(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3550424号
(P3550424)
(45)発行日　平成16年8月4日(2004.8.4)　(24)登録日　平成16年4月30日(2004.4.30)

(51)Int.Cl.[7]　F I
A01N 57/34　A01N 57/34

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平6-182589
(22)出願日　平成6年8月3日(1994.8.3)
(65)公開番号　特開平8-40811
(43)公開日　平成8年2月13日(1996.2.13)
審査請求日　平成13年6月21日(2001.6.21)

(73)特許権者　000230593
日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸９丁目１１番１号
(73)特許権者　390034348
ケイ・アイ化成株式会社
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野３２８
(74)代理人　100057874
弁理士　曾我　道照
(74)代理人　100068113
弁理士　小林　慶男
(74)代理人　100071629
弁理士　池谷　豊
(74)代理人　100084010
弁理士　古川　秀利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】殺菌殺藻剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（１）

$[R^1{}_3\ R^2\ P^+]_n\ X^{n-}$　・・・（１）

（式中、R^1は炭素原子数４～８のアルキル基、R^2は炭素原子数１２～１８のアルキル基、ｎは１または２、X^{n-}は有機酸の陰イオンを示す）で表される１種または２種以上からなるテトラアルキルホスホニウム塩を有効成分とすることを特徴とする殺藻剤。

【請求項２】

一般式（１）におけるX^{n-}が、アルキルスルホン酸イオン、置換または未置換のベンゼンスルホン酸イオン、脂肪族カルボン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、アルキルリン酸エステルイオンまたは１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸イオンである請求項１に記載の殺藻剤。

【請求項３】

テトラアルキルホスホニウム塩を少なくとも０．１ｐｐｍ含有する、請求項１または２に記載の殺藻剤。

【請求項４】

下記一般式（１）

$[R^1{}_3\ R^2\ P^+]_n\ X^{n-}$　・・・（１）

（式中、R^1は炭素原子数４～８のアルキル基、R^2は炭素原子数１２～１８のアルキル基、ｎは１または２、X^{n-}は芳香族カルボン酸イオンまたはアルキルリン酸エステルイ

オンを示す）で表される１種または２種以上からなるテトラアルキルホスホニウム塩を有効成分とすることを特徴とする殺菌殺藻剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、テトラアルキルホスホニウム塩を有効成分とする殺菌殺藻剤に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

現在、工業、農業、食品等の様々な分野で実に多種類の殺菌剤が使用されている。

従来から使用されてきた殺菌剤の大部分は、高い毒性を持った殺菌剤であったが、最近では、環境汚染の問題および経済性の問題から、使用濃度が低くても充分な抗菌活性を示す殺菌剤の開発が望まれている。

また、従来よりホスホニウム塩化合物を、抗菌製剤の活性成分として使用することは知られており、細菌類、真菌類、藻類に対して広い活性スペクトルを持っている。これらは一般工業材料や工業用水、あるいはパルプや紙の製造の工程水や用水等の殺菌剤として利用されており、例えば米国特許第３，２８１，３６５号明細書、米国特許第３，６５２，７３５号明細書、特開昭５７－２０４２８６号公報、特開昭６２－１１４９０３号公報、特開昭６３－６０９０３号公報、特開平２－２４００９０号公報等に各種ホスホニウム塩が提案されている。なかでもテトラキスヒドロキシメチルホスホニウムサルフェート（以下、ＴＨＰＳと略す）は、水処理用殺菌剤（商品名：トルサイドＰＳ）として市販されている。

また、ホスホニウム塩化合物と構造的に似ている含窒素化合物、特に第四級アンモニウム塩やアミン塩も殺菌剤としてよく知られており、例えばアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）やジｎ－デシルジメチルアンモニウムクロライド等が主に用いられている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の第四級アンモニウム塩やホスホニウム塩等の殺菌剤の大部分は、その対イオンがクロライド等のハロゲンイオンであり、そのために金属機械、器具等の腐食の発生の原因ともなっている。

また前記ホスホニウム塩化合物は、短時間の接触での殺菌殺藻効果が未だ充分ではない。特に有機物が高濃度で存在する系では殺菌殺藻効果が著しく低下してしまい、その用途も極めて限定されてしまう欠点を有している。

また、前記の第四級アンモニウム塩化合物は、ある程度の殺菌効果を有しているものの、ある使用濃度において泡立ちやすいという性質を有しているために、その用途も限定される。しかも、第四級アンモニウム塩化合物は、特にマイナスに帯電した物質表面に吸着されやすい性質があるため、吸着による薬剤濃度の低下やそれによる殺菌効果の低下という欠点を有している。

本発明者らは、上記のような課題を解決し、広い殺菌殺藻スペクトルを有し、且つ短時間の接触で十分な殺菌殺藻効果を有し、その対イオンとして防錆力のある陰イオンを使用することにより、医療用を含めた幅広い分野に適用できる殺菌殺藻剤を提供することを目的とするものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、ホスホニウム塩化合物の対イオンを防錆力のある特定の陰イオンにすることにより、錆発生や金属腐食を抑えることが可能になり、また近縁のホスホニウム塩化合物や第四級アンモニウム塩と比較して極めて強力な殺菌殺藻力と広い殺菌殺藻スペクトルを有し、さらに冷却塔のように激しく撹拌される場合でも、泡立ちが少なく、且つ臭いの少ないことを知見し本発明を完成した。

【０００５】
請求項１の発明は、下記一般式（１）
［R^1_3 R^2 P^+］$_n$ X^{n-} ・・・（１）
（式中、R^1は炭素原子数４～８のアルキル基、R^2は炭素原子数１２～１８のアルキル基、ｎは１または２、X^{n-}は有機酸の陰イオンを示す）で表される１種または２種以上からなるテトラアルキルホスホニウム塩を有効成分とすることを特徴とする殺藻剤である。
請求項２の発明は、一般式（１）におけるX^{n-}が、アルキルスルホン酸イオン、置換または未置換のベンゼンスルホン酸イオン、脂肪族カルボン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、アルキルリン酸エステルイオンまたは１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸イオンである請求項１に記載の殺藻剤である。
請求項３の発明は、テトラアルキルホスホニウム塩を少なくとも０．１ｐｐｍ含有する、請求項１または２に記載の殺藻剤である。
請求項４の発明は、下記一般式（１）
［R^1_3 R^2 P^+］$_n$ X^{n-} ・・・（１）
（式中、R^1は炭素原子数４～８のアルキル基、R^2は炭素原子数１２～１８のアルキル基、ｎは１または２、X^{n-}は芳香族カルボン酸イオンまたはアルキルリン酸エステルイオンを示す）で表される１種または２種以上からなるテトラアルキルホスホニウム塩を有効成分とすることを特徴とする殺菌殺藻剤である。
【０００８】
以下、本発明をさらに説明する。
本発明の殺菌殺藻剤の有効成分である（１）式において、式中R^1はブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素原子数４～８のアルキル基である。また、R^2はドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素原子数１２～１８のアルキル基である。
【０００９】
X^{n-}は、硫酸イオン、リン酸イオンまたは有機酸の陰イオンであり、例えばギ酸、酢酸、安息香酸、フタル酸等の脂肪族カルボン酸イオンまたは芳香族カルボン酸イオン；メチルまたはジメチルリン酸エステルイオン、エチルまたはジエチルリン酸エステルイオン、ブチルまたはジブチルリン酸エステルイオン、イソプロピルまたはジイソプロピルリン酸エステルイオン、２－エチルヘキシルまたはジ（２－エチルヘキシル）リン酸エステルイオン等のアルキルリン酸エステルイオン；メタンスルホン酸イオン等のアルキルスルホン酸イオン；ｐ－トルエンスルホン酸イオン等の置換または未置換のベンゼンスルホン酸イオン；１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸イオン等のホスホン酸イオン等が挙げられ、なかでもアルキルスルホン酸イオン、置換または未置換のベンゼンスルホン酸イオンは、金属に対して腐食性が少ないために好ましい。
【００１０】
かかるテトラアルキルホスホニウム塩としては、例えば、
トリｎ－ブチルｎ－ドデシルホスホニウムメタンスルホネート、
トリｎ－ブチルｎ－オクタデシルホスホニウムメタンスルホネート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムメタンスルホネート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムジメチルホスフェート、
トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムジエチルホスフェート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムジｎ－ブチルホスフェート、
トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムジｎ－ブチルホスフェート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムベンゾエート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムアセテート、
トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート、
トリｎ－ブチルｎ－オクタデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート、
トリｎ－ブチルｎ－テトラデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート、

トリｎ－ヘキシルｎ－ヘキサデシルホスホニウムメタンスルホネート、
トリｎ－ヘキシルｎ－オクタデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート、
トリｎ－オクチルｎ－テトラデシルホスホニウムメタンスルホネート、
トリｎ－オクチルｎ－テトラデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート、
などが挙げられる。

【００１１】

上記（１）式に係るテトラアルキルホスホニウム塩において、例えば式中R^1が炭素数４、R^2が炭素数１６～１８のアルキル基、X^-がアルキルスルホン酸イオンおよび置換または未置換のベンゼンスルホン酸イオン等の組み合わせが優れた殺菌殺藻力を示す。

【００１２】

本発明の殺菌殺藻剤の製造方法

本発明の殺菌殺藻剤であるテトラアルキルホスホニウム塩は、いかなる方法で製造してもよいが、工業的な製法として以下にその一例を示す。

一般式（２）

【００１３】

$R^1{}_3$　Ｐ　　・・・（２）

【００１４】

（式中R^1は前記と同義を示す）で表されるトリアルキルホスフィンと、一般式（３）

【００１５】

R^2 Ｙ　　・・・（３）

【００１６】

（式中、R^2は前記と同義を示し、ＹはＦ、ＣｌまたはＢｒのハロゲン原子を示す）で表されるハロゲン化アルキルとの反応で得られるハロゲン化テトラアルキルホスホニウム塩を、例えばアルキルスルホン酸塩と反応させ陰イオンを交換することにより、本発明の殺菌殺藻剤を得ることができる。

【００１７】

上記の反応は、初めに一般式（２）と（３）との化合物を溶媒の還流温度で１５～４８時間反応を行い、ハロゲン化テトラアルキルホスホニウム塩を得、次いで例えばアルキルスルホン酸塩と該ハロゲン化テトラアルキルホスホニウム塩と常温で０．５時間以上反応させ、陰イオンを交換すればよい。

【００１８】

本発明に係る殺菌殺藻剤は、必要に応じて他の殺菌殺藻剤を組み合わせて使用しても差し支えない。例えば、ジメチルジｎ－デシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルｎ－ドデシルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルｎ－テトラデシルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール、１，５－ペンタンジオール、フェノール、クロルヘキシジン、ポビドンヨード、塩化アルキルポリアミノエチレングリシン、塩素剤等有機系殺菌剤および銀置換ゼオライト、銀置換アパタイト等の無機系抗菌剤等の１種または２種以上を併用してもかまわない。

【００１９】

また、その製剤においては、必要に応じて、界面活性剤、結合剤、色剤、分散剤、湿潤剤等の助剤を配合しても差し支えない。とくに界面活性剤は、洗浄効果を上げるために添加することができるが、その界面活性剤はノニオン系界面活性剤が好ましく、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のポリエチレングリコール、ソルビタン酸脂肪エステル等の多価アルコール、脂肪酸アルキロールアミド等のアミド等が挙げられる。

本発明に係る殺菌殺藻剤は、その製剤の形態によって各種の産業分野、例えば製紙におけるスライム防止又はコントロール剤、水、油脂、エマルジョン、紙、ゴム、プラスチックス、繊維、フィルム、塗料等の防腐、殺菌性の機能を付与させることができる。

【００２０】

【作用】

本発明の殺菌殺藻剤は、様々な細菌類、真菌類、藻類、ウィルス等に有効な幅広い活性スペクトルを示し、例えば細菌類に対しては殺菌効果を、藻類に対しては殺藻効果、防藻効果を、また金属機械、器具に対しては防錆力を有する。
その最小殺菌濃度（ＭＢＣ）は、テトラアルキルホスホニウム塩の種類、製剤あるいは各種菌の種類や環境によって一様ではないけれども、テトラアルキルホスホニウム塩の濃度が０．１ｐｐｍ以上で発揮され、一般に近縁のホスホニウム塩や第四級アンモニウム塩系の周知殺菌剤に比べて殺菌活性は極めて高い。
しかも、本発明に係るテトラアルキルホスホニウム塩は、熱に対して第四級アンモニウム塩化合物や他の有機化合物と比較して安定であり、例えば分解温度が３５０℃付近と高いものであり、また化学的にも安定性があるものである。

【００２１】
【実施例】
以下、実施例によって本発明をさらに説明する。
実施例　１　（トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネートの合成）
２００ｍｌ容フラスコに、トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムクロライド（純度９８．９１％）１１．５９ｇ（０．０２５モル）を仕込み、１００ｍｌの脱塩水で溶解させた。次に、ｐ－トルエンスルホン酸ナトリウム（純度９８．０％）４．９５ｇ（０．０２５モル）を添加して、常温下で５時間撹拌を行った。反応終了後、二層に分離した反応液の下層を分離した後、反応容器内の残りの液を脱塩水で洗浄を行った。次いで、ｎ－ヘキサンで充分に洗浄した後、８０℃、５ｔｏｒｒでｎ－ヘキサンを減圧回収した結果、粘稠透明液体トリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムｐ－トルエンスルホネート１２．７８ｇ（純度９４．３１％、収率９２．７０％）を得た。
なお、純度測定は、過塩素酸滴定法によって行った。化合物の確認は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＦＡＢ／ＭＡＳＳで行った。

【００２２】
実施例　２～８および比較例　１～２
実施例１におけるトリｎ－ブチルｎ－ヘキサデシルホスホニウムクロライドの代わりに、各種ハロゲン化テトラアルキルホスホニウム塩を、またｐ－トルエンスルホン酸ナトリウムの代わりに、各種無機酸または有機酸を用いて、実施例１と同様な操作を行って、表１に示される各種テトラアルキルホスホニウム塩を得た。
表１に実施例１～８および比較例１～２で得たテトラアルキルホスホニウム塩を示す。

【００２３】
試験　１（細菌、糸状菌に対する殺菌試験）
実施例１～８および比較例１～２で得られたテトラアルキルホスホニウム塩について殺菌力試験を行った。試験に用いた菌株の種類およびその試験方法、結果を以下に示す。

【００２４】
（１）供試菌株
産業上および衛生上、とくに障害となる細菌類７種類、糸状菌２種類を選択し、以下に示す９種類の菌株を供試した。

細菌　Ｂｓ：Bacillus subtilis IFO 3007（枯草菌）
Ｅｃ：Escherichia coli NIHJ（大腸菌）
Ｐａ：Pseudomonus aeruginosa IAM 1054（緑膿菌）
$Ｓａ^{1}$：Staphylococcus aureus ATCC 6538p（黄色ブドウ状球菌）
$Ｓａ^{2}$：Staphylococcus aureus（MRSA）（メシチレン耐性黄色ブドウ状球菌）
Ｓｓ：Shigella sonnei（赤痢菌）
Ｓｔ：Salmonella typhimurium（ネズミチフス菌）
糸状菌　Ａｎ：Aspergillus niger ATCC 6275（黒こうじかび）
Ｐｓ：Penicillium steckii IAM 7048（青かび）

【００２５】
（２）試験方法およびその結果
（２－１）試験方法
実施例１～８および比較例１～２の試料を正確に秤量し、２００μｇ／ｍｌの水溶液をそれぞれ調製した。この調製液を用い、２００、１００、５０、２５、１０、５、２．５、１μｇ／ｍｌ濃度に各々希釈して試料液とした。次に、試験管に保存した供試菌株を普通ブイヨン培地（肉エキス３ｇ、ペプトン１０ｇおよび塩化ナトリウム５ｇを水１０００ｍｌに溶解したもの）１０ｍｌに１白金耳接種し、３０℃にて４８時間振盪培養した後、２０℃で保存した液を供試菌の培養液とした。上記の試料液９ｍｌを、滅菌した１０ｍｌ容Ｌ字試験管に取り、これに上記の供試菌の培養液１ｍｌを摂取して３０℃で３０分間作用させた。作用後、この液１ｍｌを滅菌水１００ｍｌ中に投入し均一に希釈後、この希釈液１ｍｌを採取して作用液とした。これらの作用液中の菌株をそれぞれ以下に示す方法によりさらに培養し、各々の試料における殺菌力を判定した。
【００２６】
（２－２）培養
細菌：作用液１０μｌを滅菌シャーレに取り、細菌用培地（日水製薬トリプトソーヤ寒天培地）１５ｍｌを流し固めた後、３０℃にて２日間培養した。
糸状菌：作用液１０μｌを滅菌シャーレに取り、糸状菌用培地（日水製薬ポテトデキストロース寒天培地）１５ｍｌを流し固めた後、３０℃で４日間培養した。
【００２７】
（２－３）殺菌力判定方法及び結果
殺菌力の評価は、肉眼で各々の細菌類および糸状菌のコロニーの観察を行い、培地が透明でコロニーが判定できないものを死滅とした。菌が死滅した試料液のうち最も低い濃度をそのテトラアルキルホスホニウム塩の最小殺菌濃度（ＭＢＣ）とし、その結果を表１に示す。
また、テトラアルキルホスホニウム塩濃度１０ｐｐｍでの３０分後の生菌数を測定した結果を表２に示す。
【００２８】
【表１】

表　1　最小殺菌濃度

例	供試薬剤			最小殺菌濃度（ppm）							
	R^1	R^2	X	Bs	Ec	Pa	Sa^1	Sa^2	Ss	St	An	Ps
実施例1	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	5	5	≦1	2.5	2.5	5	5	25	25
2	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	5	5	≦1	2.5	≦1	2.5	5	10	25
3	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	CH_3SO_3	5	5	2.5	≦1	2.5	5	5	10	25
4	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	CH_3SO_3	5	5	≦1	≦1	≦1	2.5	2.5	10	10
5	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	10	10	≦1	2.5	2.5	2.5	2.5	10	10
6	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CO_2C_6H_5$	2.5	2.5	≦1	≦1	≦1	2.5	2.5	5	10
7	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	10	10	2.5	5	5	2.5	5	10	25
8	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CO_2C_6H_5$	2.5	2.5	2.5	2.5	≦1	5	2.5	10	25
比較例1	C_6H_{13}	$C_{16}H_{33}$	Cl	100	50	50	100	100	100	50	25	50
2	C_8H_{17}	$C_{16}H_{33}$	Cl	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200

【００２９】
【表２】

表　2　各種テトラアルキルホスホニウム塩１ｐｐｍ時の生菌数（３０分後）

例	供試薬剤			Bs	Ec	Pa	Sa^1	Sa^2	Ss	St	An	Ps
	R^1	R^2	X									
実施例１	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	4×10^2	8×10^2
2	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	6×10^2
3	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	CH_3SO_3	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	1×10^2
4	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	CH_3SO_3	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
5	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
6	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CO_2C_6H_5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
7	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	9×10^2
8	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CO_2C_6H_5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	5×10^2
比較例１	C_6H_{13}	$C_{16}H_{33}$	Cl	$>10^5$	4×10^4	5×10^4	6×10^4	$>10^5$	$>10^5$	8×10^4	7×10^2	3×10^3
2	C_8H_{17}	$C_{16}H_{33}$	Cl	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^4$	$>10^4$
無添加（対照）				$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^4$	$>10^4$

【００３０】
表１および表２の結果より、本発明のテトラアルキルホスホニウム塩は、比較例のテトラアルキルホスホニウム塩に比べて、著しく優れた殺菌効果を有することが分かる。
【００３１】
試験　２（藻類に対する殺藻力試験）
実施例１～８および比較例１～２得られたテトラアルキルホスホニウム塩について殺藻力試験を行った。試験に用いた藻の種類およびその試験方法、結果を下記に示す。
【００３２】

（１）供試藻類
緑藻類として、Ｃｈｌｏｒｅｌｌａ　ｖｕｌａｇａｒｉｓ
藍藻類として、Ｏｓｃｉｌｌａｔｏｒｉａ　ｃｈｌｏｒｉｎａ
【００３３】
（２）試験方法およびその結果
上記の緑藻類および藍藻類をＤｅｔｍｅｒ培地に植菌し、２５℃の人工気象機内にて培養し供試液とした。
次に、Ｄｅｔｍｅｒ培地の３倍希釈液［$Ca(NO_3)_2$　１．０ｇ、ＫＣｌ　０．２５ｇ、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$　０．２５ｇ、KH_2PO_4　０．２５ｇ、$FeCl_3$　０．００２ｇ／H_2O／３リットル］に、２００～５μｌ／ｍｌの濃度になるようにテトラアルキルホスホニウム塩および藻類の供試液を加え、２５℃の人工気象機内にて培養した。培養はスターラーにて常時撹拌を続けて行った。４８時間後の藻類の脱色状態を観察し、最も低いテトラアルキルホスホニウム塩濃度を最小殺藻濃度とした。
表３に各テトラアルキルホスホニウム塩の最小殺藻濃度を示す。
【００３４】
【表３】

表　３　最小殺藻濃度

例	供試薬剤			最小殺藻濃度　(ppm)	
	R^{1}	R^{2}	X	Chlorella vulagaris	Oscillatoria chlorina
実施例１	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	１０	２５
２	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	５	１０
３	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	CH_3SO_3	１０	２５
４	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	CH_3SO_3	５	１０
５	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	１０	２５
６	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CO_2C_6H_5$	５	１０
７	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	１０	２５
８	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CO_2C_6H_5$	５	１０
比較例１	C_6H_{13}	$C_{16}H_{33}$	Cl	１００	＞２００
２	C_8H_{17}	$C_{16}H_{33}$	Cl	＞２００	＞２００

【００３５】

表３の結果より、本発明のテトラアルキルホスホニウム塩は、比較例のテトラアルキルホスホニウム塩に比べて、著しく優れた殺藻効果を有することが分かる。

【００３６】

試験　３　（金属腐食試験）

実施例１～８および比較例１～２で得られたテトラアルキルホスホニウム塩、さらに従来の第四級アンモニウム塩の薬剤について金属腐食性の確認を行った。

【００３７】

（１）試験方法

１００ｍｌ容共栓付メスシリンダーにアルミニウム金属板およびステンレス（ＳＵＳ３０４）金属板（幅２０ｍｍ×縦１２０ｍｍ×厚さ１ｍｍ）（日本テストパネル工業社製）と各薬剤１．０％水溶液（ｐＨ６．０～６．５）に調製した液を５０ｍｌ入れた後、該メスシリンダーを恒温槽（５０℃）で３週間放置した後の、金属板の様子を目視で観察した。

【００３８】

（２）試験結果

試験結果を表４に示す。

【００３９】

【表４】

表　４　金属腐食結果

例	金　属	
	アルミニウム金属板	ＳＵＳ３０４
実施例１	◎	◎
実施例２	◎	◎
実施例３	◎	◎
実施例４	◎	◎
実施例５	◎	◎
実施例６	◎	◎
実施例７	◎	◎
実施例８	◎	◎
比較例１	○	◎
比較例２	○	◎
塩化ベンザルコニウム	×	○

注）　評価方法　◎　：　変化なし

○　：　わずかに変色した

×　：　激しく変色した

【００４０】

試験　４　（起泡性および臭いの試験）

実施例１～８および比較例１～２で得られたテトラアルキルホスホニウム塩、さらに従来

の第４級アンモニウム塩の薬剤について起泡性試験と臭いの有無の確認を行った。

（１）試験方法

各薬剤の０．１％水溶液を５０ｍｌ調製し、１００ｍｌ容共栓付メスシリンダーに入れ、２分間振盪した後、１０分間ないし６０分間放置した後の泡の高さを測定した。また、臭いの有無について確認した。

【００４１】

（２）試験結果

試験結果を表５に示す。

【００４２】

【表５】

表　５　起泡性と臭い

例	供試薬剤 R¹	供試薬剤 R²	供試薬剤 X	泡の高さ（mm） 10分後	泡の高さ（mm） 60分後	臭いの判定
実施例1	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	24	2	◎
2	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CH_3C_6H_4SO_3$	21	1	◎
3	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	CH_3SO_3	23	2	◎
4	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	CH_3SO_3	27	3	◎
5	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	23	2	◎
6	C_4H_9	$C_{14}H_{29}$	$CO_2C_6H_5$	21	4	◎
7	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$O_2P(OC_4H_9)_2$	19	1	◎
8	C_4H_9	$C_{16}H_{33}$	$CO_2C_6H_5$	20	2	◎
比較例1	C_6H_{13}	$C_{16}H_{33}$	Cl	(8)	(0)	◎
2	C_8H_{17}	$C_{16}H_{33}$	Cl	(8)	(0)	◎
（第４アンモニウム塩）						
塩化ベンザルコニウム				＞１００	５５	×
ジメチルジ n-デシルアンモニウムクロライド				＞１００	６０	×

注）　（）内の数値は、薬剤自体が溶解しないための参考値である。

臭いの判定　◎：臭いを感じない

○：臭いをわずかに感じる

×：非常に悪臭を感じる

【００４３】

表５の結果より、本発明のテトラアルキルホスホニウム塩は、起泡性が少なく、しかも臭いについても良好な結果を示しているのに比べ、比較例のテトラアルキルホスホニウム塩および従来の第四級アンモニウム塩化合物は、これら両方の結果がいずれも満足のいかないものであることが分かる。

【００４４】

【発明の効果】
本発明に係る殺菌殺藻剤は、使用濃度が低くても十分な殺菌殺藻力を示し、少なくとも０．１ｐｐｍの濃度でその効果を示す。しかも、従来のホスホニウム塩化合物や第四級アンモニウム塩化合物と比較して、金属製の機械、器具に対して錆や腐食が発生しにくく、起泡性が少なく、水溶性に優れ、例えば冷却塔のような激しく撹拌される場合でも、泡立ちが少なく、且つ臭いの少ない殺菌殺藻剤である。

フロントページの続き

(74)代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七
(74)代理人 100081916
弁理士 長谷 正久
(74)代理人 100064779
弁理士 黒岩 徹夫
(72)発明者 橋本 一吉
東京都江東区亀戸９丁目１５番１号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内
(72)発明者 稲葉 佳子
東京都江東区亀戸９丁目１５番１号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内
(72)発明者 志村 征爾
東京都江東区亀戸９丁目１５番１号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内
(72)発明者 田中 一経
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野３２８番地 ケイ・アイ化成株式会社内
(72)発明者 岩渕 耕一
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野３２８番地 ケイ・アイ化成株式会社内
(72)発明者 小永井 芳広
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野３２８番地 ケイ・アイ化成株式会社内

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開昭６３－１１９４９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７３６０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２８４６９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－２０４２８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２１７１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２１７１７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３２８１３６５（ＵＳ，Ａ）
特開昭６２－０２６２０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０６０９０３（ＪＰ，Ａ）
Chemical Abstracts, 1969, Vol.70, No.96859
Chemical Abstracts, 1969, Vol.70, No.11761

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}, ＤＢ名)
A01N 57/34
C07F 9/54
CA(STN)
REGISTRY(STN)