



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월09일

(11) 등록번호 10-1416151

(24) 등록일자 2014년07월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 47/12 (2006.01) *A01N 59/00* (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7025304(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월28일
 심사청구일자 2013년09월25일
- (85) 번역문제출일자 2013년09월25일
- (65) 공개번호 10-2013-0114752
- (43) 공개일자 2013년10월17일
- (62) 원출원 특허 10-2012-7005477
 원출원일자(국제) 2010년07월28일
 심사청구일자 2012년02월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/043518
- (87) 국제공개번호 WO 2011/017156
 국제공개일자 2011년02월10일

- (30) 우선권주장
 61/273,530 2009년08월05일 미국(US)
 61/331,423 2010년05월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR100139060 B1*

Applied Microbiology, 24(5), p.750-754 (1972)
 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 상승적 항균 조성물

(57) 요 약

플루오메투론; 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트(IPBC), 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온; 2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온; 디요오도메틸-p-톨릴설폰, 아연 피리티온 및 티아벤다졸중에서 선택된 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함하는, 진균 및 조류 구제용 상승적 항균 조성물이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 플루오메투론; 및 (b) 아연 피리티온을 포함하며; 플루오메투론 대 아연 피리티온의 중량비가 10:1 내지 1:15인, 상승적 항균 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2009년 8월 5일 제출된 미국 임시 특허출원 제61/273,529호 및 2010년 5월 5일 제출된 미국 임시 특허출원 제61/331,423호를 우선권으로 주장한다.

[0002] 본 발명은 개별 항균 화합물을 모두 사용했을 때 예상되는 것보다 훨씬 더 큰 활성을 지니는 살생물체 배합물에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 적어도 두 항균 화합물을 사용함으로써 잠재 시장성을 확대하고, 사용 농도 및 비용을 감축하고, 폐기물을 줄일 수 있다. 일부 경우에, 시판되는 항균 화합물은 일부 항균 화합물에 대한 내성 종과 같이, 특정 종류의 미생물에 대한 활성이 약하기 때문에, 고 농도로 사용해도 특정 미생물을 효과적으로 억제할 수 없다. 상이한 항균 화합물의 배합물이 특정의 최종 사용 환경에서 미생물을 총체적으로 억제하기 위해 가끔 사용되기도 한다. 예를 들어, 미국 특허 제6,197,805호에 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트(IPBC) 및 2-(메톡시카보닐아미노)벤즈이미다졸의 배합물이 개시되었으나, 본 원에서 청구한 배합물에 대해서는 전혀 언급되지 않았다. 게다가, 특히 건조막 코팅에서 미생물을 효과적으로 억제하기 위해서 다양한 미생물 균주에 대해 강화된 활성을 지닌 추가적인 항균 화합물의 배합물이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명에서 다루고자 하는 문제는 이와 같은 추가적인 항균 화합물의 배합물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 (a) 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트; 및 (b) 플루오메투론을 포함하며; 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트 대 플루오메투론의 중량비가 10:1 내지 1:10인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0006] 본 발명은 또한 (a) 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트; (b) 플루오메투론; 및 (c) 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온(DCOIT)을 포함하며; 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트 대 플루오메투론의 중량비가 3:1 내지 1:2이고, 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트 대 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온의 중량비가 8:1 내지 4:1인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0007] 본 발명은 또한 (a) 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트; (b) 플루오메투론; 및 (c) 디요요도메틸-p-톨릴설폰(DIMTS)을 포함하며; 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트 대 플루오메투론의 중량비가 3:1 내지 1:2이고, 3-요오도-2-프로피닐-부틸카바메이트 대 디요요도메틸-p-톨릴설폰의 중량비가 8:1 내지 4:1인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0008] 본 발명은 또한 (a) 플루오메투론; 및 (b) 2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온(OIT)을 포함하며; 플루오메투론 대 OIT의 중량비가 1:1 내지 1:2인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은 또한 (a) 플루오메투론; 및 (b) 아연 피리티온(ZPT)을 포함하며; 플루오메투론 대 ZPT의 중량비가 10:1 내지 1:15인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 또한 (a) 플루오메투론; 및 (b) 티아벤다졸(TBZ)을 포함하며; 플루오메투론 대 TBZ의 중량비가 10:1 내지 1:15인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0011] 본 발명은 또한 (a) 플루오메투론; 및 (b) 디요요도메틸-p-톨릴설폰(DIMTS)을 포함하며; 플루오메투론 대 DIMTS

의 중량비가 10:1 내지 1:15인 상승적 항균 조성물에 관한 것이다.

[0012] 본 원에서 사용되는 다음 용어들은 문맥에서 명확히 달리 언급하지 않는 한, 다음과 같이 명시되는 정의를 갖는다. 플루오메투론은 1,1-디메틸-3-(α , α , α -트리플루오로- α -톨릴)우레아이다. 용어 "항균 화합물"은 미생물 증식을 억제하거나 제어할 수 있는 화합물을 의미하고; 적용되는 용량 수준, 시스템 조건 및 요구되는 미생물의 제어 수준에 따라, 살박테리아제(bactericide), 정균제(bacteristat), 살진균제(fungicide), 제균제(fungistat), 살조제(algaecide) 및 제조제(algistat)를 포함한다. 용어 "미생물"은, 예를 들면, 진균(효모 및 곰팡이 등), 박테리아 및 조류를 포함한다. 다음 약어들이 본 명세서를 통해 사용된다: ppm = 백만중량분율(중량/중량), mL = 밀리리터, ATCC = 미국 미생물 보존 센터(American Type Culture Collection) 및 MIC = 최소 억제 농도. 달리 특정하지 않는 한, 온도는 섭씨 온도($^{\circ}$ C)이고, 백분율(%)은 중량 퍼센트를 말한다. 본 발명의 조성물중에 항균 화합물의 백분율은 조성물내 활성 성분 즉, 용매, 담체, 분산제, 안정제 또는 존재할 수 있는 다른 물질의 모든 양을 배제한 항균 화합물 자체의 총 중량을 기준으로 하여 주어진다.

[0013] 항균 조성물이 IPBC 및 플루오메투론을 포함하는 일부 구체예에 있어서, IPBC 대 플루오메투론의 중량비는 8:1 내지 1:7, 바람직하게는 6:1 내지 1:5, 바람직하게는 5:1 내지 1:5; 바람직하게는 6:1 내지 1:4, 바람직하게는 5:1 내지 1:4; 바람직하게는 4:1 내지 1:4; 바람직하게는 5:1 내지 1:3; 바람직하게는 4:1 내지 1:3이다.

[0014] 항균 조성물이 IPBC, 플루오메투론 및 DCOIT를 포함하는 일부 구체예에 있어서, IPBC 대 플루오메투론의 중량비는 2:1 내지 1:2; 바람직하게는 3:1 내지 1:1; 바람직하게는 2:1 내지 1:1이고; IPBC 대 DCOIT의 중량비는 7:1 내지 4:1; 바람직하게는 8:1 내지 5:1; 바람직하게는 7:1 내지 5:1; 바람직하게는 6:1 내지 5:1이다.

[0015] 항균 조성물이 IPBC, 플루오메투론 및 DIMTS를 포함하는 일부 구체예에 있어서, IPBC 대 DIMTS의 중량비는 2:1 내지 1:2; 바람직하게는 3:1 내지 1:1; 바람직하게는 2:1 내지 1:1이고; IPBC 대 DIMTS의 중량비는 7:1 내지 4:1; 바람직하게는 8:1 내지 5:1; 바람직하게는 7:1 내지 5:1; 바람직하게는 6:1 내지 5:1이다.

[0016] 항균 조성물이 플루오메투론 및 ZPT를 포함하는 일부 구체예에 있어서, 플루오메투론 대 ZPT의 중량비는 10:1 내지 1:12, 바람직하게는 8:1 내지 1:12, 바람직하게는 10:1 내지 1:10; 바람직하게는 8:1 내지 1:10, 바람직하게는 7:1 내지 1:10; 바람직하게는 6:1 내지 1:10이다.

[0017] 항균 조성물이 플루오메투론 및 TBZ를 포함하는 일부 구체예에 있어서, 플루오메투론 대 TBZ의 중량비는 10:1 내지 1:12, 바람직하게는 8:1 내지 1:12, 바람직하게는 10:1 내지 1:10; 바람직하게는 8:1 내지 1:10, 바람직하게는 7:1 내지 1:10; 바람직하게는 6:1 내지 1:10이다.

[0018] 항균 조성물이 플루오메투론 및 DMITS를 포함하는 일부 구체예에 있어서, 플루오메투론 대 DMITS의 중량비는 10:1 내지 1:12, 바람직하게는 8:1 내지 1:12, 바람직하게는 10:1 내지 1:10; 바람직하게는 8:1 내지 1:10, 바람직하게는 7:1 내지 1:10; 바람직하게는 6:1 내지 1:10이다.

[0019] 본 발명의 일부 구체예에 있어서, 본 발명의 항균 배합물은 액체 조성물, 특히 수성 매질중 폴리머 분산물에 도입된다. 살생물제 배합물은 건축 재료, 예를 들면 접착제, 코크(caulk), 이음(joint) 화합물, 실린트(sealant), 벽판 등, 페인트, 코팅, 폴리머, 플라스틱, 합성 및 천연 고무, 종이 제품, 섬유유리 시트, 절연재, 외장용 절연 마감 시스템, 지붕 및 바닥 펠트제, 건축용 플라스터(building plaster), 목제품 및 목재-플라스틱 합성재 보존에 특히 유용하다. 바람직하게, 항균 조성물은 본 원에 기재된 살생물제 배합물을 함유하는 라텍스 페인트 또는 다른 액체 코팅 조성물이다. 살생물제 배합물은 페인트 또는 다른 액체 코팅 조성물 적용후 건조막 코팅을 보존하는데 유용하다. 일부 구체예에 있어서, 항균 조성물은 본 원에 기재된 하나 이상의 살생물제 배합물을 포함하는 아크릴 라텍스 페인트, 또는 표면에 페인트 도포후 생기는 건조막 코팅이다.

[0020] 전형적으로, 미생물 증식을 억제하기 위한 본 발명에 따른 살생물제 배합물의 양은 100 ppm 내지 10,000 ppm의 활성 성분이다. 본 발명의 일부 구체예에 있어서, 조성물의 활성 성분은 적어도 300 ppm, 바람직하게는 적어도 500 ppm, 바람직하게는 적어도 600 ppm, 바람직하게는 적어도 700 ppm의 양으로 존재한다. 일부 구체예에 있어서, 조성물의 활성 성분은 8,000 ppm 이하, 바람직하게는 6,000 ppm 이하, 바람직하게는 5,000 ppm 이하, 바람직하게는 4,000 ppm 이하, 바람직하게는 3,000 ppm 이하, 바람직하게는 2,500 ppm 이하, 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 바람직하게는 1,800 ppm 이하, 바람직하게는 1,600 ppm 이하의 양으로 존재한다. 상기 언급된 농도는 살생물제 배합물을 함유하는 액체 조성물중의 양이다; 건조막 코팅내 살생물제 수준은 더 높을 것이다.

[0021] 본 발명은 또한 청구된 살생물제 배합물을 건축재로 도입하여 건축재, 특히 건조막 코팅에서 미생물 증식을 예방하는 방법을 포함한다.

[0022] 플루오메투론은 IPBC, DCOIT, OIT, ZPT, DIMTS 및 TBZ의 복수종과 배합되어 본 원 어디에도 기술되지 않은 삼중 이상의 상승적 배합물을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 살생물제 배합물은 개별 항균 화합물에서 관찰되는 것보다 더 큰 활성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

샘플 제조:

[0026] 살생물제를 함유하지 않는 백색 아크릴 라텍스 페인트 샘플을 50 ml 분취물로 준비하였다. 각 살생물제를 후첨가하여(post added) 페인트에 필요한 활성 성분의 농도로 만들었다. 총 살생물제 농도는 750, 1500, 2500 및 5000 ppm이었다. 살생물제 첨가 후, 각 샘플을 최소 30 초간 손으로 혼합한 다음, 페인트 진탕기(RED DEVIL)에 3 분 적용하였다. 각 페인트 샘플뿐 아니라 대조 샘플(살생물제 미함유)을 사용하여 3 mil(0.0762 mm) 베드바 어플리케이터(bird bar applicator)로 플라스틱-비닐 클로라이드/아세테이트 코폴리머 흑색 패널(LENETA, Mahwah, NJ) 상에 막을 형성하였다. 패널을 햇빛에 직접 노출시키지 않고 적어도 5 일동안 완전히 건조시켰다. 각 패널로부터 정사각형 디스크(15 mm)를 절단하여 진균 및 조류 유효성 시험용 기재로 사용하였다. 이 샘플 크기는 샘플 디스크를 시험 플레이트의 웰에 놓았을 때 조류 경계면을 고려한 것이다.

시험 조건:

[0028] 적절한 배지(녹조류의 경우 BOLD'S 3N, 남조류의 경우 BG-11 및 진균의 경우 PDA)를 사용하여 미생물을 증식시켰다. 조류의 경우, 시험 플레이트를 실온(25 내지 26 °C)에서 3 주간 명암 주기 환경에서 유지하였다. 진균 부과 시험용 플레이트는 30 °C에서 3 주동안 유지하였다. 배양기가 끝나면, 샘플에 대해 가시적 미생물 증식으로 덮인 면적 퍼센트를 기록하였다.

조류 접종물

생물체	약어		종류	시험 배지
<i>Gloeocapsa sp.</i>	Gs	ATCC 29159	단세포, 남조류 군체	BG-11
<i>Oscillatoria sp.</i>	Os	ATCC 29135	섬유질 남조류	BG-11
<i>Nostoc commune</i>	Nc	CCAP 1453/29	단세포, 단성 (Cenobial) 녹조류	Bold
<i>Trentepohlia aurea +</i> <i>Trentepohlia odorata</i>	Ta+To	UTEX LB 429 + CCAP 483/4	섬유질 녹조류	Bold
<i>Chlorella sp.</i> UTEX + <i>Chlorella kessleri</i>	Cs+Ck	ATCC 30582 + ATCC 11468	단세포 녹조류	Bold
<i>Calothrix parientina</i>	Cp	UTEX LB 1952	섬유질 남조류	Bold

[0029]

진균 접종물

생물체	약어	ATCC#	증식 및 시험 배지
<i>Aspergillus niger</i>	An	9642	PDA
<i>Penicillium funiculosum</i>	Pf	11797	PDA
<i>Cladosporium herbarum</i>	Ch	11281	PDA
<i>Aureobasidium pullulans</i>	Ap	9348	PDA
<i>Trichoderma viride</i>	Tv	32630	PDA
<i>Alternaria alternata</i>	Aa	20084	PDA
<i>Stachybotrys chartarum</i>	Sc	208877	PDA

[0030]

[0031] 조류 유효성 시험 - ASTM 5589 변형

ASTM 5589는 다양한 코팅(페인트 포함)의 조류 내마멸성을 결정하기 위한 표준 가속 시험 방법이다. 고속 대량 스크리닝을 수용하기 위해서, 본 방법은 페트리 접시에서 12-웰 플레이트로 규모를 축소하였다. 단일 쿠퍼을 한쌍의 멸균 겹자로 페인트칠 된 표면이 위를 향하고 있는 조류 플러그 중심(맨 위)에 놓았다. 각 웰을 $150 \mu\text{l}$ 의 생물체($1 \times 10^6 \text{ cfu/ml}$)로 전 표면(페인트 막 및 이를 둘러싼 조류)이 균일하게 덮이도록 접종하였다. 플레이트를 실온(25 내지 26 °C)에서 3 주간 명(OTT-Lite 모델# OTL4012P, 40 와트, 26K 루멘) 암 주기에 노출시키면서 배양하였다. 각 주말에 덮인 면적 퍼센트에 대해서 덮인 총 면적을 5% 증가 단위로 평가하였다. 플레이트를 평가하면서 억제 구역을 표시하였다.

[0033] 진균 유효성 시험 - ASTM 5590 변형

ASTM 5590은 다양한 코팅(페인트 포함)의 진균 내마멸성을 결정하기 위한 표준 가속 시험 방법이다. 고속 대량 스크리닝을 수용하기 위해서, 본 방법은 페트리 접시에서 12-웰 플레이트로 규모를 축소하였다. 시험 준비를 위해, 조류 플러그를 멸균 12-웰 플레이트의 각 웰 바닥에 놓았다. 단일 쿠퍼을 한쌍의 멸균 겹자로 페인트칠 된 표면이 위를 향하고 있는 조류 플러그 중심(맨 위)에 놓았다. 각 웰을 $150 \mu\text{l}$ 의 생물체 혼합물($1 \times 10^6 \text{ cfu/ml}$)로 전 표면(페인트 막 및 이를 둘러싼 조류)이 균일하게 덮이도록 접종하였다. 플레이트를 30 °C에서 습기가 존재하는 상태로 3 주간 배양하였다. 2 주후 각 주말에 덮인 총 면적을 평가 기록하고, 5% 증가 단위로 기록하였다.

[0035] 상승효과 지수(SI)

SI는 문헌[F.C.Kull 등의 방법(Applied Microbiology, Vol. 9 (1961)]에 준해서 계산된다. 본 조사에서는, SI를 시험된 각 미생물에 대해서 개별 살생물제가 나타내는 억제 퍼센트를 기준으로 선택된 최소 억제 농도를 이용하여 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{SI} = Q_a/QA+Qb/QB+Qc/QC+\dots$$

[0038] 상기 식에서,

[0039] Q_a 는 블렌드내 살생물제 A의 농도이고,

[0040] QA 는 단독 살생물제로서 살생물제 A의 농도이며,

[0041] Q_b 는 블렌드내 살생물제 B의 농도이고,

[0042] QB 는 단독 살생물제로서 살생물제 B의 농도이며,

[0043] Q_c 는 블렌드내 살생물제 C의 농도이고,

[0044] QC 는 단독 살생물제로서 살생물제 C의 농도이다.

[0045] 상기 식에서, SI 값이 1 보다 작으면, 블렌드된 살생물제에 상승작용이 존재한다.

[0046] 실시예 1

본 실시예는 IPBC 대 플루오메투론(Fluo)의 중량비가 4:1 내지 1:1인 IPBC 및 플루오메투론 블렌드의 성능을 조사하기 위한 것이다. 이들 블렌드는 광범위 스펙트럼의 진균 및 조류에 대해 매우 우수한 상승작용을 나타내었다. 시험한 각 혼합물은 시험한 모든 IPBC 대 플루오메투론의 비에서 적어도 하나의 생물체에 대해 상승작용을 나타내었다. 3 주 노출후, 조류에 대한 결과를 표 1에, 진균에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0048]

표 1 (조류)

	Cs+Ck	Nc	Cp	Ta+To	Gs	Os
1IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	1500	2500	750	750
억제%	95	97.5	97.5	87.5	100	95
SI	1.5	0.75	1.3	2.17	1	0.65
2IPBC:1 Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	1500	2500	750	750
억제%	95	100	95	92.5	100	100
SI	1.33	0.67	1.07	1.78	1	0.53
3IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	1500	2500	750	750
억제%	100	95	100	92.5	95	97.5
SI	1.25	0.63	0.95	1.58	1	0.48
4IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	2500	750	1500	1500	750	750
억제%	97.5	100	100	90	100	95
SI	2	0.6	0.88	0.88	1	0.44
IPBC						
총 농도, ppm	1500	1500	2500	2500	750	750
억제%	97.5	87.5	97.5	85	95	70
플루오메테론						
총 농도, ppm	750	750	750	750	750	1500
억제%	100	100	100	95	95	95

[0049]

표 2 (진균)

	Ap	Ch	Pf	An	Aa	Tv
1IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	1500	750	750	750
억제%	97.5	100	100	100	100	87.5
SI	0.6	0.65	1.3	0.65	0.65	0.75
2IPBC:1 Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	1500	750	750	750
억제%	100	100	100	100	97.5	100
SI	0.6	0.77	1.53	0.77	0.77	0.83
3IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	750	750	1500	750	750	750
억제%	100	97.5	100	100	100	97.5
SI	0.3	0.83	1.65	0.83	0.83	0.88
4IPBC:1Fluo						
총 농도, ppm	750	750	1500	750	750	750
억제%	100	100	100	97.5	100	95
SI	0.3	0.86	1.72	0.86	0.86	0.9
IPBC						
총 농도, ppm	2500	750	750	2500	750	750
억제%	97.5	75	97.5	87.5	97.5	90
플루오메테론						
총 농도, ppm	2500	2500	2500	2500	2500	1500
억제%	97.5	90	97.5	35	25	57.5

[0051]

실시예 2

[0052]

본 실시예는 IPBC 대 플루오메테론(Fluo)의 중량비가 1:2 내지 1:3인 IPBC 및 플루오메테론 블렌드의 성능을 조사하기 위한 것이다. 이들 블렌드는 광범위 스펙트럼의 진균 및 조류에 대해 매우 우수한 상승작용을 나타내었다. 시험한 각 혼합물은 시험한 모든 IPBC 대 플루오메테론 비에서 적어도 하나의 생물체에 대해 상승작용을 나타내었다. 3 주 노출후, 조류에 대한 결과를 표 3에, 진균에 대한 결과를 표 4에 나타내었다.

[0054]

표 3 (조류)

	Cs+Ck	Nc	Cp	Ta+To	Gs	Os
1IPBC:3Fluo						
총 농도, ppm	1500	750	750	750	2500	2500
억제%	95	97.5	95	85	52.50	72.5
SI	0.3	0.83	0.82	0.88	1	2.33
1IPBC:2Fluo						
총 농도, ppm	2500	750	750	750	2500	750
억제%	90	95	90	87.5	50	65
SI	0.5	0.77	0.77	0.83	1	0.37
IPBC						
총 농도, ppm	5000	2500	2500	1500	2500	1500
억제%	90	90	90	82.5	50	62.5
플루오메투론						
총 농도, ppm	5000.00	750	750	750	2500	2500
억제%	90.00	90	95	82.5	42.5	62.5

[0055]

표 4 (진균)

	Ap	Ch	Pf	An	Aa	Tv
1IPBC:3Fluo						
총 농도, ppm	750	750	750	750	1500	750
억제%	70	82.5	72.5	90	62.5	72.5
SI	0.79	0.41	0.24	0.24	0.3	0.24
1IPBC:2Fluo						
총 농도, ppm	750	750	750	750	750	750
억제%	95	87.5	82.5	85	82.5	82.5
SI	0.72	0.38	0.27	0.27	0.15	0.27
IPBC						
총 농도, ppm	750	1500	1500	1500	5000	1500
억제%	60	75	60	80	50	72.5
플루오메투론						
총 농도, ppm	5000	5000	5000	5000	5000	5000
억제%	0	0	27.5	0	0	0

[0057]

[0058] 실시예 3: 3-성분 살생물제 혼합물

[0059]

본 실시예의 혼합물은 하기 표 5 및 6에 기술된 바와 같이 시험한 각 중량비에서 다양한 생물체들에 대해 상승 작용을 나타내었다.

[0060]

표 5 (조류)

	Cs+Ck	Nc	Cp	Ta+To	Gs	Os
6IPBC:3Fluo:1DCOIT						
총 농도, ppm	750	750	1500	2500	1500	1500
억제%	75	97.5	87.5	90	67.5	80
SI	0.32	0.58	0.88	1.27	0.75	0.65
5IPBC:5 Fluo:1DCOIT						
총 농도, ppm	1500	750	2500	1500	1500	2500
억제%	95	85	97.5	95	80	95
SI	0.64	0.68	0.83	0.82	0.65	0.98
6IPBC:3Fluo:1DIMTS						
총 농도, ppm	1500	1500	1500	1500	1500	750
억제%	70	75	77.5	82.5	77.5	95
SI	0.54	0.99	0.88	0.72	0.75	0.28
5IPBC:5Fluo:1DIMTS						
총 농도, ppm	750	750	1500	1500	750	750
억제%	80	100	95	90	75	97.5
SI	0.3	0.6	1.14	0.78	0.32	0.25
IPBC						
총 농도, ppm	2500	2500	5000	2500	1500	2500
억제%	70	80	80	72.5	80	77.5
플루오메투론						
총 농도, ppm	2500	750	750	1500	5000	5000
억제%	80	85	90	62.5	67.5	82.5
DCOIT						
총 농도, ppm	1500	750	1500	1500	2500	750
억제%	70	82.5	75	72.5	77.5	80
DIMTS						
총 농도, ppm	2500	5000	1500	2500	2500	1500
억제%	70	80	85	62.5	80	80

[0061]

표 6 (진균)

	Ap	Ch	Pf	An	Aa	Tv	Sc
6IPBC:3Fluo:1DCOIT							
총 농도, ppm	750	1500	750	750	2500	750	1500
억제%	82.5	100	90	750	95	100	85
SI	0.3	0.57	0.3	0.24	0.65	0.42	0.48
5IPBC:5Fluo:1DCOIT							
총 농도, ppm	750	750	750	750	750	750	1500
억제%	97.5	72.5	82.5	100	100	97.5	50
SI	0.3	0.29	0.3	0.22	0.22	0.39	0.44
6IPBC:3Fluo:1DIMTS							
총 농도, ppm	750	750	1500	1500	2500	750	750
억제%	97.5	100	77.5	100	90	95	72.5
SI	0.39	0.37	0.64	0.65	0.63	0.42	0.33
5IPBC:5Fluo:1DIMTS							
총 농도, ppm	750	2500	750	750	2500	750	1500
억제%	97.5	82.5	92.5	87.5	90	80	75
SI	0.39	1.21	0.32	0.3	0.71	0.39	0.59
IPBC							
총 농도, ppm	2500	2500	2500	2500	5000	1500	2500
억제%	87.5	80	70	75	100	62.5	82.5
플루오메투론							
총 농도, ppm	2500	2500	2500	5000	2500	2500	5000
억제%	80	72.5	70	75	82.5	72.5	65
DCOIT							
총 농도, ppm	2500	5000	2500	5000	5000	2500	5000
억제%	77.5	67.5	82.5	75	87.5	60	32.5
DIMTS							
총 농도, ppm	2500	750	1500	750	2500	750	750
억제%	77.5	72.5	82.5	75	77.5	90	50

[0063]

[0064] 실시예 4: 추가의 살생물제 혼합물

[0065] 생물체 및 이들의 증식 배지는 상기 실시예에 기술된 바와 같다.

[0066] 샘플 제조:

[0067] 살생물제 단독 또는 블렌드를 살생물제를 함유하지 않는 백색 아크릴 라텍스 페인트에 후 첨가하여(post added) 시험할 총 활성 성분/들의 최대 농도로 만들었다. 이어, 페인트를 살생물제가 없는 아크릴 라텍스 페인트로 75 내지 12.5 %w/w의 농도 범위로 희석하여 시험하기 위한 표적 농도로 제공하였다. 시험할 살생물제 블렌드 타입에 따라, 총 살생물제 농도는 200 내지 5000 ppm으로 다양하다. 살생물제 첨가 또는 희석후, 각 샘플을 균질해 질 때까지 적어도 1 분간 손으로 혼합하였다. 각 페인트 샘플뿐 아니라 대조 샘플(살생물제 미함유)을 사용하여 3 ml(0.0762 mm) 버드바 어플리케이터(bird bar applicator)로 플라스틱-비닐 클로라이드/아세테이트 코폴리머 흑색 패널(LENETA, Mahwah, NJ) 상에 막을 형성하였다. 패널을 햇빛에 직접 노출시키지 않고 적어도 이틀동안 완전히 건조시켰다. 각 패널로부터 정사각형 디스크(0.5 inch²; 13 mm²)를 절단하여 진균 및 조류 유효성 시험용 기재로 사용하였다. 이 샘플 크기는 샘플 디스크를 시험 플레이트의 웰에 놓았을 때 조류 경계면을 고려한 것이다. 각 샘플에 대해 이중으로 시험하였다.

[0068] 시험 조건:

[0069] 적절한 배지(녹조류의 경우 BOLD'S 3N, 남조류의 경우 BG-11 및 진균의 경우 PDA)를 사용하여 미생물을 증식시켰다. 조류의 경우, 시험 플레이트를 실온(25 내지 26 °C)에서 4 주간 명암 주기 환경에서 유지하였다. 진균 부과 시험용 플레이트는 30 °C에서 4 주동안 유지하였다. 배양기가 끝나면, 샘플에 대해 가시적 미생물 증식으로 덮인 면적 퍼센트를 기록하였다.

[0070] 조류 유효성 시험 - ASTM 5589 변형

[0071] ASTM 5589는 다양한 코팅(페인트 포함)의 조류 내마멸성을 결정하기 위한 표준 가속 시험 방법이다. 고속 대량 스크리닝을 수용하기 위해서, 본 방법은 페트리 접시에서 6-웰 플레이트로 규모를 축소하였다. 단일 쿠폰을 한 쌍의 멀균 겹자로 페인트칠 된 표면이 위를 향하고 있는 조류 플러그 중심(맨 위)에 놓았다. 동일 농도(1×10^6 cfu/ml) 및 동부피(접종할 샘플수에 따름)의 유사 증식 생물을 혼합하여 조류 접종체를 제조하였다. 본 조사에서, *Gloeocapsa sp.* 및 *Oscillatoria sp.*는 BG-11 배지에서 증식시킨 남조류 믹스이다. *Chlorella sp.*, *Chlorella kessleri* 및 *Nostoc commune*는 Bold 배지에서 혼합 및 증식시킨 단세포 녹조류이다. *Trentepohlia aurea*, *Tretepohlia odorata* 및 *Calotrix parientina*는 Bold 배지에서 혼합 및 증식시킨 섬유질 조류이다. 각 웰을 400 μl의 생물체 혼합물(1×10^6 cfu/ml)로 전 표면(페인트 막 및 이를 둘러싼 조류)이 균일하게 덮이도록 접종하였다. 플레이트를 실온(25 내지 26 °C)에서 4 주간 명(OTT-Lite 모델# OTL4012P, 40 와트, 26K 루멘) 암 주기에 노출시키면서 배양하였다. 각 주말에 덮인 면적 퍼센트에 준해서 덮인 총 면적을 5% 증가 단위로 평가하였다. 플레이트를 평가하면서 억제 구역을 표시하였다.

[0072] 진균 유효성 시험 - ASTM 5590 변형

[0073] ASTM 5590은 다양한 코팅(페인트 포함)의 진균 내마멸성을 결정하기 위한 표준 가속 시험 방법이다. 고속 대량 스크리닝을 수용하기 위해서, 본 방법은 페트리 접시에서 6-웰 플레이트로 규모를 축소하였다. 시험 준비를 위해, 조류 플러그를 멀균 6-웰 플레이트의 각 웰 바닥에 놓았다. 단일 쿠폰을 한 쌍의 멀균 겹자로 페인트칠 된 표면이 위를 향하고 있는 조류 플러그 중심(맨 위)에 놓았다. 동일 농도(1×10^6 cfu/ml) 및 동부피(접종할 샘플수에 따름)의 유사 증식 생물을 혼합하여 진균 접종체를 제조하였다. *Cladosporium herbarum*을 *Aureobasidium pullulans*와 혼합하고; *Aspergillus niger*를 *Penicillium funiculosum*과 혼합하고, *Alternaria alternata*를 *Trichoderma viride*와 혼합하였다. 각 웰을 400 μl의 생물체 혼합물(1×10^6 cfu/ml)로 전 표면(페인트 막 및 이를 둘러싼 조류)이 균일하게 덮이도록 접종하였다. 플레이트를 30 °C에서 습기가 존재하는 상태로 4 주간 배양하였다. 2 주후 각 주말에 덮인 총 면적을 평가하고, 5% 증가 단위로 기록하였다. 결과를 하기 표 7 내지 11에 나타내었다.

[0074]

표 7: 플루오메투론:DCOIT 상승효과 조사

	Aa+Ap	Cp+To+Ta	Cs+Ck+Nc	Gs+Os
2,2Fluo:1DCOIT				
총 농도, ppm	2737.5	912.5	2737.5	912.5
억제%	100	100	100	100
SI	1.4	1.0	3.0	3.0
2,9Fluo:1DCOIT				
총 농도, ppm	2521.9	1681.5	1681.25	420.3
억제%	100	100	100	100
SI	1.1	1.8	1.8	1.4
4,3Fluo:1DCOIT				
총 농도, ppm	3075	3075	3075	384.37
억제%	100	100	100	100
SI	1.2	3.0	3.0	1.2
1,1Fluo:1DCOIT				
총 농도, ppm	1200	600	600	1200
억제%	100	100	100	100
SI	<0.8	0.8	0.8	4.0
1Fluo:1.8DCOIT				
총 농도, ppm	1325.3	1331.25	1331.25	887.5
억제%	100	100	100	100
SI	1.1	1.9	1.9	3.0
1Fluo:10DCOIT				
총 농도, ppm	1265	632.5	632.5	1265
억제%	1.4	100	100	100
SI		1.0	1.9	4.4
플루오메투론				
총 농도, ppm	5000	1250	1250	312.5
억제%	0	100	100	100
DCOIT				
총 농도, ppm	862.5	575	575	287.5
억제%	100	100	100	100

[0075]

주: 진균에 대해 시험한 플루오메투론의 최대 농도는 5000 ppm이기 때문에, 이 농도를 추정 SI를 계산하는데 사용하였다. 관련 데이터에 대해서만 (SI < 1), 미만 표시(<)를 사용한 보정을 포함시켰다.

[0077]

NE = 시험한 농도에서 종점 없음.

[0078]

표 8: 플루오메투론:OIT 상승효과 조사

	Aa+Ap	An+Pf	Ch+Tv	Cp+To+Ta	Cs+Ck+Nc	Gs+Os
1Fluo:1OIT						
총 농도, ppm	3000	750	750	2250	1500	2250
억제%	100	100	100	100	100	100
SI	1.4	<0.9	0.9	1.7	1.2	4.4
1Fluo:2OIT						
총 농도, ppm	1500	1500	1500	3000	2250	1500
억제%	100	100	100	100	100	100
SI	<0.9	2.3	2.3	2.3	1.7	2.3
1Fluo:3OIT						
총 농도, ppm	2250	1500	1500	3000	3000	1500
억제%	100	100	100	100	100	100
SI	1.4	2.6	2.6	2.3	2.3	2.0
1Fluo:5OIT						
총 농도, ppm	2700	2700	2700	3600	2500	2400
억제%	100	100	100	100	100	100
SI	1.8	5.1	5.1	1.9	1.9	2.8
3Fluo:1OIT						
총 농도, ppm		2400	2400	1800	1800	1200
억제%		100	100	100	100	100
SI	NE	1.7	1.7	1.4	1.4	6.3
2Fluo:1OIT						
총 농도, ppm		1350	1350	1975	1350	1350
억제%		100	100	100	100	100
SI	NE	1.2	1.2	1.6	1.1	3.2
플루오메투론						
총 농도, ppm	5000	5000	5000	1250	1250	312.5
억제%	0	0	0	100	100	100
OIT						
총 농도, ppm	1350	450	450	1350	1350	1350
억제%	100	100	50	95	100	100

[0079]

표 9: 플루오메투론:ZPT 상승효과 조사

	Aa+Ap	An+Pf	Cp+To+Ta	Cs+Ck+Nc	Gs+Os
1Fluo:1ZPT					
총 농도, ppm	NE	750	750	1500	750
억제%		100	100	100	100
SI		< 0.4	0.9	1.2	1.8
1Fluo:3ZPT					
총 농도, ppm	1500	1500	750	1500	750
억제%	100	100	100	100	100
SI	< 0.5	1.0	1.1	1.2	1.5
1Fluo:5ZPT					
총 농도, ppm	1500	1500	750	750	750
억제%	100	100	100	100	100
SI	< 0.6	1.1	1.1	0.6	1.4
1Fluo:10ZPT					
총 농도, ppm	2750	1375	687.5	687.5	687.5
억제%	100	100	100	100	100
SI	1.1	1.0	1.1	0.6	1.2
6Fluo:1ZPT					
총 농도, ppm	NE	2800	600	725	725
억제%		100	100	100	100
SI		< 0.8	0.2	0.6	2.2
4Fluo:1ZPT					
총 농도, ppm	NE	2437.5	1625	1625	787.5
억제%		100	100	100	100
SI		< 0.8	1.6	1.3	2.3
2Fluo:1ZPT					
총 농도, ppm	750	2250	2250	1500	750
억제%	100	100	100	100	100
SI	< 0.2	< 0.9	2.4	1.2	2.0
플루오페루론					
총 농도, ppm	5000	5000	1250	1250	312.5
억제%	0	0	100	100	100
ZPT					
총 농도, ppm	2500	1250	625	1250	625
억제%	100	100	100	100	100

[0081]

[0082]

표 10: 플루오메투론:티아벤다졸(TBZ) 상승효과 조사

	Aa+Ap	An+Pf	Ch+Tv	Cp+To+Ta	Cs+Ck+Nc	Gs+Os
1Fluo:1TBZ						
총 농도, ppm	4000	3000	500	2000	4000	2000
억제%	80	90	100	95	100	100
SI	< 0.9	2.7	< 0.5	0.9	2.4	3.4
1Fluo:3TBZ						
총 농도, ppm	4000	2000	500	500	4000	1000
억제%	100	90	100	100	100	100
SI	1.0	2.5	< 0.6	0.2	2.4	1.0
1Fluo:5TBZ						
총 농도, ppm	3000	2000	500	NE	NE	3000
억제%	100	90	100			100
SI	< 0.8	2.7	< 0.7			2.1
1Fluo:7TBZ						
총 농도, ppm	4000	4000	501	4000	NE	NE
억제%	100	90	100	100		
SI	1.0	5.7	< 0.7	1.1		
1Fluo:10TBZ						
총 농도, ppm	NE	2887	517.25	3850	3850	NE
억제%		90	100	100	100	
SI		4.3	< 0.8	1.0	1.7	
6Fluo:1TBZ						
총 농도, ppm	NE	NE	1750	1750	1750	2625
억제%			100	100	100	100
SI			< 0.7	1.3	1.3	7.3
4Fluo:1TBZ						
총 농도, ppm	2812.5	NE	1875	458	1875	1875
억제%	80		100	100	100	100
SI	< 0.7		< 0.9	0.3	1.4	4.9
2Fluo:1TBZ						
총 농도, ppm	2812.5	NE	468.75	468.75	3750	1875
억제%	80		100	100	100	100
SI	< 0.6		< 0.3	0.3	2.5	4.1
플루오메투론						
총 농도, ppm	5000	5000	5000	1250	1250	312.5
억제%	0	0	0	100	100	100
TBZ						
총 농도, ppm	3750	625	2500	1875	1250	1875
억제%	80	100	50	95	100	100

[0083]

[0084]

표 11: 플루오메투론 및 DMTS 상승효과 조사

	Aa+Ap	An+Pf	Cp+To+Ta	Cs+Ck+Nc	Gs+Os
1Fluo:1DMITS					
총 농도, ppm	2250	750	750	2250	750
억제%	100	100	95	100	100
SI	1.1	< 0.7	0.5	1.8	1.4
1Fluo:3DMITS					
총 농도, ppm	1500	750	1500	1500	NE
억제%	100	100	100	100	
SI	1.2	< 0.9	0.9	1.2	
1Fluo:5DMITS					
총 농도, ppm	1500	1500	1500	750	NE
억제%	100	100	100	100	
SI	1.1	2.1	0.9	0.6	
1Fluo:7DMITS					
총 농도, ppm	750	750	750	750	1500
억제%	100	100	100	100	100
SI	< 0.5	1.1	0.4	0.6	1.3
1Fluo:10DMITS					
총 농도, ppm	1500	750	750	750	3000
억제%	100	100	100	100	100
SI	1.1	1.1	0.4	0.6	2.4
6Fluo:1DMITS					
총 농도, ppm	NE	1400	NE	725	1400
억제%		100		100	100
SI		< 0.6		0.6	3.9
4Fluo:1DMITS					
총 농도, ppm	NE	812.5	2250	2250	1625
억제%		100	95	100	100
SI		< 0.4	1.7	1.8	4.3
2Fluo:1DMITS					
총 농도, ppm	NE	750	2250	750	750
억제%		100	100	100	100
SI		< 0.5	1.6	0.6	1.7
플루오메투론					
총 농도, ppm	5000	5000	1250	1250	312.5
억제%	0	0	100	100	100
DMITS					
총 농도, ppm	1250	1250	1875	1250	1875
억제%	100	100	95	100	100

[0085]