

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0051166 (43) 공개일자 2009년05월21일
(51) Int. Cl. <i>A01N 43/80</i> (2006.01) <i>A01N 25/22</i> (2006.01) <i>A01N 59/00</i> (2006.01) <i>A01P 3/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-7002390 (22) 출원일자 2009년02월05일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2009년02월05일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/065274 국제출원일자 2007년08월03일 (87) 국제공개번호 WO 2008/018386 국제공개일자 2008년02월14일 (30) 우선권주장 JP-P-2006-215250 2006년08월08일 일본(JP)		(71) 출원인 아치 케미카루즈 자판 가부시키가이샤 일본 도쿄도 미나토구 하마마츠쵸 1쵸메 27방 16 고 (72) 발명자 사카타 가즈히코 일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 2-1-6 츠쿠바겐큐 시엔센타 디20 나이 (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 공업용 방부제 조성물

(57) 요약

2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하고, 그 조성물의 pH 가 7 내지 11 의 범위에 있고, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 공업용 방부제 조성물은, 장기간 안정성이 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1

2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하고, 그 조성물의 pH 가 7 내지 11 의 범위에 있고, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 공업용 방부제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물의 배합량이 0.001 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 공업용 방부제 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

공업용 방부제 조성물에 있어서의 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 대 1,2-벤조이소티아졸린-3-온의 배합 비율이 중량 기준으로 1 : 20 내지 20 : 1 이고, 양 화합물이 차지하는 비율이 조성물의 5 중량% 이상 25 중량% 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 공업용 방부제 조성물.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 일반 공업 수계품, 예를 들어 에멀션, 라텍스, 수성 도료, 수성 잉크, 종이용 코팅제, 전분풀, 안료, 슬러리, 콘크리트 혼화제 등이 미생물 오염에 의해 변질, 부패되는 것을 방지하기 위해 사용되는 것으로서, 특히 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하는 조성물의 장기간 안정성이 우수한 공업용 방부제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온 함유 조성물은 에멀션, 라텍스, 수성 도료, 수성 잉크, 종이용 코팅제, 전분풀, 안료 슬러리, 콘크리트 혼화제 등의 수계 공업품에 첨가되어, 세균, 진균 등의 미생물에서 기인되는 제품의 변질, 부패를 방지하는 공업용 방부제이다.
- <3> 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온은 수용성이므로, 물, 알코올류나 글리콜류 또는 이들의 혼합 용매와의 수용성 용매에 용해시켜 사용되고 있고, 그 조성물의 pH 는 중성 영역이다.
- <4> 1,2-벤조이소티아졸린-3-온은 물에 난용성이기 때문에, 알칼리 금속염, 아민염의 수용성염을 물, 글리콜류, 아민류 또는 이들의 혼합 용매 등의 수용성 용매에 용해시켜 사용되고 있고, 그 조성물의 pH 는 알칼리 영역이다.
- <5> 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온이나 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하는 조성물에 관해서는 특허 문헌 1 에 기재되어 있다. 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온이나 1,2-벤조이소티아졸린-3-온은 각각 단독으로는 산성 내지 알칼리 영역으로 폭넓은 pH 영역에서 안정적이지만, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하는 조성물은 pH 7 이상의 알칼리성 영역에서는 안정성이 불충분하기 때문에, 수용성 용매에 용해시킨 고농도의 1,2-벤조이소티아졸린-3-온의 공업용 방부제 조성물을 얻는 것은 곤란하였다.
- <6> 이소티아졸론계 조성물의 안정화 방법으로는 다양한 방법이 제안되어 있다.
- <7> 예를 들어 특허 문헌 2 에서는 이소티아졸론계 조성물에 금속 브롬산염을 함유하는 조성물이, 특허 문헌 3 에는 3-이소티아졸론계 화합물에 요오드산, 과요오드산, 혹은 이들의 금속염을 함유하는 조성물 등이 개시되어 있는데, 개시되어 있는 이소티아졸론계 조성물은 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온이다.
- <8> 또한, 특허 문헌 4 에서는 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유한 조성물의 안정화법에 대해 개시되어 있는데, 이 조성물의 pH 는 산성 영역으로 한정되어 있고, 조성물의 pH 가 중성 내지 알칼리성을 나타내는 범위에 대해서는

전혀 언급되어 있지 않다.

- <9> 또한, 특허 문헌 5 에서는 브롬산나트륨, 브롬산칼륨 등이 1,2-벤조이소티아졸린-3-온과 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 함유 조성물의 안정화제로서 개시되어 있는데, 50℃ 에서의 안정성을 얻기 위해서는 브롬산나트륨, 브롬산칼륨의 배합량이 0.1% 이상 필요하게 되고, 그 결과, 저온에서의 안정성이 불충분해진다. 또한 이들 화합물은 소방법에 의한 위험물로 지정되어 있으므로 사용량을 감소시킬 필요가 있었다.
- <10> 특허 문헌 1 : 일본 공표특허공보 2001-515016호
- <11> 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 평05-221813호
- <12> 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 평05-170608호
- <13> 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 평09-263504호
- <14> 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2005-232070호

발명의 상세한 설명

- <15> 발명의 개시
- <16> 과제를 해결하기 위한 수단
- <17> 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하는 조성물의 pH 가 7 내지 11 의 범위에서도 그 조성물이 장기간에 걸쳐 안정성을 유지할 수 있는 것을 알아내었다.
- <18> 즉, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온 함유 조성물의 pH 가 7 내지 11 의 범위에서, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유함으로써 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온 함유 조성물이 장기간에 걸쳐 안정성을 유지할 수 있다.
- <19> 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.
- <20> 본 발명의 공업용 방부제 조성물은 pH 가 7 내지 11 의 범위에 있고, 유효 성분으로서 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하고, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유시킨 것이다.
- <21> 본 발명의 공업용 방부제 조성물의 유효 성분인 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온은, 예를 들어 ZONEN MT (「케미크레아사」 제조) 나 코딕 50C (「로만드하스사」 제조) 로서 시판되고 있는 것을 입수하여 사용할 수 있다. 1,2-벤조이소티아졸린-3-온은, 예를 들어 PROXEL PRESS PASTE (「아치 케미컬즈사」 제조) 로서 시판되고 있는 것을 입수하여 사용할 수 있다.
- <22> 본 발명의 과산화수소 및 그 금속염으로는 구체적으로는 과산화수소, 과산화리튬 (Li_2O_2), 과산화나트륨 (Na_2O_2), 과산화칼륨 (K_2O_2), 과산화마그네슘 (MgO_2), 과산화칼슘 (CaO_2), 과산화바륨 등을 들 수 있는데, 과산화수소 (H_2O_2) 가 보관성, 안전성면에서 특히 바람직하다.
- <23> 또한, 퍼옥소산 및 그 금속염으로는 과황산, 과황산염, 과탄산, 과탄산염, 과인산, 과인산염, 차과염소산, 차과염소산염, 과아세트산, 과아세트산염, 과벤조산, 과벤조산염을 들 수 있는데, 과탄산, 과탄산나트륨이 보다 바람직하다.
- <24> 공업용 방부제 조성물의 pH 를 7 내지 11 로 조정하기 위해, 및 조성물 중의 1,2-벤조이소티아졸린-3-온의 배합비율을 높이기 위해, 조성물 중에 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 수산화알칼리 금속, 수산화마그네슘이나 수산화칼슘 등의 수산화알칼리 토금속을 배합하는 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 이들 유효 성분의 용해성을 향상시키기 위한 유기 용제, 예를 들어 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 셀룰솔브류, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 카르비톨류, 글리세린, 디글리세린 등의 글리세린류 및 그 유도체를 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로도 사용할 수 있고, 2 종류 이상 병용할 수도 있다.

- <26> 또한, 이 밖에 계면 활성제, 예를 들어 폴리옥시알킬렌에테르, 폴리옥시알킬렌알릴에테르, 폴리옥시알킬렌아미노에테르, 글리세린지방산에스테르, 소르비탄지방산에스테르 등의 노니온계 계면 활성제나 지방산나트륨, 황산알킬염, 황산알킬폴리옥시에틸렌염, 알킬벤젠술포산염, α -올레핀술포산염, 알킬인산염 등의 아니온계 계면 활성제, 알킬디메틸아민옥사이드, 알킬카르복시베타인, 알킬술포베타인, 아미드아미노산염 등의 양성 계면 활성제나 숙신산이나 시트르산, 타르타르산 등의 유기산이나 그 염, 공지된 킬레이트제, 소포제, 녹 방지제 등의 첨가제를 사용할 수 있다.
- <27> 본 발명의 공업용 방부제 조성물의 배합 조성으로는, 공업용 방부제 조성물을 100 중량% 로 하였을 때 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온은 0.1 중량% 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%, 1,2-벤조이소티아졸린-3-온은 0.1 중량% 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량% 이고, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 대 1,2-벤조이소티아졸린-3-온의 배합 비율은 중량 기준으로 1 : 20 내지 20 : 1 인 것이 바람직하고, 양 화합물의 조성물에 차지하는 비율은 5 중량% 이상 25 중량% 이하가 바람직하다.
- <28> 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물은, 공업용 방부제 조성물을 100 중량% 로 하였을 때 0.001 중량% 이상이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.005 중량% 내지 0.2 중량% 이다.
- <29> 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온의 유효 성분의 용해성을 향상시키기 위한 유기 용제는 0.1 중량% 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 5 중량% 내지 70 중량% 이다.
- <30> 본 발명의 공업용 방부제 조성물을 제조하는 방법으로는, 물에 알칼리 금속 또는/및 수산화알칼리 토금속과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 용해시키고, 필요에 따라 유기 용제를 첨가한 후, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온을 첨가한다. 추가로 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 첨가하여 교반 혼합한다. 계면 활성제, 소포제 등은 적절히 필요에 따라 첨가된다.
- <31> 본 발명의 공업용 방부제 조성물은 일반 공업 수계품, 예를 들어 에멀션, 라텍스, 수성 도료, 수성 잉크, 종이용 코팅제, 전분풀, 안료 슬러리, 콘크리트 혼화제 등에 사용되는데 그 첨가량은, 대상이 되는 일반 공업 수계품에 대해 유효 성분 농도가 10-5000ppm 으로 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50-1000ppm 정도로 첨가한다.
- <32> 첨가하는 방법으로는, 예를 들어 적하법, 도포법, 분무법, 침지법 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- <33> 발명의 효과
- <34> 본 발명의 공업용 방부제 조성물은 pH 가 7 내지 11 의 범위에 있고, 유효 성분으로서 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온과 1,2-벤조이소티아졸린-3-온을 함유하고, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유함으로써, 실사용에 있어서도 장기간 안정적인 방부 효과가 얻어진다.
- 실시예**
- <35> 이하, 제제예, 실시예, 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 예에 의해 제한되는 것은 아니다. 제제예, 실시예, 비교예 중의 「%」는 「중량%」를 나타낸다.
- <36> 실시예 1-4, 비교예 1-3 의 조제
- <37> (실시예 1)
- <38> 수산화나트륨 4.2% 를 이온 교환수 20.5% 에 용해시킨 후, 1,2-벤조이소티아졸린-3-온 (이하, BIT 로 약칭한다) 16%, 디프로필렌글리콜 55% 를 첨가하고, 교반하여 BIT 를 용해시켰다.
- <39> BIT 용해 후, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 (이하, MIT 로 약칭한다) 을 4% 첨가하여 교반한 후, 과산화수소수 (시약 특급, 순도 31%) 를 0.3% 첨가한 것을 실시예 1 로 하였다. 이 때의 pH 는 9.6 이었다.
- <40> (실시예 2)
- <41> 실시예 1 에 있어서의 수산화나트륨 4.2%, 디프로필렌글리콜 55%, 과산화수소 0.3% 대신에, 각각 수산화나트륨 3.2%, 디에틸렌글리콜 56.2%, 과산화수소수 (시약 특급, 순도 31%) 0.1% 를 사용하여 동일하게 조제한다

것을 실시예 2 로 하였다. 이 때의 pH 는 8.2 이었다.

<42> (실시예 3)

<43> 실시예 1 에 있어서의 수산화나트륨 4.2%, 디프로필렌글리콜 55%, 과산화수소수 0.3% 대신에, 각각 수산화나트륨 3.2%, 디에틸렌글리콜 56.2%, 과탄산나트륨 0.1% 를 사용하여 동일하게 조제한 것을 실시예 3 으로 하였다. 이 때의 pH 는 8.2 이었다.

<44> (실시예 4)

<45> 실시예 1 에 있어서의 과산화수소수 0.3% 대신에 과산화수소수 0.16%, 과탄산나트륨 0.05%, 디프로필렌글리콜 55% 대신에 디에틸렌글리콜 55.1% 를 사용하여 동일하게 조제한 것을 실시예 4 로 하였다. 이 때의 pH 는 9.6 이었다.

<46> (비교예 1)

<47> 수산화나트륨 4.2% 를 이온 교환수 20.5% 에 용해시킨 후, BIT 를 16%, 디프로필렌글리콜 55% 를 첨가하고, 교반하여 BIT 를 용해시켰다. BIT 용해 후, MIT 를 4% 첨가하여 교반하였다. 이 때의 pH 는 9.5 이었다.

<48> (비교예 2)

<49> 수산화나트륨 3.2% 를 이온 교환수 20.5% 에 용해시킨 후, BIT 를 16%, 디프로필렌글리콜 56.3% 를 첨가하고, 교반하여 BIT 를 용해시켰다. BIT 용해 후, MIT 를 4% 첨가하여 교반하였다. 이 때의 pH 는 8.4 이었다.

<50> (비교예 3)

<51> 수산화나트륨 2.6% 를 이온 교환수 22.4% 에 용해시킨 후, BIT 를 10%, 디프로필렌글리콜 55% 를 첨가하고, 교반하여 BIT 를 용해시켰다. BIT 용해 후, MIT 를 10% 첨가하여 교반하였다. 이 때의 pH 는 8.5 이었다.

<52> (시간 경과적 안정성 평가)

<53> 유리병에 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 3 의 공업용 방부제 조성물을 50gr 채취하고, 마개를 막아 50℃ 의 오븐에 보존하였다. 시간 경과적으로 BIT 와 MIT 의 잔존 농도를 고속 액체 크로마토그래피에 의해 측정하고, 또한 공업용 방부제 조성물의 색상 변화를 육안으로 판정하였다.

<54> 또한, 잔존율은 다음 식에 의해 산출하였다.

<55> 잔존율 (%) = $(Y/X) \times 100$

<56> (식 중의 X 는 BIT, MIT 의 초기 농도, Y 는 50℃ 1 주일 후, 2 주일 후, 4 주일 후의 BIT, MIT 농도를 나타낸다)

<57> 이 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	잔존율 (%)						2주일 후의 색상
	BIT			MIT			
	1 주일	2 주일	4 주일	1 주일	2 주일	4 주일	
실시에 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	무색 투명
실시에 2	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	무색 투명
실시에 3	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	무색 투명
실시에 4	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	무색 투명
비교예 1	99. 5	99. 0	83. 0	86. 0	10. 0	0	적갈색
비교예 2	98. 5	97. 0	83. 0	85. 0	9. 0	0	적갈색
비교예 3	98. 0	90. 0	70. 0	60. 0	5. 0	0	적갈색 (침전물 있음)

<58>

산업상 이용 가능성

<59>

본 발명의 공업용 방부제 조성물은 pH 가 7 내지 11 의 범위에 있고, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 1,2-벤조이소티아졸린-3-온과, 과산화수소, 과산화수소의 금속염, 퍼옥소산 및 퍼옥소산의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유하기 때문에, 유효 성분의 장기간 안정성이 우수하고, 장기간에 걸쳐 제제로서의 방부 효과를 유지할 수 있다.