

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3805014号

(P3805014)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.		F I	
AO 1 N 25/04	(2006.01)	AO 1 N 25/04	1 O 1
AO 1 N 43/80	(2006.01)	AO 1 N 43/80	1 O 2
C 1 O M 135/36	(2006.01)	C 1 O M 135/36	
BO 1 J 13/02	(2006.01)	BO 1 J 13/02	Z

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-63905	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成8年2月27日(1996.2.27)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開平8-325102		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公開日	平成8年12月10日(1996.12.10)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
審査請求日	平成15年2月27日(2003.2.27)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 0 0
(31) 優先権主張番号	395, 247	(74) 代理人	100073139
(32) 優先日	平成7年2月27日(1995.2.27)		弁理士 千田 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳
		(72) 発明者	ビング・ユー
			アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 4 4、ホルシャム、ダウニー・ドライブ 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-イソチアゾロン化合物のマイクロエマルジョン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低VOCを有し、本質的に有機溶剤を含まず、(A) 殺微生物活性成分としての2-n-
オクチル-3-イソチアゾロンと、(B) (B1) エトキシル化オイル非イオン性界面活
性剤と(B2) スルフェート化またはスルホネート化オイル陰イオン性界面活性剤とを
含む界面活性剤システムとを含み、A:Bの重量比が50:50以下であり、B1:B2の
重量比が20:80から70:30の範囲であり、任意に0から99.99重量%の水を
含み、マイクロエマルジョン濃縮物またはマイクロエマルジョンの形態であり、成分(A)
が安定である組成物。

【請求項 2】

前記B1がエトキシル化ひまし油およびエトキシル化ラノリン油からなる群から選択され
る、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

前記B2がスルフェート化またはスルホネート化合成マッコウ鯨油、スルフェート化また
はスルホネート化植物脂肪酸、スルフェート化またはスルホネート化動物油、スルフェ
ート化またはスルホネート化脂肪、レッドオイルおよびスルフェート化またはスルホネ
ート化ひまし油からなる群から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

脱泡剤、凍結防止剤、安定剤および増粘剤を6重量%以下の量でさらに含む請求項1記載
の組成物。

10

20

【請求項 5】

(A) 成分に加え、1 以上の殺微生物活性成分をさらに含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

界面活性剤システム (B) が (B 1) エトキシ化ひまし油と (B 2) スルフェート化ひまし油とを含み、A : B の重量比が 20 : 80 から 50 : 50 の範囲であり、B 1 : B 2 の重量比が 25 : 75 から 60 : 40 の範囲であり、60 から 85 重量 % の水を含むマイクロエマルジョンの形態である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 記載の組成物の殺微生物有効量を対象に導入する、該対象を微生物の攻撃から保護する方法。

10

【請求項 8】

該対象が、塗料、被覆剤、ポリマーラテックス、エマルジョン、木材用家具の防腐・防黴剤、染料、接着剤、コーキング剤、織物、皮革および獣皮の処理剤、インク、不織布、家庭用洗剤、液体および粉末石鹼、洗濯室清浄剤、化粧品、トイレタリー製品、ワックスおよび床磨き剤、写真用リンス剤、金属作動流体、および油田流体である、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は揮発性有機化合物 (VOC) の含有量の少ない水不溶性 3-イソチアゾロン類の配合物に関する。

20

2-n-オクチル-3-イソチアゾロンのような水不溶性 3-イソチアゾロン類は、通常有機溶剤中に配合され、商業的に販売されている。プロピレングリコール中の 45 % 2-n-オクチル-3-イソチアゾロン溶液は、商業的に大きな成功を収めている。しかし、有機溶剤の存在が特定の水性システムやラテックスのような、使用される多量の有機溶剤が問題を起こす可能性のあるシステムにおける水不溶性 3-イソチアゾロン類の使用を制限している。

水不溶性化合物を水性システムと相溶化させ配合するための一つの方法は、エマルジョンまたはマイクロエマルジョンを使用することである。エマルジョンは粒径が不均一な大きな粒子を有する。エマルジョンは熱力学的不安定さにより影響を受け、経時的に相分離を起こす。この相分離の傾向はその用途を限定する。マイクロエマルジョンは粒径が均一で、より小さい点でエマルジョンよりも有利であり、マイクロエマルジョンは相分離に対してより安定である。すなわち、マイクロエマルジョンは熱力学的に安定である。

30

【0002】

米国特許出願第 08 / 255, 503 号は、木材防腐剤有機化合物のマイクロエマルジョンであって、処理された木材からの滲み出しの少ない木材防腐剤を開示する。該発明における好適な界面活性剤は、スルフェート化陰イオン性界面活性剤、スルホネート化陰イオン性界面活性剤、スルホスクシネート化陰イオン性界面活性剤、4 級アンモニウム陽イオン性界面活性剤、および両性界面活性剤の 1 種以上であった。該発明においては木材防腐化合物の融点が 25 °C 以上の場合には木材防腐化合物の溶剤が必要とされるが、木材防腐化合物の融点が 25 °C 以下の場合には任意成分であった。該発明における木材防腐化合物の 1 例は、2-n-オクチル-3-イソチアゾロンであった。エトキシ化ひまし油のような非イオン性の界面活性剤は、該発明において作用しないとされていた。

40

【0003】

ほとんどの公知のマイクロエマルジョンにおける欠点の一つは、有機溶剤を通常使用しなければならないことであった。そのような有機溶剤はラテックスのような製品の、全体としての VOC を大きくする。政府の規制は、塗料などにおいて合計 VOC を減少させる方向にあり、公知のそのようなマイクロエマルジョンは望ましくないものとされている。公知のマイクロエマルジョンにおける他の欠点は、マイクロエマルジョンを得るために必要とされる高い界面活性剤含有量である。しばしば 80 % にも及ぶ、そのような大きな含有量は、保護されるべきシステムを変化させる可能性があり、組成物中に存在することので

50

きる活性成分の量を制限する。公知のマイクロエマルジョンにおけるさらなる他の欠点は、それらが常に完全に水希釈可能ではないことである。水をマイクロエマルジョンに加えてそれらを希釈しようとする、しばしばマイクロエマルジョンは相分離するかゲル化してしまう。そのような公知のマイクロエマルジョンは、大きな希釈率が必要とされる用途ではその使用が制限される。

【0004】

最大50%までの2-n-オクチル-3-イソチアゾロンを有機溶剤なしで配合し、ほとんどまたは全く水を含まないマイクロエマルジョン濃縮物を得ることができる。得られたマイクロエマルジョン濃縮物は完全に水希釈可能であり、実質的な量の水を含むマイクロエマルジョンを得ることができる。

10

【0005】

これは、低VOCを有し、本質的に有機溶剤を含まず、(A)殺微生物活性成分としての2-n-オクチル-3-イソチアゾロンと、(B)(B1)エトキシ化オイル(ethoxylated oil)非イオン性界面活性剤と(B2)スルフェート化またはスルホネート化オイル(sulfated or sulfonated oil)陰イオン性界面活性剤とを含む界面活性剤システムとを含み、A:Bの重量比が50:50以下であり、B1:B2の重量比が20:80から70:30の範囲であり、任意に0から99.99重量%の水を含み、マイクロエマルジョン濃縮物(microemulsion concentrate)またはマイクロエマルジョンの形態であり、成分(A)が安定である組成物により達成される。

【0006】

20

他の態様においては、本発明は微生物の成長を防止する方法に関する。

殺微生物剤の用語は、殺バクテリア剤、殺菌剤、および防藻剤を包含する。殺微生物活性または殺生物活性は、バクテリア、菌および藻のような微生物の除去および成長の抑制を包含する。

【0007】

界面活性剤システム(B)は非常に重要であり、(B1)1種以上のエトキシ化オイル非イオン性界面活性剤と(B2)1種以上のスルフェート化またはスルホネート化オイル陰イオン性界面活性剤とを含む。

好適なエトキシ化オイル非イオン性界面活性剤としては、エトキシ化ラノリン油(ethoxylated lanolin oil)およびエトキシ化ひまし油があり、エトキシ化ひまし油が好ましい。

30

好適なスルフェート化またはスルホネート化オイル陰イオン性界面活性剤としては、スルフェート化またはスルホネート化合成マッコウ鯨油(synthetic sperm oil)、スルフェート化またはスルホネート化植物脂肪酸、スルフェート化またはスルホネート化動物油、スルフェート化またはスルホネート化脂肪、たとえばレッドオイル(red oil)およびスルフェート化またはスルホネート化ひまし油があり、スルフェート化またはスルホネート化ひまし油が好ましい。

【0008】

好ましいB1:B2の重量比は25:75から60:40の範囲であり、より好ましくは45:55から55:45の範囲である。特に好ましくは重量比で50:50である。

40

2-n-オクチル-3-イソチアゾロン(A)と界面活性剤システム(B)との比率は重量比で1:99から50:50の範囲のいずれの値でもよい。好ましいA:Bの比率は重量比で10:90から50:50の範囲である。より好ましいA:Bの比率は重量比で20:80から50:50の範囲である。

【0009】

本発明の組成物は、脱泡剤、凍結防止剤、安定剤および増粘剤などの補助剤を6重量%以下の量でさらに含むことができる。補助剤は、マイクロエマルジョン濃縮物またはマイクロエマルジョンのどちらにも加えることができる。

脱泡剤が使用される場合には、0.001重量%から0.5重量%の量で使用できる。好ましい脱泡剤としては、たとえばダウコーニング社から販売される Antifoamer 1430 の

50

ようなシリコンベースの脱泡剤がある。

凍結防止剤が使用される場合には、0.001重量%から6重量%の量で使用する。

安定剤が使用される場合には、約0.1重量%から約5.5重量%の量で使用する。好ましい安定剤としては、硝酸銅およびカプリル酸銅のような無機または有機の銅ベースの安定剤がある。

【0010】

本発明のマイクロエマルジョン濃縮物は2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、界面活性剤、および任意成分を順不同で混合することにより調製できる。本発明のマイクロエマルジョンはマイクロエマルジョン濃縮物を所望の量の水で希釈することにより調製することができる。マイクロエマルジョンは2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、界面活性剤、任意成分、および所望の量の水を順不同で混合することによっても調製できる。

10

【0011】

組成物がマイクロエマルジョンの形態であるとき、それはどのような水希釈レベルにおいてもマイクロエマルジョンの形態を保持する。このマイクロエマルジョン組成物は熱力学的に安定であり、99.99%までの任意の水希釈レベルにおいて透明であるか、乳光、または若干の濁りを呈するのみである。好ましい水の量は60から85重量%である。

【0012】

本発明のマイクロエマルジョン濃縮物およびマイクロエマルジョンは、防腐に関する多くの用途において有用であり、たとえば塗料、被覆剤、ポリマーラテックス、エマルジョン、木材用家具の防腐・防黴剤 (lazures)、染料、接着剤、コーキング剤、織物、皮革および獣皮の処理剤、インク、不織布、家庭用洗剤、液体および粉末石鹸、洗濯室清浄剤、化粧品、トイレタリー製品、ワックスおよび床磨き剤、写真用リンス剤 (photographic rinses)、金属作動流体 (metal working fluids)、および油田流体 (oilfield fluids)、並びに望ましくない微生物が成長する条件下で水と生体が接触する多くの用途において有用である。

20

殺微生物剤の能力が1種以上の殺微生物剤と組み合わせられることにより増大する場合はあることは当業者にとって公知である。したがって、他の公知の殺微生物剤を本発明の組成物と組み合わせることもできる。

【0013】

実施例1

30

表1は、以下の実施例において使用されたマイクロエマルジョン濃縮物及びマイクロエマルジョンの組成を示す。本発明の実施例であるサンプル1-6と、比較例であるサンプル12-22は、活性成分(AI)を所望の界面活性剤に溶解し、マイクロエマルジョン濃縮物とすることにより調製された。本発明の実施例であるマイクロエマルジョン7から10は、水を含む全ての成分を直接混合することにより調製した。

【0014】

以下の表および実施例中で使用される略号は、以下の通りである。

A. 活性成分

A-1 = 2-n-オクチル-3-イソチアゾロン

A-2 = 2-n-オクチル-3-イソチアゾロンと2-メチル-3-イソチアゾロンとの1:1重量比の混合物

40

B. 界面活性剤

B1: 非イオン性界面活性剤

B1-1 = 100%エトキシ化ひまし油 (EO 30)、実施例

B1-2 = 有機燐酸エステル複合体の100%遊離脂肪酸

エトキシ化オイルではなく、比較例である

B2: 陰イオン性界面活性剤

B2-1 = 70%スルフェート化ひまし油水溶液、実施例

B2-2 = カルシウムアルキルアリアルスルホネート (60%)、オイルではないので、比較例である

50

B 2 - 3 = アルキルフェノキシエーテルスルフェート、ナトリウム塩、スルフェート化またはスルホネート化オイルではないので、比較例である

B 2 - 4 = ソジウムジアミルスルホスクシネート

スルフェート化またはスルホネート化オイルではないので、比較例である

C. 安定剤

S - 1 = 硝酸銅水溶液

S - 2 = ミネラルスピリッツ中 5 5 % カプリル酸銅

【 0 0 1 5 】

【表 1】

表 1

マイクロエマルジョン濃縮物(MC) およびマイクロエマルジョン

サンプル	A-1(%)	A-2(%)	水(%)	安定剤(%)	B1(%)	B2(%)
1	40	0	0	0	B1-1(30)	B2-1(30)
2	50	0	0	0	B1-1(25)	B2-1(25)
3	25	25	0	0	B1-1(25)	B2-1(25)
4	20	20	0	0	B1-1(30)	B2-1(30)
5	50	0	2	S1(4)	B1-1(22)	B2-1(22)
6	40	0	0	S2(8)	B1-1(26)	B2-1(26)
7	8	0	84	0	B1-1(4)	B2-1(4)
8	8	0	72	0	B1-1(6)	B2-1(14)
9	8	0	76	0	B1-1(5.6)	B2-1(10.4)
10	8	0	68	0	B1-1(7.2)	B1-1(16.8)
11*	60	0	0	0	B1-1(20)	B2-1(20)
12*	40	0	0	0	B1-2(18)	B2-1(42)
13*	40	0	0	0	B1-2(30)	B2-1(30)
14*	40	0	0	0	B1-1(42)	B2-2(18)
15*	40	0	0	0	B1-1(48)	B2-2(12)
16*	40	0	0	0	B1-1(60)	—
17*	40	0	0	0	B1-1(36)	B2-2(24)
18*	40	0	0	0	B1-1(38)	B2-2(16)+B2-4(6)
19*	40	0	0	0	B1-1(30)	B2-3(30)
20*	40	0	0	0	B1-1(42)	B2-3(18)
21*	40	0	0	0	B1-1(18)	B2-3(42)
22*	40	0	0	0	B1-1(48)	B2-3(12)

* : 比較例

実施例 2

実施例 1 のマイクロエマルジョン濃縮物のいくつかについて水希釈性が、可変量の脱イオン水を加え、0-5 の段階評価によりサンプルの透明性を評価することにより測定された。十分な量の水をサンプルに加え、10 から 98 重量% の水を含む希釈液を調製した。評価の段階は以下の通りである。

0 = 完全に透明

1 = 透明、ごくわずかの乳光

3 = 乳光、わずかの濁り

4 = 濁り (マイクロエマルジョン)

5 = 相分離

段階 3 以下の評価が合格である。結果を表 2 に示す。

【0017】

【表 2】

表 2

MC サンプルの水希釈性

サンプル	水 (重量%)											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	98
1	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0
11*	0	0	5	5	5	5	4	3	0	1	1	1

* : 比較例

【0018】

データから、60%未満の活性成分を含むマイクロエマルジョン濃縮物は任意の濃度で完全に水希釈性であり、マイクロエマルジョンを形成できることがわかる。

【0019】

実施例 3

サンプル 1-4 のマイクロエマルジョン濃縮物を 2 組用意した。1 組は 0℃ の冷凍庫で 3 か月貯蔵された。他の組は、55℃ のオーブン中で 1 か月貯蔵された。貯蔵後、それらの物理的安定性が目視で評価された。凍結されたものも加熱されたものも、すべてのサンプルが相分離をせず、透明で均一なままであり、良好な物理的安定性を示した。

【0020】

実施例 4

マイクロエマルジョン濃縮物のサンプル 1 および 2 中の活性成分の化学的安定性が評価された。サンプル 1 および 2 は、プロピレングリコール中 45% の 2-n-オクチル-3-イソチアゾロンのサンプル (サンプル A) と比較された。3 種のサンプルは 55℃ のオーブン中に貯蔵され、所定時間にサンプルの一部が採取された。採取されたサンプルについて、UV 検出器を有する逆相 HPLC (reverse phase HPLC) により 2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの存在量が分析された。結果を表 3 に示す。

【0021】

【表 3】

表 3

貯蔵後に残存する 2-n-3-イソチアゾロンの重量%

サンプル	5 5℃における貯蔵期間(週)				
	0	1	2	3	4
1	100	98.6	96.9	91.1	88.1
2	100	98.8	96.1	94.1	92.0
A*	100	98.7	95.2	96.2	94.1

10

* : 比較例

【0022】

上記のデータから、マイクロエマルション濃縮物中の 2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの安定性は、公知の溶剤ベースの配合物と同等であることがわかる。

【0023】

実施例 5

20

サンプル 2、5 および 6 のマイクロエマルション濃縮物が、塗料フィルム防カビ剤として評価された。防腐剤を含有しないラテックス塗料が対照として使用された (サンプル B)

。サンプル 2、5 および 6 の防カビ剤が活性成分濃度 100 ppm、200 ppm および 500 ppm で外装用ラテックス塗料に加えられた。それぞれの活性成分濃度について、防腐処理されていないストロブマツ (*Pinus monticola*) の木製パネル (100 x 75 x 5 mm) 3 枚に、塗料を 2 度塗りした。パネルのすべての表面を被覆した。パネルを水平に保ち、塗料 1 g 当たりほぼ 10^6 個の孢子となる濃度の混合孢子サスペンションでスプレー接種し、48 時間乾燥させた後、25℃、相対湿度 85% の恒湿器中で保持した。パネルは 0 から 10 の段階で、2 週間後および 4 週間後において目視で菌の成長について評価された。段階 0 は、菌で 1 つのパネル表面が 100% 覆われていたことを示し、段階 10 は塗料フィルム上には菌の成長が全く認められなかったことを示す。段階 7 よりも大きいものが合格である。結果を表 4 に示す。

30

【0024】

試験に使用された混合孢子サスペンションは、以下の菌よりなっていた。

<i>Aspergillus niger</i>	ATCC6275
<i>Aureobasidium pullulans</i>	ATCC12536
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	ATCC16022
<i>Penicillium purpurogenum</i>	ATCC52427
<i>Stachybotrys chartarum</i>	ATCC16026

40

【0025】

試験で使用された外装用塗料の配合は以下の通りである。

材料	ポンド／ 100ガロン	重量部	
ヒドロキシエチルセルロース	3.0	0.26	
エチレングリコール	25.0	2.65	
水	120.0	14.40	
ポリメタクリル酸、40%	7.1	0.67	
トリポリリン酸カリウム	1.5	0.07	10
アルキルアリールポリエーテル	2.5	0.28	
界面活性剤			
コロイド643脱泡剤	1.0	0.13	
プロピレングリコール	34.0	3.94	
二酸化チタン	225.0	6.57	
Minex 4 エキステンダー	159.4	7.32	
Icecap K エキステンダー	50.0	2.33	20
Attagel 50 クレイ	5.0	0.25	
【0026】			
上記の混合物を10から15分、Cowles Dissolverで3800-4500 rpmで混練し、次いで以下の成分をゆっくりと記載の順番で加えた。			
フィルム形成性アクリル系	305.9	34.10	
コポリマー			
コロイド643脱泡剤	3.0	0.39	
2,2,4-トリメチルペンタン-	9.3	1.17	30
1,3-ジオールモノイソブチレート造膜助剤			
防カビ剤	2から7	0.25から1.00	
アンモニア、28%	2.0	0.27	
水	90から95 KUとなるのに十分な量		
ヒドロキシエチルセルロース、	合計100ガロンとなる量		
2.5%			
合計	約1162	100.00	40

【0027】

塗料は顔料体積濃度45.4%、固形分体積36.2%、初期粘度90から95 KU、およびpH9.5を有していた。

【0028】

【表4】

表 4

<u>サンプル</u>	<u>活性成分 (ppm)</u>	<u>2 週</u>	<u>4 週</u>	
2	100	10	10	
	200	10	9.7	
	500	10	9.7	10
5	100	9.7	8.7	
	200	9.7	9.7	
	500	10	9.3	
6	100	10	8.7	
	200	10	9.3	
	500	10	10	20
B*	0	3	0.3	

* : 比較例

【0029】

上記に示された結果は、それぞれの活性成分濃度において試験された3枚のパネルの平均である。サンプル2、5及び6は、それぞれの活性成分濃度において塗料フィルムを菌の成長から保護することができた。

【0030】

実施例6

サンプル2、5及び6を実施例5に示された外装用ラテックス塗料に、活性成分濃度500 ppmで加えた。上記サンプル、および実施例5に示された防腐剤を含まないラテックスのサンプルBを55℃で2週間加熱した。全てのサンプルについて、加熱前と加熱後において、逆相HPLCにより活性成分(AI)濃度を分析した。結果を表5に示す。

【0031】

【表5】

30

表 5

サンプル	活性成分 (ppm)		
	ヒートエージング前	ヒートエージング後	残留 AI%
2	482	492	102
5	568	634	112
6	453	423	93
B*	609	628	103

10

* : 比較例

【0032】

上記のデータから、どのマイクロエマルジョン濃縮物と共に塗料に加えられた2-n-オクチル-3-イソチアゾロンの安定性も、現在市販されている溶剤ベースの製品における安定性と同等であることがわかる。

20

【0033】

実施例7

本発明の実施例であるマイクロエマルジョンサンプルの7から10の水希釈性を、水を加えて透明性を観察することにより評価した。サンプル7から10のそれぞれは、全ての水希釈において完全に透明なマイクロエマルジョンのままであり、実施例2の段階0の評価であった。

【0034】

実施例8（比較例）

比較例のマイクロエマルジョン濃縮物のサンプル12から22の水希釈性を、実施例7の方法により評価した。しかし、これらの比較例サンプルはマイクロエマルジョンの形態を保持せず、希釈により相分離を起こした。

30

フロントページの続き

審査官 柿澤 恵子

(56)参考文献 特開平01-175905 (JP, A)
特開平01-131102 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A01N 43/80