

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁸

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0006761

(43) 공개일자 2006년01월19일

(21) 출원번호 10-2005-7008033

(22) 출원일자 2005년05월06일

번역문 제출일자 2005년05월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/011884

국제출원일자 2003년10월25일

(87) 국제공개번호 WO 2004/040980

국제공개일자 2004년05월21일

(30) 우선권주장 102 51 915.3 2002년11월08일 독일(DE)

(71) 출원인 란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠젠(72) 발명자 바크틀러, 피터
독일 47800 크레펠트 샤이블러스트라췌 85
쿠글러, 마틴
독일 42799 라이클링겐 암 클로스터 47(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 살균제

요약

본 발명은 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아 (TMAD)의 상승 작용 향균 혼합물에 관한 것이다.

색인어

1,2-벤즈이소티아졸리논, 테트라메틸올아세틸렌디우레아, 살균제, 상승 작용

명세서

기술분야

본 출원은 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)를 포함하는 신규한 혼합물, 이의 제조 방법, 미생물에 의한 공격 및 파괴에 대해 산업 물질 및 제품을 보호하기 위한 이의 용도, 및 상기 신규한 혼합물에 기초한 살균 조성물을 제공한다.

배경기술

1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염은 살균 제제를 제조하는데 오랫동안 실제로 사용된 활성 화합물이다. 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT)은 우수한 화학 및 열 안정성에 의해 구별되며, 원칙적으로, 광범위한 항균 작용(세균, 곰팡이, 효모)을 갖는다. 그러나, 일정 세균 종에 대한 효능은 언제나 만족스러운 것은 아니며, 관찰된 작용 속도는 어떤 경우에 미생물에 의해 유도된 물질의 손상을 회피하기에 불충분하다.

테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)는 포름알데히드를 방출하는 화합물에 기초한 공지의 살균 화합물이며, 이미 각종 산업 보존(접착제, 페인트, 콘크리트 첨가제 등)의 용도에 사용되어 왔다. 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)는 포름알데히드를 방출하는 화합물에 전형적인 유리한 성질, 예를 들어, 우수한 살균 작용, 신속한 작용 개시 및 가스 상에서의 활성을 갖는다. 그러나, 포름알데히드를 방출하는 화합물의 제한된 작용 스펙트럼(주로 세균에 대한 것임)으로 인해, 실제로 만족스러운 결과를 얻기 위해서는, 일정 경우에 그 사용은 안전하고 경제적인 사용 면에서 개선이 요구되었다.

발명의 상세한 설명

놀랍게도, 본 발명자들은 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)에 기초한 신규한 혼합물이 각 성분의 단점을 유리한 방식으로 극복하고, 따라서 종래 기술을 개선하는데 기여한다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및(또는) 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)를 활성 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 혼합물은 미생물에 대해 매우 활성이며, 미생물에 의한 공격 및 파괴에 대해 산업 물질을 보호하는데 사용될 수 있다.

또한, 놀랍게도, 본 발명에 따른 혼합물은 특정 혼합 비에서 예상치못하게 높은 활성의 상승적 증가를 나타낸다는 데에 특징이 있다. 그 결과, 산업 물질을 보호하는데 요구되는 본 발명에 따른 혼합물의 농도는 각 화합물의 요구되는 농도에 비해 감소될 수 있다. 이것은 경제적, 생태적 및 기술적 관점에서 매우 유리하며, 보존의 질을 증가시키는데 기여한다.

본 발명에 따른 활성 화합물 혼합물은 바람직하게는, 미생물에 의해 공격받기 쉬운 수성 산업 제품 및 기능성 유체를 보존하는데 사용된다.

본 발명에 따른 활성 화합물 혼합물의 가능한 응용으로서, 하기 산업 물질 및 제품을 비제한적인 예로 언급할 수 있다:

- 페인트, 그림 물감, 플라스터 및 기타 코팅 재료,
- 녹말 용액 또는 슬러리, 또는 기타 녹말을 기재로 한 제품 (예, 인쇄 증점제 또는 녹말 아교),
- 색 안료(예, 산화철 안료, 카본 블랙 안료, 이산화티탄 안료)와 같은 다른 원료의 슬러리, 또는 카올린, 탄산칼슘 또는 탈크와 같은 충전제 및 코팅 안료의 슬러리,
- 예를 들어, 당밀, 리그노숄포네이트 또는 폴리아크릴레이트를 기재로 한 콘크리트 첨가제, 역청 에멀전 또는 실런트와 같은 건축 산업용 화학 제품,
- 동물, 식물 또는 합성 기원의 공지의 원료를 기재로 한 아교 및 접착제,
- 예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌 아크릴레이트, 스티렌부타디엔, 특히 폴리비닐 아세테이트를 기재로 한 중합체 분산액,
- 산업 및 가정용 세제 및 세정제,
- 광유 또는 광유 제품 (예, 디젤 연료),

- 반합성 또는 합성 광유-함유 농축물을 기재로 한 금속 가공용 냉각 윤활제,
- 가죽, 직물 또는 광화학 산업용 보조제,
- 염료의 제조 및 저장과 같은 화학 산업에서의 전구체 및 중간체,
- 용매-매개 또는 물-매개 잉크,
- 왁스 및 점토 에멀전.

본 발명에 따른 혼합물은 하나 이상의 추가의 살균 활성 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 화합물은

벤질 헤미포르말,

브로노폴,

클로로메틸이소티아졸리논,

p-클로로-m-크레졸,

디메틸올우레아,

4,5-디클로로-2-n-옥틸이소티아졸린-3-온,

1,2-디브로모-2,4-디시아노부탄,

2,2-디브로모-3-니트릴로프로피온아מיד,

에틸렌 글리콜 헤미포르말,

에틸렌 글리콜 비스헤미포르말,

글루타르알데히드,

요오도프로파길 부틸카바메이트,

메틸이소티아졸리논,

N-메틸올우레아,

2-n-옥틸이소티아졸린-3-온,

2-페녹시에탄올,

페녹시프로판올,

o-페닐페놀,

N-알킬-N,N-디메틸벤질암모늄 클로라이드와 같은 4급 암모늄염,

트리메틸렌-2-메틸이소티아졸린-3-온 등이며, 적당한 경우, 추가의 화합물은 공동-성분으로 언급될 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물 중 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및(또는) 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아 (TMAD)의 양은 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 기능성 유체 및 수성 산업 제품을 보호하는 넓은 항균 작용을 갖는 혼합물에서, 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 대 테트라메틸올아세틸렌디우레아 (TMAD)의 비는 일반적으로 9:1 내지 1:9, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 특히 바람직하게는 1:1 내지 1:5의 중량 비이다.

물질의 보호에서, 본 발명에 따른 혼합물은 산업 물질, 특히, 수성 기능성 유체를 보호하는데 사용될 수 있는데, 상기 혼합물은 세균, 곰팡이, 효모에 유효하며, 점액 생물에도 유효하다. 하기 미생물을 비제한적인 예로서 언급할 수 있다:

알터나리아, 예를 들어 알터나리아 테니우스(*Alternaria tenuis*), 아스페르길루스, 예를 들어 아스페르길루스 나이저(*Aspergillus niger*), 케토포, 예를 들어 케토포 글로보숨(*Chaetomium globosum*), 푸사륨, 예를 들어 푸사륨 솔라니(*Fusarium solani*), 렌티누스, 예를 들어 렌티누스 티그리누스(*Lentinus tigrinus*), 페니실륨, 예를 들어 페니실륨 글라우쿰(*Penicillium glaucum*);

알카리게네스, 예를 들어 알카리게네스 패칼리스(*Alcaligenes faecalis*), 바실루스, 예를 들어 바실루스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*), 에스케리키아, 예를 들어 에스케리키아 콜리(*Escherichia coli*), 슈도모나스, 예를 들어 슈도모나스 아에루기노사(*Pseudomonas aeruginosa*) 또는 슈도모나스 플루오레스센스(*Pseudomonas fluorescens*), 스태필로코쿠스, 예를 들어 스태필로코쿠스 오레우스(*Staphylococcus aureus*);

칸디다, 예를 들어 칸디다 알비칸스(*Candida albicans*), 게오텐리쿰, 예를 들어 게오텐리쿰 칸디둠(*Geotrichum candidum*), 로도토룰라, 예를 들어 로도토룰라 루브라(*Rhodotorula rubra*).

본 발명에 따른 혼합물은, 적당한 경우 하나 이상의 용매 및 적당한 경우 추가의 항균 활성 화합물을 첨가하여 각 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다.

각 물리적 및(또는) 화학적 성질에 따라, 본 발명에 따른 혼합물은 각 활성 화합물을 계량 첨가하는 형태로 별도로 적용되거나(이 때, 농도 비는 존재하는 보존 문제에 따라 개별적으로 조절될 수 있음), 최종 혼합물을 계량해 넣을 수 있다. 여기서, 본 발명에 따른 혼합물을 미리 통상의 제제, 예를 들어, 용액, 에멀전, 현탁액, 분말, 폼, 페이스트, 과립, 에어로졸 및 중합성 물질로의 마이크로캡슐화로 전환하는 것도 가능하다.

상기 제제는 그 자체로 공지된 방법, 예를 들어, 본 발명에 따른 혼합물 또는 거기에 함유된 각 활성 화합물을, 적당한 경우 계면활성제, 즉, 유화제 및(또는) 분산제 및(또는) 폼 형성제를 사용하여, 증량제, 즉, 액체 용매, 가압 액화 가스 및(또는) 고체 담체와 혼합함으로써 제조된다. 사용된 증량제가 물일 경우, 예를 들면, 유기 용매를 보조 용매로 사용하는 것도 가능하다. 본질적으로, 적합한 액체 용매는 부탄올 또는 글리콜과 같은 알코올 및 이의 에테르 및 에스테르, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 시클로헥산과 같은 케톤, 디메틸포름아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 강한 극성 용매 및 물을 포함한다. 액화 가스 증량제 또는 담체는 주위 온도 및 대기압에서 가스 상태인 액체, 예를 들면, 할로겐화 탄화수소와 같은 에어로졸 추진제 및 부탄, 프로판, 질소 및 이산화탄소를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 고체 담체는, 예를 들면, 카올린, 점토, 탈크, 백악, 석영, 아타폴자이트, 몬토릴로나이트 또는 규조토와 같은 천연 지표 광물, 및 미분 실리카, 산화알루미늄 및 규산염과 같은 합성 지표 광물이다. 적합한 고체 과립 담체는, 예를 들면, 방해석, 대리석, 경석, 해포석 및 백운석과 같은 파쇄되고 분획화된 천연 암석, 무기 및 유기 가루의 합성 과립, 및 톱밥, 코코넛 껍질, 옥수수속 및 담배 줄기와 같은 유기 물질의 과립이다. 적합한 유화제 및(또는) 폼 형성제는, 예를 들면, 비이온성 및 이온성 유화제, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 알코올 에테르(예, 알킬아릴 폴리글리콜 에테르), 알킬 술포네이트, 알킬 술페이트, 아릴술포네이트 및 단백질 가수분해물이다. 적합한 분산제는, 예를 들면, 리그노설파이트 페액이다.

카르복시메틸셀룰로오스, 분말, 과립 또는 유액 형태의 천연 및 합성 중합체(예, 아라비아검, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트), 천연 인지질(예, 세팔린 및 레시틴) 및 합성 인지질과 같은 점착 부여제 및 점증제가 제제에 사용될 수 있다. 다른 가능한 첨가제는 광유 및 식물유이다.

본 발명은 추가로 본 발명에 따른 활성 화합물 혼합물에 기초한 살균 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 하나 이상의 용매 또는 희석제 및 적당한 경우 가공 보조제 및 적당한 경우 추가의 항균 활성 화합물을 포함한다.

산업 물질을 보호하는데 사용되는 살균 조성물 또는 제제화된 농축물은 활성 화합물인 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및(또는) 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)를, 활성 화합물 둘 다의 합계로서 계산할 경우, 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%의 농도로 포함한다.

본 발명에 따라 사용될 활성 화합물 조합물의 사용 농도는 제어될 미생물의 성질 및 분포, 초기 미생물 부하 및 보호될 물질의 조성에 의존한다. 실제 사용 전에, 특정 용도에 사용될 최적량을 일련의 시험에 의해 실험실에서 결정할 수 있다. 일반적으로, 사용 농도는 보호될 물질을 기준으로 하여, 본 발명에 따른 혼합물 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1.0 중량% 범위이다.

실제 응용에서, 본 발명에 따른 혼합물의 상승 효과(즉, 혼합물의 활성이 각성분의 활성 보다 더 큰)가 현저한, 특히 적절한 일정 세균, 예를 들면, 슈도모나스 플루오레센스 또는 슈도모나스 아에루기노사가 존재한다(실시예 1 및 2 참조).

본 발명에 따른 혼합물의 관찰된 상승 작용은 하기 수학적 방법에 의해 결정될 수 있다(F.C. Kull, P.C. Elisman, H.D. Sylwestrowicz and P.K. Mayer, Appl. Microbiol. 9, 538 (1961)):

$$\text{상승 지수 (SI)} = \frac{Q_a + Q_b}{Q_A + Q_B}$$

(여기서,

Q_a = 목적하는 효과(즉, 미생물 성장의 부재)를 달성하는데 요구되는, 활성 화합물 혼합물 중 성분 A의 양,

Q_A = 단독으로 사용시, 미생물의 성장을 억제하는 성분 A의 양,

Q_b = 미생물 성장을 억제하는, 활성 화합물 혼합물 중 성분 B의 양,

Q_B = 단독으로 사용시, 미생물의 성장을 억제하는 성분 B의 양).

$SI < 1$ 의 상승 지수는 활성 화합물 혼합물의 상승 효과를 나타낸다.

하기 계산을 사용하여, 상승 작용 증강이 비제한적인 예로 기록된다.

실시예

실시예 1

상승 작용 BIT/TMAD

시험 세균: 슈도모나스 플루오레센스

괄호 안의 숫자는 혼합물 중 활성 화합물의 중량 비를 나타낸다.

$$\text{상승 지수 (SI)} = \frac{Q_a + Q_b}{Q_A + Q_B}$$

A = BIT / B = TMAD

	슈도모나스 플루오레센스	SI
성장을 억제하는데 요구되는 순수한 활성 화합물의 양 (ppm)		
BIT	20	
TMAD	500	
성장을 억제하는데 요구되는 활성 화합물 혼합물의 양 (ppm)		
BIT/TMAD (9:1)	4.5/1	0.23
BIT/TMAD (8:2)	4/2	0.2
BIT/TMAD (7:3)	3.5/1	0.2
BIT/TMAD (6:4)	4.5/3	0.32

BIT/TMAD (5:5)	5/10	0.27
BIT/TMAD (4:6)	4/12	0.32
BIT/TMAD (3:7)	6/14	0.33
BIT/TMAD (2:8)	4/16	0.23
BIT/TMAD (1:9)	5/90	0.43

본 발명에 따른 조합물은 상승 작용을 나타내었다.

실시예 2

상승 작용 BIT/TMAD

시험 세균: 슈도모나스 아에루기노사

괄호 안의 숫자는 혼합물 중 활성 화합물의 중량 비를 나타낸다.

$$\text{상승 지수 (SI)} = \frac{Q_a + Q_b}{Q_A + Q_B}$$

A = BIT / B = TMAD

	슈도모나스 아에루기노사	SI
성장을 억제하는데 요구되는 순수한 활성 화합물의 양 (ppm)		
BIT	20	
TMAD	500	
성장을 억제하는데 요구되는 활성 화합물 혼합물의 양 (ppm)		
BIT/TMAD (9:1)	4.5/1	0.23
BIT/TMAD (8:2)	4/2	0.2
BIT/TMAD (7:3)	3.5/3	0.18
BIT/TMAD (6:4)	4.5/6	0.24
BIT/TMAD (5:5)	5/10	0.27
BIT/TMAD (4:6)	4/12	0.32
BIT/TMAD (3:7)	3/14	0.18
BIT/TMAD (2:8)	4/16	0.23
BIT/TMAD (1:9)	5/90	0.43

본 발명에 따른 조합물은 상승 작용을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

테트라메틸올아세틸렌디우레아 (TMAD) 및 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및(또는) 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는, 살균 활성 화합물의 혼합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 1,2-벤즈이소티아졸리논 (BIT) 및(또는) 이의 나트륨, 칼륨 또는 리튬염 대 테트라메틸올아세틸렌디우레아 (TMAD)의 중량 비가 9:1 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 기재된 활성 화합물의 혼합물, 및 용매 또는 용매 혼합물, 증량제, 계면활성제 및 적당한 경우, 추가의 항균 활성 화합물로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 보조제를 포함하는, 살균 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 기재된 혼합물의, 미생물에 의한 공격 및(또는) 파괴에 대해 산업 물질을 보호하기 위한 용도.

청구항 5.

제4항에 있어서, 산업 물질이 수성 산업 제품 및 수성 기능성 유체인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6.

산업 물질을 제1항 또는 제2항에 기재된 혼합물로 처리하거나 이들과 혼합하는 것을 특징으로 하는, 미생물에 의한 공격 및(또는) 파괴에 대해 산업 물질을 보호하는 방법.

청구항 7.

적당한 경우, 용매 또는 용매 혼합물, 증량제, 계면활성제 및 추가의 항균 활성 화합물을 첨가하여 각 성분을 혼합하는 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 혼합물의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 기재된 활성 화합물의 혼합물을 포함하는 산업 물질.