



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052594
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 11/00 (2006.01) A01N 35/02 (2006.01)
A61L 2/18 (2006.01) C23F 11/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23F 11/00 (2013.01)
A01N 35/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007111
(22) 출원일자(국제) 2015년09월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/075979
(87) 국제공개번호 WO 2016/043148
국제공개일자 2016년03월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-191163 2014년09월19일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마현 구라시키키시 사카즈1621
(72) 발명자
츠루타 다쿠오
일본 니이가타현 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
시미즈 료스케
일본 니이가타현 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금속의 생물 부식 억제제

(57) 요약

(과제) 저농도로 효과를 발휘하고, 또한 생분해성도 우수한 금속의 생물 부식 억제제를 제공하는 것.
(해결 수단) 3-메틸글루타르알데히드를 유효 성분으로 하는 금속의 생물 부식 억제제.

(52) CPC특허분류

A61L 2/18 (2013.01)

C23F 11/122 (2013.01)

(72) 발명자

호소노 다카히로

일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이

후지 준이치

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 1방 3고 주
식회사 쿠라레 나이

와카이 사토시

일본 효고켄 고베시 나다쿠 롯코다이쵸 1방 1고 고
쿠리츠다이가쿠호진 고베다이가쿠 나이

명세서

청구범위

청구항 1

3-메틸글루타르알데히드를 유효 성분으로 하는 금속의 생물 부식 억제제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

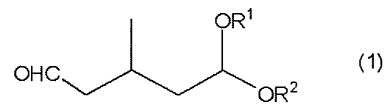
상기 생물 부식이 황산 환원균, 질산 환원균, 메탄 생성균, 요오드 산화균, 철 산화 세균 및 황 산화 세균에서 선택되는 적어도 1 종에 의한 것인 생물 부식 억제제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 식 (1)

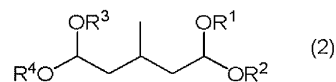
[화학식 1]



(R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (2)

[화학식 2]



(R^1 , R^2 는 상기 정의한 바와 같고, R^3 , R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

로 나타내는 화합물의 1 종 이상을 추가로 함유하는 생물 부식 억제제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

유효 성분의 총 농도가 0.01 ppm ~ 3000 ppm 의 범위인 수성액의 형태인 생물 부식 억제제.

청구항 5

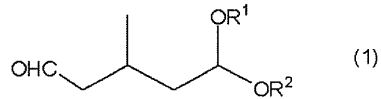
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속이 철인 생물 부식 억제제.

청구항 6

하기 식 (1)

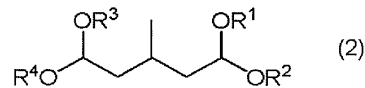
[화학식 3]



(R¹, R² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (2)

[화학식 4]



(R¹, R² 는 상기 정의한 바와 같고, R³, R⁴ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

로 나타내는 화합물의 1 종 이상, 및 물을 접촉시켜 3-메틸글루타르알데히드를 발생시키는 공정을 포함하는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 금속 부식 억제제의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

산을 공존시키는 금속 부식 억제제의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 생물 부식 억제제를 사용하는 금속의 생물 부식 억제 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속의 생물 부식의 억제제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 생물 부식이란, 환경 중에 존재하는 미생물의 작용에 의해 직접적 또는 간접적으로 유기(誘起)되는 부식 현상을 말하며, 많은 연구예가 보고되어 있지만(예를 들어 비특허문헌 1 등), 발생의 메커니즘 등에 관하여 미해명된 부분도 남아 있다. 최근의 연구에서는, 생물 부식이 2 종 이상의 미생물(예를 들어, 황산 환원균 및 메탄 생성균 등)에 의한 것인 경우에는, 이들 미생물의 작용이 상승적으로 부식을 촉진시키는 경우가 있는 것이 보고되어 있다.

[0003] 최근, 화석 연료(예, 석유, 천연 가스, 셰일 오일, 셰일 가스 등)의 채굴에서는 고압수에 의한 암반의 파쇄 등이 실시되고 있으며, 이 고압수의 유로인 철 배관 등에서 생물 부식이 보이고 있다. 이 생물 부식을 억제하기 위해 글루타르알데히드가 사용되고 있다(특허문헌 1 참조). 일반적으로, 글루타르알데히드 및 그 유연체(類緣體)는 살균성을 갖는 것이 알려져 있으며, 그 중에서도 글루타르알데히드는 우수한 살균성을 갖는 것이 알려져 있다(비특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국 특허 제2801216호 명세서

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) Journal of Bioscience and Bioengineering VOL.110, No.4, pp.426-430 (2010)
 (비특허문헌 0002) Journal of applied bacteriology Vol.30, No.1, 78-87 (1967)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 한편으로, 살균성을 갖는 화합물은 높은 독성을 나타내는 경우가 적지 않다. 이와 같은 화합물이 환경 중에 방출되는 용도로 사용된 경우, 작업자나 생태계에 영향을 미칠 가능성이 있는 점에서 사용량은 최대한 적은 것이 바람직하고, 또 환경 중에서 신속하게 분해되는 것이 바람직하다. 즉, 살균성을 갖는 화합물에 있어서는, 저농도로 원하는 효과를 나타내면서도, 동시에 높은 생분해성을 갖는 것이 바람직하다. 화석 연료의 채굴에 있어서 생물 부식 억제제로서 빈번하게 사용되고 있는 글루타르알데히드는 변이원성을 갖는 것이 알려져 있고, 생분해성이 충분하지 않고, 비교적 장기에 걸쳐 환경 중에 잔존할 가능성이 있어, 상기한 영향이 염려된다.
- [0007] 그래서 본 발명의 목적은, 저농도로 효과를 발휘하고 또한 생분해성도 우수한 금속의 생물 부식 억제제, 그 생물 부식 억제제의 제조 방법, 그 생물 부식 억제제를 사용한 금속의 생물 부식의 억제 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들이 상세하게 검토한 결과, 3-메틸글루타르알데히드는 글루타르알데히드와 비교하여 높은 생분해성을 갖고, 또한 매우 저농도로 금속의 생물 부식 억제 효과를 발현하는 것을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

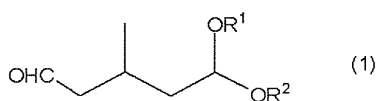
- [0009] 즉, 본 발명은 하기 [1] ~ [8] 을 제공한다.

- [0010] [1] 3-메틸글루타르알데히드를 유효 성분으로 하는 금속의 생물 부식 억제제.

- [0011] [2] 상기 생물 부식이 황산 환원균, 질산 환원균, 메탄 생성균, 요오드 산화균, 철 산화 세균 및 황 산화 세균에서 선택되는 적어도 1 종에 의한 것인 [1] 의 생물 부식 억제제.

- [0012] [3] 하기 식 (1)

- [0013] [화학식 1]

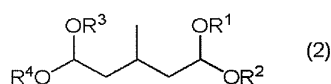


- [0014]

- [0015] (R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

- [0016] 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (2)

- [0017] [화학식 2]



- [0018]

- [0019] (R^1 , R^2 는 상기 정의한 바와 같고, R^3 , R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

- [0020] 로 나타내는 화합물의 1 종 이상을 추가로 함유하는 [1] 또는 [2] 의 생물 부식 억제제.

- [0021] [4] 유효 성분의 총 농도가 0.01 ppm ~ 3000 ppm 의 범위인 수성액의 형태인 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 생물

부식 억제제.

[0022] [5] 상기 금속이 철인 [1] ~ [4] 중 어느 하나의 생물 부식 억제제.

[0023] [6] 식 (1) 로 나타내는 화합물 또는 식 (2) 로 나타내는 화합물의 1 종 이상, 및 물을 접촉시켜 3-메틸글루타르알데히드를 발생시키는 공정을 포함하는 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 금속 부식 억제제의 제조 방법.

[0024] [7] 산을 공존시키는 [6] 의 금속 부식 억제제의 제조 방법.

[0025] [8] [1] ~ [5] 중 어느 하나의 생물 부식 억제제를 사용하는 금속의 생물 부식 억제 방법.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 저농도로 효과를 발휘하고 또한 생분해성도 우수한 금속의 생물 부식 억제제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 은, 실시예 1 에 있어서, 3-메틸글루타르알데히드의 생물 부식 억제 시험 결과 (철의 용출 농도) 를 나타내는 그래프이다.

도 2 는, 비교예 1 에 있어서, 글루타르알데히드의 생물 부식 억제 시험 결과 (철의 용출 농도) 를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 제는 유효 성분으로서 3-메틸글루타르알데히드를 함유한다. 3-메틸글루타르알데히드는 공지 물질이며, 공지된 방법 (예를 들어 Organic Syntheses, Vol.34, p.29 (1954), 및 Organic Syntheses, Vol.34, p.71 (1954) 등에 기재된 방법), 또는 그것에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0029] 본 발명의 제는, 3-메틸글루타르알데히드 이외에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 생물 부식 억제제의 분야에서 관용되는 성분을 추가로 함유해도 된다. 당해 성분으로는, 예를 들어 다른 향균제, 분산제, 현탁제, 전착제, 침투제, 습윤제, 점착제, 안정제, 난연제, 착색제, 산화 방지제, 대전 방지제, 발포제, 윤활제, 겔화제, 조막 보조제, 동결 방지제, 점도 조정제, pH 조정제, 방부제, 유화제, 소포제, 담체 등을 들 수 있다.

[0030] 다른 향균제로는, 예를 들어 산화제 (과아세트산, 모노과황산칼륨, 과불산나트륨, 과산화수소, 과탄산나트륨 등), 포스포늄염 (THPS, 폴리에테르폴리아미노메틸렌포스포네이트, 트리부틸테트라데실포스포늄클로라이드 등), 알킬벤젠술포산, 4 급 암모늄염 (N-알킬디메틸벤질암모늄클로라이드, N-디알킬메틸벤질암모늄클로라이드 등), 이소티아졸린·티아졸린·이소티아졸론계 화합물 (2-(티오시아노메틸티오)벤조티아졸, 이소티아졸론 등), 티오카르바메이트계 화합물, 하이드로퀴논계 화합물, 3-메틸글루타르알데히드 이외의 알데히드 화합물 (글루타르알데히드, 클로로아세트알데히드, 1,9-노난디알, 2-메틸-1,8-옥탄디알 등), 아조계 화합물, 염화벤잘코늄, 차아염소산, 옥사졸리딘 화합물, 이미다졸계 화합물 (1,2-디메틸-5-니트로-1H-이미다졸 등), 아미노알코올, 에테르류, 리포솜류, 알킨알콕시레이트류, 브롬계 살생물제 (2,2-디브로모-2-니트로아세트아미드 등), 효소류 (endo- β -1,2-galactanase 등), 금속 이온류, 페놀계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 향균제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0031] 분산제로는, 예를 들어 고급 알코올의 황산에스테르, 알킬술포산, 알킬아릴술포산, 옥시알킬아민, 지방산 에스테르, 폴리알킬렌옥사이드계, 안하이드로소르비톨계 등의 계면 활성제 ; 비누류, 카세인, 젤라틴, 전분, 알긴산, 한천, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 폴리비닐알코올, 송근유, 당유, 벤토나이트, 크레졸 비누 등을 들 수 있다. 이들 분산제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0032] 담체로는, 예를 들어 물, 알코올 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 글리콜, 글리세린 등), 케톤 (아세톤, 메틸에틸케톤 등), 지방족 탄화수소 (헥산, 유동 파라핀 등), 방향족 탄화수소 (벤젠, 자일렌 등), 할로젠화 탄화수소, 산 아미드, 에스테르, 니트릴 등의 액체 담체 ; 클레이류 (카올린, 벤토나이트, 산성 백토 등), 텔크류 (활석 분말, 납석 분말 등), 실리카류 (규조토, 무수 규산, 운모 분말 등), 알루미나, 황 분말, 활성탄 등의 고체 담체 ; 등을 들 수 있다. 이들 담체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0033] 본 발명의 제에 있어서의 상기 유효 성분의 총 함유 비율은, 제형이나 사용 양태 등에 따라 적절히 설정하면 되지만, 통상적으로 1 ~ 100 질량% 이고, 비용 대비 효과의 관점에서 바람직하게는 5 ~ 100 질량% 이고, 보다

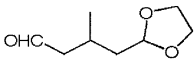
바람직하게는 5 ~ 95 질량% 이다.

- [0034] 본 발명의 제의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 자체 공지된 방법 또는 그것에 준하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 3-메틸글루타르알데히드에, 원하는 바에 따라 생물 부식 억제제의 분야에서 관용되는 성분을 첨가하여 혼합하는 것 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 제형으로는, 예를 들어 유제, 액제, 수용제, 수화제, 분제, 입제, 미립제, 정제, 페이스트제, 현탁제, 분무제, 도포제 등을 들 수 있다. 각 제형으로 제제화하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 자체 공지된 방법 또는 그것에 준하는 방법에 의해 제제화할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 제의 유효 성분인 3-메틸글루타르알데히드는, 생물 부식을 일으키는 미생물에 대해 글루타르알데히드 이상의 살균 작용을 갖고, 또한 생분해성이 높다. 그 때문에, 본 발명의 제는 금속의 생물 부식을 억제하기 위해 바람직하게 사용된다. 생물 부식을 일으키는 미생물로는, 예를 들어 황산 환원균, 질산 환원균, 메탄 생성균, 요오드 산화균, 철 산화 세균 및 황 산화 세균 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 본 발명에 있어서 생물 부식의 「억제」란, 생물 부식의 발생을 미연에 막는 것, 및 생물 부식의 진전(악화)을 억제하는 것을 포함하는 개념이다.
- [0037] 본 발명에 있어서 「황산 환원균」이란, 황산염을 환원하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다. 황산 환원균의 구체예로는, *Desulfovibrio* 속의 미생물, *Desulfobacter* 속의 미생물, *Desulfotomaculum* 속의 미생물 등을 들 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서 「질산 환원균」이란, 질산염을 환원하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다.
- [0039] 본 발명에 있어서 「메탄 생성균」이란, 혐기적 환경하에서 메탄을 생성하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다. 메탄 생성균의 구체예로는, *Methanobacterium* 속의 미생물, *Methanococcus* 속의 미생물, *Methanosarcina* 속의 미생물 등을 들 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서 「요오드 산화균」이란, 요오드화물 이온(I^-)을 분자상 요오드(I_2)로 산화하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다. 요오드 산화균의 구체예로는, *Roseovarius* sp.2S-5, *Iodide oxidizing bacterium* MAT3 주 등을 들 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서 「철 산화 세균」이란, 2 개의 철 이온(Fe^{2+})을 3 개의 철 이온(Fe^{3+})으로 산화하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다. 철 산화 세균의 구체예로는, *Mariprofundus ferrooxydans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* 등을 들 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서 「황 산화 세균」이란, 황 또는 무기 황 화합물을 산화하는 능력을 갖는 미생물의 총칭이다. 황 산화 세균의 구체예로는, *Thiobacillus* 속 세균, *Acidithiobacillus* 속 세균, *Sulfolobus* 속 고세균, *Acidianus* 속 고세균 등을 들 수 있다.
- [0043] 본 발명의 제는, 황산 환원균, 질산 환원균, 메탄 생성균, 요오드 산화균, 철 산화 세균 및 황 산화 세균에서 선택되는 적어도 1 종 ; 보다 바람직하게는 황산 환원균, 질산 환원균 및 메탄 생성균에서 선택되는 적어도 1 종 ; 더욱 바람직하게는 황산 환원균 및 메탄 생성균에서 선택되는 적어도 1 종 ; 특히 바람직하게는 메탄 생성균에 의한 생물 부식을 억제하기 위해 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 메탄 생성균은 혐기적인 환경을 좋아하고, 수전, 나아가서는 늪, 못, 호수, 하천, 바다 및 화석 연료의 채굴 현장 등에 생식한다.
- [0045] 황산 환원균은 혐기적인 환경을 좋아하고, 수분을 함유하는 환경이면 대체로 생식하고, 예를 들어 삼림 토양, 전답, 늪, 못, 호수, 하천 및 바다 등의 모든 곳에 생식한다.
- [0046] 질산 환원균은 혐기적인 환경을 좋아하고, 메탄 생성균이나 황산 환원균에 비해 산화적인 환경에서도 생육할 수 있기 때문에, 상기 환경에 생식한다.
- [0047] 철 산화 세균은 광산 폐수 등에 존재한다. 또 하천 등에 있어서 약간 갈색의 퇴적물 등이 쌓여 있는 장소 등에 생식한다.
- [0048] 황 산화 세균은 철 산화 세균과 동일한 환경에 생식하고, 또 생활 배수에도 생식하므로, 하수관의 콘크리트 부식 등에도 관여하고 있다. 또한 황을 함유하는 온천에도 생식한다.

- [0049] 요오드 산화 세균이 비교적 많이 존재하는 장소는 지하 함수이고, 또 해양 환경에도 널리 존재한다.
- [0050] 따라서, 본 발명의 제는, 상기 서술한 미생물의 생식 환경에 존재하거나, 또는 설치되는 금속의 생물 부식을 억제하기 위해 바람직하게 사용된다.
- [0051] 본 발명의 제가 사용되는 금속은, 생물 부식을 일으키는 미생물이 존재하는 환경에 노출되는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 철, 구리, 아연, 주석, 알루미늄, 마그네슘, 티탄, 니켈, 크롬, 망간, 몰리브덴 및 이들에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 합금 등을 들 수 있다. 그 중에서도 공업적 이용의 관점에서, 철 및 철을 함유하는 합금인 것이 바람직하고, 철인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 제의 사용 방법은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않지만, 그 일 양태로서, 예를 들어 생물 부식을 일으키는 미생물이 존재하는 환경에 금속이 노출되는 경우, 그것보다 전에 미리 본 발명의 제를 당해 환경에 존재시켜 두는 방법 등을 들 수 있다. 당해 양태의 구체예를 들면, 수압 파쇄법에 의한 화석 연료 (예를 들어 석유, 천연 가스, 셰일 오일, 셰일 가스 등) 의 채굴에 있어서, 암반 등에 고압으로 주입되는 액체 (고압수) 에 본 발명의 제를 미리 첨가하여 용해시켜 둠으로써, 고압수가 접촉하는 금속 (예를 들어 고압수의 유효인 금속 배관 등) 에 발생하는 생물 부식을 억제할 수 있다. 혹은, 생물 부식을 일으키는 미생물이 존재하는 환경에 금속이 노출되는 동안, 당해 환경에 본 발명의 제를 존재시켜도 된다. 다른 일 양태로는, 예를 들어 생물 부식의 억제가 필요한 금속의 표면에, 본 발명의 제를 그대로, 또는 물이나 유기 용매 등에 용해 또는 분산시킨 것을 도포 또는 분무하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0053] 본 발명의 제의 사용 형태로는, 상기 유효 성분의 총 농도가 특정한 범위인 수성액의 형태인 것이 바람직하다.
- [0054] 이러한 수성액에 있어서의 유효 성분의 총 농도는, 통상적으로 10000 ppm 이하이며, 비용 대비 효과의 관점에서 바람직하게는 0.01 ppm ~ 3000 ppm 이고, 보다 바람직하게는 0.1 ppm ~ 1000 ppm 이다. 당해 농도가 0.01 ppm 미만이면 생물 부식 억제 효과가 작아지는 경향이 되고, 10000 ppm 을 초과하면 크게 과잉이 되어 가격적으로 이용이 어려워지는 경향이 된다. 본 명세서에 있어서, 「ppm」은 특별히 언급이 없는 한 「질량ppm」을 의미한다.
- [0055] 수성액의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 자체 공지된 방법 또는 그것에 준하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 유효 성분을 적당한 액체 담체에 첨가하여 교반하고, 용해 또는 분산시킴으로써 제조할 수 있다. 당해 액체 담체로는, 예를 들어 본 발명의 제가 함유해도 되는 성분의 하나로서 상기에 예시한 액체 담체 등을 들 수 있다.
- [0056] 수성액은, 예를 들어 수압 파쇄법에서 사용되는 고압수 등으로서 이용 가능하다. 수성액을 당해 고압수로써 사용하는 경우, 수성액은 고압수에 관용되는 성분 (예를 들어 프로판트, 점도 조정제, 계면 활성제, 산 등) 을 함유해도 된다.
- [0057] 또, 수성액은 생물 부식의 억제가 필요한 금속의 표면에 도포 또는 분무해도 된다.
- [0058] 본 발명의 제에 있어서의 유효 성분인 3-메틸글루타르알데히드는, 보존 안정성의 관점에서 하기 식 (1)
- [0059] [화학식 3]
- (1)
- [0060] (R^1 , R^2 는 각각 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)
- [0061] 로 나타내는 아세탈 화합물 (이하, 화합물 (1) 이라고 칭한다) 또는 하기 식 (2)
- [0062] [화학식 4]
- (2)
- [0063] (R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 각각 탄소수 1 내지 6 의 알킬기를 나타내거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 는 서로 연결되어 탄소수 2 내지 7 의 알킬렌기를 나타낸다)

- [0066] 로 나타내는 비스아세탈 화합물 (이하, 화합물 (2) 라고 칭한다) 의 1 종 이상을 함유하는 형태로서 본 발명의 제에 추가로 함유시켜 보존 및 운반해도 된다. 즉, 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상은, 3-메틸글루타르알데히드의 등가체로서 본 발명의 제에 추가로 함유시킬 수 있다. 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 함유시키는 경우의 함유량에 특별히 제한은 없다. 또한, 3-메틸글루타르알데히드는 함유하지 않고 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상만을 함유시킨 것도 본 발명의 제와 동등하게 취급할 수 있다.
- [0067] 사용 전에 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제를 물과 접촉시켜 3-메틸글루타르알데히드를 발생시킬 수 있다. 또 생물 부식 억제제의 대상이 되는 환경에 존재하는 물에 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 직접 접촉시킴으로써 3-메틸글루타르알데히드를 발생시켜도 된다. 이와 같이, 물과 접촉시킴으로써 3-메틸글루타르알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 함유하는 제도 또한, 본 발명의 제의 일 양태이다.
- [0068] 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제와 물을 접촉시켜 3-메틸글루타르알데히드를 발생시킬 때에는, 필요에 따라 산을 사용해도 된다. 사용하는 산으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 황산, 인산, 질산, 염산, 붕산 등의 무기산; 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산 등의 유기산을 들 수 있다. 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제와 물을 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제와 산을 미리 혼합하여 이루어지는 조성물에 물을 접촉시켜도 되고, 미리 산과 물을 혼합한 용액에 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제를 접촉시켜도 된다.
- [0069] 사용하는 물의 양에 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상의 합계량과 당량 이상이 바람직하다. 접촉 시간에 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 5 초 이상이고, 1 분 이상인 것이 바람직하고, 10 분 이상인 것이 보다 바람직하다. 접촉 온도에 대해 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 -20 ℃ 내지 200 ℃ 이고, 0 ℃ 내지 120 ℃ 인 것이 바람직하고, 10 ℃ 내지 100 ℃ 인 것이 보다 바람직하다. 산의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 산과 물을 혼합하였을 때의 pH 가 6.0 이하가 되는 양이고, 1.0 내지 5.6 이 되는 양이 바람직하고, 2.0 내지 5.0 이 되는 양이 보다 바람직하다.
- [0070] 화합물 (1), 화합물 (2) 에 있어서, $R^1 \sim R^6$ 이 각각 독립적으로 나타내는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있다. 그 중에서도 메틸기, 에틸기, n-프로필기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다. 또, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 가 서로 연결되어 나타내는 알킬렌기로는, 예를 들어 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, 2-메틸-에틸렌기, 1,2-디메틸에틸렌기, 2-메틸-n-프로필렌기, 2,2-디메틸-n-프로필렌기, 3-메틸-n-펜틸렌기를 들 수 있다. 그 중에서도 에틸렌기, n-프로필렌기, 2-메틸-n-프로필렌기, 2,2-디메틸-n-프로필렌기, 2-메틸-에틸렌기, 1,2-디메틸에틸렌기가 바람직하고, 에틸렌기, n-프로필렌기, 2-메틸-n-프로필렌기, 2,2-디메틸-n-프로필렌기가 보다 바람직하다.
- [0071] 화합물 (1), 화합물 (2) 는 공지 화합물이며, 공지된 방법 (예를 들어 일본 공개특허공보 평11-228566호), 또는 그것에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0072] 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 의 1 종 이상을 추가로 함유하는 본 발명의 제를 사용하는 경우, 상기 「유효 성분의 총 함유 비율」 및 「유효 성분의 총 농도」 는 각각 3-메틸글루타르알데히드, 화합물 (1), 화합물 (2) 의 함유 비율의 합계 및 농도의 합계를 나타낸다.
- [0073] 본 발명의 제를 사용할 때, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 자체 공지된 살균 방법 또는 이것에 준하는 방법을 병용해도 된다.
- [0074] 예를 들어, 공지된 항균제를 병용해도 되고, pH 제어에 의한 살균 방법 (예를 들어 W02010/056114, W02008/134778 등 참조) 이나, 초음파 조사에 의한 살균 방법 (예를 들어 W02000/024679 등 참조) 등을 병용해도 된다. 본 발명의 제와 병용할 수 있는 공지된 항균제로는, 예를 들어 본 발명의 제가 함유해도 되는 성분 중 하나로서 상기에 예시한 다른 항균제 등을 들 수 있다.
- [0075] 실시예
- [0076] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.
- [0077] 실시예 1

- [0078] 3-메틸글루타르알데히드에 대해 이하와 같이 생물 부식 억제 시험을 실시하였다.
- [0079] [무기염 해수 배지 (A 액) 의 조제]
- [0080] Milli-Q 워터 970 ml, NaCl 19.0 g, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2.6 g, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.15 g, Na_2SO_4 4.0 g, NH_4Cl 0.25 g, KH_2PO_4 4.0 g, KCl 0.5 g, HEPES (2-[4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라지닐]에탄술포산) 23.8 g 을 혐기성 챔버 내에서 혼합 용해시켜, 무기염 해수 배지 (A 액) 를 조제하였다.
- [0081] 또한, Milli-Q 워터는, Merk Millipore 사 제조의 장치 (예를 들어, Milli-Q Integral 10) 를 사용하여 제조한 초순수이다.
- [0082] [탄산수소나트륨 용액 (C 액) 의 조제]
- [0083] Milli-Q 워터 30 ml 에 $NaHCO_3$ 2.52 g 을 용해시킨 후, 필터 제공하여 탄산수소나트륨 용액 (C 액) 을 조제하였다.
- [0084] [미량 원소 용액 (E 액) 의 조제]
- [0085] HCl (35 %) 8.3 ml, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2100 mg, H_3BO_3 30 mg, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 100 mg, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 190 mg, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 24 mg, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 2 mg, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 144 mg, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 36 mg 을 혼합하고, Milli-Q 워터로 100 ml 로 메스업한 후, 필터 제공하여 미량 원소 용액 (E 액) 을 조제하였다.
- [0086] [셀렌팅스텐 용액 (S 액) 의 조제]
- [0087] NaOH 400 mg, Na_2SeO_3 4 mg, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 8 mg 을 혼합하고, Milli-Q 워터로 100 ml 로 메스업한 후, 필터 제공하여 셀렌팅스텐 용액 (S 액) 을 조제하였다.
- [0088] [비타민 용액 (V 액) 의 조제]
- [0089] 4-아미노벤조산 4 mg, D-비오틴 1 mg, 니코틴산 10 mg, D-판토텐산칼슘 5 mg, 피리독신염산염 15 mg, 티아민염산염 10 mg, 비타민 B12 5 mg 을 혼합하고, Milli-Q 워터로 100 ml 로 메스업한 후, 필터 제공하여 비타민 용액 (V 액) 을 조제하였다.
- [0090] <생물 부식 억제 시험>
- [0091] A 액을 10 분 정도 가스 치환하고, 오토클레이브에서 121 °C, 20 분간 가열한 후, C 액, E 액, S 액 및 V 액을 첨가하여 얻어진 혼합액을, 멸균된 철 박편 (0.08 g Iron foil (세로 10 mm × 가로 10 mm × 두께 0.1 mm : Sigma-Aldrich356808-G)) 이 들어간 바이알에 20 ml 씩 나누어 따랐다. 각 바이알을, 5 분간 가스 치환 (N_2 가스에, 최종적으로 20 % CO_2 가스가 되도록 CO_2 가스를 혼합) 한 후, 재빠르게 부틸 고무 마개를 닫고, 알루미늄 시일로 확실하게 고정시켰다. 그 후, 시린지를 사용하여 *Methanococcus maripaludis* KA-1 주를 0.5 ml ($10^6 \sim 10^9 \text{ cells/ml}$) 첨가하고, 또한 3-메틸글루타르알데히드를 도 1 에 나타내는 농도가 되도록 첨가하였다. 각 바이알을 37 °C 에서 정치 (靜置) 하고, 철 박편에 있어서의 생물 부식의 진행도를 확인하기 위해, 7 일 후, 14 일 후, 21 일 후, 28 일 후에 철의 용출 농도를 측정하였다. 철의 용출 농도의 측정은, 각 바이알 중의 액 (1.0 ml) 을 나누어 담고, 그것에 6M HCl 을 0.5 ml 첨가하여 불용성의 철을 용해시키고, 1M L-아스코르브산을 1.0 ml 첨가하여 3 가철을 2 가철로 환원한 것을, 오르트 페난트롤린법으로 비색 측정하였다. 결과를 도 1 에 나타낸다.
- [0092] 비교예 1
- [0093] 3-메틸글루타르알데히드를 대신하여 글루타르알데히드를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 생물 부식 억제 시험을 실시하였다. 결과를 도 2 에 나타낸다.
- [0094] 도 1 및 도 2 의 결과로부터, 3-메틸글루타르알데히드에서는, 첨가 농도 1 ppm 으로 철의 용출 농도가 충분히 낮게 억제되었다. 한편, 글루타르알데히드에서는, 철의 용출 농도를 동일한 정도로 억제하기 위해 첨가 농도 100 ppm 이 필요한 것을 알 수 있다. 따라서, 3-메틸글루타르알데히드는 글루타르알데히드와 비교하여, 매우 저농도로 양호한 생물 부식 억제 작용을 갖는 것이 나타났다.
- [0095] 실시예 2

- [0096] 3-메틸글루타르알데히드 및 글루타르알데히드에 대해, 이하와 같이 하여 생분해성 시험을 실시하였다.
- [0097] <생분해성 시험>
- [0098] OECD 테스트 가이드 라인 301C, JIS K 6950 (ISO 14851) 의 시험 방법을 참고로 피험물질의 분해도 시험을 실시하였다. 즉, 배양 보틀에 무기 배지액 300 ml, 일본 오카야마현 쿠라시키시 미즈시마 지구의 미즈시마 하수 처리장으로부터 시험 개시 당일 입수한 활성 오니 9 mg (30 ppm) 을 넣고, 피험물질은 모두 살균 작용이 있는 점에서 오니에 대한 영향을 가미하여 고농도군 : 피험물질 30 mg (100 ppm), 및 저농도군 : 9 mg (30 ppm) 의 2 농도로 생분해성 시험을 실시하였다.
- [0099] 콜로미터 (오쿠라 전기 3001A 형) 를 사용하여 25 ℃ 에서 28 일간 배양하고, 피험물질의 분해에 소비된 산소량과 피험물질의 구조식으로부터 구한 이론 산 소 요구량을 사용하여 생분해율을 산출하였다. 생분해 표준 물질로는 아닐린 30 mg (100 ppm) 을 사용한다. 생분해율이 60 % 이상일 때, 양분해성 물질로 판정하였다.
- [0100] 이상의 조건으로 측정한 결과, 생분해 표준 물질인 아닐린은 시험 기간 중에 60 % 이상의 생분해율을 나타내어, 양분해성으로 판정되었다. 이로써, 본 시험계는 정상적으로 가동된 것으로 판단하였다.
- [0101] 3-메틸글루타르알데히드 고농도군 (100 ppm) 의 28 일간의 생분해율은 64.8 % 로, 「양분해성」으로 판단되었다.
- [0102] 3-메틸글루타르알데히드 저농도군 (30 ppm) 의 28 일간의 생분해율은 97.2 % 로, 「양분해성」으로 판단되었다.
- [0103] 비교예 2
- [0104] 3-메틸글루타르알데히드를 대신하여 글루타르알데히드를 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 생분해성 시험을 실시하였다.
- [0105] 글루타르알데히드 고농도군 (100 ppm) 의 28 일간의 생분해율은 52.6 % 로, 「부분적인 생분해성 (난분해성)」으로 판단되었다.
- [0106] 글루타르알데히드 저농도군 (30 ppm) 의 28 일간의 생분해율은 78.0 % 로, 「양분해성」으로 판단되었다. 이상의 결과로부터, 3-메틸글루타르알데히드는 글루타르알데히드에 비해 생분해성이 높은 것이 나타났다.
- [0107] 실시예 3
- [0108] 증류수에 염산을 첨가하여 pH 4.0 으로 조정한 염산 수용액 100 g 에 하기 식
- [0109] [화학식 5]
- [0110] 
- [0111] 으로 나타내는 아세탈 화합물 (이하, 아세탈 화합물 A 라고 칭한다) 을 2.0 g 첨가하고, 질소 분위기하, 80 ℃ 에서 교반하였다. 1 시간 후에 일부를 채취하여 가스 크로마토그래피 분석한 결과, 아세탈 화합물 A 는 97.2 % 소비되고, 3-메틸글루타르알데히드가 82.6 % 생성되어 있는 것을 확인하였다.
- [0112] [가스 크로마토그래피 분석 조건]
- [0113] 분석 기기 : GC-2014 (주식회사 시마즈 제작소 제조)
- [0114] 검출기 : FID (수소 불꽃 이온화형 검출기)
- [0115] 사용 칼럼 : DB-WAX (길이 30 m, 막 두께 0.25 μm, 내경 0.25 mm)
- [0116] (애질런트 · 테크놀로지사 제조)
- [0117] 분석 조건 : 기화실 온도 250 ℃, 검출기 온도 250 ℃
- [0118] 승온 조건 : 50 ℃ (4 분 유지) → (10 ℃/분으로 승온) → 250 ℃
- [0119] 내부 표준 물질 : 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르
- [0120] 실시예 4
- [0121] 증류수에 염산을 첨가하여 pH 4.0 으로 조정한 염산 수용액 100 g 에 아세탈 화합물 A 를 2.0 g 첨가하고, 질소

분위기하, 30 ℃ 에서 교반하였다. 50 시간 후에 일부를 채취하여 실시예 3 과 동일하게 하여 가스 크로마토그래피 분석한 결과, 아세트알 화합물 A 는 52.5 % 소비되고, 3-메틸글루타르알데히드가 47.3 % 생성되어 있는 것을 확인하였다.

[0122] 산업상 이용가능성

[0123] 본 발명의 제는 3-메틸글루타르알데히드를 유효 성분으로 하고, 생분해성이 우수하고, 소량으로 금속의 생물 부식의 억제능이 우수하다. 즉 환경 · 노동 안전상 안전성이 높다.

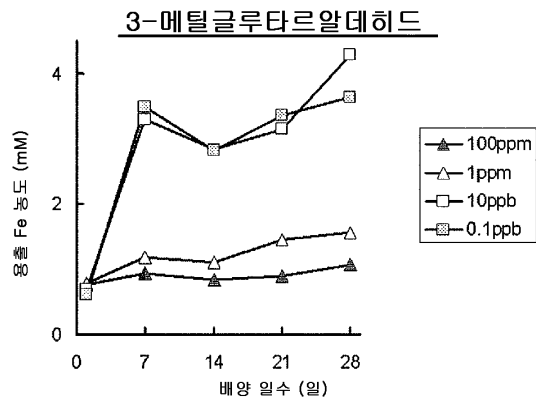
[0124] 본 발명의 제는, 예를 들어 수압 파쇄법에서 사용되는 고압수 또는 금속 유체의 생물 부식 억제에 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 제는, 생물 부식의 억제가 필요한 금속의 표면에 도포 또는 분무하여 사용할 수 있다.

[0125] 또한, 본 발명의 제는, 생물 부식을 유기하는 미생물의 생식 환경에 존재하거나 또는 설치되는 금속의 생물 부식을 억제하기 위해, 유효하게 사용할 수 있다.

[0126] 본 출원은, 일본에서 출원된 일본 특허출원 2014-191163호 (출원일 : 2014년 9월 19일) 를 기초로 하고 있으며, 그 내용은 본 명세서에 모두 포함되는 것이다.

도면

도면1



도면2

