

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5599937号
(P5599937)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int. Cl.		F I	
AO1N 59/00	(2006.01)	AO1N 59/00	C
AO1P 3/00	(2006.01)	AO1P 3/00	
AO1N 25/04	(2006.01)	AO1N 25/04	102
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12	
CO9D 201/00	(2006.01)	CO9D 201/00	

請求項の数 31 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-503065 (P2013-503065)	(73) 特許権者	505018120
(86) (22) 出願日	平成23年3月31日(2011.3.31)		オムヤ インターナショナル アーゲー
(65) 公表番号	特表2013-523791 (P2013-523791A)		スイス国、ツエー・ハー-4665・オフ
(43) 公表日	平成25年6月17日(2013.6.17)		トリンゲン、バスラーシュトラセ・42
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/055023	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02011/124521		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成23年10月13日(2011.10.13)	(72) 発明者	デイ・マイウータ, ニコラ
審査請求日	平成24年11月26日(2012.11.26)		スイス国、ツエー・ハー-4528・ツヒ
(31) 優先権主張番号	61/342, 617		ウイル、アムゼルベーク・8
(32) 優先日	平成22年4月16日(2010.4.16)	(72) 発明者	シュバルツェントルーバー, パトリック
(33) 優先権主張国	米国 (US)		スイス国、ツエー・ハー-5245・ハブ
(31) 優先権主張番号	10159511.4		スブルク、ウンターレ・レッテンシュトラ
(32) 優先日	平成22年4月9日(2010.4.9)		ーセ・193
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	審査官	太田 千香子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳物材料製の水性調製物を防錆する方法、防錆された鋳物材料製の水性調製物および鋳物材料製の水性調製物中での防錆剤化合物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機物質製の水性調製物を防錆するための方法であって、

- (a) 少なくとも1つの無機物質製の水性調製物を用意するステップ、
- (b) ステップ a) の水性調製物に対して、リチウムイオンの1つ以上の供給源を、水性調製物中のリチウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると750から3000 ppm未満になるような量で添加するステップ、
- (c) ステップ a) の水性調製物に対して、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの1つ以上の供給源を、水性調製物中のナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると3000から7500 ppm未満になるような量で添加するステップを含むことを特徴とし、

ここで、ステップ (b) および (c) は、同時に実施し得、または任意の順序で個別に実施され得る方法。

【請求項 2】

前記水性調製物が、水性調製物の総重量に対する乾燥重量により、1から85%の固形分を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ a) の前記水性調製物が、6から10.5のpH値を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ a) の前記水性調製物が 50 から 800 mPa・s の粘度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記無機物質が、天然物または合成物であり、および炭酸カルシウム、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土、滑石、硫酸カルシウム、石英、アタパルジャイト、モンモリロン石、珪藻土、微粉状シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリケート、軽石、海泡石、ドロマイト、沈降炭酸カルシウムを含む複合顔料材料、雲母、二酸化チタンおよびこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記無機物質が、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、ドロマイト、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土およびこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記リチウムイオンがリチウム塩から選択される水溶性リチウム化合物の形態で提供されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記リチウム塩が、炭酸リチウム、リチウムのポリマー性塩および炭酸リチウムとリチウムのポリマー性塩との混合物から選択されることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

リチウムの前記ポリマー性塩が、アクリルホモポリマー、アクリルコポリマーのリチウム塩、ポリリン酸塩ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

リチウムの前記ポリマー性塩が、ポリリン酸 Li_2Na_2 、ヘキサメタリン酸リチウム - ナトリウムまたはポリアクリル酸リチウムであることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記リチウム塩が炭酸リチウムであることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記水溶性リチウム化合物が炭酸リチウムとリチウムのポリマー性塩との混合物である実施形態において、前記炭酸リチウム：リチウムのポリマー性塩の重量比が 50 : 50 から 99.9 : 0.1 であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記リチウムイオンが、水性調製物中のリチウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると 750 から 1500 ppm になるような量で、ステップ a) の水性調製物に提供されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンが、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウム、塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウムおよび/または塩化マグネシウム、塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウムおよび/または塩化マグネシウムとナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩との混合物、ならびに炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウムとナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩との混合物から選択される水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物の形態で提供されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

50

前記水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物は、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウムから選択されることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物は、炭酸ナトリウムであることを特徴とする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンが、水性調製物中のナトリウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると 5000 から 7000 ppm になるような量で、ステップ a) の水性調製物に提供されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 18】

ステップ b) の前記リチウムイオンとステップ c) の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンとが、ステップ a) の水性調製物に対して同時に添加されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

ステップ b) の前記リチウムイオンとステップ c) の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンとが、ステップ a) の水性調製物に対して個別に添加されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 20】

前記リチウムイオンがポリマー性塩を介して提供される場合、リチウムのポリマー性塩が、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンより先に添加されることを特徴とする、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンがポリマー性塩を介して部分的に提供される場合、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩が、前記リチウムイオンより先に添加されることを特徴とする、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

リチウムと、マグネシウムおよび/またはナトリウムおよび/またはカリウムとを組み合わせた際に形成される殺生物剤以外の殺生物剤は、本発明の方法には使用されないことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 23】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンならびに前記リチウムイオンの添加後に、前記水性調製物を乾燥して乾燥生成物を得ることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 1 から 22 のいずれかに記載の方法によって得ることができる水性調製物。

【請求項 25】

サーマス属種 (*Thermus* sp.)、プロピオニバクテリウム属種 (*Propionibacterium* sp.)、ロドコッカス属種 (*Rhodococcus* sp.)、パンニノバクター属種 (*Panninobacter* sp.)、カウロバクター属種 (*Caulobacter* sp.)、ブレバンディモナス属種 (*Brevundimonas* sp.)、アスチッカコーリス属種 (*Asticcacaulis* sp.)、スフィンゴモナス属種 (*Sphingomonas* sp.)、リゾビウム属種 (*Rhizobium* sp.)、エンシファー属種 (*Ensifer* sp.)、ブラディリゾビウム属種 (*Bradyrhizobium* sp.)、テピジモナス属種 (*Tepidimonas* sp.)、テピディセラ属種 (*Tepidicella* sp.)、アクアバクテリウム属種 (*Aquabacterium* sp.)、ペロモナス属種 (*Pelomonas* sp.)、アルカリゲニス属種 (*Alcaligenis* sp.)

40

50

)、アクロモバクター属種 (*Achromobacter* sp.)、ラルストニア属種 (*Ralstonia* sp.)、リムノバクター属種 (*Limnobacter* sp.)、マッシリア属種 (*Massilia* sp.)、ヒドロゲノファガ属種 (*Hydrogenophaga* sp.)、アシドボラックス属種 (*Acidovorax* sp.)、クルビバクター属種 (*Curvibacter* sp.)、デルフチア属種 (*Delftia* sp.)、ロドフェラックス属種 (*Rhodoferax* sp.)、アリシェワネラ属種 (*Alishewanella* sp.)、ステノトロフォモナス属種 (*Stenotrophomonas* sp.)、ドクドネラ属種 (*Dokdonella* sp.)、メチロサイナス属種 (*Methylosinus* sp.)、ハイフォミクロビウム属種 (*Hyphomicrobium* sp.)、メチロスルフォモナス属種 (*Methylosulfomonas* sp.)、メチロバクテリア属種 (*Methylobacteria* sp.)、プセウドモナス属種 (*Pseudomonas* sp.) およびこれらの混合物からなる群より選択される細菌に対して防腐されることを特徴とする、請求項 24 に記載の水性調製物。

10

【請求項 26】

プセウドモナスプチダ (*Pseudomonas putida*)、プセウドモナスメンドシナ (*Pseudomonas mendocina*)、プセウドモナスフルオレセンス (*Pseudomonas fluorescens*)、プセウドモナスアルカリゲネス (*Pseudomonas alcaligenes*)、プセウドモナスプセウドアルカリゲネス (*Pseudomonas pseudoalcaligenes*)、プセウドモナスエントモフィラ (*Pseudomonas entomophila*)、プセウドモナスシリंगाエ (*Pseudomonas syringae*)、メチロバクテリウムエキストロクエンズ (*Methylobacterium extorquens*)、メチロバクテリウムラディオトレラントス (*Methylobacterium radiotolerans*)、メチロバクテリウムジクロロメタニカム (*Methylobacterium dichloromethanicum*)、メチロバクテリウムオルガノフィル (*Methylobacterium organophilum*)、ハイフォミクロビウムザバルジニ (*Hyphomicrobium zavarzini*) およびこれらの混合物からなる群より選択される細菌に対して防腐されることを特徴とする、請求項 25 に記載の水性調製物。

20

30

【請求項 27】

製紙における使用、または塗料配合物における請求項 24 から 26 のいずれかに記載の水性調製物の使用。

【請求項 28】

請求項 23 の方法によって得ることができる乾燥生成物。

【請求項 29】

プラスチック、食品、飼料または化粧品用途における、請求項 28 に記載の乾燥生成物の使用。

【請求項 30】

無機物質製の水性調製物中の防腐剤としての、

40

(a) 水性調製物中のリチウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると 750 から 3000 ppm 未満になるような量のリチウムイオンの 1 つ以上の供給源、ならびに

(b) ステップ a) の水性調製物に対して、ナトリウムおよび / またはカリウムおよび / またはマグネシウムイオンの 1 つ以上の供給源を、水性調製物中のナトリウムイオンの総量が、前記調製物中の水と比較して計算すると 3000 から 7500 ppm 未満になるような量で添加して

を含む組成物の使用。

【請求項 31】

殺生物活性を付与するさらなる添加剤が使用されないことを特徴とする、請求項 30 に

50

記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉱物材料(無機物質)製の水性調製物を防腐するための方法に関し、本方法によって得られた防腐された水性調製物に関し、鉱物材料製の水性調製物中での防腐剤化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

実際、鉱物材料製の水性調製物は、数ある用途の中でも、紙、塗料、ゴムおよびプラスチックを調製する方法において広範に使用されている。たとえば、炭酸カルシウム、滑石またはカオリンの懸濁液または分散液は、製紙業において、充填剤としておよび/または紙塗工用配合物の成分として大量に使用されている。典型的な鉱物材料製の水性調製物は、水、1種以上の鉱物材料および場合によりさらなる添加剤、たとえば分散助剤および/または研削助剤を含み、該調製物の総重量に対する乾燥重量により1から80%の固形分を含んだ懸濁液または分散液を形成することを特徴とする。このような調製物中に分散剤および/または研削助剤として使用してよいポリマーおよびコポリマーは、たとえば、US 5,278,248に記載されている。

10

【0003】

上述の水性調製物はしばしば、好気性細菌および嫌気性細菌などの微生物による汚染を受けて、調製物の特性の変化、たとえば、粘度および/もしくはpHの変化、変色またはその他の品質パラメータの低下が起こり、これは、それらの商用価値に悪影響を与える。したがって、このような水性調製物の製造業者は通常、懸濁液または分散液を消毒および防腐する手法を採る。たとえば、EP 1139741は、部分的に中性化された状態のフェノールの溶液および誘導体の形態の殺菌剤を含む、鉱物の水性懸濁液もしくは分散液、充填剤および/または顔料を記載している。WO 01/85659は、鉱物系スラリーを防腐するのに使用され得る、1種以上のフェノレートと少なくとも1種の結晶化阻害剤とを含む水性配合物に言及している。US 5,496,398は、低温での加熱処理と殺菌剤量の削減との組合せによりカオリン粘土スラリー中の微生物を減少させる方法に関する。WO 02/052941は、少なくとも1種の金属酸化物および少なくとも1種の金属塩を含む塗料、コーティング、石膏およびプラスチック中に組み込むための殺生物剤組成物を記載している。US 4,655,815は、ホルムアルデヒドドナーを含む抗菌性組成物に言及している。

20

30

【0004】

WO 2004/040979 A1は、1,2-ベンゾイソチアゾリノン(BIT)およびベンジルヘミホルマル(BHF)を含む協同効果抗菌性混合物に関する。その対応する混合物は、たとえば、顔料のスラリー用に使用される。

【0005】

本発明では、消毒用の化学的手段は「消毒剤」と呼ばれ、微生物を破壊する物質を含むと理解されている。たとえば、US 2001/0009682は、グルタルアルデヒドなどのアルデヒド、グリコールおよびリチウムベース型緩衝液を含むことができる、改善された殺生物活性を有する消毒剤濃縮物に関する。WO 2006/079911は、水性分散液または懸濁液のOH⁻イオン濃度を $1 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ 以上の数値に上昇させる少なくとも1つの段階と、水性分散液および/または懸濁液を分散および/または粉砕する少なくとも1つの段階とを有する、鉱物質の水性分散液および/または懸濁液の消毒および/もしくは防腐ならびに/または微生物汚染の低減および/もしくは制御のための方法に言及している。

40

【0006】

本発明では、防腐用の化学的手段は、「防腐剤」と呼ばれ、微生物の増殖および繁殖を阻害する物質を含むと理解されている。たとえば、US 2006/0111410は、微

50

生物の攻撃から工業原料および製造物を保護するための、1, 2 - ベンゾイソチアゾリノン (BIT) およびテトラメチロールアセチレンジ尿素 (TMAD) を含む混合物に言及している。

【0007】

鋳物材料製の水性調製物中に使用されるこの後者のクラスの防腐剤に関して、工業的に広範に使用されている典型例は、オルトフェニルフェノール (OPP) である。

【0008】

しかしながら、最近の欧州委員会指令により、OPP が食品、飼料および植物の防疫用途における駆除剤として新たに分類されるようになることが公知になった。この新たな分類は、防腐が必要な水性鋳物系調製物の使用者の多くが、食品接触を含む施用などの施用時に毒性残留物を伴わず、廃水などの廃棄物中にも毒性残留物がないOPP代替物によって防腐された水性鋳物系調製物を好むであろうことを示唆している。食品、飼料および植物の防疫用途にこのような調製物を実用する1つ以上の顧客がある、鋳物材料製の水性調製物を製造するあらゆる製造工場はそれゆえ、工場全体がOPP汚染されるリスクのせいで、ほぼすべての顧客に対してOPP代替物を世界的に提供しなければならなくなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第5, 278, 248号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1139741号明細書

【特許文献3】国際公開第01/85659号

【特許文献4】米国特許第5, 496, 398号明細書

【特許文献5】国際公開第02/052941号

【特許文献6】米国特許第4, 655, 815号明細書

【特許文献7】国際公開第2004/040979号

【特許文献8】米国特許出願公開第2001/0009682号明細書

【特許文献9】国際公開第2006/079911号

【特許文献10】米国特許出願公開第2006/0111410号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、毒性残留物を生じさせる物質を実用することなく、鋳物材料製の水性調製物に十分な防腐を付与する適切な組成物に対して、喫緊の需要がある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

これに応え、本出願により、当業者のこれらの需要を満たす防腐システムが驚くべきことに見いだされた。したがって、本発明の第1の目的は、鋳物材料製の水性調製物を防腐する方法であって、

(a) 少なくとも1つの鋳物材料製の水性調製物を用意するステップ、

(b) ステップ(a)の水性調製物に対して、1つ以上のリチウムイオンの供給源を、水性調製物中のリチウムイオンの総量が、該調製物中の水と比較して計算すると750から3000ppm未満になるような量で添加するステップ、

(c) ステップ(a)の水性調製物に対して、1つ以上のナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの供給源を、水性調製物中のナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの総量が、該調製物中の水に対して計算して3000から7500ppm未満になるような量で加えるステップを含み、

ここで、ステップ(b)および(c)は、同時に実施でき、または任意の順序で個別に実施できることを特徴とする、方法に属する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明によれば、水中のリチウム、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムイオン含有量は、懸濁液中の固体を膜濾過（0.2ミクロンの細孔径）によって濾別し、濾液中のこれらのイオンの含有量を液体クロマトグラフィーによって測定することにより評価できる。

【0013】

本発明によれば、防腐は、 10^4 cfu/ml未満のcfu/ml値（1ミリリットル当たりのコロニー形成単位）を有する鉱物材料製の水性調製物から出発して長時間にわたり細菌の「顕著な増殖」がないこととして評価される。前記リチウムおよびナトリウムイオンは、この鉱物材料製の出水性調製物に添加される。その後、水性調製物は細菌を播種され、cfu/ml展開が、以下の実施例の部分で説明されるようにして決定される。顕著な増殖とは、cfu/ml測定技術に伴う誤差を超えた細菌の増殖を意味する。

10

【0014】

食品中での細菌増殖の阻害剤としての重炭酸ナトリウムの単独での使用は、Corral, L. et al.（「Research Note: Antimicrobial Activity」, Journal of Food Science, Volume 53, No. 3, 1988年, 981頁）に記載されている。この刊行物の表1は、増殖の阻害に必要な重炭酸ナトリウム量は、1%のオーダーであることを示している。鉱物材料製の水性調製物に関連して使用される重炭酸ナトリウムの量をはるかに少なくできる、リチウムイオンの使用には全く言及されていない。さらに、対象とする微生物属種は、本発明の水性調製物で典型的に見受けられるものとは異なっている。

20

【0015】

同様に、Wijnker J. et al.（「Antimicrobial properties of salt (NaCl) used for the preservation of natural casings」, Food Microbiology, Volume 23, 2006年, 657-662頁）は、食品用途における防腐剤としての塩化ナトリウムの使用を開示している。また、リチウムイオンのいかなる使用にも言及されておらず、対象とする微生物は、鉱物材料の水性調製物に典型的なものは異なっている。

【0016】

最後に、食品用途に関しても同様に、炭酸水素ナトリウムは、リステリアモノサイトゲネス（L. monocytogenes）およびE. コリ（E. coli）に対する抗菌活性の付与に関して、オポトランスフェリンと組み合わせて言及されている。

30

【0017】

リチウムイオンに関しては、アルデヒド放出型および/またはアルデヒドベース型殺生物剤の増強剤がEP 2 108 260で開示されている。

【0018】

EP 1 623 725は、フタルアルデヒドおよびフタルアルデヒド用増強剤を含み、前記増強剤はハロゲン化物塩でもよい殺菌性溶液を調製するキットを開示している。EP 1 547 621も同様に、ハロゲン化物塩によって増強された殺菌性ジアルデヒドに言及している。

40

【0019】

EP 1 661 587は、中の殺菌性重炭酸塩溶液を封止する方法に言及している。

【0020】

GB 1 443 786は、殺生物活性および殺孢子活性を有する組成物であって、水でありまたは水と低級一価アルコールとの混合物である溶媒、グルタルアルデヒド、および、カルシウムと交換可能な一価または二価のカチオン塩基の少なくとも1種の溶解量の非常にイオン化可能な塩を含み、該組成物は7以下のpHを有する、組成物を特許請求している。

【0021】

US 2 006 / 011 1410は、テトラメチロアセチルジ尿素（TMAD）ならびに

50

1, 2 - ベンゾチアゾリン (BIT) および / またはそのナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩を含むことを特徴とする、殺生物活性化合物の混合物に言及している。

【0022】

US 3, 983, 252 は、2 から約 6 個の炭素原子を含む飽和ジアルデヒドと、アルカン酸のナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩、アルケン酸のナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩、および芳香族酸のナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩からなる群より選択され、2 から 25 個の炭素原子を含むカルボン酸のアルカリ金属塩と、最大で 7 個の炭素原子を含有および含む低級アルカノール、2 から 4 個の炭素原子を含むアルカンジオール、グリセロールおよびこれらの混合物からなる群より選択される構成要素とを含み、カルボン酸の前記アルカリ金属塩は、約 0.05 : 1 から約 2 : 1 の範囲の前記ジアルデヒドに対する重量比で存在し、前記低級アルカノール、アルカンジオールまたはグリセロールは、約 1 : 0.1 から約 1 : 3 の範囲内のカルボン酸の前記アルカリ金属塩に対する重量比で存在し、前記組成物は水に溶解した際、約 6 から約 7.4 の範囲の pH を有する溶液を形成する消毒剤組成物に言及している。

10

【0023】

最後に、US 2001/0009682 は、グルタルアルデヒド、グリコールおよびリチウムベース型緩衝液などのアルデヒド含み、改善された殺生物活性を有する消毒剤濃縮物に関する。

【0024】

実際、近年の先行技術文献に比べて、アルデヒドベース型殺生物剤など従来の殺生物剤が、水性鋳物系調製物の防腐剤を得るために必要とされないのは、本発明の際だった利点である。

20

【0025】

ステップ a) の水性鋳物系調製物

本発明の方法のステップ a) によれば、少なくとも 1 つの鋳物材料の水性調製物が、提供される。

【0026】

本発明の意味における水性調製物は、以下の実施例部分に記載の測定方法に従って測定された際、水性調製物の総重量に対する乾燥重量により、1 から 85% の固形分、好ましくは 10 から 82% の固形分、より好ましくは 20 から 80% の固形分を有する濾過ケーキ、懸濁液または分散液を含む。

30

【0027】

典型的には、ステップ a) の水性調製物は、6 から 10.5 の pH 値、好ましくは 7 から 10 の pH 値を有する。ステップ a) の水性調製物は、下記の実施例部分に記載の測定方法によって測定した際、好ましくは、50 から 800 mPa・s の粘度、より好ましくは 80 から 600 mPa・s の粘度を有する。

【0028】

鋳物材料は、天然物でも合成物でもよく、重質炭酸カルシウムや沈降炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土、滑石、硫酸カルシウム、石英、アタパルジャイト、モンモリロン石、珪藻土、微粉状シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなどのシリケート、軽石、海泡石、ドロマイト、沈降炭酸カルシウムを含む複合顔料材料、雲母、二酸化チタン、およびこれらの混合物からなる群より選択され得る。

40

【0029】

好ましくは、前記鋳物材料は、白亜、石灰岩、大理石もしくはこれらの混合物などの重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、ドロマイト、カオリン、カオリン質粘土、焼成カオリン質粘土またはこれらの混合物である。

【0030】

炭酸カルシウム (CaCO₃) は、たとえば、コーティングおよび充填用顔料として使用され、光沢、不透明度または輝度など最終製品のいくつかの光学的性質を改善すること

50

が特に知られている。炭酸カルシウムは、GCCと呼ばれる重質または天然炭酸カルシウムと、PCCと呼ばれる合成または沈降炭酸カルシウムとの2種類があり得る。PCCは、菱面体および/または偏三角面体および/またはアラゴナイト型でもよい。GCCまたはPCCは、たとえば、ステアリン酸および対応するカルシウム塩などの脂肪酸を用いて、および/またはシロキサンを用いてさらに表面処理してもよい。

【0031】

本発明の意味における「重質炭酸カルシウム」(GCC)とは、石灰岩、大理石または白亜またはドロマイトなどの天然の供給源から得られる炭酸カルシウムであり、湿式法および/または乾式法による、たとえばサイクロンまたは選別機による粉碎、選別および/または細分などの処理を経て加工される。

10

【0032】

本発明の意味における「沈降炭酸カルシウム」(PCC)とは、一般には水性環境下における二酸化炭素と石灰との反応後の沈殿により得られる、または、水中でのカルシウムおよびカルボン酸イオン供給源の沈殿により得られる合成材料である。

【0033】

前記GCCまたはPCCは、一実施形態において、表面反応して表面反応炭酸カルシウムを形成でき、これは、GCCおよび/またはPCC、ならびに、炭酸カルシウムの少なくとも一部の表面から延在している不溶性で少なくとも一部が結晶質の非カルボネート系カルシウム塩を含む材料である。このような表面反応生成物は、たとえば、WO00/39222、WO2004/083316、WO2005/121257、WO2009/074492、未公開欧州特許出願の出願番号09162727.3号、および未公開欧州特許出願の出願番号09162738.0に従って調製できる。

20

【0034】

粘土とは、アルミニウムの含水ケイ酸塩から主になる結晶質の小さな粒子を指しており、該アルミニウムのすべてまたは一部は、マグネシウムおよび/または鉄で置換されていることがある。粘土鉱物の主要なグループは、カオリンの主成分のカオリナイト、ハロイサイト、イライト、モンモリロン石およびパーミキュライトである。本明細書で使用される「カオリン質粘土」という用語は、主に鉱物カオリナイトからなる柔らかい白色粘土を指す。

【0035】

カオリンは、特に製紙業において用いられ、ここではカオリンは、紙および板をコーティングおよび充填して、光沢、不透明度または輝度など最終製品のいくつかの光学的性質を改善するのに使用される。しかしながら、カオリンベースの製品には、塗料、農業用組成物、ガラス繊維製品、ポリマーおよびゴム組成物、セラミック応用品、触媒担体、薬剤、化粧品、接着剤、濾過助剤、ならびに他多数が挙げられる。

30

【0036】

ステップa)の前記調製物の鉱物材料は、作製しようとする製品の種類に関与する材料(複数可)に対して従来採用された粒度分布を有し得る。本発明では、すべての粒径の測定は、以下の実施例の部分に記載の測定方法に従って行われる。

【0037】

一般に、粒子の90%は、5ミクロン未満の $e s d$ (球相当径)を有する。粗い鉱物、充填剤または顔料材料は、一般に(すなわち、少なくとも90wt.-%)1から5ミクロンの範囲の粒子 $e s d$ を有し得る。微細な鉱物、充填剤または顔料材料は、一般に2ミクロン未満、たとえば50から99wt.-%で2ミクロン未満、好ましくは60から90wt.-%で2ミクロン未満の粒子 $e s d$ を有し得る。該調製物中の固体粒子は、0.1から5 μm まで、好ましくは0.2から2 μm まで、最も好ましくは0.35から1 μm まで、たとえば0.7 μm の d_{50} 値を有するのが好ましい。

40

【0038】

水性調製物への鉱物粒子の懸濁を保ち、それにより、調製物の粘度を長時間にわたって確実に実質的に同じままにするためには、分散剤などの添加剤が使用され得る。本発明に

50

よる適切な分散剤は、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イソクロトン酸、アコニット酸（*c i s*型または*t r a n s*型）、メサコン酸、シナピン酸、ウンデシレン酸、アングリカ酸、カネル酸（*c a n e l l i c a c i d*）、ヒドロキシアクリル酸、アクロレイン、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ジイソブチレン、酢酸ビニル、スチレン、*o*-メチルスチレン、メチルビニルケトン、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル、ならびにこれらの混合物からなる群より選択されるモノマーおよび/またはコモノマーから製造され、ここで、ポリ（アクリル酸）および/またはポリ（メタクリル酸）は分散剤として好ましい。

10

【0039】

ステップb)のリチウムイオン

本発明の方法のステップb)によれば、1つ以上のリチウムイオンの供給源は、該水性調製物中のリチウムイオンの総量が、該調製物中の水と比較して計算すると750から3000ppmになるような量で、ステップa)の水性調製物に提供される。

【0040】

前記リチウムイオンは、ステップa)の前記水性調製物への添加の際に、前記水性調製物のpHが、前記鉱物材料の溶解が起きない範囲に留まるような形態で供給すべきである。たとえば、7から10の間のpHを有する炭酸カルシウム懸濁液の場合、この懸濁液のpHは、リチウムイオン添加の際、pH7を大幅に下回り、炭酸カルシウムの溶解を伴うpH範囲にまで低下すべきではない。

20

【0041】

前記リチウムイオンは、好ましくは、ステップa)の前記水性調製物への添加の際に前記水性調製物の粘度が800mPa·sを超えないような形態で供給される。

【0042】

前記リチウムイオンは、水溶性リチウム化合物の形態で提供されてもよい。好ましくは、前記水溶性リチウム化合物は、リチウム塩から選択され、好ましくは炭酸リチウム、リチウムのポリマー性塩および炭酸リチウムとリチウムのポリマー性塩との混合物から選択される。最も好ましい実施形態において、前記水溶性リチウム化合物は、炭酸リチウムである。

30

【0043】

前記水溶性リチウム化合物が炭酸リチウムとリチウムのポリマー性塩との混合物である実施形態において、前記炭酸リチウム：リチウムのポリマー性塩の重量比は、50：50から99.9：0.1であるのが好ましい。

【0044】

リチウムのポリマー性塩は、好ましくは、アクリルホモポリマー、アクリル酸やマレイン酸のコポリマーなどのアクリルコポリマーおよび/またはアクリルアミドのリチウム塩、ポリリン酸塩ならびにこれらの混合物から選択され、リチウムの前記ポリマー性塩は、より好ましくはポリリン酸 Li_2Na_2 、ヘキサメタリン酸リチウム-ナトリウムまたはポリアクリル酸リチウムである。ポリリン酸 Li_2Na_2 は、イオン交換技術を用いて調製できる（ $Na_4P_2O_7$ の水系溶液をカラムの上部から底部まで通過させる前に、水酸化リチウムを含むカラム内のカチオン交換体を処理する）。

40

【0045】

前記ポリマー性リチウム塩は、リチウムならびに場合により他のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のイオンを含む中和剤を用いて部分的または完全に中和され、好ましくは5から100%の度合、好ましくは25から100%の度合、最も好ましくは75から100%の度合で中和される。リチウムの前記ポリマー性塩は、リチウムの前記ポリマー性塩の酸性部位の好ましくは少なくとも40mole-%、好ましくは45から80mole-%まで、より好ましくは95から100mole-%までが、リチウムによって中和される場合に使用されるのが特に好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

特に好ましい実施形態において、ポリマー性リチウム塩の酸性部位は、マグネシウムイオンと組み合わせたリチウムまたはリチウムイオンのみを含む中和剤を用いて中和される。

【 0 0 4 7 】

50,000以下の平均分子量を有し、好ましくは1,000から25,000の範囲の平均分子量を有し、より好ましくは3,000から12,000の範囲の平均分子量を有する、中和されたポリアクリル酸塩および/またはポリメタクリル酸塩が特に適している。

【 0 0 4 8 】

上記の数値は、該水性調製物に添加されるリチウムイオンの量を反映しており、水性調製物中に自然に存在し得るいかなるリチウムイオンも含めていないことに留意されたい。しかしながら、たとえば炭酸カルシウムスラリー中の天然リチウムイオンの量は、通常は無視できるものであり、水性調製物の鉱物材料含有量に基づいて50ppmをかなり下回る。

【 0 0 4 9 】

好ましい実施形態において、前記リチウムイオンは、水性調製物中のリチウムイオンの総量が、調製物中の水と比較して計算すると750から1500ppmになるような量で、ステップa)の水性調製物に提供される。

【 0 0 5 0 】

規定した範囲内で使用すべき最適な量は、実験室規模の予備試験および試験系列ならびに補足的な運用試験により決定できる。

【 0 0 5 1 】

ステップc)のナトリウムイオン

本発明の方法のステップc)によれば、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの1つ以上の供給源は、該水性調製物中のナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオン総量が、該調製物中の水と比較して計算すると3000から7500ppmになるような量で、ステップa)の前記水性調製物に添加される。

【 0 0 5 2 】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、ステップa)の前記水性調製物への添加の際に、前記水性調製物のpHが、前記鉱物材料の溶解が起きない範囲に留まるような形態で供給すべきである。たとえば、7から10のpHを有する炭酸カルシウム懸濁液の場合、この懸濁液のpHは、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの添加の際に、pH7を大幅に下回り、炭酸カルシウム溶解を伴うpH範囲にまで低下すべきではない。

【 0 0 5 3 】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、好ましくは、ステップa)の前記水性調製物への添加の際に、前記水性調製物の粘度が800mPa·sを超えないような形態で供給される。

【 0 0 5 4 】

前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物の形態で提供されてもよい。好ましくは、前記水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物は、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウム、塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウムおよび/または塩化マグネシウム、塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウムおよび/または塩化マグネシウムとナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩との混合物、ならびに、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウムとナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩との混

10

20

30

40

50

合物から選択される。最も好ましい実施形態において、前記水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物は、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウムである。最も好ましい実施形態において、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物は、炭酸ナトリウムである。

【0055】

前記水溶性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム化合物が、炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウムとナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩との混合物である実施形態において、前記炭酸ナトリウムおよび/または炭酸カリウムおよび/または炭酸マグネシウム：ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩の重量比は、80：20から99.9：0.1であるのが好ましい。

10

【0056】

ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩は、好ましくは、アクリルホモポリマー、アクリル酸およびマレイン酸および/またはアクリルアミドのコポリマーなどのアクリルコポリマーのナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム塩、ポリリン酸塩ならびにこれらの混合物から選択され、ナトリウムの前記ポリマー性塩は、より好ましくは、ポリリン酸 Li_2Na_2 、ヘキサメタリン酸リチウム-ナトリウムまたはポリアクリル酸リチウムである。ポリリン酸 Li_2Na_2 は、イオン交換技術を用いて調製できる($Na_4P_2O_7$ の水溶液をカラムの上部から底部まで通過させる前に、水酸化リチウムを含むカラム内のカチオン交換体を処理する)。

20

【0057】

前記ポリマー性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム塩は、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムならびに場合により他のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のイオンを含む中和剤を用いて部分的または完全に中和され、好ましくは5から100%の度合、好ましくは25から100%の度合、最も好ましくは75から100%の度合で中和される。ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムの前記ポリマー性塩は、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムの前記ポリマー性塩の酸性部位の好ましくは少なくとも40mole-%、好ましくは45から80mole-%まで、より好ましくは95から100mole-%までが、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムによって中和される場合に使用されるのが特に好ましい。

30

【0058】

特に好ましい実施形態において、ポリマー性ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウム塩の酸性部位は、マグネシウムイオンと組み合わせたナトリウムまたはナトリウムイオンのみを含む中和剤を用いて中和される。

【0059】

50,000以下の平均分子量を有し、好ましくは1,000から25,000の範囲の平均分子量を有し、より好ましくは3,000から12,000の範囲の平均分子量を有する、中和されたポリアクリル酸塩および/またはポリメタクリル酸塩が特に適している。

40

【0060】

上記の数値は、水性調製物に添加されるナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの量を反映しており、水性調製物中に自然に存在し得るいかなるナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンも含めていないことに留意されたい。しかしながら、たとえば炭酸カルシウムスラリー中の天然ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの量は、通常は無視できるものであり、該水性調製物の鉱物材料含有量に基づいて50ppm未満である。

【0061】

好ましい実施形態において、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマ

50

グネシウムイオンは、該水性調製物中のナトリウムイオンの総量が、該調製物中の水と比較して計算すると5000から7000ppmになるような量で、ステップa)の水性調製物に提供される。

【0062】

規定した範囲内で採用すべき最適な量は、実験室規模の予備試験および試験系列ならびに補足的な運用試験により決定できる。

【0063】

ステップの順序

ステップb)の前記リチウムイオンならびにステップc)の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、ステップa)の水性調製物に任意の順番で添加してよい。たとえば、これらは、水性調製物の貯蔵前および/もしくは貯蔵中または輸送前および/もしくは輸送中に、当業者に公知な方法で一緒に添加できまたは個別に添加できる。

10

【0064】

一実施形態において、ステップb)の前記リチウムイオンならびにステップc)の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、同時に添加される。この実施形態において、ステップb)の前記リチウムイオンならびにステップc)の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、ステップa)の前記水性調製物の添加前に予め混合していてもよい。

20

【0065】

代替的な一実施形態において、ステップb)の前記リチウムイオンならびにステップc)の前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、個別に添加される。前記リチウムイオンがポリマー性塩によって供給される場合、リチウムのポリマー性塩は、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンより先に添加されるのが好ましい。前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンがポリマー性塩を介して部分的に提供される場合、ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムのポリマー性塩は、前記リチウムイオンより先に添加されるのが好ましい。

【0066】

前記リチウムイオンならびに前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンは、混合中にステップa)の前記水性調製物に添加されるのが好ましい。

30

【0067】

追加的な方法ステップ

前記リチウムイオンならびに前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンの他には、従来の殺生物剤が、鉱物材料製の前記水性調製物にさらに添加され得る。しかしながら、より好ましい一実施形態において、リチウムと、マグネシウムおよび/またはナトリウムおよび/またはカリウムとを組み合わせた際に形成される殺生物剤以外の殺生物剤は、本発明の方法には使用されない。

40

【0068】

従来の殺生物剤が使用されるあまり好ましくない実施形態において、前記殺生物剤は、消毒剤であるのが好ましく、この場合、前記消毒剤は、前記リチウムならびにナトリウムおよび/またはマグネシウムおよび/またはカリウムイオンより先に添加されるのが最も好ましい。前記消毒剤は、前記リチウムならびにナトリウムおよび/またはマグネシウムおよび/またはカリウムイオンの添加後、さらに添加され得る。

【0069】

前記殺生物剤は、好ましくは、アルデヒドベース型殺生物剤、アルデヒド放出型殺生物剤、イソチアゾリン殺生物剤およびこれらの混合物から選択される。

【0070】

本発明によれば、「アルデヒドベース型殺生物剤」とは、1つ以上のアルデヒド基を有

50

する殺生物剤を指す。本発明のアルデヒドベース型殺生物剤は、好ましくは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、2-プロペナル、フタルジアルデヒドおよびこれらの混合物からなる群より選択され、好ましくはホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドおよびこれらの混合物である。

【0071】

本発明によれば、「アルデヒド放出型殺生物剤」とは、モノアルデヒド、ジアルデヒド、および/またはトリアルデヒドを放出できる化合物を指す。本発明による好ましいアルデヒド放出型殺生物剤は、ホルムアルデヒド放出型殺生物剤、アセトアルデヒド放出型殺生物剤、スクシナルデヒド放出型殺生物剤、2-プロペナル放出型殺生物剤およびこれらの混合物を含む。

10

【0072】

他の一実施形態によれば、アルデヒド放出型化合物は、ベンジルアルコールモノ(ポリ)-ヘミホルマール、エチレングリコールヘミホルマール(EGHF)、[1,2-エタンジイルビス(オキシ)]-bis-メタノール、テトラヒドロ-1,3,4,6-テトラキス(ヒドロキシルメチル)イミダゾ[4,5-d]イミダゾール-2,5(1H,3H)-ジオン(一般的にテトラメチロールアセチレンジ尿素TMADとも呼ばれる)およびこれらの混合物からなる群より選択される。

【0073】

本発明によれば、「イソチアゾリン殺生物剤」とは、少なくとも1つのイソチアゾリン基を含む殺生物剤を指す。好ましいイソチアゾリン殺生物剤は、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(MIT)、5-クロロ-2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(CIT)、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン(BIT)、またはこれらの混合物である。

20

【0074】

本発明の他の好ましい一実施形態によれば、アルデヒド放出型および/またはアルデヒドベース型殺生物剤は、5-クロロ-2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(CIT)、2-メチル-2H-イソチアゾリン-3-オン(MIT)およびこれらの混合物からなる群より選択される殺生物剤と一緒に使用される。

【0075】

アルデヒドベース型殺生物剤、アルデヒド放出型殺生物剤、イソチアゾリン殺生物剤およびこれらの混合物から選択された殺生物剤が使用される場合、前記殺生物剤は、出願番号09178228.4の未公開欧州特許出願に記載されているように、モノアルコール型第1級アルカノールアミンと有利に組み合わせることができる。

30

【0076】

さらに、前記方法は、前記ナトリウムおよび/またはカリウムおよび/またはマグネシウムイオンならびに前記リチウムイオンの添加後に、前記水性調製物を乾燥して乾燥生成物を得るステップを含んでいてもよい。

【0077】

得られた防腐された調製物

本発明の別の目的は、本発明の方法によって得られた防腐された水性調製物に属する。

40

【0078】

本発明によれば、特に好ましくは、本発明の方法によって得られた水性調製物は、サーマス属種(Thermus sp.)、プロピオニバクテリウム属種(Propionibacterium sp.)、ロドコッカス属種(Rhodococcus sp.)、パニノバクター属種(Panninobacter sp.)、カウロバクター属種(Caulobacter sp.)、ブレバンディモナス属種(Brevundimonas sp.)、アスチッカコーリス属種(Asticcacaulis sp.)、スフィンゴモナス属種(Sphingomonas sp.)、リゾビウム属種(Rhizobium sp.)、エンシファー属種(Ensifer sp.)、ブラディリゾビウム属種(Bradyrhizobium sp.)、テピジモナス属種(Tepid

50

imonas sp.)、テピディセラ属種 (Tepidicella sp.)、アクアバクテリウム属種 (Aquabacterium sp.)、ペロモナス属種 (Pelomonas sp.)、アルカリゲニス属種 (Alcaligenis sp.)、アクロモバクター属種 (Achromobacter sp.)、ラルストニア属種 (Ralstonia sp.)、リムノバクター属種 (Limnobacter sp.)、マッシリア属種 (Massilia sp.)、ヒドロゲノファガ属種 (Hydrogenophaga sp.)、アシドボラックス属種 (Acidovorax sp.)、クルビバクター属種 (Curvibacter sp.)、デルフチア属種 (Delftia sp.)、ロドフェラックス属種 (Rhodoferax sp.)、アリシエワネラ属種 (Alishewanella sp.)、ステノトロフォモナス属種 (Stenotrophomonas sp.)、ドクドネラ属種 (Dokdonella sp.)、メチロサイナス属種 (Methylosinus sp.)、ハイフォミクロビウム属種 (Hyphomicrobium sp.)、メチロスルフォモナス属種 (Methylosulfomonas sp.)、メチロバクテリア属種 (Methylobacteria sp.)、プセウドモナス属種 (Pseudomonas sp.) およびこれらの混合物からなる群より選択され、より好ましくは、プセウドモナスプチダ (Pseudomonas putida)、プセウドモナスメンドシナ (Pseudomonas mendocina)、プセウドモナスフルオレセンス (Pseudomonas fluorescens)、プセウドモナスアルカリゲネス (Pseudomonas alcaligenes)、プセウドモナスプセウドアルカリゲネス (Pseudomonas pseudoalcaligenes)、プセウドモナスエントモフィラ (Pseudomonas entomophila)、プセウドモナスシリングアエ (Pseudomonas syringae)、メチロバクテリウムエキストロクエンズ (Methylobacterium extorquens)、メチロバクテリウムラディオトレラントス (Methylobacterium radiotolerants)、メチロバクテリウムジクロロメタニカム (Methylobacterium dichloromethanicum)、メチロバクテリウムオルガノフィル (Methylobacterium organophilum)、ハイフォミクロビウムザバルジニ (Hyphomicrobium zavarzini) およびこれらの混合物からなる群より選択される細菌に対して防腐される。

【0079】

好ましくは、防腐とは、処理された水性調製物が、前記細菌のいずれかによる汚染時に 10^4 cfu/ml 未満、より好ましくは 10^3 cfu/ml 未満、さらにより好ましくは 10^2 cfu/ml 未満の cfu/ml 値を維持していることを意味する。

【0080】

好ましくは、本発明の方法および使用は、少なくとも2日間、より好ましくは少なくとも4日間、さらにより好ましくは少なくとも6日間、最も好ましくは少なくとも8日間の期間の水性調製物の防腐を提供する。

【0081】

本発明の方法によって得られた前記防腐された水性調製物により、原紙製造および/または紙塗工用配合物などの製紙への応用、ならびに塗料配合物への応用が見いだされ得る。

【0082】

本発明の方法によって得られた前記防腐された水性調製物は、乾燥させると乾燥生成物を得ることができる。このような乾燥生成物により、プラスチック、食品、飼料および化粧品用途における応用が特に見いだされる。

【0083】

防腐剤の使用

本発明は、

(a) 該水性調製物中のリチウムイオンの総量が、該調製物中の水と比較して計算すると

10

20

30

40

50

750 から 3000 ppm 未満になるような量のリチウムイオンの 1 つ以上の供給源、および

(b) ステップ a) の水性調製物に対して、ナトリウムおよび / またはカリウムおよび / またはマグネシウムイオンの 1 つ以上の供給源を、水性調製物中のナトリウムイオンの総量が、該調製物中の水と比較して計算すると 3000 から 7500 ppm 未満になるような量で加えて

含む組成物の、鋳物材料製の水性調製物中の防腐剤としての使用にも関する。

【0084】

好ましい実施形態において、殺生物活性を付与するさらなる添加剤は、使用されない。

【0085】

下記の実施例は、本発明をさらに例示し得るが、例示した実施形態に本発明を制限することは意図していない。以下の実施例は、本発明による鋳物材料製の水性調製物の良好な微生物学的防腐を示している。

【実施例】

【0086】

下記の実施例のすべてにおいて、粒度分布特性は、Micromeritics Instrument Corporation の Sedigraph (商標) 5100 を用いて測定した。その方法および機器は、当業者に公知であり、一般的に、充填剤および顔料の粒径を決定するのに使用される。測定は、0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の水溶液中で実施される。試料は、高速攪拌器および超音波を用いて分散される。

【0087】

m^2/g で示されたすべての BET 比表面積測定は、ISO 4652 に従って測定される。

【0088】

すべてのブルックフィールド粘度は、LV-3 スピンドル付きの Brookfield DV-II Viscometer によって、100 rpm の速度で室温 (20 ± 3) において測定される。

【0089】

ppm で示された殺生物剤ならびにリチウム、ナトリウム、マグネシウムおよびカリウム量のすべては、該水性調製物中の水 1 キログラム当たりの mg 値を表す。

【0090】

以下の表に示されたすべての細菌数 (数値 cfu/ml におけるもの) は、プレートアウトしてから 5 日後に「Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen」、Schweizerisches Lebensmittelbuch、chapter 56、section 7.01、1985 年版、1988 年の改訂版に記載の計数方法に従って決定される。

【0091】

[実施例 1]

水性鋳物系調製物の調製

【0092】

a) 炭酸カルシウムスラリー 1

炭酸カルシウムスラリー 1 を、環流下の湿式粉碎、水平型 1.4 リットルアトライターボールミル (Dyno-Mill (商標)) で、約 $45 \mu\text{m}$ の初期 esd (球相当径) を有する北ノルウェー産大理石の 76.4 wt.-% 懸濁液により、乾燥炭酸カルシウムの総重量に基づいて 0.6 wt.-% のラジカル重合したポリアクリル酸 ($\text{MW } 6000 \text{ g/mol}$ 、多分散度 2.6 はゲル浸透クロマトグラフィーによって決定) の存在下において調製し、ここで、カルボン酸基の 50 mole-% はナトリウムによって中和され、カルボン酸基の残り 50 mole-% はマグネシウムによって中和される。粉碎後、懸濁液中の炭酸カルシウムは、下記の粒度分布を有していた。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 1】

直径(μm)	wt.-%
< 2	91.5
< 1	62.2
< 0.2	17.9

該スラリーのブルックフィールド粘度は、180 mPa・s と測定された。

【0094】

スラリー中の水の重量に基づいて、合計可溶性マグネシウム含有量は21 ppmであり、合計可溶性ナトリウム含有量は927 ppmだった。

【0095】

b) 炭酸カルシウムスラリー 2

炭酸カルシウムスラリー 2 を、環流下の湿式粉碎、水平型 1.4 リットルアトライターボールミル (Dyno-Mill (商標)) で、約 45 μm の初期 esd (球相当径) を有する北ノルウェー産大理石の 76.1 wt.-% 懸濁液により、乾燥炭酸カルシウムの総重量に基づいて 0.6 wt.-% のラジカル重合したポリアクリル酸 (MW 6000 g/Mol, 多分散度 2.6 はゲル浸透クロマトグラフィーによって決定) の存在下において調製し、ここで、カルボン酸基の 100 mole-% はリチウムによって中和される。粉碎後、懸濁液中の炭酸カルシウムは、下記の粒度分布を有していた。

【0096】

【表 2】

直径(μm)	wt.-%
< 2	90.5
< 1	60.2
< 0.2	15.0

該スラリーのブルックフィールド粘度は、130 mPa・s だった。合計可溶性リチウム含量は、スラリー中の水の重量に基づいて 800 ppm だった。

【0097】

[実施例 2]

防腐活性

本発明の様々な実施形態の防腐活性および比較例の防腐活性を、以下の試験によって測定した。

【0098】

試験 a) ナトリウムおよびリチウムイオン

1 M 溶液の炭酸ナトリウムの形態で提供される、懸濁液中の水の重量に基づいて 6000 ppm のナトリウムイオンを、炭酸カルシウムスラリー 1 の 50 g の試料の中に導入した。平行して、炭酸カルシウムスラリー 1 の対照試料を、さらなるナトリウムイオンの添加なしで調製した。

【0099】

以下の表に列挙された合計ナトリウム量は、炭酸ナトリウムとして炭酸カルシウムスラリー 1 に添加されたナトリウムイオンの量に、上述のようにポリアクリル酸を介して添加された可溶性ナトリウムイオンの量を足して計算した。

【0100】

示されている試料に対して、リチウムイオンを炭酸リチウムの形態で提供し、これは、

10

20

30

40

50

粉末の形態で添加して、以下の表に示した量の懸濁液と混合した。

【0101】

その後、炭酸カルシウムスラリー1の試料の半分に、耐性グルタルアルデヒド - イソチアゾリン混合物（前記混合物は、21重量%のグルタルアルデヒド、0.25重量%のメチルイソチアゾリン、および0.75重量%クロロメチルイソチアゾリンの水溶液の形態である。）である、1 mLのプセウドモナス属種または1 mLのプセウドモナス属種のいずれかを播種した。各試料を30 で72時間インキュベートした。その後、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）中1：10希釈液を、プレートカウント寒天（PCA）上に蒔いた。これらのプレートを30 でインキュベートし、5日後に分析した。

【0102】

【表3】

スラリー	Na(水に対して の ppm)	プセウドモナス属種 リチウムなし	1350ppmの リチウム	耐性プセウドモナス属種 リチウムなし	750ppmの リチウム
炭酸カルシウム スラリー1	927 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
炭酸カルシウム スラリー1	6 927 ppm	>10 ⁴	<10 ²	>10 ⁴	<10 ²

上記の表の結果により、懸濁液の細菌数が10⁴ cfu/ml未満に低下するのは、ナトリウムを適当な量のリチウムと組み合わせて供給したときだけであることが確認される。

【0103】

試験b) カリウムおよびリチウムイオン

1 M溶液の炭酸カリウムの形態で提供される、該懸濁液中の水の重量の重量に基づいて6000 ppmのカリウムイオンを、炭酸カルシウムスラリー1の50 gの試料の中に導入した。平行して、炭酸カルシウムスラリー1の対照試料を、ナトリウムが全くなしで調製した。

【0104】

示されている試料に対して、リチウムイオンを炭酸リチウムの形態で提供し、これは、粉末の形態で添加して、以下の表に示した量の懸濁液と混合した。

【0105】

その後、炭酸カルシウムスラリー1の試料の半分に、耐性グルタルアルデヒド - イソチアゾリン混合物（前記混合物は、21重量%のグルタルアルデヒド、0.25重量%のメチルイソチアゾリン、および0.75重量%クロロメチルイソチアゾリンの水溶液の形態である。）である、1 mLのプセウドモナス属種または1 mLのプセウドモナス属種のいずれかを播種した。各試料を30 で72時間インキュベートした。その後、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）中1：10希釈液を、プレートカウント寒天（PCA）上に蒔いた。これらのプレートを30 でインキュベートし、5日後に分析した。

【0106】

10

20

30

40

【表4】

スラリー	プセウドモナス属種		耐性プセウドモナス属種	
	K(水に対し の ppm)	リチウムなし 1700ppmの リチウム	リチウムなし 1050ppmの リチウム	
炭酸カルシウム スラリー1	0 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
炭酸カルシウム スラリー1	6 000 ppm	>10 ⁴	<10 ²	<10 ²

10

上記の表の結果により、該懸濁液の細菌数が 10^4 cfu/ml 未満に低下するのは、カリウムを適当な量のリチウムと組み合わせて供給したときだけであることが確認される。

【0107】

試験c) ナトリウムおよびリチウムイオン

1 M 溶液の炭酸ナトリウムの形態で提供される、懸濁液中の水の重量の重量に基づいて 2250 ppm のナトリウムイオンを、炭酸カルシウムスラリー1の50gの試料の中に導入した。

20

【0108】

以下の表に列挙された合計ナトリウム量は、炭酸ナトリウムとして炭酸カルシウムスラリー1に添加されたナトリウムイオンの量に、上述のようにポリアクリル酸を介して添加された可溶性ナトリウムイオンの量を足して計算した。

【0109】

示されている試料に対して、リチウムイオンを炭酸リチウムの形態で提供し、これは、粉末の形態で添加して、以下の表に示した量の懸濁液と混合した。

【0110】

すべての試料を次いで、1 mL のプセウドモナス属種によって播種した。播種後、これらの試料を30℃で72時間インキュベートした。その後、リン酸緩衝生理食塩水(PBS)中の1:10希釈液を、プレートカウント寒天(PCAA)上に蒔いた。これらのプレートを30℃でインキュベートし、5日後に分析した。

30

【0111】

【表5】

スラリー	プセウドモナス属種	
	Na(水に対しての ppm)	リチウムなし 2250ppmの リチウム
炭酸カルシウム スラリー1	3 177 ppm	>10 ⁴
		<10 ²

40

上記の表の結果により、該懸濁液の細菌数が 10^4 cfu/ml 未満に低下するのは、ナトリウムを適当な量のリチウムと組み合わせて供給したときだけであることが確認される。

【0112】

50

試験 d) ナトリウムまたはカリウムおよびリチウムイオン - プセウドモナス属種の複数回の播種

示された量のナトリウムまたはカリウムイオンは、以下の表の通り、該懸濁液中の水の重量の重量に基づいて、1 M 溶液の炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの形態で提供されるものであり、炭酸カルシウムスラリー 2 の 50 g の試料の中に導入した。平行して、炭酸カルシウムスラリー 1 の対照試料を、ナトリウムまたはカリウムが全くなして調製した。

【0113】

すべての試料を次いで、1 mL のプセウドモナス属種によって 3 回播種した。各播種の後、これらの試料を 30 で 72 時間インキュベートした。その後、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中 1 : 10 希釈液を、プレートカウント寒天 (PCA) 上に蒔いた。これらのプレートを 30 でインキュベートし、5 日後に分析した。

【0114】

【表 6】

	炭酸カルシウム スラリー 2	炭酸カルシウム スラリー 2	炭酸カルシ ウムスラリ ー 2	炭酸カルシウム スラリー 2
Na(水に対して の ppm)	0	3 000	4 500	6 000
Li(水に対しての ppm)	800	800	800	800
播種 1	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
播種 2	$>10^4$	10^3	$<10^2$	$<10^2$
播種 3	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$

	炭酸カルシウム スラリー 2	炭酸カルシウム スラリー 2	炭酸カルシウム スラリー 2
K(水に対しての ppm)	0	4 500	6 000
Li(水に対しての ppm)	800	800	800
播種 1	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$
播種 2	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$
播種 3	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$

10

20

30

40

50

上記の表の結果により、該懸濁液の細菌数が少なくとも1回の播種後に 10^4 cfu/ml未満に低下するのは、ナトリウムまたはカリウムを適当な量のリチウムと組み合わせて供給したときだけであることが確認される。

【0115】

試験e) ナトリウムまたはカリウムおよびリチウムイオン - 殺生物剤耐性プセウドモナス属種の複数回の播種

示された量のナトリウムまたはカリウムイオンは、以下の表の通り、該懸濁液中の水の重量の重量に基づいて1M溶液の炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの形態で提供されるものであり、炭酸カルシウムスラリー2の50gの試料に導入した。平行して、炭酸カルシウムスラリー1の対照試料を、ナトリウムまたはカリウムが全くなしで調製した。

10

【0116】

次いで、すべての試料に耐性グルタルアルデヒド - イソチアゾリン混合物（前記混合物は、21重量%のグルタルアルデヒド、0.25重量%のメチルイソチアゾリン、および0.75重量%のクロロメチルイソチアゾリンの水溶液の形態である。）である、1mLのプセウドモナス属種を3回播種した。各播種の後、これらの試料を30℃で72時間インキュベートした。その後、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）中1:10希釈液を、プレートカウント寒天（PCA）上に蒔いた。これらのプレートを30℃でインキュベートし、5日後に分析した。

【0117】

【表 7】

	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	
Na (水に対しての ppm)	0	3 000	4 500	6 000	
Li (水に対しての ppm)	800	800	800	800	10
播種1	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$	$<10^2$	
播種2	$>10^4$	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$	
播種3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$	
					20
	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	炭酸カルシウム スラリー2	
K(水に対しての ppm)	0	3 000	4 500	6 000	
Li(水に対しての ppm)	800	800	800	800	
播種 1	$>10^4$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^2$	30
播種 2	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	
播種 3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	

上記の表の結果により、該懸濁液の細菌数が少なくとも1回の播種の後に 10^4 cfu/ml未満に低下するのは、ナトリウムまたはカリウムを適当な量のリチウムと組み合わせて供給したときだけであることが確認される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	
A 6 1 K	8/19	(2006.01)	A 6 1 K	8/19
A 6 1 K	8/81	(2006.01)	A 6 1 K	8/81
A 6 1 Q	1/00	(2006.01)	A 6 1 Q	1/00
A 6 1 Q	5/00	(2006.01)	A 6 1 Q	5/00
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00
D 2 1 H	21/36	(2006.01)	D 2 1 H	21/36
D 2 1 H	21/38	(2006.01)	D 2 1 H	21/38

(56) 参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 2 9 5 6 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
A 0 1 N 5 9 / 0 0