

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4545934号
(P4545934)

(45) 発行日 平成22年9月15日 (2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日 (2010.7.9)

(51) Int. Cl.

F I

AO 1 N 47/18	(2006.01)	AO 1 N 47/18	1 O 1 C
AO 1 N 25/00	(2006.01)	AO 1 N 25/00	1 O 1
AO 1 N 25/02	(2006.01)	AO 1 N 25/02	
AO 1 N 25/04	(2006.01)	AO 1 N 25/04	
AO 1 N 43/76	(2006.01)	AO 1 N 43/76	

請求項の数 13 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-568329 (P2000-568329)
(86) (22) 出願日	平成11年9月3日 (1999.9.3)
(65) 公表番号	特表2002-524400 (P2002-524400A)
(43) 公表日	平成14年8月6日 (2002.8.6)
(86) 国際出願番号	PCT/IB1999/001505
(87) 国際公開番号	W02000/013511
(87) 国際公開日	平成12年3月16日 (2000.3.16)
審査請求日	平成18年7月7日 (2006.7.7)
(31) 優先権主張番号	198 42 116.8
(32) 優先日	平成10年9月7日 (1998.9.7)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	399035504
	エール・リキード・サンテ (アンテルナス イオナル)
	フランス国、75007 パリ、カイ・ド ルセイ 75
(74) 代理人	100058479
	弁理士 鈴江 武彦
(74) 代理人	100084618
	弁理士 村松 貞男
(74) 代理人	100092196
	弁理士 橋本 良郎
(74) 代理人	100095441
	弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレンビス-オキサゾリジン誘導体の使用及びそれらにより得られる組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メチレンビスオキサゾリジン誘導体及び 1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸誘導体を含有することを特徴とする安定な殺菌剤組成物。

【請求項 2】

前記組成物が、1 2 までの pH を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記メチレンビスオキサゾリジン誘導体が、3 , 3 ' - メチレンビス (5 - メチルオキサゾリジン) であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記カルバミン酸誘導体が、1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸メチル又はその塩、及び 1 - (ブチルカルバモイル) ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸メチルから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記組成物が、さらに殺菌剤として活性な化合物、添加剤及び / 又は助剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記組成物が、水性相及び / 又は有機相を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

10

20

前記カルバミン酸誘導体の含有量が、1質量%を超えることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の組成物。

【請求項8】

前記メチレンビスオキサゾリジン誘導体の含有量が、99質量%以下であることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の組成物。

【請求項9】

前記組成物が、請求項1に記載の成分のみを含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

作物保護用生成物、種処理用組成物、コンテナ防腐剤、切削液添加剤、燃料添加剤、低発泡性消毒剤、植物の刈り込み傷寄生虫制御用組成物、植物の刈り込み傷処理用組成物、外部用途用フィルム防腐剤及び内部用途用フィルム防腐剤、真菌による集落形成が非常に起こり得る場所に使用するための消毒剤、及び木材保護用組成物における請求項1～9の何れか1項に記載の組成物の使用。

【請求項11】

液体調製物において1H-ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸誘導体の溶解性を増加させるためのメチレンビスオキサゾリジン誘導体の使用。

【請求項12】

選択されるメチレンビスオキサゾリジン誘導体が、3,3'-メチレンビス(5-メチルオキサゾリジン)であることを特徴とする請求項11に記載の使用。

【請求項13】

前記カルバミン酸誘導体が、1H-ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸メチル又はその塩、及び1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸メチルから選択されることを特徴とする請求項11又は12に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、工業製品に使用するための液体調製物又は防腐剤における1H-ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸誘導体の溶解性を増加させるためのメチレンビスオキサゾリジン誘導体の使用に関する。

【0002】

1H-ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸メチル(カルベンダジム)は、殺真菌剤として当該技術分野において知られている。該活性化合物は、殺菌作用は有さず、水及びたいの有機溶媒に実質的に不溶である。従って、塩の形成(例えば、HCl、H₂SO₄、マロンAS3(MalonAS3)(ベンゼンスルホン酸の4-C₁₀₋₁₃-sec-アルキル誘導体を用いて)によってのみ、例えば液体濃縮物において使用可能な程度まで、調製物におけるカルベンダジムの溶解性を改良することができる。カルベンダジムの塩の例は、FR 2 405 018及びUS 4,046,906に記載されている。しかしながらその場合には、塩を形成させるのに、相当な反応費用が必要となる。従って、例えばカルベンダスルフ(carbendasulf)(カルベンダジムとモノ-C₁₀₋₁₄-アルキルベンゼンスルホン酸の塩)を製造するためには、プロピレングリコール中でカルベンダジムとMalonAS3を4時間加熱する必要がある。さらに、この反応では副生成物が形成され、その結果活性を失う。上述の液体調製物におけるカルベンダジムの濃度は4質量%未満であり、しばらくたつと頻繁に沈殿がおこる。カルベンダジム及びカルベンダスルフは、実質的に水系に不溶である。

【0003】

市販の製品パルメトールDF19フォルテ(Parmetol DF19 Forte)(カルベンダジム(殺真菌剤)とジウロン(1,1-ジメチル-3-(3,4-ジクロロフェニル)ウレア)(殺藻剤)を基にした水性分散体)のようなカルベンダジムを基にした水性分散体が知られている。しかしながら、そのような調製物は水に不溶である。また、限られた含有量のカルベンダスルフ(例えば市販の製品パルメトールDF18)を有

10

20

30

40

50

する安定なカルベンダスルフ含有濃縮物が当該技術分野で知られている。しかしながら、それらは低温に対して安定性が不十分で、水中にて透明な溶液は全く形成されない。

【 0 0 0 4 】

これまで、殺真菌剤として活性な化合物としてカルベンダジム又はカルベンダスルフを含有する水性調製物の調製は実現することができないか、又は経済的ではないと考えられきた。

【 0 0 0 5 】

3, 3' - メチレンビス - (5 - メチルオキサゾリジン) (商品名 : M a r 7 1) のようなメチレンビスオキサゾリジン誘導体は、水溶性殺菌剤として用いられる ; しかしながら、実際にはそれらはしばしば低殺真菌活性を有するのみである。

10

【 0 0 0 6 】

例えば M a r 7 1 及び殺真菌剤 K a t h o n 8 9 3 (1, 2 - プロピレングリコール中の N - オクチルイソチアゾロンの調製物) の液体調製物が知られている。しかしながら、これらの製品はアルカリに対して十分に安定でなく、特に、殺真菌剤は、約 9 . 5 を超える pH で分解し、さらに求核剤によって分解を受ける。

【 0 0 0 7 】

従って、本発明の目的は、液体調製物において 1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸誘導体の溶解性を増加させ、優れた殺真菌活性又は殺藻活性に加えて、十分な殺菌活性、適切な場合には、殺ウイルス活性を有する組成物を提供することである。潤滑剤 (濃縮物及び乳剤) を冷却する際に可能な応用であるという観点で、塗料、下塗り及びシール材料 (seal materials) のような殺真菌性、殺藻性、殺菌性及び / 若しくは殺ウイルス性の製品の仕上げ又はコーティングにおいて、用いられる基質はアルカリに対して十分に安定性を有するべきである。

20

【 0 0 0 8 】

この目的は、メチレンビスオキサゾリジン誘導体を用いて、液体調製物において 1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸誘導体の溶解性を増加させることで達成される。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明はまた、メチレンビスオキサゾリジン及び 1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸誘導体を含有することを特徴とする安定な殺菌剤組成物を提供する。ここで殺菌剤組成物 (microbicidal composition) は、殺藻剤組成物、殺菌剤組成物 (bactericidal)、殺真菌剤組成物及び / 又は殺ウイルス剤組成物を意味すると理解され得る。

30

【 0 0 1 0 】

さらに本発明は、かかる組成物の使用について提供する。

好ましい態様は、従属請求項の対象である。

驚くべきことに、メチレンビスオキサゾリジン誘導体の存在下において、1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルカルバミン酸誘導体 (カルベンダジム) の均一な透明の溶液が調製され得ることを見出した。

【 0 0 1 1 】

さらに、メチレンビスオキサゾリジン誘導体、及び適切な場合には他の活性化合物、添加剤及び / 又は助剤を用いることにより、カルベンダジムの含有量が 1 0 質量 % を超え得る均一な透明の濃縮物を得ることが可能であることを見出した。

40

【 0 0 1 2 】

これら濃縮物を用いて、水で希釈することで、同様に透明で均一なすぐに使用可能な溶液を調製することができる。優れた殺菌作用に加えて、これらすぐに使用可能な希釈物は、すばらしい殺真菌活性及び殺藻活性及び / 又は殺ウイルス活性を有する。

【 0 0 1 3 】

好都合なことに、得られる調製物のホルムアルデヒドの匂い及び放出が同時に、特にカルベンダジムが高含有量の際には、強力に減少される。

【 0 0 1 4 】

50

さらに該調製物は、かなりアルカリ及び低温に対して優れた安定性を有する。さらにそれらは十分高い緩衝能力を有し、アルカリ媒質中で保たれる。

【 0 0 1 5 】

本発明に従ったこれら調製物からのホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド蓄積化合物の放出は、単一の成分に基づいた調製物（例えば、Mar 71）の放出よりも相当低い。さらに、カルベンダジムとともにメチレンビスオキサゾリジンを本発明に従って使用すると、相乗作用を引き起こす。

【 0 0 1 6 】

本発明に従った組成物は、一般に12までのpH、好ましくは11までのpH、さらに好ましくは10までのpHを有する。

本発明に従った組成物を調製するために、3,3'-メチレンビス(5-メチルオキサゾリジン)（商品名Mar 71）を用いるのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

好ましいカルバミン酸誘導体は、1H-ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸メチル又はその塩（例えば、一塩酸塩、一臭化水素酸塩若しくはMalon AS 3酸の塩）、及び1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イルカルバミン酸メチルから選択される。

【 0 0 1 8 】

組成物は、さらに活性化合物、具体的にはN-ホルマール及び/若しくはO-ホルマール、添加剤、及び/又は助剤を含有してもよい。例えば、下記の物質を添加することが可能である：

・ N-ホルマール（例えば、Grotan BK、アルファ、アルファ'、アルファ"-トリメチル-1,3,5-トリアジン-1,3,5-(2H,4H,6H)-トリエタノール、4,4-ジメチルオキサゾリジン、ジメチロールウレア、5-エチル-3,7-ジオキサ-1-アザビシクロ[3.3.0]オクタン、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール、メチレンビステトラヒドロ-1,3-ビスオキサジン、N-メチロールクロロアセトアミド、ビス(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン、ジアゾリジニルウレア、Na-ヒドロキシメチルグリシナート、3,4,4-トリメチルオキサゾリジン）、O-ホルマール（例えば、プロピレングリコールヘミホルマール、プロピレングリコールビスヘミホルマール、エチレングリコールビスヘミホルマール、ベンジルアルコールヘミホルマール、ブチルジグリコールヘミホルマール）、複素環式化合物（例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オン、2-メチルイソチアゾリン-3-オン、N-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2-メルカプトピリジン N-オキシド又はその塩（ナトリウム若しくは亜鉛の塩）、ピリオンジスルフィド(pyrion disulphide)、チアベンザゾール、N-シクロヘキシルベンゾ(b)チオフェン-2-カルボキシアミド 1,1-ジオキシド）、ハロゲン化有機化合物（例えば、3-ヨードプロピニルブチルカルバメート、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、ジブロモジシアノブタン）のようなさらなる殺菌剤として活性な化合物；

・ N-シクロヘキシル-N-ニトロソヒドロキシルアミン又はその塩（例えば、Na、K若しくはAlの塩）のような他の活性な化合物；

・ ジウロン(1,1-ジメチル-3-(3,4-ジクロロフェニル)ウレア)、Irgarol 1051(2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン)、テルブトリン(2-メルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-エチルアミノ-s-トリアジン)のような殺藻剤；

・ 殺虫薬、ダニ駆除剤、殺線虫剤；

・ pH調節又はpH調整用物質（例えば、アミン又はアルカノールアミン、特に第一級アミン及び第三級アミン又はアルカノールアミン、酸、カルボン酸、塩、緩衝液）；

・ 匂いマスキング物質、匂い調節剤、芳香剤；

・ 着色剤；

10

20

30

40

50

- ・腐食作用に対する保護用添加剤；
- ・安定剤；
- ・水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル等のような溶媒（例えば、エタノール、プロパノール、1,2-プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1-メトキシプロパン-2-オール、ブチルジグリコール、フェノキシエタノール、フェノキシプロパノール）。

【0019】

本発明に従った組成物は、水性相及び／又は有機相を含有することができる。それらは、液体、粘性液体又はペーストの形態で存在し得る。それらは、濃縮物又はすぐに使用可能な溶液の形態で存在し得る。

10

【0020】

カルバミン酸誘導体の含有量は、一般に1質量％を超え、好ましくは5質量％を超え、さらに好ましくは10質量％を超える。

メチレンビスオキサゾリジン誘導体の含有量は、一般に99質量％以下、好ましくは95質量％以下、さらに好ましくは90質量％以下である。

また本発明に従った組成物は、他の物質を添加することなく、カルバミン酸誘導体及びメチレンビスオキサゾリジン誘導体のみを含有していてもよい。

【0021】

本発明に従った組成物は、当該技術分野において既知の方法により一般に調製される。一般に、本発明に従った組成物を得るためには、濾過等の処理工程と合わせて、室温にて又は加熱しながら（例えば、100℃まで）単に成分を混合すれば十分である。

20

【0022】

本発明に従って得られる調製物は、液体殺菌製品及び水溶性殺菌製品のような工業製品に好都合に組み込まれることが可能であり、作物保護又は種処理（植物衛生）に用いられ得る。さらにそれらは、殺菌活性を有する工業用防腐剤、コンテナ防腐剤、切削液添加剤、燃料添加剤及びその他の工業用防腐剤に組み込まれ得る。またそれらは、消毒剤、特に殺菌活性を有する低発泡性（low-foam）消毒剤に用いることができる。またそれらは、植物の刈り込み傷寄生虫制御用組成物、植物の刈り込み傷処理用組成物、真菌による集落形成が非常に起こり得る場所に使用するための消毒剤、外部用途用フィルム防腐剤及び特に内部用途用フィルム防腐剤及び木材保護用組成物に用いることができる。

30

【0023】

例えば上述のように、本発明に従った組成物の工業製品への組み込みは、すでに完成した組成物を添加することにより行われ得る。あるいは、本発明に従った組成物の成分を別々に、同時にあるいは異なる時間に工業製品に組み込むことにより添加が行われ得る。

【0024】

ここで用いる濃度は、工業製品の質量に対して、一般に0.01質量％よりも大きく、好ましくは0.05質量％よりも大きく、さらに好ましくは0.10質量％よりも大きい。

【0025】

例

例1：殺真菌剤又は殺菌剤及び特定のN-ホルマールを基にした調製物

40

【表1】

表1:試験材料及び試験方法

真菌－藻試験:	
試験材料	純粋なアクリレート住宅用塗料
試験方法	殺真菌剤仕上げ(SM 022) 殺藻剤仕上げ(SM 023)
試験微生物藻	クロレラ属フスカ (CF)
試験微生物真菌	アスペルギルス属ニガー (AN) ペニシリウム属フニコロスム (PF) アルテルナリア属アルテルナタ (AL)

10

試験物質:	
ブランク	防腐剤なしの住宅用塗料
DF 27	Parmetol DF 27*(基準物質として)
431/043	Mar 71 90質量%+カルベンダジム 10質量%
Mar 71	3, 3'-メチレンビス(5-メチルオキサゾリジン)
426/160	カルベンダジム9質量%分散液 (該分散液に対する活性化化合物の含有量)

*Parmetol DF 27=Irgarol 1051(2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン)、カルベンダジム及び亜鉛ピリチオン(zinc pyrithion)の水性分散物

20

【0026】

方法:

別個のパッチにて、試験濃度の活性化化合物/生成物を住宅用塗料に組み込み、既知の試験方法を用いて、殺真菌剤仕上げ及び/又は殺藻剤仕上げを測定した。組み込み及び試験は、以下に示すSM 022方法及びSM 023方法に従って行った。

【0027】

試験方法 SM - 022

真菌の攻撃に対する耐性測定

真菌の攻撃に対する住宅用コーティングの耐性を測定するために、この実験方法を用いた。該方法において、試験基質として標準化ペーパー上の住宅用コーティングを用い、試験真菌としてアスペルギルス属ニガー(ATCC 6275)及びペニシリウム属フニコロスム(funiculosum)(ATCC 36839)を用いた。実験は、デキストロース培地上にてペトリ皿の中で行った。

【0028】

サンプル調製:

別個のパッチで、仕上げ用材料50gを種々の濃度の試験用殺真菌剤と混合し、バスケットスターラーを用いて3~5分間均質化させた。

40

試験対象物の調製:

90×270mmの面積を有するペーパーキャリア材料(Schleicher & Schull No. 258 9 B/X 24078)を試験材料でコーティングした。湿った状態の層の厚さが250µmになるように、ナイフ塗布により塗料及び/又は下塗りサンプルをコーティングした。このナイフは、少なくとも6.5cm幅の開口部(opening)を有していた。下塗りの場合、実際には、層の厚さは粒子サイズに依存していた。次に、上述のコーティングしたキャリア材料(これ以降、試験体と称する)を5日間垂直にして乾燥させた。

【0029】

試験体の前処理:

50

流速 1 l / 分で 72 時間、 15 ± 5 の水道水を試験体に給水し、次に 2 日間乾燥させた。給水用容器の流れの方向の断面積は $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$ であった。

前処理した試験体から直径 5 cm のサンプル体を打ち抜き、少なくとも 10 kGy を用いて Co^{60} 源で殺菌した。

【0030】

試験プロトコル：

接種及びインキュベーション

ペトリ皿にて凝固したサブロウデキストロース寒天培地に芽胞懸濁液 0.2 ml (10^7 芽胞 / ml) を接種し、無菌のドリガルスキースパチュラ又はオフセット無菌ガラス棒を用いてプレートアウトした。

次に、一對のピンセットを用いて前処理したサンプル体を該培地の接種した表面上に平坦に配置させ、サンプル体の全表面が該培地の表面に確実に接触するようにした。次にこのサンプルを 30 ± 2 で 3 週間インキュベートした。他の試験微生物の場合、インキュベーション温度は最適に成長をするように変更する必要があった。

【0031】

評価：

1、2 及び 3 週間後に、真菌の成長に関してサンプル体を検査した。評価は、視覚的に、又はもしこれが外部からの感染を除外する必要がある場合には、拡大鏡を用いて行った。観察される外部の生物による集落形成の度合いが相当観察され、評価を妨害していた場合には、その実験は評価することができず、再度行った。サンプルの評価は、下記の評価段階を基準にして行った：

00 - 集落形成のない完全な平板*

0 - ゾーン形成 (サンプルの周囲に集落形成はない)*

(0) - サンプルに至るまでの真菌集落形成*

1 - サンプルの端のみ集落形成されている*

2 - サンプルは、端から内部に集落形成されている (25% 未満)

3 - サンプル表面は個々のコロニーによって集落形成されている (25% から 75%)

4 - サンプル表面は広範囲にわたり集落形成されている (75% 以上、しかし、全表面ではない)

5 - サンプル表面は、完全に集落形成されている (100%)

* 注釈：00、0、(0) 及び 1 と評価されるサンプルは、「真菌の成長に対して効果的に仕上げられている」と言うことができる。

【0032】

試験方法 SM - 023

藻による集落形成に対する耐性の測定

藻の集落形成に対する住宅用コーティングの耐性を測定するために、この実験方法を用いた。この方法において、試験基質として標準化ペーパー上の住宅用コーティングを用い、試験藻としてクロレラ属フスカ (fusca) を用いる。さらに実際に関連性のある他の藻種の純粋培養を使用することが可能である。

実験は、寒天培地上にてペトリ皿の中で行った。

【0033】

サンプル調製：

別個のバッチで、種々の濃度の試験する殺藻剤と仕上げ用材料 50 g を混合し、バスケットスターラーを用いて 3 ~ 5 分間均質化させた。

【0034】

試験対象物の調製：

90 × 270 mm の面積を有するペーパーキャリア材料 (Schleicher & Schull No. 258 9 B/X 24078) を試験材料でコーティングした。湿った状態の層の厚さが $250 \mu\text{m}$ になるように、ナイフ塗布により塗料及び / 又は下塗りサンプルをコーティングした。このナイフは、少なくとも 6.5 cm 幅の開口部を有していた。下塗りの場合、実際には、層の

10

20

30

40

50

厚さは粒子サイズに依存していた。次に、コーティングしたキャリア材料（これ以降、試験体と称する）を5日間垂直にして乾燥させた。

【0035】

試験体の前処理：

流速11/分で72時間、 15 ± 5 の水道水を試験体に給水し、次に2日間乾燥させた。給水用容器の流れの方向の断面積は $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$ であった。

前処理した試験体から直径5 cmの3つのサンプル体を打ち抜き、少なくとも10 kGyを用いて Co^{60} 源で殺菌した。

【0036】

試験プロトコル：

接種及びインキュベーション

無菌状態で、サンプルを藻培地上に配置させ、サンプルの中心を各藻懸濁液5 mlで接種した。

ドリガルスキースパチュラ又はオフセット無菌ガラス棒を用いて藻懸濁液の混合物を該表面に広げた。

22 ± 2 で成長段階の間に、ペトリ皿中のコーティングしたサンプルを約100ルクスの強度の光（通常の蛍光灯、タイプ D 67 昼光）を照射した。各々の場合において照射12時間及び暗闇保存12時間のサイクルで行った。

【0037】

評価：

2週間後に藻によるサンプルの集落形成を検査し、評価した。評価は視覚的に行った。サンプルの評価は、下記の評価段階を基準にして行った：

群1：

- ・試験体上に藻の生長はない
- ・抑制ゾーンの形成又は試験体の端に至るまでの該培地上の藻の成長

この群の塗料は、「藻による集落形成に対して効果的に仕上げられている」という表現で特徴付けることができる。

群2：

- ・目に見える。

【0038】

藻による試験体の集落形成

- = 成長はみられない
- + = 幾らか成長
- ++ = 穏やかに成長
- +++ = 強烈に成長

結果を下記表2及び3に示す。

【0039】

【表2】

10

20

30

表2:殺藻活性に関する表1の試験結果

殺藻仕上げ:浸出によるストレスなし				
試験物質:				
	使用濃度(%)	障害領域 (mmにて)	表面 集落形成	観察事項
ブランク		0	+++	なし
Parmetol DF 27	3.0%	> 18	-	変色なし
	2.0%	> 18	-	変色なし
	1.0%	> 18	-	変色なし
431/043	2.0%	> 18	-	変色なし
	1.0%	> 18	-	変色なし
	0.5%	> 18	-	変色なし
Mar 71	2.0%	> 18	-	変色なし*
	1.0%	> 18	-	変色なし
	0.5%	12	-	変色なし
426/160	2.22%	0	+++	変色なし
	1.11%	0	+++	変色なし
	0.55%	0	+++	変色なし
* =住宅用塗料の中に幾つかの塊が形成				

表2(続き):殺藻活性に関する表1の試験結果

殺藻仕上げ:72時間浸出によるストレス				
試験物質:				
	使用濃度(%)	障害領域 (mmにて)	表面 集落形成	観察事項
ブランク		0	+++	なし
Parmetol DF 27	3.0%	> 18	-	変色なし
	2.0%	> 18	-	変色なし
	1.0%	> 18	-	変色なし
431/043	2.0%	0	++	変色なし
	1.0%	0	++	変色なし
	0.5%	0	++	変色なし
Mar 71	2.0%	0	+++	変色なし
	1.0%	0	++	変色なし*
	0.5%	0	++	変色なし
426/160	2.22質量%	0	+++	集落形成なし
	1.11質量%	0	+++	集落形成なし
	0.55質量%	0	+++	集落形成なし
記号:	- 成長なし + 幾らか成長 ++ 穏やかに成長 +++ 強烈に成長			

【 0 0 4 0 】

【表 3 - 1】

表3:殺真菌活性に関する表1の試験結果

殺真菌仕上げ:		浸出によるストレスなし			
	使用濃度 (%w/w)	試験微生物			
		AN		PF	
時間(週)		1.	2.	1.	2.
ブランク		5	5	5	5
Parmetol DF 27	3.0%	0	0	0	0
	2.0%	0	0	0	0
	1.0%	0	(0)	0	0
431/043	2.0%	0	1	00	00
	1.0%	1	2	0	0
	0.5%	1	2	0	0
Mar 71	2.0%	5	5	3	4
	1.0%	5	5	5	5
	0.5%	5	5	5	5
426/160	2.22%	0	0	0	0
		(0)	(0)	0	0
		(0)	(0)	0	0

10

20

【 0 0 4 1 】

【 表 3 - 2 】

表3:(続き):殺真菌活性に関する表1の試験結果

殺真菌仕上げ:		72時間浸出によるストレス			
	使用濃度 (%w/w)	試験微生物			
		AN		PF	
時間(週)		1.	2.	1.	2.
ブランク		5	5	5	5
Parmetol DF 27	3.0%	(0)	(0)	0	0
	2.0%	(0)	(0)	0	0
	1.0%	1	1	0	0
431/043	2.0%	5	5	5	5
	1.0%	5	5	5	5
	0.5%	5	5	5	5
Mar 71	2.0%	5	5	5	5
	1.0%	5	5	5	5
	0.5%	5	5	5	5
426/160	2.22%	1	1	0	0
	1.11%	1	1	0	0
	0.55%	1	1	0	0
記号:00 =集落形成のない完全な平板 0 =ゾーン形成(サンプルの周りに集落形成はない) (0) =サンプルに至るまでの真菌集落形成 1 =サンプルの端にのみ集落形成されている 2 =サンプルは、端から内部に集落形成されている(25%未満) 3 =サンプル表面は個々のコロニーで集落形成されている (25%～75%) 4 =サンプル表面は広範囲にわたって集落形成している (75%以上、しかし全表面ではない) 5 =サンプル表面は完全に集落形成されている(100%)					

【0042】

結果:

変色:

使用濃度2質量%の431/043又はMar 71又はカルペンダジムは、仕上げ塗料サンプルに何れの変色も生じなかった。使用濃度2質量%のMar 71は、塗料サンプルにおいて幾つか塊の形成が見られた。

【0043】

殺藻作用:

浸出によるストレスなしでは、431/043及びMar 71(使用濃度0.5質量%～2質量%)は優れた殺藻活性を示し、431/043の殺藻活性は、それ単独でのMar 71の殺藻活性よりも優れていた。浸出によるストレスを伴うと、Mar 71及び431/043は、実際にほとんど殺藻作用を示さなかったが、431/043は、表面上の成長の低減をもたらした。

浸出によるストレスがあってもなくても、カルペンダジムは、活性化化合物濃度0.2質量%で(住宅用塗料及び試験物質の全組成物に対する活性化化合物の濃度)、藻試験において殺藻作用を示さなかった。

【0044】

殺真菌作用:

浸出によるストレスなしでは、431/043は使用濃度0.5～2質量%で試験微生物AN及びPFに対して十分高い活性を示した。Mar 71は、実際に殺真菌活性を示さ

なかった。

【 0 0 4 5 】

概括：

浸出によるストレスなしでは、431 / 043は優れた殺藻活性及び試験微生物AN及びPFに対する十分な殺真菌作用を示した。浸出によるストレスがあると、藻及び真菌に対する活性は低減した。

【 0 0 4 6 】

例 2

工業製品における活性

【表 4】

10

表4:試験方法及び用いるサンプル

Boko試験:	
試験製品:	
431/044 A	Mar 71
431/043	カルベンダジム 10質量%+Mar 71 90質量%

【 0 0 4 7 】

80 ~ 85 で5時間、得られた組成物に対して10質量%のカルベンダジム及び90質量%のMar 71を維持して、サンプル431 / 043を調製した。次に、該混合物を

20

ザイツ濾過器に通して濾過し、黄褐色の透明な液体を得た。下記に記載するようにBoko試験を実施した：

別個のバッチにて、その都度種々の濃度の試験用防腐剤と保護されるべき水で希釈した切削液100mlを混合した。用いる成長コントロールは、その都度保護されていないサンプルであった。

【 0 0 4 8 】

防腐剤を組み込んでから2日後に、接種溶液1mlを用いて初めて試験バッチを感染させた。用いる接種溶液は、下記に列挙する微生物の懸濁液であった（培地上で培養、続いて水で希釈した切削液に使用）。該接種溶液は、少なくとも 10^7 微生物/mlの滴定濃度を有していた。

30

【 0 0 4 9 】

細菌 大腸菌(*Escherichia coli*) A T C C 1 1 2 2 9

肺炎桿菌(*Klebsiella pneumoniae*) A T C C 4 3 5 2

緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*) A T C C 1 5 4 4 2

酵母 カンジダ属アルビカンス(*albicans*) A T C C 1 0 2 3 1

ロドトルラ属ムシラギノサ (*Rhodotorula mucilaginosa*) (ルブラ) D S M 7 0 4 0 3

真菌 フザリウム属オキシスポクム(*oxyspocum*) A T C C 6 2 3 1 8。

【 0 0 5 0 】

次に1週間に2回、試験バッチに接種し、1週間につき2回寒天平板培地上に平板培養し

40

、第一の塗抹は新しい接種に先だって迅速に行われた。25 にて3日間接種した後に、塗抹上の微生物成長を評価した。念のため、陰性の塗抹はさらに2日間観察して再評価した。個々の製品濃度の防腐作用を、個々の塗抹の集落形成による半定量的な方法で、-

+ から+++の分類分けをして評価した。細菌、酵母及びカビによって、成長を区別した。

【 0 0 5 1 】

- 集落形成なし

+ 幾らか集落形成

++ 穏やかな集落形成

+++ 強烈な集落形成

50

試験は、12回の接種サイクルで通常行われるか、又は繰り返しの+++成長の後中断された。

【0052】

試験条件：

カストロール(Castrol)から得られる切削液Shell Dromus BX若しくはAlmasol EP、又はCONSULTA(Consulta)から得られるRondocor Kompaktをノルデルステッド市から得られる生水中の4質量%濃度の乳液として検査した。細菌の懸濁液若しくは真菌の懸濁液又は細菌と真菌の混合懸濁液を用いて接種を行った。

【0053】

【表5】

10

表5: 表4に記載のBoko試験の結果

		下記を用いて接種を行った接種サイクル数		
	使用濃度	細菌懸濁液	真菌懸濁液	混合懸濁液
切削液 Shell Dromus BX（鉱油を基にしている）				
431/044 A	ブランク	0	0	0
	0.15質量%	>12	>12	>12
	0.10質量%	>12	>12	11
	0.05質量%	>12	>12	4
431/043	0.15質量%	>12	>12	>12
	0.10質量%	>12	>12	>12
	0.05質量%	>12	>12	0
切削液 Almasol EP（鉱油を基にしている、アミン含有）				
431/044 A	ブランク	0	0	0
	0.15質量%	>12	>12	11
	0.10質量%	>12	>12	>12
	0.05質量%	>12	>12	11
431/043	0.15質量%	>12	>12	>12
	0.10質量%	>12	>12	>12
	0.05質量%	>12	>12	11
切削液 Rondocor Kompakt（鉱油を含有）				
431/044 A	ブランク	7	5	0
	0.15質量%	>12	>12	>12
	0.10質量%	>12	>12	>12
	0.05質量%	>12	>12	>12
431/043	0.15質量%	>12	>12	>12
	0.10質量%	>12	>12	>12
	0.05質量%	>12	>12	>12

20

30

【0054】

結果：

40

鉱油を基にした切削液(Shell Dromus BX及びAlmasol EP、アミン含有)中にて、Mar 71、及びMar 71とカルベンダジムの調製物(90質量%+10質量%)は、試験濃度範囲において細菌及び真菌類、及び細菌と真菌の混合培養に対して同様に効果的であった。Mar 71及びカルベンダジムの組み合わせの利点が明らかとなった。

【0055】

例3

Mar 71、カルベンダジム及び他の殺生剤の調製

Mar 71 800g及びカルベンダジム100gを攪拌しながら、78 から80 で9時間加熱した。わずかに濁った生成物を濾過し(予め調製した溶液(presolution)43

50

7 / 0 9 7)、その都度下記の殺生剤 1 0 質量%と混合した(全データは、全組成物に対する質量パーセントで示す)。

【 0 0 5 6 】

	A	B	C	D
Mar 7 1	10			
Kathon 8931)		10		
IPBC1)			10	
Na ビリオン(pyrion) (40質量%)				10
予め調製した溶液 437/097	90	90	90	90

1) = 1, 2 - プロピレングリコール中に N - オクチルイソチアゾロン 4 5 質量% 10

2) = ヨードプロピニルブチルカルバメート

ザイツ濾過器を通して濾過した後、全ての溶液は透明な淡褐色であった。

【 0 0 5 7 】

例 4

Mar 7 1 及びカルベンダスルフを基にした調製物

	A	B	C	D	E	F
Mar 7 1	100	80	60	40	20	
カルベンダスルフ溶液*	—	20	40	60	80	100

* 1, 2 - プロピレングリコール中にカルベンダスルフ 1 0 . 5 質量%

出発原料を混合した後、無色透明～黄色がかった透明の溶液が得られる。 20

【 0 0 5 8 】

例 5

Mar 7 1 及びカルベンダジムの組成物の活性

調製物：

G 5 6 2 0	カルベンダジム	1 質量%	+ Mar 7 1	9 9 質量%
G 5 6 2 1	カルベンダジム	2 質量%	+ Mar 7 1	9 8 質量%
G 5 6 2 2	カルベンダジム	5 質量%	+ Mar 7 1	9 5 質量%
G 5 6 2 3	カルベンダジム	1 0 質量%	+ Mar 7 1	9 0 質量%
G 5 6 2 4	Mar 7 1。			

【 0 0 5 9 】

30

D G H M [衛生及び微生物学におけるドイツソサエティ (German Society for Hygiene and Microbiology)] に従った連続希釈試験を用いて、その都度完全に脱イオン化した水中に 2 質量%濃度の溶液を選択した細菌及び/又は酵母及び/又は真菌及び/又は藻に対して検査した。

【 0 0 6 0 】

2 質量%濃度の水溶液の M I C 値は下記の通りである：

	PS	EC	KP	CA	RM	FO	PF	AN	AL	CF
G 5620	6.25	6.25	6.25	>6.25	<u>1.56</u>	<u>0.78</u>	<u>0.78</u>	<u>1.56</u>	6.25	0.78
G 5621	6.25	6.25	6.25	>6.25	3.12	<u>0.19</u>	<u>0.19</u>	<u>0.39</u>	6.25	0.39
G 5622	6.25	6.25	6.25	>6.25	<u>1.56</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>0.39</u>	6.25	0.39
G 5623	6.25	6.25	6.25	>6.25	6.52	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>0.19</u>	6.25	0.39
G 5624	6.25	6.25	3.12	>6.25	3.12	1.56	1.56	6.25	6.25	0.39。

40

【 0 0 6 1 】

微生物に対する略語：

細菌： P S = 緑膿菌

E C = 大腸菌

K P = 肺炎桿菌

酵母： C A = カンジダ属アルビカンス

R M = ロドトルラ属ムシラギノサ

真菌類： F O = フサリウム属オキシスポルム

50

A N = 黒色アスペルギルス

P F = ペニシリウム属フニクロスム

A L = アルテルナリア属アルテルナタ

藻類： C F = クロレラ属フスカ。

【 0 0 6 2 】

下線を引いた M I C 値は、M a r 7 1 よりも効果的な調製物を意味する。特に幾つかの酵母及び真菌の場合に、本発明に従った調製物が単独の M a r 7 1 よりもかなり効果的であった。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 A 0 1 P 3/00 (2006.01) A 0 1 P 3/00

(72)発明者 バイルフス、ウォルフガング
 ドイツ連邦共和国、デー - 2 2 3 3 9 ハンブルグ、ティムコッペル 3 9
 (72)発明者 グラッケ、ラルフ
 ドイツ連邦共和国、デー - 2 5 4 3 6 トルネシュ、リンデンベーク 1 9

審査官 棚橋 貴子

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 2 6 6 7 9 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 6 0 0 0 2 (J P , A)
 特開昭 5 3 - 0 4 0 7 6 8 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 4 9 6 0 9 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 0 9 9 3 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 A01N 25/00-65/02
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)