

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6405449号
(P6405449)

(45) 発行日 平成30年10月17日 (2018. 10. 17)

(24) 登録日 平成30年9月21日 (2018. 9. 21)

(51) Int. Cl.

F I

AO 1 N 59/00 (2006. 01)
AO 1 P 3/00 (2006. 01)
AO 1 N 59/06 (2006. 01)
AO 1 N 61/00 (2006. 01)
CO 8 L 101/00 (2006. 01)

AO 1 N 59/00 C
 AO 1 P 3/00
 AO 1 N 59/06 Z
 AO 1 N 61/00 D
 CO 8 L 101/00

請求項の数 23 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-506707 (P2017-506707)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月5日 (2015. 8. 5)
 (65) 公表番号 特表2017-525692 (P2017-525692A)
 (43) 公表日 平成29年9月7日 (2017. 9. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/068040
 (87) 国際公開番号 W02016/020428
 (87) 国際公開日 平成28年2月11日 (2016. 2. 11)
 審査請求日 平成29年4月4日 (2017. 4. 4)
 (31) 優先権主張番号 14180249. 6
 (32) 優先日 平成26年8月7日 (2014. 8. 7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505018120
 オムヤ インターナショナル アーゲー
 スイス国、ツエー・ハー 4 6 6 5・オフ
 トリンゲン、バスラーシュトラッセ・4 2
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 ゲイン, パトリック・エイ・シー
 スイス国、4 8 5 2・ロートリスト、シュ
 トゥーデンベーク・8
 (72) 発明者 ブリ, マティアス
 スイス国、4 8 5 2・ロートリスト、メッ
 テリベーク・2 0
 (72) 発明者 ウルワイラー, シモン
 スイス国、3 0 1 2・ベルン、ブリュック
 フェルトシュトラッセ・1 3
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防腐性製品、その製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

防腐性製品を製造する方法であって、

- a) 少なくとも 1 種の無機充填材料を準備するステップ、
 b) 1 種以上のリチウムイオン源を準備するステップ、
 c) 1 種以上のナトリウムイオン源を準備するステップ、
 d) ステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料を、ステップ b) の 1 種以上のリチウムイオン源と、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして 2 0 ~ 6 0 0 0 0 p p m となるような量で組み合わせるステップ、
 e) ステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料を、ステップ c) の 1 種以上のナトリウムイオン源と、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして 2 0 ~ 2 0 0 0 0 p p m となるような量で組み合わせるステップ
 を含み、

方法ステップ d) 及び e) は同時に、又は別々に任意の順序で行われ、防腐性製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比 (N a : L i) は 1 : 1 ~ 1 : 1 0 であり、且つ防腐性製品の含水率は防腐性製品の総重量を基準にして < 1 5 . 0 w t % である、方法。

【請求項 2】

ステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料が、重質天然炭酸カルシウム (G C C) であって、大理石、石灰石、チョーク又はこれらの混合物から選択されるもの、沈降炭酸

カルシウム（PCC）、改質炭酸カルシウム（MCC）、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土、タルク、硫酸カルシウム、石英、アタパルジャイト、モンモリロナイト、ケイ藻土、微粉シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸塩、軽石、セピオライト、ドロマイト、雲母、二酸化チタン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ステップd)において、少なくとも1種の無機充填材料を、1種以上のリチウムイオン源と、防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～30000ppmとなるような量で組み合わせる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

ステップe)において、少なくとも1種の無機充填材料を、1種以上のナトリウムイオン源と、防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～10000ppmとなるような量で組み合わせる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】

方法ステップd)及びe)を同時に行う、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項6】

方法ステップd)及びe)を、少なくとも1種の無機充填材料が1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源からなるブレンドと組み合わせられるように行う、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項7】

方法が、更に、

i) ステップd)及びe)の実施中及び／又はステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎すること、及び／又は

ii) ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を、水及び／又は少なくとも1種の分散剤と接触させること、又は

iii) ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物と接触させ、得られた組成物を、それを防腐性ポリマー製品に転化する条件に付すこと

の、ステップf)を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項8】

ステップd)及び／又はe)の後の少なくとも1種の無機充填材料が、乾式レーザー回折法に従って測定して0.5～25.0 μm の体積中央直径 d_{50} 値を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項9】

1種以上のリチウムイオン源を1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせることにより生成する防腐効果のほかに、更なる殺生物剤を防腐性製品中に使用しない、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項10】

防腐性製品が、非水性スラリー、塗料若しくはコーティング製剤、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤、フィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、プラスチック製品、又は水性及び／若しくは有機流体のための吸着剤である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項11】

防腐性製品が、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種のカビの株及び／又は少なくとも1種の酵母の株に対して防腐効果を有する、請求項1又は2に記載の方法。

。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

少なくとも 1 種の細菌の株が、エシェリヒア属の種、スタフィロコッカス属の種、テルムス属の種、プロピオニバクテリウム属の種、ロドコッカス属の種、パンニノバクター属の種、カウロバクター属の種、ブレブンディモナス属の種、アスチッカカウリス属の種、スフィンゴモナス属の種、リゾビウム属の種、エンシフェル属の種、ブラディリゾビウム属の種、テピジモナス属の種、テピジセラ属の種、アクアバクテリウム属の種、ペロモナス属の種、アルカリゲネス属の種、アクロモバクター属の種、ラルストニア属の種、リンノバクター属の種、マシリア属の種、ヒドロゲノファガ属の種、アシドボラクス属の種、クルビバクター属の種、デルフチア属の種、ロドフェラックス属の種、アリシェワネラ属の種、ステノトロフォモナス属の種、ドクドネラ属の種、メチロシヌス属の種、ヒフォミクロビウム属の種、メチロスルホモナス属の種、メチロバクテリア属の種、シュードモナス属の種、エンテロコッカス属の種、ミロイデス属の種、ブルコールデリア属の種、アルカリゲネス属の種及びこれらの混合物からなる群から選択され、及び／又は少なくとも 1 種のカビが、アクレモニウム属の種、アルテルナリア属の種、アスペルギルス属の種、クラドスポリウム属の種、フザリウム属の種、ムコル属の種、ペニシリウム属の種、リゾプス属の種、スタキボトリス属の種、トリコデルマ属の種、デマチアセアエ属の種、ポーマ属の種、ユーロチウム属の種、スコプュラリオブシス属の種、アウレオバシジウム属の種、モニリア属の種、ボツリチス属の種、ステムフィリウム属の種、カエトミウム属の種、ミセリア属の種、ニューロスボラ属の種、ウロクラジウム属の種、パエシロミセス属の種、ウォレミア属の種、クルブラリア属の種、及びこれらの混合物を含む群から選択される、及び／又は少なくとも 1 種の酵母の株が、サッカロミセス亜門、タフリナ菌亜門、シゾサッカロミセス綱、担子菌門、ハラタケ亜門、シロキクラゲ綱、サビキン亜門、ミクロボトリウム菌綱、カンジダ・アルビカンズ、カンジダ・トロピカリス、カンジダ・ステラトイデア、カンジダ・グラブラータ、カンジダ・クルセイ、カンジダ・ギリエルモンジイ、カンジダ・ビスワナチイ、レアカンジダ及びこれらの混合物のようなカンジダ属の種、ヤロウィア・リポリティカのようなヤロウィア属の種、クリプトコッカス・ガッティ及びクリプトコッカス・ネオフォルマンズのようなクリプトコッカス属の種、チゴサッカロミセス属の種、ロドトルラ・ムチラギノーザのようなロドトルラ属の種、及びこれらの混合物を含む群から選択される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

少なくとも 1 種の細菌株が、大腸菌、黄色ブドウ球菌、シュードモナス・プチダ、シュードモナス・メンドシナ、シュードモナス・オレオボランス、シュードモナス・フルオレッセンス、シュードモナス・アルカリゲネス、シュードモナス・シュードアルカリゲネス、シュードモナス・エントモフィラ、シュードモナス・シリंगाエ、メチロバクテリウム・エキストロクエンズ、メチロバクテリウム・ラジオトレランツ、メチロバクテリウム・ジクロロメタニウム、メチロバクテリウム・オルガノフィル、ハイフォミクロビウム・ザバルヂニ、エンテロコッカス・フェカリス、ミロイデス・オドラツス、緑膿菌、シュードモナス・オリジハビタンス、ブルクホルデリア・セパシア、アルカリゲネス・フェカリス及びスフィンゴモナス・パウシモビリス並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

防腐性製品が、塗料若しくはコーティング製剤、非水性スラリー、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤、フィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、プラスチック製品又は水性及び／若しくは有機流体のための吸着剤である、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

防腐性無機粉末組成物であって、

a) 請求項 2 に定義されている少なくとも 1 種の無機充填材料、

b) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして 20 ～ 20000 ppm の 1 種以上のナトリウムイオン源、及び

10

20

30

40

50

c) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源を含み、

防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)が1：1～1：10であり、防腐性無機粉末組成物の含水率が防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして<15.0wt%である、防腐性無機粉末組成物。

【請求項16】

防腐性無機粉末組成物の含水率が、防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして≤5.0wt%である、請求項15に記載の防腐性無機粉末組成物。

【請求項17】

防腐性無機粉末組成物が疎水性の表面特性を有する、請求項15又は16に記載の防腐性無機粉末組成物。

【請求項18】

防腐性ポリマー製品であって、

a) 熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物、

b) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～20000ppmの1種以上のナトリウムイオン源、

c) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源、並びに

d) 場合により、請求項2に定義されている少なくとも1種の無機充填材料を含み、

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)が1：1～1：10であり、防腐性ポリマー製品の含水率が防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして≤1.0wt%である、防腐性ポリマー製品。

【請求項19】

少なくとも1種の有機ポリマー樹脂が、ハロゲン化ポリマー樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、バイオポリマー、コポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリラクチド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、合成ゴム、天然ゴム及びこれらの混合物を含む群から選択される、請求項18に記載の防腐性ポリマー製品。

【請求項20】

少なくとも1種の無機充填材料がナトリウムイオン及び／又はリチウムイオン源のための担体である、請求項18又は19に記載の防腐性ポリマー製品。

【請求項21】

1種以上のナトリウムイオン源及び／又はリチウムイオンが、対応する炭酸塩である、請求項18～20のいずれか一項に記載の防腐性ポリマー製品又は請求項15～17のいずれか一項に記載の防腐性無機粉末組成物。

【請求項22】

1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の、微生物汚染に対して有効な防腐性製品の製造のための使用であって、防腐性製品が、

a) 防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び

b) 防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含む、使用。

【請求項23】

更なる殺生物剤を使用しない、請求項22に記載の使用。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防腐性製品を製造する方法、その方法により得ることができる防腐性製品、防腐性無機粉末組成物、防腐性ポリマー製品、並びに1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の、微生物汚染に対して有効な防腐性製品の製造のための使用に関する。

【背景技術】

【0002】

実践的には無機充填材料、殊に炭酸カルシウムを含有する充填材料は、他の用途の中でも紙、塗料、ゴム、吸着助剤、化粧品、コーティング及びプラスチックを製造する方法で広く使用されている。上述の製品は、水又は尿、汗、唾液、血液等のような動物又は人間に由来する水性液体のような水性の液体と接触したときに、真菌、酵母、原虫及び／又は好気性及び嫌気性細菌のような微生物による汚染に曝されることが多い。従って、かかる製品の製造者は通常それらを消毒し保存するために対策を講じている。例えば、欧州特許出願公開第1139741号は、溶液の形態の殺微生物剤及び部分的に中和された形態のフェノールの誘導体を含有する鉱物、充填剤及び／又は顔料の水性の懸濁液又は分散液を記載している。国際公開第01/85659号は、鉱物スラリーを保存するのに使用し得る1種以上のフェノラート及び少なくとも1種の結晶化抑制剤を含有する水性製剤について述べている。米国特許第5,496,398号は、低温加熱及び低下したレベルの殺微生物剤の組合せによりカオリン粘土スラリー中の微生物を低減させる方法に関する。国際公開第02/052941号は、少なくとも1種の金属酸化物及び少なくとも1種の金属塩を含む塗料、コーティング、プラスター及びプラスチック中に混入するための殺生物剤組成物について記載している。米国特許第4,655,815号は、ホルムアルデヒドドナーを含む抗菌性組成物について述べている。国際公開第2004/040979号は、1,2-ベンゾイソチアゾリノン(BIT)及びベンジルヘミホルマル(BHF)を含有する相乗性の抗菌性混合物に関する。対応する混合物は、例えば顔料のスラリーに使用される。国際公開第2007/025917号は、ナノ粒子状の銀並びに銀塩、ナノ粒子状酸化亜鉛、キトサン及びキトサン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の追加の構成成分を含有する組成物に関する。米国特許出願公開第2002/0022012号は、カチオン性のデンドリマー殺生物剤-銀ナノコンポジット及びその殺生物剤としての使用方法に言及している。国際公開第2007/026004号は、少なくとも2種の殺生物剤成分の組合せを含む殺生物剤組成物に関し、第1の成分は1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン及び／又はN-メチル-1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン及び／又はN-メチル-1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンの形態で具体化され、他の成分は銀成分の形態で、例えば有機若しくは無機の銀塩、コロイド状、粒子銀又は酸化銀の形態で具体化される。また、米国特許出願公開第2001/0009682号は、グルタルアルデヒドのようなアルデヒド、グリコール及びリチウム系緩衝剤を含有し得る改良された殺生物活性を有する殺菌剤濃縮物に関する。国際公開第2006/079911号は、懸濁液のOH⁻イオン濃度を増大させることによって微生物に対して保護する方法を記載している。米国特許出願公開第2006/0111410号は、微生物による攻撃から工業材料及び製品を保護するための、1,2-ベンゾイソチアゾリノン(BIT)及びテトラメチロールアセチレン二尿素(TMAD)を含む混合物について述べている。米国特許第4,663,359号は、多孔性の熱可塑性樹脂粉末及び組成物の重量を基準として1~80wt%の殺菌剤の乾燥ブレンド混合物を含む組成物に言及している。好ましい殺菌剤は、10,10'-オキシビスフェノキシアルシン、N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、N-(2-メチルナフチル)マレイミド、及びN-(トリクロロメチルチオ)フタルイミドである。米国特許第5,059,629号は、アルファオレフィン及びアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸からなる水不

10

20

30

40

50

溶性の熱可塑性コポリマーが取り込まれている発泡体を含む殺生物性の泡状製品に言及しており、前記コポリマーはこのコポリマーにイオン結合した少なくとも１種の殺生物剤を有する。米国特許第４，０８６，２９７号は、固体の熱可塑性樹脂及び１～８０重量％の水に不溶性の少なくとも１種の殺菌剤の均質な混合物を含む固体の組成物に言及している。適切な殺菌剤には、１０、１０'-オキシビスフェノキシアルシン、N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン及びN-(トリクロロメチルチオ)フタリイミドがあり、樹脂中に分散及び／又は可溶化されている。米国特許第５，４８２，９８９号は、微生物学的な増殖、攻撃、又は分解からプラスチック材料を保護するためのピロハウ酸カルシウムの使用に関する。国際公開第２００９／１２４８７１号は、例えば炭酸カルシウムスラリーのような水性の調製物を細菌に対して安定化する方法及びかかる水性調製物の殺生物性処理に使用することができる組成物に言及している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】欧州特許出願公開第１１３９７４１号明細書

【特許文献２】国際公開第２００１／８５６５９号

【特許文献３】米国特許第５，４９６，３９８号明細書

【特許文献４】国際公開第２００２／０５２９４１号

【特許文献５】米国特許第４，６５５，８１５号明細書

20

【特許文献６】国際公開第２００４／０４０９７９号

【特許文献７】国際公開第２００７／０２５９１７号

【特許文献８】米国特許出願公開第２００２／００２２０１２号明細書

【特許文献９】国際公開第２００７／０２６００４号

【特許文献１０】米国特許出願公開第２００１／０００９６８２号明細書

【特許文献１１】国際公開第２００６／０７９９１１号

【特許文献１２】米国特許出願公開第２００６／０１１１４１０号明細書

【特許文献１３】米国特許第４，６６３，３５９号明細書

【特許文献１４】米国特許第５，０５９，６２９号明細書

【特許文献１５】米国特許第４，０８６，２９７号明細書

30

【特許文献１６】米国特許第５，４８２，９８９号明細書

【特許文献１７】国際公開第２００９／１２４８７１号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、殺生物剤の使用は、殊に環境又はヒト及び動物に対して潜在的に有害な影響を有する殺生物剤の使用に関して連続的に増大する制限を受ける。多くの殺生物剤は強力な感作又は免疫刺激の可能性を有しており、そのため産業界はある種の殺生物剤を使用することを止めるか、又はその使用量を低減せざるを得ない。また、防腐性化合物は、通例、例えば１００℃を超える上昇した温度における防腐性化合物の存在下での無機顔料の乾式粉碎のような顔料用途において、及び／又は、例えばフィルム、繊維、容器などの製造に通例使用される１００℃を超え２７０℃までの温度での熔融押出によるポリマー製品の製造のようなポリマー用途において限定された熱安定性を有する。

40

【０００５】

従って、当技術分野では、低下したヒト又は動物の健康又は環境問題を引き起こす物質を使用することなく、十分な保存特性、容易な取扱い性、例えば粉末形態、１００℃を超える温度での熱安定性を有する新しい防腐性製品及び防腐性製品を提供するための適切な方法に対する絶え間のないニーズがある。

【０００６】

従って、本発明の目的は、十分な保存特性を有する防腐性製品を製造する方法を提供す

50

ることである。特に、本発明の目的は、水又は尿、汗、血液、唾液などのような動物及びヒトの体液のような微生物で汚染された水性及び／又は有機の液体と接触したときに十分な保存特性を有する防腐性製品を製造する方法を提供することである。本発明の更なる目的は、塗料及びコーティング製剤、非水性スラリー、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性の壁用石膏製剤など、並びにフィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、コーティング、吸着剤、プラスチック製品などのような乾燥製品のような、その製造又は使用中に水及び／又は有機溶媒と接触する製品を保存する方法を提供することである。本発明の別の目的は、環境に対する潜在的に有害な影響又は人間及び動物に対する感作又は免疫刺激の可能性を有する物質を使用することなく防腐性製品を製造する方法を提供することである。もう1つ別の目的は、熱又はUV光に対して、殆どの通例使用される有機の殺生物剤より高い安定性を提供する防腐性製品を製造する方法を提供することである。別の目的は、水又は尿、汗、血液、唾液などのような動物及びヒトの体液のような微生物に汚染された水性及び／又は有機の液体と接触したときに十分な保存特性を有する防腐性製品を提供することである。本発明のもう1つ別の目的は、環境に対する潜在的に有害な影響又は人間及び動物に対する感作又は免疫刺激の可能性を有する物質を使用することのない防腐性製品を提供することである。更なる目的は、熱又はUV光に対して、殆どの通例使用される有機の殺生物剤より高い安定性を提供する防腐性製品を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明の上記及びその他の目的は、本明細書中に記載され、特許請求の範囲に定義されている、方法、防腐性製品、防腐性無機粉末組成物、防腐性ポリマー製品及び微生物汚染に対して有効な防腐性製品の製造のための1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の使用によって解決することができる。

【0008】

本出願の1つの側面によって、防腐性製品を製造する方法が提供される。この方法は次のステップを含む：

- a) 少なくとも1種の無機充填材料を準備するステップ、
- b) 1種以上のリチウムイオン源を準備するステップ、
- c) 1種以上のナトリウムイオン源を準備するステップ、
- d) 最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppmとなるような量で、ステップa)の少なくとも1種の無機充填材料をステップb)の1種以上のリチウムイオン源と組み合わせるステップ、
- e) 最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppmとなるような量で、ステップa)の少なくとも1種の無機充填材料をステップc)の1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせるステップ。ここで、方法ステップd)及びe)は同時に、又は別々に任意の順序で実施され、防腐性製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na:Li)は1:1～1:10であり、且つ防腐性製品の含水率は防腐性製品の総重量を基準にして<15.0wt%である。

30

【0009】

40

欧州特許出願公開第2374353号は、鋳物材料の水性調製物を保存する方法に言及している。1種以上のリチウムイオン源並びに1種以上のナトリウム及び／又はカリウム及び／又はマグネシウムイオン源を少なくとも1種の鋳物材料の水性調製物に添加することが記載されている。

【0010】

実際、1種以上のリチウムイオン源と1種以上のナトリウムイオン源とを、好ましくは乾燥材料として組み合わせることができ、この混合物は乾燥製品と同様に多種多様な液体中で実現し、こうして防腐特性を提供することができることは本発明の顕著な利点である。また、驚くべきことに、1種以上のリチウムイオン源を特定のモル比で1種以上のナトリウムイオン源と共に含む混合物が湿気と接触したときに防腐特性を有することが見出さ

50

れた。

【0011】

本発明に従って、1種以上のナトリウムイオン源のナトリウムイオンと組み合わせた1種以上のリチウムイオン源のリチウムイオンは抗菌活性又は防腐効果を有する物質とみなすことができる。従って、以後抗菌活性又は防腐効果を有する物質に言及するとき、1種以上のナトリウムイオン源のナトリウムイオンと特定のモル比で組み合わせた1種以上のリチウムイオン源のリチウムイオンを意味する。

【0012】

本発明の意味において、「防腐性製品」又は「抗菌活性」を有する製品、「防腐効果」又は「微生物汚染に対して有効な」とは、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株に対して有効な製品をいう。用語「有効な」とは、防腐性製品中又は防腐性製品の表面上の少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の総数を減少させ、及び／又は増殖又は蓄積を防止若しくは低減させる防腐性製品の能力をいう。

10

【0013】

本発明によると、「総数を減少させる」という表現は、抗菌活性をもたない製品又は製品表面上と比較して、抗菌活性を有する防腐性製品中又は防腐性製品の表面上で、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の総数における減少が観察されることを意味する。少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の総数は、当業者に公知の標準的な微生物学的技術を用いて測定することができ、例えば、実施例の欄に記載されるようにトリプチックソイ寒天(TSA)上へのプレートアウトによって測定することができる。

20

【0014】

本発明によると、「増殖又は蓄積を防止又は低減させる」という表現は、防腐性製品中又は防腐性製品の表面上で、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の有意な増殖又は蓄積が観察されないことを意味する。少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の「有意な増殖又は蓄積」は、その差、即ち少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又は少なくとも1種のカビの株の増殖が、本明細書中実施例の欄に記載される細菌数法に従って、一週間以内に試験し、トリプチックソイ寒天(TSA)上のプレートアウトによりプレートを30℃でインキュベートし、48時間後に評価することで測定する測定技術に伴う誤差を超えた場合に観察される。

30

【0015】

本発明によると、液体製剤中のリチウム及びナトリウムイオン含量は、膜ろ過(細孔径0.2ミクロン)及び／又は加圧ろ過により製剤中の固体をろ過し、イオンクロマトグラフィー及び／又は誘導結合プラズマ原子発光分光分析(ICP-OES)によりろ液中のリチウムイオン含量を測定することによって評価することができる。乾燥製品中のリチウム及びナトリウムの含量は、酸性分解による乾燥製品の可溶化及びICP-OESによるイオンの定量化によって測定することができる。

40

【0016】

本明細書及び特許請求の範囲で用語「含む」が使用されている場合、他の要素が排除されることはない。本発明の目的からみて、用語「からなる」は用語「含む」の好ましい実施形態であると考えられる。以後ある群が少なくとも幾つかの数の実施形態を含むと定義されている場合、これはまた好ましくはこれらの実施形態のみからなる群も開示しているものと理解されたい。

【0017】

単数形態に対して不定冠詞又は定冠詞、例えば「a」、「an」又は「the」が使用されている場合、これは特に断らない限りそのものの複数の場合も包含している。

【0018】

50

「得ることができる」又は「定義することができる」及び「得られた」又は「定義された」のような用語は互換的に使用されている。例えば、前後関係から明らかに別の意味が示されない限り、用語「得られた」は、例えばある実施形態が、例えば用語「得られた」に続いて記載されている一連のステップによって得られなければならないことを示す意味ではないが、かかる限定された理解は常に好ましい実施形態として用語「得られた」又は「定義された」に包含されることを意味している。

【0019】

また、本発明は、別の側面において、本方法により得ることができる防腐性製品、好ましくは塗料若しくはコーティング製剤、非水性スラリー、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤、フィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、プラスチック製品又は水性及び／若しくは有機流体のための吸着剤に関する。

10

【0020】

本発明の更なる側面によると、防腐性無機粉末組成物が提供される。防腐性無機粉末組成物は、

- a) 本明細書中に定義されている少なくとも1種の無機充填材料、
 - b) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～20000 ppmの1種以上のナトリウムイオン源、及び
 - c) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～60000 ppmの1種以上のリチウムイオン源
- を含んでおり、

20

防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na:Li)は1:1～1:10であり、防腐性無機粉末組成物の含水率は防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして<15.0 wt %である。

【0021】

本防腐性無機粉末組成物の1つの実施形態によると、防腐性無機粉末組成物の含水率は、防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして、 $\leq 5.0 \text{ wt } \%$ 、好ましくは $\leq 1.0 \text{ wt } \%$ 、より好ましくは $\leq 0.2 \text{ wt } \%$ 、最も好ましくは0.03～0.15 wt %である。

【0022】

本防腐性無機粉末組成物の別の実施形態によると、防腐性無機粉末組成物は疎水性の表面特性を有する。

30

【0023】

本発明のもう1つ別の側面によると、防腐性ポリマー製品が提供される。防腐性ポリマー製品は、

a) 熱可塑性プラスチック（以下、「サーモプラスト」ともいう。）、熱硬化性プラスチック（以下、「デュロプラスト」ともいう。）、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物、

b) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～20000 ppmの1種以上のナトリウムイオン源、

c) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～60000 ppmの1種以上のリチウムイオン源、並びに

40

d) 場合により、本明細書中に定義されている少なくとも1種の無機充填材料を含んでおり、

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na:Li)は1:1～1:10であり、防腐性ポリマー製品の含水率は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして $\leq 1.0 \text{ wt } \%$ である。

【0024】

本防腐性ポリマー製品の1つの実施形態によると、少なくとも1種の有機ポリマー樹脂は、ハロゲン化ポリマー樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、バイオポリマー

50

、コポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリラクチド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、合成ゴム、天然ゴム及びこれらの混合物を含む群から選択される。

【0025】

本防腐性ポリマー製品のもう1つ別の実施形態によると、少なくとも1種の無機充填材料はナトリウムイオン及び／又はリチウムイオン源、に対する担体である。

【0026】

本防腐性ポリマー製品及び／又は防腐性無機粉末組成物のなおもう1つ別の実施形態によると、1種以上のナトリウムイオン源及び／又はリチウムイオンは、対応する炭酸塩である。

【0027】

本発明の更に別の側面によると、1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の、微生物汚染に対して有効な防腐性製品の製造のための使用が提供される。防腐性製品は、

a) 防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び

b) 防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含んでいる。

【0028】

本使用の1つの実施形態によると、更なる殺生物剤は使用しない。

【0029】

本方法の1つの実施形態によると、ステップa)の少なくとも1種の無機充填材料は、重質天然炭酸カルシウム(GCC)、沈降炭酸カルシウム(PCC)、改質炭酸カルシウム(MCC)、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土、タルク、硫酸カルシウム、石英、アタパルジャイト、モンモリロナイト、ケイ藻土、微粉シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸塩、軽石、セピオライト、ドロマイト、雲母、二酸化チタン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、より好ましくは大理石、石灰石、チョーク又はこれらの混合物のような重質天然炭酸カルシウム(GCC)、改質炭酸カルシウム(MCC)、沈降炭酸カルシウム(PCC)、ドロマイト、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0030】

本方法のもう1つ別の実施形態によると、少なくとも1種の無機充填材料が、ステップd)において、防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～30000ppmとなるような量で1種以上のリチウムイオン源と組み合わせられる。

【0031】

本方法のなおもう1つ別の実施形態によると、少なくとも1種の無機充填材料が、ステップe)において、防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～10000ppmとなるような量で1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせられる。

【0032】

本方法の1つの実施形態によると、方法ステップd)及びe)は同時に行われ、好ましくは方法ステップd)及びe)は少なくとも1種の無機充填材料が1種以上のリチウムイオン源と1種以上のナトリウムイオン源からなるブレンドと組み合わせられるように行われる。

【0033】

本方法の別の実施形態によると、この方法は更に、i)ステップd)及びe)の実施中及び／又はステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎すること、及び／又はii)ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、

10

20

30

40

50

1 種以上のリチウムイオン源及び 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物を、水及び／又は少なくとも 1 種の分散剤と接触させること、又は i i i) ステップ d) 及び e) の後に得られた少なくとも 1 種の無機充填材料、1 種以上のリチウムイオン源及び 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物を、サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物と接触させ、得られた組成物を防腐性ポリマー製品に転化させる条件に付すことの、ステップ f) を含む。

【0034】

本方法のなおもう 1 つ別の実施形態によると、ステップ d) 及び／又は e) の後の少なくとも 1 種の無機充填材料は、乾式レーザー回折法に従って測定して 0.5 ~ 25.0 μ m、好ましくは 0.7 ~ 5.0 μ m、より好ましくは 1.0 ~ 4.0 μ m、最も好ましくは 1.5 ~ 3.5 μ m の体積中央直径 d_{50} 値を有する。

10

【0035】

本方法の 1 つの実施形態によると、1 種以上のリチウムイオン源を 1 種以上のナトリウムイオン源と組み合わせることによって生成する防腐効果のほかに更なる殺生物剤を防腐性製品中に使用しない。

【0036】

本方法の別の実施形態によると、本防腐性製品は非水性のスラリー、塗料若しくはコーティング製剤、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤、フィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、プラスチック製品又は水性及び／若しくは有機の流体のための吸着剤である。

20

【0037】

本方法のなおもう 1 つ別の実施形態によると、防腐性製品は少なくとも 1 種の細菌の株及び／又は少なくとも 1 種のカビの株及び／又は少なくとも 1 種の酵母の株に対して防腐効果を有し、好ましくは少なくとも 1 種の細菌の株はエシェリヒア属の種 (*Escherichia* sp.)、スタフィロコッカス属の種 (*Staphylococcus* sp.)、テルムス属の種 (*Thermus* sp.)、プロピオニバクテリウム属の種 (*Propionibacterium* sp.)、ロドコッカス属の種 (*Rhodococcus* sp.)、パンニノバクター属の種 (*Panninobacter* sp.)、カウロバクター属の種 (*Caulobacter* sp.)、ブレブンディモナス属の種 (*Brevundimonas* sp.)、アスチッカカウリス属の種 (*Asticcacaulis* sp.)、スフィンゴモナス属の種 (*Sphingomonas* sp.)、リゾビウム属の種 (*Rhizobium* sp.)、エンシフェル属の種 (*Ensifer* sp.)、ブラディリゾビウム属の種 (*Bradyrhizobium* sp.)、テピジモナス属の種 (*Tepidimonas* sp.)、テピジセラ属の種 (*Tepidicella* sp.)、アクアバクテリウム属の種 (*Aquabacterium* sp.)、ペロモナス属の種 (*Pelomonas* sp.)、アルカリゲネス属の種 (*Alcaligenis* sp.)、アクロモバクター属の種 (*Achromobacter* sp.)、ラルストニア属の種 (*Ralstonia* sp.)、リンノバクター属の種 (*Limnobacter* sp.)、マシリア属の種 (*Massilia* sp.)、ヒドロゲノファガ属の種 (*Hydrogenophaga* sp.)、アシドボラクス属の種 (*Acidovorax* sp.)、クルビバクター属の種 (*Curvibacter* sp.)、デルフチア属の種 (*Delftia* sp.)、ロドフェラックス属の種 (*Rhodoferax* sp.)、アリシェワネラ属の種 (*Alishevanelia* sp.)、ステノトロフォモナス属の種 (*Stenotrophomonas* sp.)、ドクドネラ属の種 (*Dokdonella* sp.)、メチロシヌス属の種 (*Methylosinus* sp.)、ヒフォミクロビウム属の種 (*Hyphomicrobium* sp.)、メチロスルホモナス属の種 (*Methylosulfomonas* sp.)、メチロバクテリア属の種 (*Methylobacteria* sp.)、シュードモナス属の種 (*Pseudomonas* sp.)、エンテロコッカス

30

40

50

属の種 (*Enterococcus* sp.)、ミロイデス属の種 (*Myroides* sp.)、ブルコールデリア属の種 (*Burkholderia* sp.)、アルカリゲネス属の種 (*Alcaligenes* sp.) 及びこれらの混合物からなる群から選択され、及び／又は、少なくとも1種のカビの株はアクレモニウム属の種 (*Acremonium* sp.)、アルテルナリア属の種 (*Alternaria* sp.)、アスペルギルス属の種 (*Aspergillus* sp.)、クラドスポリウム属の種 (*Cladosporium* sp.)、フザリウム属の種 (*Fusarium* sp.)、ムコル属の種 (*Mucor* sp.)、ペニシリウム属の種 (*Penicillium* sp.)、リゾプス属の種 (*Rhizopus* sp.)、スタキボトリス属の種 (*Stachybotrys* sp.)、トリコデルマ属の種 (*Trichoderma* sp.)、デマチアセアエ属の種 (*Dematiaceae* sp.)、ポーマ属の種 (*Phoma* sp.)、ユーロチウム属の種 (*Eurotium* sp.)、スコプュラリオプシス属の種 (*Scopulariopsis* sp.)、アウレオバシジウム属の種 (*Aureobasidium* sp.)、モニリア属の種 (*Monilia* sp.)、ボツリチス属の種 (*Botrytis* sp.)、ステムフィリウム属の種 (*Stemphylium* sp.)、カエトミウム属の種 (*Chaetomium* sp.)、ミセリア属の種 (*Mycelia* sp.)、ニューロスボラ属の種 (*Neurospora* sp.)、ウロクラジウム属の種 (*Ulocladium* sp.)、パエシロミセス属の種 (*Paecilomyces* sp.)、ウォレミア属の種 (*Wallemia* sp.)、クルブラリア属の種 (*Curvularia* sp.) 及びこれらの混合物を含む群から選択され、及び／又は、少なくとも1種の酵母の株はサッカロミセス亜門 (*Saccharomycotina*)、タフリナ菌亜門 (*Taphrinomycotina*)、シゾサッカロミセス綱 (*Schizosaccharomycetes*)、担子菌門 (*Basidiomycota*)、ハラタケ亜門 (*Agaricomycotina*)、シロキクラゲ綱 (*Tremellomycetes*)、サビキン亜門 (*Pucciniomycotina*)、ミクロボトリウム菌綱 (*Microbotryomycetes*)、カンジダ属の種 (*Candida* sp.)、例えばカンジダ・アルビカンス (*Candida albicans*)、カンジダ・トロピカリス (*Candida tropicalis*)、カンジダ・ステラトイデア (*Candida stellatoidea*)、カンジダ・グラブラータ (*Candida glabrata*)、カンジダ・クルセイ (*Candida krusei*)、カンジダ・ギリエルモンジイ (*Candida guilliermondii*)、カンジダ・ビスワナチイ (*Candida viswanathii*)、レアカンジダ (*Candida lusitaniae*) 及びこれらの混合物、ヤロウィア属の種 (*Yarrowia* sp.)、例えばヤロウィア・リポリティカ (*Yarrowia lipolytica*)、クリプトコッカス属の種 (*Cryptococcus* sp.)、例えばクリプトコッカス・ガッティ (*Cryptococcus gattii*) 及びクリプトコッカス・ネオフォルマンス (*Cryptococcus neoformans*)、チゴサッカロミセス属の種 (*Zygosaccharomyces* sp.)、ロドトルラ属の種 (*Rhodotorula* sp.)、例えばロドトルラ・ムチラギノーザ (*Rhodotorula mucilaginosa*)、及びこれらの混合物を含む群から選択され、より好ましくは少なくとも1種の細菌の株は大腸菌 (*Escherichia coli*)、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、シュードモナス・プチダ (*Pseudomonas putida*)、シュードモナス・メンドシナ (*Pseudomonas mendocina*)、シュードモナス・オレオボランス (*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス・フルオレッセンス (*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス・アルカリゲネス (*Pseudomonas alcaligenes*)、シュードモナス・シュードアルカリゲネス (*Pseudomonas pseudoalcaligenes*)、シュードモナス・エントモフィラ (*Pseudomonas entomophila*)、シュードモナス・シリंगाエ (*Pseudomon*

10

20

30

40

50

as syringae)、メチロバクテリウム・エキストロクエンス (*Methylobacterium extorquens*)、メチロバクテリウム・ラジオトレランツ (*Methylobacterium radiotolerans*)、メチロバクテリウム・ジクロロメタニクム (*Methylobacterium dichloromethanicum*)、メチロバクテリウム・オルガノフィル (*Methylobacterium organophilum*)、ハイフォミクロビウム・ザバルヂニ (*Hyphomicrobium zavarzini*)、エンテロコッカス・フェカリス (*Enterococcus faecalis*)、ミロイデス・オドラツス (*Myroides odoratus*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、シェードモナス・オリジハビタンス (*Pseudomonas orizyhabitan* 10
s)、ブルクホルデリア・セパシア (*Burkholderia cepacia*)、アルカリゲネス・フェカリス (*Alcaligenes faecalis*) 及びスフィンゴモナス・パウシモビリス (*Sphingomonas paucimobilis*) 並びにこれらの混合物からなる群から選択される。

【0038】

上に述べたように、防腐性製品を製造するための本発明の方法はステップ a)、b)、c)、d) 及び e) を含む。以下、本発明、殊に防腐性製品を製造するための本発明の方法の上記ステップの更なる詳細に言及する。当業者には理解されるように、本明細書に記載されている多くの実施形態は組み合わせたり、又は一緒に適用したりすることができる。 20

【0039】

〈ステップ a) の特徴付け：少なくとも 1 種の乾燥無機充填材料の準備〉

本発明の方法のステップ a) によると、少なくとも 1 種の無機充填材料を準備する。

【0040】

本発明の意味で用語「少なくとも 1 種の」無機充填材料は、その無機充填材料が 1 種以上の無機充填材料を含む、好ましくは 1 種以上からなることを意味する。

【0041】

本発明の 1 つの実施形態において、少なくとも 1 種の無機充填材料は、好ましくは無機充填材料からなる。或いは、少なくとも 1 種の無機充填材料は、好ましくは 2 種以上の無機充填材料からなる。例えば、少なくとも 1 種の無機充填材料は 2 種又は 3 種の無機充填 30
材料を含み、好ましくは 2 種又は 3 種からなる。好ましくは、少なくとも 1 種の無機充填材料は 1 種の無機充填材料を含み、好ましくは 1 種からなる。

【0042】

本発明の 1 つの実施形態において、少なくとも 1 種の無機充填材料は、重質天然炭酸カルシウム (GCC)、沈降炭酸カルシウム (PCC)、改質炭酸カルシウム (MCC)、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土、タルク、硫酸カルシウム、石英、アタパルジャイト、モンモリロナイト、ケイ藻土、微粉シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸塩、軽石、セピオライト、ドロマイト、雲母、二酸化チタン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0043】

例えば、少なくとも 1 種の無機充填材料は、大理石、石灰石、チョーク又はこれらの混合物のような重質天然炭酸カルシウム (GCC)、改質炭酸カルシウム (MCC)、沈降炭酸カルシウム (PCC)、ドロマイト、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土及びこれらの混合物からなる群から選択される。 40

【0044】

好ましくは、少なくとも 1 種の無機充填材料は、大理石、石灰石、チョーク又はこれらの混合物のような重質天然炭酸カルシウム (GCC)、及び／又は沈降炭酸カルシウム (PCC) を含み、より好ましくはからなる。

【0045】

本発明の意味で「重質炭酸カルシウム」(GCC) は、石灰石、大理石又はチョークの 50

ような天然源から得られ、湿式及び／又は乾式の、例えばサイクロン又は分級器による粉碎、スクリーニング及び／又は細分化のような処理によって処理された炭酸カルシウムである。

【0046】

本発明の意味で「沈降炭酸カルシウム」(PCC)は、一般に、水性の環境における二酸化炭素と石灰の反応後の沈降により、又は水中でのカルシウム及び炭酸イオン源の沈降により得られる、合成された材料である。

【0047】

本発明の意味で「改質炭酸カルシウム」(MCC)は、内部の構造改変又は表面反応生成物を有する天然の粉碎又は沈降炭酸カルシウムと特徴付けられる。本発明の好ましい実施形態によると、改質炭酸カルシウムは表面反応した炭酸カルシウムである。

10

【0048】

本発明の意味で「ドロマイト」及びドロマイトを含有する大理石とは、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (「 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 」) 又は $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ と CaCO_3 とのブレンドの化学組成を有する炭酸塩含有カルシウム-マグネシウム-鋳物である。

【0049】

「粘土」とは、主としてアルミニウムの含水ケイ酸塩の結晶性又は非晶質の小さい粒子をいい、時としてアルミニウムの全て又は一部がマグネシウム、カルシウム及び／又は鉄で置換されている。粘土鋳物の主要なグループは：カオリナイト、すなわちカオリンの主要な成分；ハロイサイト；イライト；モンモリロナイト及びバーミキュライトである。本明細書で使用される用語「カオリン質粘土」は主として鋳物カオリナイトで構成される軟質白土を意味する。

20

【0050】

「カオリン」は殊に製紙産業で使用され、紙及びボール紙を被覆し充填し、最終製品の光沢、不透明度又は輝きのような光学的な特性の幾つかを改良するために使用されている。しかしながら、カオリンをベースとする製品には、塗料、農業用組成物、グラスファイバー製品、ポリマー及びゴム組成物、セラミック用途、触媒担体、医薬品、化粧品、接着剤、ろ過助剤、その他多くのものがある。

【0051】

天然の重質炭酸カルシウム及び／又は改質炭酸カルシウム(MCC)及び／又は沈降炭酸カルシウム(PCC)は更に、例えばステアリン酸のような脂肪酸及び対応するカルシウム塩で表面処理されてもよい。

30

【0052】

少なくとも1種の無機充填材料は好ましくは少なくとも1種の乾燥無機充填材料である。

【0053】

用語少なくとも1種の「乾燥」無機充填材料とは、少なくとも1種の無機充填材料の総重量を基準にして $<15.0\text{wt}\%$ 、好ましくは $\leq 5.0\text{wt}\%$ 、より好ましくは $\leq 1.0\text{wt}\%$ 、更により好ましくは $\leq 0.5\text{wt}\%$ 、最も好ましくは $\leq 0.3\text{wt}\%$ の全含水率を有する充填材料粒子をいう。

40

【0054】

少なくとも1種の無機充填材料は、製造されるタイプの製品に含まれる材料に対して従来から使用されている粒度分布を有し得る。一般に、 $90.0\text{vol}\%$ の粒子が 11.0 マイクロメートル(μm)未満の esd (球相当径、周知の乾式レーザー回折法により、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定される)を有する。粗い無機充填材料は通常(即ち、少なくとも $90.0\text{vol}\%$ が) $3.0 \sim 11.0$ ミクロンの範囲の粒子 esd を有し得る。微細な乾燥無機充填材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instrument Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むM

50

mastersizer 3000を用いて測定して、一般に $3.0\mu\text{m}$ 未満、例えば $50.0\sim 99.0\text{vol}\%$ が $3.0\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $60.0\sim 90.0\text{vol}\%$ が $3.0\mu\text{m}$ 未満の粒子esdを有し得る。

【0055】

少なくとも1種の無機充填材料が、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAeros乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して、 $0.5\sim 25.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.7\sim 5.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $1.5\sim 3.5\mu\text{m}$ の体積中央粒度 d_{50} 値を有するのが好ましい。

【0056】

本文書を通じて、顔料粒子の「粒度」はその粒度の分布によって記述されている。値 d_x は、 x 体積%の粒子が d_x 未満の直径を有する直径を表す。この意味するところは、 d_{20} 値は全ての粒子の $20.0\text{vol}\%$ がそれより小さい粒度であり、 d_{75} 値は全ての粒子の $75.0\text{vol}\%$ がそれより小さい粒度であるということである。従って、 d_{50} 値は体積中央粒度であり、即ち全ての粒子の $50.0\text{vol}\%$ がこの粒度より大きいか又は小さい。本発明の目的から、粒度は他に示さない限り体積中央粒度 d_{50} として規定される。体積中央粒度 d_{50} 値を決定するには、乾式レーザー回折法、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAeros乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を使用することができる。

【0057】

〈ステップb)の特徴付け：1種以上の乾燥リチウムイオン源の準備〉

本発明の方法のステップb)によると、1種以上のリチウムイオン源を準備する。

【0058】

本発明の1つの実施形態において、1種以上のリチウムイオン源は1種のリチウムイオン源を含み、好ましくは1種からなる。或いは、1種以上のリチウムイオン源は2種以上のリチウムイオン源を含み、好ましくは2種以上からなる。例えば、1種以上のリチウムイオン源は2種又は3種のリチウムイオン源を含み、好ましくは2種又は3種からなる。好ましくは、1種以上のリチウムイオン源は1種のリチウムイオン源を含み、好ましくは1種からなる。

【0059】

本発明の意味で用語1種以上の「リチウムイオン源」は、リチウムイオン、即ちリチウムカチオンを含む化合物を指す。好ましくは、用語「リチウムイオン源」は、例えば結晶性又は非晶質形態の塩の一部としてリチウムイオンを含む。

【0060】

本方法のステップb)で準備される1種以上のリチウムイオン源は水に可溶性のリチウムイオンを含む化合物であり得ることが理解される。従って、1種以上のリチウムイオン源は好ましくは1種以上の「水溶性の」リチウムイオン源である。

【0061】

本発明の意味で用語「水溶性の」リチウムイオン源又は「水に可溶性」とは、リチウムイオン源の少なくとも一部が水と溶液を形成し得る、即ち少なくとも1種のリチウムイオン源の粒子の少なくとも一部が溶媒に溶解する系をいう。

【0062】

本発明の1つの実施形態において、1種以上のリチウムイオン源は好ましくは1種以上のリチウム塩の形態で準備される。好ましくは、1種以上のリチウム塩のアニオン性の基は、炭酸イオン、ハロゲンイオン、例えば塩素、フッ素、臭素又はヨウ素イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、クエン酸イオン、 $C_6\sim C_{24}$ 脂肪酸イオン、例えばマレイン酸イオン、ステアリン酸イオン及びこれらの混合物を含む群から選択される。特に、1種以上のリチウム塩は、炭酸リチウム、ハロゲン化リチウム、例えば塩化リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、クエン酸リ

10

20

30

40

50

チウム、 $C_6 \sim C_{24}$ 脂肪酸のリチウム塩、例えばマレイン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、及びこれらの混合物から選択される。

【0063】

加えて又は代わりに、1種以上のリチウムイオン源は一価、二価又は三価のリチウムイオン源として準備することができる。好ましくは、1種以上のリチウムイオン源は一価又は二価のリチウムイオン源として準備される。より好ましくは、1種以上のリチウムイオン源は二価のリチウムイオン源として準備される。

【0064】

炭酸リチウム及び／又はステアリン酸リチウム、より好ましくは炭酸リチウムが、1種以上のリチウム塩、即ち本発明の1種以上のリチウムイオン源として好ましいことが理解される。

10

【0065】

1種以上のリチウムイオン源は好ましくは1種以上の乾燥リチウムイオン源である。

【0066】

用語1種以上の「乾燥」リチウムイオン源とは、1種以上のリチウムイオン源の総重量を基準にして $< 15.0 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $\leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $\leq 1.0 \text{ wt} \%$ 、更により好ましくは $\leq 0.5 \text{ wt} \%$ 、最も好ましくは $\leq 0.3 \text{ wt} \%$ の全含水率を有するリチウムイオン源を指す。

【0067】

本発明の1つの実施形態において、前記1種以上のリチウムイオン源は、ステップb)において、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 60000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。好ましくは、1種以上のリチウムイオン源は、ステップb)において、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 30000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。より好ましくは、1種以上のリチウムイオン源は、ステップb)において、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。

20

【0068】

上述の数字は、無機充填材料を含む製品に本方法によって添加されるリチウムイオンの量を反映しており、防腐性製品中に天然に存在することがあるリチウムイオンを含まないことに留意されたい。しかしながら、例えば炭酸カルシウムスラリー又はプラスチック製品中に天然に存在するリチウムイオンの量は通常無視することができ、それぞれの製品の無機充填材料含量を基準にしてずっと低い。

30

【0069】

規定された範囲内で使用するべき最適な量は、実験室規模の予備試験及び試験シリーズ並びに補足運用試験によって容易に決定することができる。

【0070】

〈ステップc)の特徴付け：1種以上のナトリウムイオン源の準備〉

本発明の方法のステップc)によると、1種以上のナトリウムイオン源を準備する。

【0071】

40

本発明の1つの実施形態において、1種以上のナトリウムイオン源は1種のナトリウムイオン源を含み、好ましくは1種からなる。或いは、1種以上のナトリウムイオン源は2種以上のナトリウムイオン源を含み、好ましくは2種以上からなる。例えば、1種以上のナトリウムイオン源は2種又は3種のナトリウムイオン源を含み、好ましくは2種又は3種からなる。好ましくは、1種以上のナトリウムイオン源は1種のナトリウムイオン源を含み、好ましくは1種からなる。

【0072】

本発明の意味で用語1種以上の「ナトリウムイオン源」は、ナトリウムイオン、即ちナトリウムカチオンを含む化合物を指す。好ましくは、用語「ナトリウムイオン源」は、例えば結晶性又は非晶質形態の塩の一部としてナトリウムを含む。

50

【0073】

本方法のステップc)で準備される1種以上のナトリウムイオン源は水に可溶性のナトリウムイオンを含む化合物であり得ることが理解される。従って、1種以上のナトリウムイオン源は好ましくは1種以上の「水溶性の」ナトリウムイオン源である。

【0074】

本発明の意味において用語「水溶性の」ナトリウムイオン源又は「水に可溶性」とは、ナトリウムイオン源の少なくとも一部が水と溶液を形成し得る、即ち少なくとも1種のナトリウムイオン源の粒子の少なくとも一部が溶媒に溶解する系をいう。

【0075】

本発明の1つの実施形態において、1種以上のナトリウムイオン源は好ましくは1種以上のナトリウム塩の形態で準備される。好ましくは、1種以上のナトリウム塩のアニオン性の基は炭酸イオン、塩素、クエン酸イオン、 $C_6 \sim C_{24}$ 脂肪酸イオン、例えばマレイン酸イオン、ステアリン酸イオン及びこれらの混合物を含む群から選択される。特に、1種以上のナトリウム塩は炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウム、 $C_6 \sim C_{24}$ 脂肪酸ナトリウム、例えばマレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、及びこれらの混合物から選択される。

【0076】

炭酸ナトリウム及び／又は塩化ナトリウム、より好ましくは炭酸ナトリウムが、1種以上のナトリウム塩、即ち本発明の1種以上のナトリウムイオン源として好ましいと理解される。

【0077】

加えて又は代わりに、1種以上のナトリウムイオン源は一価、二価又は三価のナトリウムイオン源として準備することができる。好ましくは、1種以上のナトリウムイオン源は一価又は二価のナトリウムイオン源として準備される。より好ましくは、1種以上のナトリウムイオン源は二価のナトリウムイオン源として準備される。

【0078】

本発明の1つの実施形態において、1種以上のナトリウムイオン源及び1種以上のリチウムイオン源は別々のイオン源として準備され、即ち1種以上のナトリウムイオン源及び1種以上のリチウムイオン源はナトリウム及びリチウムイオンを含む1つのイオン源の形態で準備されない。即ち、1種以上のナトリウムイオン源及び1種以上のリチウムイオン源は2種以上のイオン源、即ちナトリウムイオンを含む1種以上のイオン源及びリチウムイオンを含む1種以上のイオン源として準備される。

【0079】

1種以上のナトリウムイオン源は好ましくは1種以上の乾燥ナトリウムイオン源である。

【0080】

用語1種以上の「乾燥」ナトリウムイオン源は、1種以上のナトリウムイオン源の総重量を基準にして $< 15.0 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $\leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $\leq 1.0 \text{ wt} \%$ 、更により好ましくは $\leq 0.5 \text{ wt} \%$ 、最も好ましくは $\leq 0.3 \text{ wt} \%$ の全含水率を有するナトリウムイオン源をいう。

【0081】

本発明の1つの実施形態において、前記1種以上のナトリウムイオン源は、ステップc)において、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 20000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。好ましくは、1種以上のナトリウムイオン源は、ステップc)において、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。より好ましくは、1種以上のナトリウムイオン源は、ステップc)において、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして $20 \sim 5000 \text{ ppm}$ となるような量で準備される。

【0082】

上述の数字は、無機充填材料を含む製品に本方法によって添加されるナトリウムイオンの量を反映しており、製品中に天然に存在し得るナトリウムイオンを含まないことに留意されたい。

【0083】

規定された範囲内で使用するのに最適な量は実験室規模の予備試験及び試験シリーズ並びに補足の運用試験によって容易に決定することができる。

【0084】

〈ステップd) 及びe) の特徴付け：少なくとも1種の無機充填材料を1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせる〉

本発明の方法のステップd) によると、ステップa) の少なくとも1種の無機充填材料をステップb) の1種以上のリチウムイオン源と組み合わせる。少なくとも1種の無機充填材料を、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源と組み合わせることは本方法の1つの要件である。

10

【0085】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種の無機充填材料は、最終の防腐性製品のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～30000ppm、好ましくは20～10000ppmとなるような量で1種以上のリチウムイオン源と組み合わせられる。

【0086】

20

本発明の方法のステップe) によると、ステップa) の少なくとも1種の無機充填材料をステップc) の1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせる。少なくとも1種の無機充填材料を、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppmとなるような量で1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせることは本方法の1つの要件である。

【0087】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種の無機充填材料は、最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～10000ppm、好ましくは20～5000ppmとなるような量で1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせられる。

30

【0088】

ステップb) の前記1種以上のリチウムイオン源及びステップc) の前記1種以上のナトリウムイオン源は、任意の順序でステップa) の少なくとも1種の無機充填材料に添加することができることが理解される。即ち、リチウムイオン源及びナトリウムイオン源は、当業者に公知のやり方で、同時に又は別々に任意の順序で少なくとも1種の無機充填材料に添加することができる。

【0089】

本発明の1つの実施形態において、方法ステップd) 及びe) は同時に行われる。例えば、方法ステップd) 及びe) は、少なくとも1種の無機充填材料を、1種以上のリチウムイオン源と1種以上のナトリウムイオン源とからなるブレンドと組み合わせるようにして行われる。即ち、ステップb) の前記1種以上のリチウムイオン源及びステップc) の前記1種以上のナトリウムイオン源は、ステップa) の前記少なくとも1種の無機充填材料に添加する前に予め混合することができる。

40

【0090】

代わりの実施形態において、ステップb) の前記1種以上のリチウムイオン源及びステップc) の前記1種以上のナトリウムイオン源は別々に添加される。例えば、ステップb) の1種以上のリチウムイオン源は、ステップc) の1種以上のナトリウムイオン源の前にステップa) の少なくとも1種の乾燥無機充填材料に添加することができる。或いは、ステップb) の1種以上のリチウムイオン源は、ステップc) の1種以上のナトリウムイオン源の後にステップa) の少なくとも1種の乾燥無機充填材料に添加することができる

50

。

【0091】

ステップb)の1種以上の乾燥リチウムイオン源及びステップc)の1種以上の乾燥ナトリウムイオン源は、混合しながらステップa)の少なくとも1種の無機充填材料に添加するのが好ましい。

【0092】

方法ステップd)及びe)は一回以上繰り返すことができることが理解される。

【0093】

最終の防腐性製品に防腐効果を得るために、ナトリウムイオン及びリチウムイオンを特定のモル比で準備することは本発明の1つの要件である。従って、防腐性製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1～1：10であることが必要である。例えば、防腐性製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1.1～1：10、好ましくは1：1.5～1：10、最も好ましくは1：2～1：8である。

10

【0094】

更に、本方法によって得られる防腐性製品は防腐性製品の総重量を基準にして<15.0wt%の含水率を有することが理解される。例えば、防腐性製品の含水率は防腐性製品の総重量を基準にして≤5.0wt%、好ましくは≤1.0wt%、より好ましくは≤0.2wt%、最も好ましくは0.03～0.15wt%である。

【0095】

20

1つの実施形態において、ステップd)及び／又はe)の後の少なくとも1種の無機充填材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して0.5～25.0μm、好ましくは0.7～5.0μm、より好ましくは1.0～4.0μm、最も好ましくは1.5～3.5μmの体積中央直径d₅₀値を有する。

【0096】

〈追加の方法ステップ〉

1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源に加えて、慣用の殺生物剤をステップa)の少なくとも1種の無機充填材料に更に加えてもよい。しかしながら、より好ましい実施形態において、本発明の方法では、1種以上のリチウムイオン源を1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせることにより形成される防腐効果のほかに、いかなる殺生物剤も使用しない。

30

【0097】

従って、1種以上のリチウムイオン源を1種以上のリチウムイオン源と組み合わせることによって形成される防腐効果に加えて、抗菌活性を有する防腐性製品には、更なる殺生物剤を使用しないことが理解される。

【0098】

慣用の更なる殺生物剤を使用するより好ましくない実施形態において、前記更なる殺生物剤は殺菌剤であるのが好ましく、その場合1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源より前に前記殺菌剤を加えるのが最も好ましい。前記殺菌剤は更に、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の添加後に調合してもよい。

40

【0099】

更なる殺生物剤は好ましくは、フェノール類、ハロゲン化フェノール、ハロゲン含有化合物、ハロゲン放出性化合物、イソチアゾリノン類、アルデヒド含有化合物、アルデヒド放出性化合物、グアニジン類、スルホン類、チオシアネート類、ピリチオン類、抗生物質、例えばβ-ラクタム系抗生物質、第四級アンモニウム塩、過酸化物、過塩素酸塩、アミド、アミン、重金属、殺生物性酵素、殺生物性ポリペプチド、アゾール類、カルバメート類、グリホセート類、スルホンアミド類及びこれらの混合物を含む群から選択される。

50

【0100】

フェノール殺生物剤は好ましくは2-フェニルフェノール(OPP)(CAS NO 90-43-7)及び／又はナトリウム塩(CAS NO 132-27-4)又はカリウム塩(CAS NO 13707-65-8)のようなアルカリ金属塩の形態の2-フェニルフェノール(OPP)である。

【0101】

本発明のハロゲン化フェノール系殺生物剤は好ましくは4-クロロ-3-メチルフェノール(CAS NO 59-50-7)及び／又は4-クロロ-2-メチルフェノール(CAS NO 1570-64-5)である。

【0102】

ハロゲン含有又はハロゲン放出性化合物である殺生物剤は好ましくはブロナポール(CAS NO 52-51-7)、ブロニドックス(CAS NO 30007-47-7)、2,2-ジブromo-3-ニトリルプロピオンアミド(DBNPA)(CAS NO 10222-01-2)、1,2-ジブromo-2,4-ジシアノブタン(CAS NO 35691-65-7)、モノクロロアミン(CAS NO 10599-90-3)、臭化アンモニウム(CAS NO 12124-97-9)、次亜塩素酸カルシウム(CAS NO 7778-54-3)、ヨウ素(CAS NO 7553-56-2)、三ヨウ化物(CAS NO 14900-04-0)、ヨウ素酸カリウム(CAS NO 7758-05-6)及びこれらの混合物から選択される。

【0103】

本発明に従って、「ハロゲン含有殺生物剤」とは、1以上のハロゲン基を有する殺生物剤をいう。本発明に従って、「ハロゲン放出性殺生物剤」とは、ハロゲン基を放出又は移動することができる化合物をいう。

【0104】

イソチアゾリノン殺生物剤は好ましくは、イソチアゾリノン(IT)(CAS NO 1003-07-2)、ベンゾイソチアゾリノン(BIT)(CAS NO 2634-33-5)、5-クロロ-2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(CMIT)(CAS NO 26172-55-4)、2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(MIT)(CAS NO 2682-20-4)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)(CAS NO 26530-20-1)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DOIT)(CAS NO 64359-81-5)及びこれらの混合物を含む群から選択される。例えば、イソチアゾリノン殺生物剤CMIT/MIT(CAS NO 55965-84-9)は5-クロロ-2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(CMIT)及び2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(MIT)の重量比3:1の混合物である。

【0105】

アルデヒド含有化合物は好ましくは、ホルムアルデヒド(CAS NO 50-00-0)、アセトアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド(CAS NO 111-30-8)、2-プロペナール、フタルジアルデヒド及びこれらの混合物を含む群から選択され、好ましくはホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド又はこれらの混合物である。

【0106】

本発明に従って、「アルデヒド含有殺生物剤」とは、1以上のアルデヒド基を有する殺生物剤をいう。

【0107】

アルデヒド放出性殺生物剤は好ましくは、ホルムアルデヒド放出性殺生物剤、アセトアルデヒド放出性殺生物剤、スクシナルデヒド放出性殺生物剤、2-プロペナール放出性殺生物剤及びこれらの混合物を含む群から選択され、好ましくはホルムアルデヒド放出性殺生物剤から選択される。ホルムアルデヒド放出性殺生物剤は好ましくは、ベンジルアルコールモノ(ポリ)-ヘミホルマール(CAS NO 14548-60-8)、テトラ

メチロールアセチレン二尿素 (CAS NO 5395-50-6)、チアジアジンチオン-テトラヒドロジメチル (DAZOMET) (CAS NO 533-74-4)、(エチレンジオキシ)ジメタノール (EDDM) (CAS NO 3586-55-8)、2-クロロ-N-(ヒドロキシメチル)アセトアミド (CAS NO 2832-19-1)、ジメチルオキサゾリジン (DMO) (CAS NO 51200-87-4)、ヘキサメチレンテトラミン (CAS NO 100-97-0)、ビス[テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム]硫酸塩 (THPS) (CAS NO 55566-30-8)、1-(cis-3-クロロアリル)-3, 5, 7-トリアザ-1-アゾニアアダマントクロリド (CAS NO 51229-78-8)、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(ヒドロキシエチル)-s-トリアジン (CAS NO 4719-04-4) 及びこれらの混合物を含む群から選択される。

10

【0108】

本発明に従って、「アルデヒド放出性殺生物剤」とは、モノ、ジ、及び／又はトリアルデヒドを放出することができる化合物をいう。

【0109】

グアニジン殺生物剤は好ましくは、グアニジンドデシルモノクロリド (CAS NO 13590-97-1) 及び／又はポリエトキシエチルグアニジニウムヘキサクロリド (CAS NO 374572-91-5) から選択される。スルホン殺生物剤は好ましくは、ヘキサクロロジメチルスルホン (CAS NO 3064-70-8) 及び／又は4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (CAS NO 80-08-0) である。

20

チオシアネート殺生物剤は好ましくはメチレンビス(チオシアネート) (CAS NO 6317-18-6) 及び／又は(ベンゾチアゾール-2-イルチオ)メチルチオシアネート (CAS NO 21564-17-0) である。抗生物質である殺生物剤は好ましくは、β-ラクタム抗生物質、例えばペニシリンG (CAS NO 69-57-8) 及び／又はアンピシリン (CAS NO 69-53-4) 及び／又はピアペネム (CAS NO 120410-24-4) 及び／又はセフィキシム (CAS NO 79350-37-1) から選択される。アミド殺生物剤は好ましくは2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド (DBNPA) (CAS NO 10222-01-2) である。アゾール殺生物剤は好ましくはクリンバゾール (CAS NO 38083-17-9)、ミコナゾール (CAS NO 22916-47-8)、クロトリマゾール (CAS

30

NO 23593-75-1)、及びミコナゾール硝酸塩 (CAS NO 22832-87-7) のような塩の形態の殺生物剤を含むこれらの混合物から選択することができる。カルバメート殺生物剤は好ましくは、ヨードプロピニルブチルカルバメート (CAS NO 55406-53-6)、アルジカルブ (CAS NO 116-06-3)、カルボフラン (CAS NO 1563-66-2) 及びこれらの混合物から選択することができる。グリホセート殺生物剤は好ましくは、N-(ホスホノメチル)グリシン (CAS NO 1071-83-6) 及び／又はアンモニウム塩又はイソプロピルアンモニウム塩のような塩の形態のN-(ホスホノメチル)グリシン (CAS NO 40465-66-5 及び CAS NO 38641-94-0) から選択される。

【0110】

ピリチオン殺生物剤は好ましくはナトリウムピリチオン (CAS NO 3811-73-2) 及び／又は亜鉛ピリチオン (CAS NO 13463-41-7) である。

40

【0111】

更なる殺生物剤は、好ましくは、第四級アンモニウム塩、過酸化物、過塩素酸塩、トリブチルスズ、重金属、殺生物性酵素、殺生物性ポリペプチド、スルホンアミド類及びこれらの混合物から選択することもできる。

【0112】

本発明の1つの実施形態において、本方法は更に、方法ステップd) 及びe) の実施中及び／又は方法ステップd) 及びe) の後に得られたステップa) の少なくとも1種の無機充填材料、ステップb) の1種以上のリチウムイオン源及びステップc) の1種以上の

50

ナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎するステップ f) を含む。

【0113】

例えば、本方法は更に、方法ステップ d) 及び e) の実施中及び方法ステップ d) 及び e) の後に得られた、ステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料、ステップ b) の 1 種以上のリチウムイオン源及びステップ c) の 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎するステップ f) を含む。或いは、本方法は更に、方法ステップ d) 及び e) の実施中又は方法ステップ d) 及び e) の後に得られた、ステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料、ステップ b) の 1 種以上のリチウムイオン源及びステップ c) の 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎するステップ f) を含む。好ましくは、本方法は更に、方法ステップ d) 及び e) の後に得られたステップ a) の少なくとも 1 種の無機充填材料、ステップ b) の 1 種以上のリチウムイオン源及びステップ c) の 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物を乾式粉碎するステップ f) を含む。

10

【0114】

本発明の意味で用語「乾式粉碎された」又は「乾式粉碎する」とは、ミルを用いた（例えば、ボールミル、ピンミル、ロッドミル及び／又はジェットプレートミルを用いた）固体の材料の粉碎で、粉碎される材料がその材料の総重量を基準にして $< 15.0 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $\leq 5.0 \text{ wt} \%$ の全含水率を有する粉碎をいう。

【0115】

本発明の目的には、当技術分野で知られているいかなる適切なミルも使用され得る。しかしながら、前記少なくとも 1 つの粉碎装置は好ましくはボールミルである。乾式粉碎は、少なくとも 1 つの粉碎装置、好ましくは 1 つの粉碎装置を用いて行われ、即ち、例えばボールミル、半自生粉碎ミル、ピンミル又は自生粉碎ミルから選択され得る一連の粉碎装置を使用することも可能であることが理解される。

20

【0116】

粉碎される少なくとも 1 種の無機充填材料、1 種以上のリチウムイオン源及び 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物中に存在する水の量は、前記混合物の総重量を基準とする全含水率によって表わされ得る。通例、乾式粉碎プロセスは前記混合物の総重量を基準にして $< 15.0 \text{ wt} \%$ の全水分を有する混合物を用いて行われる。

【0117】

1 つの実施形態によると、乾式粉碎の間の前記混合物中の全含水率は前記混合物の総重量を基準にして $\leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $\leq 1.0 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $\leq 0.2 \text{ wt} \%$ である。

30

【0118】

もう 1 つ別の実施形態によると、乾式粉碎の間の前記混合物中の全含水率は前記混合物の総重量を基準にして $\leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $\leq 1.0 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $\leq 0.2 \text{ wt} \%$ 、最も好ましくは $\leq 0.15 \text{ wt} \%$ であり、この乾式粉碎の間の混合物中の全含水率は好ましくは前記混合物の総重量を基準にして $0.03 \text{ wt} \%$ の下限値を有する。

【0119】

乾式粉碎は広い温度範囲で行うことができる。本発明の目的から、 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度が適切であり、より好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ を乾式粉碎の間使用することができる。

40

【0120】

少なくとも 1 種の無機充填材料、1 種以上のリチウムイオン源及び 1 種以上のナトリウムイオン源の混合物の乾式粉碎は少なくとも 1 つの粉碎装置で行われ、乾式粉碎された材料が得られる。

【0121】

1 つの実施形態において、乾式粉碎ステップ f) の後に得られる乾式粉碎された材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくは Malvern Instruments Ltd.、United Kingdom 製の Aero S 乾燥粉末分散機を含む Mastersizer 3000 を用いて測定して $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは 0.2

50

～5.0 μm 、より好ましくは0.3～3.0 μm 、最も好ましくは0.5～3.0 μm の範囲の体積中央粒子 d_{50} を有する。

【0122】

加えて、又は代わりに、乾式粉碎ステップf)の後に得られる乾式粉碎された材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して、粒子の80.0 vol %～95.0 vol %が通常11.0 μm 未満、50.0～90.0 vol %が5.0 μm 未満、40.0～90.0 vol %が3.0 μm 未満のesdを有するような粒度分布を有する。1つの実施形態において、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して、乾式粉碎ステップf)の後に得られる乾式粉碎された材料の粒子の80.0～90.0 vol %が11.0 μm 未満、50.0～70.0 vol %が5.0 μm 未満、40.0～50.0 vol %が3.0 μm 未満の粒子esdを有する。

10

【0123】

加えて、又は代わりに、本方法は更に、ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を水及び／又は少なくとも1種の分散剤と接触させるステップf)を含む。

【0124】

本発明によると適切な分散剤は例えばポリ（アクリル酸）及び／又はポリ（メタクリル酸）の塩である。

20

【0125】

加えて、又は代わりに、ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物はまた、無機充填材料を含む水性懸濁液を得るために、水と接触させてもよい。

【0126】

得られる水性懸濁液の固形分は85.0 wt %以下であることができることが了解される。例えば、水性懸濁液の固形分は水性懸濁液の総重量を基準にして10.0～82.0 wt %、より好ましくは20.0～80.0 wt %である。

30

【0127】

ステップd)及びe)の後に少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を水と接触させる場合、前記接触は当技術分野で公知の方法により、例えば、水不溶性の固体、好ましくは少なくとも1種の無機充填材料を、適当であれば、少なくとも1種の分散剤及び、適当であれば更なる添加剤を添加して、水中に分散、懸濁又はスラリー化させることによって行うことができる。

【0128】

ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物を水と接触させることによって得られた水性懸濁液は、更に、塗料又はコーティング製剤、スラリー、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤などのような水性の無機充填材料を含む調製物に通例見られる添加剤と接触させてもよいことが理解される。

40

【0129】

或いは、本方法は更に、ステップd)及びe)の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物、又は場合により前記混合物を乾式粉碎した後に得られた混合物を、サーモプラスチック、デュロプラスチック、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物と接触させ、得られた組成物が防腐性ポリマー製品に転化される条件に付すというステップf)を含む。

【0130】

50

本発明の意味で用語「有機」ポリマー樹脂とは、炭素を含むポリマー樹脂をいう。

【0131】

サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂は、好ましくは、ハロゲン化ポリマー樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂のようなポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、バイオポリマー、コポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリラクチド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、合成ゴム、天然ゴム及びこれらの混合物を含む群から選択される。

【0132】

例えば、サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂は、好ましくは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）のようなポリエステル、天然ゴム、合成ゴム及びこれらの混合物である。

【0133】

ステップd）及びe）の後に得られた少なくとも1種の乾燥無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物、又は場合により前記混合物を乾式粉碎した後に得られた混合物と、サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物とは、当業者に知られている任意の慣用手段によって接触させることができる。

【0134】

ステップd）及びe）の後に得られた少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源の混合物をサーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物と接触させるステップは、好ましくは混合条件下で行われる。熟練者は、これらの混合条件及びバンバリーミキサー、二軸式ミキサー、コーニーダー又はこの操作に適した他のあらゆるデバイスのような混合デバイスの設定を必要に応じて適合させる。しかしながら、ここに挙げたデバイスは限定するものと考えべきでない。

【0135】

得られた組成物は、当業者に公知のポリマー製品を製造するのに適したいずれかの方法によって防腐蚀性ポリマー製品に転化することができる。

【0136】

サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物は、更に、かかる組成物又はフィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、塗料、コーティング、プラスチック製品又は水性及び／又は有機の流体用の吸着剤のような製造されるべき対応のポリマー製品に通例見られる添加剤を含んでいてもよいことが理解される。

【0137】

当技術分野では、かかるポリマー製品の製造のための多くの方法が知られている。これらの方法には、限定されることはないが、押出法、共押出法、押出コーティング法、射出成形法、ブロー成形法、混合法、カレンダー法、二軸押出法及び熱成形法がある。

【0138】

〈防腐蚀性製品〉

本発明のもう1つ別の目的は本発明の方法により得ることができる抗菌活性を有する防腐蚀性製品にある。

【0139】

本発明によると、防腐蚀性製品は、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種のカビの株及び／又は少なくとも1種の酵母の株に対して抗菌活性を有するのが殊に好ましい。これは、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種の酵母の株及び／又

10

20

30

40

50

は少なくとも1種のカビの株の増殖若しくは蓄積を防止するか、又は防腐性製品内若しくは上のcfu値（コロニー形成単位）を低下させる。

【0140】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種の細菌の株はグラム陰性細菌、グラム陽性細菌及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0141】

グラム陽性及びグラム陰性細菌は当技術分野で周知であることが理解され、例えばBiology of Microorganisms、“Brock”、Madigan MT、Martinko JM、Parker J、1997、8th Editionに記載されている。特に、かかる細菌は、各々が多くの細菌の科を含む細菌の進化上非常に遠く離れた綱を表す。グラム陰性細菌は2つの膜（外膜及び内膜）により特徴付けられ、一方グラム陽性細菌は1つの膜を含有するのみである。通常、前者は多量のリポ多糖及び薄い単層のペプチドグリカン含有し、後者は事実上リポ多糖をもたず、多層の厚いペプチドグリカン含有し、コートはタイコ酸含有している。これらの差のため、グラム陽性及びグラム陰性の細菌は環境の影響に対して異なって反応する。グラム陽性及びグラム陰性細菌を識別する方法には、DNA配列決定技術又は生化学的特性決定による種同定がある。或いは、膜の数は薄片透過電子顕微鏡法によって直接決定することができる。

【0142】

本発明の意味で用語「少なくとも1種の細菌の株」は、その細菌株が細菌の1以上の株を含み、好ましくは1以上の株からなることを意味する。

【0143】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種の細菌の株は細菌の1種の株を含み、好ましくは1種の株からなる。或いは、少なくとも1種の細菌の株は細菌の2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。例えば、少なくとも1種の細菌の株は細菌の2種又は3種の株を含み、好ましくは2種又は3種の株からなる。好ましくは、少なくとも1種の細菌の株は細菌の2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。

【0144】

例えば、少なくとも1種の細菌の株は、エシェリヒア属の種、スタフィロコッカス属の種、テルムス属の種、プロピオニバクテリウム属の種、ロドコッカス属の種、パンニノバクター属の種、カウロバクター属の種、ブレブンディモナス属の種、アスチッカカウリス属の種、スフィンゴモナス属の種、リゾビウム属の種、エンシフェル属の種、ブラディリゾビウム属の種、テピジモナス属の種、テピジセラ属の種、アクアバクテリウム属の種、ペロモナス属の種、アルカリゲネス属の種、アクロモバクター属の種、ラルストニア属の種、リンノバクター属の種、マシリア属の種、ヒドロゲノファガ属の種、アシドボラクス属の種、クルビバクター属の種、デルフチア属の種、ロドフェラックス属の種、アリシェワネラ属の種、ステノトロフォモナス属の種、ドクドネラ属の種、メチロシヌス属の種、ヒフォミクロビウム属の種、メチロスルホモナス属の種、メチロバクテリア属の種、シュードモナス属の種、エンテロコッカス属の種、ミロイデス属の種、ブルコールデリア属の種、アルカリゲネス属の種及びこれらの混合物を含む、好ましくはからなる群から選択される。

【0145】

好ましくは、少なくとも1種の細菌の株は、エシェリヒア属の種、例えば大腸菌、スタフィロコッカス属の種、例えば黄色ブドウ球菌、シュードモナス属の種、例えばシュードモナス・プチダ、シュードモナス・メンドシナ、シュードモナス・オレオボランス、シュードモナス・フルオレッセンス、シュードモナス・アルカリゲネス、緑膿菌、シュードモナス・オリジハビタンス、シュードモナス・シュードアルカリゲネス、シュードモナス・エントモフィラ、シュードモナス・シリंगाエ、メチロバクテリア属の種、例えばメチロバクテリウム・エキストロクエンシス、メチロバクテリウム・ラジオトレランツ、メチロバクテリウム・ジクロロメタニウム、メチロバクテリウム・オルガノフィル、ヒフォミクロビウム属の種、例えばハイフォミクロビウム・ザバルヂニ、エンテロコッカス・フェカリ

ス、ミロイデス・オドラツス、ブルクホルデリア・セパシア、アルカリゲネス・フェカリス及びスフィンゴモナス・パウシモビリス並びにこれらの混合物を含む、好ましくはからなる群から選択される。

【0146】

加えて、又は代わりに、少なくとも1種の酵母の株は、サッカロミケス亜門、タフリナ菌亜門、シゾサッカロミケス綱、担子菌門、ハラタケ亜門、シロキクラゲ綱、サビキン亜門、ミクロボトリウム菌綱、カンジダ属の種、例えばカンジダ・アルビカンス、カンジダ・トロピカリス、カンジダ・ステラトイデア、カンジダ・グラブラータ、カンジダ・クルセイ、カンジダ・ギリエルモンジィ、カンジダ・ビスワナチイ、レアカンジダ及びこれらの混合物、ヤロウィア属の種、例えばヤロウィア・リポリティカ、クリプトコッカス属の種、例えばクリプトコッカス・ガッティ及びクリプトコッカス・ネオフォルマンズ、チゴサッカロミセス属の種、ロドトルラ属の種、例えばロドトルラ・ムチラギノーザ、並びにこれらの混合物を含む群から選択される。

10

【0147】

本発明の意味で用語「少なくとも1種の酵母の株」は、酵母の株が酵母の1種以上の株を含み、好ましくは1種以上の株からなることを意味する。

【0148】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種の酵母の株は酵母の1種の株を含み、好ましくは1種の株からなる。或いは、少なくとも1種の酵母の株は酵母の2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。例えば、少なくとも1種の酵母の株は酵母の2種又は3種の株を含み、好ましくは2種又は3種の株からなる。好ましくは、少なくとも1種の酵母の株は酵母の2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。

20

【0149】

加えて、又は代わりに、少なくとも1種のカビの株は、アクレモニウム属の種、アルテルナリア属の種、アスペルギルス属の種、クラドスポリウム属の種、フザリウム属の種、ムコル属の種、ペニシリウム属の種、リゾプス属の種、スタキボトリス属の種、トリコデルマ属の種、デマチアセアエ属の種、ポーマ属の種、ユーロチウム属の種、スコプュラリオプシス属の種、アウレオバシジウム属の種、モニリア属の種、ボツリチス属の種、ステムフィリウム属の種、カエトミウム属の種、ミセリア属の種、ニューロスボラ属の種、ウロクラジウム属の種、パエシロミセス属の種、ウォレミア属の種、クルブラリア属の種、及びこれらの混合物を含む群から選択される。

30

【0150】

本発明の意味において用語「少なくとも1種のカビの株」は、カビの株がカビの1種以上の株を含み、好ましくは1種以上の株からなることを意味する。

【0151】

本発明の1つの実施形態において、少なくとも1種のカビの株はカビの1つの株を含み、好ましくは1つの株からなる。或いは、少なくとも1種のカビの株はカビの2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。例えば、少なくとも1種のカビの株はカビの2種又は3種の株を含み、好ましくは2種又は3種の株からなる。好ましくは、少なくとも1種のカビの株はカビの2種以上の株を含み、好ましくは2種以上の株からなる。

40

【0152】

防腐性製品は、無機充填材料を含む製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株及び少なくとも1種の酵母の株及び少なくとも1種のカビの株に対して抗菌活性を有するのが好ましい。

【0153】

或いは、防腐性製品は、無機充填材料を含む製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株又は少なくとも1種の酵母の株又は少なくとも1種のカビの株に対して抗菌活性を有する。

【0154】

或いは、防腐性製品は、防腐性製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株

50

及び少なくとも1種の酵母の株又は少なくとも1種のカビの株に対して抗菌活性を有するか、又は、防腐性製品は、防腐性製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株又は少なくとも1種の酵母の株及び少なくとも1種のカビの株に対して抗菌活性を有する。

【0155】

好ましくは、防腐性製品は、防腐性製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株又は少なくとも1種の酵母の株又は少なくとも1種のカビの株に対して抗菌活性を有する。より好ましくは、防腐性製品は、防腐性製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株又は少なくとも1種の酵母の株に対して抗菌活性を有する。最も好ましくは、防腐性製品は、防腐性製品中又は上に存在するとき少なくとも1種の細菌の株に対して抗菌活性を有する。

10

【0156】

抗菌活性を有する防腐性製品は、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppm、好ましくは20～30000ppm、最も好ましくは20～10000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppm、好ましくは20～10000ppm、最も好ましくは20～5000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含むと理解される。

【0157】

好ましくは、抗菌活性とは、防腐性製品が、少なくとも1種の細菌の株及び／又は少なくとも1種のカビの株及び／又は少なくとも1種の酵母の株で汚染されたとき 10^4 cfu/ml未満、より好ましくは 10^3 cfu/ml未満、更により好ましくは 10^2 cfu/ml未満のcfu/ml値を維持することを意味する。

20

【0158】

本発明の方法によって得ることができる抗菌活性を有する前記最終の防腐性製品は、塗料又はコーティング製剤、非水性スラリー、化粧品製剤、クリーム、ゲル、殺菌性壁用石膏製剤、フィルム、プラスター、オムツ、ティッシュペーパー、プラスチック製品又は水性及び／又は有機の流体、例えばヒト及び／又は動物の液体、例えば尿、血液、血清、汗、唾液、間質液、脳脊髄液、乳、精液、膣液など、又は有機の液体、例えば野菜ジュース及び果汁の吸着剤であり得る。

30

【0159】

上記に鑑みて、防腐性製品は防腐性無機粉末組成物及び／又は防腐性ポリマー製品であることができる。

【0160】

従って、本発明は更なる側面において防腐性無機粉末組成物に関する。

【0161】

防腐性無機粉末組成物は、

- a) 少なくとも1種の無機充填材料、
 - b) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～20000ppmの1種以上のナトリウムイオン源、及び
 - c) 防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源
- を含んでおり、

40

防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na:Li)は1:1～1:10であり、防腐性無機粉末組成物の含水率は防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして<15.0wt%である。

【0162】

少なくとも1種の無機充填材料、1種以上のナトリウムイオン源、1種以上のリチウムイオン源及びそれらの好ましい実施形態の定義に関しては、本発明の方法の技術的詳細について上に提供された説明を参照されたい。

50

【0163】

防腐性無機粉末組成物は、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～60000ppm、好ましくは20～30000ppm、最も好ましくは20～10000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び最終の防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオンの総量が防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして20～20000ppm、好ましくは20～10000ppm、最も好ましくは20～5000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含むことが認識される。

【0164】

防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)が1：1～1：10であることは本防腐性無機粉末組成物の1つの特定の要件である。例えば、防腐性無機粉末組成物中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1、1～1：10、好ましくは1：1、5～1：10、最も好ましくは1：2～1：8である。

【0165】

更に、防腐性無機粉末組成物は防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして<15.0wt%の含水率を有することが認識される。例えば、防腐性無機粉末組成物の含水率は防腐性無機粉末組成物の総重量を基準にして≤5.0wt%、好ましくは≤1.0wt%、より好ましくは≤0.2wt%、最も好ましくは0.03～0.15wt%である。

【0166】

1つの実施形態において、防腐性無機粉末組成物中の少なくとも1種の無機充填材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して0.5～25.0μm、好ましくは0.7～5.0μm、より好ましくは1.0～4.0μm、最も好ましくは1.5～3.5μmの体積中央直径d₅₀値を有する。

【0167】

加えて、又は代わりに、防腐性無機粉末組成物中の1種以上のナトリウムイオン及び／又はリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。好ましくは、防腐性無機粉末組成物中の1種以上のナトリウムイオン及びリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。或いは、防腐性無機粉末組成物中の1種以上のナトリウムイオン又はリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。最も好ましくは、防腐性無機粉末組成物中の1種以上のナトリウムイオン及びリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。

【0168】

本発明の1つの実施形態において、防腐性無機粉末組成物は疎水性の表面特性を有する。

【0169】

防腐性無機粉末組成物の「疎水性の表面特性」は、前記無機粉末組成物の大部分の沈殿に必要とされるメタノール-水混合物中の最小のメタノール／水比を決定することによって評価されることが認識され、ここで前記無機粉末組成物は家庭用ティースープを通過させることによって前記メタノール-水混合物の表面上に載せられる。

【0170】

本発明の防腐性無機粉末組成物は、10：1の水：メタノール比の体積に基づく溶液を用いて前記防腐性無機粉末組成物の大部分が沈殿しなければ疎水性の表面特性を有する。

【0171】

本発明のもう1つ別の側面は防腐性ポリマー製品に関する。

【0172】

防腐性ポリマー製品は、

a) サーモプラス、デュロプラス、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物、

b) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～20000ppmの1種以上のナトリウムイオン源、

c) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源、並びに

d) 場合により少なくとも1種の無機充填材料を含み、

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1～1：10であり、防腐性ポリマー製品の含水率は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして $\leq 1.0\text{wt}\%$ である。

【0173】

10

1つの実施形態において、防腐性ポリマー製品は、

a) サーマプラスト、デュロプラスト、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物、

b) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～20000ppmの1種以上のナトリウムイオン源、並びに

c) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源

を含み、好ましくはからなり、

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1～1：10であり、防腐性ポリマー製品の含水率は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして $\leq 1.0\text{wt}\%$ である。

20

【0174】

もう1つ別の実施形態において、防腐性ポリマー製品は、

a) サーマプラスト、デュロプラスト、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂を含む有機ポリマー組成物、

b) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～20000ppmの1種以上のナトリウムイオン源、

c) 防腐性ポリマー組成物の総重量を基準にして20～60000ppmの1種以上のリチウムイオン源、並びに

d) 少なくとも1種の無機充填材料を含み、好ましくはからなり、

30

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1～1：10であり、防腐性ポリマー製品の含水率は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして $\leq 1.0\text{wt}\%$ である。

【0175】

有機ポリマー組成物、1種以上のナトリウムイオン源、1種以上のリチウムイオン源、少なくとも1種の無機充填材料及びそれらの好ましい実施形態の定義に関しては、本発明の方法の技術的詳細について述べた際に上に提供された説明を参照されたい。

【0176】

サーモプラスト、デュロプラスト、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂は、好ましくは、ハロゲン化ポリマー樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂のようなポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、バイオポリマー、コポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリラクチド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、合成ゴム、天然ゴム及びこれらの混合物を含む群から選択される。

40

【0177】

例えば、サーモプラスト、デュロプラスト、エラストマー及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機ポリマー樹脂は、好ましくは、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)のようなポリエステル、天然ゴム、合成ゴム及びこれらの混合物である。

50

【0178】

防腐性ポリマー製品は、最終の防腐性ポリマー製品中のリチウムイオンの総量が防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして20～60000ppm、好ましくは20～30000ppm、最も好ましくは20～10000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び最終の防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして20～20000ppm、好ましくは20～10000ppm、最も好ましくは20～5000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含むことが認識される。

【0179】

防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1～1：10であることが本防腐性ポリマー製品の1つの特定の要件である。例えば、防腐性ポリマー製品中のナトリウムイオン：リチウムイオンのモル比(Na：Li)は1：1.1～1：10、好ましくは1：1.5～1：10、最も好ましくは1：2～1：8である。

【0180】

更に、防腐性ポリマー製品は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして<1.0wt%の含水率を有することが認識される。例えば、防腐性ポリマー製品の含水率は防腐性ポリマー製品の総重量を基準にして ≤ 0.8 wt%、好ましくは ≤ 0.5 wt%、より好ましくは ≤ 0.2 wt%、最も好ましくは0.03～0.15wt%である。

【0181】

1つの実施形態において、防腐性ポリマー製品中の少なくとも1種の無機充填材料は、乾式レーザー回折法に従って、好ましくはMalvern Instruments Ltd.、United Kingdom製のAero S乾燥粉末分散機を含むMastersizer 3000を用いて測定して0.5～25.0 μ m、好ましくは0.7～5.0 μ m、より好ましくは1.0～4.0 μ m、最も好ましくは1.5～3.5 μ mの体積中央直径 d_{50} 値を有する。

【0182】

加えて、又は代わりに、防腐性ポリマー製品中の1種以上のナトリウムイオン及び／又はリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。好ましくは、防腐性ポリマー製品中の1種以上のナトリウムイオン及びリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。或いは、防腐性ポリマー製品中の1種以上のナトリウムイオン又はリチウムイオン源は対応する炭酸塩である。最も好ましくは、防腐性ポリマー製品中の1種以上のナトリウムイオン及びリチウムイオンは対応する炭酸塩である。

【0183】

防腐性ポリマー製品が少なくとも1種の充填材料を含むならば、少なくとも1種の無機充填材料は好ましくはナトリウムイオン及び／又はリチウムイオン源に対する担体である。即ち、1種以上のナトリウムイオン源、1種以上のリチウムイオン源及び少なくとも1種の無機充填材料は好ましくはブレンドとして防腐性ポリマー製品中に存在する。

【0184】

<1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の、防腐性製品の製造のための使用>

本発明はまた、1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の、微生物汚染に対して有効な防腐性製品の製造のための使用にも関する。

【0185】

最終の防腐性製品が、

a) 防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～60000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び

b) 防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～20000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源

を含むように、1種以上のリチウムイオン源を1種以上のナトリウムイオン源と組み合わ

10

20

30

40

50

せて使用することが本使用の1つの要件である。

【0186】

好ましくは、防腐性製品は、最終の防腐性製品中のリチウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～30000ppm、最も好ましくは20～10000ppmとなるような量の1種以上のリチウムイオン源、及び最終の防腐性製品中のナトリウムイオンの総量が防腐性製品の総重量を基準にして20～10000ppm、最も好ましくは20～5000ppmとなるような量の1種以上のナトリウムイオン源を含む。

【0187】

1つの実施形態において、1種以上のリチウムイオン源及び1種以上のナトリウムイオン源はブレンド内に使用される。

10

【0188】

本発明の1つの実施形態において、1種以上のリチウムイオン源を1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせることによって形成される防腐効果に加えていかなる更なる殺生物剤も防腐性製品中に使用しない。

【0189】

1種以上のリチウムイオン源、1種以上のナトリウムイオン源及び防腐性製品並びにそれらの好ましい実施形態の定義に関しては、本発明の方法及び防腐性製品の技術的詳細について述べたときに上で提供された説明を参照されたい。

【0190】

以下の実施例は本発明を更に例証するものであるが、本発明を例示された実施形態に制限する意味はない。以下の実施例は、本発明の防腐性製品に使用したときの1種以上のナトリウムイオン源と組み合わせた1種以上のリチウムイオン源の良好な防腐効果を示す。

20

【実施例】

【0191】

〈測定方法〉

実施例及び特許請求の範囲に挙げるパラメーターを評価するために次の測定方法を使用した。

【0192】

材料のBET比表面積

BET比表面積は、窒素を用いてISO 9277に従ったBET法によって測定した。

30

【0193】

粒度分布(esd(球相当径)<Xの粒子のVol%)

粒子状材料の中央粒径及び粒子体積分布は、乾式レーザー回折法により、Malvern Mastersizer 3000(Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Germany)を、サンプルを分散するのに1バールの圧縮空気を用いるAero S乾燥粉末分散機と組み合わせて用いて決定した。計算はFraunhofer散乱モデルで行った。この方法は当業者に公知である。

【0194】

pH測定

水性サンプルのpHは、標準のpH計をおよそ25℃で用いて測定される。

40

【0195】

ナトリウム及びリチウムの量

ppmで表されたナトリウム及びリチウムの量は全て最終製品の1キログラム当たりのmgの値を表す。

【0196】

疎水性の表面特性

無機の粉末材料の疎水性の表面特性は、前記無機粉末材料の大部分を沈殿させるのに必要とされるメタノール-水混合物中の最小のメタノール/水比を決定することによって評価され、前記無機粉末材料は家庭用ティーシープを通過することによって前記メタノール

50

ー水混合物の表面上に載せる。

【0197】

使用した細菌、酵母及びカビの調製

細菌エンテロコッカス・フェカリス、例えばE. ファカリス株ATCC-11420、大腸菌、例えば大腸菌株ATCC-11229及びDSM 1386、ミロイデス・オドラツス、例えばM. オドラツスATCC-4651、シュードモナス属の種、例えば緑膿菌ATCC-10145及びP. オリジハビタンスATCC-43272、ブルクホルデリア・セパシア、例えばB. セパシアATCC-21809、アルカリゲネス・フェカリス、例えばA. フェカリスATCC-25094、スフィンゴモナス・パウシモビリス、例えばS. パウシモビリスATCC-BAA-1092及び黄色ブドウ球菌、例えば黄色ブドウ球菌株DSM346の新鮮な細菌培養物を、保存培養株の単一コロニー由来の3mlの液体増殖培地（トリプチックソイブロス、例えばFluka、No. 22092）の接種及び毎分150回転（rpm）で掻き混ぜながら30℃で16～20時間のインキュベーションによりおよそ 2×10^8 細胞/mlの細胞密度に調製した。殺生物剤を含有するCaCO₃スラリー中の条件に適合させた耐性細菌rOmyAKの新鮮な培養物を、10μlの保存培養株をトリプチックソイ寒天プレート上に植え付け、48時間30℃にインキュベートすることによって調製した。次に、この培養物から1つのコロニーを3mlの上記液体増殖培地に接種した。rOmyAKは、750ppmの1, 6-ジヒドロキシー-2, 5-ジオキサン（CAS NO. 3586-55-8）及び19ppmのCMIT/MIT（CAS NO. 55965-84-9）の殺生物剤混合物に耐性のシュードモナス属の株である。

10

20

【0198】

カンジダ・アルビカンス、例えばC. アルビカンス株DSM 1386の新鮮な酵母培養物を、例えば黄色ブドウ球菌と同様にして、サブローグルコース+クロラムフェニコール寒天プレート（例えばMerck No. 1460030020）上で増殖させた保存培養株に由来する単一コロニーから調製した。

【0199】

コウジカビ（Aspergillus niger）、例えばコウジカビDSM 1957の新鮮な培養物を、麦芽寒天プレート（1. 5%寒天、例えばFluka、No. 5039及び3%麦芽、例えばFluka、No. 70167）の中央に一片の菌糸体を載せることによりプレートに保存培養株を接種し、2週間25℃でインキュベートすることによって調製した。

30

【0200】

乾燥粉末の抗菌活性試験

CaCO₃、Li₂CO₃及び／又はNa₂CO₃の乾燥粉末を12-ウェル培養プレート（例えば、TPP、NO. 92012）において以下の実施例に述べるいろいろな割合で混合した。合計2gの粉末混合物を各ウェルに充填した。（トリプチックソイブロス中の）細菌及び酵母の一晩培養物を水で希釈した（10mlの水に、1mlの培養物を加えた）。細菌混合物を接種材料として調製したら、1mlの各細菌の一晩培養物を一緒に混合し、その後この混合物を上記のように希釈した。この希釈物のうち800μlを調製した2gの粉末に加え、よく混合した。次に、プレートを湿ったチャンバーに入れ、インキュベーションの間>90%の湿度を保ち、乾燥を防止した。プレートを30℃で24時間インキュベートした後植え付け、以下に記載するようにしてカウントした。

40

【0201】

乾燥粉末の抗菌活性試験の細菌及び酵母の総数

他に示されないとき、引用される細菌及び酵母の総数はcfu/プレートで表される。以下の表で、総数は、プレートアウト及び30℃でインキュベーションした2日後に決定した。カウント方法は次の通り。細菌の接種材料と混合した乾燥粉末の水性調製物を綿スワップ（例えば、Applimed SA、No. 1102245）でよく攪拌し、およそ200mgの水性調製物をスワップ上に残した。次に、3つの一様な画線をトリプチック

50

クソイ寒天プレート（T S A、B D 2 3 6 9 5 0を用いて調製）上で右から左へ、更に3つを上から下へ付けた。次いで、T S Aプレートを4 8時間3 0℃でインキュベートした。その後コロニー形成単位（c f u）をカウントし、c f u／プレートとして記録した。

【0 2 0 2】

プレート当たり1 0 0～9 9 9 c f uの総数は1 0 0 c f u／プレートと報告され、十分に識別できる単一コロニーで1 0 0 0 c f u以上の総数は1 0 0 0 c f u／プレートと報告され、もはや十分に識別できない単一コロニーで1 0 0 0 c f u以上の総数は1 0 0 0 0 c f u／プレートと報告され、細菌の1本のみの様な画線が目に見えたときは1 0 0 0 0 0 c f u／プレートと報告される。細菌混合物を用いる試験の場合、1 0 0 0 c f u／プレート以上の総数は全て1 0 0 0 0 c f u／プレート及び1 0 0 0 0 0 c f u／プレートを含めて1 0 0 0 c f u／プレートと記録した。

10

【0 2 0 3】

プラスチックの抗菌表面活性試験

プラスチックの抗菌表面活性を試験するために、上記のように調製し、6 0 0 n mで0. 1－0. 0 9の光学密度に希釈した細菌及び酵母を用いて、日本標準プロトコル（J a p a n e s e S t a n d a r d P r o t o c o l）J I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0に従った。植え付け、カウント及び評価は日本標準プロトコルJ I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0に従って行った。日本標準プロトコルに従って、c f u／試験項目としての細菌及び酵母の総数及びコントロールと比較した試料の抗菌活性を記録する。

20

【0 2 0 4】

カビに対する塗料の抗菌表面活性試験

カビに対する塗料の抗菌表面活性を試験するために、カビ株コウジカビD S M 1 9 5 7を用いて規格D I N E 1 5 4 5 7：2 0 0 7－1 0に従った。試験項目を調製するために、リチウム若しくはナトリウムのいずれかを含有し殺生物剤を含まない塗料、又はコントロールとしてリチウムもナトリウムも含まない塗料をろ紙上に拡げ、空気乾燥した。加えて、殺生物剤並びにリチウム及びナトリウムを含まないスラリーをろ紙上に拡げ、空気乾燥した。次の変更をプロトコルに加えた：処理毎に3つの代わりに1つの試験項目を調製し、試験項目は試験前に消毒しなかった。代わりに、試験に先立って試薬（即ち塗料及びスラリー）の無菌性を確かめた。結果は、規格に従って、接種後いろいろな日の試験試料上の菌の増殖の程度として示す。菌の増殖の程度に対する等級は、0：表面上菌糸体なし、1：表面上< 1 0 %増殖、2：表面上1 0 %－3 0 %増殖、3：表面上3 0 %－5 0 %増殖、4：表面上5 0 %－1 0 0 %増殖である。

30

【0 2 0 5】

固形分及び含水率

固形分及び含水率は、M e t t l e r－T o l e d o M J 3 3のM o i s t u r e A n a l y z e rを用いて測定する。製品の重量損失は1 5 0℃で乾燥中に測定する。方法と機器は当業者に公知である。

【0 2 0 6】

試験1：乾燥炭酸塩粉末の調製

C a C O₃、L i₂ C O₃及びN a₂ C O₃を5リットルの実験室用磁器製グラインダーで所望の大きさに粉碎した。これらの粉末から、混合物の総重量を基準にして9 0 w t %のC a C O₃及び1 0 w t %のL i₂ C O₃又は1 0 w t %のN a₂ C O₃の混合物を調製した。

40

【0 2 0 7】

C a C O₃粉末は次の性質を有する：9 0 v o l %が< 1 0. 3 μ m（d_{9 0}）、5 0 v o l %が< 3. 1 9 μ m（d_{5 0}）、1 0 v o l %が< 0. 4 6 1 μ m（d_{1 0}）のe s d（球相当径）を有する。

【0 2 0 8】

L i₂ C O₃粉末は次の性質を有する：9 0 v o l %が< 5 0. 6 μ m（d_{9 0}）、5

50

0 vol %が $< 3.86 \mu\text{m}$ (d_{50})、10 vol %が $< 0.498 \mu\text{m}$ (d_{10})のesdを有する。

【0209】

Na_2CO_3 粉末は次の性質を有する：90 vol %が $< 27.6 \mu\text{m}$ (d_{90})、50 vol %が $< 2.31 \mu\text{m}$ (d_{50})、10 vol %が $< 0.659 \mu\text{m}$ (d_{10})のesdを有する。

【0210】

CaCO_3 及び Li_2CO_3 の混合物は次の性質を有する：90 vol %が $< 11.5 \mu\text{m}$ (d_{90})、50 vol %が $< 3.25 \mu\text{m}$ (d_{50})、10 vol %が $< 0.481 \mu\text{m}$ (d_{10})のesdを有する。

10

【0211】

CaCO_3 及び Na_2CO_3 の混合物は次の性質を有する：90 vol %が $< 11.6 \mu\text{m}$ (d_{90})、50 vol %が $< 3.15 \mu\text{m}$ (d_{50})、10 vol %が $< 0.453 \mu\text{m}$ (d_{10})のesdを有する。

【0212】

試験2：リチウム及びナトリウムの炭酸塩を含有するポリマー製品の調製

ポリマー製品を調製するために、Collins自動ローラーミル（半径150mm；長さ400mm）を用い、最初に90gのポリエチレン（Exon Mobil LLDPE Linear Low Density Polyethylene）を加え、完全な融解後10gの乾燥粉末を以下の実施例に示すいろいろな量の CaCO_3 、 Li_2CO_3 及び Na_2CO_3 と共に加えた。プラスチックを取り出し5回機械に戻すことにより混合物を均質化した。得られたポリマーは厚さが0.7mmであった。

20

【0213】

試験3：リチウム及びナトリウムの炭酸塩を含有する塗料の調製

スラリー中の固体含量の総重量を基準にして500ppmのリチウムイオン（ Li_2CO_3 ）及び1000ppmのナトリウムイオン（ Na_2CO_3 ）を含有するスラリーを用いて塗料を作成した。

【0214】

この塗料は、塗料の総重量を基準にして0.3wt%のTafigel PUR 41、0.3wt%のTego Foamex 810、1.6wt%のTego Dispers 750、0.9wt%のTexanol、0.6wt%のDowanol DPnB、20.3wt%の二酸化チタンTiONA 595、4.9wt%の CaCO_3 スラリー（固体含量：78.8wt%、乾燥物当たり500ppmのリチウム、乾燥物当たり1000ppmのナトリウムを含有する）、0.8wt%のTafigel PUR 45、Texanol、1wt%のプロピレングリコール、0.8wt%のByk 381（Fk：52%）、0.2wt%のByk 349（Fk：100%）、0.2wt%のTego Glide 450（Fk：100%）、1.5wt%のメトキシブタノール、56wt%のMowilith LDM 7717（46%）及び3wt%のSuedranol 240並びに100wt%にする量の水からなる高光沢のエマルジョン塗料であった。この結果、最終的に、最終製品中のリチウム含量は20ppmに、ナトリウム含量は40ppmになった。最終の固形分は塗料の総重量を基準にして53.68wt%であった。

30

40

【0215】

試験の際、塗料をろ紙（Whatman GF/D 42.5mm、VWR 513-5254）上に拡げ、空気乾燥した後抗菌性試験を実施した。

【0216】

実施例1：リチウム及びナトリウムイオンを含有する乾燥粉末の、細菌の単一株に対する抗菌活性

リチウム及び／又はナトリウムイオンを含有する乾燥炭酸カルシウム粉末（含水率 $< 0.2\text{wt}\%$ 、粉末の総重量を基準にして）の水と接触したときの抗菌活性を下記表1に示

50

す。細菌株黄色ブドウ球菌（*S. aureus*）、*E. ファカリス*及び *rOmyAK*を、異なる量のリチウム及びナトリウムを単独又は組合せで含有する乾燥粉末に加えた。結果は、リチウム及びナトリウムの炭酸塩の単独の活性と比較してそれらを一緒に加えたときの相乗効果を示す。即ち、1種のみのイオン源を含むサンプルと比較して、リチウム及びナトリウムの炭酸塩の両方を組み合わせて加えたとき、細菌負荷を10000倍以下に低下させることができる（相乗効果）。単純な CaCO_3 粉末を用いてコントロール試験を行ったところ常に $1 \times 10^5 \text{ cfu/プレート}$ を超える細菌負荷を示した。

【0217】

表1：リチウム及び／又はナトリウムイオンを含有する乾燥粉末に加えた際の水性調製物中の細菌数の低下

【0218】

【表1】

いろいろな量のリチウム及び／又はナトリウムイオンを含有する乾燥 CaCO_3 粉末						
ナトリウムイオン	(ppm w/w)	0	0	230	230	相乗的
リチウムイオン	(ppm w/w)	0	105	0	105	低下
エンテロコッカス・フェカリス ATCC-11420	(cfu/プレート)	10^5	10^5	10^5	10^4	10 倍
黄色ブドウ球菌 DSM 346	(cfu/プレート)	10^5	10^5	10^5	10^3	100 倍
シュードモナス・メンドシナ - rOmyAK	(cfu/プレート)	10^5	10^4	10^5	0	10000 倍

【0219】

表1から、試験した3つの細菌種は全てリチウム及びナトリウムイオンの組合せの影響を受け易かったと推測することができる。相乗効果は細菌数を10000倍以下に低下させた。

【0220】

実施例2：高量のリチウム及びナトリウムイオンを含有する乾燥粉末の、細菌の複雑な混合物に対する抗菌活性

リチウム及び／又はナトリウムイオンを含有する乾燥炭酸カルシウム粉末（含水率<0.2wt%、粉末の総重量を基準にして）の、水及び細菌混合物と接触させたときの抗菌活性を下記表2に示す。細菌 *E. ファカリス*株 ATCC-11420、大腸菌株 ATCC-11229、*M. オドラツス* ATCC-4651、緑膿菌 ATCC-10145、*P. オリジハビタンス* ATCC-43272、*B. セパシア* ATCC-21809、*A. フェカリス* ATCC-25094及び *S. パウシモビリス* ATCC-BAA-1092を、異なる量のリチウム及びナトリウムを単独で又は組み合わせて含有する乾燥粉末に加えた。結果は、2種のイオンの単独の活性と比較してそれらを一緒に加えたときの相乗効果を示している。単純な CaCO_3 粉末、即ちリチウム又はナトリウムの炭酸塩を添加しない陰性コントロールを実施したところ常に $1 \times 10^4 \text{ cfu/プレート}$ の細菌負荷を示した。

【0221】

表2A及びB：リチウム及び／又はナトリウムイオンを含有する乾燥粉末に加えた際の水性調製物中の細菌数の低下

【0222】

10

20

30

40

【表 2】

A

炭酸塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する CaCO ₃ 粉末						
ナトリウムイオン	(ppm w/w)	0	5000	0	5000	相乗的
リチウムイオン	(ppm w/w)	0	0	15000	15000	低下
8 つの株の混合物 ¹	(cfu/プレート)	10 ⁴	10 ⁴	72	0	> 72 倍

10

B

炭酸塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する CaCO ₃ 粉末						
ナトリウムイオン	(ppm w/w)	0	20000	0	20000	相乗的
リチウムイオン	(ppm w/w)	0	0	57000	57000	低下
8 つの株の混合物 ¹	(cfu/プレート)	10 ⁴	10 ⁴	56	0	> 56 倍

20

¹ ミロイデス・オドラツス ATCC-4651、緑膿菌 ATCC-10145、シュード
モナス・オリジハビタンス ATCC-43272、ブルクホルデリア・セパシア ATCC-
21809、大腸菌 ATCC-11229、アルカリゲネス・フェカリス ATCC-250
94、スフィンゴモナス・パウシモビリス ATCC-BAA-1092、エンテロコッカ
ス・フェカリス株 ATCC-11420

【0223】

表 2 A 及び 2 B から、細菌混合物はリチウム及びナトリウムイオンの組合せの影響をず
っと受け易かったと推測することができる。相乗効果は細菌数を少なくとも 72 倍低下さ
せた。

30

【0224】

実施例 3：いろいろなリチウム及びナトリウムイオン源を含有する乾燥粉末の、細菌の
単一株に対する抗菌活性

炭酸塩（含水率<0.2wt%、炭酸塩の総重量を基準にして）又は塩化物（含水率<
0.2wt%、塩化物の総重量を基準にして）としてのリチウム及び/又はナトリウムイ
オンを含有する乾燥炭酸カルシウム粉末（含水率<0.2wt%、粉末の総重量を基準に
して）の、水及び細菌と接触したときの抗菌活性を下記表 3 に示す。細菌 E. フェカリス
株 ATCC-11420 及び黄色ブドウ球菌 DSM 346 を、その炭酸塩又は塩化物に
由来する異なる量のリチウムイオン及びナトリウムイオンを単独で又は組み合わせて含有
する乾燥炭酸カルシウム粉末に加えた。結果は、アニオンであるにもかかわらず、単独の
活性と比較して 2 種のイオンを一緒に加えたときの相乗効果を示している。炭酸塩又は塩
化物としてのリチウムイオン及びナトリウムイオンの添加はいずれもこの相乗効果を示す
。単純な CaCO₃ 粉末を用いて、即ち添加なしで陰性コントロールを実施したところ、
常に 1×10³ cfu/プレートの細菌負荷を示した。

40

【0225】

表 3 A 及び B：異なる起源のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する乾燥粉末
に加えた際の水性調製物中の細菌数の低下

【0226】

【表 3】

A

炭酸塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する CaCO ₃ 粉末						
ナトリウムイオン	(ppm w/w)	0	10000	0	10000	相乗的
リチウムイオン	(ppm w/w)	0	0	15000	15000	低下
エンテロコッカス・ フェカリス ATCC-11420	(cfu/プレート)	10 ³	83	26	1	>20 倍
黄色ブドウ球菌 DSM 346	(cfu/プレート)	10 ³	0	0	1	n. a.

n. a. : 非適用.

10

B

塩化塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する CaCO ₃ 粉末						
ナトリウムイオン	(ppm w/w)	0	10000	0	10000	相乗的
リチウムイオン	(ppm w/w)	0	0	15000	15000	低下
エンテロコッカス・フェカ リス ATCC-11420	(cfu/プレート)	10 ³	10 ³	10 ²	0	>100 倍
黄色ブドウ球菌 DSM 346	(cfu/プレート)	10 ³	10 ³	10 ³	0	>1000 倍

20

【0 2 2 7】

表 3 A 及び 3 B から、リチウム及びナトリウムイオンの相乗効果は両方の起源で示されると推測することができる。しかしながら、塩化物は、リチウム及び/又はナトリウムイオン源として使用された炭酸塩 (> 20 倍の低下) と比較してより高い相乗効果を示す (1000 倍以下の細菌数の低下)。相乗効果は細菌数を 1000 倍以下低下させた。

30

【0 2 2 8】

実施例 4: リチウム及びナトリウムイオンを含有するプラスチックの抗菌表面活性

リチウム及び/又はナトリウムイオンを含有するポリマー製品 (含水率 < 0.2 wt %、製品の総重量を基準にして) の表面の水と接触したときの抗菌活性を下記表 4 に示す。細菌株黄色ブドウ球菌 DSM 346 に対するポリマー製品表面の抗菌活性を日本標準プロトコル J I S Z 2801 2000 に従って試験した。結果は、2 種のイオンの単独の活性と比較して、一緒に加えられたときの相乗効果を示している。細菌負荷は、1 種のみイオンの代わりに両方のイオンが加えられたとき 5-10 倍低下する (抗菌活性が増大する)。陰性コントロールは、ポリマー製品中の充填剤として単純な CaCO₃ を用いて、即ちリチウム又はナトリウムの炭酸塩を添加しないで実施した。このポリマー表面は常に > 1 × 10⁶ cfu/プレートの細菌負荷を示した。

40

【0 2 2 9】

表 4 A 及び B: リチウム及び/又はナトリウムイオンを含有するポリマー製品の表面の細菌数の低下

【0 2 3 0】

【表 4】

A

炭酸塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する ポリマー製品						
ナトリウムイオン	(ppm)	0	4600	0	4600	相乗的
リチウムイオン	(ppm)	0	0	2100	2100	低下
黄色ブドウ球菌 DSM 346	(cfu/試験項目)	>10 ⁶	>10 ⁶	>10 ⁶	9×10 ⁴	>10 倍
	抗菌活性	n. a.	0	0	>1.0	

10

B

炭酸塩として加えたいろいろな量のリチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する ポリマー製品						
ナトリウムイオン	(ppm)	0	2300	0	2300	相乗的
リチウムイオン	(ppm)	0	0	1050	1050	低下
黄色ブドウ球菌 DSM 346	(cfu/試験項目)	>10 ⁶	>10 ⁶	>10 ⁶	2×10 ⁵	>5 倍
	抗菌活性	n. a.	0	0	>0.7	

20

n. a. : 非適用.

【0 2 3 1】

表 4 A 及び 4 B から、黄色ブドウ球菌の生菌数は、リチウム及びナトリウムイオンを両方添加することにより、単独の添加と比較して 10 倍以下低下することができた（相乗効果）と推測することができる。

【0 2 3 2】

実施例 5：リチウム及びナトリウムイオンを含有する乾燥した塗料の抗菌表面活性

リチウム及び/又はナトリウムイオンを含有する乾燥した塗料の表面のカビに対する抗菌活性を下記表 5 に示す。カビ株コウジカビ（*A. n i g e r*）DSM 1957 に対する抗菌活性を規格 DIN E 15457：2007-10 に従って試験した。結果は、陰性コントロールと比較してカビに対する抗菌効果を示している。陰性コントロールは、CaCO₃ 鉱物分散液とリチウム及びナトリウムなしの塗料とを両方用いて行った。陰性コントロールは、インキュベーションから 7 日で既に増殖を示し、14 日後には既に 4 の最高等級を示した。対照的に、リチウムとナトリウムを含有する塗料は、インキュベーションの 7 日後目に見える増殖はなく、14 日後の等級は単に 1 であり、21 日後に 3 であった。このように、リチウム及びナトリウムイオンの存在は乾燥塗料で低下した菌の増殖を示す。

30

【0 2 3 3】

表 5：リチウム／ナトリウムイオンを含有する塗装した表面のカビからの保護

40

【0 2 3 4】

【表 5】

		乾燥した スラリー	殺生物剤を 含まない塗料	ナトリウム及び リチウムイオンを 含有する塗料
ナトリウムイオン	(ppm)*	0	0	72.5
リチウムイオン	(ppm)*	0	0	36
接種後 7 日	(等級 0-4)	3	1	0
接種後 14 日	(等級 0-4)	4	4	1
接種後 21 日	(等級 0-4)	4	4	3

*: ppm は最終の乾燥した製品に対する

【0235】

表 5 から、リチウム及びナトリウムイオンを含有する塗料は、塗装した表面でのカビの増殖を明らかに低下させたと考えることができる。

【0236】

実施例 6：リチウム及びナトリウムの炭酸塩を含有する室内及び屋外塗料の調製

室内及び屋外分散液塗料のコーティングをプラスチックフィルム上に 0.35 mm の厚さで調製した。コーティングは分析の前に少なくとも 2 週間空気乾燥した。

【0237】

室内及び屋外分散液塗料は、塗料の総重量を基準にして 600 ppm のリチウムイオン (Li_2CO_3) 及び 1880 ppm のナトリウムイオン (Na_2CO_3) を含有していた。

【0238】

未処理の室内分散液塗料は、0.109 wt % の Calgon N、0.545 wt % の Bermocol Prime 3500、0.0109 wt % の水酸化ナトリウム、0.545 wt % の Byk 038、0.327 wt % の Ecodis P50、10.9 wt % の TiONA 595、3.27 wt % の Optiwhite、35.4 wt % の炭酸カルシウム乾燥粉末、13.07 wt % の Mowilith LDM 1871 (53%) 及び 100 wt % にするための水からなっていた。

【0239】

Li_2CO_3 + Na_2CO_3 を含む室内塗料は、0.317 wt % の乾燥 Li_2CO_3 及び 0.433 wt % の乾燥 Na_2CO_3 を補充した未処理の屋外塗料からなっていた。

【0240】

未処理の屋外分散液塗料は、0.3 wt % の Bermocol EHM 200、0.2 wt % の Amoniak (24%)、0.3 wt % の Coapur 2025、0.1 wt % の Calgon N、0.5 wt % の Borchigen DFN、1 wt % の Dowanol DPnB、1 wt % の Texanol、0.5 wt % の Byk 038、20 wt % の TiONA 595、2 wt % の Alusil ET、7 wt % の Finnthalc M20SL-AW、14 wt % の炭酸カルシウム乾燥粉末、33 wt % の Mowilith LDM 7717 (46%) 及び 100 wt % にするための水からなっていた。

【0241】

Li_2CO_3 + Na_2CO_3 を含む屋外塗料は、0.317 wt % の乾燥 Li_2CO_3 及び 0.433 wt % の乾燥 Na_2CO_3 を補充した未処理の屋外塗料からなっていた。

【0242】

10

20

30

40

50

抗菌表面活性試験

細菌黄色ブドウ球菌株 D S M 3 4 6 の新鮮な細菌培養物を、トリプチックソイ寒天プレート (T S A、n o. 2 3 6 9 5 0、B e c t o n D i c k i n s o n a n d C o m p a n y、U S A) 上への希釈画線及び 1 6 ~ 2 0 時間 3 5 °C でのインキュベーションによって調製した。

【0 2 4 3】

コーティングの抗菌表面活性を試験するために、上記のように調製した新鮮な細菌を用いて日本標準プロトコル J I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0 に従った。植え付け、カウント及び評価は日本標準プロトコル J I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0 に次の変更を加えて行った。結果を確かめるために、3 重の代わりに単一の試験片で実験を行った。被覆されたサンプル全てで、インキュベーション後、ストマッカーバッグを用い手で試験項目をもむ代わりに、無菌の D r i g a l s k i スパチュラを用いて試験項目を中程度にもむことによりシャーレ内で試験項目から細菌を放出させた。更に、試験項目は分析の前に 7 0 % エタノールで消毒しなかった。

10

【0 2 4 4】

日本標準プロトコル J I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0 に記載されているように、細菌数は、試験項目当たりのコロニー形成単位 (c f u / 試験項目) として 1 0 c f u / 試験項目の検出限界 (L O D) で報告される。ここで、試験項目の抗菌活性 (R) は日本標準プロトコル J I S Z 2 8 0 1 2 0 0 0 に記載されているようにして計算した。そのために、3 5 °C で 2 4 時間インキュベーションした後、試験項目 (B) 及び未処理のコントロール (A) に対する生菌の平均数を使用し、式: $R = \log_{10} (A / B)$ を用いて抗菌活性 (R) を計算する。ゼロ c f u が検出されたら、1 0 c f u / 試験項目の値を抗菌活性の検出限界の計算のために使用した。

20

【0 2 4 5】

表 6 : いろいろな分散液塗料のコーティングの黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性

【0 2 4 6】

【表 6】

試験項目	接種材料	cfu/試験項目				抗菌活性	
		I	II	III	平均	R	LOD
未処理の室内塗料 (インキュベーションの前)	黄色ブドウ 球菌	2.3E+05	2.4E+05	2.5E+05	2.4E+05	N/A	N/A
未処理の室内塗料	黄色ブドウ 球菌	1.2E+04	3.5E+03	4.5E+03	6.5E+03	0.00	2.81
Li ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃ を 含む室内塗料	黄色ブドウ 球菌	1.0E+01	1.0E+01	1.0E+01	1.0E+01	2.81	2.81
未処理の屋外塗料 (インキュベーションの前)	黄色ブドウ 球菌	2.7E+05	2.6E+05	2.6E+05	2.6E+05	N/A	N/A
未処理の屋外塗料	黄色ブドウ 球菌	5.0E+04	5.5E+04	4.0E+04	4.8E+04	0.00	3.68
Li ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃ を 含む屋外塗料	黄色ブドウ 球菌	1.0E+01	1.0E+01	1.0E+01	1.0E+01	3.68	3.68

N/A: 非適用。4つの独立した組の実験の結果を示す。各々の組はそれ自身の未処理の試験項目をコントロールとして含む。各試験項目に対して、実験は三回ずつ実施した。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
A 6 1 K	8/19	(2006.01)	A 6 1 K	8/19
A 6 1 Q	1/00	(2006.01)	A 6 1 Q	1/00
A 6 1 Q	5/00	(2006.01)	A 6 1 Q	5/00
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00

(72)発明者 ツムシュテーク, アニタ
スイス国、8 7 0 6・マイレン、ゼーシュトラーク・6 8 7

(72)発明者 グラウビッツ, ヨアヒム
スイス国、5 6 4 3・ジンス、ロスバイト・7

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 特表2 0 1 3－5 2 3 7 9 1 (J P, A)
特開平1－1 6 3 1 2 6 (J P, A)
特開2 0 0 1－2 4 7 3 3 4 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
A 0 1 N