(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3554575号
(P3554575)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
A01N 37/34	A01N	37/34	101
C02F 1/00	C02F	1/00	ZAB
C02F 1/50	C02F	1/50	510C
	C02F	1/50	520B
	C02F	1/50	532C

請求項の数 1　(全 11 頁)　最終頁に続く

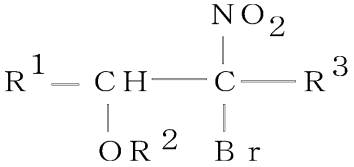
(21)出願番号　特願平5-284156
(22)出願日　平成5年10月20日(1993.10.20)
(65)公開番号　特開平7-116669
(43)公開日　平成7年5月9日(1995.5.9)
審査請求日　平成12年10月18日(2000.10.18)

(73)特許権者　000135760
株式会社パーマケム・アジア
東京都中央区日本橋堀留町１丁目３番１８号
(74)代理人　100094488
弁理士　平石　利子
(72)発明者　上島　卓雄
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９　株式会社パーマケム・アジア　Ｒ＆Ｄセンター内
(72)発明者　西川　武彦
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９　株式会社パーマケム・アジア　Ｒ＆Ｄセンター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】製紙用スライム防除剤

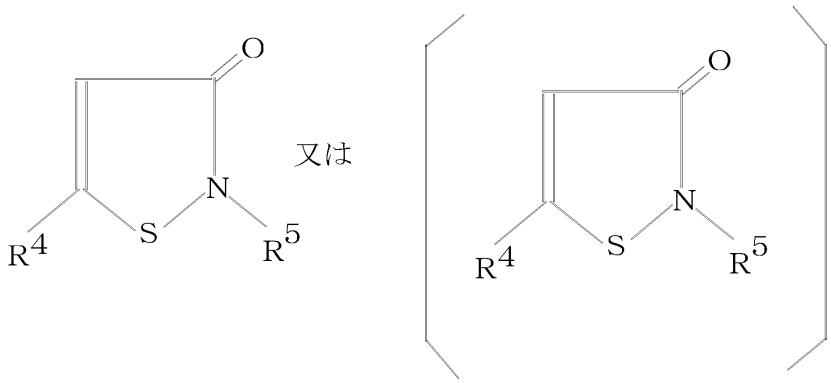
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
オルトフタルアルデヒドと次の（ａ）～（ｒ）の化合物の１種又は２種以上との配合比を５：９５～９５：５とし、これを有効成分として製紙用水中に０．１～１００ｐｐｍ含有することを特徴とする製紙用スライム防除剤。
（ａ）一般式Ｉ
【化１】



〔Ｉ〕

（但し、式中R^1は水素原子又は低級アルキル基、R^2は水素原子又はアシル基、R^3は水素原子、臭素原子、低級アルキル基又はR^1－ＣＨ（ＯR^2）－を示す）で表される化合物、
（ｂ）一般式ＩＩ

【化２】

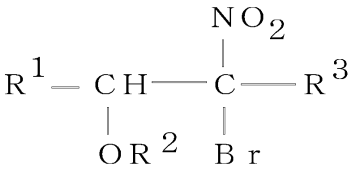


〔II〕

（但し、式中R^4は水素原子又は塩素原子、R^5はアルキル基を示す。Ｍはアルカリ土類金属又は重金属陽イオンであり、Ｘはコンプレックスを形成するのに十分な溶解度を有する陽イオンＭとの化合物を形成する陰イオンであり、ｍは１又は２の整数を示し、ｎは陰イオンＸが陽イオンＭの原子価を満たす整数を示す。）で表される化合物、
（ｃ）メチレンビスチオシアネート、（ｄ）４，５－ジクロロ－１，２－ジチオール－３－オン、（ｅ）４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、（ｆ）２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、（ｇ）２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド、（ｈ）１，２－ビス－ブロモアセトキシエタン、（ｉ）１，４－ビス－ブロモアセトキシ－２－ブテン、（ｊ）１，２－ビス－ブロモアセトキシプロパン、（ｋ）１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、（ｌ）３，３，４，４－テトラクロロテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド、（ｍ）α－ブロモ－３－ニトロアセトフエノン、（ｎ）α－クロロ－ベンズアルドキシム、（ｏ）α－クロロ－ｏ－アセチルベンズアルドキシム、（ｐ）α－クロロ－ｐ－クロロベンズアルドキシム、（ｑ）α－クロロ－ｏ－アセチル－ｐ－クロロベンズアルドキシム、（ｒ）５－クロロ－２，４，６－トリフルオロイソフタロニトリル。

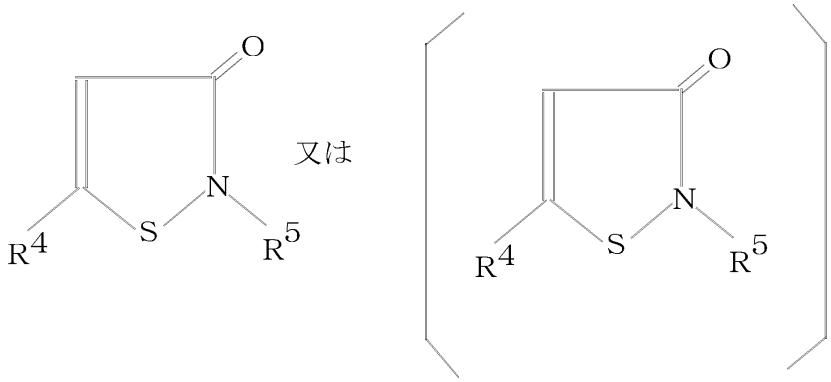
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、改善された効果を有する、製紙工程における工業用水中のスライム防除剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
パルプ工場及び製紙工場のパルプ調整及び抄紙工程において、バクテリア、酵母、糸状菌等の微生物繁殖によってスライムが形成され、種々の障害をひき起こすことが知られている。スライムは製紙工程中のリフラー壁、スクリーン、インレット又はチェスト壁、白水ピット、回収白水パイプの内壁等、水を使用する工程のほとんどあらゆる部分に付着し、次第にその厚さを増し、ついには剥離してパルプスラリー中に混入したり、スクリーンやパイプを詰らせたりする。パルプスラリー中に混入した小さいスライム塊は、紙上に黄色ないし褐色の斑点、いわゆる目玉を生じて紙質を低下させ、大きなスライム塊は紙切れまで起こす原因となる。
近年、白水回収率の向上、澱粉、ポリアクリルアミド、サイズ剤等の添加剤による富栄養化、無機物填料を含む堆積物、木材の樹脂成分、古紙に由来する接着剤やインキ成分に起因するピッチ状堆積物の増加などにより、製紙工程は一層微生物の繁殖に適する環境となっている。
特に白水回収率の向上は、スライム防除剤に対する耐性菌の出現及び菌交替現象をひき起

こしやすくし、スライム防除剤の効力低下の原因となっている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
そのため従来より多くのスライム防除剤が開発され使用されているが、このような条件下で満足すべき効力を持続しうるスライム防除剤は、見当らないのが現状である。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、オルトフタルアルデヒド（以下ＯＰＡと略す）と次の（ａ）～（ｒ）の化合物
（ａ）一般式Ｉ
【化３】



〔Ｉ〕

（但し、式中R^1は水素原子又は低級アルキル基、R^2は水素原子又はアシル基、R^3は水素原子、臭素原子、低級アルキル基又はR^1－ＣＨ（ＯR^2）－を示す）で表される化合物、
（ｂ）一般式ＩＩ
【化４】



（但し、式中R^4は水素原子又は塩素原子、R^5はアルキル基を示す。Ｍはアルカリ土類金属又は重金属陽イオンであり、Ｘはコンプレックスを形成するのに十分な溶解度を有する陽イオンＭとの化合物を形成する陰イオンであり、ｍは１又は２の整数を示し、ｎは陰イオンＸが陽イオンＭの原子価を満たす整数を示す。）で表される化合物、
（ｃ）メチレンビスチオシアネート、（ｄ）４，５－ジクロロ－１，２－ジチオール－３－オン、（ｅ）４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチルイソチアゾリン－３－オン、（ｆ）２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、（ｇ）２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド、（ｈ）１，２－ビス－ブロモアセトキシエタン、（ｉ）１，４－ビス－ブロモ－４－アセトキシ－２－ブテン、（ｊ）１，２－ビス－ブロモアセトキシプロパン、（ｋ）１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、（ｌ）３，３，４，４－テトラクロロテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド、（ｍ）α－ブロモ－３－ニトロアセトフェノン、（ｎ）α－クロロ－ベンズアルドキシム、（ｏ）α－クロロ－ｏ－アセ

チルベンズアルドキシム、（ｐ）α－クロロ－ｐ－クロロベンズアルドキシム、（ｑ）α－クロロ－ｏ－アセチル－ｐ－クロロベンズアルドキシム、（ｒ）５－クロロ－２，４，６－トリフルオロイソフタロニトリルの１種又は２種以上との配合比を５：９５～９５：５とし、これを有効成分として製紙用水中に０．１～１００ｐｐｍ含有することを特徴とする製紙用スライム防除剤である。

本発明者らは、ＯＰＡと（ａ）～（ｒ）の化合物を併用し、これらの配合比、および有効成分としての製紙用水に対する添加濃度を特定することにより、これらの化合物を単独で使用した場合からは予想し得なかった優れた相乗効果が得られることを見出した。

【０００５】

化合物（ａ）としては次の化合物があげられる。

ａ－１　：２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール
ａ－２　：１，１－ジブロモ－１－ニトロプロパノール－２
ａ－３　：２－ブロモ－２－ニトロプロパンジオール－１，３
ａ－４　：３－ブロモ－３－ニトロペンタンジオール－２，４
ａ－５　：２－ブロモ－２－ニトロブタンジオール－１，３
ａ－６　：３－ブロモ－３－ニトロブタノール－２
ａ－７　：２－ブロモ－２－ニトロブタノール
ａ－８　：２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－ジアセトキシプロパン
ａ－９　：２，２－ジブロモ－２－ニトロ－１－アセトキシエタン
ａ－１０：３－ブロモ－３－ニトロ－４－カプリノイルオキシペンタノール－２
ａ－１１：２－ブロモ－２－ニトロ－１－フェニルエタノール
ａ－１２：２－ブロモ－２－ニトロ－１－（ｏ－クロロフェニル）エタノール
ａ－１３：２－ブロモ－２－ニトロ－１－フェニルプロパノール等である。

化合物（ｂ）としては次の化合物が挙げられる。

ｂ－１　：５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン
ｂ－２　：２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン

及びそれらのアルカリ土類金属又は重金属の塩のコンプレックス。塩としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マンガン、塩化鉄、塩化バリウム等が挙げられる。

【０００６】

ＯＰＡと（ａ）～（ｒ）の化合物の配合比は５：９５～９５：５好ましくは１０：９０～９０：１０である。本発明のスライム防除剤は、通常はＯＰＡと（ａ）～（ｒ）の化合物を有機溶剤に溶解し、製剤化して使用することが好ましいが、場合によってはエマルジョンやサスペンジョンに製剤することもできる。また必要に応じてノニオン、アニオン、カチオン界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤等の安定剤を添加する事もできる。

【０００７】

有機溶剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールジイソブチレート等のグリコール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、マレイン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、乳酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン等のケトン類；トルエン、キシレン、１，２－ジメチル－４－エチルベンゼン等の芳香族系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等が用いられる。これらの溶剤は単独でもよく、また２種以上の混合溶媒でもよい。

【０００８】

界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオレイル

エーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル系、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステル塩、第四級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン等である。
本発明のスライム防除剤の製紙工程の添加量は用水源、抄物等により異なるが、一般に有効成分として用水に対し０．１～１００ｐｐｍ、好ましくは０．５～５０ｐｐｍで充分効力を示す。
【０００９】
【実施例】
製剤例の処方は下記の通りである。なお製剤例中の部は重量部を意味する。
製剤例１．
ＯＰＡ　１０部
２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール　１０部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル　８０部
製剤例２．
ＯＰＡ　１０部
２－ブロモ－２－ニトロプロパンジオール－１，３　１５部
ジエチレングリコール　７５部
製剤例３．
ＯＰＡ　１０部
３－ブロモ－３－ニトロペンタンジオール－２，４　１５部
イソプロピルアルコール　７５部
製剤例４．
ＯＰＡ　１５部
２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－ジアセトキシプロパン　１０部
エチレングリコール　７５部
製剤例５．
ＯＰＡ　１０部
※５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン　２部
※２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン　０．２部
エチレングリコール　８７．８部
※５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンと２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンは約１０：１の割合で含有する市販品（市川合成　　製ＺＯＮＥＮ－Ｆ）を使用した。
製剤例６．
ＯＰＡ　１０部
※５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン　２部
※２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン　０．６部
※硝酸マグネシウム　３部
※塩化マグネシウム　０．２部
※水　１４．２部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル　７０部
※イソチアゾリン化合物はマグネシウム塩とコンプレックスを形成し、水溶液として市販されているローム・アンド・ハース社のケーソン８８６を使用した。
製剤例７．
ＯＰＡ　１０部
メチレンビスチオシアネート　１０部
ジメチルホルムアミド　３０部
アジピン酸ジメチル　５０部
製剤例８．

ＯＰＡ　１５部
４，５－ジクロロ－１，２－ジチオール－３－オン　５部
エチルセロソルブ　８０部
製剤例９．
ＯＰＡ　１０部
４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン１０部
ジプロピレングリコール　８０部
製剤例１０
ＯＰＡ　２０部
２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン　１０部
プロピレングリコール　７０部
製剤例１１．
ＯＰＡ　１０部
２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド　２０部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル　７０部
製剤例１２．
ＯＰＡ　１０部
１，４－ビス－ブロモアセトキシ－２－ブテン　８５部
ノニオンＮＳ－２０４．５（日本油脂（株）界面活性剤）　５部
製剤例１３．
ＯＰＡ　５部
１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オン　２５部
ジエチレングリコール　７０部
製剤例１４．
ＯＰＡ　１０部
３，３，４，４－テトラクロロテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド１０部
ソルビタンモノラウレート　５部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル　７５部
製剤例１５．
ＯＰＡ　２５部
α－ブロモ－３－ニトロアセトフェノン　５部
メチルイソブチルケトン　３０部
エチレングリコールジアセテート　４０部
製剤例１６．
ＯＰＡ　１５部
α－クロロ－ｐ－クロロベンズアルドキシム　１５部
ポリエチレングリコール＃２００　７０部
製剤例１７．
ＯＰＡ　２０部
５－クロロ－２，４，６－トリフルオロイソフタロニトリル　１０部
１，２－ジメチル－４－エチルベンゼン　７０部

【００１０】

実験例１

イ、ロ製紙各工場より採取した白水７０ｍｌに対し、ＳＣＤ液体培地を２０ｍｌ加え、振とう培養機で３２℃、１．５時間前培養を行なった。この培養液４．５ｍｌを培養セルに取り、供試薬剤を３０ｐｐｍ（有効成分合計６ｐｐｍ）になるように添加し、３２℃で振とう培養する。同時に薬剤無添加のもの（ブランク）も培養する。これら培養液の６６０ｎｍにおける吸光度を経時的に測定し、増殖期に入りかけた吸光度値０．１００を増殖開始の値とみなし、薬剤を添加したものが０．１００に達するまでに要した時間から、ブランクが０．１００に達するまでに要した時間を差し引いて発育抑制時間とする。

供試薬剤としてはＯＰＡと（ａ）～（ｒ）より選んだ化合物の合計が２０％になるようにジエチレングリコールモノメチルエーテルに溶解製剤し、添加時に水で希釈して用いた。発育抑制時間を表１～表２に示し、比較検討を行なった。発育抑制時間は供試薬剤の効力が強いほど長くなる。

【００１１】

【表１】イ製紙工場白水（ｐＨ５．６）

No	成分	抑制時間（単位：時間）						
		100:0	90:10	70:30	50:50	30:70	10:90	0:100
1	OPA: a-1	4	１７	３３	３８	３７	２７	２０
2	OPA: a-3	4	9	１８	２５	２５	１９	１５
3	※OPA:b	4	１０	２２	３０	２８	２２	１８
4	＊OPA:b	4	１１	２２	３２	２９	２２	１８
5	OPA: c	4	１３	２８	３５	３６	３２	２６
6	OPA: d	4	１５	２７	３４	３３	２９	２４
7	OPA: g	4	8	１５	２０	３０	２２	１１
8	OPA: i	4	１４	２６	３３	３１	２６	２３
9	OPA: p	4	１４	２５	３２	３１	２３	１７
10	OPA: r	4	8	１８	２３	２０	１３	9

※（ｂ－１）：（ｂ－２）　約１０：１の割合で含有する市販品（市川合成社製ＺＯＮＥＮ－Ｆ）を使用した。

＊（ｂ－１）：（ｂ－２）　約３：１の割合で含有し、マグネシウム塩とコンプレックスを形成し、水溶液として市販されているローム・アンド・ハース社製ケーソン８８６を使用した。

【００１２】

【表２】ロ製紙工場白水（ｐＨ７．３）

No	成分	抑制時間（単位：時間）						
		100:0	90:10	70:30	50:50	30:70	10:90	0:100
11	OPA: a-8	7	１５	２５	２８	２４	１７	１４
12	OPA: e	7	１３	２５	３１	２６	１８	１６
13	OPA: h	7	１２	２２	２９	３１	２３	１８
14	OPA: k	7	１５	２３	２４	１８	１１	8
15	OPA: l	7	１２	１８	２５	２３	１７	１３
16	OPA: o	7	１１	１６	１８	１７	１２	１０

【００１３】

実験例２

イ製紙工場より採取した白水１０ｍｌを三角フラスコに採り、供試薬剤をこの白水に対して３０ｐｐｍ（有効成分６ｐｐｍ）になるように添加して、３２℃、１時間振とう培養した後、生菌数を測定した。白水中の生菌数減少の程度と組成比より、相乗効果の有無を評

価する。結果を表３に示す。なおＮｏ４のｂ成分としては（ｂ－１）：（ｂ－２）　約１０：１の割合で含有する市販品（市川合成社製ＺＯＮＥＮ－Ｆ）を使用した。

【表３】イ製紙工場白水（ｐＨ５．６）

No.	成分	生菌数（個／ml）					
		100:0	90:10	70:30	50:50	30:70	10:90	0:100
1	OPA: a-1	2.9×10^3	4.3×10^2	0	0	6.0×10^2	8.4×10^3	6.0×10^4
2	OPA: a-4	2.9×10^3	6.1×10^2	0	1.8×10^2	4.8×10^3	2.5×10^4	4.1×10^5
3	OPA:a-10	2.9×10^3	7.3×10^2	8.8×10	3.0×10	1.4×10^3	7.2×10^4	6.0×10^5
4	OPA:b *	2.9×10^3	6.6×10^2	4.3×10	8.3×10^2	3.2×10^3	9.1×10^5	4.5×10^6
5	OPA: c	2.9×10^3	2.1×10^2	5.8×10	0	5.2×10^2	6.1×10^4	5.9×10^5
6	OPA: d	2.9×10^3	2.5×10	0	0	5.4×10^2	8.1×10^3	4.8×10^3
7	OPA: g	2.9×10^3	1.0×10^2	0	0	4.0×10	1.6×10^2	3.3×10^3
8	OPA: i	2.9×10^3	2.0×10^2	4.8×10	5.1×10^2	8.0×10^2	1.2×10^5	6.4×10^6
9	OPA: j	2.9×10^3	6.5×10^3	1.4×10^2	2.3×10^2	5.8×10^3	8.2×10^5	7.2×10^6
10	OPA: m	2.9×10^3	5.8×10^3	4.4×10^2	1.3×10	2.4×10^2	3.3×10^4	2.5×10^5
11	OPA: n	2.9×10^3	1.6×10^2	6.5×10	5.6×10	9.2×10^2	3.0×10^3	8.2×10^3
12	OPA: o	2.9×10^3	2.1×10^2	2.4×10	5.4×10	8.5×10^2	7.8×10^3	2.7×10^3
13	OPA: p	2.9×10^3	8.2×10	0	0	3.7×10^2	8.5×10^2	1.8×10^3
14	OPA: q	2.9×10^3	2.6×10^2	3.1×10	6.5×10^2	4.1×10^3	9.2×10^3	7.6×10^3

【００１４】

【発明の効果】

本発明のスライム防除剤は、オルトフタルアルデヒドと（ａ）～（ｒ）の化合物を併用し、これらの配合比、および有効成分としての製紙用水に対する添加濃度を特定することにより、これらの化合物を単独で使用した場合からは予想できなかった優れた相乗効果を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　FI
C02F　1/50　　532L

(72)発明者　吉田　教夫
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９　株式会社パーマケム・アジア　R&Dセンター内
(72)発明者　渡辺　道雄
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町１４－２９　株式会社パーマケム・アジア　R&Dセンター内

審査官　守安　智

(56)参考文献　米国特許第０５１２８０５１（US，A）
特開昭６３－３１３７０５（JP，A）
特開昭５８－１８９１０３（JP，A）
特開昭６１－２１５３０２（JP，A）
特開昭６２－０２６２０９（JP，A）
特開昭６２－２０１８０１（JP，A）
特開昭６３－０８８１０５（JP，A）
特開平０１－２７２５０６（JP，A）
特開平０２－０５３７０３（JP，A）
特開平０３－０６３２０４（JP，A）
特開平０３－１１２９０８（JP，A）
特開平０４－１４６２９８（JP，A）
特開平０５－２７１０１５（JP，A）
日本防菌防黴学会辞典編集委員会，防菌防黴剤事典，第１版第１刷，日本防菌防黴学会，１９８６年　8月２２日，第24-26頁
Department of Health，Report of the Expert Advisory Committee on Biocides，英国，英国出版局，１９８９年，pp.25-26