

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3591027号  
(P3591027)

(45) 発行日 平成16年11月17日(2004.11.17)

(24) 登録日 平成16年9月3日(2004.9.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

A O 1 N 25/08

A O 1 N 25/08

A O 1 N 43/78

A O 1 N 43/78 1 O 1

A O 1 N 43/80

A O 1 N 43/80 1 O 2

請求項の数 2 (全 7 頁)

|           |                       |           |                     |
|-----------|-----------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平7-19831            | (73) 特許権者 | 000003034           |
| (22) 出願日  | 平成7年1月11日(1995.1.11)  |           | 東亜合成株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開平8-193013           |           | 東京都港区西新橋1丁目14番1号    |
| (43) 公開日  | 平成8年7月30日(1996.7.30)  | (74) 代理人  | 100094190           |
| 審査請求日     | 平成13年8月30日(2001.8.30) |           | 弁理士 小島 清路           |
| 前置審査      |                       | (72) 発明者  | 蛭川 敏郎               |
|           |                       |           | 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 |
|           |                       |           | 亜合成株式会社 名古屋総合研究所内   |
|           |                       | (72) 発明者  | 杉浦 晃治               |
|           |                       |           | 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 |
|           |                       |           | 亜合成株式会社 名古屋総合研究所内   |
|           |                       | (72) 発明者  | 加藤 秀樹               |
|           |                       |           | 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 |
|           |                       |           | 亜合成株式会社 名古屋総合研究所内   |
|           |                       |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 防黴性層状ケイ酸塩組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンツチアゾール、2-(チオシアノスルホニル)ベンツチアゾール、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンの1種又は2種以上を層状ケイ酸塩に担持させたことを特徴とする防黴性層状ケイ酸塩組成物。

【請求項2】

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及び／又は2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを層状ケイ酸塩に担持させたことを特徴とする防黴性層状ケイ酸塩組成物。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、種々の黴に対して防黴効果を有する新規な防黴性層状ケイ酸塩組成物に関する。更に詳しくは、防黴効果の持続性があり、熱や各種薬品に対して安定であり、ゴム、プラスチック等及びそれらからなるフィルム、シートなどの成形品、並びに各種繊維、紙、皮革及び塗料等に含有させ、防黴性組成物として使用することができる防黴性層状ケイ酸塩組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から無機系の抗菌防黴剤として、銀や銅等の抗菌性を示す金属を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。一方、有機系の抗菌防黴剤としては、塩化ベンザルコニウムや塩化セチルピリジニウム等の第4アンモニウム塩系、2-メチル-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾール系、エタノールやイソプロパノール等のアルコール系、ホルマリンやグリオキサール等のアルデヒド系、石炭酸、クレゾール或いはキシレノール等のフェノール系、ソルビン酸や安息香酸等のカルボン酸系の防黴剤などが知られている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した無機系抗菌防黴剤は耐熱性や耐薬品性には優れているものの、細菌類に対する抗菌効果に比べて防黴効果に劣るという問題点がある。また、有機系抗菌防黴剤は一般に耐熱性に乏しいため、プラスチックや繊維等への練り込み加工に使用すると、変色、発泡等の問題を起こしたり、加工時に揮発、分解を生じ、十分な防黴効果を発揮できるものが殆どなかった。更に、有機系のものは耐薬品性も劣っており、各種溶媒への溶解度が比較的高いため、使用時に溶出を起こし、防黴効果の持続性が低く、人体への影響など安全性にも問題がある等の理由で用途が限定されている。

#### 【0004】

本発明は、この様な従来の問題点に着目してなされたもので、従来の無機系抗菌防黴剤に比べ防黴性を高めるとともに、従来の有機系抗菌防黴剤に比べ耐熱性を高め、且つ耐薬品性、各種溶媒に対する安定性をも向上させ、更に徐放性を持たせたことにより、ゴム、プラスチック等への混練、混合或いは繊維、紙、皮革等への分散、配合などを可能とし、優れた防黴効果が長期に渡って持続する防黴性組成物を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の有機系防黴剤を特定の無機酸の塩に担持せしめた組成物が、防黴効果だけでなく耐熱性や各種溶媒に対する安定性、及び耐薬品性、更には徐放性等の多くの利点を有することを見出し、この発明に至ったものである。即ち、本発明の防黴性層状ケイ酸塩組成物は、有機系防黴剤として用いた防黴性を有するチアゾール系化合物である1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ペンツチアゾール、2-(チオシアノスルホニル)ペンツチアゾール、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンの1種又は2種以上を、無機酸の塩として用いた層状ケイ酸塩に担持せしめたことを特徴とするものである。

#### 【0006】

上記「防黴性を有するチアゾール系化合物」としては、具体的には1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ペンツチアゾール、2-(チオシアノスルホニル)ペンツチアゾール、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。これら防黴性を有するチアゾール系化合物は、防黴性に加え抗菌性をも併せ持つものであってもよい。また、本発明では、チアゾール系化合物として1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用して層状ケイ酸塩に担持させてもよい。

#### 【0007】

また、上記「層状ケイ酸塩」としては、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造をなしているケイ酸塩であれば、特に制限されることなく使用でき、例えば、天然粘土鉱物及び合成層状ケイ酸塩化合物等が挙げられる。天然粘土鉱物は $\text{Si}^{4+}$ を中心とする酸素4面体の二次元シートと、 $\text{Al}^{3+}$ を中心とする酸素8面体のシートとが1:1或いは2:1で結合し、更にそれらが積み重なって層状構造を構成するものである。

10

20

30

40

50

## 【0008】

天然粘土鉱物の具体例としては、ベントナイト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バームキュライト、ハイデライト、カオリナイト、ハロイサイト、アンチロライト、パイロフィライト、タルク、白雲母、黒雲母、金雲母、マーガライト、クリントナイト、スドーアイト、セピオライト等が挙げられ、一方、合成層状ケイ酸塩の具体例としては、マガディアイト、ケニヤアイト、サポナイト、ヘクトライト、及びフッ素置換せしめた合成雲母等が挙げられる。

## 【0009】

本発明で用いられる層状ケイ酸塩の粒径、含水量、陽イオン交換容量、色等は特に制限されないが、ゴムやプラスチック或いは繊維等への練り込み加工に使用する場合は、粒径 10  $\mu\text{m}$  以下の粉末が好ましく、更に、粒度分布が狭く、均一な粒径であることがより好ましい。また、防黴性層状ケイ酸塩とした場合に十分な防黴効果が発揮されるために、陽イオン交換容量が 0.1 meq/g 以上であることが好ましい。これらの層状ケイ酸塩は 1 種類のみを用いてもよいが、徐放性のコントロール等をするために 2 種類以上を併用することもできる。

10

## 【0010】

層状ケイ酸塩に対するチアゾール系化合物の担持量は、防黴性層状ケイ酸塩組成物を 100 重量%とした場合に、0.01～30 重量%程度、好ましくは 1～25 重量%程度であればよく、更に 10～25 重量%の範囲であればより好ましい。この担持量が 0.01 重量%未満では十分な防黴効果が得られず、また、30 重量%を越えて多量に担持させようとすると、プラスチック等に練り込み加工する場合に、変色を起こしたり、徐放性のコントロールが難しくなるため好ましくない。

20

## 【0011】

また、層状ケイ酸塩へのチアゾール系化合物の担持は、吸着、イオン交換、含浸及びインターカレート等公知のいずれの方法によっても実施することができる。例えば、イオン交換法では、チアゾール系化合物を溶解性の高い溶媒に溶解し、更にその溶液中に層状ケイ酸塩を添加して振とうし、その後、ろ過し、洗浄することにより、担持されなかったチアゾール系化合物を除去した後、乾燥することによって、チアゾール系化合物が層状ケイ酸塩に担持された防黴性組成物を得ることができる。

## 【0012】

上記の防黴性組成物の調製条件は特に制限されず、使用するチアゾール系化合物及び層状ケイ酸塩の種類、チアゾール系化合物の担持量等により適宜変化させることができる。具体的には、例えば、溶媒の pH は 2～12、振とう時間は 0.5～72 時間、振とう温度は常温から、例えば 40～60℃程度、振とう速度は 10～200 回/分であればよい。

30

## 【0013】

本発明の防黴性層状ケイ酸塩組成物は、ゴム、プラスチック等及びそれらからなるフィルム、シート等の成形品、並びに各種繊維、紙、皮革及び塗料等に 0.1～30 重量%、好ましくは 0.5～10 重量%程度配合し、防黴性組成物として使用することができる。具体的な用途としては、タオル、カーペット、カーテン、衣類等の繊維製品、冷蔵庫、洗濯機、食器乾燥器、掃除機、空調機、テレビ、電話機等の電化製品、壁紙、タイル、煉瓦、コンクリート、ネジ、目地等の建築材料、洗面器、歯ブラシ、ほうき、ホース、スリッパ、ごみ箱、タワシ等の日曜雑貨品、まな板、三角コーナー、包丁等の台所用品、トイレタリー用品、各種コーティング剤、塗料及び接着剤などである。

40

## 【0014】

また、本発明の防黴性組成物は、組成物調製に使用した水又は有機溶剤等の溶媒に懸濁させたままで、スプレーコーティング、コーターコーティング、ディッピング、刷毛塗り、ロールコーティング等の通常の手段によって、各種金属やプラスチック、セラミックス等の表面上に塗布し、皮膜を形成することもでき、そのようにしてそれら物品の黴発生を防止することができる。

## 【0015】

50

**【実施例】**

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

**(1) 防黴性層状ケイ酸塩組成物の調製****実施例 1**

チアゾール系化合物として 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（以下、BITと略記する。）、層状ケイ酸塩としてナトリウムモンモリロナイトを用いて防黴性組成物を調製した。

イオン交換水 100 ml に、BIT を 3 ミリモル溶解し、これに更にイオン交換水に対して 1 重量% のナトリウムモンモリロナイトを加えた後、40 °C で 48 時間恒温振とうした。その後、固相を濾別し、イオン交換水によって洗浄して未反応の BIT を除去した。次いで、90 °C で乾燥し、ナトリウムモンモリロナイトに 20 重量% の BIT が担持された防黴性層状ケイ酸塩組成物 A を得た。

10

**【0016】****実施例 2**

層状ケイ酸塩として合成雲母を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作により、合成雲母に 20 重量% の BIT が担持された防黴性層状ケイ酸塩組成物 B を得た。

**【0017】****実施例 3**

チアゾール系化合物として 2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下、OIT と略記する。）を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作により、ナトリウムモンモリロナイトに 20 重量% の OIT が担持された防黴性層状ケイ酸塩組成物 C を得た。

20

**【0018】****実施例 4**

チアゾール系化合物として OIT を、層状ケイ酸塩として合成雲母を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作により、合成雲母に 20 重量% の OIT が担持された防黴性層状ケイ酸塩組成物 D を得た。

**【0019】****(2) 防黴性層状ケイ酸塩組成物の耐熱性の評価****実験例 1**

本発明で得られた防黴性層状ケイ酸塩組成物の耐熱性を評価した。評価方法は熱分析により熱減量を伴う吸熱ピークの温度により評価した。また、比較実験例として、BIT、OIT そのものについても評価した。結果を表 1 に示す。

30

**【0020】****【表 1】**

表 1

| 防黴性組成物                |     | 吸熱温度 (°C) |
|-----------------------|-----|-----------|
| 実<br>験<br>例           | A   | 235       |
|                       | B   | 232       |
|                       | C   | 231       |
|                       | D   | 220       |
| 比<br>較<br>実<br>験<br>例 | BIT | 181       |
|                       | OIT | 170       |

## 【0021】

表1の結果によれば、各実施例で吸熱温度の最も低い化合物Dの場合が220℃であるのに対し、BIT及びOITではそれぞれ181℃、170℃となっており、BIT等を層状ケイ酸塩に担持することにより、明らかに耐熱性が向上していることが分かる。

## 【0022】

(3) 防黴性層状ケイ酸塩組成物の防黴性の評価

## 実験例2

高密度ポリエチレン（三井石油化学工業株式会社製、グレード名「ハイゼックス2100J」）に、実施例1～4で調製した防黴性層状ケイ酸塩組成物を1重量%（合計量を100重量%とする。以下同じ。）添加し、熱プレスを用いて加熱温度180℃、加工圧力50kg/cm<sup>2</sup>で厚さ2mmのプレートに成形した。また、比較実験例として、本発明の防黴性層状ケイ酸塩組成物に替え、ナトリウムモンモリロナイト及び合成雲母をそれぞれ1重量%、並びにそのものが有機系の防黴剤であるBIT及びOITをそれぞれ0.2重量%、上記ポリエチレンに添加し、同様にしてプレートに成形した。

## 【0023】

次にプレートを用いた防黴性の試験方法について説明する。

プレートを2cm角に切ったものを試験片とし、これを50℃の温水中に7日間静置し、1日後及び7日後に防黴性の測定を行い、防黴効果の経時変化を評価した。防黴性の評価方法は、*Aspergillus niger*（黒麹かび）及び*Cladosporium cladosporioides*（黒かび）の2種類のかび胞子の懸濁液を接種したポテトデキストロース寒天培地上に試験片を乗せ、30℃で1日及び7日間静置培養した後、試験片の端よりその周辺のかびの発育のない領域（発育阻止帯）を観察し、その大きさを測定（実際には試験片端からの発育阻止帯の長さを測定する。）することにより防黴剤の性能を評価した。結果を表2に示す。

## 【0024】

## 【表2】

10

20

30

40

50

表 2

|                       |            | 発育阻止帯 (mm)        |       |                                 |       |
|-----------------------|------------|-------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 供試菌                   |            | Aspergillus niger |       | Cladosporium<br>cladosporioides |       |
| 防黴性組成物                |            | 1日静置後             | 7日静置後 | 1日静置後                           | 7日静置後 |
| 実<br>験<br>例           | A          | 4 ~ 6             | 3 ~ 4 | 4 ~ 6                           | 3 ~ 4 |
|                       | B          | 3 ~ 5             | 3 ~ 5 | 4 ~ 6                           | 3 ~ 5 |
|                       | C          | 3 ~ 5             | 4 ~ 6 | 3 ~ 5                           | 3 ~ 5 |
|                       | D          | 3 ~ 5             | 3 ~ 5 | 3 ~ 5                           | 3 ~ 5 |
| 比<br>較<br>実<br>験<br>例 | ナトリウムシリケート | —                 | —     | —                               | —     |
|                       | 合成雲母       | —                 | —     | —                               | —     |
|                       | B I T      | ~ 1               | —     | 1 ~ 2                           | —     |
|                       | O I T      | 1                 | —     | 2                               | —     |

— は発育阻止帯が観察されない。

#### 【0025】

表2の結果によれば、各実験例では7日間静置後、一部に1mm程度の阻止帯の長さの変化はあるものの、優れた防黴効果がほぼそのまま維持されているに対し、BIT及びOITでは1日静置後、既に各実験例に比べて明らかに劣った結果となっており、しかも7日間静置後は防黴効果がまったく得られないことが分かる。また、無機系のケイ酸塩のみの場合は、本実験例の評価方法では1日静置後でさえまったく防黴効果が認められない。以上の結果から、本発明の防黴性層状ケイ酸塩組成物は優れた防黴効果を有し、しかもその効果の持続性に優れていることが分かる。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明の防黴性層状ケイ酸組成物は、従来の有機系防黴剤に比べて耐熱性に優れており、高温においてプラスチック等に混練、混合しても、その防黴効果が失われることがない。また、組成物から防黴成分が徐々に放出されることから、優れた防黴効果が長期間持続される。これらの性能によって本発明の防黴性層状ケイ酸塩組成物は、各種ゴム、プラスチック等、或いは各種繊維、紙、皮革及び塗料等に混練、混合或いは含有させることにより、防黴性組成物として使用することができる。

---

フロントページの続き

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開平04-292410 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

A01N 25/08

A01N 43/78

A01N 43/80