

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6412751号
(P6412751)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018. 10. 24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018.10.5)

(51) Int. Cl.	F 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	1 0 3
AO 1 N 43/70 (2006.01)	AO 1 N 43/70	
AO 1 N 43/80 (2006.01)	AO 1 N 43/80	1 0 2
AO 1 P 3/00 (2006.01)	AO 1 P 3/00	
請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-190129 (P2014-190129)	(73) 特許権者	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)	(74) 代理人	100109508 弁理士 菊間 忠之
(65) 公開番号	特開2016-60717 (P2016-60717A)	(72) 発明者	大力 啓司 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内
(43) 公開日	平成28年4月25日 (2016. 4. 25)	審査官	阿久津 江梨子
審査請求日	平成29年6月26日 (2017. 6. 26)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 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 7 . 0 ~ 4 0 . 0 質量%、

(B) 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンまたは 4 , 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン 7 . 0 ~ 4 0 . 0 質量%、

(C) 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブチルアセテート 5 . 0 ~ 7 0 . 0 質量%、
および

(D) ジメチルスルホキシド 5 . 0 ~ 2 5 . 0 質量%

(ただし、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計が100質量%である。) 10
を含有する組成物。

【請求項 2】

成分(A)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、8.0~30.0質量%であり、

成分(B)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、8.0~30.0質量%であり、

成分(C)の量が、20.0~70.0質量%であり、且つ

成分(D)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、7.0~25.0質量%である、

請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

成分(A)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、9.0~25.0質量%であり、

成分(B)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、10.0~25.0質量%であり、

成分(C)の量が、50.0~70.0質量%であり、且つ

成分(D)の量が、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、7.0~20.0質量%である、

請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

請求項1~3のいずれかひとつに記載の組成物を含有する塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアジン系化合物およびイソチアゾリン系化合物を高濃度で含有していながら、析出などを起こさない、保存安定性に優れた組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

トリアジン系化合物やイソチアゾリン系化合物は、塗料などの防腐または防カビのために用いられる。トリアジン系化合物やイソチアゾリン系化合物は、液媒体に溶解または分散させても、保存中に析出、沈殿などを起こしやすい。保存安定性を高めるために、例えば、特許文献1は、トリアジン系化合物、イソチアゾリン系化合物、アルキルスルホコハク酸系界面活性剤、アルキルフェニルエーテル系界面活性剤、およびポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤を含有する組成物を提案している。特許文献2はイソチアゾロン系防腐防カビ剤、トリアジン系防藻剤、およびポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルフォスフェート塩を含有してなる、水性懸濁組成物を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-195581号公報

【特許文献2】特開2012-056922号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1または特許文献2にて提案されている組成物は保存安定性に優れたものであるが、トリアジン系化合物およびイソチアゾリン系化合物を、高濃度、例えば、それぞれ7質量%以上で、含有させると、析出、沈殿を起こしやすくなる。

【0005】

本発明の課題は、トリアジン系化合物およびイソチアゾリン系化合物を高濃度で含有していながら、析出などを起こさない、保存安定性に優れた組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決すべく検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

【0007】

〔1〕 (A)トリアジン系化合物 7.0~40.0質量%、(B)イソチアゾリン系化合物 7.0~40.0質量%、(C)水に対する溶解度が1g/100g-H₂O未滿の有機溶媒 5.0~70.0質量%、および(D)融点が0~20で且つ水に対する溶解度が1g/100g-H₂O以上の有機溶媒 5.0~25.0質量% (ただし、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計が100質量%である。) を含有

10

20

30

40

50

する組成物。

【0008】

〔2〕成分(A)が、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(シプトリン)、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-エチルアミノ-s-トリアジン(テルプトリン)、2-クロロ-4,6-ジエチルアミノ-s-トリアジン(シマジン)、2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-s-トリアジン(アトラジン)、および2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-(1,2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン(ジメタメトリン)からなる群から選ばれる少なくとも1つである、〔1〕に記載の組成物。

【0009】

〔3〕成分(B)が、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、および4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンからなる群から選ばれる少なくとも1つである、〔1〕または〔2〕に記載の組成物。

【0010】

〔4〕成分(C)が、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、総炭素数6~30の飽和炭化水素、総炭素数6~30の不飽和炭化水素、総炭素数7~30のアルキルベンゼン類、および総炭素数10~30のナフタレン類からなる群から選ばれる少なくとも1つである、〔1〕~〔3〕のいずれかひとつに記載の組成物。

【0011】

〔5〕成分(D)が、ジメチルスルホキシド、フマル酸ジエチル、p-メトキシベンズアルデヒド、フタル酸ジメチル、サルチル酸エチル、2-フェノキシエタノール、けい皮酸エチル、ピルビン酸、オイゲノール、オクタノ酸、3-アミノ-1-プロパノール、2,6-ジエチルアニリン、およびシトラコン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、〔1〕~〔4〕のいずれかひとつに記載の組成物。

【0012】

〔6〕前記〔1〕~〔5〕のいずれかひとつに記載の組成物を含有する塗料。

【発明の効果】

【0013】

本発明の組成物は、トリアジン系化合物およびイソチアゾリン系化合物を高濃度で含有していながら、析出などを起こさない。本発明の組成物は油性塗料および水性塗料のいずれに配合しても凝集や固化することがない。本発明の組成物は、特に水性塗料への配合に適する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の組成物は、成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)を含有するものである。

【0015】

成分(A)はトリアジン系化合物である。本発明に用いられるトリアジン系化合物は、トリアジン骨格構造を有する化合物であれば特に限定されない。トリアジン系化合物の具体例としては、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(別名:シプトリン)、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-エチルアミノ-s-トリアジン(別名:テルプトリン)、2-クロロ-4,6-ジエチルアミノ-s-トリアジン(別名:シマジン)、2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-s-トリアジン(別名:アトラジン)、2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-(1,2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン(別名:ジメタメトリン)

10

20

30

40

50

などを挙げることができる。これらは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうちシブトリンが好ましい。

本発明の組成物に含ませることができるトリアジン系化合物の量は、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、7.0~40.0質量%、好ましくは8.0~30.0質量%、さらに好ましくは9.0~25.0質量%である。

【0016】

成分(B)は、イソチアゾリン系化合物である。本発明に用いられるイソチアゾリン系化合物は、イソチアゾリン骨格構造を有する化合物であれば特に限定されない。イソチアゾリン系化合物の具体例としては、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:OIT)、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:H-MIT)、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:Cl-MIT)、5-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(別名:BIT)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4,5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:MTI)などを挙げることができる。これらは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4-クロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、および4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンからなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましく、OITがより好ましい。

本発明の組成物に含ませることができるイソチアゾリン系化合物の量は、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、7.0~40.0質量%、好ましくは8.0~30.0質量%、さらに好ましくは10.0~25.0質量%である。

【0017】

成分(C)は、水に対する溶解度が1g/100g-H₂O未満の有機溶媒である。水に対する溶解度は、温度20において、水100gに溶ける有機溶媒の質量[g]である。成分(C)は非極性溶媒であることが好ましい。

成分(C)は、成分(A)又は成分(B)を溶解させることができるものであれば特に限定されない。成分(C)の具体例としては、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート(商品名:ソルフィットAC、クラレ社製)、総炭素数6~30の飽和炭化水素、総炭素数6~30の不飽和炭化水素、総炭素数7~30のアルキルベンゼン類、総炭素数10~30のナフタレン類などを挙げることができる。総炭素数7~30のアルキルベンゼン類としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ(商品名:ソルベツソ100、ソルベツソ150)、フェニルキシリルエタン(商品名:ハイゾールSAS296)などを挙げることができる。総炭素数10~30のナフタレン類としては、例えば、メチルナフタレン(商品名ソルベツソ200)などを挙げることができる。これらのうち3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、フェニルキシリルエタンが好ましい。

本発明の組成物に含ませることができる成分(C)の量は、成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計100質量%に対して、5.0~70.0質量%、好ましくは20.0~70.0質量%、さらに好ましくは50.0~70.0質量%である。

【0018】

成分(D)は、融点が0~20で且つ水に対する溶解度が1g/100g-H₂O以上の有機溶媒である。水に対する溶解度は、温度20において、水100gに溶ける有機溶媒の質量[g]である。

成分(D)は、一般的な水性塗料に溶解または分散させることができるものであることが好ましい。成分(D)の具体例としては、ジメチルスルホキシド(別名:DMSO、融

10

20

30

40

50

点：19）、フマル酸ジエチル（融点：1～2）、p-メトキシベンズアルデヒド（融点：0）、フタル酸ジメチル（融点：2）、サルチル酸エチル（融点3）、2-フェノキシエタノール（融点：11～13）、けい皮酸エチル（融点：6.5～7.5）、ピルピン酸（融点：12）、オイゲノール（融点：15.4）、オクタン酸（融点：16）、3-アミノ-1-プロパノール（融点：10～12）、2,6-ジエチルアニリン（融点：3～4）、シトラコン酸無水物（融点：7～8）などを挙げることができる。これらは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうちDMSOが好ましい。

本発明の組成物に含ませることができる成分（D）の量は、成分（A）、（B）、（C）および（D）の合計100質量%に対して、5.0～25.0質量%、好ましくは7.0～25.0質量%、さらに好ましくは7.0～20.0質量%である。

10

【0019】

本発明の組成物は、析出しない限りにおいて、界面活性剤、無機物質、酸化防止剤、光安定剤、水溶性溶媒などが含まれていてもよい。

【0020】

本発明の組成物に含有させることができる界面活性剤として、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などを挙げることができる。

アニオン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、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、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などを挙げることができる。これらは、化学的に許容される塩であってもよい。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などを挙げることができる。

20

カチオン系界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド（C12～18）、メチル・ポリオキシエチレン・アルキルアンモニウムクロライド（C12～18）、アルキル・N-メチルピリジウムブロマイド（C12～18）、モノまたはジアルキル（C12～18）メチル化アンモニウムクロライド、アルキル（C12～18）ペンタメチルプロピレンジアミンジクロライドなどを挙げることができる。

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアリアルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、酸化エチレンと酸化プロピレンブロック共重合体などを挙げることができる。

30

【0021】

本発明の組成物に含有させることができる無機化合物として、例えば、クレー、タルク、シリカ、アルミナ、モンモリロナイトなどを挙げることができる。

【0022】

本発明の組成物に含有させることができる水溶性溶媒は、融点が0未満で且つ水に対する溶解度が1g/100g-H₂Oを超える有機溶媒であることが好ましい。係る水溶性溶媒の具体例としては、エチレングリコールt-ブチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリ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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジ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ブチルエーテル、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ジメチルエーテル、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イソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。

40

【0023】

本発明の組成物に含有させることができる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]、アルキルジフェニルアミンなどを挙げることができる。

50

【 0 0 2 4 】

本発明の組成物に含有させることができる光安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-セバケート)などを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の組成物は、その製造方法によって、特に制限されない。本発明の組成物は、例えば、成分(A)および成分(B)に成分(C)および成分(D)を添加することによって、または成分(C)および成分(D)に成分(A)および成分(B)を添加することによって、得ることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の組成物は、工業用の防腐防カビ剤として用いることができる。本発明の組成物は、例えば、繊維、衛生加工品、医療用成形加工品、洗剤、化粧品、食品、青果物、種子、農作物、家畜、クリーンフィルム、包装材料、殺菌性材料、塗料、エマルジョン樹脂、切削油などの金属加工油、合板、木材、カゼイン、でんぷん糊、にかわ、塗工紙、紙用塗工液、表面サイズ剤、接着剤、合成ゴムラテックス、印刷インキ、ポリビニルアルコールフィルム、塩化ビニルフィルム、プラスチック製品、皮革、セメント混和剤、シーリング剤、目地剤などにおいて用いることができる。また、本発明の組成物は、製紙パルプ工場や冷却水循環工程で使用される各種産業用水などにおいて用いることができる。本発明の組成物の使用方法は、対象となる素材に応じて、適宜選択できる。例えば、素材に混ぜ合わせたり、素材に浸み込ませたり、素材表面に塗布したりすることができる。本発明の組成物は、水性塗料、または油性塗料に好適である。

【 0 0 2 7 】

本発明の塗料は、本発明の組成物を含有してなるものである。本発明の塗料に含有させることができる本発明組成物の量は、本発明塗料100質量%中に、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~3質量%である。

【 0 0 2 8 】

本発明の塗料は、一般に、塗膜形成成分として乾性油、樹脂、セルロースなどを含有している。塗膜形成成分としての樹脂は、耐久性、耐水性、接着性、耐熱性、耐ブロッキング性、柔軟性などを考慮して、公知の樹脂の中から適宜選択することができる。係る樹脂として、例えば、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのゴム状高分子；松脂のような天然樹脂、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などの樹脂状高分子などを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の塗料は、水性塗料であってもよいし、油性塗料であってもよい。水性塗料では、液媒体として、通常、水、または水溶性有機溶媒が用いられる。油性塗料では、液媒体として、通常、難水溶性有機溶媒が用いられる。

【 0 0 3 0 】

本発明の塗料は、公知の塗料に添加されることがある、添加剤、顔料を含有していてもよい。添加剤としては、レベリング剤、スリップ剤、可塑剤、増粘剤、乳化剤、乾燥剤、消泡剤、ワックスなどを挙げることができる。顔料は彩色や特殊機能付与などのために用いられるものであれば特に限定されない。

【 実施例 】

【 0 0 3 1 】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、これら実施例により限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

実施例 1

シブトリン 10.3質量部、OIT 10.2質量部、ソルフィットAC 69.6

10

20

30

40

50

質量部、およびDMSO 9.9質量部を、室温にて1時間混合して、溶液を得た。この溶液をろ紙(ADVANTEC No. 2 285mm)にて自然ろ過し、液状組成物を得た。

【0033】

該液状組成物を-5℃で約2週間静置した。目視にて析出物の有無を確認した。析出物はなかった。

【0034】

実施例2

ソルフィットACの量を59.8質量部に変え、且つDMSOの量を19.8質量部に変えた以外は実施例1と同じ方法で液状組成物を得た。実施例1と同じ方法で析出物の有無を確認した。析出物はなかった。

10

【0035】

比較例1

ソルフィットACの量を79.5質量部に変え、且つDMSOの量を0質量部に変えた以外は実施例1と同じ方法で液状組成物を得た。実施例1と同じ方法で析出物の有無を確認した。析出物の存在が確認された。析出物をろ紙で採取し分析した。析出物はシブトリンであった。

【0036】

比較例2

ソルフィットACの量を49.9質量部に変え、且つDMSOの量を29.6質量部に変えた以外は実施例1と同じ方法で液状組成物を得た。実施例1と同じ方法で析出物の有無を確認した。析出物の存在が確認された。析出物をろ紙で採取し分析した。析出物はDMSOであった。

20

【0037】

以上の結果が示すとおり、本発明の組成物は、トリアジン系化合物およびイソチアゾリン系化合物を高濃度で含有していながら、析出などを起こさない。本発明の組成物は、保存安定性に優れている。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 D 5/14 (2006.01) C 0 9 D 5/14
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

(56) 参考文献 特開平 4 - 1 3 4 0 0 1 (J P , A)
化学大辞典 4 , 1 9 6 3 年 1 0 月 1 5 日 , p.522-523
n - ヘキサン (ICSC: 0279) , 国際化学物質安全性カード (I C S C) 日本語版 , [online] , 2
0 1 7 年 1 2 月 5 日 , [検索日 : 2018.06.22] , インターネット , <URL: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0279&p_version=2&p_lang=ja>

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
A 0 1 N 2 5 / 0 2
A 0 1 N 2 5 / 0 4
A 0 1 N 4 3 / 7 0
A 0 1 N 4 3 / 8 0
A 0 1 P 3 / 0 0
C 0 9 D 5 / 1 4
C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)