(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3682089号
(P3682089)
(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年5月27日(2005.5.27)

(51)Int.Cl.[7]　F I
A01N 43/40　A01N 43/40　101C

請求項の数 1　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平7-111058
(22)出願日　平成7年4月13日(1995.4.13)
(65)公開番号　特開平7-330514
(43)公開日　平成7年12月19日(1995.12.19)
審査請求日　平成14年4月8日(2002.4.8)
(31)優先権主張番号　特願平6-99151
(32)優先日　平成6年4月14日(1994.4.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

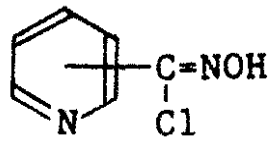
(73)特許権者　000135760
株式会社パーマケム・アジア
東京都中央区日本橋大伝馬町７番６号
(74)代理人　100094488
弁理士　平石　利子
(72)発明者　田島　正直
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９
株式会社パーマケム・アジア　Ｒ＆Ｄセンター内
(72)発明者　久保　聡
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９
株式会社パーマケム・アジア　Ｒ＆Ｄセンター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】工業用殺菌剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
α－クロロホルムアルドキシムピリジン類又はその酸付加物の１種又は２種以上を有効成分として含有することを特徴とする工業用殺菌剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、製紙工程における工業用水中のスライム防除、工業用水処理等に使用される工業用殺菌剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
パルプ工場及び製紙工場のパルプ調製及び抄紙工程において、バクテリア、酵母、糸状菌等の微生物繁殖によってスライムが形成され、種々の障害をひき起こすことが知られている。スライムは製紙工程中のリフラー壁、スクリーン、インレット又はチェスト壁、白水ピット、回収白水パイプの内壁等、水を使用する工程のほとんどあらゆる部分に付着し、次第にその厚さを増し、ついには剥離してパルプスラリー中に混入したり、スクリーンやパイプを詰らせたりする。パルプスラリー中に混入した小さいスライム塊は、紙上に黄色ないし褐色の斑点、いわゆる目玉を生じて紙質を低下させ、大きなスライム塊は紙切れまで起こす原因となる。
近年、白水回収率の向上、澱粉、ポリアクリルアミド、サイズ剤等の添加剤による富栄養

化、無機物填料を含む堆積物、木材の樹脂成分、古紙に由来する接着剤やインキ成分に起因するピッチ状堆積物の増加などにより、製紙工程は一層微生物の繁殖に適する環境となっている。
特に白水回収率の向上は、スライム防除剤に対する耐性菌の出現及び菌交替現象をひき起こしやすくし、スライム防除剤の効力低下の原因となっている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
そのため従来より多くのスライム防除剤が開発され使用されているが、このような条件下で満足すべき効力を持続しうるスライム防除剤は、見当らないのが現状である。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、α－クロロホルムアルドキシムピリジン類及びその酸付加物が製紙用スライム防除剤として優れた効力を有する事を見出し、本発明を完成した。
本発明は、下記式で表されるα－クロロホルムアルドキシムピリジン類又はその酸付加物の１種又は２種以上を有効成分として含有することを特徴とする工業用殺菌剤である。
【０００５】
【化１】




【０００６】
α－クロロホルムアルドキシムピリジン類としては２－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジン（２ＣＦＡＰ）、３－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジン（３ＣＦＡＰ）、４－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジン（４ＣＦＡＰ）が含まれる。また、その酸付加物を形成するための酸としては塩酸，硫酸，硝酸，燐酸類、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸類、塩素酸等のハロゲン酸類などの無機酸、あるいは酢酸，蓚酸，安息香酸等のカルボン酸類、メタンスルホン酸，ベンゼンスルホン酸，ｐ－トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、乳酸，酒石酸，クエン酸等のオキシ酸などの有機酸が含まれる。
これらの化合物は、それぞれα－アミノ－２－（ホルムアルドキシム）－ピリジン、α－アミノ－３－（ホルムアルドキシム）－ピリジン、α－アミノ－４－（ホルムアルドキシム）－ピリジンをアルコール類例えばメタノール，エタノール，プロパノール、水等に溶解させ、塩酸と亜硝酸ナトリウムにより塩素化して製造することができる。
またその酸付加物は、α－アミノ－２－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジン、α－アミノ－３－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジン、α－アミノ－４－（α－クロロホルムアルドキシム）－ピリジンをアルコール類例えばメタノール，エタノール，プロパノール、塩素化溶媒例えばクロロホルム，塩化メチレン，四塩化炭素，塩化エチレン、水等に溶解又は懸濁し、各酸又は塩素ガスを作用させることより製造できる。
【０００７】
本発明の工業用殺菌剤は、製紙用スライム防除剤、工業用水処理剤として使用することが好ましい。本発明の工業用殺菌剤はα－クロロホルムアルドキシムピリジン又はその酸付加物を水又は有機溶媒に溶解するか、或いは粉末のまま使用される。有機溶媒としては、メタノール，エタノール等のアルコール類、エチレングリコール，ジエチレングリコール，ジエチレングリコールモノメチルエーテル，エチルセロソルブ，ポリエチレングリコール等のグリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホアミド、ジオキサン等が用いられる。製剤中には界面活性剤等の助剤、他の製紙用スライム防除剤、工業用水処理剤等を添加してもよい。

本発明の工業用殺菌剤を製紙用スライム防除剤として用いる場合、製紙工程の添加量は用水源、抄物等により異なるが、一般に有効成分として用水に対し０．１～１００ｐｐｍ好ましくは０．５～５ｐｐｍで充分効力を示す。

【０００８】

【実施例】

製剤例の処方は下記の通りである。なお、製剤中の部は重量部を意味する。

製剤例１

２ＣＦＡＰ１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例２

３ＣＦＡＰ１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例３

４ＣＦＡＰ１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

【０００９】

製剤例４

２ＣＦＡＰ・硫酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例５

３ＣＦＡＰ・硫酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例６

４ＣＦＡＰ・硫酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

【００１０】

製剤例７

２ＣＦＡＰ・硝酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例８

３ＣＦＡＰ・硝酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

製剤例９

４ＣＦＡＰ・硝酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。

【００１１】

製剤例１０

２ＣＦＡＰ・燐酸塩５部及びエチレングリコール９５部。

製剤例１１

３ＣＦＡＰ・燐酸塩５部及びエチレングリコール９５部。

製剤例１２

４ＣＦＡＰ・燐酸塩５部及びエチレングリコール９５部。

【００１２】

製剤例１３

２ＣＦＡＰ・臭化水素酸塩１０部及び水９０部。

製剤例１４

３ＣＦＡＰ・臭化水素酸塩１０部及び水９０部。

製剤例１５

４ＣＦＡＰ・臭化水素酸塩１０部及び水９０部。

【００１３】

製剤例１６

２ＣＦＡＰ・次亜塩素酸塩１０部及び水９０部。

製剤例１７

３ＣＦＡＰ・次亜塩素酸塩１０部及び水９０部。

製剤例１８

４ＣＦＡＰ・次亜塩素酸塩１０部及び水９０部。

【００１４】

製剤例１９

２ＣＦＡＰ・酢酸塩１０部及び水９０部。

製剤例２０
３ＣＦＡＰ・酢酸塩１０部及び水９０部。
製剤例２１
４ＣＦＡＰ・酢酸塩１０部及び水９０部。
【００１５】
製剤例２２
２ＣＦＡＰ・蓚酸塩５部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９５部。
製剤例２３
３ＣＦＡＰ・蓚酸塩５部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９５部。
製剤例２４
４ＣＦＡＰ・蓚酸塩５部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９５部。
【００１６】
製剤例２５
２ＣＦＡＰ・安息香酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例２６
３ＣＦＡＰ・安息香酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例２７
４ＣＦＡＰ・安息香酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
【００１７】
製剤例２８
２ＣＦＡＰ・メチルスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
製剤例２９
３ＣＦＡＰ・メチルスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
製剤例３０
４ＣＦＡＰ・メチルスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
【００１８】
製剤例３１
２ＣＦＡＰ・ベンゼンスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
製剤例３２
３ＣＦＡＰ・ベンゼンスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
製剤例３３
４ＣＦＡＰ・ベンゼンスルホン酸塩１０部及びエチレングリコール９０部。
【００１９】
実施例３４
２ＣＦＡＰ・ｐ－トルエンスルホン酸塩１０部及び水９０部。
実施例３５
３ＣＦＡＰ・ｐ－トルエンスルホン酸塩１０部及び水９０部。
実施例３６
４ＣＦＡＰ・ｐ－トルエンスルホン酸塩１０部及び水９０部。
【００２０】
製剤例３７
２ＣＦＡＰ・乳酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例３８
３ＣＦＡＰ・乳酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例３９
４ＣＦＡＰ・乳酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
【００２１】
製剤例４０
２ＣＦＡＰ・酒石酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例４１

３ＣＦＡＰ・酒石酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例４２
４ＣＦＡＰ・酒石酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
【００２２】
製剤例４３
２ＣＦＡＰ・クエン酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例４４
３ＣＦＡＰ・クエン酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例４５
４ＣＦＡＰ・クエン酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
【００２３】
製剤例４６
２ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及び水９０部。
製剤例４７
３ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及び水９０部。
製剤例４８
４ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及び水９０部。
製剤例４９
２ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及びジエチレングリコール９０部。
製剤例５０
４ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例５１
２ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
製剤例５２
３ＣＦＡＰ・塩酸塩１０部、ジメチルホルムアミド４０部及び水５０部
【００２４】
試験例１
段ボール中心製紙工程中ストックインレットより採取したスライムをワックスマン液体培地で前培養し供試菌液とした。容量１００ｍｌの振とうフラスコに滅菌水５０ｍｌ、ワックスマン液体培地及び供試菌液１０ｍｌを入れ、供試薬剤を培養液に対して１０，２０及び５０ｐｐｍになるように添加し、３７℃で振とう培養した。
この培養液の６６０ｎｍにおける吸光度を経時的に測定し、スライム形成菌繁殖の抑制度合を比較した。その結果を表１～３及び表４（塩酸塩）に示す。表中の抑制時間は各培養液の吸光度が０．１になるまでの時間であり、効力が強いほど抑制時間は長くなる。供試薬剤としては製剤例に示す処方製剤品を使用した。
表中の比較例の処方は下記の通りである。
比較例１
４，５－ジクロロ－１，２－ジチオラン－３－オン１０部及びメチルセロソルブ９０部。
比較例２
２，２－ジブロモ－２－ニトリロプオピオンアミド１０部及びジエチレングリコールモノメチルエーテル９０部。
【００２５】
【表１】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 発育抑制時間（時間） |
|---|---|---|---|
| １ | 製剤例１ | １０ | ３２ |
| ２ | 〃 | ２０ | ４４ |
| ３ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ４ | 製剤例２ | １０ | ３０ |
| ５ | 〃 | ２０ | ４２ |
| ６ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ７ | 製剤例３ | １０ | ３５ |
| ８ | 〃 | ２０ | ４４ |
| ９ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| １０ | 製剤例４ | １０ | ３１ |
| １１ | 〃 | ２０ | ４２ |
| １２ | 〃 | ５０ | ＞４８ |

【００２６】
【表２】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 発育抑制時間（時間） |
|---|---|---|---|
| １３ | 製剤例　５ | １０ | ３１ |
| １４ | 〃 | ２０ | ４３ |
| １５ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| １６ | 製剤例　６ | １０ | ３５ |
| １７ | 〃 | ２０ | ４５ |
| １８ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| １９ | 製剤例　７ | １０ | ３０ |
| ２０ | 〃 | ２０ | ４２ |
| ２１ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ２２ | 製剤例　８ | １０ | ３４ |
| ２３ | 〃 | ２０ | ４１ |
| ２４ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ２５ | 製剤例　９ | １０ | ３５ |
| ２６ | 〃 | ２０ | ４３ |
| ２７ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ２８ | 製剤例１０ | １０ | ２０ |
| ２９ | 〃 | ２０ | ３０ |
| ３０ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ３１ | 製剤例１１ | １０ | １９ |
| ３２ | 〃 | ２０ | ２７ |
| ３３ | 〃 | ５０ | ＞４８ |

【００２７】
【表３】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 発育抑制時間（時間） |
|---|---|---|---|
| ３４ | 製剤例１２ | １０ | ２１ |
| ３５ | 〃 | ２０ | ３１ |
| ３６ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ３７ | 製剤例１３ | １０ | ３３ |
| ３８ | 〃 | ２０ | ４２ |
| ３９ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ４０ | 製剤例１４ | １０ | ３５ |
| ４１ | 〃 | ２０ | ４２ |
| ４２ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ４３ | 製剤例１５ | １０ | ３３ |
| ４４ | 〃 | ２０ | ４２ |
| ４５ | 〃 | ５０ | ＞４８ |
| ４６ | 比較例　１ | １０ | １２ |
| ４７ | 〃 | ２０ | ２３ |
| ４８ | 〃 | ５０ | ＞２６ |
| ４９ | 比較例　２ | １０ | ７ |
| ５０ | 〃 | ２０ | １３ |
| ５１ | 〃 | ５０ | ＞２０ |
| ５２ | 無添加 | － | ３ |

【００２８】
【表４】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 発育抑制時間（時間） |
|---|---|---|---|
| ５３ | 製剤例４６ | １０ | ３１ |
| ５４ | 〃 | ２０ | ４５ |
| ５５ | 〃 | ５０ | ＞ ４８ |
| ５６ | 製剤例４７ | １０ | ３０ |
| ５７ | 〃 | ２０ | ４１ |
| ５８ | 〃 | ５０ | ＞ ４８ |
| ５９ | 製剤例４８ | １０ | ３５ |
| ６０ | 〃 | ２０ | ４４ |
| ６１ | 〃 | ５０ | ＞ ４８ |
| ６２ | 製剤例４９ | １０ | ３２ |
| ６３ | 〃 | ２０ | ４５ |
| ６４ | 〃 | ５０ | ＞ ４８ |
| ６５ | 比較例　１ | １０ | １４ |
| ６６ | 〃 | ２０ | ２５ |
| ６７ | 〃 | ５０ | ＞ ２８ |
| ６８ | 比較例　２ | １０ | ９ |
| ６９ | 〃 | ２０ | １６ |
| ７０ | 〃 | ５０ | ＞ ２１ |
| ７１ | 無添加 | － | ３ |

【００２９】

試験例２

直径３０ｃｍ、深さ３０ｃｍのステンレスステイール製水槽の温度調整装置、攪拌機、温度計及びスライム測定板として幅５ｃｍ、長さ３０ｃｍ、厚さ１．５ｃｍのラワン材２枚を縦に取りつけた。１０００倍希釈したワックスマン液体培地にパルプ１％及び白水培養液（新聞用紙製紙工程より採取した白水をワックスマン液体培地で培養した培養液）を０．１ｍｌ／リットルの割合で添加したのち、硫酸アルミニウムでｐＨ５に調整した人工白水をこの槽に２リットル／時間の流速で供給し、同量の人工白水を排出させた。供試薬剤を供給人工白水に対し５ｐｐｍになるようにポンプで１日３回、１回３時間添加した。白水温度を３０℃に保ち攪拌を続け、約１０日後にスライム防除効果を評価した。白水培養液に用いた白水は、段ボール中心製紙工程より採取した白水（Ａ）及び新聞紙製紙工程より採取した白水（Ｂ）の２種類である。

評価はスライム測定板を目視観察し、スライム付着量を１０点法で採点した。採点基準の概要は下記のとおりである。

０　：　全くスライムの付着が認められない。

５　：　スライムが全面に薄く付着している。

１０：　スライムが全面に厚く付着し、一部はがれている。
スライム付着量は使用する白水その他の条件により試験毎に異なるものであるから、スライム防除剤無添加及び比較薬剤との相対的、かつ総合的評価である。供試薬剤としては製剤例に示す処方の製剤品を使用した。試験結果を表５及び表６（塩酸塩）に示す。表中の比較例の処方は試験例１と同様である。

【００３０】
【表５】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | スライム付着量 | |
|---|---|---|---|
| | | 白水（Ａ） | 白水（Ｂ） |
| ７２ | 製剤例　１ | １ | ０ |
| ７３ | 〃　２ | １ | １ |
| ７４ | 〃　３ | １ | １ |
| ７５ | 〃　４ | １ | ０ |
| ７６ | 〃　１０ | ２ | １ |
| ７７ | 〃　１３ | １ | ０ |
| ７８ | 〃　２２ | ２ | １ |
| ７９ | 〃　３４ | ２ | １ |
| ８０ | 〃　４０ | ２ | ２ |
| ８１ | 比較例　１ | ８ | ８ |
| ８２ | 〃　２ | ９ | ９ |
| ８３ | 無添加 | １０ | １０ |

【００３１】
【表６】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | スライム付着量 | |
|---|---|---|---|
| | | 白水（A） | 白水（B） |
| ８４ | 製剤例４６ | １ | ０ |
| ８５ | 〃　４８ | ２ | １ |
| ８６ | 〃　４９ | １ | ０ |
| ８７ | 〃　５２ | ２ | ２ |
| ８８ | 比較例　１ | ８ | ８ |
| ８９ | 〃　２ | ９ | ９ |
| ９０ | 無添加 | １０ | １０ |

【００３２】

試験例３

段ボール中心製紙工程より採取した白水３００ｍｌを三角フラスコに取り、供試薬剤を白水に対して、１０，２０，５０ｐｐｍになるように添加する。ペーパーストッパーで栓をし、３２℃で１時間振とう培養したのち生菌数を測定する。同時に薬剤無添加の培養液も試験し、薬剤添加による生菌数減少の度合いにより殺菌力を比較する。供試薬剤としては製剤例に示す処方の製剤品を使用した。試験結果を表７～８及び表９（塩酸塩）に示す。表中の比較例の処方は試験例１と同様である。

【００３３】

【表７】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 生菌数 |
|---|---|---|---|
| ９１ | 製剤例　１ | １０ | $1.2\times10^{2}$ |
| ９２ | 〃 | ２０ | ０ |
| ９３ | 〃 | ５０ | ０ |
| ９４ | 製剤例　２ | １０ | $2.5\times10^{2}$ |
| ９５ | 〃 | ２０ | $1.2\times10$ |
| ９６ | 〃 | ５０ | ０ |
| ９７ | 製剤例　４ | １０ | $1.6\times10^{2}$ |
| ９８ | 〃 | ２０ | ０ |
| ９９ | 〃 | ５０ | ０ |
| １００ | 製剤例１０ | １０ | $1.3\times10^{3}$ |
| １０１ | 〃 | ２０ | $1.1\times10^{2}$ |
| １０２ | 〃 | ５０ | ０ |
| １０３ | 製剤例１３ | １０ | $1.8\times10^{2}$ |
| １０４ | 〃 | ２０ | $1.4\times10$ |
| １０５ | 〃 | ５０ | ０ |
| １０６ | 製剤例２２ | １０ | $1.2\times10^{3}$ |
| １０７ | 〃 | ２０ | $1.0\times10^{2}$ |
| １０８ | 〃 | ５０ | ０ |
| １０９ | 製剤例３４ | １０ | $1.7\times10^{2}$ |
| １１０ | 〃 | ２０ | $1.5\times10$ |
| １１１ | 〃 | ５０ | ０ |

【００３４】
【表８】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 生菌数 |
|---|---|---|---|
| １１２ | 製剤例４０ | １０ | $1.9\times10^{2}$ |
| １１３ | 〃 | ２０ | $1.8\times10$ |
| １１４ | 〃 | ５０ | ０ |
| １１５ | 比較例　１ | １０ | $1.4\times10^{5}$ |
| １１６ | 〃 | ２０ | $4.8\times10^{4}$ |
| １１７ | 〃 | ５０ | $3.2\times10^{3}$ |
| １１８ | 比較例　２ | １０ | $1.1\times10^{6}$ |
| １１９ | 〃 | ２０ | $3.9\times10^{5}$ |
| １２０ | 〃 | ５０ | $2.7\times10^{4}$ |
| １２１ | 無添加 | － | $2.6\times10^{8}$ |

【００３５】
【表９】

| Ｎｏ | 供試薬剤 | 添加濃度（ｐｐｍ） | 生菌数 |
|---|---|---|---|
| １２２ | 製剤例４６ | １０ | $1.7\times10^{2}$ |
| １２３ | 〃 | ２０ | ０ |
| １２４ | 〃 | ５０ | ０ |
| １２５ | 製剤例４７ | １０ | $3.2\times10^{2}$ |
| １２６ | 〃 | ２０ | $1.6\times10$ |
| １２７ | 〃 | ５０ | ０ |
| １２８ | 製剤例５０ | １０ | $1.5\times10^{2}$ |
| １２９ | 〃 | ２０ | $1.0\times10$ |
| １３０ | 〃 | ５０ | ０ |
| １３１ | 製剤例５１ | １０ | $3.7\times10^{2}$ |
| １３２ | 〃 | ２０ | ０ |
| １３３ | 〃 | ５０ | ０ |
| １３４ | 比較例　１ | １０ | $1.8\times10^{5}$ |
| １３５ | 〃 | ２０ | $3.7\times10^{4}$ |
| １３６ | 〃 | ５０ | $2.0\times10^{3}$ |
| １３７ | 比較例　２ | １０ | $1.2\times10^{6}$ |
| １３８ | 〃 | ２０ | $3.6\times10^{6}$ |
| １３９ | 〃 | ５０ | $2.4\times10^{4}$ |
| １４０ | 無添加 | — | $2.3\times10^{8}$ |

フロントページの続き

(72)発明者　渡辺　道雄
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９　株式会社パーマケム・アジア　Ｒ＆Ｄセンター内

審査官　吉住　和之

(56)参考文献　米国特許第４２４４９５９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A01N 43/40　101
CA(STN)
REGISTRY(STN)