(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3943152号
(P3943152)
(45)発行日　平成19年7月11日(2007.7.11)　(24)登録日　平成19年4月13日(2007.4.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C07D 275/02	(2006.01)	C07D 275/02	
C07D 275/04	(2006.01)	C07D 275/04	
C07C 251/22	(2006.01)	C07C 251/22	
C07C 31/20	(2006.01)	C07C 31/20	
A01N 43/80	(2006.01)	A01N 43/80	102

請求項の数 12　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-263027
(22)出願日　平成7年10月11日(1995.10.11)
(65)公開番号　特開平9-110843
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成14年10月8日(2002.10.8)

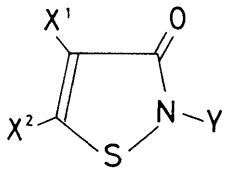
(73)特許権者　503140056
日本エンバイロケミカルズ株式会社
大阪府大阪市中央区備後町三丁目６番１４号
(74)代理人　100096080
弁理士　井内　龍二
(72)発明者　窪田　尚生
大阪府茨木市五十鈴町１３番１３号
ベルテイスズ１０２号
(72)発明者　遠藤　敏夫
大阪府三島郡島本町広瀬５－１３－２４

審査官　渕野　留香

最終頁に続く

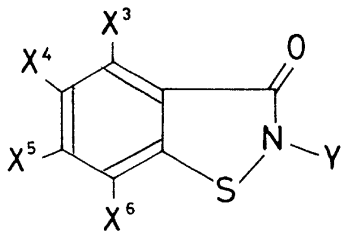
(54)【発明の名称】イソチアゾロン系化合物含有組成物及びイソチアゾロン系化合物の安定化法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、及び水を含み、これら成分の合計が１００重量％になるような割合で含有することを特徴とするイソチアゾロン系化合物含有組成物。
【請求項２】
イソチアゾロン系化合物が、下記の化１式：
【化１】



（式中、Ｙは水素又は置換基を有することのある炭化水素基を、X^1 及びX^2 は同一又は相異なる水素、ハロゲン又は炭素数が１～６のアルキル基をそれぞれ示す。）で表される化合物、又は下記の化２式：

【化２】



（式中、Ｙは化１式の場合と同様であり、Ｘ^{3}～Ｘ^{6}は同一又は相異なる水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数が１～４のアルキル基又は炭素数が１～４のアルコキシ基をそれぞれ示す。）で表わされる化合物である請求項１記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

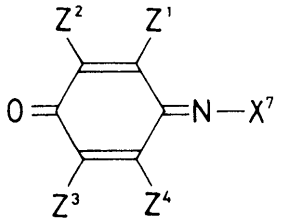
【請求項３】

イソチアゾロン系化合物が、２－メチル－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、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オンのうちの少なくとも１種を含むものである請求項１記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項４】

Ｎ－ハロキノンイミンが下記の化３式：

【化３】

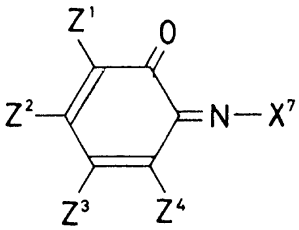


（式中、Ｚ^{1}～Ｚ^{4}は同一又は相異なる水素、ヒドロキシル基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、又は炭素数１～４のアルケニル基をそれぞれ示し、Ｘ^{7}はハロゲンを示す。）で表される化合物である請求項１～３のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項５】

Ｎ－ハロキノンイミンが下記の化４式：

【化４】



（式中、Ｚ^{1}～Ｚ^{4}、及びＸ^{7}はそれぞれ化３式の場合と同様である。）で表される化合物である請求項１～３のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項６】

Ｎ－ハロキノンイミンがＮ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン及び／又はＮ－クロロ－

ｏ－ベンゾキノンイミンである請求項１～３のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項７】

水溶性グリコール系溶媒をさらに含有する請求項１～６のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項８】

イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、水溶性グリコール系溶媒を１～９０重量％、及び水を含み、これら４成分の合計が１００重量％になるような割合で含有する請求項７記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項９】

２－メチル－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、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、水及びエチレングリコールを含有する請求項７又は請求項８記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項１０】

その用途が工業用殺菌剤である請求項１～９のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項１１】

ラテックス防腐剤又は合成樹脂エマルジョン防腐剤の用途に用いられる請求項１～１０のいずれかの項に記載のイソチアゾロン系化合物含有組成物。

【請求項１２】

イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、及び水を含み、これら成分の合計が１００重量％になるような割合で配合することを特徴とするイソチアゾロン系化合物の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はイソチアゾロン系化合物含有組成物及びイソチアゾロン系化合物の安定化法に関し、より詳細には安定化されたイソチアゾロン系化合物を含有するイソチアゾロン系化合物含有組成物及び該イソチアゾロン系化合物の安定化法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、紙パルプ工業分野の抄紙工程において用いられる水、各種産業分野における循環冷却水等の種々の用水、水性塗料、紙用塗工液、ラテックスエマルション、織物エマルション、紡糸油、切削油、捺染糊、皮革等の製造に用いられる水等は有害な微生物が繁殖しやすく、微生物の繁殖した水は悪臭の発生等の原因となって作業環境を悪化させ、前記した工業における生産性や品質の低下を招いている。このような微生物の繁殖の防除や殺菌のため、前記の工業用水には数多くの防腐剤や殺菌剤が添加されている。

【０００３】

これら工業用水における有害微生物の発生を抑制ないしは防除する薬剤の１つとしてイソチアゾロン系化合物が知られており、該化合物は工業用殺菌剤や防菌剤として優れた効果を有している。しかし、この化合物のフリー体は水に対して非常に不安定で分解しやすいため、通常は水を含まない有機溶媒に溶解させて保存されている。

【０００４】

このような有機溶媒としては、通常、グリコール系有機溶媒等が用いられている。しかし、該有機溶媒で溶液化した製剤は、例えば消防法により危険物の指定を受けており、その取扱いや保存には特別な注意を払う必要がある。従って、グリコール系有機溶媒に溶解した製剤を安全にかつ簡単に使用することはできないという問題がある。そこで、安全に使用するため、水で希釈することにより有機溶媒の濃度を下げるという方法が考えられるが、水で希釈すると、イソチアゾロン系化合物が水に対し不安定なため短期間で分解した

り沈殿物が生じ、製品として満足できるものではなくなるという問題が生じる。また、イソチアゾロン系化合物をグリコール系有機溶媒に溶解させた製品を使用する際、工業用殺菌剤として適当な濃度に水で希釈した場合にも同様にイソチアゾロン化合物が短期間で分解したり沈殿物が生ずる等の問題が生じる。

【０００５】

このような理由から工業用殺菌剤として長期間安定なイソチアゾロン系化合物の水溶液製剤が求められており、例えば、特開昭５９－７８１０２号公報、特開昭５９－７８１０３号公報、特開昭５９－７８１０４号公報、特開昭５９－７８１０９号公報等には、金属塩（MX_n：Mはナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、バリウム、マンガン、銀、コバルト及びニッケルから選択された金属の陽イオンを、XはCl$^-$、Br$^-$、I$^-$、SO_4^{2-}、NO_3^-、NO_2^-、CH_3COO^-、$ClCO_3^-$、$ClCO_4^-$、HSO_4^-、HCO_3^-、$(CO_2)^{2-}$、$(CHCO_2)^{2-}$、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、及び$CH_3(C_6H_4)SO_3^-$から選択された陰イオンを、nは陰イオンXが陽イオンMの原子価を満たすための整数を示す）を用いた水溶液中のイソチアゾロン系化合物の安定化法が開示されている。しかし、これらの中で一般によく用いられている、例えば硝酸マグネシウムや塩化マグネシウム等の化合物で安定化させたイソチアゾロン系化合物の水溶液は、対象品に濁りや沈殿を生じさせる場合があり、品質等を劣化させるという問題点があった。特にアニオン性の高分子水系分散物（例えばラテックスエマルジョン等）等に、塩化マグネシウム等で安定化させたイソチアゾロン系化合物を添加した場合、共存する前記金属塩のために分散物が不安定となり、凝集物が生じたり、分散状態が崩れたりするという問題があった。また、これら以外の従来の金属塩は、安定化剤として十分な安定化効果を有していないか、又はマグネシウム塩等と同様の欠点を有するため、やはり満足できる製品を提供するものではなかった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、前記金属塩以外の化合物を安定化剤として使用する発明も開示されている。すなわち、特開平５－５９３６０号公報では、３－イソチアゾロン化合物を安定化させるために活性化ハロゲン化合物を共存させる方法が開示されている。

【０００７】

前記公報においては、活性化ハロゲン化合物として、アルキルハロヒダントイン、ハロ置換トリアジントリオン、Ｎ－ハロスクシンイミド、ｐ－トルエンスルホニルハライド、ハロ酢酸、アルキルスルファモイルハライド等が例示されている。しかし、実施例の結果等を考慮すると、これらの化合物を共存させた３－イソチアゾロン化合物は、必ずしも十分に安定とは言えず、金属作動流体（ＭＷＦ）等に添加された３－イソチアゾロン化合物のうち、かなりの割合のものが分解している。このように前記公報に開示された安定化剤は従来のものと比較すると安定化効果は優れているものの、必ずしも十分な安定化効果を有するものとは言えないという課題があった。

【０００８】

本発明は前記課題に鑑みなされたものであり、イソチアゾロン系化合物及び安定化剤を含み、アニオン性高分子水系分散物等に悪影響を与えず、長期間に亙ってより安定に保存でき、取り扱いが容易で優れた殺菌効果を示すイソチアゾロン系化合物含有組成物、及び前記安定化剤を配合することによるイソチアゾロン系化合物の安定化法を提供することを目的としている。

【０００９】

【課題を解決するための手段及びその効果】

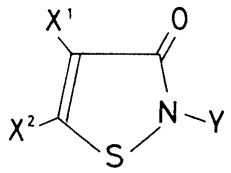
上記目的を達成するために本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（１）は、イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、及び水を含み、これら成分の合計が１００重量％になるような割合で含有することを特徴としている。

【００１０】

また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（２）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）において、イソチアゾロン系化合物が、下記の化１式：

【００１１】

【化１】

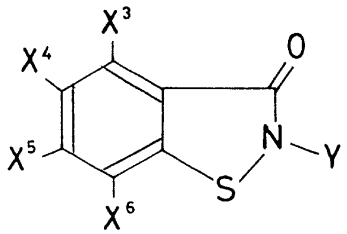


【００１２】

（式中、Ｙは水素又は置換基を有することのある炭化水素基を、X^1 及びX^2 は同一又は相異なる水素、ハロゲン又は炭素数が１～６のアルキル基をそれぞれ示す。）で表される化合物、又は下記の化２式：

【００１３】

【化２】



【００１４】

（式中、Ｙは化１式の場合と同様であり、X^3 ～X^6 は同一又は相異なる水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数が１～４のアルキル基又は炭素数が１～４のアルコキシ基をそれぞれ示す。）で表わされる化合物であることを特徴としている。

【００１５】

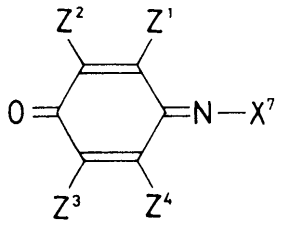
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（３）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）において、イソチアゾロン系化合物が、２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オンのうちの少なくとも１種を含むものであることを特徴としている。

【００１６】

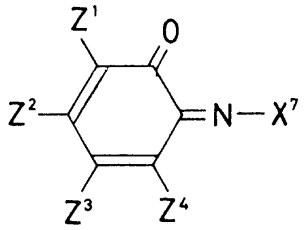
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（４）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（３）において、Ｎ－ハロキノンイミンが下記の化３式：

【００１７】

【化３】



【００１８】
（式中、Z^1～Z^4は同一又は相異なる水素、ヒドロキシル基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、又は炭素数１～４のアルケニル基をそれぞれ示し、X^7はハロゲンを示す。）で表される化合物であることを特徴としている。
【００１９】
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（５）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（３）において、Ｎ－ハロキノンイミンが下記の化４式：
【００２０】
【化４】



【００２１】
（式中、Z^1～Z^4、及びX^7はそれぞれ化３式の場合と同様である）で表される化合物であることを特徴としている。
【００２２】
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（６）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（３）において、Ｎ－ハロキノンイミンがＮ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン及び／又はＮ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンイミンであることを特徴としている。
【００２３】
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（７）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（６）において、水溶性グリコール系溶媒をさらに含有することを特徴としている。
【００２４】
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（８）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（７）において、イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、水溶性グリコール系溶媒を１～９０重量％、及び水を含み、これら４成分の合計が１００重量％になるような割合で含有することを特徴としている。
【００２５】
また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（９）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（７）又は（８）において、２－メチル－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、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、水及びエチレングリコールを含有することを特徴としている。
【００２６】

また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（１０）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（９）の用途が工業用殺菌剤であることを特徴としている。

【００２７】

また本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物（１１）は、上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（１０）が、ラテックス防腐剤又は合成樹脂エマルジョン防腐剤の用途に用いられることを特徴としている。

【００２８】

上記イソチアゾロン系化合物含有組成物（１）～（１１）によれば、殺菌効果に優れるイソチアゾロン系化合物と該化合物の安定化剤として優れるＮ－ハロキノンイミンとを共存させているので、アニオン性高分子水系分散物等に悪影響を与えず、長期間に亙って極めて安定に保存でき、取り扱いが容易で優れた殺菌効果を示す組成物を提供することができる。

【００２９】

また本発明に係るイソチアゾロン系化合物の安定化法（１）は、イソチアゾロン系化合物を０．０１～２０重量％、Ｎ－ハロキノンイミンを０．００５～１重量％、及び水を含み、これら成分の合計が１００重量％になるような割合で配合することを特徴としている。

【００３０】

上記イソチアゾロン系化合物の安定化法（１）によれば、イソチアゾロン系化合物が短時間で分解し易い水溶液中においても、前記イソチアゾロン系化合物の分解がほぼ完全に抑制され、その殺菌効果等を長期に亙り維持することができる。

【００３１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物の実施の形態を説明する。

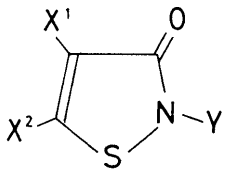
上記したように実施の形態に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物は、イソチアゾロン系化合物、Ｎ－ハロキノンイミン及び水を含有している。

【００３２】

上記工業用殺菌剤に含まれるイソチアゾロン系化合物は、下記の化１式：

【００３３】

【化１】

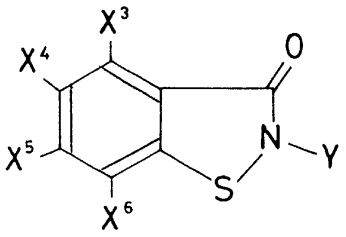


【００３４】

（式中、Ｙは水素又は置換基を有することのある炭化水素基を、X^1 及びX^2 は同一又は相異なる水素、ハロゲン又は炭素数が１～６のアルキル基をそれぞれ示す。）で表される化合物、又は下記の化２式：

【００３５】

【化２】



【００３６】
（式中、Ｙは化１式の場合と同様であり、X^3～X^6は同一又は相異なる水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数が１～４のアルキル基又は炭素数が１～４のアルコキシ基をそれぞれ示す。）で表わされる。
【００３７】
そこでまず、前記化１式で表されるイソチアゾロン系化合物について説明する。上記したように、前記化１式で表わされるイソチアゾロン系化合物において、Ｙは水素原子又は置換基を有することのある炭化水素基を示す。
【００３８】
Ｙで示される置換基を有することのある炭化水素基の前記置換基としては、例えばヒドロキシル基、ハロゲン（例えば塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等）、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数１～４（C_{1-4}と表す、以下同様）のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、C_{6-10}のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、C_{1-4}のアルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基等）及びC_{6-10}のアリールチオ基（例えばフェニルチオ基等）等が挙げられる。前記置換基の中では、ハロゲン原子、C_{1-4}のアルコキシ基等が好ましい。これらの置換基は１～５個、好ましくは１～３個の範囲で前記炭化水素基の水素を置換していてもよく、また前記置換基はそれぞれ同一でもよく、相異なっていてもよい。
【００３９】
Ｙで示される置換基を有することのある炭化水素基の該炭化水素基としては、例えばC_{1-10}のアルキル基、C_{2-6}のアルケニル基、C_{2-6}のアルキニル基、C_{3-10}のシクロアルキル基、C_{6-14}のアリール基等が挙げられる。前記炭化水素基の中ではC_{1-10}のアルキル基及びC_{3-10}のシクロアルキル基が好ましく、C_{1-10}のアルキル基がより好ましい。
【００４０】
前記C_{1-10}のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、sec －オクチル基、tert－オクチル基、ノニル基及びデシル基等が挙げられる。これらアルキル基の中では、例えばメチル基、エチル基等のC_{1-3}のアルキル基、及び例えばオクチル基、tert－オクチル基等のC_{7-10}のアルキル基がより好ましく、C_{1-3}のアルキル基がより好ましい。
【００４１】
前記C_{2-6}のアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－メチル－１－プロペニル基等が挙げられる。前記アルケニル基の中では、ビニル基、アリル基が好ましい。　前記C_{2-6}のアルキニル基としては、例えばエチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。前記アルキニル基の中ではエチニル基及びプロピニル基が好ましい。
【００４２】
前記C_{3-10}のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。前記シクロアルキル基の中ではシクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ま

しい。

【００４３】

前記C_{6-14}のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。前記アリール基の中ではフェニル基が好ましい。

【００４４】

以上説明したように、Ｙで示される置換基を有することのある炭化水素基として種々のものが挙げられるが、これら炭化水素基の中ではメチル基及びオクチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

【００４５】

前記化１式で表わされるイソチアゾロン系化合物において、X^1及びX^2は同一又は相異なる水素、ハロゲン又はC_{1-6}のアルキル基を示す。

【００４６】

前記ハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素及びヨウ素等が挙げられ、これらの中では塩素が好ましい。

【００４７】

前記C_{1-6}のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アルキル基の中では、例えばメチル基、エチル基及びプロピル基等のC_{1-4}のアルキル基が好ましい。以上説明した置換基の中で、X^1としては水素又は塩素がより好ましくは、塩素がさらに好ましい。また、X^2としては水素又は塩素がより好ましく、水素がさらに好ましい。

【００４８】

前記した化１式で表されるイソチアゾロン系化合物の具体例としては、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、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、２－エチル－４－イソチアゾリン－３－オン、４，５－ジクロロ－２－シクロヘキシル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－エチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－ｔ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン等が挙げられる。前記化合物の中では、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、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オンが好ましく、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－オンがより好ましい。

【００４９】

次に、前記化２式で表わされるイソチアゾロン系化合物について説明する。

【００５０】

前記化２式で表わされるイソチアゾロン系化合物において、X^3～X^6はベンゼン環に結合した置換基を示している。このX^3～X^6としては、例えば水素、ヒドロキシル基、ハロゲン（例えば塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等）、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、C_{1-4}のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基等）及びC_{1-4}のアルコキシ基（例えばメトキシ及びエトキシ等）等が挙げられるが、これらの中では、ハロゲン及びC_{1-4}のアルキル基が好ましい。これらX^3～X^6はそれぞれ同一でもよく、相異なっていてもよい。

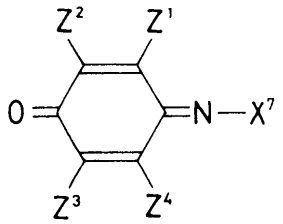
【００５１】

前記化２式で表わされるイソチアゾロン系化合物としては、１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オン、Ｎ－メチル－１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オン等が挙げられる。

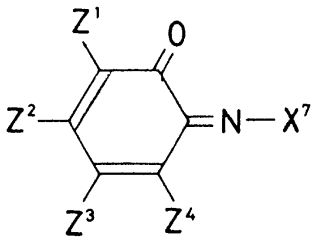
【００５２】

前記化１式で表される化合物又は前記化２式で表される化合物は、１種又は２種以上で用いられる。従って、前記２種以上の化合物を混合した状態で用いてもよい。

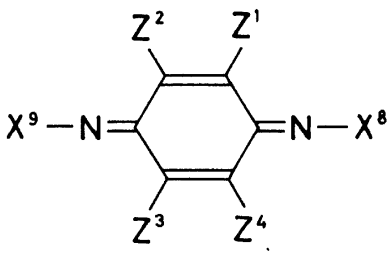
【００５３】
これらのイソチアゾロン系化合物はいずれも公知の化合物であり、例えば米国特許第３７６１４８８号明細書、米国特許第３８４９４３０号明細書、米国特許第３８７０７９５号明細書、米国特許第４０６７８７８号明細書、米国特許第４１５００２６号明細書、米国特許第４２４１２１４号明細書、米国特許第３５１７０２２号明細書、米国特許第３０６５１２３号明細書、米国特許第３７６１４８９号明細書、及び米国特許第３８４９４３０号明細書等に記載の方法又はそれらに準ずる方法によって製造することができる。
【００５４】
次に、本発明に係る工業用殺菌剤に安定化剤として含まれるＮ－ハロキノンイミンについて説明する。
【００５５】
このＮ－ハロキノンイミンは、下記の化３式：
【００５６】
【化３】



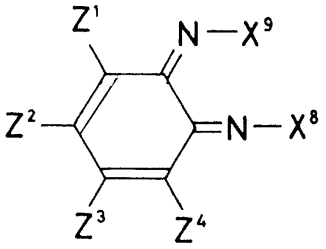
【００５７】
（式中、Z^1～Z^4は同一又は相異なる水素、ヒドロキシル基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、又は炭素数１～４のアルケニル基をそれぞれ示し、X^7はハロゲンを示す。）、
下記の化４式：
【００５８】
【化４】



【００５９】
（式中、Z^1～Z^4、及びX^7はそれぞれ化３式の場合と同様である）、
下記の化５式：
【００６０】
【化５】



【００６１】
（式中、Z^1～Z^4は化３式の場合と同様であり、X^8及びX^9は同一又は相異なるハロゲンをそれぞれ示す。）、
又は下記の化６式：
【００６２】
【化６】



【００６３】
（式中、Z^1～Z^4、X^8及びX^9は下記の化５式の場合と同様である。）で表される。
【００６４】
まず、前記化３式又は前記化４式で表わされるＮ－ハロキノンイミンについて説明する。
【００６５】
上記したように、前記化３式又は前記化４式で表されるＮ－ハロキノンイミンにおいて、Z^1～Z^4としては水素、ヒドロキシル基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、C_{1-4}のアルキル基、C_{1-4}のアルコキシ基又はC_{1-4}のアルケニル基が挙げられる。これらZ^1～Z^4は同一でもよく、相異なっていてもよい。
【００６６】
前記C_{1-4}のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基が挙げられるが、これらの中では、例えばメチル、エチル等のC_{1-3}のアルキル基が好ましい。
【００６７】
前記C_{1-4}のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられるが、C_{1-2}のメトキシ基、エトキシが好ましい。
【００６８】
前記ハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられるが、これらの中では塩素及び臭素が好ましい。
前記C_{2-6}のアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－メチル－１－プロペニル基等が挙げられるが、これらの中ではC_{2-4}のビニル基、アリル基等が好ましい。
前記アルコキシカルボニル基は－ＣＯＯR^1で表され、カルボン酸エステル残基であるが、このR^1で示される基としては、例えば水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基等のC_{1-4}のアルキル基が挙げられ、これらの中では、例えばメチル基、エチル基等のC_{1-3}のアルキル基及び水素が好ましい。R^1が水素の場合、上記アルコキシカルボニル基（－ＣＯＯR^1）はカルボキシル基となる。
【００６９】
X^7で示されるハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられるが、これらの中では塩素及び臭素が好ましい。
前記化３式又は前記化４式で表されるＮ－ハロキノンイミンの具体例としては、例えばＮ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、２，６－ジクロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－ブロモ－ｏ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－ブロモ

－ｐ－ベンゾキノンイミン、テトラクロロ－Ｎ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンイミン、テトラクロロ－Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、テトラクロロ－Ｎ－ブロモ－ｏ－ベンゾキノンイミン、テトラクロロ－Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンイミン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－ジクロロ－Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンイミン等が挙げられる。これらの中では、Ｎ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、２，６－ジクロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－ブロモ－ｏ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンイミンが好ましく、Ｎ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンイミン、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミンがより好ましい。

【００７０】

次に、前記化５式又は前記化６式で表わされるＮ－ハロキノンイミンについて説明する。

【００７１】

上記したように、前記化５式又は前記化６式で表わされるＮ－ハロキノンイミンはＮ－ハロキノンジイミンであり、このＮ－ハロキノンジイミンにおいて、Z^1～Z^4は前記化３式の場合と同様であり、X^8及びX^9は同一又は相異なるハロゲン原子又はアルキル基を示す。

【００７２】

X^8及びX^9で示されるハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。X^8及びX^9としては塩素、臭素及び水素が好ましい。

【００７３】

前記化５式又は前記化６式で表わされるＮ－ハロキノンイミン化合物の具体例としては、例えばＮ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンジイミン、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンジイミン、Ｎ－ブロモ－ｏ－ベンゾキノンジイミン、Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンジイミン、テトラクロロ－Ｎ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンジイミン、テトラクロロ－Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンジイミン、テトラクロロ－Ｎ－ブロモ－ｏ－ベンゾキノンジイミン、テトラクロロ－Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンジイミン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－ジクロロ－Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンジイミン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－ジクロロ－Ｎ－ブロモ－ｐ－ベンゾキノンジイミン等が挙げられる。これらの中ではＮ－クロロ－ｏ－ベンゾキノンジイミン、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンジイミンが好ましい。

【００７４】

前記したＮ－ハロキノンイミンは、これらの製造過程において完全に除去することが不可能な製造中間体その他の不純物を含んでいてもよく、また２種以上を併用してもよい。

【００７５】

本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物中のイソチアゾロン系化合物の割合は、組成物の用途によっても異なるが、０．０１～２０重量％が好ましく、０．１～２０重量％がより好ましい。また、前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中のＮ－ハロキノンイミンの割合は、０．００５～１重量％が好ましく、０．０１～０．５重量％がより好ましい。さらに、前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中の水の割合は、イソチアゾロン系化合物、Ｎ－ハロキノンイミン及び水の３成分の合計が１００重量％になるような割合であるが、その中でも１０～８０重量％が好ましい。

【００７６】

前記組成のイソチアゾロン系化合物含有組成物は、イソチアゾロン系化合物、Ｎ－ハロキノンイミン及び水を配合することによって製造され、その配合方法は特に限定されないが、イソチアゾロン系化合物と水とを配合する前に、イソチアゾロン系化合物と水とのどちらか又は両方をＮ－ハロキノンイミンと配合しておくのが好ましい。配合方法は、公知の方法に従って行うことができる。

【００７７】

本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物には有機溶媒を含有させてもよい。こ

のような有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、セロソルブ等のエーテル系溶媒、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド等の酸アミド系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒等が挙げられる。また、その他の有機溶媒として、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタジオール、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モノエチルエーテル、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のポリオール、ポリオールエーテル系液状化合物等のグリコール系溶媒も挙げられる。これらの中では、グリコール系溶媒、特に水溶性グリコール系溶媒が好ましく、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール等C_{2-6}のアルキレングリコールが好ましく、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等がより好ましい。

【００７８】

イソチアゾロン系化合物含有組成物として有機溶媒を含有させたときの、各化合物の割合について説明すると、前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中のイソチアゾロン系化合物の割合は、０．０１～２０重量％が好ましく、０．１～２０重量％がより好ましい。前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中のＮ－ハロキノンイミンの割合は、０．００５～１重量％が好ましく、０．０１～０．５重量％がより好ましい。前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中の水の割合は、イソチアゾロン系化合物、Ｎ－ハロキノンイミン、有機溶媒及び水の４成分の合計が１００重量％になるような割合であるが、その中でも１０～８０重量％が好ましい。前記イソチアゾロン系化合物含有組成物中の有機溶媒の割合は１～９０重量％が好ましく、５～７０重量％がより好ましい。

【００７９】

前記有機溶剤を用いる場合の液剤の調製方法については、通常、イソチアゾロン系化合物を含む工業用原体であるケーソンＷＴ、ケーソンＬＸｐｌｕｓ、ケーソンＬＸ-ｐｌｕｓ-ｃｏｎｃ．（ロームアンドハース社製）、ゾーネンＣ、ゾーネンＦ（市川合成社製）を用い、これらと他の各成分とを所定量配合した後、撹拌機を用いて完全に均一になるまで撹拌混合する。特に、液剤中のイソチアゾロン系化合物の濃度が最終的に０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１８重量％になるように混合、撹拌する。

本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物には、他の殺菌剤をさらに配合してもよい。該殺菌剤としては、例えば２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロパンアミド、２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール、３－ヨード－２－プロピニルブチルカーバメイト、メチル－２－ベンツイミダゾールカーバメイト、２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール、３，３，４，４－テトラクロロテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド、４，５－ジクロロ－１，２－ジチオール－３－オン、テトラクロロイソフタロニトリル、メチレンビスチオシアネート等が挙げられる。これら殺菌剤の添加量はイソチアゾロン系化合物１００重量部に対して０．１～２０重量部程度が好ましい。

【００８０】

さらに、本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物には、その目的、用途等に応じて、公知の添加剤、例えば界面活性剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【００８１】

前記界面活性剤としては、例えば石鹸類、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン界面活性剤、高分子界面活性剤等、公知の界面活性剤が挙げられるが、これらの中でもノニオン系界面活性剤、及びアニオン系界面活性剤が好ましい。

該ノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノ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

ック共重合物等が挙げられる。
また、前記アニオン系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸金属塩、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金属塩、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金属塩、リグニンスルホン酸金属塩等が挙げられる。また、前記金属塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等があげられる。
【００８２】
次に、前記酸化防止剤としては、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〕等のフェノール系酸化防止剤、アルキルジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｓ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤等が挙げられる。
これら界面活性剤及び酸化防止剤の添加量は、例えば液剤の場合、液剤１００重量部に対して０．１～５重量部の割合が好ましい。
本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物に前記他の殺菌剤、界面活性剤、酸化防止剤等の添加剤を加える場合には、Ｎ－ハロキノンイミン、水、及び有機溶媒の配合割合も、これらの添加剤の種類に応じて変化させるのが好ましい。
【００８３】
前記イソチアゾロン系化合物含有組成物は、主に工業用殺菌剤として用いられ、従来の技術の項において説明したように、従来から使用されている種々の分野の産業において使用されるが、それらの中でも製紙工程における白水、合成高分子エマルション、顔料、塗料、印刷板用処理液、接着剤、冷却用水、インキ、切削油、化粧用品、不織布、紡糸油、皮革等の用途等に適しており、合成高分子エマルション、水性塗料、紡糸油、切削油等により適している。さらにこれらの中でも、特に合成高分子エマルション等の製造の際に前記合成高分子エマルションに添加すると好結果が得られる。
【００８４】
本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物を工業用殺菌剤として使用する際には、例えば滴下法、間欠添加法、塗布法、噴霧法、浸漬法等の公知の方法を使用することができ、使用の対象となる物や目的等により前記の方法を使い分ければよい。この場合のイソチアゾロン系化合物含有組成物の添加は、一般に対象となる含水組成物に対して有効成分の最終濃度が１０～５０００ｐｐｍになるように行うのが好ましく、５０～１０００ｐｐｍ程度になるように添加するのがより好ましい。例えばラテックスの場合は有効成分（イソチアゾロン系化合物）の最終濃度が５０～５００ｐｐｍになるよう添加するのが好ましい。
【００８５】
【実施例及び比較例】
以下、本発明に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物の実施例を説明する。
［実施例１］
Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミン（ＱＣＩ）０．０２ｇを水３２．４８ｇに溶解させた後、エチレングリコール２０．００ｇとＭＩＴｓ溶液（２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンを１．１重量％、５－クロル－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンを１０．９重量％の割合でエチレングリコールに溶解させたもの）４７．５ｇを加えて十分に混和し、１００ｇのイソチアゾロン系化合物含有組成物を得た。
【００８６】
［実施例２～１０］
実施例１の場合と同様に、下記の表１に記載した組成（重量％）のイソチアゾロン系化合物含有組成物を調製した。
【００８７】
【表１】

実施例Ｎｏ.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ＱＣＩ	0.02	0.06	0.1	0.3	0.5	0.02	0.06	0.1	0.3	0.5
水	32.48	32.44	32.4	32.2	32.0	52.48	52.44	52.4	52.2	52.0
エチレングリコール	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0	0	0	0	0
ＭＩＴｓ溶液	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.50	47.5	47.5

【００８８】

試験例１

スチレンブタジエン共重合体（固形分５０ｗｔ％）のラテックスエマルジョンに実施例７に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物を７５０ｐｐｍの濃度で添加し、この溶液を３３℃の恒温槽に入れ、腐敗したラテックスエマルジョン（生菌数：７．２×１０^{8}）を殺菌水で希釈し、これをエマルジョン１ｇ当たり１０^{2}個の微生物の添加量となるように、毎週添加した。５６日経過後、エマルジョン中の生菌数を寒天平板希釈法により測定した結果、前記エマルジョン中に生きた微生物は検出できなかった。

【００８９】

［比較例１］

水２０ｇにエチレングリコールを４０ｇ、ＭＩＴｓ溶液を４０ｇ加えて十分に混和し、１００ｇの組成物を得た。

【００９０】

［比較例２～３］

比較例１の場合と同様にして、下記の表２に記載した組成（重量％）の組成物を調製した。

【００９１】

【表２】

比較例Ｎｏ.	1	2	3
水	20.0	40.0	60.0
エチレングリコール	40.0	20.0	0
ＭＩＴｓ溶液	40.0	40.0	40.0

【００９２】

［試験例２～１１及び比較試験例１～３］

上記実施例に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物及び比較例に係る組成物を各々ガラス容器に入れて密封し、６０℃の恒温槽に入れて８日後に外観状態を肉眼で観察すると共に高速液体クロマトグラフィーでイソチアゾロン系化合物の残存率（重量％）を測定した。外観の変化は、濁り又は沈殿物が生じないものを○、濁り又は沈殿物が生じたものを×とした。その結果を下記の表３及び表４に示している。

【００９３】

【表３】

試験例No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
使用組成物（実施例No.）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
残存率（%）	94.5	98.6	98.3	98.0	96.7	99.5	99.4	99.9	98.7	99.9
外　観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【００９４】
【表４】

比較試験例No.	1	2	3
使用組成物（比較例No.）	1	2	3
残存率（%）	0	0	0
外　観	×	×	×

【００９５】
上記表３及び表４に示した結果から明らかなように、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミンを含有する実施例１～１０に係るイソチアゾロン系化合物含有組成物は、６０℃で８日間保存しても、有効成分の残存率は９４．５％以上と高くかつ濁り又は沈殿物を生じない極めて安定な製品であるのに対し、Ｎ－クロロ－ｐ－ベンゾキノンイミンを含有しない比較例に係る組成物は有効成分が全く残らず（残存率：０％）、濁り又は沈殿が生じ極めて不安定なものであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C07B 63/04 (2006.01) C07B 63/04

(56)参考文献 特開平03－188071（JP，A）
仏国特許出願公開第2765611（FR，A1）
特開平04－321609（JP，A）
特開平05－059360（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C07D275/02
C07D275/04
C07C251/22
C07C 31/20
A01N 43/80
C07B 63/04
REGISTRY(STN)
CAplus(STN)