



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 A01N 55/02	A1	(11) 国際公開番号 WO00/05961 (43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04020 (22) 国際出願日 1999年7月27日(27.07.99) (30) 優先権データ 特願平10/213124 1998年7月28日(28.07.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日華化学株式会社(NICCA CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 Fukui, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 宮本賢一(MIYAMOTO, Kenichi)(JP/JP) 中村五美(NAKAMURA, Itsumi)(JP/JP) 牧野公博(MAKINO, Masahiro)(JP/JP) 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui, (JP) (74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: ANTIBACTERIAL AND MILDEWPROOFING AGENTS FOR FIBERS, ANTIBACTERIAL AND MILDEWPROOFING PROCESSING METHOD AND ANTIBACTERIAL AND MILDEWPROOFING FIBER PRODUCTS (54)発明の名称 繊維用抗菌抗カビ剤、抗菌抗カビ加工方法及び抗菌抗カビ繊維製品 (57) Abstract Antibacterial and mildewproofing agents for fibers which contain 1 to 60 % by weight of a corpusculated metal salt of (1-hydroxy-2(1H)pyridinethionate-O,S)-(T-4) in the form of an aqueous dispersion; an antibacterial and mildewproofing processing method wherein fiber products are treated with the above agents; and antibacterial and mildewproofing fiber products having been treated with the above agents.		

(57)要約

微粒子化されたビス（１－ヒドロキシ－２（１Ｈ）ピリジンチオ
ネート－Ｏ，Ｓ）－（Ｔ－４）の金属塩１～６０重量％を水分散物*
として含む繊維用抗菌抗カビ剤、この繊維用抗菌抗カビ剤により繊
維製品を処理する繊維製品の抗菌抗カビ加工方法、この繊維用抗菌
抗カビ剤により処理された抗菌抗カビ繊維製品。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

繊維用抗菌抗カビ剤、抗菌抗カビ加工方法及び抗菌抗カビ繊維製品

技術分野

本発明は、繊維用抗菌抗カビ剤、抗菌抗カビ加工方法及び抗菌抗カビ繊維製品に関する。

背景技術

近年、院内感染や食中毒等の菌由来の問題や真菌症やカビによるアレルギー等のカビ由来の問題が多発し、衛生に関する民衆の意識が高まっている。これに呼応して抗菌抗カビ加工を施した繊維製品が製品化されている。

また、最近では化学物質による環境汚染等の問題がクローズアップされ、化学物質の環境及び人に対する安全性が問われており、抗菌抗カビ剤においても安全性を考慮した薬剤が求められている。

抗菌剤としては、第4級アンモニウム塩化合物（特開平3-38552号公報、特公平1-33589号公報等）、銀系化合物（特開昭62-241938号公報等）、ヨード系有機化合物（特開平6-192962号公報）、塩素系有機化合物（特開平1-266277号公報等）やカチオン系高分子化合物（特開昭53-23377号公報、特開平3-27575号公報等）などが提案されている。さらに、これらの抗菌剤の中で抗カビ性を有するものとして銀系化合物やヨード系有機化合物などが提案されているが、現実には抗菌剤と抗カビ剤の2つの処理剤を併用しているのが現状である。また、従来より繊維用抗菌抗カビ剤として提案されている銀系化合物はカビに対する効果が弱く、繊維製品への付与方法も紡糸工程で

の付与に限られており、さらに長年にわたり変色等の問題も抱えている。一方、ヨード系有機化合物においては、抗菌抗カビ性は良好ではあるが、洗濯に対する耐久性がなく、ヨウ素特有の変色等の問題もある。また、抗菌剤と抗カビ剤とを併用して使用する際には、一般に抗菌剤として第4級アンモニウム塩化合物または塩素系有機化合物を防カビ剤としてチアベンダゾールと併用しているが、これらも熱による変色、塩素による環境への影響や洗濯に対する耐久性がないといった問題を抱えている。

発明の開示

本発明は、これまでの抗菌抗カビ剤が抱えている、抗カビスペクトルが狭い、加工方法が限られている、変色を起こす、洗濯に対する耐久性がないなどの種々の問題を解決し、繊維製品に対して後加工法により抗菌抗カビ加工ができる繊維用抗菌抗カビ剤、抗菌抗カビ加工方法及び抗菌抗カビ加工が施された繊維製品を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、上記課題について鋭意研究を重ねた結果、微粒子化されたビス(1-ヒドロキシ-2(1H)ピリジンチオネート-O, S)-(T-4)の金属塩を繊維用抗菌抗カビ剤として用いることにより上記課題を解決することができることを見出し、この知見に基づき本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、微粒子化されたビス(1-ヒドロキシ-2(1H)ピリジンチオネート-O, S)-(T-4)の金属塩1～60重量%を水分散物として含む繊維用抗菌抗カビ剤、並びにこの抗菌抗カビ剤を用いた繊維製品の加工方法及び抗菌抗カビ繊維製品を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明において抗菌抗カビ剤成分として用いられるビス（１－ヒドロキシ－２（１Ｈ）ピリジンチオネート－Ｏ，Ｓ）－（Ｔ－４）の金属塩としては、亜鉛塩または銅塩が好ましい。

本発明に係る繊維用抗菌抗カビ剤は、好ましくは、抗菌抗カビ剤成分として、ビス（１－ヒドロキシ－２（１Ｈ）ピリジンチオネート－Ｏ，Ｓ）－（Ｔ－４）の金属塩とともに酸化亜鉛を含む。

本発明においては、抗菌抗カビ剤中にビス（１－ヒドロキシ－２（１Ｈ）ピリジンチオネート－Ｏ，Ｓ）－（Ｔ－４）の金属塩を１～６０重量％、好ましくは１～３０重量％含有する。また、本発明においては、好ましくは、抗菌抗カビ剤中にビス（１－ヒドロキシ－２（１Ｈ）ピリジンチオネート－Ｏ，Ｓ）－（Ｔ－４）の金属塩１～６０重量％に加えて、酸化亜鉛を１～６０重量％、さらに好ましくは１～３０重量％を含有する。

これらの抗菌抗カビ剤成分は、微粒子化された水分散物として用いられ、粒子径の積算体積分布５０％が粒子径１μm以下であるのが好ましく、粒子径の積算体積分布８０％が粒子径３μm以下であるのがさらに好ましく、粒子径の積算体積分布９５％が粒子径５μm以下であるのが特に好ましい。

この微粒子化した水分散物を得る際に、抗菌抗カビ剤成分に対して好ましくは０．１～５０重量％、さらに好ましくは１～５０重量％の割合で界面活性剤を使用することにより、好適な状態で微粒子化されて安定な水分散物を得ることができる。このとき使用される界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミンやポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテルなどの非イオン界面活性剤、好ましくはこの非イオン界面活性剤のＨＬＢが１５以上のものや、ポリオ

キシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテルスルホン酸塩や多環系複素環型スルホン酸塩などのアニオン界面活性剤が挙げられる。微粒子化は、上記の抗菌抗カビ剤成分、界面活性剤および水を攪拌機で予備分散させた後、サンドグライNDERのような微粒子化機によって行うことができる。

本発明の抗菌抗カビ剤は、上記のような方法で微粒子化されることにより、繊維製品への抗菌抗カビ性の耐洗濯性が向上し、また従来のような抗菌抗カビ剤成分の沈降がなくなり、たとえ沈降した場合でも従来のように固化することなく容易に再分散復元が可能となる。さらに、本発明に従う微粒子化により、従来の粉体の分散物で問題となっていた処理現場での物理的衝撃による発粉現象や柔軟剤、蛍光染料等の薬剤との相溶性の不良によるスカム発生等の種々の問題に対しても改善が可能となる。

本発明の加工の対象となる繊維製品としては、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維、綿、麻、ウールなどの天然繊維や合成繊維と天然繊維との複合繊維であり、これらの繊維の形態としては糸、布帛、編物や不織布などのあらゆる繊維製品が挙げられる。特に、白色の繊維製品への使用に当たっても変色等の問題がなく、好ましいものである。

本発明の抗菌抗カビ剤は、繊維製品への加工に際して、微粒子化により安定な分散状態が得られていて、パッディング処理、浸漬処理、染浴同浴処理やコーティングなどのあらゆる後加工工程で、制限なく使用が可能である。

本発明の抗菌抗カビ剤により加工された繊維製品は、一般家庭での洗濯条件であれば、特にバインダー樹脂を併用して加工されていなくても、洗濯に対する耐久性を示す。また、工業向け等の厳しい

洗濯耐久性が要求される場合であっても、バインダー樹脂を併用することにより対応が可能である。この際に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、N-メチロール系、グリオキサール系、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系やポリビニルアルコール系等の従来より用いられている樹脂が挙げられ、要求される洗濯に対する耐久性や風合いなどを考慮してバインダー樹脂を選択し、その使用量を調整することにより、目的の耐久性を得ることができる。

以下に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

ビス(1-ヒドロキシ-2(1H)ピリジンチオネート-O, S) - (T-4) の亜鉛塩 20 重量部、非イオン界面活性剤 XTD-15 (日華化学(株)製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB=15.8) 2 重量部及び水 78 重量部を攪拌機で予備分散した後、五十嵐機械製造(株)製サンドグラインダーで4時間分散処理して、粒子径の積算体積分布 50% の粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、粒子径の積算体積分布 80% の粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$ 、粒子径の積算体積分布 95% の粒子径 $3.0\ \mu\text{m}$ に微粒子化された繊維用抗菌抗カビ剤を得た。積算体積分布 50%、80% 及び 95% の粒子径は、(株)島津製作所製の粒度分布測定装置 SALD-1100 を用い、その取扱説明書の操作に従い測定した。

実施例 2

非イオン界面活性剤 XTD-15 をアニオン界面活性剤 5SP-10S (日華化学(株)製、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルスルホン酸アンモニウム塩) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、粒子径の積算体積分布 50% の粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、

粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 0.7 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 1.9 μm に微粒子化された繊維用抗菌抗カビ剤を得た。

実施例 3

ビス(1-ヒドロキシ-2(1H)ピリジンチオネート-O, S)- (T-4) の亜鉛塩 15 重量部、酸化亜鉛 15 重量部、アニオン界面活性剤 5 SP-10 S (日華化学(株)製、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルスルホン酸アンモニウム塩) 5 重量部及び水 65 重量部を攪拌機で予備分散した後、五十嵐機械製造(株)製サンドグラインダーにより 4 時間分散処理して、粒子径の積算体積分布 50 % の粒子径 0.5 μm 、粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 0.9 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 2.1 μm に微粒子化された繊維用抗菌抗カビ剤を得た。

実施例 4

実施例 3 と同じ組成の混合物を攪拌機で予備分散した後、五十嵐機械製造(株)製サンドグラインダーにより 1 時間分散処理して、粒子径の積算体積分布 50 % の粒子径 1.2 μm 、粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 2.8 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 4.9 μm に微粒子化された繊維用抗菌抗カビ剤を得た。

実施例 5

実施例 1 で得られた微粒子化抗菌抗カビ剤 70 重量部と、実施例 1 と同じ組成の混合物を攪拌機で予備分散したのみで微粒子化分散処理を行わずに得られた粒子径の積算体積分布 50 % の粒子径 2.2 μm 、粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 6.3 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 9.0 μm の抗菌抗カビ剤 30 重量部とを混合して、繊維用抗菌抗カビ剤を得た。この繊維用抗菌抗カビ剤の粒子径は、粒子径の積算体積分布 50 % の粒子径 1.1 μm

、粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 2.8 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 5.2 μm であった。

比較例 1

実施例 1 と同じ組成の混合物を攪拌機で予備分散したのみで微粒子化分散処理を行うことなく、粒子径の積算体積分布 50 % の粒子径 2.2 μm 、粒子径の積算体積分布 80 % の粒子径 6.3 μm 、粒子径の積算体積分布 95 % の粒子径 9.0 μm の繊維用抗菌抗カビ剤を得た。

評価 1

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の繊維用抗菌抗カビ剤の静置安定性、機械的衝撃安定性及び他薬剤との相溶性について評価した。

静置安定性

使用時の希釈水性液の保管安定性をみるため、繊維用抗菌抗カビ剤の 2 重量 % 水溶液を調製後、室温で 7 日間放置し、分離及び沈降状態を観察し、下記の評価基準で判定した。結果を表 1 に示す。

○：分離及び沈降物とも生じない。

△：分離及び沈降するが復元性がある。

×：分離及び沈降し、復元性がない。

機械的衝撃安定性

実際の加工状況での安定性をみるため、繊維用抗菌抗カビ剤の 2 重量 % 水溶液を調製し、ホモミキサー機を用いて 6,000 rpm で 15 分間攪拌後、浴の状態を観察し、下記の評価基準で判定した。結果を表 1 に示す。

○：スカムや沈降物を生じない。

△：スカムは生じないが、沈降物を生じる。

×：スカムと沈降物を生じる。

他薬剤との相溶性

繊維用抗菌抗カビ剤 2 重量部、グリオキザール樹脂スミテックスレジン NS-19（住友化学（株）製） 10 重量部、グリオキザール樹脂用触媒スミテックスアクセラレーター X-80（住友化学（株）製） 5 重量部、蛍光染料 1 重量部及び水 82 重量部を配合して水性液を調製し、1 昼夜間放置後、水性液の状態を観察し、下記の評価基準で判定した。結果を同じく表 1 に示す。

○：スカムや沈降物を生じない。

△：スカムは生じないが沈降物を生じる。

×：スカムと沈降物を生じる

表 1

評価項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
静置安定性	○	○	○	△	○	×
機械的衝撃安定性	○	○	○	△	△	×
他薬剤との相容性	○	○	○	○	○	×

表 1 より、本発明に従って微粒子化された繊維用抗菌抗カビ剤は、優れた安定性を有することが判る。

比較例 2

塩化ベンザルコニウムの 10 重量％水溶液を調製した。

評価 2

実施例 1～5 及び比較例 2 の繊維用抗菌抗カビ剤を用い、ポリエステル布、綿布、ポリエステル／綿混紡布、ナイロン布、アクリルニット、ウール布、ポリエステルニットを処理し、抗菌性、抗カビ性及び白度を評価した。

ポリエステル布

処理試料としてポリエステルタフタ布を用い、表 2 の組成の水分散液の処理浴でパディング処理（1 d i p - 1 n i p、ピックアップ

プ = 39 %) し、110℃で1分間乾燥後、180℃で30秒間キュアしたものを評価試験に供した。得られた結果を表2に示す（実施例6～15、比較例3～5）。

綿布

処理試料として綿ブロード白布を用い、表3の組成の水分散液の処理浴でパディング処理（1 d i p - l n i p、ピックアップ = 65 %）し、120℃で2分間乾燥後、150℃で1分間キュアしたものを評価試験に供した。得られた結果を表3に示す（実施例16～25、比較例6～8）。

ポリエステル／綿混紡布

処理試料としてポリエステル／綿混紡ブロード布（混率65／35）を用い、表4の組成の水分散液の処理浴でパディング処理（1 d i p - l n i p、ピックアップ = 69 %）し、120℃で2分間乾燥後、150℃で1分間キュアしたものを評価試験に供した。得られた結果を表4に示す（実施例26～35、比較例9～11）。

ナイロン布

処理試料としてナイロンタフタ布を用い、表5の組成の水分散液の処理浴でパディング処理（1 d i p - l n i p、ピックアップ = 69 %）し、120℃で2分間乾燥後、150℃で1分間キュアしたものを評価試験に供した。得られた結果を表5に示す（実施例36～40、比較例12～13）。

アクリルニット

処理試料としてアクリルニットを用い、表6の組成の水分散液の処理浴中に40℃で10分間浸漬後、脱水（絞り率 = 96 %）し、100℃で2分間乾燥したものを評価試験に供した。得られた結果を表6に示す（実施例41～45、比較例14～15）。

ウール布

処理試料としてウール布を用い、表 7 の組成の水分散液の処理浴でパディング処理（1 d i p - 1 n i p、ピックアップ＝58％）し、120℃で2分間乾燥後、160℃で1分間キュアしたものを評価試験に供した。得られた結果を表 7 に示す（実施例 46～50、比較例 16～17）。

ポリエステルニット

処理試料としてポリエステルニットを用い、染料 C. I. D i s p e r s e R e d 167 を 1 % o. w. f.、分散剤 R M - E X（日華化学（株）製）0.5 g／リットルおよび90％工業用酢酸0.3 g／リットルに表 7 の量の抗菌抗カビ剤と水を加えた組成の処理浴で、130℃で30分間染浴同浴処理し、その後ハイドロサルファイト1 g／リットル、ソーダ灰1 g／リットル及びソーピング剤サンモール R C - 7 0 0（日華化学（株））1 g／リットルの組成のソーピング処理浴で、80℃で20分間ソーピング処理後、水洗し、乾燥したものを評価試験に供した。得られた結果を表 7 に示す（実施例 51～54、比較例 18～19）。

洗濯方法

評価試験の際に行った洗濯方法は以下の通りである。

洗濯法 1：一般家庭向け洗濯方法

繊維製品新機能評価協議会が定める S E K マーク製品の前処理方法マニュアルに準じ、洗濯を10回行う。

洗濯法 2：工業用途向け洗濯方法

洗濯を80℃で50分間行い、排水脱水後濯ぎを流水で25分間行い、さらに同じ条件で濯ぎを再度行う。これを洗濯5回相当分とし、洗濯50回相当分を行う。

洗濯法 3：ドライクリーニング方法

洗濯の溶剤としてパークロロエチレンを用い、浴比1：10で、

常温で10分間クリーニングを行った後、脱溶剤を行う。これをドライクリーニング1回としてこの洗濯を5回行う。

評価方法

抗菌性、抗カビ性及び白度の評価を次のように行った。

抗菌性

繊維製品新機能評価協議会により発行された繊維製品の定量的抗菌試験方法（統一試験方法）マニュアルに記載の方法に準じて試験を行った。試験菌として黄色ブドウ状球菌（*Staphylococcus aureus* IFO12732）及び肺炎桿菌（*Klebsiella pneumoniae* IFO13277）を使用した。

○：2種の菌について、18時間後の試料上の生菌数が最初の殖菌数未満である。

△：2種の菌について、18時間後の試料上の生菌数と最初の殖菌数とが同程度である。

×：2種の菌について、18時間後の試料上の生菌数が最初の殖菌数より増えている。

抗カビ性

JIS Z 2911の方法に準じて行った。試験カビとして黒コウジカビ（*Aspergillus niger* IFO6341）及び青カビ（*Penicillium citrinum* IFO6352）を使用した。

－：試料上にカビの生育が認められない。

＋：試料上に試料面積の1/3未満のカビの発育が認められる。

++：試料上に試料面積の1/3以上2/3未満のカビの発育が認められる。

+++ : 試料上に試料面積の 2 / 3 以上のカビの発育が認められる。

白度

上記した方法により処理された綿布について、ミノルタ製測色機 CM-3700d を使用し、ハンター白度を測定した。値が大きいほど黄変が少ない。

表 2

処理浴組成（重量％）													
	比較例 3	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 5
実施例 1 の抗菌抗カビ剤		4						4					
実施例 2 の抗菌抗カビ剤			4						4				
実施例 3 の抗菌抗カビ剤				4						4			
実施例 4 の抗菌抗カビ剤					4						4		
実施例 5 の抗菌抗カビ剤						4						4	
比較例 2 の抗菌抗カビ剤							4						4
クハザール 樹脂* 1								1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0
クハザール 樹脂用触媒* 2								4	4	4	4	4	4
評 価													
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 1	×	△	△	○	△	×	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 2	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
抗カビ性	未洗濯布	+++	－	－	－	－	++	－	－	－	－	－	++
	洗濯法 1	+++	+	+	－	+	+++	－	－	－	－	－	+++
白度	8 0	8 1	8 1	7 8	8 0	7 9	7 6	8 0	8 1	7 7	8 0	8 0	7 7

* 1 グリオキザール樹脂：スミテックスレジン NS-19 (住友化学 (株) 製)
* 2 グリオキザール樹脂用触媒：スミテックスアセラレーター X-80 (住友化学 (株) 製)

表 3

処理浴組成（重量％）													
	比較例 6	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例 7	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例 8
実施例 1 の抗菌抗カビ剤		4						4					
実施例 2 の抗菌抗カビ剤			4						4				
実施例 3 の抗菌抗カビ剤				4						4			
実施例 4 の抗菌抗カビ剤					4						4		
実施例 5 の抗菌抗カビ剤						4							
比較例 2 の抗菌抗カビ剤							4						4
メラミン樹脂 ^{*3}								0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
メラミン樹脂用触媒 ^{*4}								0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評 価													
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 1	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 2	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
抗カビ性	未洗濯布	++	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	++
	洗濯法 1	++	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	+++

*3 メラミン樹脂：スミテックスレジンM-3 (住友化学 (株) 製)

*4 メラミン樹脂用触媒：スミテックスアセラレーターACX (住友化学 (株) 製)

表 4

処理浴組成 (重量%)													
	比較例 9	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 10	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	比較例 11
実施例 1 の抗菌抗カビ剤		4						4					
実施例 2 の抗菌抗カビ剤			4						4				
実施例 3 の抗菌抗カビ剤				4						4			
実施例 4 の抗菌抗カビ剤					4						4		
実施例 5 の抗菌抗カビ剤						4						4	
比較例 2 の抗菌抗カビ剤							4						4
カハキザール 樹脂*1								1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0
カハキザール 樹脂用触媒*2								4	4	4	4	4	4
評 価													
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 1	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
	洗濯法 2	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
抗カビ性	未洗濯布	+++	—	—	—	—	+++	—	—	—	—	—	++
	洗濯法 1	+++	—	—	—	—	+++	—	—	—	—	—	+++

* 1 グリオキザール樹脂：スミテックスレジンNS-19 (住友化学 (株) 製)
* 2 グリオキザール樹脂用触媒：スミテックスアクセラレーターX-80 (住友化学 (株) 製)

表 5

処理浴組成 (重量%)									
	比較例12	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	比較例13		
実施例1の抗菌抗カビ剤		4							
実施例2の抗菌抗カビ剤			4						
実施例3の抗菌抗カビ剤				4					
実施例4の抗菌抗カビ剤					4				
実施例5の抗菌抗カビ剤						4			
比較例2の抗菌抗カビ剤							4		
評価									
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	○	○
	洗濯法1	×	○	○	○	○	×	○	×
	洗濯法2	×	×	×	×	×	×	×	×
抗カビ性	未洗濯布	+++	—	—	—	—	—	—	++
	洗濯法1	+++	—	—	—	—	—	—	+++

表 6

処理浴組成（重量％）								
	比較例14	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	比較例15	
実施例 1 の抗菌抗カビ剤		4						
実施例 2 の抗菌抗カビ剤			4					
実施例 3 の抗菌抗カビ剤				4				
実施例 4 の抗菌抗カビ剤					4			
実施例 5 の抗菌抗カビ剤						4		
比較例 2 の抗菌抗カビ剤							4	
評 価								
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	△
	洗濯法 1	×	○	○	○	○	○	×
	洗濯法 2	×	×	×	×	×	×	×
抗カビ性	未洗濯布	+++	—	—	—	—	—	++
	洗濯法 1	+++	—	—	—	—	—	+++

表 7

処理浴組成（重量％）										
	比較例16	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	比較例17			
実施例 1 の抗菌抗カビ剤		4								
実施例 2 の抗菌抗カビ剤			4							
実施例 3 の抗菌抗カビ剤				4						
実施例 4 の抗菌抗カビ剤					4					
実施例 5 の抗菌抗カビ剤						4				
比較例 2 の抗菌抗カビ剤							4			
評 価										
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	○	○	○		○
	洗濯法 3	×	○	○	○	○	○	○		×
抗カビ性	未洗濯布	+++	—	—	—	—	—	—		++
	洗濯法 3	+++	—	—	—	—	—	—		+++

表 8

処理浴組成（重量％）						
	比較例18	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	比較例19
実施例 2 の抗菌抗カビ剤		2	4			
実施例 4 の抗菌抗カビ剤				4		
実施例 5 の抗菌抗カビ剤					4	
比較例 2 の抗菌抗カビ剤						4
評 価						
抗菌性	未洗濯布	×	○	○	○	×
	洗濯法 1	×	○	○	○	×
抗カビ性	未洗濯布	+++	—	—	—	++
	洗濯法 1	+++	—	—	—	+++

表 2 ～ 表 8 から判るように、本発明の抗菌抗カビ剤によれば、繊維製品に対し、後加工の工程で洗濯に対して耐久性のある抗菌抗カビ性を付与することができ、黄変等もない良好な抗菌抗カビ加工繊維製品が得られることがわかる。

産業状の利用可能性

本発明によれば、微粒子化された安定な水分散物である繊維用抗菌抗カビ剤を得ることができ、この繊維用抗菌抗カビ剤を用いれば繊維製品に対して後加工処理で黄変等の問題もなく、洗濯に対しても耐久性のある抗菌抗カビ加工繊維製品を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 微粒子化されたビス(1-ヒドロキシ-2(1H)ピリジンチオネート-O, S)-(T-4)の金属塩1~60重量%を水分散物として含む繊維用抗菌抗カビ剤。
2. 微粒子化された酸化亜鉛1~60重量%を水分散物としてさらに含む、請求項1記載の繊維用抗菌抗カビ剤。
3. 界面活性剤をさらに含む、請求項1または2記載の繊維用抗菌抗カビ剤。
4. 繊維製品を請求項1~3のいずれかに記載の繊維用抗菌抗カビ剤により処理することを含む繊維製品の抗菌抗カビ加工方法。
5. 繊維用抗菌抗カビ剤とともにバインダー樹脂を用いる、請求項4記載の繊維製品の抗菌抗カビ加工方法。
6. 請求項1~3のいずれかに記載の繊維用抗菌抗カビ剤により処理された抗菌抗カビ繊維製品。
7. 請求項4または5記載の加工方法により加工された抗菌抗カビ繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ A01N55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ A01N55/02, A01N43/40, A01N59/16, D06M11/83, D06M13/355,
D06M13/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-57503, A (Kao Soap Co., Ltd.), 24 March, 1986 (24. 03. 86), Page 1, left column, line 4 to page 2, upper left column, line 13 & EP, 173259, B1 & US, 4832950, A	1-7
Y	JP, 60-139613, A (Kao Soap Co., Ltd.), 24 July, 1985 (24. 07. 85), Page 1, right column, line 9 to page 2, lower right column, line 12 & EP, 149175, B1	1-7
Y	JP, 62-63, A (Kao Corp.), 6 January, 1987 (06. 01. 87), Page 4, lower left column, line 5 to lower right column, line 7 (Family: none)	1-7
Y	US, 3785985, A (Colgate-Palmolive Company), 15 January, 1974 (15. 01. 74), Column 8, line 18 to column 14, line 41 & GB, 1390078, A & NL, 7205476, A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
7 October, 1999 (07. 10. 99)Date of mailing of the international search report
19 October, 1999 (19. 10. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 49-19029, A (Olin Corp.), 20 February, 1974 (20. 02. 74), Page 2, upper left column, lines 6 to 8 & GB, 1390004, A & US, 72238647, A	1-7
Y	JP, 52-92881, A (Yuugen Kaisha Nonogawa Shoji), 4 August, 1977 (04. 08. 77), Page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 6 (Family: none)	1-7
Y	JP, 9-157112, A (Toyobo Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17. 06. 97), Page 2, column 1, line 24 to column 3, line 40 (Family: none)	1-7
Y	JP, 8-53313, A (Kanae Toryo K.K.), 27 February, 1996 (27. 02. 96), Page 3, column 3, line 13 to column 4, line 31 (Family: none)	1-7
Y	JP, 8-20733, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 January, 1996 (23. 01. 96), Page 2, column 2, line 3 to page 3, column 3, line 28 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ A01N55/02

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.⁸ A01N55/02, A01N43/40, A01N59/16,
D06M11/83, D06M13/355, D06M13/50

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

国際調査で使用した電子データベース (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
Y	JP, 61-57503, A (花王石鹼株式会社), 24. 3月. 1986 (24. 03. 86), 第1頁, 左欄, 第4行-第2頁, 左上欄, 第13行&EP, 173259, B1&US, 48329 50, A	1-7
Y	JP, 60-139613, A (花王石鹼株式会社), 24. 7 月. 1985 (24. 07. 85), 第1頁, 右欄, 第9行-第2 頁, 右下欄, 第12行&EP, 149175, B1	1-7
Y	JP, 62-63, A (花王株式会社), 6. 1月. 1987 (0 6. 01. 87), 第4頁, 左下欄, 第5行-右下欄, 第7行 (フ ァミリーなし)	1-7

☒ 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日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

07. 10. 99

国際調査報告の発送日

19.10.99

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)

藤森 知郎



4H

9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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
Y	US, 3785985, A (Colgate-Palmolive Company), 15. 1月. 1974 (15. 01. 74) 第8欄, 第18行-第14欄, 第41行&GB, 1390078, A&NL, 7205476, A	1-7
Y	JP, 49-19029, A (オリン、コーポレーション), 2 0. 2月. 1974 (20. 02. 74), 第2頁, 左上欄, 第6 -8行&GB, 1390004, A&US, 72238647, A	1-7
Y	JP, 52-92881, A (有限会社野々川商事), 4. 8月. 1977 (04. 08. 77), 第2頁, 右上欄, 第17行-左下 欄, 第6行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, 9-157112, A (東洋紡績株式会社), 17. 6月. 1997 (17. 06. 97), 第2頁, 第1欄, 第24行-第3 欄, 第40行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, 8-53313, A (カナエ塗料株式会社), 27. 2月. 1996 (27. 02. 96), 第3頁, 第3欄, 第13行-第4 欄, 第31行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, 8-20733, A (関西ペイント株式会社), 23. 1 月. 1996 (23. 01. 96), 第2頁, 第2欄, 第3行-第 3頁, 第3欄, 第28行 (ファミリーなし)	1-7