世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6
A01N 37/02, 59/00, 25/30

A1

(11) 国際公開番号 WO97/38580

(43) 国際公開日 1997年10月23日(23.10.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01299

(22) 国際出願日 1997年4月15日(15.04.97)

(30) 優先権データ
特願平8/118542 1996年4月15日(15.04.96) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
新日本理化株式会社
(NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒612 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto, (JP)
(71) 出願人；および
(72) 発明者
中西幹雄(NAKANISHI, Mikio)[JP/JP]
〒599-02 大阪府阪南市箱の浦2492番地の161 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小川康昭(OGAWA, Yasuaki)[JP/JP]
〒611 京都府宇治市広野町新成田100-160 Kyoto, (JP)
植村健治(UEMURA, Kenji)[JP/JP]
〒630 奈良県奈良市西木辻町40-4 Nara, (JP)

(74) 代理人
弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.)
〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1
北浜TNKビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **RED TIDE ELIMINATING COMPOSITION AND METHOD FOR GETTING RID OF RED TIDE**

(54)発明の名称 赤潮駆除剤組成物及び赤潮駆除方法

(57) **Abstract**

A red tide eliminating composition comprising (a) at least one (polyoxyalkylene) fatty acid ester of the general formula (1): $RCOO(AO)_nH$ (wherein R is C_7-C_{22} alkyl or alkylene; n is an integer of 1 to 30; and AO is C_2-C_4 alkylene oxide) and (b) at least one powdery adsorbent, the amounts of the components (a) and (b) being 1 to 70 % by weight and 99 to 30 % by weight, respectively, based on the sum total of the components (a) and (b); and a method for getting rid of red tide with this composition.

（５７）要約

本発明は、(a)一般式（１）

ＲＣＯＯ（ＡＯ）ｎＨ　　（１）

［式中、Ｒは炭素数７～２２のアルキル基またはアルキレン基を表す。ｎは１～３０の整数を表す。ＡＯは炭素数２～４のアルキレンオキシドを表す。］

で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種、及び

(b)少なくとも１種の粉末状吸着剤

を含み、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)と該少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が１～７０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９９～３０重量％である赤潮駆除剤組成物、及び該組成物を使用する赤潮駆除方法を提供する。

参考情報

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボズニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルギナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GW	ギニアビサオ	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴー	IS	アイスランド	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	NO	ノルウェー	VN	ヴィェトナム
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブェ
CN	中国	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				
		LK	スリランカ				

明　細　書

赤潮駆除剤組成物及び赤潮駆除方法

技術分野

本発明は、赤潮駆除剤組成物に関し、より詳しくは短時間で、しかも均一濃度に拡散し、赤潮の駆除に優れた効果を有する徐放性の赤潮駆除剤組成物に関する。また、本発明は、赤潮駆除方法にも関する。

背景技術

従来、赤潮を駆除する方法として、過酸化水素を使用する方法が知られている（水産増殖、39（2），189-193(1991)）。しかしながら、駆除の効果上、その改善の余地は大きい。

又、粘土鉱物のコロイド粒子は水中で懸濁物質を凝集・吸着する性質を有しており、かかる性質を利用して、粘土を赤潮駆除剤として使用している実例がある。粘土は、大地を形成する土壌の基本単位であり、いたる所に分布し、入手し易いという特徴を有している。又、粘土粒子は板状の結晶で、珪酸塩とアルミナの結晶格子板の

数の違いやその金属イオンの置換によって種々の粘土鉱物を形成するため、この構造の差異により生物の吸着除去に対しても差が生じ、生産地、品種が限定されているのが実状である。

更に、界面活性剤を利用する方法が知られている。かかる界面活性剤の一例として、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＡＢＳ）、直鎖状アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＬＡＳ）（Bulletin of Enviromental Contamination & Technology, 18, (3), 291(1977)）の他、天然抽出物との併用において使用されるアルキルエーテル硫酸エステル塩(特開平３－６６６０３号）等が挙げられる。しかしながら、ＡＢＳやＬＡＳは、生分解性、魚毒性或いは耐硬水性が劣るため好ましくない。

一般に、赤潮駆除剤組成物には、以下の特性が要求される。即ち、

（１）低濃度で効果があること。

（２）魚類、貝類、藻類等への悪影響が少ないこと。

（３）散布された組成物が、短時間に目的の範囲に拡散されること。

（４）散布された組成物が、均一に目的の範囲に拡散されること。

（５）組成物が、環境に対し影響が少ないこと。

（６）原材料が安価で容易に入手出来ること。

（７）取り扱いが安全で、実用上問題がないこと。

これらの課題はいずれも重要であるが、かかる課題を十分に満足する赤潮駆除剤は、まだ提案されていない。

発明の開示

本発明は、安全性は勿論のこと、実用面においても新規で有用な赤潮プランクトンの駆除剤組成物を提供することを目的とする。

即ち、本発明に係る赤潮駆除剤組成物は、一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）（以下「本界面活性剤」という。）１～７０重量％及び吸着剤９９～３０重量％を含有することを特徴とする。

$$RCOO(AO)_nH \qquad (1)$$

［式中、Ｒは炭素数７～２２、特に８～２２のアルキル基またはアルケニル基を表す。ｎは１～３０の整数を表す。ＡＯは炭素数２～４のアルキレンオキシドを表す。］

即ち、より詳しくは、本発明は、

(a)一般式（１）

$$RCOO(AO)_nH \qquad (1)$$

[式中、Rは炭素数７～２２、特に８～２２のアルキル基またはアルケニル基を表す。ｎは１～３０の整数を表す。ＡＯは炭素数２～４のアルキレンオキシドを表す。]で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種、及び

(b)少なくとも１種の粉末状吸着剤

を含み、上記一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)と少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が１～７０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９９～３０重量％である赤潮駆除剤組成物を提供するものである。

本発明者等は、前記課題を解決すべく種々の赤潮駆除剤組成物を調製し、その特性について鋭意研究を重ねた結果、下記の事実を見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、

（１）上記特定の構造を有する非イオン界面活性剤と吸着剤とを必須成分とし、当該必須成分を特定の比率で併用してなる組成物を、海水領域で発生する赤潮プランクトン、例えば、シャトネラ(Chattonella)、ギムノジニウ

ム(Gymnodinium)、ヘテロシグマ(Heterosigma)等の発生領域に散布することにより、これらの赤潮プランクトンを有効に駆除することができる。

（２）当該駆除剤組成物は、短時間に効率よく、しかも海水又は淡水中の所定の目的範囲に拡散沈降可能な組成物である。具体的には、界面活性剤によって吸着剤粒子の濡れ性が改良されることにより、該粒子の垂直方向の拡散が速やかとなり、短時間に目的とする４～７ｍの水深に到達可能である。

（３）本発明の組成物は、海水中又は淡水中に散布された場合に、均一分散され、低濃度でも有効である。具体的には、吸着剤を利用することにより、界面活性剤が徐々に放出される結果、表面から約５ｍの水深においても均一な本界面活性剤の濃度を維持することができ、その結果、本発明の赤潮駆除剤組成物を少ない量で使用して効率よく、所定の効果を発揮することができる。

（４）本発明の組成物による赤潮プランクトンの駆除効果は相乗的効果であり、夫々の成分の単独系と比較して飛躍的に改善されたものである。即ち、吸着剤の単独系より少量の添加で効果が発揮できる。又、界面活性剤単独系では、開放系で特に重要な均一濃度分散が期待出来ず、濃度勾配が生じる欠点があり、実用性において改善

する余地が大きい。

（５）当該組成物は、魚毒性等の安全面での問題を最小限にすることができる。

以下、本発明の組成物について、詳しく説明する。

(a)脂肪酸（ポリオキシアルキレン）

本発明では、前記一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）を必須成分の一つして使用する。

この本発明に係る一般式（１）の非イオン界面活性剤は、公知であるか、或いは、特定の脂肪酸に所定のアルキレンオキシドを常法に従って付加することにより調製することができる。

一般式（１）の界面活性剤を構成する脂肪酸としては、炭素数８～２３、特に炭素数９～２３、好ましくは炭素数１２～１８の飽和又は不飽和の脂肪酸を例示できる。特に、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ベヘニン酸、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、牛脂脂肪酸、大豆又は魚油硬化脂肪酸等の各種脂肪酸が推奨される。

大豆脂肪酸或いは魚油脂肪酸等の多不飽和酸は、経時安定性及び粉体特性が低下する傾向が認められる。従っ

て、不飽和脂肪酸を使用する場合は、一般には、脂肪酸中の二重結合の数は、１～２程度が好ましいが、得られる赤潮駆除剤組成物のケーキング防止等の粉体特性の観点からは、不飽和脂肪酸中の二重結合の数は１であることが推奨される。

上記脂肪酸に付加せしめるアルキレンオキシドとしては、炭素数２～４のもの、例えば、エチレンオキシド（ＥＯ）、プロピレンオキシド（ＰＯ）、ブチレンオキシド（ＢＯ）が挙げられ、これらは単独で使用しても良いし、或いは２種以上を使用してブロック状に又はランダムに共付加させても良い。

アルキレンオキシドの付加モル数は、一般には、１～３０モルであり、好ましくは７～２０モルである。アルキレンオキシドを付加しない場合は効果が全く認められないし、又、水溶性が期待出来ない。一方、３０モルを越えて付加した場合には駆除効果が大幅に減少する傾向が認められ、いずれの場合も好ましくない。

又、一般式（１）の非イオン界面活性剤において、Ｒの鎖長、ＡＯ付加モル数が必要以上に長くなると、融点が高くなり、低温海域での溶解性が期待できず効果が大幅に減少するので好ましくない。

従って、Ｒの炭素数は上記のように、７～２２、特に

８～２２とし、ＡＯ付加モル数は１～３０とするのが良い。

本界面活性剤は、脂肪酸とポリエチレングリコール（例えば、分子量３００～９００）とのエステル化によっても調製可能であるが、この方法では、主目的のモノエステル以外にジエステルの副生が避けられず、当該副生物の含有量が多くなると性能的にはやや劣る傾向がある。

前記一般式（１）の界面活性剤の内、特にラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、イソステアリン酸又はこれらの混合物のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０、好ましくは７～２０）等が推奨される。また、それぞれのエチレンオキシド付加物を混合して使用しても良い。

また、ヤシ油脂肪酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０、好ましくは７～２０）も好ましく、これは単独で使用しても良く、あるいは、上記ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、イソステアリン酸又はこれらの混合物のエチレンオキサイド付加物（付加モル数＝１～３０、好ましくは７～２０）の少なくとも１種と併用しても良い。

上記一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシエチレン）と

して、液状脂肪酸ＥＯ付加物（例えば、オレイン酸ＥＯ付加物）を単独で又は２種以上組み合わせて使用する場合、その組成は、得られる赤潮駆除剤組成物の粉体特性、特に、ケーキング防止の観点から適宜選択される。例えば、オレイン酸ＥＯ付加物を単独で使用する場合、オレイン酸ＥＯ付加物と吸着剤との合計重量に対するオレイン酸ＥＯ付加物の含有比率は、１５重量％以下が好ましく、上記飽和脂肪酸ＥＯ付加物との混合物として使用する場合は、オレイン酸ＥＯ付加物は該混合物に対して４０重量％以下とするのがより好ましい。

飽和脂肪酸（ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸等）のアルキレンオキシド付加物どうしの混合物を使用する場合は、これらをどのような割合で混合しても良い。

上記一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の典型的な例としては、次のものを例示できる。

・ラウリン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝９）
・ミリスチン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１２又は１４）
・パルミチン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１４）
・オレイン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１２又は１４）
・ヤシ油脂肪酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１０）
・ミリスチン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１４）７０

重量％とオレイン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１４）３０重量％との混合物

・ラウリン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝９）５０重量％とミリスチン酸ＥＯ付加物（付加モル数＝１２）５０重量％との混合物

上記一般式（１）の界面活性剤は、単独で使用できるが、必要に応じて他の１種又は２種以上の界面活性剤を併用することもできる。かかる併用可能な界面活性剤としては、次のようなものを例示できる。

・炭素数８～１８のアルキル（又はアルケニル）硫酸エステル塩、

・ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）（炭素数８～１８）エーテル硫酸エステル塩、

・ドデシルベンゼンスルホン酸塩、

・α－スルホ脂肪酸（炭素数８～１８）エステル塩、

・炭素数１０～１８のα－オレフィンのスルホン酸塩、

・炭素数８～１８のアルキル（アルケニル）スルホン酸塩、

・ポリオキシエチレン（ＥＯ付加モル数＝１～３０）多価アルコール脂肪酸（炭素数８～１８）エステル、例えば、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオ

キシエチレンペンタエリスリトール脂肪酸エステル等、

・多価アルコール脂肪酸（炭素数８～１８）エステルであって、多価アルコールが、例えば、グリコール、グリセリン、ソルビトール、マンニトール、ペンタエリスリトール、蔗糖等であるもの、

・ポリグリセリン（重合度２～１０）脂肪酸（炭素数８～１８）エステル、例えば、テトラグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンモノラウレート、デカグリセリンモノステアレート等、

・ポリオキシアルキレン（アルキレンオキシド付加モル数＝１～３０）アルキル（炭素数８～３６）エーテル、

・ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレングリコール（ブロックコポリマー及びランダムコポリマーを含む）

・ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンアルキル（炭素数８～１８）エーテル（ブロックコポリマー、ランダムコポリマーを含む、）、

・ポリオキシアルキレン（特にポリオキシエチレン、ＥＯ付加モル数＝１～３０）脂肪酸（炭素数８～１８）アルキロールアミド、例えば、ラウリン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸のモノ又はジエタノールアミドのエチレンオキシド付加物、

・脂肪酸（炭素数８～１８）アルキロールアミド、例えば、ラウリン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸のモノ又はジエタノールアミド

・ヒマシ油のポリオキシアルキレン（アルキレンオキシド付加モル数＝１～１００、特に１０～５０）付加物、

・ポリオキシアルキレン（例えばポリオキシエチレン）アルキル（又はアルケニル）アミンであって、アルキレンオキシド付加モル数が１～３０であり、アルキル又はアルケニル基の炭素数が８～３６であるもの、例えば、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンミリスチルアミン等。

尚、上記併用可能な界面活性剤を構成する塩としては、Ｎａ塩、Ｌｉ塩、Ｋ塩、トリエタノールアミン塩及びアンモニウム塩等が例示される。また、上記例示において、ポリオキシアルキレンとしては、炭素数２～４のアルキレンオキシドの付加物由来のものを例示できる。

上記併用可能な界面活性剤を使用する場合、その比率は、一般式（１）の界面活性剤１００重量部に対して５～２００重量部程度、より好ましくは１０～１００重量部程度、特に４０～１００重量部程度である。

(b)吸着剤

本発明に係る赤潮駆除剤組成物に使用される吸着剤としては、酸性白土、活性白土、シリカアルミナ、合成ゼオライト、珪酸、珪酸ソーダ等の珪酸アルカリ金属塩、珪酸アルミニウム、アルミノシリケート、活性アルミナ、シリカ、吸油性シリカ、珪藻土等が、1種単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

特に、吸着剤としては、活性白土、合成ゼオライト、吸油性シリカ又は珪藻土であるか、或いは合成ゼオライト50重量%と珪藻土50重量%との混合物、又は活性白土50重量%と珪酸アルミニウム50重量%との混合物が好ましい。

本発明に係る赤潮駆除剤組成物に使用される吸着剤は、赤潮プランクトンの細胞破壊を期待するというよりは、むしろ上記界面活性剤を細孔内等に吸着させることにより、界面活性剤による濡れ効果により吸着剤粒子の沈降速度が大きくなると共に、吸着剤粒子の沈降時に前記界面活性剤が徐々に放出される効果を期待している。

そのためには、吸着剤の比重、粒子径、表面積、細孔径、吸油性等が重要な要因となるが、これらの物性の内でも、特に、或る範囲の比表面積、或る範囲の細孔径及び或る範囲の吸油量からなる群から選ばれた少なくとも1つの物性を有する吸着剤が好ましい。

実用的には、次の物性を少なくとも１つ有する吸着剤が推奨される。

ａ）吸着剤１００ｇあたり１５０ml以上、好ましくは１６０～２５０ｍｌの吸油量（JIS K 6220-1977により測定）、

ｂ）比表面積１５０m^2／ｇ以上、好ましくは２００～４００m^2／ｇ、及び

ｃ）細孔径３～１００オングストローム、好ましくは３～２０オングストローム

本発明で使用する吸着剤は、上記物性ａ）、ｂ）及びｃ）のうちの少なくとも１つを有しておればよく、その二つ又は三つを有していても良い。

また、吸着剤は、粒子径により、沈降速度に差が生じる。粒子径が小さいと沈降速度は遅く、粒子径が大きいと沈降速度は速くなる。従って、海水又は淡水の表面にプランクトンが偏在する場合は、吸着剤の粒子径は小さい方が好ましい。深度７ｍ付近まで一定時間内に沈めることが意図される場合は、吸着剤の粒子径はより大きいものとなる。従って、一般に、吸着剤の粒子径は、１～２００μｍ程度、好ましくは３０～１００μｍ程度の範囲から、赤潮駆除剤組成物の適用場所に応じて適宜選択すればよい。

以下に示す吸着剤は、代表的な例を挙げてあるが、粒子径が小さい場合は、慣用されている方法に従い粘土等のバインダーを用いて所望の粒子径を有する粒子に造粒することも可能である。また、逆に成型された吸着剤を粉砕して、所望の粒子径を有する粒子を得ることもできる。また、異なる粒子径を有する吸着剤（例えば、５μｍ、５０μｍ及び１００μｍ）を混合して使用することもできる。

吸着剤としては、例えば、下記の無機吸着剤等が推奨される。

・酸性白土（例えば、粒子径＝１７０メッシュスルー、比表面積＝１５０～３００m^2／ｇ）、

・活性白土（例えば、粒子径＝８０メッシュスルーまたは１７０メッシュスルー、比表面積＝１５０～３００m^2／ｇ）、

・シリカアルミナ（例えば、粒子径８０メッシュスルー、比表面積＝１５０～２１０m^2／ｇ）、

・合成ゼオライト（例えば、粒子径＝１～１００μｍ、細孔径＝約３～１０オングストローム）、

・珪酸（例えば、粒子径＝１～３０μｍ、吸油量＝１６０～２３５ml／１００ｇ、比表面積＝１５０～３３０m^2／ｇ）、

・珪酸アルカリ金属（例えばＮａ、Ｋ）塩（例えば、粒子径＝５０～２００μｍ、吸油量＝１６０～２３０ｍｌ／１００ｇ）、

・珪酸アルミニウム（例えば、粒子径＝５～２００μｍ、吸油量＝１５０～２５０ml／１００ｇ）、

・アルミノシリケート（例えば、粒子径＝１～１００μｍ、吸油量＝１５０～２００ｍｌ／１００ｇ）、

・活性アルミナ（例えば、粒子径＝８０～２５０メッシュスルー、細孔径＝４０～１００オングストローム、比表面積＝２００～４００m^2／ｇ）、

・シリカ（粒子径＝５～２００μｍ、細孔径＝２０オングストローム、比表面積＝１５０～３００m^2／ｇ）、

・吸油性シリカ（粒子径＝１～２００μｍ、吸油量＝１６０～２５５ｍｌ／１００ｇ）及び

・珪藻土（例えば、粒子径＝１０～１００μｍ、比表面積＝１５０～３００m^2／ｇ）

これらは、いずれも公知であり、夫々単独で使用することもできるし、又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。

更にその他の添加剤として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等を併用することも可能である。

本発明の赤潮駆除剤組成物

本発明に係る赤潮駆除剤組成物を製造するに当たっては、一般式（１）の界面活性剤及び吸着剤の合計に対して、一般式（１）の界面活性剤を１～７０重量％（好ましくは３～３０重量％、特に５～３０重量％）、吸着剤を９９～３０重量％（好ましくは９７～７０重量％、特に９５～７０重量％）配合する。

当該組成物を粉体として製品化する場合には、界面活性剤含量を３０重量％以下に抑えることが好ましい。

本発明に係る赤潮駆除剤組成物を開放系の海水域又は淡水域に散布する場合には、より低濃度で効果のある界面活性剤とより短時間に目的の深度に到着できる吸着剤の組み合わせが推奨される

かかる推奨される組み合わせとしては、(a)ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸又はこれら酸の混合物のＥＯ７～２０モル付加物又はそれぞれの脂肪酸ＥＯ７～２０モル付加物の混合物と、(b)珪藻土、吸油性シリカ、珪酸アルミニウム、合成ゼオライト及び活性白土よりなる群から選ばれる１種若しくは２種以上の吸着剤との組み合わせが例示される。

本発明に係る駆除剤組成物は、必要に応じて溶解剤・ケーキング防止剤等の他の添加剤を併用し、スラリー、

粉体等の形態に調製される。

溶解剤としては、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、ポリプロピレングリコール、グリセリン、エタノール等が例示される。該溶解剤が使用される場合、通常、赤潮駆除剤組成物を基準として1～3重量%用いられる。

ケーキング防止剤としては、トルエンスルホン酸ソーダ、ベンゼンスルホン酸ソーダ、フェノールスルホン酸ソーダ等が例示される。該ケーキング防止剤が使用される場合、通常、赤潮駆除剤組成物を基準として1～3重量%用いられる。

本発明の組成物を製造するには、前記(a)成分及び(b)成分を、必要に応じて使用される他の成分と共に、均質な混合物となるまで混合すればよい。

混合は、従来から慣用されている装置、例えば、温度計及び攪拌羽根付きの粉体混合装置に、吸着剤を仕込み、次いで、界面活性剤及び必要に応じてケーキング防止剤等を添加後、各成分を混合すればよい。或いは、吸着剤仕込み後又は吸着剤の仕込みと同時に、界面活性剤をアルコール類等の溶解剤に溶解させた溶液を仕込み、攪拌後、加熱減圧下に溶媒を留去し、組成物を調製しても良い。

こうして得られる本発明の赤潮駆除剤組成物は、通常、粉体の形態で得られる。該粉体状組成物は、使用した吸着剤の粒子と実質上同一の粒径の粒子形態から、これら粒子が若干凝集した凝集物の形態に亘っている。本発明組成物の粒径は、組成物を海水又は淡水にひしゃくや散布機で散布又は放出するのに十分な流動性があれば、特に限定されないが、一般には、1μm程度～2mm程度、好ましくは30μm～1mm程度とするのが推奨される。

赤潮駆除方法

本発明の組成物は、海水域或いは淡水域において、赤潮が発生している場所に散布される。通常、水面に散布すれば、水深4～7m程度の赤潮プランクトンの存在する範囲まで実質上均一に到達する。

本発明の赤潮駆除剤組成物は、粉末又は流動物（水分散物、水性スラリー等）の状態で使用可能であり、その目的に応じて使い分けることができる。例えば、シャトネラは、夜間は海中に沈下するが、日中は海面付近に集まる習性がある。海面から散布する場合は、ひしゃく、散布機により散布し、又はヘリコプターからの散布も可能である。一方、プランクトンが海中に多く集積する場合には、流動物の状態で本発明組成物を用い、タンク等

からパイプで連結した先端のノズルから目的の水深よりやや上部の水中に当該組成物を放出することにより、より効果的に赤潮プランクトンを駆除することが可能となる。

本発明に係る組成物で赤潮プランクトンの駆除を行なうには、通常、狭い領域の場合は、そのまま粉体を直接ひしゃく、散布機等で散布することにより行われる。また、広領域の場合は、通常、本発明組成物を0．5～20重量%程度、好ましくは1～10重量%程度の濃度で含有する流動物（水分散物、水性スラリー等）の状態で、従来からの公知のポンプ等を使用して、対象とする水域に散布することも可能である。この場合は、短時間での処理が効果的である。

海中に散布される濃度は、発生した赤潮海域より、赤潮駆除剤組成物の必要量を換算し、これの安全係数（2～7倍）を見越して散布する。

より具体的には、赤潮発生箇所の海水を取り、その中のプランクトン細胞を破壊するに要する本界面活性剤の最小濃度を実験的に求め、この最小濃度および赤潮発生箇所の海水体積及び赤潮駆除剤組成物中の本界面活性剤の含有比率から、赤潮駆除剤組成物の必要量を計算する。淡水及び海水においては、波や風の影響で赤潮駆除剤組

成物が急速に拡散する傾向も考慮して、安全係数として、計算された必要量の２～７倍の赤潮駆除剤組成物を使用する。

実施例

以下に実施例を挙げ、本発明を詳しく説明する。尚、各組成物の下記の特性は以下の方法により評価した。

(i)細胞破壊テスト

２００mlの培養瓶に界面活性剤を種々の濃度に溶解した界面活性剤水溶液を９０ml入れ、その中にプランクトン培養液を１０ml添加する。培養液中のプランクトン細胞数は、４０００cell／ｍｌである。

該添加から２０℃の温度条件下で２０分間経過した時点で、プランクトンの細胞を１００％破壊（死滅）させるのに必要な界面活性剤の最少濃度（細胞破壊最小濃度、ppm）を測定する。

試験に供したプランクトンは、シャトネラ（Ｐ１）、ギムノジニウム（Ｐ２）の２種類である。

(ii)沈降速度

直径２４ｍｍ、長さ４ｍのポリエチレンチューブの底

に栓をして全体を固定し、上部より海水を満たした。その後、各赤潮駆除剤組成物を上部より散布して、3.5分後の沈降深度（cm）を測定した。

(iv)界面活性剤の均一分散性と濃度分布

上記チューブを使用して水深４ｍまで海水を満たし、上記(i)で求めた細胞破壊最小濃度より、２～４倍の安全係数を加味して、夫々の界面活性剤を、細胞破壊最小濃度の２～４倍の濃度（以下「設定濃度」という）で使用し、水面に散布した。

３０分後に界面活性剤の濃度を１ｍ、２ｍ及び４ｍの位置で測定した。界面活性剤濃度は、コバルトチオシアン酸アンモニウム法により分析した。並行して、シャトネラ（4,000cell/ml）を全体に均一に分散させ、細胞の生存状況を観察した。

(v)魚毒性試験

魚が通常死ぬ量のシャトネラ（4,000cell/ml）を含む２５℃の海水４０リットルを入れた水槽中で、緩やかに空気を吹き込みながら、体長１７cmのハマチ２匹と体長１２cmのアジ４匹を泳がせた。この中に所定量の赤潮駆除剤組成物を添加し、２５℃で２４時間放置した。その

後、魚と上記プランクトンの生存の有無を確認した。

なお、各例において添加される赤潮駆除剤組成物の量は、海水中に放出される界面活性剤の濃度が上記設定濃度と同一濃度となるように選択されている。

(vi)組成物の粉体特性

各種界面活性剤と各種吸着剤を均一混合して得られた粉体を40℃で3ヶ月間静置し、粉体特性（ケーキングの有無、流動性）を経時的に観察し、次の3段階に総合的に評価した。

○：良好　（ケーキングがなく、流動性あり）

△：やや悪い（ケーキングがややあり、流動性不十分）

×：不良　（ケーキングがあり、流動性なし）

実施例1～22

第1～3表に記載する組成の赤潮駆除剤組成物を調製した。

即ち、界面活性剤と吸着剤とをそれぞれ表1～3に記載の量で使用し、界面活性剤をエタノールに溶解し、吸着剤と共に、粉体混合装置に仕込み、撹拌し、昇温後、70℃にて減圧下にエタノールを留去後、室温まで冷却し、均一良好な粉末形態の赤潮駆除剤組成物を得た。

第１表中、界面活性剤は、界面活性剤を構成する脂肪酸成分の種類、アルキレンオキシドの種類及びその付加モル数で表している。（以下の第２表～第４表においても同じ。）

また、吸着剤の粒径及びＪＩＳ　Ｋ　6220-1977により測定した吸油量、比表面積、細孔径等は、下記の通りである。

吸着剤	粒径（μｍ）	他の物性
活性白土	７０	比表面積200m²/g
けい藻土	５０	比表面積200m²/g
合成ゼオライト	１００	細孔径１０Å
吸油性シリカ	４０	吸油量250ml/100g
珪酸ナトリウム	１００	吸油量200ml/100g
シリカ	３０	細孔径２０Å
酸性白土	８０	比表面積300m²/g
珪酸アルミニウム	５０	吸油量250ml/100g
活性アルミナ	１５０	細孔径１００Å
シリカアルミナ	１２０	比表面積210m²/g

まず、各組成物の製造に使用したのと同一の界面活性

剤単独で赤潮プランクトンの細胞破壊最小濃度を測定した。

次いで、表１～３に記載の赤潮駆除剤組成物による沈降深度、界面活性剤濃度、魚毒性（魚、プランクトン）及び粉体特性を測定し、評価した。得られた結果を第１～３表に示す。

なお、第１表中、「Ｄ」は「死滅」を意味し、「Ｌ」は、「生存」を示す（以下の第２～４表においても同じである）。

第 1 表

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
界面活性剤(重量%)										
ラウリン酸EO8	9									
ミリスチン酸EO10		5								
パルミチン酸EO16			17							
オレイン酸EO15				15						
ステアリン酸EO30					70					
イソステアリン酸EO14						10				
ラウリン酸PO2EO25							40			
リノール酸EO15								25		
混合脂肪酸aEO12									10	
混合脂肪酸bEO18										30
吸着剤(重量%)										
活性白土	91									
珪藻土		95								
合成ゼオライト			20							
吸油性シリカ			63							
珪酸ナトリウム				85						
シリカ					30			75		
酸性白土						90				
珪酸アルミニウム							60			
活性アルミナ									90	
シリカアルミナ										70
細胞破壊最小濃度(ppm)										
P1	7	5	6	4	35	10	30	6	5	15
P2	9	5	8	5	35	12	35	6	8	18
沈降深度(cm)	130	250	120	150	120	160	200	130	150	140
界面活性剤濃度(ppm)										
1m	17 D	8 D	18 D	7 D	45 D	15 D	40 D	10 D	9 D	20 D
2m	19 D	7 D	20 D	7 D	40 D	20 D	38 D	12 D	10 D	22 D
4m	20 D	8 D	22 D	7 D	43 D	17 D	42 D	12 D	12 D	23 D
魚毒性試験										
魚	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
プランクトン	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
粉体特性	○	○	○	△	△	○	○	×	○	○

混合脂肪酸a：オレイン酸／パルチミン酸(30／70；重量基準)混合脂肪酸
混合脂肪酸b：オレイン酸／ミリスチン酸(40／60；重量基準)混合脂肪酸

第 2 表

	実施例			
	11	12	13	14
ヤシ油脂肪酸EO10	15		12	
ラウリン酸EO12		14		
パルチミン酸EO14		6		
ミリスチン酸EO14			8	
ラウリン酸EO8				15
ステアリン酸EO30				15
合成ゼオライト	85			
珪藻土		80		
活性白土				70
シリカ			80	
細胞破壊最小濃度(ppm)				
P1	10	5	7	16
P2	14	6	8	19
沈降深度(cm)	150	200	150	170
界面活性剤濃度(ppm)				
1m	20 D	20 D	22 D	15 D
2m	25 D	25 D	25 D	20 D
4m	30 D	27 D	35 D	25 D
魚毒性試験				
魚	L D	L D	L D	L D
プランクトン				
粉体特性	○	○	○	○

第 3 表

	実施例							
	15	16	17	18	19	20	21	22
界面活性剤(重量%)								
ミリスチン酸EO12	20					14	15	
ミリスチン酸EO14		30						
オレイン酸EO12			10					
オレイン酸EO14				12		6		
ラウリン酸EO9					25		15	
パルミチン酸EO14								25
吸着剤(重量%)								
活性白土		35	90					30
合成ゼオライト	40				75		49	45
吸油性シリカ				88				
珪藻土	40					80		
珪酸アルミニウム		35					21	
細胞破壊最小濃度(ppm)								
P1	4	4	4	4	6	4	4	6
P2	4	4	4	4	7	4	4	5
沈降深度(cm)	175	160	130	150	150	250	150	150
界面活性剤濃度(ppm)								
1m	7 D	10 D	8 D	10 D	9 D	10 D	10 D	8 D
2m	8 D	8 D	9 D	9 D	11 D	8 D	9 D	10 D
4m	10 D	7 D	11 D	7 D	13 D	9 D	7 D	13 D
魚毒性試験								
魚	L D	L D	L D	L D	L D	L D	L D	L D
プランクトン								
粉体特性	○	○	○	○	○	○	○	○

比較例１～２

第４表に記載する界面活性剤単独で、赤潮プランクトンの細胞破壊最小濃度を測定した。

次いで、第４表に記載する界面活性剤及び吸着剤を使用する以外は実施例１～２２と同様にして、粉末形態の赤潮駆除剤組成物を調製した。夫々の組成物による沈降深度、界面活性剤濃度、魚毒性（魚、プランクトン）及び粉体特性を測定し、評価した。

得られた結果を第４表に示す。

比較例３～４

第４表に記載する本界面活性剤単独を適用した場合の赤潮プランクトンの細胞破壊最小濃度、沈降深度、界面活性剤濃度、魚毒性及び粉体特性を測定し、評価した。

得られた結果を第４表に示す。

比較例５～６

第４表に記載する吸着剤単独を適用した場合の赤潮プランクトンの細胞破壊最小濃度、沈降深度、魚毒性及び粉体特性を測定し、評価した。

得られた結果を第４表に示す。

第 4 表

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
界面活性剤(重量%)						
カプリン酸ＥＯ３５	10					
パルミチン酸ＥＯ４０		20				
ラウリン酸ＥＯ１５			100			
ステアリン酸ＥＯ２０				100		
吸着剤(重量%)						
活性白土	90					
珪藻土						100
合成ゼオライト		80			100	
細胞破壊最小濃度(ppm)						
Ｐ１	50<	50<	24	36	50<	50<
Ｐ２	50<	50<	25	40	50<	50<
沈降深度(cm)	100	120	50>	50>	60	100
界面活性剤濃度(ppm)						
１ｍ	50 L	36 L	100 D	200 D	－ L	－ L
２ｍ	55 L	40 L	20 L	50 D	－ L	－ L
４ｍ	58 L	40 L	5 L	10 L	－ L	－ L
魚毒性試験						
魚	L	L	L	L	L	L
プランクトン	L	L	L	L	L	L
粉体特性	○	○	×	×	○	○

第１表～第４表から次のことが明らかである。

本発明に係る赤潮駆除剤組成物は、使用する界面活性剤の細胞破壊最小濃度が低いことから、低濃度で優れた赤潮駆除効果を示す。

しかも、沈降深度データから判るように、本発明の赤潮駆除剤組成物は、短時間で効率よく目的とする水深に到着する。

また、散布後は、１ｍ、２ｍ及び４ｍの水深において、ほぼ同等の濃度の界面活性剤を放出しており、散布後水中に均一に分散するという優れた効果を示し、しかも、１ｍ、２ｍ及び４ｍの各水深において赤潮プランクトンを死滅させることができる。

更に、魚毒性試験の結果から、本発明の組成物は、魚への悪影響が実質上認められず、その一方で赤潮プランクトンを効果的に駆除できる。

請求の範囲

1．(a)一般式（１）

ＲＣＯＯ（ＡＯ）ｎＨ　　（１）

［式中、Ｒは炭素数７～２２のアルキル基またはアルケニル基を表す。ｎは１～３０の整数を表す。ＡＯは炭素数２～４のアルキレンオキシドを表す。］

で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種、及び

(b)少なくとも１種の粉末状吸着剤

を含み、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)と該少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が１～７０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９９～３０重量％である赤潮駆除剤組成物。

2．Ｒが炭素数８～２２のアルキル基またはアルケニル基である請求の範囲第１項に記載の組成物。

3．一般式（１）において、Ｒが炭素数１１～１７のアルキル基またはアルケニル基を表し、ｎが７～２０の

整数を表し、ＡＯがエチレンオキシドを表す請求の範囲第１項に記載の組成物。

４．一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）が、ラウリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、ミリスチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、パルミチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、オレイン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）及びイソステアリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）から選ばれた少なくとも１種である請求の範囲第１項に記載の組成物。

５．一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）が、ラウリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、ミリスチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、パルミチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、オレイン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）、イソステアリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）及びヤシ油脂肪酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝１～３０）から選ばれた少なくとも１

種である請求の範囲第１項に記載の組成物。

６．一般式（１）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）が、

・ミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２又は１４）、

・オレイン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２又は１４）、

・ラウリン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝９）、

・パルミチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）、

・ヤシ油脂肪酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１０）、

・オレイン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）３０重量％とミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）７０重量％との混合物、又は

・ラウリン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝９）５０重量％とミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２）５０重量％との混合物

である請求の範囲第１項に記載の組成物。

７．一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)と少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が５～３０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９５～７０重量％である組成物。

８．吸着剤(b)が、酸性白土、活性白土、シリカアルミナ、合成ゼオライト、珪酸、珪酸ソーダ、珪酸アルミニウム、アルミノシリケート、活性アルミナ、シリカ、吸油性シリカ及び珪藻土よりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求の範囲第１項に記載の組成物。

９．吸着剤(b)が、活性白土、合成ゼオライト、吸油性シリカ又は珪藻土であるか、或いは合成ゼオライト５０重量％と珪藻土５０重量％との混合物、又は活性白土５０重量％と珪酸アルミニウム５０重量％との混合物である請求の範囲第１項に記載の組成物。

１０．吸着剤(b)が、１～２００μｍの粒子径を有する

請求の範囲第１項に記載の組成物。

１１．吸着剤(b)が、

ａ）吸着剤１００ｇあたり１５０ml以上、好ましくは１６０～２５０ｍｌの吸油量（JIS K 6220-1977により測定）、

ｂ）比表面積１５０m^2／ｇ以上、好ましくは２００～４００m^2／ｇ、及び

ｃ）細孔径３～１００オングストローム、好ましくは３～２０オングストローム

からなる群から選ばれた少なくとも１つの物性を有する請求の範囲第１項に記載の組成物。

１２．(a)一般式（１）

ＲＣＯＯ（ＡＯ）ｎＨ　（１）

［式中、Ｒは炭素数７～２２のアルキル基またはアルケニル基を表す。ｎは１～３０の整数を表す。ＡＯは炭素数２～４のアルキレンオキシドを表す。］

で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種、及び

(b)少なくとも１種の粉末状吸着剤

を含み、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシ

アルキレン）の少なくとも１種(a)と該少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が１～７０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９９～３０重量％である赤潮駆除剤組成物を、赤潮が発生している海水又は淡水中に散布又は放出することを特徴とする赤潮駆除方法。

１３．該赤潮駆除剤組成物を、水面に散布する請求の範囲第１２項に記載の方法。

１４．該赤潮駆除剤組成物を、水中に放出する請求の範囲第１２項に記載の方法。

１５．Ｒが炭素数８～２２のアルキル基またはアルケニル基である請求の範囲第１２項に記載の方法。

１６．一般式（１）において、Ｒが炭素数１１～１７のアルキル基またはアルケニル基を表し、ｎが７～２０の整数を表し、ＡＯがエチレンオキシドを表す請求の範囲第１２項に記載の方法。

17. 一般式（1）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）が、ラウリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、ミリスチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、パルミチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、オレイン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）及びイソステアリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第12項に記載の方法。

18. 一般式（1）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）が、ラウリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、ミリスチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、パルミチン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、オレイン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）、イソステアリン酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）及びヤシ油脂肪酸のエチレンオキシド付加物（付加モル数＝1～30）から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第12項に記載の方法。

19. 一般式（1）の脂肪酸（ポリオキシアルキレン）

が、

・ミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２又は１４）、

・オレイン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２又は１４）、

・ラウリン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝９）、

・パルミチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）、

・ヤシ油脂肪酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１０）、

・オレイン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）３０重量％とミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）７０重量％との混合物、又は

・ラウリン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝９）５０重量％とミリスチン酸（ポリオキシエチレン）（エチレンオキサイド付加モル数＝１２）５０重量％との混合物

である請求の範囲第１２項に記載の方法。

２０．一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシア

ルキレン）の少なくとも１種(a)と少なくとも１種の吸着剤(b)との合計に対して、該一般式（１）で示される脂肪酸（ポリオキシアルキレン）の少なくとも１種(a)が５～３０重量％であり、該少なくとも１種の吸着剤(b)が９５～７０重量％である請求の範囲第１２項に記載の方法。

２１．吸着剤(b)が、酸性白土、活性白土、シリカアルミナ、合成ゼオライト、珪酸、珪酸ソーダ、珪酸アルミニウム、アルミノシリケート、活性アルミナ、シリカ、吸油性シリカ及び珪藻土よりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求の範囲第１２項に記載の方法。

２２．吸着剤(b)が、活性白土、合成ゼオライト、吸油性シリカ又は珪藻土であるか、或いは合成ゼオライト５０重量％と珪藻土５０重量％との混合物、又は活性白土５０重量％と珪酸アルミニウム５０重量％との混合物である請求の範囲第１２項に記載の方法。

２３．吸着剤(b)が、１～２００μｍの粒子径を有する請求の範囲第１２項に記載の方法。

２４．吸着剤(b)が、

a）吸着剤１００ｇあたり１５０ml以上、好ましくは１６０～２５０ｍｌの吸油量（JIS K 6220-1977により測定）、

b）比表面積１５０m^2／ｇ以上、好ましくは２００～４００m^2／ｇ、及び

c）細孔径３～１００オングストローム、好ましくは３～２０オングストローム

からなる群から選ばれた少なくとも１つの物性を有する請求の範囲第１２項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/01299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 A01N37/02, 59/00, 25/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl^6 A01N37/02, 59/00, 25/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE: WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-16504, A (New Japan Chemical Co., Ltd.), January 25, 1994 (25. 01. 94), Page 1, abstract (Family: none)	1 - 24
A	JP, 50-123821, A (Kaneka Corp.), September 29, 1975 (29. 09. 75), Claim (Family: none)	1 - 24
A	JP, 53-72362, A (Shoichi Nojiri), June 27, 1978 (27. 06. 78), Claim (Family: none)	1 - 24
A	JP, 57-119886, A (Mitsubishi Chemical Corp.), July 26, 1982 (26. 07. 82), Claim (Family: none)	1 - 24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
June 2, 1997 (02. 06. 97)	June 10, 1997 (10. 06. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告	国際出願番号　PCT／JP97／01299

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6]　A01N37／02, 59／00, 25／30

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6]　A01N37／02, 59／00, 25／30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAS ONLINE; WPI

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 6－16504, A（新日本理化株式会社）25. 1月. 1994（25. 01. 94）, 第1頁. 要約の欄,（ファミリーなし）	1－24
A	JP, 50－123821, A（鐘淵化学工業株式会社）29. 9月. 1975（29. 09. 75）, 特許請求の範囲の欄,（ファミリーなし）	1－24
A	JP, 53－72362, A（野尻正一）27. 6月. 1978（27. 06. 78）, 特許請求の範囲の欄,（ファミリーなし）	1－24
A	JP, 57－119886, A（三菱化成工業）26. 7月. 1982（26. 07. 82）, 特許請求の範囲の欄,（ファミリーなし）	1－24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02. 06. 97	10.06.97

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4H	8018
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	唐木 以知良　印		
	電話番号　03－3581－1101　内線　3445		