

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-281147

(P2005-281147A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

A O 1 N 43/40

A O 1 N 43/80

A O 1 N 47/18

F I

A O 1 N 43/40

1 O 1 P

A O 1 N 43/80

1 O 2

A O 1 N 47/18

1 O 1 C

テーマコード (参考)

4 H O 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-93556 (P2004-93556)

(22) 出願日 平成16年3月26日 (2004. 3. 26)

(71) 出願人 000135760

株式会社パーマケム・アジア

東京都中央区日本橋大伝馬町7番6号

(74) 代理人 100094488

弁理士 平石 利子

(72) 発明者 山口 俊幸

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町14番地29

株式会社パーマケム・アジアR&Dセン

ター内

(72) 発明者 久保 聡

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町14番地29

株式会社パーマケム・アジアR&Dセン

ター内

最終頁に続く

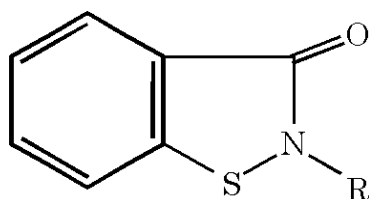
(54) 【発明の名称】 防菌防黴剤

(57) 【要約】

【課題】 低濃度使用においても、しかも細菌や真菌類等が繁殖し易いウエット状態において、細菌や真菌類など広範囲な微生物に対して優れた殺菌性及び持続性を有すると共に、生産コストが低く皮膚刺激性の少ない防菌防黴剤を提供する。

【解決手段】 有効成分として、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)と、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)と、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩と、一般式Iで表されるN - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物とから選ばれる2種以上を含有する。

【化1】



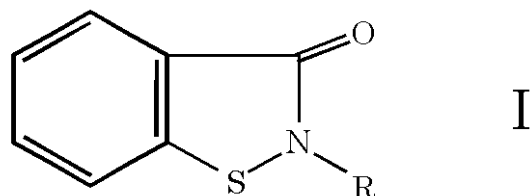
I

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有効成分として、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)、一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる何れか 2 種以上を含有することを特徴とする防菌防黴剤。

【化 1】



式中、R は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

【請求項 2】

有効成分が、

(A) N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる何れか 1 種以上と、

(B) 一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物の組み合わせであり、(A) と (B) の含有割合が、重量比で (A) : (B) = 1 : 99 ~ 99 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の防菌防黴剤。

【請求項 3】

一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物が、N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防菌防黴剤。

【請求項 4】

繊維製品または紙製品に用いられる、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の防菌防黴剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、細菌類や真菌類などの広範囲な微生物に対して優れた抗菌性を示すと共に、皮膚刺激性の少ない防菌防黴剤に関し、特にウエット状態の繊維製品や紙製品等の人の肌に直接接触する機会が極めて多い工業製品に用いられる防菌防黴剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、細菌や真菌(黴、キノコ、酵母等)などの微生物の繁殖による工業製品の汚染を防止するために、様々な防菌防黴剤が使用されてきた。それら防菌防黴剤の有効成分としては、たとえば、四級アンモニウム塩化合物(塩化ベンザルコニウムなど)、パラベン、アルコール類(エタノールなど)等の各種薬剤が挙げられる。

中でも、四級アンモニウム塩化合物である N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)は、黴に対する抗黴効果が強く皮膚刺激性が低いという特徴があるため、抗微生物作用が要求される分野で注目されている(例え

ば、特開 2000 - 198879 公報参照)。

【0003】

しかし、上に挙げた各種薬剤を単独で使用する、殺菌剤として十分に効果を持たせるためには多量の薬剤を必要とし、コストはもとより、皮膚刺激の問題が生じる。また、これら各薬剤の組み合わせによる既知の処方では、いずれも黴に対しての効力が弱く、工業製品の保存期間中に黴が発生することも少なくない。

同様に、前記 N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)においても、単剤では、低濃度使用を目的にすると広範囲の細菌や黴に対して効果が不十分である。具体的には、アスペギルス ニガー (Aspergillus niger) やペニシリウム シトリナム (Penicillium citrinum) などの黴類に対して効果が弱いという問題があった。

10

【0004】

このため、特開 2003 - 81713 公報に記載されるように、この N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)と他の抗菌剤を組み合わせることにより、広範囲な微生物に対応できる抗菌剤の開発が試みられている。

但し、この公報では、人や環境に対する安全性については言及されているものの、直接人の皮膚に接触した際の諸問題、例えば、皮膚への刺激性等についての追求はなされていない。

【特許文献 1】特開 2000 - 198879 公報

20

【特許文献 2】特開 2003 - 81713 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、以上の諸点を考慮し、1つは、低濃度においても、細菌や真菌類など広範囲な微生物に対して優れた殺菌性および持続性を有すると共に、低濃度使用の結果として生産コストが低く皮膚刺激性をも少なくすることができる防菌防黴剤を提供すること、もう1つは、ウエット状態、すなわち細菌や真菌類が繁殖易い状況にある状態の下においても低濃度での使用で、長期間に亘って優れた殺菌性を維持し得る防菌防黴剤を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記の課題を解決するために、特に細菌や真菌類の繁殖しやすいウエット状態において、低濃度使用にも拘わらず優れた防菌防黴効果を長期間に亘って持続できると共に、皮膚刺激性の少ない各種薬剤の組み合わせについて鋭意研究を重ねた。

その結果、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)と、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)と、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩と、下記一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物の何れかを、適宜の組み合わせで2種以上用いることが最も合目的であり、しかもこの組み合わせによれば、人の肌に対する刺激性を低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0007】

すなわち、本発明は、有効成分として、上記4成分のうちの何れか2種以上を含有することを特徴とする防菌防黴剤を要旨とする。

このとき、有効成分が、(A) N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩のうちの少なくとも1種と、(B) 一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物との組み合わせであって、(A) と (B) を重

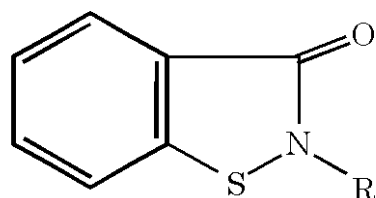
50

量比で (A) : (B) = 1 : 99 ~ 99 : 1 の割合で含有することをも特徴とする。

下式中、R は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

【0008】

【化2】



I

10

【0009】

本発明の防菌防黴剤は、N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド) と、N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート) と、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩と、上記一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物のうちの何れか 2 種以上を有効成分として含有する。

20

【0010】

上記の N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド) や N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート) は、カチオンポリマーの防腐防黴剤として常用されているもので、一般に市販されているものを用いればよい。

【0011】

2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩は、アスペギルス ニガー (Aspergillus niger) やペニシリウム シトリウム (Penicillium citrinum) などの黴類に対して優れた効果を発揮する防黴剤であり、一般に市販されているものをそのまま用いることができる。

30

【0012】

N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物は、上記一般式 I で表される。

式 I 中の R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、具体的には、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、カルボキシル基またはそのエステル、ハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基などの置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基などの炭化水素基を示す。

また、一般式 I で表される化合物のベンゼン環は、置換基を有していてもよく、具体的には、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、カルボキシル基またはそのエステル、ハロゲン原子などの置換基が挙げられる。

40

【0013】

一般式 I で表される N - 置換ベンズイソチアゾリン系化合物の具体例としては、N - メチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - エチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - プロピルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - イソブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - フェニルベンズイソチアゾリン - 3 - オン、ベンズイソチアゾリン - 3 - チオン、N - メチルベンズイソチアゾリン - 3 - チオン、N - エチルベンズイソチアゾリン - 3 - チオン、ベンズイソチアゾリン - 3 - オンなどが挙げられ、中でも、N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オンが、本発明の目的 (低濃度での、しかも細菌や真菌類が繁殖し易いウエット状態下での、長期間に亘

50

っての高い防菌防黴効果と、低い皮膚刺激性を得ること)を達成する上で好ましい。

また、このN-ブチルベンズイソチアゾリン-3-オンは、抗菌または防黴効果を長期間に亘り維持することができ、揮発分の吸入毒性が低く(すなわち、揮発分自体も少ないし、万一揮発分を吸入したとしても毒性が低く)、取り扱いが容易であるため、主として、真菌を対象とする場合に、従来から多く用いられている。

なお、N-ブチルベンズイソチアゾリン-3-オンは、一般に市販されているものをそのまま用いることができる。

【0014】

本発明は、上記の4成分から、適宜の組み合わせによる2種以上を選び、各々0~99重量部の範囲内の最適な配合量で混合して用いることができ、これらの組み合わせにより、より優れた微生物防除効果を得ることができる。

10

【0015】

また、本発明では、これら4成分のうち、N,N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウム プロマイド)と、N,N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウム アセテート)と、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩を「(A)成分」とし、また上記一般式Iで表されるN-置換ベンズイソチアゾリン系化合物を、「(B)成分」として、(A)成分と(B)成分との組み合わせとなるように含有するものであってもよい。

このような組み合わせとすることによって、上記4成分をそれぞれ単独で用いた場合や、(A)成分の3つの化合物を混合して用いた場合以上の、防菌防黴効果と、皮膚刺激の抑制効果とを得ることができ、特に、ウェット状態において、低濃度での使用であっても、長期間に亘って上記効果を維持できる上、人の肌に対しての刺激性を低減することができる。

20

【0016】

(A)成分と(B)成分との配合割合は、重量比で1:99~99:1、好ましくは10:90~90:10の範囲内において、対象となる工業製品の種類やその使用する条件などによって、適切に選択される。

この適切な配合比の選択により、ウェット状態であっても、また低濃度であっても、各有効成分の活性が高められ、その組成物である防菌防黴剤は長期間に亘って様々な微生物に対応できる優れた防除効果を発揮し、しかもその理由は詳細には不明であるが、この配合比の範囲内において、人の肌を刺激する部分が互いに相殺されると推測される理由により、皮膚刺激性を極力抑えることができる。

30

【0017】

本発明の防菌防黴剤は、以上のように、有効成分として、(A)成分中の2つあるいは3つの化合物を含有するものか、(A)成分と(B)成分とを含有するものとなる。

(A)成分と(B)成分とを含有するものの場合、(A)成分の何れか1つの化合物と(B)成分の化合物との2種の化合物を組み合わせるものと、(A)成分の何れか2つの化合物と(B)成分の化合物との3種の化合物を組み合わせるものと、(A)成分の3つの化合物全てと(B)成分の化合物との4種の化合物を組み合わせるものがある。

これらの2種、3種あるいは4種の化合物からなる組成物とすることにより、本発明では、低濃度での使用で、かつ細菌や真菌類の繁殖し易いウェット状態において、長期間に亘って防菌防黴効果を持続することができる。

40

【0018】

また、皮膚刺激性の面では、その理由は詳細には不明であるが、各化合物の皮膚刺激部分が他の化合物のカバリング作用と推測される作用により、各化合物をそれぞれ単独で使用する場合に比して、優れた防菌防黴効果を維持したままで、皮膚刺激性の低減効果を得ることができる。

このカバリング作用は、(A)成分と(B)成分とを組み合わせる場合において、特に良好に発現し、優れた防菌防黴効果を維持したままで、皮膚刺激性の低減効果を得ることができる。

50

【 0 0 1 9 】

(A) 成分中の 2 つの化合物と (B) 成分との 3 種の化合物からなる組成物とする場合、あるいは (A) 成分中の 3 つの化合物と (B) 成分との 4 種の化合物からなる組成物とする場合、(A) 成分における各化合物の配合割合は、厳密に制限されるものではなく、得られる防菌防黴剤の用途等に応じて変えることができるが、一般には、3 つの化合物から適宜の組み合わせによる 2 つまたは 3 つを選び、各々 1 ~ 99 重量部、好ましくは 10 ~ 90 重量部の範囲内の最適な配合量で配合することができる。

この配合量において、上記の防菌防黴効果、皮膚刺激抑制効果を有効に得ることができる。

【 0 0 2 0 】

10

本発明の防菌防黴剤は、その使用目的、用途などにおいて、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、公知の添加剤、例えば、他の殺菌剤、界面活性剤、酸化防止剤、消泡剤、増粘剤、天然物抽出エキスなどを添加してもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の防菌防黴剤と共用することができる他の殺菌剤としては、例えば、上記の 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデシルベンゼンスルホン酸塩、メチルパラベン、エチルパラベン、パラオキシ安息香酸エステル類、グルコン酸クロルヘキシジン、塩化ベンザルコニウムなどの 4 級アンモニウム塩類、フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム、エチルアルコールなどが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

20

また、界面活性剤としては、例えば、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の界面活性剤などが挙げられ、具体的には、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン高級アルコールエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン、などを単独で、または複数を混合して用いることができる。

【 0 0 2 3 】

以上の各成分からなる本発明の防菌防黴剤は、その使用目的に応じて、粉剤、粒剤、液剤など公知の形態で適宜調製すればよい。

30

一般的には、取扱性などの点から液剤として調製することが好ましいが、場合によってはエマルジョンやサスペンションとして製剤することもできる。

液剤として調製するには、有効成分を溶媒に溶解し、適宜攪拌混合すればよい。

【 0 0 2 4 】

このような溶媒としては、上記有効成分を溶解または分散し得るものであれば、特に制限されることなく、例えば、水、アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール類、酢酸エチル、マレイン酸ジメチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、N - メチルピロリドン、γ - ブチロラクトン、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリセリンのトリアセテートなどが挙げられる。これらの溶剤は単独でもよく、また 2 種以上の混合溶媒でもよい。

40

溶媒の使用量は、特に制限はなく、使用薬剤、採用する剤型、採用する調製方法等に応じて適宜選定すればよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の防菌防黴剤は、対象物に添加することにより優れた微生物防除効果を発揮する

50

。

この対象物は、本発明の防菌防黴剤の特性（ウエット状態下、低濃度で長期間に亘って防菌防黴を維持できることと、皮膚刺激性が低いことなど）から、繊維製品や紙製品、特にウエット状態で市販されるこれらの製品などのように直接人の肌と接触する機会の多い工業製品が好ましいが、これらの他にも、微生物防除が必要とされるものの殆どに適用が可能である。

【0026】

この繊維製品及び紙製品の種類には特に制約はないが、上記のように、本発明の防菌防黴剤は、皮膚刺激性が少ない上、長期間に亘り広範囲な微生物の繁殖を防止することができるため、特に、ウエットティッシュ、ウエットタオル（介護用の布）、トイレタリー用品、掃除用品（具体的には、ウエットタイプのフローリングワイパー、カー用品として市販されているウエットワイパー等）、おしぼり（食事用手拭き等）など広範囲に用いることができる。

10

【0027】

また、ウエット状態の上記製品における水分含有量は、本発明では、特に制限せず、これらの製品における通常の水分含有量で充分であり、例えば、製品本体（ウエット状態にする前の状態で）の重量に対して、50～500重量％程度の範囲内であればよい。

【0028】

上記のような繊維製品や紙製品に本発明の防菌防黴剤を適用するには、本発明の防菌防黴剤を、有機溶剤溶液や水性エマルジョン、サスペンションなどの形態とし、これらの製品に、噴霧、塗布、浸漬等適宜の手法で適用すればよいし、粉剤、錠剤の形態としておき、使用前に適当な溶媒で溶解し噴霧、塗付、浸漬等適宜の手法で適用してもよい。

20

また、ウエット状態の製品にあっては、ウエット状態にするための水剤に、本発明の防菌防黴剤を添加して用いることもできる。

【0029】

本発明の防菌防黴剤を、上記のような殺菌対象（上記のような繊維製品や紙製品など）に添加する際の濃度は、用いられる対象（ウエットティッシュ、ウエットワイパー、食事用手拭き等）にもよるが、一般には、その濃度が有効成分として1～1000ppm、好ましくは50～500ppm程度において、上記した本発明の目的を有効に発揮する。

すなわち、1ppm未満であれば、実用性のある防菌防黴効果を得ることができないばかりか、長期間に亘っての効果の持続性もなく、1000ppmより多くてもこの効果が飽和するのみならず、皮膚への刺激が強くなり過ぎることがある。

30

【発明の効果】

【0030】

本発明の防菌防黴剤によれば、低濃度で、長期間に亘り、細菌だけでなく黴をはじめとした真菌類にも効果的な防菌防黴効果を発揮することができる。

しかも、本発明の防菌防黴剤によれば、極めて安価に調製され得るのみならず、皮膚刺激性が低く、様々な繊維製品や紙製品に適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

40

〔製剤例〕

製剤例の処方を次に示す。なお、製剤例中の部は重量部を意味する。

製剤例 1

N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル	
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド)	1 5 部
N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン	5 部

製剤例 2

N, N' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル

50

- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 2 部
- N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 2 0 部

製剤例 3

- N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 1 5 部
- N - エチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 5 部

製剤例 4

- N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル 10
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 1 . 5 部
- N - エチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 2 0 部

製剤例 5

- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ
- シルベンゼンスルホン酸塩 1 2 部
- N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 1 部

製剤例 6

- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ 20
- シルベンゼンスルホン酸塩 1 部
- N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 2 0 部

製剤例 7

- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ
- シルベンゼンスルホン酸塩 1 5 部
- N - フェニルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 2 部

製剤例 8

- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ 30
- シルベンゼンスルホン酸塩 1 部
- N - フェニルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 1 8 部

製剤例 9

- N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 5 部
- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ
- シルベンゼンスルホン酸塩 3 部
- N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 1 2 部

40

製剤例 1 0

- N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 4 部
- 2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ
- シルベンゼンスルホン酸塩 6 部
- N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン 3 部

製剤例 1 1

- N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル
- 1 - デシルピリジニウム プロマイド) 5 部

50

2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ シルベンゼンスルホン酸塩	5 部
N - メチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン	1 0 部

製剤例 1 2

N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)	5 部
2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ シルベンゼンスルホン酸塩	6 部
N - フェニルベンズイソチアゾリン - 3 - オン	2 部

10

製剤例 1 3

N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)	1 0 部
2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル・ドデ シルベンゼンスルホン酸塩	6 部

製剤例 1 4

N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム アセテート)	1 5 部
N - ブチルベンズイソチアゾリン - 3 - オン	5 部

20

比較製剤例 1

N , N ' - ヘキサメチレンビス (4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウム プロマイド)	2 0 部
---	-------

【実施例 1】

【0032】

(微生物最小発育阻止濃度の測定)

製剤例 1 ~ 1 4、比較製剤例 1 について、所定濃度の薬剤を含有した平板培地を作成し、供試微生物に、アスペギルス ニガー (Aspergillus niger)、ペニシリウム シトリナム (Penicillium citrinum) 及びグリオクラジウム バイレンス (Gliocladium virens) を用い、その供試菌液を塗抹し、 28 ± 2 の恒温器内にて2週間培養した。 30

培養後に発育の見られない濃度を有効とし、微生物最小発育阻止濃度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0033】

【表 1】

	(mg/l)		
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium citrinum</i>	<i>Gliocladium virens</i>
製剤例1	250	250	25
製剤例2	100	150	200
製剤例3	300	300	50
製剤例4	150	200	250
製剤例5	200	10	50
製剤例6	100	100	200
製剤例7	200	5	25
製剤例8	200	100	250
製剤例9	200	25	100
製剤例10	250	25	100
製剤例11	300	25	100
製剤例12	300	50	100
製剤例13	200	25	100
製剤例14	250	250	25
比較製剤例1	600	400	50

10

20

【0034】

表 1 から明らかなように、製剤例 1 ～ 14 の微生物最小発育阻止濃度は、アスペギルス ニガー (*Aspergillus niger*)、ペニシリウム シトリナム (*Penicillium citrinum*) 及びグリオクラジウム バイレンス (*Gliocladium virens*) のいずれの菌に対しても 300 mg / l 以下であり、本発明によれば幅広い微生物に対して効果が得られることがわかる。

30

【0035】

〔応用例〕

製剤例 1 ～ 14、比較製剤例 1 について、ウェットティッシュ用の不織布に薬剤（製剤例の）濃度として 1000 ppm となるように含浸させ試験片とした。

一方、供試菌として、アスペギルス ニガー (*Aspergillus niger*) とペニシリウム シトリナム (*Penicillium citrinum*) とグリオクラジウム バイレンス (*Gliocladium virens*) の混合孢子懸濁液を作成した。

あらかじめ用意した平板寒天培地中央に、上記の試験片を乗せ、上記の混合孢子懸濁液 1 ml をまきかけた。

40

これを 28 ± 2 の恒温器内にて 2 週間培養し、カビの繁殖状況を観察し、試験片の菌を接種した部分に菌系の生育が見られない場合を「0」、試験片の菌系発育部分の面積が全面積の 1 / 3 を超えない場合を「1」、試験片の菌系発育部分の面積が全面積の 1 / 3 を超える場合を「2」として表 2 に示す。

【0036】

【表 2】

	4日目	7日目	10日目	14日目
製剤例1	0	0	0	0
製剤例2	0	0	0	0
製剤例3	0	0	1	1
製剤例4	0	0	1	1
製剤例5	0	0	0	0
製剤例6	0	0	0	0
製剤例7	0	0	0	1
製剤例8	0	0	1	1
製剤例9	0	0	0	0
製剤例10	0	0	0	0
製剤例11	0	0	0	1
製剤例12	0	0	0	1
製剤例13	0	0	0	1
製剤例14	0	0	0	0
比較製剤例1	1	2	2	2

10

20

【0037】

表2から明らかなように、製剤例1, 2, 5, 6, 9, 10, 14については、14日目においても試験片上にカビの生育は見られなかった。

製剤例3, 4, 7, 8, 11, 12, 13については、7日目までは、カビの生育が抑えられていたが、14日目には試験片上にカビの生育が見られ、カビの生育がやや活発になっていることが確認された。

30

これらに対し、比較製剤例1は4日目でカビの生育が見られた。

【0038】

また、上記の製剤例を添加したウエットティッシュを用い、2週間毎日人の肌に5分間接触させる実験を行なったところ、製剤例1, 2, 5, 6, 9, 10, 14については、皮膚に何ら異常は認められなかった。

製剤例3, 4, 7, 8, 11, 12, 13については、2週間目で多少の赤斑が生じたが、試験を終了し接触がなくなった後は何ら異常は認められなかった。

【産業上の利用可能性】

【0039】

40

本発明の防菌防黴剤は、対象物に添加するのみで、長期間に亘り、しかもウエット状態において、広範囲に及ぶ微生物の増殖を防止し、優れた防菌防黴効果を発揮する。

そして、含有される各有効成分の濃度は低く抑えられるので、極めて安価に調製され得る。

しかも、本発明の防菌防黴剤は、皮膚刺激性が低いため、人の肌に直接触れる機会の多い、あるいは人の肌用としての、様々な繊維製品や紙製品、これらをウエット状で市販する製品に、有効に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 千恵子

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町 1 4 番地 2 9 株式会社パーマケム・アジア R & D センター内
F ターム(参考) 4H011 AA02 AA03 BA06 BB09 BB10 BB13

【要約の続き】

式中、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。