

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美國 2000 年 04 月 06 日 60/195,147 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

背景

本發明係關於一種生物殺滅化合物的固體組合物，其提供該生物殺滅化合物的釋控，特別是某些非水溶性 3-異噻唑酮化合物的釋控。

對要被保護的位置控制 3-異噻唑酮化合物釋出的能力，在生物活性化合物的領域是重要的，特別是對微生物殺滅劑及海洋防污劑(antifouling agents)的領域中。一般，當 3-異噻唑酮化合物被添加到要被保護的位置時，不論需要與否，該化合物被快速釋出。釋控組合物傳遞 3-異噻唑酮化合物的方式是更緊密地符合該化合物的需要，也就是：只有真正需要的 3-異噻唑酮化合物份量被釋出到要被保護的位置。釋控提供減低成本、降低毒性及增加效率的優點。

3-異噻唑酮化合物之固體調配物是傳遞 3-異噻唑酮化合物到要被保護之位置的一個有用方法。固體調配物也以減少人體曝露之可能性而提供 3-異噻唑酮化合物安全的優點。例如：固體組合物排除液態組合物常有之翻濺的危險。

3-異噻唑酮化合物的不同固體組合物為已知的。此類組合物包括 3-異噻唑酮化合物的膠囊、3-異噻唑酮化合物在惰性載體—如：氧化矽膠—上的吸附物、及 3-異噻唑酮化合物的插合物。然而，此類固體組合物不總是提供 3-異噻唑酮化合物的釋控。例如：吸附在惰性固體載體上之 3-異噻唑酮化合物的固體組合物，通常不控制 3-異噻唑酮化合物的釋出。一般地，一旦固體組合物被添加到要被保護

五、發明說明(2)

之位置，該 3-異噻唑酮化合物被快速釋出。因此，一旦該組合物被添加到該位置，損失以固體組合物提供之 3-異噻唑酮化合物的任何安全化(safening)。

例如：歐洲專利 106563 A 揭示一種微生物殺滅組合物，具有水溶性的微生物殺滅劑，與惰性細分的非水溶性固體載體-如：黏土、木炭、無機矽酸鹽及氧化矽-混合。這些組合物不提供 3-異噻唑酮化合物的釋控。該組合物以溶解來釋出到該位置上，並且因此其釋出是以特定之 3-異噻唑酮化合物的溶解速率來控制。類似地，美國專利 4,505,889 號揭示具有低水溶性之微生物殺滅劑的微生物殺滅組合物，與惰性細分之非水溶性固體載體-如：黏土、無機矽酸鹽及氧化矽-混合。日本專利 63-35504 揭示包含經活化之碳、石蠟、以礦物-如：黏土或矽藻土-為基礎載體之混合物的釋控磺醯基尿素除草劑微粒。日本專利 59-227802 揭示一種殺蟲劑樹脂組合物，包含一種殺蟲劑、天然或合成的樹脂(如：蠟、聚乙烯或聚丙烯)及一種多孔物質(如：沸石或經活化之碳)，以持住該殺蟲劑。世界專利 96/38039 揭示釋控殺蟲劑組合物，包含經活化之碳及經吸附之殺蟲劑，如：殺蟲劑、除草劑或殺真菌劑。

以本發明解決的問題是提供 3-異噻唑酮化合物的固體組合物，其可更安全地處理，並且當該組合物被添加到要被保護的位置時，提供 3-異噻唑酮化合物的釋控。

本發明之敘述

本發明提供一種固體組合物，包含具有低水溶性的 3-異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

噻唑酮化合物及碳為基礎的吸附劑，其中該組合物提供 3-異噻唑酮化合物的釋控。

在一個較佳具體實施例中，本發明提供一種固體組合物，其中 3-異噻唑酮化合物是選自一或多個之 2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-苄基-3-異噻唑酮及 2-苄基-3-異噻唑酮。

另一方面，本發明提供一種控制細菌、真菌及海藻及海洋污染生物生長的方法，包含對要被保護之位置導入上述的固體組合物。特別地，本發明提供一種控制上述生物生長的方法，其中要被保護的位置是選自一或多種的塗料、塗層及海洋結構。

詳細敘述

我們已經發現：用來提出 3-異噻唑酮化合物之釋控的固體組合物，可將所選之具有低水溶性的 3-異噻唑酮化合物與碳為基礎的吸附劑組合而製備。特別是，我們已經發現：與碳為基礎的吸附劑以特定之相對比例組合的特定 3-異噻唑酮，提供本發明的釋控組合物。

如用於整個說明書的，下列的術語必須具有下列的意義，除了內容清楚地另外指出。"微生物殺滅劑"意指能夠對在位置上之微生物抑制生長或控制生長的化合物。術語"位置"不包括醫藥或獸醫用途。術語"微生物"包括例如：真菌、細菌及海藻。"海洋防污劑"包括除海藻劑及除軟體動物劑。"海洋防污活性"意欲包括排除並抑制海洋生物的生長。適用於本發明中之海洋防污劑所控制的海洋生物包

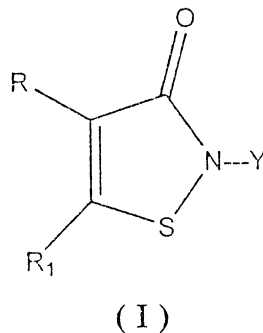
五、發明說明(4)

括硬及軟污染生物兩者。一般而言，術語"軟污染生物"意指植物及無脊椎動物，如：黏菌、海藻、海草、軟珊瑚、被囊動物、水螅、海綿及海葵；並且術語"硬污染生物"意指硬外殼的一類，例如：藤壺、管蟲及軟體動物。

在此所用之術語"低水溶性"，在用於 3-異噻唑酮化合物時，意為 3-異噻唑酮的特性為具有低於 1000 百萬分之一部分 (ppm)(0.1%) 的水溶性，較佳為低於 500 ppm (0.05%)，且更佳為低於 100 ppm (0.01%)。

除非另述之，所列的範圍被解讀為包括的並且可組合的，溫度是以攝氏度計，並且參照百分比(%)以重量計。如用於整個說明書的，使用下列的縮寫：g=克、mL=毫升、ppm=百萬分之一部分(重量/重量)及mm=毫米。

適用於本發明的 3-異噻唑酮為那些具有低水溶性並且以下式代表的 3-異噻唑酮：



其中：

Y 為未經取代或經取代之(C₇-C₁₈)烷基、未經取代或經取代之(C₇-C₁₈)烯基或炔基、未經取代或經取代之(C₇-C₁₂)環烷基、未經取代或經取代之(C₇-C₁₀)芳烷基、或經取代之(C₇-C₁₀)芳基；

五、發明說明 (5)

R 及 R₁ 獨立為氫、鹵素或 (C₁-C₄) 烷基；或

R 及 R₁ 可與異噻唑酮環之 C=C 鍵一起考慮，形成未經取代或經取代之苯環。

"經取代之烷基" 意為具有其一或多個氫被另一個取代基置換的烷基；實例包括：羥烷基、鹵烷基及烷胺基。"經取代之芳烷基" 意為在其芳基環或烷基鏈上其有一或多個氫被另一個取代基置換的芳烷基；實例包括：鹵基、(C₁-C₄) 烷基、鹵基-(C₁-C₄) 烷氧基及 (C₁-C₄) 烷氧基。"經取代之芳基" 意為如：苯基、萘基或吡啶基，在其芳基環上其有一或多個氫被另一個取代基置換；實例包括：鹵基、硝基、(C₁-C₄) 烷基、鹵基-(C₁-C₄) 烷氧基及 (C₁-C₄) 烷氧基。

適當的 3-異噻唑酮化合物包括例如：2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-苄基-3-異噻唑酮及 2-苄基-3-異噻唑酮及 2-鹵基烷氧基芳基-3-異噻唑酮(如：2-(4-三氟甲氧基苯基)-3-異噻唑酮、2-(4-三氟甲氧基苯基)-5-氯基-3-異噻唑酮及 2-(4-三氟甲氧基苯基)-4,5-二氯基-3-異噻唑酮)。較佳地，該 3-異噻唑酮是選自一或多個 2-正-辛基-3-異噻唑酮及 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮。

當 3-異噻唑酮化合物為固體時，本發明之組合物可以將熔融物或為溶液的 3-異噻唑酮化合物與碳為基礎之吸附劑混合而製備。當 3-異噻唑酮化合物為液體時，該 3-異噻唑酮化合物可以如原樣地與碳為基礎之吸附劑混合，或做為溶液與碳為基礎之吸附劑混合。對 3-異噻唑酮化合物適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

當的溶劑為任何可溶解該化合物、不使之不穩定並且不與碳為基礎之吸附劑反應。適當的溶劑包括醇類，如：甲醇、乙醇及丙醇；酯類，如：醋酸乙酯及醋酸丁酯；酮類，如：丙酮及甲基異丁基酮；及腈類，如乙腈。較佳的溶劑為(C₁-C₄)醇類。

在組合物中的 3-異噻唑酮化合物總量為 0.1 至 95%，以碳為基礎之吸附劑及 3-異噻唑酮化合物的組合重量為基礎。較佳地，3-異噻唑酮化合物的總量為 1 至 50%，並且更佳為 5 至 30%。因此，在組合物中的 3-異噻唑酮化合物對以碳為基礎之吸附劑的重量比率通常是從 0.1:99.9 至 95:5，較佳是從 1:99 至 50:50 並且更佳是從 5:95 至 30:70。

適當之以碳為基礎的吸附劑包括例如：碳類，如：那些衍生自煤、木材、椰子殼、木質素或動物骨骼；碳黑類，如：衍生自煙類之氣相熱解的那些；天然或合成石墨或石墨絲；焦炭類，如：得自煙煤焦炭、石油及焦炭-瀝青破壞性蒸餾的那些；高表面積經活化之碳類；及經熱解之含碳吸附劑，是以樹脂聚合物之熱解製備[如：安柏收(Ambersorb)TM含碳吸附劑，可得自賓州費城的羅門及哈斯公司(Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA；對熱解含碳吸附劑及其製備方法之進一步的一般及特定細節，見用於地下及表面水處理之含碳吸附劑(Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters)，J.W. 理尼(Neely)及 E.G. 伊薩可夫(Isacoff)，第 21 冊之污染工程及技

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

術系列(Pollution Engineering and Technology Series)，紐約州紐約市馬可·戴可公司(Marcel Dekker Inc. New York, NY)，第41-78頁(1982年)。較佳之以碳為基礎的吸附劑是選自一或多個經活化之碳及熱解含碳吸附劑。

特佳的高表面積"經活化的"碳類，如：直接化學活化製備的那些。對這些經活化碳類及其製備方法之進一步的一般及特定細節查閱：石油衍生碳類(Petroleum Derived Carbons)[T.M. 歐葛雷狄(O'Grady)及A.N. 威能伯格(Wennerberg)著，美國化學學會研討會系列(American Chemical Society Symposium Series)，第303冊，J.D. 巴查(Bacha)等人編輯，美國化學學會出版品(American Chemical Society Publications)]，華盛頓特區(Washington, D.C.)(1986年)。

碳為基礎之吸附劑一般為具有平均顆粒尺寸0.01至5毫米(10至5000微米)的微粒物質，較佳是從0.02至2毫米，且更佳是從0.1(少於100網孔)至1毫米(約18網孔)。當使用顆粒尺寸相當大之碳為基礎的吸附劑時，平均顆粒尺寸一般的範圍是從0.5至3毫米，較佳是從1至2毫米(大於18網孔)，且更佳是從1.5至2毫米。當使用顆粒尺寸較小之碳為基礎的吸附劑時，平均顆粒尺寸一般的範圍是從0.02至0.3毫米，較佳是從0.03至0.15毫米(30至150微米，小於100網孔)。

在本發明之組合物中，可使用多於一種的3-異噻唑酮化合物，只要該化合物不互相反應、或失去穩定，其互相相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 8 ）

容並且與碳為基礎之吸附劑相容。此具有軟化多重 3-異噻唑酮化合物的優點，其比單獨使用一個化合物提供較廣範圍的控制。

不論 3-異噻唑酮之低溶解度是否有用，本發明之組合物是有用的。該組合物是適用於任何需要對微生物保護的位置。適當的位置包括例如：冷卻水塔；空氣洗淨器；礦物淤漿；紙漿及紙張加工液；紙張塗層；游泳池；溫泉池；黏著劑；防漏劑 (caulks)；膠泥；封水劑；農業輔藥防腐劑；建築產品；美容用品及化妝用品；洗髮精；殺菌劑及消毒劑；經調配之工業及消費性產品；肥皂；洗衣精洗滌水；皮革及皮革產品，木材產品，包括木料、木材、纖維板、合板及木材複合板；塑膠；潤滑劑；水壓液；醫療裝置；金屬加工流體；乳化物及分散物；塗料，包括：海洋塗料；清漆，包括：海洋清漆；乳膠；除臭液；塗層，包括：海洋塗層；石油加工流體；燃料；油田流體；照相化學品；塗料流體；消毒殺菌劑；清潔劑；織物產品；及海洋結構。較佳被保護的位置是選自塗料、塗層及海洋結構之一或多項。

本發明之組合物可直接添加到要被保護的位置、或做為進一步包含適當載體之組合物來添加。適當的載體包括例如：水、乙腈、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基異戊基酮、乙二醇、二乙二醇、丙二醇及二丙二醇。當本發明之組合物被用於海洋防污調配物中，該組合物較佳地包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（9）

一個可選擇之載體，其是選自水、二甲苯、甲基異丁基酮及甲基異戊基酮的一或多種。該組合物也可調配為微乳化物、可微乳化之濃縮物、乳化物、可乳化之濃縮物、糊狀物或可被封入膠囊。該特別之調配物是取決於要被保護的位置及所用之特低水溶性的 3-異噻唑酮。這些調配物的製備為已熟知的標準方法。

需要控制或抑制微生物生長之本發明組合物的份量，是取決於要被保護的位置，但是若其在要被保護的位置提供 0.1 至 5000 ppm 的 3-異噻唑酮，一般是足夠的。3-異噻唑酮通常使用於需要進一步稀釋的位置。在如塗料之不再稀釋的位置上，若其在要被保護的位置提供 200 至 5000 ppm 的 3-異噻唑酮，需要控制微生物生長之本發明組合物的份量是足夠的。

當本發明之低水溶性的 3-異噻唑酮化合物被用於海洋防污調配物中，也就是：做為海洋防污劑，本發明之組合物可將組合物塗敷到海洋結構上或當中，來抑制海洋生物的生長。取決於要被保護之特別的海洋結構，本發明之組合物直接加入海洋結構中；直接塗敷到海洋結構上；或加入塗層中，其然後添加到海洋結構中。

適當的海洋結構包括、但不限於：小艇、船隻、油井平台、碼頭、樁材、船塢、彈性橡膠及漁網。本發明之組合物一般在製造時直接加入如：彈性橡膠或漁網纖維的結構中。本發明之組合物一般直接塗敷到如：漁網或樁材的結構中。本發明之組合物也可添加到如：海洋塗層或清漆的

五、發明說明 (10)

海洋塗層中。

可選擇地，除了低水溶性的 3-異噻唑酮之外，本發明之釋控組合物可包括其他的海洋防污劑。用於本發明之適當的可選擇海洋防污劑包括例如：乙烯雙二硫基胺基甲酸錳、乙烯雙二硫基胺基甲酸鋅、二甲基二硫基胺基甲酸鋅、2-甲硫基-4-第三-丁胺基-6-環丙胺基-s-三吡、2,4,5,6-四氯基間苯二甲基脒、3-(3,4-二氯基-苯基)-1,1-二甲基尿素、乙烯雙二硫基胺基甲酸鋅、異氰酸銅、N-(氟基二氯基甲硫基)對苯二甲基亞醯胺、N,N-二甲基-N'-苯基-N'-氟基二氯基甲硫基磺胺、2-吡啶硫醇-1-氧化鋅、2-吡啶-硫醇-1-氧化銅、二硫化四甲基硫脲、2,4,6-三氯苯基順丁烯二亞醯胺、2,3,5,6-四氯基-4-(甲基磺基)吡啶、3-碘基-2-丙醯基丁基胺基甲酸酯、二碘基甲基對-甲苯基磺胺、雙二甲基二硫基胺基甲醯基鋅、苯基(雙吡啶基)二氯化鈹、2-(4-噻唑基)-苄基咪唑、吡啶三苯基硼、苯基醯胺類及鹵基炔丙基化合物。

可加入本發明之固體釋控組合物的另外可選擇化合物包括例如：2-(C₁-C₆)烷基-3-異噻唑酮(如：2-甲基-3-異噻唑酮及5-氯基-2-甲基-3-異噻唑酮)及2-苯基-3-異噻唑酮。

當本發明之固體組合物被用於海洋防污劑調配物中時，需要抑制或避免海洋生物生長之本發明組合物的份量，若其提供從 0.1 至 30% 之低水溶性的 3-異噻唑酮一般足夠的，較佳是從 0.5 至 20%，並且更佳是從 1 至 10% (不論直接加入或直接塗敷到結構上)。在海洋防污性塗料的情

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

況下，低水溶性之 3-異噻唑酮的濃度一般是從 0.1 至 15%，較佳是從 0.2 至 5%，並且更佳是從 0.5 至 3%，以塗料調配物的總重為基礎。

一般而言，本發明之組合物可以首先形成固體組合物（將低水溶性的 3-異噻唑酮與碳為基礎之吸附劑組合），接著將該固體組合物添加到不同的位置（如前所述）。

另外，本發明可以實施特別是在控制細菌、黴菌、藻類及海洋防污性生物的生長，是在任何要被保護的位置導入：(a) 碳為基礎之吸附劑、及 (b) 如式 I 所代表之低水溶性的 3-異噻唑酮化合物。例如：當該位置以溶劑為基礎—如：海洋防污性塗料時，該塗料調配物的製備是分別、並且以任何順序添加碳為基礎之吸附劑及 3-異噻唑酮到塗料調配物中。

本發明之組合物的直接塗敷可以是任何習用的方法，如：浸泡、噴霧或塗覆。例如：漁網，也可以浸泡該漁網到包含本發明之組合物及載體的組合物中來保護，或以組合物對該漁網噴灑。

如樁材及漁網的結構，可直接將本發明之組合物加入結構中來保護。例如：進一步包含載體之本發明組合物可以壓力處理或真空含浸被塗敷到用做樁材的木材上。這些組合物也可在製造期間被加入漁網纖維中。

海洋塗層包含一種黏著劑及溶劑、及可選擇之其他原料。溶劑可為有機溶劑或水。本發明之組合物適用於以溶劑及水兩者為基礎的海洋塗層中。以溶劑基礎的海洋塗層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

為較佳。

任何習用之黏合劑可用於包含本發明之組合物的海洋防污性塗層中。適當的黏合劑包括例如：以溶劑為基礎之系統中的聚氯乙烯、以溶劑為基礎之系統中的氯化橡膠、以溶劑為基礎或水性系統中的丙烯酸樹脂、為水性分散物或以溶劑為基礎之系統的氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物系統、丁二烯-苯乙烯橡膠、丁二烯-丙腈橡膠、丁二烯-苯乙烯-丙腈橡膠、如：亞麻仁油之乾燥油類、瀝青、環氧化物、矽氧烷類及矽酮類。

本發明之海洋塗層可選擇地包含一或多個下列物：無機色料、有機色料或染料、及天然樹脂，如：松脂。以水為基礎之塗層也可選擇地包含：接合劑、分散劑、表面活性劑、流變改質劑或黏合促進劑。以溶劑為基礎之塗層也可選擇地包含攪入物、可塑劑或流變改質劑。

一般的海洋塗層包含 2 至 20% 的黏合劑、高至 15% 的松脂/經改質松脂、0.5 至 5% 的可塑劑、0.1 至 2% 的抗沉澱劑、5 至 60% 的溶劑/稀釋劑、高至 70% 的氧化亞銅、高至 30% 的色料(除了氧化亞銅之外)及高至 15% 的海洋防污劑(在此情況下，低水溶性的 3-異噻唑酮)。

包含本發明組合物的海洋塗層可以許多習用的方法之任一種來塗敷到結構上，如：噴霧、滾動、塗刷及浸泡。

本發明的一些具體實施例被詳細敘述於下列實例中。所有的比率、部份及百分比(%)是以重量表示，除非另述之，並且所有所用的試劑是良好的商業品質，除非另述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

之。

實例 1

本發明之釋控組合物是以下列一般方法製備的。

對在燒瓶中之 1.0 克經活化的碳、(做為以碳為基礎之吸附劑)添加 2.1 克之甲醇中的 20% 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮溶液。所得之淤漿然後在減壓、55 °C 下乾燥，產生約 1.4 克的深色粉末。此組合物被定名為樣本 1-1，包含 30% 的 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮，以粉末之總重為基礎。以類似的方式，3-異噻唑酮/經活化之碳粉末被製備成相對應於 30% 的活性原料(3-異噻唑酮)/70% 經活化之碳。組合物被摘要於表 I 中。

表 1

3-異噻唑酮(30%)/經活化之碳(70%)組合物

樣本	3-異噻唑酮
1-1	4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮
1-2	2-正-辛基-3-異噻唑酮
1-3*	2-甲基-3-異噻唑酮
1-4*	5-氯基-2-甲基-3-異噻唑酮
1-5*	4,5-二氯基-2-環己基-3-異噻唑酮

* = 比較

實例 2

從每一個經釋控組合物釋出的 3-異噻唑酮化合物份量是根據下列一般步驟測量的。釋控組合物經稱重之份量(0.014 克，如實例 1 中所述地製備)被置於一個 250 毫升的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

樣本瓶中。然後對此瓶添加 200 毫升含有 0.3% 二乙基己基磺基丁二酸鈉的水。該溶液然後被溫和地攪拌，以確定無泡沫形成。在 5 及 24 小時採取能整除之數量(0.5 毫升)，並且轉移到微離心管中。每一個能整除之數量然後在每分鐘 14,000 轉中下離心 3 分鐘。然後移除該上層清液，並且以 HPLC (高壓液態色層分析儀) 分析 3-異噻唑酮化合物的份量。微離心管然後以 0.5 毫升含有 0.3% 二乙基己基磺基丁二酸鈉的水洗滌，並且該洗液被添加到樣本瓶中。此確定在取樣期間不損失被移除之顆粒，並且在瓶中的體積維持恆定。3-異噻唑酮釋出的累積百分比被報告於表 2 中。

表 2

3-異噻唑酮釋出的相對%

樣本	5 小時	24 小時
1-1	0.0	0.0
1-2	0.0	5
1-3*	76	86
1-4*	38	52
1-5*	100	--

* = 比較

上述的資料清楚地顯示包含 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮及 2-正-辛基-3-異噻唑酮之 3-異噻唑酮組合物，與包含更具水溶性之 3-異噻唑酮(2-甲基-3-異噻唑酮、5-氯基-2-甲基-3-異噻唑酮及 4,5-二氯基-2-環己基-3-異噻唑酮)比較，大大地控制 3-異噻唑酮化合物的釋出。

五、發明說明 (15)

實例 3

本發明之 3-異噻唑酮/碳為基礎吸附劑的組合物，在塗料薄膜中效力是以鹽水(合成海水)滲漏評估來測定。4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮(ITA)的適當份量與碳為基礎之吸附劑(C-1、C-2、C-3)一起：

C-1=達克龍(Darco™ G-60)[-100 網孔，來自阿德瑞契化學公司(Aldrich Chemical Company)]

C-2=經活化之碳[6-14 網孔，來自費雪科學(Fisher Scientific)]

C-3=碳黑[雷文(Raven™) 3500，珠狀，來自哥倫比亞化學(Columbia Chemicals)，

被添加到在研磨瓶裡的 10 克海洋防污性塗料調配物(2 種不同的塗料種類，P-1 及 P-2，見下列)中，提供最後 2% 之 3-異噻唑酮濃度，以 3-異噻唑酮/碳為基礎吸附劑/塗料調配混合物之總組合重量為基礎。塗料薄膜然後在矽烷化微玻片上拉成厚度 0.076 毫米(0.003 英吋)，用於松脂為基礎的塗料調配物(P-1)、及厚度 0.178 毫米(0.007 英吋)用於磨光種類之海洋防污性塗料(P-2)。塗料薄膜被乾燥 2 天，並且然後該微玻片被置於一個合成海水魚缸中 1 個月。該合成海水週期性地經由一個包含經活化之碳及賽雷克斯(Celex™) 20 螯合劑的過濾匣(以移除 3-異噻唑酮及銅離子)循環。在不同的時間，該塗料玻片被移除被分析。在曝露於合成海水之後，留在塗料薄膜上 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮以輻射活性標記(^{14}C -標記之 4,5-二氯基-2-正-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

辛基-3-異噻唑酮)測量。

松脂為基礎之塗料的組合物(P-1)：

- 5% 塞洛理 (Cellolyn™ 102M) (松脂)
- 15% 拉克福雷克斯 (Laroflex™ MP-45) (黏合劑樹脂)
- 39% 氧化亞銅
- 19% 二甲苯
- 19% 甲基異丁基酮
- 2% 磷酸三甲苯 (tritolyl 、 tricresyl)
- 1% 奔形 (Bentone™ 38) (黏土)

磨光種類之海洋防污性塗料的組合物(P-2)：

- 20-50% (甲基)丙烯酸三丁基錫共聚物
- 25-60% 氧化亞銅
- 10-25% 二甲基(+其他溶劑)
- 5-15% 添加物(可塑劑、沉澱輔助劑、填充劑)

鹽水滲漏測試及輻射活性標記測量是如下地進行：小量之 ^{14}C -標記之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮與 ^{12}C -4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮被加入塗料中，並且微量之 ^{14}C -分子的輻射活性以磷影像機 (Phosphorimager) SI 光譜儀 [由分子動力公司 (Molecular Dynamics Co.) 製造測量；使用 ^{14}C -4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮對每一克 ^{12}C -4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮的比率為 4×10^{-5} 。 ^{14}C -4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮做為微量分子的使用不影響在塗料中的活性原料總份量。

製備之玻片被置於如下製備之合成海水中：下列原料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

(20 升之去離子水、1350 克的 NaCl、225 克的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 及 321.6 克的 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 在 6 升的去離子水中) 被組合，並以 1.0 莫耳濃度之 HCl 調整成 pH 8.2，之後總體積以額外的去離子水調成 30 升。

在不同調配物中之 3-異噻唑酮的留持 % 摘要於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 3

4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮(ITA)留在塗料薄膜上的%

碳種類	塗料種類	ITA/碳的比率	0 天	7 天	14**天	21 天	30 天
C-1	P-2	20/80	100	94	(89)	84	83
C-1	P-2	40/60	100	67	(57)	47	42
C-1	P-2	60/40	100	60	(47)	35	29
C-1	P-2	80/20	100	50	(37)	24	19
C-2	P-2	20/80	100	97	(96)	94	96
C-2	P-2	30/70	100	91	85	----	----
C-2	P-2	40/60	100	70	(62)	54	50
C-2	P-2	60/40	100	57	48	37	33
C-2	P-2	80/20	100	54	41	29	24
C-3	P-2	30/70	100	58	42	----	----
C-3	P-2	60/40	100	58	41	----	----
無	P-2	100/0	100	31-44*	20-(30)*	18	13
C-1	P-1	30/70	100	91	(89)	----	84
C-2	P-1	30/70	100	98	(97)	----	96
無	P-1	100/0	100	82	(78)	----	70

*=2 個分別測量的範圍

**= 在 () 內的值為內推值

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

上述的資料說明：經活化之碳組合物 (C-1 及 C-2) 對 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮的釋出，比碳黑組合物有較大的控制程度；然而，相對於一點都不包含碳之組合物 ("無")，經活化之碳及碳黑組合物在塗料薄膜上提供 ITA 的重大留持。兩種塗料調配物對沒有任何碳為基礎之吸附劑存在的 ITA 留持，提供不同的底線表現特色；資料只可在塗料調配物之每一種之間比較。在相對於經活化之碳材料的較佳負載 ITA 份量上，也就是低於 50:50，對 P-2 種類之塗料調配物，在 14 天點上，ITA 留持值一致地超過 50%。

實例 4

在低水溶性之 3-異噻唑酮/載體組合物中，除了碳為基礎吸附劑外之其他種類載體的效力，是為比較的目的而測量：

C-1=經活化之碳 [達克龍 (Darco™) G-60，100 網孔]

C-4=矽藻土 [矽萊 (Celite™) 545]

C-5=矽酸鋁 (高嶺土)

C-6=矽酸鎂 (滑石)

以 30% 之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮負載的載體，是將適當份量之載體與 20% 之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮 (在甲醇中) 溶液於圓頂燒瓶中組合、混合並在 40 °C 下加熱約 30 分鐘，並在減壓下以轉動蒸發器移除溶劑。固體及半固體產物在未加熱之真空烘箱中乾燥 4-6 小時，以移除殘餘的甲醇，提供該釋控組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

固體組合物然後使用(1)實例3中所述之鹽水滲漏測試及實例2中所述之相對釋出測試(5天)來評估。三個無機載體(矽藻土、矽酸鋁及矽酸鎂)，相對於本發明之碳為基礎的吸附劑(經活化之碳)組合物的表現摘要呈現於表4中。

表4

4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮(ITA)的留持%

載體種類	塗料種類	5天的釋出%	鹽水過濾測試(28天) (留持在塗料薄膜中的%)
無	P-1	-----	64
C-1	P-1	-----	91
C-4*	P-1	-----	80
C-5*	P-1	-----	75
C-6*	P-1	-----	73
無	無	100	-----
C-1	無	37	-----
C-4*	無	55	-----
C-5*	無	62	-----
C-6*	無	85	-----

*=比較

使用無機載體(矽藻土、矽酸鋁及矽酸鎂)之固體組合物，相對於本發明之碳為基礎的吸附劑組合物(C-1)而言，太快釋出4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮，以短期釋出

五、發明說明 (21)

(5 天) 測試或長期 (28 天) 的鹽水滲漏測試為基礎。例如：
C-4、C-5 及 C-6 組合物只維持 15-45% 之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮，相對於無載體之 0% (5 天界面活性劑溶液)，以及只有 73-80% 之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮相對於無載體之 64% (28 天海水)。對照之下，碳為基礎之吸附劑的組合物 (C-1) 分別留持大於 60% 及大於 90% 之 4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：釋控組合物)

揭示一種包含低水溶性 3-異噻唑酮 (isothiazolone) 化合物及碳為基礎之吸附劑的固體組合物，當添加到要被保護之位置時，其不快速的釋出該 3-異噻唑酮。特別地，揭示一種對用於海洋結構之塗料及塗層中使用該釋控固體組合物、而控制或抑制海洋生物生長的方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱："CONTROLLED RELEASE COMPOSITIONS")

Solid compositions containing low water solubility 3-isothiazolone compounds and carbon-based adsorbents that do not rapidly release the 3-isothiazolone when added to a locus to be protected are disclosed. In particular, methods of controlling or inhibiting the growth of marine organisms using the controlled release solid compositions in paints and coatings for marine structures is disclosed.

訂

線

公告本

94 第 1

I252079

申請日期	90.3.27
案 號	90107234
類 別	A01N 43/80

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	釋控組合物
	英 文	CONTROLLED RELEASE COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	1. 大衛 健豪 戴 DAVID JUNHUI DAI 2. 蓋瑞 勒維斯 威林漢 GARY LEWIS WILLINGHAM
	國 籍	1. 中國 2. 美國
	住、居所	1. 美國賓州蘭斯鐸市布朗寧街1266號 2. 美國賓州格蘭景市洛斯莫街2444號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號
	代 表 人 姓 名	愛德樂 馬可 S ADLER, MARC S.

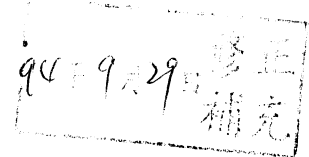
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

第 90107234 號專利申請案

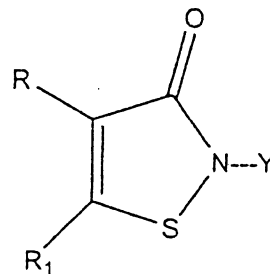


申請專利範圍修正本

(94 年 9 月 29 日)

1. 一種固體組合物，包含具低水溶性之 3-異噻唑酮 (isothiazolone) 化合物及以碳為基礎之吸附劑，其中該組合物提供 3-異噻唑酮化合物的釋控；

其中該 3-異噻唑酮化合物以式 I 代表：



(I)

[式中：

Y 為未經取代或經取代之 (C_7-C_{18}) 烷基、未經取代或經取代之 (C_7-C_{18}) 烯基或炔基、未經取代或經取代之 (C_7-C_{12}) 環烷基、未經取代或經取代之 (C_7-C_{10}) 芳烷基、或經取代之 (C_7-C_{10}) 芳基；

R 及 R_1 獨立為氫、鹵素或 (C_1-C_4) 烷基；或

R 及 R_1 可與異噻唑酮環之 $C=C$ 雙鍵一起形成未經取代或經取代之苯環]；

該以碳為基礎的吸附劑是選自經活化的碳類及經熱解之含碳吸附劑中的一種或多種；

其中 3-異噻唑酮化合物對以碳為基礎之吸附劑的重量比率是從 0.1 : 99.9 至 95 : 5。

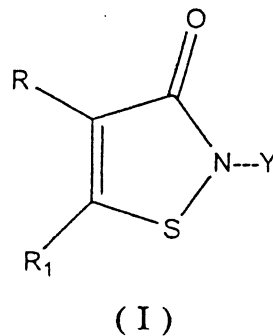
2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該 3-異噻唑酮化合物是選自 2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-正-辛基-3-異噻唑酮、4,5-二氯基-2-苄基-3-異噻唑酮及 2-苄基-3-異噻唑酮中之一種或多種。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，進一步包括載體，其係選自水、乙腈、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基異戊基酮、乙二醇、二乙二醇、丙二醇及二丙二醇中之一種或多種。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，復包括有機溶劑載體。
5. 一種控制細菌、真菌、海藻及海洋污損生物(fouling organisms)生長的方法，包含對要被保護之位置導入如申請專利範圍第 1 項的組合物。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中被保護的位置是選自一或多個冷卻水塔、空氣洗淨器、礦物淤漿、紙漿及紙張加工液、紙張塗層、游泳池、溫泉池(spa)、黏著劑、防漏劑(caulks)、膠泥、封水劑、農業輔藥防腐劑、建築產品、美容用品及化妝用品、洗髮精、殺菌劑及消毒劑、經調配之工業及消費性產品、肥皂、洗衣精洗滌水、皮革及皮革產品、木材產品、塑膠、潤滑劑、水壓液、醫療裝置、金屬加工流體、乳化物及分散物、塗料、清漆、乳膠、除臭液、塗層、石油加工流體、燃料、油田流體、照相化學品、塗料流體、消毒殺菌劑、清潔劑、

織物及織物產品及海洋結構。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中被保護的位置是選自塗料、塗層及海洋結構之一或多項。
8. 一種控制細菌、真菌、海藻及海洋污損生物生長的方法，包含對要被保護之位置導入：

(a) 以碳為基礎之吸附劑，其係選自經活化的碳類及經熱解之含碳吸附劑中之一種或多種；及

(b) 如式 I 所代表之低水溶性的 3-異噻唑酮化合物：



[式中：

Y 為未經取代或經取代之 (C₇-C₁₈) 烷基、未經取代或經取代之 (C₇-C₁₈) 烯基或炔基、未經取代或經取代之 (C₇-C₁₂) 環烷基、未經取代或經取代之 (C₇-C₁₀) 芳烷基、或經取代之 (C₇-C₁₀) 芳基；

R 及 R₁ 獨立為氫、鹵素或 (C₁-C₄) 烷基；或

R 及 R₁ 可與異噻唑酮環之 C=C 雙鍵一起形成未經取代或經取代之苯環]；

其中 3-異噻唑酮化合物對以碳為基礎之吸附劑的重量比率是從 0.1 : 99.9 至 95 : 5。