

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-155146

(P2013-155146A)

(43) 公開日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
AO1N 25/22 (2006.01)	AO1N 25/22	4C083
AO1N 59/16 (2006.01)	AO1N 59/16 A	4H003
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1P 3/00	4H011
AO1N 55/02 (2006.01)	AO1N 55/02 G	
AO1N 37/06 (2006.01)	AO1N 37/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-17591 (P2012-17591)
 (22) 出願日 平成24年1月31日 (2012.1.31)

(71) 出願人 504284009
 株式会社 J-ケミカル
 東京都中央区明石町8-1
 (74) 代理人 100106448
 弁理士 中嶋 伸介
 (72) 発明者 真玉橋 朝蔵
 東京都中央区明石町8番1号 株式会社 J-ケミカル内
 (72) 発明者 仁平 南帆子
 東京都中央区明石町8番1号 株式会社 J-ケミカル内
 (72) 発明者 尾藤 昌巳
 東京都中央区明石町8番1号 株式会社 J-ケミカル内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性組成物及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 広範な抗細菌及び真菌活性を有し、耐塩素性に優れ、紫外線等による変色、着色を抑制した水溶性の抗菌性組成物を提供する。

【解決手段】 酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか1種以上の化合物とクレアチニンとを配合してなる抗菌性組成物であって、前記化合物中の銀(A)とクレアチニン(B)とのモル比(x = B / A)が2以上であり、該抗菌性組成物のクレアチニンと銀の合計を1.0重量%に調整した水溶液のpH(y)が、下記の条件式：

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 13.2$$

にあることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか 1 種以上の化合物とクレアチニンとを配合してなる抗菌性組成物であって、前記化合物中の銀 (A) とクレアチニン (B) とのモル比 ($x = B / A$) が 2 以上であり、該抗菌性組成物のクレアチニンと銀の合計を 1.0 重量% に調整した水溶液の pH (y) が、下記の条件式：

【数 6】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 13.2$$

10

にあることを特徴とする、前記抗菌性組成物。

【請求項 2】

前記 x は、2 以上 50,000 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の抗菌性組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の抗菌性組成物を含有する洗浄剤。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の抗菌性組成物を含有する化粧品。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の抗菌性組成物を含有する除菌・消臭剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗菌性組成物とその用途に関し、より詳細には、広範な抗細菌と抗真菌活性を有するとともに、紫外線照射による変色や着色を抑制可能な抗菌性組成物及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、銀イオンを利用した殺菌剤、抗菌剤、防腐剤等が開発され、生活用品に幅広く普及している。しかし、銀イオンを利用したものの中には、実際の効果が疑われるものや、水溶性が低いために所望の効果をj得る濃度で使用できないものがある。一方で、銀イオンは石鹼等に含まれるカルボン酸や水道水等に含まれる塩化物イオン (Cl^-) と結合し、不溶性の塩を作る。これらの塩は、光に対する感受性も高く、銀イオンが容易に還元され、金属銀が析出する。特に、銀イオンを配合した殺菌剤や抗菌剤を対象物に塗布して乾燥固形化すると、変色、着色、金属銀析出等により対象物が汚染されることが少なくない。

30

【0003】

従来の抗菌剤は、水道水等に含まれる塩素及び塩化物イオンと化合して沈殿物を形成しやすい。したがって、洗浄剤、化粧品等の商品に抗菌剤を添加すると、沈殿物析出によって商品価値が損なわれることがある。

40

【0004】

高い抗菌活性を維持し、かつ毒性、皮膚刺激性及び粘膜刺激性を低くした殺菌・抗菌剤成分として、銀とイミダゾール類との錯体が知られている (特許文献 1 ~ 4)。これらの錯体には、水に難溶で光安定性が低いという問題点がある。

【0005】

銀とピロリドンカルボン酸、ヒスチジン等との錯体が、水溶性かつ安定であることが見出された (特許文献 5 ~ 8、並びに非特許文献 1)。これらの錯体も、水に溶かした状態で長期間安定に存在できずに、金属銀の析出や、激しい変色を引き起こす。銀錯体そのものの変色が添加対象物の変色も引き起こし、適用可能な対象が限定されていた。

【0006】

50

無機担持型の銀系抗菌剤と、プリン、ピリミジン塩基類、チアベンダゾール等を含む組成物（特許文献 9 及び 10）が提案された。これらの組成物は、水溶性に乏しく、銀イオンを有効に使用することが困難であった。

【0007】

5, 5 - 二置換型ヒダントイン、バルピツール酸等を配位子とする銀錯体（特許文献 11）も考案された。銀イオンを水溶液として利用するためには、配位子を銀に対して 1 モル当量追加し、さらに高塩基性に調整する必要がある。それでも、十分な変色抑制効果は得られない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献 1】WO 95 / 007913

【特許文献 2】特開平 11 - 077912

【特許文献 3】特開 2005 - 145923

【特許文献 4】特開 2009 - 001636

【特許文献 5】特開 2000 - 256365

【特許文献 6】特開 2000 - 016905

【特許文献 7】特開 2001 - 335405

【特許文献 8】特開 2008 - 285543

【特許文献 9】特開 2003 - 176220

20

【特許文献 10】特開 2003 - 192918

【特許文献 11】WO 2002 / 026039

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】Molecular design and synthesis of water-soluble silver (I) complexes exhibiting a wide spectrum of effective antimicrobial activities. Kenji N., Isao A., Noriko C. K., Takako K. 2008, Current Topics in Biochemical Research., 10, 1, p 1 - 11.

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

銀イオンを抗菌剤として利用する場合、その使用環境中に最も多く存在する物質は塩化物イオンである。しかし、従来技術は、塩化物イオンに対する対策を施していない。

【0011】

そこで、本発明は、広範な抗細菌と抗真菌活性を有するとともに、耐塩素(耐塩化物イオン)性に優れ、紫外線等による変色や着色を抑制する耐光性に優れる抗菌性組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか 1 種以上の化合物にクレアチンを一定割合で配合し、かつその pH を一定範囲に制御することにより、水溶性が良好で、広範な抗細菌抗真菌スペクトルを有し、塩化物イオンに対して安定であり、紫外線等による変色、着色や析出物の発生を抑制する抗菌性組成物を見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか 1 種以上の化合物とクレアチンとを配合してなる抗菌性組成物であって、前記化合物中の銀 (A) とクレアチン (B) とのモル比 ($x = B / A$) が 2 以上であり、該抗菌性組成物のクレアチンと銀の合計を 1.0 重量% に調整した水溶液の pH (

50

y) が、下記の条件式：

【数 1】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 13.2$$

にあることを特徴とする、前記抗菌性組成物を提供する。

【0013】

前記 x は、2 以上 50、000 以下であることが好ましい。

【0014】

本発明は、また、前記抗菌性組成物を含有する洗浄剤を提供する。

【0015】

本発明は、また、前記抗菌性組成物を含有する化粧品を提供する。

【0016】

本発明は、また、前記抗菌性組成物を含有する除菌・消臭剤を提供する。

【発明の効果】

【0017】

酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか 1 種以上の化合物とクレアチニンとを一定割合で配合し、かつ pH を銀とクレアチニンとのモル比に応じて一定の範囲に調整した本発明によれば、耐塩素性と紫外線等への耐光性に優れる水溶性の抗菌剤が得られる。この特性を利用して、本発明の組成物は、除菌剤や消臭剤、洗浄剤、化粧品、塗料、接着又は粘着剤、繊維抗菌加工処理剤、化粧品や医薬部外品、食品等への使用が期待される。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下に、本発明の実施の形態をより詳細に説明する。本発明の組成物は、酸化銀、銀塩又は銀錯体のいずれか 1 種を必須の成分とする。

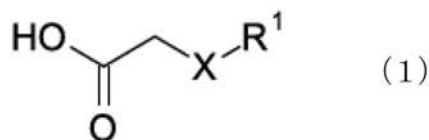
【0019】

銀塩又は銀錯体には、カルボン酸銀、硝酸銀、炭酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、フッ化銀、塩化銀、塩素酸銀、クロム酸銀、シアン化銀、臭化銀、臭素酸銀、ヨウ化銀、ヨウ素酸銀等が挙げられる。本明細書で、銀塩又は銀錯体を一銀と称する場合は銀イオンが 1 個結合し、そして二銀と称する場合は銀イオンが 2 個結合しているものを意味する。好ましくは、構造によっては銀の変色を著しく抑制可能であるという点で、カルボン酸の銀塩又は銀錯体である。これらは一種単独でも、二種以上併用してもよい。

【0020】

上記銀塩又は銀錯体を構成するカルボン酸は、特に化学式(1)：

【化 1】



【0021】

[式中、R¹ は置換又は未置換の炭素数 1 ~ 18 個の 1 価の炭化水素基(ただし、カルボキシル基を除く)を示し、X は O または NH を示す。]

で表されるモノカルボン酸(以下、グループ I という)である。

【0022】

R¹ は、例えば置換又は未置換の炭素数 1 ~ 18 個、好ましくは 1 ~ 4 個の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換又は未置換の炭素数 6 ~ 18 個、好ましくは 6 ~ 12 個の 1 価の芳香族炭化水素基、若しくは、置換又は未置換の炭素数 2 ~ 18 個、好ましくは 2 ~ 11 個の 1 価の芳香族複素環基である。脂肪族炭化水素基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

前記脂肪族炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基；並びにシクロプロピル基、シクロブチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

前記芳香族炭化水素基の例としては、フェニル基等の単環芳香族炭化水素基；ナフチル基等の縮合環炭化水素基；並びにビフェニル基等の環集合炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

前記芳香族複素環基の例としては、トリアゾリル基、フラニル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピラジル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、チオフェニル基、ビピリジル基及びオキサジアゾリル基が挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

R¹における、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の水素原子は、他の置換基で置換されてもよい。置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、オキソ基、アリアルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルチオ基、アリアルスルホニル基等が挙げられる。

20

【 0 0 2 7 】

R¹は、さらに好ましくは、置換又は未置換の主鎖炭素数1～3個の飽和脂肪族炭化水素基、未置換の主鎖炭素数1～2個の炭化水素基、若しくは、カルボニル基で置換された主鎖炭素数1～3個の炭化水素基である。

【 0 0 2 8 】

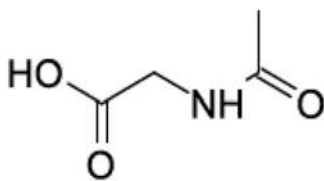
R¹は、特に好ましくは、メチル基及びアセチル基である。

【 0 0 2 9 】

グループIのカルボン酸の具体例としては、化学式：

【化2】

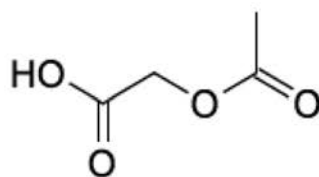
30



で示されるアセチルグリシン、化学式：

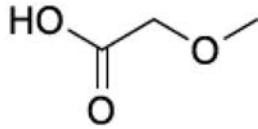
【化3】

40



で示されるアセトキシ酢酸、及び、化学式：

【化 4】



で示されるメトキシ酢酸が挙げられる。

【0030】

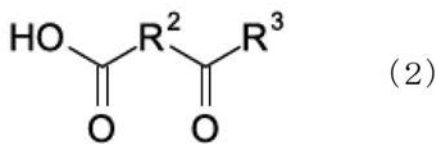
アセチルグリシン及びアセトキシ酢酸は、これらの銀塩又は銀錯体とクレアチニンとを含む水溶液を乾燥させた時に光安定性に優れ、透明な固形物が得られる点で特に好ましい。

10

【0031】

上記カルボン酸の銀塩又は銀錯体を構成するカルボン酸は、また、化学式(2)：

【化 5】



[式中、 R^2 は置換又は未置換の炭素数 1 ~ 18 個の 2 価の炭化水素基を示し、 R^3 は H、ヒドロキシ基、若しくは置換又は未置換の炭素数 1 ~ 18 個の 1 価の炭化水素基を示す。]

20

で表され、分子内に特性基として 2 つのオキソ基を有し、少なくとも 1 つがカルボキシル基を構成しているカルボン酸でもよい。

【0032】

R^2 は、例えば置換又は未置換の炭素数 1 ~ 18 個、好ましくは 1 ~ 5 個の 2 価の脂肪族炭化水素基、置換又は未置換の炭素数 6 ~ 18 個、好ましくは 6 ~ 12 個の 2 価の芳香族炭化水素基、若しくは、置換又は未置換の炭素数 2 ~ 18 個、好ましくは 2 ~ 11 個の 2 価の芳香族複素環基である。脂肪族炭化水素基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。

【0033】

前記脂肪族炭化水素基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基等のアルケニレン基；並びにシクロプロピレン基、シクロブチレン基等のシクロアルキレン基が挙げられる。

30

【0034】

前記芳香族炭化水素基の例としては、フェニレン基等の単環芳香族炭化水素基；ナフチレン基等の縮合環炭化水素基；並びにビフェニレン基等の環集合炭化水素基が挙げられる。

【0035】

前記芳香族複素環基の例としては、トリアゾリレン基、フラニレン基、フリレン基、チエニレン基、ピロリレン基、ピリジレン基、ピラジレン基、オキサゾリレン基、イソオキサゾリレン基、チアゾリレン基、イソチアゾリレン基、イミダゾリレン基、ピラゾリレン基、キノリレン基、イソキノリレン基、キノキサリニレン基、ベンゾフリレン基、ベンゾチエニレン基、インドリレン基、カルバゾリレン基、アクリジニレン基、チオフェニレン基、ピピリジレン基、オキサジアゾリレン基等が挙げられる。

40

【0036】

R^2 における、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の水素原子は、他の置換基で置換されていてもよい。置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、オキソ基、アリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アリーロチオ基

50

、アリアルスルホニル基等が挙げられる。

【0037】

R²は、さらに好ましくは、置換又は未置換の主鎖炭素数1～4個の飽和脂肪族炭化水素基、置換又は未置換の主鎖炭素数2～4個の不飽和脂肪族炭化水素基、置換又は未置換の環炭素数6～10個の芳香族炭化水素基、若しくは置換又は未置換の環炭素数3～9個の芳香族複素環基である。

【0038】

R²は、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヒドロキシエチレン基、ビニレン基、ビスヒドロキシエチレン基、フェニレン基、ナフチレン基、カルボキシフェニレン基、ジカルボキシフェニレン基、及びピリジレン基が挙げられる。

10

【0039】

R³は、例えば置換又は未置換の炭素数1～18個、好ましくは1～5個の1価の脂肪族炭化水素基、置換又は未置換の炭素数6～18個、好ましくは6～12個の1価の芳香族炭化水素基、若しくは、置換又は未置換の炭素数2～18個、好ましくは2～11個の1価の芳香族複素環基である。脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基の例は、R¹で挙げたものと同様である。脂肪族炭化水素基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。

【0040】

R³における、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の水素原子は、他の置換基によって置換されていてもよい。置換基の例は、R¹で挙げたものと同様である。

20

【0041】

R³は、さらに好ましくは、置換又は未置換の主鎖炭素数1～3個の飽和脂肪族基、若しくは置換又は未置換の主鎖炭素数2～4個の不飽和脂肪族基である。

【0042】

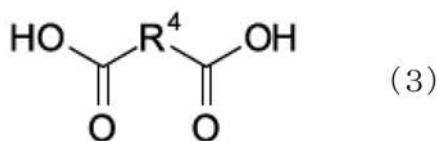
R³は、特に好ましくはヒドロキシ基又はメチル基である。

【0043】

化学式(2)のカルボン酸の好ましい例として、化学式(3)：

【化6】

30



[式中、R⁴は置換又は未置換の炭素数1～18個、好ましくは1～5個の2価の脂肪族炭化水素基を示す。]

で表されるカルボン酸(以下、グループIIという)である。

【0044】

前記脂肪族炭化水素基の例は、R²で挙げたものと同様である。脂肪族炭化水素基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。R⁴における、脂肪族炭化水素基の水素原子は、他の置換基で置換されていてもよい。置換基の例は、R²に挙げたものと同様である。

40

【0045】

R⁴は、さらに好ましくは、主鎖炭素数1～4個の脂肪族炭化水素基である。

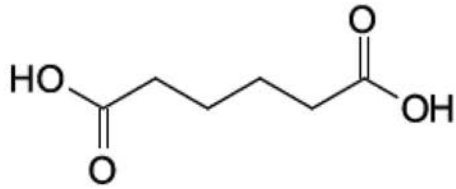
【0046】

R⁴は、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヒドロキシエチレン基、ビスヒドロキシエチレン基及びビニレン基である。

【0047】

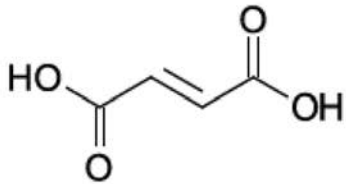
グループIIのカルボン酸の具体例には、化学式：

【化 7】



で示されるアジピン酸、化学式：

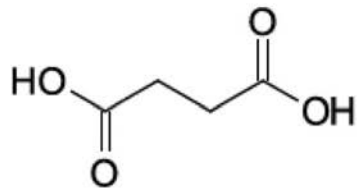
【化 8】



10

で示されるフマル酸、化学式：

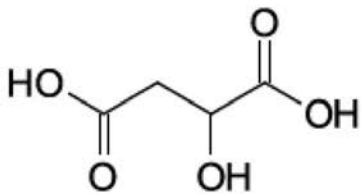
【化 9】



20

で示されるコハク酸、化学式：

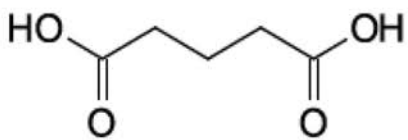
【化 10】



30

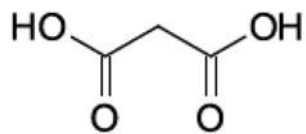
で示されるリンゴ酸、化学式：

【化 11】



で示されるグルタル酸、化学式：

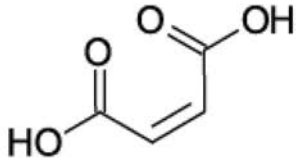
【化 12】



40

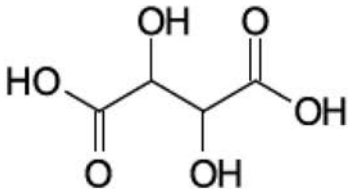
で示されるマロン酸、化学式：

【化 1 3】



で示されるマレイン酸、化学式：

【化 1 4】



10

で示される酒石酸等が挙げられる。

【0048】

特に、アジピン酸、フマル酸、コハク酸及び酒石酸は、これらの銀塩又は銀錯体とクレアチニンとを含む水溶液を乾燥させた時に光安定性に優れた点で好ましい。

20

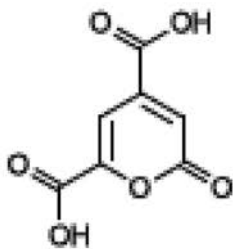
【0049】

化学式(2)で表されるカルボン酸の別の好ましい例として、2個以上のカルボシキル基を有する芳香族カルボン酸又は芳香族複素環カルボン酸(以下、グループIIIという)がある。

【0050】

グループIIIのカルボン酸の具体例には、化学式：

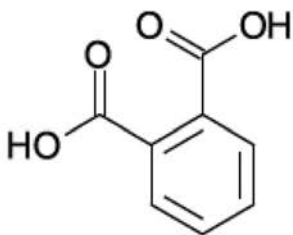
【化 1 5】



30

で示される2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸(PDC)又はその誘導体、化学式：

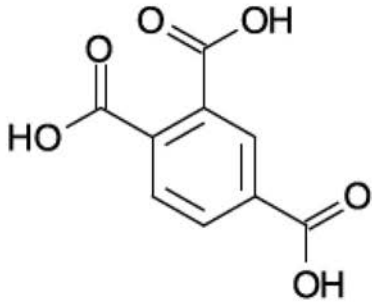
【化 1 6】



40

で示されるフタル酸、化学式：

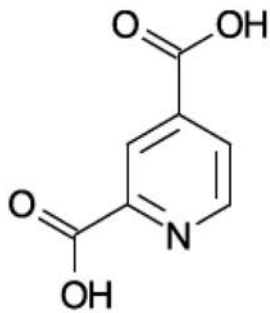
【化 17】



10

で示されるトリメリット酸、化学式：

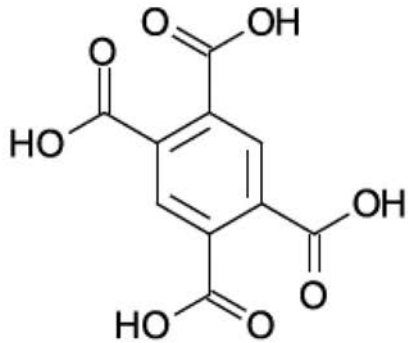
【化 18】



20

で示されるルチジン酸、化学式：

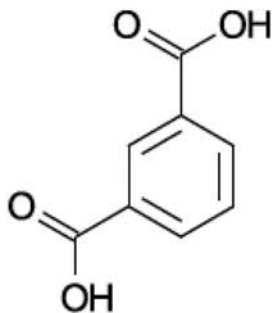
【化 19】



30

で示されるピロメリット酸、化学式：

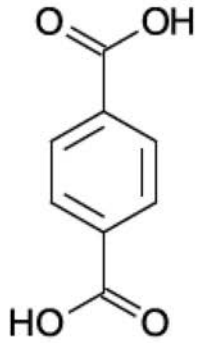
【化 20】



40

で示されるイソフタル酸、化学式：

【化 2 1】



10

で示されるテレフタル酸が挙げられる。

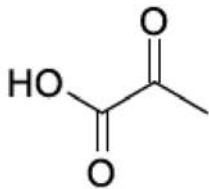
【0051】

特に、フタル酸、トリメリット酸、ルチジン酸及びピロメリット酸は、これらの銀塩又は銀錯体とクレアチニンとを含む水溶液が優れた光安定性を有する点で好ましい。

【0052】

また、化学式(1)や化学式(2)で表されないカルボン酸(以下、グループIVという)として、化学式：

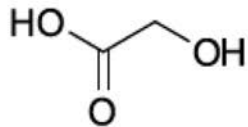
【化 2 2】



20

で示されるピルビン酸、化学式：

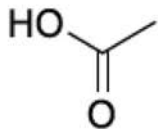
【化 2 3】



30

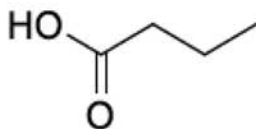
で示されるグリコール酸、化学式：

【化 2 4】



で示される酢酸、化学式：

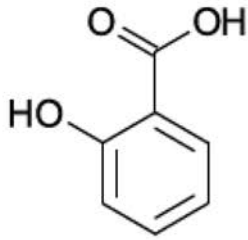
【化 2 5】



40

で示される酪酸、化学式：

【化 2 6】



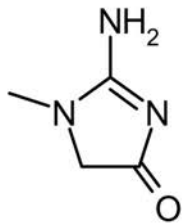
で示されるサリチル酸等が挙げられる。

10

【0053】

本発明の組成物のもう一つの必須成分であるクレアチンは、以下の化学式：

【化 2 7】



20

で示される分子量 113.12 の水溶性化合物である。

【0054】

銀に配位して銀塩又は銀錯体を形成する上記カルボン酸以外の化合物の例には、アミノ酸及びその誘導体、カルボン酸型のキレート剤、チオールの様な活性化硫黄、アミン類、窒素含有複素環類、グアニジン、スルホン酸、リン酸などの活性部位を持つ化合物が挙げられる。これらの化合物には、水和物も含まれる。

【0055】

アミノ酸及びその誘導体としては、グリシン、N-アセチルグリシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン等が挙げられる。

30

【0056】

カルボン酸型のキレート剤としては、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、Phosphonobutane Tricarboxylic acid(PBTC)等が挙げられる。

【0057】

チオールの様な活性化硫黄を持つ化合物としては、システイン、シスチン、チオフェノール等が挙げられる。

【0058】

アミン類を活性部位を持つ化合物としては、尿素、エチレン尿素、グアニン、ヒダントイン、5,5'-ジメチルヒダントイン等が挙げられる。

40

【0059】

窒素含有複素環としては、イミダゾール、メラミン等が挙げられる。

【0060】

グアニジンを活性部位にもつ化合物としては、グアニジン硫酸塩、クレアチン等が挙げられる。

【0061】

スルホン酸、リン酸を活性部位を持つ化合物として、Hydroxyethylene Diphosphonic Acid(HEDP), Ethylenediamine

50

Tetra (Methylene Phosphonic Acid) (EDTMP) 等が挙げられる

【0062】

本発明の組成物は、酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか1種以上の化合物中の銀(A)とクレアチニン(B)とのモル比($x = B / A$)が、2以上であり、好ましくは6以上であり、特に好ましくは10以上、さらに好ましくは15以上である。上記モル比が2未満であると、抗菌性組成物の溶解状態及び/又は耐塩素性が確保できない、溶解性が低下するために抗菌性組成物を高濃度に調製できない等の問題がある。上限は特にないが、好ましくは5000以下であり、より好ましくは1000以下であり、さらに好ましくは300以下である。モル比が大きいと抗菌性効果を得るためにクレアチニン濃度が高くなり、溶解性に問題が生じる場合がある。

10

【0063】

本発明の抗菌性組成物は、銀に対するクレアチニンのモル比(x)に応じて、塩化物イオンに対して組成物が安定に存在するpH(y)の範囲が異なる。本発明では、以下の条件式：

【数2】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 13.2$$

20

を満たすことが必要である。

【0064】

pHが11.5以上になると、組成物はOECDの基準で腐食性物質として分類される。したがって、好ましいpHの範囲は、以下の条件式：

【数3】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 11.5$$

30

にある。

【0065】

pHが10.0以上になると光に対する安定性が極端に悪くなることがある。したがって、特に好ましいpHの範囲は、以下の条件式：

【数4】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 10.0$$

にある。

【0066】

本発明の組成物は、酸化銀、銀塩、又は銀錯体のいずれか1種以上の化合物とクレアチニンを水性媒体に添加し、必要に応じてpHを調整することにより得られる。各成分の添加の順序は、特に制限されず、例えば無機酸、カルボン酸等の酸及びクレアチニンを水性媒体に添加し、次いで、硝酸銀、酸化銀等の銀化合物又はその溶液を添加してもよい。また、前記銀化合物及びクレアチニンを水性媒体に溶かした後、前記酸を添加してもよい。

40

【0067】

水性媒体の例には、水、水とアルコール等の有機媒体との混合物があり、好ましくは水である。

【0068】

50

pH調整剤の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は酸化物、アルギニン、リシン等の塩基性アミノ酸；カルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸等のオキソ酸；並びにリン酸緩衝液等のpH緩衝液が挙げられる。

【0069】

本発明の組成物は、広範な抗細菌及び真菌活性を有する。具体的には、ブドウ球菌、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌、レンサ球菌のようなグラム陽性球菌、バシラス属、クロストリジウム属、コリネバクテリウム属、リステリア属、プロピオニバクテリウム属又はアクチノミセス属のようなグラム陽性桿菌等のグラム陽性菌；ナイセリア属又はブランハメラ属のようなグラム陰性球菌、シュードモナス属、大腸菌、腸管出血性大腸菌、サルモネラ菌、赤痢菌、ペスト菌、ヘモフィルス属、ブルセラ属又はボルデテラ属のようなグラム陰性桿菌等のグラム陰性菌；ピブリオ属等のらせん状桿菌；リケッチア；クラミジア；マイコプラズマ等が挙げられる。真菌類としては、カンジタ等の酵母；アスペルギルス、クラドスポリウム、トリコフィトン等のカビ等が挙げられる。特に、スタフィロコッカス・アウレウス垂種アウレウス、エシェリキア・コリ、シュードモナス・アエルギノサ、サルモネラ・エンテリティディス、ピブリオ・パラハエモリティカス、アスペルギルス・ニゲル、カンジダ・アルピカンス、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス、トリコフィトン・ルブルム等に有効である。

10

【0070】

本発明の組成物が抗菌・殺菌性を発揮するためには、菌種にもよるが、銀の含有量の下限は、通常、0.005mM以上であり、好ましくは0.01mM以上、特に好ましくは0.04mM以上である。含有量が低すぎると十分な抗菌・殺菌性が得られない。また、銀の含有量の上限は、通常、150mM以下、好ましくは50mM以下、特に好ましくは20mM以下である。含有量が高すぎると不溶物が生じる場合がある。

20

【0071】

本発明の組成物には、上記必須成分の他に、抗菌剤・殺菌剤分野で汎用されている助剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で使用することができる。このような助剤の例には、公知の抗菌剤・防かび剤、キレート剤、pH調整剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、乳化剤、香料、着色料、水溶性高分子、アルコール類、蛍光増白剤、粘度調整剤、発泡剤等が挙げられる。

30

【0072】

本発明の組成物は、溶液、スプレー、クリーム、ペースト、ゲル、ジェル、粉末、顆粒等の形態で使用することができる。本発明の組成物は、水溶性であることから、水溶液やスプレーとして使用することが特に有利である。

【0073】

本発明の組成物は、除菌剤や消臭剤、洗浄剤、化粧品、塗料、接着又は粘着剤、繊維抗菌加工処理剤、化粧品や医薬部外品、食品、飼料、農薬等への抗菌殺菌活性成分として添加することができる。本発明の組成物は、上記用途に用いても優れた耐塩素性を発揮する。上記用途における組成物の配合量は、銀含有量として、通常、0.005~100mM

40

【実施例】

【0074】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0075】

試薬は、酸化銀（東洋化学工業（株）製）、クレアチニン（有機合成薬品工業（株）製）、クレアチン1水和物（小林香料（株）製）、アセトキシ酢酸（ALDRICH製）、硝酸銀、1M NaOH水溶液、1M H₂SO₄水溶液、塩化ナトリウム、アルギニン、リシン、フマル酸、N-アセチルグリシン、5,5'-ジメチルヒダントイン（以上、

50

和光純薬工業（株）製）、ヒスチジン、メチオニン、イミダゾール、システイン（以上、関東化学（株）製）を使用した。

【0076】

また、キレート剤として、EDTA（商品名：キレスト-200）、HEDP（商品名：キレスト-PH210）、PBTC（商品名：キレスト-PH430、以上、キレスト（株）製）を使用した。

【0077】

PDCは、例えば特開2009-082064号に記載の製造方法に準じて、糖類を出発物質として、大腸菌XL1-Blue株（STRATEGENE, CA, USA）にPDCの発酵生産プラスミドpCDFDuet-qtC及びpULABCを導入した形質転換細胞を培養することで得られた物を使用した。

10

【0078】

[調製例1~3]

純水153.20gにクレアチニン4.24g、及び酸化銀4.34gを加え、40℃で1時間反応させた。反応物を吸引濾過し、クレアチニン/銀のモル比が1で、銀濃度2.5%（23.2mmol/100g）の組成物を得た（調製例1）。調製例1において配合量を変えた以外は調製例1と同様の操作によって、表1に示すクレアチニン/銀のモル比の組成物を得た。

【0079】

【表1】

20

【表1】

	純水 [g]	クレアチニン [g]	酸化銀 [g]	クレアチニン/銀 のモル比	銀濃度 [重量%]
調製例1	153.20	4.24	4.34	1	2.5
調製例2	149.00	8.48	4.34	2	2.5
調製例3	140.50	16.97	4.34	4	2.5

30

【0080】

[調製例4~17]

調製例1の組成物10.0gに対して純水40.0gを加え、銀濃度0.5%（4.64mmol/100g）の組成物を得た（調製例4）。追加のクレアチニンを添加する以外は、調製例4と同様の操作で、表2に示すクレアチニン/銀のモル比の組成物を得た。

【0081】

【表 2】

【表2】

	組成物／使用量 [g]	クレアチニン [g]	純水 [g]	クレアチニン／銀 のモル比	銀濃度 [重量%]
調製例4	調製例1／10.0	0	40.0	1	0.5
調製例5	調製例2／10.0	0	40.0	2	0.5
調製例6	調製例3／10.0	0	40.0	4	0.5
調製例7	調製例3／10.0	0.52	39.5	6	0.5
調製例8	調製例3／10.0	0.79	39.2	7	0.5
調製例9	調製例3／10.0	1.05	39.0	8	0.5
調製例10	調製例3／10.0	1.31	38.7	9	0.5
調製例11	調製例3／10.0	1.38	32.6	10	0.5
調製例12	調製例3／10.0	2.88	37.1	15	0.5
調製例13	調製例3／10.0	4.19	35.8	20	0.5
調製例14	調製例3／4.0	3.32	80.7	40	0.1
調製例15	調製例3／4.0	7.01	77.0	80	0.1
調製例16	調製例3／0.5	13.06	430.5	1,000	0.003
調製例17	調製例3／0.1	26.21	416.5	10,000	0.001

10

20

【0082】

[実施例1～72]耐塩素性評価試験(I)

クレアチニン及び酸化銀からなる抗菌性組成物の耐塩素性試験を、以下のように実施した。

30

【0083】

(抗菌性組成物のpH調整)

調製例4～17で得た抗菌性組成物に、1M NaOH水溶液又は1M H₂SO₄水溶液を表3～5に示すpHになるように添加して、抗菌性組成物を調製した。

【0084】

(耐塩素性試験I-1)

上記抗菌性組成物のうち、クレアチニン/銀のモル比が1～20の組成物については、塩化物イオン濃度5～100ppmに調整した塩化ナトリウム水溶液10.0gに対し、抗菌性組成物0.5gを添加し、混合した。この時、塩化ナトリウム/銀のモル比は0.06～1.22となっている。結果を表3に示す。

40

【0085】

(耐塩素性試験I-2)

上記抗菌性組成物のうち、クレアチニン/銀のモル比が40～80の組成物については、塩化物イオン濃度5.4～108.1ppmに調整した塩化ナトリウム水溶液3.7gに対し、抗菌性組成物0.5gを添加し、混合した。この時、塩化ナトリウム/銀のモル比は0.06～1.22となっている。結果を表4に示す。

【0086】

(耐塩素性試験I-3)

上記抗菌性組成物のうち、クレアチニン/銀のモル比が1,000の組成物については

50

、銀濃度を $0.023 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ に調整した抗菌性組成物 20.0 g に、 1.0 重量% 塩化ナトリウム水溶液を塩化物イオン濃度が $5 \sim 100 \text{ ppm}$ になるように添加し ($16 \sim 330 \mu\text{l}$)、混合した。この時、塩化ナトリウム/銀のモル比は $0.6 \sim 12.2$ となっている。結果を表 5 に示す。

【0087】

(耐塩素性試験 I - 4)

上記抗菌性組成物のうち、クレアチニン/銀のモル比が $10,000$ の組成物については、銀濃度を $0.0046 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ に調整した抗菌性組成物 20.0 g に、 1.0 重量% 塩化ナトリウム水溶液を塩化物イオン濃度が $5 \sim 100 \text{ ppm}$ になるように添加し ($16 \sim 330 \mu\text{l}$)、混合した。この時、塩化ナトリウム/銀のモル比は $3.0 \sim 60.9$ となっている。結果を表 5 に示す。

10

【0088】

攪拌後、室温で 60 分放置した後、析出物の有無を調べ、沈殿物が析出しない塩化物イオン濃度を求めた。評価は、水溶液に市販のレーザーポインター (波長 650 nm 、クラス 2) を照射し、以下の基準:

チンダル現象無し (沈殿物が析出しない; 耐塩素性有り)

× チンダル現象有り (沈殿物が析出した; 耐塩素性無し)

で分類した。結果を表 3 ~ 5 に示す。

【0089】

比較として、銀濃度 0.5% ($4.64 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$) に調整した硝酸銀水溶液 ($\text{pH} 5.25$) を使用した。上記の耐塩素性評価を実施したところ、耐塩素性を示す塩化物イオン濃度は 5 ppm 未満という結果であった (比較例 1)。pH 調製を試みたところ、水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、沈殿物 (灰色 ~ 黒色) が析出し、耐塩素性評価を実施できなかった。

20

【0090】

[pH測定]

ダブルジャンクションタイプの pH 電極 (型名: ELP-062、東亜ディーケーケー (株) 製)、pH メーター (型名: HM-25R、東亜ディーケーケー (株) 製) を使用し、電極の内部液は $3.3 \text{ M} - \text{KCl}$ 水溶液、外筒液は $3.3 \text{ M} - \text{KNO}_3$ 水溶液を用いて、該抗菌性組成物のクレアチニンと銀の合計が 1.0 重量% 水溶液になるように調整して pH を測定した。

30

【0091】

【表 3 A】

【表3A】

	抗菌性 組成物	クレアチニン／銀 のモル比	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価				
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm
比較例2	調製例4 の組成物	1	8.1	×	×	×	×	×
比較例3			8.8	×	×	×	×	×
比較例4			10.0	×	×	×	×	×
比較例5	調製例5 の組成物	2	7.8	×	×	×	×	×
実施例1			8.3	○	×	×	×	×
実施例2			9.1	○	○	×	×	×
実施例3			9.7	○	○	×	×	×
実施例4			10.6	○	○	○	×	×
比較例6	調製例6 の組成物	4	7.8	×	×	×	×	×
実施例5			8.3	○	×	×	×	×
実施例6			8.8	○	○	○	×	×
実施例7			9.6	○	○	○	×	×
実施例8			9.8	○	○	○	○	○
実施例9			10.6	○	○	○	○	○
実施例10			11.6	○	○	○	○	○
実施例11			12.6	○	○	○	○	○

10

20

【表 3 B】

【表 3 B】

	抗菌性 組成物	クレアチニン／銀 のモル比	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価				
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm
比較例7	調製例7 の組成物	6	7.6	×	×	×	×	×
実施例12			8.1	○	○	×	×	×
実施例13			8.6	○	○	○	×	×
実施例14			9.6	○	○	○	○	○
比較例8	調製例8 の組成物	7	7.5	×	×	×	×	×
実施例15			8.0	○	×	×	×	×
実施例16			9.6	○	○	○	○	○
比較例9	調製例9 の組成物	8	7.3	×	×	×	×	×
実施例17			7.8	○	×	×	×	×
実施例18			8.1	○	○	×	×	×
実施例19			8.6	○	○	○	×	×
実施例20			9.6	○	○	○	○	○
比較例10	調製例10 の組成物	9	7.1	×	×	×	×	×
実施例21			7.6	○	×	×	×	×
実施例22			9.6	○	○	○	○	○
比較例11	調製例11 の組成物	10	6.8	×	×	×	×	×
実施例23			7.3	○	×	×	×	×
実施例24			7.5	○	×	×	×	×
実施例25			8.1	○	×	×	×	×
実施例26			8.6	○	○	○	×	×
実施例27			9.6	○	○	○	○	○
実施例28			9.7	○	○	○	○	○
実施例29			10.7	○	○	○	○	○

10

20

30

【表 3 C】

【表 3 C】

	抗菌性 組成物	クレアチニン／銀 のモル比	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価						
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm		
比較例12	調製例12 の組成物	15	4.6	×	×	×	×	×		
実施例30			5.1	○	×	×	×	×		
実施例31			5.6	○	○	×	×	×		
実施例32			6.1	○	○	×	×	×		
実施例33			6.6	○	○	×	×	×		
実施例34			7.1	○	○	×	×	×		
実施例35			7.5	○	○	×	×	×		
実施例36			8.1	○	○	×	×	×		
実施例37			8.6	○	○	○	×	×		
実施例38			9.6	○	○	○	○	○		
比較例13			調製例13 の組成物	20	4.3	×	×	×	×	×
実施例39					4.8	○	×	×	×	×
実施例40	5.1	○			○	×	×	×		
実施例41	5.6	○			○	×	×	×		
実施例42	6.1	○			○	×	×	×		
実施例43	6.6	○			○	○	×	×		
実施例44	7.1	○			○	○	×	×		
実施例45	7.6	○			○	○	×	×		
実施例46	8.1	○			○	○	×	×		
実施例47	8.3	○			○	○	×	×		
実施例48	9.2	○			○	○	○	○		
実施例49	9.6	○			○	○	○	○		

10

20

【 0 0 9 2 】

30

【表 4】

【表4】

	抗菌性 組成物	クレアチニン／銀 のモル比	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価						
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm		
比較例14	調製例14 の組成物	40	3.7	×	×	×	×	×		
実施例50			4.2	○	×	×	×	×		
実施例51			4.6	○	○	○	×	×		
実施例52			5.1	○	○	○	○	×		
実施例53			5.6	○	○	○	○	×		
実施例54			6.1	○	○	○	○	×		
実施例55			6.6	○	○	○	○	○		
実施例56			7.1	○	○	○	○	○		
実施例57			7.6	○	○	○	○	○		
実施例58			8.6	○	○	○	○	○		
実施例59			9.6	○	○	○	○	○		
比較例15			調製例15 の組成物	80	3.4	×	×	×	×	×
実施例60					3.9	○	×	×	×	×
実施例61	4.1	○			○	○	×	×		
実施例62	4.6	○			○	○	○	×		
実施例63	5.1	○			○	○	○	○		
実施例64	5.6	○			○	○	○	○		
実施例65	6.6	○			○	○	○	○		
実施例66	7.6	○			○	○	○	○		
実施例67	8.5	○			○	○	○	○		
実施例68	9.7	○			○	○	○	○		

10

20

【 0 0 9 3 】

【表 5】

【表5】

	抗菌性 組成物	クレアチニン／銀 のモル比	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価				
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm
実施例69	調製例16 の組成物	1,000	3.9	○	○	○	○	×
実施例70			8.7	○	○	○	○	○
実施例71	調製例17 の組成物	10,000	3.9	○	○	○	○	○
実施例72			7.6	○	○	○	○	○

30

40

【 0 0 9 4 】

表 3 ~ 5 から、抗菌性組成物は、耐塩素性を得る上で、下記の条件式：

【数 5】

$$\frac{4.3}{1.0 + 83.0e^{-55.5/x}} + 3.7 \leq y < 13.2$$

(x は銀に対するクレアチニンのモル比) を満たす必要があることが判明した。

50

【 0 0 9 5 】

[実施例 7 3 ~ 1 0 8] 耐塩素性評価試験 (I I)

クレアチニン及び銀塩又は銀錯体からなる抗菌性組成物の耐塩素性試験を、以下の手順で実施した。

【 0 0 9 6 】

純水 9 4 0 . 4 9 g に、クレアチニン 1 1 5 . 3 9 g、及びフマル酸 1 4 . 8 0 g を溶解させた後、酸化銀 2 9 . 5 4 g を加え、3 0 で 1 時間反応させ、次いで 6 0 に昇温して 1 時間反応させた。反応物を 3 0 で吸引濾過して得られた組成物 5 0 g に純水 2 0 0 g を加え、pH を表 6 に示す値に調整することにより、銀濃度 0 . 5 % (4 . 6 4 m m o l / 1 0 0 g)、クレアチニン/銀のモル比が 4 の抗菌性組成物 (比較例 1 6、実施例 7 3 ~ 7 8) を得た。

10

【 0 0 9 7 】

また、調製例 3 の組成物 (クレアチニン/銀のモル比 4) に、銀と塩又は錯体を形成する表 6 に記載の化合物を添加し、さらに、pH を表 6 に示す値に調整することにより、クレアチニン及び銀塩又は銀錯体からなり、銀濃度 0 . 5 % (4 . 6 4 m m o l / 1 0 0 g) の抗菌性組成物を得た (実施例 7 9、8 0、8 2 ~ 1 0 8)。

【 0 0 9 8 】

また、調製例 3 の組成物 (クレアチニン/銀のモル比 4) に、クレアチニン及びフマル酸を添加することで、銀濃度 0 . 5 % (4 . 6 4 m m o l / 1 0 0 g)、クレアチニン/銀のモル比が 2 0 の抗菌性組成物 (実施例 8 1) を得た。

20

【 0 0 9 9 】

これらの抗菌性組成物について、実施例 1 と同様の耐塩素性試験を行い、沈殿物が析出しない塩化物イオン濃度を求めた。結果を表 6 に示す。表 6 中の組成物の pH の は pH 試験紙 (型番 : T C p H 1 - 1 1、Whatman 社製) で測定した数値である。

【 0 1 0 0 】

【 表 6 A 】

【表6A】

	クレアチニン/銀 のモル比	添加剤 (添加剤/銀のモル比)	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価				
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm
比較例16	4	フマル酸 (0.5)	8.0	×	×	×	×	×
実施例73			8.5	○	×	×	×	×
実施例74			9.0	○	○	○	×	×
実施例75			10.0	○	○	○	○	×
実施例76			11.2	○	○	○	○	○
実施例77			12.0	○	○	○	○	○
実施例78			13.0	○	○	○	○	○
実施例79				フマル酸(1)	9~10※	○	○	○
実施例80		フマル酸(2)	9~10※	○	○	×	×	×
実施例81	20	フマル酸(0.5)	8.2	○	○	○	×	×
実施例82	4	ヒスチジン(0.1)	10※	○	○	×	×	×
実施例83		ヒスチジン(1)	9~10※	○	○	×	×	×
実施例84		ヒスチジン(2)	9※	○	○	×	×	×
実施例85		ヒスチジン(5)	9※	○	○	×	×	×
実施例86		アルギニン(0.1)	10※	○	○	×	×	×
実施例87	4	アルギニン(1)	9~10※	○	○	×	×	×
実施例88		アルギニン(2)	9※	○	○	×	×	×
実施例89		アルギニン(5)	9※	○	○	×	×	×
実施例90		アルギニン(10)	11<※	○	○	○	○	○
実施例91		アルギニン(20)	11<※	○	○	○	○	○

30

40

【表 6 B】

【表 6 B】

	クレアチニン／銀 のモル比	添加剤 (添加剤／銀のモル比)	pH	塩化物イオン濃度と耐塩素性評価				
				5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm
実施例92	4	リシン(1)	10※	○	○	×	×	×
実施例93		リシン(2)	11※	○	○	×	×	×
実施例94	4	メチオニン(1)	10※	○	○	○	×	×
実施例95		メチオニン(10)	10※	○	○	○	○	×
実施例96	4	クレアチン 1 水和物(1)	11.5	○	○	○	○	○
実施例97	4	アセトキシ酢酸(1)	10※	○	○	○	×	×
実施例98	4	アセチルグリシン(1)	10※	○	○	○	×	×
実施例99	4	PDC(1)	10※	○	○	○	○	×
実施例 100	4	イミダゾール(1)	10.5	○	○	○	○	○
実施例 101	4	システイン(0.01)	10※	○	○	○	○	○
実施例 102	4	キレスト-200(0.1)	10※	○	○	○	○	×
実施例 103		キレスト-200(1)	10※	○	○	○	○	○
実施例 104	4	キレストPH-210(1)	10※	○	○	○	○	○
実施例 105	4	キレストPH-430(0.1)	10※	○	○	○	○	×
実施例 106		キレストPH-430(1)	10※	○	○	○	○	○
実施例 107	4	ジメチルヒダントイン(1)	11<※	○	○	○	○	○
実施例 108		ジメチルヒダントイン(1)	10~11※	○	○	○	○	○

10

20

【 0 1 0 1 】

表 6 の結果から、酸化銀を各種銀塩又は錯体に変更した場合でも、抗菌性組成物の耐塩素性が得られることが判明した。

【 0 1 0 2 】

[実施例 1 0 9 ~ 1 1 1] 耐光性評価試験

表 7 に示す銀濃度 0.5% (4.64 mmol / 100 g) の抗菌性組成物 10 ml を、10 ml 容量ガラス製バイアル瓶 (型番: SV-10、日電理化学硝子 (株) 製) に入れ、蓋をせずに高エネルギー紫外光源 (殺菌ランプ GL-15、殺菌線出力 4.9 W、東芝ライテック (株) 製) の下に設置した。その際、光源と液面との距離を 4 cm (紫外線放射強度 2 mW / cm²) とした。6 時間までは 1 時間毎に、それ以降は 12、24、36、48 時間後の各溶液を観察し、変色又は析出物が発生しない時間 (耐光時間) を求めた。結果を表 7 に示す。

30

【 0 1 0 3 】

【表 7】

【表7】

	クレアチニン／銀 のモル比	pH	耐塩素性試験結果： 沈殿物が析出しない 塩化物イオン濃度 (ppm)	耐光時間 (hr)
比較例17	4	8.0	<5	48
実施例 109	4	9.6	20	12
実施例 110	4	9.0	20	12
実施例 111	4	10.1	100	6

10

【0104】

表7の結果から、本発明で特定する範囲内では良好な耐光性を維持できることを確認できたが、より好ましくはpHが10.0未満であることがわかった。

20

【0105】

[実施例112～118] 抗菌試験(I)

本発明の抗菌性組成物の抗菌性を確認するため、黒皮カビ(*Cladosporium cladosporioides*、JCM 3899)に対する最小発育阻止濃度(MIC)を測定し、その時の抗菌性組成物の銀濃度を求めた。

【0106】

表8の抗菌性組成物を、それぞれ、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター(製品名:マイレクスHV、日本ミリポア(株)製)を通して滅菌した。

【0107】

上記菌を、ポテトデキストロース寒天培地(ベクトン・ディッキンソン社製)で5～10日間培養し、寒天平板上の集落を滅菌リン酸緩衝液でMacFarland No. I(約 10^6 CFU/mL)相当に懸濁して接種用菌液とした。

30

【0108】

約45に保ったポテトデキストロース寒天培地を用いて、抗菌性組成物の銀濃度を最高160ppm(1.48mM)とした2倍希釈系列を各2枚ずつ作製し、滅菌シャーレ(アズワン(株)製)に固化したものを抗菌性組成物含有感受性培地とした。対照として、抗菌性組成物の代わりに滅菌精製水を使用したものについて、同様に1枚作製し、不含培地とした。

【0109】

抗菌性組成物含有感受性培地及び不含培地の寒天培地表面に、接種用菌液を白金耳で2cm程度、画線塗抹した($n=2$)。25 \pm 1で3～5日間、好気培養を行った。培養後、各抗菌性組成物含有感受性培地及び不含培地について菌の発育の有無を判定し、MIC(銀濃度)を求めた。結果を表8に示す。表8中のpHのはpH試験紙で測定した数値である。

40

【0110】

【表 8】

【表8】

	クレアチニン／銀 のモル比	銀と塩又は錯体を形成 する化合物 (化合物／銀のモル比)	pH	耐塩素性評価試験結果: 沈殿物が析出しない 塩化物イオン濃度 (ppm)	MIC (銀濃度m M)
比較例18	4	フマル酸(0.5)	6.9	<5	0.19
実施例112	4	フマル酸(0.5)	9.9	50	0.19
実施例113	4	キレストPH-430(1)	10※	100	0.19
実施例114	20	フマル酸 (0.5)	8.2	20	0.19
実施例115	20	—	5.0	5	0.19
実施例116	20	—	7.0	20	0.19
実施例117	20	—	10.0	100	0.19
実施例118	20	—	11.2	100	0.19

10

20

【0111】

表8の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物は十分な抗菌性能を持っていることが判明した。

【0112】

[実施例119] 抗菌試験 (II)

本発明の抗菌性組成物の抗菌性を確認するため、黒皮カビ (*Cladosporium cladosporioides*, JCM 3899) に対する最小殺菌濃度 (MBC) を測定し、その時の抗菌性組成物の銀濃度を求めた。

30

【0113】

表9の抗菌性組成物を、それぞれ、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターを通して滅菌した。

【0114】

上記菌を、ポテトデキストロース寒天培地で5～10日間培養し、寒天平板上の集落を滅菌リン酸緩衝液でMacFarland No. I (約10⁶ CFU/mL) 相当に懸濁して接種用菌液とした。

【0115】

抗菌性組成物の銀濃度を最高0.6 ppm (0.006 mM) とした10倍希釈系列を作製し、上記接種用菌液と混合させ、25 ± 1 で24時間培養した。対照として、抗菌性組成物の代わりに滅菌精製水を使用したものについて、同様の操作を行った。

40

【0116】

上記の培養液の10倍希釈系列を作製し、生菌数を測定し、抗菌性組成物中の生菌数が検出限界未満になったときのMBC (銀濃度) を求めた。生菌数の測定については、ポテトデキストロース寒天培地を用いて、第十五改正日本薬局方 生菌数測定 カンテン平板混釈法に準じた。結果を表9に示す。

【0117】

【表 9】

【表 9】

	クレアチニン／銀 のモル比	pH	耐塩素性 評価試験結果： 沈殿物が析出しない 塩化物イオン濃度 (ppm)	MBC (銀濃度 mM)
実施例 119	1,000	8.7	100	0.0006

10

【0118】

表 9 の結果から、クレアチン / 銀のモル比が大きくても、十分な抗菌・殺菌性能を持っていることが判明した。

【0119】

[実施例 120 ~ 121] 抗菌試験 (I I I)

20

クレアチニン及び銀塩又は銀錯体からなる抗菌性組成物の抗菌試験を以下のようにして行った。

【0120】

抗菌性組成物 (実施例 114) の、以下の 2 種の菌種：

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* subsp. *aureus*, ATCC 6538P)、

大腸菌 (*Escherichia coli*, ATCC 8739)、

に対する MIC (銀濃度) を求めた。

【0121】

試験は、日本化学療法学会による MIC 寒天平板希釈法に準じて、以下の手順で行った。普通寒天培地 (ベクトン・ディッキンソン社製) にて、上記細菌をそれぞれ 35 ~ 37 で 18 ~ 24 時間培養した。寒天平板上の被検菌体を白金耳でかきとり、滅菌生理食塩水で約 $2.0 \sim 4.0 \times 10^6$ CFU / mL 相当の濁度に懸濁し、接種用菌液とした。

30

【0122】

実施例 114 の組成物を、それぞれ、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターを通して滅菌した。

【0123】

約 45 に保った普通寒天培地を用いて抗菌性組成物の銀濃度が最高 20 ppm (0.19 mM) とした 2 倍希釈系列を各 2 枚ずつ作製し、滅菌シャーレに固化したものを抗菌性組成物含有感受性培地とした。対照として、抗菌性組成物の代わりに滅菌精製水を使用したものについて、同様に各菌種 1 枚作製し、不含培地とした。

40

【0124】

抗菌性組成物含有感受性培地及び不含培地の寒天培地表面に、接種用菌液を白金耳で 2 cm 程度、画線塗抹し (抗菌性組成物含有感受性培地は $n = 2$ 、不含培地は $n = 1$)、35 ~ 37 で 18 ~ 24 時間、それぞれ好気培養を行った。培養後、各抗菌性組成物含有感受性培地及び不含培地について菌の発育の有無を判定し、MIC (銀濃度) を求めた。結果を表 10 に示す。

【0125】

【表 1 0】

【表10】

	菌の種類	MIC (銀濃度mM)
実施例 120	<i>Staphylococcus aureus</i> , ATCC6538P 黄色ブドウ球菌	0.05
実施例 121	<i>Escherichia coli</i> , ATCC8739 大腸菌	0.05

10

【 0 1 2 6】

表 1 0 の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物は十分な抗菌性能を持っていることが判明した。

20

【 0 1 2 7】

〔実施例 1 2 2〕抗菌性組成物を用いた洗浄剤 (I)

調製例 1 2 の抗菌性組成物 2 . 0 g を、市販の液体合成洗剤 (製品名 : トップ N A N O X (ナノックス) 、ライオン (株) 製) 8 . 0 g に添加することにより、銀濃度 0 . 9 3 m m o l / 1 0 0 g の洗浄剤を調製した (実施例 1 2 3) 。

【 0 1 2 8】

比較のため、前記液体合成洗剤 8 . 0 g に銀濃度 0 . 5 % (4 . 6 4 m m o l / 1 0 0 g) に調整した硝酸銀水溶液 2 . 0 g 添加することにより、銀濃度 0 . 9 3 m m o l / 1 0 0 g の洗浄剤を調製した (比較例 1 9) 。

【 0 1 2 9】

実施例 1 2 2 と比較例 1 9 を透明ガラス容器で密栓した状態で室温に放置し、7日後、外観を観察した。結果を表 1 1 に示す。

30

【 0 1 3 0】

実施例 1 2 2 と比較例 1 9 を水道水で 3 , 0 0 0 倍に薄めたときの外観を観察した。結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 3 1】

【表 1 1】

【表11】

	抗菌剤	抗菌性組成物のpH	7日後の安定性	水道水希釈時の安定性
実施例 122	クレアチニン／銀 のモル比 15	10.5	変色や析出物の発生無し	変色や析出物の発生無し
比較例19	硝酸銀	5.3	変色や析出物の発生有り	変色や析出物の発生有り

10

【0132】

〔実施例 1 2 3〕抗菌性組成物を用いた洗浄剤（I I）

調製例 12 の抗菌性組成物 2 . 0 g を、市販の液体合成洗剤（製品名：アタックneo 抗菌EXパワー、花王（株）製）8 . 0 g に添加することにより、銀濃度 0 . 9 3 m m o l / 1 0 0 g の洗浄剤を調製した（実施例 1 2 4 ）。

20

【0133】

比較のため、前記液体合成洗剤 8 . 0 g に銀濃度 0 . 5 % （ 4 . 6 4 m m o l / 1 0 0 g ）に調整した硝酸銀水溶液 2 . 0 g 添加することにより、銀濃度 0 . 9 3 m m o l / 1 0 0 g の洗浄剤を調製した（比較例 2 0 ）。

【0134】

実施例 1 2 3 と比較例 2 0 を透明ガラス容器で密栓した状態で室温に放置し、7日後、外観を観察した。結果を表 1 2 に示す。

【0135】

実施例 1 2 3 と比較例 2 0 を水道水で 3 , 0 0 0 倍に薄めたときの外観を観察した。結果を表 1 2 に示す。

30

【0136】

【表 1 2】

【表12】

	抗菌剤	抗菌性組成物のpH	7日後の安定性	水道水希釈時の安定性
実施例 123	クレアチニン／銀 のモル比 15	10.5	変色や析出物の発生無し	変色や析出物の発生無し
比較例20	硝酸銀	5.3	変色や析出物の発生有り	変色や析出物の発生有り

40

50

【0137】

表11～12の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物を洗浄剤に配合しても、優れた安定性を示すことが判明した。

【0138】

〔実施例124〕抗菌性組成物を用いた化粧品

99.5%エタノール7.5g、レオドールTW-O120V（花王（株）製）0.1g、グリセリン2.0g、1.0%塩化ナトリウム水溶液0.1g、及び純水85.3gを含む化粧水に、抗菌剤として調製例12の抗菌性組成物5.0gを添加して、銀濃度0.23mmol/100gの化粧水を調整した（実施例124）。

【0139】

比較のため、実施例124において、抗菌性組成物のpHを5.0に変えた以外は同じ操作で化粧水を調製した（比較例21）。また、実施例124において、抗菌性組成物を銀濃度0.5%（4.64mmol/100g）に調整した硝酸銀水溶液とした以外は、同じ操作で銀濃度0.93mmol/100gの化粧水を調整した（比較例22）。

【0140】

実施例124、比較例21、比較例22の化粧水を透明ガラス容器で密栓した状態で室温に放置し、7日後、外観を観察した。結果を表13に示す。

【0141】

【表13】

	抗菌剤	抗菌性組成物のpH	7日後の安定性
実施例124	クレアチニン／銀 のモル比 15	10.5	変色や析出物の発生なし
比較例21	クレアチニン／銀 のモル比 15	5.0	白濁
比較例22	硝酸銀	5.3	白濁

【0142】

表13の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物を化粧品に配合しても、優れた安定性を示すことが判明した。

【0143】

〔実施例125〕抗菌性組成物を用いた接着剤

調製例12の抗菌性組成物1.0gを、市販のメラミン樹脂系接着剤（製品名：ML-048WP、（株）J-ケミカル製）19.0gに添加することにより、銀濃度0.23mmol/100gの接着剤を調製した（実施例125）。

【0144】

比較のため、前記接着剤19.0gに銀濃度0.5%（4.64mmol/100g）に調整した硝酸銀水溶液1.0g添加することにより、銀濃度0.23mmol/100

g の接着剤を調製した（比較例 23）。

【0145】

実施例 125、比較例 23 の接着剤を透明ガラス容器で密栓した状態で室温に放置し、4 日後、外観を観察した。結果を表 14 に示す。

【0146】

【表 14】

【表14】

	抗菌剤	抗菌性組成物のpH	4日後の安定性
実施例 125	クレアチニン／銀 のモル比 15	10.5	変色や析出物の発生無し
比較例23	硝酸銀	5.3	変色や析出物の発生有り

10

20

【0147】

表 14 の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物を接着剤に配合しても、優れた安定性を示すことが判明した。

【0148】

〔実施例 126〕抗菌性組成物を用いた除菌・消臭剤

調製例 12 の抗菌性組成物 1.0 g を、市販の液体除菌剤（製品名：アルコール除菌キッチンクリーナー、フマキラー（株）製）9.0 g に添加することにより、銀濃度 0.46 mmol / 100 g の除菌剤を調製した（実施例 126）。

30

【0149】

比較のため、前記除菌剤 9.0 g に銀濃度 0.5%（4.64 mmol / 100 g）に調整した硝酸銀水溶液 1.0 g 添加することにより、銀濃度 0.46 mmol / 100 g の除菌剤を調製した（比較例 24）。

【0150】

実施例 126、比較例 24 の除菌剤を透明ガラス容器で密栓した状態で室温に放置し、7 日後、外観を観察した。結果を表 15 に示す。

【0151】

【表 1 5】

【表15】

	抗菌剤	抗菌性組成物 のpH	7日後の安定性
実施例 126	クレアチニン／銀 のモル比 15	10. 5	変色や析出物の発生無し
比較例24	硝酸銀	5. 3	変色や析出物の発生有り

10

【 0 1 5 2】

表 1 5 の結果から、本特許請求範囲内の抗菌性組成物を除菌・消臭剤に配合しても、優れた安定性を示すことが判明した。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
A 0 1 N 43/50	(2006.01)	A 0 1 N 43/50		Z
A 0 1 N 47/44	(2006.01)	A 0 1 N 47/44		
A 0 1 N 37/44	(2006.01)	A 0 1 N 37/44		
A 0 1 N 37/46	(2006.01)	A 0 1 N 37/46		
A 0 1 N 37/36	(2006.01)	A 0 1 N 37/36		
A 0 1 N 57/20	(2006.01)	A 0 1 N 43/50		R
A 0 1 N 43/16	(2006.01)	A 0 1 N 57/20		D
C 1 1 D 3/48	(2006.01)	A 0 1 N 43/16		B
A 6 1 K 8/19	(2006.01)	C 1 1 D 3/48		
A 6 1 Q 15/00	(2006.01)	A 6 1 K 8/19		
A 6 1 Q 19/10	(2006.01)	A 6 1 Q 15/00		
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10		
		A 6 1 Q 19/00		

Fターム(参考) 4C083 AB332 AC102 AC122 AC442 AC931 AC932 CC01 CC04 CC17 CC23
DD23 DD27 EE01
4H003 DA01 EA25 EB20 FA34
4H011 AA02 BA04 BB06 BB08 BB09 BB11 BB17 BB18 BC09 DA13
DF03