

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-525482

(P2005-525482A)

(43) 公表日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
DO6M 15/03	DO6M 15/03	4LO31
DO6M 11/00	DO6M 11/00 111	4LO33
DO6M 11/38	DO6M 11/38	
// DO6M 101:32	DO6M 101:32	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-503715 (P2004-503715)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年5月5日 (2003.5.5)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月4日 (2004.11.4)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014207		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/095734		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年11月20日 (2003.11.20)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	10/143,380		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成14年5月10日 (2002.5.10)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ジョーガー, メリッサ・シー
			アメリカ合衆国デラウェア州19702ニ
			ューアーク・ウッドランドロード155
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ポリエステル含有物品およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、抗菌性ポリエステル含有物品ならびに抗菌剤としてキトサンおよびキトサン-金属錯体を利用する抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法論に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(j) ポリエステル含有物品を準備する工程、
 (k) ポリエステル含有物品を塩基性溶液と接触させる工程、
 (l) 場合により、工程 (b) で製造された物品を洗浄する工程、
 (m) 工程 (b) または工程 (c) で製造された物品を強鉱酸溶液と接触させる工程、
 (n) 場合により、工程 (d) で製造された物品を洗浄する工程、
 (o) 工程 (d) または工程 (e) で製造された物品を、キトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択されるキトサン剤を含んでなる溶液と接触させる工程

10

、
 (p) 場合により、工程 (f) で製造された物品を加熱する工程、
 (q) 工程 (f) または工程 (g) で製造された物品を単離する工程、および
 (r) 場合により、工程 (h) で単離された物品を工程 (g) で用いられた温度よりも高い温度で加熱する工程
 の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法。

【請求項 2】

(a) その上にポリエステル含有物品が配置される供給ステーションおよびポリエステル含有物品を受け取ることができる引取ステーションを準備する工程、

(b) そこで該物品が塩基性溶液に曝される第 1 の処理ステーションを通して供給ステーションから物品を引出す工程、

20

(c) 場合により、そこで物品が水に曝される第 2 の処理ステーションを通して工程 (b) - 処理物品を引出す工程、

(d) そこで物品が強鉱酸溶液に曝される第 3 の処理ステーションを通して工程 (b) - または工程 (c) - 処理物品を引出す工程、

(e) 場合により、そこで物品が脱イオン水に曝される第 4 の処理ステーションを通して工程 (d) - 処理物品を引出す工程、

(f) そこで物品がキトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択されるキトサン剤を含んでなる溶液に曝される第 5 の処理ステーションを通して工程 (d) - または工程 (e) - 処理物品を引出す工程、

(g) 場合により、それが第 5 の処理ステーションを出た後で工程 (f) - 処理物品を加熱する工程、および

30

(h) 工程 (f) - または工程 (g) - 処理物品を引取ステーションに受け取らせ且つ蓄積させる工程

の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法。

【請求項 3】

工程 (b) および (c) を一緒になって物品の重量を 1 ~ 30 パーセントだけ減少させるのに十分な時間行う請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (b) および (c) を一緒になって物品の重量を 1 ~ 10 パーセントだけ減少させるのに十分な時間行う請求項 2 に記載の方法。

40

【請求項 5】

塩基性溶液が可溶性第 I 族水酸化物、可溶性第 II 族水酸化物、可溶性第 III 族水酸化物、水酸化アンモニウム、およびアルキル置換された水酸化アンモニウムよりなる群から選択される塩基を含んでなり、且つ塩基を水または水とメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミドよりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の水溶性有機溶媒との混合物中に溶解する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) を 10 ~ 90 の温度で行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

50

強鉱酸溶液が 2 未満の p K a を有する強鉱酸を含んでなる請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 8】

キトサン剤を含んでなる溶液がモノ -、ジ - およびポリカルボン酸よりなる群から選択される希水溶性有機酸中のキトサンの溶液である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 9】

キトサン剤を含んでなる溶液が希水性酢酸中のキトサンである請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

該溶液が溶液の 0.25% ~ 5.0 容量%の希水性酢酸と 0.25% ~ 8.0 重量%のキトサンとを含んでなる請求項 9 に記載の方法。 10

【請求項 11】

工程 (c) のおよび工程 (e) の洗浄を脱イオン水を用いて行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (g) の加熱を 35 ~ 190 の温度で行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (g) の加熱を 30 秒 ~ 20 時間行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 14】

物品の重量を減少させるのに十分な時間が 2 秒 ~ 30 秒である請求項 3 に記載の方法。 20

【請求項 15】

工程 (f)、(g)、(h) または (i) で製造された物品を、金属塩を含んでなる溶液、カルボキシル含有ポリマーを含んでなる溶液、キトサン剤を含んでなる追加の溶液、またはそれらの組合せと接触させる工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法であって、製造された物品の表面がキトサン、金属塩、またはそれらの組合せを含んでなる方法。

【請求項 16】

工程 (f) -、(g) -、または (h) - 処理物品を、金属塩を含んでなる溶液、カルボキシル含有ポリマーを含んでなる溶液、キトサン剤を含んでなる追加の溶液、またはそれらの組合せを含有する後のステーションを通して引出す工程をさらに含んでなる請求項 2 に記載の方法であって、製造された物品の表面がキトサン、金属塩またはそれらの組合せを含んでなる方法。 30

【請求項 17】

金属塩が可溶性銀塩、可溶性銅塩、および可溶性亜鉛塩よりなる群から選択される請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

金属塩が硝酸銀、硫酸銅、および硫酸亜鉛よりなる群から選択される請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 19】

カルボキシル含有ポリマーがポリアクリル酸またはカルボキシメチルセルロースナトリウムである請求項 15 または 16 に記載の方法。 40

【請求項 20】

ポリエステル含有物品がフィラメント、繊維、糸、布またはフィルムの形態である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 21】

ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ならびにそれらの共重合体およびブレンドよりなる群から選択される請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 22】

ポリエステル含有物品がポリ(エチレンテレフタレート) およびポリ(トリメチレンテ 50

レフタレート)より本質的になる複合繊維(bicomponent fiber)の形態である請求項1または2に記載の方法。

【請求項23】

請求項1に記載の方法によって製造された抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項24】

請求項2に記載の方法によって製造された抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項25】

キトサンが物品上にグラフトされた抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項26】

金属塩、カルボキシル含有ポリマー、およびそれらの組合せよりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物をさらに含んでなる請求項23、24または25に記載の抗菌性ポリエステル含有物品。

10

【請求項27】

物品の表面がキトサン、金属塩またはそれらの組合せを含んでなる請求項26に記載の抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項28】

ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、またはそれらの共重合体もしくはブレンドである請求項23、24または25に記載のポリエステル含有物品。

【請求項29】

物品がポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(トリメチレンテレフタレート)より本質的になる複合繊維の形態である請求項23に記載のポリエステル含有物品。

20

【請求項30】

物品がフィラメント、繊維、糸、布またはフィルムの形態である請求項23、24または25に記載のポリエステル含有物品。

【請求項31】

金属塩が可溶性銀塩、可溶性銅塩、および可溶性亜鉛塩よりなる群から選択される請求項26に記載のポリエステル含有物品。

【請求項32】

金属塩が硝酸銀、硫酸銅、および硫酸亜鉛よりなる群から選択される請求項26に記載のポリエステル含有物品。

30

【請求項33】

カルボキシル含有ポリマーがポリアクリル酸またはカルボキシメチルセルロースナトリウムである請求項26に記載のポリエステル含有物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗菌性ポリエステル含有物品ならびに抗菌剤としてキトサンおよびキトサン-金属錯体を利用する抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法論に関する。

40

【背景技術】

【0002】

本発明は、抗菌性を有するポリエステル含有物品を製造するためのキトサンおよびキトサン-金属錯体の使用に関する。

【0003】

PCT出願、特許文献1は、殺菌性を持った基材の製造を開示している。他の材料の中でも、ポリエステル上への可溶化キトサンの沈着、それに続く銀塩での処理、銀塩の還元およびキトサンの架橋が耐久力のある殺菌性物品をもたらすと開示されている。該出願はまた、キトサンが付着された後、銀塩処理の前か後かのどちらかのキトサンの架橋も開示している。

50

【0004】

特許文献2は、ポリエステル布帛のUV処理とそれに続くキトサン由来の第4級アンモニウム塩基の付与とを含んでなるポリエステル布帛へのキトサン誘導体の付与方法を開示している。UV照射はポリエステル布帛の表面上にフリーラジカルを発生させるのに役立ち、続いてキトサンがそれに結合する。非特許文献1は、同様なUV布処理とさらにキトサン処理前の低温空気プラズマ処理とを開示している。

【0005】

特許文献3は、アクリロニトリル - ベースのポリマー溶液からの湿式紡績糸を酸性キトサン水溶液に浸ける工程、アルカリ水溶液で中和する工程、乾燥する工程および密度を上げる工程を含んでなる抗菌性アクリル糸の製造方法を開示している。該方法は回分式または連続式で実施されてもよい。キトサンは糸の表面上に吸収され、乾燥前に糸内の微小空洞中に沈着される。

10

【0006】

非特許文献2は、キトサンを使用するポリエステル布の改質を開示している。ポリエステルは苛性ソーダで加水分解され、1%酢酸溶液で中和され、次にキトサン溶液で、且つ、場合により、架橋剤で処理された。

【0007】

【特許文献1】国際公開第00/49219号パンフレット

【特許文献2】特開平9-291478号公報

【特許文献3】特開平8-22772号公報

20

【非特許文献1】エッチ・シン(H. Shin)ら著、繊維学会誌、54(8)(1998)、400-406ページ

【非特許文献2】エス・マツカワ(S. Matsukawa)ら著、繊維学会誌、51(1)(1995)、51-56ページ

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、キトサンが物品上へグラフトされた、且つ、場合により、1種もしくはそれ以上の金属塩、1種もしくはそれ以上のカルボキシル含有ポリマーまたはそれらの組合せを含有する抗菌性ポリエステル含有物品を提供する。

30

【0009】

さらに、

(a) ポリエステル含有物品を準備する工程、

(b) ポリエステル含有物品を塩基性溶液と接触させる工程、

(c) 場合により、工程(b)で製造された物品を洗浄する工程、

(d) 工程(b)または工程(c)で製造された物品を強鹵酸溶液と接触させる工程、

(e) 場合により、工程(d)で製造された物品を洗浄する工程、

(f) 工程(d)または工程(e)で製造された物品を、キトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択されるキトサン剤を含んでなる溶液と接触させる工程

40

(g) 場合により、工程(f)で製造された物品を加熱する工程、

(h) 工程(f)または工程(g)で製造された物品を単離する工程、および

(i) 場合により、工程(h)で単離された物品を工程(g)の温度よりも高い温度で加熱する工程

の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法が開示される。

【0010】

さらに、

(a) その上にポリエステル含有物品が配置される供給ステーションおよびポリエステル含有物品を受け取ることができる引取ステーションを準備する工程、

(b) そこで該物品が塩基性溶液に曝される第1の処理ステーションを通して供給ステ

50

ーションから物品を引出す工程、

(c) 場合により、そこで物品が水に曝される第2の処理ステーションを通して工程(b) - 処理物品を引出す工程、

(d) そこで物品が強硫酸溶液に曝される第3の処理ステーションを通して工程(b) - または工程(c) - 処理物品を引出す工程、

(e) 場合により、そこで物品が脱イオン水に曝される第4の処理ステーションを通して工程(d) - 処理物品を引出す工程、

(f) そこで物品がキトサン剤を含んでなる溶液に曝される第5の処理ステーションを通して工程(d) - または工程(e) - 処理物品を引出す工程、

(g) 場合により、それがキトサン処理ステーションを出た後で工程(f) - 処理物品を加熱する工程、および

(h) 工程(f) - または工程(g) - 処理物品を引取ステーションに受け取らせ且つ蓄積させる工程

の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の連続製造方法が開示される。

【発明の詳細な記述】

【0011】

本発明は、キトサンが物品上にグラフトされた抗菌性ポリエステル含有物品の製造を含む。キトサンはポリ-[1-4]-D-グルコサミンに対して一般に用いられる名称である。キトサンは、順繰りに、菌・カビ類の細胞壁、昆虫の外殻および特に甲殻類から誘導されるポリ-[1-4]-N-アセチル-D-グルコサミンであるキチンから化学的に誘導される。本明細書で用いるところでは、用語「グラフトされた」は、キトサンがイオン(静電的な)結合か共有結合かのどちらかによってポリエステル基質に結合していることを意味する。ポリエステル物品へのキトサンのグラフト化は、電子分光分析法(ESCA)によって確認されてもよい[例えば、シンク(Xin Qu)、アンダースウィルセン(Anders Wirsen)、ビエルンオーランダー(Bjorn Orlander)、アンクリスタンアルパートソン(Anne-Christine Albertsson)著、ポリマー・ブレットイン(Polymer Bulletin)、46巻(2001)、223-229ページおよびフー、エム・ダブリュ(Huh, M.W.)、カング、アイ(Kang, I.)、リー、ディ・エッチ(Lee, D.H.)、キム、ダブリュ・エス(Kim, W.S.)、リー、ディ・エッチ(Lee, D.H.)、パーク、エル・エス(Park, L.S.)、ミルン、ケイ・イー(Min, K.E.)、およびセオ、ケー・エッチ(Seo, K.H.)著、J. Appl. Polym. Sci.、81巻(2001)、2769ページを参照されたい]。グラフト化はまた、マクロモレキュールス(Macromolecules)、32巻(1999)、518-520ページのガーエルユ(Ga-er Yu)、フレデリックジー・モリン(Frederick G. Morin)、ゲフォーリーエイ・アール・ノーベス(Geфорy A.R. Nobes)、およびロバートエッチ・マーチェスサルト(Robert H. Marchessault)の文献報告によっても確立されている。ESCAデータは、本発明のポリエステル含有物品のキトサン改質表面が組成においてキトサン出発原料のそれと類似であることを実証する。ESCAデータはまた、これらの表面が塩の形で組み込まれているかなりのレベルの窒素を有することをも示し、それは、キトサンがイオン相互作用によって表面に物理的に結合している証拠を提供する。

【0012】

ポリエステルは、ジオールとジカルボン酸とから製造されるそれらのポリマーを含んでなる。ポリエステルの製造に使用できるジカルボン酸には、2個の炭素~36個の炭素を有する非置換および置換の芳香族、脂肪族、不飽和、および脂環式ジカルボン酸ならびにジカルボン酸の低級アルキルエステルが含まれるが、それらに限定されない。望ましいジカルボン酸成分の具体例には、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチ

ル、3,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、3,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸、3,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸ジメチル、3,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、3,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジメチル、3,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、4,4'-メチレンビス(安息香酸)、ジメチル-4,4'-メチレンビス(ベンゾエート)、シュウ酸、シュウ酸ジメチル、マロン酸、マロン酸ジメチル、コハク酸、コハク酸ジメチル、メチルコハク酸、グルタル酸、グルタル酸ジメチル、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、3-メチルアジピン酸、2,2,5,5-テトラメチルヘキサジカルボン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、ドコサン二酸、テトラコサン二酸、ダイマー酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸ジメチル、1,1-シクロヘキサジ酢酸、5-スルホ-イソフタル酸ジメチルの金属塩、フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸など、ならびにそれらから誘導される混合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0013】

ポリエステル製造に有用なジオールには、2個の炭素原子～36個の炭素原子を有する非置換、置換、直鎖、分枝、環式、脂肪族、脂肪族-芳香族または芳香族ジオールが含まれるが、それらに限定されない。望ましいジオール成分の具体例には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,2-、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、ダイマージオール、イソソルビド、4,8-ビス(ヒドロキシメチル)-トリシクロ[5.2.1.0/2.6]デカン、1,2-、1,3-および1,4-シクロヘキサジメタノール、およびジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレンエーテル)グリコール、ポリ(ブチレンエーテル)グリコールなどをはじめとするジオールまたはポリオールとアルキレンオキシドとの反応生成物によって製造されるより長鎖のジオールおよびポリオールならびにそれらから誘導される混合物が挙げられる。

【0014】

本明細書で有用な好ましいポリエステルは、ポリ(エチレンテレフタレート)(「2GT」)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)(「3GT」)およびそれらのブレンドおよび共重合体である。

【0015】

用語「ポリエステル含有物品」は、本明細書で用いるところでは、少なくとも10面積%のポリエステルの表面組成を有する物品を意味する。

【0016】

アパレル用途では、ポリエステルを含んでなる衣服は、多くの場合、アクリル、羊毛、絹、木綿、リンネル、亜麻、麻、レーヨン、セルロース、木材パルプ、酢酸セルロースもしくは三酢酸セルロース、ナイロン6もしくはナイロン66、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)(「PMIA」、商標ノメックス(Nomex)(登録商標)で米国デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, USA) から入手可能な)、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド) (「PPTA」、商標ケブラー (Kevlar) (登録商標) でイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから入手可能な)、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどのポリオレフィン、繊維ガラス、ライクラ (Lycra) (登録商標) スパンデックス (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから入手可能な) ならびにエラストマーのような他の成分を含む。ポリ(エチレンテレフタレート) 以外のポリエステル、例えば、繊維充填材中にバインダー繊維として使用される低溶融温度の共重合体もまた存在してもよい。

【0017】

10

上にリストされた繊維の組合せは、追加利益のために本発明で使用するすることができる。かかる繊維組合せは、当業者に公知の任意の方法によって製造することができる。2つのポリマーが隣り合ってまたはシース-コア配置で配列されている「複合」フィラメントは、紡糸工程の間に形成することができる。参照により本明細書に援用される米国特許第3,671,379号に開示されているような2GT/3GT複合繊維は、本発明で有用な一例である。

【0018】

繊維組合せの別の製造方法はステープルファイバーの均質ブレンドによる、すなわち、ステープル系が紡績される時に、異なる繊維はカーディング法か延伸法かのいずれかで組み合わせることができる。繊維組合せはまた、異なる組成の糸、ステープル、またはフィラメントを同じ布中へ編むまたは織ることによって製造することもできる。ライクラ (登録商標) スパンデックス (デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) の場合には、スパンデックスは、紡績工程かニットイングで添え糸編みをするような布製造中かのどちらかでスフ糸で加えられる。

20

【0019】

本発明の方法の第1の工程として、ポリエステル含有物品は前処理される。前処理は、キトサン基の次の結合に向けてそれを準備するために該ポリエステル含有物品の表面を加水分解することを含む。前処理は、カルボキシレート基を製造するためのポリエステル含有物品中のエステル結合の幾つかの加水分解的破断によって達成される。

【0020】

30

加水分解処理は、塩基の水溶液へのポリエステル含有物品の暴露を含む。すべての可溶性の第I、第II、および第III族水酸化物、水酸化アンモニウム、ならびにアルキル置換された水酸化アンモニウムを使用して加水分解を達成することができる。塩基を、水または水と1種もしくはそれ以上の水溶性有機溶媒との混合物中に溶解することができる。好適な水溶性有機溶媒の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミドが挙げられる。

【0021】

本発明で有用な塩基は典型的にはアルカリ金属水酸化物、最も好ましくは水酸化ナトリウムである。水溶液中の塩基の濃度は決定的に重要ではないが、使用中の塩基および処理温度に依存する。水酸化ナトリウムの場合には、濃度は1~40重量%の範囲であってもよい。処理の温度は決定的に重要ではないが、室温が好ましい。10~90の温度範囲が用いられてもよい。より高い濃度の塩基ではより低い温度が好ましい。物品は、その重量を1~30パーセント、好ましくは1~10パーセントだけ減少させるのに十分なほど長く塩基性溶液に曝される。処理時間は、塩基性溶液の濃度および温度に依存し、塩基溶液の濃度が高ければ高いほど、用いられる温度が高ければ高いほど、処理の時間は短くなる。2~30秒ほどの短い時間を成功裡に用いることができる。場合により、次に物品は、塩基溶液の大部分を除去するために水で洗浄される。

40

【0022】

加水分解処理の後に、物品は、加水分解処理によって生じたカルボキシレート基のpK

50

a 未満かまたはそれに等しい pH にまで強鉍酸での処理により酸性化される。物品は、水洗の関与なしに水性鉍酸または有機酸で直接酸性化することができる。しかしながら、水洗は酸の使用量を最小にするために好ましい。本明細書で用いるところでは、用語「強い」鉍酸は、pH 2 未満の pH を有する酸を意味する。本明細書で有用な鉍酸には、例えば、塩酸、硫酸およびリン酸が含まれる。塩酸が最も好ましい。酸性化工程の時間および温度は決定的に重要ではなく、室温で 2 秒 ~ 30 分の範囲の時間を成功裡に用いることができる。

【0023】

場合により、物品は鉍酸の大部分を除去するために水で再び洗浄される。次に物品は次の工程に直接使用されてもよいし、または場合により乾燥されてもよい。

10

【0024】

いかなる特定の理論に縛られたくはないが、遊離のカルボン酸基の形成をもたらす、カルボキシレート基の pK_a よりも下への酸性化は、次の工程でのカルボキシル化学種とキトサンとの反応の速度および効能を大きく増加させる。

【0025】

酸性化工程の後に、物品はキトサンで処理される。これは、キトサン剤を含有する溶液に物品を浸漬するまたは該溶液で濡らすことを含んでなる。用語「キトサン剤」は、本明細書で用いるところでは、キトサン、キトサン塩、およびキトサン誘導体をはじめとするすべてのキトサン - ベース成分を意味する。キトサン剤を含んでなる溶液は水性であってもよい。しかしながら、キトサンそれ自体は水に溶けないので、キトサンは溶液に可溶化されてもよい。溶解性は、モノ - 、ジ - およびポリカルボン酸よりなる群から選択される水溶性の有機酸の希溶液にキトサンを加えることによって得られる。これは、キトサンを酸と反応させて本明細書で「キトサン塩」と言われる水溶性の塩を形成させる。あるいはまた、水溶性である、N - および O - カルボキシアルキルキトサンをはじめとする「キトサン誘導体」をキトサン塩の代わりに水中で直接使用することができる。キトサンはまた、塩化リチウムの存在下のジメチルアセトアミド、または N - メチル - モルホリン - N - オキシドのような特殊な溶媒に溶解されてもよい。かかる可溶化キトサン溶液を、キトサン塩またはキトサン誘導体を含有する水溶液の代わりに本発明で使用することができる。

20

【0026】

典型的には、キトサン溶液は酢酸水溶液、例えば、2%キトサンおよび 0.75%酢酸または 2%キトサンおよび 1.5%水性酢酸を含有する水溶液である。処理の時間は典型的には 5 ~ 30 分である。処理の温度は決定的に重要ではないが、室温が好ましい。キトサン溶液での処理の後、過剰の溶液は滴り落ちるにまかされてもよいし、または絞りもしくは回転によって除去されてもよい。

30

【0027】

場合により、処理された物品は次にオープン乾燥または周囲空気乾燥とオープン乾燥との組合せによって乾燥される。

【0028】

上の方法によって製造された物品は抗菌性を示す。用語「抗菌性の」は、本明細書で用いるところでは、殺細菌性および殺菌・殺カビ性の両方を意味する。さらに、本明細書で処理された繊維および糸は、テナシティ、伸びおよび手触りに関して良好な物理的性質を示す。

40

【0029】

該抗菌性は、場合により、可溶性金属塩、例えば、可溶性銀塩、可溶性銅塩および可溶性亜鉛塩での処理によってさらに強化されてもよい。本発明の好ましい金属塩は硫酸亜鉛、硫酸銅または硝酸銀の水溶液である。金属塩は、典型的には水中の塩の希 (0.1 ~ 5%) 溶液に浸けるまたはそれをパディングすることによって付着される。その強化の程度は、使用される特定の金属塩、その濃度、暴露の時間および温度、ならびに具体的なキトサン処理、すなわち、キトサン剤のタイプ、その濃度、温度、および暴露の時間に依存する。実施例 3、4、5、6 および 7、図 7、8、9、10 および 11、ならびに表 1 は、

50

本発明の方法における金属塩の効果を実証している。

【0030】

本発明の上の方法によって製造された物品はまた、改善された帯電防止性をも示す。帯電防止性は、静電荷を分散させるおよび静電気の蓄積を防止する繊維材料の能力を意味する（繊維およびテキスタイル技術辞典（Dictionary of Fiber & Textile Technology）、ノースカロライナ州シャーロットのヘキスト・セラニーズ社（Hoechst Celanese Corp., Charlotte, NC）（1990）、8ページ）。

【0031】

さらなる任意の後処理は、キトサン処理物品に、または金属塩処理されたキトサン処理物品にカルボキシル含有ポリマーを付着することを含んでなる。用語「カルボキシル含有ポリマー」は、本明細書で用いるところでは、ポリマー主鎖に結合した側鎖にカルボン酸基を含有するポリマーを意味する。カルボキシル含有ポリマー、最も好ましくはポリアクリル酸は、浸漬またはパディングによって希水溶液から典型的には付着される。

【0032】

上に記載されたキトサン処理物品、金属塩処理物品またはカルボキシル含有ポリマー処理物品のいずれも、さらなるキトサン溶液処理から恩恵を受けてもよい。本発明の方法によるキトサンでの第1の処理を受けた、任意の順で金属塩、カルボキシル含有ポリマーおよび/または追加のキトサンでの1つもしくはそれ以上の処理をさらに受ける物品は、最終物品の表面が金属塩またはキトサン溶液で処理されるという条件で、本発明の範囲内に含まれる。

【0033】

好ましい実施形態では、本発明の方法は、キトサン・グラフト化ポリエステル含有物品を窒素または周囲雰囲気下35 ~ 190 の温度に30秒 ~ 20時間加熱する工程、脱イオン水を用いて洗浄する工程、および物品を35 ~ 190 の温度で30秒 ~ 20時間さらに乾燥する工程を含む。

【0034】

本発明の物品はまた連続プロセスで製造することもできる。本プロセスは本明細書で図面の図20によって例示される。今図20について言及すると、本発明の次の順次工程を行うための装置が示されている。

(a) その上にポリエステル含有物品(1)が配置される供給ステーション(2)が準備される。供給ステーションは典型的には1つもしくはそれ以上の供給ローラー(10)を含んでなるであろう。

(b) 物品は、そこで該物品が塩基性溶液に曝される第1の処理ステーション(4)を通して供給ステーションから引っ張られる。処理ステーションは、本明細書では典型的には浸漬浴トレイまたはタンクであろう。

(c) 物品は場合により、そこで工程(b) - 処理物品が水に曝される第2の処理ステーション(5)を通して第1のステーションから引っ張られる。場合により、1個または任意の数の引取ロール(11)が処理ステーション間で物品を導くのに役立ってもよい。引取ロール(11)のような引取ロールは、当該技術で一般に公知であるように連続プロセスの任意の工程に沿って置かれてもよい。

(d) 第2の処理ステーションからの物品は、そこで工程(c) - 処理物品が強硫酸溶液に曝される第3の処理ステーション(6)を通して引っ張られる。

(e) 場合により、第3の処理ステーションからの物品は、そこで工程(d) - 処理物品が水に曝される第4の処理ステーション(7)を通して引っ張られる。

(f) 物品は次に、そこで工程(d) - または工程(e) - 処理物品がキトサン剤を含んでなる溶液に曝される第5の処理ステーション(8)を通して引っ張られる。上に議論されたように、キトサン剤はキトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択される。処理ステーションは典型的には浸漬浴トレイまたはタンクであろう。

(g) 場合により、工程(f) - 処理物品は、それがキトサン処理ステーションを出た後

で、ヒーターロール・アセンブリ(9)のようなヒーターによって加熱される。

(h)工程(f)-または工程(g)-処理物品は次に引取ステーション(3)に受け取られ且つ蓄積される。処理物品は典型的には移動式ガイド(12)を用いて、典型的には1つもしくはそれ以上の厚紙または樹脂チューブである引取ステーション(3)上へ巻き取られて回転ボビンを形成する。

【0035】

供給ステーション、処理ステーション、ヒーター、および引取構成要素は、繊維および系の連続処理用の当該技術で公知である任意の好都合な手段であってもよい(例えば、ウルマンの工業化学百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)、第5版、ウォルフガング・ゲルハルト(Wolfgang Gerhartz)、編集主幹、A10巻、VCH出版会社(Verlagsgesellschaft)、ワインハイム(Weinheim)、ドイツ連邦共和国(1987年)、「繊維、3.一般生産技術(Fibers, 3. General Production Technology)」、エッチ・リュッカー(H. Lucker)、ダブリュ・カギ(W. Kagi)、ユー・ケンプ(U. Kemp)、およびダブリュ・スチバル(W. Stibal)、511-566ページを参照されたい)。連続プロセスは、商業的規模でポリエステル含有繊維または糸を処理するのに特に適している。

10

【0036】

本発明の方法および物品は架橋剤を使用せず、それは、架橋剤の使用を必要とする他の現在利用可能な方法よりも本方法をより効率的に、経済的にする。語句「架橋剤」は、当該技術で公知の一般に使用される二官能性または三官能性架橋剤を意味する。カルボキシル含有ポリマー、例えば、ポリアクリル酸は、本発明においては架橋剤であると解釈されない。

20

【0037】

本発明の好ましい物品は、繊維、織布および不織布をはじめとする布、フィラメント、フィルム、ならびにそれらから製造された物品および構築物の形態である。

【0038】

本発明の抗菌性物品は、スポーツウェア、活動着、肌着、水着および医療用衣服をはじめとするアパレル;医療用ドレープ、抗菌性ワイプ、表面材(カウンター、床、壁)、個人用衛生製品および医療用パッケージングをはじめとするヘルスケア製品;繊維充填材、寝具類、窓処理材、および表面材をはじめとする家庭用品;パッケージング、肉包装用の吸収性の抗菌性パッド、抗菌性ワイプおよび表面材をはじめとする食品加工/サービス材のような使用で用途を見出すであろう。

30

【実施例】

【0039】

材料および方法

次の繊維ベース材料を次の実施例で使用した。織布および編布もまた実施例で概要を述べるように試験した。

1. イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(デラウェア州ウィルミントン)製のポリ(エチレンテレフタレート)(「2GT」)繊維、編布およびマイクロファイバー織布。

40

2. イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(デラウェア州ウィルミントン)によって製造された、ソローナ(Sorona)(登録商標)ポリ(トリメチレンテレフタレート)(「3GT」)糸、70デニール、34フィラメント、円形断面。

【0040】

本研究で使用したキトサン材料は、商標キトクリア(Chitoclear)(登録商標)キトサンでノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社(Primex Ingredients ASA)から商業的に入手可能であるように調達し、購入品をそのまま使用した。

50

【0041】

すべての実施例は、本発明のキトサン剤としてキトサン塩、すなわち、酢酸に溶解したキトサンの使用を例示している。

【0042】

処理した物品を、次の通り、材料の抗菌試験のための振盪フラスコ試験 (Shake Flask Test for Antimicrobial Testing of Materials) によって抗菌性について試験した。

1. 細菌または酵母寒天平板培養物から単離したただ1つのコロニーを滅菌したフラスコ中の15~25mlのトリプチケースソイブロス (Trypticase Soy Broth) (TSB) 中に接種した。それを、振盪ありまたはなしで (具体的な菌株の適切な通気を選択して) 25~37 °C で (具体的な微生物にとって最適の生育温度を用いて) 16~24時間培養した。糸状菌については、孢子形成培養物を寒天平板上に調製した。

2. 一晚の細菌または酵母培養物を pH 6.0~7.0 の滅菌したリン酸塩緩衝液 (下を参照されたい) 中へ希釈して ml 当たりおおよそ 10^5 コロニー形成単位 (c f u / m l) を得た。必要とされるリン酸塩緩衝液の総容量は 50 ml × 試験フラスコの数 (対照を含めて) であった。糸状菌については、 10^5 孢子 / ml の孢子懸濁液を調製した。孢子懸濁液は、滅菌した生理食塩水またはリン酸塩緩衝液で溢れさせた寒天平板培養物からの孢子を穏やかに再懸濁することによって調製した。初期接種剤カウントを得るために、 10^{-4} および 10^{-3} の最終希釈物 (リン酸塩緩衝液で調製した) を正副2つのトリプチケースソイブロス (TSA) 平板培地上で平板培養した。平板培地を 25~37 °C で一晚培養した。

3. 50 ml の接種したリン酸塩緩衝液を、試験されるべき 0.5 g の材料を含有する滅菌した各試験フラスコ中へ移した。また、何の試験材料もない接種したリン酸塩緩衝液および無接種のリン酸塩緩衝液の対照フラスコを調製した。

4. すべてのフラスコを手首 - 動き振盪機上に置き、室温で激しく振盪して培養した。すべてのフラスコから定期的に試料を採取し、適切な希釈液を TSA プレート上へ置いた。TSA プレートを 25~37 °C で 16~48 時間培養し、次にコロニーをカウントした。

5. コロニー・カウントは ml 当たりのコロニー形成単位 (c f u / m l) の数として報告した。

6. 活性定数 (t 値) を次の通り計算した。 $t = C - B$ (ここで、 t は接触時間 t に対する活性定数であり、C は平均 \log_{10} (X 時間培養後の未処理対照材料のフラスコ中の微生物の密度) であり、B は平均 \log_{10} (X 時間培養後の処理材料のフラスコ中の微生物の密度) である。 t は典型的には 4、6、または 24 時間で計算し、 t_x として表してもよい。

保存リン酸塩緩衝液：

一塩基性リン酸カリウム 22.4 g

二塩基性リン酸カリウム 56.0 g

脱イオン水 1000 ml まで増やす容量

【0043】

リン酸塩緩衝液の pH を NaOH か HCl かのどちらかで pH 6.0~7.0 に調節した。保存リン酸塩緩衝液を濾過し、滅菌し、使用まで 4 °C で保管した。実際に使うリン酸塩緩衝液は、1 ml の保存リン酸塩緩衝液を 800 ml の滅菌した脱イオン水に希釈することによって調製した。

【0044】

実施例 1

キトサン・グラフト化 2GT および 3GT 標準ポリエステル編布の製造

ポリエステル布 (8 インチ × 9 インチ、21.8 g の重さがある 3GT 布、19.5 g の重さがある 2GT) を 10% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、90 分間穏やかに振盪

した。次にそれぞれを水で洗浄し、1 M 塩酸水溶液に30分間浸漬し、脱イオン水を用いて洗浄し、1時間風乾した。次にそれぞれを、1.5%酢酸を含有する2重量%キトサン水溶液(分子量75,000)に30分間浸けた。実施例1で使用したキトサンは、食品銘柄のキトクリア(登録商標)キトサン(ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)であった。この試料のN-脱アセチル化の程度は90%を超え、これはプロトンおよび炭素13 NMR分光分析法によって確認した。この試料の分子量は、文献に報告されているような標準的な相対粘度測定を用いて推定した。過剰のキトサンは滴り落ちるにまかせ、1時間風乾し、次に窒素雰囲気下85で16時間乾燥した。キトサン-グラフト化布の重量は、3GTが24.06g、2GTが21.32gであった。次に布を水で洗浄し、80で16時間乾燥して23.3gの重さがある3GT試料と20.6gの重さがある2GT試料(それぞれ、6.8および5.6%キトサン組み込み)を与えた。これらの布をそれらの抗菌効果について上に記載したように試験した。

【0045】

図1は、リステリア・モノサイトゲネス(*Listeria monocytogenes*) ATCC 15313に対する3GT編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示し、3GT対照は未処理布である。図2は、肺炎桿菌(*Klebsiella pneumoniae*) ATCC 4352に対する2GT編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示し、2GT対照は未処理布である。図3は、カンジダ・アルビカンス(*Candida albicans*) ATCC 10231に対する2GT編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す。図4は、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*) ATCC 6538に対する3GT織布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す。

【0046】

2GTおよび3GTポリエステル布上へグラフトされたキトサンは、4~6時間で次の微生物の少なくとも3-対数減少を実証した。

大腸菌(*Escherichia coli*) ATCC 25922

大腸菌 ATCC 49106 (腸管毒素原性/腸管出血性)

大腸菌 O157:H7 (腸管毒素原性/腸管出血性)

豚コレラ菌(*Salmonella choleraesuis*) ATCC 9239

黄色ブドウ球菌 ATCC 6538

枯草菌(*Bacillus subtilis*) ATCC 6633

エンテロコッカス・ファエカリス(*Enterococcus faecalis*) ATCC 29212

肺炎桿菌 ATCC 4352

リステリア・モノサイトゲネス ATCC 15313

リステリア・ウェルシメリ(*Listeria welshimeri*) ATCC 35897

緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*) ATCC 27853

カンジダ・アルビカンス ATCC 10231

アセネトバクター種 ATCC 14291

ミクロコッカス・ルテウス(*Micrococcus luteus*) ATCC 4698

スタヒロコッカス(ブドウ球菌)コーニー(*Staphylococcus cohnii*) ATCC 49330

スタヒロコッカス・ホミヌス(*Staphylococcus hominus*) ATCC 27844

【0047】

実施例2

2GT布上への様々な分子量のキトサン試料のグラフト化および生じた抗菌性の評価

抗菌活性に及ぼすキトサン分子量の影響を評価するために、80%を超える脱N-アセ

チル化の程度と950,000(米国、プファンスティル(P f a n s t e i h l))、630,000(米国、シグマ・ケミカル・カンパニー(S i g m a C h e m i c a l C o m p a n y))、290,000(カナダ国、キトマー(K i t o m e r))、104,000(キトクリア(登録商標)、工業品銘柄、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)、83,000(キトクリア(登録商標)、工業品銘柄、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)、74,000(キトクリア(登録商標)、食品銘柄、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)、39,000(キトクリア(登録商標)、食品銘柄、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)、および33,000(キトクリア(登録商標)、食品銘柄、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)の範囲の分子量とのキトサン試料をポリエステル布上へグラフトした。0.75%酢酸水中の各商業用キトサンの1%溶液を実施例1に記載したようなグラフト化手順で使用した。図5(2GT、大腸菌ATCC25922)および図6(2GT、黄色ブドウ球菌ATCC29213)に示すように、本発明の方法は広範囲の分子量のキトサンで実施可能である。

【0048】

実施例3

抗菌性塩で処理されたキトサン・グラフト化布の製造

実施例1の手順に従って製造したキトサン・グラフト化3GT織布(22.8g)を2%硝酸銀水溶液に30分間浸漬し、水で十分に洗浄し、37で16時間乾燥した。生じた布の重量は23.0gであった。

【0049】

同様に、実施例1の手順に従って製造したキトサン・グラフト化3GT編布(23.1g)を上に記載したように2%硫酸銅で処理して銅ドープ布(23.7g)を得た。

【0050】

得られた結果によって示されるように、キトサン・グラフト化ポリエステルの金属ドープは、抗菌活性を高めるために用いられてもよい。硝酸銀(図7)、硫酸銅(図8)または、類似の手順によって、硫酸亜鉛は、金属ドープとして成功裡に使用された。図7は、硝酸銀ドープありまたはなしのグラフト化キトサンで調製した3GT布対豚コレラ菌ATCC9239を例証している。図8は、硫酸銅ドープありまたはなしのグラフト化キトサンで調製した3GT布対大腸菌O157:H7を例証している。

【0051】

2GTおよび3GTポリエステル上へグラフトされ、引き続き金属でドープされたキトサンは、4~6時間で、抗菌薬に対してより耐性であることが知られている次の微生物の少なくとも3-対数減少を実証した。

大腸菌ATCC49106(腸管毒素原性/腸管出血性)

大腸菌O157:H7(腸管毒素原性/腸管出血性)

豚コレラ菌ATCC9239

【0052】

実施例4

様々な濃度の硝酸銀溶液で後処理されたキトサン・グラフト化布の製造

(5つの)ソックスの形の2GT編布を水に浸漬し、過剰の水を排出させ、次に40%水酸化ナトリウム水で2分間処理した。次にこれらのソックスを水で十分に洗浄し、1M塩酸水に2分間浸漬し、次に水で洗浄した。これに引き続いてソックスを、0.75%酢酸を含有する1%キトサン(キトクリア(登録商標)、食品銘柄、分子量74,000、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社)水溶液に2分間浸け、次に過剰の溶液を排出するにまかせ、引き続いてソックスを窒素下85で16時間乾燥した。これらの乾燥した試料を水で再び洗浄し、再乾燥した。

【0053】

4試料を、それぞれ、0.5%、0.25%、0.125%、および0.0625%硝酸銀水溶液で2分間処理し、水で洗浄し、45で16時間乾燥した。次にこれらの4試

料および「キトサンのみ」の対照の抗菌活性を評価した。図9は、黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 に対するこれら5試料の抗菌効果を示す。最低濃度(0.0625%)の硝酸銀でさえも微生物黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 に対して非常に有効であり、図10に示すように、ちょうど0.01%硝酸銀ドープが、大腸菌 O157:H7 のような、キトサン-銀でやっとな殺することができる微生物に対して有効であった。低濃度の銀はキトサンと相乗的に働いてこのレベルの効能を達成すると仮定される。

【0054】

実施例5

0.1%硝酸銀後処理ありおよびなしの様々な時間のキトサン処理を用いるキトサン・グラフト化布の製造

2GT繊維の試料を加水分解し、キトサン処理時間がそれぞれ、0.5、1または2分であったことを除いて実施例4の手順によって2%キトサンで処理した。次にこれらの3試料のそれぞれの部分を実施例4におけるように0.1%硝酸銀溶液で処理した。図10は、0.1%硝酸銀後処理ありおよびなしのこれらの様々な加水分解時間後に2GT布上にグラフトされたキトサンの大腸菌 O157:H7 に対する抗菌効果を示す。

【0055】

実施例6

キトサン・グラフト化3GT布(硝酸銀後処理ありおよびなし)の洗浄試験

硝酸銀処理ありおよびなしの3GTキトサン・グラフト化布の試料(それぞれ、実施例3および実施例1で調製した3GT試料)を5つのAATCC RA88「C」洗浄サイクルにかけた。下の表1は、これらの洗浄した3GT布に関する大腸菌 ATCC 25922 振盪フラスコ試験の結果を示す。tは接種対照と試験材料との間の対数減少である。表1に示すように、すべてのキトサンおよびキトサン+銀処理布は、大腸菌 ATCC 25922 の生育できる個体群を4時間の暴露後に少なくとも3対数だけ減少させた。

【0056】

【表1】

表1

硝酸銀後処理ありおよびなしのグラフト化キトサンで製造された
3GT織布対大腸菌ATCC25922

布	1時間後のΔt	4時間後のΔt
3GT 対照、未洗浄	0.000	0.000
3GT 対照、洗浄	0.267	0.160
3GT+キトサン、未洗浄	4.869	5.415
3GT+キトサン、洗浄	2.313	3.813
3GT+キトサン+Ag、未洗浄	5.568	5.415
3GT+キトサン+Ag、洗浄	5.568	5.415

【0057】

実施例7

フリーのキトサン、キトサン・グラフト化2GTおよび硝酸銀後処理キトサン・グラフト化2GTの抗菌活性の試験

2GTポリエステル布の洗上げソックスの2試験片(それぞれ、5.56gおよび5.9g)を実施例1に記載したように2%キトサン溶液でグラフトしてキトサン・グラフト化布を製造した(グラフト化後の重量はそれぞれ6.2gおよび6.6gであった)。布のこの後者の試験片(6.6g)を次に0.5%硝酸銀溶液で浸漬し、水で洗浄し、37で16時間乾燥した。乾燥した布の重量は6.6gであった。比較目的のために、フリ

10

20

30

40

50

一のキトサン粉末を振盪フラスコ試験で同様に試験した。

【0058】

図11は、フリーのキトサン、グラフト化キトサンおよび硝酸銀処理したグラフト化キトサンの黄色ブドウ球菌ATCC6538に対する抗菌活性を示す。フリーのキトサンは、硝酸銀後処理ありまたはなしのポリエステル上へグラフトされたキトサンに比べて、静菌薬により特徴的である、より低い抗菌活性を実証している。

【0059】

実施例8

キトサンおよびポリアクリル酸での2GT布の多層グラフト化

4つの2GT編布(試料A~D、それぞれ、19.5、18.8、19.5、19.7g)を実施例1に記載したようにキトサンでグラフトした。生成物A~Dの重量はそれぞれ、21.3、20.4、21.2、および21.1gであった。 10

【0060】

布試料AおよびBを2%ポリアクリル酸溶液に30分間浸け、風乾し、水で洗浄し、次に80℃で乾燥してキトサン・ポリアクリル酸被覆布A'(21.5g)およびB'(20.6g)を与えた。

【0061】

布A'の一部(10.3g)を2%キトサン溶液で再び処理し、85℃で16時間乾燥し、引き続き水で洗浄し、乾燥してA''(10.5g)を与えた。A'の別の部分(11.2g)を2%硝酸銀溶液に30分間浸け、水で洗浄し、37℃で16時間乾燥してA''''を与えた。A''''の重量は11.02gであった。 20

【0062】

図12は、大腸菌25922に対する2GT+キトサン(A)、2GT+キトサン+ポリアクリル酸(A'')、2GT+キトサン+ポリアクリル酸+キトサン(A''')、および2GT+キトサン+ポリアクリル酸+硝酸銀(A''''')ならびに3つの様々な対照の抗菌活性を示す。

【0063】

実施例9

商業的プロトタイプ装置で製造したキトサン・グラフト化繊維

上の実施例に記載したキトサン化学は、標準的繊維処理装置を用いた布だけでなく繊維にも適用することができる。パッケージ染色機(package dyer)中で苛性アルカリ加水分解および酸性化ならびにシングルエンド・サイザー機中でキトサン・グラフト化工程を行うことによるだけでなく、パッケージ染色機中で苛性アルカリ加水分解、酸性化、およびキトサン・グラフト化工程を行うことによる抗菌性繊維の調製が実証された。 30

【0064】

図13は、パッケージ染色機中で処理することによって付着されたグラフト化キトサン付き2GT繊維の大腸菌ATCC25922に対する抗菌性能を示す。図14は、パッケージ染色機およびシングルエンド・サイザー中で処理することによって付着されたグラフト化キトサン付き2GT繊維の大腸菌ATCC25922に対する抗菌性能を示す。 40

【0065】

実施例10

キトサン処理複合繊維：2GT/ライクラ(登録商標)ブレンド

ライクラ(登録商標)スパンデックス/2GTブレンドの繊維(イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(デラウェア州ウィルミントン)によって製造された、10%の10デニール・ライクラ(登録商標)と90%の150デニール・ダクロン(Dacron)(登録商標)ポリエステルとを含有するライクラ(登録商標)スパンデックス/2GTブレンド繊維)を実施例1に記載したように苛性アルカリで処理した。処理した繊維を、次に、実施例9におけるようにシングルエンド・サイザー中でキトサン溶液を通過させた。図15は、大腸菌ATCC25922に対するキトサン処理繊維の抗 50

菌効果を示す。

【0066】

実施例 1 1

布でポリエステルと普通に組み合わせた系のキトサン処理

木綿系（パークデイル・ミルズ社（Parkdale Mills, Inc.）（ノースカロライナ州ガストニア（Gastonia, NC））から商業的に入手可能な、30 / 1ccの糸番手を有する）、ソフト・ホワイト（Soft White）（登録商標）24アクリル系（アマタル・スピニング・コーポレーション（Amital Spinning Corporation）（ノースカロライナ州ニューベルン（New Bern, NC））によって製造された、ワックスを塗られた、1.5インチカットで1 / 24 10
梳毛番手の100%開放端紡績糸）、およびタクテル（Tactel）（登録商標）ナイロン66（デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから商業的に入手可能な30デニール系）を実施例1に記載したように苛性アルカリで処理した。処理した繊維を次に、実施例9におけるようにシングルエンド・サイザー中でキトサン溶液を通過させた。図16は、大腸菌ATCC25922に対するキトサン処理した系の抗菌効果を示す。

【0067】

実施例 1 2

キトサン処理ポリエステル/レーヨン不織布

1 : 1ポリエステル/レーヨン不織ブレンドを含んでなるソントラ（Sontara） 20
（登録商標）ワイブ（デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから商業的に入手可能な）を、1試料は本明細書に記載した苛性アルカリ処理のみで、1つは完全なキトサン・グラフト化処理で、実施例1におけるように処理した。大腸菌ATCC25922に対するキトサン・グラフト化処理の抗菌効果を図17に示す。

【0068】

実施例 1 3

キトサン処理ポリエステル/セルロース不織布

1 : 1ポリエステル/木材パルプ不織ブレンドを含んでなるソントラ（登録商標）ワイブ（デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから商業的に入手可能な）を、1試料は本明細書に記載した苛性アルカリ処理のみで、1つは完全なキトサン・グラフト化処理で、実施例1におけるように処理した。大腸菌ATCC25922に対するキトサン・グラフト化処理の抗菌効果を図18に示す。

【0069】

実施例 1 4 ~ 1 8

(a) 表面下塗り2GT繊維の製造

2GT繊維（150 ~ 200g、229g）を、順に、10%水酸化ナトリウム水、1.0M塩酸水、および水を含む一連の溶液トレーを約8m/分の速度で通過させた。次に過剰の溶液をスポンジで繊維から取り除いた。次に繊維を、約130に加熱したドラムを包み込むことによって乾燥した。次に繊維を張力巻取機を用いて巻き取り、その後 40
に160に加熱したローラーを包み込み、60m/分の速度で巻き取ることによる該温度での繊維のヒート・セットが続いた。繊維の収量は218.7gで、4.5重量パーセントのロスであった。この手順は、繊維の減量を引き起こす加水分解条件を実証している。本方法は、酸性基に特異的な青い染料での繊維の染色から証明されるように繊維の表面上にカルボキシル基の形成をもたらした。

【0070】

(b) 2GTキトサン処理繊維および布の製造

2GT繊維（150 ~ 200g）を、順に、10%水酸化ナトリウム水、1.0M塩酸水、水、および1%酢酸水中のキトサン（キトクリア（登録商標）、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ）の溶液を含む一連の溶液トレーを約8m/分の速度 50

で通過させた。キトサンの濃度は、表 1 に示すように 0.25 から 2 重量パーセントまで変化した。次に過剰の溶液をスポンジで繊維から取り除いた。繊維を、約 130 に加熱したドラムを包み込むことによって乾燥した。次に繊維を張力巻取機を用いて巻き取り、その後 160 に加熱したローラーを包み込み、60 m / 分の速度で巻き取ることによる該温度での繊維のヒート・セットが続いた。それぞれの場合に、キトサン処理繊維をオレンジ (Orange) II 染料で試験し、オレンジ色は、キトサンが繊維の表面上に存在することを示唆した。2%キトサン溶液で処理した繊維の一部を布にし、オレンジ II 染料で染色した。強いオレンジ色は、キトサンが繊維の表面上に存在することを示唆した。

【0071】

10

【表 2】

表2

実施例	初期重量 (g)	最終重量 (g)	重量変化 (%)	キトサン濃度 (重量%)
表面 下塗りのみ	229	218.7	-4.5	0
			-4.5	
14	207	231	11.6	2
15	141	154	9.2	1.5
16	165	174	5.5	1
17	119	133	11.8	0.5
18	216	237	9.7	0.25

20

【0072】

実施例 20

抗菌性キトサン - 2GT / 3GT 繊維の製造

30

イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (デラウェア州ウィルミントン) 製の 2GT / 3GT 複合繊維を、順に、10%水酸化ナトリウム水、1.0M塩酸水、水、および 1%酢酸水中の 0.25%キトサン (キトクリア (登録商標)、ノルウェー国、プリメックス・イングリディエンツ社) の溶液を含有する一連の溶液トレーを約 8 m / 分の速度で通過させた。この後に繊維中の過剰の溶液をスポンジで取り除くことが続いた。繊維を、約 130 に加熱したドラムを包み込むことによって乾燥した。次に繊維を張力巻取機を用いて巻き取り、その後 160 に加熱したローラーを包み込み、60 m / 分の速度で巻き取ることによる該温度での繊維のヒート・セットが続いた。2 試料を繊維の異なる部分から採取し、抗菌性評価にかけた。大腸菌 ATCC 25922 に対するキトサン・グラフト化処理の抗菌効果を図 19 に示す。

40

【図面の簡単な説明】

【0073】

図面は、次の通り 20 の図よりなる。

【図 1】リステリア・モノサイトゲネス ATCC 15313 に対する 3GT 編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図 2】肺炎桿菌 ATCC 4352 に対する 2GT 編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図 3】カンジダ・アルピカンス ATCC 10231 に対する 2GT 編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図 4】黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 に対する 3GT 編布上にグラフトされたキトサ

50

ンの抗菌効果を示す線図である。

【図5】大腸菌 ATCC 25922 に対する 2GT マイクロファイバー織布上にグラフトされた様々な分子量のキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図6】黄色ブドウ球菌 ATCC 29213 に対する 2GT マイクロファイバー織布上にグラフトされた様々な分子量のキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図7】豚コレラ菌 ATCC 9239 に対する硝酸銀処理ありおよびなしの 3GT 布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図8】大腸菌 O157:H7 に対する硫酸銅処理ありおよびなしの 3GT 布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図9】黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 に対する様々な濃度の硝酸銀溶液後処理ありの 2GT 布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。 10

【図10】大腸菌 O157:H7 に対する 0.1% 硝酸銀処理ありおよびなしの様々な加水分解時間後に 2GT 布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図11】黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 に対する 2GT 布上のフリーのキトサン対グラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図12】大腸菌 25922 に対するポリアクリル酸、追加のキトサンおよび/または硝酸銀処理の様々な後処理ありの 2GT 編布上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図13】大腸菌 ATCC 25922 に対するパッケージ染色機中での処理によって 2GT 繊維上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。 20

【図14】大腸菌 ATCC 25922 に対するパッケージ染色機およびシングルエンド・サイザー中での処理によって 2GT 繊維上にグラフトされたキトサンの抗菌効果を示す線図である。

【図15】大腸菌 ATCC 25922 に対するキトサン処理されたポリエステルおよびライクラ（登録商標）ブレンド繊維の抗菌効果を示す線図である。

【図16】大腸菌 ATCC 25922 に対するポリエステルブレンドで一般に生じる系のキトサン処理の抗菌効果を示す線図である。

【図17】大腸菌 ATCC 25922 に対するキトサン処理されたポリエステル/レーヨン不織布の抗菌効果を示す線図である。

【図18】大腸菌 ATCC 25922 に対するキトサン処理されたポリエステル/木材パルプ不織布の抗菌効果を示す線図である。 30

【図19】大腸菌 ATCC 25922 に対するキトサン処理された複合（2GT/3GT）ポリエステル繊維の抗菌効果を示す線図である。

【図20】抗菌性ポリエステル含有物品を製造するための本発明の連続プロセスの略図である。

【 図 1 】

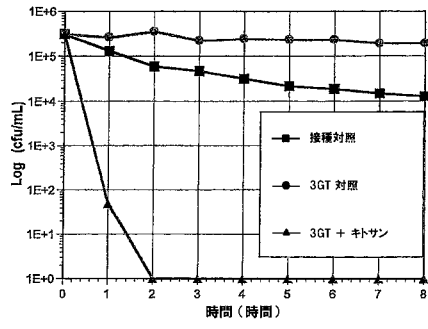


図 1

【 図 2 】

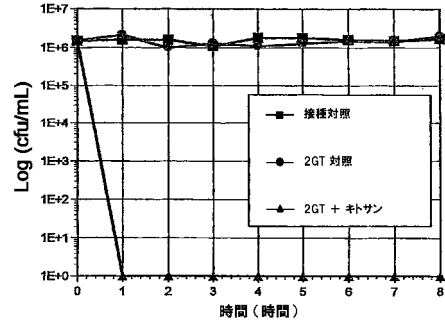


図 2

【 図 3 】

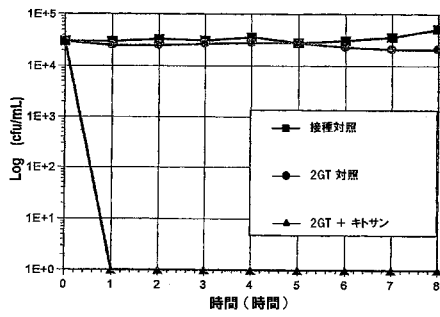


図 3

【 図 4 】

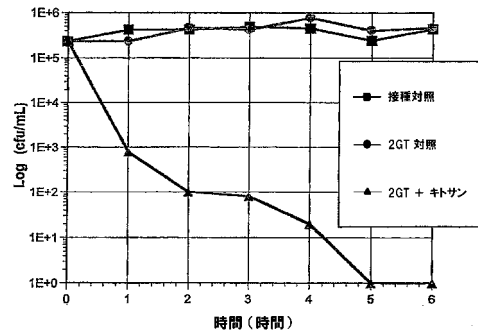


図 4

【 図 5 】

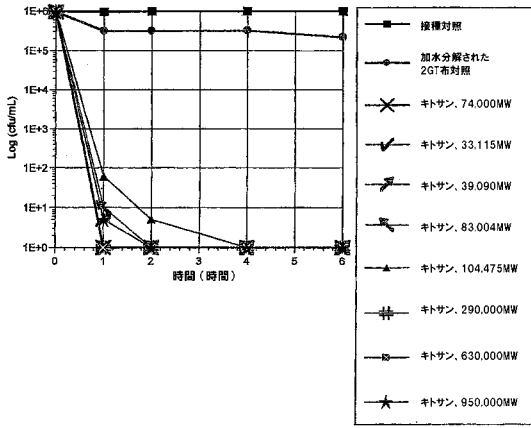


図 5

【 図 6 】

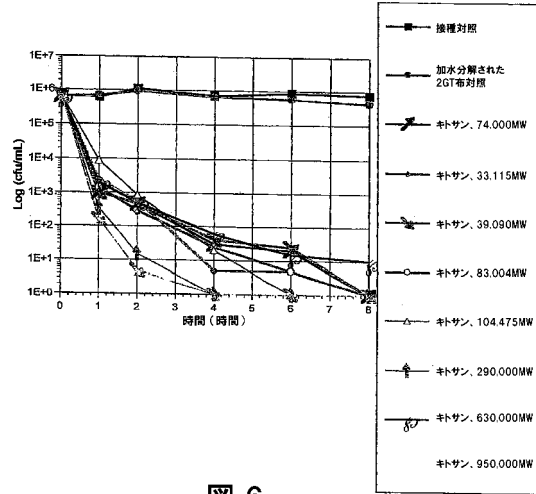


図 6

【 図 7 】

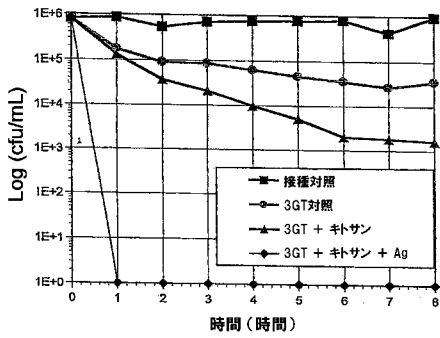


図 7

【 図 8 】

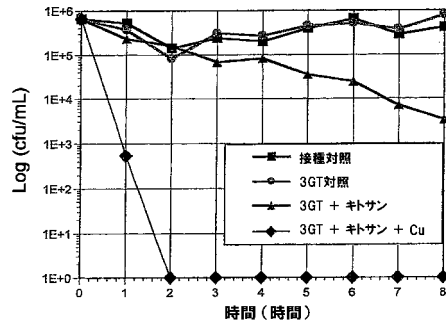


図 8

【 図 9 】

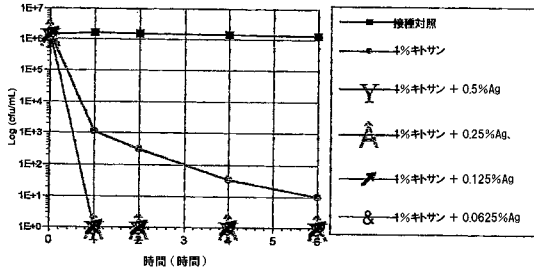


図 9

【 図 10 】

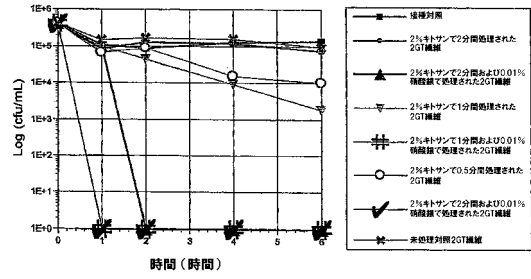


図 10

【 図 11 】

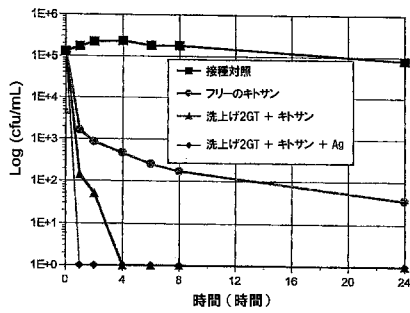


図 11

【 図 13 】

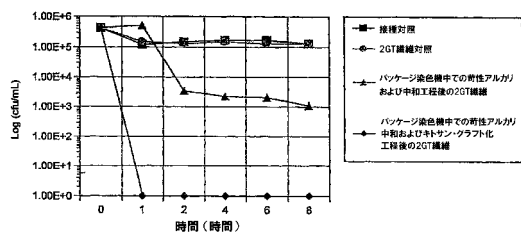


図 13

【 図 1 4 】

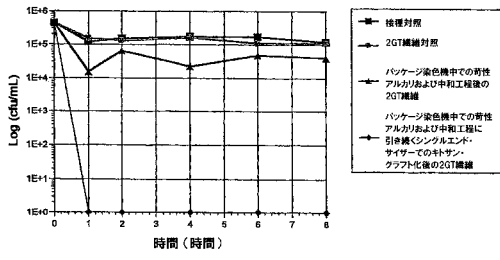


図 14

【 図 1 5 】

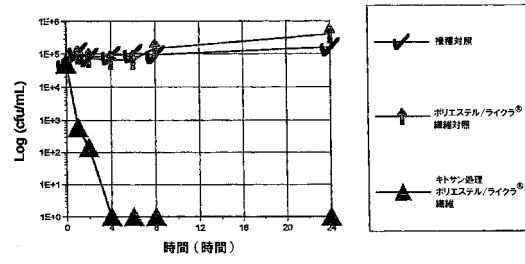


図 15

【 図 1 6 】

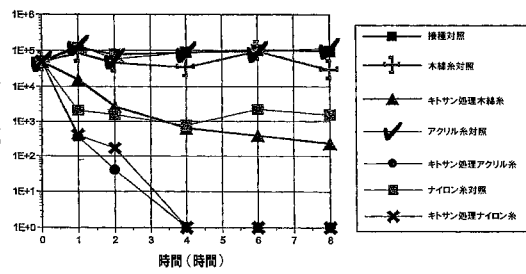


図 16

【 図 1 7 】

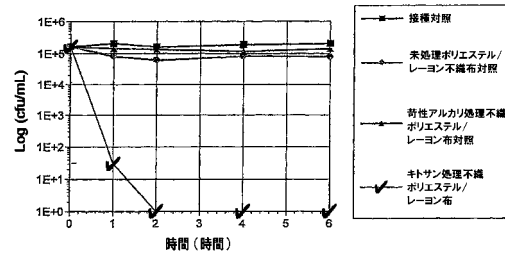


図 17

【 図 18 】

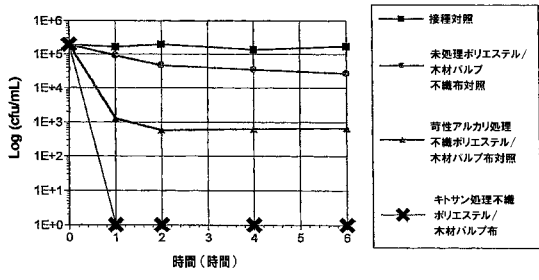


図 18

【 図 19 】

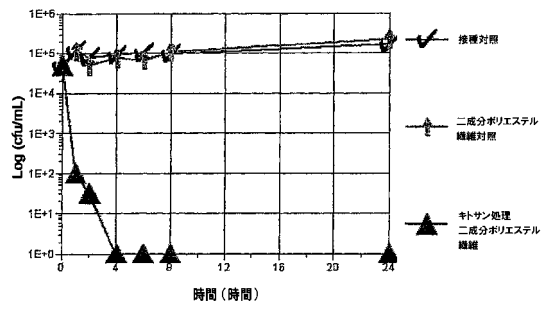


図 19

【 図 20 】

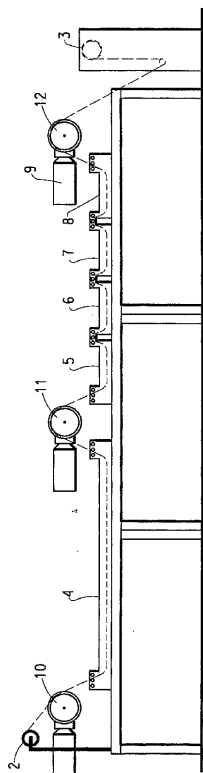


FIG. 20

【 図 1 2 】

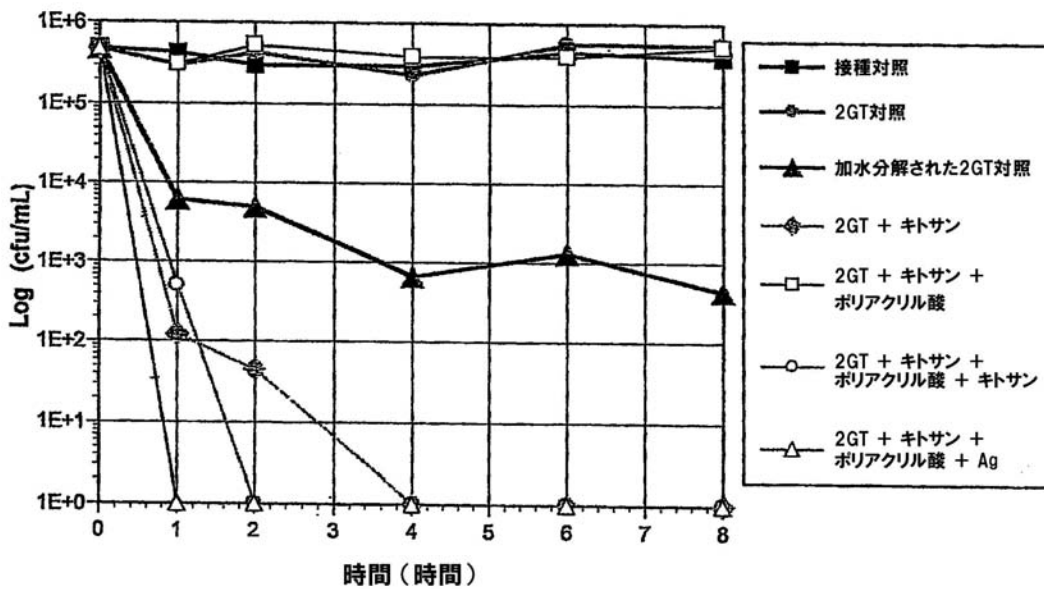


図 12

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成16年5月18日 (2004.5.18)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

(g) ポリエステル含有物品を準備する工程、

(h) ポリエステル含有物品を塩基性溶液と接触させる工程、

(i) 場合により、工程 (b) で製造された物品を洗浄する工程、

(j) 工程 (b) または工程 (c) で製造された物品を強鹵酸溶液と接触させる工程、

(k) 場合により、工程 (d) で製造された物品を洗浄する工程、

(l) 工程 (d) または工程 (e) で製造された物品を、キトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択されるキトサン剤を含んでなる溶液と接触させる工程、

(m) 場合により、工程 (f) で製造された物品を加熱する工程、

(n) 工程 (f) または工程 (g) で製造された物品を単離する工程、および

(o) 場合により、工程 (h) で単離された物品を工程 (g) で用いられた温度よりも

高い温度で加熱する工程

の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法。

【請求項 2】

(a) その上にポリエステル含有物品が配置される供給ステーションおよびポリエステル含有物品を受け取ることができる引取ステーションを準備する工程、

(b) そこで該物品が塩基性溶液に曝される第 1 の処理ステーションを通して供給ステーションから物品を引出す工程、

(c) 場合により、そこで物品が水に曝される第 2 の処理ステーションを通して工程 (b) - 処理物品を引出す工程、

(d) そこで物品が強鉱酸溶液に曝される第 3 の処理ステーションを通して工程 (b) - または工程 (c) - 処理物品を引出す工程、

(e) 場合により、そこで物品が脱イオン水に曝される第 4 の処理ステーションを通して工程 (d) - 処理物品を引出す工程、

(f) そこで物品がキトサン、キトサン塩およびキトサン誘導体よりなる群から選択されるキトサン剤を含んでなる溶液に曝される第 5 の処理ステーションを通して工程 (d) - または工程 (e) - 処理物品を引出す工程、

(g) 場合により、それが第 5 の処理ステーションを出た後で工程 (f) - 処理物品を加熱する工程、および

(h) 工程 (f) - または工程 (g) - 処理物品を引取ステーションに受け取らせ且つ蓄積させる工程

の順次工程を含んでなる抗菌性ポリエステル含有物品の製造方法。

【請求項 3】

工程 (b) および (c) を一緒になって物品の重量を 1 ~ 30 パーセントだけ減少させるのに十分な時間行う請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (b) および (c) を一緒になって物品の重量を 1 ~ 10 パーセントだけ減少させるのに十分な時間行う請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

塩基性溶液が可溶性第 I 族水酸化物、可溶性第 II 族水酸化物、可溶性第 III 族水酸化物、水酸化アンモニウム、およびアルキル置換された水酸化アンモニウムよりなる群から選択される塩基を含んでなり、且つ塩基を水または水とメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミドよりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の水溶性有機溶媒との混合物中に溶解する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) を 10 ~ 90 の温度で行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

強鉱酸溶液が 2 未満の pKa を有する強鉱酸を含んでなる請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 8】

キトサン剤を含んでなる溶液がモノ -、ジ - およびポリカルボン酸よりなる群から選択される希水性有機酸中のキトサンの溶液である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 9】

キトサン剤を含んでなる溶液が希水性酢酸中のキトサンである請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

該溶液が溶液の 0.25% ~ 5.0 容量% の希水性酢酸と 0.25% ~ 8.0 重量% のキトサンとを含んでなる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (c) のおよび工程 (e) の洗浄を脱イオン水を用いて行う請求項 1 に記載の方法

。

【請求項 1 2】

工程 (g) の加熱を 3 5 ~ 1 9 0 の温度で行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 1 3】

工程 (g) の加熱を 3 0 秒 ~ 2 0 時間行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

物品の重量を減少させるのに十分な時間が 2 秒 ~ 3 0 秒である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

工程 (f)、(g)、(h) または (i) で製造された物品を、金属塩を含んでなる溶液、カルボキシル含有ポリマーを含んでなる溶液、キトサン剤を含んでなる追加の溶液、またはそれらの組合せと接触させる工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法であって、製造された物品の表面がキトサン、金属塩、またはそれらの組合せを含んでなる方法

。

【請求項 1 6】

工程 (f) -、(g) -、または (h) - 処理物品を、金属塩を含んでなる溶液、カルボキシル含有ポリマーを含んでなる溶液、キトサン剤を含んでなる追加の溶液、またはそれらの組合せを含有する後のステーションを通して引出す工程をさらに含んでなる請求項 2 に記載の方法であって、製造された物品の表面がキトサン、金属塩またはそれらの組合せを含んでなる方法。

【請求項 1 7】

金属塩が可溶性銀塩、可溶性銅塩、および可溶性亜鉛塩よりなる群から選択される請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

金属塩が硝酸銀、硫酸銅、および硫酸亜鉛よりなる群から選択される請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

カルボキシル含有ポリマーがポリアクリル酸またはカルボキシメチルセルロースナトリウムである請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

ポリエステル含有物品がフィラメント、繊維、糸、布またはフィルムの状態である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 1】

ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ならびにそれらの共重合体およびブレンドよりなる群から選択される請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 2】

ポリエステル含有物品がポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(トリメチレンテレフタレート)より本質的になる複合繊維 (b i c o m p o n e n t f i b e r) の状態である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 3】

キトサンがポリエステル上にその表面において共有結合でグラフトされた抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項 2 4】

金属塩、カルボキシル含有ポリマー、およびそれらの組合せよりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の化合物をさらに含んでなる請求項 2 3 に記載の抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項 2 5】

物品の表面がキトサン、金属塩またはそれらの組合せを含んでなる請求項 2 4 に記載の抗菌性ポリエステル含有物品。

【請求項 2 6】

ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、またはそれらの共重合体もしくはブレンドである請求項23に記載のポリエステル含有物品。

【請求項27】

物品がポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(トリメチレンテレフタレート)より本質的になる複合繊維の形態である請求項23に記載のポリエステル含有物品。

【請求項28】

物品がフィラメント、繊維、糸、布またはフィルム of 形態である請求項23に記載のポリエステル含有物品。

【請求項29】

金属塩が可溶性銀塩、可溶性銅塩、および可溶性亜鉛塩よりなる群から選択される請求項24に記載のポリエステル含有物品。

【請求項30】

金属塩が硝酸銀、硫酸銅、および硫酸亜鉛よりなる群から選択される請求項24に記載のポリエステル含有物品。

【請求項31】

カルボキシル含有ポリマーがポリアクリル酸またはカルボキシメチルセルロースナトリウムである請求項24に記載のポリエステル含有物品。

【請求項32】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなるアパレル品目。

【請求項33】

スポーツウェア、活動着、肌着、水着または医療用衣服の形態の請求項32に記載のアパレル品目。

【請求項34】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなるヘルスケア製品。

【請求項35】

医療用ドレープ、抗菌性ワイプ、または個人用衛生製品から選択される請求項34に記載のヘルスケア製品。

【請求項36】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなるカウンター、床または壁。

【請求項37】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなる家庭用品。

【請求項38】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなるパッケージング。

【請求項39】

請求項23に記載の抗菌性ポリエステル含有物品を含んでなる肉包装用の吸収性の抗菌性パッド。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter- national Application No PCT/US 03/14207
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06M15/03 D06M16/00 A61L15/46		
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) IPC 7 D06M A61L		
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 practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 284066 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 29 October 1996 (1996-10-29) abstract -----	25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 8 September 2003		Date of mailing of the international search report 15/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/14207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08284066	A	29-10-1996	NONE

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, 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, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 コニズ, ロナルド・エフ

アメリカ合衆国ノースカロライナ州 2 7 8 3 4 グリーンビル・クレストラインブルバード 2 0 7

(72) 発明者 サベサン, スプラマニアム

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 ウイルミントン・ダートマスウツズ・ロスロード 2

(72) 発明者 ペニアス, ジョン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 ホツケシン・ウエズリードライブ 6 0

F ターム(参考) 4L031 AA18 AB01 AB31 BA11 CA01 DA12

4L033 AA07 AB01 AB04 AC10 CA02 CA69 CA70 DA01