

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4416998号
(P4416998)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int. Cl.	F 1		
AO 1 N 43/40 (2006.01)	AO 1 N 43/40	1 O 1 Z	
AO 1 N 33/20 (2006.01)	AO 1 N 33/20	1 O 1	
AO 1 N 37/32 (2006.01)	AO 1 N 37/32	1 O 1	
AO 1 N 41/06 (2006.01)	AO 1 N 41/06	Z	
AO 1 N 43/10 (2006.01)	AO 1 N 43/10	Z	

請求項の数 1 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-331715 (P2002-331715)	(73) 特許権者	503140056 日本エンバイロケミカルズ株式会社 大阪府大阪市中央区備後町三丁目6番14号
(22) 出願日	平成14年11月15日(2002.11.15)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(65) 公開番号	特開2003-212706 (P2003-212706A)	(72) 発明者	窪田 尚生 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 生活環境カンパニー内
(43) 公開日	平成15年7月30日(2003.7.30)	(72) 発明者	田中 昭次 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 生活環境カンパニー内
審査請求日	平成17年9月27日(2005.9.27)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-353771 (P2001-353771)		
(32) 優先日	平成13年11月19日(2001.11.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微生物防除剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド) と、下記 (Br - 1) ~ (Br - 9) のいずれかの併用有効成分とを含有するか、または、

N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムアセテート) と、下記 (Ac - 1) ~ (Ac - 15) のいずれかの併用有効成分とを含有することを特徴とする、微生物防除剤。

(Br - 1) 2, 2 - ジブプロモ - 2 - ニトロ - 1 - エタノール

(Br - 2) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート

(Br - 3) N - ジクロロフルオロメチルチオフタルイミド

(Br - 4) N - ジメチルアミノスルホニル - N - フェニル - ジクロロフルオロメタンスルファミド

(Br - 5) 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア

(Br - 6) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s - トリアジン

(Br - 7) - [2 - (4 - クロロフェニル)エチル] - (1, 1 - ジメチルエチル) - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - エタノール

(Br - 8) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート

(Br - 9) 3, 3, 4, 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシ

ド

- (A c - 1) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン
(A c - 2) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンおよび 5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン
(A c - 3) 1 , 2 - ベンツイソチアゾリン - 3 - オン
(A c - 4) 2 , 2 - ジブromo - 2 - ニトロ - 1 - エタノール
(A c - 5) 2 - ブromo - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジオール
(A c - 6) 4 , 5 - ジクロロ - 1 , 2 - ジチオール - 3 - オン
(A c - 7) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート
(A c - 8) ジンクピリチオン
(A c - 9) 3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチルウレア
(A c - 1 0) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s - トリアジン
(A c - 1 1) ポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩
(A c - 1 2) 1 , 6 - ジ - (4 ' - クロロフェニルジグアニド) - ヘキサン塩酸塩
(A c - 1 3) 1 - [[2 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 - n - プロピル - 1 , 3 - ジオキサゾラ、ン - 2 - イル] メチル] - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール
(A c - 1 4) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート
(A c - 1 5) 3 , 3 , 4 , 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシド

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微生物防除剤、詳しくは、細菌、かび、酵母、藻の防除剤として用いられる微生物防除剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、製紙パルプ工場、冷却水循環工程などの種々の産業用水や、切削油などの金属加工用油剤、カゼイン、澱粉糊、にかわ、塗工紙、紙用塗工液、表面サイズ剤、塗料、接着剤、合成ゴムラテックス、インキ、ポリビニルアルコールフィルム、塩化ビニルフィルム、樹脂製品、セメント混和剤、シーリング剤、目地剤などの各種工業製品には、細菌、かび、酵母、藻などの有害な微生物が繁殖しやすく、生産性や品質の低下、悪臭の発生などの原因となっている。そのため、このような有害微生物の繁殖を防除するために、抗菌、防かび、防腐、防藻効果を発現する種々の微生物防除剤が広く使用されている。

30

【0003】

また、このような微生物防除剤として、近年、例えば、特開平9-110692号公報、特開平10-95773号公報、特開平10-287566号公報、特開2000-95763号公報、特開2000-136185号公報、特開2000-198879号公報などにおいて、それらに記載されるビス四級アンモニウム塩化合物が、広い抗菌スペクトルを有し、優れた防除効果を発現することが報告されている。

40

【0004】

【特許文献1】

特開平9-110692号公報

【特許文献2】

特開平10-95773号公報

【特許文献3】

特開平10-287566号公報

【特許文献4】

特開2000-95763号公報

【特許文献5】

50

特開 2000-136185 号公報

【特許文献 6】

特開 2000-198879 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記したビス四級アンモニウム塩化合物を単独で使用しても、その防除効果が十分でない場合もあり、十分な防除効果を発現し得る新規な微生物防除剤の開発が望まれている。

そこで、本発明はこのような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、細菌、かび、酵母、藻などに対して優れた防除効果を発現することのできる、微生物防除剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは、ビス四級アンモニウム塩化合物と併用して優れた相乗効果を発現し得る化合物について鋭意検討したところ、ビス四級アンモニウム塩化合物に、下記の化合物を併用することにより、ビス四級アンモニウム塩化合物と相乗的な防除効果を発現し得る知見を見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド)と、下記(Br - 1) ~ (Br - 9)のいずれかの併用有効成分とを含有するか、または、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムアセテート)と、下記(Ac - 1) ~ (Ac - 15)のいずれかの併用有効成分とを含有することを特徴とする、微生物防除剤を提供するものである。

(Br - 1) 2, 2 - ジブプロモ - 2 - ニトロ - 1 - エタノール

(Br - 2) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート

(Br - 3) N - ジクロロフルオロメチルチオフタルイミド

(Br - 4) N - ジメチルアミノスルホニル - N - フェニル - ジクロロフルオロメタン
スルファミド

(Br - 5) 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア

(Br - 6) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s -
トリアジン

(Br - 7) - [2 - (4 - クロロフェニル)エチル] - - (1, 1 - ジメチルエチル) - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - エタノール、

(Br - 8) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート

(Br - 9) 3, 3, 4, 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフエン - 1, 1 - ジオキシド

(Ac - 1) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン

(Ac - 2) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンおよび 5 - クロロ - 2 - メチル
- 4 - イソチアゾリン - 3 - オン

(Ac - 3) 1, 2 - ベンツイソチアゾリン - 3 - オン

(Ac - 4) 2, 2 - ジブプロモ - 2 - ニトロ - 1 - エタノール

(Ac - 5) 2 - ブプロモ - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジオール

(Ac - 6) 4, 5 - ジクロロ - 1, 2 - ジチオール - 3 - オン

(Ac - 7) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート

(Ac - 8) ジンクピリチオン

(Ac - 9) 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア

(Ac - 10) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s -
- トリアジン

(Ac - 11) ポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩

10

20

30

40

50

(Ac - 12) 1, 6 - ジ - (4' - クロロフェニルジグアニド) - ヘキサン塩酸塩
(Ac - 13) 1 - [[2 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4 - n - プロピル - 1, 3 - ジオキサ、ン - 2 - イル] メチル] - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール
(Ac - 14) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート
(Ac - 15) 3, 3, 4, 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の微生物防除剤は、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド)を必須の有効成分として、(Br - 1) 2, 2 - ジプロモ - 2 - ニトロ - 1 - エタノール、(Br - 2) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート、(Br - 3) N - ジクロロフルオロメチルチオフタルイミド、(Br - 4) N - ジメチルアミノスルホニル - N - フェニル - ジクロロフルオロメタンスルファミド、(Br - 5) 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア、(Br - 6) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s - トリアジン、(Br - 7) - [2 - (4 - クロロフェニル) エチル] - (1, 1 - ジメチルエチル) - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - エタノール、(Br - 8) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート、または、(Br - 9) 3, 3, 4, 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシドのいずれかの併用有効成分が含有されているか、または、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムアセテート)を必須の有効成分として、(Ac - 1) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、(Ac - 2) 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンおよび5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、(Ac - 3) 1, 2 - ベンツイソチアゾリン - 3 - オン、(Ac - 4) 2, 2 - ジプロモ - 2 - ニトロ - 1 - エタノール、(Ac - 5) 2 - プロモ - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジオール、(Ac - 6) 4, 5 - ジクロロ - 1, 2 - ジチオール - 3 - オン、(Ac - 7) 3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメート、(Ac - 8) ジンクピリチオン、(Ac - 9) 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア、(Ac - 10) 2 - メチルチオ - 4 - t - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルアミノ - s - トリアジン、(Ac - 11) ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩、(Ac - 12) 1, 6 - ジ - (4' - クロロフェニルジグアニド) - ヘキサン塩酸塩、(Ac - 13) 1 - [[2 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4 - n - プロピル - 1, 3 - ジオキサ、ン - 2 - イル] メチル] - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾール、(Ac - 14) メチル 2 - ベンズイミダゾールカルバメート、または、(Ac - 15) 3, 3, 4, 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシドのいずれかの併用有効成分が含有されている。これにより、優れた防除効果を発現させることができる。

【0009】

そして、本発明の微生物防除剤において、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド)と、各併用有効成分(すなわち、上記(Br - 1) ~ (Br - 9))とを配合する割合は、例えば、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド) 100重量部に対して、併用有効成分が、1 ~ 9000重量部、好ましくは、3 ~ 8000重量部である。また、各併用有効成分の配合割合は、N, N' - ヘキサメチレンビス(4 - カルバモイル - 1 - デシルピリジニウムプロマイド) 100重量部に対して、(Br - 1)が、10 ~ 10000重量部、好ましくは、100 ~ 5000重量部、(Br - 2)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 3)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 4)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 5)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 6)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 7)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 10000重量部、(Br - 8)が、

5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 1000重量部、(Br-9)が、5 ~ 5000重量部、好ましくは、10 ~ 1000重量部である。

【0010】

また、本発明の微生物防除剤において、N, N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムアセテート)と、各併用有効成分(すなわち、上記(Ac-1)~(Ac-15))とを配合する割合は、例えば、N, N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムアセテート)100重量部に対して、併用有効成分が、1~9000重量部、好ましくは、3~8000重量部である。また、各併用有効成分の配合割合は、N, N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムアセテート)100重量部に対して、(Ac-1)、(Ac-2)または(Ac-3)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-4)または(Ac-5)が、10~10000重量部、好ましくは、100~5000重量部、(Ac-6)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-7)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-8)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-9)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-10)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-11)または(Ac-12)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-13)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-14)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部、(Ac-15)が、5~5000重量部、好ましくは、10~1000重量部である。

【0011】

このようにして得られる本発明の微生物防除剤は、細菌、かび、酵母、藻の少なくとも1つに対して優れた防除効果を発現するため、これらの防除剤として好適に用いられる。

また、本発明の微生物防除剤は、N, N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムプロマイド)、または、N, N'-ヘキサメチレンビス(4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムアセテート)(以下、ビス四級アンモニウム塩化合物と総称する場合がある。)と、各併用有効成分のいずれかとを予め配合して製剤化したものを適用対象物に添加してもよく、また、ビス四級アンモニウム塩化合物と、各併用有効成分のいずれかとを、適用対象物に、それぞれ個別に添加して、適用対象物中において作用させてもよい。

【0012】

本発明の微生物防除剤を製剤化する場合には、特に限定されることなく、公知の方法を用いることができ、その目的および用途に応じて、例えば、液剤(水懸濁剤および油剤を含む。)、ペースト剤、粉剤、粒剤、マイクロカプセルなどの公知の種々の剤型に製剤化すればよい。また、包接化合物として調製してもよく、さらに、層状ケイ酸塩などのモンモリロナイト(スメクタイト類など)などに担持させ、あるいは、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルクなどに吸着させることにより調製してもよい。

【0013】

これらのうち、例えば、液剤として製剤化するには、ビス四級アンモニウム塩化合物と、各併用有効成分のいずれかとを、上記した配合割合で、適宜溶剤に溶解または分散すればよい。より具体的には、例えば、液剤100重量%中に、溶剤が1~99.8重量%、ビス四級アンモニウム塩化合物が0.1~95重量%、各併用有効成分の合計量が0.1~95重量%となる範囲でそれぞれ配合し、溶解または分散させればよい。用いられる溶剤としては、ビス四級アンモニウム塩化合物および各併用有効成分を溶解しまたは分散し得る溶剤であれば特に制限されない。

【0014】

このような溶剤としては、例えば、水、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール系溶剤、例えば、エチレングリコール、ジエチ

レングリコール、ポリ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、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレンカーボネートなどのケトン系溶剤、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどのエーテル系溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、
 -ブチロラクトン、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジメチルなどの
 エステル系溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ジメチル
 ナフタレン、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、エチルビフェニル、
 ジエチルビフェニル、ソルベントナフサなどの芳香族系溶剤、例えば、四塩化炭素、クロ
 ロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、例えば、ジメチルホルムアミ
 ド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N-メチルピロリ
 ドンなどの極性溶剤などが挙げられる。

10

【0015】

また、工業的に使用されている脂肪族系石油溶剤や芳香族系石油溶剤を用いてもよい。脂肪族系石油溶剤としては、例えば、ミネラルスピリットなどが挙げられる。また、芳香族系石油溶剤としては、市販品として、例えば、MSP(蒸留範囲()90~120、
 比重(15/4)0.820以上、混合アニリン点()26以下、芳香族含量(容量
 %)70以上)、スーパーゾール100(蒸留範囲()95~111、比重(15/4
)0.825、混合アニリン点()26.0、芳香族含量(容量%)75以上)、ペ
 ガゾールARO-80(蒸留範囲()104~123、比重(15/4)0.832
 、混合アニリン点()26、芳香族含量(容量%)75.9)、スワゾール100(蒸
 留範囲()106~116、比重(15/4)0.835、混合アニリン点()2
 4.6、芳香族含量(容量%)76.4)、スワゾール200(蒸留範囲()132~
 144、比重(15/4)0.844、混合アニリン点()23.8、芳香族含量(容
 容量%)80.9)、MHS(蒸留範囲()140~170、比重(15/4)0.
 86~0.88、混合アニリン点()11~12、芳香族含量(容量%)98以上)、
 ハイアロム2S(蒸留範囲()152~187、比重(15/4)0.816、混合
 アニリン点()47以下、芳香族含量(容量%)45~55)、スワゾール310(蒸
 留範囲()153~177、比重(15/4)0.817、混合アニリン点()4
 3.6、芳香族含量(容量%)51.0)、スーパーゾール150(蒸留範囲()15
 3~197、比重(15/4)0.815、混合アニリン点()21.5、芳香族含
 量(容量%)50以上)、昭石ハイゾール(蒸留範囲()153~198、比重(15
 .6/15.6)0.818、芳香族含量(容量%)55)、HAWS(蒸留範囲()
)154~190、比重(15/4)0.822、芳香族含量(容量%)50)、スー
 パーゾール1500(蒸留範囲()155~171、比重(15/4)0.869、
 混合アニリン点()14.6、芳香族含量(容量%)98以上)、日石ハイゾール10
 0(蒸留範囲()155~180、比重(15/4)0.870~0.880、混合
 アニリン点()15以下、芳香族含量(容量%)99.0以上)、ペガゾールR-10
 0(蒸留範囲()156~174、比重(15/4)0.874、混合アニリン点()
)14、芳香族含量(容量%)96.4)、ソルベツソ100(蒸留範囲()158
 ~177、比重(15/4)0.870、混合アニリン点()14、芳香族含量(容
 容量%)98.0)、MSS(蒸留範囲()158~180、比重(15.6/15.6
)0.86~0.89、混合アニリン点()13~14、芳香族含量(容量%)98
 以上)、SHELLSOLA(蒸留範囲()160~182、比重(15/4)0
 .873、芳香族含量(容量%)98)、スワゾール1000(蒸留範囲()162~
 176、比重(15/4)0.878、混合アニリン点()12.7、芳香族含量(

20

30

40

50

容量%) 99.7)、出光イブゾール100(蒸留範囲() 162~179、比重(15/4) 0.875、混合アニリン点() 13.5、芳香族含量(容量%) 99.5以上)、昭石特ハイゾール(蒸留範囲() 162~180、比重(15/4) 0.881、混合アニリン点() 12.6、芳香族含量(容量%) 99.99)、スワゾール1500(蒸留範囲() 180~207比重(15/4) 0.886、混合アニリン点() 16.5、芳香族含量(容量%) 98.8)、日石ハイゾール150(蒸留範囲() 182~216、比重(15/4) 0.887~0.904、混合アニリン点() 17以下、芳香族含量(容量%) 99.0以上)、スーパーゾール1800(蒸留範囲() 183~208、比重(15/4) 0.889、混合アニリン点() 15.7、芳香族含量(容量%) 99以上)、ソルベッソ150(蒸留範囲() 185~211、比重(15/4) 0.896、混合アニリン点() 18.3、芳香族含量(容量%) 97.3)、出光イブゾール150(蒸留範囲() 186~205、比重(15.6/15.6) 0.895、混合アニリン点() 15.2、芳香族含量(容量%) 99.5以上)、SHELLSOL AB(蒸留範囲() 187~213、比重(15/4) 0.894、芳香族含量(容量%) 99.5)、ペガゾールR160(蒸留範囲() 191~212、比重(15/4) 0.890、混合アニリン点() 18、芳香族含量(容量%) 97.2)、スワゾール1800(蒸留範囲() 197~237、比重(15/4) 0.940、混合アニリン点() 14.0、芳香族含量(容量%) 99.6)が挙げられる。

10

【0016】

20

これらのうち、好ましくは、水、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、極性溶剤などが挙げられる。これら溶剤は、単独または2種以上併用してもよい。

さらに、本発明の微生物防除剤は、その目的および用途によって、公知の添加剤、例えば、他の防藻剤および/または防かび剤、界面活性剤、酸化防止剤、光安定剤などを添加してもよい。

【0017】

他の防藻剤および/または防かび剤としては、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、塩化ベンザルコニウム、ジ-n-デシル-ジメチルアンモニウムクロライド、1-ヘキサデシルピリジニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩系化合物、例えば、ジヨードメチル-p-トルイルスルホン、p-クロロフェニル-3-ヨードプロパルギルフォルマールなどの有機ヨウ素系化合物、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチオカーバメート系化合物、例えば、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリルなどのニトリル系化合物、例えば、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジンなどのピリジン系化合物、例えば、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系化合物、例えば、3-ベンゾ[b]チエン-2-イル-5,6-ジヒドロ-1,4,2-オキサチアジン-4-オキサイドなどのオキサチアジン系化合物などが挙げられる。

30

【0018】

これらの他の防藻剤および/または防かび剤は、単独または2種以上併用してもよい。また、これらの配合割合は、その剤型および目的ならびに用途によって適宜決定される。

40

また、界面活性剤としては、例えば、石鹼類、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン界面活性剤、高分子界面活性剤など、公知の界面活性剤が挙げられ、好ましくは、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。

【0019】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、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アリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導體、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

50

【 0 0 2 0 】

より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテルおよびポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルとして、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン（花王社製、以下同じ）104P、エマルゲン105、エマルゲン106、エマルゲン108、エマルゲン109P、エマルゲン120、エマルゲン123P、エマルゲン147、エマルゲン130K）、例えば、ポリオキシエチレンセチルエーテル（エマルゲン210P、エマルゲン220）、例えば、ポリオキシエチレンステアリルエーテル（エマルゲン306P、エマルゲン320P）、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エマルゲン404、エマルゲン408、エマルゲン409P、エマルゲン420、エマルゲン430）、例えば、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル（エマルゲン705、エマルゲン707、エマルゲン709）、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン810、エマルゲン840S）、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エマルゲン903、エマルゲン904、エマルゲン905、エマルゲン906、エマルゲン909、エマルゲン910、エマルゲンPI-20T、エマルゲン911、エマルゲン913、エマルゲン920、エマルゲン930、エマルゲン931、エマルゲン935、エマルゲン950、エマルゲン985）などが挙げられる。

10

【 0 0 2 1 】

また、ポリオキシエチレン誘導体およびソルビタン脂肪酸エステルとして、例えば、ポリオキシエチレン誘導体（エマルゲンA-60、エマルゲンA-90、エマルゲンA-500、エマルゲンB-66、エマルゲンL-40）、例えば、ソルビタンモノラウレート（レオドール（花王社製、以下同じ）SP-L10）、例えば、ソルビタンモノパルミテート（レオドールSP-P10）、例えば、ソルビタンモノステアレート（レオドールSP-S10）、例えば、ソルビタントリステアレート（レオドールSP-S30）、例えば、ソルビタンモノオレエート（レオドールSP-O10）、例えば、ソルビタントリオレエート（レオドールSP-O30）、例えば、ソルビタンモノラウレート（レオドールスーパーSP-L10）、例えば、ソルビタンモノステアレート（レオドールスーパーSP-S10）、例えば、ソルビタンモノステアレート（レオドールAS-10）、例えば、ソルビタンモノオレエート（レオドールAO-10）、例えば、ソルビタンセスキオレエート（レオドールAO-15）、例えば、ソルビタンモノラウレート（エマゾール（花王社製、以下同じ）L-10(F)）、例えば、ソルビタンモノパルミテート（エマゾールP-10(F)）、例えば、ソルビタンモノステアレート（エマゾールS-10(F)）、例えば、ソルビタンモノオレエート（エマゾールO-10(F)）、例えば、ソルビタンモノラウレート（エマゾールスーパーL-10(F)）、例えば、ソルビタンモノステアレート（エマゾールスーパーS-10(F)）、例えば、ソルビタンセスキオレエート（エマゾールO-15R）、例えば、ソルビタンジステアレート（エマゾールS-20）などが挙げられる。

20

30

【 0 0 2 2 】

また、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンおよびアルキルアルカノールアミドとして、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート（エマノン（花王社製、以下同じ）1112）、例えば、ポリエチレングリコールモノステアレート（エマノン3199）、例えば、ポリエチレングリコールジステアレート（エマノン3299）、例えば、ポリエチレングリコールジステアレート（エマノン3299R）、例えば、ポリエチレングリコールモノオレエート（エマノン4110）、例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン（アミート（花王社製、以下同じ）105、アミート320）、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（エマノンCH-25、エマノンCH-40、エマノンCH-60(K)、エマノンCH-80）、例えば、アルキルアルカノールアミド（アミノン（花王社製、以下同じ）PK-02S、アミノンL-02）などが挙げられる。

40

【 0 0 2 3 】

また、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビト-

50

ル脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルとして、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（レオドールTW-L120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（レオドールTW-L106）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート（レオドールTW-P120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（レオドールTW-S120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（レオドールTW-S106）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート（レオドールTW-S320）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（レオドールTW-O120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（レオドールTW-O106）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート（レオドールTW-O320）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（レオドールスーパーTW-L120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（レオドールスーパーTW-S120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（レオドールスーパーTW-O120）、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（エマゾールO-105R）、例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット（レオドール430、レオドール440、レオドール460）、例えば、グリセロールモノステアレート（レオドールMS-50）、例えば、グリセロールモノステアレート（レオドールMS-60）、例えば、グリセロールモノオレート（レオドールMO-60）、例えば、自己乳化型グリセロールモノステアレート（レオドールMS-165）、例えば、グリセロールモノオレート（エマゾールMO-50）、例えば、分子蒸留モノグリセライドステアリン系（エキセル（花王社製、以下同じ）T-95）、例えば、分子蒸留モノグリセライド植物性ステアリン系（エキセルVS-95）、例えば、分子蒸留モノグリセライド植物性オレイン系（エキセルO-95R）、例えば、中純度モノグリセライドステアリン系（エキセル150）、例えば、中純度モノグリセライドステアリン・オレイン系（エキセル200）、例えば、中純度モノグリセライドオレイン系（エキセル300）、例えば、中純度モノグリセライドステアリン系（エキセル84）、例えば、中純度モノグリセライドオレイン・ステアリン系（エキセル122）、例えば、中純度モノグリセライド自己乳化型ステアリン系（エキセルP-40S）、例えば、中純度モノグリセライドオレイン・ステアリン系（エキセルP-40）などが挙げられる。

【0024】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸金属塩、ポリカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホコハク酸エステル金属塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、リグニンスルホン酸金属塩などが挙げられる。また、これらの金属塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などが挙げられる。

【0025】

また、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-t-ブチルフェノール]などのフェノール系酸化防止剤、例えば、アルキルジフェニルアミン、N,N'-ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0026】

これら、界面活性剤および酸化防止剤は、例えば、液剤の場合には、液剤100重量部に対して0.1~5重量部添加される。

また、光安定剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのヒンダードアミン系光安定剤などが挙げられる。

【0027】

このような光安定剤は、例えば、液剤の場合には、液剤100重量部に対して0.1~10重量部添加される。

このようにして得られる本発明の微生物防除剤は、優れた、抗菌、防かび、防腐、防藻作用など、細菌、かび、酵母、藻などに対する防除剤として、ビス四級アンモニウム塩化

10

20

30

40

50

合物と併用有効成分との相乗効果を発現することができる。

【0028】

そのため、例えば、製紙パルプ工場、冷却水循環工程などの種々の産業用水や、切削油などの金属加工用油剤、カゼイン、澱粉糊、にかわ、塗工紙、紙用塗工液、表面サイズ剤、塗料、接着剤、合成ゴムラテックス、インキ、ポリビニルアルコールフィルム、塩化ビニルフィルム、樹脂製品、セメント混和剤、シーリング剤、目地剤などの各種工業製品などの有害微生物の防除の用途において有効に用いることができる。

【0029】

より具体的には、例えば、製紙パルプ工場などのスライムコントロール剤、金属加工用油剤の防腐剤、塗料の防腐防かび剤、樹脂エマルジョンの防腐防かび剤、セメント混和剤の防腐剤、インキの防腐防かび剤、湿し水の防腐防かび剤、セメント減水剤の防腐防かび剤、植物の延命剤、木材保存剤などの工業用の有害微生物防除剤として好適に用いられる。

10

【0030】

なお、本発明の微生物防除剤は、その適用対象に応じて添加量を適宜決定すればよいが、例えば、1～8000mg（全有効成分）/kg（製品）、好ましくは、5～5000mg（全有効成分）/kg（製品）の濃度として用いることができる。

また、本発明の微生物防除剤は、pHが、3～13、好ましくは、4～12の適用対象に用いることができ、さらには、例えば、 SO_2^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 HSO_2^- 、 HSO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、好ましくは、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ などの還元剤の存在下においても、その効力を有効に発現することができる。なお、この場合の還元剤の濃度は、例えば、製品中1～10000ppmであることが好ましい。

20

【0031】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

なお、以下の実施例に用いる有効成分の略号を下記に示す。

HMDP-Br：N，N'-ヘキサメチレンビス（4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムプロマイド）

HMDP-Ac：N，N'-ヘキサメチレンビス（4-カルバモイル-1-デシルピリジニウムアセテート）

30

MIT：2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン

MITS：2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン6重量%と、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン20重量%との混合物

OIT：2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン

BIT：1，2-ベンツイソチアゾリン-3-オン

DBNE：2，2-ジブromo-2-ニトロ-1-エタノール

BNPD：2-ブromo-2-ニトロプロパン-1，3-ジオール

IPBC：3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメート

A3：N-ジクロロフルオロメチルチオフタルイミド

A4s：N-ジメチルアミノスルホニル-N-フェニル-ジクロロフルオロメタンスルファミド

40

ZPT：ジnkピリチオン

DCMU：3-(3，4-ジクロロフェニル)-1，1-ジメチルウレア

Irg1071：2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン

IB：ポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩

CH：1，6-ジ-(4'-クロロフェニルジグアニド)-ヘキサン塩酸塩

テブコナゾール：-[2-(4-クロロフェニル)エチル]--(1，1-ジメチルエチル)-1H-1，2，4-トリアゾール-1-エタノール

MBC：メチル 2-ベンズイミダゾールカルバメート

50

T e C S : 3 , 3 , 4 , 4 - テトラクロロテトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシド
 D C D T : 4 , 5 - ジクロロ - 1 , 2 - ジチオール - 3 - オン、
 プロピコナゾール : 1 - [[2 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 - n - プロピル - 1
 , 3 - ジオキソラン - 2 - イル] メチル] - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール

(1) 製剤例

製剤 1 (5 重量 % D B N E 溶液)

ジブニロール A - 7 5 (D B N E : 7 5 重量 %、ケイアイ化成社製) 6 . 6 7 g をメチルカルビトール (ジエチレングリコールモノメチルエーテル、以下同様) 9 3 . 3 3 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 3 (5 重量 % M I T s 溶液)

ケーソン L X S F 2 5 (M I T s : 2 6 重量 %、ロームアンドハース社製) 1 9 . 2 3 g をメチルカルビトール 8 0 . 7 7 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 4 (5 重量 % B I T 溶液)

プロクセルプレースト D (B I T : 8 0 重量 %、アビシア社製) 6 . 2 5 g をメチルカルビトール 9 3 . 7 5 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 5 (5 重量 % M I T 溶液)

コーデック 5 0 C (M I T : 5 0 重量 %、ロームアンドハース社製) 1 0 g をメチルカルビトール 9 0 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 6 (5 重量 % H M D P - B r 溶液)

ダイマー 3 8 (H M D P - B r : 9 9 重量 %、イヌイ社製) 5 . 0 5 g をプロピレングリコール 9 4 . 9 5 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 7 (5 重量 % A 3 溶液)

プリベントール A 3 (A 3 : 9 8 重量 %、バイエル社製) 5 . 1 g をメチルカルビトール 9 4 . 9 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 8 (5 重量 % A 4 s 溶液)

プリベントール A 4 s (A 4 s : 9 8 重量 %、バイエル社製) 5 . 1 g をメチルカルビトール 9 4 . 9 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 9 (5 重量 % Z P T 溶液)

Z P T (Z P T : 9 8 重量 %、吉富ファインケミカル社製) 5 . 1 g を N - メチルピロリドン 9 4 . 9 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 1 0 (5 重量 % D C M U 溶液)

プリベントール A 6 (D C M U : 9 8 重量 %、バイエル社製) 5 . 1 g をメチルカルビトール 9 4 . 9 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 1 1 (5 重量 % I r g 1 0 7 1 溶液)

イルガロール 1 0 7 1 (I r g 1 0 7 1 : 9 8 重量 %、チバスペシャルティケミカル社製) 5 . 1 g をメチルカルビトール 9 4 . 9 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 1 2 (5 重量 % I B 溶液)

プロクセル I B (I B : 2 0 重量 %、アビシア社製) 2 5 g を水 7 5 g に加え、室温で攪拌して溶解することにより、1 0 0 g の製剤を得た。

製剤 1 5 (2 . 5 重量 % H M D P - B r + 2 . 5 重量 % A 3 溶液)

5 0 g の製剤 6 と、5 0 g の製剤 7 とを混合して製剤を得た。

製剤 1 6 (2 . 5 重量 % H M D P - B r + 2 . 5 重量 % A 4 s 溶液)

5 0 g の製剤 6 と、5 0 g の製剤 8 とを混合して製剤を得た。

製剤 1 7 (1 重量 % H M D P - B r + 4 重量 % D C M U 溶液)

2 0 g の製剤 6 と、8 0 g の製剤 1 0 とを混合して製剤を得た。

製剤 1 8 (1 . 5 重量 % H M D P - B r + 3 . 5 重量 % I r g 1 0 7 1 溶液)

10

20

30

40

50

30 gの製剤6と、70 gの製剤11とを混合して製剤を得た。

製剤20 (5重量%IPBC溶液)

トロイサンポリフェーズP-100 (IPBC: 98重量%、トロイケミカル社製) 5.1 gをメチルカルビトール94.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤21 (5重量%OIT溶液)

ゾーネン0/100 (OIT: 98重量%、ケミクレア社製) 5.1 gをメチルカルビトール94.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤22 (5重量%MBC溶液)

MBC (MBC: 98重量%、吉富ファインケミカル社製) 5.1 gと、濃塩酸0.5 gとを、メチルカルビトール94.4 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

10

製剤23 (5重量%テブコナゾール溶液)

テブコナゾール (テブコナゾール: 98重量%、バイエル社製) 5.1 gをメチルカルビトール94.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤24 (2重量%HMDP-Br + 3重量%IPBC溶液)

40 gの製剤6と、60 gの製剤20とを混合して製剤を得た。

製剤25 (2重量%HMDP-Br + 3重量%OIT溶液)

40 gの製剤6と、60 gの製剤21とを混合して製剤を得た。

20

製剤26 (1.5重量%HMDP-Br + 3.5重量%MBC溶液)

30 gの製剤6と、70 gの製剤22とを混合して製剤を得た。

製剤27 (1.5重量%HMDP-Br + 3.5重量%テブコナゾール溶液)

30 gの製剤6と、70 gの製剤23とを混合して製剤を得た。

製剤28 (2.5重量%HMDP-Br + 2.5重量%TeCS溶液)

50 gの製剤6と、スラカーブ (TeCS: 20重量%、武田薬品工業社製) 12.5 gとを、プロピレングリコール37.5 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤33 (10重量%HMDP-Ac溶液)

ダイマー38A (HMDP-Ac: 99重量%、イヌイ社製) 10.1 gをプロピレングリコール89.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

30

製剤34 (5重量%HMDP-Ac + 5重量%IB溶液)

50 gの製剤33と、プロクセルIB (IB: 20重量%、アビシア社製) 25 gを水25 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤35 (5重量%HMDP-Ac + 5重量%CH溶液)

50 gの製剤33と、塩酸クロロヘキシジン (CH: 99重量%、相互薬工社製) 5.1 gをメチルカルビトール44.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤36 (10重量%IB溶液)

40

プロクセルIB (IB: 20重量%、アビシア社製) 50 gを水50 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

製剤37 (10重量%CH溶液)

塩酸クロロヘキシジン (CH: 99重量%、相互薬工社製) 10.1 gを、メチルカルビトール89.9 gに加え、室温で攪拌して溶解することにより、100 gの製剤を得た。

(2) 抗菌試験

グルコース-ブイヨン液体培地に、製剤6を必須成分 (A成分)、製剤1および3~5をそれと組み合わせる併用成分 (B成分) として、2元希釈法による有効成分濃度として所定の濃度となるように添加した。さらに、前培養した菌体、すなわち、セラチア・マル

50

セッセンス (*Serratia marcescens*: IFO 3735)、大腸菌 (IFO 3044)、シュードモナス・エルギノーサ (*Pseudomonas aeruginosa*: IFO 3080) を、 10^3 cfu/mL となるように調製して、この液体培地に添加した。その後、37、24時間静置培養後に、濁度計 (OD 630 nm) による増殖の有無で、2元最小発育阻止濃度 (TDMIC) を求め、相乗指標の FIC index (Fractional concentration index) を求めた。その結果を表1に示す。

【0032】

なお、FIC index は、下記式より求めた。

$$FIC\ index = a / a_0 + b / b_0$$

a_0 : A成分の単独MIC、 b_0 : B成分の単独MIC

a : A成分 + B成分の併用時のA成分のMIC

b : A成分 + B成分の併用時のB成分のMIC

そして、算出された FIC index は、下記の作用を示す。

【0033】

FIC index > 1 拮抗作用

FIC index = 1 相加作用

FIC index < 1 相乗作用

【0034】

【表1】

配合	単独最小発育阻止濃度 (MIC)		2元最小発育阻止濃度 (TDMIC)		FIC index
製剤1+製剤6	DBNE 21ppm	HMDP-Br 0.3ppm	DBNE 3ppm	HMDP-Br 0.2ppm	0.810
製剤3+製剤6	MITs 0.125ppm	HMDP-Br 0.9ppm	MITs 0.075ppm	HMDP-Br 0.3ppm	0.933
製剤4+製剤6	BIT 7ppm	HMDP-Br 1.1ppm	BIT 1ppm	HMDP-Br 0.9ppm	0.961
製剤5+製剤6	MIT 5.25ppm	HMDP-Br 1.1ppm	MIT 0.75ppm	HMDP-Br 0.8ppm	0.870

【0035】

(2) 防藻試験

製剤6、10~12、17~18について、アレン寒天培地を用いた倍数希釈法で、表2に示す藻を用い、23、光照射下、2週間培養し、最小発育阻止濃度 (MIC: μ g/mL) を求めた。その結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

製剤No.		製剤6	製剤10	製剤11	製剤12	製剤17	製剤18
有効成分		HMDP	DCMU	Irg1071	IB	HMDP-Br DCMU	HMDP-Br Irg1071
藻	クロレババルガリス (NIES-227)	62.5	62.5	125	125	31.2	31.2
	ウロスリックスパリアビリス (NIES-329)	31.2	62.5	125	62.5	15.6	31.2
	オシラトリアネグレクタ (NIES-38)	81.2	62.5	125	62.5	15.6	31.2

【0037】

(3) ハロー試験

ブイオン (GB培地) 寒天培地に、前培養した培養液 (OD 660 nm: 0.2に調整されたスタフィロコッカスアウレウス (IFO 3061)) を、その寒天培地に対して1重量%となる濃度で混合した。

各製剤6、4、7～9、21、15～16、25のアセトン溶液（有効成分濃度100 ppm、500 ppm）を調製し、このアセトン溶液に、ろ紙を2時間浸漬し、その後、ろ紙を24時間風乾した。

【0038】

寒天培地をシャーレに移し、そのシャーレ寒天培地の中央に、上記の調製がなされたる紙（3cm、円形）を載置し、32、2日静置培養して、阻止円（mm）を測定した。その結果を表3に示す。なお、表3には、各製剤が添加されていない無添加の結果も、コントロールとして併せて示す。

【0039】

【表3】

製剤No.	有効成分	アセトン溶液中の有効成分濃度 (ppm)	阻止円 (mm)
製剤6	HMDP-Br	100	1.0
		500	1.5
製剤4	BIT	100	3.5
		500	8.0
製剤7	A3	100	2.5
		500	6.0
製剤8	A4s	100	2.0
		500	5.0
製剤9	ZPT	100	5.0
		500	8.5
製剤21	OIT	100	1.0
		500	7.0
製剤15	HMDP-Br A3	100	3.0
		500	6.5
製剤16	HMDP-Br A4s	100	2.5
		500	5.5
製剤25	HMDP-Br OIT	100	2.0
		500	7.5
コントロール		0	0

【0040】

(4) 防かび試験

1) 表4に示す組成の塗料に、製剤6、20、22～24、26および27を、添加量が1重量%となる濃度でそれぞれ添加した。

2) No. 2ろ紙（3cm×3cm）の両面に、得られた各塗料をそれぞれ一定量塗布し、室温で24時間乾燥して塗膜を形成し、試験片を調製した。

3) オートクレーブで滅菌したグルコース寒天培地を直径9cmのペトリ皿に注いで凝固させた寒天平板の中央に、試験片を添付した。

4) アスペルギルスニガー（IFO 6341）、クラドスポリウムクラドスポリオイデス（IFO 6348）、ペニシリウムシトナリム（IFO 6352）、オーレオパッシリウムブルランス（IFO 6353）、グリオクラディウムビレンス（IFO 6355）の5種混合菌液を、試験片上に噴霧し、その後、4週間、28で静置培養した後、下記の基準により判定した。その結果を表5に示す。

【0041】

【表4】

10

20

30

40

塗料組成(重量部)		
ミルベース	水	3.4
	エチレングリコール	1.7
	分散剤	0.9
	湿潤剤	0.1
	消泡剤	0.4
	チタン白	22.5
レットダウン	エマルション	43.9
	造膜助剤	2.4
	消泡剤	0.4
	増粘剤	10.0
	水	14.3

10

20

【0042】

(ミルベース)

分散剤：ポリカルボン酸ナトリウム塩（商品名：オロタン850、ローム・アンド・ハース社製）

湿潤剤：アルキルエーテルサルフェート（商品名：トライトンCF-10、ユニオン・カーバイド社製）

消泡剤：鉱物油とポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤の混合物（商品名：ノブコ8043-L、サンノブコ社製）

チタン白：ルチル型酸化チタン（商品名：TITANIX JR-900、テイカ社製）
(レットダウン)

30

エマルション：アクリル・スチレン系エマルション（商品名：ウルトラゾールC-62、ガンツ化成社製、防腐剤無添加品）

造膜助剤：2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート（商品名：CS-12、チッソ社製）

消泡剤：鉱物油とポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤の混合物（商品名：ノブコ8034-L、サンノブコ社製）

増粘剤：ヒドロキシエチルセルロース（商品名：SP-600、ダイセル社製）の2重量%水溶液

【0043】

【表5】

40

製剤No.	製剤6	製剤20	製剤22	製剤23	製剤24	製剤26	製剤27
有効成分	HMDP-Br	IPBC	MBC	テブコナゾール	HMDP-Br IPBC	HMDP-Br MBC	HMDP-Br テブコナゾール
判定	++	+	+++	+++	-	+	+

【0044】

表5の判定は、次の基準による。

-：試料または試験片の接種した部分に菌系の発育が認められない。

+：試料または試験片の接種した部分において、菌系の発育が1/3未満の面積で認め

50

られる。

++：試料または試験片の接種した部分において、菌糸の発育が1/3以上2/3未満の面積で認められる。

【0045】

+++：試料または試験片の接種した部分において、菌糸の発育が2/3以上の面積で認められる。

(5) 最小殺菌濃度

試験前培養した大腸菌(K12W3110)を、滅菌水で0.001(OD660nm)となるように調整して、菌液を得た。製剤33~37において調製した各微生物防除剤を、種々の濃度の水溶液となるように調製し、各水溶液0.5mLと、菌液0.5mLとを混合し、30のウォータバスシェーカーで1分間接触後、NB(ニュートリエントプラス)培地中に接種した。各培地を、37、24時間静置培養後、増殖の有無を肉眼で判定し、最小殺菌濃度(MBC)を求めた。その結果を表6に示す。

【0046】

【表6】

製剤No.	製剤33	製剤34	製剤35	製剤36	製剤37
有効成分	HMDP-Ac	HMDP-Ac IB	HMDP-Ac CH	IB	CH
MBC($\mu\text{g}/\text{ml}$)	323	156	156	323	323

【0047】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の微生物防除剤は、優れた、抗菌、防かび、防腐、防藻作用など、細菌、かび、酵母、藻などに対する防除剤として、ビス四級アンモニウム塩化合物と併用有効成分との相乗効果を発現することができる。そのため、例えば、製紙パルプ工場、冷却水循環工程などの種々の産業用水や、切削油などの金属加工用油剤、カゼイン、澱粉糊、にかわ、塗工紙、紙用塗工液、表面サイズ剤、塗料、接着剤、合成ゴムラテックス、インキ、ポリビニルアルコールフィルム、塩化ビニルフィルム、樹脂製品、セメント混和剤、シーリング剤、目地剤などの各種工業製品などの有害微生物の防除の用途において有効に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

A 0 1 N 43/26 (2006.01)
 A 0 1 N 43/38 (2006.01)
 A 0 1 N 55/02 (2006.01)
 A 0 1 N 43/653 (2006.01)
 A 0 1 N 43/68 (2006.01)
 A 0 1 N 43/80 (2006.01)
 A 0 1 N 47/12 (2006.01)
 A 0 1 N 47/30 (2006.01)
 A 0 1 N 47/44 (2006.01)
 A 0 1 P 3/00 (2006.01)
 C 0 2 F 1/50 (2006.01)

F I

A 0 1 N 43/26
 A 0 1 N 43/38
 A 0 1 N 43/40 1 0 1 L
 A 0 1 N 55/02 B
 A 0 1 N 43/653 G
 A 0 1 N 43/653 C
 A 0 1 N 43/68
 A 0 1 N 43/80 1 0 2
 A 0 1 N 47/12 Z
 A 0 1 N 47/12 1 0 1
 A 0 1 N 47/30 Z
 A 0 1 N 47/44
 A 0 1 P 3/00
 C 0 2 F 1/50 5 1 0 A
 C 0 2 F 1/50 5 1 0 D
 C 0 2 F 1/50 5 2 0 K
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 C
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 D
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 H
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 J
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 L
 C 0 2 F 1/50 Z A B

(72)発明者 松久 茂嘉

東京都中央区日本橋2丁目12番10号 武田薬品工業株式会社 生活環境カンパニー内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平11-124307(JP,A)
 特開平10-182318(JP,A)
 特開平11-293153(JP,A)
 特開2000-159607(JP,A)
 特開2001-247414(JP,A)
 特開2001-233703(JP,A)
 特開2003-081713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 43/26
 A01N 43/38
 A01N 43/40
 A01N 43/653
 A01N 43/68
 A01N 43/80
 A01N 37/32
 A01N 41/06
 A01N 47/12
 A01N 47/30

A01N 47/44
A01N 55/02
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)