

(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2008-527191

(P2008-527191A)

(43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.  
D21H 21/36 (2006.01)F1  
D21H 21/36テーマコード (参考)  
4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-550442 (P2007-550442)  
 (86) (22) 出願日 平成18年1月5日 (2006.1.5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月30日 (2007.8.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/000233  
 (87) 国際公開番号 W02006/074255  
 (87) 国際公開日 平成18年7月13日 (2006.7.13)  
 (31) 優先権主張番号 60/641, 618  
 (32) 優先日 平成17年1月5日 (2005.1.5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン  
 コーポレイティド  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (71) 出願人 507226569  
 アクアサーブ, インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国, テネシー 38107,  
 メンフィス, キール アベニュー 61  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙及び板紙中の殺菌剤の効力の強化

## (57) 【要約】

本発明は、建築材料に用いるための紙又は板紙の抗菌性シートの製造方法である。当該方法は、紙又は板紙の製造の際、25において、0.3 g/L未満の水溶解度を有する疎水性の殺菌剤を紙スラリーに添加する段階、そして抄紙機内で上記紙スラリーを処理してシートを作る段階を含む。第二の処理添加剤、特にカチオン性固定剤の添加は、疎水性の殺菌剤の効力を相乗的に向上させる。好ましい殺菌剤は、ジヨードメチル - p - トリルスルホンである。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

紙又は板紙の製造の際に、25 において 0.3 g/L 未満の水溶解度を有する疎水性の殺菌剤と、カチオン性固定剤とを、紙スラリーに添加する段階；

抄紙機内の前記紙スラリーを処理してシートを作成する段階；

を含む、建築材料に用いるための抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 2】**

前記疎水性の殺菌剤が、ジヨードメチル - p - トリルスルホン (D I M T S)、亜鉛ピリチオン、チアベンダゾール、3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカルバメート、ジクロロオクチルイソチアゾリノン、o - フェニルフェノール、プロモニトロスチレン、及び 2 - (チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

前記疎水性の殺菌剤が、ジヨードメチル - p - トリルスルホンである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記シートをプレスした紙に処理する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 5】**

前記シートを複層の板紙に処理する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

20

**【請求項 6】**

前記疎水性の殺菌剤が、前記カチオン性固定剤をパルプスラリーに添加する前に、当該パルプスラリーにウェットエンド適用することによって添加される、請求項 1 に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 7】**

前記疎水性の殺菌剤が、前記カチオン性固定剤をパルプスラリーに添加した後に、当該パルプスラリーにウェットエンド適用することによって添加される、請求項 1 に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 8】**

前記疎水性の殺菌剤が、前記カチオン性固定剤を前記パルプスラリーに添加すると同時に、前記パルプスラリーにウェットエンド適用することによって添加される、請求項 1 に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

30

**【請求項 9】**

前記疎水性の殺菌剤及びカチオン性固定剤を、共に混合してプレミックスを形成させ、そして当該プレミックスが、前記パルプスラリーにウェットエンド適用することによって添加される、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記カチオン性固定剤が、ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリ D A D M A C、ポリグアニジン、ポリエチレンイミン、セルロースエーテル、でん粉、アルミニウム系凝固剤、鉄系凝固剤、改質粘土、改質タルク、シリカ微粒子系のカチオン性ホモポリマー及びコポリマー、並びにそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

40

**【請求項 11】**

前記カチオン性固定剤がポリアミンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 12】**

前記カチオン性固定剤：前記殺菌剤の重量比が、1 : 35 ~ 15 : 1 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

**【請求項 13】**

50

前記カチオン性固定剤：前記殺菌剤の重量比が、1：35～2.5：1である、請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

【請求項14】

前記シートを処理して防湿性を付与するか、そして/又は強度を強化する段階をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

【請求項15】

第二の抗菌剤材料を、純粋な生成物又は配合物としてコーティングすることにより、前記紙スラリー又は完成品のシートに添加する段階をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌性紙シートの製造方法。

【請求項16】

前記疎水性の殺菌剤が、前記シート中に存在する乾燥繊維1トンあたり、少なくとも0.02ポンドに等しい量で存在する、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法に従って製造された紙又は板紙の抗菌性シート。

【請求項17】

前記ジヨードメチル-p-トリルスルホンが、前記シート中に存在する乾燥繊維1トンあたり、約2.0～10.0ポンドの量で存在する、請求項3に記載の方法に従って製造された、紙又は板紙の抗菌性シート。

【請求項18】

前記ジヨードメチル-p-トリルスルホンが、前記シート中に存在する乾燥繊維1トンあたり、約2.0～3.2ポンドの量で存在する、請求項3に記載の方法に従って製造された、紙又は板紙の抗菌性シート。

【請求項19】

前記カチオン性固定剤及び殺菌剤の両方が、前記紙の機械的性質又は品質を実質的に変化させない、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項20】

紙及び板紙に関するTAPPI法T-487に従って、試験2週間後に、少なくとも「適度な抗菌性」として判定される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項21】

紙及び板紙に関するTAPPI法T-487に従って、試験3週間後に「抗菌性」として判定される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法で製造された、抗菌性シート。

【請求項22】

ASTM法G-21の条件下の試験の7日後に、30%以下の菌類の増殖を有する、請求項1に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項23】

ASTM法G-21の条件下の試験の4週間後に、30%以下の菌類の増殖を有する、請求項1に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項24】

ASTM D 3273において7～10の評価を受ける、請求項1に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項25】

抗菌剤表面処理をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法で製造された抗菌性シート。

【請求項26】

ASTM D 3273を7～10の評価で合格する、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法で製造された抗菌性のシートを含む完成した石こうボード。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本出願は、2005年1月5日に提出された米国仮出願第60/641,618号に由

10

20

30

40

50

来する優先権を主張する。

【0002】

菌類の増殖は、人間の健康に深刻な脅威であり、そして汚染された建築材料の修繕又は交換のための見込み費用は、桁外れに大きなものである。表面増殖に由来する放出された菌類胞子は、アレルゲンとしてよく認識されており、そしてさらなる懸念は、少なくとも一種の有毒な副産物のために引き起こされる。Gornyらによる最近の研究によると、「シックハウス症候群」といわれるものを含む種々の健康問題にさらされる居住者が、増えている。さらなる懸念は、菌類胞子と共に観察される人間のアレルギー反応と同様に、かなり低い湿度水準（20%程度）で放出することができる菌類の断片（fragment）に対する人間のアレルギー反応により生ずる。

10

【0003】

それらの建築材料に用いられる紙及び板紙は、上記菌類の増殖のための場所として観察される。紙、板紙及び建築材料中の典型的な湿気は、増殖を維持するためには十分である。紙及び板紙のセルロース、加えて繊維ウェブ内の残留汚染物質は、他の建築物製品の成分（でん粉結合剤等）により高められた十分な栄養源を供給する。

【0004】

菌類は、40°Fの低温～130°Fの高温の温度内で増殖することができるため、大部分の室内条件及び戸外条件により、菌類は容易に増殖する。注意深い建築の実施、及び菌類の増殖を制御するため湿度管理を用いる努力をしてきているとはいえ、菌類汚染問題は、相対湿度が望ましい最高湿度を超えることなくかつ建築材料が風雨にさらされることのないアメリカ合衆国北東部等の地域で観察されている。空気中の菌類胞子は、材料に十分な菌類の接種を提供し、そしてそれどころか結露又は水害により高くなった湿度により、菌類汚染の脅威が生じる。

20

【0005】

石こうパネルは、居住、教育、及び商業の建築物用の頻繁に使用される、乾式壁建築物製品向けに用いられている。石こうパネルは、主として室内の壁及び天井構造物用に用いられ、そして一部の特殊パネルは、屋外用途に用いられている。菌類汚染は、硫酸カルシウム半水化物で作られる石こうコアに由来するが、石こうパネル上の菌類の増殖の主な場所は、石こうコア各面を覆う外装及び裏紙である。一度取り付けられると、菌類汚染が閉じ込められかつ手が届かないため、石こうパネルを処理及び/又は修繕することは非常に難しく、そして不経済である。

30

【0006】

自宅所有者は、概して、クローゼットの中、幅木に沿って、そして浴室の壁に菌類の増殖を目撃する；取り付けられたパネルを撤去すると、裏面の隠れた増殖を明らかにすることができる。小さな水害、又は結露を有する領域は、ひどく汚染されることが多い。増殖は、生育した領域を完全に覆うことができるダークグリーン又はブラックのスポットとして認識できる。多くのアフターマーケットは、通常、塩素漂白に基づいて、上記スポットの色を薄くする処理をする。上記処理は、多様な処理後のペイント又はコーティングにダメージを与える傾向があり、そして菌類が元の状態に戻ることを防ぐことはできない。

菌類の増殖を制御する方法を開発する多くの努力がされてきている。特許文献は、この課題を扱うための種々の処理方法を記載する。

40

【0007】

米国特許第6,705,939号明細書は、増殖を制御するための空気除湿システムの設計を教示する。しかし、上述したように、低湿度が典型的な条件であるアメリカ合衆国地域（北東部等）で、重大な汚染の課題が発覚している。さらに、新しい研究は、菌類胞子と同様にアレルギー性を有する可能性がある菌類の断片が、40%の低湿度水準において、より有利に放出されることを示している。

【0008】

他の方法は、セルロース紙上塗りを菌類の増殖場所を排除する可能性を試みる合成シートと交換することである。米国特許第3,993,822号明細書及び同6,770,3

50

54号明細書は、石こうボードのペーパーカバーをガラス繊維に替えることにより上記課題に取り組んでいる。米国特許出願第2003/0037502号明細書は、不織布シートの使用を教示し、そして増殖を防ぐための石こうコア中の記載される菌類の栄養分の制御を必要とする。これらカバーは、概して、紙上塗りより不経済であり、取付け費用がより高く、そしてペイントする又は壁紙を張るのが難しい。上記石こうコアの中の菌類の栄養分の制御は、一貫性のない原料源と多くの菌類の生命体によって示される過度の順応性のため、困難なままである。従って、結果として、このアプローチは、商業的に実現可能な選択肢を示すものではない。

【0009】

Yeagerらの米国特許第5,421,867号明細書(CuCorp, Inc.に譲渡される)は、セメント系製品に殺菌剤を適用することを示唆している。Longの米国特許第3,918,891号明細書、及び同3,998,944号明細書(United States Gypsum Companyに譲渡される)は、石こうコアを覆う紙に殺菌剤を適用し、石こうボードを改良することを推奨している。そこで論じられている上記殺菌剤は、水溶性金属キノリン酸塩、さらに具体的には、キノリン酸銅である。防腐剤等は、環境問題を考えると望ましくない。さらに、上述の抗菌剤組成物は、それらの用途の中で非常に特有であり、そして石こう製品用の多くの用途を扱うために必要である柔軟性に欠ける。

【0010】

米国特許第6,440,365号明細書は、塩酸の使用、及びその発生後の増殖の駆除のために加熱することを論じている。この方法は、上記生命体を駆除できるが、それはまた、石こうボードの紙上塗り中に存在するセルロース繊維、及び取り付けられた木製部品にダメージを与える。さらに、塩酸により、使用者への深刻なガス暴露の懸念、及び取り囲んでいる材料への腐食の懸念がもたらされる。持続的な健康及び腐食の懸念を生じさせるので、既存建造物の閉鎖空間からの完全な除去は、困難である。

【0011】

米国特許第5,338,345号明細書及び同5,882,731号明細書は、空気中の菌類がボードに広がることを防ぐためのバリアコーティングの使用を教示している。しかし、菌類の増殖は、上記コア内又は上記ボードの表面下で妨害されずに進行することができ、その領域において、コーティングは、薄くなるか、あるいは洗浄又は環境ストレスに対する長期間の暴露からダメージを受けている。

【0012】

米国特許第4,533,435号明細書及び同6,248,761号明細書では、防腐剤適用を制御することを補助するための結合剤、又はマイクロカプセル化の使用が論じられている。米国特許第6,767,647号明細書には、壁板製造工程における複数の殺菌剤の使用が含まれ、そして米国特許出願第2004/0005484号明細書では、コア中で多量の水溶性殺菌剤を利用する方法、及び上塗り紙を処理するために、当該コアから防腐剤を移行させることが教示されている。課題が、臨界点において十分な処理が得られないことであるか、又はシートを完全に処理することができないことであっても、これらのいずれも、シート又は建築物製品(部品である)に対する所望の水準の抗菌剤保護を与えることができない。

【0013】

殺菌剤を用いて紙及び板紙を処理するための現在の努力は、防腐剤を組み込む組成物を用いたコーティング操作を主として含んでいる。いくつかの課題のため、コーティング適用方法は、商業的な成功が制限されている。

効果的なコーティング操作に対するいくつかの課題には、下記：

オフマシンコーティングに関して、機械の生産速度の低下が要求され、そしてそれに関連した費用又は追加の費用の増加、

キャリア及び/又は結合剤としてはたらく追加材料のための費用の増加、

コーティング溶液を均一に分散すること、そして紙にコーティングを均一に適用するこ

10

20

30

40

50

とを維持する困難性、

シートを再び湿潤させることに起因する、乾燥費の増加、

紙を製造する複雑さの増加、

他の必要な機械添加剤、又は品質パラメータに影響を与える可能性、

表面の機械的作用（例えば、研磨）による処理の損失、

が含まれる。

これらの課題は、コーティング水溶液中への溶解性が制限される殺菌剤のために特に困難である。

#### 【0014】

効果的な殺菌性防腐剤を適用するためのより望ましい選択肢は、ウェットエンド添加ポイントで、パルプスラリーに上記防腐剤を加えることであろう。紙処理のウェットエンドにおける殺菌剤の現在の使用は、完成した紙製品に組み込むことよりはむしろ、粘着物（沈殿物）の制御の観点から、一般的に制限されている。防腐剤の良好な分配及び費用効率の高い水準を得ることに関連する課題のため、建築材料中に用いられる紙製品に殺菌剤をウェットエンド添加することは、商業的に成功していない。紙処理の際、ウェットエンドにおいて殺菌剤を良好に添加するためには、パルプスラリー中に、十分な量の殺菌剤を均一に分配する方法が要求される。上記殺菌剤を紙に完全に分布させること（好ましくは、紙繊維に付着されている）により、典型的な使用条件下における、完成した紙又は板紙の保護を強化することができる。

#### 【0015】

改良された繊維及び微細繊維の保持、並びにドレナージュに関するケミストリーは、紙処理のウェットエンド用の有用な添加剤であることが知られており、そして凝集剤を含む。ポリマー凝集剤は、それらの比較的高い分子量によって、繊維及び微細繊維の付着を改良し、セルロースの材料を引き付ける。さらに、上記凝集剤は、概して、制限された電荷密度を有し、帯電した汚染物質及び使用（良好な構造体を付与するために上記繊維を適切に調製する処理の際、抄紙機の機械的及び水圧の複雑な実施）の悪影響を減らす。凝集剤と比較して、固定剤は、サイズがより小さく、電荷密度が比較的高く、概して、カチオン性であり、そして分子量がより小さい。多種多様の有機及び無機分子が、染色、間隔、サイズ、粘着性粒子（stickles particles）、及びアニオン性きょう雑物を固定するために用いられている。しかし、固定剤の適用効率、繊維への接近、及びシートへの完全な分散並びに最終品の効力を増すために、これまで、固定剤の使用には、防腐剤の添加が含まれていなかった。

#### 【0016】

米国特許第4,443,222号明細書は、水溶性化合物、尿素、及び不可逆性、加熱生成反応の使用により、防腐剤を、テキスタイルファイバーに恒久的に付着させることができることを教示している。しかし、この種の恒久的な付着は、活性な抗菌部位と結合することにより多くの防腐剤の有効性を減らす。

#### 【0017】

米国特許第6,680,127号明細書及び同6,773,822号明細書、並びに国際公開第2004/076770号パンフレットは、全て、カチオン性である防腐剤を紙に適用することを扱っている。上記防腐剤は、アニオン性繊維及び微細繊維に対して天然の親和性を有している。しかし、上記カチオン性防腐剤の使用は、菌類に対する殺菌効力が制限されているか、又は効果的であるべきシート内の十分な防腐剤を得る課題のため、商業的に成功していない。

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

本発明は、特に、建築材料用の用途に対する抗菌性の紙又は板紙シートの製造方法である。上記方法には、シート形成後に添加されるか、あるいはオフマシン適用を用いた表面コーティングと対照的に、紙又は板紙を製造する際、制御された様式で、パルプスラリー

10

20

30

40

50

に疎水性の殺菌剤及び特定のカチオン性固定剤を添加することが含まれる。パルプスラリーへの添加は、しばしば紙製造工程のウェットエンドへの添加と称される。本発明の方法は、完成されたシートを製造するために抄紙機内でパルプスラリーを処理することをさらに含む。

#### 【0019】

上記殺菌剤及びカチオン性固定剤の供給ポイントの選択は、個々の抄紙機システムフロー、注入するために可能な選択肢、機械的分布及び混合を改良するための可能性、そして影響を及ぼす可能性のある他の添加剤の位置に基づいて最適に選択される必要がある。本発明の実施形態の一つでは、上記カチオン性固定剤は、純粹又は希釈され、機械の容器の中の高濃度パルプスラリー（濃厚な紙料（*thick stock*）と称されることが多い）に直接加えられ、スラリーを完全に練り（*distribution*）、そして粘着剤の添加前に繊維を活性化する。次いで、上記疎水性殺菌剤を、十分な練り及び混合を可能にするために、ファンポンプ又はポンプ類の前で、主要な紙料の流れの中に添加する。別の実施形態では、数種のシリンダー抄紙機に特に有用であるカチオン性固定剤を、上記機械タンクに直接添加すると同時に、上記疎水性の殺菌剤を、次に主要なパルプスラリー流れの中に再循環させる紙料戻りループに間接的に添加する。当業者は、特定の抄紙機システム設計向けに、本発明の方法を最適化することができる。本発明により、上記固定剤による繊維の事前活性化、次いで上記殺菌剤のさらに均一な練りが可能となる。

10

#### 【0020】

本発明の方法により製造された紙又は板紙が、現在市場で入手できる殺菌剤処理紙には見られない下記に示す利益を有する；

20

改良された均一な処理による、菌類の増殖の減少；

呈する相乗効果による、少ない適用要件又は殺菌剤の高い適用効率；

より良好な製品管理；

材料の廃棄物の減少；

製造コストの低下；

人が呼吸器の疾病及び感染の疑わしい要因に暴露する可能性を下げること。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

本発明は、建築材料で用いるための抗菌性紙シートの製造方法である。当該方法は、紙又は板紙の製造の際、疎水性の殺菌剤及びカチオン性固定剤を紙スラリーに添加する段階、そして抄紙機内で上記紙スラリーを処理してシートを作る段階を含む。上記紙スラリーの添加は、紙製造工程のウェットエンドへの添加と称されることが多い。

30

#### 【0022】

本発明で用いられるために好適な疎水性の殺菌剤は、いくつかの特性を有しなければならない。組込み後の上記殺菌剤の浸出を防止するため、そして環境又は人への暴露の脅威を減らすため、上記殺菌剤は、特に制限された水溶性を有する必要がある。好ましい水溶解度は、25において0.3 g/L未満であり、そしてさらに好ましい水溶解度は、25において0.05 g/L未満である。上記防腐剤は、抄紙機乾燥区画の条件と、上記建築物製品の製造工程（石こうボード釜等）との両方に対して、温度に対する安定性を有しなければならない。上記防腐剤は、特に、家屋及び学校の中の子供への暴露に対するより高いリスクを考慮して、人に対する安全性を考慮に入れなければならない。上記防腐剤の適用は、現実的に、費用効率が十分に高くなければならない。上記防腐剤は、菌類の増殖を防ぐため、シートを完全に保護する、十分かつ一定のレベルを提供しなければならない。好適な殺菌剤の例には：ジヨードメチル-p-トリルスルホン（*DIMS*）、亜鉛ピリチオン、チアベンダゾール、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、ジクロロ-オクチルイソチアゾリノン、o-フェニルフェノール、プロモニトロスチレン及び2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾールが含まれる。

40

表1に、溶解性の低い殺菌剤の概略値をいくつか紹介する。

#### 【0023】

50

【表 1】

表 1

殺菌剤	水溶解度 (g/L)
ジヨードメチル-p-トリルスルホン (DIMITS)	0.0001 (25℃)
亜鉛ピリチオン	0.02 (20℃)
チアベンダゾール	0.03 (20℃)
3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート (IPBC)	0.156 (20℃)
ジクロロオクチルイソチアゾリノン (DCOIT)	0.002
o-フェニルフェノール (OPP)	0.20 (20℃)
ブロモニトロステレン (BNS)	0.128 (推定値)
2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール (TCMTB)	0.033

10

## 【0024】

本発明で用いるために好ましい殺菌剤は、P-トリルジヨードメチルスルホン及びDIMITS (CAS登録No. 020018-09-1)を含むいくつかの名前で知られている、ジヨードメチル-p-トリルスルホンである。本発明で用いられるジヨードメチル-p-トリルスルホンの好ましい配合は、ミシガン州、ミッドランドのThe Dow Chemical Companyから、FUNGIC-BLOCK (商標) 殺菌剤として市販されている (約40wt. %のDIMITSを含む)。この材料を適用するための主な課題は、一貫性があり、そして費用効率の高い処理を達成することである。水不溶性の防腐剤粒子自体の適用において、当該粒子を無計画に取り込むと、低いシート濃度及び一貫性のない結果が残されてしまう。紙製造の複雑な環境により、防腐剤の効率の低い付着、又はシート全体の不均一な処理がもたらされる場合がある。一貫性がなく処理されたシートの微小環境における隙間は、菌類を複数の点において「根付かせ」、完全に覆うまで当該表面で増殖させることができる。

20

30

## 【0025】

好ましくは、上記活性な殺菌剤を、製造する乾燥繊維1トンあたり、少なくとも0.02ポンドの活性な殺菌剤に等しい量で添加する。より好ましくは、上記活性な殺菌剤がジヨードメチル-p-トリルスルホンである場合、製造する乾燥繊維1トンあたり、約2.0~10.0ポンドのDIMITS、最も好ましくは、製造する乾燥繊維1トンあたり、約2.0~3.2ポンドのDIMITSである。

## 【0026】

上記カチオン性固定剤は、完成したシート中の疎水性殺菌剤の最適な濃度、及び防菌処理に関して最良の結果を与えるために選択される。上記カチオン性固定剤は、ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリDADMAC、ポリゲアニジン、ポリエチレンイミン、セルロース系エーテル、でん粉、アルミニウム系凝固剤、鉄系凝固剤、改質粘土、改質タルク、シリカ微粒子系 (より好ましくは、ポリアミン) のカチオン性ホモポリマー及びコポリマー、並びにそれらの組み合わせから成る群から選択される。上記固定剤を、ジヨードメチル-p-トリルスルホンの添加の前後に、又は同時に供給することができる。しかし、我々は、上記固定剤を、殺菌剤の前に加えると、うまくはたらくことを見出した。カチオン性固定剤：殺菌剤の用量比は、1:35~15:1 (重量部)、より好ましくは、1:35~2.5:1であることができる。特に好ましい実施形態では、上記カチオン性固定剤は、カチオン性固定剤：殺菌剤比が、約1:3.5~1:0.8において供給される。

40

## 【0027】

本発明のいくつかの固定剤を、凝固剤と称される紙処理製品から選択することができる

50



。凝固剤は、紙製造に用いられることが多いが、それらの使用は、繊維への防腐剤の付着とは完全に無関係である。凝固剤は、もっぱらドレネージを改良するための、繊維及び微細繊維中を補助するため、そしてアニオン性きょう雑物（有機汚染物質）の有する問題を減らすために用いられている。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明では、ポリアミンから選択された固定剤が、うまく作用することを見出した。ポリアミンは、特に凝集剤と比較して、鎖長がより短く、そして電荷密度がより高い。ポリアミンが、任意の引き付けられた粒子を互いに又は繊維にしっかりと結合させる。要求を満たすための薬剤投下必要量が最も少ないポリアミンにより、このしっかりとした結合が付与される。ポリアミンはまた、抗菌性材料をうまく製造するための、より広い操作領域を提供する。紙製造で用いられるポリアミンは、概して、エピクロルヒドリンとジメチルアミンとの間の縮合反応から得られる（一般的に E P I - D M A ポリアミンとして知られる）。過量のポリアミンを用いると、アニオン性粒子の凝集が生じ（繊維に付着する代わりに、粒子が互いに結合する）、そして不均一な分布となる場合がある。同様に、過量の傾向を用いると、「逆」分散をもたらす、アニオン性からカチオン性に系を変換させる可能性がある。これは、より大きな分子量の凝集剤を過量にすると生ずる可能性が高い。

#### 【 0 0 2 9 】

カチオン性固定剤の選択、及び紙スラリーと最も良く作用する水準は、当業者が最適化することができるであろう。固定剤の効力が変わる適用変化の一部には、システムフロー、原材料（特に、繊維源）、特定の機械配置及び部品、クロージャ（％）（廃棄物としてミルから取り除かれない過剰の水及び紙料のパーセンテージ）、存在する他の添加剤、供給箇所、供給方法（例えば、継続的、スラグ）、系温度、操作パラメータ（例えば、速度、乾燥能率）等が含まれるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 0 】

パルプスラリーを紙のシートに処理すること続き、上記紙を、微生物の増殖にさらなる抵抗力を付与するための殺生剤を用いて、二次的に処理する。上記紙シートを、当業者に公知の手段、例えば、表面処理又はサイズプレスにおけるコーティング、カレンダースタック、ウォーターボックス、又はオフマシンの処理することができる。さらに、他の当業者に公知の処理、例えば、防湿性及び強度強化のために紙を処理することにより、建築材料としての紙の実用性を改良することができる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 3 1 】

パルプに添加された殺菌剤及び固定剤を用いて製造した紙上の菌類の増殖を評価するために、T A P P I 試験（T - 4 8 7）を用いた。40％のD I M T S 配合物を、当該試験に用いた。下記に示す値は、「活性（a s a c t i v e）」基準に変換したものである。実験を、6種のカチオン性凝固剤と、2種の凝集剤とを用いて実施した。

#### 【 0 0 3 2 】

##### 例 1

上記固定剤を、異なる量で紙料のアリコートに添加した。次いで、40％のD I M T S 濃度を、有効成分1トンあたり2ポンドの量で添加した。水を、紙料から排出し、そして得られた紙マットを、吸取り紙で吸い取り（b l o t）、すき合わせ、そして乾燥し、紙シートを製造した。

#### 【 0 0 3 3 】

固定剤を有しない紙が、約400 p p mのD I M T Sを保持した一方で、固定剤を有する紙は、最大750 p p mのD I M T Sを保持した。上記紙の抗菌効果試験により、ポリアミンを、1トンあたり1.2ポンド以上の固定剤として投与すると、1トンあたり2ポンドのD I M T Sの用量を有する紙が、耐カビ性を有することを見出した。

#### 【 0 0 3 4 】

上記用いられたカチオン性ポリアミンは、中間分子量のポリアミンであった。例には、C i b aのA q u a s e r v a n d A g e f l o c A 5 0に由来するA q u a s e

r v A Q - 2 9 4 が含まれる。上記用いられたカチオン性凝集剤は、電荷密度 2 3 % ( w / w ) を有する非常に分子量の高いカチオン性ポリアクリルアミドであった。紙製造で用いられるカチオン性ポリアクリルアミドは、概して、アクリルアミドと種々のカチオン性置換基とのコポリマーである。例には、Europolimeri の Aquaserv and renafloc 402 C に由来する Aquaserv A Q - 3 3 0 が含まれる。上記凝集剤が、1 トンあたり 2 ポンドの D I M T S の用量を有する固定剤として適応されると、紙試料の一部は、菌類増殖を維持したが、残りは耐性を有した。

【 0 0 3 5 】

表 2 は、紙上の菌類の増殖を示している。ここで、「 0 」は、増殖なしを示し；「 1 」は、菌類の増殖を有する表面の被覆率 2 5 % を示し；「 2 」は、被覆率 5 0 % を示し；「 3 」は、被覆率 7 5 % を示し；「 4 」は、被覆率 1 0 0 % を示す。3 つの試料の結果を、各混合物に関して提示する。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

表 2 用量スクリーニング			
DIMTS (2 ポンド/トン) と共に	1 週め	2 週め	3 週め
空白	4, 4, 4	4, 4, 4	4, 4, 4
固定剤なし	1, 2, 2	4, 4, 4	4, 4, 4
ポリアミン (0.4 ポンド/トン)	0, 0, 0	1, 1, 0	3, 3, 2
ポリアミン (0.8 ポンド/トン)	0, 0, 0	1, 0, 1	3, 3, 3
ポリアミン (1.2 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
ポリアミン (1.6 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
ポリアミン (2.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
ポリアミン (3.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
ポリアミン (4.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
カチオン性凝集剤 (0.5 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
カチオン性凝集剤 (1.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 1, 1	2, 3, 3
カチオン性凝集剤 (1.5 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	3, 4, 3
カチオン性凝集剤 (2.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
カチオン性凝集剤 (3.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	0, 0, 0	1, 0, 1
カチオン性凝集剤 (4.0 ポンド/トン)	0, 0, 0	1, 1, 0	4, 4, 2

【 0 0 3 7 】

例 2

紙試料を、例 1 と同様の条件を用いて、D I M T S 及びポリアミンの添加の順序で試験した。表 3 では、D I M T S の添加前に、1 ポンド ( ) / トンにおいてポリアミン添加すると、3 週間、全ての増殖を防いだ。しかし、D I M T S を添加する前に、5 ポンド/トンのポリアミンを添加すると、2 週間のところで微生物が増殖する結果となった。逆の順序を用いると、1 トンあたり 5 ポンドのポリアミンを添加する前に D I M T S を添加すると、3 週間のところで、一つの試料において微生物が増殖する結果となった。

【 0 0 3 8 】

表 3 はまた、他の可能性のある固定剤上で実施された実験の結果を示している。これら凝固剤は、下記を含む；

Aquaserv AQ - 299 に似た、ポリDADMAC（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）（概算MW = 150,000）；

Aquaserv AQ - 365 に似た、DADMAC - アクリルアミドコポリマー（概算MW = 1,000,000）；

Aquaserv AQ - 651 に似た、ポリグアニジン（分岐化）（概算MW = 25,000）；

Aquaserv AQ - 366 に似た、ポリグアニジン（未分岐化）（概算MW = 25,000）；

Aquaserv AQ - 292 に似た、アルミニウムクロロヒドレート（ACH）；及び

Aquaserv AQ - 367 に似た、非常に高分子量のアニオン性ポリアクリルアミド。

【0039】

【表3】

表 3 固定剤スクリーニング			
DIMTS（2 ポンド／トン）と共に	1 週め	2 週め	3 週め
ブランク	4, 4, 4	4, 4, 4	4, 4, 4
固定剤なし	0, 0, 0	1, 0, 1	3, 0, 1
ポリアミン（1 ポンド／トン）	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
ポリアミン（5 ポンド／トン）	0, 0, 0	2, 3, 3	3, 4, 4
ポリアミン（5 ポンド／トン）－逆順	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 1, 0
DADMAC－アクリルアミドコポリマー	0, 0, 0	3, 1, 1	4, 2, 2
ポリDADMAC	0, 0, 0	0, 3, 0	1, 4, 0
ACH	0, 0, 0	1, 3, 3	1, 4, 4
ポリグアニジン－分岐化	0, 0, 0	3, 2, 3	4, 3, 4
ポリグアニジン－直鎖	0, 0, 0	0, 2, 0	0, 3, 0
カチオン性凝集剤	0, 0, 0	3, 2, 2	3, 2, 2
アニオン性凝集剤	0, 0, 0	2, 0, 2	2, 0, 3

【0040】

適度な水準においてDIMTSの前にポリアミンを添加（0.5～1.5ポンド／トンの期待値）すると、抗菌剤の利益を強化すると思われる。しかし、DIMTSを供給する前の、比較的高い用量のポリアミンは、抗菌剤性能を改良せず、そして任意の固定剤なしで製造された紙と比較して、処理の効力が、実際に減少する。

【0041】

例 3

同様の実験を、カチオン性、及びアニオン性凝集剤（リサイクルファーニッシャー抄紙機（recycle furnish paper machine）で用いられる特有のもの）を用いて実施した。ポリアミンと同水準の用量を用いると、カチオン性凝集剤に関する結果は、アニオン性凝集剤の結果よりも効果が少なかった。我々は、分子量が、電

荷密度よりも、むしろ凝集剤に関する要素であると推測する（アニオン性の実施が優れている）。凝集剤の各群内で観察される一貫性のない結果は、3次元の緻密な構造体を形成するそれらの傾向に関連する場合がある。これらの構造体は、D I M T S 粒子を閉じ込めるようにはたらく場合があり、目標となる生命体と反応する防腐剤の能力を減少させる。あるいは、上記凝集剤は、それらのD I M T S 粒子を単に凝集させることができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/000233

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. D21H21/36		
ADD. D21H17/29	D21H17/37	D21H17/56 D21H17/44 D21H23/04
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21H		
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) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2003-486522 XP002382891 & JP 2003 055117 A (KATAKURA KAGAKU KOGYO KENKYUSHO KK) 26 February 2003 (2003-02-26) abstract	1,12
X	WO 01/36740 A (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC) 25 May 2001 (2001-05-25) page 8, columns 7-12; claims 1-42 ----- -/-	1,16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  29 May 2006		Date of mailing of the international search report  09/06/2006
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  Karlsson, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/000233

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/031898 A1 (CAPPS CHARLES L) 13 February 2003 (2003-02-13) cited in the application claims 1-30	1,16,26
X	US 6 730 294 B1 (KRITZLER STEVEN) 4 May 2004 (2004-05-04) paragraph [0020]; claims 1-12	1,16
A	WO 02/32830 A (JAMES HARDIE RESEARCH PTY LIMITED; MERKLEY, DONALD, J; LUO, CAIDIAN) 25 April 2002 (2002-04-25) the whole document	1-26
A	US 2004/033343 A1 (COMEAU DOMINIC HAMEL ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document	1-26
A	US 2003/191349 A1 (NUSSBAUM KLAUS ET AL) 9 October 2003 (2003-10-09) the whole document	1-26
A	WO 02/085539 A (INTERNATIONAL PAPER COMPANY) 31 October 2002 (2002-10-31) the whole document	1-26
A	WO 2004/098291 A (NOVOZYMES BIOLOGICALS, INC; LEDER, JONATHAN; TATARKO, MATTHEW) 18 November 2004 (2004-11-18) the whole document	1-26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/000233

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003055117	A	26-02-2003	NONE	
WO 0136740	A	25-05-2001	AU 770908 B2 AU 3269601 A BR 0015768 A CA 2391576 A1 CN 1423717 A EP 1250487 A2 JP 2003515002 T MX PA02004886 A NZ 518975 A ZA 200203739 A	04-03-2004 30-05-2001 22-10-2002 25-05-2001 11-06-2003 23-10-2002 22-04-2003 27-02-2003 28-11-2003 23-12-2002
US 2003031898	A1	13-02-2003	US 2003035981 A1	20-02-2003
US 6730294	B1	04-05-2004	NONE	
WO 0232830	A	25-04-2002	AU 1181602 A BR 0114710 A CA 2424744 A1 CN 1575264 A CZ 20031212 A3 EP 1334076 A2 JP 2004511421 T MX PA03003120 A NZ 525392 A PL 361025 A1	29-04-2002 18-11-2003 25-04-2002 02-02-2005 17-03-2004 13-08-2003 15-04-2004 07-08-2003 31-03-2006 20-09-2004
US 2004033343	A1	19-02-2004	NONE	
US 2003191349	A1	09-10-2003	AU 1495402 A WO 0218311 A1	13-03-2002 07-03-2002
WO 02085539	A	31-10-2002	BR 0208881 A CA 2443998 A1 CN 1463206 A EP 1381476 A1 JP 2004524454 T MX PA03009304 A NZ 528924 A	28-12-2004 31-10-2002 24-12-2003 21-01-2004 12-08-2004 12-11-2004 27-05-2005
WO 2004098291	A	18-11-2004	NONE	

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(72)発明者 マークス, トーマス アイ.

アメリカ合衆国, テネシー 3 8 1 0 4, メンフィス, ポプラー アベニュー 1 2 7 1, # 7 0 1

(72)発明者 メロニ, ゲーリー エー.

アメリカ合衆国, テネシー 3 8 1 1 1, メンフィス, イースト ガロウェイ ドライブ 7 8

(72)発明者 ラゾンビー, ジュディー ジー.

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 0 1 2, クリスタル レイク, ロレーヌ ドライブ 3 4 3

Fターム(参考) 4L055 AG18 AG27 AG34 AG35 AG36 AG37 AG46 AG47 AG72 AG80

AG89 AH09 AH18 AH21 AH37 AJ02 BD13 BE08 EA07 EA12

EA29 EA32 GA21 GA22 GA27