



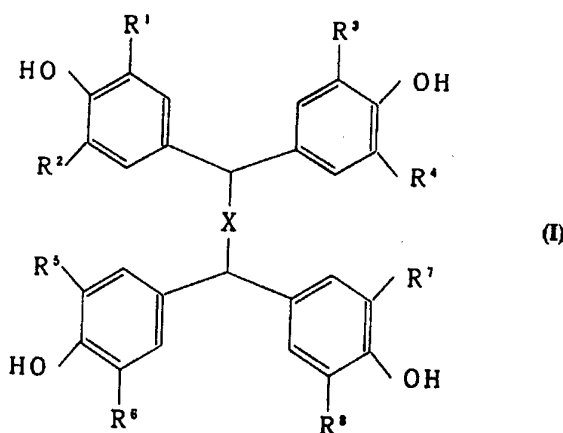
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C07C 39/15, 43/23, C07D 275/03, A01N 43/80	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/00465 (43) 国際公開日 1995年1月5日(05.01.95)
--	----	---

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00997 (22) 国際出願日 1994年6月22日(22. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/176018 1993年6月23日(23. 06. 93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) ローム・アンド・ハース・カンパニー(ROHM AND HAAS COMPANY) [US/US] ペンシルバニア州19106-2399 フィラデルフィア, インデペンデンス モール ウェスト100 Pennsylvania, (US) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 鈴木啓之(SUZUKI, Hiroshi)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台東2-4 Chiba, (JP) 市川多加子(ICHIKAWA, Takako)(JP/JP) 〒262 千葉県千葉市花見川区西小中台2-18-503 Chiba, (JP) 柳 芳和(YANAGI, Yoshikazu)(JP/JP) 〒158 東京都世田谷区玉堤1丁目11番10号-103 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 千田 稔, 外(SENDA, Minoru et al.) 〒102 東京都千代田区一番町1-3 香地 K&Gビル1階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書
---	------------------------------

(54) Title : NOVEL CLATHRATE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ANTIFOUL-
ING AGENT

(54) 発明の名称 新規包接化合物、その製造方法及び防汚剤

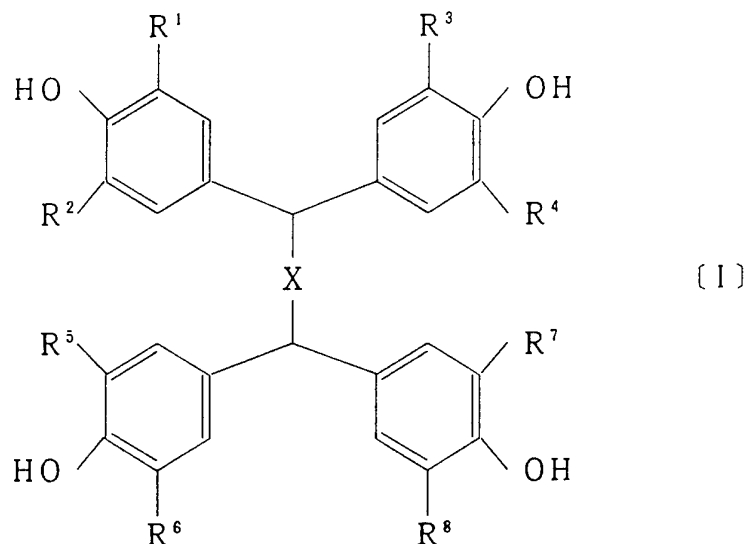


(57) Abstract

A clathrate compound comprising a tetrakisphenol represented by general formula (I) as the host compound and 4,5-dichloro-2-alkyl-3(2H)-isothiazolone as the guest compound, wherein X represents $-(CH_2)_n$; n represents 0, 1, 2 or 3; and R^1 to R^8 represent each hydrogen, lower alkyl, halogen, lower alkoxy or optionally substituted phenyl.

(57) 要約

本発明は式〔I〕で表されるテトラキスフェノールをホスト化合物とし、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3(2H)イソチアゾロンをゲスト化合物とすることを特徴とする包接化合物、その製造方法及び防汚剤である。



〔式中、Xは $(CH_2)_n$ を表し、nは0, 1, 2又は3を表し、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基及び置換されてもよいフェニル基からなる群から選ばれるいずれか一種を示す。〕

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

新規包接化合物、その製造方法及び防汚剤

技術分野：

本発明は、新規包接化合物に係り、更に詳しくはテトラキスフェノールをホスト化合物とし、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンをゲスト化合物とする包接化合物、その製造方法及びそれを用いた防汚剤に関する。

背景技術：

4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロン等の4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロン類は、スライムコントロールや防汚塗料等の用途に広く利用されている工業用殺菌剤であるが、皮膚刺激性が強く、かぶれやすい等の使用時における人体への影響が大きいことに問題があった。

本発明は、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンの安全化の手段として、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロン類をゲスト化合物とする新規の包接化合物およびその製造技術を提供することを目的とする。

発明の開示：

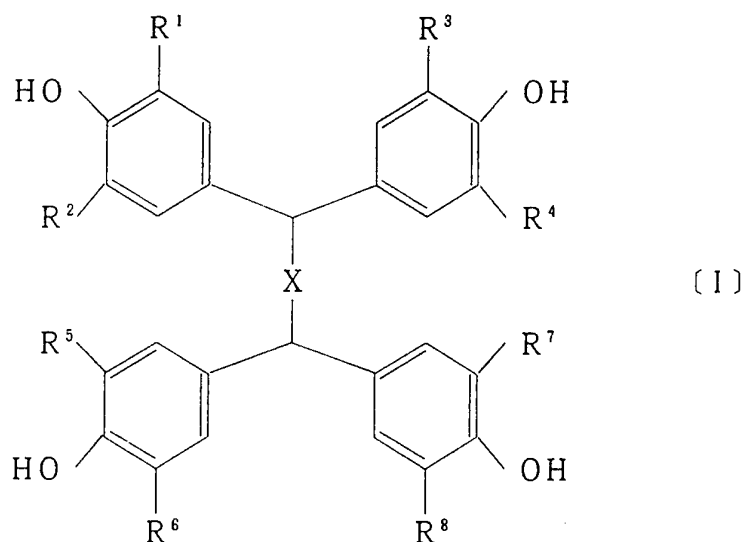
本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定のテトラキスフ

フェノール類のホスト化合物を、直接に 4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2 H) イソチアゾロンの含有液に入れて反応させるか、またはテトラキスフェノール類のホスト化合物の粉末と 4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2 H) イソチアゾロンの粉末とを直接固相反応させることにより、新規な包接化合物が極めて効率的に生成すること及びそれが防汚剤として効果的であることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は該包接化合物、その製造方法及びその 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有することを特徴とする防汚剤である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においてホスト化合物として用いるテトラキスフェノールとしては、式〔I〕で表される化合物を挙げることが出来る。



〔式中、Xは $(CH_2)_n$ を表し、nは0, 1, 2又は3を表し、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基及び置換

されてもよいフェニル基からなる群から選ばれるいずれか一種を示す。]

上記において低級アルキル基は好ましくはメチル、エチル、プロピル、またはイソプロピル基であり、低級アルコキシ基は好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、またはイソプロポキシ基である。

テトラキスフェノール類の具体的な例として、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 2, 2-テトラキス[(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル]エタン, 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス

(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 3, 3-テトラキス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン, 1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられる。

本発明においてゲスト化合物となる4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンのアルキル基は、炭素数1~20の直鎖又は分枝のアルキル基である。

4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンの具体例としては、4, 5-ジクロロ-2-メチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-エチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-イソプロピル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-プロピル-3

(2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ブチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-sec-ブチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-t-ブチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ペンチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-ネオペンチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ヘキシル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-c-ヘキシル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ヘプチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ノニル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-デシル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ウンデシル-3 (2H) イソチアゾロン、4, 5-ジクロロ-2-n-ドデシル-3 (2H) イソチアゾロン、などを挙げることができる。

本発明の化合物は、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンをアルコール等の有機溶媒に溶解した溶液とホスト化合物であるテトラキスフェノールとを、常温～100℃で数分間～数時間攪拌して反応させることにより、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンがホスト化合物に容易に包接され、新規包接化合物として得ることができる。

本発明の化合物は、また、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンとホスト化合物であるテトラキスフェノール粉末とを、常温～60℃で数分～数時間粉碎混合することにより、固相反応あるいは固液反応により、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンがホスト化合物に容易に包接され、新規包接化合物として得ることができる。

本発明のホスト化合物は、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンのみを選択的に包接することから、この性質を利用して4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンの有機溶媒溶液からの分離回収に利用することができる。

本発明により得られた包接化合物は、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロン等の4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロン類の取扱上の問題点である皮膚や眼に対する刺激性や刺激臭がなく、取扱が容易であり、防汚剤として使用できる。

防汚剤としてはスライムコントロール剤、防汚防黴塗料、魚網防汚剤などが挙げられる。

防汚防黴塗料としては船底防汚塗料が挙げられる。

防汚防黴塗料は本包接化合物の一種以上と一般塗料用の天然樹脂、油性、合成樹脂、合成ゴム系などの樹脂とこれらを溶解する有機溶剤、必要に応じて着色剤、可塑剤などの各種添加剤（溶解性）などとともに混合溶解又は分散させればよい。好適な樹脂としては、各種アクリル、ポリブテン、ロジン、クマロン、塩化ビニル、塩化ゴム、各種アルキッド、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂などが挙げられる。また包接化合物の使用量は塗料の0.1～50%である。更に、本包接化合物以外の亜酸化銅等の防汚成分も0.1～50%添加できる。

魚網防汚剤はアクリル樹脂、塩化ゴム、ロジンなどの樹脂成分、キシレン、メチルナフチレン、プソイドキュメンなどの溶剤及び本包接化合物からなる。所望によりさらに添加剤として溶出調整剤、増粘剤、可塑剤、分解防止剤を添加することができる。好ましい使用量としては防汚剤有効成分0.1～30%、樹脂成

分10～30%、溶剤60～80%、添加剤0～5%である。更に、本包接化合物以外の亜酸化銅等の防汚成分も0.1～50%添加できる。

図面の簡単な説明：

第1図は実施例－1、2及び3で得られた包接化合物（ホスト：ゲスト＝1：1）のIRスペクトル

第2図は実施例－4及び5で得られた包接化合物（ホスト：ゲスト＝1：2）のIRスペクトル

第3図はゲスト化合物である4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロンのIRスペクトル

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明を実施例を挙げて更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何等制限されるものではない。

実施例－1

メタノール10ml中に、4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロン（ローム アンド ハース社製）1.4gを溶解し、1，1，2，2－テトラキス（4－ヒドロキシフェニル）エタン1gを加え、完全に溶解するまで加温しながら攪拌する。液が透明になった後、さらに60℃で5分間攪拌した。次いで、反応液を室温で24時間静置した後、析出物を吸引濾過し、得られた固形物を室温で真空乾燥して、4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2

H) イソチアゾロン：1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン=1:1(モル比)の淡黄色粉末状の包接化合物を得た。

なお、包接化合物の確認は、TG-DTA分析およびIR分析により行った。

得られた包接化合物のIRスペクトルを第1図(KBr法)、ゲスト化合物である4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロンのIRスペクトル(KBr法)を第3図にそれぞれ示す。

実施例-2

60℃の温水浴中で4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロン0.9gを溶解させ、これに1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン1.2gを加え、10分間攪拌しながら反応させた。反応は速やかに進行し、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロン：1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン=1:1(モル比)の白色粉末状の包接化合物を得た。

なお、包接化合物の確認は、TG-DTA分析およびIR分析により行い、実施例-1と同一物質が生成していることが確認された。

実施例-3

4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロンの淡茶色粉末(ローム&ハース社製)1.2gと1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの白色粉末0.9gとを乳鉢に入れ、室温下、乳棒で磨り潰しながら10分間反応させた。反応は速やかに進行し、4, 5-ジクロロ-2

－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロン：1，1，2，2テトラキス（4－ヒドロキシフェニル）エタン＝1：1（モル比）の白色粉末状の包接化合物を得た。

なお、包接化合物の確認は、TG-DTA分析およびIR分析により行い、実施例－1と同一物質が生成していることが確認された。

実施例－4

メタノール10ml中に、4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロン（ローム アンド ハース社製）2.8gを溶解し、1，1，2，2－テトラキス（4－ヒドロキシフェニル）エタン1gを加え、完全に溶解するまで加温しながら攪拌する。液が透明になった後、さらに60℃で5分間攪拌した。次いで、反応液を室温で48時間静置した後、析出物を吸引濾過し、得られた固形物を室温で真空乾燥して、4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロン：1，1，2，2テトラキス（4－ヒドロキシフェニル）エタン＝2：1（モル比）の淡黄色結晶の包接化合物を得た。

包接化合物の確認は、TG-DTA分析およびIR分析により行った。

得られた包接化合物のIRスペクトルを第2図に示す。

実施例－5

60℃の温水浴中で4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロン1.8gを溶融させ、これに1，1，2，2－テトラキス（4－ヒドロキシフェニル）エタン1.2gを加え、30分間攪拌しながら反応させた。反応

は速やかに進行し、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチア
 ゼロン: 1, 1, 2, 2テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン=2:1
 (モル比) の淡黄色結晶の包接化合物を得た。

なお、包接化合物の確認は、TG-DTA分析およびIR分析により行い、実
 施例-4と同一物質が生成していることが確認された。

以上の実施例1～5における包接化合物製造の製造条件、得られた包接化合物
 のゲスト/ホストモル比率、ゲスト有機化合物の放出温度を第1表にまとめた。

第 1 表

実施例	反 応 条 件			ゲスト/ホスト モル比率	ゲスト放出温度 ℃
	溶 媒	温度 ℃	時間 分		
1	メタノール	60	5	1.0	195
2	使用せず	60	10	1.0	193
3	使用せず	室温	10	1.0	197
4	メタノール	60	5	2.0	204
5	使用せず	60	10	2.0	205

実施例－6

実施例－4 で得られた包接化合物を含む船底防汚塗料を第2表に記載の処方により調製した。混合はブレンダーによって20分間行った。

比較例－1

テトラキスフェノールによって包接されていない4, 5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロンを含む船底防汚塗料を第2表に記載の処方により調製した。混合は実施例－6と同様に行った。

第 2 表

塗 料 組 成	実施例6	比較例1	無添加
スチレンブタジエンゴム	4	4	4
ロジン（松やに）	8	8	8
トリクレシルフォスフェート	2	2	2
亜酸化銅（ Cu_2O ）	40	40	40
酸化第2鉄	10	10	10
実施例4で得られた 包接化合物（58.6%AI）	5.1	0	0
Sea Nine 211(30%AI) * ¹	0	10	0
ベントン 38 * ²	1	1	1
ディスパロン 4200-20 * ³	1	1	1
キシレン	28.9	24	34
合計	100	100	100

(数字は重量部を示す)

*¹ : ローム アンド ハース社製

4,5-ジクロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾン 30%, キシレン 70%

*² : NLケミカル(株)製

ヘキサメチレン 20%, 第4級アミン 38%

*³ : 楠本化成(株)製

酸化ポリエチレン 20%, キシレン 80%

産業上の利用可能性 :

試験例 - 1

実施例 6 及び比較例 1 で調製した防汚塗料を FRP 製パネル ($7 \times 14 \text{ cm}^2$, 厚み 2 mm) に塗布、風乾後、和歌山県紀伊田辺湾内の海面下約 1 m に垂下浸海し、海中付着生物による防汚状況を 6 ヶ月間調査した。

評価はパネルに付着した海中付着生物の占有面積を第 3 表に示す評価基準に従って目視により判定した。

試験結果を第 4 表に示した。

第 3 表

評点	付着状況
1	付着物なし
2	付着物 1%未満
3	付着物 5%未満
4	付着物 5～10%
5	付着物 10～20%
6	付着物 20～50%
7	付着物 50%以上

第 4 表

処理例	期間(月)						
		1	2	3	4	5	6
実施例 6		1	1	1	1	1	1
比較例 1		1	1	1	1	2	2
無添加		1	3	7	7	7	7

試験例－2 船底防汚塗料膜面からの溶出試験

実施例 6 及び比較例 1 で調製した防汚塗料を F R P 製パネルの両面の一部にそれぞれ 2 回塗装（ドライ膜厚：約 $60\mu\text{m} \times 2$ ）した後、室温で 3 日間乾燥して人工海水（60 l）の入った水槽（水温 $21 \sim 26^\circ\text{C}$ ）に浸漬した。一週間毎に塗膜より溶出される 4, 5－ジクロロ－2－n－オクチル－3（2H）イソチアゾロンをバブリング法にて測定し、溶出率を求め、その結果を第 5 表に示した。

バブリング法

人工海水（pH 8.2）100 ml の入ったビーカーにエアバブラー（空気吹き込み量：約 200 ml/min）を設定し水温を一定（ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ）に保つ。一定期間上記水槽に浸漬させたFRP試験板を取り出し、このビーカー内に1時間保持する。その後FRP試験板は元の水槽に戻し、ビーカー内の一定量をサンプルとしHPLCにて有効成分濃度を測定する。

$$\text{溶出率} (\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}) = X \times Y \times T / Z$$

X：試験溶液中の有効濃度（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）

Y：水槽中の海水量（ml）

T：24時間（1日）

Z：塗膜面積（ cm^2 ）

第 5 表

日数 実施例	1	7	14	21	28
実施例 6	22.3	18.9	15.6	13.3	10.0
比較例 1	137	31.9	22.3	17.5	15.3

数字は溶出率（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ ）

本発明は、テトラキスフェノール類をホスト化合物とし、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンをゲスト化合物とする新規包接化合物である。本発明の新規包接化合物は以下の特徴を有する。

1) 4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンをゲスト化合物とし、テトラキスフェノール類をホスト化合物とする新規包接化合物を極めて容易に製造することができる。

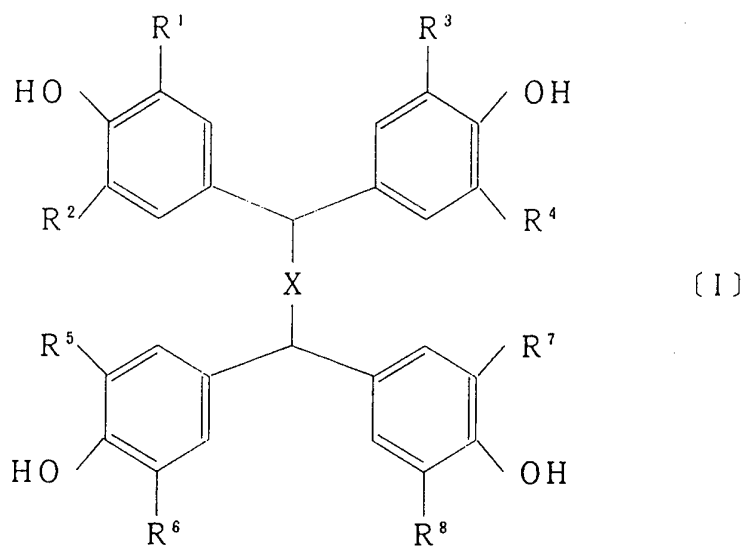
2) 本発明の包接化合物は、人体に対する刺激性がある4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロン類をゲストにしても、その刺激性が殆どないため、取扱いが極めて安全かつ容易となる。

3) 包接化合物からの4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3 (2H) イソチアゾロンの放出温度が高くなる(例えば、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロンをゲスト化合物とした場合では、ゲスト化合物の融点は40℃程度であるが、包接化合物からの再放出温度は190℃以上である。)ため、該包接化合物の加熱処理が可能となる。

4) 防汚剤として使用した時、徐放性があり薬効が長期間持続する。

請 求 の 範 囲

1. 式〔I〕で表されるテトラキスフェノールをホスト化合物とし、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3(2H)イソチアゾロンをゲスト化合物とすることを特徴とする包接化合物。



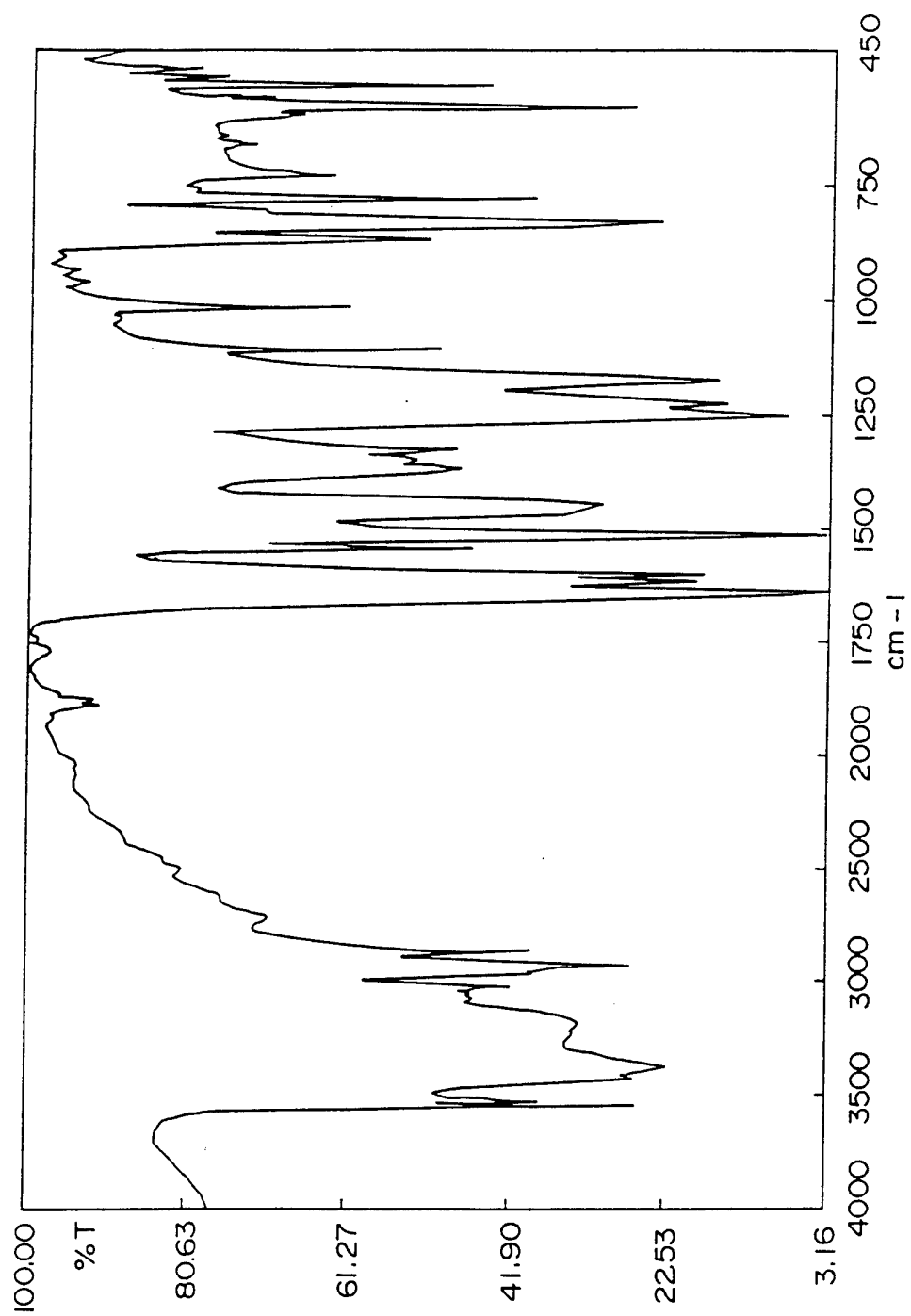
〔式中、Xは $(CH_2)_n$ を表し、nは0, 1, 2又は3を表し、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ水素原子, 低級アルキル基, ハロゲン原子, 低級アルコキシ基及び置換されてもよいフェニル基からなる群から選ばれるいずれか一種を示す。〕

2. 式〔I〕で示されるテトラキスフェノールと、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3(2H)イソチアゾロンとを反応してなることを特徴とする請求項1に記載の包接化合物の製造方法。

3. 式〔I〕で表されるテトラキスフェノールをホスト化合物とし、4, 5-ジクロロ-2-アルキル-3(2H)イソチアゾロンをゲスト化合物とする包接化合物の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする防汚剤。

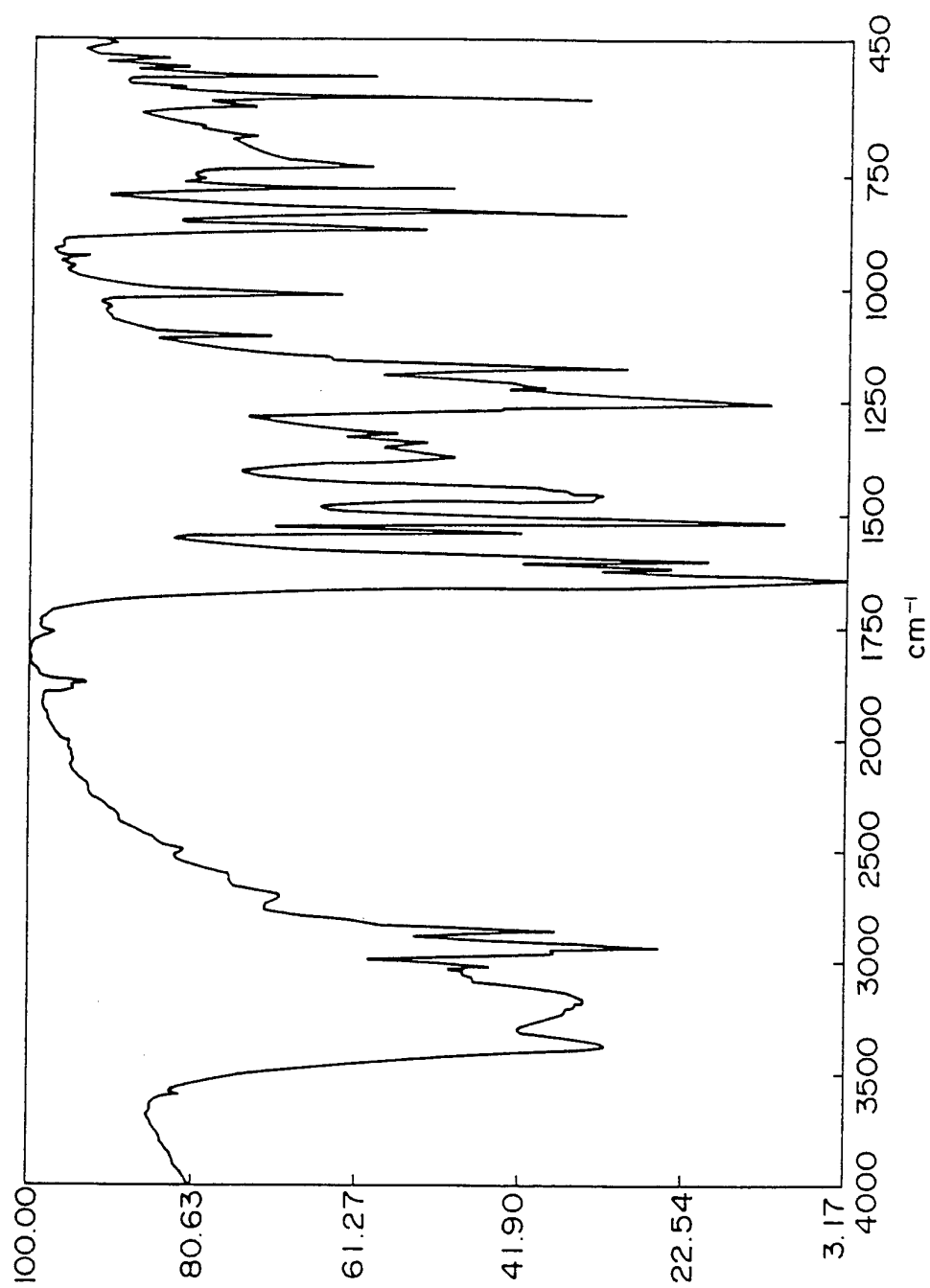
1 / 3

第 1 図



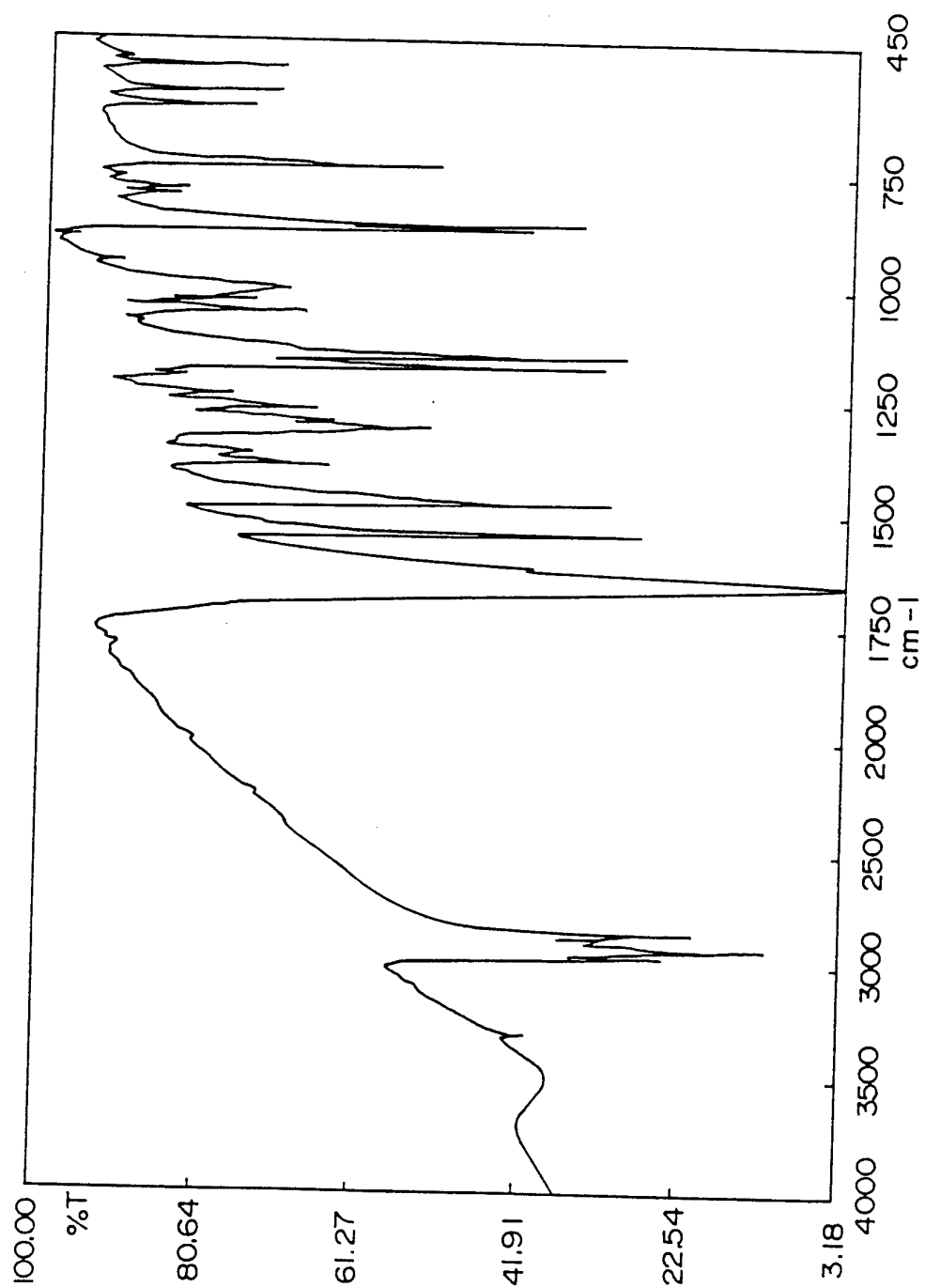
2 / 3

第 2 図



3 / 3

第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07C39/15, 43/23, C07D275/03, A01N43/80

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)

Int. Cl⁵ C07C39/15, 43/23, C07D275/03, A01N43/80

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 practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 5-4978 (Nippon Soda Co., Ltd.), January 14, 1993 (14. 01. 93), Claim, example, (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 4-66541 (Kurita Water Industries Ltd.), March 2, 1992 (02. 03. 92), Line 17, upper right column, page 2 to line 6, upper right column, page 3, (Family: none)	1-2
Y	JP, A, 3-279373 (Kurita Water Industries Ltd.), December 10, 1991 (10. 12. 91), Claim, example (Family: none)	1-3
PY	WO, A1, 93/12060 (Nippon Soda Co., Ltd.), June 24, 1993 (24. 06. 93), Claim, example & EP, A1, 589044 & JP, A, 5-163187 & JP, A, 5-201902 & JP, A, 6-41101 & JP, A, 6-166646	1-3

☐ 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

September 5, 1994 (05. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

September 20, 1994 (20. 09. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ³ C07C39/15, 43/23, C07D275/03, A01N43/80		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ³ C07C39/15, 43/23, C07D275/03, A01N43/80		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 5-4978 (日本曹達株式会社), 14. 1月. 1993 (14. 01. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP, A, 4-66541 (栗田工業株式会社), 2. 3月. 1992 (02. 03. 92), 第2頁, 右上欄, 第17行-第3頁, 右上欄, 第6行 (ファミリーなし)	1-2
☒ C欄の続きにも文献が列举されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05. 09. 94	20.09.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀 次 ⑤	4 H 9 1 5 9
電話番号 03-3581-1101 内線		3445

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 3-279373 (栗田工業株式会社), 10.12月.1991(10.12.91), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-3
PY	WO, A1, 93/12060 (日本曹達株式会社), 24.6月.1993(24.06.93), 請求の範囲, 実施例 & EP, A1, 589044 & JP, A, 5-163187 & JP, A, 5-201902 & JP, A, 6-41101 & JP, A, 6-166646	1-3