(19) **日本国特許庁(JP)**

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第3695718号 (P3695718)

(45) 発行日 平成17年9月14日(2005.9.14)

(24) 登録日 平成17年7月8日 (2005.7.8)

(51) Int.C1.⁷

FI

DO6M 15/647

DO6M 15/647

請求項の数 22 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平7-517616

(86) (22) 出願日 平成6年12月21日 (1994.12.21)

(65) 公表番号 特表平9-506939

(43) 公表日 平成9年7月8日 (1997.7.8)

(86) 国際出願番号 PCT/US1994/014826 (87) 国際公開番号 W01995/017545

(87) 国際公開日 平成7年6月29日 (1995.6.29)

審査請求日 平成13年10月22日 (2001.10.22) (31) 優先権主張番号 08/170.598

(32) 優先日 平成5年12月21日 (1993.12.21)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者

キンバリー クラーク ワールドワイド

インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 ウイスコンシン州 54 956 ニーナ ノース レイク ストリ

**- ** 401

||(74)代理人

弁理士 中村 稔

(74) 代理人

弁理士 大塚 文昭

(74) 代理人

弁理士 宍戸 嘉一

(74) 代理人

弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】持続する湿潤性を有し、かつ蛋白の吸着が低減された被覆ポリマー生地

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー生地をタンパク<u>吸着</u>に対して持続的に抵抗性とする方法であって、表面を有する ポリマー生地を提供し;

該ポリマー生地の表面に、水、及び該ポリマー生地を蛋白<u>吸着</u>に対して持続的に抵抗性とするに適した界面活性剤を含有する組成物を塗布し;かつ

該組成物が塗布されたポリマー生地を乾燥させる:

ことを包含し、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に該ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに十分な量存在<u>し、かつ下記一</u>般式を有する方法。

10

(ここで、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

R₂ - R₅の各々は、C₁ - C₈アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

aは8ないし25の整数を表し;

bは8ないし25の整数を表し;

b / a の比は 0 . 7 ないし 1 . 5 の範囲にあり;

c は 1 ないし 1 0 の整数を表し;

dは40ないし100の整数を表し;

<u>d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 0 . 7 ないし 1 . 5 の範囲にあり;かつ</u>

該界面活性剤の数平均分子量は5,000ないし35,000の範囲にある。)

【請求項2】

ポリマー生地がポリオレフィン生地である請求の範囲第1項記載の方法。

10

20

30

【請求項3】

請求の範囲第1項に記載の方法であって、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_3 アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

R。- R。の各々は、C、- C。アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

a は 1 2 ない し 1 8 の 整数 を 表 し;

bは12ないし18の整数を表し;

b / a の比は1であり;

c は 2 ない し 4 の 整数 を 表 し;

dは50ないし70の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 1 であり; かつ

該界面活性剤の数平均分子量は6,500ないし18,500の範囲にある方法。

【請求項4】

ポリマー生地を持続的に湿潤可能、かつ蛋白吸着に対して抵抗性とする方法であって、 表面を有するポリマー生地を提供し;

該ポリマー生地の表面に、水及び<u>界面</u>活性剤を含有する組成物を塗布し;かつ該組成物が塗布されたポリマー生地を乾燥させる:

ことを包含し、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に 該ポリマー生地を持続的に湿潤可能かつ蛋白吸着に対して抵抗性とするに十分な量存在し 、かつ下記一般式

(ここで、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

40

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_8$ アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

aは8ないし25の整数を表し;

bは8ないし25の整数を表し;

b / a の比は 0 . 7 ない し 1 . 5 の範囲にあり;

cは1ないし10の整数を表し;

dは40ないし100の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 0 . 7 ない し 1 . 5 の範囲にあり; かつ該界面活性剤の数平均分子量は 5 , 0 0 0 ない し 3 5 , 0 0 0 の範囲にある。)を有する方法。

【請求項5】

請求の範囲第4項に記載の方法であって、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_3 アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

R₂-R₅の各々は、C₁-C₃アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

a は 1 2 ない し 1 8 の 整数 を 表 し;

bは12ないし18の整数を表し:

b / a の比は1であり:

cは2ないし4の整数を表し;

dは50ないし70の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 1 であり;かつ

該界面活性剤の数平均分子量は6,500ないし18,500の範囲にある方法。

【請求項6】

表面を有するポリマー生地の基層;及び

該生地の表面上の界面活性剤;

を含み、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に該生地の重量を基にして少なくとも0.3重量%の量存在<u>し、かつ下記一般式を有する、</u> 被覆ポリマー生地。

(ここで、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に 選択され:

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_8$ アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

a は 8 ないし 2 5 の整数を表し;

bは8ないし25の整数を表し;

b / a の比は 0 . 7 ない し 1 . 5 の範囲にあり;

c は 1 ないし 1 0 の整数を表し;

dは40ないし100の整数を表し;

<u>d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 0 . 7 ないし 1 . 5 の範囲にあり;かつ</u>該界面活性剤の数平均分子量は 5 , 0 0 0 ないし 3 5 , 0 0 0 の範囲にある。)

【請求項7】

ポリマー生地がポリオレフィン生地である請求の範囲第6項記載の被覆ポリマー生地。

【請求項8】

請求の範囲第6項に記載の被覆ポリマー生地であって、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_3 アルキル及びフェニル基からなる群より独立に 40選択され;

R。- R。の各々は、 Cィ・C。アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

a は 1 2 ない し 1 8 の 整数 を 表 し;

bは12ないし18の整数を表し;

b / a の比は1であり:

c は 2 ない し 4 の 整数 を 表 し;

dは50ないし70の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 1 であり;かつ

該界面活性剤の数平均分子量は6,500ないし18,500の範囲にある被覆ポリマー 生地。

10

30

【請求項9】

被覆ポリオレフィン生地であって、

表面を有するポリオレフィン生地の基層;及び

該生地の表面上の界面活性剤;

を含み、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に該生地の重量を基にして少なくとも0.3重量%の量存在し、かつ下記一般式を有する、被覆ポリオレフィン生地。

(ここで、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_8$ アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

aは8ないし25の整数を表し;

bは8ないし25の整数を表し;

b / a の比は 0 . 7 ない し 1 . 5 の範囲にあり;

c は 1 ない し 1 0 の 整数 を 表 し;

dは40ないし100の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 0 . 7 ない し 1 . 5 の範囲にあり;かつ

該界面活性剤の数平均分子量は5,000ないし35,000の範囲にある。)

【請求項10】

請求の範囲第9項に記載の被覆ポリオレフィン生地であって、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_3 アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

Rっ-R₅の各々は、C₁-C₃アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

a は 1 2 ない し 1 8 の 整数 を 表 し;

bは12ないし18の整数を表し;

b / a の比は1であり;

cは2ないし4の整数を表し;

dは50ないし70の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は 1 であり;かつ

該界面活性剤の数平均分子量は6,500ないし18,500の範囲にある被覆ポリオレフィン生地。

【請求項11】

使い捨て吸収体物品であって、該物品の少なくとも1つの構成要素が蛋白吸着に対して抵 40 抗性の範囲第6項記載の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品。

【請求項12】

使い捨て吸収体物品であって、該物品の少なくとも 1 つの構成要素が請求の範囲第 <u>6</u>項記載の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品。

【請求項13】

使い捨て吸収体物品であって、該物品の少なくとも 1 つの構成要素が請求の範囲第 <u>7</u>項記載の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品。

【請求項14】

使い捨て吸収体物品であって、該物品の少なくとも1つの構成要素が請求の範囲第<u>8</u>項記載の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品。

50

20

【請求項15】

使い捨て吸収体物品であって、該物品の少なくとも 1 つの構成要素が請求の範囲第 <u>9</u>項記載の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品。

【請求項16】

使い捨て吸収体物品がおむつである請求の範囲第15記載の使い捨て吸収体物品。

【請求項17】

使い捨て吸収体物品が女性用ケア製品である請求の範囲第 1 5 記載の使い捨て吸収体物品

【請求項18】

使い捨て吸収体物品が衛生ナプキンである請求の範囲第<u>17</u>記載の使い捨て吸収体物品。 【請求項19】

使い捨て吸収体物品がタンポンである請求の範囲第17記載の使い捨て吸収体物品。

【請求項20】

使い捨て吸収体物品が失禁用製品である請求の範囲第17記載の使い捨て吸収体物品。

【請求項21】

使い捨て吸収体物品がトレーニングパンツである請求の範囲第<u>17</u>記載の使い捨て吸収体物品。

【請求項22】

使い捨て吸収体物品が布巾である請求の範囲第17記載の使い捨て吸収体物品。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は被覆ポリマー生地(fabric)に関する。

ポリマー類は、吹込み及びキャストフィルム、押出しシート、射出成形物品、フォーム、吹込成形物品、押出しパイプ、単繊維及び不織ウエブを含む様々な製品の製造に広く用いられている。そのようなポリマー類の幾つか、例えばポリオレフィン類、は本質的に疎水性であり、多くの用途において、この特性は肯定的な属性であるか、もしくは少なくとも不利な点ではない。

しかしながら、それらの疎水性がそれらの有用性を制限するか、もしくはそれらから作製された成形物品の表面特性を変性させる多少の試みを要する、ポリマー類の多くの用途が存在する。例として、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン類が、おむつ、女性用ケア製品、失禁用製品、トレーニングパンツ、生地巾のような使い捨て吸収体物品の作製に用いられるポリマー生地の製造に用いられる。このようなポリマー生地は、しばしば、例えば溶融吹付け法(meltblowing)、共形成法(coforming)及びスパンボンド法のような方法によって作製される不織ウエブである。このようなポリマー生地は、しばしば、水で湿潤させ得るものである必要がある。湿潤性は、その形成の前もしくは後で、生地に界面活性剤溶液を噴霧するか、もしくは他の方法で被覆(すなわち、表面処理もしくは局所処理)することにより得ることができる。

比較的普通に用いられる局所塗生地界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、例えば、説明だけのものではあるが、ポリエトキシル化オクチルフェノール類及びプロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合生成物である。これらの界面活性剤は、通常疎水性のポリマー生地を湿潤し得るものにするのに有効である。しかしながら、界面活性剤は、しばしば水性液体に僅か1回晒した後に、生地から容易に取り除かれてしまう。

実質的な試みは、ポリマー生地に局所的に塗生地される界面活性剤の持続性を増大させる ことに向けられている。そのような試みには、例として、以下のものが含まれる:

(1)水、主界面活性剤、及び副界面活性剤(cosurfactant)を含む組成物であって、副界面活性剤がこの組成物での生地の湿潤に有用であり、かつポリマー生地上への主界面活性剤の実質的に均一な分生地を提供する組成物の使用;

(2) 置換コハク酸無水物のような酸無水物誘導体と、ソルビトール、ポリエチレングリコール、トリエタノールアミン、ポリヒドロキシアミン、特定の第1もしくは第2アミン、及び特定の不飽和脂肪族スルホ化合物のようなポリヒドロキシ化合物との反応生成物で

20

10

30

40

ある界面活性剤の、非イオン性副界面活性剤との、あるいは非イオン性副界面活性剤なしでの使用;

(3)特定の不飽和脂肪族スルホ化合物と、置換コハク酸無水物のような酸無水物誘導体及び二重結合への付加が可能な少なくとも1つのNH基を有するポリアミンの反応性生成物との反応生成物である界面活性剤の、非イオン性副界面活性剤との、あるいは非イオン性副界面活性剤なしでの使用;

(4)エステル・酸、エステル塩もしくはそれらの混合物、及びアミディック(amidic)・酸、アミディック塩もしくはそれらの混合物を含む界面活性剤混合物の、非イオン性副界面活性剤との、あるいは非イオン性副界面活性剤なしでの使用;及び

(5)ソルビトールコハク酸塩界面活性剤、例えば、エトキシル化アミノソルビトールコハク酸塩又はアルケニルコハク酸無水物エトキシル化脂肪アミン塩、及び、例えば、シリコンポリエーテル又は約8個までの炭素原子を有する1級もしくは2級アルコールであり得る補助湿潤剤(cowetting aid)を含む界面活性剤混合物の使用。

水湿潤性に加えて、ポリマー類で作製される成形物品を含む多くの用途に関与する他の特性は、成形物品の蛋白質を吸着する傾向である。例えば、前述の使い捨て吸収体物品の作製に用いられるポリマー生地による蛋白質の吸着は、不利な点になり得る。これは、血液及び他の蛋白質含有体液(これらの幾つかは着色している)に接触する女性用ケア製品及び他の製品の場合に特に言えることである。製品の構成要素による蛋白質の吸着は、たとえその製品が目的とする流体吸収及び再配生地機能に優れた能力を有するとしても、美的な理由によるその製品の不承認の原因となる。しかしながら、より重要なことは、蛋白質の吸着がしばしば流体吸収を低減させ、もしくは妨げることである。

過去に、ポリマー(もしくは他の)材料による蛋白質の吸着に対する抵抗性が、例えば、ポリマー材料上へのテトラメチレングリコールジメチルエーテルの高周波グロー放電プラズマ析出;ポリマー材料被覆後の高周波アルゴングロー放電処理を伴う、もしくは伴わない、ポリエチレンオキシド含有ブロック共重合体界面活性剤又はポリエトキシル化アルキルフェノールもしくは長鎖脂肪族アルコールでのポリマー材料の被覆;高周波グロー放電重合;ポリエチレングリコールモノメチルエーテル鎖を有する架橋ポリプロピレングリコール/ポリグリシドキシプロピルメチルシロキサン網の被覆;ポリ(エチレンオキシド)及びポリエーテル置換ポリシロキサンの深く染み込むポリマー網の使用;ポリ(ジメチルシロキサン)・ポリ(エチレンオキシド)・ヘパリンCBABC型ブロック共重合体の使用;及び固定化ポリ(エチレングリコール)フィルムの使用により達成されている。

ポリマー生地を湿潤可能とする点、及び蛋白質の吸着に対して抵抗力のある表面を提供する点でなされた向上にもかかわらず、これらの領域にはさらなる改良が依然として必要である。より具体的には、続く放射性処理を必要とせずに、水性媒体から生地に界面活性剤を塗生地することにより、ポリマー生地を持続的に湿潤可能(もしくは親水性)とし、かつ蛋白吸着に対して抵抗性とし得る方法が必要である。

発明の要約

したがって、本発明の目的は、ポリマー生地を持続的に湿潤可能とし、かつ蛋白吸着に対 して抵抗性とする方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、被覆ポリマー生地を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、使い捨て吸収体物品であって、その構成要素の少なくとも 1 つが本発明の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品を提供することにある。

これらの、あるいは他の目的は、以下の明細書及び請求の範囲を考慮することにより、当該技術分野における熟練者には明らかであろう。

したがって、本発明は、ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とする方法であって、

表面を有するポリマー生地を提供し;

該ポリマー生地の表面に、水、及びポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに適した界面活性剤を含有する組成物を塗生地し;かつ

10

20

30

40

該組成物が塗生地されたポリマー生地を乾燥させる;

ことを包含し、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有し、かつ該生地上に該ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに十分な量存在する方法を提供する。

また、本発明は、ポリマー生地を持続的に湿潤可能、かつ蛋白吸着に対して抵抗性とする方法であって、

表面を有するポリマー生地を提供し;

該ポリマー生地の表面に、水及び表面活性剤を含有する組成物を塗生地し;かつ

該組成物が塗生地されたポリマー生地を乾燥させる;

ことを包含し、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に該ポリマー生地を持続的に湿潤可能かつ蛋白吸着に対して抵抗性とするに十分な量存在し、かつ下記一般式

(ここで

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_8$ アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

- a は約8 ないし約25 の整数を表し;
- bは約8ないし約25の整数を表し;
- b / a の比は約 0 . 7 ないし約 1 . 5 の範囲にあり:
- c は 1 ないし約 1 0 の整数を表し;
- d は約40ないし約100の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍)の比は約 0 . 7 ないし約 1 . 5 の範囲にあり;かつ該界面活性剤の数平均分子量は約 5 , 0 0 0 ないし約 3 5 , 0 0 0 の範囲にある。)を有する方法をも提供する。

さらに、本発明は、

表面を有するポリマー生地の基層(base ply);及び

該生地の表面上の界面活性剤;

を含み、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有し、かつ該生地上に該ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに十分な量存在する被覆ポリマー生地を提供する。

さらに、本発明は、

表面を有するポリマー生地の基層;及び

該生地の表面上の界面活性剤;

を含み、ここで、

該界面活性剤は、20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有し、該生地上に該ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに十分な量存在し、かつ上記一般式を有する被覆ポリマー生地を提供する。

さらにまた、本発明は、使い捨て吸収体物品であって、該使い捨て吸収体物品の構成要素の少なくとも1つが本発明の被覆ポリマー生地である使い捨て吸収体物品を提供する。より一般的には、本発明は、使い捨て吸収体物品であって、該使い捨て吸収体物品の構成要素の少なくとも1つが蛋白吸着に対して抵抗性である使い捨て吸収体物品を提供する。使

20

30

10

40

20

30

40

50

い捨て吸収体物品の例には、おむつ、衛生ナプキン及びタンポンのような女性用ケア製品、失禁ケア製品、トレーニングパンツ、布巾(ワイプ)等が含まれる。

【図面の簡単な説明】

図1-4は、総括的に、試験サイクル数 対 本発明に従って界面活性剤が塗生地されているポリマー生地によって吸収された水の重量%のプロットである。

図5-10は、多数の異なるポリマー生地(その幾つかは界面活性剤が塗生地されている)に対する、吸着した蛋白質についての ELISAにより得られた吸光値を示す 3次元棒グラフである。

図11は、洗浄前に3種類の異なる界面活性剤が塗生地されていた洗浄ポリマー生地について、放射標識技術により測定された、吸着された蛋白質の初期及び最終的な量を示す3次元棒グラフである。

発明の詳細な説明

"蛋白質"という用語には、単純蛋白質、及び、例として、核蛋白質類、リポ蛋白質類、糖蛋白質類、リン蛋白質類、血液蛋白質類、フラビン蛋白質類及び金属蛋白質類のような結合蛋白質の両者を含むいかなる蛋白質もが含まれる。したがって、この用語は、制限されることなく、例えば、酵素類、貯蔵蛋白質類、輸送蛋白質類、収縮性蛋白質類、保護蛋白質類、毒素類、ホルモン類、及び構造蛋白質類を包含する。加えて、この用語は、単一の蛋白質及び2以上の蛋白質の混合物を含む。

ここで用いられる場合には、"ポリマー生地"は、生地に成形可能なポリマー材料から作製される生地を意味する。したがって、そのような材料は合成品であっても天然物であってもよいが、本発明での使用には前者がより適している。天然ポリマー材料の例には、説明としてのみではあるが、木綿、絹、羊毛及びセルロースが含まれる。

次に、合成ポリマー材料は熱硬化性または熱可塑性材料のいずれでもよいが、熱可塑性材料がより一般的である。熱硬化性ポリマー類の例には、説明としてのみではあるが、アルキド樹脂、例えば、無水フタル酸・グリセロール樹脂、マレイン酸・グリセロール樹脂、アジピン酸・グリセロール樹脂及び無水フタル酸・ペンタエリトリトール樹脂;ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート及びジアリルクロレンデートのようなモノマーがポリエステル化合物の不揮発性架橋剤として役立つアリル樹脂;アミノ樹脂、例えば、アニリン・ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素・ホルムアルデヒド樹脂、ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、スルホンアミド・ホルムアルデヒド樹脂、及び尿素・ホルムアルデヒド樹脂;エポキシ樹脂、例えば、架橋エピクロロヒドリン・ビスフェノールA樹脂;フェノール樹脂、例えば、ノボラック及びレゾールを含むフェノール・ホルムアルデヒド樹脂;並びに熱硬化性ポリエステル類、シリコーン類、及びウレタン類が含まれる。

熱可塑性ポリマー類の例には、説明としてのみではあるが、末端キャップ化(end-capped)ポリアセタール類、例えば、ポリ(オキシメチレン)もしくはポリホルムアルデヒド、 ポリ(トリクロロアセトアルデヒド)、ポリ(n - バレルアルデヒド)、ポリ(アセトア ルデヒド)、ポリ(プロピオンアルデヒド)等;アクリルポリマー類、例えば、ポリアク リルアミド、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(エチルアクリレート) 、ポリ(メチルメタクリレート)等;フルオロカーボンポリマー類、例えば、ポリ(テト ラフルオロエチレン)、過フッ素化エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - テトラフ ルオロエチレン共重合体、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、エチレン・クロロトリ フルオロエチレン共重合体、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニル)等;ポリ アミド、例えば、ポリ(6-アミノカプロン酸)もしくはポリ(-カプロラクタム)、 ポリ(ヘキサメチレンアジピン酸アミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバシン酸アミド)、 ポリ(11-アミノウンデカノン酸)等;ポリアラミド類、例えば、ポリ(イミノ・1, 3 - フェニレンイミノイソフタロイル)もしくはポリ(m - フェニレンイソフタルアミド)等;パリレン類、例えば、ポリ-p - キシレン、ポリ(クロロ-p - キシレン)等;ポ リアリールエーテル類、例えば、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) もしくはポリ(p - フェニレンオキシド)等;ポリアリールスルホン類、例えば、ポリ

(オキシ・1,4-フェニレンスルホニル・1,4-フェニレンオキシ・1,4-フェニ レンイソプロピリデン・1,4-フェニレン)、ポリ(スルホニル・1,4-フェニレン オキシ・1 , 4 - フェニレンスルホニル・4 、 4 ・ビフェニレン)等:ポリカーボネー ト類、例えば、ポリ(ビスフェノールA)もしくはポリ(カルボニルジオキシ・1,4-フェニレンイソプロピリデン・1 , 4 - フェニレン) 等;ポリエステル類、例えば、ポリ (エ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)、ポリ(シクロへ キシレン・1,4・ジメチレンテレフタレート)もしくはポリ(オキシメチレン・1,4 - シクロヘキシレンメチレンオキシテレフタルオキシ)等;ポリアリールスルフィド類、 例えば、ポリ(p-フェニレンスルフィド)もしくはポリ(チオ・1,4-フェニレン) 等;ポリイミド類、例えば、ポリ(ピロメリチミド・1,4・フェニレン)等;ポリオレ フィン類、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1‐ブテン)、ポリ(2‐ブ テン)、ポリ(1 - ペンテン)、ポリ(2 - ペンテン)、ポリ(3 - メチル・1 - ペンテ ン) 、ポリ (4 - メチル - 1 - ペンテン) 、 1 , 2 - ポリ - 1 , 3 - ブタジエン、 1 , 4 - ポリ - 1 , 3 - ブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリアクリロニトリ ル、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリスチレン等、前述のものの共重 合体、例えば、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン(ABS)共重合体等が含まれ る。特定の態様においては、ポリマー生地はポリオレフィンから作製される。別の態様に おいては、このポリオレフィンはポリプロピレンである。

"生地"という用語は、ここでは、シートまたはウエブに形作られているあらゆる繊維材料を意味するのに広く用いられる。すなわち、生地は、少なくともその一部が、あらゆる長さの繊維を含んでなる。したがって、生地は織られた、もしくは不織のシート又はウエブであればよく、それらの全ては当該技術分野における熟練者に周知の方法により容易に作製される。例えば、不織ウエブは、溶融吹付け法、共形成法、スパンボンド法、カーディング、エア・レイイング(air laying)及びウェット・レイイング(wet laying)のような方法により作製される。さらに、生地は単層からなるものでも、多層からなるものでもよい。加えて、多層生地には、フィルム、スクリム及び他の非繊維材料が含まれ得る。ここで用いられる場合には、"持続性"という用語は、表面活性剤が塗生地されているポリマー生地を以下に記述される過酷な洗浄手続き、又は複数回の水への晒しに処し、それが湿潤可能性及び蛋白吸着に対する抵抗性の両者を保持し得ることを意味する。

"界面活性剤"という用語は、ここでは、ポリマー生地を持続的に湿潤可能及び/又は蛋白吸着に対して抵抗性にし得るあらゆる界面活性剤の意味に用いられる。蛋白吸着に対する抵抗性は、ここでは、時々、低減した蛋白吸着傾向、又は蛋白質防汚特性と呼ばれる。この界面活性剤は、20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有する。幾つかの態様において、界面活性剤は、通常A-B-Aポリマーと呼ばれる、各末端がポリエーテル基で終止している直鎖ポリシロキサンである。別の態様においては、界面活性剤は、下記一般式を有するポリシロキサンポリエーテルである。

(ここで、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_8 アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され:

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_8$ アルキル及びアリール基からなる群より独立に選択され;

aは約8ないし約25の整数を表し;

bは約8ないし約25の整数を表し;

b / a の比は約 0 . 7 ないし約 1 . 5 の範囲にあり;

cは1ないし約10の整数を表し;

50

20

d は約40ないし約100の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は約 0 . 7 ないし約 1 . 5 の範囲にあり;かつ該界面活性剤の数平均分子量は約 5 , 0 0 0 ないし約 3 5 , 0 0 0 の範囲にある。) さらに別の態様においては、前述の一般式に関して、

 R_1 及び R_6 の各々は、水素並びに C_1 - C_3 アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

 $R_2 - R_5$ の各々は、 $C_1 - C_3$ アルキル及びフェニル基からなる群より独立に選択され;

a は約12ないし約18の整数を表し;

b は約12ないし約18の整数を表し;

b / a の比は 1 であり;

c は約2ないし約4の整数を表し;

d は約50ないし約70の整数を表し;

d / (a および b の合計の 2 倍) の比は約 1 であり; かつ

該界面活性剤の数平均分子量は約6,500ないし約18,500の範囲にある。

さらに別の態様においては、再度前述の一般式に関して、

R₁及びR₆の各々は水素であり;

 $R_2 - R_5$ の各々はメチル基であり;

a は約 1 5 である整数を表し;

b は約 1 5 である整数を表し;

c は 3 である整数を表し;

dは約60である整数を表し;かつ

該界面活性剤の数平均分子量は約7,000である。

ポリマー生地に塗生地される組成物は水及び界面活性剤の見地から記述されているが、 "界面活性剤"という用語が単一の界面活性剤及び上述の界面活性剤の 2 以上の混合物の両者を含めて表すことは、当該技術分野における熟練者には明らかであるはずである。したがって、 "組成物"という用語は、ここでは、水中における 1 以上の界面活性剤の混合物 (例えば、溶液もしくは分散液)という意味に用いられる。この組成物は、時々、 "界面活性剤組成物"と呼ばれる。

本発明の方法は、ポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性にすることに向けられている。このような方法には、表面を有するポリマー生地を提供し、このポリマー生地の表面に、水及びポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに適した表面活性剤を含有する組成物を塗生地し、かつポリマー生地を乾燥させることが含まれる。一般に、界面活性剤は、ポリマー生地上にこのポリマー生地を蛋白吸着に対して持続的に抵抗性とするに十分な量存在し、かつ20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有する。

また、本発明の方法は、ポリマー生地を持続的に湿潤可能、かつ蛋白吸着に対して抵抗性にする方法にも向けられる。このような方法には、表面を有するポリマー生地を提供し、このポリマー生地の表面に、水及び前に示される一般式を有する表面活性剤を含有する組成物を塗生地し、かつポリマー生地を乾燥させることが含まれる。再度、界面活性剤は、ポリマー生地上に、このポリマー生地を持続的に湿潤可能かつ蛋白吸着に対して抵抗性とするに十分な量存在し、かつ20 で水の重量を基にして約5重量%以下の水溶性を有する

いずれの方法においても、既に定義されているポリマー生地を提供する。次に、第2工程において、この生地に、水及び既に定義されている界面活性剤を含有する組成物を塗生地する。組成物中の界面活性剤のレベルは、広い範囲にわたって変化し得る。一般には、界面活性剤のレベルは、ポリマー生地に加えることを所望する界面活性剤の量の関数である。実際的な状況として、組成物中の界面活性剤のレベルは、典型的には、水の重量に基づいて約0.1ないし約3重量%の範囲内にある。しかしながら、所望するアドオン(addon)のレベルに応じて、より低い、もしくはより高いレベルを用いることが可能である。ここで用いられる場合には、"アドオン"は、ポリマー生地上に存在する界面活性剤の乾

10

20

30

40

燥重量ベースでの重量%を指す。

水及び界面活性剤を含有する組成物は、当該技術分野の熟練者に周知のあらゆる手段によ り、ポリマー生地の表面に塗生地することができる。このような手段には、説明としての みではあるが、浸漬、ドクター・ブレーディング(doctor blading)、噴霧、並びに直接 及びオフセットグラビア印刷もしくは被覆が含まれる。

処理したポリマー生地の乾燥もまた、あらゆる周知の方法で達成することが可能である。 周知の乾燥手段の例には、説明としてのみではあるが、対流オーブン、輻射加熱、赤外加 熱、強制換気オーブン (forced air ovens)、及び加熱ロールもしくは缶が含まれる。ま た、乾燥には、周囲環境に存在するもの以外に熱エネルギーを加えることのない空気乾燥

乾燥工程の後に得られる被覆ポリマー生地は、2つの大きく改良された特性を有している 。第1に、この生地は湿潤可能である。第2に、この生地は蛋白吸着に対して抵抗性であ る;すなわち、これは、界面活性剤で被覆されていない同一の生地と比較して低減した蛋 白吸着傾向を示す。さらに、これらの2つの特性は、ここに定義される通りに持続性であ

ポリマー生地上に存在する界面活性剤の量は、一般に、このポリマー生地の重量を基にし て少なくとも約0.3重量%である。実際的な状況として、存在する界面活性剤の量は、 典型的には、約0.3ないし約10重量%の範囲にある。特定の態様においては、生地上 に存在する界面活性剤の量は約0.5ないし約7重量%の範囲内にある。別の態様におい ては、生地上に存在する界面活性剤の量は約0.5ないし約3重量%の範囲にある。 本発明の被覆ポリマー生地は、使い捨て吸収体物品の構成要素として適している。典型的 な吸収体物品には、説明としてのみではあるが、おむつ;衛生ナプキン及びタンポンのよ うな女性用ケア製品;失禁用製品;トレーニングパンツ;及び生地巾が含まれる。

本発明を以下の実施例によりさらに説明する。しかしながら、これらの実施例は、いかな る意味においても本発明の精神又は範囲のいずれかを制限するものとして解釈されるもの ではない。実施例において、他に指定しない限りは、全ての部は重量部である。

実施例1

湿潤性の証明

本実施例で使用したポリマー生地は、標準的キムテックス(Kimtex)(登録商標)ワイプ (キンバリー - クラーク社(Kimberly-Clark Corporation)、ロズウェル(Roswell)、 ジョージア州)である。このワイプは、基礎重量が1平方ヤード当たり2.0オンス(osy、 1 平方メートル当たり約47グラム(g/m^2)に等しい)のメルトブロー(meltblow)したポ ロピロピレン性不織ウェブである。これは、織ウェブパターンで加熱して点結合(point bond)を行い、結合点は全ワイプ面積の約17%を占める。すべての場合で3インチ×8イ ンチ(約7.6cm×20.3cm)のワイプ試料を使用した。

使用した界面活性剤は、以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサンポリエーテルである: CHa CH₃

$$HO(C_3H_6O)_{15}(C_2H_4O)_{15}(CH_2)_3 - (Si-O-)_{60} - Si-(CH_2)_3O(C_2H_4O)_{15}(C_3H_6O)_{15}H_6$$
 CH_3
 CH_3

この界面活性剤の数平均分子量は約6,000であり、重量平均分子量は約11,100であり、そ してz - 平均分子量は約16,000であった。界面活性剤の多分散性は1.85である。この界面 活性剤を以後、界面活性剤Aと呼ぶ。

脱イオン水と界面活性剤よりなる4種類の組成物を調製し、組成物A~組成物Dと命名し た。この組成物中の界面活性剤の濃度は、それぞれ0.1、0.5、1.0、及び3.0重量%である 。低濃度の2つの組成物は清澄な溶液を形成し、高濃度の2つの組成物は安定なエマルジ ョンを形成した。

各濃度の4つの試料を調製した。各ワイプ試料の重量を測定し、500mlの界面活性剤組成 物中に周囲温度で5分間含浸した。含浸した試料を界面活性剤組成物から取り出し、締め 10

20

30

40

(nip)設定30ポンド(13.6kg)のアトラス・ラボラトリー絞り機(Atlas Laboratory Wringer)(アトラス・エレクトリック・デバイス社(Atlas Electric Devices Company)、シカゴ、イリノイ州)に通し、換気フード内で一晩空気乾燥させた。次に試料の重量を測定し、界面活性剤の含浸量(add-on)を以下のように試料の元々の乾燥重量のパーセントとして計算した:

含浸量%=100x (gTPF-gPF)/gPF

(式中、「gTPF」は、界面活性剤組成物を適用したポリマー生地の乾燥重量を意味し、「gPF」は元々の生地試料の乾燥重量を意味する)。結果を表 1 に要約した。この表には、各組成物の含浸量パーセントの平均値と標準偏差が記載されている。便宜上、界面活性剤組成物を適用した試料は、組成物の文字の後に各試料の番号を付けて表した。すなわち、組成物 A で処理した試料は、 A - 1 乃至 A - 4 などと命名した。

表

試料A~Dの含浸量パーセント

試 料	gTPF	gPF	差	含浸量%	平均值	
A - 1	0.9562	0. 9 5 5 1	0.0011	0. 1 1 5	_	
A - 2	1.0229	1.0216	0.0013	0.127	-	
A - 3	0.9129	0.9122	0.0007	0.077	_	20
A-4	0.9906	0.9895	0.0011	0. 1 1 1	0.108±0.021	
B - 1	0.9704	0.9604	0.0100	1.041	_	
B-2	0.9550	0.9456	0.0094	0.994	_	
B - 3	0.9637	0.9522	0.0115	1. 2 0 8	_	
B-4	0.9981	0.9886	0.0095	0.961	1.051±0.110	
C-1	1.0572	1.0303	0.0269	2. 6 1 1	_	30
C - 2	1. 0 1 5 8	0.9978	0.0180	1.804	_	
C - 3	1.0332	1.0176	0.0156	1. 5 3 3		
C - 4	0.9800	0.9651	0.0149	1.544	1.873±0.508	
D - 1	1.0502	0.9807	0.0695	7.087	-	
D - 2	1.0414	0.9696	0.0718	7.405	_	
D - 3	1.0585	0.9861	0.0724	7.342	_	40
D - 4	1.0604	0.9861	0.0743	7. 5 3 5	7. 342 ± 0.188	

表 1 に記載の多くの試料に、ベル(BeII)らの米国特許第5,102,738号(該特許は参考のため本明細書に引用されている)記載の水吸収試験 A(Water Absorbency Test A)を行なった。この試験は、12サイクル又は試料が水を吸収しなくなるまで繰り返した。ある場合には、試験装置から試料を取り出し、単に空気乾燥した。他の場合には、前述のように試料をアトラス・ラボラトリー絞り機(Atlas Laboratory Wringer)(絞った)に通した後、空気乾燥した。試料 A - 1 から A - 4 は水に濡れないのでこの試験を行わなかった。それぞれの場合に、1 分後と3 分後に各試料が吸収した水の量を記録した。データを表 2 ~ 4 に要約する。

表 2 試料B-2、B-3、及びB-4の試験結果の要約 吸収された水の試料重量のパーセント

	試料	B-4	<u>試料B</u>	<u>- 2</u>	式料B−3 ¹	-
<u>サイクル</u>	1 分	3 分	1 分 3	<u>分</u> 1	分 3	<u>分</u>
1	186	2 7 0	1992	8 3 2 0	0 4 2 8	
2	2 1 4	3 0 1	2 1 0 2	9 5 2 0	7 29	3
3	2 1 3	2 9 9	2 0 4 2	9 2 1 9	5 27	4
4	191	2 8 2	191 2	7 7 1 6	5 5 2 3	5
5	186	272	1 9 0 2	7 3 1 4	6 20	1
6	175	2 6 6	173 6 2	5 7 6 7	8 b 1 6	6 в
7	150 в	2 3 6 6	157 2	3 8 3	3 10	
8	1 6 2	2 4 8	187 2	6 7	9 9	5
9	1 1 7	2 2 3	1 4 5 2	3 2	0 3	0
10	5 6	169	8 8 1	9 9	0	0
11	0	1 0 6	4 6 1	6 5	_	_
12	5 9	1 5 0	6 7 1	7 1	_	_

^{*} 各サイクルの後に試料を絞った。

^b このサイクルおよび以後のサイクルにおいて、試料はすぐには濡れなかった。

表 3 試料 C - 2、 C - 1、 及び C - 3 の試験結果の要約 吸収された水の試料重量のパーセント

	試料	C-2	試料C	<u> 1 a</u>	試料C	— 3 ª	
サイクル	1 分	3 分	1 分	3 分	1 分	3 分	
1	196	2 8 0	1 9 0	274	194	2 8 0	10
2	2 0 3	2 8 0	2 0 3	2 7 8	1 9 9	2 7 5	10
3	2 1 3	2 9 2	2 0 3	2 7 0	1 9 1	2 6 5	
4	192	2 6 7	175	2 3 5	164	2 3 5	
5	1 9 7	272	1 6 7	2 2 5	1536	2 2 9 b	
6	1 9 4	2 7 1	1 7 8	2 5 2	1 1 5	2 0 2	
7	172 6	2 5 4 b	1 1 8 6	2 1 8 в	0	1 6 8	20
8	1 7 0	2 4 4	2	1 6 8	0	1 3 8	20
9	1 6 5	2 5 4	0	4 5	0	1 2 5	
10	1 4 5	2 4 9	0	2 1	0	0	
11	1 3 8	2 3 8	_	_	_	_	
12	1 3 0	2 3 1	_	_	_	_	
	2.400						

^{*} 各サイクルの後に試料を絞った。

[。]このサイクルおよび以後のサイクルにおいて、試料はすぐには濡れなかった。

試料D-4、D-2、D-3、及びD-1の試験結果の要約 吸収された水の試料重量のパーセント

表 4

	試料I	0 - 4	試料	D-2	試料	D-3	試料	$D-1^a$	
サイクル	1分	3分	1分	3分	1分	3分	1分	3分	
1	198	258	193	253	186	240	204	265	10
2	167	222	163	217	159	204	153	200	
3	159	214	170	226	150	194	136	183	
4	152	192	164	212	134	171	129	168	
. 5	142	180	156	199	152	192	139	174	
6	150	194	156	197	157	193	150	181	
7	141	169	158	187	154	188	145	168	20
8	186	228	162	190	125	142	145	171	
9	162	195	155	187	155	182	131	156	
1 0	146	168	151	174	128 ^b	150 ^b	123 b	150 ⁶	
1 1	155	183	162	190	123	150	132	166	
1 2	144	173	150	178	133	159	139	169	

* 各サイクルの後に試料を絞った。

表 2 のデータをより良く理解するために、試料に吸収された水の重量%に対するサイクル数としてデータをプロットした。得られたプロットを図 1 に示す。表 3 について同様のプロットが得られ、これを図 2 に示す。表 4 のデータは、時間間隔に基づきプロットを分けた。すなわち、1 分のデータをまとめて図 3 に示し、3 分のデータはまとめて図 4 に示す。図 3 と 4 のプロットを見やすくするために、吸収された水の量がゼロのところから始めず、プロットの部分のみをカバーするように y 軸の値を狭くした。

図により強調された表のデータは、界面活性剤 A がポリマー生地に耐久性のある湿潤性を与えることを明らかにしている。興味深いことは、3分後に試料に吸収される水の最大量は、生地上の界面活性剤の量に逆比例しているように見えることである。しかし、試料上の界面活性剤のコーティングの耐久性は、最初に存在していた界面活性剤の量に比例する。試験サイクルの間に試料を絞らない場合には、耐久性が増加する。絞った試料と絞らなかった試料の差は、試験した最も高い含浸量でほとんど無視できる。

実施例2

蛋白防汚性の証明

(ELISAによる蛋白検出)

酵素結合免疫吸着測定法(ELISA)は典型的には、少量の液体中の抗原又は抗体を検出するのに使用される。この測定法は、高分子不織生地上の抗原(すなわち、蛋白)が検

30

[。]このサイクルおよび以後のサイクルにおいて、試料はすぐには濡れなかった。

20

30

出できるように改変された。この測定法は、抗原と抗原に特異的な抗体との反応の特異性に基づく。抗体には、適当な試薬に接触した時抗体の存在の比色検出を可能にする酵素が結合している。ELISAには基本的な6つの工程がある:(1)不織生地の抗原への接触、(2)バックグランド干渉を防ぐための不活性な蛋白の添加、(3)抗体と生地上に存在するかも知れない抗原を特異的に結合させるための、酵素結合抗体への不織生地の接触、(4)非結合抗体の除去、(5)結合酵素に特異的でかつ酵素の存在下で発色する試薬の添加、そして(6)結合酵素と試薬の反応により発生する色からの、生地上に存在する抗原の量の測定。

ヒトアルブミン(シグマA9511、ロット127F9320、シグマ・ケミカル社(Sigma Chemical Company)、セントルイス、ミズーリ州) $0.05\,g$ 、リン酸ニナトリウム $0.71\,g$ 、およびミリQ(Milli-Q)で脱イオンした水250mlの混合物を、30分間攪拌して、ヒトアルブミン(蛋白 A)溶液を調製した。同様に、ヒトフィブリノーゲン(シグマF4883、ロット72H9320) $0.007\,g$ 、二塩基性水酸化ナトリウム $0.099\,g$ 、およびミリQ(Milli-Q)で脱イオンした水35mlの混合物から、ヒトフィブリノーゲン(蛋白 F)溶液を調製した。

3つの異なるポリマー生地を使用した。第1の生地 A は、基礎重量 0.80 sy (19 g/m²) を有するポリプロピレン性スパンボンド (spunbond) したウェブである。この生地はキネイ (Kinnery) の米国特許第3,341,394号の記載に従って製造した。第2の生地(生地 B)も。基礎重量 0.80 sy (19 g/m²) を有するポリプロピレン性スパンボンド (spunbond) したウェブである。この物質はマツキ (Matsuki) らの米国特許第3,802,817号の記載に従って製造した。第3の生地(生地 C)は、ポリエチレン・ポロプロピレンが並んだ2成分の、3デニールの繊維よりなるスパンボンドされたウェブである。この生地も、基礎重量 0.80 sy (19 g/m²) を有し、本出願人による 1992 年8月21日出願の同時係属出願第07/933,444号の記載に従って製造した。

いくつかの異なる界面活性剤を試験した。界面活性剤 A は、実施例 1 で使用した界面活性剤である。界面活性剤 B は、ポリエトキシル化オクチルフェノールのトリトン(登録商標) X-102(ローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Co.)、フィラデルフィア、ペンシルベニア州)である。界面活性剤 C も、トリトン(登録商標) X-102に類似のポリエトキシル化オクチルフェノールのトリトン(登録商標) X-100(ローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Co.))である。

界面活性剤を、6インチ×10インチ(約15cm×25cm)の不織生地片に適用した。この生地を、約650mlの界面活性剤組成物に1分間入れた。次に生地を界面活性剤組成物から取り出し、絞り(nip)設定30ポンド(13.6kg)のアトラス・ラボラトリー絞り機(Atlas Laboratory Wringer)に通した。生地を換気フード内で一晩空気乾燥させた。対照試料は、界面活性剤を適用しなかった生地である。試料を表5に要約した。

40

表 5

蛋白防汚性試験用の試料の要約

界面活性剤

	含浸量%。	<u>濃度*</u>	型	生地	試料
		-		Α	Α
10	4. 6	1. 0	Α	A	В
10	1. 4	0. 3	В	A	С
			-	В	D
	1. 0 ± 0 . 2	0. 2 5	Α	В	E
	0. 9 ± 0 . 1	0.25	С	В	F
		_	_	С	G
20	1. 5 ± 0 . 5	0. 2 5	A	С	Н
20	0. 2 7	_	В	С	I

* 重量%、水の重量に基づく。

・ 重量%、生地の乾燥重量に基づく。

生地試料を $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 片に切り、ホウケイ酸ガラス試験管に、試験管 $1 \text{ つに} 1 \text{ つの片を入れた。対照以外は、各生地を試験管中で、<math>10\text{mI}$ の蛋白 A 溶液又は 5mIの蛋白 F 溶液に周囲温度で 2.5 時間接触させた。試料が各溶液および以後のすべての溶液に完全に浸るように注意した。蛋白溶液を除き、各試験管にウシ血清アルブミン希釈液 / ブロッキング溶液濃縮液(カーケガード・アンド・ペリー・ラボラトリーズ(Kirkegaard and Perry Laborat ories)、又はケーピーエル(KPL)、ゲーサーズバーグ、メリーランド州) 1:10 希釈液 5mI を加えた。次に試験管を周囲温度で 1.5 時間放置した。

各試験管からウシ血清アルブミン希釈液 / ブロッキング溶液を除去し、適宜ペルオキシダーゼ結合体を有する抗ヒトアルブミン抗体(ザ・バインディング・サイト(The Binding Site)、PP032、ロットG3406)、又はペルオキシダーゼ結合体を有する抗ヒトフィブリノーゲン抗体(ザ・バインディング・サイト(The Binding Site)、PP056、ロットG23537B)の希釈溶液で置換した。周囲温度で約 1 時間放置した後、試料を試験管から取り出し、多重測定試料を合わせてビーカーの中に入れた。試料を、1:20希釈のKPL洗浄溶液20mlずつに1回約30分間で3回含浸した。各含浸溶液の結合酵素活性を調べた。最後の含浸溶液には、活性は見いだされなかった。次に各試料をきれいなホウケイ酸ガラス試験管に入れ、アルミニウム箔でカバーをして、周囲温度で一晩放置した。

1 mgのテトラメチルベンジジン(シグマT3405)錠剤を12個、 3 % 過酸化水素250 µ I、そして p H 5.05リン酸 - クエン酸緩衝液125mIを混合して、酵素試薬溶液を調製した。この溶液 4 mIを各試験管に加え、試料を少し攪拌しながら周囲温度で20分間放置した。次に試験管から試料を取り出し、きれいな試験管に入れた。試験管中の酵素基質溶液は発色し、その色の強度は、生地が吸収した蛋白の量に比例していた。各酵素基質溶液の吸光度を、バリアン(Varian)2200紫外 - 可視分光光度計で650nmで測定した。結果を表 6 に要約する。

表 6

ELISA結果の要約

試験No.	試 料	<u>存</u> 在	型	吸光度 ^a	
1	Α	無し	_	0. 2 5	
2	A	有り	F	0.93 ± 0.14	
3	В	無し	_	0.02	
4	В	有り	F	0.22 ± 0.08	10
5	С	無し	_	0. 2 0	
6	С	有り	\mathbf{F}	0.88 ± 0.08	
7	D	無し		0.21 ± 0.01	
8	D	有り	F	1. 6 9 \pm 0. 5 5	
9	E	有り	F	0. 6 7 ± 0.32	20
10	F	有り	F	1. 0 3 \pm 0. 1 3	20
11	D	無し	_	0. 3 2 ± 0 . 0 3	
12	D	有り	Α	0.91 ± 0.21	
13	E	有り	Α	0.24 ± 0.03	
14	F	有り	Α	1. 0 2 \pm 0. 0 7	
15	G	無し	_	0.66	30
16	G	有り	Α	1. 5 0 \pm 0. 3 4	30
17	H	無し		0. 1 4	
18	H	有り	A	0.50 \pm 0.07	
19	I	無し	_	0.32	
20	I	有り	A	1.86 \pm 0.57	

* 多重測定試料を試験した時、吸光度値は、平均値±標準偏差である。

表 5 と 6 のデータは、ポリマー生地による蛋白の吸着の低下における規定界面活性剤の有効性を証明している。生地上の蛋白の実際の量は測定していないが、これは真実である。しかし、得られた吸光度値は明らかに、生地に吸着した蛋白の量に比例している。表 5 と 6 のデータの見えるようにするために、生地の型 / 処理対吸光度の三次元棒グラフを作成した。最初のグラフは、表 6 の試験番号 1 、 2 、 7 、 8 、 11、 12、 15、 および16の結果のプロットであり、図 5 に示す。この試験番号は、いずれの生地も界面活性剤で処理していないため、対照である(この図と以後の図において、「新鮮な生地」とは、界面活性剤組成物が適用されておらず、意図的に蛋白溶液に接触されていない生地である)。新鮮な生地について 2 つの異なる試験を(1 つは蛋白 F でもう 1 つは蛋白 A で)行なったた

め、生地 B は図 5 に 2 つ記載されている。図は、生地上の吸着蛋白の存在による吸光度の 実質的な増加をグラフにより例示している。前述したように吸着した蛋白の量は測定して いないが、特定の界面活性剤が吸着を低下させる(すなわち、蛋白防汚性表面の作成)能 力は、新鮮な生地のレベルに近づく吸光度値の低下に比例するであろう。

図6と7は、それぞれ界面活性剤Aと界面活性剤Bを適用した生地について吸光度値は記載している以外は、図5と同様である。具体的には、図6は表6の試験番号3、4、9、13、17、および18のプロットであり、図7は表6の試験番号5、6、19、および20のプロットである。界面活性剤Bと生地Bの組合せは試験しなかったため、図7は生地Bを含まない。図5~7は、y軸のスケールは同じであり、従って視覚的に直接比較が可能である。界面活性剤Bに対する界面活性剤Aの優位性は明白である。

生地 A に及ぼす界面活性剤の効果を図 8 に示す。この図は生地 A に限定される以外は、これ以前の図と同様である。これは、蛋白吸着を低下させる界面活性剤 A と B の効果の直接の比較を可能にする。ここでも界面活性剤 A の優位性は明白である。生地 A のデータを生地 B のデータで置換することにより、図 9 が得られた。界面活性剤 A は界面活性剤 C より優れているが、その差は図 8 の場合ほど大きくはない。生地 C について同様のプロットを作成し、これを図10に示す。ここでも界面活性剤 A の優位性は自明である。

実施例3

耐久性のある蛋白防汚性の証明

(放射能標識による蛋白検出)

この実施例で使用したポリマー生地は、基礎重量1.0osy(約24g/m²)を有するポロプロピレン性のスパンボンドしたウェブである。

3種類の界面活性剤を使用した。第1の界面活性剤(界面活性剤A)は、実施例1の直鎖ポリシロキサンポリエーテルである。界面活性剤20gと蒸留水1,980gを混合して、周囲温度で約70分間攪拌することにより、界面活性剤組成物を調製した。

第2の界面活性剤(界面活性剤 D)は、以下の式を有するポリシロキサンポリエーテルである:

この物質の数平均分子量は7,700であり、重量平均分子量は約17,700であり、そして z - 平均分子量は約27,700であった。界面活性剤20gと蒸留水1,980gを混合して、周囲温度で約70分間攪拌することにより、界面活性剤組成物を調製した。

第3の界面活性剤(界面活性剤 E)は、界面活性剤 Dと同様であった。この物質の数平均分子量は13,000であった。ポリエーテル側鎖は、77重量%の酸化エチレンと23重量%の酸化プロピレンからなり、酸化エチレンと酸化プロピレンの繰り返し単位の合計は20より大きかった。この物質は25 で屈折率1.442であり、25 で比重1.04g/cm³であり、25 で粘度10,000センチポアズであった。界面活性剤20gと蒸留水1,980gを混合して、周囲温度で約4.5時間攪拌することにより、界面活性剤組成物を調製した。

生地の 7 インチ × 7 インチ (約18cm × 18cm) 片の重量を測定し、約500~650mlの界面活性 剤組成物に周囲温度で約10~12分間含浸した。 2 つの生地片を別々に500~650mlの組成物に含浸した。各生地片を組成物から取り出し、絞り (nip) 設定40ポンド (18.2kg) のアトラス・ラボラトリー絞り機 (Atlas Laboratory Wringer) に通した。生地片を90度回転し、再度絞り機に通した。次に生地片を換気フード内で一晩空気乾燥した。生地片の重量を再度測定した。生地片(試料 A)の乾燥重量に基づく界面活性剤 A の含浸量は3.08 ± 0.31重量%であった。界面活性剤 D と界面活性剤 E の含浸量は、それぞれ3.17 ± 0.35と3.08 ± 0.44重量%であった(それぞれ、試料 B と試料 C)。試料 D は未処理の生地(すなわち

10

20

30

50

、界面活性剤を適用していない生地)である。

試料を蛋白に接触させる前に、激しく洗浄した。具体的には、処理した各生地片(すなわち、界面活性剤を適用した生地)を、約11mm×50mmの片に切り、10mlの試験管に試験管1つにつき1つの片を入れた。試験管の一番上から約3mm下のレベルまで、各試験管に周囲温度で蒸留水を加えた。処理した生地片を、水のレベルより下に完全に浸漬させた。30分以上(典型的には約40分)後に、吸引して各試験管から水を除去し、新鮮な蒸留水で置換した。約2時間後再び試験管から水を除去した。次に試験管を蒸留水で充填し次に吸引して水を除去することにより、各試験管の生地片を3回洗浄した。生地片を換気フードの中で試験管に放置して、空気乾燥させた。各片上の界面活性剤Aのレベルは、1.07±0.10重量%であった。界面活性剤DとEで処理した生地片の結果は、それぞれ0.62±0.78と0.50±0.40であった。

得られた試料は、後述のフィブリノーゲン蛋白吸着実験に使用した。実験は、ワシントン大学、生物工学センター(Center for Bioengineering)のアラン・エス・ホフマン博士(Dr. Allan S. Hoffman)(理学博士)の研究室で行なわれた。

ワシントン大学の地域霊長類研究センター(Regional Primate Research Center)から提 供されたクエン酸血漿から、ヒヒ(Papio cynocephalus)のフィブリノーゲンを精製した 。精製は、ウェザービ(Weatherby)ら(Thromb. Res. 10:245-252, 1977)がウシフィブ リノーゲンのために開発した、ポリ(エチレングリコール) - アラニン、分画沈殿法 に従って行なったが、血漿にセリンプロテアーゼの阻害剤(ポール(Pohl)、Methods En zymol. 182:68-83, 1990;トラジロール (Trasylol) (登録商標)、モベイ・ケミカル社 (Mobey Chemical Company)、ニューヨーク、ニューヨーク州)を40クニッツ (Kunitz) 阻害単位/ml (例えば、ホーベルト (Horbert)ら、J. Biomed. Mater. Res.20:739-772, 1986; ボーナート (Bohnert) ら、J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1:279-297, 1990; お よびシュウ(Sheu)、未発表博士論文、ワシントン大学、シアトル、1992)で加えた。 他に特に記載してなければ、精製したフィブリノーゲンは、混入するプロテアーゼによる 凝固を防止するための0.01Mクエン酸ナトリウム、0.01Mリン酸ニナトリウム、0.12M塩 化ナトリウム、および静菌剤としての0.02%アジ化ナトリウム(ボーナート(Bohnert) ら、1990)を含有する p H 7.4の緩衝液に溶解した。この緩衝液は本明細書ではcPBSzと呼 ぶ。透析、プレ含浸、吸着、置換洗浄、および最後の24時間含浸洗浄の間、ヨードが非特 異結合する可能性のある部位をブロックするための0.01Mヨー化ナトリウムを加えた(シ ェウ(Sheu)1992:66)。この緩衝液を本明細書ではcPBSzIと呼ぶ。一定のイオン強度を 維持するために、cPBSzI中の塩化ナトリウムを0.11Mに低下させた。

プールしたフィブリノーゲンの濃度は、分光光度法により評価した。試料を約0.3~0.5mg/mlに希釈し、280nmの吸光度に基づき濃度を測定した(ミハリ(Mihalyi)、Biochem. 7:208-222, 1968)。

ホーベルト (Horbert) ら (J. Biomed. Mater. Res. 15:673-695, 1981) およびベルグストローム (Bergstrom) ら (J. Biomed. Mater. Res. 26:779-790, 1981) が修飾した一塩化ヨウ素法により、フィブリノーゲン試料をヨード化した。この方法は、等モルのフィブリノーゲンと一塩化ヨウ素を用いる。反応が進むと 125 I は、フィブリノーゲン中でフェノール性水酸基のオルト位のチロシン残基に結合した。

次に反応混合物をバイオゲルP4(登録商標)(ポリ(アクリアミド・コ・N,N'・メチレンビスアクリルアミド);バイオラッド・ラボラトリーズ(Bio-Rad Laboratories)、リッチモンド、カリホルニア州)のサイズ排除クロマトグラフィーにより精製した。このゲル濾過により、結合ヨードと非結合ヨードが充分分離された。放射能標識したフィブリノーゲンのピーク画分(1.775ml/画分)をプールし、次にセルロース・エステル膜(分子量カットオフ12,000-14,000、スペクトラ/ポール(Spectra/Por)(登録商標))を用いて、cPBSzlに対して充分に透析した。保持物を分注し、・20 で凍結し、1週間以内に使用した。

すべての物質は3重測定で試験した。洗浄し処理した11mm×50mm片を、11mm×15mmの長方形の片に切った。試料を1つずつポリスチレンカップに入れ、cPBSzIに4 で一晩含浸さ

10

20

30

せた (シェウ (Sheu)ら、1992:42)。使用前に緩衝液は、水道アスピレータ (約12~15m mHg)で少なくとも20分、攪拌して脱気した。

一晩含浸した後、緩衝液を吸引して除去し、直ちに新鮮な脱気したcPBSzI 2.0mlで置換し た。蛋白を最終濃度0.2mg/mlになるようにcPBSzlで希釈した。混合物を¹²⁵ I - フィブリ ノーゲンで希釈して、比活性を $0.3 \sim 1 \times 10^6$ カウント / 分 / mg (cpm/mg) とした。

蛋白を加える前に、試料を37 の水浴中で少なくとも1時間温度を平衡化させた。蛋白 溶液も37 で平衡化させた。0.5mlのフィブリノーゲン(1 mg/ml)を加えて吸着を開始さ せた。発泡を防ぐためピペットで静かに蛋白溶液を混合した。試料を37 で2時間インキ ュベートした。

1 つの試料当たり25倍量のcPBSzI(100ml)で希釈/置換洗浄して、吸着を停止させた。 希釈/置換法は、吸着物が空気に接触することを避ける(例えば、ベルグストローム(Be rgstrom)ら、1992)。洗浄を一定にするために、自動化装置を開発し、この装置ではシ リンジポンプ(モデル4200-17、ハーバード・アパレータス(Harvard Apparatus)、サウ ス・ナティック (South Natick)、マサチューセッツ州)により200ml/分で1回吐出量2 Om I で 分注 し、次に 1 秒間停止 し、最後に 200m I / 分で 1 回吐出量 80m I で分注した。この 2 工程法により、比活性の異なる放射活性廃液の分離も可能になった。

試料をポリスチレン製のシンチレーションバイアル中の2.0mlのcPBSzlに入れ、ガンマカ ウンター (ガンマトラック (Gamma Trac) 1185、ティー・エム・アナリティック (TM Ana lytic))で計測した。これらの結果から、初期吸着を生地単位面積当たりの質量として 計算した(吸着されたフィブリノーゲン μ g / 3.3 cm²)。この計算では、試料を平滑で平 面であり、表面積が2×1.1cm×1.5cm、すなわち3.3cm²として処理している。

計測後、試料をcPBSzI中で24時間インキュベートした(「含浸洗浄」、シェウ(Sheu)19 92:42)。翌日、試料を液に浸して洗浄し、きれいな計測試験管に入れ、再び計測して保 持された蛋白値を得た。この結果を表7に要約する。各生地について表に示した含浸量% は、前述の洗浄を行なったポリマー生地の大きい片で得られた。 表

放射能標識結果の要約

界面活性剤			蛋白ng/生地3.3 cm				
試料	型	含浸量%。	初期値	最終値	30		
Α	A	1. 1	$4\ 7\pm2\ 3$	4.1 ± 2.9			
В	D	0. 6	573 ± 175	355 ± 86			
С	E	0. 5	$2\ 3\ 7\ 2\pm 5\ 2\ 9$	$2\ 2\ 1\ 2\pm 5\ 4\ 0$			
D	-	_	$3\ 4\ 3\ 3\pm 3\ 6\ 2$	2 6 7 3 ± 3 0 4			

* 生地の乾燥重量に基づく重量%。

表のデータより、界面活性剤Aは、蛋白防汚性を与えることで界面活性剤Dや界面活性剤 Eより優れているのみでなく、生地による蛋白の吸着をほぼ完全に防止することが明らか である。同様に重要なことは、コーティングした生地を激しく洗浄しても界面活性剤 A は 有効な蛋白防汚性生地を与え、従ってコーティングした生地の耐久性のある蛋白防汚性を 証明している。この優位性をより明瞭に例示するために、表7のデータを三次元の棒グラ フとしてプロットし、それを図11に示す。界面活性剤 D は蛋白吸着を有意に低下させたが 、繰り返し実験ではるかに高レベルの蛋白吸着が観察された。

実施例4

基質に対する界面活性剤耐久性の証明

20

厚さ約11ミル(約0.28mm、キャデラック・プラスチック(Cadillac Plastic)、シアトル、ワシントン州)を有する低密度ポリエチレンフィルムを、いくつかの11×50mm片に切った。各片を試験管に入れて、フィルムをカバーするのに充分な量の塩化メチレンを各試験管に加えて、各試験管をアルミニウム箔でカバーし、各試験管を15分間音波処理して洗浄した。試験管から溶媒を除去した。この方法をアセトンとそして次に水で繰り返した。試験管から片を取り出し、真空デシケーターに入れて乾燥および保存した。

実施例3の界面活性剤A、D、およびEを含む種々の界面活性剤を試験した。実施例2の界面活性剤BとCは、本実施例で使用した基質に対してほとんど又は全く直接性(substantivity)を有さないことがわかっているため、試験しなかった。本試験に使用した他の界面活性剤は以下のものである:

界面活性剤 F: 界面活性剤 Dに類似のポリシロキサンポリエーテル、シルウェット (Silwet) (登録商標) L-7001 (ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Corporation)、ダンベリー (Danbury)、コネチカット州)。

界面活性剤 G: 界面活性剤 Dに類似のポリシロキサンポリエーテル、シルウェット (Silwet) (登録商標) L-7604 (ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Corporation)、ダンベリー (Danbury)、コネチカット州)。

界面活性剤 H: 界面活性剤 D に類似のポリシロキサンポリエーテル、シルウェット (Silwet) (登録商標) L-7605 (ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Corporation)、ダンベリー (Danbury)、コネチカット州)。

界面活性剤 I : 界面活性剤 D に類似のポリシロキサンポリエーテル、シルウェット (Silwet) (登録商標) L-7614 (ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Corporation)、ダンベリー (Danbury)、コネチカット州)。

界面活性剤 J: 界面活性剤 Dに類似のポリシロキサンポリエーテル; この物質の重量平均分子量は約4,800、約18個のジメチルシリレンオキシ基、約5個のポリエーテル置換メチルシリレンオキシ基を有し、ポリエーテル側鎖は、水素で停止する約12の酸化エチレン繰り返し単位を有する100重量%の酸化エチレンよりなっていた。

界面活性剤 K: 界面活性剤 Dに類似のポリシロキサンポリエーテル; この物質の約13個のジメチルシリレンオキシ基、約5個のポリエーテル置換メチルシリレンオキシ基を有し、水素で停止する100重量%の酸化エチレンよりなるポリエーテル側鎖、曇り点約90 (1%水溶液)、20 で屈折率1.455、25 で比重1.070g/cm³、および25 で粘度360mm²/秒を有していた。

界面活性剤 L: 界面活性剤 Dに類似のポリシロキサンポリエーテル; この物質の重量平均分子量は約850、ジメチルシリレンオキシ基は無く、約2個のポリエーテル置換メチルシリレンオキシ基を有し、ポリエーテル側鎖は、メチル基で停止する100重量%の酸化エチレンよりなっていた。

界面活性剤 M: 界面活性剤 Eに類似のポリシロキサンポリエーテルであり、数平均分子量は約5,300、そして約12個の酸化エチレン繰り返し単位よりなる100重量%の酸化エチレンよりなるポリエーテル側鎖を有する;この物質は、曇り点約80 (4%水溶液)、20 で屈折率1.450、25 で比重1.060g/cm³、および25 で粘度550mm²/秒を有していた。

界面活性剤 N: 界面活性剤 Eに類似のポリシロキサンポリエーテルであり、数平均分子量は約6,000、そして20重量%の酸化エチレンと80重量%の酸化プロピレンよりなるよりなるポリエーテル側鎖を有する; この物質は、曇り点約10 (1%水溶液)、20 で屈折率1.444、25 で比重1.011g/cm³、および25 で粘度300mm²/秒を有していた。

界面活性剤 P: 界面活性剤 Eに類似のポリシロキサンポリエーテルであり、数平均分子量は約6,200、そして85重量%の酸化エチレンと15重量%の酸化プロピレンよりなるポリエーテル側鎖を有する; この物質は、曇り点約84 (1%水溶液)、20 で屈折率1.449、2 で比重1.075g/cm³、および25 で粘度730センチストークスを有していた。

すべてのケースで界面活性剤溶液は、水の重量に基づき1重量%の界面活性剤を含有していた。片を5~10分間界面活性剤溶液に浸漬し、取り出し、そして空気乾燥した。少なくとも1つの各片をX線光電子分光法(ESCA)によりケイ素-炭素(Si/C)について解

10

30

40

20

析した。ESCAデータはエバンス・イースト(Evans East)(プレインスボロ(Plains boro)、ニュージャージー州)から入手した。使用した装置は、標準的マグネシウムX線 源を利用するパーキン・エルマー (Perkin Elmer) PHIモデル5000LSESCA分光光度計 である。電源は400ワットである。解析領域は1×3mmであり、出口角度は45°であった 。すべての試料をまず低分解能試験走査により調べて、存在する元素を決定し、初期原子 濃度を確立した。高分解能ESCA多重データを取り、原子濃度と、試験走査で検出され た元素の結合エネルギーを決定した。次に2回目の試験スペクトルを集めて、多重データ の採取の間に試料にダメージがないことを証明した。構成した条件下でESCA分光光度 計を使用して、元素を定量した。大体のサンプリング深さは、炭素原子に対して55 であ

次に片を、実施例3に記載したように激しく洗浄した。簡単に説明すると、各フィルム片

を10mlの試験管に入れ、周囲温度で蒸留水に30以上含浸し、次にさらに新鮮な蒸留水で2 時間含浸した。次にフィルムを、新鮮な蒸留水で3回洗浄し、乾燥させた。各フィルムを 、ESCAによりケイ素 - 炭素 (Si/C) 比について解析した。さらに実施例 3 の生地の11 × 50mm試料に同じ処理を行い、フィルム試料について前述したように界面活性剤 A、 D、 およびEで別々に処理した後解析した。結果を表8に要約する。

表 8 フィルムと生地試料のESCA解析の要約

		ESCA	Si/C比	20
基質	界面活性剤	洗浄前	<u> 洗浄後</u>	
71114	A	0. 2 6	0. 2 2	
71114	D	0. 1 8	0.03	
7116	E	0.12	0. 0 6	
71114	F	0.12	0. 0 7	
71.114	G	0.12	0. 0 1	30
7116	Н	0. 1 1	0	
7116	I	0. 1 1	0	
71114	J	0. 1 3	0. 0 1	
71114	K	0.12	0	
71NL	L	0. 0 7	0	
7114	M	0. 0 4	0. 0 1	40
71NL	N	0. 1 1	0. 0 1	
71114	P	0.09	0	
生地	Α	0. 2 6	0. 2 6	
生地	D	0. 1 7	0. 0 8	
生地	E	0. 1 6	0. 0 8	

表8のデータから、本発明の範囲内の界面活性剤のみが、試験した基質に対して耐久性が

10

あることが明白である。すなわち、激しい洗浄処理の後は、界面活性剤 A のみが基質上に残存している。この結果は、耐久性のある湿潤性と耐久性のある防汚性を与える界面活性剤 A の能力を証明しているそれぞれ実施例 1 と実施例 3 の結果に一致している。

本発明を説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく多くの変更や修飾が可能であることは当業者には明白であろう。

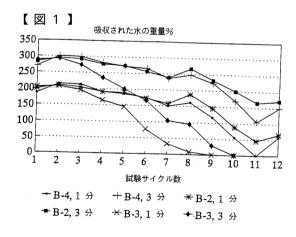


FIG. 1

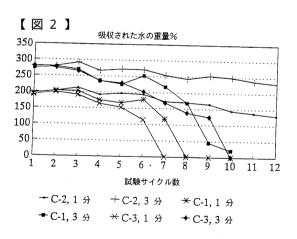


FIG. 2

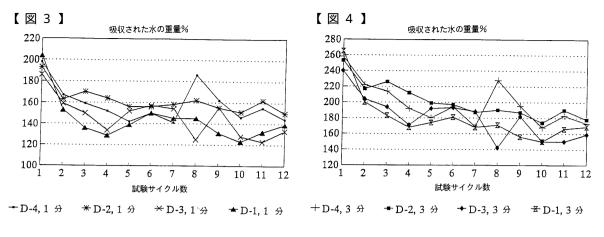
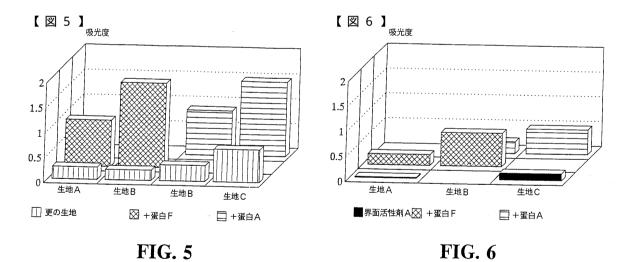


FIG. 3 FIG. 4



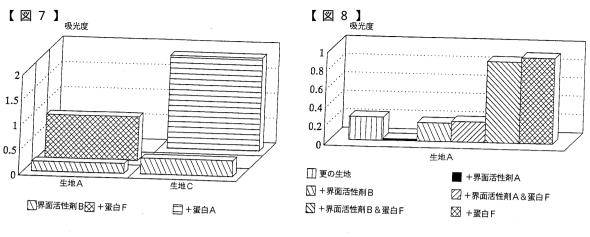


FIG. 7

FIG. 8

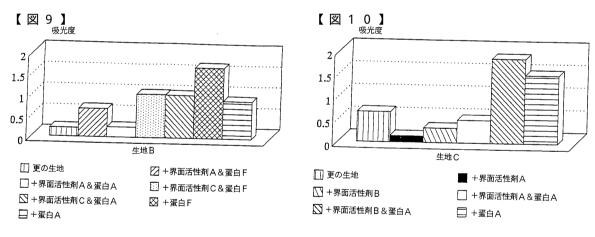


FIG. 9

FIG. 10

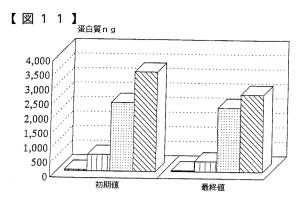


FIG. 11

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(72)発明者クインシーロジャーブラッドショウザサードアメリカ合衆国ジョージア州30201アルファレッタローレルウッドレーン209

(72)発明者 ノア ロナルド シンクレア

アメリカ合衆国 ジョージア州 30076 ロズウェル ベルフラワー コート 452

(72)発明者 マクドナルド ジョン ガーヴィン

アメリカ合衆国 ジョージア州 30033 デケイター ノールウッド テラス 1472

(72)発明者 ガーズビー エリザベス ディーブラーアメリカ合衆国 ジョージア州 30068 マリエッタ ティンバー リッジ ロード 5338

(72)発明者エヴァハートデニススタインアメリカ合衆国ジョージア州30201アルファレッタヘリフォードロード230

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開平05-209350(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.CI.⁷, DB名)

DO6M 15/00 - 15/715

D04H 1/00 - 18/00

EUROPAT (QUESTEL)

WPI/L(QUESTEL)