

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|---|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl. A01N 31/04 (2006.01) | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2006년06월15일 10-0589930 2006년06월08일 |
|---|-------------------------------------|--|

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2002-7016913 | (65) 공개번호 | 10-2003-0016287 |
| (22) 출원일자 | 2002년12월12일 | (43) 공개일자 | 2003년02월26일 |
| 번역문 제출일자 | 2002년12월12일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US2001/040929 | (87) 국제공개번호 | WO 2001/95718 |
| 국제출원일자 | 2001년06월11일 | 국제공개일자 | 2001년12월20일 |

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

| | | | |
|------------|------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | 09/591,721 | 2000년06월12일 | 미국(US) |
| | 09/878,029 | 2001년06월08일 | 미국(US) |

(73) 특허권자 짐리즈 게엠베하 운트 캄파니 카게
독일 홀츠민덴 데-37603, 물렌펠트스트라세 1

(72) 발명자 마티아스, 조나단 알.
미국 뉴욕주 11423 홀리스 89 애비뉴 196-10

(74) 대리인 김성기
김진환

심사관 : 이진용

(54) 비독성 코팅 조성물, 이의 사용 방법 및 바이오파울링유기체의 부착이 방지된 제품

요약

활성제가 (도 1)(-)트랜스-p-멘탄-3,8-디올, (-)-멘톨, (-)-멘틸 클로라이드, 멘톡시프로판디올, (-)-이소플레골 또는 (-)-멘톤인 것이 바람직한 항파울링 코팅 조성물 및 방법이 개시된다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 코팅된 표면에 대하여 다양한 바이오파울링(biofouling) 유기체의 부착을 방지하는 비독성 코팅 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 페인트, 바니쉬 및 실란트제로서 사용하기에 유리하다.

배경기술

살생제(biocide)는 다양한 용도를 가진 광범위한 코팅 물질에서 일반적으로 사용되고 있다. 선박용(또는 해상; marine) 페인트에서, 예를 들어 살생제는 광범위한 바이오파울링 유기체, 예를 들어 조류, 따개비, 썩조개 및 기타 수상의 성가신 종의 부착에 대하여 수중 구조물을 보호한다. 호수와 강에서, 살생제는 담수(민물) 유기체, 예를 들어 제브라 홍합(zebra mussel)으로부터 수중 구조물을 보호하는 데 사용되고 있다. 미생물, 이들의 점성의 생물-유기적 산물 및 흡수된 유기 물질은 침수된 구조물의 표면에 형성되는 끈기있는 점액을 구성한다는 것이 밝혀졌다. 이 파울링 순서에 있어서 최초의 유기체는 박테리아이고, 그 다음 규조류, 하이드리드(hydril), 조류, 이끼벌레류, 원생동물, 마지막으로 매크로파울란트(macroulant)로의 생물적 진행을 거친다. 매크로파울란트는 매끈한 표면보다 거친 표면 상에 취락(settling)하는 경향이 있다.

배 저부의 파울링은 오래된 문제점이며, 이것은 속도를 감소시키고 연료 소비를 증가시킨다. 파울링의 문제점은 배에만 국한되는 것은 아니며, 기타 수중 구조물까지 확장된다. 부표는 과중량의 파울링 유기체로 인해 이동할 수 있다. 정박물의 나무 말뚝(파일링, piling)은 구조적으로 약화되며, 썩조개 및 진균의 침투로 인해 최종적으로 파괴된다. 도시의 수 공급 시스템에 있어서 유입 스크린의 파울링은 유속을 느리게 하고, 부식을 촉진할 수 있다. 콘크리트 또는 철-시멘트 구조물, 예를 들어 댐은 바이오파울링 유기체에 의해 악영향을 받는다.

당업자는 선박용 코팅이 실용적이고 효과적인 보호를 제공하기 위해 수저항성이어야 함을 알고 있다. 본 발명의 조성물을 설명하는 데 사용된 "수저항성"이란 표현은 가수분해에 효과적으로 견딜 수 있고 본질적으로 수불침투성인, 내구성을 가진 보호막을 제공하는 그것의 능력을 의미한다. 수저항성은 본질적으로 선박용 코팅에서 중요한데, 그 이유는 예를 들어 선박용 설비에서 대부분의 품목을 다시 코팅하는 데 엄청난 비용이 들기 때문인데, 이 때 건조 도크를 실시해야 하거나, 또는 재코팅을 위해 수분을 제거해야 한다. 예를 들어, 코팅된 표면으로부터 파울링 유기체를 제거하는 시간과 비용을 최소화하는 것이 바람직하다. 따라서, 선박용 코팅에 의한 보호는, 이것이 부식, 파울링, 연마 등에 대하여 저항성을 가지든 가지지 않든, 최소 몇달간, 이상적으로는 최소 수년간 효과적이어야 한다. 수저항성이 아닌 코팅 조성물은 선박용 코팅의 성능 기준을 만족시키지 못하고 수중에서의 수명이 단기간이다.

대부분의 상업용 항-파울링 코팅은 시간의 흐름에 따라 코팅 물질로부터 리칭하는 강력한 살생제인 유기금속 화합물을 포함한다. 예를 들어, 트리부틸 주석(TBT)은 패류에 대해 맹독성인 것으로 알려져 있다. 문헌[Anderson and Dally, Oceans '86, IEEE Publication #86 CH2363-0 (1986)] 참조. 척추 동물 및 비척추 동물에서의 급성 독성은 리터당 1 µg (마이크로그램)의 낮은 농도에서 일어난다. 문헌[Laughlin et al., Mar. Ecol. Prog. Ser., 48: 29-36 (1988)] 참조. 항파울링제로서 기타 상업적으로 사용되는 산화구리 및 산화아연 또한 중금속, 즉 구리 및 아연을 해양 환경으로 방출함으로써 작용한다.

라텍스 건축 페인트 및 나무 염색에서, 살생제는 악취를 유발하고 점도와 색상을 변화시킬 수 있는 미생물학적 오염에 대하여 인-캔(in-can) 보호를 제공하고, 건조된 필름과 하부의 기판을 유해한 미생물로부터 보호한다. 이러한 코팅 물질 역시 코팅된 표면에 대한 효과적인 보호를 제공하기 위하여 수저항성이어야 한다.

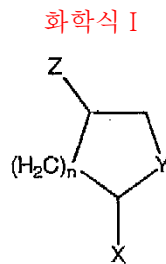
살생제는 탄성중합체 코팅, 접착제, 코크(caulk), 유약 화합물, 접합부 시멘트 등에서 통상적으로 사용되는데, 이들은 또한 수저항성이다.

전술한 제품에서 현재 사용되는 특정한 살생제가 생태학적으로 유해한 것으로 밝혀졌으므로, 다수의 국제 기관(그 임무는 환경적 질의 모니터링을 포함한다)은 이들의 제조 및 사용의 감소 그리고 궁극적으로는 폐지를 주장하고 있다. 국제 해양 기구(IMO)는 TBT 및 다양한 해양 유기체에 독성을 미치는 기타 유기주석 화합물을 함유하는 모든 항파울링제 코팅은 2003년까지 전세계적으로 금지되어야 한다는 등의 제안을 하였다. 결과적으로, 이러한 제품의 제조는 현존하는 제제를 대안적인 작용제(바이오파울링 유기체의 성장과 부착을 방지하는 데 효과적이며, 환경적으로도 양성인 것)를 포함하도록 변화시키려는 기대에 직면해 있다. 생태학적으로 유해한 살생제에 대한 허용가능한 치환물을 개발함에 있어서 고려해야만 하는 다른 기준으로, 코팅 조성물에서 타성분과의 화학적 상용성, 코팅이 적용될 건조된 필름 및 기판과의 물리적 상용성, 대체 작용제 또는 이를 함유하는 코팅 물질의 취급 또는 사용 안전성 및 이의 생산 가격이 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

일측면에 따라, 본 발명은 (i) 하기 화학식 (I)의 화합물; 및 (ii) 필름 형성제를 포함하는 비독성 코팅 조성물을 제공한다.



여기서, n은 정수 1, 2 또는 3이고;

X는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알케닐을 나타내고;

Y는 C=O 또는 CR¹R²를 나타내며, R¹ 및 R² 각각은 수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알킬, 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알케닐, OR^a, OC(O)R^a, C(O)OR^a, NR^aR^b, C(O)R^a, C(O)NR^aR^b, NR^aC(O)NR^bR^c, C(S)NR^aR^b, S(O)R^a, S(O)₂R^a, S(O)₂NR^aR^b, S(O)NR^a 및 P(O)R^a으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

R^a, R^b 및 R^c는 각각 수소 및 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알킬로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Z는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 알킬이다. 화학식 (I)의 화합물에는 이의 모든 이성체 형태가 포함된다.

화학식 (I)의 화합물은, 조성물이 코팅으로서 적용되는 표면상에 바이오파울링 유기체의 부착을 저해하는 데 유효한 양으로 조성물 중에 존재한다.

본 발명에 따르면, 전술한 조성물을 포함하는 페인트, 바람직하게는 선박용 페인트가 제공된다.

본 발명에 따라서, 상기 화학식 (I)의 화합물을 비롯한 코팅 물질을 사용하는 특정한 방법이 제공된다. 이러한 한가지 방법은 전술한 화합물 하나 이상을 포함하는 코팅을 수성 환경에 노출된 표면에 적용함으로써, 이러한 표면을 수성 환경에 존

재하는 과울링 유기체로부터 보호하는 것을 포함한다. 또다른 방법은 코팅된 표면에 적용되는 코팅 조성물 중에 전술한 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것에 의해, 상기 표면을 원하지 않는 진균 유기체, 예를 들어 몰드(mold), 백분병균(mildew) 등의 부착과 성장으로부터 보호하는 것이다.

본 발명의 또다른 측면으로서, 표면의 적어도 일부분에 본원에 기재된 조성물의 코팅을 가진 제품이 제공된다. 이 코팅은 바이오과울링 유기체의 유해한 영향에 대한 노출로부터 보호한다.

전술한 코팅 조성물은, 알려진 어떠한 생태학적인 유해한 영향을 주지 않으면서 바이오과울링 유기체의 성장과 부착에 대해 효과적인 보호를 제공한다는 점에서, 환경적으로 허용가능한 코팅 제품에 대한 상술한 기준 전부를 만족시킨다. 더욱이, 통상의 선박용 그리고 기타 페인트제와 화학적 그리고 물리적으로 상용적으로 나타난 화학식 (I)의 화합물은 취급 안전성을 가지고 비교적 저가에 얻을 수 있다.

본 발명의 실시예에 있어서 바람직한 화합물은 (-)-멘톨, (-)-트랜스-, p-멘탄-3,8-디올, (-)-멘틸 클로라이드, 3-[[5-메틸-2-(1-메틸에틸)시클로헥실]옥시]-1,2-프로판디올(멘톡시프로판디올로서 알려져 있음), 5-메틸-2-(1-메틸에틸)시클로헥산올((-)-이소플레골) 및 (-)-멘톤이 있는데, 이들은 이하에서 상세하게 설명하는 바와 같이 특히 효과적인 항과울링제인 것으로 나타났다.

멘톨의 공지된 용도는 리큐어, 제과, 향료, 담배, 진해정 및 비강 흡입제를 포함한다. 또한, 이것은 국소 항프루이트제 (antipruritic)으로서, 수의학에서 완화한 국소 마취제 및 방부제로서, 그리고 장내 구풍제 및 위장 진정제로서 사용되었다. 멘탄-3,8-디올 및 이의 유도체는 모기, 진드기를 비롯한 유해한 곤충에 대한 효과적인 방충제인 것으로 보고되었다. 그러나, 공지된 한도 내에서, 멘톨과 p-멘탄-3,8-디올, 또는 이의 임의의 광학 이성질체 중 어느 것도, 이것으로 코팅된 표면을 바이오과울링 유기체의 유해 효과로부터 보호하기 위한 코팅 조성물로서 이전에 제안된 적이 없었다

도면의 간단한 설명

도 1은 따개비 취락 저해 분석에 의해 측정된 바와 같이, 따개비(*Balanus amphitrite* Darwin)의 사이프리트(cyprid) 유생의 취락에 대한 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올의 효과를 보여주는 그래프이다.

도 2는 따개비 취락 저해 분석에 의해 측정된 바와 같이, 따개비(*B. amphitrite* Darwin)의 사이프리트 유생의 취락에 대한 (-)-멘톨의 효과를 보여주는 그래프이다.

도 3은 아가 확산 기법에 의해 측정된 바와 같이, 따개비(*B. amphitrite* Darwin)과 결합된 박테리아에 대한 (-)-멘톨의 효과를 보여주는 그래프이다.

도 4는 아가 확산 기법에 의해 측정된 바와 같이, 페르나 에스피(*Perna sp.*)와 결합된 박테리아에 대한 (-)-멘톨의 효과를 보여주는 그래프이다.

도 5는 시험관내 세포 성장 저해 분석에 의해 측정된 바와 같이, 두날리엘라 테르티올렉타(*Dunaliella tertiolecta*)의 성장에 대한 상이한 농도의 (-)-멘톨의 효과를 보여주는 그래프이다.

도 6은 시험관내 세포 성장 저해 분석에 의해 측정된 바와 같이, 니츠치아 에스피(*Nitzschia sp.*)의 성장에 대한 상이한 농도의 (-)-멘톨의 효과를 도시하는 그래프이다.

도 5 및 도 6에서 (-)-멘톨의 상이한 농도(mg/ml)는 다음과 같이 표시된다:

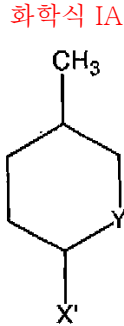
---+--- (0.00001); --*-- (0.0001); --□-- (0.001); --X-- (0.01); --◇-- (0.1); --△-- (1.0); --·-- (대조군).

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 표면, 특히 수중 구조물의 표면(여기에 하나 이상의 상기 화합물을 포함하는 코팅 조성물이 적용됨) 상에서 바이오과울링 유기체의 부착을 저해하는 데 유용하다는 사실이 발견되었다.

본 명세서에 사용된 "바이오파울링 유기체"란 용어는 박테리아, 균류, 하이드리드, 조류, 이끼벌레류, 원생동물 및 매크로-파울란트를 포함하지만 이것만으로 제한되지 않는 해수 및 담수 환경 모두에서 파울링 순서에 참여하는 임의의 그리고 모든 유기체를 의미한다.

본 발명의 실시예에 있어서 사용하기에 특히 바람직한 것은 하기 화학식 (IA)의 화합물 및 이의 모든 이성체 형태이다.



여기서, X'는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 저급 알킬, 또는 직쇄 또는 분지쇄의 치환 또는 미치환 저급 알케닐을 나타내고, Y는 C=O, HC-OR', 또는 HC-Cl을 나타내고, R'는 수소 또는 아실로 이루어진 군 중에서 선택되는 라디칼이다.

하기 정의는 상기 화학식 (I) 및 (IA)에 적용된다:

"알킬"이란 용어는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 미치환 탄화수소기(탄소수 1 내지 12)를 의미한다. "저급 알킬"이란 표현은 탄소수 1 내지 6의 미치환 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 의미한다.

"치환된 알킬"이란 용어는 예를 들어 1 내지 25개의 치환체, 가장 바람직하게는 1 내지 4개의 치환체로 치환된 알킬기를 의미한다. 치환체는 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴 및 치환된 아릴을 포함할 수 있지만, 이것만으로 제한되는 것은 아니다. 전술한 알킬 치환체 가운데, 히드록시 치환체가 특히 바람직하다.

"알케닐"이란 용어는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭, 미치환, 불포화 탄화수소(탄소수 1 내지 12)를 의미한다. "저급 알케닐"이란 표현은 탄소수 1 내지 6개의 미치환 알케닐기를 의미한다.

알케닐 기의 예로는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 포함한다.

"치환된 알케닐"이란 용어는 예를 들어 1 내지 24개의 치환체, 가장 바람직하게는 1 내지 4개의 치환체에 의해 치환된 알케닐기를 의미한다. 치환체는 알킬기에 대하여 전술한 바와 같다.

"아릴"이란 용어는 고리 부위에 6 내지 12개의 탄소 원자를 가진 모노시클릭 또는 바이시클릭 방향족 탄화수소기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 바이페닐 및 디페닐기(각각은 치환될 수 있음)를 의미한다.

"치환된 아릴"이란 용어는 예를 들어 1 내지 7개의 치환체, 바람직하게는 예를 들어 상기 알킬 및 알케닐기에 대하여 개시된 바와 같은 1 내지 4개의 치환체에 의해 치환된 아릴기를 의미한다.

본 명세서에 사용된 "아실"이란 용어는 라디칼 C(O)R, 여기서 R기는 알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 또는 시클로알킬기일 수 있다. R기는 직쇄 또는 분지쇄의 치환되거나 미치환된 것일 수 있다. R기가 치환되는 경우에, 이것은 할로겐, 히드록시, 알킬, 알케닐, 알콕시, 아릴 또는 아르알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환될 것이다.

"할로겐"이란 용어는 F, Cl, Br 또는 I를 의미한다.

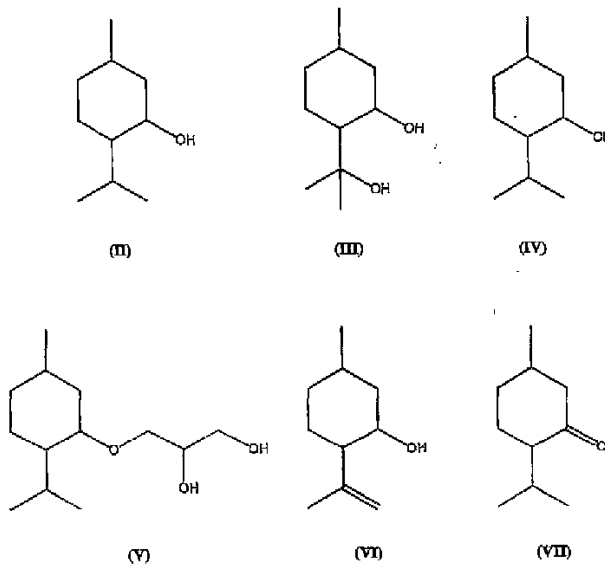
부분이 하나 이상의 치환체로 치환된 경우, 다수의 치환체 각각은 전술한 치환체 가운데에서 독립적으로 선택된다.

본 명세서에 기재된 다수의 화합물은 천연 산물로부터 유도되거나 추출될 수 있고, 동물 또는 식물의 생장에 상당한 정도의 유해한 영향을 주지 않는다. 화합물은 상업적인 공급원으로부터 얻을 수 있거나, 공지된 합성 경로를 사용하여 손쉽게 이용가능한 출발 물질로부터 합성될 수 있다. 예를 들어 문헌[K. Nicolaou and E. Sorensen, Classics in Total Synthesis, Chapter 22, VCH Publications, Inc., New York, NY (1996); Agric. Biol. Chem., 46(1); 319 (1982); and J.A.C.S., 75:2367 (1953)] 참조. 이들 문헌의 내용은 전체로서 본 명세서에 포함된다.

구조 이성질체 및 입체 이성질체를 비롯한, 상기 화학식 (I)의 화합물의 모든 이성체 형태는 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있다. 실험식 C₁₀H₂₀O를 가진 화합물의 경우, 예를 들어 이성체는 (+)-네오멘톨, (+)-이소멘톨 또는 (+)-네오이소멘톨일 수 있다. 시스 및 트랜스 형태의 p-멘탄-3,8-디올은 또한 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있다.

전술한 화합물(예를 들어, Y는 아실기를 포함함)의 에스테르는 본 발명에서 사용하기에 적합하며, 저급 알킬 에스테르가 바람직하다. 이러한 에스테르의 대표적인 예로는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 C₁-C₆ 알칸산으로 이루어진다. 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있는 기타 에스테르는 아릴 에스테르, 즉 카르보시클릭 방향족 산(예를 들어, 벤조산, 프탈산, 나프토산 등) 및 클로로포름산 에스테르로 이루어진 것을 포함한다.

본 발명에서 사용하기에 바람직한 화합물은 (-)-멘톨(화학식 II), (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올(화학식 III), (-)-메틸 클로라이드(화학식 IV), 3-[[5-메틸-2-(1-메틸에틸)시클로헥실]옥시]-1,2-프로판디올(메톡시프로판디올로서 알려져 있음)(화학식 V), 5-메틸-2-(1-메틸에틸)시클로헥산올((-)-이소플레골로서 알려져 있음)(화학식 VI) 및 (-)-멘톤(화학식 VII)을 포함한다.



화학식 (I)에 도시된 화합물들은 단일 향파울링제로서 통상의 페인트 조성물 중에 포함될 수 있거나, 또는 다른 향파울링제, 살생제, 향생제 및 천연 생성물 또는 추출물과 함께 첨가되어 바이오파울링 유기체의 부착에 대해 상가적 또는 상승적 효과를 가져올 수 있다. 비독성 향파울링제의 예는 데칼락톤, 알파-안젤리칼락톤, 알파-산토닌, 알파-메틸-감마-부티로락톤 및 알란톨락톤을 포함한다. 살생제(살진균제 및 살조류제)의 예로는 이소티아졸론(예를 들어 시아 닌-211), 아연 오마딘, 클로로탈로닐, 및 트리아진 살조류제를 포함한다. 적합한 향생제의 전형적인 예는 테트라사이클린(등록된 향파울링제임)이다. 화학식 (I)의 화합물은 유기금속 향파울링제(예를 들어, 트리부틸 주석 또는 트리페닐 주석)와 결합되어 주어진 코팅 물질에서 독성 향파울링제의 총량을 감소시킬 수 있다.

본 발명 조성물의 필름 형성 성분은 표면이 침수되었을 때 보호되어야 할 표면에 손쉽게 적용되고 부착되는 임의의 성분 또는 이 성분들의 조합일 수 있다. 특정한 용도에 대하여 선택되는 특정 필름 형성 성분은 보호되어야 할 제품의 물질과 구성, 그리고 이의 성능 요건에 따라 좌우될 것이다. 본 발명에 따라 표면에 보호 코팅이 제공된 후, 코팅중에 존재하는 화학식 (I)에서의 활성 성분이 바이오파울링 유기체와 접촉하게 됨으로써, 이들의 부착을 방지한다. 다양한 합성 중합체가 이 목적에 유용하다. 적합한 중합체 수지의 예는 불포화 중합체 수지, 비닐에스테르, 비닐 아세테이트, 및 비닐 클로라이드계 수지 및 우레탄계 수지를 포함한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 불포화산 및 무수물, 포화산 및 무수물, 글리콜 및 글리콜 단량체로 이루어진다. 바람직한 필름 형성 성분은 천연 로진(rosin) 및 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체의 혼합

물이다. 본 발명의 실시예에 적합한 상업적 선박용 페인트 비히클은 캘리포니아 과사데나의 아메론 인터내셔널의 제품인 아메르락(Amerlock) 698이다. 유사한 선박용 페인트 비히클은 또한 노르웨이 샌드프요드 에이에스 조탄에서 입수가 가능하다.

본 발명의 코팅 조성물은 상기 화학식 (I)의 화합물 또는 화합물들 이외의 성분 및 필름 형성 성분을 포함하여 하나 이상의 바람직한 특성(예를 들어, 증가 또는 감소된 경도, 강도, 증가 또는 감소된 강성, 감소된 드래그(drag), 증가 또는 감소된 투과성, 또는 향상된 수저항성)을 부여한다. 이러한 특성을 부여하는 특정 성분 또는 성분들의 선택은 당업자의 능력 범위내이다.

본 발명의 코팅 조성물은 다양한 페인트제 중에 사용될 수 있고, 선박용 페인트가 바람직하다.

바이오파울링제에 대한 효과적인 보호에 필요한 코팅 조성물 중 활성제의 백분율은 활성제 자체, 필름 형성제의 화학적 성질, 활성제의 유효성에 영향을 줄 수 있는 조성물 중에 존재하는 다른 첨가제에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 활성제는 코팅 조성물의 약 0.01 내지 약 50 중량%를 구성하며, 조성물의 약 0.1 내지 약 10 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하다.

화학식 (I)의 화합물은 사용시에 페인트에 첨가되거나, 또는 페인트 제조 과정에서 페인트제 중에 포함될 수 있다. 화학식 (I)의 화합물은 필름 형성 성분에 단순 혼합될 수 있다. 이것은 "자유 결합(free association)" 코팅으로서 알려져 있으며, 화학식 (I)의 화합물을 필름 형성 성분으로부터 리칭시킨다. 항파울링제는 "용제용 또는 자가 광택성 코팅"으로서 알려진 수지에 공유 결합될 수 있고, 해수 중에서 결합이 가수분해된 후에만 방출된다. 제어된 가수분해는 느리게 방출시키면서 수지상에 친수 부위를 생성시킨다. 이어서, 가수분해된 층이 씻겨나가면, 결합된 화학식 (I)의 화합물의 새로운 층이 노출된다. 문헌[Tiller et al. in Proc. Natl. Acad. Sci., 2001, 98, 5981-5985] 참조(이것의 내용 전체는 참고로 본 명세서에 포함됨). 또한, 화학식 (I)의 화합물은 코팅의 매트릭스 내로 화합물을 제어 방출시키는 서방성 물질과 혼합될 수 있어서 코팅의 유효성을 연장하고, 항파울링 효과를 내는 데 필요한 화합물의 양을 감소시킨다. 이러한 서방성 물질로의 캡슐화는 화학식 (I)의 화합물을 코팅의 가혹한 화학적 환경으로부터 보호하고, 만약 그것이 분해되기 쉬운 것이라면 수지내에 포획시켜 화합물의 분해를 감소시킬 것이다. 이들 서방성 물질의 예로는 (a) 금속 실린더 또는 개질된 분자, 예를 들어 1,2-비스(10,12-트리코사디노일)-글리세르-3-포스포콜린; (b) 리포솜; 및 (c) 사이클로텍스트린을 포함한다.

작용 메커니즘에 관하여 특정 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 상기 화학식 (I)으로 대표되는 본 발명의 코팅 조성물의 활성제는 바이오파울링 유기체를 구제하는 코팅된 기관의 표면 환경을 생성함으로써 작용하고, 이로써 코팅된 표면 상에 부착 및 성장을 방지하는 것으로 여겨진다. 이와 관련하여, 상기 화학식 (I)의 화합물은 파울링 유기체의 저온(cold) 수용체와 상호작용하여 화학주성(chemotaxis)을 유도함으로써 항파울링제로서 작용하는 것으로 생각된다. 이 상호작용은 영구적일 필요는 없어서, 화학식 (I)의 화합물이 항파울링 활성을 나타내기 위해 비가역적으로 소모되어야 할 필요성이 없다고 생각된다. 그러므로, 화학식 (I)의 화합물을 필름 형성제에 공유 결합시켜, 항파울링 성분은 수중 환경으로 방출되지 않는 코팅을 얻는 것이 바람직하다. 그러나, 미생물에 대한 저해 효과는 흡입, 호흡, 미생물에 의한 활성제의 소화 또는 흡수(동화)에 의해 생성될 수 있다.

상기 화학식 (I)의 화합물 하나 이상을 함유하는 코팅으로 코팅된 표면을 가진 임의의 제품은 본 발명의 범위내이다. 본 발명의 코팅된 제품은, 바이오파울링 유기체가 부착하기 쉬운 임의의 물질, 예를 들어 금속, 나무, 콘크리트, 플라스틱, 복합체 및 돌을 포함할 수 있다. 이러한 유기체의 부착과 성장을 저해하는 코팅의 이점을 가진 제품의 대표적인 예는 보우트 및 배, 특히 이들의 선체, 정박 설비, 예를 들어 부두 및 파일링, 부표, 근해 작구 장비, 수 배분 시스템용 유입구 스크린 및 장식용 또는 기능적 시멘트 또는 돌 형성을 포함한다.

하기 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위하여 제공된다. 이들 실시예는 조성물의 구체적인 실시예, 발명의 방법 및 코팅 제품을 단순히 예시할 목적으로 제시되며, 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하지 않는다. 이들 실시예는 바이오파울링 유기체의 취락을 저해하는 데 있어서 본 발명의 특정 화합물의 유효성을 측정하기 위하여 수행된 시험의 결과를 제공한다.

실시예

실시예 1

항파울링 시험 방법

a. 따개비의 수집 및 배양

인도의 투티코린에 소재한 세인트 매리 컬리지의 세크리드 하트 마린 리조트 센터로부터 성숙한 따개비(*Balanus amphitrite* Darwin)를 수집하였다. 따개비를 압착하고, 문헌[Rittschof et al., J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 82:131-146 (1984)]의 방법에 따라 사이프리트 단계로의 배양을 위해 노플리우스 단계의 유생을 수집하였다. 사이프리트는 따개비 유생이 표면에 부착할 수 있는 단계이다. 표면에 부착한 후, 유생은 따개비로의 변태를 거친다.

b. 취락 분석

따개비 취락 분석은 문헌[Rittschof et al., J. Chem. Ecol., 11:551-563 (1985)]에 기술된 방법을 사용하여 수행되었다. 간략히, 팔콘 50 x 9 mm의 플라스틱 페트리 디쉬를 여과된 5 ml의 해수(염도는 1000에 대해 33 내지 35부(ppt)이고, 여기에 3일된 사이프리트 단계의 유생을 첨가하였음)로 충전하였다. 시험 화합물을 해수 함유 디쉬에 다양한 농도로 도입하였다. 시험 화합물은 (-)-멘톨 및 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올을 포함하였다. 시험 화합물을 첨가하지 않은 디쉬를 대조군으로 하였다. 28°C에서 9시간동안 항온처리한 후, 디쉬를 해부 현미경으로 검사하여 사멸이 일어났는가의 여부를 측정하였다. 이어서, 유생을 10% 포르말린으로 치사시키고, 부착 및 미부착 유생의 개수를 계수하였다. 취락 데이터는 디쉬의 저부에 부착된 유생의 백분율로서 나타내었다. (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올을 사용하여 얻어진 결과를 도 1에 제시하며, (-)-멘톨에 대한 결과를 도 2에 제시한다.

시험된 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 각각의 농도에 대한 취락은 각각 51%, 45%, 41%, 27% 및 14%이었고, 대조군의 경우 59%였다. 가장 낮은 취락 백분율(14%; p<0.05)은 가장 높은 농도의 활성제를 사용하여 얻어졌다.

시험된 (-)-멘톨 각각의 농도에 대한 취락은 39%, 34%, 26%, 23% 및 21%이었고, 대조군의 경우 58%였다. 여기서 다시, 가장 낮은 취락 백분율(21%; P<0.05)은 가장 높은 농도의 활성제를 사용하여 얻어졌다.

상기 화학식 I의 다수의 상이한 화합물의 유효 농도를 결정하기 위하여, 동일한 취락 분석을 실시하였다. 유효 농도(EC₅₀)는 시험 샘플에 존재하는 따개비 유생의 사이프리트 단계의 50%의 취락을 저해한 농도를 나타낸다. 시험된 활성제의 이성체 형태는 하기 표 I에서 보는 바와 같이 산출된 저해 효과에 있어서 상당한 영향을 가지는 것으로 나타났다. 더 적은 민트향과 더 큰 진정(냉각) 효과를 가진 화합물, 예를 들어 (-)-이소폴레골 및 멘톡시프로판디올은 향과울링제로서 보다 우수한 효능을 보여주었다.

[표 I]

| 화합물 | EC ₅₀ (mg/ml) |
|---------------------|--------------------------|
| (+)-시스-p-멘탄-3,8-디올 | 0.1 |
| (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 | 0.0001 |
| 1R,2R,5R-(-)-멘톨 | 0.004 |
| 1S,2S,5S-(+)-멘톨 | 0.1 |
| ±멘톨 | 0.1 |
| (-)-멘틸 클로라이드 | 0.0001 |
| (-)-멘톤 | 0.001 |
| (-)-이소폴레골 | 0.000088 |
| 멘톡시프로판디올 | 0.000002 |

실시예 2

B. 암피트리트와 결합한 수증 박테리아에 대한 항미생물 분석

정균 화합물로서 (-)-멘톨의 효과는 문헌[Avelin et al., J. Chem. Ecol., 19(10), 2155-67 (1993)]에 기재된 바와 같이 표준 한천 희석 방법을 사용하여 9개의 박테리아 균주에 대하여 시험하였다. 시험에 사용된 박테리아는 다음과 같았다: (i) 아에로모나스 에스피.(Ae₁); (ii) 아에로모나스 에스피.(Ae₂); (iii) 알칼리제네스 에스피.(Al₁); (iv) 알칼리제네스 에스피

(Al₂); (v) 플라보박테리움 에스피(F); (vi) 슈도모나스 에스피(P₁); (vii) 슈도모나스 에스피(P₂); (viii) 비브리오 에스피(V₁); 및 (ix) 비브리오 에스피(V₂). 박테리아 분리물을 한천 배지에서 성장시켰고, (-)-멘톨을 6.5 mm 디스크 상에서 0.004 mg/ml의 농도로 로딩하였다.

데이타는 시험된 박테리아 균주 가운데, 아에로모나스 에스피(Ae1) 및 플라보박테리움 에스피.(F)가, 반경 10 mm 이상의 저해 영역을 가진 (-)-멘톨에 대해 감수성이 있음을 보여준다. 기타 박테리아 균주는 (-)-멘톨에 대하여 중등도의 감수성을 가졌다. 도 3 참조.

실시예 3

페르나 에스피와 관련된 수중 박테리아에 대한 항미생물 분석

사용된 시험 방법은 실시예 2에 기재된 것과 실질적으로 동일하였다.

얻어진 데이타는 시험된 8개의 박테리아 균주 가운데, 비브리오 에스피(V₁ & V₂)가, 반경 8.5 mm 이상의 저해 영역을 가진 (-)-멘톨에 대해 감수성이 있음을 보여준다. 기타 박테리아 균주는 중등도의 감수성을 가졌다. 도 4 참조.

실시예 4

수중 단세포 조류의 성장 저해

이 시험에 사용된 시험관내 세포 성장 저해 분석은 문헌[Avelin, et al., J. Chem. Ecol., 상동]에 기재되어 있다.

두날리엘라 테르티올렉타는 실험실에서 배양된 수중 마이크로 조류이다. 각각의 시험 조류는 모액 배양물로부터 성장 배지를 함유하는 플라스크에 접종되었다. (-)-멘톨을 다양한 농도로 플라스크에 첨가하고, 배양물이 사멸 상에 이를 때까지 24시간 간격으로 헤모사이토미터(haemocytometer)를 사용하여 각각의 플라스크 상에서 그 성장을 모니터링하였다.

이 시험의 결과는 (-)-멘톨이 용량 의존적인 방식으로 이 마이크로 조류의 성장을 저해하는 데 유효하였음을 증명한다. 도 5 참조.

실시예 5

(-)-멘톨을 사용한 니츠치아 에스피의 성장 저해

사용된 시험 방법은 실시예 4와 실질적으로 동일하였지만, 디. 테르티올렉타 대신에 니츠치아 에스피.를 사용하였다.

이 시험 결과는 (-)-멘톨이 시험된 모든 농도에서 대조군에 비해 니츠치아 에스피.의 성장을 저해하는 데 유효하였음을 입증한다.

실시예 6

침지된 시멘트 구조물 상의 파울링 피토플랑크톤의 부착 저해

100 피트 길이, 5 피트 너비 및 3 피트 깊이의 배선관로(raceway)를 바다 근처에 설치하고, 플라스틱 라이너로 라이닝했다. 해수를 직접 바다로부터 펌핑하고, 해수를 비옥화하여 천연 플랑크톤의 성장을 유도하였다. 해수의 총 용적은 약 150 제곱 미터였다. 물은 순환되었고, 패들휠에 의해 공기주입되었다. 해수 샘플을 30일 후에 분석하였고, 하기의 구조류 종을 함유함을 발견하였다: 그람마토포리아 오셔니카, 니츠스치아 에스피., 에이, 인포라 에스피., 암포라 비길바, 탈라시오트릭스 에스피., 스타우로네이스 에스피., 리크모포라 에스피. 및 나비쿨라 에스피.. 해수는 또한 디노플라켈레이트, 페리디움 에스피., 및 청녹조류, 오실라토리아 에스피., 및 리블라리아 에스피.를 함유하였다.

트리부틸 주석 화합물을 함유하지 않는 통상의 페인트제를 대조군으로서 사용하였다. 본 발명을 구현한 페인트제는 (-)-멘톨 및 (-)-(트랜스)-p-멘탄-3,8-디올을, 대조군 제제에 사용된 동일한 페인트 비히클에 각각의 화합물을 5 중량%의 용량 농도로 포함시켜 제조하였고, 이들 2개의 제제로 배선관로 내에 있는 시멘트 구조물의 각각의 표면에 페인트칠하

였다. 대조군은 페인트칠되지 않은 시멘트 표면과 대조군 제제로 페인트칠된 표면으로 구성되었다. 페인트칠된 시멘트 구조물을 배선관로내로 낮추어, 60일동안 연속해서 해수에 노출시켰다. 이 노출 기간의 마지막에, 검사를 위해 시멘트 구조물을 표면으로 가져왔다. 시험 결과는 하기 표 II에서 제시된다.

[표 II]

| 처리 | 바이오파울링의 정도* |
|-------------|-------------|
| 페인트칠된 표면 | ++++ |
| 대조 페인트 | ++++ |
| (-)-멘톨 | - |
| p-멘탄-3,8-디올 | - |

* 파울링의 정도는 다음과 같이 등급을 나누었다 : (++++) 최고량의 파울링 부착, (-) 감지할 수 있는 파울링 부착이 없음.

이들 데이터는 본 발명이 조성물이 적어도 60일간의 시험 기간동안 수저항성이라는 것을 증명한다.

실시예 7

(-)-멘톨 및 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올을 각각 그리고 조합물로서 함유하는 선박용 페인트 조성물을 사용한 파울링 유기체의 저해

대나무층과 스티로폼 부유물을 사용하여 부유 플랫폼을 제작하였다. 플랫폼은 4 인치 x 12 인치 x 0.25 인치의 시험 판넬을 수용하는 홀더를 가지도록 설계되었다.

대조군으로서 사용되는 생물학적 유효량의 산화구리를 함유하고 다른 살생제를 함유하지 않는 제1 시험 페인트를 제조하였다. 이 조성물에 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 0.5 중량% 및 (-)-멘톨 0.5 중량%의 조합물을 첨가하였다(조성물 A). 제2 페인트 조성물은 (-)-멘톨 2 중량%가 첨가된, 상기 산화구리를 함유한 동일한 선박용 페인트 비히클로부터 제조되었다(조성물 B). 제3 조성물은 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 2 중량%가 첨가된, 상기 산화구리를 함유한 동일한 선박용 페인트 조성물로부터 제조되었다(조성물 C).

진술한 치수를 가진 고체 철 판넬을 상기와 같이 제조된 페인트제로 페인트칠하고, 부유 플랫폼의 홀더내에 두고, 78주 동안 샌 디오니시오 베이(필리핀)에 있는 비탁 코브 센터 근처에 계속 침수시켰다. 판넬을 석달마다 수분간 검사하고, 사진을 찍은 후 즉시 채침수시켰다. 78주 후, 판넬을 회수하여, 검사하였다. 판넬에 부착한 따개비의 수를 계수하였다. 주된 파울링 유기체는 따개비(*Balanus amphitrite communis*) 및 바위 굴(*Crossostrea cuculata*)을 포함하였다.

얻어진 데이터를 하기 표 III에 제시한다. 이들 데이터는 (-)-멘톨 및 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올은 각각 16.1 및 27.1%의 취락 비율을 가진 유효한 항파울링제이다. 2개의 화합물이 각각 0.5 중량%의 낮은 농도로 함께 사용되었을 때, 취락 비율 5.9%로서 보호 효과는 더욱 분명했다.

[표 III]

| 페인트 조성물 | 농도(% w/v) | | 플레이트 당 따개비의 개수 | % 취락 |
|---------|---------------------|--------|----------------|------|
| | (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 | (-)-멘톨 | | |
| 대조군 | 0 | 0 | 118 | 100 |
| 조성물 A | 0.5 | 0.5 | 7 | 5.9 |
| 조성물 B | | 2.0 | 19 | 16.1 |
| 조성물 C | 2.0 | - | 32 | 27.1 |

전술한 실시예는, 상기 화학식 (I)의 화합물을 함유하는 본 발명의 조성물은 이 조성물이 코팅으로서 적용되는 해수 구조물의 표면에 과울링 수중 조류 및 플랑크톤 유기체의 부착을 방지하는 데 효과적이라는 것을 명확하게 보여준다. 이들 데이터는 본 발명의 조성물의 장기간 지속되는 수저항성을 추가로 보여준다.

실시예 8

급성 독성 시험

염수 새우, 아르테미아 살리나(*Artemia salina*)의 알을 부화시켜, 정상 해수에서 1일동안 14시간의 광 및 10시간의 어둠 속에 두었다. 다양한 상기 화학식 (I)의 화합물을 다양한 농도로 함유하는 페트리 디쉬에 노플리우스를 옮겼다. 24시간 후, 살아있는 노플리우스 및 치사된 노플리우스의 수를 계수하였다. 그 값은 염수 새우 노플리우스의 50%에 대해 독성을 나타내는 농도(LD₅₀)로서 나타내었다.

[표 IV]

| 화학 물질 | LD ₅₀ |
|---------------------|-------------------|
| (-)-멘톨 | 0.750 g/l |
| (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올 | > 3.000 g/l (측정치) |
| (-)-멘틸 클로라이드 | > 3.000 g/l (측정치) |
| (-)-멘톤 | > 3.000 g/l (측정치) |

(-)-멘톨, (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올, 멘틸 클로라이드 및 멘톤에 대하여 얻어진 데이터는 단지 극도로 높은 온도에서만 독성이 야기되었다는 것(극도로 낮은 용량에서 독성을 보이는 TBT에 비해 이들 화합물의 비교적 온화한 효과를 의미한다)을 보여준다. 따개비(*Balanus amphitrite* Darwin)에서, TBT 클로라이드를 사용한 급성 독성은 예를 들어 미국 특허 제5,314,932호 내지 게르하트 등의 문헌에 기재된 바와 같이 리터당 3.4 µg(또는 0.0000034 g/liter)의 예상 용량에서 야기된다.

또한, 0.004 mg/ml의 (-)-멘톨, 0.001 mg/ml의 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올, 0.0001 mg/ml의 멘틸 클로라이드 및 0.001 mg/ml의 멘톤의 유효 농도(EC₅₀)에서, 따개비(*Balanus amphitrite* Darwin)의 노플리우스는 이들 농도에 장기간 노출된 후에도 치사되지 않았고, 이는 또한 관찰된 항과울링 효과가 어떠한 독성 효과도 수반하지 아니함을 입증하는 것이었다.

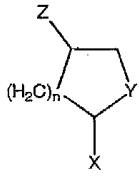
본 발명의 특정 구체예가 기술되고/거나 예시되었지만, 다양한 다른 구체예도 전술한 개시 내용으로부터 당업자에게 명백할 것이다. 예를 들어, 본 발명의 코팅 조성물의 용도는 수중 구조물의 보호에만 제한되지 않는다. 이들 조성물은 또한 건축 및 산업용 코팅제에서 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 기술되고/거나 예시된 특정 구체예에 제한되지 아니하며, 다음의 특허청구범위로부터 벗어나지 않는 다양한 변경과 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 화학식 (I)의 비독성 화합물 및 (ii) 필름 형성제를 포함하는 조성물:

[화학식 I]



여기서, n은 정수 1, 2 또는 3이고;

X는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐을 나타내고;

Y는 C=O 또는 CR¹R²를 나타내며, R¹ 및 R² 각각은 수소; 할로겐; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; OR^a, OC(O)R^a, C(O)OR^a, NR^aR^b, C(O)R^a, C(O)NR^aR^b, NR^aC(O)NR^bR^c, C(S)NR^aR^b, S(O)R^a, S(O)₂R^a, S(O)₂NR^aR^b, S(O)NR^a 및 P(O)R^a으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

R^a, R^b 및 R^c는 각각 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Z는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬이고; 이 화합물은 상기 조성물의 0.01 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재한다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 식 중에서 n은 정수 2이고, X는 CH(CH₃)₂ 또는 C(CH₃)₂OH 나타내고, Y는 HCl, C=O, CHOCH₂CHOHCH₂OH, C(CH₃)=CH₂ 또는 HCOH를 나타내고, Z는 CH₃를 나타내는 것인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 (-)-트랜스-p-멘탄-3,8-디올, (-)-멘틸 클로라이드, (-)-멘톤, 멘톡시프로판디올 또는 (-) 이소플레골로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 4.

삭제

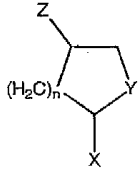
청구항 5.

제1항의 조성물을 포함하는 페인트.

청구항 6.

수성 환경에 노출된 표면에 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 코팅을 적용하는 것을 포함하는, 수성 환경에 존재하는 파울링 유기체로부터 상기 표면을 보호하는 방법:

[화학식 I]



여기서, n은 정수 1, 2 또는 3이고;

X는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐을 나타내고;

Y는 C=O 또는 CR¹R²를 나타내며, R¹ 및 R² 각각은 수소; 할로젠; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; OR^a, OC(O)R^a, C(O)OR^a, NR^aR^b, C(O)R^a, C(O)NR^aR^b, NR^aC(O)NR^bR^c, C(S)NR^aR^b, S(O)R^a, S(O)₂R^a, S(O)₂NR^aR^b, S(O)NR^a 및 P(O)R^a으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

R^a, R^b 및 R^c는 각각 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Z는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬이다.;

청구항 7.

제6항에 있어서, 제2항의 코팅 조성물을 상기 표면에 적용하는 것인 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 제3항의 코팅 조성물을 상기 표면에 적용하는 것인 방법.

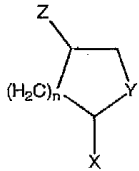
청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 코팅 조성물을 브러쉬법, 스프레이법, 또는 디핑법에 의해 상기 표면에 적용하는 것인 방법.

청구항 10.

표면에 도포되는 코팅제 중에 하기 화학식 (I)의 비독성 화합물을 포함시키는 것을 포함하는, 조류 및 진균의 부착 및 성장으로부터 코팅된 표면을 보호하는 방법:

[화학식 I]



여기서, n은 정수 1, 2 또는 3이고;

X는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐을 나타내고;

Y는 C=O 또는 CR¹R²를 나타내며, R¹ 및 R² 각각은 수소; 할로젠; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알케닐; OR^a, OC(O)R^a, C(O)OR^a, NR^aR^b, C(O)R^a, C(O)NR^aR^b, NR^aC(O)NR^bR^c, C(S)NR^aR^b, S(O)R^a, S(O)₂R^a, S(O)₂NR^aR^b, S(O)NR^a 및 P(O)R^a으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

R^a, R^b 및 R^c는 각각 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Z는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬; 할로, 히드록시, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C12 알킬이다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 코팅제는 상기 화합물을 상기 코팅제의 0.01 중량% 내지 50 중량%의 양으로 포함하는 것인 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 제2항의 조성물이 상기 코팅제에 포함되는 것인 방법.

청구항 13.

제10항에 있어서, 제3항의 조성물이 상기 코팅제에 포함되는 것인 방법.

청구항 14.

수중 표면을 가진 제품으로서, 이 수중 표면의 적어도 일부는 제1항의 조성물로 코팅된 제품.

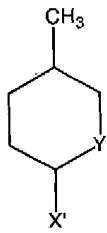
청구항 15.

제14항에 있어서, 배 선체 형태, 파일링(piling) 형태 또는 수도관 형태로 구성된 균으로부터 선택된 것인 제품.

청구항 16.

(i) 화학식 (1A)의 화합물 및 (ii) 필름 형성제를 포함하는 비독성 코팅 조성물:

[화학식 IA]



여기서, X'는 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C6 알킬; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~25개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C6 알킬; 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C6 알케닐; 할로, 알콕시, 시클로알콕시, 옥소, 아미노, 모노C1~C12 알킬아미노, 디C1~C12 알킬아미노, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 1~24개의 치환체를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 C1~C6 알케닐을 나타내고;

Y는 C=O, HC-OR', 또는 HC-Cl을 나타내고, R'는 수소 또는 COR(여기서 R은 C1~C6 알킬, C1~C6 알케닐, C3~C6 시클로알킬, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 직쇄 또는 분지쇄의 기이며, 이는 할로젠, 히드록시, C1~C6 알킬, C1~C6 알케닐, C3~C6 시클로알킬, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 디페닐기로부터 선택된 직쇄 또는 분지쇄의 기로 치환될 수 있다)로 이루어진 군 중에서 선택되는 라디칼이며, 이 화합물은 상기 조성물의 0.01 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재한다.

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

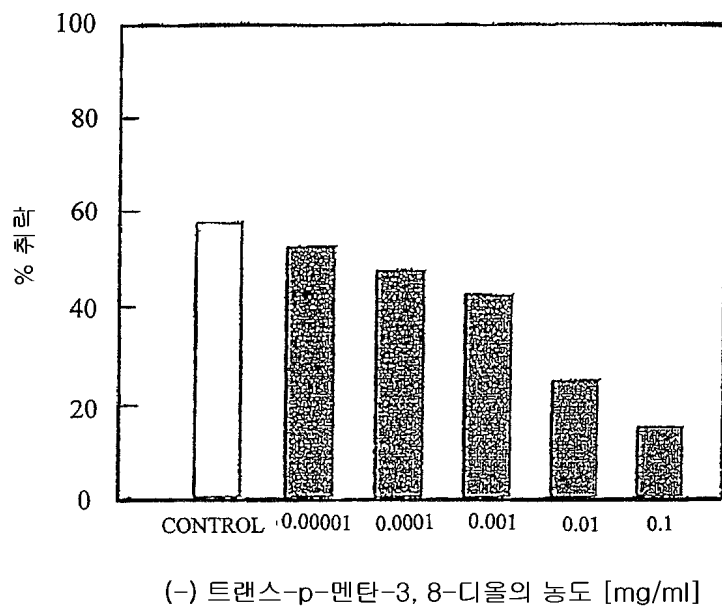
삭제

청구항 41.

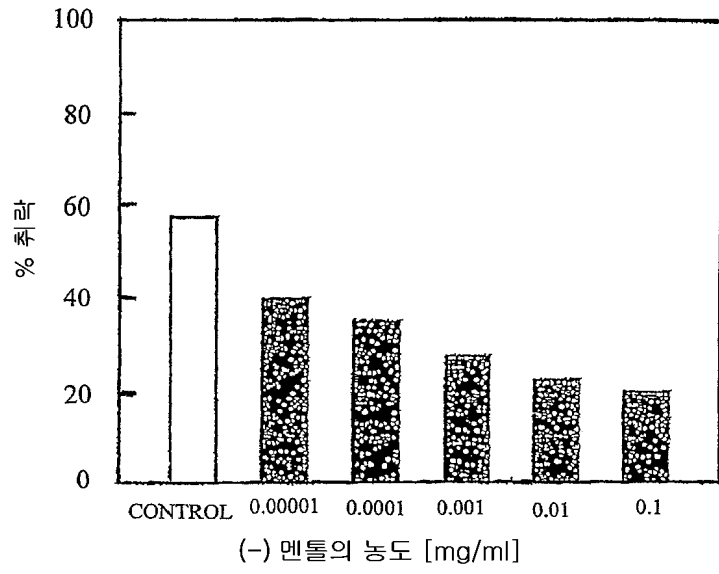
삭제

도면

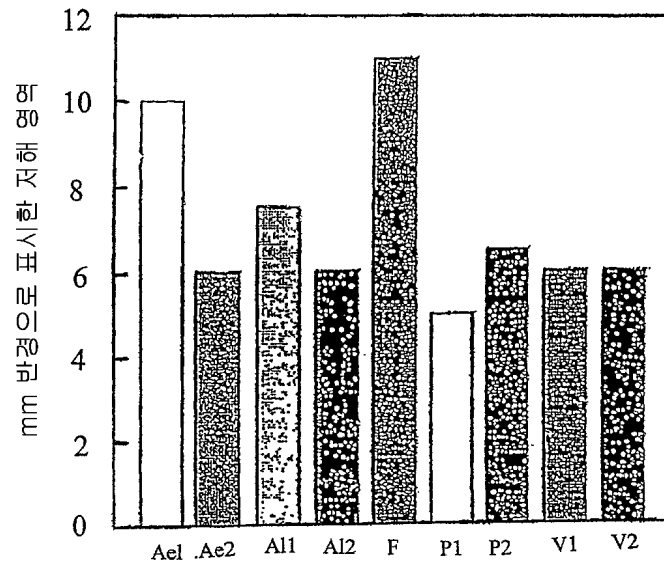
도면1



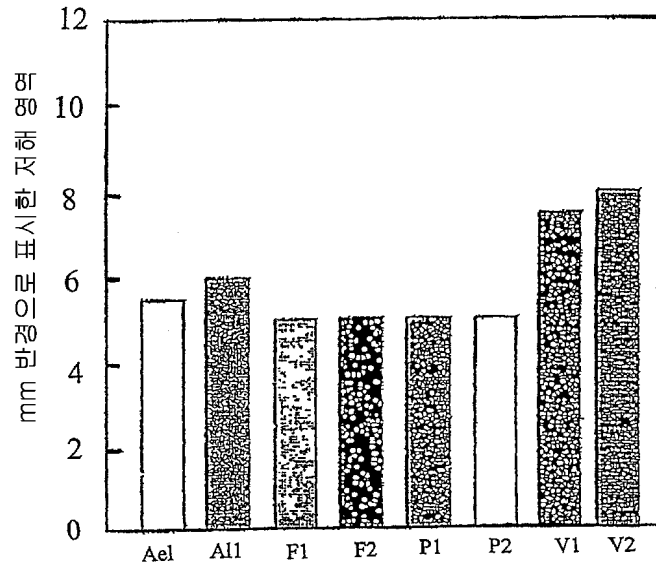
도면2



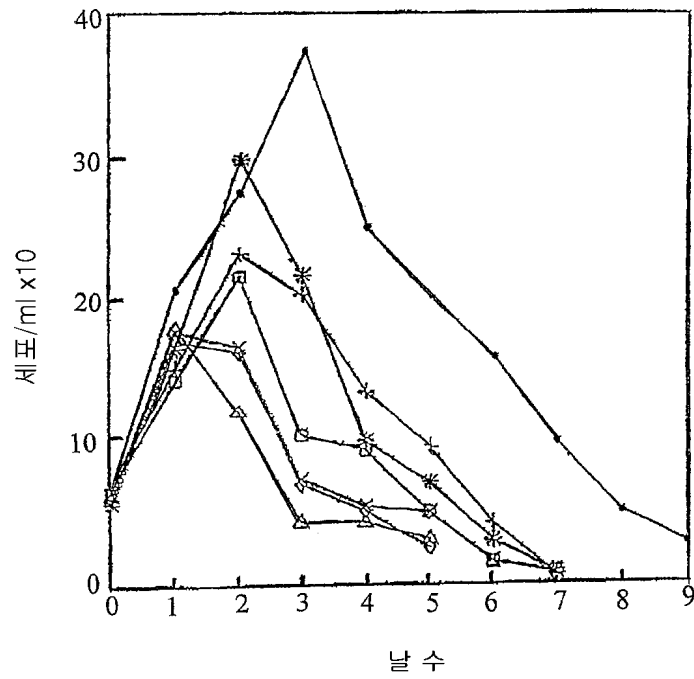
도면3



도면4



도면5



도면6

