

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 1 月 19 日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010505 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 43/80 (2006.01) A01N 33/04 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070661
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 13 日(13.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-140627 2015 年 7 月 14 日(14.07.2015) JP
- (71) 出願人: ロンザ リミテッド(LONZA LTD)
[CH/CH]; 3 9 3 0 フィスプ、ロンザシュト
ラーセ(番地なし) Visp (CH).
- (72) 発明者: 古川 眞由美(FURUKAWA Mayumi); 〒
2770882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛テ
クノプラザ 506 号室 ロンザジャパン株式
会社内 Chiba (JP). 坂田 和彦(SAKATA Kazuhiko);
〒2770882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛
テクノプラザ 506 号室 ロンザジャパン株式
会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA
PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区

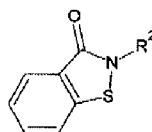
東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタ
ワー Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

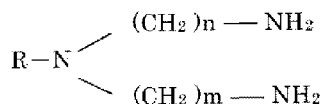
添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: PRESERVATIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 防腐剤組成物



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided is a water-soluble preservative composition that comprises a plurality of active ingredients which act synergistically, that decreases human and environmental exposure and contamination, that can reduce costs, and that is not susceptible to causing shock or the like when added to water-based industrial products. The water-soluble preservative composition comprises, as active ingredients, (A) MTI, and at least one compound selected from the group consisting of (B) MIT, (C) compounds represented by formula (1), and (D) compounds represented by general formula (2).

(57) 要約: 複数の有効成分が相乗的に作用し、人、環境が被曝して汚染される程度が減少し、コスト削減が可能であると共に、水系工業製品に添加した際、ショック等を起こしにくい等の特徴を有する水溶性防腐剤組成物を提供する。(A) MTI と、(B) MIT、(C) 下記式(1): によって表される化合物、および (D) 下記一般式(2): で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物とを有効成分として含有する、水溶性防腐剤組成物とする。

WO 2017/010505 A1

明 細 書

発明の名称：防腐剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ラテックスエマルション、水性塗料、水性インキ、紙用コーティング剤、澱粉糊、顔料スラリー、コンクリート混和剤、金属切削油、クーリングウォーター、水処理剤、水系一般家庭用品、化粧品、農薬等が微生物汚染により変質、腐敗するのを防止するための水溶性防腐剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から殺菌剤・防腐剤組成物が一般工業水系製品の多くの分野で、細菌類、カビ類、酵母類または藻類などの有害微生物を抑制するために使用されている。殺菌剤・防腐剤組成物の成分としては、イソチアゾリン化合物、グアニジン化合物、ピグアニド化合物、四級アンモニウム塩化合物、アミン化合物、トリアジン化合物、有機臭素化合物、フェノール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、ヨード化合物、ニトリル化合物、尿素化合物、パラオキシ安息香酸エステル化合物等の種々の化合物が知られている。

イソチアゾリン系化合物として、たとえば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（以下、BITと略称する）、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下、MITと略称する）、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オン（以下、C-MITと略称する）、2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オン（以下、MTIと略称する）、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン（以下、OITと略称する）、N-メチル-1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（以下、MBITと略称する）、N-ブチル-1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（以下、BBITと略称する）等が知られている。また、アミン系化合物としては、ジシクロヘキシルアミン、ビス（アミノプロピル）ドデシルアミン等が知られている。

[0003] また、イソチアゾリン系化合物を組み合わせ使用することも知られている。たとえば、MITとOITを含有する殺微生物剤がEP0676140A1 公開公報に開示されている。

日本国特許第2029853号には、C-MIT及びMITの混合物と、BITとを有効成分として含む工業用殺菌・防腐剤組成物が開示されている。

[0004] また、WO/1999/008530A1には、MITとBITとを有効成分として含む、相乗作用を有する工業用殺菌・防腐剤組成物が開示されている。

さらに、日本国特許第4377521号には、MITとMBIT又はBBITとを有効成分として含む工業用殺菌剤組成物が開示され、日本国特許第4026833号には、MITとMBITとを有効成分として含む殺菌剤組成物が開示されている。

また、WO2011/039090A1には、MITと、アミン化合物である、ビス（アミノプロピル）ドデシルアミンとを有効成分として含む抗菌剤組成物が開示されている。

また、WO2014/175139A1及びH07-69817号公開公報には、MTIとMIT又はその塩素化合物とを含む防腐剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：EP0676140A1

特許文献2：日本国特許第2029853号

特許文献3：WO/1999/008530A1

特許文献4：特許第4377521号

特許文献5：特許第4026833号

特許文献6：WO2011/039090A1

特許文献7：WO2014/175139A1

特許文献8：H O 7－6 9 8 1 7 号公開公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、工業用殺菌・防腐剤組成物の有効成分として知られている従来の上記各種化合物は、いずれもある種類の微生物に対して殺菌・防腐効果が不十分であるとか、効果の持続性に欠けるなどの欠点を有している。また、上述した化合物の組み合わせを含む従来の防腐剤組成物には、十分な相乗効果を奏しなかったり、やはりある種類の微生物に対して殺菌・防腐効果が不十分であるものがあったり、効果の持続性に欠けるものがあった。また、水系工業製品に添加した際には、エマルジョンショック等を起こすことがあった。

したがって本発明の目的は、複数の有効成分が相乗的に作用し、その結果、有効成分を単独で使用した場合に必要な濃度に比べ、より低い濃度で使用するができ、人、環境が被曝して汚染される程度が減少し、コスト削減が可能であると共に、水系工業製品に添加した際、ショック等を起こしにくい等の特徴を有する水溶性防腐剤組成物を提供することである。

本発明はまた、広範囲の微生物に対して高い殺微生物効果を奏する水溶性防腐剤組成物を提供することを目的とする。

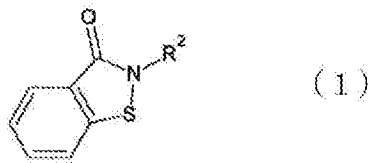
更には、本発明は、長期にわたり殺菌・防腐効果が維持できる、水溶性防腐剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的に鑑み本発明者らは、数多くの化合物の組み合わせについて評価を行う中で、驚くべきことに、ある種の化合物の組み合わせにより上記課題を解決し得ることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果本発明を完成した。

[0008] すなわち本発明は、(A) M T I と、
(B) M I T、(C) 下記式(1)：

[化1]

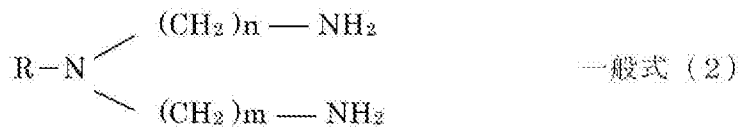


[式中、 R^2 は、水素又はC 1－6 アルキル基である]

によって表される化合物、および

(D) 下記一般式 (2) :

[化2]



(式中、Rは炭素数8から22のアルキル基またはアリル基を表し、n及びmはそれぞれ独立して2以上の整数を表し、nとmの合計は4～12を表し、好ましくは4～10を表す)

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物とを有効成分として含有する、水溶性防腐剤組成物に関する。

[0009] 本発明の好ましい実施形態による組成物では、

(A) MTIと、

(C) 上記式 (1) によって表される化合物の少なくとも1種とを含み、より好ましい実施形態では、更に (B) MIT、(D) 上記式 (2) によって表される化合物の少なくとも1種、又はその両方を含む。

[0010] 本発明による組成物における有効成分の好ましい組合せの具体例は以下の通りである。

1. MTI + MIT + MBIT 又は BBIT
2. MTI + MBIT 又は BBIT
3. MTI + 式 (2) の化合物 + MBIT 又は BBIT
4. MTI + MIT + 式 (2) の化合物 + MBIT 又は BBIT

[0011] 本発明の好ましい実施形態において、当該組成物のpHは2.0～7.5

の範囲である。

発明の効果

[0012] 本発明の防腐剤組成物は、活性成分が相乗的に作用し、各活性成分の総和より高い抗微生物活性を奏する。このため、各活性成分を単独で含有する場合の有効濃度より低い濃度で所望の抗微生物効果を奏することができる。活性成分の含有量の低減により、人及び環境が被曝して汚染される程度が減少し、製造コストも削減される。

また、本発明の組成物は水溶性であり、水系工業製品に添加した際にエマルジョンショック等を起こし難いといった利点を有する。

また、本発明の好ましい実施形態による防腐剤組成物は、従来のイソチアゾリン系化合物の組み合わせに比べ相乗的抗菌効果を奏する抗微生物スペクトルが広く、より優れた防腐効果が期待できる。また、発明の好ましい実施形態による所定のpHの組成物では、長期間に亘って優れた抗微生物効果を維持できる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の水溶性防腐剤組成物は、(A)MTIと、
(B)MIT、上記式(1)によって表される化合物、および上記式(2)によって表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする。

[0014] MTIは、本発明による組成物の必須成分であり、例えばC-MITに比べ皮膚刺激性が顕著に低い。また環境やヒトへの影響が少ないため、使用者がアレルギーを引き起こすといった欠点を抱えず、産業排水中の法的な規制も容易に充足できるという利点を有する。

[0015] 本発明の防腐剤組成物は、(A)MTIに、(B)MIT、(C)上記式(1)によって表される化合物、および(D)上記式(2)によって表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物を組合せたものであればよいが、好ましい実施の形態による組成物では、(A)MTIと、(C)上記式(1)によって表される化合物の少なくとも1種とを含み、より好ましい

実施の形態による組成物では、更に (B) MIT、(D) 上記式 (2) によって表される化合物の少なくとも 1 種又はこれら両方を含む。

(C) 上記式 (1) で表される化合物としては、式中の R^2 が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基である化合物を挙げることができ、式中の R^2 が C 1-4 のアルキル基が好ましい。特に、(C-1) MBIT、(C-2) BBIT 又はこれら両方を含むことが好ましい。

[0016] 上記式 (2) によって表される化合物としては、通常、式 (2) 中の R が炭素数 8 から 22 のアルキル基またはアリル基であり、n と m の合計が 4 ~ 12 である化合物を挙げることができる。式 (2) 中の R は炭素数 10 から 15 のアルキル基またはアリル基であることが好ましく、炭素数 11 から 13 のアルキル基またはアリル基であることがより好ましい。また、式 (2) 中の n 及び m は、それぞれ独立に 2 以上の整数であり、2 ~ 10 であることが好ましく、2 ~ 6 であることがより好ましい。また、n と m の合計は、4 ~ 10 であることが好ましく、4 ~ 8 であることがより好ましい。

上記式 (2) によって表される化合物の具体例としては、ビス(アミノプロピル)ドデシルアミンを挙げることができる。

[0017] 本発明による組成物の具体例としては、(A) MTI と、(B) MIT と、(C-1) MBIT とを含む防腐用組成物を挙げることができる。この活性成分の組合せにおいては、(A) 成分と (B) 成分との重量比は、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができ、(A) 成分と (C-1) 成分との重量比も同様に、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができ、(B) 成分と (C-1) 成分との重量比も、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができる。

もっとも、細菌、酵母及び真菌を含む広範囲の微生物による腐敗を防止する点からは、活性成分 (A) + 活性成分 (B) と、活性成分 (C-1) との重量比は、通常は 50 : 1 ~ 1 : 50 (A + B : C-1) であり、20 : 1 ~ 1 : 20 (A + B : C-1) であることが好ましく、9 : 1 ~ 1 : 9 (A

+ B : C - 1) であることがより好ましい。同様に、活性成分 (A) と活性成分 (B) との重量比は、通常 50 : 1 ~ 1 : 50 (A : B) であり、好ましくは 20 : 1 ~ 1 : 20 (A : B) であり、より好ましくは 9 : 1 ~ 1 : 9 (A : B) である。

[0018] 本発明による組成物の他の具体例としては、(A) MTI と、(B) MIT と、(C-2) BBIT とを含む防腐用組成物を挙げることができる。この活性成分の組合せにおいては、(A) 成分と (B) 成分との重量比は、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができる。(A) 成分と (C-2) 成分との重量比も同様に、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができ、(B) 成分と (C-2) 成分との重量比も、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができる。

もっとも、細菌、酵母及び真菌を含む広範囲の微生物による腐敗を防止する点からは、活性成分 (A) + 活性成分 (B) と、活性成分 (C-2) との重量比は、通常は 50 : 1 ~ 1 : 50 (A + B : C-2) であり、20 : 1 ~ 1 : 20 (A + B : C-2) であることが好ましく、9 : 1 ~ 1 : 9 (A + B : C-2) であることがより好ましい。同様の点で、活性成分 (A) と活性成分 (B) との重量比は、通常 50 : 1 ~ 1 : 50 (A : B) であり、好ましくは 20 : 1 ~ 1 : 20 (A : B) であり、より好ましくは 9 : 1 ~ 1 : 9 (A : B) である。

[0019] 本発明による組成物の他の具体例としては、(A) MTI と、(C) 上記式 (1) で表される化合物、好ましくは (C-1) MBIT、(C-2) BBIT、又は両方と、(D) 上記式 (2) で表される化合物、好ましくはビスアミノプロピルドデシルアミンとを含む防腐用組成物を挙げることができる。この活性成分の組合せにおいては、(A) 成分と (D) 成分との重量比は、通常、50 : 1 ~ 1 : 80 までの範囲で変動させることができ、(A) 成分と (C) 成分との重量比も同様に、通常、50 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができ、(D) 成分と (C) 成分との重量比も、通常、80 : 1 ~ 1 : 50 までの範囲で変動させることができる。

もっとも、細菌、酵母及び真菌を含む広範囲の微生物による腐敗を防止する点からは、活性成分（A）＋活性成分（D）と、活性成分（C）との重量比は、通常80：1～1：50（A＋D：C）であり、50：1～1：20（A＋D：C）であることが好ましく、20：1～1：9（A＋D：C）であることがより好ましい。同様の点から、活性成分（A）と活性成分（D）との重量比は、通常20：1～1：50（A：D）であり、好ましくは9：1～1：20（A：D）である。

[0020] 本発明による組成物の更に他の具体例では、活性成分は、（A）MTI及び（C）式（1）で表される化合物、好ましくは（C－1）MBIT又は（C－2）BBITのみからなる。

この活性成分の組合せにおいては、（A）成分と（C）成分との重量比は、通常、50：1～1：50までの範囲で変動させることができる。もっとも、微生物による、特に真菌による腐敗を防止する観点からは、式（1）で表される化合物が（C－1）MBIT又は（C－2）BBITであり、活性成分（A）と活性成分（C－1又はC－2）との重量比は、通常50：1～1：50（A：C－1又はC－2）であり、好ましくは20：1～1：20（A：C－1又はC－2）であり、より好ましくは9：1～1：9（A：C－1又はC－2）である。

[0021] 本発明の水溶性防腐剤組成物では、通常、活性成分の含有量を防腐剤組成物の総重量に対して0.1重量％～90重量％の濃度範囲とすることができるが、長期間の保存安定性の観点からは、0.1重量％～50重量％の濃度とすることが好ましく、0.1重量％～20重量％の濃度とすることがより好ましい。

[0022] 本発明の水溶性防腐剤組成物においては、上記（A）乃至（D）の活性成分以外にも、適用分野に応じて選択される1または2以上の他の抗菌活性物質を含むことができる。このような抗菌活性物質の例としては、例えばイソチアゾリン系化合物、カチオン系化合物、臭素系化合物、ヨード系化合物、ピリジン化合物、サリチル酸及びサリチル酸塩類、ソルビン酸及びその塩類

、デヒドロ酢酸及びその塩類、プロピオン酸及びその塩類、銀化合物、トリクロヒドロキシジフェニルエーテル（トリクロサン）、パラオキシ安息香酸エステル及びそのナトリウム塩、フェノキシエタノール、フェノール、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、レゾルシン、イソプロピルメチルフェノール、1, 10-ジ（3-デシル-2-メチルイミダゾリウム）デカンジクロライドのようなイミダゾール誘導体、ビスアミノプロピルドデシルアミン、オルトフェニルフェノール、オルトフェニルフェノールナトリウム、クレゾール、1, 3-ジメチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、臭化アルキルイソキノリニウム、チアントール、チモール、トリクロロカルバニリド、パラクロルフェノール、ハロカルバン、ヒノキチオール、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ベンジルアルコール、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール（BRONOPOL）、メチルジブロモニトリル、グルタロニトリル（1, 2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタン）、5-ブロモ-5-ニトロ-1, 3-ジオキサン）、ジクロロベンジルクロルフェネネシン、フェノキシイソプロパノール等を挙げることができる。

イソチアゾリン系化合物としては、例えば、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等を挙げることができる。

カチオン系化合物としては、例えば、塩化ベンザルコニウム、N-アルキル-N, N'-ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジ-n-デシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンゼトニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ジデシルジアニモニウムプロピオネート、ジデシルジメチルアンモニウムカーボネート、クロロヘキシジン（塩酸塩、グルコン酸塩、酢酸塩）、ポリヘキサメチレンピグアニド（塩酸塩、リン酸塩、ステアリン酸塩）、ポリヘキサメチレングアニジン（塩酸塩、リン酸塩）等を挙げることができる。

臭素系化合物としては、例えば、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピ

オンアミド、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジブロモ-2-ニトロメタノール、1, 4-ビス(ブロモアセトキシ)-2-ブテン、1, 2-ビス(ブロモアセトキシ)エタン、1, 2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタン等を挙げることができる。

ヨード系化合物としては、例えば、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカーバメート、ジヨードメチル-p-トリルスルホン、4-クロロフェニル-3-ヨードプロパルギルホルマール、3-エトキシカルボニルオキシ-1-ブロモ-1, 2-ジヨード-1-プロペン、2, 3, 3-トリヨードアリルアルコール等を挙げることができる。

ピリジン化合物としては、例えば、亜鉛ピリチオン(ジンクピリチオンZPT)、銅ピリチオン、ナトリウムピリチオン、メチルスルホニルテトラクロルピリジン等を挙げることができる。

パラオキシ安息香酸エステル及びそのナトリウム塩としては、例えば、メチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン、エチルパラベン、イソプロピルパラベン、ベンジルパラベン等を挙げることができる。

[0023] 本発明の組成を有する防腐剤組成物は、基本的に水を溶媒とする水溶性組成物である。水溶性組成物では、水系工業製品、例えば、水系エマルジョンに添加した際にショックを起こし難いといった利点を有する。もっとも、本発明の水溶性組成物は、有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、例えばエチルアルコール、メチルアルコ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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール類；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等のセルソルブ類；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等のカルピトール類が好ましい。

[0024] 本発明の水溶性防腐組成物はまた、界面活性剤、有機酸やその塩、或いはその他の添加剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキ

シエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸・リン酸塩、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンエーテル、ポリオキシアリルエーテル、ポリオキシアルキレンアミノエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；脂肪酸ナトリウム、硫酸アルキル塩、硫酸ポリオキシエチレン塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系界面活性剤；及びアルキルジメチルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン、アミドアミノ酸塩、イミダゾリン等の両性界面活性剤等を挙げることができる。

有機酸やその塩としては、例えば、コハク酸、クエン酸、リン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸等を挙げることができる。

その他の添加剤としては、例えば、キレート剤、消泡剤、防錆剤等を挙げることができる。

本発明の水溶性防腐剤組成物は、抗微生物効果の長期持続性の観点から、当該組成物のpHは、2.0から7.5が好ましく、3.0～6.0が更に好ましい。

[0025] 本発明の水溶性防腐剤組成物を製造する方法としては、(A)MTIと、(B)MIT、(C)一般式(2)で表される化合物、好ましくは(C-1)MBIT及び／又は(C-2)BBIT、並びに(D)一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを混合し、必要に応じて水、有機溶媒又はこれらの混合物、好ましくは水又は混合物を加え、攪拌混合する方法が一般的である。

[0026] MTI、MIT、MBIT、BBIT及び一般式(1)の化合物は、公知の製造方法により作製できる。また、MITは、例えばケミクレア社からZONEN-MTの商品名で市販されているものを利用すればよく、BBITは、ロンザ社からDensilDNの商品名で市販されているものを利用すればよい。また、上記一般式(2)で表される化合物、例えばビス(アミノプロピル)ドデシルアミンは、ロンザ社からLonzabac 12の商品

名で市販されているものを利用すればよい。

[0027] 本発明の防腐剤組成物は、上述した活性成分を含有する水溶性組成物として調製し、対象となる一般工業水系品に添加して利用するのが一般的である。もっとも、対象となる一般工業水系品によっては、上述した活性成分を直接別々に製品に添加することも可能である。従って、本発明の水溶性防腐剤組成物には、このような最終製品としての組成物も含むとして理解すべきである。

[0028] 本発明の水溶性防腐剤組成物は、一般工業水系品、例えばラテックスエマルジョン、水性塗料、水性インキ、紙用コーティング剤、澱粉糊、顔料スラリー、コンクリート混和剤、金属切削油、クーリングウォーター、水処理剤、水系一般家庭用品、化粧品、農薬等に添加されるが、その添加量は、本発明の水溶性防腐剤組成物全体に対して有効成分濃度が0.0001重量%～5.0重量%になるように添加するのが好ましく、0.001重量%～3.0重量%程度に添加するのがより好ましい。

[0029] 添加する方法としては、例えば滴下法、塗布法、噴霧法、浸漬法等の公知の方法を使用することができる。

[0030] 以下、製剤例、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。これらの例中の「%」は「重量%」を表す。

[0031] 以下の実施例は、本発明の水溶性防腐剤組成物における2つ及び3つの抗微生物活性物質の相乗作用を示すものである。また、以下の比較例は、防腐剤組成物における単独での抗微生物活性および他のイソチアゾリン系化合物の組み合わせによる抗微生物活性を示すものである。

[0032] 製剤1-5の調整

(製剤例1)

MTIを5.0グラム計量し、95.0グラムの精製水を加え、攪拌・溶解してMTIを5.0%含有する防腐剤防腐組成物1を得た。

[0033] (製剤例2)

M I T (ケミクレア社製 Z o n e n M T、有効成分濃度 5 0 %) を 1 0 . 0 グラム計量し、9 0 . 0 グラムの精製水を加え、攪拌・溶解して M I T を 5 . 0 % 含有する防腐剤組成物 2 を得た。

[0034] (製剤例 3)

L o n z a b a c 1 2 を使用し、L o n z a b a c 1 2 の p H を塩酸を使って調整し、p H 6 . 4 のビス (アミノプロピル) ドデシルアミン 5 . 0 % の防腐剤組成物 3 を得た。

[0035] (製剤例 4)

M B I T を公知の方法で試作し、M B I T 5 . 0 グラムにプロピレングリコール 4 5 グラム、精製水 5 0 . 0 グラム加え、攪拌・溶解して 5 . 0 % の防腐剤組成物 4 を得た。

[0036] (製剤例 5)

B B I T (D E N S I L D N) と公知の有機溶媒や界面活性剤等を使用して、5 . 0 % の防腐剤組成物 5 を得た。

[0037] 防腐剤組成物 1、2、3、4 及び 5 を使って、単剤および各混合割合での M I C 値を測定し相乗効果を評価した。

[0038] 菌液の調製

P s e u d o m o n a s a e r u g i n o s a N B R C 1 2 6 8 9

C a n d i d a a l b i c a n s N B R C 1 5 9 4

A s p e r g i l l u s n i g e r N B R C 1 0 5 6 4 9 (旧 N B R C 6 3 4 2)

以上の細菌、酵母、カビを各栄養培地にて培養した。細菌は普通ブイヨン液体培地、酵母、カビは麦芽液体培地に加えて、菌液及び孢子懸濁液を作成した。各菌液及び孢子懸濁液の細胞密度は 10^6 個 / m l に調整したものを試験液とした。

[0039] (試験方法)

9 6 ウェル細胞培養用プレートに 10^6 個 / m l に調整した菌液、孢子懸濁液を分注し、防腐剤組成物 1 乃至 5 を最高添加濃度 4 0 0 0 p p m、3 0 0

0 ppm、2000 ppmになるよう添加し、ピペティングをして混合した。カラム1～11まで、同作業を繰り返し、カラム12はblankとした。96ウェル細胞培養用プレートを、細菌では、37℃の恒温器で24時間、酵母では30℃で48時間、カビでは28℃で48時間培養して最小発育阻止濃度（以下MICと略す）を測定した。

[0040] （評価基準）

カラム12の対照試料の濁度と、防腐剤組成物1乃至5を添加した各ウェル中の混合試料の濁度とを比較して、MICを測定する。

濁りが全く確認できない場合を「－」、濁りが確認できる場合を「＋」と評価した。

[0041] 表1～表6にMTI、MIT、Lonzabac-12、MBIT、BBIT単剤及び各剤の組み合わせ系による各混合比率での*Pseudomonas aeruginosa* NBRC 12689、*Candida albicans* NBRC 1594、*Aspergillus niger* NBRC 105649（旧NBRC 6342）

に対するMIC値およびFIC指数を示す。

[0042] FIC指数（Fractional Inhibitory Concentration Index）は、下記（1）式によって算出した。

$$FIC \text{ 指数} = Qa / QA + Qb / QB \quad \cdots \quad (1)$$

（式中、

Qaは、A成分とB成分を併用した時のA成分のMIC値を、

QAは、A成分単独でのMIC値を、

Qbは、A成分とB成分を併用した時のB成分のMIC値を、

QBは、B成分単独でのMIC値を

それぞれ表す）

FIC指数は、A成分とB成分の併用による効果を表す。FIC指数が1である場合はA成分とB成分の併用によって相加的作用があることを示す。

FIC指数が1より大きい場合はA成分とB成分の併用によって拮抗的作用

があることを示す。F I C 指数が 1 より小さい場合は A 成分と B 成分の併用によって相乗的作用があることを示す。

[0043] (実施例 1)

MTI、MBIT 単剤および各混比率での MIC 値と F I C 指数を表 1 に示す。

[表1]

<i>Ps aeruginosa NBRC12689</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI (重量%)	MBIT (重量%)	MTI Qa (ppm)	MBIT Qb (ppm)		
No.	MTI	MBIT	Qa	Qb	Qa+Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	75	0	75	1.00
2	25	75	25	75	100	0.93
3	16.7	83.3	16.7	83.3	100	0.89
4	0.00	100	0	125	125	1.00

<i>Candida albicans NBRC1594</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI (重量%)	MBIT (重量%)	MTI Qa (ppm)	MBIT Qb (ppm)		
No.	MTI	MBIT	Qa	Qb	Qa+Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	75	0	75	1.00
2	83.3	16.7	31.7	6.3	38	0.75
3	75	25	28.5	9.5	38	0.88
4	50	50	12.5	12.5	25	0.82
5	25	75	4.7	14.3	19	0.82
6	16.7	83.3	3.2	15.8	19	0.87
7	0.00	100	0	19	19	1.00

<i>Asp niger NBRC 6342</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI (重量%)	MBIT (重量%)	MTI Qa (ppm)	MBIT Qb (ppm)		
No.	MTI	MBIT	Qa	Qb	Qa+Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	75	0	75	1.00
2	83.3	16.7	20.8	4.2	25	0.45
3	75	25	18.8	6.2	25	0.50
4	50	50	12.5	12.5	25	0.67
5	25	75	4.7	14.3	19	0.63
6	16.7	83.3	3.2	15.8	19	0.67
7	0.00	100	0	25	25	1.00

[0044] (実施例 2)

MTIとMITの混合品（MTI／MIT比率1：1）とMBITを各混合比率で組み合わせた時のMIC値とFIC指数を表2に示す。

[表2]

<i>Candida albicans</i> NBRC 1594			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/MIT+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/MIT 1:1 (重量%)	MBIT (重量%)	MTI/MIT Qa (ppm)	MBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+MIT	MBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	100	0	100	1.00
2	60	40	15	10	25	0.68
3	70	30	17.5	7.5	25	0.57
4	80	20	30.4	7.6	38	0.70
5	90	10	45	5	50	0.71
6	0	100	0	19	19	1.00

<i>Asp niger</i> NBRC 6342			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/MIT+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/MIT 1:1 (重量%)	MBIT (重量%)	MTI/MIT Qc (ppm)	MBIT Qd (ppm)		
No.	MTI+MIT	MBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	100	0	100	1.00
2	60	40	22.8	15.2	38	0.83
3	70	30	26.6	11.4	38	0.71
4	80	20	30.4	7.6	38	0.60
5	90	10	45	5	50	0.65
6	0	100	0	25	25	1.00

[0045] (実施例3)

MTIとLonzabac12（pHを6.4に調整品）の混合品（MTI／Lonzabac12比率1：1）とMBITを各混合比率で組み合わせた時のMIC値とFIC指数を表3に示す。

[表3]

<i>Candida albicans</i> NBRC 1594			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/L12 1:1 (重量%)	MBIT (重量%)	MTI/L12 Qc (ppm)	MBIT Qd (ppm)		
No.	MTI+L12	MBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	38	0	38	1.00
2	60	40	11.4	7.6	19	0.70
3	70	30	13.3	5.7	19	0.65
4	80	20	20	5	25	0.79
5	90	10	22.5	2.5	25	0.72
6	0	100	0	19	19	1.00

<i>Asp niger</i> NBRC 6342			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+MBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/L12 1:1 (重量%)	MBIT (重量%)	MTI/L12 Qa (ppm)	MBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+L12	MBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0.00	75	0	75	1.00
2	60	40	15	10	25	0.60
3	70	30	17.5	7.5	25	0.53
4	80	20	20	5	25	0.47
5	90	10	22.5	2.5	25	0.40
6	0	100	0	25	25	1.00

[0046] (実施例4)

MTI および BBIT の単剤および各混比率での MIC 値と FIC 指数を表4に示す。

[表4]

<i>Asp niger</i> NBRC 6342			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI (重量%)	BBIT (重量%)	MTI Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI	BBIT	Qa	Qb	Qa+Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	75	0	75	1.00
2	83.3	16.7	10.8	2.2	13	0.38
3	75	25	9.7	3.3	13	0.48
4	50	50	4.7	4.7	9.4	0.56
5	25	75	1.6	4.7	6.3	0.52
6	16.7	83.3	1.1	5.2	6.3	0.57
7	0	100	0	9.4	9.4	1.00

[0047] (実施例5)

MTIとMIT混合品（MTI／MIT比率1：1）とBBIT単剤を各混合比率で組み合わせた時のMIC値とFIC指数を表5に示す。

[表5]

<i>Ps aeruginosa NBRC12689</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/MIT 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/MIT Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+MIT	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	18.8	0	18.8	1.00
2	60	40	15	10	25	0.85
3	70	30	17.5	7.5	25	0.97
4	0	100	0	200	200	1.00

<i>Candida albicans NBRC 1594</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/MIT 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/MIT Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+MIT	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	100	0	100	1.00
2	60	40	30	20	50	0.70
3	70	30	35	15	50	0.65
4	80	20	40	10	50	0.60
5	90	10	45	5	50	0.55
6	0	100	0	50	50	1.00

<i>Asp niger NBRC 6342</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/MIT 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/MIT Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+MIT	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	75	0	75	1.00
2	60	40	5.6	3.8	9.4	0.83
3	70	30	13.2	5.6	18.8	0.71
4	80	20	10	2.5	12.5	0.60
5	90	10	22.5	2.5	25	0.65
6	0	100	0	9.4	9.4	1.00

[0048] (実施例6)

MTIとLonzabac12（pHを6.4に調整した）の混合品（MTI／Lonzabac12比率1：1）とBBIT単剤を各混合比率で組み合わせた時のMIC値とFIC指数を表6に示す。

[表6]

<i>Ps aeruginosa NBRC12689</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/L12 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/L12 Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+L12	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	18.8	0	18.8	1.00
2	60	40	15	10	25	0.85
3	70	30	17.5	7.5	25	0.97
4	0	100	0	200	200	1.00

<i>Candida albicans NBRC 1594</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/L12 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/L12 Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+L12	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	25	0	25	1.00
2	60	40	22.5	15	37.5	0.60
3	70	30	17.5	7.5	25	0.53
4	80	20	20	5	25	0.47
5	90	10	22.5	2.5	25	0.40
6	0	100	0	50	50	1.00

<i>Asp niger NBRC 6342</i>			MIC 値		併用時の MIC 値 MTI/L12+BBIT(ppm)	FIC 指数
	MTI/L12 1:1 (重量%)	BBIT (重量%)	MTI/L12 Qa (ppm)	BBIT Qb (ppm)		
No.	MTI+L12	BBIT	Qa	Qb	Qa + Qb	Qa/QA + Qb/QB
1	100	0	75	0	75	1.00
2	60	40	5.6	3.8	9.4	0.60
3	70	30	6.6	2.8	12.5	0.53
4	80	20	7.5	1.9	9.4	0.47
5	90	10	18.9	1.9	18.8	0.40
6	0	100	0	9.4	9.4	1.00

[0049] 表1、表2及び表3から、MTIとMBITとの組み合わせ、並びにMTIとMIT及び／又はビス（アミノプロピル）ドデシルアミンとMBITとの組み合わせを有効成分とする各防腐剤組成物は、各単剤を有効成分とする防腐剤組成物に比べて相乗効果が期待できる。

[0050] 表4、表5及び表6から、MTIとBBITとの組み合わせ、並びにMTIとMIT及び／又はビス（アミノプロピル）ドデシルアミンとBBITとの組合せを有効成分とする各防腐剤組成物は、各単剤を有効成分とする防腐剤組成物に比べて相乗効果が期待できる。

[0051] 次に本発明をより具体的に示すために、水性アクリルエマルション、ノニ

オン界面活性剤、リグニン系コンクリート混和剤での各防腐剤組成物の評価結果を示す。

[0052] (製剤例 6) MTI + MIT + MBIT

防腐剤組成物 1、2、及び 4 を同量混合し、攪拌して、MTI、MIT、MBIT が 1 : 1 : 1、有効成分濃度 5.0 % の防腐剤組成物 6 を得た。

[0053] (製剤例 7) MTI + L12 + MBIT

防腐剤組成物 1、3、及び 4 を同量混合し、攪拌して、MTI、ビス（アミノプロピル）ドデシルアミン、MBIT が 1 : 1 : 1、有効成分濃度 5.0 % の防腐剤組成物 7 を得た。

[0054] (製剤例 8) MIT + L12

防腐剤組成物 2 を 50.0 グラムに防腐剤組成物 3 を 50.0 グラム加え、攪拌して、MIT 2.5 %、ビス（アミノプロピル）ドデシルアミン 2.5 % を含む防腐剤組成物 8 を得た。

[0055] (製剤例 9) MBIT + L12

防腐剤組成物 4 を 50.0 グラムに防腐剤組成物 3 を 50.0 グラム加え、攪拌して、MBIT 2.5 %、ビス（アミノプロピル）ドデシルアミン 2.5 % を含む防腐剤組成物 9 を得た。

[0056] (製剤例 10) MTI + MBIT

防腐剤組成物 1 を 50.0 グラムに防腐剤組成物 4 を 50.0 グラム加え、攪拌して、MTI 2.5 %、MBIT 2.5 % を含む防腐剤組成物 10 を得た。

[0057] 菌液の調製

Pseudomonas aeruginosa NBRC 12689

Escherichia coli NBRC 3972

Enterobacter cloacae NBRC 13535

以上の細菌を普通寒天培地にて培養し、次いで普通ブイヨン液体培地に加え、細菌混合液を作成した。細菌混合液の密度は 10^8 個 / ml に調整したものを接種菌とした。

[0058] (実施例 7)

水性アクリルエマルジョンに防腐剤組成物 6、7 を有効成分濃度で 25 ppm、50 ppm、100 ppm になるよう添加した。各サンプルに接種液 4 % を接種して 30℃ 恒温器に保管した。接種後 7 日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。これを計 4 回繰り返した。

[0059] (比較例 1)

水性アクリルエマルジョンに防腐剤組成物 1、2、3、4、8 を有効成分濃度で 25 ppm、50 ppm、100 ppm になるよう添加した。各サンプルに接種液 4 % を接種して 30℃ 恒温器に保管した。接種後 7 日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。これを計 4 回繰り返した。

[0060] (評価基準)

微生物の残存状態は普通寒天培地上に残存する微生物の量に応じて表 7 に示した基準により判定した。

[0061] [表 7]

評価基準	
判定	微生物の残存状態
—	微生物の増殖は見られなかった
±	微量の微生物の増殖が見られた(1シャーレ内にコロニーが10個未満)
+	中程度の微生物の増殖が見られた
++	著しい微生物の増殖が見られた

[0062] 水性アクリルエマルジョンでのこれら防除剤組成物の評価結果を表 8 に示す。

[0063]

[表8]

水性アクリルエマルジョンでの効力試験結果（細菌混合）

	添加量 (ppm) Al	1回目接種			2回目接種			3回目接種			4回目接種		
		25	50	100	25	50	100	25	50	100	25	50	100
実施例 7	MTI/MT/MBIT=1/1/1の合剤 (防腐剤組成物6)	---	---	---	---	---	---	±	---	---	+	---	---
	MTI/L12/MBIT= 1/1/1の合剤 (防腐剤組成物7)	---	---	---	---	---	---	±	---	---	+	---	---
比較例 1	MTI単剤 (防腐剤組成物1)	---	---	---	±	---	---	+	---	---	++	±	±
	MIT単剤 (防腐剤組成物2)	---	---	---	±	---	---	+	---	---	++	+	±
	L12単剤 (防腐剤組成物3)	±	±	---	++	±	---	++	+	±	++	+	+
	MBIT単剤 (防腐剤組成物4)	+	±	---	++	+	---	++	++	++	++	++	++
	MIT/L-12=1/1の合剤 (防腐剤組成物8)	±	±	---	++	±	---	++	+	±	++	+	+
ブランク (防腐剤未添加)		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

[0064] 前記 [0057] に記載するように菌液を調製した

[0065] (実施例8)

ノニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンモノラウレート1%水溶液）に防腐剤組成物6、7を有効成分濃度で25ppm、50ppm、100ppmになるよう添加した。各サンプルに接種液1%を接種して30℃恒温器に保管した。接種後7日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。これを計3回繰り返した。

[0066] (比較例2)

ノニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンモノラウレート1%水溶液）に防腐剤組成物1、3、2、4を有効成分濃度で25ppm、50ppm、100ppmになるよう添加した。各サンプルに接種液1%を接種して30℃恒温器に保管した。接種後7日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。これを計3回繰り返した。

[0067] 前記 [0060] に記載するように、表7に記載する評価基準により判定した。

[0068]

[表9]

ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンモノラウレート1%水溶液）の効力試験結果（細菌混合）

	添加量 (ppm)	1回目接種			2回目接種			3回目接種		
		25	50	100	25	50	100	25	50	100
実施例 8	MTI/MIT/MBIT=1/1/1の合剤 (防腐剤組成物6)	-	-	-	++	-	-	++	-	-
	MTI/MBIT/L12=1/1/1の合剤 (防腐剤組成物7)	-	-	-	++	+	-	++	++	-
比較例 2	MTI単剤 (防腐剤組成物1)	++	+	±	++	++	±	++	++	++
	L12単剤 (防腐剤組成物3)	-	-	-	+	+	-	++	++	+
	MIT単剤 (防腐剤組成物2)	++	-	-	++	++	±	++	++	+
	MBIT単剤 (防腐剤組成物4)	++	++	±	++	++	+	++	++	++
ブランク (防腐剤未添加)		++	++	++	++	++	++	++	++	++

[0069] 前記[0057]に記載するように菌液を調製し、リグニン系コンクリート混和剤に添加して10の6乗CFU/ml以上に増殖させて混和剤を腐敗させた。

[0070] (実施例9)

腐敗したリグニン系コンクリート混和剤に防腐剤組成物6、7を有効成分濃度で50ppm、100ppmになるよう添加し、防腐剤添加1日後、3日後、7日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。

[0071] (比較例3)

腐敗したリグニン系コンクリート混和剤に防腐剤組成物1、2、3、4、8を有効成分濃度で50ppm、100ppmになるよう添加し、防腐剤添加1日後、3日後、7日後に画線塗抹法により微生物の残存状態を普通寒天培地にて確認した。

[0072] 前記[0060]に記載するように、表7に記載する評価基準により判定した。

[0073] リグニン系コンクリート混和剤でのこれら防除剤組成物の評価結果を表10に示す。

[0074]

[表10]

リグニン系コンクリート混和剤での殺菌試験結果（細菌混合）

	添加量 (ppm)	1 日後		3 日後		7 日後	
		50	100	50	100	50	100
実施例 9	MTI/MIT/MBIT=1/1/1の合剤 (防腐剤組成物 6)	++	++	+	+	-	-
	MTI/L12/MBIT=1/1/1の合剤 (防腐剤組成物 7)	++	++	++	+	+	-
比較例 3	MTI単剤 (防腐剤組成物 1)	++	++	+	+	++	±
	MIT単剤 (防腐剤組成物 2)	++	++	++	++	++	++
	L12単剤 (防腐剤組成物 3)	++	++	++	++	++	++
	MBIT単剤 (防腐剤組成物 4)	++	++	++	++	++	++
	MIT+L12 (防腐剤組成物 8)	++	++	++	++	++	++
ブランク (防腐剤未添加)		++	++	++	++	++	++

[0075] 菌液の調製

Candida albicans NBRC 1594

Aspergillus niger NBRC 105649 (旧NBRC
6342)

以上の真菌をポテトデキストロース寒天培地にて培養、麦芽液体培地に加え、真菌混合液を作成した。真菌混合液の細胞密度は 10^6 個/ｍｌに調整したものを接種菌とした。

[0076] (実施例 10)

コンクリート混和剤に防腐剤組成物 6、7、10 を有効成分濃度で 50 ppm、100 ppm になるよう添加した。各サンプルに接種液 8% を接種して 28℃ 恒温器に保管した。接種後 7 日後に画線塗抹法により微生物の残存状態をポテトデキストロース寒天培地にて確認した。これを計 4 回繰り返した。

[0077] (比較例 4)

コンクリート混和剤に前記載の防腐剤組成物 1、2、3、4、8、9 を有効成分濃度で 50 ppm、100 ppm になるよう添加した。各サンプルに接種液 8% を接種して 28℃ 恒温器に保管した。接種後 7 日後に画線塗抹法により微生物の残存状態をポテトデキストロース寒天培地にて確認した。これを計 4 回繰り返した。

[0078] 前記 [0060] に記載するように表 7 に記載する評価基準より判定した

。

[0079] コンクリート混和剤での評価結果を表 11 に示す。

[0080] [表11]

コンクリート混和剤での効力試験結果（真菌混合）

	サンプル	添加量 (μ l)	1W	2W	3W	4W
	ブランク	0	++	++	++	++
	MTI+MBIT (防腐剤組成物10)	50	-	-	-	+
		100	-	-	-	-
	MTI+MIT+MBIT (防腐剤組成物6)	50	-	-	-	-
		100	-	-	-	-
	MTI+LI2+MBIT (防腐剤組成物7)	50	-	-	-	-
		100	-	-	-	-
比較例 4	MTI (防腐剤組成物1)	50	-	-	-	+
		100	-	-	-	±
	MIT (防腐剤組成物2)	50	-	-	-	++
		100	-	-	-	+
	LI2(pH6) (防腐剤組成物3)	50	++	++	++	++
		100	±	±	++	++
	MBIT (防腐剤組成物4)	50	-	-	-	+
		100	-	-	-	+
	MIT+LI2 (防腐剤組成物8)	50	+	++	++	++
		100	+	++	++	++
	MBIT+LI2 (防腐剤組成物9)	50	-	++	++	++
		100	-	++	++	++

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の水溶性防腐剤組成物は、低濃度で微生物汚染による腐敗を回避できる非常に高い効能を奏する。

本発明の水溶性防腐剤組成物は、エマルションペイント、ラテックスエマルション、水性塗料、水性インク、金属加工油、紙用塗工液、澱粉のり、顔料スラリー、繊維油剤、金属切削油、コンクリート混和剤、クーリングウォーター、水処理剤、水系一般家庭用品、化粧品、農薬などの微生物による変質・汚染を抑制防除するのに有用である。また製紙工程や工場冷却水系において微生物に起因して生ずるスライム障害の防止にも有効である。しかも低毒性で公害の心配がなく、対象組成物に対する悪影響を及ぼすこともない。

Blank page received at the International Bureau

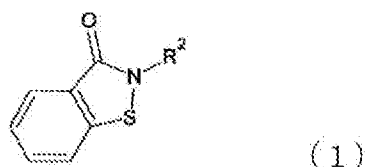
請求の範囲

[請求項1] (A) 2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オンと、

(B) 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、

(C) 下記式(1)

[化1]

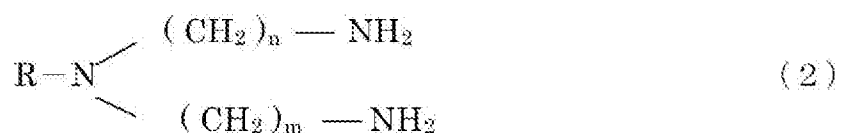


[式中、R²は、水素又はC 1-6アルキル基であり、好ましくはC 1-4アルキル基である]

によって表される化合物、および

(D) 下記式(2)

[化2]



[式中、Rは8~22のアルキル基及びアリル基を表し、m及びnは2以上の整数であり、nとmの合計はそれぞれ独立に4~12であり、好ましくは4~10である]

によって表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする水溶性防腐剤組成物。

[請求項2] (A) 2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オンと、

(C) 上記式(1)によって表される化合物、好ましくは(C-1)

N-メチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、(C-2)

N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン又はこれら両方とを含む、請求項1に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項3] 更に、(B) 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、(D) 上記式(2)によって表される化合物、又はその両方を含む、請求項2に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項4] (A) 2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オンと、
(B) 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと、
(C-1) N-メチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、
(C-2) N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン又はこれら両方とを含み、

活性成分(A) + 活性成分(B)と、活性成分(C-1又はC-2)との重量比が、50 : 1 ~ 1 : 50 (A + B : C-1又はC-2)、好ましくは20 : 1 ~ 1 : 20 (A + B : C-1又はC-2)であり、より好ましくは9 : 1 ~ 1 : 9 (A + B : C-1又はC-2)であり、活性成分(A)と活性成分(B)との重量比は、50 : 1 ~ 1 : 50 (A : B)であり、好ましくは20 : 1 ~ 1 : 20 (A : B)であり、より好ましくは9 : 1 ~ 1 : 9 (A : B)である、請求項3に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項5] (A) 2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オンと、

(D) 上記式(2)で表される化合物、好ましくはビス(3-アミノプロピル)-ドデシルアミンと

(C) 上記式(1)で表される化合物、好ましくは(C-1) N-メチル-1, 2-ベン

ゾイソチアゾリン-3-オン又は(C-2) N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン又はその両方とを含み

活性成分(A) + 活性成分(D)と、活性成分(C)との重量比が、80 : 1 ~ 1 : 50 (A + D : C)、好ましくは50 : 1 ~ 1 : 20 (A + D : C)であり、より好ましくは20 : 1 ~ 1 : 9 (A + D

: C) であり、活性成分 (A) と活性成分 (D) との重量比が、20 : 1 ~ 1 : 50 (A : D) であり、好ましくは 9 : 1 ~ 1 : 20 (A : D) である、請求項 3 に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項6] 細菌、酵母及び真菌を含む微生物による腐敗を防止するための請求項 4 又は 5 に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項7] 前記活性成分が、(A) 2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オン及び (C) 上記式 (1) で表される化合物、好ましくは (C-1) N-メチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン又は (C-2) N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのみからなる、請求項 1 に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項8] (C) 上記式 (1) で表される化合物が、(C-1) N-メチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン又は (C-2) N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンであり、活性成分 (A) と活性成分 (C-1 又は C-2) との重量比が、50 : 1 ~ 1 : 50 (A : C-1 又は C-2)、好ましくは 20 : 1 ~ 1 : 20 (A : C-1 又は C-2)、より好ましくは 9 : 1 ~ 1 : 9 (A : C-1 又は C-2) である請求項 7 に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項9] 酵母及び真菌による腐敗を防止するための請求項 8 に記載の水溶性防腐剤組成物。

[請求項10] pH が 2.0 ~ 7.5 である、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の水溶性防腐剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N43/80(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01N33/04(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N1/00-65/48, A01P1/00-23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/175139 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claims; paragraphs [0013] to [0022], [0036]; examples (Family: none)	1-4, 6-10 5
X Y	JP 2009-7306 A (Arch Chemicals Japan, Inc.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1-2, 7, 10 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October 2016 (06.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-69817 A (Zeneca Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; paragraph [0048] & AT 106183 T1 & AU 7516991 A & AU 630288 B & BR 9101624 A & CA 2041348 A1 & CA 2041349 A1 & DE 69102203 T2 & DK 457435 T3 & EP 457435 A2 claims; page 5, lines 11 to 21 & EP 542721 A2 & ES 2056577 T3 & FI 912038 A & GB 9009529 A & GB 9009530 A & GB 9108095 A & IE 911275 A & NO 911674 A & NZ 237856 A & PT 97492 A & US 5364874 A & US 5464851 A & ZA 9102856 A	1, 10
Y	JP 11-71210 A (SAN-AI OIL Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; paragraphs [0015] to [0018]; examples (Family: none)	5
P, X	WO 2015/107934 A1 (Lonza Japan, Ltd.), 23 July 2015 (23.07.2015), claims; paragraph [0017]; examples & CN 105916380 A	1, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N43/80(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01N33/04(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N1/00-65/48, A01P1/00-23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2014/175139 A1（日本曹達株式会社） 2014.10.30, 請求の範囲, [0013]-[0022], [0036], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5
X Y	JP 2009-7306 A（アーチ・ケミカルズ・ジャパン株式会社） 2009.01.15, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 7, 10 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

4 H

9 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 7-69817 A (ゼネカ・リミテッド) 1995.03.14, 特許請求の範囲, [0048] & AT 106183 T1 & AU 7516991 A & AU 630288 B & BR 9101624 A & CA 2041348 A1 & CA 2041349 A1 & DE 69102203 T2 & DK 457435 T3 & EP 457435 A2, Claims, 第5頁第11-21行 & EP 542721 A2 & ES 2056577 T3 & FI 912038 A & GB 9009529 A & GB 9009530 A & GB 9108095 A & IE 911275 A & NO 911674 A & NZ 237856 A & PT 97492 A & US 5364874 A & US 5464851 A & ZA 9102856 A	1, 10
Y	JP 11-71210 A (三愛石油株式会社) 1999.03.16, 特許請求の範囲, [0015]-[0018], 実施例 (ファミリーなし)	5
P, X	WO 2015/107934 A1 (ロンザジャパン株式会社) 2015.07.23, 請求の範囲, [0017], 実施例 & CN 105916380 A	1, 10