

【公報種別】特許公報の訂正

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年5月10日(2006.5.10)

【特許番号】特許第3737726号(P3737726)

【登録日】平成17年11月4日(2005.11.4)

【特許公報発行日】平成18年1月25日(2006.1.25)

【年通号数】特許・実用新案公報2006-004

【出願番号】特願2001-263428(P2001-263428)

【訂正要旨】発明の名称の誤載により下記のとおり全文を訂正する。

【国際特許分類】

A 6 1 K 31/755 (2006.01)

A 6 1 L 15/44 (2006.01)

A 6 1 L 15/58 (2006.01)

【F I】

A 6 1 K 31/755

A 6 1 L 15/03

A 6 1 L 15/06

【記】別紙のとおり

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3737726号
(P3737726)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 31/755 (2006.01)	A 6 1 K 31/755
A 6 1 L 15/44 (2006.01)	A 6 1 L 15/03
A 6 1 L 15/58 (2006.01)	A 6 1 L 15/06

請求項の数 3 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2001-263428 (P2001-263428)	(73) 特許権者	501344625
(22) 出願日	平成13年8月31日(2001.8.31)		トリオシン コーポレーション
(62) 分割の表示	特願平6-507628の分割		カナダ国, ジェイ7ジェイ 1エム3, ケ
原出願日	平成5年9月15日(1993.9.15)		ベック, サンージャンヴィエ, ミラベル,
(65) 公開番号	特開2002-173431 (P2002-173431A)		ルト 1 1 7, 1 4 1 6 3 ディー
(43) 公開日	平成14年6月21日(2002.6.21)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成13年8月31日(2001.8.31)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	07/957, 307	(74) 代理人	100092624
(32) 優先日	平成4年9月16日(1992.9.16)		弁理士 鶴田 準一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087871
(31) 優先権主張番号	08/047, 535		弁理士 福本 積
(32) 優先日	平成5年4月19日(1993.4.19)	(74) 代理人	100082898
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 西山 雅也
前置審査		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヨウ素／樹脂殺菌剤を用いる殺菌剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微生物を含む体液の殺菌のための、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂を含んで成るデマンド型殺菌剤であって、当該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂がその製造過程において、大気圧より高い圧力及び100 以上の温度により処理されている、ことを特徴とする殺菌剤。

【請求項 2】

前記ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂が、該ヨウ素化樹脂全量に対して25～90重量%の強塩基性アニオン交換樹脂成分を含有する請求項 1 に記載の殺菌剤。

【請求項 3】

前記ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂が、該ヨウ素化樹脂全量に対して45～65重量%の強塩基性アニオン交換樹脂成分を含有する請求項 1 に記載の殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヨウ素（含浸）樹脂からなる殺菌剤物質及びその製造方法に関する。このヨウ素／樹脂殺菌剤は、流体、例えば水や空気、更には身体の切り傷、火傷などの損傷、外傷部位から分泌される液状浸出物の殺菌に用いられる。すなわち、この殺菌剤により、流体（例えば水、空気、膿等）中に存在する微生物（例えば、細菌やウイルス等）を除活性化することができる。本発明のヨウ素／樹脂殺菌剤で水、空気等の流体を処理した場合、流

体（例えば、水、空気等）中に残留二原子ヨウ素が検出されることはなく、たとえ検出されても許容しうる量である。本発明は、特に、デマンド（demand）型の多用途樹脂 - ポリヨウ化物殺菌剤（例えば水、空気、創傷用）に関する。

【0002】

【従来の技術】

二原子ハロゲン（例えば I_2 、 Cl_2 、 Br_2 等）は従来から水の殺菌に用いられている。例えば二原子塩素は、水中に存在する可能性のある微生物の防除又は除菌に広く利用されている。二原子ハロゲンを用いる殺菌法には、殺菌後の水中に許容（残留）レベル以上のハロゲンが残留するという難点がある。

【0003】

一方、デマンド型殺菌剤、すなわち、ほぼ完全にデマンド - 作用システムに基づいてヨウ素を遊離するタイプの殺菌剤として、ヨウ素 / 樹脂構成の殺菌剤が提案されている。米国特許第3,817,860号、3,923,665号、4,238,477号及び4,420,590号明細書には、ヨウ素を活性殺菌剤成分とするデマンド型殺菌剤が記載されている。参照のため、これら特許の全容を本明細書中に記載する。これらの特許には、この樹脂殺菌剤を使用した場合、殺菌対象である水中に許容濃度を超える二原子ヨウ素が残留するおそれがないと記載されている。

【0004】

米国特許第3,817,860号及び3,923,665号明細書には、強塩基性アニオン交換樹脂と三ヨウ化物イオン源とを接触させて得られる反応生成物であるヨウ素 / 樹脂デマンド型殺菌剤が開示されている。この反応生成物は極めて安定で、この反応生成物から水中に遊離するヨウ素（ I_2 ）の量は少なく、殺菌した水をそのまま飲料水として利用し得ることが記載されている。

【0005】

米国特許第3,817,860号及び3,923,665号明細書に記載されているヨウ素 / 樹脂構成の殺菌剤の製法では、まず、二原子ヨウ素をアルカリ金属ハロゲン化物（ KI 、 NaI 等）の水溶液に溶解し、三ヨウ化物イオン（溶液又はスラッジ）を生成する。この三ヨウ化物溶液は、 I_2 の結晶化を防止しうる範囲で最小限の量の水を用いて調製されている（米国特許第3,923,665号明細書の実施例1参照）。このようにして得られた三ヨウ化物イオンを含有する生成物（溶液）を原料樹脂と接触させ（常温下（すなわち、25～30℃）及び大気圧下）、この三ヨウ化物イオンと樹脂のアニオンとの交換（例えば、塩素、硫酸塩等との交換）を行っている。

【0006】

原料樹脂としては、三ヨウ化物イオンと交換可能なアニオンと塩を形成している強塩基性基を有する多孔質顆粒状強塩基性アニオン交換樹脂が用いられている。これらの明細書記載の方法では、上記接触は、三ヨウ化物と強塩基性基との反応が十分に進行し、細菌に汚染された水を樹脂床を通過させて殺菌することのできる樹脂殺菌剤が得られるまで続けられる。十分に接触を続けた後、得られるヨウ素 / 樹脂体を（水）洗浄することにより、水 - 溶出性のヨウ素を樹脂殺菌剤から除去している。

【0007】

しかしながら、米国特許第4,238,477号明細書に指摘されるように、上記2件の米国特許記載の方法では、三ヨウ化物アニオンのみを含有し、樹脂の全ての活性点が三ヨウ化物イオン置換されている均一なヨウ素 / 樹脂殺菌剤を得ることは困難である。

そこで、米国特許第4,238,477号明細書には、ヨウ素 / 樹脂殺菌剤製造のための別法が提案されている。この含浸 / 接触法では、ヨウ化物（ I^- ）状の樹脂を二原子ヨウ素（ I_2 ）を溶液状に含有する水と接触させており、この水を所定量の二原子ヨウ素源と樹脂との間を循環させている。しかし、この方法はポンプ、容器、ヒーター等を含む複雑な装置を必要とし、また流動床を用いていることから、特に、樹脂ビーズの摩損、すなわち粒子の破損が著しい場合がある。

【0008】

米国特許第3,817,860号及び3,923,665号明細書記載の方法は、常温及び常圧条件で行われる。米国特許第4,238,477号明細書には、接触は60～95 程度の高温で行ってもよいが、沸点（水の）より低くなくてはならないことが記載されている（カラム3、55～66行参照）。

上記の各米国特許には、各デマンド型殺菌剤ヨウ素化樹脂の水処理への利用が記載されている。また米国特許第4,298,475号及び4,995,976号明細書には、ヨウ素化樹脂を用いた浄水装置又はシステムが開示されている。これら特許のいずれにも、ヨウ素化樹脂を空気殺菌に利用することは記載されていない。

【0009】

また、ヨードチンキによる創傷の殺菌も知られている。ヨードチンキの殺菌効果の有効期間は短く、殺菌効果を持続させるためには、定期的に塗布を繰り返す必要がある。しかしこのような溶液を頻繁に何度も塗布すると、創傷周囲の組織まで損なわれたり破壊されたりすることがある。さらに、このような溶液の外傷又は創傷への直接塗布は、通常、痛みを伴う。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

以上の観点から、従来公知の、あるいは市販のヨウ素／樹脂殺菌剤より特性が改善されたヨウ素／樹脂殺菌剤の開発が望まれる。

また、ヨウ素／樹脂殺菌剤（従来公知のヨウ素／樹脂殺菌剤より特性が改善された）を製造するための新たな方法も望まれる。

さらに、新たな高性能デマンド型殺菌（例えば、殺細菌性）樹脂及びその効率的な製造方法の開発が望まれる。特に、処理流体（水、空気等）へのヨウ素の漏出量が比較的少ないヨウ素／樹脂デマンド型殺菌剤、及び、そのようなヨウ素化樹脂を得るためのヨウ素含浸法の開発が望まれる。

【0011】

また、外傷、例えば創傷や火傷を処置するための手段であって、その外傷部にすでに存在する微生物を除活性化させて治癒を促進すると同時に、外傷部への微生物の侵入、すなわち、空気、水、つば、血液、微粒子などの中に存在する微生物など、外部からのあらゆる生物学的媒介体の侵入を防ぐ手段の開発も望まれる。

さらに、皮膚などの身体の所定の部分を微生物との接触から防護するための手段（例えば、防護服用の防護布地）の開発も望まれる。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明を概括的に説明すると、本発明は、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂であるデマンド型殺菌剤樹脂（すなわち、後述するように樹脂に吸収又は含浸された - 1 価のポリヨウ化物イオンを含有するデマンド型殺菌剤樹脂）の製造方法を提供するものであり、この方法は、多孔質強塩基性アニオン交換樹脂の塩を、 I_2 （すなわち二原子ヨウ素）及び - 1 価のポリヨウ化物イオンからなる群から選ばれ、該アニオン交換樹脂が吸収可能なヨウ素物質であって、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化しうる量のヨウ素物質と接触させ、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化する転化工程を含み、該転化工程において、該ヨウ素物質の吸収工程の少なくとも一部を、100 以上の高温（例えば、102、103、104、105、110、115、150 等の 100 を超える温度）及び大気圧より高い高圧（例えば、2 psig、3 psig、4 psig、5 psig、15psig、25psig、35psig、100psig等の大気圧より高い圧力）下の高温高圧条件で行うことを特徴とする。

【0013】

本発明による殺菌剤樹脂は、二原子ヨウ素を含有するものを含む。ポリヨウ化物 - 樹脂殺菌剤としては、特に、三ヨウ化物 - 樹脂が挙げられる。例えば、上記のヨウ素物質として式 I_3^- で表される三ヨウ化物イオンを用いることができ、その場合、式 I_3^- で表される三ヨウ化物イオンを含有する（吸収している）殺菌剤樹脂が得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

本明細書中、「三ヨウ化物」、「三ヨウ化物イオン」等とは、ヨウ素原子 3 個を含有する - 1 価の物質又は錯体を意味する。従って、本明細書中における三ヨウ化物イオンは、分子状ヨウ素（すなわち I_2 としてのヨウ素）と 1 個のヨウ素イオン（すなわち I^- ）とからなる錯体イオンとみなすことができる。同様に、「ポリヨウ化物」、「ポリヨウ化物イオン」等は、例えば分子状ヨウ素と 1 価の三ヨウ化物イオンとの結合により形成される、3 個以上のヨウ素原子を有する物質又は錯体を意味しこれらの用語の詳細は、上記の米国特許に記載されている。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明は、多孔質強塩基性アニオン交換樹脂の I^- ヨウ化物以外の塩を、- 1 価のポリヨウ化物イオンからなる群から選ばれ、該アニオン交換樹脂が吸収可能なヨウ素物質であって、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化しうる量のヨウ素物質と接触させ、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化して該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるデマンド型殺菌剤樹脂（すなわち、- 1 価のポリヨウ化物イオンを、後述するように該樹脂中に吸収又は含浸された状態で含有するデマンド型殺菌剤樹脂）を製造する方法であって、該転化工程において、該ヨウ素物質の吸収工程の少なくとも一部を、100 以上の高温（例えば、100 より高い温度）及び大気圧より高い高圧（例えば、大気圧より高い圧力）下の高温高圧条件で行うことを特徴とするデマンド型殺菌剤樹脂の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

上記の強塩基性アニオン交換樹脂の塩の形態としては、例えば、塩化物やヒドロキシル化物が挙げられる。

本発明において、上記転化反応は、その全工程において、あるいはその工程の少なくとも一部を、上記の高温及び高圧条件下で行う。すなわち、本発明において、上記転化反応は、例えば 1 段工程で行ってもよいし、2 段階以上の多段方式で行ってもよい。例えば、上記高温高圧条件自体を、例えば圧力 15psig 及び温度 121 の初期高温高圧条件と、それに続く圧力 5 psig 及び温度 115 の次段高温高圧条件のように、温度及び圧力の組み合わせの異なる 2 種類の条件に分けることもできる。

【 0 0 1 7 】

転化反応を 2 段階で行う場合、例えば転化反応を第一段階とそれに続く第二段階に分けて行うことができる。例えば、第一段階を低温条件（例えば、室温及び大気圧下）で行い、第二段階を本明細書記載の高温高圧条件下で行ってもよい。

【 0 0 1 8 】

すなわち、本発明はさらに、多孔質強塩基性アニオン交換樹脂の塩を、 I_2 及び - 1 価のポリヨウ化物イオンからなる群から選ばれ、該アニオン交換樹脂が吸収可能なヨウ素物質であって、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化しうる量のヨウ素物質と接触させ、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化して該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるデマンド型殺菌剤樹脂（すなわち、- 1 価のポリヨウ化物イオンを、後述するように該樹脂中に吸収又は含浸された状態で含有するデマンド型殺菌剤樹脂）を製造する方法であって、該転化工程が第一転化段階とそれに続く第二転化段階からなり、第一転化段階において、該アニオン交換樹脂と該ヨウ素物質とを 100 以下の温度で接触させて、未吸収の残存ヨウ素物質及びヨウ素化樹脂中間体（すなわち、- 1 価のポリヨウ化物イオンを吸収している樹脂）からなる中間体組成物を得、第二転化段階において、該中間体組成物を、100 以上の高温（例えば、100 より高い温度）及び大気圧より高い高圧下の高温高圧条件で処理することを特徴とするデマンド型殺菌剤樹脂の製造方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

本発明はさらに、多孔質強塩基性アニオン交換樹脂の I^- ヨウ化物以外の塩を、- 1 価のポリヨウ化物イオンからなる群から選ばれ、該アニオン交換樹脂が吸収可能なヨウ素物質

10

20

30

40

50

であって、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化しうる量のヨウ素物質と接触させ、該アニオン交換樹脂をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂に転化して該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるデマンド型殺菌剤樹脂（すなわち、-1価のポリヨウ化物イオンを、後述するように該樹脂中に吸収又は含浸された状態で含有するデマンド型殺菌剤樹脂）を製造する方法であって、該転化工程が第一転化段階とそれに続く第二転化段階からなり、第一転化段階において、該アニオン交換樹脂と該ヨウ素物質とを100以下の温度で接触させて、未吸収の残存ヨウ素物質及びヨウ素化樹脂中間体（すなわち、-1価のポリヨウ化物イオンを吸収している樹脂）からなる中間体組成物を得、第二転化段階において、該中間体組成物を、100以上の高温（例えば、100より高い温度）及び大気圧より高い高圧下の高温高圧条件で処理することを特徴とするデマンド型殺菌剤樹脂の製造方法を提供する。

10

【0020】

本発明において、第一段階を行う温度である低温の例としては、例えば15～60など、沸点より低い95以下の温度；例えば、約15～約40の室温、例えば20～30の温度が挙げられる。低温条件の第一段階を行う際の圧力としては、例えば、0（零）以上、2psig未満の範囲の圧力、特に、実質的な大気圧（すなわち、0psig以上から1psig未満の範囲の圧力；0psigは大気圧を意味する）が挙げられる。

【0021】

本発明において、第二段階を行う高温高圧条件における高温としては、例えば、102以上の温度；例えば105以上；例えば110以上；例えば115以上；例えば上限が150～210である温度；例えば115～135の温度が挙げられる。高温条件の第二段階を行う際の圧力としては、例えば、2psig以上の圧力；例えば5psig以上；例えば15psig～35psig；例えば大気圧より高く、上限を100psigとする圧力などが挙げられる。

20

【0022】

本発明は、さらに、本発明の方法によって製造されるヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂と同一のヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるあらゆるデマンド型殺菌剤樹脂に関する。ここで、本発明の（各）製造方法によって製造される樹脂と同一のヨウ素化樹脂とは、ヨウ素の漏出率が本発明による樹脂と同程度に低いもの、すなわち、従来公知のヨウ素化樹脂と比較して、ヨウ素と樹脂との結合が（より）強固なものを意味する。本発明は、特に、本発明の方法のいずれかによって製造されたヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂であるデマンド型殺菌剤樹脂に関する。

30

【0023】

本発明は、また、ヨウ素化樹脂を使用する微生物を含有する空気、水、膿等の流体の殺菌に関する。ヨウ素化樹脂としては、例えば、上記したような公知のヨウ素化樹脂、本発明により製造された樹脂、ヨウ素を含浸したナイロン系樹脂ビーズ（例えば、MCVテクノロジカル・インターナショナル・インコーポレーテッド（MVC Tech. Intn'l Inc.）製のMVC樹脂）などが使用される。

前記方法は、空中微生物を含有する空気を通気道手段を通過させ、該空気を該通気道内でヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂から成るデマンド型殺菌剤樹脂上を通過させて空中微生物を該樹脂に接触させ除活力化させることにより該空気を殺菌することから成る。

40

【0024】

本発明は、また、空中微生物を含む空気を殺菌する方法に関し、該方法は、そのような空気をヨウ素化樹脂からなる殺菌剤樹脂上に流通させることにより、空中微生物を該樹脂に接触させて除活力化することからなる。殺菌剤樹脂としては、例えば、デマンド型殺菌剤樹脂が用いられる。例えば、殺菌剤樹脂として、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるものを用いることができる。

【0025】

本発明はさらに空中微生物を含有する空気の殺菌装置を提供するものであり、この装置は、空気が流通するための通気道を提供する手段と、該通気道内に配置されたヨウ素樹脂からなる殺菌剤樹脂とからなり、該殺菌剤樹脂は、該通気道を通過する空中微生物が該樹脂

50

に接触して除活力化されるように該通気道内に配置されている。本装置に用いられる殺菌剤樹脂としては、例えば、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるものが挙げられる。

【0026】

本発明は、さらに、殺菌剤成分及び支持体成分からなる複合体であって、該殺菌剤成分がヨウ素化樹脂の粒子からなり、該殺菌剤成分粒子が該支持体成分に担持（例えば、固着）されている複合体を提供する。ここで、殺菌剤成分としては、例えば、デマンド型殺菌剤成分を使用することができる。例えば、殺菌剤樹脂として、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるものを使用することができる。

【0027】

この複合体は、身体を微生物から防護又は遮蔽するための手段として使用することができる。従って、この複合体は、例えば、布地やその他の層状の（例えばライナー層）衣料品材料に組み込んで用いることができる。そのようにして得られる衣料品材料を用いて、防護服、手袋、靴下、履物類（例えば靴）、ヘルメット、顔面マスク等を製造することができる。得られる衣料品を有害物の存在する環境で着用することにより、着用者を生存微生物との接触から保護することができる。この複合体は、必要に応じ、支持成分の材質や樹脂の形態（例えば板状、粒状等）を適宜選択して、可撓性にも剛性にも構成することができる。

【0028】

支持体成分は、（たとえば、可撓性）重合体マトリックスを含んで成り；支持体成分は、多孔質海綿状重合体マトリックスを含んで成り；デマンド型殺菌剤樹脂の粒子は、重合体マトリックスに分散される。該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂は、該ヨウ素化樹脂全量に対して25～90（たとえば、45～65）重量%の強塩基性アニオン交換樹脂成分を含むことができる。

本発明は特に、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る組み合わせを提供し、ここで該デマンド型殺菌剤成分はヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成り、該デマンド型殺菌剤成分の粒子は該支持体成分に担持され、該ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂はヨウ素化樹脂全量に対して25～90重量%の強塩基性アニオン交換樹脂成分を含有する。

【0029】

本発明はまた、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成るデマンド型殺菌剤成分、及び多孔質海綿状重合体マトリックスを含んで成る支持体成分を含んで成る組み合わせを提供し、ここで該デマンド型殺菌剤の粒子は該重合体マトリックスに分散されている。

さらに、本発明は、殺菌剤層を含んで成る布製品を提供し、ここで該層はヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成るデマンド型殺菌剤成分、及び可撓性重合体マトリックスを含んで成る可撓性支持体成分を含んで成り、該デマンド型殺菌剤の粒子が該重合体マトリックス中に分散されている。

【0030】

本発明はまた、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る布組み合わせを提供し、ここで該デマンド型殺菌剤成分はヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成り、該支持体成分は布層及び可撓性重合体マトリックスの層を含んで成り、該デマンド型殺菌剤の粒子は該重合体マトリックス中に分散されている。

本発明はさらに、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る布組み合わせを提供し、ここで該デマンド型殺菌剤成分はヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成り、該支持体成分は1対の布外層、及び該布層間にサンドイッチされている可撓性重合体マトリックスの層を含んで成り、該デマンド型殺菌剤の粒子は該重合体マトリックス中に分散されている。

【0031】

本発明はさらに、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る布組み合わせを提

10

20

30

40

50

供し、ここで該支持体成分は1対の布外層を含んで成り、該外層の少なくとも1つが流体透過性であり、該デマンド型殺菌剤成分は該外層間にサンドイッチされ、そしてヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子を含んで成り、該粒子は接着剤により該支持体成分に担持されている。

本発明はさらに、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る布組み合わせを提供し、ここで該支持体成分は1対の布外層を含んで成り、該外層の少なくとも1つは気体透過性であり、該デマンド型殺菌剤成分は該外層間にサンドイッチされ、そしてヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂のビーズの単層を含んで成り、該ビーズは接着剤により該布層の個々に担持されている。

【0032】

10

本発明はさらに、デマンド型殺菌剤成分、及び支持体成分を含んで成る布組み合わせを提供し、ここで該支持体成分は1対の布外層を含んで成り、該外層の少なくとも1つは気体透過性であり、該デマンド型殺菌剤成分は該外層間にサンドイッチされ、そしてヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の多くの間隔を開けられたビーズを含んで成る単層を含んで成り、該ビーズは接着剤により該布層の個々に担持されている。

【0033】

より具体的には、本発明は、外傷（例えば、糜爛、創傷（例えば切り傷）、潰瘍、ネプト、擦過傷、火傷等、皮膚又は内臓の損傷部位）にあてるための殺菌包帯であって、殺菌剤成分及び支持体成分からなり、該殺菌剤成分がヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂の粒子からなり、該粒子が、微生物を該樹脂に接触させて除活力化することができるような状態で該支持体成分に担持されており、該支持体成分が薬学的に許容し得る材質からなる殺菌包帯を提供する。この殺菌剤成分として、例えば、デマンド型殺菌剤を用いることができる。例えば、この殺菌剤樹脂として、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるものを用いることができる。支持体成分としては、所望に応じ、剛性なもの又は可撓性のものを用いることができる。

20

【0034】

この（殺菌）包帯は、例えば、創傷又は火傷にあてて、損傷部位が治癒するのに必要な期間、そのまま固定しておくことができる。その間、この包帯は、外傷への感染性微生物の接触を防止するバリアー又は遮蔽物として機能するのみならず、外傷から浸出する膿等の液状浸出物を殺菌するなど、外傷近辺を殺菌する機能も有する。驚くべきことに、皮膚（モルモット）を長期間この包帯の活性部分（すなわち、上記デマンド型殺菌剤）に接触させても、刺激や炎症を生じないことが分かった。さらに驚くべきことに、この包帯は皮膚又は包帯の下深くに存在する感染性因子に対しても有効であることがわかった。したがって、本発明の（殺菌）包帯を用いることにより、治癒を早めることができる。

30

【0035】

上記の空気の処理方法及び装置、並びに、上記の複合体及び包帯に用いられるデマンド型殺菌剤としては、本発明によって製造したヨウ素化樹脂を用いてもよいし、あるいは上記のような公知のデマンド型殺菌剤ヨウ素化樹脂を用いてもよい。

デマンド型殺菌剤の形状は、用途に応じて適宜選択できる。塊状であってもよいし、シート状であってもよいし、粒状又は顆粒状（例えば0.2mm～1cm径の樹脂粒子）等であってもよい。

40

【0036】

なお本明細書中、特定な要素（例えば温度、圧力、時間等）を「範囲」又は「群」として記載した場合、その範囲又は群に含まれる下位範囲又は下位群の各々及びあらゆる組み合わせが本発明の範疇に含まれる。したがって、すべての特定された範囲又は群は、各範囲又は群に含まれる各構成要素及び各下位範囲又は下位群の全てを列挙するかわりに、簡略化してまとめて示したものである。各下位範囲又は下位群についても同様である。したがって、例えば、本明細書中、

【0037】

- 大気圧より高い圧力については、具体的には、大気圧より高い特定値の圧力各々及び各

50

下位範囲の全て、例えば、2 psig、5 psig、20psig、35.5psig、5 ~ 8 psig、5 ~ 35psig、10 ~ 25psig、20 ~ 40psig、35 ~ 50psig、2 ~ 100psig 等の全てが含まれ；

：100 より高い温度については、具体的には、100 より高い特定値の温度各々及び各下位範囲の全て、例えば、101、105 以上、110 以上、115 以上、110 ~ 135、115 ~ 135、102 ~ 150、100 より高く 210 以下の温度等の全てが含まれ、

【0038】

：100 未満の温度としては、具体的には、100 より低い特定値の温度各々及び各下位範囲の全て、例えば、15 以上、15 ~ 40、65 ~ 95、95 以下等の温度の全てが含まれ；

：1 分間以上の滞留又は反応時間としては、具体的には、1 分間を超える特定値の時間各々及び各下位範囲の全て、例えば、1 分間、3 ~ 15 分間、1 分間 ~ 20 時間、1 ~ 3 時間、16 時間、3 時間 ~ 20 時間等の全てが含まれ；

：さらに、他の要素、例えば、低圧、濃度、成分等についても同様である。

また、「g」又は「gm」はグラム重量単位を表し；「C」は摂氏温度単位を表し；「psig」は“pounds per square inch gauge”を表す。

【0039】

本発明の実施態様の例を図面に示す。

本発明において、上記高温高圧条件の高温及び高圧の例としては、先に記載したように、例えば、105 ~ 150 の範囲の温度及び 5 psig 以上の圧力が挙げられる。

本発明においては、例えば、後述するように、アニオン交換樹脂として 4 級アンモニウムアニオン交換樹脂を用いることができ、このアニオン交換樹脂は Cl^- 塩化物、 OH^- 水酸化物等の形態で用いることができる。

【0040】

本発明においては、得られたヨウ化物 - 樹脂体を使用する前に、ヨウ化物 - 樹脂体から水 - 溶出性ヨウ素を除去するための処理を行ってもよい。この処理（洗浄等）は、通常、洗浄水（洗浄用には、イオンを含まない水を用いる）中にヨウ素が検出されなくなるまで続けられる。イオンの検出方法としては、公知のヨウ素検出方法から適した方法を選択することができる（例えば、上記の米国特許を参照されたい。）。

【0041】

本発明に用いられる吸収可能なヨウ素物質の供給源としては、例えば、KI 及び I_2 を初期モル比約 1 の割合で含有する KI、 I_2 及び少量の水の混合物からなる組成物を用いることができる。「少量の水」とは、 I_2 の結晶化を妨げるに足りる量の水を意味する。

本発明は、更に、上記の本発明の方法で製造された強化ヨウ素 / 樹脂デマンド型殺菌剤、特に強化三ヨウ化物 - 樹脂殺菌剤を提供するものであり、従来公知の方法によって製造されるもの又は市販品と比較して、この殺菌剤にはより多くのヨウ素が分散されており、またヨウ素の樹脂（ビーズ等）への定着度よりも強固である。

【0042】

本発明の方法に用いられる強塩基性アニオン交換樹脂としては特に制限はなく、公知のものなどから適宜選択することができる（例えば、上記の米国特許第 3,923,665 号明細書等の米国特許に詳述されているもの）。ただし、4 級アンモニウムアニオン交換樹脂が好適である。本明細書において、「強塩基性アニオン交換樹脂」とは、4 級アンモニウム基等の強塩基性カチオン基を有する樹脂、あるいは 4 級アンモニウム交換樹脂と実質的に同等の強塩基性を示す樹脂を意味する。米国特許第 3,923,665 号及び 3,817,860 号明細書には、市販の 4 級アンモニウム樹脂数種類と、3 級スルホニウム樹脂、4 級ホスホニウム樹脂、アルキルピリジニウム樹脂等のその他の強塩基性樹脂が記載されている。

【0043】

本発明において使用することのできる市販の 4 級アンモニウムアニオン交換樹脂の具体例としては、通常顆粒状で市販されているアンバライト IRA - 401 S、アンバライト IR - 400 (Cl^-)、アンバライト IR - 400 (OH^-)、アンバライト IR - 402 (Cl^-)（ローム・アンド・ハース社（Rohm & Hass）製）等が挙げられる。これらの樹脂は、例えば、4 級アンモ

10

20

30

40

50

ニウム交換基をスチレン - ジビニルベンゼン重合体鎖に結合した状態で含有している。

【0044】

本発明で用いられる樹脂は、アニオンがヨウ素成分（例えば三ヨウ化物イオン）と交換可能であることを条件として、ヒドロキシル化物、塩化物やその他の塩（硫酸塩等）の形態をとっていてもよい。

原料樹脂として例えば顆粒状（多数の粒子からなるもの）のものを用いることができ、その場合、同様に顆粒状または粒状の最終生成物が得られる。顆粒状のものには、微生物と接触する表面積が広いという利点がある。例えば、原料樹脂として、粒径 0.2mm ~ 0.8cm（例えば、0.35mm ~ 56mm）の顆粒状のものを用いることができる。

【0045】

上記のような市販の樹脂は、塩（例えば塩化物）の形態で、さまざまなメッシュサイズの多孔質顆粒状ビーズの形状で市販されている。勿論、樹脂を板、シート等の塊状物として用いることもできる。

本発明においては、例えば、非ヨウ化物状（例えば、塩化物、硫酸塩状）の樹脂を上記 I_3^- 付加樹脂に転化する。好適なハロゲン化塩としては、例えばアルカリ金属ハロゲン化物（例えば KI、NaI 等）が挙げられる。ヨウ化カリウムが好ましい。あるいは、ヨウ化物状の樹脂を用いて、それを二原子ヨウ素源と接触させてもよい。

【0046】

本発明において、アニオン交換樹脂の所望のポリヨウ素化樹脂への転化に用いられるヨウ素物質としては、アニオン交換樹脂が吸収可能なヨウ素成分を供与することができ、そのヨウ素成分が - 1 価のポリヨウ化物イオン及び / 又は二原子ヨウ素である物質であれば、どのような材料又は物質でも使用することができる。そのようなヨウ素物質の具体例は、上記の米国特許に記載されており、例えば、ヨウ素 (I_2) 及びアルカリ金属ハロゲン化物 (KI、NaI 等、好ましくは KI) 並びに水からなる組成物が挙げられる。あるいは、樹脂が (I^-) 状のヨウ化物塩である場合には、気体状のヨウ素を上記物質として用いてもよい。

【0047】

例えば、三ヨウ化物樹脂を製造する場合、ほぼ化学量論量（すなわちモル比 1）のアルカリ金属ヨウ化物及び二原子ヨウ素からなるアルカリ金属ヨウ化物 / I_2 混合物に接触させる（上記米国特許参照）。ヨウ素イオン及びヨウ素分子の割合を化学量論比（すなわち、 I^- 1 モルに対し I_2 1 モル）とすることにより、実質的に三ヨウ化物イオンのみを含むヨウ化物スラッジが得られる。 I_2 の量が化学量論量を超えると、ヨウ素化度のより高いポリヨウ化物イオンが形成されてしまう。好ましくは、原料の水スラッジの初期 I^- 及び I_2 含有量を化学量論比以下とし、実質的に三ヨウ化物イオンのみが樹脂に結合するようにする。

【0048】

例えば、ヨウ素をナトリウム、カリウム又はヨウ化アンモニウムと結合した状態で水と混合して用いる。この組成物は 1 価のヨウ素イオンを含有し、そのヨウ素イオンが二原子ヨウ素 (I_2) と結合してポリヨウ化物イオンを形成する。ヨウ素イオンと二原子ヨウ素とのモル比によって、三ヨウ化物イオン、三ヨウ化物イオンとさらにヨウ化度の高いポリヨウ化物イオンとの混合物、五ヨウ化物イオン等、種類の異なるポリヨウ化物イオンが形成される。三ヨウ化物イオンを形成するには、二原子ヨウ素 1 モル当たりヨウ素イオン約 1 モルとすることが好適である。二原子ヨウ素の量が化学量論量を超える場合、よりヨウ化度の高いポリヨウ化物イオンが形成される。

【0049】

樹脂に接触させるヨウ素の量（全量）、接触時間等は、樹脂構造に導入するポリヨウ化物の種類、原料樹脂の物性（すなわち、樹脂の多孔度、粒径、等価交換能等）によって異なる。従って、例えば、ポリヨウ化物樹脂の製造に必要なヨウ素の量を決定するには、樹脂の等価交換能を知る必要がある。必要な場合は、米国特許第 3,817,860 号明細書（カラム 9、15 ~ 28 行）記載の方法で容易に知ることができる。本方法に用いる各成分の量は、得

10

20

30

40

50

られるヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂が強塩基性アニオン交換樹脂成分を得られるヨウ素化樹脂の全量の25～90（好ましくは45～65）重量％含有するように、適宜選択する。

【0050】

本発明において、高温高压条件下での転化反応に用いられる反応容器としては、転化反応中は気密を維持し、所定の反応時間後は樹脂生成物を回収するために開放可能なものを用いる。すなわち、本方法は、反応容器を密閉した後に高温高压で転化反応を行うバッチ方式で行うことができる。本発明においては、反応容器内に空間部分を残して反応を行えるように、容器の容量及び反応物質の量を設定する。例えば、ヨウ素成分供与性材料がアルカリ金属/ I_2 及び水からなるスラジである場合、スラジ対樹脂の重量比を1：1以上、例えば1：1～5：1とすることが好ましい。ヨウ素／樹脂生成物から洗浄除去する必要のある余分なヨウ素の吸収を最小限にするためには、この重量比を1：1（樹脂としてアンバライト 401-Sを用いた場合）とすることが好ましい。

10

【0051】

高温高压接触の条件は、上記したように、得られるヨウ素型（例えばヨウ素）デマンド型樹脂のヨウ素含有量が最大となるように適宜選択する。

本発明において、樹脂のポリハロゲン化物（例えば I_3^- ）への転化を、100 を超える高温、例えば105～150 の範囲（例えば110～115 から150 の範囲）で行う。温度の上限は、例えば、使用する樹脂の特性によって異なる。すなわち、樹脂を分解する温度より低い温度とする。

【0052】

20

上述のように高温で転化を行うために、転化反応を閉密室又は閉密反応容器中で行う。この場合、圧力は温度によって周知の気体の状態式、 $PV = nRT$ （式中、 V = 反応容器の定（空の）容積、 n = 反応容器中の物質のモル数、 R = 一般ガス定数、 T - 温度、 P は圧力である。）にほぼ従って変化するので、圧力は温度の関数となる。従って閉密室内では、系の温度を調整することにより、反応容器内でのヨウ素混合物の構成に応じて閉密室内を（所望の）圧力に調製することができる。従って、本発明においては、気密反応容器内の反応混合物は、例えば、105 の温度及び水蒸気による200mmHgの圧力にさらされる。

【0053】

別法として、比較的不活性な気体を用いて反応容器中に圧力を生成及び／又は上昇させることもできる。すなわち、加圧した比較的不活性な気体を密閉反応容器内に注入する。気体としては、所望のヨウ素化樹脂の製造を妨げないものを用いる。この高温高压処理は、閉密反応容器中で、（封じ込められた空気）、非 - 妨害性気体、例えばヨウ素自体又は他の比較的不活性な気体（希ガス）の存在下で行われる。上記のように、加圧気体により、圧力を上昇させることもできる。必要に応じ、空気、二酸化炭素、窒素等も加圧気体として使用してもよいが、所望のヨウ素化樹脂の製造の妨げとならないように留意する必要がある。水蒸気で加圧した場合には、後記するように、反応混合物を水（過剰の水）から隔離するための手段が必要となる。

30

【0054】

本発明において、高压とは、大気圧より高い圧力であれば、特に制限はない。圧力は、例えば、1psig以上、例えば5～50psigの範囲とすることができる。圧力の上限も、例えば使用する樹脂の特性によって異なる。すなわち、樹脂を劣化させるほど高い圧力としてはならない。

40

【0055】

高温高压条件下での接触時間は、原料物質、接触条件及びアニオン交換樹脂に吸収させるべき（強固に固定される）ヨウ素の量によって異なる。従って、接触時間には特に制限はないが、通常、吸収可能なヨウ素成分を含有する物質から最大限の量のヨウ素が吸収される（強固に固定される）のに十分な時間とすることが望ましい。例えば、接触時間は5～15分（後記するように、予備含浸工程を設けた場合）と短くてもよいし、数時間以上（8～9時間以内又はそれ以上）としてもよい。いずれにしても、高温高压条件下での接触時間は、上記のように原料物質、温度及び圧力条件等によって異なる。数分から8～9時間、

50

又はそれ以上の場合もある。接触時間の上限も、例えば使用する樹脂の特性によって異なる。すなわち、樹脂を劣化させるほど長時間としてはならない。

【0056】

この高温高压条件下での接触に先立ち、初期含浸又は吸収工程（第一段階）を設けることが好ましい。このような第一段階の処理時間は数分（例えば1～10分間又はそれ以上）でもよいし、24時間以内又はそれ以上の長時間（例えば1時間以上、例えば3～24時間）としてもよい。この初期段階の処理時間は比較的短くてもよい。例えば、数分程度として、反応材料同士の混合に足りるだけの時間としてもよい。この場合、転化反応は、実質的には、高温高压条件下での単一段階で行われることとなる。

【0057】

第一段階での接触時間も、所望の最終生成物樹脂に応じて適宜設定される。例えば、三ヨウ化物イオンの水含有スラジを、原料樹脂の塩と大気（すなわち室内）温度及び圧力下で接触させて、残留ヨウ素物質を含有するヨウ化物-樹脂反応中間体を製造することができる。この工程は、バッチ反応容器内で行うことが好ましい。このようにして得られたヨウ化物-樹脂中間体を含有する中間体組成物を、次いで、同様にバッチ方式により本発明の高温高压条件下におく。このような第一段階を設けることにより、樹脂マトリックス中へのヨウ素の蓄積を開始させることができる。

【0058】

本発明において、ヨウ化物-樹脂デマンド型殺菌剤は、例えば下記のようにして得られる。

a) 多孔質顆粒状の原料樹脂を、ヨウ素及びヨウ化カリウムの水性スラジと接触させ、ペースト状混合物を得る。ヨウ素はスラジ中、実質的に三ヨウ化物イオンとして存在しており、原料樹脂は、強塩基性基を三ヨウ化物イオンと交換可能なアニオンを有する塩の状態である。

【0059】

b) 次いで、ペースト状混合物を、密閉容器又は反応容器（例えばオートクレーブ）中で所定の含浸時間、（実質的に）ヨウ素（富）雰囲気中で接触が起こるように空間を反応容器中に残した状態で、高温高压条件で処理する。

c) 得られるヨウ化物-樹脂生成物を（適当な（例えば純度）洗浄用液体（例えば脱イオン水、R/O水（45）、等）で洗浄することにより、乾燥時にヨウ素/樹脂体の表面にヨウ素（KI）が析出することのないように、KI等の水に溶出するヨウ素を樹脂表面から除去する。ここで、R/O水とは、二重逆浸透法によって得られる水のことである。R/O水については、後述する。

【0060】

より具体的には、ヨウ化物/樹脂デマンド型殺菌剤は下記の一連の工程によって製造される：

1. 樹脂を三回水を通して洗浄し、次いで電気音波浴中のエタノールに浸漬し、水流で洗浄した後ドリップドライする；

2. （実質的に）化学量論量の I_2 及びヨウ化カリウムを、 I_3^- スラリー又はスラジを得るのに十分な最小原料の量の水と（必要に応じ、わずかに加熱しながら）混合する；

3. 上記の最小水スラリーを、所定のスラリー：樹脂重量比（例えば50：50重量比）となるように、少量ずつ上記樹脂と混合する。；

【0061】

4. 次いで、樹脂-スラリー混合物を気密容器に（必要に応じ、小さな圧力リリース弁又は開口が設けられた容器を用いる。その目的については後述する。）入れたものを、大気圧下、所定の時間（例えば16～24時間又はそれ以上〔例えば必要に応じ1週間〕）振盪槽に入れ、中間体樹脂組成物を得る；

5. 反応混合物を含有する容器を（スチーム）オートクレーブに入れて、所定の処理時間、高温（例えば120）で加熱して内圧を大気圧より高く上昇させる（容器の壁がオートクレーブ内に逃げようとする内圧に耐えられない場合は、小バルブを開けておく）。処理

10

20

30

40

50

時間（例えば約15分間）は、混合物が所定の高温（例えば 120 ）に達するまでの時間から算出される；

6．オートクレーブの加熱を停止し、圧力が大気圧まで下がった後、直ちに中の容器を取り出し、樹脂生成物を、洗浄水中の総ヨウ素含有量が0.1ppm未満になるまで、R / O 水で洗浄する（例えば6回）。

【0062】

ガラスフラスコなどの容器を用いた場合には、フラスコ内とオートクレーブ内の圧力差がフラスコが壊れる程に大きくならないように、小さな穴を設ける必要がある。ただし、穴の大きさは、圧力差を減少し、かつ、フラスコ内をオートクレーブ内と比較して加圧状態に維持しうる程度とし、水蒸気などの異物がフラスコ内に流入しないようにする。勿論、より頑丈な耐圧容器を用いてもよく、例えば、容器の構造やオートクレーブ内に生じる温度 / 圧力条件によっては、穴を設けなくてもよい。あるいは、反応混合物を収容する容器と、その容器を入れるオートクレーブとの2つの容器を用いる代わりに、反応混合物の収容と反応混合物の加圧下での加熱の両方を行うことのできる単一型オートクレーブ / 容器を用いてもよい。このような容器としては、勿論、所定の反応条件に耐えられる構造のものを用いる。

10

【0063】

上記のようにして製造されたヨウ化物 - 樹脂化合物は、汚染水とこの樹脂とをバッチ接触させることにより、デマンド型殺菌剤として使用することができる。また、米国特許第3,923,665号明細書に記載されるような連続方式に適用することも可能である。すなわち、生存可能な細菌（殺菌対象）を含有する水を、多孔質顆粒状ヨウ素 / 樹脂剤の固定床に流通させる。全細菌を殺菌できる最高許容流速は、樹脂中のポリヨウ化物（例えば三ヨウ化物）基の濃度、床の厚み、細菌数等によって異なる。この殺菌工程は、床を通過した水のサンプルを採取してモニターすることができる。このようにして、本発明によれば、有害量の遊離ヨウ素を含有することのない、飲料用に適した無害な水を容易に製造することができる。この樹脂は、例えば米国特許第4,749,484号及び4,978,449号明細書記載の装置などを含めて、あらゆる（公知の）水処理装置に使用することができる。

20

【0064】

先に記載したように、本発明は更に、空中微生物を含有する空気の殺菌方法を提供する。この方法は、空中微生物を含む空気をヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるデマンド型殺菌剤樹脂上に流通させることにより、空中微生物を該樹脂に接触させて除活力化することからなる。この方法においては、例えば、空気をヨウ素化樹脂の顆粒床を通過させ、空気が床を通過するときに顆粒上を（蛇行しつつ）流れるようにしてもよい。全細菌を殺菌できる最高許容流速は、樹脂中のポリヨウ化物基の濃度、床の厚み、細菌数等によって異なる。ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂は、そのヨウ素化樹脂の全量の25～90重量%（好ましくは45～65重量%）の強塩基性アニオン交換樹脂を含有していてもよい。

30

【0065】

さらに本発明は、空中微生物を含有する空気の殺菌装置を提供するものであり、この装置は、例えば、空気が流通するための通気道を提供する手段と、ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂からなるデマンド型殺菌剤樹脂とからなり、該デマンド型殺菌剤樹脂が、該通気道を通して空中微生物が該樹脂に接触して除活力化されるように該通気道内に配置されている。

40

【0066】

通気道手段は例えば空気入口及び空気出口を有する。樹脂をこの空気入口と出口の間に配置してもよいし、あるいは入口又は出口に配置してもよい。通気道手段は、どのような形状であってもよい。例えば、強制換気装置のダクト様の構造であってもよく、そのダクトに、空気を通過させる（あるいは、通気道を遮断する）樹脂顆粒の床からなるデマンド型殺菌剤を配置する。あるいは、通気道手段として、空気入口及び出口を有するガスマスク用のカートリッジを用いてもよい。

【0067】

50

カートリッジ内のヨウ素化樹脂は、所望に応じ、顆粒床として、又は（流体）多孔質支持体（例えば織物、ポリウレタンフォーム等）内に担持された顆粒状態で配置されていてもよいし、あるいは塊状物、例えば複数の板状物、チューブ、ブロック等として配置されていてもよい。カートリッジ型のガスマスクは公知であり、例えば、アメリカ合衆国、ニューヨーク州、モスポート所在のイースタン・セイフティ・エクイップメント・カンパニー（Eastern Safety Equipment Co., Mosport, New York, USA）から入力可能である。

【0068】

例えば、本発明の顆粒状樹脂床の固定には、ガスマスクのC-50カートリッジ（アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ウッドベリー所在のグレンデール・プロテクティング・テクノロジーズ・インコーポレーテッド（Glendale Protecting Technologies Inc. Woodbury, New York, USA）製）を使用することができる。図3に、円形断面を有する中空オープンエンド厚肉円筒体からなるカートリッジ1を示す。壁2は例えばナイロン製である。カートリッジの両開放端は、それぞれ、適当な網状支持体3（例えば10ミクロンポリプロピレンメッシュ）で遮蔽されており、この網状支持体3の固定は、接着剤、スプリングクリップ等の任意の方法で行うことができる。

10

【0069】

図4に示すように、ヨウ素化顆粒状樹脂4は網状支持体3及び3の間の全空間を占めている。顆粒状樹脂は支持体3及び3の間にほぼ密に充填されているが、顆粒同士の間には顆粒床を空気が通過するための空間が残っている。各網状支持体の目の大きさとしては、ヨウ素化樹脂が流出せず、しかも空気が網目及び内部樹脂床4を通過できる程度の小ささとする。図4に示すように、カートリッジには、ヨウ素化樹脂4から遊離したヨウ素を捕集するために、活性炭、触媒又はヨウ素吸収樹脂の顆粒からなる下流床5を設けてもよい。

20

【0070】

活性炭床5が網状支持体3及び追加メッシュ6の間に保持されている。図示されている樹脂及び炭素の床の厚みは、約2.5cmであり、床の直系は約8cmである。本発明の方法によって製造したヨウ素化樹脂を用いる場合は、炭素床は不要であり、すなわち、カートリッジにはヨウ素化樹脂床4のみを活性成分として装填することができる（下記の実施例において、別記しない限り、カートリッジは炭素床を含まない。）この場合、床厚は、例えば2.5cm未満、例えば0.1cm、0.25cm、0.5cm、0.85cm、1.15cm等が好適である。このようなカートリッジを、例えば後述の図5及び6に示すように通気道内に配置する。

30

【0071】

通気道に配置される樹脂は、勿論、顆粒状以外にも、ブロック状、板状、管状等、任意の形状とすることができる。空気処理用のヨウ素化デマンド型殺菌剤樹脂としては、それに接触する空中微生物（すなわち空気によって運ばれる微生物）を除活性化することができるものであれば、任意の（公知の）ヨウ素化樹脂を用いることができる。例えば、米国特許第3,923,665号及び4,238,477号明細書記載の樹脂を用いることができるが、この場合、樹脂から空中へ放出されるヨウ素量が多過ぎる場合には、ヨウ素捕集材を併用する必要がある。ヨウ素捕集材としては、活性炭材や上記の非・ヨウ素化強塩基性アニオン交換樹脂を用いることができる。

40

【0072】

あるいは、上記のように、ヨウ素化樹脂として本発明の方法によって製造される樹脂を使用すると有利である。この場合、（公知の）交換樹脂、活性炭、触媒等のヨウ素捕集材を併用する必要はない。なぜなら、本発明の方法によって製造されるヨウ素化樹脂から遊離するヨウ素の量は、ヒトの呼吸の許容限界値より少ないからである。

【0073】

必要に応じ、空気または水処理用のヨウ素化樹脂として、ヨウ素化樹脂の混合物、例えば公知のヨウ素化樹脂及び本発明の方法によって製造されたヨウ素化樹脂の混合物を用いてもよい。

上記のように、本発明は、更に、微生物の殺菌バリアーとして機能する複合体を提供する

50

。殺菌複合体は、例えば、防護衣服に装着してもよいし、創傷及び火傷等の外傷用の殺菌包帯の構造とすることもできる。殺菌バリアー複合体は、通気性の構造とすることもできるし、通気性のない構造としてもよい。

【0074】

殺菌包帯の構造としては、スポンジ状の可撓性多孔質海綿状の重合体発泡体シートであって、その重合体マトリックス中に（公知の）ヨウ素化樹脂又は本発明のヨウ素化樹脂からなるデマンド型殺菌剤の粒子が分散しているものが好ましい。殺菌シートを火傷部分にあてることにより、火傷部分を治癒するまで殺菌状態に保つことができる。殺菌剤粒子は、重合体マトリックス全体に分散しており、その表面は少なくとも部分的にスポンジ状のマトリックスの開放孔内に露出している。このスポンジ状マトリックスはいわゆるスポンジとして機能し、身体に接している面から火傷から浸出する膿等の流体を吸収する。マトリックス中に吸収されると、そのような流体又は膿中の微生物は殺菌材樹脂粒子と接触し、その結果除活性化される。一方、殺菌包帯の反対側からバリアーを通過しようとする微生物もまた殺菌剤と接触し、同様に除活性化される。

10

【0075】

水とハイポール（HYPOL）発泡性親水性ポリウレタン重合体とを反応させることにより、（可撓性の）薬学的に許容し得る親水性発泡体マトリックスを得ることができる。このハイポールポリマー材料は、アメリカ合衆国マサチューセッツ州レキシントン所在のダブリュ・アール・グレース・アンド・カンパニー（W.R. Grace & Co., Lexington Mass. U.S.A.）から入手できる。水によりハイポールポリマーが架橋する。水を急速に又は比較的高温で添加することにより、発泡が生じ、発泡体が得られる。必要に応じ、例えば、コレステロール値の高い人の処置用に、支持体成分として親油性の材料を用いてもよい。

20

【0076】

殺菌剤複合体用のヨウ素化樹脂としては、公知のヨウ素化樹脂、本発明方法による樹脂、あるいはヨウ素化樹脂の混合物、例えば公知のヨウ素化樹脂と本発明方法によるヨウ素化樹脂の混合物から、所望に応じて適宜選択することができる。

図7～11は、それぞれ、以下に詳述する本発明の殺菌バリアー複合体の実施態様を示す。これらの複合体については、下記の実施例15にも記載する。

【0077】

ここで、本発明の方法に戻って、ヨウ素／樹脂体の製造に市販の材料を使用する場合には、その純度によっては、それらの原料に対し、ハロゲン化物の樹脂への吸収を妨げる成分を除去する処理を行う必要がある。初期反応混合物が水を含む場合、水には妨害イオン等の妨害物質が含まれてはならない。洗浄水としては、蒸留水又はイオンを含まない水を使用することが好ましい。

30

【0078】

下記の原料を本発明の三ヨウ化物樹脂の製造に用いることができる：

a) アンバライト 401-S（ローム・アンド・ハース社製）：下記の物性を有する顆粒状の強塩基性アニオン交換樹脂：

支持体マトリックス - スチレン／ジビニルベンゼン重合体

40

アニオン - 塩素

密度 - 1.06

有効径（直径） - 0.52mm

総交換能 - 0.8meq/ml

機能pH範囲 - 0～11

水分 - 62%

機能温度 - 170 以下

【0079】

b) I₂（固体） - U.S.P.グレード（フィッシャー・サイエンティフィック社（Fisher Scientific）製）

50

c) ヨウ化カリウム (KI) - U.S.P. グレード (フィッシャー・サイエンティフィック社 (Fisher Scientific) 製)

d) 水 - 超純水: 二重逆浸透法により精製 (本明細書中、単に R / O 水と称することがある。)

e) エタノール - U.S.P. グレード (フィッシャー・サイエンティフィック社 (Fisher Scientific) 製)

【0080】

上記の物質を用いることにより、下記の実施例で説明するように、三ヨウ化物が密に導入された樹脂 (すなわち、三ヨウ化物で密に裏打ちされた樹脂) を得ることができる。

以下の実施例において、ヨウ素 (I_2) 及びヨウ化物 (I^-) の測定用の下記の方法は、
“水及び廃水の標準試験方法 17e Ed. (standard methods for the examination of water and wastewater 17e Ed.)” に準拠して行った。

10

【0081】

ヨウ素法: 塩化第二水銀を単体ヨウ素水溶液に添加すると、ヨウ素が完全に加水分解され、次亜ヨウ素酸が化学量論的に生成する。4, 4', 4'' - メチリジントリス (ロイコクリスタルバイオレット) は次亜ヨウ素酸と反応してクリスタルバイオレット染料を生成する。pH 値 3.5 ~ 4.0 でクリスタルバイオレット染料溶液の最大吸収が波長 592nm に測定される。この吸収は、広いヨウ素濃度範囲にわたってベールの法則に従って起こる。最大でヨウ素イオン濃度 50ppm まで干渉なしにヨウ素を測定することができる。

【0082】

20

ヨウ化物法: ペルオクソー硫酸カリウムの添加により、ヨウ化物は選択的にヨウ素に酸化される。生成したヨウ素は、上記のヨウ素法で記載した条件で直ちに指示薬ロイコクリスタルバイオレットと反応する。この操作によりヨウ素 + ヨウ化物の合計量が得られ、それからヨウ素濃度を差し引くことによりヨウ化物を算出する。

読み取りは、1 kb 分光蛍光光度計を用い、ライトパス 1 cm 及び波長 592nm で行った。

【0083】

【実施例】

実施例 1: 原料の前処理

i) 樹脂:

樹脂を水洗してイオン状物質などの望ましくない成分を除去する。すなわち、アンバライト 401 S 100.00g 及び R / O 水 200ml を 1000ml 容量のエrlenmeyer フラスコに入れる。混合物を約 3 分間振盪した後、ワスマン (Wathman) 濾紙及び濾斗を用いるドリップ式濾過により樹脂から水を除去する。同様の方法で、更に樹脂を 2 回水洗する。最後の水洗の後、樹脂をドリップドライ法により (すなわち、再度ワスマン濾紙及び濾斗を用いて) 15 分間乾燥する。

30

【0084】

このように水洗した樹脂をアルコール洗浄し、樹脂に付着しているおそれのある望ましくない有機物質を溶解する。すなわち、水洗した樹脂をエタノール 300.00ml 中に浸漬する。この樹脂 - アルコール混合物を超音波槽 [クレストウルトラソニック (Crest ultrasonic): 1000W - 容量 20 リットル] 中で 5 分間振盪する。アルコール洗浄した樹脂を再度ワスマン濾紙及び濾斗を用いてドリップドライ法により乾燥する。

40

【0085】

摂氏 40 度に加熱した洗浄用 R / O 水による最終水洗工程により、アルコール洗浄した樹脂から魚の臭いを除去する。アルコール洗浄した樹脂をエrlenmeyer フラスコ (1000ml) に入れ、摂氏 40 度の R / O 水 250ml を加える。この水 - 樹脂混合物を振盪槽 (ヤマタ振盪槽 - 1 秒当たり 1 衝動 / 水: 摂氏 32 度) 中で 5 分間振盪した後、上記のドリップドライ法により樹脂から水を除去する。この水洗をもう一度繰り返した後、上記のドリップドライ法により樹脂を 1 時間乾燥する。この洗浄済樹脂は、下記の実施例 2 で使用される。

【0086】

ii) 水を含むヨウ素スラジ:

50

ヨウ素 (I_2) 60.00グラム及びヨウ化カリウム (KI) 40.00グラム (共に乾燥重量) をエルレンマイヤーフラスコ中で混合し、ヨウ素 (I_2) 及びヨウ化カリウム (KI) の混合物を調製する。次いでこの混合物に R / O 水を金属光沢のあるスラジが得られるまで徐々に滴下して混合する (例えば約5.00グラムの水を添加する。)。得られたヨウ素 / ヨウ化カリウムスラジは下記の実施例 2 で用いられる。

【 0 0 8 7 】

実施例 2 : 低温 / 低圧条件下における樹脂へのヨウ素の予備含浸

上記のようにして得られた水性ヨウ素スラジを500.00mlエルレンマイヤーフラスコに入れ、ゆっくりと加熱し、摂氏40度で数分間保持する。スラジの温度が40 に達した時点で、上記の洗浄済樹脂を8分間隔で10.00グラムずつ徐々にこのヨウ素スラジと混合し、洗浄済樹脂の全量がこのエルレンマイヤーフラスコ中に投入されるまで混合を続ける。得られた原料混合物 (I_2 / KI 混合物及び洗浄済樹脂からなる混合物 - 各原料の含有量: 約 100 グラム) の入った 500mlエルレンマイヤーフラスコをコルク栓で密閉し、振盪水槽 (ヤマトBT: - 25) に入れ、16時間振盪する。

10

【 0 0 8 8 】

この間、振盪槽中の水の温度を約摂氏20度に保持する。振盪終了後、エルレンマイヤーフラスコを振盪槽から取り出す。この時点で、エルレンマイヤーフラスコ中の内容物は、含浸樹脂及び残存 I_2 / KI からなる予備含浸混合物となっている。ここで、エルレンマイヤーフラスコとしては、この (初期) 含浸工程の終了時に、処理中の樹脂に内容積が50% だけ充填されるような大きさ、すなわち、予備含浸混合物上に空間が残るような大きさのものを用いる。

20

注記: もし樹脂の処理操作をこの段階で中止し、得られた樹脂を適宜洗浄すると、従来技術である米国特許第3,923,665 号明細書記載の樹脂が得られる。

【 0 0 8 9 】

実施例 3 : 高温 / 高圧処理

実施例 2 において振盪槽から取り出した含浸樹脂及び残存 I_2 / KI からなる含浸混合物の入ったエルレンマイヤーフラスコのコルク栓を、小径 (直径約 3 mm) の貫通孔を有するコルク栓に取り替える。この有孔コルク栓をはめたエルレンマイヤーフラスコを適量の水と共にオートクレーブ (蒸気圧型) 内に入れる。次いで、オートクレーブを気密状態で加熱する。内部温度及び内圧が各々摂氏 115度及び 5 psig に達するまで加熱を続ける。その状態に達したら、その状態を15分間維持する。その後、オートクレーブを徐々に (内圧が大気圧に等しくなるまで) 50分間冷却したのみ、未加工の本発明の樹脂デマンド型殺菌剤を容するエルレンマイヤーフラスコをオートクレーブから取り出す。

30

【 0 0 9 0 】

実施例 4 : 未加工生成樹脂の洗浄

実施例 3 の (未加工) 殺菌剤をオートクレーブエルレンマイヤーフラスコから取り出し、別の2000mlエルレンマイヤーフラスコに入れる。摂氏20度の R / O 水1400mlをフラスコ内の樹脂に添加し、スラリーを3分間手動で振盪する。次いで洗浄水をフラスコから傾瀉する。この洗浄工程を更に7回繰り返す。この洗浄サイクル全体を、摂氏45度の水を用いることを除いては同様にして第二洗浄サイクルとして繰り返し、次いで、摂氏20度の水を用いて最終洗浄サイクルとして繰り返す (即ち、1サイクル当たり水洗8回)。このようにして洗浄されたヨウ素 - 樹脂は、使用可能な状態となっている。

40

【 0 0 9 1 】

実施例 5 : 物性比較データ

下記の樹脂に対して各種の物性試験を行った。

樹脂 I - A :

本発明の方法、すなわち上記実施例 4 で製造した本発明のヨウ素化樹脂。

樹脂 I - B :

従来技術 (すなわち米国特許第3,923,665 号明細書) によって製造したヨウ素化樹脂、すなわち上記実施例 2 で得られた含浸樹脂から溶離性ヨウ素を洗浄除去したもの。

50

【 0 0 9 2 】

樹脂 I - C :

ミネアポリス (Minneapolis) 在のウォーター・テクノロジー・コーポレーション (Water Technology Corporation) 製のヨウ素化樹脂 (三ヨウ化物をベースとする殺菌剤樹脂) 。

樹脂 I - D :

ミネアポリス在のウォーター・テクノロジー・コーポレーション製の商品名ペンタピュア (Pentapure) として市販されているヨウ素化樹脂。

以下の実施例において、上記の樹脂を上記の記号、すなわち I - D、樹脂 I - A 等と称する。

10

【 0 0 9 3 】

実施例 5 . 1 : 湿潤タップ密度の比較

測定に際しては、ドリップドライした状態の樹脂、すなわちワスマン濾紙及び濾斗を用いるドリップドライ法で乾燥した (乾燥時間 5 分) した樹脂を用いた。25ml 容量及び 100ml 容量のフラスコを測定に使用した。これらのフラスコの空の重量を測定した。次いで、これらのフラスコに樹脂を充填した後、手動で連続的に振動を与えて (1 秒当たり約 2 回の衝撃を 2 分間与えた。) 樹脂を沈降させ、沈降した樹脂の容積を記録した。充填したフラスコの重量を測定し、空のフラスコの重量を差し引き、樹脂の単位容積 (ml) 当たりの重量 (グラム) を計算して密度を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

20

【表 1】

表 1

樹脂	密度
I - A	1.720gm/ml
I - B	1.480gm/ml
I - D	1.600gm/ml

30

【 0 0 9 5 】

実施例 5 . 2 : 乾燥タップ密度の比較

実施例 5 . 1 で用いた各原料樹脂を予め同時に摂氏 55 度で 12 時間乾燥し、次いで乾燥剤中で 2 時間冷却して用いた以外は、実施例 5 . 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

40

【表 2】

表 2

樹脂	密度
I - A	1.088gm/ml
I - B	0.957gm/ml
I - D	1.016gm/ml

10

【 0 0 9 7 】

実施例 5 . 3 : ヨウ素含有量

各殺菌剤樹脂 1.0gmを5重量%濃度のチオ硫酸ナトリウムを含有する水20ml中で煮沸した。煮沸を20分間行った後、水混合物を放置して12時間空冷した。樹脂を回収し、沸騰チオ硫酸ナトリウム水溶液50mlで洗浄した。次いで樹脂を乾燥機中で105度で12時間乾燥した。このようにしてヨウ素を脱着した各樹脂の重量を測定し、重量差から原料樹脂から離脱した活性ヨウ素の重量%としてのヨウ素含有量を算出した。結果を表3に示す。

【 0 0 9 8 】

20

【表 3】

表 3

樹脂	ヨウ素の重量%
I - A	43.7%
I - B	32.4%
I - C	30.7%
I - D	36.7%

30

注記：表3から明らかなように、本発明の樹脂（すなわち樹脂 I - A）の要素含有量は市販の樹脂又は従来技術によって製造した樹脂（すなわち樹脂 I - B）と比較してかなり高い。

40

【 0 0 9 9 】

実施例 5 . 4 : 停滞水中でのヨウ素量の比較

気密密閉したエルレンマイヤーフラスコ中で各樹脂100.00gmを水125mlと混合した。この水混合物を摂氏20度で7日間放置した。次いで各水混合物から水を採取し、ロイコクリスタルバイオレット分光分析法による標準方式により、水中のヨウ素のppm濃度を測定した。結果を表4に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 4】

50

表 4

樹脂	浸出ヨウ素濃度 (ppm)
I - A	1. 7ppm
I - D	2. 5ppm

10

注記：表 4 からわかるように、本発明の樹脂（樹脂 I - A）におけるヨウ素の水への浸出量は、市販の製品（樹脂 I - D）と比較して著しく少ない。

【 0 1 0 1 】

実施例 5 . 5 : 樹脂のサイズの比較

乾燥樹脂 2 グラムをマイクロメーター付顕微鏡で観察し、サイズを目測した。結果を表 5 20
に示す。

【 0 1 0 2 】

【 表 5 】

表 5

樹脂	サイズ（概略有効直径）－最小値～最高値
アンバライト I 401 S	0. 35mm～0. 52mm
I - A	0. 60mm～1. 20mm
I - B	0. 40mm～1. 00mm

30

【 0 1 0 3 】

実施例 6 .

本発明の殺菌剤樹脂（上記の樹脂 I - A）と従来の殺菌剤樹脂（上記の樹脂 I - D）の抗菌活性を比較するために、同時試験を行った。各々異なる微生物を含む一連のバッチ溶液を調製した。各バッチ溶液を用いて同時に各樹脂毎の比較試験を行うために、各バッチ溶液を複数の試験溶液に分割した。各試験溶液の容量は 150リットルとした。各樹脂をそれぞれ同量ずつ用いて、樹脂毎の固定床を形成した（すなわち、各樹脂を、各々、高さ 1 cm 内径 3 cm の円筒内に入れた。）。各試験溶液を同時に同じ方法及び同一流速で、各々の樹脂を通して流下させた（すなわち、どの樹脂についても同一の試験条件とした。）。試験は常温大気圧下で行った。使用した微生物及び試験結果を下記に示す。 40

【 0 1 0 4 】

a) クレブシエラ・テリゲナ菌 (KLEBSIELLA TERRIGENA) (A.T.C.C. 33257) の凍結乾燥菌株を燐酸塩 - 緩衝生理食塩水 (PBS) 中で再水和及び副次培養し、細菌密度 10^9 cfu/ml (cfu = コロニー形成単位) のブロスを得た。このブロスを処理し、培地を含まない細菌細胞の単分散液を得た。この細菌溶液を水で希釈し、初期濃度 4.8×10^7 cfu/100ml の試 50

験用バッチ溶液を得た。

【 0 1 0 5 】

実験中を通して、この試験水を微生物学的にモニターした。濾過水の採取は、U.S.E.P.A. 規定（議定書 3 . 5 . 1 条 d 1 (b) ）の「クレブシエラ用薄膜 - フィルター法」（「水及び廃水の標準検査法」、第17版、9 - 97 ~ 9 - 99頁）規定の間隔で行った。

初期濃度 4.8×10^7 / 100ml のクレブシエラ・テリゲナ菌（A.T.C.C. 33257）を含有する試験溶液を、125ml / 分 ~ 200ml / 分の流速で各樹脂の固定床を通過させた。各樹脂あたりの溶液処理総容量は 150リットルとした。流出液又は処理溶液の採取は、所定量の試験溶液が樹脂を通過するごとに行った。結果を表 6 に示す。

【 0 1 0 6 】

10

【表 6】

表 6

樹脂を通過した
試験溶液の合計%

各樹脂を通過した試験流出液中の微生物濃度
(cfu/ml)

	樹脂 I - D	樹脂 I - A
0 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
25 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
50 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
60 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
75 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
90 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
100 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0

20

30

表 6 からわかるように、いずれの樹脂の場合も細菌は完全に殺菌された。

【 0 1 0 7 】

b) 凍結乾燥ペレットとして入手したポリオウィルス 1 型（A.T.C.C VR - 59）を PBS 中で再水和し、ケベック州ラバル所在のアーマンド・フラピエール・インスティテュート（IAF : Armand Frappier Institute）製のパッファロウ・グリーン・モンキー（BGM）腎臓細胞上で増殖させた。標準的な細胞培養法及び微生物学的操作により、 3×10^7 / ml 濃度の単分散ウィルス粒子を得た。必要量のウィルスを保留タンクに入れ、濃度約 1×10^7 pfu / l の試験用バッチ溶液を調製した（pfu = プラク形成単位）。

40

【 0 1 0 8 】

効力検定は、一定間隔で健康な BGM 細胞を少量の濾過水と共に接種する方法で行った。ウィルス粒子が存在する場合には、生体染料を含有するゲル状保全培地を通して細胞床上にプラクが観察される。

ポリオウィルス 1 型（A.T.C.C VR - 59）を初期濃度 1×10^7 pfu / リットルで含有する試験溶液を、流速 125ml / min ~ 200ml / min で各樹脂の固定床を通過させた。各樹脂あたりの溶液処理総容量は 150リットルとした。流出液又は処理溶液の採取は、所定量の試験溶液が樹脂を通過するごとに行った。結果を表 7 に示す。

【 0 1 0 9 】

50

【表 7】

表 7

樹脂を通過した
試験溶液の合計%

各樹脂を通過した試験流出液中のウィルス濃度
(pfu/ l)

	樹脂 I - D	樹脂 I - A
0 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
25%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
50%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
60%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
75%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
90%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
100%	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0

10

20

表 7 からわかるように、いずれの樹脂の場合もポリオウィルスは完全に殺菌された。

【 0 1 1 0 】

c) ロタウィルス (Rotavirus) (A.T.C.C VR - 899) を入手し、PBS 中で再水和し、IAF より入手した A - 104 細胞上で増殖した。ポリオウィルスの希釈溶液の調製に用いたと同様の方法により、ロタウィルスの希釈溶液を調製した。MA - 104 細胞上での増殖により得られたロタウィルスの量は 2×10^6 pfu / ml であった。保留タンク内で、ウィルス濃度を 1×10^7 pfu / リットルに希釈した。

30

【 0 1 1 1 】

ポリオウィルスに用いたと同様の方法で効力検定を行った。ただし、細胞種及び生体染料については、ウィルス毎に特定のものをを用いる必要があるため、変更した。試料の採取は同様の方法で行った。

ロタウィルス (A.T.C.C VR - 59) を初期濃度 1×10^7 / 100ml で含有する試験溶液を、流速 125ml / min ~ 200ml / min で各樹脂の固定床を通過させた。各樹脂あたりの溶液処理総容量は 150 リットルとした。流出液又は処理溶液の採取は、所定量の試験溶液が樹脂を通過するごとに行った。結果を表 8 に示す。

【 0 1 1 2 】

【表 8】

40

表 8

樹脂を通過した 各樹脂を通過した試験流出液中のウィルス濃度
試験溶液の合計% (cfu/ml)

	樹脂 I - D	樹脂 I - A	
0 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	10
25 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	
50 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	
60 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	
75 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	
90 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	
100 %	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	20

表 8 からわかるように、いずれの樹脂の場合もロタウィルスは完全に殺菌された。

【 0 1 1 3 】

実施例 7 .

上記の樹脂 I - A 及び樹脂 I - D に対してヨウ素浸出試験を行った。試験は下記のようにして行った。

圧力注射器（器内サイズ：3 cm × 13 cm）に樹脂 20 グラムを充填した。網を用いて樹脂を注射器内に保持した状態で、ぜん動ポンプを用いて注射器内に 750 ml / 分の R / O 水（殺菌済）を注入通過させた。樹脂を通過させた水の総量は 5 リットルであった。

試験結果を図 1 のグラフに示す。縦軸が流出液中のヨウ素の濃度（ppm）で横軸が樹脂を通過した水の総量を示す。グラフに示される試験結果から、各樹脂を通過して処理された流出液中のヨウ素（ I_2 ）及びヨウ化物（ I^- ）濃度を比較する。

【 0 1 1 4 】

実施例 8 .

比較のために、樹脂 I - A 及び樹脂 I - D の殺菌寿命を測定した。固定樹脂床を 2 つ用意した。一方には樹脂 I - A を、他方には樹脂 I - D を充填した。各樹脂床に各々樹脂 75.00 グラムを充填した。各樹脂床の試験を同時に行った。各樹脂床につき、クレブシエラ・テリゲナの初期濃度 1×10^7 cfu / 100 ml の溶液 2.0 リットル / 分の流速で流通させた。その間、所定の間隔で、流出液中の生存細菌の有無を検査した。図 2 のグラフに示されるように、本発明の樹脂（すなわち樹脂 I - A）と比較して、従来技術の樹脂（すなわち樹脂 I - D）では、汚染溶液の通過量がかなり少ない時点で細菌が通過し始めている。図 2 から、本発明の殺菌剤樹脂（樹脂 I - A）は公知の樹脂（樹脂 I - D）に比較して殺菌活性に優れていることがわかる。すなわち、殺菌剤樹脂として同量用いた場合、樹脂 I - A は約 16 % 多い水量を殺菌処理し得るという優れた殺菌活性を有している。

【 0 1 1 5 】

実施例 9：本発明の樹脂 I - A の製造

実施例 3 の操作において樹脂原料としてアンバライト IR - 400（OH⁻）を用い、高温・高圧条件を各々 121 及び 15 psig に変更した以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行い、ヨウ素化樹脂（樹脂 I - A）を製造した。得られた樹脂 I - A を下記の実施例に用いた。

【0116】

実施例10：流出空気中のヨウ素量の比較

図3及び4に示されるカートリッジを2つ用意した。各カートリッジには乾燥した（顆粒状）樹脂50.0グラムを入れた（活性炭床は使用しない。）。一方のカートリッジには樹脂I-Aを、他方には樹脂I-Dを入れた。

これらのカートリッジを、各々、図5に示される装置に配置した。ただし、ここでは、図中の噴霧器7は配置されていない。この装置には、空気流の方向を規定するためのハウジング8と空気入口9が設けられている。樹脂カートリッジ1は空気流の出口に配置されている。カートリッジ1を通過した空気は、適当な配管を通して捕集装置10へ送られる。この装置には、空気を空気入口9から取り入れ、装置内を通過させるための真空ポンプ11が配置されている（ただし、空気殺菌装置12は取りはずされている。）。 10

【0117】

運転時、カートリッジ1を脱着可能に（例えばスナップ止めで）取り付け、真空ポンプを作動させて外気（矢印13で示される。）をハウジング8内に取り込んだ。空気は矢印14に示すようにカートリッジを通過する。空気は矢印14に示されるようにしてカートリッジ1から排出される。カートリッジ1を通過した空気は、捕集装置10に送られる。捕集装置10に入った空気は捕集装置10内のヨウ素捕集溶液15（二重逆浸透水、すなわちR/O水）の液面に衝突する。捕集装置10から出た空気は、ポンプ11を通過し、外気中に排出される。

【0118】

上記の装置を用い、各カートリッジにつき50分間、流速 0.7リットル/分の空気流通試験を行った。捕集装置10には、精製R/O水50mlが入れている（次いで、捕集装置内の水の総ヨウ素含有量を、標準光学着色法（実施例5.4に記載したロイコバイオレット法）により測定した。）。 20

試験結果を表9に示す：

【0119】

【表9】

表9

樹脂	ヨウ素総量 (I ₂)
樹脂I-A'	0.4ppm
樹脂I-D	1.1ppm

表9に示す試験結果から、各樹脂1グラムから流出空気中に放出されるヨウ素の量、すなわち表10に示される量が算出される。

【0120】

【表10】

10

20

30

40

表10

樹脂	樹脂 1 グラム当たりのヨウ素 (I_2) 放出量
樹脂 I - A'	0.014mg/m ³ /gr
樹脂 I - D	0.031mg/m ³ /gr

10

したがって、例えばヨウ素化樹脂 50.0gm を用いた上記のガスマスクカートリッジの場合、表11に示す量のヨウ素が樹脂から放出されることになる。

【 0 1 2 1 】

【 表 1 1 】

表11

樹脂	ヨウ素 (I_2) 放出量
樹脂 I - A'	0.7Mg/m ³ (=50gr × 0.014mg/m ³ /gr)
樹脂 I - D	1.5Mg/m ³ (=50gr × 0.031mg/m ³ /gr)

20

【 0 1 2 2 】

米国政府工業衛生学者協議会委員会 (Committee of the American conference of governmental industrial hygienist) は、一般化学製品を対象とする「限界値」、すなわち T.L.V. を定めている。ヒトが 8 時間呼吸する場合の空気中のヨウ素濃度の T.L.V. は 1.0Mg/m³ である。

30

すなわち、樹脂 I - D は上記の最大 T.L.V. より 50% 多いヨウ素を放出しているのに対し、樹脂 I - A (本発明の樹脂) のヨウ素放出量は、T.L.V. をはるかに下回っている。したがって、樹脂 I - A はヨウ素捕集剤なしで使用することができ、例えば、ガスマスクカートリッジの構造を簡素化することが可能となる。一方、公知の樹脂 I - D もガスマスクカートリッジに使用可能ではあるが、ヨウ素放出量を T.V.L. 基準内に低減するためには、なんらかのヨウ素捕集剤 (活性炭等) を使用する必要がある。

【 0 1 2 3 】

実施例 11:

樹脂 I - A について各種微生物に対する種々の条件下での空気殺菌効力試験を行った。

実施例 11. 1: 直接接触殺菌性能試験

40

クレブシエラ・テリゲナと直接接触させた場合の樹脂 I - A の殺生物力の評価試験を、接触時間及び樹脂の水含有量を変化させて行った。水分含有量は 110%、50% 及び 0% (乾燥樹脂に対する割合) とし、接触時間は 2、5、10 及び 15 秒間とした。

各水含有量を有する 3 種の樹脂を用意し、次いで 25 本のガラス棒を殺菌した。更に、接種物 25ml (クレブシエラ・テリゲナ: $10^9 \times \text{ml}$) を入れたバイアルを用意した。

乾燥樹脂について下記の方法で試験を行った。ガラス棒を接種材料に浸した後、乾燥樹脂中に 2 秒間挿入した。次いでガラス棒を燐酸塩緩衝液 100ml 中で洗浄して、微生物を洗い落とした。水質検査の標準方法に従い、試験液を採取して平板培養した。接触時間を 5 秒間、10 秒間及び 15 秒間に変えてこの操作を繰り返した。

また、水含有量の異なる残りの 2 種の樹脂 I - A についても同様の操作を行った。結果

50

を表12に示す。

【 0 1 2 4 】

【 表 1 2 】

表12

接触時間毎の生存微生物数

2 秒間 5 秒間 10秒間 15秒間

水分含有量 (%)

110%	16	0	0	0
50%	23	1	0	0
0%	67	15	0	0

10

表12からわかるように、樹脂 I - A は、その乾燥度又は湿潤度にかかわらず、直接接触により大量の細菌を除活力化し、しかもその殺菌速度は比較的速い。

【 0 1 2 5 】

20

実施例11. 2 : クレブシエラ・テリゲナ殺菌性能試験：気流中

樹脂 I - A のクレブシエラ・テリゲナに対する殺菌能力の評価試験を行った。

この試験には図5に示される装置を使用した。ここで用いた装置には、空気入口9を有するハウジング8内に噴霧器7（公知の構造）を配置した。真空ポンプ11で装置内に空気を流通させる。この装置には、樹脂 I - A 約 1.5キログラムを充填した高さ10インチ、内径約 2.5インチの空洞ハウジング10からなる空気清浄器12が配置されている。この空気清浄器には空気入口及び空気出口が設けられている。矢印14は、カートリッジ1を通過する空気流を示す。噴霧器7には接種材料16（クレブシエラ・テリゲナ： $10^7 \times 100\text{ml}$ ）を入れた。試験に際し、矢印13の気流の流量を30リットル/分に、噴霧器用の矢印17で示される気流の流量を8リットル/分に調整した。噴霧器7から接種物の霧又はしぶき18が気流中に噴射され、接種された空気は矢印14に示すようにカートリッジ1を通過する。

30

【 0 1 2 6 】

乾燥した樹脂 I - A を用い、図3及び4に示すカートリッジ1を用意した（樹脂量：65.0gm、樹脂床厚：1.15cm）。15分間かけて総量10mlの接種材料を噴霧し、カートリッジ1を通過させた。試料の採取を0分、7.5分及び15分経過時に行った。試料の採取は、図5に示す標準的なインピンジャー内で行った。インピンジャーから採取した水 100mlを微生物学用濾紙で処理し、培養したところ、クレブシエラ・テリゲナは完全に死滅していた。

【 0 1 2 7 】

実施例11. 3 : バシラス・プミラス (Bacillus Pumilus) の殺菌：空気接触

図6に示す装置を用いて試験を行った。図5に示す装置の部品と同じ部品については、図5における同じ符号を付して示した。図5の装置と図6の装置の主な相違点は、図6の装置ではカートリッジ1を通過した微生物を、微生物学用濾紙19で捕集する点である。この濾紙は、任意の（公知の）適当な方法で固定される。

40

【 0 1 2 8 】

好熱性細菌であるバシラス・プミラスの接種材料20を用意し、濃度 10^3 / リットルの流入気流として噴射した。樹脂 I - A 65.00gmを詰めたカートリッジマスクを上記実施例と同様にして用意した。試験時間は30分間とした。

全流出気流（矢印13の気流の流速は30リットル/分）を微生物学用濾紙19（ミルポア（millipore）社製）上に捕捉し、T.S.A.（トリプチカーゼ・ダイズ寒天培地：trypticase Soy Agar）で培養した。その結果、バシラス・プミラスは完全に死滅していることがわかつ

50

た。

【 0 1 2 9 】

実施例 11 . 4 : 気流中の枯草菌の殺菌性能試験

この実験には枯草菌の活性細菌 40 % / 孢子 60 % の混合物を用いた。図 6 に示す装置に樹脂 I - A 50 グラム (樹脂床厚 : 0.85 cm) を充填したカートリッジを配置して用いた。処理気流中の微生物濃度は、55 微生物単位 / リットルに調整した。気流速度 23 リットル / 分で 80 分間流通試験を行った。

80 分経過後、ミルポア濾紙を回収し、(5 % チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素の中和処理の後) T.S.A. 上で 48 時間、摂氏 37 度で培養した。その結果、微生物は完全に死滅していることがわかった。

10

【 0 1 3 0 】

実施例 11 . 5 : 枯草菌 : 気流中での樹脂 I - A とガラスビーズとの殺菌性能の比較

この試験は、不活性な物質上での微生物の生存率を調べるために行った。また、保菌媒体としての移動率を調べるために、一連の培養を行った。

図 3 及び 4 に従い、下記の 2 種類のガスカートリッジを製造した。

a) 樹脂 I - A' カートリッジ

: 10 ミクロンポリプロピレン上流側メッシュ (フィルター) ;

: 樹脂 I - A' 50.00 gm、床厚 : 0.85 cm ;

: 10 ミクロンポリプロピレン下流側メッシュ (フィルター)

20

b) ガラスビーズカートリッジ

: 10 ミクロンポリプロピレン上流側メッシュ (フィルター) ;

: 無菌ガラスビーズ (フィッシャー・サイエンティフィック社製 : 樹脂 I - A' と同サイズ) ;

: 10 ミクロンポリプロピレン下流側メッシュ (フィルター)

【 0 1 3 1 】

30

試験は図 6 に示す装置を用いて行った。

上記 2 つのカートリッジをそれぞれ別個の試験装置に取りつけた後、両装置で同時に、流入気流中の微生物濃度 40 細菌 / リットル、気流速度 23 リットル / 分の条件での試験を 40 分間行った。

試験終了後、2 つのカートリッジを無菌条件下で分解し、微生物学用濾紙を回収した。分解したマスクの各部品及び濾紙を、各々、T.S.A. 中で摂氏 37 度で 48 時間培養した。結果を表 13 に示す。

【 0 1 3 2 】

【 表 1 3 】

表13

	樹脂 I - A'	ガラスビーズ
上流側メッシュ	2 cfu	tnc* cfu
樹脂ノビーズ	0 cfu	tnc* cfu
下流側メッシュ	2 cfu	220 cfu
微生物学用濾紙	0 cfu	86 cfu

10

* tnc = 微生物数が多過ぎて計量不可能

表13からわかるように、樹脂 I - A は全ての細菌を死滅させ、樹脂床中では微生物は生存不可能である。

一方、ガラスビーズは保菌媒体としては機械的濾過効果は示すものの、移動が急速におこることから、上流側メッシュ及びビーズ自体の培養結果が“ tnc ”（多過ぎて計測不可能）となっている。微生物の移動はフィルターを越えて進み、微生物学用濾紙上にまで大量に移動する。また、このガラスビーズフィルターは汚染され、廃棄処理が困難となる。

20

【 0 1 3 3 】

実施例 11 . 6 : 枯草菌 : 樹脂床厚の比較試験

この試験は、樹脂 I - A の枯草菌殺菌性能を評価するために行った。図 6 の装置を使用した。

図 3 及び 4 に示す構造を有し、樹脂 I - A をそれぞれ 30.00gm (床厚 : 0.5cm) 及び 50.0gm (床厚 : 0.85cm) 充填した 2 つのカートリッジについて、ポンプによる流速 27 リットル / 分の気流流通試験を 60 分間行った。細菌個数濃度 10^7 / ml の接種材料を総量で 23ml 装置内に噴射した。

細菌陽性の対照試験を行ったところ、微生物採取部での細菌濃度は空気 1 リットル当たり 275cfu であった。

30

いずれのカートリッジを用いた場合も、細菌は完全に死滅していた。

【 0 1 3 4 】

実施例 11 . 7 : 枯草菌 : 気流中での寿命試験

図 3 及び 4 に示される構造を有し、樹脂 I - A 30.00gr (床厚 : 0.5cm) を充填したカートリッジについて、枯草菌含有濃度 112cpu / リットル (細菌陽性対照試験による測定濃度) の気流流通試験を流速 25 リットル / 分で 3 時間行った。

この試験では、無菌水 300ml を用いるインピンジャー法 (図 5) を用いた。3 時間経過後、インピンジャー内の水を、「水及び廃水の標準分析法 (standard method for analysis of water and waste water)、17 版、9 - 97 ~ 9 - 99 頁」記載の方法により、微生物学用薄膜で濾過した。増殖培地としてトリプチカーゼ・ダイズ寒天培地を用いた。摂氏 37.5 度で 48 時間培養を行った結果、完全な死滅が確認された。

40

【 0 1 3 5 】

実施例 12 : 異なるヨウ素濃度でのヨウ素定着の比較試験

樹脂 I - A 、樹脂 I - B 、樹脂 I - B' 及び樹脂 I - A' を下記の方法で製造した。

樹脂 I - A を実施例 9 記載の方法で製造した。

樹脂 I - B を、樹脂としてアンバライト IR - 400 (OH⁻) (ローム・アンド・ハース社製) を用いた以外は実施例 1 及び 2 と同様の方法で製造した。

【 0 1 3 6 】

樹脂 I - B' を、実施例 1 及び 2 (アンバライト 401 - S を使用) と同様の方法で製造し

50

た。ただし、実施例 2 における I_2 / K 混合物の量を、実施例 2 の操作完了時に得られる樹脂のヨウ素含有量が約 30% になるように調整し、実施例 2 の操作完了後、得られた混合物を 2 等分し、一方を洗浄し、実施例 2 の操作完了時に得られるヨウ素化樹脂を得た。

【 0 1 3 7 】

樹脂 I - A は、樹脂 I - B (上記) の製造過程で得られた中間体混合物の残りの半量を、実施例 3 と同様に処理して製造した。ただし、実施例 3 の操作において、高温及び高圧の条件をそれぞれ 121 及び 15psig に変更した。

上記の樹脂のヨウ素含有量を、実施例 5 . 3 記載の方法で測定した。更に、これらの樹脂について、実施例 7 記載のヨウ素浸出試験を行った。結果を表 14 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 1 4 】

10

表 14

樹脂	ヨウ素%	ヨウ素浸出量
樹脂 I - B'	43.5	0.15ppm
樹脂 I - A'	41.8	0.05ppm
樹脂 I - B''	30.5	0.3ppm
樹脂 I - A''	29.0	0.05ppm

20

表 14 から、樹脂を高温 / 高圧処理することにより、ヨウ素含有量の多少にかかわらずヨウ素の樹脂への定着がより強固になることがわかる。

【 0 1 3 9 】

実施例 13: I - B の空気試験

実施例 11 . 6 の試験を、樹脂 I - B 30 g 及び 275000cfu / m³ 濃度の枯草菌を用いて行った。樹脂 I - B では上記微生物のわずか 7 ~ 10% しか死滅しなかった。この試験結果から、樹脂 I - A と比較して、樹脂 I - B は空気中の微生物の殺菌効果が低いことがわかる。空気を完全に殺菌するためには、樹脂 I - B を樹脂 I - A よりかなり多量に用いる必要がある。

30

【 0 1 4 0 】

実施例 14: 異なる温度並びに大気圧及び高圧下でのヨウ素の定着試験

樹脂 1 A、樹脂 2 B、樹脂 3 A 及び樹脂 4 B を下記の方法で製造した:

原料樹脂としてローム・アンド・ハース社製のアンバライト 402 (OH⁻) を使用した。この樹脂 1000 グラムを実施例 1 (i) の方法で前処理した。得られた洗浄済樹脂を 200 グラムづつに分割した。実施例 1 (ii) において、ヨウ素及びヨウ化カリウム等の原料を 2 倍量使用した以外は同様の操作を行い、ヨウ素スラジ (4 部分、上記の各樹脂 200gm 当たり 1 部) を調製した。上記の樹脂 200gm づつに分割した各樹脂を下記の容量でヨウ素化した。

40

【 0 1 4 1 】

樹脂 1 A を、上記の樹脂 200gm につき上記のヨウ素スラジ 1 部を用い、実施例 2 ~ 4 記載の方法で製造した。ただし、実施例 3 において、高温及び高圧の条件をそれぞれ 121 及び 15psig に変更した (反応時間は変更せず、15 分間とした。) ;

樹脂 2 B を、上記の樹脂 200gm につき上記のヨウ素スラジ 1 回分を用い、振盪浴の保持温度を 40 に変更した以外は実施例 2 と同様の方法で製造した;

樹脂 3 A を、上記の樹脂 200gm につき上記のヨウ素スラジ 1 部を用い、実施例 2 から 4 記載の方法で製造した。ただし、実施例 3 において、高温及び高圧の条件をそれぞれ 121

50

及び15psigに変更し、反応時間を15分間ではなく 1.5時間に変更した；

【 0 1 4 2 】

樹脂 4 B を、上記の樹脂 200gmにつき上記のヨウ素スラジ 1 部を用い、下記の点を除いては実施例 2 と同様の方法で製造した。すなわち、反応混合物を動きばめ式の蓋を有する容器に入れた。反応混合物を入れた容器を加熱水槽に入れた。反応混合物を20分間で 100 ~ 105 の沸騰温度まで加熱し、15分間その沸騰温度、すなわち、 100 ~ 105 に維持した。次いで混合物を約 1 時間放置して室温まで冷却した（この反応容器は気密反応容器ではなく、反応を大気圧（実質的大気圧）で行うために動きばめ式の蓋でガスや水蒸気を逃がす型式のものである。したがって、反応混合物が激しく跳ね出し、毒性のあるガスや水蒸気が放出されるため、完全に十分注意する必要があった。）。

10

【 0 1 4 3 】

得られたヨウ素化樹脂の密度を実施例 5 . 1 に記載の方法で測定した。ヨウ素化樹脂のヨウ素含有量は、実施例 5 . 3 記載の方法で測定した。また、これらの樹脂に対して、実施例 7 記載のヨウ素浸出試験を行った。結果を表15に示す。

【 0 1 4 4 】

【表 1 5 】

表15

樹脂	ヨウ素%	ヨウ素浸出量	密度
樹脂 1 A	46.4	0.5ppm	1.616gm/ml
樹脂 2 B	48.1	1.5ppm	1.694gm/ml
樹脂 3 A	45.0	0.5ppm	1.661gm/ml
樹脂 4 B	45.7	1.0ppm	1.595gm/ml

20

表15からわかるように、原料のヨウ素 / 樹脂混合物を実質的な大気圧下、 100 ~ 105 以下の温度で処理した場合（樹脂 2 B 及び 4 B ）、 100 を超える温度及び大気圧より高い圧力で処理した場合（処理 1 A 及び 3 A ）と比較して、ヨウ素の樹脂への定着力が低い。

30

【 0 1 4 5 】

実施例 15：創傷（殺菌）包帯用殺菌バリアー複合体

実施例 15 . 1：殺菌発泡体包帯の製造

下記の材料を用いて殺菌発泡体包帯を作製した：

- 実施例 9 の方法で製造した、約 0.3mm ~ 0.7mm の粒子又はビーズからなる粒状ヨウ素化樹脂；

40

- R / O 水；及び

- 発泡体前駆体として、マサチューセッツ州、02173、レキシントン所在のダブリュ・アール・グレース・カンパニー、有機化学品部門（W.R. Grace & Co., Organic Chemicals Division）製の発泡性親水性ポリウレタン重合体、ハイポール（HYPOL）（コード：# FH P2002）。

【 0 1 4 6 】

この殺菌発泡体バリアーの製造方法は、下記の通りである。

R / O 水 150ml を 300ml ビーカーに入れた。水を 50 に加熱した。加熱した水に、ハイポール 10cc 及びヨウ素化樹脂 10gm を同時に添加して混合した。樹脂粒子を混合物中にできるだけ均一に分散させるために、ハイポール及び樹脂の添加の前後にわたって磁気攪拌棒を

50

用いて撈拌を行った。生成した発泡体を約7分間硬化させた。樹脂粒子は多孔質海綿構造（スポンジ状）の発泡体マトリックス中全体に分散していた。硬化して得られた可撓性発泡体は、半球状の形状を有していた（例えば、図9参照）。傷にあてるためのほぼ平坦な面を有する発泡体包帯を製造するために、上記発泡体から薄片を切り取った。得られた殺菌発泡体は可撓性で、水や膿などの液体を吸収できるスポンジ状のものであった。

【0147】

実施例15.2：バンドエイド状殺菌包帯の製造

下記の材料を用いてバンドエイド状殺菌包帯を製造した：

- 実施例4記載の方法で製造した約0.3mm～約0.7mmの粒子又はビーズからなる粒子状ヨウ素化樹脂；

- 片面に接着剤層を有するポリマー製のストリップ（strip）（コンピード：Compeed）。

殺菌ストリップ状バリアーを下記のようにして作製した：

【0148】

両端が開口している円筒状リングを上記ストリップの接着剤面の中央に置いた。接着剤面のリングで囲まれた中央部分がほぼ完全に樹脂ビーズで覆われるように、円筒状リングの胴内に樹脂ビーズを散布した。ブランジャーをリング内に差し込み、リング内の樹脂ビーズを軽く押圧した。ストリップの接着剤面に樹脂ビーズが単一層状に固着して残るように、リングを余分な樹脂ビーズと共に取り去った。樹脂ビーズ層内の樹脂ビーズは、互いにほぼ完全に隣接し合った状態でストリップに固着されていた。図8にこのシート状バリアーの形状を示す。所望に応じ、ビーズを互いに隣接させずに、間隔をあけて固着させてもよい。

【0149】

実施例15.3：動物感染試験：切り傷

実施例15.1で作製した発泡体タイプの殺菌包帯を用いて、下記の試験を行った。

8匹の雄モルモットの毛を剃り、ほぼ同一の範囲の皮膚を露出させた。モルモットは体重が約500～550gmであり、カナダ国、ケベック州、チャールズ・リバー所在のバウシュ・アンド・ロム社（Bausch & Lomb）支社から入手した。この試験のための準備処置及び試験実施前48時間の間、モルモットを隔離した。

【0150】

モルモットに対し、試験のための下記の準備処置をした：

カルボカイン-V（メピバカインの塩酸塩、米国薬局方2%）で各モルモットのほぼ同一の範囲の皮膚に麻酔をかけた。この麻酔薬には現在のところ殺菌性は認められていない。黄色ブドウ球菌及び緑膿菌の量比1：1の混合物を含有する細菌濃度 10^9 cfu/mlの接種液を用意した。この接種液0.2mlを、各モルモットの麻酔をかけた皮膚に皮下注射した。各モルモットの接種液を注射した部分に、外科用メスで十字形の切り傷（#）をつけた。切り傷は長さ1.0～4.0cm、深さ1.0～4.0mmであった。傷の表面に、更に上記の接種液を塗りつけた。

【0151】

モルモットをそれぞれ4匹ずつからなる2グループに分け、一方のグループを対照グループ、他方を試験グループとした。試験グループの各モルモットの傷に発泡体殺菌包帯をあてた。すなわち、発泡体包帯を皮膚の創傷部位に直接あて、試験期間中そのままに固定した。発泡体包帯の創傷部位への固定には、発泡体包帯の一部を大気に露出させるための切り口又は窓をつけた接着剤ストリップを用いた。対照グループのモルモットの傷には、包帯も殺菌剤も施さなかった。

【0152】

包帯をした試験グループのモルモット4匹には感染症状は現れず、16時間後には癒痕化が始まった。一方、対照用のモルモット4匹では感染が起こり、感染は72時間経過後にも広がりを続けていた。

実施例15.2で作製したストリップ型殺菌包帯を用いて上記の発泡体包帯と全く同じ試験

10

20

30

40

50

と行ったところ、全く同じ結果が得られた。

【0153】

実施例15.4：動物感染試験：火傷

傷を 1.0cmの灼熱棒を約3～4秒間皮膚に強く押しつけてつけた火傷に変えた以外は、実施例15.3と同じ試験を行った。実施例15.3で用いたと同じ接種液を火傷部位の下に注射し、更に、火傷した皮膚の表面にも塗りつけた。上記2タイプの包帯のいずれについても、実施例15.3の試験結果と全く同じ試験結果が得られた。

【0154】

実施例15.5：動物感染試験：切り傷への感染性溶液の継続的な接触

実施例15.1で作製した発泡体タイプの殺菌包帯を用いて、下記の試験を行った。

4匹の雄モルモットの毛を剃り、ほぼ同一の範囲の皮膚を露出させた。モルモットは体重が約500～550gmであり、カナダ国、ケベック州、チャールズ・リバーから入手した。この試験のための準備処置及び試験実施前48時間の間、モルモットを隔離した。

【0155】

モルモットに対し、試験のための下記の準備処置をした：

カルボカイン-V（メピバカインの塩酸塩、米国薬局方2％）で各モルモットのほぼ同一の範囲の皮膚に麻酔をかけ、次いで70％イソプロピルアルコールで消毒した。消毒した部分に、外科用メスで十字形の切り傷（＃）をつけた。切り傷は長さ1.0～4.0cm、深さ1.0～4.0mmであった。

【0156】

モルモットをそれぞれ2匹づつからなる2グループに分け、一方のグループを対照グループ、他方を試験グループとした。試験グループの各モルモットの傷に発泡体殺菌包帯をあてた。すなわち、発泡体包帯を皮膚の創傷部位に直接あて、試験期間中そのままに固定した。発泡体包帯の創傷部位への固定には、発泡体包帯の一部を大気に露出させるための切り口又は窓をつけた接着剤ストリップを用いた。対照グループのモルモットの傷には、包帯も殺菌剤も施さなかった。

【0157】

黄色ブドウ球菌及び緑膿菌の量比1：1の混合物を含有する細菌濃度 10^7 cfu/100mlの接種液を用意した。接種液調製に際しては、試験及び対照グループのモルモットをこの接種液の浴に浸したときに、創傷部位を浴液と絶えず接触させるのに十分な量、すなわち包帯を浴液で覆うのに十分な量を調製した。モルモットをグループ別にこの接種浴液に72時間浸した。

包帯をした試験グループのモルモット2匹には感染症状は現れず、試験中を通して癒痕化が進行した。一方、対照用のモルモット2匹では感染が起こった。

【0158】

実施例15.6：動物感染試験：切り傷への噴霧感染剤の接触

以下の点を除いては実施例15.5と同様の操作を行った。すなわち、接触液浴中への浸漬法を用いる代わりに、創傷を人工的に空気感染させるために、実施例11.2で用いた噴霧器の接種液を吹きつけた。接種液の濃度は実施例15.6の 10^7 cfu/100mlではなく、 10^9 cfu/mlとした。接種液4mlを、対照動物の傷に直接、一方、試験動物には傷にあてた包帯上に噴霧した。8時間にわたって1時間おきに接種液を噴霧した後、72時間培養した。実施例15.5と同様の結果が得られた。

【0159】

実施例15.7：皮膚反応試験：ヨードチンキ

3匹の雄モルモットの毛を剃り、ほぼ同一の範囲の皮膚を露出させた。モルモットは体重が約500～550gmであり、カナダ国、ケベック州、チャールズ・リバーから入手した。この試験のための準備処置及び試験実施前48時間の間、モルモットを隔離した。

モルモットに対し、試験のための下記の準備処置をした：

カルボカイン-V（メピバカインの塩酸塩、米国薬局方2％）で各モルモットのほぼ同一の範囲の皮膚に麻酔をかけ、次いで70％イソプロピルアルコールで消毒した。消毒した

10

20

30

40

50

部分に、外科用メスで十字形の切り傷（＃）をつけた。切り傷は長さ 1.0～4.0cm、深さ 1.0～4.0mm であった。

【0160】

黄色ブドウ球菌及び緑膿菌の量比 1 : 1 の混合物を含有する細菌濃度 10^9 cfu/ml の接種液を用意した。

接種液を各モルモットの創傷表面に塗りつけた（接種液の皮下注射は行わなかった）。5 % ヨードチンキを感染直後とその後 10 時間にわたって 2 時間毎に 0.1ml 創傷部位に塗れば、感染が中和されることがわかった。ヨードチンキはカナダ国、ケベック州、ジャン・クチュ（Jean Coutu）製を用いた - ヨウ素 5 %、KI 3.3 % 及びエタノール 75 %。しかしながら、創傷の周囲の皮膚には、ヨードチンキの炎症作用による重度の失活が認められた。また、接種液を皮下注射したところ、ヨードチンキでは感染を防ぐことができなかった。

10

【0161】

実施例 15. 8 : 皮膚反応試験：殺菌包帯

3 匹の雄モルモットの毛を剃り、ほぼ同一の範囲の皮膚を露出させた。モルモットは体重が約 500～550gm であり、カナダ国、ケベック州、チャールズ・リバーから入手した。この試験のための準備処置及び試験実施前 48 時間の間、モルモットを隔離した。

【0162】

各モルモットの皮膚を露出させた部分に、実施例 15. 1 の発泡体殺菌包帯をあてた。すなわち、発泡体包帯を皮膚の創傷部位に直接あて、試験期間中そのままに固定した。発泡体包帯の皮膚への固定には、発泡体包帯の一部を大気に露出させるための切り口又は窓をつけた接着剤ストリップを用いた。包帯をそのまま 3 週間固定した。包帯の下の皮膚を 1 日おきに検査した。赤み、発疹、炎症を含め、どのような反応も認められなかった。包帯の下の皮膚は健康なままであった。

20

【0163】

実施例 15. 2 のストリップ状殺菌包帯を用いて、上記の試験を行った。ただし、包帯の固定期間は 7 日間とした。やはり、赤み、発疹、炎症を含め、どのような反応も求められなかった。包帯の下の皮膚は健康なままであった。

図 7～11 に、本発明の殺菌バリアー複合体の実施態様をいくつか示す。これらの複合体のいくつかは、実施例 15 で説明したものである。

【0164】

図 7 はティーバッグ構造の殺菌バリアー包帯の部分切断斜視図であり、（公知の）薬学的に許容しうる紙又はガーゼ（例えば、カナダ国、ジョンソン・アンド・ジョンソン社製の殺菌ガーゼ）の流体（例えば空気 - 液体）透過性薬袋 31 内に、ヨウ素化樹脂粒子又はビーズ（その 1 つを参照番号 30 で示す。）が自由流動可能な集合体として包まれている。この紙又はガーゼは、空気や水等の流体は透過するが、その紙又はガーゼが有する穴はすべて樹脂の粒子より小さいため、内包されているヨウ素化樹脂の粒子は袋内に保持される。このタイプの包帯は、覆われる外傷のサイズに応じて、小ささまざまなサイズに作製することができる。この包帯は、例えば以下のようにして作製される。

30

【0165】

紙又はガーゼを 1 枚用意し、その上に所定量の樹脂粒子を載せ、次いで、この紙又はガーゼの 1 辺の端部を樹脂粒子 30 上に折り返して反対側の端部に重ね合わせる。重なり合った端部 32 と端部 33 とを、また、それに隣接する 2 組の重なり合った端部（34 及び 35）についても同様に、公知の方法、例えば、圧縮、縫いとじ、公知の薬学的に許容しうる接着剤などにより固定する。端部同士の固定は、水、体液又は浸出液（例えば膿）に触れても一体性を保ち得るように固定する。図 7 に示される実施態様では、樹脂ビーズが多層状に内包されているが、本発明の態様はこれに限定されるものではなく、もちろん樹脂ビーズ 1 層のみを内包するものも含まれる。

40

【0166】

また、上記殺菌バリアー包帯の構造を、図 8 に示されるようなバンドエイド型としてもよい。図中、36 は複合体の可撓性支持体成分である。支持体成分 36 の片面の中央部に、デマ

50

ンド型殺菌剤ヨウ素化樹脂の複数のビーズ又は粒子（その1つを参照番号37で示す。）が互いに隣接して固定されている。樹脂ビーズ37は、薬学的に許容しうるものであって、水や体液又は浸出液にぬれてもビーズが支持体成分からはがれないように固定することのできる接着剤によって、支持体表面に固定されている。

【0167】

中央に固定されたビーズ36の周囲のバンド表面38上に適宜塗布される接着剤としては特に制限はなく、公知の接着剤、例えば皮膚に剥離可能に粘着する接着剤（例えばラテックス系接着剤）などから選択される。支持体成分36は空気、水、膿等の流体を透過するものであっても透過しないものであってもよい。好ましくは、少なくとも樹脂ビーズを固定した範囲では空気や水蒸気などの気体を透過し、その部分を呼吸可能にする支持体を用いる。

10

【0168】

支持体成分36としては、薬学的に許容しうる材質（例えばプラスチック）のものであれば特に制限はない（例えば、米国特許第3,953,566号及び4,194,041号明細書に記載されているゴア・テックス（Gore-Tex）など、空気及び水蒸気を透過する多孔質疎水性材料からなる支持体）。ケベック州モントリオール所在のピコ・マーケティング・リミテッド（Peco Marketing Ltd.）から商品名コンピード（Compeed）で市販されているような接着剤層付き支持体成分も使用可能である。

【0169】

図9、10及び11に、殺菌バリアー複合体の他の実施態様を示す。

図9に、創傷用の可撓性殺菌発泡体又はスポンジ型の包帯39を示す。この包帯は、可撓性の薬学的に許容しうる発泡体マトリックス40と、そのマトリックス中に分散したヨウ素化樹脂粒子（その一つを参照番号41で示す。）からなる。発泡体マトリックス40は多孔質開放性細胞構造を有しているため、空気や水などの流体を透過し、また、スポンジ同様に体液も吸収する（例えば、この発泡体は親水性及び／又は親油性である。）。

20

【0170】

この発泡体バリアーは通気性を有する。図中の発泡体マトリックス40はセルが比較的小さいため、膿などの液体を吸収しやすい。樹脂殺菌剤成分を構成している樹脂粒子41は、重合体マトリックス40のセル内に樹脂粒子の表面を露出した状態で、重合体マトリックス40中に分散して固定されている。バリアー複合体のセル内に入る微生物は、この樹脂表面の露出した部分に接触し、この接触により、微生物は除活力化される。

30

【0171】

図9に示される発泡体殺菌バリアー又は包帯39は、半球状の形状を有する。平坦面42が創傷又は切り傷にあてられる。この包帯は、例えばバンド掛けや接着テープによる貼付など、任意の方法で固定することができる。固定するに際しては、殺菌発泡体包帯39の少なくとも一部を露出させる（空気に対して露出させる）ことが好ましい。したがって、固定手段としては、発泡体を固定したときに少なくともその一部を露出させるための穴を中央に有する接着ストリップが好適に用いられる。創傷上に固定された可撓性の発泡体殺菌バリアーは、そのバリアーに接して覆われた傷自体を殺菌すると同時に、体外からの感染性微生物の創傷への接触も防止する。驚くべきことに、この殺菌バリアーは、その直下の創傷表面の微生物に対してだけでなく、切り傷の体内深の部分の微生物に対しても有効であることがわかった。

40

【0172】

図10に、他の態様の可撓性発泡体殺菌バリアー43を示す。この可撓性発泡体殺菌バリアー43が図9に示す殺菌バリアーと異なる点は、セル（その一つを参照番号44で示す。）が図9に示される発泡体のものよりかなり大きいことにある。例えば、このような発泡体を衣服のライナーとして用いることにより、着用者を生きた微生物との接触（皮膚接触）から保護することができる。樹脂ビーズ、球体又は粒子（その一つを参照番号45で示す。）は、図9の発泡体バリアー39の樹脂球体41と同様に、発泡体マトリックス中に分散しており、バリアー複合体本体のセル内に入る微生物が樹脂の露出した表面に接触するような状態で固定されている。樹脂との接触により、微生物は除活力化される。

50

【 0 1 7 3 】

図9及び10の殺菌バリアーの発泡体マトリックスは、（公知の）発泡体製造に用いられる薬学的に許容し得る（公知の）反応材料を混合し、（公知の方法で）反応させることにより製造することができる。例えば、公知のポリウレタンフォームが用いられる。この殺菌バリアーの製造に際しては、殺菌剤樹脂粒子を発泡体の製造原料に混合分散させたものを用いて反応を行い、発泡体を製造する。発泡体バリアーは、型内で硬化させるか、又は切り取るなどして、所望の形状とする。この発泡体殺菌バリアーの形状には特に制限はなく、例えばシート、フィルム、栓状物等とすることができる。例えば、身体の貼付部位の形状に適合するように成形することができる。

【 0 1 7 4 】

先に説明した如く、水及びハイボール（アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、レキシントン所在のダブリュ・アール・グレース・アンド・カンパニー製の発泡性親水性ポリウレタンポリマー原料）を用いて（可撓性の）薬学的に許容し得る親水性発泡体マトリックスを製造することができる。

発泡体バリアーの孔又はセルの大きさは、公知の方法、例えば反応温度を調節することなどにより、調整することができる。例えば、ハイボールを用いる場合、約50～70 では小さな孔が形成され、35～45 の低温では大きい孔が形成される。

【 0 1 7 5 】

図11は、セルサイズの大きい可撓性殺菌発泡体層47を芯材とするサンドウィッチ型布地材46の部分横断面図である。このサンドウィッチ構造は、内層殺菌発泡体バリアー46と、それに適当な方法（例えば接着剤、融着等）で固着した2層の外層可撓性布状層48及び49とからなる。この2層の外層48及び49の材質は、特に制限されない。空気、水蒸気、水などの流体を透過する材質であっても透過しない材質であってもよい。例えば、綿、ポリプロピレンなど、あるいは上記のゴア・テックスのような材質などが挙げられる。図に示した布地材のシートをコート、ズボン、靴下、顔面マスク（フルフェイスマスクや口及び鼻のみを覆うマスク等）など、目的とする防護衣料の形状にあわせ、種々の形状に裁断して用いることができる。

【 0 1 7 6 】

可撓性発泡体層47の製造方法としては、公知の方法を特に制限なく利用することができるが、最終発泡体中でも樹脂粒子が発泡体マトリックス中全体に分散されていて、内部セルに侵入した微生物すべてがセル内に露出した樹脂粒子と接触して除活力化されるように、殺菌体樹脂粒子が反応混合物中に分散した状態で反応を行うことができる方法を採用する。上記の発泡体包帯の場合と同様、この発泡体バリアーも空気、水等の流体を透過する構造とすることができる。

【 0 1 7 7 】

この布地材46の製造方法としては、まず殺菌発泡体のシートを成形し、所望の外層用シートを用意し、次いで発泡体が外層2層で挟持されるように両部材を接着する。別法として、成形型を用い、型の対向する面各々に外層を配し、発泡体材料をそれらの外層間に導入し、次いで発泡を行って発泡体層を外層間に形成することもできる。

図では外層が2層示されているが、図11の複合体は勿論外層を1層のみとすることもできる。更に、これらの外層が空気、水、膿などの流体に対して透過性である場合には、それを用いて作製した衣料品を、必要に応じ、殺菌包帯としても使用することができる。従って、例えば通気性を有する布地材を作製することもできる。

【 0 1 7 8 】

以上、可撓性発泡体からなる発泡体殺菌バリアーについて記載したが、用途に応じて剛性の発泡体殺菌バリアーとすることもできる。剛性の発泡体マトリックスも、公知の方法で製造することができる。

他の態様としては、発泡体マトリックスを除いたサンドウィッチ構造布地材も含まれる。この場合、ピースを直接外層間に配し、例えば接着剤又は融着など、各層の材質に応じた方法によりピースを固定する（例えば外装が熱可塑性材料である場合は、融着が好適であ

10

20

30

40

50

る。) 勿論、このような布地材も可撓性を有するものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、流出液中のヨウ素の ppm 濃度と、従来技術の殺菌剤樹脂の床及び本発明の実施例の殺菌剤樹脂の床に接触した水の総容量との関係を示すグラフである。

【図 2】図 2 は、流出液中の微生物数と、従来技術の殺菌剤樹脂の床及び本発明の実施例の殺菌剤樹脂の床に接触した汚染水の総容量との関係を示すグラフである。

【図 3】図 3 は、本明細書に記載されるように、ガスマスク等に使用するために、ヨウ素化樹脂を収容するために用いられるカートリッジの斜視図である。

【図 4】図 4 は、図 1 のカートリッジの 4 - 4 方向の横断面図である。

【図 5】図 5 は、ヨウ素化樹脂を含有するカートリッジの試験に用いられる装置の概略図である。

10

【図 6】図 6 は、ヨウ素化樹脂を含有するカートリッジの試験に用いられる他の装置の概略図である。

【図 7】図 7 は、紙、ガーゼ、プラスチック材などの流体（空気、液体等）を透過する外被材でヨウ素化樹脂粒子を自由流動性を保ちつつ互いに密着した状態で包んだティーバッグ型の殺菌包帯の部分断面斜視図である。

【図 8】図 8 は、可撓性バンドエイド支持体の一表面の中央部にヨウ素化樹脂粒子が固定されてなるバンドエイド型殺菌包帯の斜視図である。

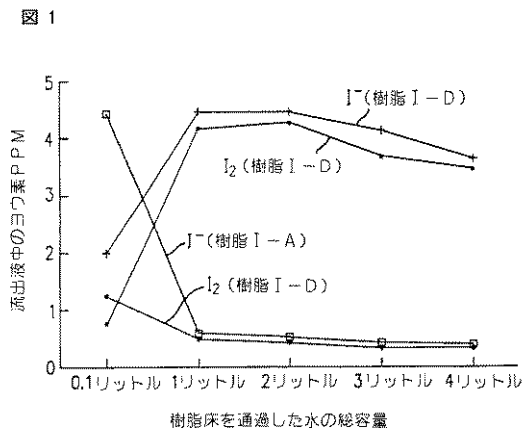
【図 9】図 9 は、細孔径が比較的小さい可撓性発泡体マトリックス中にヨウ素化樹脂粒子が分散している殺菌発泡体又はスポンジ型包帯の斜視部分断面図である。

20

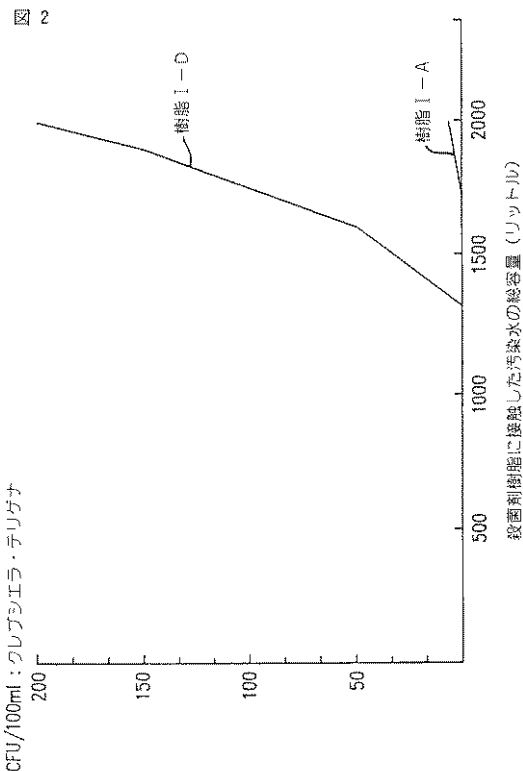
【図 10】図 10 は、細孔径が比較的大きい可撓性発泡体マトリックス中にヨウ素化樹脂粒子が分散している殺菌発泡体又はスポンジ型包帯の斜視部分断面図である。

【図 11】図 11 は防護衣服の製造に用いられるサンドウィッチ型の布地材の横断面図であり、この布地材は、図 10 に示されるような可撓性発泡体マトリックスの層を有する。

【図 1】

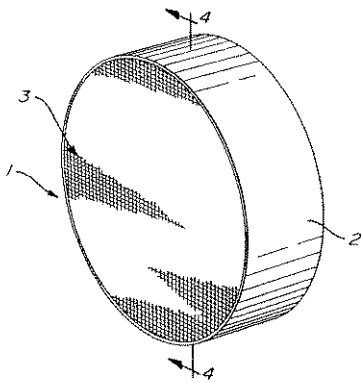


【図 2】



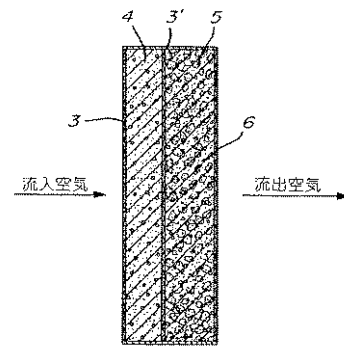
【 図 3 】

図 3



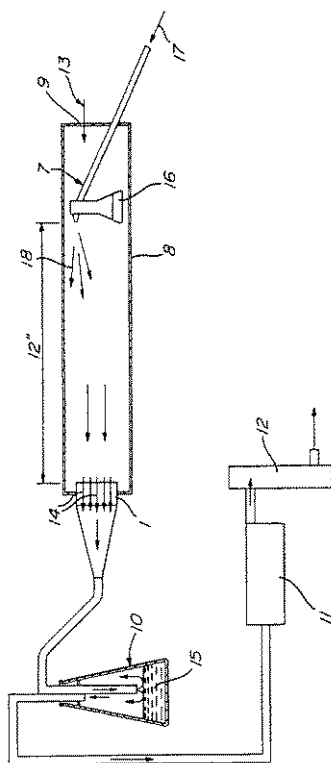
【 図 4 】

図 4



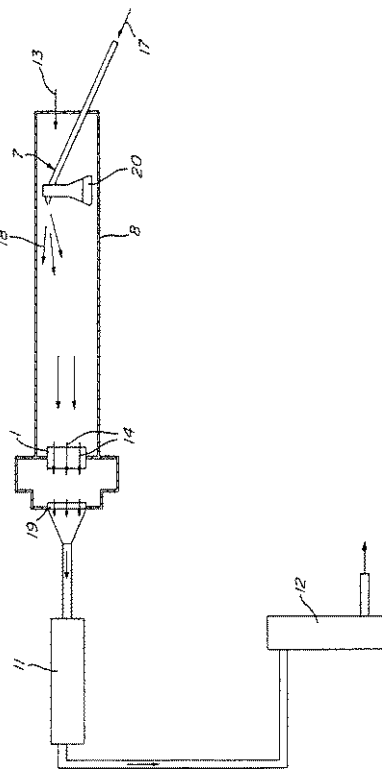
【 図 5 】

図 5



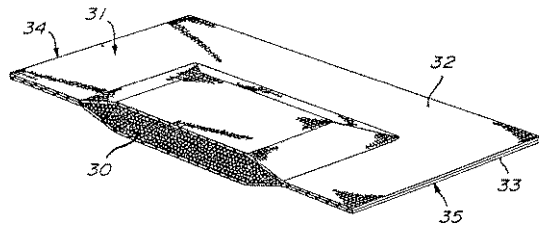
【 図 6 】

図 6



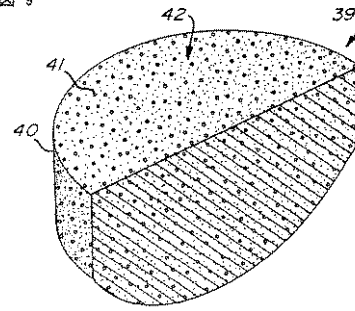
【図 7】

図 7



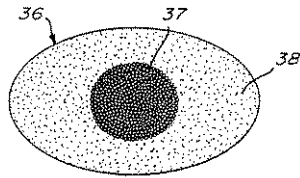
【図 9】

図 9



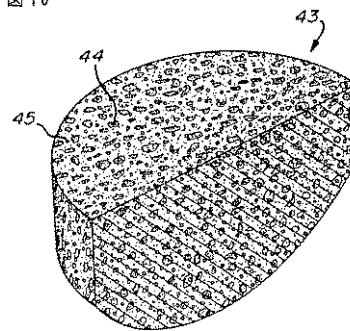
【図 8】

図 8



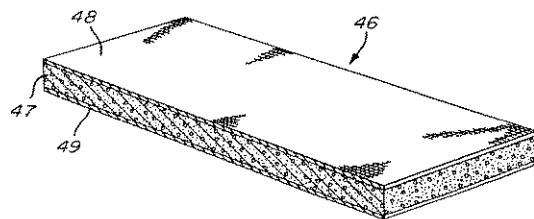
【図 10】

図 10



【図 11】

図 11



フロントページの続き

(72)発明者 メシェ・ピエール・ジャン

カナダ国, ジエイ7ジェイ 1エム3, ケベック, サン - ジャンヴィエ, ミラベル, ルト 117
, 14163イー

審査官 八原 由美子

(56)参考文献 特開昭57 - 050905 (JP, A)

特公昭48 - 034701 (JP, B1)

米国特許第05051256 (US, A)

米国特許第04113851 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 31/755

A61L 15/44

A61L 15/58