

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4817521号
(P4817521)

(45) 発行日 平成23年11月16日 (2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(51) Int.Cl.	F I
AO 1 N 43/80 (2006.01)	AO 1 N 43/80 1 O 2
AO 1 N 25/08 (2006.01)	AO 1 N 25/08
AO 1 P 3/00 (2006.01)	AO 1 P 3/00
AO 1 P 13/00 (2006.01)	AO 1 P 13/00
BO 1 J 20/20 (2006.01)	BO 1 J 20/20 B
請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-108098 (P2001-108098)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成13年4月6日 (2001.4.6)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2001-348302 (P2001-348302A)		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公開日	平成13年12月18日 (2001.12.18)		アメリカ合衆国 19106-2399
審査請求日	平成20年3月25日 (2008.3.25)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 OO
(31) 優先権主張番号	60/195147	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成12年4月6日 (2000.4.6)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 放出制御組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イ
ソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-ベンジル-3-イソチアゾロン、および2-ベン
ジル-3-イソチアゾロンの1以上から選択される3-イソチアゾロン化合物とカーボン
ベースの吸着剤を含む固体組成物であつて、3-イソチアゾロン化合物の放出を制御する
組成物。

【請求項 2】

カーボンベースの吸着剤が、活性炭および熱分解された炭素質吸着剤の1以上から選択さ
れる、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

3-イソチアゾロン化合物とカーボンベース吸着剤との重量比が、0.1:99.9から
95:5である、請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

水、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタ
ノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケ
トン、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、およびジブ
ロピレングリコールの1以上から選択されるキャリアをさらに含む、請求項1記載の組成
物。

【請求項 5】

請求項1記載の組成物を保護される対象に導入することを含む、バクテリア、菌、藻および海洋汚染生物の成長を制御する方法。

【請求項6】

保護される対象が、冷却塔、空気洗浄機、ミネラルスラリー、パルプおよび紙加工用液、紙用コーティング、水泳プール、温泉、接着剤、コーキング剤、マスチック剤、シーラント、農業用アジュバンド保存剤、建築用製品、化粧品および洗面用化粧品、シャンプー、消毒剤および防腐剤、産業用または消費者用配合製品、石鹼、洗濯用すすぎ水、皮革および皮革製品、木材製品、プラスチック、潤滑剤、圧媒液、医療用装置、金属加工用液、エマルジョンおよびディスパージョン、ペイント、ワニス、ラテックス、防臭液体、コーティング、石油加工用液、燃料、油田用液、写真用薬品、印刷用液、サニタイザー、洗剤、

10

【請求項7】

保護される対象が、ペイント、コーティング、および海洋構造物の1以上から選択される、請求項6記載の方法。

【請求項8】

(a) カーボンベース吸着剤、および

(b) 2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4,5-ジクロロ-2-ベンジル-3-イソチアゾロン、および2-ベンジル-3-イソチアゾロンの1以上から選択される3-イソチアゾロン化合物、

20

を、保護される対象に導入することを含む、バクテリア、菌、藻および海洋汚染生物の成長を制御する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、殺生物化合物の放出を制御する (controlled release)、特に特定の水不溶性の3-イソチアゾロン化合物の放出を制御する、殺生物化合物の固体組成物に関する。

【0002】

保護される対象への3-イソチアゾロン化合物の制御された放出は、生物活性化合物の分野、特に殺微生物剤および海洋防汚剤 (marine antifouling agents) の分野において重要である。典型的には、3-イソチアゾロン化合物が保護される対象に加えられたときには、それが必要であろうと無かろうと、化合物は迅速に放出される。制御された放出がなされる組成物は、化合物の必要性により良く適合した方法、すなわち実際に必要とされる量の3-イソチアゾロン化合物のみが保護される対象に放出されるように、3-イソチアゾロン化合物を供給する。制御された放出はコストを低減し、毒性を低下し、効率を向上させる。

30

【0003】

3-イソチアゾロン化合物の固体配合物は、3-イソチアゾロン化合物を保護される対象に供給する有用な方法である。固体配合物は、人体への暴露が減少されるので、3-イソチアゾロン化合物の安全性においても利点を提供する。たとえば、固体配合物は液体組成物では一般的である、「はね」による危険をなくする。

40

【0004】

3-イソチアゾロン化合物の種々の固体組成物が公知である。そのような方法には、3-イソチアゾロン化合物のカプセル化、3-イソチアゾロン化合物の不活性キャリア、たとえばシリカゲルへの吸着、および3-イソチアゾロン化合物の包摂化がある。しかし、そのような固体組成物は必ずしも3-イソチアゾロン化合物の制御された放出を提供するわけではない。たとえば、3-イソチアゾロン化合物が不活性キャリアに吸着された固体組成物では、通常、3-イソチアゾロン化合物の放出は制御できない。典型的には、そのような固体配合物が保護される対象に加えられると、3-イソチアゾロン化合物は急速に放出される。すなわち、固体組成物により提供される3-イソチアゾロン化合物の安全性は

50

、組成物がいったん対象に加えられると失われる。

【0005】

たとえばEP106563Aは、不活性の微粉碎された水不溶性固体キャリア、たとえばクレイ、チャコール、無機シリケートおよびシリカと混合された、水溶性殺生物化合物を有する殺生物組成物を開示する。これらの組成物は、3-イソチアゾロン化合物の制御された放出を提供しない。化合物は溶解により対象中に放出され、そのため、それらの放出は具体的な3-イソチアゾロン化合物の溶解速度により制御される。同様に、米国特許第4,505,889号は、不活性の微粉碎された水不溶性固体キャリア、たとえばクレイ、無機シリケートおよびシリカと混合された、低い水溶性の殺生物化合物を有する殺生物組成物を開示する。日本特許公開昭63-35504号は、活性炭、パラフィンワックス、および鉱物ベースのキャリア、たとえばクレイまたは珪藻土の混合物を含む放出の制御されたスルホニル尿素除草剤顆粒を開示する。日本特許公開昭59-227802号は、殺虫性樹脂組成物であって、殺虫剤、天然または合成樹脂（たとえばワックス、ポリエチレンまたはポリプロピレン）および多孔質物質（たとえばゼオライトまたは活性炭）を含む殺虫性を保持する組成物を開示する。WO96/38039は、活性炭と吸着された農薬、たとえば殺虫剤、除草剤、または殺菌剤を有する、放出の制御された農薬組成物を開示する。

本発明により解決される課題は取り扱いが安全で、組成物が保護される対象に加えられるときに3-イソチアゾロン化合物の放出を制御する3-イソチアゾロン化合物の固体組成物を提供することである。

【0006】

本発明は、低い水溶性を有する3-イソチアゾロン化合物とカーボンベースの吸着剤（carbon-based adsorbent）を含む固体組成物であって、3-イソチアゾロン化合物の放出制御組成物に関する。

好ましい態様において、3-イソチアゾロン化合物が、2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4,5-ジクロロ-2-ベンジル-3-イソチアゾロン、および2-ベンジル-3-イソチアゾロンの1以上から選択される固体組成物を提供する。

他の態様においては、本発明は上記記載の固体組成物を保護される対象に導入することを含む、バクテリア、菌、藻および海洋汚染生物の成長を制御する方法に関する。より詳細には、本発明は保護される対象が、ペイント、コーティング、および海洋構造物の1以上から選択される、上記記載の生物の成長を制御する方法に関する。

【0007】

本発明者は、3-イソチアゾロン化合物の制御された放出を提供するのに有用な組成物を、低い水溶性を有する選択された3-イソチアゾロン化合物とカーボンベースの吸着剤を組み合わせることによって調製できることを見いだした。より詳細には、特定の比率でカーボンベースの吸着剤と組み合わされた特定の3-イソチアゾロンが、予想外にも本発明の放出の制御された組成物を提供することを見いだした。

【0008】

本明細書全体にわたって、説明において他に明確に示さない限りにおいて、以下の用語は以下の意味を有する。「殺微生物剤」の用語は、対象における微生物の成長を抑制又は制御することのできる化合物を意味する。「対象（locus）」の語には医薬および獣医薬用途は含まれない。「微生物」の用語は、たとえば菌類、バクテリア及び藻類を包含する。「海洋防汚剤」には、殺藻剤および殺軟体動物剤（molluscicides）が含まれる。「海洋防汚活性」には、海洋生物の防除および生長の抑制が含まれるように意図されている。本発明における使用のために適当な海洋防汚剤によって防除される海洋生物には、硬質汚損生物（hard fouling organisms）および軟質汚損生物（soft fouling organisms）の両方が含まれる。一般的に言えば、用語「軟質汚損生物」は、スライム、藻、ケルプ（kelp）、軟質サンゴ、被のう動物（tunicates）、ヒドロポリプ、海綿動物、およびアネモネ（anem

ones) のような植物および無脊椎動物 (invertebrates) をいい、そして用語「硬質汚損生物」は、バーナクル (barnacles)、棲管虫 (tube worms) および軟体動物類 (molluscs) のようなある種のタイプの硬質の外部殻を有する無脊椎動物をいう。

【0009】

本発明において3-イソチアゾロンについての「低い水溶性」とは、3-イソチアゾロンが1000 ppm (0.1%) 未満、好ましくは500 ppm (0.05%) 未満、より好ましくは100 ppm (0.01%) 未満の水溶性を有することをいう。

特記のない限りは、本明細書における範囲はその両端の値を含み、また組み合わせることができる。温度は摂氏度 (°C) で示され、パーセント (%) は重量で示される。本明細書においては以下の略語が用いられる：g = グラム、mL = ミリリットル、ppm = 100 万分の1部 (重量/重量) ; mm = ミリメートル。

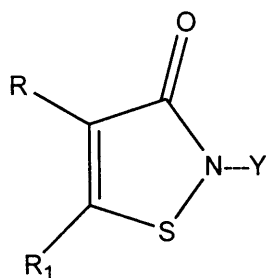
10

【0010】

本発明において有用な好適な3-イソチアゾロンは低い水溶性を有し、以下の式により表されるイソチアゾロンである：

【0011】

【化3】



(I)

20

【0012】

[式中、Yは非置換または置換された (C₇ - C₁₈) アルキル基、非置換または置換された (C₇ - C₁₈) アルケニル基もしくはアルキニル基、非置換または置換された (C₇ - C₁₂) シクロアルキル基、非置換または置換された (C₇ - C₁₀) アルアルキル基、または置換された (C₇ - C₁₀) アリール基であり、

30

RおよびR₁は独立に水素、ハロゲンまたは (C₁ - C₄) アルキル基であるかまたは、RおよびR₁はイソチアゾロン環のC=C二重結合と一緒にあって、非置換または置換されたベンゼン環を形成することができる]。

【0013】

「置換されたアルキル基」は、その水素の1以上が他の置換基で置換されたアルキル基をいい、たとえばヒドロキシアルキル、ハロアルキルおよびアルキルアミノがあげられる。

「置換されたアルアルキル基」は、アリール環またはアルキル基上の水素の1以上が他の置換基、たとえばハロ、(C₁ - C₄) アルキル、ハロー (C₁ - C₄) アルコキシ、および (C₁ - C₄) アルコキシで置換されたアルアルキル基をいう。「置換されたアリール基」は、たとえばフェニル、ナフチル、またはピリジル基のようなアリール基であって、アリール環上の水素の1以上が他の置換基、たとえばハロ、ニトロ、(C₁ - C₄) アルキル、ハロー (C₁ - C₄) アルコキシ、および (C₁ - C₄) アルコキシで置換されたアリール基をいう。

40

【0014】

好適な3-イソチアゾロン化合物としては、たとえば2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-ベンジル-3-イソチアゾロン、2-ベンジル-3-イソチアゾロン、2-ハロアル

50

コキシアリールー 3-イソチアゾロン類（たとえば 2-（4-トリフルオロメトキシフェニル）-3-イソチアゾロン、2-（4-トリフルオロメトキシフェニル）-5-クロロ-3-イソチアゾロン、および 2-（4-トリフルオロメトキシフェニル）-4, 5-ジクロロ-3-イソチアゾロンがあげられる。好ましくは 3-イソチアゾロンは 2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、および 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの 1 以上から選択される。

【0015】

3-イソチアゾロンが固体の場合、本発明の組成物は溶融物または溶液としての 3-イソチアゾロン化合物をカーボンベースの吸着剤と混合することにより調製することができる。3-イソチアゾロン化合物が液体の場合、3-イソチアゾロン化合物をそのままカーボンベースの吸着剤と混合することができ、または溶液としてカーボンベースの吸着剤と混合することができる。3-イソチアゾロン化合物のための好適な溶剤は、化合物を溶解することができ、不安定にせず、カーボンベースの吸着剤と反応しない任意のものである。好適な溶剤としては、メタノール、エタノール、およびプロパノールのようなアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル；アセトンおよびメチルイソブチルケトンのようなケトン；アセトニトリルのようなニトリルなどが挙げられる。好ましい溶剤は（C₁-C₄）アルコールである。

【0016】

組成物中の 3-イソチアゾロン化合物の合計量は、カーボンベースの吸着剤と 3-イソチアゾロン化合物との合計重量に基づいて 0.1 から 95% である。好ましくは、3-イソチアゾロン化合物の合計量は 1 から 50%、より好ましくは 5 から 30% である。すなわち、組成物中における 3-イソチアゾロン化合物のカーボンベースの吸着剤に対する重量比は、一般に 0.1 : 99.9 から 95 : 5、好ましくは 1 : 99 から 50 : 50、より好ましくは 5 : 95 から 30 : 70 である。

【0017】

好適なカーボンベースの吸着剤としては、たとえば、石炭、木材、ココナッツシェル、リグニンまたは動物の骨から誘導されるカーボン、炭化水素の気相熱分解により得られるもののようなカーボンブラック、天然または合成のグラファイトまたはグラファイトウィスカー、瀝青質のコール、石油およびコールタールピッチの分解蒸留から得られるもののようなコークス、高表面積活性炭、樹脂状ポリマーの熱分解により調製される熱分解された炭素質吸着剤（pyrolyzed carbonaceous adsorbents）、たとえば Ambersorb 炭素質吸着剤（ローム アンド ハース カンパニーから販売されている）がある。さらなる一般的かつ詳細な熱分解された炭素質吸着剤の詳細およびそれらの調製方法については、Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters, J. W. Neely and E. G. Isacoff, Vol 21 of Pollution Engineering and Technology Series, Marcel Dekker, Inc., New York, pp 41-78 を参照のこと。好ましいカーボンベースの吸着剤は活性炭および熱分解された炭素質吸着剤の 1 以上から選択される。

【0018】

特に好ましいものは、直接的な化学的活性化により調製されるもののような、高表面積の「活性化」されたカーボンである。これらの活性化されたカーボンおよびそれらの調製方法についての一般的かつ詳細な説明については、Petroleum Derived Carbons (T. M. O'Grady and A. N. Wennerberg), American Chemical Society Symposium Series, Vol. 303, J. D. Bachar 編集, American Chemical Society Publications, Washington D. C., (1986) を参照のこと。

【0019】

カーボンベース吸着剤は典型的には0.01から5mm(10から5000ミクロン)、好ましくは0.02から2mm、より好ましくは0.1mm(100メッシュ未満)から1mm(約18メッシュ)の平均粒子サイズを有する粒状物質である。比較的大きな粒子サイズのカーボンベース吸着剤を使用した場合には、平均粒子サイズは典型的には0.5から3mm、好ましくは1から2mm(18メッシュよりも大きい)、より好ましくは1.5から2mmである。小さな粒子サイズのカーボンベース吸着剤を使用した場合には、平均粒子サイズは典型的には0.02から0.3mm、好ましくは0.03から0.15mm(30から150ミクロン、100メッシュ未満)である。

本発明においては、化合物が互いに反応せず、不安定にせず、互いにおよびカーボンベース吸着剤と適合性であれば、複数の3-イソチアゾロン化合物を使用することができる。これは1つの化合物を単独で使用した場合に比較してより広い防除スペクトルを提供することができる、複数の3-イソチアゾロン化合物の安全な使用という利点を提供する。

【0020】

本発明の組成物は低い水溶性の3-イソチアゾロン化合物が有用なすべての用途において有用である。本発明の組成物は微生物からの保護が必要とされるすべての対象において有用である。そのような用途としては、たとえば、冷却塔；空気洗浄機；ミネラルスラリー；パルプおよび紙加工用液；紙用コーティング；水泳プール；温泉；接着剤；コーキング剤；マスチック剤；シーラント；農業用アジュバンド保存剤；建築用製品；化粧品および洗面用化粧品；シャンプー；消毒剤および防腐剤；産業用または消費者用配合製品；石鹼；洗濯用すすぎ水；皮革および皮革製品；挽材(lumber)、材木(timber)、ファイバーボード、プライウッド、および木材複合材のような木材製品；プラスチック；潤滑剤；圧媒液；医療用装置；金属加工用液；エマルジョンおよびディスパージョン；海洋塗料をはじめとするペイント；海洋ワニスをはじめとするワニス；ラテックス；防臭液体；海洋コーティングをはじめとするコーティング；石油加工用液；燃料；油田用液；写真用薬品；印刷用液；サニタイザー；洗剤；テキスタイル；テキスタイル製品；および海洋構造物があげられる。好ましくは保護される対象は、ペイント、コーティングおよび海洋構造物の1以上から選択される。

【0021】

本発明の組成物は保護される対象に直接加えることができ、または好適なキャリアをさらに含む組成物として加えることができる。好適なキャリアとしては、たとえば、水、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、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、およびジプロピレングリコールがあげられる。本発明の組成物が海洋防汚配合物中に使用される場合には、組成物は好ましくは、水、キシレン、メチルイソブチルケトンおよびメチルイソアミルケトンの1以上から選択される任意のキャリアが加えられる。組成物はまた、マイクロエマルジョン、マイクロ乳剤、エマルジョン、乳剤、ペーストとして配合されることができ、またはカプセル化されることができる。具体的な配合は、保護される対象、具体的な使用される低い水溶性の3-イソチアゾロンにより変化する。これらの配合物の調製は公知の標準的な方法により行うことができる。

【0022】

微生物の成長を制御または防止するために必要な本発明の組成物の量は、保護される対象により変化するが、典型的には保護される対象の0.1から5000ppmの3-イソチアゾロンで十分である。しばしば3-イソチアゾロンは更に希釈されることが必要な対象中で使用される。さらに希釈されないペイントのような対象中では、微生物の成長を制御するために必要な本発明の組成物の量は、200から5000ppmの3-イソチアゾロンで一般に十分である。

【0023】

本発明の低い水溶性の3-イソチアゾロン化合物を海洋防汚配合物、すなわち海洋防汚剤として使用する場合には、本発明の組成物を海洋構造物の上に、または中に適用すること

10

20

30

40

50

によって、海洋生物の生長を防止するために使用することができる。保護すべき具体的構造物によって、本発明の組成物は構造物の中に直接加えることができ、構造物に直接適用することもでき、また、塗料の中に加え、次いでその塗料を構造物に適用することもできる。

【0024】

適当な構造物には、ボート、船、オイルプラットフォーム(oil platform)、栈橋(piers)、パイリング(pilings)、ドック(docks)、弾性ゴム、および魚網等が含まれるが、これらに限定されない。本発明の組成物は、典型的には、製造中に弾性ゴムまたは魚網繊維のような構造物の中に直接加えられる。本発明の化合物の直接の適用は、典型的には、魚網または木材パイリングのような構造物に行われる。また、本発明の組成物は、海洋用ペイントまたはワニスのような海洋用塗料に加えることができる。

10

【0025】

本発明の放出制御組成物は、低い水溶性の3-イソチアゾロンに加え、他の海洋防汚剤を含むことができる。本発明において有用な、好適な他の海洋防汚剤としては、たとえば：エチレンビスジチオカルバミン酸マンガン；エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛；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；2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル；3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素；チオシアン酸銅；N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド；N, N-ジメチル-N'-フェニル-N'-フルオロジクロロメチルチオ-スルファミド；亜鉛2-ピリジンチオール-1-オキシサイド；銅2-ピリジンチオール-1-オキシサイド；テトラメチルチウラムジスルフィド；2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド；2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)-ピリジン；3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート；ジヨードメチルp-トリルスルホン；ビスジメチルジチオカルバモイル亜鉛；フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド；2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール；ピリジントリフェニルボラン；フェニルアミド化合物；およびハロプロパルギル化合物があげられる。

20

【0026】

本発明の放出制御固体組成物に加えることのできるさらなる任意の化合物としては、たとえば、2-メチル-3-イソチアゾロン、および5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロンのような2-(C₁-C₆)アルキル-3-イソチアゾロン類、および2-フェニル-3-イソチアゾロンがあげられる。

30

【0027】

本発明の固体組成物が海洋防汚配合物として使用される場合、海洋生物の生長を抑制または防止するのに必要な組成物の量は、構造物に直接加えられるかまたは直接塗布されるかにより、保護すべき構造物の重量に基づいて、または適用すべき塗料の重量に基づいて、0.1-30%、好ましくは0.5から20%、より好ましくは1から10%の低い水溶性の3-イソチアゾロンとなる量である。海洋防汚ペイントの場合には、低い水溶性の3-イソチアゾロンの濃度は、典型的にはペイント配合物の合計重量に基づいて、0.1

40

から15%、好ましくは0.2から5%、より好ましくは0.5から3%である。一般に、本発明の組成物は、低い水溶性の3-イソチアゾロンとカーボンベース吸着剤を組み合わせることで最初に固体組成物を形成し、ついで固体組成物を前記の種々の対象に加えることにより使用される。

【0028】

別法として、本発明は(a)カーボンベース吸着剤と、(b)式Iで表される低い水溶性の3-イソチアゾロン化合物を、任意の保護される対象に導入することにより、バクテリア、菌、藻、および海洋汚染生物の成長を制御する方法として実施されることができる。たとえば、対象が海洋防汚ペイントのような溶剤ベースのペイントである場合、ペイント配合物はベースペイント配合物に任意の順番でカーボンベース吸着剤と3-イソチアゾロ

50

ンを別々に加えることにより調製することができる。

【0029】

本発明の組成物の直接の適用は、浸漬、噴霧、または塗布のような公知の手段によって行われる。また、例えば、魚網は、魚網を、本発明の組成物およびキャリアを含んでいる組成物に浸漬することにより、または魚網に前記組成物を噴霧することによって保護することができる。

木材パイリングおよび魚網のような構造物は、本発明の組成物を構造物の中に直接加えることによって保護することができる。例えば、キャリアを更に含む本発明の組成物を、パイリング用に使用する木材に、加圧処理または真空含浸により適用することができる。また、これらの組成物を、製造中に魚網の繊維の中に加えることもできる。

10

【0030】

海洋用塗料は、バインダーおよび溶剤および任意に他の成分を含んでいる。溶剤は有機溶剤又は水のどちらでもよい。本発明の組成物は、溶剤ベースの海洋用塗料および水ベースの海洋用塗料の両方に使用するのに適当である。溶剤ベースの海洋用塗料が好ましい。

公知のバインダーを、本発明の組成物を加えた海洋防汚用塗料において利用することができる。適当なバインダーには、溶剤ベース系のポリ塩化ビニル；溶剤ベース系の塩素化ゴム；溶剤ベース系または水性ベース系のアクリル樹脂；水性分散液系または溶剤ベース系としての塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系；ブタジエンスチレンゴム；ブタジエン-アクリロニトリルゴム；ブタジエンスチレン-アクリロニトリルゴム；アマニ油のような乾性油；アスファルト；エポキシ類；シロキサンおよびシリコン類等があげられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0031】

本発明の海洋用塗料は、任意に、1種またはそれより多くの次の物質を含有していてもよい：無機顔料、有機顔料または染料、ロジンのような天然樹脂。また、水ベースの塗料は、任意に次の物質を含有していてもよい：造膜助剤、分散剤、界面活性剤、レオロジー改良剤、または接着促進剤。また、溶剤ベースの塗料は、任意に、増量剤、可塑剤、またはレオロジー改良剤を含有していてもよい。

典型的な海洋用塗料は、2-20%のバインダー、15%以下のロジン／変性ロジン、0.5-5%の可塑剤、0.1-2%の沈降防止剤、5-60%の溶媒／希釈剤、70%以下の酸化第一銅、30%以下の（酸化第一銅以外の）顔料、および15%以下の海洋防汚剤（本発明の場合には低い水溶性の3-イソチアゾロン）を含んでいる。

30

本発明の海洋防汚塗料は、多くの公知の方法のいずれかによって保護すべき構造物に適用することができる。適用に適当な方法には、たとえば噴霧法；ロール塗り法；ブラシ塗り法；または浸漬法が含まれる。

次の実施例は、本発明の更に種々な態様を例示するために示される。すべての比、および%は特記のない限り重量基準である。すべての試薬は特記のない限り良好な市販品質のものを使用した。

【0032】

実施例 1

本発明にかかる放出制御組成物は以下の一般的な方法により調製された。

40

フラスコ中の1.0gの活性炭（カーボンベースの吸着剤）に、メタノール中の4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの20%溶液2.1gを加えた。得られたスラリーを減圧下、55℃で乾燥し、約1.4gの黒ずんだ粉末を得た。この組成物（サンプル1-1）は粉末の総重量に基づいて、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを30%含んでいた。

同様に、3-イソチアゾロン／活性炭粉末を、30%活性成分（3-イソチアゾロン）／70%活性炭となるように調製した。組成を表1に示す。

【0033】

表1

3-イソチアゾロン (30%) / 活性炭 (70%) 組成物

サンプル	3-イソチアゾロン成分
1-1	4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン
1-2	2-n-オクチル-3-イソチアゾロン
1-3*	2-メチル-3-イソチアゾロン
1-4*	5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロン
1-5*	4, 5-ジクロロ-2-シクロヘキシル-3-イソチアゾロン

* = 比較例

【0034】

実施例2

それぞれの放出制御組成物から放出された3-イソチアゾロン化合物の量を、以下の一般的な方法で決定した。放出制御組成物の所定量 (0.014 g、実施例1で調製されたもの) を250 mLのサンプルジャー中においた。ジャーに0.3%のジエチルヘキシルスルホスクシネート ナトリウムを含む水200 mLを加えた。ついで、泡が形成されないように穏やかに溶液を撹拌した。5時間および24時間においてアリコート (0.5 mL) を採取し、遠心分離管に移した。それぞれのアリコートを14,000 rpmで3分間遠心分離した。上澄みを分離し、HPLC (高速液クロマトグラフィー) で3-イソチアゾロン化合物の量を分析した。ついで遠心分離管を0.3%のジエチルヘキシルスルホスクシネート ナトリウムを含む水0.5 mLで洗浄し、洗浄液をサンプルジャーへ移した。これにより、サンプリングの間に粒子が失われないようにし、ジャー内の体積を一定に保った。放出された3-イソチアゾロンの累積%を表2に示した。

【0035】

表2

放出された3-イソチアゾロンの相対%

サンプル	5時間	24時間
1-1	0.0	0.0
1-2	0.0	5
1-3*	76	86
1-4*	38	52
1-5*	100	—

* = 比較例

【0036】

上記のデータは、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンおよび2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを含む3-イソチアゾロン組成物は、より水溶性の2-メチル-3-イソチアゾロン、5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロン、および4, 5-ジクロロ-2-シクロヘキシル-3-イソチアゾロンを含む組成物に比較して、3-イソチアゾロン化合物の放出を顕著に制御することを示している。

【0037】

実施例3

本発明の3-イソチアゾロン／カーボンベース吸着剤組成物の、ペイントフィルム中での効果を塩水（合成海水）による抽出試験により評価した。

適当量の4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン（ITA）とカーボンベース吸着剤（C-1、C-2、C-3）を、ミリングジャー中の海洋防汚塗料組成物（以下の2つの異なるタイプ、P-1およびP-2）の10gに加え、最終の3-イソチアゾロン／カーボンベース吸着剤／ペイント配合物混合物の総重量に基づいて2%の濃度の3-イソチアゾロンとした。

C-1=Darco G-60（-100メッシュ、Aldrich Chemical Company製）

C-2=活性炭（6-14メッシュ、Fisher Scientific製）

C-3=カーボンブラック（Raven 3500、ビーズ、Columbia Chemicals製）

ペイントフィルムはシラン処理されたマイクロスライド上に、ロジンベースのペイント配合物（P-1）については厚さ0.076mm（0.003インチ）で、ポリッシングタイプの海洋防汚塗料（P-2）については厚さ0.178mm（0.007インチ）で、塗布された。このペイントフィルムを2日間乾燥し、ついでマイクロスライドを合成海水の水槽内に1ヶ月おいた。合成海水は周期的に、活性炭とCalex 20キレート剤を含むフィルターカートリッジを通して循環させ、3-イソチアゾロンと銅イオンを除去した。種々の時間においてペイントスライドを取りだし、分析した。合成海水に暴露された後の、ペイントフィルム内に残存する4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの量を、放射性ラベリングにより測定した（C¹⁴ラベルされた4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン）。

【0038】

ロジンベースのペイント（P-1）の組成

5% Cellolyn 102M（ロジン）

15% Laroflex MP-45（バインダー樹脂）

39% 酸化第1銅

19% キシレン

19% メチルイソブチルトン

2% トリトリル（トリクレシル）ホスフェート

1% ベントン 38（クレイ）

ポリッシングタイプの海洋防汚塗料（P-2）の組成

20-50% トリブチルチン（メタ）アクリレートコポリマー

25-60% 酸化第1銅

10-25% キシレン（+他の溶剤）

5-15% 添加剤（可塑剤、沈降助剤、フィラー）

【0039】

塩水抽出試験および放射性ラベリング測定は以下のようにして行われた。

少量の¹⁴C-4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンと¹²C-4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを、ペイントに加え、¹⁴C原子の放射線をPhosphorimager SISペクトロメーター（Molecular Dynamics社製）により測定した。¹²C-4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン1gあたり、 4×10^{-5} の¹⁴C-4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンが使用された。トレース分子としての¹⁴C-4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの使用は、ペイント中の総活性成分の量には影響を与えなかった。

調製されたスライドは以下のようにして調製された合成海水の中におかれた。20リットルの脱イオン水、1350gのNaCl、225gのMgCl₂・6H₂O、および6リッ

トルの脱イオン水中の 321.6 g の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を混合し、1.0 M の HCl 溶液で pH 8.2 に調節し、その後追加の脱イオン水で合計体積を 30 リットルとした。

種々の配合物中の 3-イソチアゾロンの残留%を表 3 に示す。

【0040】

【表 1】

表 3

ペイントフィルム中に残留する 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾン(ITA)の%

カーボン タイプ	ペイント タイプ	ITA/ カーボンの比	0 日	7 日	14** 日	21 日	30 日
C-1	P-2	20/80	100	94	(89)	84	83
C-1	P-2	40/60	100	67	(57)	47	42
C-1	P-2	60/40	100	60	(47)	35	29
C-1	P-2	80/20	100	50	(37)	24	19
C-2	P-2	20/80	100	97	(96)	94	96
C-2	P-2	30/70	100	91	85	-----	-----
C-2	P-2	40/60	100	70	(62)	54	50
C-2	P-2	60/40	100	57	48	37	33
C-2	P-2	80/20	100	54	41	29	24
C-3	P-2	30/70	100	58	42	-----	-----
C-3	P-2	60/40	100	58	41	-----	-----
なし	P-2	100/0	100	31-44*	20-(30)*	18	13
C-1	P-1	30/70	100	91	(89)	---	84
C-2	P-1	30/70	100	98	(97)	---	96
なし	P-1	100/0	100	82	(78)	---	70

* = 2つの異なる測定範囲

** = () 内の値は補間された値

【0041】

上記の結果は、活性炭組成物 (C-1 および C-2) は、カーボンブラック組成物に比較して 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの放出を著しく制御することを示す。しかし、活性炭組成物とカーボンブラック組成物のどちらも、炭素を全く含まない組成物 (「なし」) と比較すると、ペイントフィルム中の ITA の顕著な残留を示す。2つのタイプのペイント配合物は、カーボンベース吸着剤の存在しない ITA の残留に対して、異なるベースラインの特性を提供する。活性化された炭素物質に対して適当な ITA の添加量、すなわち 50 : 50 未満においては、ITA 残留値は、P-2 タイプのペイント配合物において 14 日の時点で、50 % を越えている。

【0042】

実施例 4

カーボンベース吸着剤の加えて、低い水溶性の 3-イソチアゾン/キャリア組成物の他のタイプのキャリアの効果、比較の目的のために測定した。

C-1 = 活性炭 (Darco G-60、100 メッシュ)

C-4 = 珪藻土 (Celite 545)

C-5 = アルミノシリケート (カオリンクレイ)

C-6 = マグネシウムシリケート (タルク)

【0043】

丸底フラスコ内でメタノール中の 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾ

ロンの20%溶液と、適当量のキャリアを組み合わせ、40℃で約30分間加熱、攪拌し、ロータリーエバポレーター中で減圧下に溶剤を除去することにより、キャリアに30%の4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンが導入された。固体および半固体生成物を加熱していない真空オーブン中で4-6時間乾燥し、残留メタノールを除去し、放出制御組成物を得た。

固体組成物は(1)実施例3に記載した塩水抽出試験および実施例2に記載された相対放出試験(5日)により評価された。本発明のカーボンベース吸着剤(活性炭)に対する3種の無機キャリア(珪藻土、アルミノシリケートおよびマグネシウムシリケート)の性能は表4に示す。

【0044】

10

【表2】

表 4

4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの残留 %

キャリア タイプ	ペイント タイプ	5日後の 放出 %	塩水抽出試験 (28日) (ペイントフィルム中の残留 %)
なし	P-1	-----	64
C-1	P-1	-----	91
C-4*	P-1	-----	80
C-5*	P-1	-----	75
C-6*	P-1	-----	73
なし	なし	100	-----
C-1	なし	37	-----
C-4*	なし	55	-----
C-5*	なし	62	-----
C-6*	なし	85	-----

20

* = 比較例

30

【0045】

無機キャリア(珪藻土、アルミノシリケートおよびマグネシウムシリケート)を使用した固体組成物は、本発明のカーボンベース吸着剤(C-1)に比較して4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを、短期間放出試験(5日)においても長期間放出試験(28日)においても非常に早く放出する。たとえば、C-4、C-5およびC-6組成物は、キャリアを有しないものが0%であるのに対して、わずかに15-45%の4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンしか保持していない(5日、界面活性剤溶液)。またキャリアを有しないものが64%であるのに対して、73-80%の4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンしか保持していない(28日、塩水)。これに対して、カーボンベース吸着剤組成物(C-1)はそれぞれ、60%より多く、および90%よりも多くの4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを保持している。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>U</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 1 0 C</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 1 0 D</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 1 0 E</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 2 0 B</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 2 0 J</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 2 0 K</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 2 0 L</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 3 2 D</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 3 2 J</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/50</i>	<i>5 4 0 C</i>
			<i>C 0 9 D</i>	<i>5/16</i>	
			<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	
			<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 デイビッド・チュンホエイ・ダイ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19446, ランズデール, ブラウニング・コート・1266

(72)発明者 ゲーリー・ルイス・ウィリンガム

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19038, グレンサイド, ローズモア・アベニュー・2444

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平02-249554 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 43/80

A01N 25/08