

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4657397号  
(P4657397)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>AO1N 25/02</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N 25/02
<b>AO1N 25/00</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N 25/00 1 O 1
<b>AO1N 25/10</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N 25/10
<b>AO1N 25/32</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N 25/32
<b>AO1N 33/12</b>	<b>(2006.01)</b>	AO1N 33/12 1 O 1

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-374638

(22) 出願日

平成10年12月28日(1998.12.28)

(65) 公開番号

特開2000-191403(P2000-191403A)

(43) 公開日

平成12年7月11日(2000.7.11)

審査請求日

平成17年12月19日(2005.12.19)

(73) 特許権者 000112288

ピジョン株式会社

東京都中央区日本橋久松町4番4号

(74) 代理人 100103218

弁理士 牧村 浩次

(74) 代理人 100107043

弁理士 高畠 ちより

(74) 代理人 100110917

弁理士 鈴木 亨

(72) 発明者 郭 健 如

東京都千代田区神田富山町5番地1 ピジョン株式会社内

(72) 発明者 仲田 洋一

東京都千代田区神田富山町5番地1 ピジョン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着量の低減方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塩化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウムおよびパラオキシ安息香酸アルキルエステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種類の化合物を含む防菌防黴剤を含有する水性組成物に、下記の少なくとも1種の有機金属塩を配合して防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着量を低減する方法；

有機スルホン酸類金属塩であり、

該金属塩を形成する金属は、元素の周期律表第Ia族、第Ib族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、第VIIa族または第VIIb族に属する金属であり、

該金属塩は、炭素原子を10～38個有する有機基を少なくとも1個有し、

該有機基は、酸素原子を有していてもよく、また不飽和結合を有していてもよい。

10

## 【請求項 2】

前記水性組成物中における防菌防黴剤と有機金属塩との配合比率が、100:1～1:100の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記有機金属塩が、水性組成物中に0.0001～5.0重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記防菌防黴剤が、水性組成物中に0.00001～5重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

前記水性組成物が、さらにキレート剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

**【請求項 6】**

前記キレート剤が、水性組成物中に0.001～2.00重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項5に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記水性組成物が、さらに可溶化剤を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

**【請求項 8】**

前記纖維集合体が、セルロース系不織布もしくはパルプ紙であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、防菌防黴剤を含有する水性組成物が纖維集合体と共に存する際に、防菌防黴剤の添加効果が低下するのを防止する方法に関する。

**【0002】****【発明の技術的背景】**

ウエットワイパーあるいは化粧品濡れティッシュ類のように、水性組成物を紙、不織布等に含浸させて使用することが多くなってきている。このような纖維集合体と水性組成物とが共存する製品（以下「ウエットティッシュ類」と記載することもある）は、雑菌あるいは黴等にとって好適な培地であることから、これらの繁殖を防止するために防菌防黴剤を配合すること必要になる。

**【0003】**

一方、ウエットティッシュ類は、体表面の清拭等に使用されることから、人体に対する安全性が高いことが必要であり、こうした観点からすると防菌防黴剤はできるだけ少なくすることが望ましい。

**【0004】**

このような防菌防黴剤の適性使用量は、寒天培地等による培養試験結果を基にして決定される。

しかしながら、ウエットティッシュ類の場合には、こうした適性使用量の範囲内で、防菌防黴剤を使用したとしても、予定している程の防菌効果、防黴効果が発現しないことが多い。このためウエットティッシュ類を形成する水性組成物には、防菌防黴剤として適性使用量であるとされている量よりも多量の防菌防黴剤を配合しなければならなかった。

**【0005】****【発明の目的】**

本発明者は、纖維集合体が防菌防黴剤と共に存する系であるウエットティッシュ類においては、防菌防黴剤の相当部分が纖維に吸着され、こうして吸着された防菌防黴剤はもはや防菌防黴剤としては機能しないという知見を得、こうした纖維の吸着の防止には、ある種の有機金属塩が有効であるとの知見を得て本発明を完成するに到った。すなわち、本発明は、纖維集合体が共存する系において、防菌防黴剤が纖維に吸着されるのを防止する方法を提供することを目的としている。

**【0006】****【発明の概要】**

本発明は、

防菌防黴剤を含有する水性組成物に、下記の少なくとも1種の有機金属塩を配合して防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着量を低減する方法である。

**【0007】**

有機金属塩：有機アミン塩酸類金属塩、有機カルボン酸類金属塩、有機リン酸類金属塩

10

20

30

40

50

、有機ホスホン酸類金属塩、有機ホスフィン酸類金属塩、有機硫酸類金属塩、有機スルホン酸類金属塩、有機チオ硫酸類金属塩および有機亜ジチオン酸類金属塩からなる群から選ばれる金属塩であり、該金属塩を形成する金属は、元素の周期律表第I a族、第I b族、第II a族、第II b族、第III b族、第VII a族または第VIII族に属する金属であり、該金属塩は、炭素原子を10～38個有する有機基を少なくとも1個有し、該有機基は、酸素原子を有していてもよく、また不飽和結合を有していてもよい。

### 【0008】

このように纖維が共存する系において、水性組成物中に特定の有機金属塩を配合することにより、防菌防黴剤が纖維へ吸着する量を低減することができる。

### 【0009】

10

#### 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着量を低減する方法について具体的に説明する。

### 【0010】

本発明に係る方法は、水性組成物と纖維集合体とが共存する系において使用される。

#### 纖維集合体

本発明において、纖維集合体は、纖維の織布、不織布のように纖維が集合して所定の形態を形成しているものである。具体的には、セルロース纖維の不織布である紙、綿纖維の集合であるコットン綿、パルプからできた紙、絹糸からできた絹集合体などを挙げることができる。これらの中でも、セルロース纖維の不織布あるいは綿纖維の集合であるコットン綿等において本発明の有用性が高い。

20

#### 水性組成物

本発明において、水性組成物は、防菌防黴剤と特定の有機金属塩とを含有している。

#### 【防菌防黴剤】

本発明において、防菌防黴剤としては、化粧品に通常使用されている防菌防黴剤を使用することができる。

### 【0011】

このような防菌防黴剤の例としては、

パラオキシ安息香酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル（例；パラオキシ安息香酸メチル（4-ヒドロキシ安息香酸メチル）、パラオキシ安息香酸エチル（4-ヒドロキシ安息香酸エチル）、パラオキシ安息香酸プロピル（4-ヒドロキシ安息香酸プロピル））；

30

塩化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウムの他；

パラオキシ安息香酸メチルナトリウム、パラオキシ安息香酸ベンジル、パラフェノールスルホン酸およびその塩（例；パラフェノールスルホン酸ナトリウム）、

フェノール、パラクロロフェノール、パラクロロメタクレゾール、パラクロロメタキシリノール、ジクロロキシリノール；

イソプロピルメチルフェノール、レゾルシン、レゾルシンモノアセテート、オルトフェニルフェノール；

チオビスクロロフェノール、オルトフェノールナトリウム、ナトリウムフェノキシド、クロロフェネシン、フェノキシエタノール、チモール、クロロチモール；

40

ピロガロール、クレゾール、ヒノキチオールおよびヒドロキシベンゾサチオール等のフェノール類；

安息香酸およびその塩類、サリチル酸およびその塩類；

デヒドロ酢酸およびその塩類、ソルビン酸およびその塩類、硼酸などの酸類；

ヘキサクロロフェノン、2,4,4'-トリクロロ-2'-ハイドロキシジフェニルエーテル等の八

ロゲン化ビスフェノール、

3,4,4'-トリクロロカルバニリド、3-トリフルオロメチル-4,4'-ジクロロカルバニリド；

ウンデシレン酸モノエタノールアミド、クロロアセタミド等のアミド類；

臭化ドミフェン、臭化アルキルイソキノリニウム、臭化アルキルトリメチルアンモニウム類；

50

セチルトリメチルアンモニウムサッカリン、塩化メチルベンゼトニウム、塩化ラウリルピリジニウム、塩化ラウリルコラミノホルムルメチルピリジニウム、塩化デカニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム；

塩化ベンゼトニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム等の4級アンモニウム化合物；

ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、ラウリルアミノエチルグリシン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン等の両イオン性化合物；

クロロヘキシジン、ジイセチオニ酸ジプロモプロパミジン；

グルコン酸クロロヘキシジン；

フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、ジクロロベンジルアルコール、グルタルジアルデヒド、クロラミンT、ジンクピリチオン、ピリチオンナトリウム、フルフラーレル、プラトリン、ピオニン、ルミネキス、ヨウ化パラジメチルアミノスチリルヘプチルメチルチアゾニウム；

5-ブロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサン；

テトラメチルチウラムジサルファイド、1-ハイドロキシピリジン-2-チオン、イミダゾイルウレア化合物、N-トリクロロメチル・メルカプト-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシimid、塩化リゾチウム、クロロブタノール、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-ブロパンジオール、6-アセトキシ-2,4-ジメチル-m-ジオキサン、ピロ炭酸ジエチル、エチレンオキサイドおよび-ブロピオラクトンを挙げることができる。このような防菌防黴剤の中では、本発明の方法は、パラオキシ安息香酸エステル、塩化セチルピリジニウムの吸着防止に特に有効性が高い。

#### 【0012】

纖維の存在しない条件において、上記のような防菌防黴剤の配合量は、種類によりその防菌防黴効果が異なるが、包括的にみて、防菌防黴剤は、水性組成物中に、通常は、0.0001~5重量%、好ましくは0.0001~2.0重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%の量で配合される。

#### 【0013】

ところが、纖維が存在する条件下においては、上記のような防菌防黴剤を通常用いられている量で配合しても、同等の防菌、防黴効果は発現しない。このような効果の低下は、防菌防黴剤が纖維に吸着するために生ずるものと解される。

そして、纖維に吸着した防菌防黴剤は、もはや防菌防黴剤としてほとんど機能しない。従つて、纖維が共存する条件では、防菌防黴剤は、纖維が存在しない場合の使用量よりも多量に使用するのが一般的である。

#### 【0014】

本発明は、このような纖維と防菌防黴剤が共存する状態において、纖維に吸着される防菌防黴剤の量を特定の有機金属塩を配合することにより低減している。

[有機金属塩] このような纖維に吸着される防菌防黴剤の量を低減するために用いられる有機金属塩は、有機アミン塩酸類金属塩、有機カルボン酸類金属塩、有機リン酸類金属塩、有機ホスホン酸類金属塩、有機ホスフィン酸類金属塩、有機硫酸類金属塩、有機スルホン酸類金属塩、有機チオ硫酸類金属塩および有機亜ジチオニア類金属塩からなる群から選ばれる金属塩であって、この金属塩を形成する金属は、元素の周期律表第Ia族、第Ib族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、第VIIa族または第VIIb族に属する金属であり、この金属塩は、炭素原子を10~38個有する有機基を少なくとも1個有し、この有機基は、酸素原子を有していてもよく、また不飽和結合を有していてもよい。

#### 【0015】

周期律表第Ia族に属する金属の例としては、Li、Na、Kが挙げられ、第Ib族に属する金属の例としては、Cu、Agが挙げられる。

また、第IIa族に属する金属の例としては、Mg、Caが挙げられ、第IIb族に属する金属の例としては、Znが挙げられる。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

さらに、第<sub>IIIb</sub>族に属する金属の例としては、B、Alが挙げられ、第<sub>VIIa</sub>族に属する金属の例としては、Mnが挙げられ、第<sub>VIII</sub>族に属する金属の例としては、Fe、Niが挙げられる。

#### 【0017】

これらの族に属する金属の内、Sr、Cd、Ga、Coは、人体に悪影響を及ぼす虞があるため、これらの金属からなる無機金属化合物は、繊維に吸着される防菌防黴剤の量を低減する効果を有するものの、ウェットティッシュ類の用途には適さない。

#### 【0018】

有機金属塩を金属と共に形成している炭素原子を10～38個有する有機基としては、たとえば

デシル基、ウンデシル基、ラウリル基(ドデシル基)、トリデシル基、ミリスチル基(テトラデシル基)、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基(オクタデシル基)、ノナデシル基、エイコシル基、4-エチル-5-メチルオクタン等の直鎖状または分岐状アルキル基；

ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシレルフェニル基、ドデシルフェニル基、トリデシルフェニル基、テトラデシルフェニル基、ペンタデシルフェニル基、ヘキサデシルフェニル基、ヘプタデシルフェニル基、オクタデシルフェニル基、ノナデシルフェニル基、エイコシルフェニル基等のアラルキル基などが挙げられる。

#### 【0019】

酸素原子を有する有機基としては、たとえば

カルボキシル基から水素が脱離しているデカン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$ )、カルボキシル基から水素が脱離しているウンデカン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COO}^-$ )

、

カルボキシル基から水素が脱離しているラウリン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$ )、カルボキシル基から水素が脱離しているミリスチン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$ )

、

カルボキシル基から水素が脱離しているパルミチン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-$ )

、

カルボキシル基から水素が脱離しているステアリン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ )

、

カルボキシル基から水素が脱離しているベヘン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}^-$ )、カルボキシル基から水素が脱離しているセロチン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}^-$ )、およびカルボキシル基から水素が脱離している( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25 \sim 36}\text{COO}^-$ )のオクタコサン残基、モンantan酸残基、メリシン酸残基、ドトリアコンantan酸残基、ヘキサトリアコンantan酸残基、オクタトリアコンantan酸残基等の有機カルボン酸残基；

ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシプロピレン)基等のポリオキシアルキレン基を有する炭化水素基(炭素原子数10～38個)などが挙げられる。

#### 【0020】

不飽和結合を有する有機基としては、たとえば

ウンデシレン酸からカルボキシル基が脱離しているウンデシレン酸残基( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8^-$ )、

オレイン酸からカルボキシル基が脱離しているオレイン酸残基(オレイル基； $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8^-$ ; cis)、

エライジン酸からカルボキシル基が脱離しているエライジン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8^-$ ; trans)、

エルカ酸からカルボキシル基が脱離しているエルカ酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}^-$ ; cis)、

プラシジン酸からカルボキシル基が脱離しているプラシジン酸残基( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}$

10

20

30

40

50

$H = C H (C H_2)_{11}-$  ; trans 等のカルボキシル基が脱離している不饱和脂肪酸残基などが挙げられる。

## 【0021】

酸素原子と不饱和結合を有する有機基としては、たとえば  
 $C H_3 (C H_2)_7 C H = C H (C H_2)_8 - (- O C_2 H_4)_8 -$   
 などが挙げられる。

## 【0022】

有機カルボン酸類金属塩としては、たとえば  
 ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸銀、ラウリン酸銅、ラウリン酸鉄、ラウリン酸マンガン、ラウリン酸アルミニウム等のラウリン酸金属塩；ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸リチウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸銀、ミリスチン酸銅、ミリスチン酸鉄、ミリスチン酸マンガン、ミリスチン酸アルミニウム等のミリスチン酸金属塩；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銀、ステアリン酸銅、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸鉄等のステアリン酸金属塩；パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸銀、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉄、パルミチン酸マンガン等のパルミチン酸金属塩；さらに、炭素原子数17～38の有機カルボン酸ナトリウム塩およびナトリウム以外のカリウムなどの元素の周期律表第Ia族、第Ib族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、第VIIa族または第VIIIB族に属する金属の上記有機カルボン酸塩などが挙げられる。  
10

## 【0023】

本発明で用いられる有機アミン塩酸類金属塩としては、たとえば

アルキルアミン塩酸ナトリウム、  
 アルキルアリールアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンアルキルアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンアルキルアリールアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシプロピレンアルキルアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシプロピレンアルキルアリールアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミン塩酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアリールアミン塩酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの金属塩において、金属がナトリウム以外のカリウム等の上記金属からなる金属塩が有機アミン塩酸類金属塩の例示として挙げられる。  
30

## 【0024】

本発明で用いられる有機リン酸類金属塩としては、たとえば

アルキルリン酸ナトリウム、  
 アルキルエーテルリン酸ナトリウム、  
 アルキルアリールエーテルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンアルキルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシプロピレンアルキルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシプロピレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンアリールエーテルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、  
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアリールエーテルリン酸ナトリウム、  
40

脂肪酸アミドエーテルリン酸ナトリウム塩などが挙げられる。これらの金属塩において、金属がナトリウム以外のカリウム等の上記金属からなる金属塩が有機リン酸類金属塩の例示として挙げられる。

## 【0025】

本発明で用いられる有機ホスホン酸類金属塩としては、たとえば

$\text{RCOO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{Na}_2$  などが挙げられる。これらの金属塩において、金属がナトリウム以外のカリウム等の上記金属からなる金属塩が有機ホスホン酸類金属塩の例示として挙げられる。

## 【0026】

有機硫酸類金属塩としては、たとえば

10

アルキル硫酸ナトリウム、

アルキルエーテル硫酸ナトリウム、

アルキルアリールエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシプロピレンアルキル硫酸ナトリウム、

ポリオキシプロピレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシプロピレンアリールエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル硫酸ナトリウム、

20

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアリールエーテル硫酸ナトリウム、

脂肪酸アルカノールアミド硫酸ナトリウム、

脂肪酸モノグリセリド硫酸ナトリウム塩などが挙げられる。これらの金属塩において、金属がナトリウム以外のカリウム等の上記金属からなる金属塩が有機硫酸類金属塩の例示として挙げられる。

## 【0027】

有機スルホン酸類金属塩としては、たとえば

アルキルスルホン酸ナトリウム、

30

アルカンスルホン酸ナトリウム、

アリールスルホン酸ナトリウム、

アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、

エステル結合スルホン酸ナトリウム、

エステル結合アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、

アミド結合スルホン酸ナトリウム、

アミド結合アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、

エーテル結合スルホン酸ナトリウム、

エーテル結合アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、

アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、

上記のスルホコハク酸ナトリウム塩、

40

- オレフィンスルホン酸ナトリウム、

- スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム、

アシルイセチオン酸ナトリウム、

N-アシルメチルタウリンナトリウム、

ホルマリン縮合系スルホン酸ナトリウム塩などが挙げられる。これらの金属塩において、金属がナトリウム以外のカリウム等の上記金属からなる金属塩が有機スルホン酸類金属塩の例示として挙げられる。

## 【0028】

これらの有機金属塩は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

50

これらの有機金属塩の中でも、防菌防黴剤の纖維への吸着防止には、一般的には、有機スルホン酸類金属塩、有機リン酸類金属塩、有機硫酸類金属塩が好ましく、中でも、特に有機スルホン酸類金属塩が好ましい。防菌防黴剤の纖維への吸着量の低減効果は、一般的に云って、解離定数  $pK_a$  の大きい有機金属塩ほど大きい。

#### 【0029】

上記のような有機金属塩は、防菌防黴剤の纖維への吸着を防止するためには、水性組成物中に、通常は 0.0001 ~ 5.0 重量%、好ましくは 0.001 ~ 2.0 重量%、特に好ましくは 0.01 ~ 0.5 重量% の量で使用される。また、水性組成物中における防菌防黴剤と、有機金属塩との配合比率は、通常 100 : 1 ~ 1 : 100、好ましくは 20 : 1 ~ 1 : 20、特に好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5 である。

10

#### 【0030】

上記のような量で有機金属塩を使用することにより、防菌防黴剤の纖維への吸着量は、通常は 8.0 重量% 以上、好適な組み合わせを設定することにより 2.0 重量% 以上、さらに好ましくは 1 ~ 10 重量% の範囲内で低減される。

#### 【キレート剤】

本発明の方法は、上記のように、特定の有機金属塩、および必要に応じて界面活性剤を用いて防菌防黴剤が纖維に吸着するのを抑制する方法であるが、この抑制効果は、上記のように特定の有機金属塩に加えてキレート剤を配合することにより、さらに向上する。

#### 【0031】

本発明で使用されるキレート剤は、多価金属が存在すると、この多価金属とキレート結合して金属キレート化合物を形成し得る化合物である。

20

このようなキレート剤の代表的な例としてコンプレキサンを挙げることができる。コンプレキサンは、通常、置換されたアミノ基とカルボキシル基を持つ多塩基酸の総称であり、両性 (amphoteric) であり、中性ないしアルカリ性溶液、および鉱酸溶液に可溶である。

#### 【0032】

本発明で使用することができるコンプレキサンの例としては、

アミノ二酢酸(IDA)、

N-メチルイミノ二酢酸(MIDA)、

N-シクロヘキシリイミノ二酢酸、

N-フェニル二酢酸、

30

ベンジルアミノ-N,N-二酢酸、

N-(2-フリルメチル)イミノ二酢酸、

N-(2-テトラヒドロピラニルメチル)イミノ二酢酸、

2-アミノメチルピリジン-N,N-二酢酸、

N-(2-メトキシエチル)イミノ二酢酸、

N-(2-メチルチオエチル)イミノ二酢酸、

N-2-ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、

N-(3-ヒドロキシプロピル)イミノ二酢酸、

N-(2-ヒドロシクロヘキシル)イミノ二酢酸、

N-(o-ヒドロキシフェニル)イミノ二酢酸、

40

o-ヒドロキシベンジルアミン-N,N-二酢酸、

N-2-メルカプトエチルイミノ二酢酸、

N-(o-メルカプトフェニル)イミノ二酢酸、

N-シアノメチルイミノ二酢酸、

N-(2-アミノエチル)イミノ二酢酸；

[(U-EDDA)エチレンジアミン-N,N-二酢酸]、

N-(カルバモイルメチル)イミノ二酢酸；

[(AADA)N-(アセトアミド)イミノ二酢酸]、

アミノアセトン-N,N-二酢酸；

[1-アミノプロパン-2-オン-N,N-二酢酸]、

50

- アミノアセトフェノン-N,N- 二酢酸、  
 N- (o-カルボキシフェニル) イミノ二酢酸、  
 ニトリロ三酢酸(NTA)、  
 ニトリロ二酢酸メチレンスルホン酸；  
 [N-ホスホノメチルイミノ二酢酸]、  
 ニトリロ酢酸-ジ(メチレンスルホン酸)；  
 [N,N-ジ(ホスホノメチル)グリシン]などのN<sub>1</sub> 化合物およびこれらのアルカリ金属塩  
 :  
 エチレンジアミン-N,N'-二酢酸(EDDA)、  
 エチレンジアミン-N,N'-ジ- -プロピオン酸；  
 [(EDDMA) エチレンジアミン-N,N'-ジ-C-メチル酢酸]、  
 エチレンジアミン-N,N'-ジ-プロピオン酸(EDDP)、  
 N,N-エチレン- ビス (-o-ヒドロキシフェニル) グリシン(EHPG)、  
 N,N'- ジ(2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N,N'-二酢酸；  
 [(HBED) エチレンジニトリロ-N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-N,N'-二酢酸]、  
 N,N'- エチレン- ビス(2-アミノメチルピリジン)-N,N'-二酢酸；  
 [エチレンジニトリロ-N,N'-ビス(2'-ピリジンメチル)-N,N'-二酢酸]、  
 エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジアセトヒドロキサム酸(EDTA-DX)、  
 N-ブチルエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸、  
 N-シクロヘキシリエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸、  
 N-オクチルエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸、  
 N-エイコシルエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸、  
 N-ベンジルエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸、  
 N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'- 三酢酸 (HEDTA)、  
 エチレンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (EDTA)、  
 1,2-プロピレンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸；  
 [1,2-ジアミノプロピン-N,N,N',N'- 四酢酸] (C-MeEDTA)、  
 d,l-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'- 四酢酸 (d,l-DIMEDTA)、  
 meso-2,3-ジアミノブタン-N,N,N',N'- 四酢酸 (meso-DIMEDTA)、  
 1-フェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (C-PhEDTA)、  
 d,l-1,2-ジフェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (d,l-DPEDTA)、  
 1,3-ジアミノプロパン-N,N,N',N'- 四酢酸、  
 1,4-ジアミノブタン-N,N,N',N'- 四酢酸；  
 [テトラメチレンジアミン四酢酸] (TETA)、  
 1,5-ジアミノペンタン-N,N,N',N'- 四酢酸、  
 1,6-ジアミノヘキサン-N,N,N',N'- 四酢酸、  
 1,8-ジアミノオクタン-N,N,N',N'- 四酢酸、  
 trans-シクロブタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (CBDTA)、  
 trans-シクロペンタン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (trans-CPDTA)、  
 trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (trans-CyDTA)、  
 cis-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (cis-CyDTA)、  
 シクロヘキサン-1,3-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (1,3-CyDTA)、  
 シクロヘキサン-1,4-ジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (1,4-CyDTA)、  
 o-フェニレンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (o-PDTA)、  
 cis-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'- 四酢酸 (cis-BDTA)、  
 trans-1,4-ジアミノブテン-N,N,N',N'- 四酢酸 (trans-BDTA)、  
 , '- ジアミノ-o-キシレン-N,N,N',N'- 四酢酸 (o-XyDTA)、  
 2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸 (HPDTA)、  
 2,2'-オキシ- ビス(エチルイミノ二酢酸)；  
 [エチルエーテルジアミン-N,N,N',N'- 四酢酸] (EEDTA)、

10

20

30

40

50

2,2'-エチレンジオキシ-ビス(エチルイミノ二酢酸)；  
 [グリコールエーテルジアミン-N,N,N',N'-四酢酸](GEDTA)、  
 3,3'-オキシ-ビス(プロピルイミノ二酢酸)；  
 [プロピルエーテルジアミン-N,N,N',N'-四酢酸]、  
 2,2'-チオ-ビス(エチルイミノ二酢酸)；  
 [エチルチオエーテルジアミン-N,N,N',N'-四酢酸]、  
 2,2'-エチレン-ビス-チオ(エチルイミノ二酢酸)；  
 [グリコールチオエーテルジアミン-N,N,N',N'-四酢酸]、  
 N,N'-グリシルエチレンジアミン-N'',N'',N''',N'''-四酢酸、  
 エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ-プロピオン酸(EDDADP)、  
 エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ-プロピオン酸(EDPA)、  
 エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラプロピオン酸(EDTP)、  
 エチレンジアミン-N,N'-ジ(アセチルグリシン)-N,N'-二酢酸、  
 エチレンジアミン-N,N'-二酢酸-N,N'-ジ(メチレンホスホン酸)などのN<sub>2</sub>化合物および  
 これらのアルカリ金属塩：  
 ならびに  
 ジエチレントリアミン-N,N,N',N'',N'''-五酢酸(DTPA)、  
 トリエチレンテトラミン-N,N,N',N'',N''',N''''-六酢酸(TTHA)、  
 1,2,3-トリアミノプロパン-N,N,N',N'',N'''-六酢酸(TAPHA)、  
 ニトリロトリ(メチレンホスホン酸)、  
 エチレンジアミン-N,N'-ジ(メチレンホスフィン酸)(EDDP)、  
 エチレンジアミン-N,N'-ジ(メチレンホスホン酸)(EDDO)、  
 エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラ(メチレンホスフィン酸)(EDTPI)、  
 エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラ(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、  
 シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N',N'-テトラ(メチレンホスホン酸)、  
 N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ビス(メチレンホスホン酸)  
 )、  
 3-(ジフェニルホスフィン)プロピオン酸、  
 3-(ジフェニルアルシン)プロピオン酸、  
 As-フェニルアルシン二酢酸、  
 As-(p-クロロフェニル)アルシンジプロピオン酸などのN<sub>3</sub>以上の化合物およびこれらの  
 アルカリ金属塩を挙げることができる。  
**【0033】**  
 さらに、上記コンプレキサン以外のキレート剤の例としては、ヒドロキシエタンジホスホン酸およびこのアルカリ金属塩(たとえばヒドロキシエタンジホスホン酸4ナトリウム)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸とその塩類を挙げることができる。  
**【0034】**  
 さらに、上記以外のキレート剤の例としては、有機酸およびこの金属塩たとえばクエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム塩、コハク酸とその塩類、ポリリン酸とその塩類、グルコン酸とその塩類を挙げることができる。  
**【0035】**  
 特に、本発明では、キレート剤として、ヒドロキシエタンジホスホン酸4ナトリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、上記N<sub>1</sub>化合物およびN<sub>2</sub>化合物、特にエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(EDTA)(エデト酸)、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸4ナトリウム(エデト酸ナトリウム)、ならびにクエン酸、クエン酸ナトリウムを使用することができる。これらのキレート剤は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。  
**【0036】**  
 本発明の方法において、上記キレート剤は、通常は0.001~2.00重量%、好ましくは0.02~0.12重量%、さらに好ましく0.04~0.11重量%の量で使用さ

10

20

30

40

50

れる。キレート剤の量が0.001重量%より少ないと、キレート剤の配合による防菌防黴剤の繊維に対する吸着率の低減補助効果が認識できる程度に発現しない傾向がある。また2.00重量%より多量に配合することは可能であるが、多量に配合しても配合量の増加による防菌防黴剤の配合による吸着率が低下補助効果が低くなるとともに、かえってキレート剤による皮膚への新たな刺激が発現する可能性が高くなる。

[その他の成分]

本発明に係る方法を実施する際に用いられる水性組成物には、上記の防菌防黴剤、有機金属塩および必要により配合されるキレート剤の他に、界面活性剤、可溶化剤、保湿剤、pH調整剤、増粘剤、エモリエント剤、收れん剤、消炎剤、賦活剤、美白剤、動植物エキス、香料、色素などが配合されていてもよい。

10

**【0037】**

本発明で用いられる界面活性剤としては、たとえばカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が挙げられる。

本発明で用いられるカチオン系界面活性剤の具体例としては、

ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド等の脂肪族アミン塩（脂肪族アミドアミン塩）；

エチル硫酸ラウリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウムサッカリン、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキル( $C_{20} \sim C_{22}$ )トリメチルアンモニウム、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキル( $C_{16}, C_{18}$ )トリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウムサッカリン、塩化アルキル( $C_{28}$ )トリメチルアンモニウム、塩化ジ(ポリオキシエチレン)オレイルメチルアンモニウム(2EO)、塩化ジポリオキシエチレンステアリルメチルアンモニウム、塩化ポリオキシエチレン(1)ポリオキシ(25)ジエチルメチルアンモニウム、塩化トリ(ポリオキシエチレン)ステアリルアンモニウム(5EO)、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジアルキル( $C_{12} \sim C_{15}$ )ジメチルアンモニウム、塩化ジアルキル( $C_{12} \sim C_{18}$ )ジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジセチルジメチルアンモニウム、塩化イソステアリルラウリルジメチルアンモニウム等のアルキル4級アンモニウム塩；

20

塩化ミリストルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルジメチル(エチルベンジル)アンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルピリジニウム、塩化ラウロイルコラミノホルミルメチルピリジニウム、塩化ステアロイルコラミノホルミルメチルピリジニウム、臭化アルキルイソキノリウム、臭化ラウリルイソキノリウム等の環式4級アンモニウム塩などを挙げることができる。

30

**【0038】**

また、本発明で用いられる両性界面活性剤の具体例としては、

2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、塩化アルキルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、ウンデシルヒドロキシイミダゾリウムベタインナトリウム、ウンデシル-N-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン2ナトリウム、ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシエトキシエチル-N-カルボキシエチルエチレンジアミン2ナトリウム、ヤシ油アシル-N-カルボキシメトキシエチルメチルエチレンジアミン2ナトリウム等のグリシン型両性界面活性剤；

40

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸アシル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム、ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシエトキシエチル-N-カルボキシエチルエチレンジアミン2ナトリウム、バーム油脂肪酸アシル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等のアミノプロピオン酸型両性界面活性剤；

50

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキルベタイン（ヤシ油アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン）、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルベタインナトリウム、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインラウリン酸アミドプロピル酢酸ベタイン、リシノレイン酸アミドプロピルベタイン、ステアリルジヒドロキシエチルベタイン等のアミノ酢酸ベタイン型両性界面活性剤；

ラウリルヒドロキシスルホベタイン等のスルホベタイン型両性界面活性剤などを挙げることができる。

### 【 0 0 3 9 】

さらに、本発明で用いられるノニオン系界面活性剤の具体例としては、

ポリオキシエチレン(10)アルキル(C12,13)エーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン(3,7,12)アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレン-sec-アルキル(C14)エーテル、ポリオキシエチレンイソセチルエーテル、ポリオキシエチレンセトステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(2,10,20)イソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルセチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)アラカルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤；

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニル型ノニオン系界面活性剤；

ポリオキシエチレン(1~20)ポリオキシプロピレン(1~8)セチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(3)ポリオキシプロピレン(34)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(4)ポリオキシプロピレン(30)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(34)ポリオキシプロピレン(23)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル等のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤；

モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸エチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、エチレングリコール脂肪酸エステル、自己乳化型モノステアリン酸エチレングリコール、ラウリン酸ジエチレングリコール、ミリスチン酸ポリエチレングリコール、パルミチン酸ポリエチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、自己乳化型モノステアリン酸ポリエチレングリコール(2)、イソステアリン酸ポリエチレングリコール、ジオクタン酸エチレングリコール、ジラウリン酸ジエチレングリコール、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジパルミチン酸ポリエチレングリコール(150)、ジステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ジオレフィン酸ポリエチレングリコール、ジリシノレイン酸ポリエチレングリコールおよびポリオキシエチレン(40)ステアリン酸エステル等のポリオキシエチレン脂肪酸型ノニオン系界面活性剤；

モノラウリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(6)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレン(6)ソルビタン、トリオレイン酸ポリエチレン(20)ソルビタン、ポリオキシエチレン(20)ヤシ油脂肪酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレン(10~80)ソルビタン、トリステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、イソステアリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、トリステアリン酸ポリオキシエチレン(150)ソルビタン、ポリオキシエチレン(20)オレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(20)パルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(20)ステアリン酸ソルビタンおよびポリオキシエチレン(20)トリステアリン酸ソルビタ

10

20

30

40

50

ン等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸型ノニオン系界面活性剤；  
ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン硬化ヒマシ油型ノニオン系界面活性剤；

モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビット、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレン(3)ソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット、トリステアリン酸ポリオキシエチレン(3)ソルビット等のポリオキシエチレンソルビトールテトラ脂肪酸エステル型ノニオン系界面活性剤；親油型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノオレイン酸グリセリン、自己乳化型モノステアリン酸グリセリン、ヤシ油脂肪酸グリセリン、ミリスチン酸グリセリル、イソステアリン酸グリセリル、モノヒドロキシステアリン酸グリセリル、オレイン酸グリセリン、リノール酸グリセリル、リシノレイン酸グリセリル、エルカ酸グリセリル、ベヘン酸グリセリル、小麦胚芽油脂肪酸グリセリド、サフラン油脂肪酸グリセリル、水素添加大豆脂肪酸グリセリル、飽和脂肪酸グリセリド、綿実油脂肪酸グリセリル、モノイソステアリン酸モノミリスチン酸グリセリル、モノ牛脂肪酸グリセライド、モノラノリン脂肪酸グリセリル、セスキオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジイソステアリン酸グリセリル、ジアラキン酸グリセリル等のグリセリンエステル型ノニオン系界面活性剤；モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、トリスオレイン酸ソルビタン、ヤシ油脂肪酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル型ノニオン系界面活性剤；

イソパルミチン酸ジグリセリル、モノラウリン酸ポリ(4~10)グリセリル、モノミリスチン酸ポリ(10)グリセリル、モノステアリン酸ポリ(2~10)グリセリル、モノイソステアリン酸ポリ(2~10)グリセリル、モノオレイン酸ポリ(2~10)グリセリル、セスキオレイン酸ジグリセリル、ジイソステアリン酸ポリ(2~10)グリセリル、ジステアリン酸ポリ(6~10)グリセリル、トリイソステアリン酸ジグリセリル、トリオレイン酸ポリ(10)グリセリル、テトライソステアリン酸ポリ(2)グリセリル、ペンタステアリン酸デカグリセリル、

ペンタオレイン酸ポリ(6~10)グリセリル、ヘプタステアリン酸ポリ(10)グリセリル、デカステアリン酸デカグリセリル、デカオレイン酸ポリ(10)グリセリル、縮合リシノレイン酸ポリ(6)グリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル型ノニオン系界面活性剤；

ショ糖脂肪酸エステル、ヤシ油脂肪酸ショ糖エステル等のショ糖脂肪酸エステル型ノニオン系界面活性剤；

炭素原子数10~18のアルキル基を有するアルキルポリグルコシド等のアルキルポリグリコシド型ノニオン系界面活性剤；

ヤシ油アルキルジメチルアミノキシド、ラウリルジメチルアミノキシド、ジヒドロキシジエチルラウリルアミノキシド、ステアリルジメチルアミノキシド、オレイルジメチルアミノキシド、ポリオキシエチレンヤシ油アルキルジメチルアミノキシド等のN-アルキルジメチルアミノキシドなどを挙げることができる。

#### 【0040】

さらに、本発明で用いられるアニオン系界面活性剤の具体例としては、

ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸およびポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム等のアルキルエーテルカルボン酸型アニオン系界面活性剤；N-アシルサルコシン塩（例；ラウロイルサルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシン、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、ラウロイルサルコシン、ラウロイルサルコシンカリウム、ラウロイルサルコシントリエタノールアミン、オレオイルサルコシンおよびミリストイルメチルアミノ酢酸ナトリウム（ミリストイルサルコシンナトリウム））、N-アシルグルタミン酸塩（例；ステアロイル

10

20

30

40

50

グルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸、ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸カリウム、ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸トリエタノールアミン、ラウロイルグルタミン酸、ラウロイルグルタミン酸カリウム、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸トリエタノールアミン、ミリストイルグルタミン酸、ミリストイルグルタミン酸カリウム、ミリストイルグルタミン酸ナトリウム、ステアロイルグルタミン酸、ステアロイルグルタミン酸カリウム、ステアロイルグルタミン酸二ナトリウム、硬化牛脂脂肪酸アシルグルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸・硬化牛脂脂肪酸アシルグルタミン酸ナトリウム)、

N-アシルアルキルアラニン塩(例;ヤシ油脂肪酸メチルアラニンナトリウム、ラウロイルメチルアラニン、ラウロイルメチルアラニンナトリウム、ラウロイルメチルアラニントリエタノールアミン、ミリストイルメチルアラニンナトリウム)、

N-アシルアルキルタウリン塩(例;ラウロイルメチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンマグネシウム、ミリストイルメチルタウリンナトリウム、パルミトイルメチルタウリンナトリウム、ステアロイルメチルタウリンナトリウム、オレオイルメチルタウリンナトリウムおよびココイルメチルアミノエチルスルホン酸ナトリウム(ココイルメチルタウリンナトリウム)等のN-アシル有機酸塩型アニオン系界面活性剤;

-オレフィンスルホン酸塩(テトラデセンスルホン酸ナトリウム)、アルキルスルホコハク酸塩(例;スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、ジオクチルソジウムスルホサクシネットおよびヤシ油脂肪酸エチルエステルスルホン酸ナトリウム)等のスルホン酸塩型アニオン系界面活性剤;

アルキル硫酸エステル塩(例;ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、アルキル(C11,C13,C15)硫酸トリエタノールアミン、アルキル(C12,C13)硫酸ナトリウム、アルキル(C12,C13)硫酸トリエタノールアミン、アルキル(12,14,16)硫酸アンモニウム、アルキル(C12~C13)硫酸ジエタノールアミン、アルキル(12~14)硫酸トリエタノールアミン、アルキル(C12~C15)硫酸トリエタノールアミン、ヤシ油アルキル硫酸マグネシウム・トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸マグネシウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸ジエタノールアミン、ミリストル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸トリエタノールアミン)、

アルキルエーテル硫酸エステル塩(例;ポリオキシエチレン(POE 3 モル付加)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、POE(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、POEラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、POE(1)アルキル(11,13,15)エーテル硫酸ナトリウム、POE(1)アルキル(C11,C13,C15)エーテル硫酸トリエタノールアミン、POE(3)アルキル(C11~C15)エーテル硫酸ナトリウム、POE(2)アルキル(12,13)エーテル硫酸ナトリウム、POE(3)アルキル(12~14)エーテル硫酸ナトリウム、POE(3)アルキル(C12~C15)エーテル硫酸ナトリウム、POE(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウムおよびPOE(3)ミリストルエーテル硫酸ナトリウム)等の硫酸塩型アニオン系界面活性剤;

ポリオキシエチレン(POE)アルキルエーテルリン酸塩型アニオン系界面活性剤(例;ポリオキシエチレン(POE 4 モル付加)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、POEオレイルエーテルリン酸、POEラウリルエーテルリン酸、POE(4)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、POEセチルエーテルリン酸、POEセチルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸、POEオレイルエーテルリン酸、POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEアルキルフェニルエーテルリン酸、POEアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム、POEアルキルフェニルエーテルリン酸トリエタノールアミン、POEオクチルエーテルリン酸、POE(10)アルキル(C12,C13)エーテルリン酸、POEアルキル(C12~C15)エーテルリン酸、POEアルキル(C12~C16)エーテルリン酸、POEラウリルエーテルリン酸トリエタノールアミンおよびPOEオレイルエーテルリン酸ジエタノールアミン)等のリン酸塩型アニオン系界面活性剤などを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記のような界面活性剤は、水性組成物中に、通常は0.0001～10.0重量%、好ましくは0.001～5.0重量%、特に好ましくは0.01～2.0重量%の量で使用される。

#### 【0042】

本発明で必要に応じて用いられる可溶化剤は、防菌防黴剤、特定の有機金属塩、さらに必要により配合される界面活性剤、キレート剤などが水性媒体に溶解し易くするためのものであり、さらに、このような成分を含有する水性組成物を、纖維集合体と共に皮膚の清拭に使用する場合に汚れを水性組成物に溶解させるためのものである。

10

#### 【0043】

このような可溶化剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロパノールを挙げることができる。

また、保湿剤は、本発明の方法を実施する際に用いられる水性組成物を纖維集合体と共に皮膚の清拭用として用いた場合に、皮膚表面に残存して皮膚の乾燥を防止する為のものであり、化粧品においていわゆるモイスチャー成分として使用されるものである。

#### 【0044】

本発明に係る方法を実施する際に用いられる水性組成物は、上記のような成分が水性媒体に溶解もしくは分散された状態のものであり、ここで水性媒体としては水、または水とアルコールとの混合媒体が使用される。

20

#### 【0045】

上記のような水性組成物は、各成分を水性媒体に投入して攪拌することにより製造することができる。

本発明に係る防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着率を低減する方法では、防菌防黴剤と特定の有機金属塩とを含有する水性組成物を纖維集合材料と共に使用する。水性組成物は、纖維集合材料100重量部に対して、通常は100～500重量部、好ましくは200～300重量部の量で使用される。

#### 【0046】

このような量で水性組成物を纖維集合材料に含浸させても、水性組成物中の防菌防黴剤は、纖維集合材料に吸着されにくいので、予め水性組成物を調製する際に配合する防菌防黴剤の量を低減することができる。従って、纖維集合材料に含浸される水性組成物中の防菌防黴剤に起因する刺激性を低減することができ、安全性が高く、また、余剰の防菌防黴剤を配合しなくとも、雑菌、黴等の繁殖を有效地に防止することができる。

30

#### 【0047】

本発明の方法は、たとえば水性媒体をコットン等に浸漬して使用する清拭剤（たとえばウエットティッシュ）等で利用することができる。

#### 【0048】

##### 【発明の効果】

本発明に係る防菌防黴剤の纖維集合材料への吸着量の低減方法によれば、特定の有機金属塩を用いることにより、纖維に吸着される防菌防黴剤の量を低減することができる。したがって、従来は、纖維集合材料が共存する系において、余裕を見て規定量よりも多量に配合されていた防菌防黴剤の配合量を低減することができる。

40

#### 【0049】

このように、防菌防黴剤の配合量を低減することによって、本発明の方法を実施するための水性媒体が、たとえば清拭剤等、人の体に接する液剤である場合には、人の皮膚に対する刺激が低減される。また、防菌防黴剤の配合量を低減することによっても、防菌防黴剤として実際に作用する防菌防黴剤の量は低下しないので、防菌効果、防黴効果が低下することはない。また、防菌防黴剤は、高価な薬剤であり、本発明の方法を利用して防菌防黴剤の使用量を低減すれば、安価な製品を提供することができる。

#### 【0050】

50

**【実施例】**

次に本発明の方法を実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例1～7および9は参考例とする。

**【0051】****【実施例1】**

防菌防黴剤として塩化セチルピリジニウム0.05重量%と、ノニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(8)セチルエーテル0.05重量%と、有機金属塩としてスルホコハク酸ジオクチルナトリウム0.20重量%と、精製水99.70重量%とからなる水性組成物を調製した。

**【0052】**

10

この水性組成物をレーヨン系不織布重量の3倍量を用い、レーヨン系不織布に含浸させて室温密閉した状態で24時間放置し、その後、この水性組成物含浸纖維集合体を専用容器に入れ、一定条件下で遠心分離機で含浸されている水性組成物を分離した。こうして得られた分離液に含有されている塩化セチルピリジニウムの量を高速液体クロマトグラフィーを用いて定量し、纖維集合体に吸着された塩化セチルピリジニウムの量を測定し、防腐剤吸着率を求めた。

**【0053】**

その結果を第1表に示す。

**【0054】**

20

**【実施例2～8】**

実施例1において、スルホコハク酸ジオクチルナトリウムの代わりに、第1表に示す有機金属塩を用いた以外は、実施例1と同様にして、纖維集合体に吸着された塩化セチルピリジニウムの量を測定し、防腐剤吸着率を求めた。

**【0055】**

その結果を第1表に示す。

**【0056】****【比較例1】**

実施例1において、実施例1の水性組成物の代わりに、防菌防黴剤として塩化セチルピリジニウム0.05重量%と、ノニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(8)セチルエーテル0.05重量%と、精製水99.90重量%とからなる水性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、纖維集合体に吸着された塩化セチルピリジニウムの量を測定し、防腐剤吸着率を求めた。

30

**【0057】**

その結果を第1表に示す。

**【0058】****【表1】**

第1表

水性組成物の組成 防腐剤	[wt %]	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
塩化セチルピリジニウム ノニオン系界面活性剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機金属塩 スルホコハク酸ジオクチルNa	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ヤシ油脂肪酸メチルアラニンNa	—	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリオキシエチレンラウリル エーテル酢酸Na	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—	—
ドデシル硫酸Na	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—
ポリオキシエチレンラウリル エーテル硫酸Na	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—
ポリオキシエチレンラウリル エーテルリン酸Na	—	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—
ポリオキシエチレンオレイル エーテルリン酸Na	—	—	—	—	—	—	—	0.20	—	—
テトラデセスルホン酸Na	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20	—
精製水	99.70	99.70	99.70	99.70	99.70	99.70	99.70	99.70	99.90	—
防腐剤吸着率 [%]	70.6	22.4	26.0	14.3	4.6	6.0	8.7	1.7	92.3	—

(註) ノニオン系界面活性剤：ポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(8) セチルエーテル

【0059】

【実施例9】

防腐防黴剤として塩化セチルピリジニウム 0.05 重量%と、ノニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(8) セチルエーテル 0.05 重量%と、有機金属塩としてポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム 0.20 重量%

と、精製水 99.70重量%とからなる水性組成物を調製した。

【0060】

この水性組成物をレーヨン系不織布重量の3倍量を用い、レーヨン系不織布に含浸させて室温密閉した状態で24時間放置し、その後、この水性組成物含浸纖維集合体を専用容器に入れ、一定条件下で遠心分離機で含浸されている水性組成物を分離した。こうして得られた分離液に含有されている塩化セチルピリジニウムの量を高速液体クロマトグラフィーを用いて定量し、纖維集合体に吸着された塩化セチルピリジニウムの量を測定し、防腐剤吸着率を求めた。また、この水性組成物含浸纖維集合体の分離液を用い、防腐試験を下記の方法に従って行ない、カビ死滅時間を測定した。これらの結果を第2表に示す。

<防腐試験>

10

上記水性組成物含浸纖維集合体の分散液を0.45μのメンブランフィルターで濾過してから試験管に一定量分注し検体とする。一週間前に前培養したカビ(供試菌:黒カビ *Aspergillus niger* IF06342)の菌液(生菌数は $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ に調製する)を検体に0.1mL入れ攪拌し、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、7時間、8時間、24時間後に1mL抜き取り、L P希釈液9mLに入れ、そこから1mL取りG P L P培地に混釀し培養する(培養条件:25℃)。培養したカビの成長状況を1週間後に目視で判断し(濁ったものは菌が生存し、濁っていないものは菌が死滅した)、菌が早い時間内で死滅した検体は防菌防黴効果が強いと判断する。

【0061】

【比較例2】

20

実施例9において、ノニオン系界面活性剤と有機金属塩を用いなかった以外は、実施例9と同様にして、水性組成物、さらにはその水性組成物含浸纖維集合体を調製した。以下、実施例9と同様にして、防腐剤吸着率求め、またカビ死滅時間を測定した。これらの結果を第2表に示す。

【0062】

【表2】

第2表

	実施例9	比較例2
水性組成物の組成 [wt%]		
防腐剤		
塩化セチルピリジニウム	0.05	0.05
ノニオン系界面活性剤	0.05	—
有機金属塩		
ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸Na	0.20	—
精製水	99.70	99.95
防腐剤吸着率 [%]	8.7	> 99
カビ死滅時間 [hr]	< 1	6

10

20

(註) ノニオン系界面活性剤：ポリオキシエチレン(20)

ポリオキシプロピレン(8) セチルエーテル

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
A 01N 37/40 (2006.01)	A 01N 37/40
A 01N 43/40 (2006.01)	A 01N 43/40 101P
A 01P 3/00 (2006.01)	A 01P 3/00

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 特公昭52-037044 (JP, B1)  
特開平10-127516 (JP, A)  
特開平07-048210 (JP, A)  
特公昭62-019869 (JP, B1)  
特公昭53-020568 (JP, B1)  
薬剤学, 1994年, Vol.54, No.3, p.129-134

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 25/02  
A01N 25/00  
A01N 25/10  
A01N 25/32  
A01N 33/12  
A01N 37/40  
A01N 43/40