

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4813896号  
(P4813896)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.

F 1

AO1N 37/34 (2006.01)

AO1N 37/34 101

AO1N 43/80 (2006.01)

AO1N 43/80 102

AO1P 3/00 (2006.01)

AO1P 3/00

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2005-369894 (P2005-369894)

(22) 出願日

平成17年12月22日 (2005.12.22)

(65) 公開番号

特開2007-169222 (P2007-169222A)

(43) 公開日

平成19年7月5日 (2007.7.5)

審査請求日

平成20年8月28日 (2008.8.28)

(73) 特許権者 000154727

株式会社片山化学工業研究所

大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号

(73) 特許権者 505112048

ナルコジャパン株式会社

東京都港区高輪3丁目23番17号

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 長谷川 寛

大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内

(72) 発明者 下本 英明

大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】工業用抗菌剤およびそれを用いた工業的抗菌方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとを相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用抗菌剤。

## 【請求項 2】

2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの配合割合が、重量比で100:1~1:10である請求項1記載の工業用抗菌剤。

## 【請求項 3】

2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの合計量と1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとの配合割合が、重量比で1:100~1:2である請求項1または2記載の工業用抗菌剤。

## 【請求項 4】

抗菌対象系に、請求項1~3のいずれか1つに記載の工業用抗菌剤を、有効成分の合計濃度として0.5~500mg/Lとなるように同時にまたは別々に添加することを特徴とする工業的抗菌方法。

## 【請求項 5】

抗菌対象系が、pH 8以上のアルカリ性雰囲気の系である請求項4記載の工業的抗菌方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、工業用抗菌剤およびそれを用いた工業的抗菌方法に関する。さらに詳しくは、この発明は、紙・パルプ工業における抄紙工程水、各種工業用の冷却水や洗浄水、ならびに金属加工油剤、繊維油剤、ペイント類、各種ラテックス、防汚塗料、紙用塗工液、糊剤、澱粉スラリー、木材などの工業製品の殺菌・静菌および防腐・防かび用として有用である工業用抗菌剤およびそれを用いた工業的抗菌方法に関する。

この発明における抗菌は、微生物を死滅させる殺菌、微生物の増殖を阻止する静菌・防腐・防かびを意味する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から紙・パルプ工業における抄紙工程水や各種工業用の冷却水には、細菌や真菌によるスライムが発生し、このスライムが生産品の品質低下や生産効率の低下などの障害をひき起こすことが知られている。また、多くの工業製品、例えば金属加工油剤、繊維油剤、ペイント類、各種ラテックス、防汚塗料、紙用塗工液、糊剤、澱粉スラリー、木材などでは細菌やかびによる腐敗や汚染が発生し、これらが製品を汚損し、製品価値を低下させることが知られている。

## 【0003】

これらの微生物による障害を防止するため、多くの殺菌剤が使用されてきた。古くは有機水銀化合物、塩素化フェノール化合物やホルマリンなどが使用されていたが、これらの薬剤は人体や魚介類に対する毒性が強く、環境汚染をひき起こすために使用が規制されるようになり、最近では比較的低毒性の工業用殺菌剤が汎用されている。

20

## 【0004】

このような工業用殺菌剤としては、メチレンビスチオシアネート、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンに代表される有機窒素硫黄系化合物、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-ジアセトキシプロパン、2,2-ジブロモ-2-ニトロエタノール、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオニアミド、1,2-ビス(ブロモアセトキシ)エタン、1,4-ビス(ブロモアセトキシ)-2-ブテン、ビストリブロモメチルスルホンに代表される有機ブロム系化合物、および4,5-ジクロロ-1,2-ジチオール-3-オンに代表される有機硫黄系化合物などが挙げられる。

30

## 【0005】

しかしながら、上記の工業用殺菌剤の単独使用では、殺菌対象系中において狭い範囲の微生物にしか有効ではないため、種々の微生物が混在する対象系においては充分な殺菌効力が得られないという問題があった。また、ある微生物に対して有効な工業用殺菌剤であっても、長期間使用することにより耐性菌が出現し、殺菌効力が低下するという問題があった。

## 【0006】

一方、ある種の工業用殺菌剤を組合せることによって相乗効果を發揮させる種々の工業用殺菌剤が提案されている。例えば、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオニアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの組み合わせ(例えば、特許文献1参照。)、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとの組み合わせ(例えば、特許文献2参照。)、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオニアミドと1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとの組み合わせ(例えば、特許文献3参照。)等が知られている。

40

## 【0007】

しかしながら、例えば、特開昭62-70301号公報(特許文献1)に記載の2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオニアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの組み合わせからなる工業用殺菌組成物をコーティングカラーなどの防腐対象系に使

50

用する場合、薬剤を添加する前の生菌数が低く、腐敗していない防腐対象系においては引き続き有効な防腐効果が期待できるが、腐敗した防腐対象系においては一次的に菌数を下げることはできるが、持続力がなく十分な防腐効果が期待できないという問題がある。

したがって、広範な微生物に対して有効な抗菌効果を有し、かつその効果が持続する、より優れた工業用抗菌剤が求められている。

#### 【0008】

【特許文献1】特開昭62-70301号公報

【特許文献2】特開2000-38306号公報

【特許文献3】特開昭57-114502号公報

#### 【発明の開示】

10

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

この発明は、細菌、カビ、酵母など広範な種類の微生物に対して有効な抗菌効果を有し、かつその効果が持続する工業用抗菌剤を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

この発明の発明者は、種々の工業用抗菌剤の組み合わせについて研究した結果、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとを相乗効果を奏する割合で含有することにより、広範な種類の微生物に対して有効な抗菌効果が発揮され、かつその効果が持続するという意外な事実を見出し、この発明を完成するに到った。

20

#### 【0011】

かくしてこの発明によれば、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとを相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用抗菌剤が提供される。

#### 【0012】

またこの発明によれば、抗菌対象系に、上記の工業用抗菌剤を有効成分の合計濃度として0.5~500mg/リットルとなるように同時にまたは別々に添加することを特徴とする工業的抗菌方法が提供される。

#### 【発明の効果】

30

#### 【0013】

この発明の工業用抗菌剤は、新規な有効成分の組み合わせからなり、抗菌スペクトルが広く、優れた抗菌効果を有し、かつその効果が持続する。また、既存の工業用抗菌剤により耐性菌(菌、カビ)が発生している場合でも、この発明の工業用抗菌剤は、その効果を発揮することができ、産業上極めて有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明の工業用抗菌剤は、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとを相乗効果を奏する割合で含有する。

40

#### 【0015】

本発明の有効成分である2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの配合割合は、重量比で100:1~1:10、好ましくは20:1~1:7.5である。

#### 【0016】

本発明の有効成分である2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの合計量と1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンとの配合割合は、重量比で100:1~1:2、好ましくは50:1~1:1.25である。

#### 【0017】

50

この発明の工業用抗菌剤は、通常液剤の形態で、一液製剤化して用いるのが好ましいが、その抗菌対象系およびその使用目的に応じて、ペースト剤、粉剤、粒剤などに製剤化して用いてもよい。また、製剤の長期貯蔵安定性などの点でそれぞれの有効成分を分離して保管するのが好ましい場合には、有効成分をそれぞれ別々に製剤化し、使用に際して併用しても差し支えない。

#### 【0018】

抗菌対象系が製紙工程のプロセス水や工業用冷却水などの各種水系の場合には、有効成分の溶解を考慮して、水および／または有機溶媒を用いた液剤とするのが好ましい。

#### 【0019】

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、iso - プロパノール、n - ブタノール、tert - ブタノールなどのアルコール系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒などが挙げられ、抗菌対象系が水系の場合には、親水性のものが好ましく、油系の場合には、親油性のものが好ましい。これらの溶媒は、単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0020】

これら製剤の配合割合は、製剤100重量部に対して、この発明の工業用抗菌剤の有効成分の合計量5～50重量部、残部を水および／または有機溶媒とするのが好ましい。

#### 【0021】

また、抗菌対象系が重油スラッジ、切削油、油性塗料などの油系の場合には、灯油、重油、スピンドル油などの炭化水素系溶媒を用いた液剤とするのが好ましく、各種界面活性剤を用いてもよい。

#### 【0022】

さらに、この発明の工業用抗菌剤の有効成分がそれぞれに直接溶解または分散し得る抗菌対象系に対しては、有効成分を直接、または固体希釈剤（例えば、カオリン、クレー、ベントナイト、CMCなど）で希釈された粉剤として用いてもよく、上記の界面活性剤を併用してもよい。また、有効成分の組み合わせによっては、溶媒や界面活性剤を用いずに有効成分のみを用いてもよい。

#### 【0023】

この発明の工業用抗菌剤の添加量は、抗菌対象系の種類により適宜設定すればよいが、この発明の工業用抗菌剤は、有効成分が合計濃度として0.5～500mg／リットル、好ましくは1～300mg／リットルとなるように同時にまたは別々に添加される。

有効成分の合計濃度が上記の範囲であれば、相乗的な殺菌効果が顕著に発揮される。

例えば、抗菌対象系がコーティングカラーの場合には、有効成分の合計濃度は、2～300mg／リットル、より好ましくは、7～150mg／リットルである。

この発明の工業用抗菌剤は、抗菌対象系に添加する際に、必要に応じて水に希釈して用いてもよい。

#### 【0024】

この発明の工業用抗菌剤は、pH8以上のアルカリ性雰囲気の抗菌対象系においても優れた抗菌効果を発揮する。pH8以上のアルカリ性雰囲気の系としては、例えば、原料が高アルカリ性である切削油、纖維油剤、タイルの目地などに使用されるコンパウンドラテックス、製紙工場で使用するコーティングカラー、炭酸カルシウムなどの填料スラリー、パルプスラリー、顔料、澱粉糊料、サイズ剤、歩留り剤、ラテックス、ラテックスコンパウンド、合成樹脂エマルション、泥水ポリマー、塗料、リグニンなどが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0025】

10

20

30

40

50

この発明を以下の製剤例および試験例により説明するが、これらの製剤例および試験例により限定されるものではない。

#### 【0026】

製剤例は各有効成分を有機溶媒であるジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングルコールに混合し、攪拌混合することにより調製することができる。

製剤例および試験例で用いられる化合物の略称を以下に示す。なお、製剤例の化合物の数値は全て重量%である。

#### 【0027】

D B N P A	: 2 , 2 - ジプロモ - 3 - ニトリロプロピオンアミド	
H - M I T	: 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン	10
B I T	: 1 , 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン	
M D G	: ジエチレングリコールモノメチルエーテル	
P G	: プロピレングルコール	

#### 【0028】

##### 製剤例 1

D B N P A	1 0	
H - M I T	4	
B I T	1	
M D G	8 1	
P G	4	20

##### 製剤例 2

D B N P A	1 0
H - M I T	2 . 5
B I T	2 . 5
M D G	8 2 . 5
P G	2 . 5

##### 製剤例 3

D B N P A	1 0	
H - M I T	1	
B I T	4	
M D G	8 4	30
P G	1	

#### 【0029】

##### 製剤例 4

D B N P A	1 0
B I T	5
M D G	8 5

##### 製剤例 5

D B N P A	1 0	
H - M I T	5	
M D G	8 0	
P G	5	40

##### 製剤例 6

H - M I T	1 0
B I T	5
M D G	7 5
P G	1 0

#### 【0030】

##### 試験例 1 (中性抄紙白水に対する殺菌力試験)

某製紙工場で採取した中性抄紙白水を L 字型試験管に 1.0 ml 分注した。L 字型試験管 50

に製剤例 1 ~ 6 の薬剤を有効成分の合計濃度として 5 , 10 , 15 mg / リットルになるように添加し、30 分で 30 分間振とうした。振とう後、各 L 字型試験管中の生菌数を測定した。測定結果を表 1 に示す。なお、白水中に含まれる細菌およびその生菌数、試料の pH を以下に示す。

## 【 0 0 3 1 】

細菌 : Psedomonas sp.、 Alcaligenes sp.、 Bacillus sp.

生菌数 :  $5.5 \times 10^7$  c f u / ml

pH : 7.3

## 【 0 0 3 2 】

【表 1】

10

	製剤例	有効成分濃度 mg/リットル	生菌数 c f u / ml
実施例	1	5	$3.2 \times 10^4$
		10	<10 <sup>3</sup>
		15	<10 <sup>3</sup>
	2	5	$1.1 \times 10^4$
		10	<10 <sup>3</sup>
		15	<10 <sup>3</sup>
	3	5	$3.5 \times 10^4$
		10	<10 <sup>3</sup>
		15	<10 <sup>3</sup>
比較例	4	5	$9.8 \times 10^4$
		10	$6.5 \times 10^4$
		15	$3.0 \times 10^4$
	5	5	$7.1 \times 10^4$
		10	$3.8 \times 10^4$
		15	$1.5 \times 10^4$
	6	5	$4.5 \times 10^7$
		10	$2.8 \times 10^7$
		15	$1.0 \times 10^7$

20

30

## 【 0 0 3 3 】

表 1 の結果から、この発明の工業用抗菌剤は、製紙工場の中性抄紙白水中の細菌に対して、有効な殺菌効果を有することがわかる。

## 【 0 0 3 4 】

40

試験例 2 ( 中性抄紙白水を用いた静菌効果確認試験 )

某製紙工場より採取した中性抄紙白水を、No. 2 の濾紙で濾過し、ブイヨン培地を加えたものを予め滅菌した L 字型試験管に 4 ml 分注した。次いで、これに各薬剤を所定量添加し、30 分で振盪培養した。24 時間後、菌の増殖に基づく濁りを 660 nm の吸光度で測定し、効果の有無を判定した。各薬剤の吸光度の増加が認められない最小添加量、即ち最小増殖抑制濃度 (MIC 24 Hr) を測定した。測定結果を図 1 及び図 2 に示す。なお、白水中に含まれる細菌およびその生菌数、試料の pH を以下に示す。

## 【 0 0 3 5 】

細菌 : Psedomonas sp.、 Alcaligenes sp.、 Micrococcus sp.、 Flavobacterium sp.

生菌数 :  $6.5 \times 10^6$  c f u / ml

50

pH : 7.5

【0036】

図1及び図2の結果から、DBNPAとH-MITの重量比を固定し、BITの含有量を変化させた時、MICのピークが表われていることから、この発明の工業用抗菌剤の有効成分として用いられている成分が相乗的な殺菌効果を有することがわかる。

【0037】

試験例3(コーティングカラーに対する防腐効果確認試験)

某製紙会社のコーティングカラーA,B,Cをそれぞれサンプリングし、製剤例1~6の薬剤を有効成分濃度として100mg/リットルになるように添加し、30の恒温槽に放置して経日的に菌数を測定し、菌数の測定を行なったのち、種菌としてBlankを各試料に1%ずつ追加して試験を行なった。測定結果をそれぞれ表2~4に示す。なお、コーティングカラーA,B,Cに含まれる細菌の生菌数、試料のpHを以下に示す。

【0038】

(コーティングカラーA)

生菌数 :  $6.5 \times 10^4$  cfu/ml

pH : 9.2

(コーティングカラーB)

生菌数 :  $2.5 \times 10^5$  cfu/ml

pH : 8.0

(コーティングカラーC)

生菌数 :  $3.3 \times 10^5$  cfu/ml

pH : 7.2

【0039】

【表2】

	製剤例	生菌数 (cfu/ml)		
		1週間	2週間	4週間
実施例	1	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	2	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	3	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
比較例	4	$5.6 \times 10^5$	$7.5 \times 10^6$	$>10^7$
	5	$6.5 \times 10^4$	$2.5 \times 10^6$	$>10^7$
	6	$1.1 \times 10^5$	$3.1 \times 10^5$	$7.5 \times 10^6$
	Blank	$1.2 \times 10^6$	$9.8 \times 10^6$	$>10^7$

【0040】

【表3】

	製剤例	生菌数 (cfu/ml)		
		1週間	2週間	4週間
実施例	1	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	2	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	3	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
比較例	4	$1.9 \times 10^5$	$4.3 \times 10^6$	$>10^7$
	5	$4.0 \times 10^4$	$1.8 \times 10^6$	$>10^7$
	6	$3.5 \times 10^5$	$7.9 \times 10^5$	$>10^7$
	Blank	$5.5 \times 10^6$	$>10^7$	$>10^7$

10

20

30

40

50

## 【0041】

【表4】

	製剤例	生菌数 (c f u/m l)		
		1週間	2週間	4週間
実施例	1	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	2	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
	3	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>2</sup>
比較例	4	2.3 × 10 <sup>4</sup>	4.2 × 10 <sup>6</sup>	>10 <sup>7</sup>
	5	1.2 × 10 <sup>3</sup>	9.8 × 10 <sup>5</sup>	>10 <sup>7</sup>
	6	9.1 × 10 <sup>4</sup>	7.5 × 10 <sup>5</sup>	>10 <sup>7</sup>
	Blank	7.2 × 10 <sup>6</sup>	2.2 × 10 <sup>7</sup>	6.1 × 10 <sup>7</sup>

## 【0042】

表2～4の結果から、この発明の工業用抗菌剤は、この発明の3成分のうちの2成分を組み合わせた工業用抗菌剤よりも有効な防腐・防かび作用を有し、かつ、その効果が持続することがわかる。また、高アルカリ性霧囲気の防腐・防かび対象系においても、十分な効果を発揮することがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0043】

紙・パルプ工業における抄紙工程水、各種工業用の冷却水や洗浄水、ならびに金属加工油剤、纖維油剤、ペイント類、各種ラテックス、防汚塗料、紙用塗工液、糊剤、澱粉スラリー、木材などの工業製品、特に、原料が高アルカリ性である切削油、纖維油剤、タイルの目地などに使用されるコンパウンドラテックス、製紙工場で使用するコーティングカラー、炭酸カルシウムなどの填料スラリー、パルプスラリー、顔料、澱粉糊料、サイズ剤、歩留り剤、ラテックス、ラテックスコンパウンド、合成樹脂エマルション、泥水ポリマー、塗料、リグニンなどの抗菌剤として適用できる。

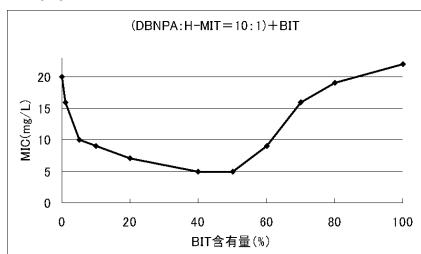
## 【図面の簡単な説明】

## 【0044】

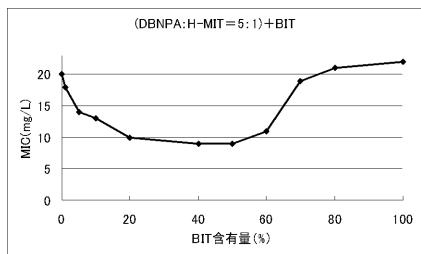
【図1】薬剤 [(DBNPA : H-MIT = 10 : 1) + BIT]による静菌効果確認試験の結果を示す図である(試験例2)。

【図2】薬剤 [(DBNPA : H-MIT = 5 : 1) + BIT]による静菌効果確認試験の結果を示す図である(試験例2)。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 馬籠 朋広

(56)参考文献 特開2005-041858(JP,A)

特開平03-176407(JP,A)

特開平05-201810(JP,A)

特開昭62-070301(JP,A)

特開昭61-083105(JP,A)

特開昭57-114502(JP,A)

特開2000-038306(JP,A)

特開2001-302418(JP,A)

特開平06-092806(JP,A)

特表2001-515016(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 37/34

A01N 43/80