(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3547140号

(P3547140)

(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
A61L 2/16	A61L	2/16	Z
A01N 59/08	A01N	59/08	Z
A61L 2/20	A61L	2/20	G
C01B 11/00	C01B	11/00	

請求項の数 6　(全 32 頁)

(21)出願番号　特願平9-501228
(86)(22)出願日　平成8年6月4日(1996.6.4)
(65)公表番号　特表平10-504223
(43)公表日　平成10年4月28日(1998.4.28)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/008724
(87)国際公開番号　WO1996/039296
(87)国際公開日　平成8年12月12日(1996.12.12)
審査請求日　平成12年8月1日(2000.8.1)
(31)優先権主張番号　08/465,086
(32)優先日　平成7年6月5日(1995.6.5)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
サウスウエスト・リサーチ・インスティチュート
アメリカ合衆国７８２２８－０５１０テキサス州サン・アントニオ、ポスト・オフィス・ドローワー２８５１０、クレブラ・ロード６２２０番
(74)代理人
弁理士　青山　葆
(74)代理人
弁理士　柴田　康夫
(72)発明者　ウェリングホフ，スティーブン・ティ
アメリカ合衆国７８２２８－０５１０テキサス州　サン・アントニオ、クレブラ・ロード６２２０番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粉末状の殺菌組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二酸化塩素を徐放する殺菌および脱臭粉末であって、
クロライトアニオンを含有する粒子；および
前記粒子を表面上に有する疎水性コア
からなり、
疎水性コアは酸放出剤を含有し、粒子および疎水性コアは実質的に水不含有であり、粒子は酸放出剤が加水分解されると二酸化塩素を放出しうる粉末。

【請求項２】

二酸化塩素を徐放する殺菌および脱臭粉末であって、
クロライトアニオンを含有する粒子；および
前記粒子および無水の粒子を表面上に有する疎水性コア
からなり、
疎水性コアは酸放出剤を含有し、前記粒子および疎水性コアは実質的に水不含有であり、粒子は酸放出剤が加水分解されると二酸化塩素を放出しうる粉末。

【請求項３】

二酸化塩素を徐放する殺菌および脱臭粉末であって、
アルカリ金属亜塩素酸塩、アルカリ土類金属亜塩素酸塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化第一級、第二級、第三級もしくは第四級アミンの亜塩素酸塩を含有する粒子；および

前記粒子を表面上に有する疎水性コア
からなり、
疎水性コアは、（ａ）アタクチックポリプロピレン、炭化水素ワックス、塩素化ワックス、ポリエチレンワックス、ポリオレフィン、ポリエステルまたはポリオレフィンコポリマーを含有し、かつ（ｂ）カルボン酸、エステル、無水物、アシルハライド、リン酸、ホスフェートエステル、トリメチルシリルホスフェートエステル、ジアルキルホスフェート、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸クロリドまたはグリセロール含有エステルのホスホシランから選択される酸放出剤を含有し、
粒子および疎水性コアは実質的に水不含有であり、粒子は酸放出剤が加水分解されると二酸化塩素を放出しうる粉末。

【請求項４】
二酸化塩素を徐放する粉末を製造する方法であって、
クロライトアニオンを含有する粒子を形成し、
上記粒子の流動床に、酸放出剤を含有する疎水性材料を噴霧して、疎水性材料含有コアと、このコア表面上のクロライトアニオン含有粒子層とを有する粉末を形成することを含んでなる方法。

【請求項５】
二酸化塩素を徐放する粉末を製造する方法であって、
クロライトアニオンを含有する粒子を形成し、
無水粒子および上記クロライトアニオン含有粒子の流動床に、酸放出剤を含有する疎水性材料を噴霧して、疎水性材料含有コアと、このコア表面上の無水粒子およびクロライトアニオン含有粒子層とを有する粉末を形成することを含んでなる方法。

【請求項６】
表面における細菌、真菌およびウイルス汚染、およびカビ増殖を遅延し、および／または表面を脱臭する方法であって、
上記表面を、水分不存在下では二酸化塩素を放出しないような、酸放出剤含有疎水性コアとこのコア表面上のクロライトアニオン含有層とを有する粉末に曝露し、；および
前記表面を水分に曝露して、二酸化塩素を粉末から表面周囲の雰囲気中へ放出させる
ことを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】
発明の背景
本発明は、二酸化塩素を放出する殺菌組成物に関する。本発明は特に、粉末として調製した複合材料に関する。
二酸化塩素（ClO_2）は、漂白剤、消毒剤、燻蒸剤または脱臭剤として広く用いられている優れた酸化剤である。二酸化塩素は1ppm未満の濃度で、カビ芽胞、細菌および他の微生物汚染物の細胞壁または膜および細胞質に浸透し、それらを死滅させることができる。
食品包装に二酸化塩素または亜塩素酸ナトリウムを組み合わせることから、そのような防腐剤の残留レベルが人間に対して重大な遺伝的影響または発ガン性を及ぼす危険性の研究が進められた。マイヤー（Meiyer）らは、マウスにおいて、塩素、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウムおよび塩素酸ナトリウムの亜慢性および急性経口投与が染色体異常および精子頭部異常を誘発する作用を調べた［Environ.Mutagenesis、7、201（1985）］。反応性の高い次亜塩素酸塩だけが、弱い正の変異原性を示した。他の化合物（二酸化塩素および亜塩素酸ナトリウムを包含する）は、マウス骨髄において染色体異常も小核小体数増加も誘発しなかった。ビラジンス（Vilagines）らは、二酸化塩素が比較的無毒なのは、次亜塩素酸塩および塩素とは異なって、ハロメタン生成能を持たないからであると考えている［Proc.AWWA Disinfect.Semin.、24pp.（1977）;Chem.Abs.93、173513f］。最近、リチャードソン（Richardson）らは、Environmental Protection Agencyによる水生生物と二酸化塩素との反応の広範な研究により、その知見を確認したと報告した［Environ.Sci.Technol.、28、592（1994）］。
日本国特許出願公開第63/296758号、第63/274434号および第57/168977号には、それぞれ

ポリマー、セラミックビーズまたはケイ酸カルシウムを不織布で包んだものに二酸化塩素を組み合わせた脱臭剤が記載されている。消毒のための局所適用に使用する二酸化塩素を発生するゲルが、ケニオン（Kenyon）らのAm.J.Vet.Res.、45（５）、1101（1986）に開示されている。二酸化塩素発生ゲルは、通例、亜塩素酸ナトリウムを懸濁させたゲルと、乳酸含有ゲルとを、早期の二酸化塩素放出を回避するために使用直前に混合することによって形成する。二酸化塩素放出ゲルは、食品防腐にも用いられている。

二酸化塩素源の調製に、封入法も用いられている。カナダ特許第959238号には、亜塩素酸ナトリウムおよび乳酸をポリビニルアルコールにそれぞれ封入し、それらカプセルと水とを混合して二酸化塩素を生成するという二酸化塩素発生方法が記載されている。

タイス（Tice）らの米国特許第4585482号には、亜塩素酸ナトリウムから二酸化塩素を放出させることのできる酸を生成するように、交互ポリ（ビニルメチルエーテル－無水マレイン酸）またはポリ（乳酸－グリコール酸）を徐々に加水分解することが記載されている。ポリアルコール湿潤剤および水を、ポリ無水物またはポリ酸と共にナイロンコーティング中に封入する。ナイロン壁を通してカプセルに亜塩素酸ナトリウムを拡散させた後、非透過性ポリスチレン層をナイロンカプセルの周囲にコアセルベートさせる。カプセルの反応および適用に、溶媒が必要である。カプセルで表面を覆って、二酸化塩素を放出させることができる。このカプセルは数日間ないし数箇月間にわたって殺菌作用を示すと記載されているが、カプセル調製直後に二酸化塩素放出が開始する。また、カプセル調製に用いるバッチ式方法は多くの化学反応および物理的工程を伴い、それらのうちのいくつかには環境的廃棄問題が伴う。

使用時に二酸化塩素放出を開始するよう容易に活性化し得る複合材料が必要である。特に食品包装、および人間が摂取または接触し得る他の適用には、FDAで承認されている物質のみから成り、そのような物質のみを発生する組成物、または通常安全と見なされる組成物が必要である。

発明の概要

本発明の目的において、次のような条件を挙げることができる：組成物が、細菌、真菌、カビおよびウイルスを減少するのに充分な濃度の二酸化塩素を放出すること；組成物がそのような濃度の二酸化塩素を、活性化後、数箇月間までの期間にわたって放出すること；組成物が、流動性であり、適用前に他の成分と容易に混合し得ること；組成物が、多孔表面を透過し得ること；カビおよび細菌の増殖を促進する温度および湿度上昇に比例して、二酸化塩素放出速度を高めること；並びに組成物が、人間の接触または摂取に承認された物質のみを放出し、比較的安価であること。

本発明は、二酸化塩素を徐放する殺菌粉末であって、亜塩素酸アニオン（以下、クロライトアニオンとも言う。）を含有する粒子、および前記粒子を表面上に有する疎水性コアから成る粉末に関する。疎水性コアは酸放出剤を含有する。粒子および疎水性コアは実質的に水不含有であり、粒子は酸放出剤が加水分解されると二酸化塩素を放出し得る。

本発明の他の態様は、二酸化塩素を徐放する粉末の調製方法であって、クロライトアニオンを含有する粒子を形成し、該粒子の流動床に、酸放出剤を含有する疎水性材料を噴霧して、疎水性材料含有コア、および該コア表面上のクロライトアニオン含有粒子層を有する粉末を形成することを含んで成る方法である。

本発明の他の態様は、表面における細菌、真菌およびウイルス汚染、およびカビ増殖を遅延し、および／または表面を脱臭する方法であって、表面を、水分不存在下には二酸化塩素を放出しない粉末で処理し、処理した表面を水分に曝露して、二酸化塩素を粉末から表面周囲の雰囲気中へ放出させることを含んで成る方法に関する。粉末は酸放出剤含有疎水性コアおよびその表面上のクロライトアニオンを有する。

本発明の他の目的および利点は、以下の詳細な説明から明らかである。

【図面の簡単な説明】

図１は、アミン前駆体の亜塩素酸イミニウムへの変換を説明する図である。

図２は、疎水性相における酸無水物の加水分解、およびヒドロニウムイオンの亜塩素酸イミニウムへの移動による二酸化塩素ガスの放出を説明する。

図3a、3bおよび3cは、二酸化塩素の徐放を提供する多層複合材料の図である。
図４は、種々の粉末組成物からの二酸化塩素放出速度のプロットである。
図５は、層状複合材料からの二酸化塩素放出速度のプロットである。
図６は、雰囲気の温度および湿度に対する二酸化塩素放出速度のプロットである。
図７は、層状複合材料からの二酸化塩素放出速度のプロットである。
図８および９は、雰囲気の温度および湿度に対する二酸化塩素放出速度のプロットである。
図10は、容器からの漏出の関数としての最高二酸化塩素濃度のプロットである。
図11は、時間の関数としての二酸化塩素濃度のプロットである。

好ましい態様の詳細な説明

本発明によると、クロライトアニオンを含有する複合材料を水分に曝露すると、該複合材料から二酸化塩素の徐放が可能であることがわかった。複合材料は、親水性材料および疎水性材料から成る。複合材料は例えば、親水性相および疎水性相から成る分散液、または親水性材料および疎水性材料の機械的組み合わせ（例えば粉末または隣接フィルム）であり得る。粉末は、クロライト含有粒子を包埋する疎水性コアを有する。隣接フィルムは、親水性材料または疎水性材料の個別の層から成る。

複合材料は、通常は親水性材料約5.0～95重量％および疎水性材料約5.0～95重量％、好ましくは親水性材料約15～95重量％および疎水性材料約15～95重量％から成る。複合材料が分散液である場合、どちらの材料が連続相を成していてもよい。連続相が分散液の約15～95重量％を占め、分散相が分散液の約５～85重量％を占め、好ましくは連続相が分散液の約50～95重量％を占め、分散相が分散液の約５～50重量％を占める。

複合材料の疎水性材料は、専ら酸放出剤から成るか、または酸放出剤と希釈剤および／または可塑剤との組み合わせから成っていてよい。大気中の水分によって加水分解され得る酸放出剤のいずれも、本発明の目的のために許容し得る。好ましくは、酸放出剤は親水性材料と反応せず、環境中に浸出または漏出しない。疎水性材料は、酸放出剤約10～100重量％、希釈剤約80重量％まで、および可塑剤約60重量％までから成り、好ましくは酸放出剤約40～100重量％、希釈剤約20～80重量％、および可塑剤約20重量％までから成る。

複合材料の親水性材料は、専らクロライトアニオン源から成るか、またはクロライトアニオン源と他の親水性材料との組み合わせから成っていてよい。親水性材料は、アミン、アミドもしくはアルコールを含有しうるか、またはアミノ、アミドもしくはヒドロキシル部分を有し、高水素結合密度を有する化合物を含有する。クロライトアニオン源は親水性材料中に混和され、クロライトアニオンおよび対イオンの形態で親水性材料の約２～40重量％、好ましくは親水性材料の約８～10重量％を占める。クロライト源が亜塩素酸塩である場合、この塩は、複合材料中の親水性材料がクロライトアニオンおよび対イオンを含有し得るように、親水性材料中で解離する。しかし、親水性材料がアミンで、クロライト源が二酸化塩素ガスである場合は、アミンが酸化させるようにアミンの酸化力が充分低ければ、二酸化塩素がアミンと反応して、その場で亜塩素酸イミニウムを生成する。

疎水性材料中の酸放出剤が吸着水分によって加水分解されると、酸およびヒドロニウムイオンを放出し、これが疎水性材料から、クロライトアニオン含有親水性材料に拡散する。親水性材料中でヒドロニウムイオンがクロライトアニオンと反応すると、二酸化塩素ガスが放出し、これが複合材料から周囲の雰囲気に約６箇月間までの期間にわたって拡散し、処理表面上の細菌、カビ、真菌およびウイルスの増殖を抑制する。

疎水性材料および親水性材料は、複合材料使用前の実質的な二酸化塩素放出を回避するために、実質的に水不含有である。本発明の目的のために、複合材料中の水の量が、疎水性材料から親水性材料へのヒドロニウムイオンの移動通路を提供しないならば、親水性材料、疎水性材料またはその分散液は、実質的に水不含有である。通例、親水性材料および疎水性材料それぞれが、材料間の拡散通路を提供しない約0.1重量％までの水を含有し得る。各材料が水を、好ましくは約1.0×1.0^{-3}重量％未満、より好ましくは約1×10^{-2}ないし1×10^{-3}重量％含有する。実質的でない量の水は、酸放出剤の一部を加水分解して、複合材料内で酸およびヒドロニウムイオンを生成し得る。しかし、そのヒドロニウムイオンは

、その輸送に充分な遊離水が供給されるまでは、親水性材料中に拡散しない。
クロライトアニオンは通例、親水性材料と反応せず、親水性材料中で窒素またはヒドロキシドによる水素結合に取り巻かれている。本発明の複合材料中に組み合わせ得る適当なクロライト源は、アルカリ金属亜塩素酸塩（例えば亜塩素酸ナトリウムまたは亜塩素酸カリウム）、アルカリ土類金属亜塩素酸塩（例えば亜塩素酸カルシウム）、または遷移金属イオンまたはプロトン化第一級、第二級、第三級もしくは第四級アミンの亜塩素酸塩である。多くのクロライト源（例えば亜塩素酸ナトリウム）が約100℃を越える加工温度で安定であり、比較的高温で加工することが可能である。
図１は、亜塩素酸イミニウムを含有する複合材料の調製を説明するものである。このアミン親水性材料は、疎水性酸放出剤（図１には、加水分解されるＰ－Ｏ－Siおよび無水マレイン酸を示す）と接触する。二酸化塩素（ClO_2）が、アミンからの電子の引き抜きにより還元されて、アミニウムラジカルカチオン（図示せず）およびクロライト対イオン（ClO_2^-）を生成する。アミニウムカチオンは、隣接する炭素原子からのプロトン損失、および別の二酸化塩素分子による酸化によって、直ちにイミニウムイオンに変わる。水系における上記反応機構は、ローゼンバット（Rosenbatt）らのJ.Org.Chem.、28、2790（1963）;J.Amer.Chem.Soc.89（５）、1158、1163（1967）に記載されている。
最初のアミンからの電子移動によって生成したクロライトアニオンおよび／またはイミニウムカチオンが親水性分子によって直ちに錯化および安定化されると、二酸化塩素からクロライトへの変換が高まる。製剤によっては、未錯化クロライトアニオンを、後で約60℃を越える温度でイミニウム対イオンとの反応によって消費し得る。クロライトは、クロリドおよびクロレートへの不均化も受ける。pKaの高いアミンは、二酸化塩素とより速く反応し、より有効なプロトン源として作用し、クロライトイオン安定化に要する塩基性pHを維持するので、好ましい。
図２は、水分が複合材料と接触した際の、亜塩素酸イミニウムからの二酸化塩素放出の機構を説明するものである。酸放出剤の加水分解により、ヒドロニウムカチオン（H_3O^+）が生成し、これが亜塩素酸イミニウムと反応して、二酸化塩素ガスを遊離する。この反応の分解生成物は、アミニウムカチオン（図２に



として示す）、カルボキシレート（COO^-、図２に示さず）、およびCl^-である。これらの生成物は、複合材料内に保持される。
場合によっては、複合材料が約60℃を越える温度に曝露されると、亜塩素酸イミニウムが分解し得、二酸化塩素に変換する有効クロライト濃度が低下し得るということがわかった。複合材料からの二酸化塩素放出を最大とするために、複合材料中の親水性材料がアミンの場合、複合材料を表面に適用するまでクロライト源を複合材料中に含まないことができるとわかった。適用後に、複合材料を二酸化塩素ガスに曝露し、それをアミンと反応させてその場で亜塩素酸イミニウムを生成させるか、またはアミンへの溶解によりクロライトアニオンを提供する。次いで、複合材料を水分存在下に活性化して、二酸化塩素を放出する。この方法によると、親水性材料は亜塩素酸イミニウムまたはクロライトアニオンを含有しないので、複合材料を、加工、貯蔵および適用時に亜塩素酸イミニウム分解温度よりも高い温度に曝露することが可能となる。この方法により、複合材料からの二酸化塩素の早期放出をも防止できる。二酸化塩素の供給は、複合材料を二酸化塩素発生器に通すことによって行い得る。
従来の二酸化塩素発生器は、水で飽和された二酸化塩素雰囲気を発生する。本発明の複合材料と接触させる二酸化塩素は、まず水を吸収しない材料（例えば低融点炭化水素ロウ（以下、ワックスとも言う。）またはクロロ炭化水素ワックス）に溶解しなければならない。あるいは、二酸化塩素を乾燥剤で乾燥する。このようにして、二酸化塩素を、湿式工程から複合材料に、複合材料を水に曝露することなく供給する。
アミンがそのままで、または可塑剤の存在下に亜塩素酸イミニウムを生成するために、アミンは電子が豊富で、アミン窒素は局部的に可動でなければならない。二酸化塩素がアミ

ンから電子を引き抜くために、電子吸引基をアミン中心からメチレン基少なくとも２個分、遠ざけるべきである。アミンの窒素中心に関する結合の移動が、アミニウム形成に必要である。アミンがガラス様マトリックス中に固定されていれば、アミン窒素は可動でなく、アミンは亜塩素酸イミニウムに変換できないであろう。ガラス様アミンに可塑剤（例えば低分子量アミド）を少なくとも約10重量％加えて、ガラス転移温度を反応温度より低くすることによって、アミンを軟化して可動性を高めることができる。他の適当な可塑剤は、ポリマー分野でよく知られている。

複合材料からの二酸化塩素放出速度は、親水性材料および疎水性材料の粘度、それら材料の分散性、複合材料の温度、複合材料中の酸放出剤濃度をそれぞれ変化することによって、また、乾燥剤もしくは湿潤剤を複合材料に加えて水分曝露時の複合材料からの二酸化塩素放出を調節することによって、または分散液内で連続もしくは不連続相を形成する親水性材料および疎水性材料の量比を変化することによって、変えることができる。

クロライトアニオンの安定化によって、複合材料からの二酸化塩素放出向上を達成することもできる。亜塩素酸イミニウムは、クロライトアニオンによる求核攻撃に対し不安定である。強塩基（例えば金属アルコキシド）が亜塩素酸イミニウム含有親水性材料中に存在すると、室温におけるクロライトイオン寿命が実質的に延長することがわかった。クロライト対イオンのアルコキシド安定化の機構は、次の通りである：

$$R'_2N{=}CR_2]^+ClO_2^- \xrightarrow{R''ONa} R'_2N{-}CR_2{-}OR'' + NaClO_2$$

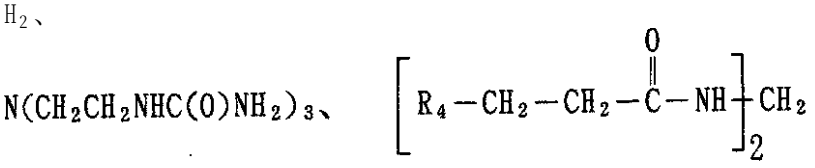
［式中、R'およびＲは選択したアミンの基に相当し、R"はアルキルまたは水素基である。］。水の不存在下に、イミニウムイオンは直ちに分解してα－アミノエーテルおよびより安定な亜塩素酸ナトリウム塩となる。第三級アミンの酸化中に水が存在すれば、不安定なα－アミノアルコールが生成し、これがクロライトアニオンを攻撃し得る（クロライトアニオンが親水性溶媒によって有効に錯化されていない場合）。クロライトイオンの溶媒和後に水を加えることは、それほど悪影響を及ぼさない。

クロライト安定化に使用し得る強塩基は、金属アルコキシド（例えばナトリウム、カリウムまたはカルシウムのメトキシド、エトキシド、プロポキシドまたはブトキシド）、金属酸化物（例えば酸化アルミニウムまたは酸化ナトリウム）、アルコキシドのトリアルキルアンモニウム塩、アルコキシドのアンモニウム塩、アセテート（例えば酢酸ナトリウム）、置換アセテート、または亜塩素酸イミニウムの窒素中心を攻撃する強塩基性反応を起こし得る他の材料を包含する。

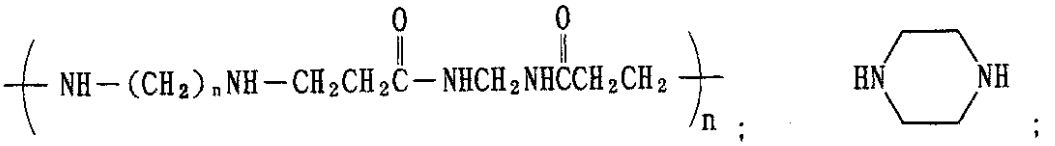
第三級アミン（ジメチルアミノアクリルアミド）、Ｎ－メチルアセトアミドおよび尿素を含有する親水性材料中では、亜塩素酸イミニウムを安定化すると、α－アミノエーテルおよび亜塩素酸塩が生成する。アミンを軟化するために、Ｎ－メチルアセトアミドの代わりに、モノマーまたはオリゴマーアミド置換可塑剤、例えばスクシンアミド、ホルムアミドまたはＮ－メチルホルムアミドを使用し得る。ホルムアミドおよびＮ－メチルホルムアミドは毒性なので、人間の接触を伴う適用においては好ましくない。アミン中心が充分可動ならば、可塑剤を加える必要はない。尿素は、高水素結合密度を有し、酸放出剤と反応しないので、親水性材料の二酸化塩素取り込みおよび放出効率を改善する。高アミド濃度の化合物も、親水性材料の効果を改善するのに使用し得る。複合材料は好ましくは、親水性材料約５～95重量％、および疎水性材料約５～95重量％を含有する。親水性材料は、アミン約５～30重量％、および親水性溶媒約70～95重量％（尿素約35～55重量％、可塑剤約35～55重量％および塩基約10重量％から成る）を含有する。親水性材料に、アミン１モル当たり二酸化塩素約0.5モル以下を加えるべきであることがわかった。そうしなければ、材料の安定性が保障されないことがある。

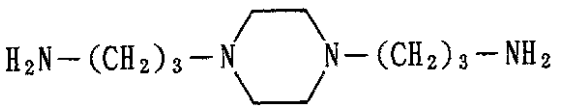
親水性材料として使用する好ましいアミドは、ホルムアミド、アクリルアミド－イソプロピルアクリルアミド、ホルムアミドおよびアクリルアミド－イソプロピルアクリルアミドのコポリマー、並びにアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミドまたはN,N－メチレンビスアクリルアミドおよび第一級アミンまたは第二級アミンのコポリマーを包含する。

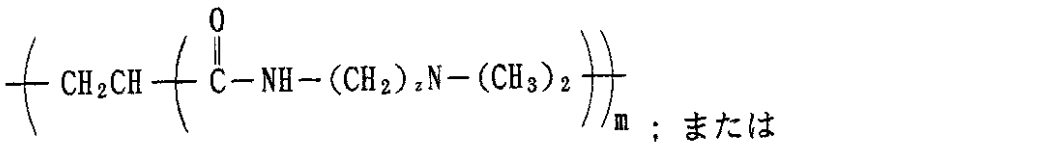
そのようなアミドは、重合性の電子の不足したアルケン（例えばアクリルアミド）と反応しない二酸化塩素に曝露する前のフィルム注型用の有用なビヒクルであり得る。
親水性材料として使用するのに適当なアミンは、第一級アミン、第二級アミンおよび第三級アミン（ペンダント水素結合基を有する）を包含する。二酸化塩素をクロライトに変換するよう電子を供与する電子供与基で置換されたアミンが好ましい。電子吸引基はそのような基において電子密度を高めて、二酸化塩素がアミンから電子を引き抜き難くする。親水性溶媒に溶解した非水素結合ペンダント基を有する第三級アミンも許容し得る。アミンの例は、次のものを包含する：アルカノールアミン；アミノアルカンおよびアルケンビスアクリルアミドのコポリマー；アルキルアミノピリジン；アルケンジアミン；アルキルアミノシクロアルカン；希釈剤に溶解したアルキルアミノ－カルボキシアミドアルカン；下記式で示されるアミン：$R_{3-x}NH_x$、$R_1R_2NCH_2CH_2C(O)NH_2$、可溶化Ｎ$(CH_2CH_2OH)_{3-x}H_x$、$R_3N(NCH_2CH_2C(O)NH_2)_2$、$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$、$R_5R_6N(CH_2)_2NHC(O)NH_2$、

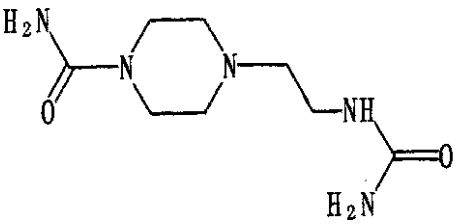


、または

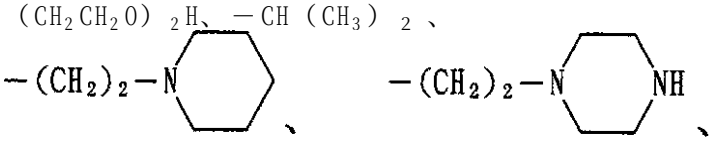






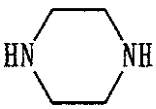
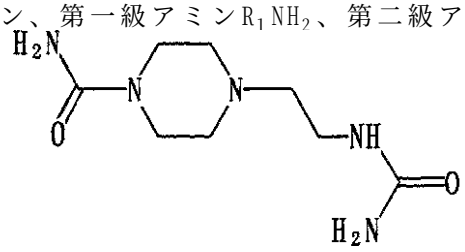


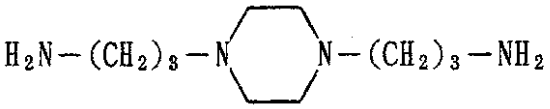
［式中、置換Ｒはそれぞれ、－$(CH_2CH_2O)_yH$、－Ｃ$(CH_3)_2$ $(CH_2)_2OH$、－$(CH_2)_2NH(CH_2CH_2O)_2H$、－$CH(CH_3)_2$、



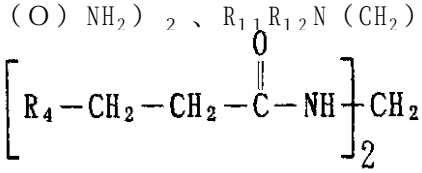
アルキル、シクロアルキル、ベンジル、アクリルアミドまたはピリジルであり；R_1、R_2、R_5およびR_6はアルキルであり；R_3は直鎖状C_6－C_{12}アルキルであり；R_4はシクロアルキルまたはベンジルであり；ｍは１～100であり；ｎは２または３であり；ｘは０、１または２であり；ｙは１または２であり、ｚは１～６である。］。通例、上記化合物は、ホルムアミド、イソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド、または他の従来の可塑剤中で可溶化し得る。
好ましいアミンは、次のものを包含する：モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、

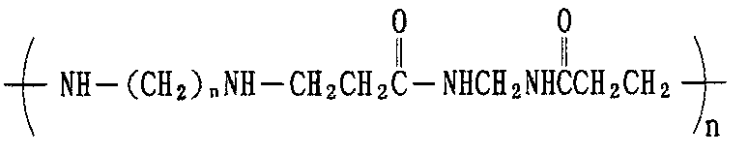
トリエタノールアミン、1,3－ジアミノプロパンまたは1,2－ジアミノエタンおよびN,N－メチレンビスアクリルアミドのコポリマー、４－ジメチルアミノピリジン、テトラメチレンエチレンジアミン、N,N－ジメチルアミノシクロヘキサン、可溶化１－（Ｎ－ジプロピルアミノ）－２－カルボキシアミドエタンまたは１－（Ｎ－ジメチルアミノ）－２－カルボキシアミドエタン、第一級アミンR_1NH_2、第二級アミンR_2R_3NH、Ｎ（CH_2CH_2OH）$_3$、

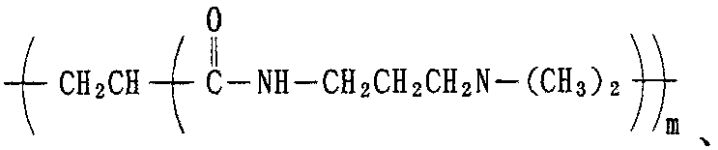

;

;


;

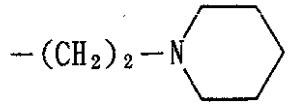
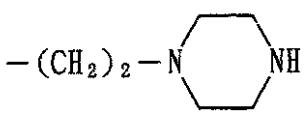
可溶化$NR_5R_6R_7$、（CH_3）$_2NCH_2CH_2N$（CH_3）$_2$、$R_8R_9NCH_2CH_2C$（Ｏ）NH_2、$R_{10}N$（NCH_2CH_2C（Ｏ）NH_2）$_2$、$R_{11}R_{12}N$（CH_2）$_3NHC$（Ｏ）NH_2、Ｎ（CH_2CH_2NHC（Ｏ）NH_2）$_3$、


、


、または


、

［式中、R_1は－$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$、－$C(CH_3)_2CH_2OH$、－$CH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$、－$CH(CH_3)_2$、－CH_2CH_2OH、

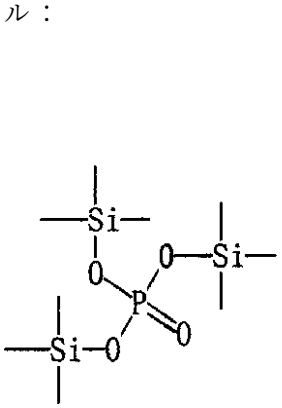

、または

であり；

R_2およびR_3はそれぞれ、ヘキシル、ベンジル、ｎ－プロピル、イソプロピル、シクロヘキシル、アクリルアミドまたは－CH_2CH_2OHであり;R_4はシクロヘキシルまたはベンジルであり;R_5およびR_6はメチルであり;R_7はシクロヘキシルまたは４－ピリジルであり;R_8およびR_9はそれぞれ、メチル、ｎ－プロピルまたはイソプロピルであり;R_{10}はｎ－C_6H_{13}またはｎ－$C_{12}H_{25}$であり;R_{11}およびR_2はそれぞれ、メチル、エチル、ｎ－プロピルまたはイソプロピルであり;mは１～100の整数であり;nは２または３である。］。適当な希釈剤は、ホルムアミドまたはアクリルアミド－イソプロピルアクリルアミドを包含する。アクリルアミドとのマイケル（Michael）反応によってアクリルアミド置換第三級アミンに変換したオ

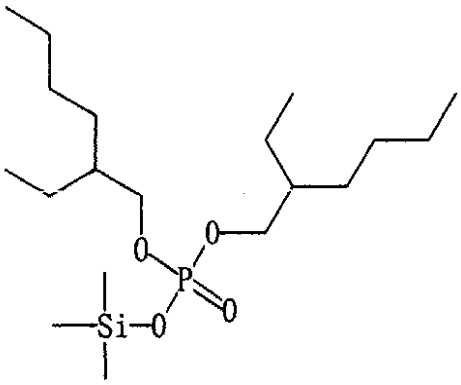
リゴマーまたはポリマー第二級アミンも、そのアミド基が酸放出剤と反応しないので適当である。

親水性材料として、ヒドロキシル化合物、例えばエチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールまたは他のアルコールを使用し得る。しかし、ヒドロキシル化合物を複合材料中に組み合わせると二酸化塩素放出が非常に速く起こり得るので、そのような複合材料の適用は、二酸化塩素速放システムに限定し得る。

適当な酸放出剤は、カルボン酸、エステル、無水物、アシルハライド、リン酸、ホスフェートエステル、トリメチルシリルホスフェートエステル、ジアルキルホスフェート、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸クロリド、およびグリセロール含有エステルのホスホシランを包含する。そのような酸放出剤の例は、次のものを包含する：ポリプロピレン、ポリエチレンもしくはポリスチレンと混合もしくはグラフト重合した無水物もしくはホスフェートエステル、または下記式で示されるトリメチルシリルホスフェートエステル：



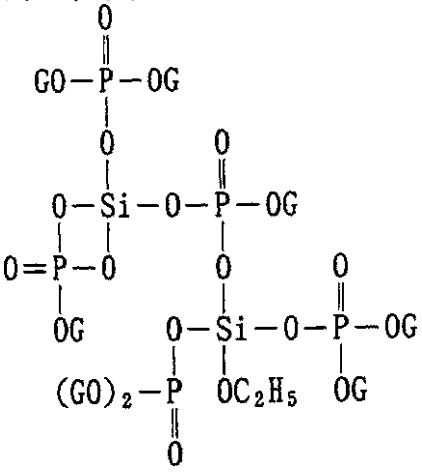
、



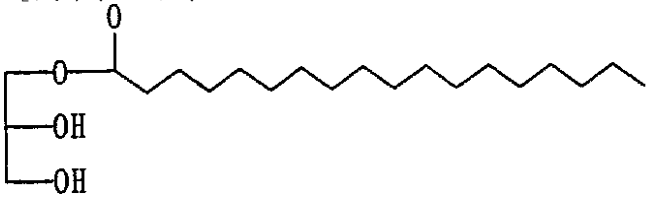
、または

$(CH_3)SiOP(O)(OR_2)$［式中、Ｒは非水素結合基、アルキルまたはアリールである。］。

直鎖状または星状のオリゴマー（例えば脂質壁とＰ－Ｏ－Siコアを有するミセル様分子）、例えばグリセロール含有エステルのホスホシランは、メルト－または溶媒－加工し、要すれば加工後に架橋することにより、フィルム安定性を提供するので、好ましい酸放出剤である。好ましいグリセロール含有エステルのホスホシランはLPOSIとして知られ、下記式で示される：



［式中、Ｇは、



である。］。オリゴマーの例は、脂質末端基にフリーラジカル重合性アルケンまたは同様

の基を有するものである。
酸無水物も好ましい酸放出剤であり、有機酸無水物、混合有機酸無水物、有機酸無水物または混合無機酸無水物のホモポリマー、および有機酸無水物または混合無機酸無水物と二重結合含有モノマーとのコポリマーを包含する。好ましい混合無機酸無水物は、リン－酸素－ケイ素結合を有する。好ましい無水物は、無水マレイン酸、無水メタクリル酸、無水酢酸、無水プロピオン酸または無水コハク酸、およびビニル、スチレンまたはアルケンのコポリマー、例えば無水マレイン酸－スチレンコポリマー、またはオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリスチレン）とのそのグラフト重合物を包含する。酸無水物および乳酸またはグリコール酸のコポリマーは、高い初期二酸化塩素放出速度に続いて、低い放出速度をもたらし得る。
疎水性材料は更に、希釈剤、例えばアタクチックポリプロピレン、炭化水素ワックス、塩素化ワックス、ポリエチレンワックス、低分子量ポリオレフィン、ポリエステル、誘導体化ポリオレフィンコポリマーまたはそれらの混合物を包含し得る。希釈剤は、親水性材料中にも同様に含まれ得る。可塑剤も、親水性材料または疎水性材料中に、当分野で既知のように組み合わせ得る。通例、ホルムアミドおよびイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミドが許容し得る可塑剤である。
酸放出剤の早期の加水分解を抑制するために、水分スカベンジャー、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、シリカゲル、アルミナ、ゼオライトおよび塩化カルシウムを、複合材料に加え得る。従来のフィルム形成添加剤を、必要に応じて疎水性材料または親水性材料に加え得る。そのような添加剤は、架橋剤、難燃剤、乳化剤および相溶化剤を包含する。
本発明の複合材料は、広範な用途に適応するように種々の方法で調製し得る。複合材料は、従来の押出法および噴霧乾燥法によって、押出物（例えばフィルムまたはペレット）、また粉末として調製し得る。複合材料を粉末として調製する場合は、クロライト源を親水性溶媒に溶解し、該溶液を噴霧乾燥器ノズルから押出すことによって、クロライト含有粒子を形成する。溶液を噴霧乾燥粒子に変換したら、粒子をサイクロン分離器に通して、好ましくは直径約５～150μの小粒子を分離し得る。次いで、粒子を乾燥雰囲気中に保存する。クロライト粒子が完成したら、それを流動床に入れる。酸放出剤を含有する疎水性材料を、小直径ノズルを通して流動床の室内に噴霧する。そこで疎水性材料は、流動するクロライト含有粒子と衝突し得る。流動粒子と接触すると、疎水性材料が凝固して、その外表面にクロライト粒子の層を包埋した疎水性コアを形成することにより、二酸化塩素放出粉末が生成する。クロライト粒子は硬い無機材料なので、凝集は少ない。次いで、粒子を乾燥密閉容器に包含し得る。
二酸化塩素放出粉末の調製において、無水粒子、例えば無水硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムまたは水分除去したシリカゲルを流動床に導入して、クロライト粒子および無水粒子の混合物を形成し得る。無水粒子は、大気中の水分によって触媒される二酸化塩素の放出を遅延する。二酸化塩素放出を遅延するために、二酸化塩素放出粉末に無水粒子を後から混合することもできる。
親水性材料および疎水性材料を前記のように複合材料に調製し得るが、クロライト粉末はアルカリ金属またはアルカリ土類金属亜塩素酸塩を含有することが好ましい。疎水性材料は好ましくは、低融点炭化水素ワックス、クロロ炭化水素ワックス、アタクチックポリプロピレン、ポリエチレンワックス、低分子量ポリオレフィン、誘導体化ポリオレフィンコポリマー、またはそれらの混合物を含有する。酸放出ワックス、例えば混合無水物Ｐ－Ｏ－Si結合を形成するようにケイ素アルコキシドと反応したホスホリル化リポグリセロールの炭化水素溶液が、疎水性材料として好ましい。二酸化塩素放出粉末の調製において使用する特に適当な酸放出ワックスは、LPOSIである。
酸放出ワックスを、約10～1000cPの粘度で、直径約１～10milのノズルから押出すと、直径約５～400μの溶融ワックスの細かいスプレーが形成される。
粉末状複合材料の調製に加えて、本発明の複合材料は、フィルム注型または他の適用法を可能にするように溶媒中で調製することができる。そのような複合材料は、よく知られた

ホットメルト、浸漬被覆、噴霧被覆、カーテン被覆、乾燥ワックス、湿潤ワックスおよび積層法を用いて、フィルムとして適用し得る。

複合材料を、図3bに示すように微細に分散した疎水性材料および親水性材料から成る層12として、または図3aに示すように分離した疎水性層16および親水性層18を含んで成る多層複合材料14として提供してもよい。親水性層および疎水性層は、図3aに示すように、基材20上に親水性層を注型し、次いで親水性層上に疎水性層を注型することによって適用し得る。多層複合材料または単一層は、水分で活性化された多層複合材料からの二酸化塩素放出を調節するために、親水性材料または疎水性材料への水分浸入速度を調節するように、水分調節層22と組み合わせて適用し得る。

二酸化塩素を調節的に発生するために、酸放出剤を含有する疎水性層への水の浸入を制限すること、およびヒドロニウムイオン放出層とクロライト含有親水性層との接触表面積を調節することが有用である。このような調節的放出は、図3cに示すように、疎水性材料16および親水性材料18を分離した層として注型し、該材料間のヒドロニウムイオン輸送を調節する中間境界層24を設けることによって達成し得る。

本発明の層状複合材料は、ある表面において大気中の水分の存在下に、二酸化塩素が該表面に吸収されて細菌または他の汚染微生物を死滅させるのに要する時間にわたって、所望の二酸化塩素放出速度（モル／秒/cm^2フィルム）を維持することが意図される。しかし、容器または曝露表面からの漏出は、二酸化塩素の雰囲気中への拡散の故に、表面における二酸化塩素濃度を低下する。選択した時間にわたるフィルムから放出される二酸化塩素の濃度は、特定の漏出速度および表面における吸収速度に対して計算し得る。すなわち、漏出速度を測定した後に、所望の徐放時間にわたって漏出を補うのに充分な速度で反応する充分多量のクロライトを含有するように、複合材料を調製する。

すなわち、容器内での調節的放出および殺菌作用に適当な二酸化塩素放出複合材料の設計に際しては、次のようないくつかの条件を考慮しなければならない：調節的放出フィルムからの二酸化塩素生成速度；容器内の相（例えば気、液および固相）の間の、可逆的（吸収）または不可逆的（反応）な二酸化塩素の分配；および容器からのガス漏出速度。そのような複合材料の設計は、実施例15において説明する。

本発明の好ましい徐放システムは、細菌、ウイルスもしくは真菌汚染の疑いのある時、または特定微生物の通常のインキュベーション時間に合わせて、一連の周期的パルス放出を行うことによって、クロライト貯留を維持する。特定の適用に合わせて、雰囲気中への二酸化塩素漏出速度に対して所望の殺菌濃度を必要な時間にわたって維持するように、システム設計を調整し得る。

通常の調節的放出性多層複合材料は、複合材料用の前記疎水性層Ａおよび親水性層Ｂの、厚さ約5milの水膨潤性フィルムＡおよびＢを含んで成る。疎水性層Ａは、酸放出剤、例えば無水物および無水物の加水分解により生じるヒドロニウムイオンを含有する。親水性層Ｂは、例えば亜塩素酸ナトリウムまたは他のクロライト源を親水性溶媒に溶解することによって提供されるクロライトアニオンを含有する。疎水性層と親水性層は、厚さｌ（通例約5mil）および拡散定数Ｄを有する水膨潤性中間層Ｃによって隔てられている。層ＡおよびＢによって中間層Ｃの境界に適用される有効イオン濃度は、層Ｃの水輸送性によって大きく変化する。

二酸化塩素は疎水性マトリックスおよび水素結合マトリックスのいずれにも同様によく拡散し得るので、中間層Ｃは広範な材料から成っていてよい。そのような材料は、ポリアイオノマー、例えばプロトン化および中和、スルホン化、またはホスホリル化したオリゴ－またはポリ－アルケン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アルキルアクリレートおよびそれらのコポリマー）を包含する。脂質置換ポリヒドロキシアルコールホスフェートおよびホスホシリケート、並びにそれらとアルケンポリマーおよびオリゴマーとの混合物も好ましい。水によって触媒される二酸化塩素への反応を遅延するために、微細な無水塩または乾燥剤をいずれの層に加えてもよい。

複合材料中の層配列が式:C（ACB）nC［式中、ｎは所望のパルス数である。］で示される多層複合材料構造は、高濃度の二酸化塩素を数週間または数箇月間にわたって周期的にパ

ルス放出することがわかった。そのようなパルス放出は、ウイルス、カビ、真菌および細菌の増殖、インキュベーションおよび汚染に合わせて調整することができる。二酸化塩素のサイクル時間およびピーク濃度は、層Ａ、ＢおよびＣの層の厚さ、クロライトおよび無水物の量、並びに水およびイオンの透過性によって調節し得る。各層（ACB）$_1$に水蒸気およびヒドロニウムイオンが順次浸透するにつれ、パルス放出が起こる。CDC型の構造を形成することもできる。ここではＤはＡおよびＢの混合物またはエマルジョンであり、相サイズは約0.2～100μである。CDC複合材料の構成材料は、Ｃ（ACB）nC複合材料のものと同じであってよい。更に、前記のようなパルス放出を提供するために多層複合材料Ｃ（DCD）nCを形成し得る。

約１～200日間にわたる二酸化塩素のパルス放出は、厚さ5milのフィルムＡ、ＢおよびＣの場合、酸放出剤含有疎水性層Ａと、クロライトアニオン含有親水性層Ｂとを、変化するヒドロニウムイオン輸送速度を支持し得る中間層Ｃで隔てることによって達成し得る。

多層フィルムのパルス放出性は、実施例16に説明するように計算し得る。

本発明の複合材料の用途は広い。水分への曝露が起こり得る多くの環境において、複合材料を使用し得る。複合材料は、水分の不存在下には二酸化塩素を放出しない複合材料で表面を処理し、処理した表面を水分に曝露して二酸化塩素を複合材料から材料周囲の雰囲気中に放出させることによって、材料表面におけるカビ、真菌、ウイルスおよび細菌の増殖を抑制するため、および／または材料を脱臭するために使用し得る。処理表面は通例、容器の一部、または容器内に配置する基材の一部である。

容器内で生じる殺菌雰囲気は、細菌汚染またはカビ増殖に対して、食品、例えばブルーベリー、ラズベリー、イチゴ、および他の製品、牛挽肉パテ、鶏フィレ、および他の肉、強化食品、ペットフード、乾燥食品、穀類、穀粒、またはあらゆる多くの食品を保存するために利用し得る。固形石鹸、洗濯洗剤、保管書類、衣類、塗料および種子を、カビ増殖から保護し得る。医療器具、装置および用品並びに使捨てまたは非使捨ての個人ケア用品を滅菌して、微生物汚染を防止することができる。医療および生物学的廃棄物を滅菌して、廃棄物中の微生物を殺すこともできる。運動靴、使捨て履物、および廃物の臭気も、それらを処理容器に入れることによって軽減することができる。

従来の容器、例えばペーパーボードもしくはコンテナボード箱、波形、不織、プラスチックまたはポリマーの積層容器、セルロース、プラスチックもしくは紙の袋、種子包み、またはゴミ箱を使用し得る。

処理表面は、再使用可能または使捨てのマットまたはシート、例えば歯科トレーカバー、外科トレーカバー、シャワーマット、不織包帯材料、肉切りボード、引き出しもしくは棚のライナー、運動具袋またはジムロッカーのインサート、食品包装材、ハンバーガーパテ分離用ペーパーシート、肉包装トレー、静脈内バッグの包装に使用するオーバーポーチ、生果物セパレーターもしくはボックスライナー、家禽肉、獣肉、海産物もしくは農産物用の吸収材パッド、または襁褓に使用する吸収材層であり得る。そのようなマットまたはシートは通例、紙、セルロール、ポリマー、織布または不織材料から製造したものである。

種子を貯蔵中にカビおよび真菌から保護し、種子を蒔いた時に真菌増殖から保護するために、種子表面をコーティングするためにも、前記方法を用いることができる。そのコーティングは、水分によって活性化されると、種子周辺の土壌中に二酸化塩素の微小雰囲気を形成し、通常種子の発芽を妨害し得る真菌増殖を抑制する。このコーティングは、種子の発芽には影響しない。貯蔵中の種子は、保護のために物理的にコーティングする必要はなく、活性材料を、包み、「ティーバッグ」または容器コーティングとして内蔵する密閉容器に入れることができる。複合材料を含浸させた紙は、種子の保護に充分な二酸化塩素を発生する。どのような種子もコーティングによって保護することができるが、食用種子、例えばトウモロコシ粒、ヒマワリ種子または大豆をコーティングしたものも、人間が消費するのに依然適当である。すなわち、コーティングした種子は、栽培または人間による消費に提供し得る。

表面を本発明のいずれの複合材料で処理するのにも、当分野でよく知られた従来のコーティング、押出、積層および含浸法によって行い得る。

本発明の他の態様は、ある表面において真菌、細菌またはカビの増殖を抑制し、および／または表面を脱臭する方法であって、該表面を、水分不存在下には二酸化塩素を放出しない複合材料で処理し、該処理表面を水分に曝露して、二酸化塩素を複合材料から表面周囲の雰囲気中に放出させることによる方法である。

好ましい用途は、水中および他の真菌を防ぐためのフットパウダーを包含する。この粉末は、足の表面に直接適用するか、または靴中敷に組み合わせ得る。複合材料を、靴中敷の布カバーとフォームパッドの間に適用し、フォームパッド内に含浸させ、またはシューカウンターもしくはアッパーライニングに含浸もしくはコーティングし得る。靴内の水分によって発生した二酸化塩素は、複合材料から雰囲気中に拡散して、真菌を殺菌し、靴を脱臭する。粉末を、従来の成分、例えばタルク、コーンスターチ、香料、硝酸ミコナゾール、トルナステートシリカ、ホウ酸、アルミニウムクロロハイドレート、サリチル酸およびセルロースと混合し得る。粉末を他の成分と混合して、バスパウダー、またはサポーターによる痒みの処置用パウダーに使用してもよい。

粉末をカーペットに適用して、カーペットを脱臭することもできる。粉末状のカーペット脱臭剤またはクリーナーに通常含まれる成分を、本発明の粉末と混合し得る。複合材料を、踏むと壊れて水分で活性化されるマイクロカプセルに調製してもよい。そのようなマイクロカプセルは、床、シャワーもしくはバスマットに含浸させるか、またはカーペット脱臭に使用し得る。

複合材料の他の用途は、自己滅菌包装の提供である。これは、医療産業において特に有用である。複合材料を、疎水性材料または親水性材料の分離した層として、チューブ、コネクター、フィットメントまたは他の成分の個別の構成部分にコーティングし、それら成分を押し合わせて活性化する。例えば静脈内バッグに使用するチューブフィットメントの処理において、１個のチューブフィットメントの表面を、酸放出剤含有疎水性フィルムでコーティングし、他の１個のチューブフィットメントを、クロライト含有親水性フィルムでコーティングし、フィットメントの処理表面を水分存在下に連結して、処理表面から材料周囲の雰囲気中への二酸化塩素放出を開始し得る。移植用カテーテル、針、腹膜内透析、経皮デバイス、経皮アクセス、結腸造瘻バッグおよび他の医療装置のフィットメントも、上記方法で処理し得る。更に、包装のクロージャーをそのように処理して、医療装置、器具および用品の自己滅菌包装を提供することができる。

本発明の複合材料が、肉表面の細菌を殺菌することは予想されていた。しかし、牛挽肉パテに浸透することは、予想外であった。複合材料で処理した紙から発生する二酸化塩素は、パテの厚さにわたって有効に浸透し、肉加工時の汚染に由来する大腸菌およびサルモネラ菌のような細菌を殺菌することがわかった。汚染肉中の大腸菌0157:H7は、死亡および重症をもたらし、調理、発酵および乾燥に対する耐性が特に大きいようである。商業的な肉パテ製造の通常の作業においては、肉を挽き、押出し、パテを形成し、それを、パテどうしの付着を防ぐためにコーティングしたペーパーシートで分離する。包装後、この挽き肉を冷蔵する間、二酸化塩素に曝露して殺菌および細菌増殖防止することができる。

以下の実施例は、本発明の好ましい態様および利用を説明するもので、請求の範囲の記載の他に本発明を制限することを意図するものではない。

実施例１

33重量％ホルムアミド、33重量％アクリルアミド、および33重量％イソプロピルアクリルアミドから成るアミド混合物中の７重量％亜塩素酸ナトリウム溶液を含有する親水性物質を製造した。次に、エチルベンゼン可塑剤中に33モル％無水マレイン酸および66モル％スチレンから成る40％コポリマー溶液を含有する疎水性物質を製造した。疎水性物質は親水性物質と混合すると、渦を形成した。２つの分散物質から得られる白色混合物が、室温において、５分以内に、添加水の不存在下に、二酸化塩素の持続放出（徐放性放出）を開始した。分散液中の水の界面相拡散によって、無水物の加水分解が開始した。加水分解の間に形成されるヒドロニウムイオンがクロライトアニオンと反応して二酸化塩素を放出した。放出速度は、混合物を０℃に冷やすかまたは物質の粘度を増加することによって、遅くすることができた。

実施例２

メタノール中10重量％溶液としての少量の酢酸の存在下に、ジ（ｎ－プロピル）アミン0.2モルとアクリルアミド0.1モルとを反応させることによって、１－（Ｎ－ジプロピルアミノ）－２－カルボキシアミドエタン（DPACAE）を製造した。反応を70℃で３時間行なった。過剰アミンの真空蒸留およびペンタン存在下の結晶化の後、融点以上での長期加熱によってアミンを失いアクリルアミドを形成する傾向のある白色低融点固形物を得た（T_m＝60℃）。

ジメチルアミン0.2モル（40重量％水溶液として）とアクリルアミド0.1モル（10重量％メタノール溶液として）とを反応させることによって、１－（Ｎ－ジメチルアミノ）－２－カルボキシアミドエタン（DMACAE）を製造した。反応を室温で１時間行った。過剰アミン、メタノールおよび水の真空蒸留の後、DMACAEを塩化メチレンに取り、硫酸マグネシウムで乾燥し、低融点（T_m＝45℃）吸湿性固体として単離した。

DPACAEおよびDMACAEが両方ともゆっくりと結晶化し、従って、室温において液体状態で検査することができた。どちらの純粋液も亜塩素酸イミニウムを形成しなかった。しかし、ホルムアミドまたはアクリルアミド－イソプロピルアクリルアミド中10－30重量％溶液は、二酸化塩素に暴露した時に亜塩素酸イミニウムを形成した。

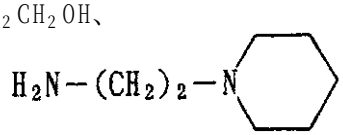
実施例３

ペンタン中二酸化塩素の$6.0x10^{-5}$モル溶液の必要量を、純粋形態（そのままの形態またはニート（neat）形態）またはホルムアミドもしくはイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミドメルトに10～30重量％に溶解したアミン約$3.0x10^{-4}$モルの上に重ねることによって、アミン－二酸化塩素反応を調べた。ペンタン存在下、氷冷水中で渦攪拌しながら、理論量の亜塩素酸ナトリウムと少量の水中の過硫酸カリウムとを反応させることによって、二酸化塩素－ペンタン溶液を調製した。次に、上澄みペンタン層を除去し、密封容器中硫酸マグネシウム上で乾燥のまま維持した。

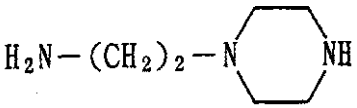
反応生成物の酸性化、および希HCLに暴露後のUV/Vis分光分析法による二酸化塩素の臭いおよび色の観察によって、亜塩素酸塩の形成を検出した。IRスペクトルの観察によって、亜塩素酸塩の存在がさらに証明される場合もあった。$830cm^{-1}$における亜塩素酸塩の特徴的なIR吸光が、その存在を証明した。

下記の純粋第一級アミンが、二酸化塩素に暴露したときに亜塩素酸塩を形成した：

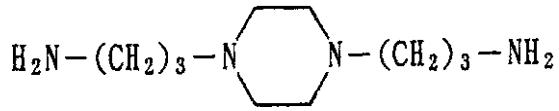
$H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$、$H_2NC(CH_3)_2CH_2OH$、$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$、$H_2NCH(CH_3)_2$、$H_2NCH_2CH_2OH$、



、

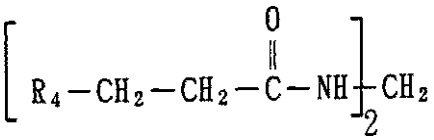


および、

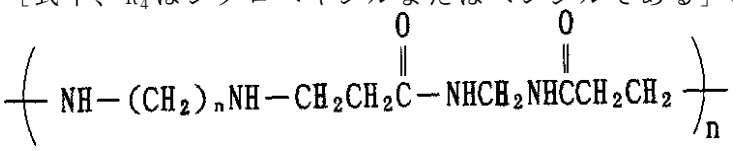


式R_2R_3NH（式中、R_2およびR_3はそれぞれ独立して、ヘキシル、ベンジル、ｎ－プロピル、イソプロピル、シクロヘキシル、アクリルアミド、または$－CH_2CH_2OH$である）で示される純粋第二級アミンによっても亜塩素酸塩が形成された。これらのアミンは、アミンがホルムアミド溶媒中にある場合にも、亜塩素酸塩を形成した。

下記第二級アミンは、ホルムアミドまたはイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド可塑化されたときに亜塩素酸塩を形成した：



［式中、R_4はシクロヘキシルまたはベンジルである］、および



［式中、ｎは２または３である］。

イソプロピルアクリルアミド－アクリルアミドおよびアミンはまた予備重合され、約0.01％アゾビスイソブチロニトリル開始剤の存在下に60～70℃に加熱することによってフィルムを形成したが、フィルム温度がガラス転移温度を越える限りは亜塩素酸塩を形成した。式$R_8R_9NCH_2CH_2C(O)NH_2$［式中、R_8はメチル、R_9はｎ－プロピルである］で示される水素結合アミンは、ホルムアミドまたはイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド溶媒中にある場合に、亜塩素酸塩を生じた。しかし、R_8およびR_9がイソプロピル基であるとき、純粋アミンは亜塩素酸塩を生じなかった。式Ｎ$(CH_2CH_2OH)_3$で示される純粋水素結合アミンは、亜塩素酸塩を生じ、アミンがホルムアミドまたはイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド溶媒中にある場合にも亜塩素酸塩を生じた。

水素結合が必要であるかどうかを判断するために、ミカエル添加法（Michael addition process）を用いて、生成物のアミン部分が水素結合を有さず、ニトリル部分が非常に極性であるような２－プロペンニトリルおよび$(i-C_3H_7)NHCH_2C_6H_5$の反応生成物を得た。純粋アミンまたはホルムアミドに溶媒和したアミンが、二酸化塩素に暴露されたとき、安定な亜塩素酸塩を発生させるのに充分な極性ではなかった。ニトリル基は、亜塩素酸塩がアミンを逆攻撃して二酸化塩素に再変換できないような形態に亜塩素酸塩を分解するようなホルムアミドをブロックする。従って、無極性雰囲気下のアミンは二酸化塩素と反応するが、そのような雰囲気下においては、クロライトイオンが不安定であることが判明した。

式$NR_5R_6R_7$［式中、R_5およびR_6はメチルであり、R_7はシクロヘキシルまたは４－ピリジルである］で示される非水素結合第三級アミンは、ホルムアミドまたはイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド中に可溶化され、安定な亜塩素酸塩を形成した。R_5がベンジル、R_6がシクロヘキシル、R_7がドデシルであるか、またはR_5、R_6およびR_7がｎ－ブチルまたはエチル基であるアミンは、ホルムアミドに不溶性であり、亜塩素酸塩を形成することができなかった。$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$はホルムアミドに可溶性であり、亜塩素酸塩を生じたが、溶媒によって可溶化されたけれどもイソプロピルアクリルアミド－アクリルアミド中では亜塩素酸塩を生じなかった；純粋またはアセトニトリル中のアミンは亜塩素酸塩を生じなかった。

従って、親水性物質によって溶媒和されるか、またはヒドロキシル、アミド、第一級アミンまたは第二級アミン置換基のような水素結合基によって置換された充分に高いpK_aの窒素を有するアミンが、二酸化塩素との反応によって亜塩素酸塩を形成することが見い出だされた。

アミンを種々の溶媒に溶解して上述のようなアミン－二酸化塩素反応を繰り返して、反応効率に対する溶媒の影響を調べた。全ての二酸化塩素を水に放出した。メタノール、アセトニトリル、メトキシエタノール、エタノール、またはエトキシエタノールに放出したよりも多くの二酸化塩素を、グリセリンまたはエチレングリコールに放出した。トルエンまたはベンゼン中の希釈溶液としての疎水性物質中に、懸濁または溶解し、二酸化塩素に暴露した亜塩素酸塩は、二酸化塩素と反応したが、酸性化したときに少量の二酸化塩素を放出しただけであった。エタノールのような、これらの溶媒の多くは、亜塩素酸イミニウムを強塩基で安定化してクロライトカウンターイオン（対イオンとも言う）を保持しなければ、長期保存の間にクロライトカウンターイオンを保持しない。

実施例４

$(CH_3)_2NCH_2CH_2C(O)NH_2$、$(n-C_3H_7)_2NCH_2CH_2C(O)NH_2$、および$(i-C_3H_7)_2NCH_2CH_2C(O)NH_2$のような短い無極性基でモノ置換されたアミンは、ホルムアミド中で安定な亜塩素酸塩を形成した。短い無極性基で置換されたアミン、即ち$(CH_3)_2NCH_2CH_2C(O)NH(i-C_3H_7)$、$(n-C_3H_7)NCH_2CH_2C(O)NH(i-C_3H_7)$および$i-C_3H_7N(CH_2CH_2C(O)NH_2)_2$は、安定な亜塩素酸塩を形成しなかった。しかし、$n-C_6H_{13}N(CH_2CH_2C(O)NH_2)_2$および$n-C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2C(O)NH_2)_2$のような、６またはそれ以上の線状アルカン長さを有するアミンは、ホルムアミド中で安定な亜塩素酸塩を形成した。一旦無極性鎖長がある長さに到達すると、連続親水領域に囲まれた不連続疎水領域での、ミクロ相（microphase）のミセルへの分離が起こることが可能である。このようにして、不安定化無極性相が反応雰囲気から除去した。

実施例５

下記ポリマーを合成し、NMR法を用いて特性を調べ、物理的特性および二酸化塩素の取り込み（および放出）性能を評価した：

$[-CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_3)-]_n$

$[-OCH_2CH(CH_2N(CH_3)_2)-]_n$

$[-CH_2CH(OCH_2CH_2N(CH_3)_2)-]_n$

$[-CH_2CH(C(O)N(H)CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2)-]_n$

これらのポリマーのうち、最後のポリマーは、側基を有する最も柔軟なアミンを有し、ホルムアミド中における最も効率的な二酸化塩素の取り込みおよび放出を示し、これはインチェイン（in−chain）アミンで示されるよりも実質的な向上である。このポリマーは溶融ウレアにおいても可溶性であった。

実施例６

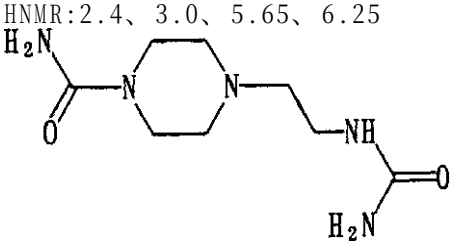
J.March,「Advances in Organic Chemistry:Reaction Mechanisms and Structure」,4th Ed.,John Wiley,N.Y.,p.903（1992）に記載のように、対応する第一級または第二級アミン、シアン酸ナトリウムおよび塩酸から、Ｎ−アミド結合および第三級アミン中心を有する下記化合物を純粋形態で合成した。

$Me_2N(CH_2)_3NHC(O)NH_2$

HNMR:1.5、2.1、2.2、2.95、5.5、6.2

$N(CH_2CH_2NHC(O)NH_2)_3$

HNMR:2.4、3.0、5.65、6.25



NHMR:2.35、3.2、5.6、6.05　ppm

これらの各化合物が二酸化塩素と反応し、後にホルムアミド中で酸性化によって二酸化塩素を放出し、それらの第一級または第二級アミンのＮ−アミド置換を有する第三級アミン化合物が、適切な親水性溶媒に溶解したときに二酸化塩素を錯体化することができることを示す。ホルムアミドへのウレア添加が明らかに、取り込みおよび放出効率を向上させた。

実施例７

第三級アミンジメチルアミノアクリルアミド（DMAA）最大50重量％を、ウレア50重量％およびｎ−メチルアセトアミド（NMA）50重量％溶媒を含有する親水性溶媒に50℃で加え、室温に素早く冷やした。この溶液は、室温で無期限に単一相を維持した。ウレア33重量％、NMA33重量％および酢酸ナトリウム33重量％を含有する溶媒、ウレア35重量％、NMA55重量％およびナトリウムメトキシド10重量％を含有する溶媒、ウレア70重量％および酢酸ナトリウム30重量％を含有する溶媒へのDMAA20重量％の添加に関して、同様の挙動が認めら

れた。
前記混合物をペンタン中の二酸化塩素溶液に暴露し、反応が実質的に遅くなる前に、２つの各アミン基に対して１つの二酸化塩素を素早く取り込む（１分）のが観察された。親水性物質の最終pHは、塩基側のままであった。僅かな曇りが、50重量％ウレア/50重量％NMA－DMAA混合物、および33重量％ウレア/33重量％NMA/33重量％酢酸ナトリウム－DMAA混合物に見られたが、DMAA－35重量％ウレア/55重量％NMA/10重量％ナトリウムメトキシド混合物は澄明のままであった。
0.1N HCl（pH＜５）で酸性化すると、亜塩素酸塩の形成から最大30分で、３つの全ての混合物から二酸化塩素の完全な放出が観察された。二酸化塩素の既知量を含有する溶液の色を参照することによって、二酸化塩素の放出を評価した。この後、異なる挙動が観察された。例えば、２時間後、50重量％ウレア/50重量％NMA－DMAA混合物は、二酸化塩素を放出しなかった。33重量％ウレア/33重量％NMA/33重量％酢酸ナトリウムは、２時間後、室温において、完全に二酸化塩素を放出した。しかし、二酸化塩素の３分の１のみが24時間後５℃において放出され、さらに24時間後、室温において二酸化塩素が生じなかった。
35重量％ウレア/55重量％MNA/10重量％ナトリウムメトキシドは、５℃で３日間の保存後に完全な放出が認められたという点で、最も安定した塩素酸塩安定性を示した。室温で24時間後にも、完全な放出が認められた。強無機塩基の存在が、ウレアに基づく溶媒中の塩素酸塩の安定性を大きく向上させる。
20重量％DMAA－35重量％ウレア/55重量％NMA/10重量％ナトリウムメトキシドメルトを、60℃で、最大１時間、300MHzプロトンNMRで調査して、DMAA分解が起こるかどうかを調べた。毒性の観点から、DMAAの第二級アミンおよび毒性アクリルアミドへの分解は非常に望ましくない。
１時間の加熱期間中、分解が観察されなかった。アクリルアミドアルケン共鳴が６～4ppmであると予想されたが、全く見られなかった。ウレアのいくらかの重合が、６～7ppmにおけるシャープなウレアバンド下の幅の広いバンドによって示された。DMAAがウレアに基づく溶媒に混合された温度50℃よりもかなり高い温度120℃で２時間加熱後に得られたNMRは、線幅の増加および８～6ppmのウレア共鳴における複雑さから示されるようなウレアの広範囲な重合を示した。しかし、アルケンアクリルアミド共鳴は見られなかった。従って、20重量％DMAA－35重量％ウレア/55重量％NMA/10重量％ナトリウムメトキシド系は、毒性アルケン生成物を生じなかった。
溶媒の不十分な乾燥による亜塩素酸塩の安定性の変化を防止するために、注意深く乾燥したウレア40重量％（減圧乾燥:80℃、18時間、0.1トル）、およびNMA60重量％（CaO一夜還流および蒸留）を混合し、120℃で18時間加熱した。必要量の清浄ナトリウム金属をアルコールと反応させ、生成物をジエチルエーテルで洗って単離することによって、アルコキシドを初めに乾燥粉末として単離した。全ての混合を、乾燥窒素雰囲気下に行った。ウレア/NMA混合物の予備乾燥は、室温において少なくとも１週間の亜塩素酸イミニウム塩の室温安定性を結果として生じた。
次に、所望量のアルコキシドを、最少加熱によってウレア/NMA溶媒に、続いてDMAAに溶解して、室温において澄明な粘稠液体を形成した。いくつかのウレア/NMA/DMMA/ナトリウムアルコキシド親水性物質複合物の二酸化塩素取り込みおよび放出の結果が表１に示されている。放出特性は、優れている（９）～悪い（１）の相対尺度に基づく。

表１

ナトリウムアルコキシド[a]	%アルコキシド	%アミン[b]	当量ClO_2[c]	日数0	日数1	日数2	日数3	日数4	日数5	日数6	日数7
----	0	30-50	0.5	9	0	0	0	0	0	0	0
C	7	20	0.5	9	4	0	0	0	0	0	0
C1[d]	15	20	0.5	9	4	0	0	0	0	0	0
C2	23	20	0.5	9	8	7	7	7	6	6	5
C2	30	22	0.75	3	2	1	1	1	1	1	1
i-C3	20	20	0.5	9	8	7	6	5	5	3	3
i-C3	31	27	0.5	9	9	8	8	7	7	6	5
t-C4	16	30	0.5	9	8	7	4	4	2	2	1
t-C4	30	23	0.5	9	9	8	8	7	7	6	6
$NaClO_2$	7	----	----	9	9	9	9	9	9	9	9

[a] メチルおよびｔ－ブチルアルコキシドは市販の製品である。
[b] 最終複合物ではなく、その段階で混合物中に既に存在する物質に基づくパーセンテージ。
[c] アミンに基づく。
[d] これらの実験は、ウレアおよびＮＭＡの予備乾燥をせずに行った。

アルコキシドの存在は、亜塩素酸イミニウムの長期安定性を促進する。しかし、アミン１モルについて0.5モルより多い二酸化塩素の添加は、亜塩素酸イミニウムの安定性を実質的に減少させた。

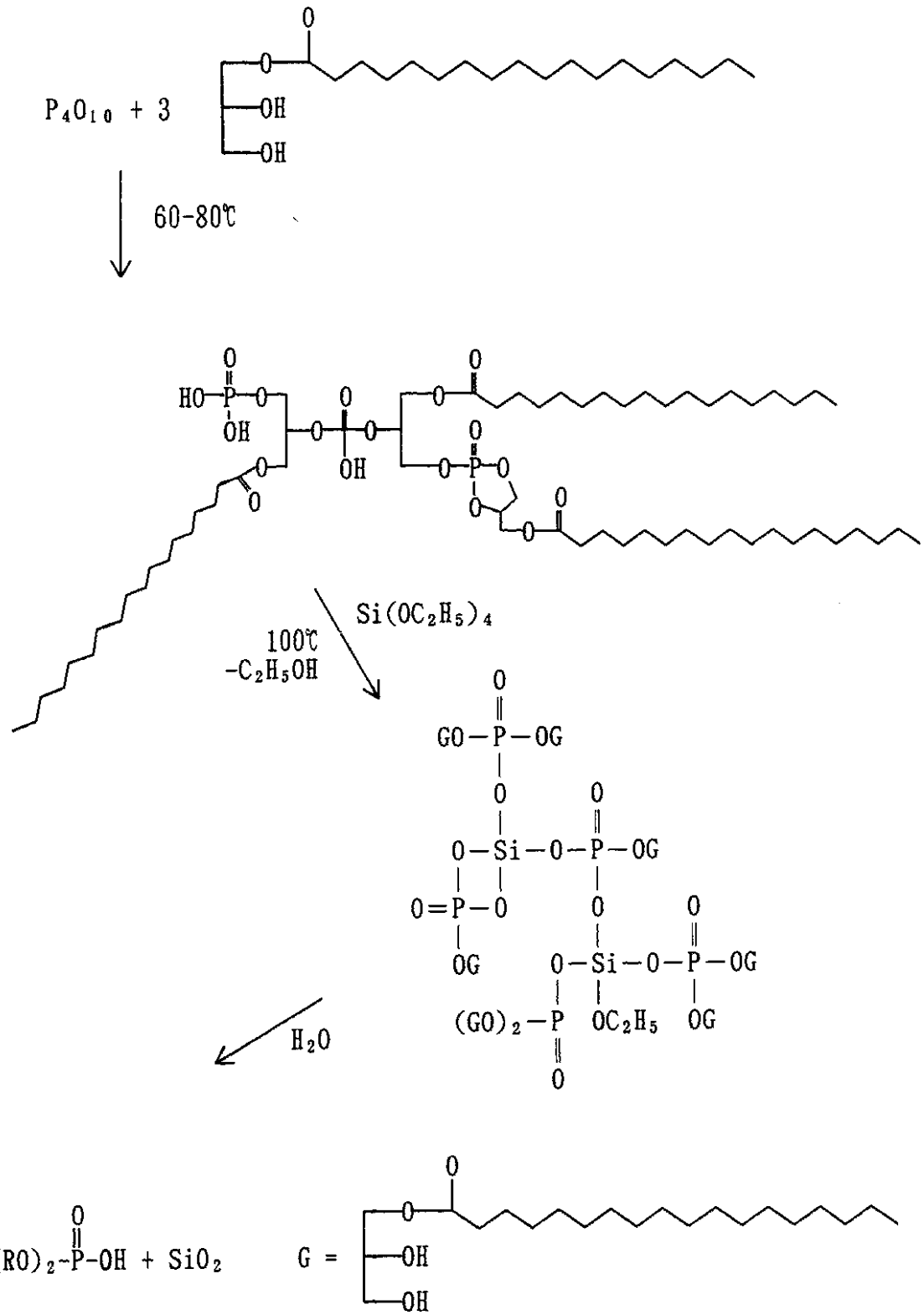
乾燥した暗い条件下での３週間の保存後、相の酸性化時に二酸化塩素の少なくとも60%が放出されたという点で、ナトリウムエトキシド23%、ナトリウムイソプロポキシド31%またはナトリウムｔ－ブトキシド30%を含有する相に関して、優れた長期安定性が室温において見い出された。１週間後に二酸化塩素の放出において変化が見られなかったので、こ

れらの相が一週間後に無期限に安定であると考えられた。

実施例８

疎水性酸放出ワックスを製造するために、炭化水素ワックス（T_m＝60℃）またはアタクチックポリプロピレン（APP）を初めに、窒素下、70℃において、攪拌しつつ溶融した。当量のグリセロールモノステアレートまたはグリセロールジステアレートを次に、溶融ワックスまたはAPPに溶解した。３当量のグリセロール化合物ヒドロキシル官能基に対し２当量（燐に基づく）の粉末五酸化燐を、凝集を避けるためにゆっくりメルトに加えた。メルトを80℃でさらに２時間攪拌後、１当量のテトラエチルオルトシリケートを加え、エタノールの即時発生が認められた。攪拌をさらに４時間継続する一方、温度をゆっくりと100℃に上げ、エタノールの混合物を10cc/分の窒素流速でパージした。続いて、反応フラスコを100℃で排気して残留エタノールまたはテトラエトキシシリケートを除去し、窒素で満たし、冷却した。ワックス－酸放出剤（LPOSI）の軟化が、約60℃～70℃において始まった。ワックスの粘度は100℃において100cPであった。

LOPSIの製造法を下記のように要約することができる。加水分解の際、二酸化珪素および燐脂質が形成される。



初めに市販の亜塩素酸ナトリウムを乾燥メタノール中に３重量％の量で溶解し、得られる溶液を濾過して炭酸ナトリウム不純物を除去することによって、亜塩素酸塩粉末を製造した。次に、同軸の液体および窒素流を用い、セルフサイホニング押出ヘッドを通して、乾燥窒素中100℃において、亜塩素酸溶液を無水スプレードライヤーに押し出した。直径約５ミクロンの小さい亜塩素酸ナトリウム粒子を分離するためにサイクロン分離器に通した後に、粉末を乾燥雰囲気下に保存した。

純粋亜塩素酸ナトリウム、または重量比1:1および1:2の亜塩素酸ナトリウム粉末と無水硫酸ナトリウムの混合物を、窒素充填容器の底に流動させた。次に、直径７ミルのノズルを通して、窒素背圧30～80lbs/in^{2}で、酸放出ワックスの流れを流動床に導き、亜塩素酸塩

および硫酸塩粒子で封入されたワックス粒子を製造した（図４中、1:1プレ（pre）および2:1プレとして示されている。）。次に、自由に流動する粉末を、乾燥雰囲気下に保存した。無水硫酸ナトリウムが、亜塩素酸塩－ワックス粒子と後混合する場合もあった（即ち、図４中の1:1ポスト（post）および2:1ポスト）。

図４は、漏れ$2x10^{-9}$モル／秒の約62cc容量のペトリ皿に置かれたいくつかの粉末複合物200mgからの二酸化塩素放出速度を示す。数日にわたる制御放出が、約75°Fおよび相対湿度40％において達成された。

実施例９

疎水性酸放出ワックスを、実施例８に記載のように製造した。低融点炭化水素ワックス（T_m＝60℃）中の酸放出ワックス約５ミルを、板紙の両面に溶融塗布することによって、即時放出系のための制御放出層を処方した。次に、メタノールが再結晶した、低融点ワックス中の10重量％亜塩素酸ナトリウムの約５ミル厚層を、酸放出層の上に溶融塗布した。次に、約５ミル厚の他の酸放出層を亜塩素酸塩含有層に塗布した。制御放出物質の全容量は、0.25ccであった。

二酸化塩素濃度が、時間の関数として、２週間、湿度および温度と共に自動的に記録されるように、２つの二酸化塩素測定センサー（０～10ppmおよび０～100ppm）をコンピューターと連結した。両センサーの末端が、ペトリ皿の上蓋に開けた小さい２つの穴を通って、閉じたペトリ皿中の二酸化塩素雰囲気に暴露された。ペトリ皿が、蓋が鋸歯状の縁で底と接触する「呼吸可能な」種類であるので、部屋の湿度および温度が、ペトリ皿中で測定されるものに近く、ペトリ皿を周囲の環境から遮断しなかった。

この配置において、酸放出層が亜塩素酸塩含有層と直接接触に配置され、フィルムがペトリ皿に配置されると直ぐに、二酸化塩素の即時解放が観察された。図５に示されるように、二酸化塩素ガス濃度が、５～６日において、指数関数的に、13ppmの高さから1ppmに下がった（ゼロ未満濃度において生じる検出誤差＋0.5～1.0ppm）。しかし、驚くべきことに、図６に示すように、この指数関数的挙動に重ね合わされた濃度ピークは、温度に相関し、相対湿度に相関しなかった。

３つの菌種、Chaetomium globosum（CG）、Aspergillus terreus（AT）、およびAspergillus niger（AN）を、養分として板紙を用いて、ミネラル添加、栄養素無添加寒天斜面において増殖させた。「Fungus Resistance of Paper and Paperboard」と題するTAPPI標準法T487 pm－85に従って、全ての増殖調査を行った。

６つのサンプルを、菌抵抗性に関して室温で２週間、二重に試験した。写真比較によると、２週間後、対照標準サンプルにおいてかなりの増殖を示し、一方、制御放出フィルムに関しては増殖が示されなかった。これら３つの菌を殺すことにおける二酸化塩素の有効性が、２週間の調査から明白であった。

実施例10

遅延放出系においては、中間ワックス層によって亜塩素酸塩層から分離された酸放出層で、板紙断片の片面が被覆された。亜塩素酸塩層中の５ミル厚の親水相は、亜塩素酸ナトリウム10重量％、（NH_2C（O）$CH_2CH_2OCH_2$（CH_2）$_2$O50重量％、およびホルムアミド40重量％を含有する透明ブレンドであった。約５ミル厚の未改質ワックス層によって、約５ミル厚の酸放出LPOSIワックスから、亜塩素酸塩層を分離した。制御放出物質の合計容量は約0.25ccであった。

酸放出層が中間ワックス層によって亜塩素酸塩含有層から分離された場合に、二酸化塩素放出の遅延が認められた。この場合、図７に示すように、放出のピークが１日後に認められた。図８に示すように、平均挙動に重なる個々の濃度ピークがここでもまた、温度に相関するが、湿度に相関しなかった。

実施例９において試験された３つの菌種を、TAPPI標準法T487pm－85に従って、養分として板紙を用いて、ミネラル添加、栄養素無添加寒天斜面において増殖させた。

６つのサンプルを、菌抵抗性に関して室温で２週間、二重に試験した。結果を表２に示す。写真比較によると、２週間後、対照標準サンプルにおいてかなりの増殖を示し、一方、制御放出フィルムのほとんどが増殖を示さなかった。菌が制御放出フィルム上で増殖した

わずかの場合において、唯１つの核が関係していた。常に、この核は、凝集構造によって何らかの自己保護効果が発生する菌胞子の大きな凝集塊であった。

表２

	ＣＧ菌	ＡＴ菌	ＡＮ菌
対照標準	増殖	増殖	増殖
ローン(Lawns)[1]	単一菌胞子から増殖	増殖せず	増殖せず
浸　漬[2]	単一菌胞子から増殖	増殖せず	単一菌胞子から増殖（試験１） 増殖せず（試験２）

[1] 菌胞子で覆われた寒天

[2] 菌胞子に浸漬された紙

実施例11

これらの実施例に使用された多孔紙は、１つの未処理面と、光沢のある１つの面とを有していた。二酸化塩素放出被膜が紙の未処理面に塗布され、二酸化塩素放出複合シートは光沢面が外側になるように組み立てられた。続いて、紙の光沢面のみが肉片と接触した。被覆工程の間の取り扱いが容易になるように、約３フィートx8インチのシートがカットされた。原重量は5mg/cm^2であった。

ワックスコーターを用い、約190°Fで操作して、攪拌五酸化燐の大皿を入れた窒素充填乾燥ボックス中で、LPOSI酸放出ワックスを多孔質基材紙に塗布した。多重被膜が使用される場合には、次の層を塗布する前に紙を冷やしてもよい。紙が被覆されたら、保存に適した乾燥雰囲気中に密封される。

コーターを用い、室温で操作して、亜塩素酸塩含有紙が、メタノール溶液から塗布される。初めにメタノール500ml中にポリＮ－ビニルピロリドン（PVNP、1.7x10^6M.W.）25グラムを溶解し、続いて亜塩素酸ナトリウム（工業銘柄）15グラムを溶解することによって、典型的な被覆溶液を製造した。この均質溶液を直ぐに使用した。単一基材上に多重被膜が所望であれば、塗布の間に被膜を乾燥させてもよい。亜塩素酸塩含有紙を次に、保存のために乾燥雰囲気に密封した。

使用の直前に、亜塩素酸塩含有フィルムを、LPOSI含有フィルムと共に、室温で圧縮成形して、二酸化塩素放出二層複合物を形成した。10,000lbs/in^2以下の圧力が、冷流および亜塩素酸塩含有フィルムへのワックスの付着を誘発するのに充分であった。

亜塩素酸塩およびワックスの負荷量を計量するために、被覆された基材二層のそれぞれ別個のシートのサンプルを、圧縮操作の間に任意に除いた。これらのシートをカットし、測定し、計量し、次に表３に示すように、非被覆紙のデータと比較した。五酸化燐および関係式：

$5ClO_2^- + 4H^+ \rightarrow 4ClO_2 + 2H_2O + Cl^-$

に基づく理論量の酸産生量の計算は、最適ClO_2使用に関して、約0.14g $NaClO_2$/gワックスの比を示す。

表３

サンプル (ClO_2:ワックス)	ClO_2/PVP 被膜の数	$NaClO_2$ (mg/cm^2)	ワックス被膜の数	ワックス (mg/cm^2)	g $NaClO_2$ / g ワックス
1:1	1	0.44	1	2.9	0.15
3:6	6	1.6	3	6.3	0.25
2:4	4	1	2	5	0.21
2:2	2	0.45	2	4.7	0.096

ペトリ皿中、大気条件下で、センサーシステムおよび実施例９に記載したガス漏れ速度を用いて、フィルムから放出される二酸化塩素濃度を、湿度および温度と共に、監視した。サンプルを数日間監視した。図９は、各層２被覆（2:2）のシートから成るサンプルから得られるデータから生じる典型的なプロットを示す。サンプルを、異なる負荷レベルにおいて監視した。全サンプルが、最初の２～３時間の10～20ppm二酸化塩素の即時最大放出、その後数日間の放出において非常に漸進的な減少を示した。より多い負荷は、最大初期濃度を高め、放出を引き延ばすのに役立った。

実施例12

E.coliバクテリアのコロニー形成単位（CFU）の高負荷量で最初に負荷された2:2負荷紙が、異なる密度に詰め込まれた挽肉パティ（パッティー）間のセパレーターとして、使用された。表４に示すように、バクテリア増殖の実質的な減少が認められた。ゆるく詰めたパティにおいては、二酸化塩素ガスがパティの内部へのアクセスを有し、その結果、より完全な死滅処理量を生じた。

表４

挽　肉	バクテリア負荷 (CFU/パティ)	E. coliバクテリアの％減少
緩く詰めた	$1.7x10^7$	＞99.99%
濃密に詰めた	$5.0x10^7$	99.5%

実施例13

Escherichia coli ATCC（American Type Culture Collection）＃26が、Tryptic Soy Broth（Difco 0370－17－３）中で増殖して、培養液1mlにつき10億のコロニー形成単位を含有する600nmにおける光学濃度0.8の対数期活性になった。この濃度は、３つ分離した希釈液に関してプレート計数を用いて証明された。

下記の接種法によって、バクテリアの均一分散が、濃密に詰めた肉において確認された。使用の６時間前に購入し、８℃で保存した２キログラムのチリ挽肉サーロインを、平鍋に入れ、押しつけて平らなシートにした。ガラスロッドで肉に５つの穴を開け、バクテリア培養液0.1mlを各穴にピペットで入れた。次に肉をこねてバクテリアを均一に分散させた。これをさらに３回繰り返し、それぞれの回に少なくとも１分間激しくこねた。培養液濃度10^9cfu/mlで、接種原2mlを肉に添加したので、100万cfu/グラムの濃度が肉に導入された。

次に、台にのせた手回しソーセージグラインダーで肉を再度挽き、肉を平鍋に入れ換えてパティにし、パティをチューブでカットしてポジティブコントロール（即ち、E.coliバクテリア添加）のパティを形成した。同じ源からのネガティブコントロール（即ち、バクテリア無添加）の挽肉サーロインを、初めに非汚染グラインダーで挽いて、それ自身の汚染を防いだ。パティは、２重に作られ、０および60時間で試験されるネガティブコントロールと、０、４、24および60時間で試験されるポジティブコントロール、および０、４、24および60時間での試験サンプル（即ち、パティが本発明の二酸化塩素放出フィルムに暴露

される）から成った。
パティを、蓋付きの直径10cmのプラスチックペトリ皿中の未改質紙または2:2二酸化塩素放出フィルムで被覆した紙（実施例11に記載）の間に置いた。二重のサンプルを有する２つのペトリ皿を次に、再度密閉できるプラスチックバッグに入れ、通常の冷蔵庫中に４℃で必要時間保存した。
２つのサンプルを各パティから採り、１つは未改質紙によってまたは二酸化塩素放出フィルムを有する試験紙によって接触された上部表面、Ｔ、から、またはパティの中間の３分の１、Ｍ、から採った。角度が傾いたピンセットを用いて、肉を小さく削り取るために表面をつまむか、または、下に掘って、中間の第三厚さ領域を暴露することによって、サンプルを得た。ピンセットは、イソプロパノールに浸け、火に当てることによって、サンプルごとに滅菌した。
ねじ蓋試験管中の10mlの滅菌水ブランクを、高感度電子秤でゼロに風袋控除し、約１グラムのサンプルを試験管に加えて、重さを記録した。次に試験管に蓋をし、激しく振って肉を分散させ、バクテリアを放出させた。
上澄み液0.1mlをTryptic Soy Agar（Difco 0369－17－６）上に二重にのせ、回転台上で、ガラストライアングルを用いて拡げた。ガラススプレッダーは、プレート作成の間にイソプロパノールおよび火で滅菌した。サンプル中の生存能力のあるバクテリア含有量を、37℃で24時間培養後、プレートを逆さにすることによって明視化した。
未接種ネガティブコントロールは、４℃で60時間に実質的増殖が認められず、挽肉サーロインに通常見られるバクテリアの通常量を示した。接種したポジティブコントロールは、トップと中間サンプルの間に非常にわずかな違いがあるだけで、全ての時間において大量のバクテリア増殖が示された。未改質紙が抗菌効果を有していれば、もっと少なかったであろう。
二酸化塩素暴露試験サンプルのコロニー計数を比較すると、弱い放出フィルムと接触したサンプルにおいては表面殺菌が減少したのを除けば、表面サンプルに関しては、内部試験サンプルおよびポジティブコントロールサンプルに比較して、50から100倍の殺菌が認められた。４時間暴露試験サンプルに関しては、表面コロニー増殖が、内部試験サンプルまたはポジテフィブコントロールよりも５～100倍少なかった。60時間サンプルに関してなされた驚くべき観察は、ポジティブコントロールサンプルと比較した場合の、暴露サンプルの内部および表面部分の両方における高殺菌であった。
ポジティブコントロールプレートは過剰負荷されていると考えられるので、数値で表す目的での直接比較は正確ではないが、およその計数によって、ほぼ50～200倍のコロニー計数の減少が示された。別の方法として、試験プレート計数が、確認された接種原滴定量と比較された。
Ccfuと接種数（サンプリング希釈のために修正された）の間で、大まかに比較することができる。これは接種に対する比（RTI）と称され、処理サンプルの生存率と最大可能cfu計数を比較するためのものである。RTIは、Ccfu計数に基づいて、60時間プレートに関して計算された。
二酸化塩素に暴露され、60時間試験されたパティのためのプレートのトップサンプルの平均RTI約170であり、これは、170倍の生存率減少を示す。これらのパティの内部の平均RTIは約40であった。
しかし、60時間において、パティの中心のバクテリア生存率の大幅な減少が見られた。二酸化塩素に暴露され、60時間試験されたパティを料理して、異常な臭いが認められない通常の外見のハンバーガーが作られた。
実施例14
E.coli ATCC ＃26肉汁（10^5～10^6cfu/g）中で混ぜ、挽いた後直ぐに、上部表面積約25cm^2を有する緩く詰めた0.75インチ厚の挽肉サーロインパティを手で作った。初期接種原が、実施例13で使用した接種原よりも僅かに少ない程度に増殖した。二酸化塩素の内部連絡空気路の通過を助けるために、緩い詰め込みを用いた。
次に、パティを、実施例11に記載のような2:4または3:6二酸化塩素放出紙の間に置き、再

度密閉できるプラスチックバッグに封入されていたペトリ皿カバーで覆った。次に、サンプルを４℃で3.5日間保存した。この暴露時間後、3:6紙に接触している肉は、実施例13に記載のように植え込まれた表面または内部サンプルからのバクテリア増殖を示さなかった。より低い二酸化塩素濃度（2:4）に暴露されたパティの内部は、植え込まれている場合に、表面または中間サンプルからのバクテリア増殖を示さなかった。

実施例13の結果と比較した場合、これらの結果は、４℃で2.5～３日間、制御された方法で放出されたときの、二酸化塩素の深く浸透する殺菌作用を確認するものである。明らかに、殺菌作用は、多孔質の肉構造に対してより効果的である。

チキン胸肉を用いて追加の実験を行った。チキン胸肉のフィレを、希釈していないE.coli ATCC ＃６肉汁（10^8～10^9cfu/ml）に繰り返し浸け、2:2二酸化塩素放出フィルムの間に置き、次に、再度密閉できるプラスチックバッグの中に入れたペトリ皿の中に入れ、冷蔵庫に４℃で3.5日間入れた。次に、肉の表面を拭き、プレートを作成してバクテリア殺菌の兆候を得た。ここでもまた培養後にバクテリア増殖が認められなかった。

実施例15

容器内での制御放出および殺菌作用に適した二酸化塩素放出フィルムのデザインをここで記載する。合計厚ｌ（ｌ）＋ａ［「ａ」は被膜の上のガス空間厚（１＜ｘ＜１＋ａ）］の透過性容器の内部を覆っている厚さｌ、（０＜ｘ＜１）の被膜中の二酸化塩素の濃度を表す方程式を、下記に示す。ｘ＝ｌで被膜の上部に存在する無限小の厚さの完全に透過性の薄フィルムによって、二酸化塩素が発生する。

$$C(x,\ t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{Q\alpha_n^2 e^{-bt}\cos(\alpha_n x)\int_0^t e^{b\lambda}\lambda e^{-s\lambda}d\lambda}{[\ell(h-k'\alpha_n^2)^2+(\ell+k')\alpha_n^2+h]\cos(\alpha_n\ell)}$$

式中

ｂ＝$D^c\alpha_n^2$、k'＝4l/P、ｈ＝D^g/（lD^c）

上記無限級数中の項、αｎは、方程式：αtan（αｌ（ｌ））＝ｈ－k'α^2 の根

D^c＝被膜中の二酸化塩素の拡散定数（cm^2/秒）

D^g＝ガス相中の二酸化塩素の拡散定数（cm^2/秒）

ｌ＝漏れ孔の現象論的長さ（cm）

Ｐ＝C_{coat}（ｘ＝１）/C_{gas}（ｘ＝１）＝被膜とガス相との間の二酸化塩素の分配に関するヘンリーの法則定数

Ｑ＝制御放出フィルムからの二酸化塩素発生定数（モル/cm^2/sec^2）

ｋ＝ａ、ガス相の合計厚

ｓ＝制御放出フィルムからの二酸化塩素の最大放出速度の時間の逆数

Ｃ（α）対αをｔ＝s^{-1}においてプロットすることによって、拡散定数、漏れ速度、ｈ、相分配および寸法定数、k'、二酸化塩素放出速度、Ｑ、および放出に関する緩和時間の逆数、ｓ、の所定の組み合わせに関して、Ｃ（x,t）が求められる。例として、ガス空間0.8cmおよび寒天0.2cmを含む合計厚1cm、断面積62cm^2のペトリ皿に関して、Ｃ（l,t）が計算された。生物学的製剤がｘ＝ｌにおいて導入され、寒天中で増殖するので、この濃度を計算することは重要である。制御放出フィルムによって二酸化塩素が発生したときの液相への二酸化塩素の強い分配によって、この計算が必要とされる。試験フィルムによって発生した放出速度においては、ガス相濃度が非常に低く（＜0.1ppm）、検出器によって測定できなかった。

計算を行うためには、Ｑ、ｓ、Ｐ、D^g、D^cおよびｌを指定するか、または測定しなければならない。寒天が90％水であるので、Ｐ＝40を使用することができると考えられる（J.J.KaczurおよびD.W.Cawlfield,Kirk－Othmer Encycl.Chem.Tech.（4th Ed.），５,971（1993））。D^c＝1.5x$10^{-5}$$cm^2$/秒、および$D^g$＝0.12$cm^2$/秒が、Handbook of Chem.and Phys.,52 nd ed.,F47（1971）に開示されている。事実上、計算のためにはC^gがｌ＜ｘ＜ｌ＋ａにおいて均一であると仮定されるので、D^gはｌと関連してのみモデルに現れる。

寒天を含まないペトリ皿に少量（約10ppm）の二酸化塩素を注入し、二酸化塩素濃度を時間の関数として測定することによって、漏れ流動定数、D^g/l、が求められる。生物学的増

殖に必要な良好なガス交換を確実に行うために使用される底皿の鋸歯状の縁によって、使用したペトリ皿は比較的速く漏出させる。

$(D^g/l) = 0.154cm/秒$

項、Qte^{-bt}の原関数（source function）が０から無限時間まで積分されるとき、

$$\int_0^\infty Qte^{-bt}dt = Q/b^2 = 利用できる二酸化塩素の合計モル$$

計算のために、密度0.8g/cm^{3}および合計容量0.315cm^{3}の制御放出フィルムが、分子量90.44gモルの亜塩素酸ナトリウム15重量％または$3.35x10^4$モルの利用可能な二酸化塩素を含有し（ClO_2^{-1}5モル対二酸化塩素４モルの完全な反応を仮定する）、１日における最大放出速度またはs^{-1}＝86,400秒を示す。この放出最大は、中間ワックス層によって亜塩素酸塩含有フィルムから分離されている酸放出フィルムに典型的である。

従って、面積放出速度が皿の全表面への側面依存を有さないと仮定される62cm^{2}の底面積ペトリ皿に対して、Ｑが$7.23x10^{-16}$モル/cm^2/sec^{2}と計算される。制御放出パッチが皿の全断面積よりも小さい領域を占めるとしても、ガスおよび二酸化塩素の寒天拡散速度の両方が放出速度の時間尺度に比較して大きいので、これは正当な仮定である。

次に、時間の関数としてのゲル相Ｃ（l,t）における濃度を、図10に示される漏れ速度、ｈ、の範囲に関して計算する。速い漏れ速度（$10^5 < h < 10^{-1}cm^{-1}$）において、放出速度がｔ＝$s^{-1}$において最大になり、最大濃度はｈに比例する。本質的には、漏れの半分の時間よりも実質的に長い任意の時間における濃度は、供給源速度を倍数に乗じた、単なるある一定の係数である。しかし、漏れ速度が$10^{-1} < h < 10^{-5}$に減少するにつれて、最大濃度が、かなり長時間でのみ発生する。当然、ｈ＝０において、漏れは起こらず、最大濃度は漸近線的に接近され接近し、二酸化塩素$3.36x10^{-4}$モル（例えば、$Qs^{-2}x62cm^2$）が0.2cm厚ゲル相と0.8cm厚ガス相との間に分布する。

ｈ＝$8.31x10^{-4}cm^{-1}$において、いかに近くにｈ＝０濃度が接近されるかを調べるために、ｔ＝$6.0x10^5$秒、ｘ＝ｌ（$2.4x10^{-5}$モル/cm^3）におけるゲル相での濃度を用いて、ペトリ皿中の二酸化塩素の合計量を計算する。

［0.8cm（62cm^2）l/40）＋（0.2cm）（62cm^2）］

（$2.4x10^{-5}$モル/cm^3）＝$3.27x10^{-4}$モル

この値はｈ＝０に関して予想された値に非常に近い。

生物学的増殖実験を行われるペトリ皿に関して測定される漏れ速度に関しては、ゲル相において、ｘ＝ｌで、ガス相の濃度0.06ppmで、最大濃度2.5ppmが予想される。約0.25ppmが、菌胞子を殺すのに必要である。

僅かにより複雑な環境は、ペトリ皿と同じ寸法だが、そのガス空間が、容積分率ε＝0.5cm^3/cm^{3}で詰められた吸着粒子で満たされたボックスである。そのような複合培地へのガスの拡散が研究されている（R.M.BarrerおよびD.M.Grove,Trans.Far.Soc.,47,826,837（1951）;R.AshおよびD.M.Grove,Trans.Far.Soc.,56,1357（1960））。

多孔質培地へのガス流動の拡散定数D_gを、下式で置き換えなければならない：

$D^g{}_p = Dg/[1 + (2K_s/r)]$

［式中、Ks＝下記関係式における表面ヘンリーの法則係数であり、

$C_s' = K_s C^g$

式中、C_s'は吸着されたガスのモル数／表面cm^{2}であり、C^gはモル/cm^{3}でのガス相濃度であり、ｒは、多孔度εおよび内部表面Ａ（cm^2/cm^2）を有する固体内の軸方向の毛管のセットの等価の気孔半径であり、ｒ＝２ε/Aである］

多孔質培地中での二酸化塩素の表面濃度の計算のために、粒子の厚さ全体に二酸化塩素濃度がガス濃度と平衡であるように粒子が充分に小さいと見なされる。この計算のために、全ての粒子凝集が粒子表面に集中される。

この場合、

$C^p(1-\varepsilon)/A = C_s' = [(1-\varepsilon)/A]K_pC^g$

$K_s = (1-\varepsilon)K_p/A$

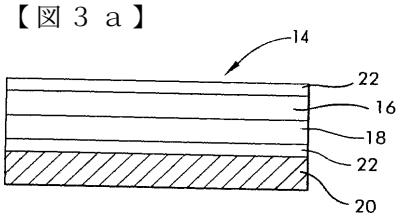
$D^g_p = D^g / [1 + (1 - \varepsilon / \varepsilon) K_p]$
によって、表面ヘンリーの法則係数が嵩係数、K_p、に関連づけられる。
多孔度0.5および粒子への分配係数40において、吸着多孔質培地中の流れの拡散定数が係数0.0244減少する。見掛ガス相拡散定数の実質的な減少は、比例的に漏れ速度、ｈ、を減少させ、その結果、どの時間においても予期される濃度が比例的に増加することになる。
殺菌フィルムに必要な量、配置および制御放出特性は、ペトリ皿と同じ速度、ｈ＝8.3x10^{3}cm^{-1}で漏れると仮定される小さい62cm^{3}粒子充填ボックスをフィルムが保護する場合に評価される（典型的な緩く密閉したボックスに関してはかなり良い仮定である）。充分に詰めた、折り畳んだ（詰めていない）ボックスのパレットは類似したケースである。数分間の二酸化塩素1ppm暴露において菌胞子殺菌が保証されるので、どのような方法であっても、好ましくは数日遅延後に、箱の湿った領域に、少なくともこの濃度を、パルス放出で発生しなければならない。増殖菌の破壊は、0.1～0.5ppmを数分間必要とするのみである。細胞の増殖機構の破壊は、非常に完全であり、二酸化塩素に自然免疫を有する菌種は発生できない。都合のよいことに、これらの濃度は、ヒトの嗅覚感知限界約10ppmよりも低い。
事実上、そのような短い暴露が必要であるので、パルス的に二酸化塩素を放出するフィルムは、理想的なシステムである。当然、保存環境にもよるが、この方法は、初期菌胞子感染（箱の内側および外側から発する）およびその後の感染（箱の外側から発する）が、増殖が起こる前に破壊されることを確実なものとする。従って、1ppmの連続的放出は有効亜塩素酸塩の約98％を浪費する。そのようなフィルムの製造が実施例16に記載されている。
図11は、大きいヘンリーの法則係数40対ｈ＝202.76cm^{-1}の空気漏れの0.5多孔度のボックス中に配置された、10日での最大放出、有効二酸化塩素3.35x10^{-4}モル（0.33cm^{3}フィルム、15重量％亜塩素酸ナトリウム）を有する制御放出フィルムに関して予期される放出特性を示す。
10.4ppmの最大濃度が10日後に達せられ、少なくとも1ppmが、0.4日＜ｔ＜46日間発生される。このためには、制御放出物質約0.31cm^{3}が必要である。＄1.00/lbの材料コストにおいて、この仕事をするために必要な制御放出材料のコストは約0.056セントである。従って、材料1.1リットルを含有するボックスは、前記パラメーターで１セントで保護することができる。
実施例16
多層複合物のパルス放出性能を下記のように計算して、その複合物が特定の適用において所望の遅延放出速度を提供するかどうかを判定した。完全カチオン交換に必要な時間は、各層の移動イオン濃度、C_i（ｉはＡ、Ｂ、またはＣである）から予想することができる。そのような時間を求めるためには、中間層Ｃへのヒドロニウムイオン移動が律速段階であるべきと考えられ、水素イオンに関する拡散定数および有効移動イオン濃度は、層Ａ、ＢおよびＣにおいて同じであると考えられる。クロライトイオンは比較的不動であると考えられ、亜塩素酸塩の二酸化塩素への反応は、水素イオンが親水層Ｂに入ると同時に起こると考えられる。
中間層Ｃのヒドロニウムイオン移動度は、J.L.Crowleyら,J.Ploy.Sc.,Poly.Phys.Ed.,14,1769（1976）に記載されている実験データを用いることによって評価することができる。Crowleyらは、低密度ポリエチレン（79重量％）およびスルホン化ポリスチレン（21重量％）のグラフトコポリマーを、イオン種、水含有量および温度の関数として研究した。ナトリウム、カリウムおよび銀イオンは、ヒドロニウムカチオンとの交換によって、ポリマー結合スルホネート基と共に移動する。高い水含有量３～６重量％において、疎水性マトリックス中のイオンクラスターの相分離の起こる可能性がある。開示されている銀イオン移動度および移動イオン濃度は、これらの条件下で非常に高い（μ＝3.0x10^{-4}cm^2/StatV－秒、Ｃ＝3.3x10^{-4}モル/cc）。しかし、「乾燥」フィルムにおいては、移動度および移動イオン濃度の両方が実質的に減少する（μ＝1.4x10^{-4}cm^2/StatV－秒、Ｃ＝8.3x10^{-7}モル/cc）。イオン拡散定数Ｄは、方程式Ｄ＝（kTμ）/q（ｋはボルツマン定数、Ｔは絶対温度、μはイオン移動度、ｑは電荷である）を用いて計算することができる。計算された

イオン拡散定数は、乾燥および湿った（水６重量％）銀カウンターイオン負荷フィルムに関して、それぞれ$1.21x10^{-8}cm^2$/秒および$2.58x10^{-8}cm^2$/秒である。
そのようなコポリマーの形態学は、疎水層内の球晶境界に位置する部分的に連結したイオンクラスターを含んでいるという点で、本発明の２物質系と非常に類似している。
時間、ｔ、における境界ACを横断して拡散したヒドロニウムイオンの合計量は（モル/cm^2）、関数Ｑによって表される：

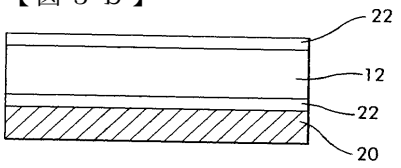
$$Q(t)/lC_A = (Dt/l^2) - 1/6 - 2(\pi)^{-2}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n n^{-2}\exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2)$$

ヒドロニウムイオンの親水層Ｂへの通過は、（Dt/l^2）＝0.1（ｔ＝10.4分、ｌ＝５ミルまたは$1.27x10^{-2}$cm）で起こり、定常状態拡散は（Dt/l^2）＝0.45（ｔ＝46.9分、ｌ＝５ミル）で達する。前記方程式の最初の２つの項は、定常状態に達した後に支配的になる。従って、「湿った」状態（水６重量％）においては、５ミル厚において、Ｑ（ｔ）＝lC_A［（Dt/l^2）－1/6］＝$5.72x10^{-5}$モル／日－cm^2である。面積$1cm^2$フィルムおよび$1.27x10^{-2}$cm厚におけるヒドロニウムイオンは（初めは、$1.65x10^{-5}$モルヒドロニウムイオン）、７時間で亜塩素酸塩層にほぼ完全に到達しなければならない。典型的にはイオンで汚染されたポリエチレンである「乾燥」フィルムにおいては、５ミル厚において、DtC_A/l＝$6.83x10^{-8}$モル／日－cm^2である。非常に低い移動イオン濃度のために、ヒドロニウムイオンが親水層Ｂに完全に拡散するのに247日が必要である。従って、約１日～約247日の二酸化塩素放出を与える多層複合物は、本発明の２層複合物を用いて処方することができる。
塩素の分解がpHの作用であるので、二酸化塩素放出速度は、二酸化塩素放出が中間層を有する複合物中で開始されるときに一般に急速である。亜塩素酸塩を含有する親水層の緩衝作用によって、亜塩素酸塩の二酸化塩素への分解が起こる前に、ヒドロニウムイオンの最少濃度が移動する。
反応速度への粘度の作用、二酸化塩素生成の触媒作用に必要な遊離水の最少量を生ずるのに必要なフィルムの水和率、Ａ、ＢおよびＣ層によってサポートされる変化する移動イオン濃度および拡散定数が、ヒドロニウムイオン移動に影響を及ぼす。
ヒドロニウムイオンの移動のために、ある量の水が中間層Ｃに存在しなければならない。クラスター形成の何らかの傾向が認められるより高い水分活性の場合を除いては、水は、単一分子として、炭化水素マトリックスを移動する。表面積$1cm^2$の５ミル厚の高密度ポリエチレンフィルム中の水の透過速度は、Wesslingら,Encylc.Poly.Sci.Eng.,17,510（1989）に開示されているように$6.89x10^{-6}$モル／日/cm^2/5ミル（90％RH、38℃）である。この透過速度は、一般に最少でも$3.35x10^{-4}$モル/ccイオン基を含有するポリエチレンイオノマーに見られるよりも有意に遅い（$4.08x10^{-5}$モル／日/cm^2/5ミル）（Zuttyら,Encycl.Poly.Sci.Tech.,6,425,（1967））。後者のイオン含有量は、層Ａ、ＢおよびＣに適しており、それぞれが、$3.3x10^{-4}$モル/ccx10モル水（$10H_2O/H_3O^+$イオンと仮定）または$4.2x10^{-5}$モル水/cm^2/5ミル（水６重量％）の吸収性能を有する。従って、５ミルＡおよびＢ層は、初期の乾燥状態から６重量％水に飽和するのに約１日を要する。従って、中間層Ｃを飽和するには多くてもさらに１日が必要である。
本発明は様々な改質および選択的形態が可能であるが、本発明の態様が、図面に例として示され、本明細書に詳細に開示されている。しかし、本発明を開示されている特定の形態に制限することを意図するものではなく、その反対に、本発明は、添付の請求の範囲に規定されている意図および範囲内に含まれる全ての改質、等価、選択をも包含するものであると理解すべきである。

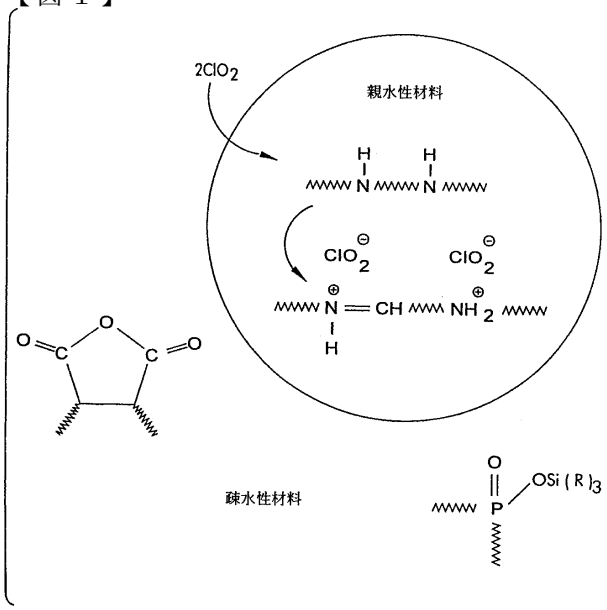
【図３ａ】



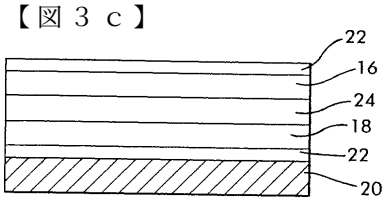
【図３ｂ】



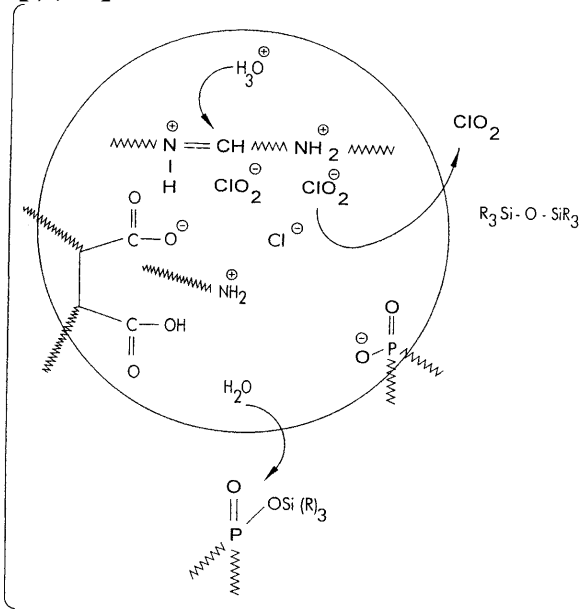
【図１】



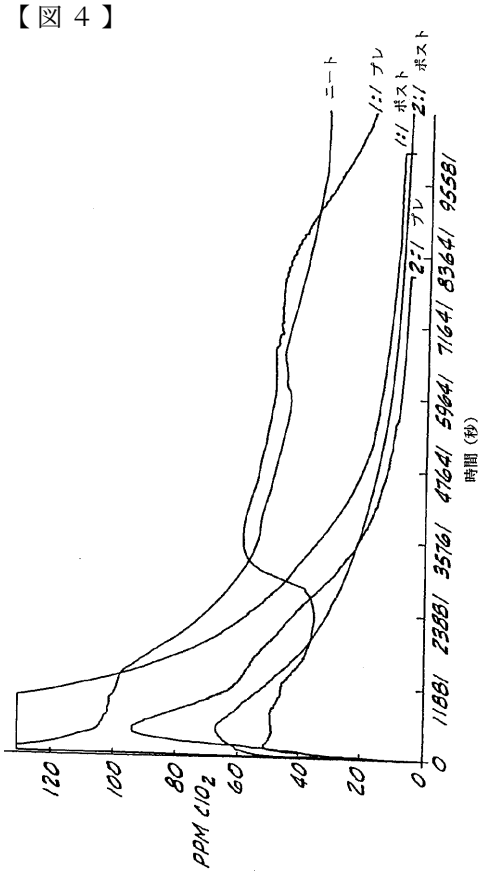
【図３ｃ】



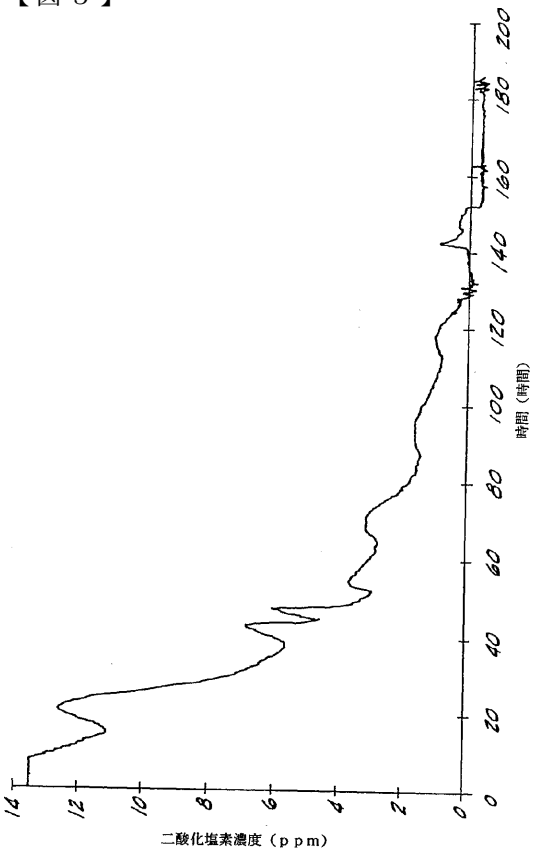
【図２】



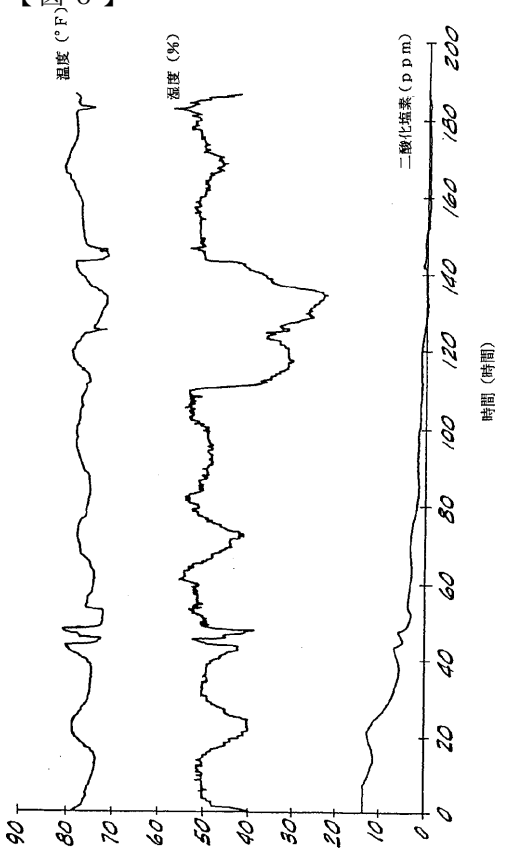
【図４】



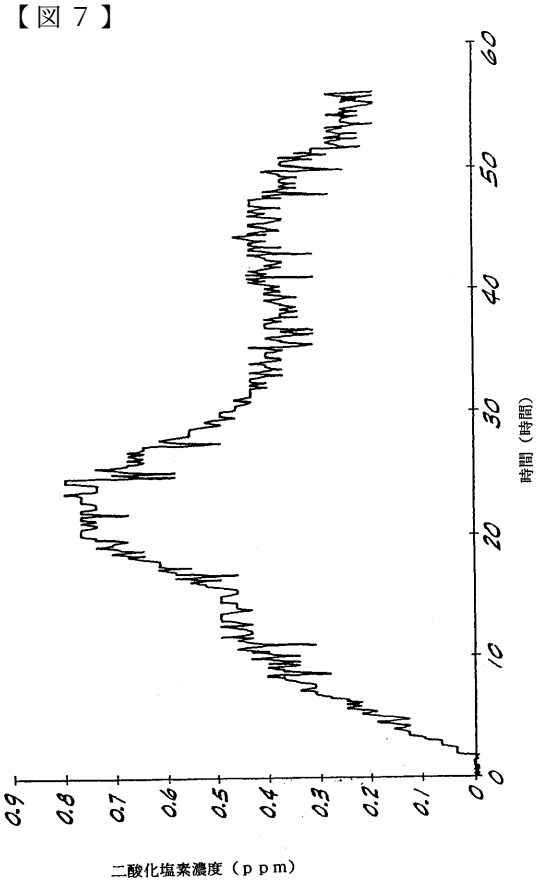
【図５】


二酸化塩素濃度（ｐｐｍ）
時間（時間）

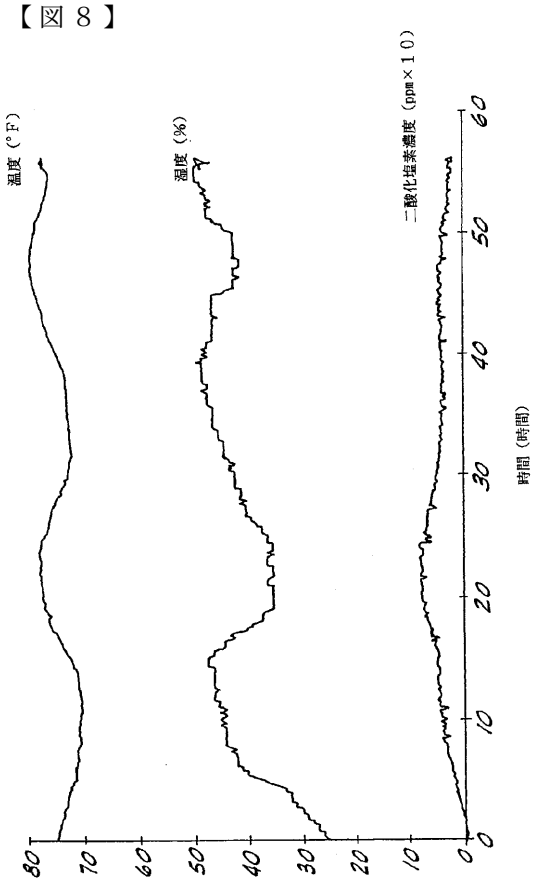
【図６】


温度（°Ｆ）
湿度（％）
二酸化塩素（ｐｐｍ）
時間（時間）

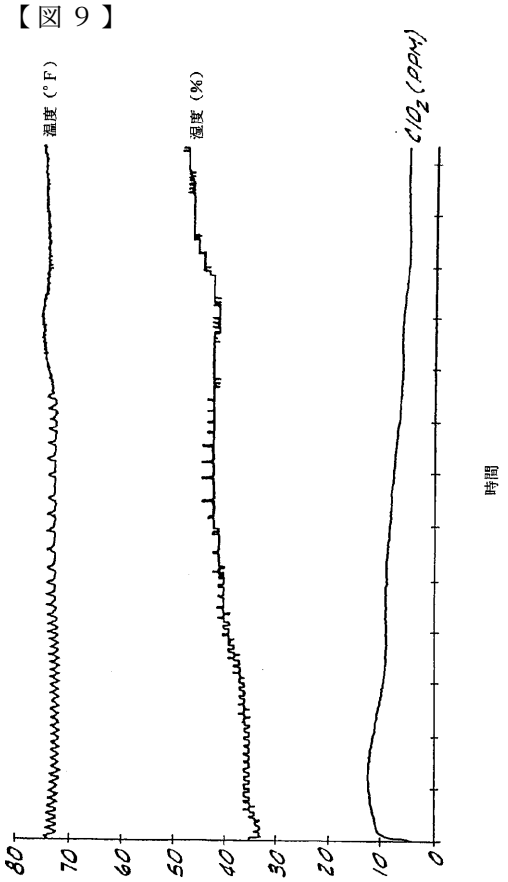
【図７】


二酸化塩素濃度（ｐｐｍ）
時間（時間）

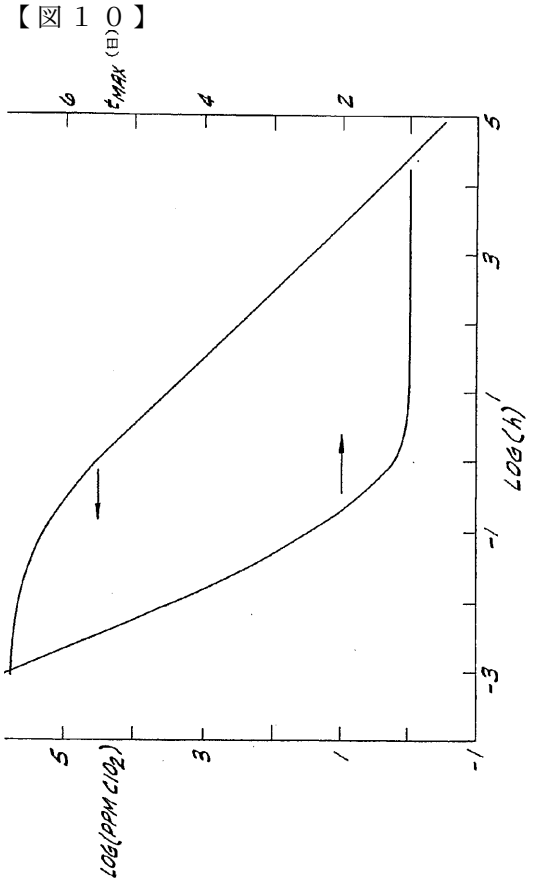
【図８】


温度（°Ｆ）
湿度（％）
二酸化塩素濃度（ppm×１０）
時間（時間）

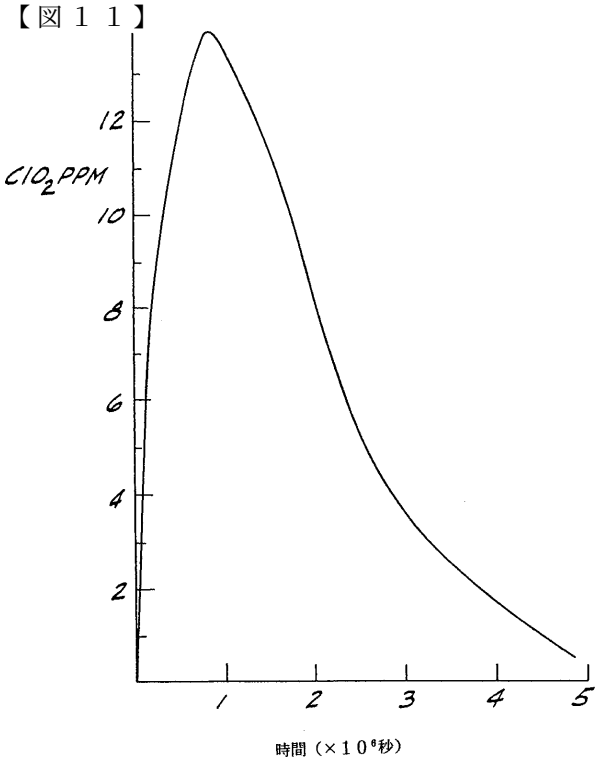
【図９】


温度（°F）
湿度（%）
ClO_2（PPM）
時間
80
70
60
50
40
30
20
10
0

【図１０】


t_{MAX}（日）
6
4
2
5
3
-1
-3
$LOG(h)'$
$LOG(PPM\ ClO_2)$
5
3
1
-1

【図１１】


ClO_2PPM
12
10
8
6
4
2
1
2
3
4
5
時間（×10⁶秒）

フロントページの続き

(72)発明者　カンパ，ジョエル・ジェイ
アメリカ合衆国７８２２８－０５１０テキサス州　サン・アントニオ、クレブラ・ロード６２２０番
(72)発明者　バーロー，ダーレン・イー
アメリカ合衆国７８２２８－０５１０テキサス州　サン・アントニオ、クレブラ・ロード６２２０番

審査官　新井　克夫

(56)参考文献　米国特許第０４５８５４８２（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０５３９９２８８（ＵＳ，Ａ）
特開平０１－０７１８０４（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０３２０７９（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０３－１６４４０３（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０２３８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８１５８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１６５２０７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４５６１９８１（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４８８０６３８（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４８２９１２９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
A61L　2/16
A61L　2/20
A01N 59/08
C01B 11/00