

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-530886

(P2014-530886A)

(43) 公表日 平成26年11月20日(2014.11.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
AO 1 N 43/80 (2006.01)	AO 1 N 43/80 1 O 2	4 H O 1 1
AO 1 P 3/00 (2006.01)	AO 1 P 3/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2014-537521 (P2014-537521) (86) (22) 出願日 平成24年2月2日 (2012.2.2) (85) 翻訳文提出日 平成26年5月16日 (2014.5.16) (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/051787 (87) 国際公開番号 W02013/060485 (87) 国際公開日 平成25年5月2日 (2013.5.2) (31) 優先権主張番号 13/282, 508 (32) 優先日 平成23年10月27日 (2011.10.27) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 514102917 チタン ケミカルズ リミテッド Titan Chemicals Limited イギリス領バージン諸島 ヴイジー 111 O, トルトラ, ロードタウン, サー フラ ンシス ドレイク' ス ハイウェイ 30 76, ピー. オー ボックス 3463 (74) 代理人 110001302 特許業務法人北青山インターナショナル (72) 発明者 バーグ, カールステン デンマーク王国 ディコー 4791 ボレ , オーレベク ストランドヴェイ 28 Fターム(参考) 4H011 AA02 BB10 DA13 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 殺生物剤

(57) 【要約】

0℃未満で安定な、1, 2-ベンゾチアゾロンのテトラメチルアンモニウム塩の水溶液

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

凝固点が 0℃未満であり、本質的に水と 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩とからなることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物において、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンとして計算される前記 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩の含量が約 20～43 重量%の範囲であることを特徴とする組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の組成物において、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンとして計算される前記 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩の含量が約 10 重量%以上約 40 重量%未満の範囲であることを特徴とする組成物。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の組成物において、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンとして計算される前記 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩の含量が 40 重量%である組成物が除外されることを特徴とする組成物。

【請求項 5】

凝固点が 0℃未満の殺生物剤水溶液を製造するための、1, 2-ベンズチアゾロンのテトラメチルアンモニウム塩の使用。

【請求項 6】

微生物を請求項 1 に記載の組成物と接触させることを含むことを特徴とする、微生物を死滅させる方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は殺生物剤に関する。より詳しくは、本発明は 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩に関する。以降 B I T と呼ぶこの 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンは、特に塗料や水冷システムに用いられているよく知られた殺生物剤である。B I T 自体は水にあまり溶けない。これは懸濁液又は有機溶媒溶液のいずれとしても使用することができる一方で、どちらの選択肢もあまり好ましいものではない。懸濁液の場合、用量決定を難しくする沈殿が生じることがある。揮発性有機溶媒を主成分とする溶液を使用することの問題点は周知である。

30

【0002】

B I T の塩を用いることはこれまでに提案されている。これらの塩は水に可溶であり、これによって懸濁液及び有機溶液を用いることの問題は解消され、例えばナトリウム塩などの B I T 塩の水溶液は暖かい環境では有用である。B I T 塩の溶液は比較的高い温度で結晶化するため、グリコールなどの有機物質を添加することによって安定化しない限りこれらの水溶液は低い温度では有用ではない。

【0003】

B I T の塩は数多く知られている。例えば、米国特許第 3 9 7 0 7 5 5 号明細書には、B I T の様々な 4 級アンモニウム塩が記載されている。国際公開第 0 2 1 4 2 9 3 号パンフレットにも、数多くの B I T の塩が記載されている。更に、国際公開第 0 2 1 4 2 9 3 号パンフレットでは、記載されている塩の溶液の凝固点が測定されている。この文献では、様々な B I T の塩の水溶液の最低凝固点が報告されている。これらの結果の中に、B I T のテトラメチルアンモニウム塩（以降「テトラメチルアンモニウム B I T」ともいう）についてのデータが報告されている。最も低い凝固点の水溶液は、40 重量%の B I T に相当する 59 重量%のテトラメチルアンモニウム B I T を含んでおり、24 時間の貯蔵後、そして固体のテトラアンモニウム B I T の種結晶添加後、3℃の凝固点を有していることが見出された。

40

【0004】

50

非常に驚くべきことに、報告されている凝固点は正確ではなく、トラメチルアンモニウム B I T の水溶液はこれまで認識されていたよりもずっと低い温度で安定であることが見出された。

【0005】

したがって、本発明によれば、凝固点が約 0℃未満の、約 -1℃未満などの、例えば約 -3℃未満、約 -5℃未満、約 -10℃未満、約 -15℃未満、約 -20℃未満、約 -25℃未満、又は約 -30℃未満の、本質的に水と 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩とからなる組成物が提供される。本明細書において、「凝固点」という表現は、24 時間後に、そして固体の 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩の種結晶を入れた後に、組成物が液体であることを意味する。

10

【0006】

水のみとで得られるよりもさらに低い凝固点が求められる場合、水混和性有機溶媒を添加することができる。そのような水混和性有機溶媒の例としては、エタノールやイソプロパノールなどの 1~4 個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、エチレングリコールやジエチレングリコールや 1, 2-プロピレングリコールやジプロピレングリコールやトリプロピレングリコールなどのグリコール類、ブチルグリコールやブチルジグリコールなどのグリコールエーテル類、2, 2, 4-トリメチルペンタジオールモノイソブチレートなどのグリコールエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、N, N-ジメチルホルムアミド、及びこれらの混合物を挙げることができる。好ましくは、約 5 重量%未満の水混和性有機溶媒が使用されるが、必要であれば、例えば約 10 重量%、15 重量%、又は約 20 重量%までの高い濃度も使用することができる。

20

【0007】

組成物の pH は、通常は中性か、例えば約 8~約 10 などのわずかにアルカリ性である。

【0008】

本発明の殺生物剤組成物には、殺生物剤の分野の当業者に添加剤として知られている他の一般的な成分も含有させることができる。これらは例えば増粘剤、消泡剤、pH 値を調整する物質、香料、分散剤、及び着色物質である。

【0009】

本発明の殺生物剤組成物は、多くの様々な分野で 사용할 ことができる。これは、例えば塗料、石膏、リグノスルホン酸塩、石灰分散物、粘着剤、写真用薬品、カゼイン含有製品、でんぷん含有製品、瀝青質エマルジョン、界面活性剤溶液、自動車燃料、クリーニング剤、化粧品、水循環システム、ポリマー分散物、及び冷却潤滑剤での使用、並びに、例えばバクテリア、カビ、酵母、及び藻類による攻撃に対する使用に好適である。

30

【0010】

実用上は、殺生物剤組成物は、そのまま使える混合物としても、保存すべき物質に殺生物剤と組成物の残りの成分とを別個に添加することによっても使用することができる。

【0011】

本明細書において、表現「本質的に水と 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩とからなる組成物」は、水と 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンのテトラメチルアンモニウム塩以外の成分を、約 5 重量%を超えない量含有する溶液を意味する場合がある。

40

【0012】

テトラメチルアンモニウム B I T は、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液を B I T と反応させることによる、国際公開第 0214293 号パンフレットに記載の方法で合成することができる。固体のテトラメチルアンモニウム五水和物は非常に高価なことが知られているが、実際にははるかに安価な水溶液を用いる必要がある。これは、一般的には 5~25 重量%の溶液として入手することができる。25 重量%の水酸化テトラメチルアンモニウムと B I T との反応により、26 重量%相当の B I T を含有する 39 重量%の溶液が

50

得られる。より高濃度の溶液（約 40 重量%までの BIT）が必要とされる場合、溶液から水を留去することができる。純粋な化合物は、減圧下で脱水することにより得ることができる。より希薄な溶液が必要とされる場合は、より希薄な水酸化テトラメチルアンモニウムを用いてもよく、また作製した溶液を薄めてもよい。

【0013】

通常、溶液は約 5 重量%より大きい、約 10 重量%など、又は約 15 重量%の BIT 含量を有する必要がある。市販の BIT ナトリウム塩の溶液は約 20 重量%の BIT を有しており、そのためこの要求の濃度は再配合が不要なことから非常に有用である。約 25 重量%、又は約 30 重量%、又は約 35 重量%、又は約 40 重量%、42.6%など、又は 43 重量%などのより高濃度の溶液も有用である。

10

【実施例】

【0014】

実施例 1

テトラメチルアンモニウム BIT の製造

水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液（25%、101.6 g）に、攪拌しながら BIT（含水量 20%、乾燥純度 98%、54.6 g）を入れ、pH 9.58 にすると表題の化合物の 39 重量%水溶液が生成した。これは BIT 25 重量%に相当する。水を留去するとより濃縮された溶液が生成し、定量的な収率で純粋な物質が得られた。

^1H NMR（250 MHz, DMSO）d: 3.14 (s, 12H, 4CH₃)、7.11 (t, 1H, J=7.0 Hz, ArH)、7.25 (t, 1H, J=7.0 Hz, ArH)、7.57 (d, 1H, J=7.8 Hz, ArH)、7.64 (d, 1H, J=7.6 Hz, ArH)

20

【0015】

実施例 2

水溶液の安定性の測定

一連の、テトラメチルアンモニウム BIT の蒸留水の水溶液を準備した。一連の実験では、24 時間後に、そしてテトラメチルアンモニウム BIT の種結晶を入れた後に、溶液が液体のままであった温度を測定した。結果は表 1 に示されている。

BIT 濃度%	温度(°C)
45	5
42.6	-10
39.3	-32
35.6	-20
30.4	-13
25.3	-8
20.3	-5

30

40

【0016】

以上から、広範囲の BIT 水溶液が低温で液体のままであることが明らかであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N43/80 A01N25/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/14293 A1 (BERG CARSTEN [DK]) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application the whole document -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2012

Date of mailing of the international search report

16/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Franck

Information on patent family members

PCT/EP2012/051787

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN