理士 長谷川 俊弘
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性組成物および抗菌性材料

## (57) 【要約】

本発明は、ヨウ素を利用する抗菌性材料におけるヨウ素の有効利用を可能とする手段を提供することを目的とする。本発明の一形態によれば、ヨウ素系化合物(A)と、ヨウ素系酸化剤(B)と、酸化合物(C)と、を含み、前記ヨウ素系化合物(A)と前記ヨウ素系酸化剤(B)との含有量の質量比が(B)/(A) = 1 ~ 1000である、抗菌性組成物が提供される。また、本発明の他の形態によれば、固体基材と、前記固体基材の内部または表面に保持された、ヨウ素系化合物(A)、ヨウ素系酸化剤(B)、および酸化合物(C)と、を含み、前記ヨウ素系化合物(A)と前記ヨウ素系酸化剤(B)との含有量の質量比が(B)/(A) = 1 ~ 1000である、抗菌性材料が提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヨウ素系化合物 (A) と、ヨウ素系酸化剤 (B) と、酸化合物 (C) と、を含み、前記ヨウ素系化合物 (A) と前記ヨウ素系酸化剤 (B) との含有量の質量比が (B) / (A) = 1 ~ 1000 である、抗菌性組成物。

## 【請求項 2】

前記ヨウ素系化合物 (A) の含有量が、組成物の全量に対して 0.001 ~ 10 質量% である、請求項 1 に記載の抗菌性組成物。

## 【請求項 3】

前記ヨウ素系化合物 (A) がヨウ化物塩である、請求項 1 または 2 に記載の抗菌性組成物。 10

## 【請求項 4】

前記ヨウ素系酸化剤 (B) が、次亜ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、または過ヨウ素酸塩である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の抗菌性組成物。

## 【請求項 5】

ヨウ素と複合体を形成しうる化合物をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の抗菌性組成物。

## 【請求項 6】

前記ヨウ素と複合体を形成しうる化合物がシクロデキストリンである、請求項 5 に記載の抗菌性組成物。 20

## 【請求項 7】

前記シクロデキストリンが、ヨウ素を包接してなるシクロデキストリン - ヨウ素包接化合物の形態で含まれる、請求項 6 に記載の抗菌性組成物。

## 【請求項 8】

水をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の抗菌性組成物。

## 【請求項 9】

固体基材と、

前記固体基材の内部または表面に保持された、ヨウ素系化合物 (A)、ヨウ素系酸化剤 (B)、および酸化合物 (C) と、

を含み、前記ヨウ素系化合物 (A) と前記ヨウ素系酸化剤 (B) との含有量の質量比が (B) / (A) = 1 ~ 1000 である、抗菌性材料。 30

## 【請求項 10】

前記ヨウ素系化合物 (A) の含有量が、抗菌性材料の全量に対して 0.00001 ~ 20 質量% である、請求項 9 に記載の抗菌性材料。

## 【請求項 11】

前記ヨウ素系化合物 (A) がヨウ化物塩である、請求項 9 または 10 に記載の抗菌性材料。

## 【請求項 12】

前記ヨウ素系酸化剤 (B) が、次亜ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、または過ヨウ素酸塩である、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。 40

## 【請求項 13】

ヨウ素と複合体を形成しうる化合物が、前記固体基材にさらに保持されてなる、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。

## 【請求項 14】

前記ヨウ素と複合体を形成しうる化合物がシクロデキストリンである、請求項 13 に記載の抗菌性材料。

## 【請求項 15】

前記シクロデキストリンが、ヨウ素を包接してなるシクロデキストリン - ヨウ素包接化合物の形態で前記固体基材に保持されてなる、請求項 14 に記載の抗菌性材料。

## 【請求項 16】 50

前記固体基材を構成する材料が、紙、織布、または不織布である、請求項 9 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。

【請求項 17】

前記固体基材がシート状基材または粒状基材である、請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。

【請求項 18】

前記ヨウ素系化合物 (A) と前記ヨウ素系酸化剤 (B) とが、別々の固体基材に保持されてなる、請求項 9 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。

【請求項 19】

前記酸化合物 (C) が、前記ヨウ素系酸化剤 (B) が保持された固体基材に保持されてなる、請求項 9 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料。

10

【請求項 20】

第 1 のシート状基材に、前記ヨウ素系化合物 (A) が保持されてなる、第 1 のシート状材料と、

第 2 のシート状基材に、前記ヨウ素系酸化剤 (B) および前記酸化合物 (C) が保持されてなる、第 2 のシート状材料と、

が積層されてなる、請求項 19 に記載の抗菌性材料。

【請求項 21】

第 1 の粒状基材に、前記ヨウ素系化合物 (A) が保持されてなる、第 1 の粒状材料と、第 2 の粒状基材に、前記ヨウ素系酸化剤 (B) および前記酸化合物 (C) が保持されて

20

なる、第 2 の粒状材料と、

が混合されてなる、請求項 19 に記載の抗菌性材料。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の抗菌性組成物、または請求項 9 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の抗菌性材料を含む、敷物用、浸漬用、フィルタ用、拭き取り用、噴霧用、または充填用の抗菌剤。

【請求項 23】

溶媒にヨウ素系化合物 (A) を溶解させた溶液に、第 1 のシート状基材を浸漬させて、前記第 1 のシート状基材に前記ヨウ素系化合物 (A) を保持させる工程と、

溶媒にヨウ素系酸化剤 (B) および酸化合物 (C) を溶解させた溶液に、第 2 のシート状基材を浸漬させて、前記第 2 のシート状基材に前記ヨウ素系酸化剤 (B) および前記酸化合物 (C) を保持させる工程と、

30

前記第 1 のシート状基材および前記第 2 のシート状基材を乾燥させる工程と、

前記第 1 のシート状基材および前記第 2 のシート状基材を積層する工程と、

を有する、シート状抗菌性材料の製造方法。

【請求項 24】

溶媒にヨウ素系化合物 (A) を溶解させた溶液に、第 1 の粒状基材を浸漬させて、前記第 1 の粒状基材に前記ヨウ素系化合物 (A) を保持させる工程と、

溶媒にヨウ素系酸化剤 (B) および酸化合物 (C) を溶解させた溶液に、第 2 の粒状基材を浸漬させて、前記第 2 の粒状基材に前記ヨウ素系酸化剤 (B) および前記酸化合物 (C) を保持させる工程と、

40

前記第 1 の粒状基材および前記第 2 の粒状基材を乾燥させる工程と、

前記第 1 の粒状基材および前記第 2 の粒状基材を混合する工程と、

を有する、粒状抗菌性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗菌性組成物および抗菌性材料に関する。詳細には、本発明は、ヨウ素を含む抗菌性組成物および抗菌性材料に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

我々の生活空間には、種々の細菌やカビ等の微生物が存在している。これらの微生物は、食物の腐敗や悪臭の発生の原因となって、我々に不快感を与えることがある。また、人体に対しては、食中毒を初めとして種々の疾病を引き起こす原因となる。衛生的な生活を送るためには、これらの微生物の増殖を抑制し、またはこれらの微生物を除去することが重要である。

## 【 0 0 0 3 】

かかる観点から、従来、清潔な生活空間を提供することを目的として、種々の提案がなされている。その一つとして、ヨウ素が注目を集めている。これは、ヨウ素が広範な抗菌スペクトルを有する一方で、ヒトに対する安全性も高く、優れた抗菌性を有していること

10

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、ヨウ素は常温においても昇華しやすい。このため、ヨウ素を単体のまま抗菌や消臭といった用途に用いると、ヨウ素の昇華によって十分な効果が得られないという問題がある。

## 【 0 0 0 5 】

このような欠点を補うべく、ヨウ素の揮発性の低減などを目的として、種々のヨードホールが提案されている（例えば、特公昭60-19762号公報、米国特許第2739922号明細書、米国特許第3028300号明細書、および特開昭51-88625号公報を参照）。ヨードホールの具体例として、特公昭60-19762号公報には、担体であるキトサンとヨウ素との複合体が開示されている。また米国特許第2739922号明細書および米国特許第3028300号明細書には、担体であるポリビニルピロリドン（PVP）とヨウ素との複合体（以下、「ポビドンヨード」とも称する）が開示されている。そして特開昭51-88625号公報には、ヨウ素原子がシクロデキストリンに包接されてなるヨウ素-シクロデキストリン包接化合物（以下、「CDI」とも称する）が開示されている。

20

## 【 0 0 0 6 】

そして、これらのヨードホールを基材に保持させることにより基材に抗菌性を付与し、抗菌性材料とする試みがなされている。例えば、特開2001-89974号公報には、ポビドンヨードが所定のポリマーとともに繊維表面に保持されてなる繊維基材が開示されている。また、特開昭51-100892号公報には、ヨウ素の -シクロデキストリン包接物を設けてなる殺菌、防腐包装紙が開示されている。

30

## 【 0 0 0 7 】

特開2001-89974号公報および特開昭51-100892号公報に記載の技術のように、ヨードホールの形態でヨウ素を繊維基材に保持させれば、ヨウ素を単体で用いる場合と比較してヨウ素の昇華が抑制され、抗菌や消臭といった効果の持続性は向上する。

## 【 0 0 0 8 】

なお、特開昭63-225308号公報および特開平2-110号公報には、ヨウ素担体、ヨウ化物、酸化剤および粉末酸および必要により粉末酸と反応して発泡する性質をもつ粉末塩基を含有する固形ヨードホール組成物（製剤）が開示されている。これらの技術によれば、製造が簡単で、安定な固形ヨードホール組成物（製剤）が提供されうる。

40

## 【 発明の開示 】

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、ヨードホールが基材に保持されてなる抗菌性材料（例えば、シート状抗菌性材料）においても、やはり一定量のヨウ素が基材表面から昇華し、基材に保持されるヨウ素濃度は遞減する。その結果、抗菌作用も経時的に遞減し、ひいては抗菌作用が消失してしまう場合もあった。なお、基材表面からヨウ素が昇華しうることは、前記文献6に記載の包装紙の殺菌や防腐のメカニズムが、包装物空間中に放出された昇華ヨウ素（ $I_2$ ）を介するものであることから明らかである。

50

## 【0010】

ところで、上記のヨードホールにおいては、ヨウ素が三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) や五ヨウ化物イオン ( $I_5^-$ ) の形態で含有されていると考えられている。

## 【0011】

ヨードホール中にかようなイオンの形態で含有されるヨウ素が、汚染物などとの接触により殺菌作用を発揮する際には、当該汚染物中の細菌、真菌、原虫、ウイルスといった微生物や、有機物などとの反応によりこれらのイオンが還元され、ヨウ化物イオン ( $I^-$ ) が生成する。

## 【0012】

しかしながら、かようなヨウ化物イオン ( $I^-$ ) が再度ヨードホールの担体 (例えば、ポリビニルピロリドンやシクロデキストリン) に取り込まれてヨードホールを再生することはほとんどなく、一定時間経過後には抗菌活性が消失してしまう。一方で、十分な効果を得る目的で製剤に高濃度のヨードホールを添加すると、抗菌性材料がヨウ素色を呈し、「抗菌性」と銘打った商品に適用するには外観上問題がある。また、使用時においても、被処理物に対してヨウ素色が付着したり、被処理物の腐食が生じたりする虞がある。しかしながら、このような問題があっても、抗菌性材料を一定期間の使用に処するためには、外観や腐食の問題は度外視して最初から効果発現に必要な量に比べて過剰量のヨウ素 ( $I_2$ ) を存在させる必要があった。

10

## 【0013】

従って、ヨウ素を利用する抗菌性材料において、含まれるヨウ素を有効に利用し、低濃度のヨウ素を長期間に亘って維持するための技術の開発が望まれているのが現状である。

20

## 【0014】

そこで本発明は、ヨウ素を利用する抗菌性材料におけるヨウ素の有効利用を可能とする手段を提供することを目的とする。

## 【0015】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を行った。その過程で、ヨウ素酸塩のようなヨウ素系酸化剤を、ヨウ化物塩のようなヨウ素系化合物に対して過剰量共存させると、ヨウ素が抗菌性を発揮した後に生成する  $I^-$  から  $I_3^-$  や  $I_5^-$  を再生でき、さらには、ヨウ素系酸化剤をヨウ素の供給源としても作用させうることを知得した。さらには、添加するヨウ素系化合物の量に呼応して生成および再生する  $I_3^-$  および  $I_5^-$  の量が決定されることを利用して、少量のヨウ素系化合物を添加することにより低濃度のヨウ素 ( $I_3^-$  および  $I_5^-$ ) を長期間に亘って安定的に保ちうることを知得した。すなわち、かような構成とすることにより、ヨウ素の有効利用が図られることを見出し、本発明を完成させるに至ったのである。なお、上述した特開昭63-225308号公報および特開平2-110号公報に記載の固形ヨードホール組成物 (製剤) においては、ヨウ素系の酸化剤を必須とする後述の知見については述べられておらず、ヨウ素系酸化剤はヨウ化物イオン ( $I^-$ ) を酸化するために列挙された多数の酸化剤の一例として記載されているに過ぎない。一方、仮に本発明の抗菌性組成物や抗菌性材料においてヨウ素系酸化剤以外の酸化剤を用いた場合には、共存する少量のヨウ素系化合物が瞬時に全て酸化されて反応が終了し、短時間で  $I_3^-$  および  $I_5^-$  が消費された後はこれらの再生もなされないため、抗菌性組成物や抗菌性材料の寿命が尽き、本発明の作用効果は全く得られない。さらに、上記文献に記載の実施例においてはいずれもヨウ素系酸化剤の含有量がヨウ素系化合物 (ヨウ化物) の含有量よりも少ないことから、ヨウ素を有効利用するといった本願発明の作用効果はほとんど期待できない。

30

40

## 【0016】

具体的には、本発明の一形態によれば、ヨウ素系化合物 (A) と、ヨウ素系酸化剤 (B) と、酸化合物 (C) と、を含み、前記ヨウ素系化合物 (A) と前記ヨウ素系酸化剤 (B) との含有量の質量比が  $(B)/(A) = 1 \sim 1000$  である、抗菌性組成物が提供される。

## 【0017】

50

また、本発明の他の形態によれば、固体基材と、前記固体基材の内部または表面に保持された、ヨウ素系化合物（A）、ヨウ素系酸化剤（B）、および酸化合物（C）と、を含み、前記ヨウ素系化合物（A）と前記ヨウ素系酸化剤（B）との含有量の質量比が（B）／（A）＝1～1000である、抗菌性材料が提供される。ここで、前記固体基材はシート状基材または粒状基材であることが好ましい。さらに、上記の抗菌性組成物や抗菌性材料は、敷物用、浸漬用、フィルタ用、拭き取り用、噴霧用、または充填用の抗菌剤として用いられうる。

【0018】

本発明のさらに他の目的、特徴および特質は、以後の説明および添付図面に例示される好ましい実施の形態を参酌することによって、明らかになるであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】第2実施形態の抗菌性材料の好ましい一実施形態を示す断面図である。

【0020】

【図2】積層型のシート状抗菌性材料である、第2実施形態の抗菌性材料の好ましい位置実施形態を示す断面図である。

【0021】

【図3】第2実施形態の積層型のシート状抗菌性材料を製造する様子を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

20

（第1実施形態）

本発明の一形態によれば、ヨウ素系化合物（A）と、ヨウ素系酸化剤（B）と、酸化合物（C）と、を含み、前記ヨウ素系化合物（A）と前記ヨウ素系酸化剤（B）との含有量の質量比が（B）／（A）＝1～1000である、抗菌性組成物が提供される。なお、本発明において「抗菌性」とは、ヨウ素により微生物の増殖が抑制されることを意味する概念である。この概念には、ヨウ素により微生物が殺滅される殺菌作用と、ヨウ素により微生物の生存状態は維持されるものの増殖は抑えられる静菌作用とのいずれもが含まれる。本形態の抗菌性組成物や後述する抗菌性材料により増殖が抑制される微生物は特に制限されず、細菌以外にもウイルスや真菌などが含まれる。

【0023】

30

以下、本形態の好ましい実施形態を、構成成分ごとに詳細に説明するが、本発明の技術的範囲が下記の具体的な形態のみに限定されることはない。

【0024】

[ヨウ素系化合物（A）]

本形態の抗菌性組成物は、第1に、ヨウ素系化合物（A）を含む。ここで、「ヨウ素系化合物」とは、水分や有機溶媒、場合によっては空気などと接触してヨウ化物イオン（ $I^-$ ）を生成しうる化合物を意味する。この $I^-$ は、後に詳述するヨウ素系酸化剤14の作用により $I_3^-$ や $I_5^-$ へと酸化され、抗菌作用を発揮するようになる。ただし、後述するヨウ素系酸化剤（B）に含まれる化合物は、当該ヨウ素系化合物（A）の概念には含まないものとする。

40

【0025】

ヨウ素系化合物（A）の具体的な種類については、上述の作用を示す化合物であればよく、特に制限はない。一例としては、ヨウ化カリウム（KI）やヨウ化ナトリウム（NaI）等のヨウ化物塩などが挙げられる。なお、場合によっては、ヨウ素分子の単体（ $I_2$ ）をヨウ素系化合物（A）として用いてもよい。また、これらのヨウ素系化合物（A）は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0026】

[ヨウ素系酸化剤（B）]

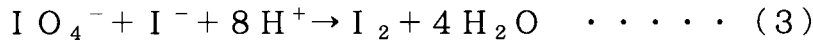
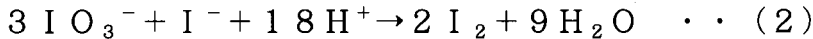
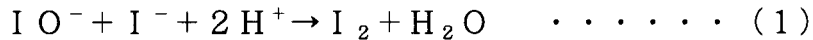
本形態の抗菌性組成物は、第2に、ヨウ素系酸化剤（B）を含む。ここで、「ヨウ素系酸化剤」とは、上記のヨウ素系化合物（A）から生成した $I^-$ を $I_3^-$ や $I_5^-$ へと酸化

50

しうる活性種を生成しうる化合物を意味する。前記活性種の実例としては、例えば、次亜ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}^-$ )、ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_3^-$ )、および過ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_4^-$ ) が挙げられる。これらのイオンは、水分との接触により濃度の増加した  $\text{I}^-$  を酸化して  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  に変換する。この機構を詳細に説明すると、 $\text{I}^-$  は、各活性種的作用により、下記化学反応式 (1) ~ (3) :

【0027】

【化1】



10

【0028】

に従ってヨウ素分子 ( $\text{I}_2$ ) に酸化され、さらに、水中の他の  $\text{I}^-$  との反応により、 $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  を生じる。このようにして生成した  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  は、再び抗菌作用を発揮しうる。すなわち、ヨウ素の有効利用が図られるのである。さらに、再生される  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  の量は  $\text{I}^-$  の量に依存するため、本形態の抗菌性組成物によれば  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  の量を終始低濃度に保つことが可能である。その結果、抗菌性組成物の長寿命化が可能となり、腐蝕性や色調の問題からも開放されうる。なお、上記のメカニズムはあくまでも推測に過ぎず、上記以外のメカニズムによって本発明の作用効果が得られているとしても、本発明の技術的範囲は何ら影響を受けることはない。

20

【0029】

なお、本発明において、ヨウ素系酸化剤 (B) は上記活性種の供給源として機能するのみならず、上記の反応式 (1) ~ (3) の反応を通じて、ヨウ素の供給源としても機能する。よって本発明によれば、ヨウ素を含む化合物を、ヨウ化物イオンを酸化してヨウ素分子を生成させるための酸化剤として採用することにより、ヨウ素の有効利用という本発明の作用効果がより一層発揮されうる。なお、ヨウ素系酸化剤以外の酸化剤を用いた場合には、これらの効果が得られないことは上述した通りである。

【0030】

ヨウ素系酸化剤 (B) の具体的な種類についても特に制限はなく、水分との接触により上記の活性種を生成しうる化合物であればよい。一例としては、次亜ヨウ素酸 ( $\text{HIO}$ )、ヨウ素酸 ( $\text{HIO}_3$ )、パラ過ヨウ素酸 ( $\text{HIO}_4$ )、過ヨウ素酸 ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) 等のヨウ素酸類、前記ヨウ素酸類の金属塩 (例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等)、 $\text{I}(\text{IO}_3)_3$  等のヨウ素塩、および、亜ヨウ素酸 ( $\text{I}_2\text{O}$ )、三酸化ヨウ素 ( $\text{I}_2\text{O}_3$ )、五酸化ヨウ素 ( $\text{I}_2\text{O}_5$ )、七酸化ヨウ素 ( $\text{I}_2\text{O}_7$ )、四酸化ヨウ素 ( $\text{IO}_4$ ) 等のヨウ素酸化物が挙げられる。なお、これらのヨウ素系酸化剤 (B) は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

30

【0031】

[酸化化合物 (C)]

化学反応式 (1) ~ (3) からわかるように、 $\text{I}^-$  から  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  が生成するメカニズムにおいては、水素イオンが消費される。従って、本形態の抗菌性組成物が水分と接触した際に  $\text{I}_3^-$  や  $\text{I}_5^-$  が生成するためには、上記メカニズムが進行するために、本形態の抗菌性組成物と接触した水分が、酸性を示す必要がある。このため、本形態の抗菌性組成物は、第3に、酸化化合物 (C) を含む。ここで、「酸化化合物」とは、水分との接触により当該水分を酸性としうる化合物を意味する。例えば、酸のほか、強酸と弱塩基との塩などが挙げられる。酸化化合物の実例についても特に制限はないが、一例を挙げると、酸としては、クエン酸一水和物、コハク酸、リンゴ酸、シュウ酸、酒石酸などが挙げられる。これらの水和物などの誘導体が用いられてもよい。また、酸以外の酸化化合物としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、ヨウ化アンモニウム等の強酸と弱塩基との塩のほか、酸性塩である硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、塩基性塩である塩化水酸化マグネシウムなどが用いられうる。なお、これらの酸化化合物 (C) は、1種のみが単独

40

50

で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0032】

以上、本形態の抗菌性組成物に含まれる各成分の具体的な構成を説明したが、抗菌性組成物における各成分の含有量は特に制限されず、上記の化学反応式(1)~(3)における化学量論比や製造手法、添加剤の有無などを考慮することにより、適宜調節されうる。ただし、本形態の抗菌性組成物においては、ヨウ素系化合物(A)とヨウ素系酸化剤(B)との含有量の比が所定の範囲内の値に制御される。具体的には、ヨウ素系化合物(A)とヨウ素系酸化剤(B)との含有量の質量比が、 $(B)/(A) = 1 \sim 1000$ となるように制御される。このように、ヨウ素系酸化剤(B)の含有量がヨウ素系化合物(A)の含有量以上となるように、各成分の含有量が制御されると、上記のメカニズムが良好に進行し、組成物中に含まれるヨウ素が有効に利用されうる。また、好ましくは $(B)/(A) = 5 \sim 200$ であり、より好ましくは $(B)/(A) = 10 \sim 100$ である。ここで、 $(B)/(A)$ の値が小さすぎると、上記化学反応式(1)~(3)で表される反応が進む回数が減少する結果、ヨウ素の再生が短期間で終了してしまい、ヨウ素の有効利用を図るといふ本願発明の作用効果が十分に得られない虞がある。

10

#### 【0033】

なお、抗菌性組成物に含まれる各成分のそれぞれの含有量は、上記の規定を満足する限り特に制限されない。ただし、好ましい形態において、ヨウ素系化合物(A)の含有量は、酸化されて生じたヨウ素が抗菌作用を発現するのに十分な量であればよく、組成物の全量に対して、好ましくは0.001~10質量%であり、より好ましくは0.005~5質量%であり、さらに好ましくは0.01~3質量%である。また、ヨウ素系酸化剤(B)の含有量については、ヨウ素系化合物(A)との質量比が上述の範囲内の値となるように制御し、さらに酸化合物(C)については、全てのヨウ素系酸化剤(B)を反応させるのに十分な量を用いればよい。従って、ヨウ素系酸化剤(B)の含有量は、組成物の全量に対して、好ましくは1~95質量%であり、より好ましくは5~90質量%であり、さらに好ましくは10~80質量%である。また、酸化合物(C)の含有量は、組成物の全量に対して、好ましくは1~95質量%であり、より好ましくは5~90質量%であり、さらに好ましくは10~80質量%である。ここで、ヨウ素系化合物(A)の含有量が多すぎると、ヨウ素の初期量および再生量(すなわち、ヨウ素濃度の維持量)が多くなりすぎ、腐蝕性や色調の改善、低濃度でのヨウ素の安定化といった本発明の作用効果が十分に発揮されない虞がある。一方、ヨウ素系酸化剤(B)の含有量が多すぎると、ヨウ素系酸化剤(B)を全て消費するのに必要な酸化合物(C)の量が増加することとなり、抗菌性組成物の酸性度が過度に上昇してしまう虞がある。なお、後述する種々の添加剤を添加すると、抗菌性組成物中の必須成分である(A)~(C)の含有量が上述した範囲から外れる場合もありうるが、かような場合であっても本発明の技術的範囲に包含されうる。

20

30

#### 【0034】

なお、特開2000-507217号公報、特開昭59-202248号公報、特開昭56-99419号公報、特開昭53-148540号公報などにも、ヨウ素系化合物、ヨウ素系酸化剤および酸化合物を含む殺菌性の組成物が開示されている。しかしながら、これらの文献に記載の技術において、ヨウ素系酸化剤は、別途添加したヨウ素やヨードホルを安定化させる目的で添加されているのであって、少量のヨウ素系化合物と大量のヨウ素系酸化剤との組み合わせによって、 $I_3^-$ や $I_5^-$ を低濃度に維持するという本願の目的および作用効果については、何ら開示も示唆もない。しかも、これらの文献に記載の発明は、酸化剤としてヨウ素系酸化剤以外のものを用いても同様の効果が期待できるものであり、ヨウ素系酸化剤は他の酸化剤と並列的に記載されているに過ぎない。

40

#### 【0035】

本形態の抗菌性組成物は、必要に応じて他の添加剤をさらに含んでもよい。他の添加剤の具体的な形態についても特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。好ましい添加剤としては、例えば、ヨウ素と複合体を形成しうる化合物が挙げられる。ヨウ素と複合体を形成しうる化合物としては、例えば、シクロデキストリン(CD)、ポリビニル

50

ピロリドン（PVP）、グリシンなどが挙げられる。これらの化合物を添加することにより、ヨウ素の昇華性や腐蝕性が緩和される。なかでも、好ましくはシクロデキストリンが含まれる。シクロデキストリンの添加は、上述の効果に加えて、汚染物中の各種の化合物を自身の環状構造中に包接することによる消臭効果をもたらす。「シクロデキストリン」とは、D-グルコースが 1, 4 結合により環状に結合した化合物である。シクロデキストリンは、自身を構成する D-グルコースの数によって、 $\alpha$ -シクロデキストリン（6 個）、 $\beta$ -シクロデキストリン（7 個）、および  $\gamma$ -シクロデキストリン（8 個）に大きく分類される。本形態の抗菌性組成物においては、これらのうちのいずれが用いられてもよい。

#### 【0036】

シクロデキストリンの具体的な形態については特に制限はなく、従来公知の形態が適宜採用されうる。上記の3種のシクロデキストリンのみならず、これらの誘導体が用いられても、勿論よい。シクロデキストリンの誘導体の例としては、アルキル化（メチル化、エチル化、プロピル化、イソプロピル化、ブチル化など）、モノアセチル化、トリアセチル化、モノクロロトリアジニル化されたものが例示される。シクロデキストリンの具体例としては、例えば、CAVAMAX（登録商標）シリーズやCAVASOL（登録商標）シリーズとして市販されるもの（いずれも、ワッカー社製）が挙げられる。また、デキシーパールやイソエリート（株式会社横浜国際バイオ研究所製）として市販されるマルトシル基置換型シクロデキストリンのような他のシクロデキストリンが用いられてもよい。なお、これらのシクロデキストリンは、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0037】

上述したように、抗菌性組成物に含まれるシクロデキストリンは、汚染物中の各種の化合物を自身の環状構造中に包接することにより、消臭作用を発揮しうる。また、本形態において、シクロデキストリンは、上記のメカニズムによって生成した  $I_3^-$  や  $I_5^-$  を包接することによって、ヨードホルムの1種であるヨウ素-シクロデキストリン包接化合物（CDI）を生成しうる。従って、 $I_3^-$  や  $I_5^-$  が分解することで  $I_2$  となり、昇華してしまう虞が低減され、抗菌性組成物の使用時における抗菌持続性の向上が期待される。また、場合によっては、本形態の抗菌性組成物において、シクロデキストリンの一部または全部が、当初からヨウ素を包接してなるシクロデキストリン-ヨウ素包接化合物の形態で含まれてもよい。なお、本形態の抗菌性組成物がヨウ素と複合体を形成しうる化合物を含む場合、当該ヨウ素と複合体を形成しうる化合物の含有量は特に制限されないが、組成物の全量に対して、好ましくは0~90質量%であり、より好ましくは0~80質量%であり、さらに好ましくは0~70質量%である。

#### 【0038】

また、本形態の抗菌性組成物は、必要であれば、公知の抗生物質や合成抗菌剤などを含んでもよい。公知の抗生物質としては、例えば、ペニシリン系、セフェム系、カルバペネム系、モノバクタム系抗生物質等の  $\beta$ -ラクタム系抗生物質；アミノグリコシド系抗生物質；マクロライド系抗生物質；テトラサイクリン系抗生物質；クロラムフェニコール；リンコマイシン；ホスホマイシン；ペプチド系抗生物質；および抗真菌性抗生物質等が例示される。また、合成抗菌剤としては、ナリジクス酸、ニューキノロン系抗菌剤、およびアゾール系抗真菌剤等が例示される。なお、これらにのみ制限されず、外用剤や消毒剤として用いられる種々の化合物が添加剤として添加されうる。場合によっては、抗ウイルス剤が添加されてもよい。また、例示した添加剤は、1種のみが単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0039】

本形態の抗菌性組成物は、上述した（A）~（C）の必須成分および必要に応じた添加剤が混合されてなる粉末状組成物であってもよいし、水をさらに含んだ水溶液状の組成物であってもよい。水溶液の形態によれば、取扱いや保存が簡便となったり、噴霧や散布などによって使用されうるため適用可能な範囲が広がるという利点が得られる。なお、本形

10

20

30

40

50

態の組成物が水をさらに含む場合、水の添加量は特に制限されないが、水以外の成分の全量に対して、好ましくは1～2000質量倍、より好ましくは2～1000質量倍、さらに好ましくは20～500質量倍である。ただし、これらの範囲を外れる形態が採用されても、勿論よい。

#### 【0040】

なお、本形態の抗菌性組成物の製造方法は特に制限されず、粉末状組成物や水溶液状の組成物の製造に関する従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば粉末状組成物を製造したい場合には、組成物の構成成分を準備し、準備した各成分を適宜造粒または粉碎して所望の粒径とし、混合機などにより均質に混合するという手法が用いられうる。場合によっては、混合と同時に造粒や粉碎が行われてもよい。また、水溶液状の組成物を製造したい場合には、組成物の構成成分の所定量を秤量し、水に添加して、攪拌により溶解させるという手法が用いられうる。ただし、上述した手法以外の手法が用いられても、勿論よい。

10

#### 【0041】

##### (第2実施形態)

本発明の他の形態によれば、固体基材と、前記固体基材の内部または表面に保持された、ヨウ素系化合物(A)、ヨウ素系酸化剤(B)、および酸化合物(C)と、を含み、前記ヨウ素系化合物(A)と前記ヨウ素系酸化剤(B)との含有量の質量比が(B)/(A)=1～1000である、抗菌性材料が提供される。

#### 【0042】

以下、本形態の好ましい実施形態を図面を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲は、下記の形態や図示する形態によって制限されることはない。例えば、以下の説明では、固体基材としてシート状基材が用いられたシート状抗菌性材料を例に挙げて本形態の抗菌性材料を詳細に説明するが、かような形態のみに制限されず、後述するような粒状基材が固体基材として用いられた粒状抗菌性材料もまた、本発明の技術的範囲に含まれる。

20

#### 【0043】

図1は、本形態の抗菌性材料の好ましい一実施形態を示す断面図である。図1に示す形態の抗菌性材料は、シート状抗菌性材料10である。すなわち、固体基材としてシート状基材12が用いられている。図1に示すシート状抗菌性材料10は、シート状基材12の内部に、ヨウ素系化合物(A)14、ヨウ素系酸化剤(B)16、および酸化合物(C)18が保持されてなる構成を有する。なお、図1に示す形態において、各成分はシート状基材12の内部のみに保持されているが、かような形態のみに制限されない。例えば、上記の各成分がシート状基材12の表面のみに保持される形態や、シート状基材12の内部および表面の双方に保持される形態もまた、採用されうる。また、各成分がシート状基材12の表面に保持される場合には、シート状基材12の片面のみに保持されてもよいし、シート状基材12の両面に保持されてもよい。

30

#### 【0044】

##### [シート状基材]

図1に示す形態のシート状抗菌性材料10は、固体基材として、シート状基材12を備える。

#### 【0045】

シート状基材12の具体的な形態は、特に制限されない。本形態のシート状抗菌性材料10に用いられるシート状基材12の構成材料としては、例えば、紙、織布、不織布等が挙げられる。紙には、和紙、濾紙、画用紙、上質紙、ダンボール紙、ボール紙、再生紙、合成紙、白板紙、黄板紙、チップボール、色板紙、建材原紙、台紙、薄葉紙、感熱紙、化繊紙等が含まれる。織布および不織布の原料としては、有機繊維および無機繊維のいずれが用いられてもよい。ここで、有機繊維には、植物繊維、動物繊維、再生繊維、半合成繊維および合成繊維等が含まれる。また、無機繊維には、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維等が含まれる。さらに、植物繊維としては、木材パルプ、藁パルプ、竹パルプ、ケナフパルプ等の木本類のほか、草本類、綿、麻等が挙げられ、動物繊維としては、絹、羊毛等の繊維が挙げられる。再生繊維としては、レーヨン、キュブラ等が挙げられ、半合成

40

50

繊維としては、アセテート、トリアセテート、プロミック等が、合成繊維としては、ナイロン、アクリル、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ベンゾエート、ポリクラール、フェノール等の繊維が挙げられる。なお、シート状基材 1 2 としては、市販のものが用いられてもよく、自ら合成したものが用いられてもよい。

【 0 0 4 6 】

シート状基材 1 2 の大きさや形状についても特に制限はなく、シート状抗菌性材料の用途に応じて適宜決定されうる。

【 0 0 4 7 】

なお、シート状基材 1 2 に保持される各成分の種類などの具体的な形態については、第 1 実施形態の欄において説明した通りであるため、ここでは説明を省略する。

10

【 0 0 4 8 】

本形態の抗菌性材料においても、各成分が固体基材に保持される際には、ヨウ素系化合物 ( A ) とヨウ素系酸化剤 ( B ) との含有量の質量比が、 $( B ) / ( A ) = 1 \sim 1000$  となるように制御される。本形態の抗菌性材料においても同様に、ヨウ素系酸化剤 ( B ) の含有量がヨウ素系化合物 ( A ) の含有量以上となるように、各成分の含有量が制御されると、上記のメカニズムが良好に進行し、抗菌性材料中に含まれるヨウ素が有効に利用されうる。

【 0 0 4 9 】

なお、本形態の抗菌性材料においても、含まれる各成分のそれぞれの含有量は、上記の規定を満足する限り特に制限されない。例えば、ヨウ素系化合物 ( A ) の含有量は、酸化されて生じたヨウ素の濃度が抗菌作用を発現するのに十分な量であればよく、固体基材の種類 (例えば、不織布や紙) に応じてその比重も変動しうるため一義的に規定することは困難である。ただし、好ましい形態において、ヨウ素系化合物 ( A ) の含有量は、抗菌性材料の全量に対して、好ましくは  $0.00001 \sim 20$  質量%、より好ましくは  $0.00001 \sim 5$  質量%、さらに好ましくは  $0.00001 \sim 1$  質量% である。また、ヨウ素系酸化剤 ( B ) の含有量については、ヨウ素系化合物 ( A ) との質量比が上述の範囲内の値となるように制御し、さらに酸化合物 ( C ) については、全てのヨウ素系酸化剤 ( B ) を反応させるのに十分な量を用いればよい。

20

【 0 0 5 0 】

シート状抗菌性材料 1 0 は、使用時において水分と接触すると、上述のメカニズムによって  $I_3^-$  や  $I_5^-$  が生成する。これらのイオンはヨウ素色を呈するため、本形態のシート状抗菌性材料は、目視によって使用前または使用後のいずれであるかを識別可能である。ただし、本形態のシート状抗菌性材料 1 0 においては、上述のメカニズムによりヨウ素が再利用されうる。従って、ヨウ素色を呈して「使用後」であると識別された場合であっても、十分に抗菌作用を発揮しうる。

30

【 0 0 5 1 】

本形態の抗菌性材料においても、固体基材には必要に応じて他の添加剤がさらに保持されていてもよい。固体基材にさらに保持されうる添加剤としては、例えば、第 1 実施形態の抗菌性組成物の欄において説明した添加剤が例示されうる。

40

【 0 0 5 2 】

また、本形態においては、他の添加剤もまた、有効に用いられうる。例えば、ヨウ素が抗菌作用を示すとはいっても、ヨウ素色は一般的な汚染物と色調が類似している。このため、本形態のシート状抗菌性材料 1 0 を、一旦ヨウ素色を呈した後に再度利用することは、美観上好ましくない場合も生じうる。かような観点からは、本形態のシート状抗菌性材料 1 0 において、シート状基材 1 2 にデンブンやその誘導体を保持させるとよい。かような形態によれば、上述のメカニズムによって  $I_3^-$  や  $I_5^-$  が生成すると、これらはデンブンやその誘導体と複合体を形成し、鮮やかな青紫色を呈する (いわゆる、「ヨウ素 - デンブン反応」)。従って、一旦使用されたシート状抗菌性材料 1 0 の呈色に起因する美観への悪影響が低減されうる。なお、 $I_3^-$  や  $I_5^-$  は、デンブンやその誘導体と複合体を

50

形成した場合であっても、抗菌作用を発揮しうる。

【0053】

さらに他の添加剤としては、例えば、固体基材が紙である場合には、カチオン性デンプンまたは両性デンプンを主成分とした内部接着剤、ポリアクリルアミド等の紙力剤、タルク、ケイソウ土および酸化チタン等の各種の填料、アニリン等の染料やクロムイエロー等の顔料、ロジン、デンプン、にかわ、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の各種のサイジング剤、グリセリン等の光沢剤、界面活性剤、香料、色素、顔料等が保持されうる。また、固体基材が繊維からなる織布や不織布である場合には、制電剤、安定剤、黄変防止剤、滑剤等が保持されうる。

【0054】

本形態のシート状抗菌性材料10は、乾燥していてもよく、湿潤していてもよい。ただし、金属に対する腐食性を低減させ、ヨウ素の安定性を向上させるという観点からは、乾燥していることが好ましい。ここで、本形態のシート状抗菌性材料10が湿潤している場合、シート状抗菌性材料10に含浸される含浸液としては、例えば、水や含水アルコール、界面活性剤等が挙げられる。

【0055】

また、本形態のシート状抗菌性材料10は、積層型であってもよい。積層型のシート状抗菌性材料10の形態としては、例えば、図2に示す形態が挙げられる。図2は、積層型のシート状抗菌性材料を示す断面図である。図2に示す形態において、シート状抗菌性材料10は、第1のシート状材料10Aと、第2のシート状材料10Bとからなる。そして、第1のシート状材料10Aは、第1のシート状基材12Aにヨウ素系化合物(A)14のみが保持された構成を有する。一方、第2のシート状材料10Bは、第2のシート状基材12Bにヨウ素系酸化剤(B)16および酸化合物(C)18が保持された構成を有する。

【0056】

図2に示すように、ヨウ素系化合物(A)14とヨウ素系酸化剤(B)16とが別々の固体基材に保持されてなる積層型のシート状抗菌性材料10は、使用前にはヨウ素色をほとんど呈さないため、好ましい。さらに、製造工程において $I_3^-$ や $I_5^-$ が存在しないため、製造機器の腐蝕が防止されうるという観点からも好ましい。ただし、シート状抗菌性材料10の呈するヨウ素色が薄められた形態のみに、本発明の技術的範囲が制限されるわけではない。図2に示す形態のシート状抗菌性材料10の呈するヨウ素色が低減される理由については、下記の製造方法の欄において、詳述する。また、図2に示すように、酸化合物(C)18がヨウ素系化合物(A)14とは別の固体基材に保持されると、換言すれば、ヨウ素系酸化剤(B)が保持された固体基材に酸化合物(C)18が保持されると、酸化合物(C)の影響による、ヨウ素系化合物(A)からのヨウ素( $I_3^-$ や $I_5^-$ )の生成の可能性を完全に除去できるという観点から好ましい。

【0057】

ここで、図2に示す形態のシート状抗菌性材料10を構成する各シート状材料(10A、10B)および各シート状材料の本体である各シート状基材(12A、12B)に冠せられる「第1の」および「第2の」という語は、ヨウ素系化合物14と、ヨウ素系酸化剤16および酸化合物18とが、それぞれ別々のシート状基材に保持され、それぞれ別々のシート状材料を構成していることを示すために便宜的に用いられているに過ぎない。従って、「第1の」および「第2の」という序列自体に格別の意味はない。また、第1のシート状基材12Aの原料と第2のシート状基材12Bの原料とは、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0058】

なお、本形態の抗菌性材料がシート状抗菌性材料である場合、各成分がシート状基材に保持される形態は図2に示す形態のみに限定されず、任意の形態が採用されうる。例えば、図2に示す形態のほか、(1)ヨウ素系化合物(A)およびヨウ素系酸化剤(B)が第1のシート状基材に保持され、酸化合物(C)が第2のシート状基材に保持される形態

10

20

30

40

50

; (2) ヨウ素系化合物 (A) および酸化合物 (C) が第 1 のシート状基材に保持され、ヨウ素系酸化剤 (B) が第 2 のシート状基材に保持される形態; (3) ヨウ素系化合物 (A) が第 1 のシート状基材に保持され、ヨウ素系酸化剤 (B) が第 2 のシート状基材に保持され、酸化合物 (C) が第 3 のシート状基材に保持される (ただし、第 1 ~ 第 3 のシート状基材の積層順序に制限はない) 形態など、どのような形態も採用されうる。

【0059】

あるいは、本形態のシート状抗菌性材料 10 は、図 1 および図 2 に示す形態のシート状抗菌性材料 10 の片面または両面に、本形態におけるシート状抗菌性材料以外のシートがさらに配置されてなる積層型シートであってもよい。上述したように、本形態のシート状抗菌性材料は使用時にヨウ素色を呈する場合がある。かような場合に、他のシートと積層された積層型シートとすることで、ヨウ素色を呈する本形態のシート状抗菌性材料が被覆され、外観が改善されうる。かような積層型シートにおいても、積層型シートの表面に付着した微生物を含む汚染物は本形態のシート状抗菌性材料の層まで拡散しうるため、抗菌作用は十分に発揮されうる。また、図 2 に示す形態のシート状抗菌性材料 10 において、第 1 のシート状材料 10 A と第 2 のシート状材料 10 B との間に、本形態におけるシート状抗菌性材料や当該材料を構成するシート以外のシートがさらに配置されてもよい。かような積層型シートにおいても、抗菌作用は十分に発揮されうる。なお、本形態のシート状抗菌性材料が積層型シートとされる場合、本形態のシート状抗菌性材料に加えて配置されうるシートとしては、特に制限されないが、例えば、本形態において用いられうる基材からなるシートが、採用されうる。

10

20

【0060】

本形態のシート状抗菌性材料 10 の製造方法については、特に制限はない。

【0061】

図 1 に示す形態のシート状抗菌性材料 10 は、例えば、保持させたい成分を含む浸漬溶液を調製し、当該溶液にシート状基材 12 を浸漬させ、取り出して乾燥させるという手法により、製造可能である。以下、工程順に説明する。

【0062】

まず、適当な溶媒を準備し、準備した溶媒に、上述したヨウ素系化合物 (A) 14、ヨウ素系酸化剤 (B) 16、および酸化合物 (C) 18 を添加することにより、浸漬溶液を調製する。この際、上記の成分以外の成分をもシート状基材 12 に保持させたい場合には、保持させたい成分を同時に浸漬溶液に添加するとよい。また、従来公知の知見に基づいて、これらの添加剤のほかにも、溶液の特性を変化させる目的で安定化剤等のその他の添加剤が添加されてもよい。準備する溶媒については特に制限はなく、水、エタノール、メタノール、トルエン、酢酸エチル、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、およびこれらの混合溶媒などが用いられうる。ただし、上記の各成分を十分に溶解させようという観点からは、水または水を主成分とする溶媒が好ましく用いられうる。

30

【0063】

次いで、別途準備したシート状基材 12 を、上記で調製した浸漬溶液に浸漬させる。これにより、浸漬溶液に含まれる各成分がシート状基材 12 の内部および表面に保持される。浸漬させる際の具体的な温度条件や浸漬時間については特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。

40

【0064】

その後、浸漬溶液からシート状基材 12 を取り出し、乾燥させる。乾燥の具体的な手法についても特に制限はなく、自然乾燥が用いられてもよいし、加熱や送風による強制乾燥が用いられてもよい。加熱時の温度条件や乾燥時間についても特に制限はなく、従来公知の知見を参照して、適宜設定すればよい。

【0065】

以上、浸漬溶液に含まれる各成分を、浸漬法によりシート状基材 12 の内部および表面に保持させる形態を例に挙げて説明したが、本形態のシート状抗菌性材料 10 の製造方法がかような形態のみに制限されるわけではない。例えば、上記で調製した溶液をスプレー

50

塗布やロール添着などの手法によりシート状基材 1 2 の表面に塗布するといった手法が採用されてもよい。そして、塗布後に同様の乾燥処理を施せばよい。かような形態によれば、溶液中の各成分がシート状基材 1 2 の表面に保持された形態のシート状抗菌性材料 1 0 が製造されうる。さらに、可能であれば、上記の浸漬溶液にさらにシート状基材 1 2 の原料を添加し、抄紙するといった手法が採用されてもよい。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明のさらに他の形態によれば、上述したシート状抗菌性材料の好ましい製造方法が提供される。本形態の製造方法によれば、図 2 に示す形態のシート状抗菌性材料が製造されうる。すなわち、本形態は、溶媒にヨウ素系化合物 ( A ) を溶解させた溶液に、第 1 のシート状基材を浸漬させて、前記第 1 のシート状基材に前記ヨウ素系化合物 ( A ) を保持させる工程と、溶媒にヨウ素系酸化剤 ( B ) および酸化合物 ( C ) を溶解させた溶液に、第 2 のシート状基材を浸漬させて、前記第 2 のシート状基材に前記ヨウ素系酸化剤 ( B ) および前記酸化合物 ( C ) を保持させる工程と、前記第 1 のシート状基材および前記第 2 のシート状基材を乾燥させる工程と、前記第 1 のシート状基材および前記第 2 のシート状基材を積層する工程と、を有する、シート状抗菌性材料の製造方法である。参考までに、本形態の製造方法により積層型のシート状抗菌性材料を製造する様子を図 3 に示す。

10

#### 【 0 0 6 7 】

本形態の製造方法は、図 3 に示すように、ヨウ素系化合物 ( A ) を含む浸漬溶液と、ヨウ素系酸化剤 ( B ) および酸化合物 ( C ) を含む浸漬溶液とを別々に調製し、それぞれに別々のシート状基材 1 2 を浸漬させて各成分を保持させ、それぞれのシート状基材 1 2 を積層することによりシート状抗菌性材料 1 0 とする点以外は、図 1 に示す形態のシート状抗菌性材料についての上記の製造方法と同様である。

20

#### 【 0 0 6 8 】

本形態の製造方法により製造される、図 2 に示す形態のシート状抗菌性材料 1 0 は、上述したように、使用前にはヨウ素色をほとんど呈さない。これは、以下のように説明される。

#### 【 0 0 6 9 】

すなわち、保持される全ての成分を含む浸漬溶液を一度に調製すると、当該浸漬溶液において、上記の化学反応式 ( 1 ) ~ ( 3 ) で示される反応が進行する。従って、ある程度の  $I_3^-$  や  $I_5^-$ 、 $I_2$  が生成し、保持工程においてこれらも保持されることで、製造されるシート状抗菌性材料 1 0 はある程度のヨウ素色を呈する。これに対し、本形態の製造方法によれば、保持される各成分が浸漬溶液中に一度に共存することがないため、ヨウ素色を呈する  $I_3^-$  や  $I_5^-$ 、 $I_2$  が生成しない。このため、本形態の製造方法によって製造されるシート状抗菌性材料は使用前にヨウ素色を呈することはほとんどないのである。従って、本形態の製造方法によれば、美観上好ましいシート状抗菌性材料 1 0 が製造されうる。さらに、製造工程において  $I_3^-$  や  $I_5^-$  が存在しないため、製造機器の腐蝕が防止されうるという観点からも好ましい。

30

#### 【 0 0 7 0 】

本形態の製造方法においては、第 1 のシート状基材 1 2 A および第 2 のシート状基材 1 2 B のそれぞれに所望の成分を保持させた後、これを積層して、積層型のシート状抗菌性材料 1 0 とする。この際、各シート状基材 1 2 を各浸漬溶液から取り出した後、乾燥前に積層し、積層後に乾燥させてもよいし、各シート状基材 1 2 を各浸漬溶液から取り出した後、それぞれのシート状基材 1 2 を乾燥させて、乾燥後に積層してもよい。上述のメカニズムにより  $I_3^-$  や  $I_5^-$ 、 $I_2$  を生成させないという観点からは、乾燥後に積層する形態が好ましく採用されうる。

40

#### 【 0 0 7 1 】

各シート状基材 1 2 を積層することにより積層型のシートとする際の積層の手法は特に制限されず、積層シートの製造分野において従来公知の手法が適宜採用されうる。積層手法の選択にあたっては、第 1 のシート状基材 1 2 A に保持された成分と、第 2 のシート状基材 1 2 B に保持された成分とが積層時にはほとんど反応しないように考慮するとよい。

50

積層手法の一例としては、例えば、第1のシート状基材12Aと第2のシート状基材とを重ねて積層体とし、当該積層体の周辺部のみを熱接着する手法が挙げられる。その他の手法が採用されても、勿論よい。

【0072】

本形態のシート状抗菌性材料10は、各成分の保持量や固体基材などの形態が適宜調節されることによって、種々の用途に適用されうる。例えば、微生物を含む汚染物が付着する区画において本形態のシート状抗菌性材料10を用いることで、汚染物が本形態のシート状抗菌性材料10に付着し、付着した汚染物中の水分との接触によって生成したヨウ素イオン( $I^-$ )、ヨウ素系酸化剤( $IO^-$ 、 $IO_3^-$ 、 $IO_4^-$ )、およびプロトン( $H^+$ )から、上述の化学反応式(1)~(3)に示すメカニズムによって $I_3^-$ や $I_5^-$ が生成し、これらによって含まれる微生物が効果的に殺菌されうる。すなわち、抗菌作用が発現する。

10

【0073】

よって、本形態のシート状抗菌性材料10の具体的な用途としては、例えば、トイレ用マットとしてトイレの床に敷く；実験台シートとして微生物を取扱う研究施設において実験台や床の上に敷く；医療用シートとして医療機関における作業台や床の上に敷く；ペット用シートとしてペット用トイレや鳥かごの中に敷く；キッチンペーパーとしてキッチンの作業台や床の上に敷くといった敷物用、浸漬殺菌シートとして微生物により汚染された溶液に浸漬させるといった浸漬用、フィルタとして、エアコン、空気清浄器および掃除機に装着されるといったフィルタ用などの形態が挙げられるが、これらに制限されるわけではない。また、上記のような種々の場所において、汚染物を拭き取るための拭き取り用に用いられても、勿論よい。

20

【0074】

(第3実施形態)

以上、固体基材としてシート状基材を用いたシート状抗菌性材料を例に挙げて本発明の抗菌性材料の構成およびその製造方法を詳細に説明したが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、シート状の形態のみに制限されるわけではない。

【0075】

本形態の抗菌性材料のシート状以外の形態としては、例えば、固体基材として粒状基材が用いられた粒状の形態が挙げられる。すなわち、本願は、固体基材が粒状基材である抗菌性材料をも提供する。

30

【0076】

本形態の抗菌性材料は、固体基材の形状が粒状であること以外は上述したシート状抗菌性材料と同様である。従って、ここでは詳細な説明を省略する。

【0077】

粒状基材の粒径は特に制限されず、粒状抗菌性材料の用途に応じて適宜決定されうる。

【0078】

本形態の抗菌性材料においては、第1実施形態の欄において説明した各成分が粒状基材に含まれる。この際、各成分の含有形態について特に制限はない。例えば、ヨウ素系化合物(A)、ヨウ素系酸化剤(B)、および酸化合物(C)の全てが同一の粒状基材に保持されてなる形態であってもよい。この形態は、概念的には図1に示す形態のシート状抗菌性材料に対応する。また、本形態の粒状抗菌性材料は、第1の粒状基材に、ヨウ素系化合物(A)が保持されてなる第1の粒状材料と、第2の粒状基材に、ヨウ素系酸化剤(B)および酸化合物(C)が保持されてなる第2の粒状材料と、が混合されてなる混合型の形態であってもよい。この形態は、概念的には図2に示す積層型のシート状抗菌性材料に対応する。ただし、これらの形態のみに制限されず、例えば、(1)ヨウ素系化合物(A)およびヨウ素系酸化剤(B)が第1の粒状基材に保持され、酸化合物(C)が第2の粒状基材に保持される形態；(2)ヨウ素系化合物(A)および酸化合物(C)が第1の粒状基材に保持され、ヨウ素系酸化剤(B)が第2の粒状基材に保持される形態；(3)ヨ

40

50

ヨウ素系化合物 (A) が第 1 の粒状基材に保持され、ヨウ素系酸化剤 (B) が第 2 の粒状基材に保持され、酸化合物 (C) が第 3 の粒状基材に保持され、これらの粒状基材が均質に混合されてなる形態など、どのような形態も採用されうる。

【0079】

粒状基材の形状やサイズについても特に制限はない。粒状基材の形状は球状であってもよいし、直方体状や不定形状であってもよい。また、サイズについても、粒状と称される程度に小さいもののほか、塊状や固形物といった印象を与えうる大きいものもまた、粒状基材として用いられうる。

【0080】

本形態の抗菌性材料の製造方法についても特に制限はない。上述した第 2 実施形態の抗菌性材料の製造方法において、用いる固体基材をシート状基材から粒状基材に代えることで、本形態の粒状抗菌性材料が製造可能である。また、上述した第 2 実施形態の抗菌性材料の製造方法と同様の思想によって、第 1 の粒状基材にヨウ素系化合物 (A) を保持させ、第 2 の粒状基材にヨウ素系酸化剤 (B) および酸化合物 (C) を保持させ、そして各成分が保持された第 1 の粒状基材と第 2 の粒状基材とを混合することによって、混合型の粒状抗菌性材料が製造されうる。

10

【0081】

粒状である本形態の抗菌性材料は、各成分の含有量や固体基材などの形態が適宜調節されることで、シート状抗菌性材料と同様のメカニズムによって種々の用途に適用され、抗菌性を発揮しうる。そしてその際には、ヨウ素が有効に利用されうる。

20

【0082】

粒状である本形態の抗菌性材料の具体的な用途としては、例えば、ペット用トイレ砂としてペット用トイレの底に敷くといった敷物用；布団用もしくは枕用充填材として布団や枕の内部に充填するといった充填用などの形態が挙げられるが、これらに制限されるわけではない。

【実施例】

【0083】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲が下記の形態のみに制限されるわけではない。

【0084】

30

< 実施例 1 >

水にヨウ素系化合物 (A) であるヨウ化カリウム (KI) (0.109 質量%)、ヨウ素系酸化剤 (B) であるヨウ素酸カリウム (KIO<sub>3</sub>) (1.0 質量%)、酸化合物 (C) であるクエン酸一水和物 (2.0 質量%)、シクロデキストリン (CD) である -CD (3.0 質量%) およびメチル -CD (2.0 質量%) を添加し、攪拌により溶解させた水溶液 100 mL を準備した。

【0085】

上記で準備した水溶液に、1 質量% デンブun 試液 10 mL を添加し、ヨウ素 - デンブun 反応による青色液を得た。

【0086】

40

この青色液に、0.02 N チオ硫酸ナトリウム液を攪拌しながら滴下していくと、ヨウ素の還元により青色が消失したが、チオ硫酸ナトリウム液の滴下を中止して攪拌を継続すると、初期と同等の青色が復活した。さらに、再度上記のチオ硫酸ナトリウム液を攪拌しながら滴下していくと、ヨウ素の還元により青色が消失したが、チオ硫酸ナトリウム液の滴下を中止して攪拌を継続すると、再度初期と同等の青色が復活した。

【0087】

以上のことから、本実施例の水溶液においては、水溶液中に存在するヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>) が絶えずヨウ素 (I<sub>3</sub><sup>-</sup> や I<sub>5</sub><sup>-</sup>) に再生されていることが示唆される。

【0088】

< 実施例 2 >

50

以下の手法により、図3に示す製造方法に従って、図2に示す積層型のシート状抗菌性材料を作製した。

【0089】

[浸漬溶液の調製]

まず、第1の浸漬溶液の溶媒として、水を準備した。この水に、ヨウ素系化合物(A)であるヨウ化カリウム(KI)(0.109質量%)、並びに、シクロデキストリン(CD)である $\alpha$ -CD(3.0質量%)およびメチル $\beta$ -CD(2.0質量%)を添加し、攪拌により均一に混合して、第1の浸漬溶液を調製した。

【0090】

一方、第2の浸漬溶液の溶媒として、上記と同様の水を準備した。この水に、ヨウ素系酸化剤(B)であるヨウ素酸カリウム( $KIO_3$ )(1.0質量%)、酸化合物(C)であるクエン酸一水和物(2.0質量%)、および上記と同様のメチル $\beta$ -CD(5.0質量%)を添加し、攪拌により均一に混合して、第2の浸漬溶液を調製した。

10

【0091】

さらに、固体基材として、市販のパルプ製織布(株式会社サン・ジャパン製;「ペーパー化学ぞうきん 厚手」)を5cm×5cmのサイズに計2枚切断して、第1および第2のシート状基材を準備した。

【0092】

上記で調製した第1および第2の浸漬溶液に、上記で準備した第1および第2のシート状基材をそれぞれ浸漬させ、25℃にて1分間放置し、浸漬溶液中の各成分をシート状基材に保持させた。

20

【0093】

次いで、各浸漬溶液から各シート状基材を取り出し、これらを乾燥機による80℃の熱風に30分間当て、各シート状基材を乾燥させた。

【0094】

そして、各シート状基材を積層した後に積層体をクリップで固定して、本実施例の抗菌性シートを作製した。

【0095】

作製した抗菌性シートの中央部に、1質量%デンブンを水溶液を滴下したところ、滴下部位が鮮やかな青紫色を呈し、いわゆるヨウ素-デンブンの反応が進行していることが確認された。このヨウ素-デンブンの反応による呈色は短時間では消失せず、数時間程度維持された。

30

【0096】

<実施例3>

市販のティッシュ(エリエール(登録商標)、大王製紙株式会社製)を1枚ずつに剥離後、3cm×3cmのサイズに切断し、水に浸漬させて取り出し、指先で麦粒大に丸めて水を切った。次いで、赤外吸収スペクトル測定用KBr打錠機を用いて300kgの圧力にて加圧して固化させて、粒状の固体基材を得た。そして、得られた固化物を2つの群に分けて、自然乾燥させた。

【0097】

40

その後、一方の群には上記の実施例1で調製した第1の浸漬溶液を滴下し、他方の群には上記の実施例1で調製した第2の浸漬溶液を滴下して、浸漬溶液中の各成分を固体基材に保持させた。

【0098】

次いで、各成分を保持させた固体基材を、80℃の熱風に1時間当てることにより乾燥させ、2つの群の固体基材を均一に混和して、粒状の抗菌性材料を作製した。

【0099】

作製した粒状の抗菌性材料に、1質量%デンブンを水溶液を滴下したところ、滴下部位が鮮やかな青紫色を呈し、いわゆるヨウ素-デンブンの反応が進行していることが確認された。このヨウ素-デンブンの反応による呈色は短時間では消失せず、数時間程度維持された。

50

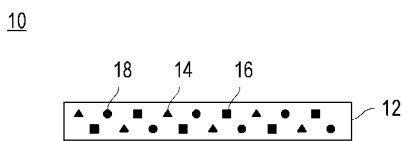
【0100】

以上のことから、実施例1のシート状の抗菌性材料および実施例2の粒状の抗菌性材料の双方において、水分との接触により $I_3^-$ や $I_5^-$ が生成し、さらにヨウ素の作用が長時間維持されることが示された。従って、本発明の抗菌性材料は、汚染物と接触した際にも抗菌作用を発揮しうることが示唆される。

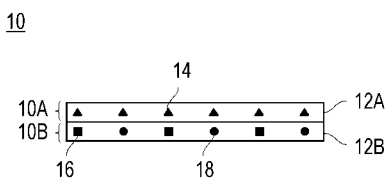
【0101】

なお、本出願は、2005年5月19日に出願された日本特許出願第2005-146972号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

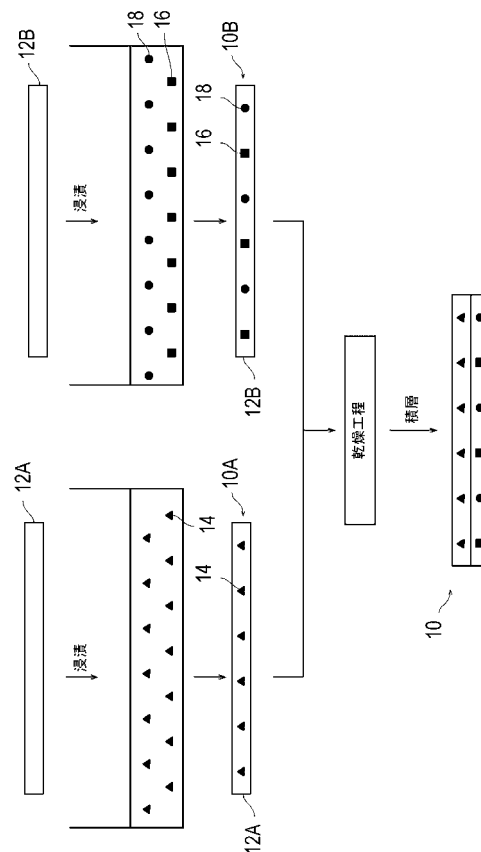
【図1】



【図2】



【図3】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/310048
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>A01N25/34</b> (2006.01), <b>A01N59/12</b> (2006.01), <b>A01P3/00</b> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>A01N25/34</b> (2006.01), <b>A01N59/12</b> (2006.01), <b>A01P3/00</b> (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-290608 A (Sunstar Inc.), 22 November, 1989 (22.11.89), Examples 1, 6 (Family: none)	1-4, 8, 22 5-7, 9-17
Y	JP 2-110 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 January, 1990 (05.01.90), Page 4, upper left column, lines 7 to 20; example 8 (Family: none)	5-7
Y A	JP 2005-65965 A (Kao Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Par. Nos. [0010], [0017], [0023]; (A+B) (Family: none)	9-17 18-21, 23-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 June, 2006 (08.06.06)		Date of mailing of the international search report 04 July, 2006 (04.07.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/310048									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N25/34 (2006.01), A01N59/12 (2006.01), A01P3/00 (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N25/34 (2006.01), A01N59/12 (2006.01), A01P3/00 (2006.01)											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X Y	JP 1-290608 A (サンスター株式会社) 1989.11.22, 実施例1、実施例6 (ファミリーなし)	1-4, 8, 22 5-7, 9-17									
Y	JP 2-110 A (三洋化成工業株式会社) 1990.01.05, 第4頁左上欄第7~20行、実施例8 (ファミリーなし)	5-7									
Y A	JP 2005-65965 A (花王株式会社) 2005.03.17, 段落【00 10】、【0017】、【0023】 (A+B)、(ファミリーなし)	9-17 18-21, 23-24									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行者若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 08.06.2006		国際調査報告の発送日 04.07.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3761								

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 四日 洋和

千葉県千葉市稲毛区天台5-8-9 ローズアヴェニュー稲毛天台204

(72)発明者 田口 信洋

千葉県茂原市東部台2-17-2

(72)発明者 前田 暁男

千葉県印旛郡酒々井町上本佐倉177

Fターム(参考) 4H011 AA01 BA04 BB18 BC19 DD05 DH10

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。