

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3558368号

(P3558368)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

AO 1 N 43/80
 AO 1 N 25/02
 AO 1 N 43/32
 AO 1 N 43/90
 // CO 7 D 275/03

AO 1 N 43/80 1 0 2
 AO 1 N 25/02
 AO 1 N 43/32
 AO 1 N 43/90 1 0 5
 CO 7 D 275/02

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-145772
 (22) 出願日 平成6年6月6日(1994.6.6)
 (65) 公開番号 特開平7-330521
 (43) 公開日 平成7年12月19日(1995.12.19)
 審査請求日 平成13年4月5日(2001.4.5)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 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
 00
 (74) 代理人 100073139
 弁理士 千田 稔
 (74) 代理人 100101281
 弁理士 辻永 和徳
 (72) 発明者 松本正浩
 埼玉県浦和市鹿手袋6-2-16 サマッ
 クス・アムールB 105号
 最終頁に続く

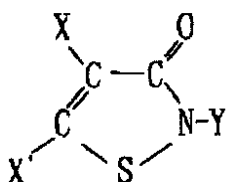
(54) 【発明の名称】 3-イソチアゾロンおよび安定剤を含有する水性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 少なくとも1種の下記構造式(I)を有する3-イソチアゾロン殺菌剤、

【化1】



(I)

[式中、XおよびX'は独立して、水素またはハロゲンからなる群から選択され、Yは水素またはアルキル基である] 10

(b) ヘキサメチレンテトラミン、

(c) 5-プロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサソ、

(d) 水混和性有機溶剤、および水混和性有機溶剤と水との混合溶剤からなる群から選択される溶剤、

を含む組成物であって、

成分(b)および(c)が、貯蔵の際に、該組成物中で実質的に沈殿を形成せず、さらに該組成物が金属製貯蔵容器に対して腐食性でないような有効量で存在する、前記組成物。

【請求項2】

3-イソチアゾロン殺菌剤が5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと 20

2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンとの 3 : 1 から 10 : 1 の混合物である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

ヘキサメチレンテトラミンが、組成物の 0.01 から 1.0 重量% 使用される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

5 - ブロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサンが、組成物の 0.1 から 1.0 重量% 使用される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

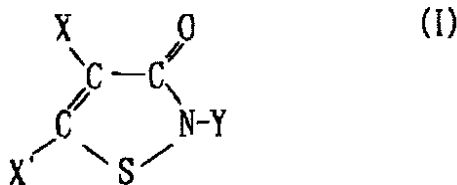
水混和性有機溶剤がジプロピレングリコールである、請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 6】

水混和性有機溶剤、または水混和性有機溶剤と水の混合溶剤からなる群から選択される溶剤中で、式

【化 2】



[式中、X および X' は独立して、水素またはハロゲンからなる群から選択され、Y は水素またはアルキル基である]

20

を有する 3 - イソチアゾロンの溶液を安定化する方法であって、

該溶液中に、安定化に有効な量の (b) ヘキサメチレンテトラミンおよび (c) 5 - ブロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサンを導入することを含み、該溶液が貯蔵の際に沈殿を形成せず、さらに金属製貯蔵容器に対して腐食性でないような有効量で、成分 (b) および (c) が存在することを含む、前記方法。

【請求項 7】

4 週間、40 で貯蔵したときに、組成物中で実質的に沈殿を形成しない請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

4 週間、40 で貯蔵したときに溶液が沈殿を形成しない、請求項 6 記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

(産業上の利用分野)

本発明は、金属塩を含有しない 3 - イソチアゾロン製剤の安定化、特に 5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン (CMI) と 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンの混合物製剤の安定化に関し、更に詳しくは、ヘキサメチレンテトラミン (HMT) 及び 5 - ブロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサンを 3 - イソチアゾロン製剤に添加することによる 3 - イソチアゾロン製剤の安定化に関する。

【0002】

(従来技術)

イソチアゾロンは工業上の水性製品および非水性製品における微生物に対する主に防腐剤、防カビ剤又は殺藻剤等として広く使用されている。3 - イソチアゾロンは適当な官能基で置換することにより極めて有効な殺微生物剤となり、かつ広範囲の適用が可能となる。"殺微生物剤"とは、殺バクテリア剤、殺菌剤、スライムコントロール剤および殺藻剤を包含する用語として使用され、微生物の殺菌及び静菌の両方の効果を有するものとして使用される。

しかし、3 - イソチアゾロン製剤そのものの貯蔵又、処理すべき基体に添加した後の貯蔵、いずれにおいても時間の経過と共にその活性が低下することは以前より指摘されてきた。これは、イソチアゾロンそのものが現場での条件下で長期間貯蔵するには安定な物質と

40

50

は言えないからである。それ故、イソチアゾロンの安定性を改良する方法が以前より探し求められてきた。これまでに実際に市販されてきた製剤の処方は、(1)水を溶媒として、二価金属の硝酸塩を安定剤として5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン混合物に加えた製剤(米国特許第3870795号及び同4067878号)、(2)多価アルコールを溶媒とし、オルトエステル類を安定剤として加えた製剤(特開平1-157971)、(3)多価アルコールを溶媒とし、安定剤を含まない製剤、(4)多価アルコール及び/又は水を溶媒とし、ある種のニトロプロモ化合物を安定剤として加えた製剤等が挙げられる。又は近年多価アルコール又は水を溶媒とし、ヘキサメチレンテトラミンを安定剤として用いた製剤も提案されている(特開平5-132404)。

10

【0003】

(発明が解決しようとする課題)

上記(1)、(2)、(3)のような3-イソチアゾロン製剤を高分子エマルション又は、これを基剤とする塗料、水性接着剤等に使用する場合、ラテックスの凝固、相分離等の好ましくない現象が指摘されてきた。これら現象の原因は製剤中の金属塩又は有機溶媒が局部的に高濃度でエマルションと接触することや、非水性媒質に対する不溶性等にあると考えられる。又、従来技術のいくつかは鉄を腐食させる性質を有していた。それ故に、このようなイソチアゾロン製剤において、上記の如き濁り、沈殿物の生成を防止し、長期間にわたって保存可能であり、かつ鉄を腐食しない製剤が求められている。本発明は、この

20

【0004】

(課題を解決するための手段)

本発明は、(a)3-イソチアゾロン化合物、(b)ヘキサメチレンテトラミン、(c)5-プロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサン、および(d)上記(a)、(b)および(c)成分を溶解する水混和性有機溶剤、または水混和性有機溶剤と水からなる混合溶剤を含む、安定化された殺微生物水性組成物に関する。本発明の水性組成物中の3-イソチアゾロン化合物は、長期間安定であり、沈殿を形成しない。

従って、本発明の工業用殺菌水性組成物は、従来工業用殺菌剤の用途と同様に使用可能であり、好ましくは高分子エマルション、塗料、接着剤、顔料、印刷版用処理液、冷却用水、製紙工程における白水、化粧用品等に用いられ、特に好ましくは、合成高分子エマルション、水性塗料、切削油等に用いることができる。例えば、本発明の水性組成物を高分子エマルションの防腐剤等として添加使用する場合には、エマルションを凝固させることもなく、また、保存用の金属容器の腐食性も少ないことが望まれる。

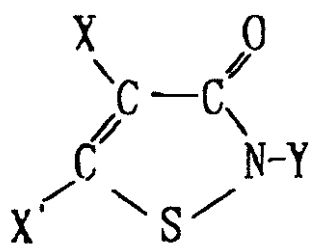
30

以下において、本発明の殺微生物水性組成物について説明する。

【0005】

本発明で使用できる3-イソチアゾロン化合物は、

【化2】



(I)

40

の構造式を有する化合物からなり、ここで式(I)中で、XおよびX'はそれぞれ水素又はハロゲン原子であり、Yは、水素又はアルキル基である。具体的には、例えば5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4,5-ジクロロ-

50

2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、5 - プロモ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン等や、これらの混合物が挙げられ、特に5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンと2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンの混合物が好ましい。これらの3 - イソチアゾロン化合物は、水性組成物中、好ましくは、10重量%以下存在させることが望ましい。

【0006】

ヘキサメチレンテトラミン (b) が3 - イソチアゾロン化合物 (a) の水性組成物に、添加使用されるが、これは広く工業用殺菌剤の安定剤として使用されている。この添加量は、本発明の水性組成物中、0.01ないし1.0重量%、特に好ましくは、0.05ないし0.5重量%である。

また、第3成分 (c) として添加される5 - プロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサンも前記 (b) 同様に工業用殺菌剤として広く使用されている。この第3成分の添加量は、本発明の水性組成物中、0.1 ~ 1.0重量%、好ましくは、0.4 ~ 1.0重量%である。

【0007】

本発明の水性組成物においては、上記成分 (a)、(b) および (c) を溶解するに十分な水又は水性溶媒が使用される。これら各成分を溶解する水性溶媒としては、水混和性溶媒が特に望ましく、エチレングリコール、ジプロピレングリコールやジエチレングリコール等が適宜選択される。これらは3 - イソチアゾロン系化合物の溶剤として広く使用されているものである。本発明の水性組成物を形成するためには、あらかじめ、本発明で使用

【0008】

する成分を含む3 - イソチアゾロンを含有した製剤に、本発明の他の構成成分を添加することができる。例えば、グリコール系溶媒を含有する3 - イソチアゾロン製剤に対して、他の残りの成分を添加することができるし、また、混和性溶剤を含む3 - イソチアゾロン製剤に対して、他の残りの成分を添加することもできる。さらに、3 - イソチアゾロン製剤、5 - プロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサンを順次添加して製造することもできる。当然これら (a) ないし (c) 成分を同時に添加して形成することも可能である。

【0009】

(実施例1)

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンと2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンの3 : 1混合物 (米国ロームアンドハース社製品) をジプロピレングリコールに溶解させ、濃度25%の溶液を調整した。この溶液に5 - プロモ - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジオキサン、ヘキサメチレンテトラミン (関東化学社製品) 及び水を加え、以下の試験溶液を処方した。

【0010】

【表1】

10

20

30

表 I

イソチアゾロン、ジオキササン及びHMTから調整された試験溶液

試験溶液	3-イソチアゾロン	ジオキササン	HMT	
1-1	6.63	0.8	-	10
1-2	6.63	-	1.0	
1-3	6.63	0.2	0.05	
1-4	6.63	0.2	0.1	
1-5	6.63	0.2	0.5	
1-6	6.63	0.2	1.0	
1-7	6.63	0.4	0.05	
1-8	6.63	0.4	0.1	20
1-9	6.63	0.4	0.5	
1-10	6.63	0.4	1.0	
1-11	6.63	0.4	1.2	
1-12	6.63	0.6	0.05	30
1-13	6.63	0.6	0.1	
1-14	6.63	0.6	0.5	
1-15	6.63	0.6	1.0	
1-16	6.63	0.6	1.2	

【0011】

試験溶液は40 で4週間保持された。5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CMI)についての残存量を定量し、濁りと沈殿について評価した。その結果を表II及びIIIに示す。

【0012】

【表2】

表 I I

残存CMI (%)

試験溶液No.	1週目	2週目	3週目	4週目	
1-1	100	99.8	98.6	97.2	10
1-2	97.0	89.0	71.9	64.4	
1-3	100	99.4	98.6	98.5	20
1-4	100	99.8	98.6	98.4	
1-5	100	99.6	99.4	99.2	
1-6	100	99.7	99.5	99.1	
1-7	100	99.4	99.3	99.1	
1-8	100	98.6	98.0	97.6	
1-9	100	99.5	97.8	97.5	
1-10	100	97.4	97.2	95.8	
1-11	100	99.4	96.9	96.5	
1-12	100	98.4	96.6	96.3	
1-13	100	99.4	98.8	98.0	30
1-14	100	99.0	98.0	98.0	
1-15	100	99.7	98.0	98.6	
1-16	100	99.0	98.4	96.8	

【 0 0 1 3 】

【 表 3 】

表 I I I

試験溶液中の濁り及び沈殿の生成

試験溶液No.	0週目	1週目	2週目	3週目	4週目	
1-1	0	0+	0+	0++	0+++	10
1-2	0	0+	0+	0++	2+++	
1-3	0	0+	0+	0++	0++	
1-4	0	0	0	0	0	
1-5	0	0	0+	0++	0+	
1-6	0	0	0+	0++	0+	20
1-7	0	0	0	0	0	
1-8	0	0	0	0	0+	
1-9	0	0	0	0	0+	
1-10	0	0	0	0	0+	
1-11	0	0	0	0	0++	30
1-12	0	0	0	0	0+	
1-13	0	0	0	0	0+	
1-14	0	0	0	0	0+	
1-15	0	0	0	0	0+	
1-16	0	0	0	0	0++	40
対照*	0	2+	2++	2+++	2+++	

* 3-イソチアゾロンを水で希釈したもの。

表中の観察結果の数字は以下の状態をあらわす。

外観変化

- 0: 完全に透明
1: 多少濁りあり
2: 濁りあり

沈殿の有無

- + : わずかに沈殿あり
++ : 多少沈殿あり
+++ : 多く沈殿あり

【 0 0 1 4 】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の方法により以下の 7 種の試験溶液を調整した。

【 表 4 】

表IV

腐食性評価のための試験溶液

試験溶液	5-プロモ-5-ニトロ-			HMT (%)	
	3-イソチアゾン (%)	1, 3-ジオキサン (%)			
2-1	6.63	0	0		
2-2	6.63	0.8	0		
2-3	6.63	0.8	0.01		
2-4	6.63	0.8	0.05		
2-5	6.63	0.8	0.1		
2-6	6.63	0.8	0.5		20
2-7	6.63	0.8	1.0		

【0015】

試験溶液の腐食性は、SUSステンレス鋼片を溶液中に保持することにより行った。試験溶液は40で4週間保持された。4週間後、試験溶液に関し、残存CMI、外観および沈殿について評価された。結果は表に示されたとおりである。試験溶液3、4、5、6、および7は外観透明であり、濁りおよび沈殿もなかった。試験溶液1、2および3においては、ステンレス鋼片は腐食されたが、試験溶液5、6および7においては腐食されなかった。

【0016】

【表5】

10

20

30

表 V

試験溶液	残存CMI (%)				腐食性		外観及び沈殿	
	1週日	2週日	3週日	4週日	1週日	4週日	1週日	4週日
2-1	98	86	78	69	+	+	0	2+++
2-2	100	96	96	95	+	+	0	2+++
2-3	100	95	95	94	-	-	0	0
2-4	100	96	94	94	-	-	0	0
2-5	96	95	95	95	-	-	0	0
2-6	100	95	95	95	-	-	0	0
2-7	100	95	95	95	-	-	0	0

腐食性
+ : あり
- : なし

外観及び沈殿
外観変化
0 : 完全に透明
1 : 多少濁りあり
2 : 濁りあり

沈殿の有無
+ : わずかに沈殿あり
++ : 多少沈殿あり
+++ : 多く沈殿あり

【0017】

(効果)

実施例より明らかとなり、本発明によって、水での希釈状態で長時間、有効成分の活性を維持し、透明で沈殿のない、安定なイソチアゾロン溶液組成物の供給が可能となった。特にラテックスへの防腐剤としての商業的製品の供給という意味で、本発明の意義は大きい。因みに従来は、3-イソチアゾロン溶液は水性媒体下で、不安定であり、そのため安定剤として、硝酸マグネシウムを使用していたが、硝酸マグネシウムは、3-イソチアゾロン水性溶液中で、発癌物質であるニトロソアミンを生成させる欠点があり、さらに、3

- イソチアゾロン水性溶液をペイント等のラテックス製品等の防腐剤として使用する場合、ラテックスに凝固を生じさせる欠点があった。本発明においては、硝酸マグネシウムを使用することなしに数種類の安定剤の組合せによって目的を達成することができた。さらに、本発明は、保管用金属貯蔵容器に対する腐食の発生を防止するという効果も達成し得た。

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05 - 132404 (JP, A)
特開平04 - 009305 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A01N 43/80 102

A01N 25/02

A01N 43/32

A01N 43/90 105