



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월17일
 (11) 등록번호 10-1474092
 (24) 등록일자 2014년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 55/02 (2006.01) *A01N 59/06* (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7029110
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월31일
 심사청구일자 2012년11월06일
 (85) 번역문제출일자 2012년11월06일
 (65) 공개번호 10-2013-0019419
 (43) 공개일자 2013년02월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/055023
 (87) 국제공개번호 WO 2011/124521
 국제공개일자 2011년10월13일
 (30) 우선권주장
 10159511.4 2010년04월09일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/342,617 2010년04월16일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070053946 A1
 전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
움야 인터내셔널 아게
 스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42
 (72) 발명자
디 마이우타 니콜라
 스위스 체하-4528 주호빌 암셀베크 8
슈바르젠트루버 페트릭
 스위스 체하-5245 합스부르크 운테러 뢰텐슈트라쎄 193
 (74) 대리인
김성기, 김진희

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 **광물성 물질의 수성 제제의 보존 방법, 광물성 물질의 보존된 수성 제제 및 광물성 물질의 수성 제제에서의 보존제 화합물의 용도**

(57) 요약

본 발명은 예를 들어 탄산칼슘 제제와 같은 광물성 물질의 수성 제제의 보존 방법 및 광물성 물질의 수성 제제에서의 보존제로서의 조성물과 그 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

광물성 물질의 수성 제제의 보존 방법으로서,

(a) 탄산칼슘을 포함하는 하나 이상의 광물성 물질의 수성 제제를 제공하는 단계;

(b) (a) 단계의 수성 제제에 하나 이상의 리튬 이온의 공급원을, 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 3000 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 첨가하는 단계;

(c) (a) 단계의 수성 제제에 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합을, 수성 제제에서의 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 3000 내지 7500 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 첨가하는 단계

를 포함하고, (b) 단계 및 (c) 단계는 동시에, 또는 임의의 순서로 개별적으로 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수성 제제는 수성 제제의 총중량을 기준으로 1 내지 85 건조중량%의 고체 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (a) 단계의 상기 수성 제제는 6 내지 10.5의 pH 값을 갖는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (a) 단계의 상기 수성 제제는 50 내지 800 mPa·s의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄산 칼슘은 천연 또는 합성 물질이고, 침전형 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate), 대리석, 석회석, 백악 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 이온은 수용성 리튬 화합물의 형태 제공되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수용성 리튬 화합물이 탄산리튬과 리튬의 중합체 염의 혼합물이고, 상기 탄산리튬 : 리튬의 중합체 염의 중량비가 50:50 내지 99.9:0.1인 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 이온은 (a) 단계의 수성 제제에, 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 1500 ppm가 되도록 하는 양으로 제공되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합은 수용성 나트륨 화합물, 칼륨 화합물, 마그네슘 화합물 또는 이들의 조합의 형태로 제공되며, 상기 수용성 나트륨 화합물, 칼륨 화합물, 마그네슘 화합물 또는 이들의 조합은 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘 또는 이들의 조합, 염화나트

륨, 염화칼륨, 염화마그네슘 또는 이들의 조합, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화마그네슘 또는 이들의 조합과 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 중합체 염과의 혼합물, 및 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘 또는 이들의 조합과 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 중합체 염과의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합은 (a) 단계의 수성 제제에, 수성 제제에서의 나트륨 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 5000 내지 7000 ppm이 되도록 하는 양으로 제공되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합은 (a) 단계의 수성 제제에 동시에 첨가되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합은 (a) 단계의 수성 제제에 개별적으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 리튬 이온이 중합체 염을 통해 제공되는 경우, 리튬의 중합체 염은 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합에 우선하여 첨가되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합이 중합체 염을 통해 부분적으로 제공되는 경우, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 중합체 염은 상기 리튬 이온에 우선하여 첨가되는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보존 방법에서는 리튬과 마그네슘, 나트륨, 칼륨 또는 이들의 조합의 배합시 형성된 살생물제 이외에는 어떠한 살생물제도 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합 및 상기 리튬 이온의 첨가에 있어서, 상기 수성 제제는 건조되어 건조 생생물을 얻는 것을 특징으로 하는 보존 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 보존 방법을 통해 얻을 수 있는 수성 제제.

청구항 18

제17항에 있어서, 수성 제제는 *테르무스* 속(*Thermus sp.*), *프로피오니박테리움* 속(*Propionibacterium sp.*), *로도코쿠스* 속(*Rhodococcus sp.*), *판니노박터* 속(*Panninobacter sp.*), *카울로박터* 속(*Caulobacter sp.*), *브레분디모나스* 속(*Brevundimonas sp.*), *아스틱카카울리스* 속(*Asticcacaulis sp.*), *스핑크모나스* 속(*Sphingomonas sp.*), *리조비움* 속(*Rhizobium sp.*), *엔시페르* 속(*Ensifer sp.*), *브라디리조비움* 속(*Bradyrhizobium sp.*), *테피디모나스* 속(*Tepidimonas sp.*), *테피디셀라* 속(*Tepidicella sp.*), *아쿠아박테리움* 속(*Aquabacterium sp.*), *펠로모나스* 속(*Pelomonas sp.*), *알칼리게니스* 속(*Alcaligenis sp.*), *아크로모박터* 속(*Achromobacter sp.*), *랄스 토니아* 속(*Ralstonia sp.*), *림노박터* 속(*Limnobacter sp.*), *마실리아* 속(*Massilia sp.*), *히드로제노프카* 속(*Hydrogenophaga sp.*), *아시도보락스* 속(*Acidovorax sp.*), *쿠르비박터* 속(*Curvibacter sp.*), *델프트리아* 속(*Delftia sp.*), *로도페락스* 속(*Rhodoferax sp.*), *알리셰와넬라* 속(*Alishewanella sp.*), *스테노트로포모나스* 속(*Stenotrophomonas sp.*), *도크도넬라* 속(*Dokdonella sp.*), *메틸로시누스* 속(*methylosinus sp.*), *히포미크로비움* 속(*Hyphomicrobium sp.*), *메틸로술포모나스* 속(*methylosulfomonas sp.*), *메틸로박테리아* 속

(*methylobacteria sp.*), 슈도모나스 속(*Pseudomonas sp.*) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 박테리아에 대하여 보존되는 것을 특징으로 하는 수성 제제.

청구항 19

제17항에 있어서, 수성 제제는 슈도모나스 푸티다(*Pseudomonas putida*), 슈도모나스 멘도시나(*Pseudomonas mendocina*), 슈도모나스 플루오레센스(*Pseudomonas fluorescens*), 슈도모나스 알칼리게네스(*Pseudomonas alcaligenes*), 슈도모나스 슈도알칼리게네스(*Pseudomonas pseudoalcaligenes*), 슈도모나스 엔토모필리아(*Pseudomonas entomophila*), 슈도모나스 시린가에(*Pseudomonas syringae*), 메틸로박테리움 엑토르켄스(*methylobacterium extorquens*), 메틸로박테리움 라디오톨레란트스(*methylobacterium radiotolerants*), 메틸로박테리움 디클로로메타니쿰(*methylobacterium dichloromethanicum*), 메틸로박테리움 오르가노필루(*methylobacterium organophilu*), 히포미크로비움 자바르지니(*Hyphomicrobium zavarzini*) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 박테리아에 대하여 보존되는 것을 특징으로 하는 수성 제제.

청구항 20

제17항에 따른 수성 제제를 사용하여 종이를 제조하고/하거나 종이 코팅 제형(formulation) 또는 도료 제형을 제조하는 방법.

청구항 21

제16항의 보존 방법에 따라 얻을 수 있는 건조 생성물.

청구항 22

제21항에 따른 건조 생성물을 사용하여 플라스틱, 식품, 사료 또는 화장품을 제조하는 방법.

청구항 23

광물성 물질의 수성 제제를 보존하기 위한 조성물로서,

(a) 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 3000 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 존재하는 하나 이상의 리튬 이온의 공급원, 및

(b) 수성 제제에서의 나트륨 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 3000 내지 7500 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 존재하는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온 또는 이들의 조합의 하나 이상의 공급원

을 포함하는 조성물.

청구항 24

제23항에서, 살생물 활성을 제공하는 추가 첨가제가 사용되지 않은 것을 특징으로 하는 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광물성 물질의 수성 제제의 보존 방법, 이 방법으로 얻어진 보존된 수성 제제 및 광물성 물질의 수성 제제에서의 보존제 화합물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실제로, 광물성 물질의 수성 제제는 다른 응용 분야 중에서도 종이, 도료, 고무 및 플라스틱을 제조하는 공정에 널리 사용된다. 예를 들어, 탄산칼슘, 탈크 또는 카올린의 현탁액 또는 분산액은 종이 산업 분야에서 충전제로서 및/또는 종이 코팅 제형(formulation)의 성분으로서 다량으로 사용된다. 전형적인 광물성 물질의 수성 제제는 물, 하나 이상의 광물성 물질 및 선택적으로 추가의 첨가제, 예를 들어 분산 및/또는 분쇄 보조제를 포함하며, 제제의 총중량을 기준으로 1 내지 80 건조중량%의 고체 함량을 지닌 현탁액 또는 분산액을 형성하는 것을 특징으로 한다. 이러한 제제에서 분산제 및/또는 분쇄 보조제로서 사용될 수 있는 중합체 및 공중합체는, 예를 들어, US 5,278,248에 기술되어 있다.

[0003] 상기 언급된 수성 제제는 종종 미생물, 예를 들어 호기성 및 혐기성 박테리아로 오염되기 쉬워서 결국 제제 특성의 변화, 예를 들어 점도 및/또는 pH의 변화, 변색 또는 다른 품질 매개변수의 감소를 일으키는데, 이는 그것의 상업적 가치에 부정적 영향을 준다. 그러므로, 이러한 수성 제제의 제조자는 대개 그 현탁액 또는 분산액을 살균 및 보존하는 조치를 취하게 된다. 예를 들어, EP 1 139 741는 용액 형태의 살미생물제 및 부분 중화 형태의 페놀 유도체를 함유하는, 광물, 충전제 및/또는 안료의 수성 현탁액 또는 분산액을 기술하고 있다. WO 01/85659는 광물 슬러리를 보존하기 위해 사용될 수 있는 하나 이상의 페놀레이트 및 하나 이상의 결정화 억제제를 함유하는 수성 제형을 언급하고 있다. US 5,496,398는 저온 가열과 감소된 수치의 살균제의 조합으로 카올린 점토 슬러리에서의 미생물을 감소시키는 공정을 설명하고 있다. WO 02/052941는 하나 이상의 금속 산화물 및 하나 이상의 금속 염을 포함하는 도료, 코팅, 플라스터(plaster) 및 플라스틱 내로 혼입되는 살생물 조성물을 기술하고 있다. US 4,655,815는 포름알데히드 공여체를 포함하는 항균성 조성물을 언급하고 있다.

[0004] WO 2004/040979 A1에서는 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및 벤질헤미포르말(BHF)을 함유하는 상승 작용의 항균성 혼합물을 설명하고 있다. 그 상응하는 혼합물은, 예를 들어, 안료의 슬러리에 사용된다.

[0005] 본 발명의 목적을 위하여, 살균을 위한 화학적 수단은 "살균제(disinfectant)"로 일컫고, 미생물을 박멸하는 물질을 포함하는 것으로 이해된다. 예를 들어, US 2001/0009682는 알데히드, 예를 들어 글루타르알데히드, 글리콜 및 리튬계 완충제를 함유할 수 있는 개선된 살생물 활성을 갖는 살균제 농축물을 설명하고 있다. WO 2006/079911은 1×10^{-2} mole/l 이상의 값으로 수성 분산액 또는 현탁액의 OH⁻ 이온 농도를 증가시키는 하나 이상의 단계 및 수성 분산액 및/또는 현탁액을 분산 및/또는 분쇄하는 하나 이상의 단계를 포함하는, 광물성 물질의 수성 분산액 및/또는 현탁액의 미생물 오염의 살균 및/또는 보존 및/또는 감소 및/또는 제어 공정을 언급하고 있다.

[0006] 본 발명의 목적을 위하여, 보존을 위한 화학적 수단은 "보존제"로 일컫고, 미생물의 성장 및 생식을 억제하는 물질을 포함하는 것으로 이해된다. 예를 들어, US 2006/0111410는 미생물의 공격에 대해 산업 재료 및 제품을 보호하기 위한 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD)을 포함하는 혼합물을 언급하고 있다.

[0007] 광물성 물질의 수성 제제에 사용된 보존제의 이러한 최근 부류에 관하여, 산업에서 널리 사용되는 대표적인 예는 오르토펜올페놀(OPP)이다.

[0008] 그러나, 최근 ECD(European Council Directive)는 OPP가 식품, 사료 및 식물 보호 응용 분야에서 살충제로서 새롭게 분류된다고 발표하였다. 이 새로운 분류는 보존을 요구하는 수성 광물 제제의 다수의 사용자가 응용 분야, 예를 들어 식품 접촉을 수반하는 응용 분야에 독성 잔여물과 연관되지 않고, 또한 산업 폐기물, 예를 들어 폐수에서 독성 잔여물과도 연관되지 않은 OPP 대체물로 보존된 수성 광물 제제를 선호할 것이라는 점을 시사한다. 이에 따라 식품, 사료 및 식물 보호 응용 분야에서 이러한 제제를 실시하는 하나 이상의 고객을 갖고있는 광물성 물질의 수성 제제를 제조하는 임의의 생산 공장은 공장 전체의 OPP 오염의 위험 때문에 필수적으로 모든 고객을 위하여 국제적으로 OPP 대체물을 실시해야 할 것이다.

[0009] 따라서, 독성 잔여물을 야기하는 물질을 실시하는 일 없이 광물성 물질의 수성 제제의 충분한 보존을 제공하는 적당한 조성물의 긴급한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0010] 그에 대한 해답으로, 본 출원은 놀랍게도 그러한 당업자의 필요성을 충족시키는 보존 시스템을 찾아내었다. 따라서, 본 발명의 첫번째 목적은 광물성 물질의 수성 제제의 보존 방법으로서, 다음의 단계들:

[0011] (a) 하나 이상의 광물성 물질의 수성 제제를 제공하는 단계;

[0012] (b) (a) 단계의 수성 제제에 하나 이상의 리튬 이온의 공급원을, 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 3000 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 첨가하는 단계;

[0013] (c) (a) 단계의 수성 제제에 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 하나 이상의 공급원을, 수성 제제에서의 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 3000 내지 7500 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 첨가하는 단계

[0014] 를 포함하고, (b) 단계 및 (c) 단계는 동시적으로, 또는 임의의 순서로 개별적으로 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 보존 방법에 있다.

- [0015] 본 발명에 따르면, 수중 리튬, 나트륨, 칼륨 및 마그네슘 이온 함량은 막 여과(0.2 미크론의 공극 크기)로 현탁액 내 고체를 여과하고 액체 크로마토그래피로 여과액 내 이러한 이온의 함량을 측정하여 평가할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 보존은 10^4 cfu/ml 미만의 cfu/ml(colony forming unit per milliter, 밀리리터 당 콜로니 형성 단위) 값을 갖는 광물성 물질의 수성 제제로부터 개시되는 경시적 박테리아의 "유의적 성장"의 결핍으로서 평가된다. 상기 리튬 및 나트륨 이온은 그 개시되는 광물성 물질의 수성 제제에 첨가된다. 그 후에, 그 수성 제제는 박테리아로 접종되고 cfu/ml 성장은 이후 실시예 부분에서 기술된 바와 같이 측정된다. 유의적 성장은 cfu/ml 측정 기법과 연관된 오차보다 큰 박테리아의 성장을 의미한다.
- [0017] 식품에서의 박테리아 성장의 억제제로서 중탄산나트륨만을 사용하는 것은 문헌[Corral, L. et al., "Research Note: Antimicrobial Activity" *Journal of Food Science*, Volume 53, No. 3, 1988, page 981)]에 기술되어 있다. 이 공개문헌의 표 1은 성장을 억제하기 위해 요구되는 중탄산나트륨의 양은 약 1%임을 보여준다. 광물성 물질의 수성 제제의 내용에는 중탄산나트륨의 훨씬 적은 양을 사용하도록 허용하는 리튬 이온의 임의의 용도에 대해 언급된 바가 없다. 더욱이, 표적화된 박테리아의 속들은 본 발명의 수성 제제에서 전형적으로 발견되는 것들과는 상이하다.
- [0018] 비슷하게, 문헌[Wijnker J. et al., "Antimicrobial properties of salt (NaCl) used for the preservation of natural casings", *Food Microbiology*, Volume 23, 2006, pages 657-662]은 식품 응용 분야에서 보존제로서의 염화나트륨의 용도를 개시하고 있다. 이 역시, 리튬 이온의 임의의 용도에 대해 언급된 바는 없으며, 표적화된 박테리아는 광물성 물질의 수성 제제의 전형적인 것들과는 다르다.
- [0019] 마지막으로, 또한 식품 응용 분야의 상황에서는, 탄산수소나트륨이 *엘.모노사이토게네스(L. monocytogenes)* 및 *이.콜리(E. coli)*에 대한 항균 활성을 제공하기 위해 오보트란스페린(ovotransferrin)과의 배합된 것으로 설명되어 있다.
- [0020] 리튬 이온에 관하여, EP 2 108 260에는 그 리튬 이온이 알데히드 방출 및/또는 알데히드계 살생물제의 증진제로서 개시되어 있다.
- [0021] EP 1 623 725는 프탈알데히드 및 프탈알데히드를 위한 증진제를 포함하는 살균성 용액을 제조하는 키트를 개시하고 있으며, 여기서 상기 증진제는 할라이드 염일 수 있다. 비슷하게 EP 1 547 621는 할라이드 염으로 증진된 살균성 디알데히드를 언급하고 있다.
- [0022] EP 1 661 587는 용기 내에 살균성 중탄산염 용액을 밀봉하는 방법을 설명하고 있다.
- [0023] GB 1 443 786는 물 또는 물과 저급 1가 알코올과의 혼합물인 용매, 글루타르알데히드 및 칼슘과 교환 가능한 1가 또는 2가 양이온 염기의 하나 이상의 고도로 이온화될 수 있는 염의 용해된 양을 포함하는, 살생물 및 살아포 활성을 가지는 조성물을 특허청구하고 있으며, 이 조성물은 pH 7 이하를 갖는다.
- [0024] US 2006/0111410는 테트라메틸올아세틸렌디우레아(TMAD) 및 1,2-벤즈이소티아졸리논(BIT) 및/또는 이의 나트륨, 칼륨, 또는 리튬 염을 포함하는 것을 특징으로 하는, 살생물적 활성 화합물의 혼합물을 설명하고 있다.
- [0025] US 3,983,252는 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 포화 디알데히드; 2 내지 25개의 탄소 원자를 함유하는 카르복실산의 알칼리 금속 염 및 알칸산의 나트륨, 칼륨 또는 리튬 염, 알켄산의 나트륨, 칼륨 또는 리튬 염, 및 방향족 산의 나트륨, 칼륨 또는 리튬 염으로 구성된 군으로부터 선택된 구성원; 및 7개 이하의 탄소 원자를 포함하는 저급 알칸올, 2 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 알칸디올, 글리세롤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 구성원을 포함하는 살균제 조성물을 설명하고 있으며, 상기 카르복실산의 알칼리 금속 염은 상기 디알데히드에 대한 중량비 약 0.05:1 내지 약 2:1의 범위로 존재하고, 상기 저급 알칸올, 알칸디올 또는 글리세롤은 상기 카르복실산의 알칼리 금속 염에 대한 중량비 약 1:0.1 내지 약 1:3의 범위 내에 존재하며, 상기 조성물은 물에 용해되었을 때 6 내지 약 7.4의 범위의 pH를 갖는 용액을 제공한다.
- [0026] 마지막으로, US 2001/0009682는 알데히드, 예를 들어 글루타르알데히드, 글리콜, 및 리튬계 버퍼를 함유하는 개선된 살생물 활성을 갖는 살균제 농축물을 설명하고 있다.
- [0027] 실제로, 후자 선행기술 문헌들에 비하여, 기존의 살생물제, 예를 들어 알데히드계 살생물제가 수성 광물 제제의 보존을 얻기 위하여 필요로 하지 않는다는 것은 본 발명의 주목할만한 이점이다.
- [0028] (a) 단계의 광물성 수성 제제의 제조

- [0029] 본 발명의 제조 방법의 (a) 단계에 따라, 하나 이상의 광물성 물질의 수성 제제가 제공된다.
- [0030] 본 발명의 의미에서의 수성 제제는, 이후 실시예 부분에서 제공된 측정 방법에 따라 측정된, 수성 제제의 총중량을 기준으로 1 내지 85 건조중량%, 바람직하게는 10 내지 82 건조중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 건조중량%의 고체 함량을 갖는 필터 케이크, 현탁액 또는 분산액을 포함한다.
- [0031] 전형적으로, (a) 단계의 수성 제제는 6 내지 10.5, 바람직하게는 7 내지 10의 pH 값을 갖는다. (a) 단계의 수성 제제는 이하 내용의 실시예 부분에서 주어진 측정 방법에 따라 측정된, 바람직하게는 50 내지 800 mPa·s, 더욱 바람직하게는 80 내지 600 mPa·s의 점도를 갖는다.
- [0032] 광물성 물질은 천연 또는 합성 물질일 수 있고, 탄산칼슘, 예를 들어 분쇄형 탄산칼슘(ground calcium carbonate) 또는 침전형 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate), 카올린(kaolin), 고령토(kaolinitic clay), 하소된 고령토(calcined kaolinitic clay), 탈크, 황산칼슘, 석영, 아타풀자이트(attapulgite), 몬모릴로나이트, 규조토, 미분 실리카(finely divided silica), 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 규산염, 예를 들어 규산알루미늄, 부석, 세피올라이트, 돌로마이트, 침전형 탄산칼슘을 포함하는 복합 안료 물질, 운모, 이산화티탄 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 광물성 물질은 분쇄형 탄산칼슘, 예컨대 백악(chalk), 석회석, 대리석 또는 이들의 혼합물, 침전형 탄산칼슘, 돌로마이트, 카올린, 고령토, 하소된 고령토 및 이들의 혼합물이다.
- [0034] 탄산칼슘(CaCO₃)은 예를 들면 코팅 및 충전 안료로서 사용되며, 최종 제품의 몇 가지 광학 특성 중 일부, 예를 들어 광택도, 불투명도 또는 명도를 개선하는 것으로 특히 알려져 있다. 탄산칼슘은 두 가지 종류를 가질 수 있다: GCC로 일컫는 분쇄형 또는 천연 탄산칼슘, 및 PCC로 일컫는 합성 또는 침전형 탄산칼슘. PCC는 능면체형(rhombhedral) 및/또는 편삼각면체형(scalenohedral) 및/또는 선석형(aragonitic)일 수 있다. GCC 또는 PCC는 추가로 표면 처리될 수 있는데, 예를 들어 지방산, 예를 들면 스테아르산 및 상응하는 칼슘염으로 그리고/또는 실록산으로 표면 처리될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 의미에서 "분쇄형 탄산칼슘"(GCC: ground calcium carbonate)은 천연 공급원, 예컨대 석회석, 대리석 또는 백악, 또는 돌로마이트로부터 얻어서, 예를 들어 사이클론 또는 분급기를 사용하여, 분쇄, 선별 및/또는 습식 및/또는 건식 세분화(fractionizing)와 같은 처리를 통해 가공된 탄산칼슘이다.
- [0036] 본 발명의 의미에서 "침전형 탄산칼슘"(PCC: precipitated calcium carbonate)은 합성된 물질이고, 일반적으로 수성 환경에서의 이산화탄소와 석회의 반응에 따른 침전으로 얻거나 수중 칼슘과 카보네이트 이온 공급원의 침전으로 얻어진다.
- [0037] 상기 GCC 또는 PCC는, 한 실시양태에서, 표면 처리되어 표면 반응된 탄산칼슘(surface-reacted calcium carbonate)을 형성할 수 있으며, 이 탄산칼슘은 GCC 및/또는 PCC를 함유하고, 탄산칼슘의 적어도 일부의 표면으로부터 연장되는, 불용성이고 적어도 일부 결정질인 비탄산칼슘염을 포함하는 물질이다. 이러한 표면 반응된 생성물은, 예를 들어, WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, 공개되지 않은 유럽 특허 출원 번호 09162727.3 및, 공개되지 않은 유럽 특허 출원 번호 09162738.0에 따라 제조될 수 있다.
- [0038] 점토(clay)는, 종종 알루미늄의 전부 또는 일부가 마그네슘 및/또는 철로 치환된, 주로 알루미늄의 수화 규산염의 결정질 미세 입자를 의미한다. 점토 광물의 주된 군은 카올린이 주된 구성성분인 카올리나이트; 할로이사이트(halloysite), 일라이트(illite); 몬모릴로나이트 및 질석(vermiculite)이다. 본원에서 사용된 용어 "고령토"는 광물 카올리나이트로 주구성되는 연질의 백색 점토를 의미한다.
- [0039] 카올린은 특히 이것을 사용하여 종이 및 판지를 코팅 및 충전하고, 최종 제품의 몇 가지 광학적 특성, 즉 광택도, 불투명도 또는 명도를 개선시키는 종이 산업에서 사용된다. 그러나, 카올린 기반 제품은 도료, 농업용 조성물, 섬유 유리 제품, 중합체 및 고무 조성물, 세라믹 도포물(application), 촉매 지지체, 제약, 화장품, 접착제, 필터 보조제 및 그 외 다수를 포함한다.
- [0040] (a) 단계의 상기 제제의 광물성 물질은 생산할 제품의 종류에 관련된 물질(들)에 기존 사용되던 것과 같은 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 모든 입자 크기 측정은 이후 실시예 부분에서 주어진 측정 방법을 따라 수행된다.
- [0041] 일반적으로, 입자의 90%는 5 미크론 미만의 esd(equivalent spherical diameter, 등가 구 직경)을 가지게 된다. 조립질 광물, 충전제 또는 안료 물질은 일반적으로 1 내지 5 미크론 범위의 입자 esd(즉, 90 중량% 이

상)를 갖는다. 미세 광물, 충전제 또는 안료 물질은 일반적으로 2 미크론 미만, 예컨대, 50 내지 99 중량%가 2 미크론 미만이고 바람직하게는 60 내지 90 중량%가 2 미크론 미만인 입자 esd를 가질 수 있다. 제제 내 고체 입자는 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.2 내지 2 μm , 가장 바람직하게는 0.35 내지 1 μm , 예를 들어 0.7 μm 의 d_{50} 값을 갖는 것이 바람직하다.

[0042] 수성 제제 중 현탁된 광물 입자를 유지하고 따라서 제제의 점도가 시간 경과에 따라 실질적으로 동일하게 유지되는 것을 보장하기 위해서, 첨가제, 예를 들어 분산제가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 분산제는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이소크로톤산, 아코니트산(시스형 또는 트랜스형), 메사콘산, 시나핀산, 운데실렌산, 안젤산, 카넬산, 히드록시아크릴산, 아크롤레인, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 메틸비닐케톤, 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 단량체 및/또는 공단량체로 이루어지는 것이 바람직하고, 여기서 폴리(아크릴산) 및/또는 폴리(메타크릴산)이 분산제로서 바람직하다.

[0043] (b) 단계의 리튬 이온

[0044] 본 발명의 제조 방법의 (b) 단계에 따라, 하나 이상의 리튬 이온의 공급원은 (a) 단계의 수성 제제에 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 3000 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 제공된다.

[0045] 상기 리튬 이온은 (a) 단계의 상기 수성 제제에 첨가시 상기 수성 제제의 pH가 상기 광물성 물질의 용해가 일어나지 않는 범위로 유지되는 형태로 제공되어야 한다. 예를 들어, 7 내지 10의 pH를 갖는 탄산칼슘 현탁액의 경우, 이 현탁액의 pH는 리튬 이온 첨가시 pH 7 아래에, 탄산칼슘의 용해를 내포하는 pH 범위로 현저하게 낮게 떨어지지 않는 안 된다.

[0046] 상기 리튬 이온은 (a) 단계의 상기 수성 제제의 첨가시, 상기 수성 제제의 점도가 800 mPa·s을 초과하지 않는 형태로 제공되어야 하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 리튬 이온은 수용성 리튬 화합물의 형태로 제공될 수 있다. 바람직하게는, 상기 수용성 리튬 화합물은 리튬 염으로부터 선택되고, 바람직하게는 탄산리튬, 리튬의 중합체 염 및 탄산리튬과 리튬의 중합체 염과의 혼합물로부터 선택된다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 수용성 리튬 화합물은 탄산리튬이다.

[0048] 상기 수용성 리튬 화합물이 탄산리튬과 리튬의 중합체 염과의 혼합물인 실시양태에서, 상기 탄산리튬 : 리튬의 중합체 염의 중량비는 50:50 내지 99.9:0.1인 것이 바람직하다.

[0049] 리튬의 중합체 염은 바람직하게는 아크릴 동중합체, 아크릴 공중합체, 예컨대 아크릴산 및 말레산 및/또는 아크릴아미드의 공중합체, 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물의 리튬 염으로부터 선택되며, 상기 리튬의 중합체 염은 더욱 바람직하게는 Li_2Na_2 폴리포스페이트, 리튬-나트륨 헥사메타포스페이트 또는 리튬 폴리아크릴레이트이다. Li_2Na_2 폴리포스페이트는 이온 교환 기법(컬럼의 정상부에서 바닥부로 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수계 용액을 흘려보내기 전에 수산화리튬에 의한 컬럼에서의 양이온 교환제의 처리)을 이용하여 제조될 수 있다.

[0050] 상기 리튬의 중합체 염은 리튬 이온 및, 선택적으로 다른 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 이온을 함유하는 중화제를 사용하여 일부 또는 전부 중화되는데, 바람직하게는 5 내지 100%의 정도, 더욱 바람직하게는 25 내지 100%의 정도, 가장 바람직하게는 75 내지 100%의 정도로 중화된다. 상기 중합체 염의 산 자리(acid site)의 바람직하게는 40 몰% 이상, 더 바람직하게는 45 내지 80 몰%, 더욱 더 바람직하게는 95 내지 100 몰%이 리튬에 의해 중화되는 경우인 상기 리튬의 중합체 염이 사용되는 것이 특히 바람직하다.

[0051] 특히 바람직한 실시양태에서 리튬의 중합체 염의 산 자리는 리튬 이온 단독 또는 마그네슘 이온과 배합된 리튬 이온을 함유하는 중화제를 사용하여 중화된다.

[0052] 평균 분자량 50,000 이하, 바람직하게는 평균 분자량 1,000 내지 25,000, 더욱 바람직하게는 평균 분자량 3,000 내지 12,000의 범위를 지닌 중화된 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트가 특히 적합하다.

[0053] 상기 언급된 수치는 수성 제제에 첨가되는 리튬 이온의 양을 반영하며, 수성 제제 내에 천연적으로 존재할 수 있는 임의의 리튬 이온을 포함시키지는 않는 것임을 유의해야 한다. 그러나, 천연적으로 발생하는 리튬 이온, 예컨대 탄산칼슘 슬러리 내의 리튬 이온의 양은 보통 수성 제제의 광물성 물질 함량을 기준으로 무시할 수 있으며 50 ppm을 훨씬 밑돈다.

- [0054] 바람직한 실시양태에서, 상기 리튬 이온은 (a) 단계의 수성 제제에, 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 1500 ppm가 되도록 하는 양으로 제공된다.
- [0055] 정의된 범위 내에서 사용하고자 하는 최적의 양은 실험실 규모의 예비 시험들 및 연속된 시험들을 통해 및 보충적인 조작 시험들을 통해 결정될 수 있다.
- [0056] (c) 단계의 나트륨 이온
- [0057] 본 발명의 제조 방법의 (c) 단계에 따라, 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 하나 이상의 공급원은 (a) 단계의 상기 수성 제제에 수성 제제에서의 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 3000 내지 7500 ppm 미만이 되도록 하는 양으로 첨가된다.
- [0058] 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 상기 수성 제제에 첨가시 상기 수성 제제의 pH가 상기 광물성 물질의 용해가 일어나지 않는 범위로 유지되는 형태로 제공되어야 한다. 예를 들어, 7 내지 10의 pH를 갖는 탄산칼슘 현탁액의 경우, 이 현탁액의 pH는 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 첨가시 pH 7 아래로, 탄산칼슘의 용해를 내포하는 pH 범위로 현저하게 낮게 떨어져서는 안 된다.
- [0059] 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 상기 수성 제제의 첨가시, 상기 수성 제제의 점도가 800 mPa·s을 초과하지 않는 형태로 제공되는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 수용성 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 화합물의 형태로 제공될 수 있다. 바람직하게는, 상기 수용성 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 화합물은 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨 및/또는 탄산마그네슘, 염화나트륨 및/또는 염화칼륨 및/또는 염화마그네슘, 염화나트륨 및/또는 염화칼륨 및/또는 염화마그네슘과 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염과의 혼합물 및 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨 및/또는 탄산마그네슘과 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염과의 혼합물로부터 선택된다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 수용성 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 화합물은 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨 및/또는 탄산마그네슘이다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 수용성 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 화합물은 탄산나트륨이다.
- [0061] 상기 수용성 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 화합물이 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨 및/또는 탄산마그네슘과 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염과의 혼합물인 실시양태에서, 상기 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨 및/또는 탄산마그네슘 : 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염의 중량비는 80:20 내지 99.9:0.1인 것이 바람직하다.
- [0062] 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염은 바람직하게는 아크릴 동중중합체, 아크릴 공중합체, 예컨대 아크릴산 및 말레산 및/또는 아크릴아미드의 공중합체, 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물의 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 염으로부터 선택되며, 상기 나트륨의 중합체 염은 더욱 바람직하게는 Li_2Na_2 폴리포스페이트, 리튬-나트륨 헥사메타포스페이트 또는 리튬 폴리아크릴레이트이다. Li_2Na_2 폴리포스페이트는 이온 교환 기법 (컬럼의 정상부에서 바닥부로 $Na_4P_2O_7$ 의 수계 용액을 흘려보내기 전에 수산화리튬에 의한 컬럼에서의 양이온 교환체의 처리)을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0063] 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염은 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온 및, 선택적으로 다른 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 이온을 함유하는 중화제를 사용하여 일부 또는 전부 중화되는데, 바람직하게는 5 내지 100%의 정도, 더욱 바람직하게는 25 내지 100%의 정도, 가장 바람직하게는 75 내지 100%의 정도로 중화된다. 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 중합체 염의 산 자리의 바람직하게는 40 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 45 내지 80 몰%, 더욱 더 바람직하게는 95 내지 100 몰%이 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘에 의해 중화되는 경우인 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염이 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0064] 특히 바람직한 실시양태에서 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염의 산 자리는 나트륨 이온 단독 또는 마그네슘 이온과 배합된 나트륨 이온을 함유하는 중화제를 사용하여 중화된다.
- [0065] 평균 분자량 50,000 이하, 바람직하게는 평균 분자량 1,000 내지 25,000, 더욱 바람직하게는 평균 분자량 3,000 내지 12,000의 범위를 지닌 중화된 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트가 특히 적합하다.
- [0066] 상기 언급된 수치는 수성 제제에 첨가되는 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 양을 반영하며, 수성 제제 내에 천연적으로 존재할 수 있는 임의의 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온을 포함시키지는 않는다.

것임을 유의해야한다. 그러나, 천연적으로 발생하는 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온, 예컨대 탄산 칼슘 슬러리 내의 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 양은 보통 수성 제제의 광물성 물질 함량을 기준으로 무시할 수 있으며 50 ppm을 훨씬 밑돈다.

[0067] 바람직한 실시양태에서, 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 수성 제제에, 수성 제제에서의 나트륨 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 5000 내지 7000 ppm가 되도록 하는 양으로 제공된다.

[0068] 정의된 범위 내에서 사용하고자 하는 최적의 양은 실험실 규모의 예비 시험들 및 연속된 시험들을 통해 및 보충적인 조작 시험들을 통해 결정될 수 있다.

[0069] 단계들의 순서

[0070] (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 수성 제제에 임의의 순서로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 이들 이온은 동시적으로 또는 개별적으로, 수성 제제의 저장 이전에 및/또는 저장 중에 또는 수성 제제의 이동 전에 및/또는 이동 중에, 당업자에게 공지된 방식으로 첨가될 수 있다.

[0071] 일 실시양태에서, (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 수성 제제에 동시적으로 첨가된다. 이 실시양태에서, (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 (a) 단계의 상기 수성 제제에 첨가되기 이전에 예비 혼합될 수 있다.

[0072] 대안적인 실시양태에서, (b) 단계의 상기 리튬 이온 및 (c) 단계의 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 개별적으로 첨가된다. 상기 리튬 이온이 중합체 염을 통해 제공되는 경우, 리튬의 중합체 염은 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온에 우선하여 첨가되어야 하는 것이 바람직하다. 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온이 중합체 염을 통해 부분적으로 제공되는 경우, 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘의 중합체 염은 상기 리튬 이온에 우선하여 첨가되어야 하는 것이 바람직하다.

[0073] 상기 리튬 이온 및 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온은 혼합하여 (a) 단계의 상기 수성 제제에 첨가되는 것이 바람직하다.

[0074] 추가적인 제조 단계

[0075] 상기 리튬 이온 및 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온 이외에도, 기존의 살생물제가 상기 광물성 물질의 수성 제제에 추가적으로 첨가될 수 있다. 그러나, 더욱 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제조 방법에서 리튬과 마그네슘 및/또는 나트륨 및/또는 칼륨의 배합시 형성된 살생물제 이외에는 어떠한 살생물제도 사용되지 않는다.

[0076] 기존의 살생물제가 사용되는 덜 바람직한 실시양태에서, 상기 살생물제는 살균제인 것이 바람직하고, 이 경우 상기 살균제는 리튬 및 나트륨 및/또는 마그네슘 및/또는 칼륨 이온에 우선하여 첨가되는 것이 가장 바람직하다. 상기 살균제는 상기 리튬 및 나트륨 및/또는 마그네슘 및/또는 칼륨 이온의 첨가 이후에 추가적으로 투여될 수 있다.

[0077] 상기 살생물제는 알데히드계 살생물제, 알데히드 방출 살생물제, 이소티아졸린 살생물제 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명에 따르면, "알데히드계 살생물제"는 하나 이상의 알데히드기를 가진 살생물제를 의미한다. 본 발명의 알데히드계 살생물제는 바람직하게는 포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 숙신알데히드, 글루타르알데히드, 2-프로펜알, 프탈릭 디알데히드 및 이들의 혼합물로부터 선택되며, 바람직하게는 포름알데히드, 글루타르알데히드 및 이들의 혼합물이다.

[0079] 본 발명에 따르면, "알데히드 방출 살생물제"는 모노- 디- 및/또는 트리-알데히드를 방출할 수 있는 화합물을 의미한다. 본 발명에 따른 바람직한 알데히드 방출 살생물제는 포름알데히드 방출 살생물제, 아세트알데히드 방출 살생물제, 숙신알데히드 방출 살생물제, 2-프로펜알 방출 살생물제 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0080] 또 다른 실시양태에 따르면, 알데히드 방출 화합물은 벤질 알코올모노(폴리)헤미포말, 에틸렌글리콜헤미포말 (EGHF), [1,2-에탄디일비스(옥시)]-비스-메탄올, 테트라히드로-1,3,4,6-테트라키스(히드록실메틸)이미다조[4,5-d]이미다졸-2,5(1H,3H)-디온(또한 일반적으로 테트라메틸올아세틸렌디유레아 TMAD라고도 칭함) 및 이들의 혼합

물로 구성된 균으로부터 선택된다.

- [0081] 본 발명에 따르면, "이소티아졸린 살생물제"는 하나 이상의 이소티아졸린기를 포함하는 살생물제를 의미한다. 바람직한 이소티아졸린 살생물제는 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온(MIT), 5-클로로-2-메틸-2H-이소티아졸린-3-온(CIT), 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온(BIT), 또는 이들의 혼합물이다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 알데히드 방출 및/또는 알데히드계 살생물제는 5-클로로-2-메틸-2H-이소티아졸린-3-온(CIT), 2-메틸-2H-이소티아졸린-3-온(MIT) 및 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 살생물제와 함께 사용된다.
- [0083] 알데히드계 살생물제, 알데히드 방출 살생물제, 이소티아졸린 살생물제 및 이들의 혼합물로부터 선택된 살생물제가 사용되는 경우, 상기 살생물제는 공개되지 않은 유럽 특허 출원 번호 09178228.4에 기술된 바와 같은 모노알코올 1차 알칸올 아민과 함께 유리하게 배합될 수 있다.
- [0084] 더욱이, 상기 방법은, 상기 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온 및 상기 리튬 이온의 첨가에 이어서, 건조 생성물을 얻기 위해 상기 수성 제제를 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0085] 보존된 제제의 수득
- [0086] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 제조 방법을 통해 보존된 수성 제제를 얻는 것에 있다.
- [0087] 본 발명에 따르면, 본 발명의 제조 방법으로 얻는 수성 제제는 *테르무스* 속(*Thermus sp.*), *프로피오니박테리움* 속(*Propionibacterium sp.*), *로도콕쿠스* 속(*Rhodococcus sp.*), *판니노박터* 속(*Panninobacter sp.*), *카울로박터* 속(*Caulobacter sp.*), *브레분디모나스* 속(*Brevundimonas sp.*), *아스틱카카울리스* 속(*Asticcacaulis sp.*), *스핑고모나스* 속(*Sphingomonas sp.*), *리조비움* 속(*Rhizobium sp.*), *엔시페르* 속(*Ensifer sp.*), *브라디리조비움* 속(*Bradyrhizobium sp.*), *테피디모나스* 속(*Tepidimonas sp.*), *테피디셀라* 속(*Tepidicella sp.*), *아쿠아박테리움* 속(*Aquabacterium sp.*), *펠로모나스* 속(*Pelomonas sp.*), *알칼리게니스* 속(*Alcaligenis sp.*), *아크로모박터* 속(*Achromobacter sp.*), *랄스토니아* 속(*Ralstonia sp.*), *림노박터* 속(*Limnobacter sp.*), *마실리아* 속(*Massilia sp.*), *히드로제노파카* 속(*Hydrogenophaga sp.*), *아시도보락스* 속(*Acidovorax sp.*), *쿠르비박터* 속(*Curvibacter sp.*), *델프트리아* 속(*Delftia sp.*), *로도페락스* 속(*Rhodoferax sp.*), *알리셰와넬라* 속(*Alishewanella sp.*), *스테노트로포모나스* 속(*Stenotrophomonas sp.*), *도크도넬라* 속(*Dokdonella sp.*), *메틸로시누스* 속(*methylosinus sp.*), *히포미크로비움* 속(*Hyphomicrobium sp.*), *메틸로술포모나스* 속(*methylosulfomonas sp.*), *메틸로박테리아* 속(*methylobacteria sp.*), *슈도모나스* 속(*Pseudomonas sp.*) 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 박테리아에 대하여, 더욱 바람직하게는 *슈도모나스 푸티다*(*Pseudomonas putida*), *슈도모나스 멘도시나*(*Pseudomonas mendocina*), *슈도모나스 플루오레센스*(*Pseudomonas fluorescens*), *슈도모나스 알칼리게네스*(*Pseudomonas alcaligenes*), *슈도모나스 슈도알칼리게네스*(*Pseudomonas pseudoalcaligenes*), *슈도모나스 엔토모필리아*(*Pseudomonas entomophila*), *슈도모나스 시린가에*(*Pseudomonas syringae*), *메틸로박테리움 엑토르퀼스*(*methylobacterium extorquens*), *메틸로박테리움 라디오톨레란트스*(*methylobacterium radiotolerants*), *메틸로박테리움 디클로로메타니쿰*(*methylobacterium dichloromethanicum*), *메틸로박테리움 오르가노필루*(*methylobacterium organophilu*), *히포미크로비움 자바르지니*(*Hyphomicrobium zavarzini*) 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 박테리아에 대하여 보존되는 것이 매우 바람직하다.
- [0088] 바람직하게는, 이 보존은 처리된 수성 제제가 상기 박테리아 중 임의의 박테리아로 오염되었을 때 10^4 cfu/ml 미만, 더욱 바람직하게는 10^3 cfu/ml 미만, 더욱 더 바람직하게는 10^2 cfu/ml 미만의 cfu/ml 값을 유지한다는 것을 의미한다.
- [0089] 바람직하게는, 본 발명의 제조 방법 및 용도는 2일 이상, 더욱 바람직하게는 4일 이상, 더욱 더 바람직하게는 6일 이상, 가장 바람직하게는 8일 이상의 기간 동안 수성 제제의 보존을 제공한다.
- [0090] 본 발명의 방법으로 얻어진 상기 보존된 수성 제제는 종이 제조, 예를 들어 원지(base paper) 제조에서 및/또는 종이 코팅 제형, 또는 도료 제형에서 용도를 찾을 수 있다.
- [0091] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 상기 보존된 수성 제제는 건조 생성물을 얻기 위해 건조될 수 있다. 이러한 건조 생성물은 플라스틱, 식품, 사료 및 화장품 응용분야에서 특히 용도를 찾을 수 있다.
- [0092] 보존제의 용도

- [0093] 본 발명은 또한 광물성 물질의 수성 제제에서의 보존제로서,
- [0094] (a) 수성 제제에서의 리튬 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 750 내지 3000 ppm 미만인 되도록 하는 양으로 존재하는 하나 이상의 리튬 이온의 공급원, 및
- [0095] (b) 수성 제제에서의 나트륨 이온의 총량이 제제 내의 물에 대해 계산되는 경우 3000 내지 7500 ppm 미만인 되도록 하는 양으로 존재하는 나트륨 및/또는 칼륨 및/또는 마그네슘 이온의 하나 이상의 공급원
- [0096] 을 포함하는 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0097] 바람직한 실시양태에서, 살생물 활성을 제공하는 추가 첨가제가 사용되지 않는다.
- [0098] 하기 실시예들은 본 발명을 추가적으로 예시할 수 있으나, 본 발명을 예시된 실시양태로 제한하고자 하는 것은 아니다. 이하 실시예들은 본 발명에 따른 광물성 물질의 수성 제제의 우수한 미생물의 보존을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0099] **실시예**
- [0100] 모든 하기 실시예에서, 입자 크기 분산 특성은 Sedigraph™ 5100 (Micromeritics Instrument Corporation)을 사용하여 측정하였다. 이 방법 및 이 기기는 당업자에게 공지되어 있고 충전제 및 안료의 입자 크기를 측정하는데 일반적으로 사용된다. 그 측정은 0.1 중량%의 Na₄P₂O₇ 수성 용액 중에서 수행하였다. 시료는 고속 교반기 및 초음파기를 사용하여 분산시켰다.
- [0101] 모든 BET 비표면적 측정은, m²/g로 인용되며, ISO 4652에 따라 측정하였다.
- [0102] 모든 브룩필드 점도(Brookfield-viscosity)는 실온(20±3℃)에서 100 rpm의 속도로 LV-3 스피ndl을 장착한 브룩필드 DV-II 점도계로 측정하였다.
- [0103] ppm으로 인용된 모든 살생물제 및 리튬, 나트륨, 마그네슘 및 칼륨의 양은 수성 제제 내 물 1 킬로그램 당 mg 값을 나타내었다.
- [0104] 하기 표에 인용된 모든 박테리아 수치(cfu/ml로 나타난 값)는 플레이트 아웃(plate-out) 다음 5일 후에, 문헌 ["Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen", Schweizerisches Lebensmittelbuch, chapter 56, section 7.01, edition of 1985, revised version of 1988]에 기술된 계수 방법에 따라 측정하였다.

실시예 1: 수성 광물 제제의 제조

a) 탄산칼슘 슬러리 1

[0107] 탄산칼슘 슬러리 1는 재순환 수평 1.4 리터 아트리토(atritor) 볼밀(Dyno-Mill™)에서, 초기 esd(등가 구 직경) 45 μm의 북노르웨이산 대리석의 76.4 중량% 현탁액을, 건조 탄산칼슘의 총중량을 기준으로, 라디칼 중합된 폴리아크릴산 (MW 6000 g/몰, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 다분산도 2.6)의 0.6 중량%의 존재 하에 습식 분쇄함으로써 제조하였고, 여기서 카르복실산 기의 50 몰%는 나트륨에 의해 중화되고, 나머지 카르복실산 기의 50 몰%는 마그네슘에 의해 중화되었다. 분쇄를 수행한 후, 현탁된 이 탄산칼슘은 하기 입자 크기 분포를 가졌다:

표 1

직경(μm)	중량%
<2	91.5
<1	62.2
<0.2	17.9

- [0109] 슬러리의 브룩필드 점도는 180 mPa · s로 측정되었다.
- [0110] 슬러리 내 물의 중량을 기준으로 수용성 마그네슘 총 함량은 21 ppm이고, 수용성 나트륨 총 함량은 927 ppm이었다.

[0111] b) 탄산칼슘 슬러리 2

[0112] 탄산칼슘 슬러리 2는 재순환 수평 1.4 리터 아트리트 볼밀(Dyno-Mill™)에서, 초기 esd(등가 구 직경) 45 μm의 북노르웨이산 대리석의 76.1 중량% 현탁액을, 건조 탄산칼슘의 총중량을 기준으로, 라디칼 중합된 폴리아크릴산 (MW 6000 g/몰, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 다분산도 2.6)의 0.6 중량%의 존재 하에서 습식 분쇄함으로써 제조하였고, 여기서 카르복실산 기의 100 몰%는 리튬에 의해 중화되었다. 분쇄를 수행한 후, 현탁된 이 탄산칼슘은 하기 입자 크기 분포를 가졌다:

표 2

직경(μm)	중량%
<2	90.5
<1	60.2
<0.2	15.0

[0114] 슬러리의 브룩필드 점도는 130 mPa·s이었다. 슬러리 내 물의 중량을 기준으로 수용성 리튬 총 함량은 800 ppm이었다.

[0115] 실시예 2: 보존 활성

[0116] 본 발명의 다양한 실시양태 및 비교예의 보존 활성은 하기 시험들로 측정하였다.

[0117] 시험 a) 나트륨 및 리튬 이온

[0118] 현탁액 내 물의 중량을 기준으로, 탄산나트륨 1 M 용액의 형태로 제공된, 6 000 ppm의 나트륨 이온을 탄산칼슘 슬러리 1의 시료 50 g에 도입하였다. 이와 동시에, 탄산칼슘 슬러리 1의 대조 시료를 추가적인 나트륨 이온의 첨가 없이 제조하였다.

[0119] 하기 표에 기재된 나트륨 총량은 탄산칼슘 슬러리 1에 탄산나트륨으로서 첨가된 나트륨 이온의 양과 상기 언급된 바와 같은 폴리아크릴산을 통해 첨가된 용해성 나트륨 이온의 양을 더하여 계산하였다.

[0120] 지시된 시료에, 리튬 이온은 탄산리튬의 형태로 제공되었고, 여기서 그 탄산리튬은 분말 형태로 첨가된 후 하기 표에 지시된 양으로 현탁액과 혼합되었다.

[0121] 그 후에, 탄산칼슘 슬러리 1의 시료의 절반은 슈도모나스 속 1 mL 또는 글루타르알데히드-이소티아졸린 혼합물에 내성이 있는 슈도모나스 속 1 mL로 접종하였다(상기 혼합물은 21 중량% 글루타르알데히드, 0.25 중량% 메틸 이소티아졸린 및 0.75 중량% 클로로메틸이소티아졸린의 수성 용액의 형태이었다). 각 시료를 30°C에서 72시간 동안 항온처리하였다. 그 후에, 인산염 완충 식염수(PBS) 중의 1:10 희석액을 PCA(plate count agar)에 도말하였다. 이 평판을 30°C에서 항온처리하고 5일 후에 분석하였다.

표 3

슬러리	Na (물 기준 ppm)	슈도모나스 속		내성 슈도모나스 속	
		리튬 미사용	리튬 1350 ppm	리튬 미사용	리튬 750 ppm
탄산칼슘 슬러리 1	927 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
탄산칼슘 슬러리 1	6927 ppm	>10 ⁴	<10 ²	>10 ⁴	<10 ²

[0123] 상기 표의 결과는 나트륨이 현탁액의 박테리아 수가 10⁴ cfu/ml 미만으로 떨어지는 적절한 양의 리튬과의 배합으로 실시될 때에만 확인되었다.

[0124] 시험 b) 칼륨 및 리튬 이온

[0125] 현탁액 내 물의 중량을 기준으로, 탄산칼륨 1 M 용액의 형태로 제공된, 6 000 ppm의 칼륨 이온을 탄산칼슘 슬러리 1의 시료 50 g에 도입하였다. 이와 동시에, 탄산칼슘 슬러리 1의 대조 시료를 나트륨 부재 하에 제조하였다.

[0126] 지시된 시료에, 리튬 이온은 탄산리튬의 형태로 제공되었고, 이 탄산리튬은 분말 형태로 첨가된 후 하기 표에

지시된 양으로 현탁액과 혼합되었다.

[0127] 그 후에, 탄산칼슘 슬러리 1의 시료의 절반은 슈도모나스 속 1 mL 또는 글루타르알데히드-이소티아졸린 혼합물에 내성이 있는 슈도모나스 속 1 mL로 접종하였다(상기 혼합물은 21 중량% 글루타르알데히드, 0.25 중량% 메틸 이소티아졸린 및 0.75 중량% 클로로메틸이소티아졸린의 수성 용액의 형태이었다). 각 시료를 30°C에서 72시간 동안 항온처리하였다. 그 후에, 인산염 완충 식염수(PBS) 중의 1:10 희석액을 PCA에 도말하였다. 이 평판을 30°C에서 항온처리하고 5일 후에 분석하였다.

표 4

슬러리	K (물 기준 ppm)	슈도모나스 속		내성 슈도모나스 속	
		리튬 미사용	리튬 1700 ppm	리튬 미사용	리튬 1050 ppm
탄산칼슘 슬러리 1	0 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
탄산칼슘 슬러리 1	6000 ppm	>10 ⁴	<10 ²	>10 ⁴	<10 ²

[0129] 상기 표의 결과는 칼륨이 현탁액의 박테리아 수가 10⁴ cfu/ml 미만으로 떨어지는 적절한 양의 리튬과의 배합으로 실시될 때에만 확인되었다.

[0130] 시험 c) 나트륨 및 리튬 이온

[0131] 현탁액 내 물의 중량을 기준으로, 탄산나트륨 1 M 용액의 형태로 제공된, 2250 ppm의 나트륨 이온을 탄산칼슘 슬러리 1의 시료 50 g에 도입하였다.

[0132] 하기 표에 기재된 나트륨 총량은 탄산칼슘 슬러리 1에 탄산나트륨으로서 첨가된 나트륨 이온의 양과 상기 언급된 바와 같은 폴리악릴산을 통해 첨가된 용해성 나트륨 이온의 양을 더하여 계산하였다.

[0133] 지시된 시료에, 리튬 이온은 탄산리튬의 형태로 제공되었고, 이 탄산리튬은 분말 형태로 첨가된 후 하기 표에 지시된 양으로 현탁액과 혼합되었다.

[0134] 이어서, 모든 시료는 슈도모나스 속 1 mL로 접종하였다. 접종 이후에, 그 시료들을 30°C에서 72시간 동안 항온처리하였다. 그 후에, 인산염 완충 식염수(PBS) 중의 1:10 희석액을 PCA에 도말하였다. 이 평판을 30°C에서 항온처리하고 5일 후에 분석하였다.

표 5

슬러리	Na (물 기준 ppm)	슈도모나스 속	
		리튬 미사용	리튬 2250 ppm
탄산칼슘 슬러리 1	3177 ppm	>10 ⁴	<10 ²

[0136] 상기 표의 결과는 나트륨이 현탁액의 박테리아 수가 10⁴ cfu/ml 미만으로 떨어지는 적절한 양의 리튬과의 배합으로 실시될 때에만 확인되었다.

[0137] 시험 d) 나트륨 또는 칼륨 및 리튬 이온 - 슈도모나스 속 복수 접종

[0138] 현탁액 내 물의 중량을 기준으로, 지시된 양의 나트륨 또는 칼륨 이온을 하기 표에 기재된 대로, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 1 M 용액의 형태로 제공된, 탄산칼슘 슬러리 2의 시료 50 g에 도입하였다. 이와 동시에, 탄산칼슘 슬러리 1의 대조 시료를 임의 나트륨 또는 칼륨 이온의 부재 하에 제조하였다.

[0139] 모든 시료는 슈도모나스 속 1 mL로 3회 접종하였다. 각 접종 이후에, 그 시료들을 30°C에서 72시간 동안 항온처리하였다. 그 후에, 인산염 완충 식염수(PBS) 중의 1:10 희석액을 PCA에 도말하였다. 이 평판을 30°C에서 항온처리하고 5일 후에 분석하였다.

표 6

[0140]

	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2
Na (물 기준 ppm)	0	3000	4500	6000
Li (물 기준 ppm)	800	800	800	800
접종 1	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
접종 2	$>10^4$	10^3	$<10^2$	$<10^2$
접종 3	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$

표 7

[0141]

	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2
K (물 기준 ppm)	0	4500	6000
Li (물 기준 ppm)	800	800	800
접종 1	$>10^4$	$<10^2$	$<10^2$
접종 2	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$
접종 3	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$

[0142] 상기 표의 결과는 나트륨 또는 칼륨이 1회 이상의 접종 이후에 현탁액의 박테리아 수가 10^4 cfu/ml 미만으로 떨어지는 적절한 양의 리튬과의 배합으로 실시될 때에만 확인되었다.

[0143] 시험 e) 나트륨 또는 칼륨 및 리튬 이온 - 살생물제-내성 슈도모나스 속의 복수 접종

[0144] 현탁액 내 물의 중량을 기준으로, 지시된 양의 나트륨 또는 칼륨 이온을 하기 표에 기재된 대로, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 1 M 용액의 형태로 제공된, 탄산칼슘 슬러리 2의 시료 50 g에 도입하였다. 이와 동시에, 탄산칼슘 슬러리 1의 대조 시료를 나트륨 또는 칼륨 이온의 부재 하에 제조하였다.

[0145] 모든 시료는 글루타르알데히드-이소티아졸린 혼합물에 내성이 있는 슈도모나스 속 1 mL로 3회 접종하였다(상기 혼합물은 21 중량% 글루타르알데히드, 0.25 중량% 메틸이소티아졸린 및 0.75 중량% 클로로메틸이소티아졸린의 수성 용액의 형태이었다). 각 접종 이후에, 그 시료들을 30°C에서 72시간 동안 항온처리하였다. 그 후에, 인산염 완충 식염수(PBS) 중의 1:10 희석액을 PCA에 도말하였다. 이 평판을 30°C에서 항온처리하고 5일 후에 분석하였다.

표 8

[0146]

	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2
Na (물 기준 ppm)	0	3000	4500	6000
Li (물 기준 ppm)	800	800	800	800
접종 1	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$	$<10^2$
접종 2	$>10^4$	$>10^4$	$<10^3$	$<10^2$
접종 3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$<10^2$

표 9

[0147]

	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2	탄산칼슘 슬러리 2
Na (물 기준 ppm)	0	3000	4500	6000
Li (물 기준 ppm)	800	800	800	800
접종 1	$>10^4$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^2$
접종 2	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$

접종 3	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
------	------------------	------------------	------------------	------------------

[0148]

상기 표의 결과는 나트륨 또는 칼륨이 1회 이상의 접종 이후에 현탁액의 박테리아 수가 10⁴ cfu/ml 미만으로 떨어지는 적절한 양의 리튬과의 배합으로 실시될 때에만 확인되었다.