

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-297318

(P2007-297318A)

(43) 公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>AO1N 33/12</b> (2006.01)	AO1N 33/12	1 O 1 4 C058
<b>AO1N 59/14</b> (2006.01)	AO1N 59/14	4 H011
<b>AO1N 57/34</b> (2006.01)	AO1N 57/34	4 L055
<b>AO1P 3/00</b> (2006.01)	AO1P 3/00	
<b>A61L 2/16</b> (2006.01)	A61L 2/16 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-125695 (P2006-125695)	(71) 出願人	000154727
(22) 出願日	平成18年4月28日 (2006.4.28)		株式会社片山化学工業研究所 大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号
		(72) 発明者	山白 尚子 大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内
		(72) 発明者	下本 英明 大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内
		F ターム (参考)	4C058 AA01 AA20 AA27 AA30 BB07 CC02 JJ02 JJ08 JJ21 4H011 AA02 BA06 BB04 BB17 BB18 BC03 BC06 BC09 DA13 DD01 DF06

最終頁に続く

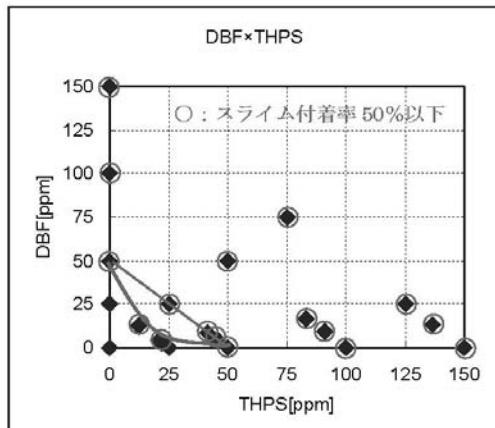
(54) 【発明の名称】工業用殺菌剤およびそれを用いた工業的殺菌方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低添加量で広範な種類の微生物に対して顕著な殺菌効果が得られるのみならず、これら微生物が形成するスライムの付着を抑制する効果を有し、かつ、その効果が持続する工業用殺菌剤を提供する。

【解決手段】 4級アンモニウム塩(例えばジメチルジデシルアンモニウム・四フッ化ホウ素酸塩)とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩(例えばテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルフィド)とを相乗効果を奏する割合で併用する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

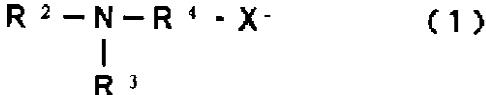
## 【請求項 1】

一般式 (1)

## 【化 1】

 $R^1$ 

|



|

 $R^3$ 

10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一または異なる、炭素数がC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>の直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素基、 $X^-$ は超強酸のアニオンを表す。)で表される第4級アンモニウム塩とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩とを相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用殺菌剤。

## 【請求項 2】

テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩が、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムの硫酸塩である請求1記載の工業用殺菌剤。

## 【請求項 3】

第4級アンモニウム塩とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩との配合割合が、重量比で1:100 ~ 10:1である請求項1または2に記載の工業用殺菌剤。

20

## 【請求項 4】

第4級アンモニウム塩とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩との配合割合が、重量比で1:10 ~ 5:1である請求項1または2に記載の工業用殺菌剤。

## 【請求項 5】

殺菌対象系に、請求項1 ~ 4のいずれかに記載の工業用殺菌剤を、有効成分の合計濃度として1 ~ 1000mg / リットルとなるように同時にまたは別々に添加することを特徴とする工業的殺菌方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

この発明は、工業用殺菌剤および工業的殺菌方法に関する。さらに詳しくは、この発明は、紙・パルプ工場における抄紙工程水やパルプスラリー、各種工業用の冷却水や洗浄水、ならびに金属加工油剤(切削油剤)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、澱粉スラリー、炭酸カルシウムスラリー、ペイント、ラテックス類、合成樹脂エマルション、泥水ポリマー、糊剤、木材などの防腐や殺菌用として有用である工業用殺菌剤および工業的殺菌方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から紙・パルプ工場における抄紙工程水や各種工業における冷却水系統および鉄鋼工業や紙・パルプ工場における循環使用の洗浄水に、細菌や真菌によるスライムが発生し、製品の品質低下や生産効率の低下などの障害を発生することが知られている。

40

## 【0003】

また、表面サイズ剤やコーティングカラーなどに利用される澱粉スラリーは、スラリー溶解タンクで調製され、その後ストレージタンクなどに一時的にまたは所定期間貯溜される。この貯溜期間の長期化または貯溜温度の変動や、さらに他の経路からの微生物の混入などによって、スラリーが腐敗、変質する。これにより腐敗臭の発生、pHの低下など性状の悪変が起こり、使用に耐えなくなるばかりか、器壁にスライムが発生し、これが剥離することによってストレーナーや経路を閉塞するなどの作業上の障害をもたらす。

## 【0004】

さらにまた、炭酸カルシウムスラリー、泥水ポリマー、繊維油剤、切削油、ラテックス

50

類、合成樹脂エマルションや水をベースとするいわゆる水溶性タイプの金属加工油（クーラント）などの工業用途に供される多くの水性液状物も上記澱粉スラリーと同様、微生物によって品質の低下や作業障害が起こりやすい。そこで、前記微生物に起因する障害を防止するために各種工業用殺菌剤が開発されている。

#### 【0005】

そこで、特開2003-292405号公報（特許文献1）には、特定の第4級アンモニウム塩を有効成分とするスライムコントロール剤およびそれを含有する水処理用薬剤組成物が提案されている。しかしながら、特定の第4級アンモニウム塩単独では効果が不十分である。

#### 【0006】

一方、特開昭60-72807号公報（特許文献2）には、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩を用いた水系の微生物の処理方法及びそれに使用する組成物が提案されている。しかしながら、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩単独では効果が不十分である。

また、本出願人は、特開平11-71213号公報（特許文献3）において、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩と特定の公知の殺菌剤とを有効成分とする工業用殺菌・静菌剤を、さらに、特開平11-222408号公報（特許文献4）において、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩とホルムアルデヒドと炭素数2～6の脂肪族グリコールまたはそのモノアルキルエーテル（ただし、エーテル残基が炭素数1～4のアルキル基である）との付加物とを有効成分とする工業用殺菌・静菌剤を提案している。

しかしながら、これらいずれの公報にも、特定の第4級アンモニウム塩とテトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩との併用については記載されていなかった。また、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムと各種既存の殺菌剤とを組合わせる場合に、一液製剤にすることのできないという問題点があった。

#### 【0007】

【特許文献1】特開2003-292405号公報

【特許文献2】特開昭60-72807号公報

【特許文献3】特開平11-71213号公報

【特許文献4】特開平11-222408号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

この発明は、低添加量で広範な種類の微生物に対して顕著な殺菌効果が得られるのみならず、これら微生物が形成するスライムの付着を抑制する効果を有し、かつ、その効果が持続する工業用殺菌剤を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

この発明の発明者らは、種々の工業用殺菌剤の組み合わせについて研究した結果、特定の4級アンモニウム塩とテトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム塩とを相乗効果を奏する割合で併用することにより、広範な種類の微生物に対して有効な殺菌効果が得られるとともに、十分なスライム付着抑制効果が発揮されることを見出した。さらに、この殺菌効果およびスライム付着抑制効果が、特定の4級アンモニウム塩と公知の殺菌剤とを併用した場合に得られるものに比較して、極めて優れたものであるという意外な事実と、一液製剤にすることが可能であることを確認し、この発明を完成するに至った。

#### 【0010】

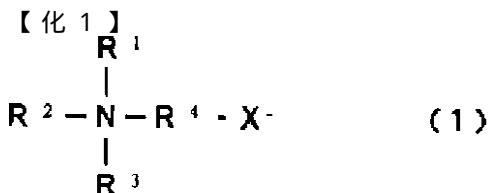
かくしてこの発明によれば、一般式（1）

10

20

30

40



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ同一または異なる、炭素数が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  の直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素基、 $\text{X}^-$  は超強酸のアニオンを表す。) で表される第4級アンモニウム塩とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩とを相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用殺菌剤が提供される。 10

【0011】

またこの発明によれば、殺菌対象系に、本発明の工業用殺菌剤を、有効成分の合計濃度として  $1 \sim 1000 \text{ mg / リットル}$  となるように同時にまたは別々に添加することを特徴とする工業的殺菌方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

この発明の工業用殺菌剤は、新規な有効成分の組み合わせからなり、抗菌スペクトルが広く、優れた殺菌効果およびスライム付着抑制効果を有し、かつ、その効果が持続する。また、この発明の工業用殺菌剤は、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩に、さらに殺菌有効成分を組み合わせた一液製剤であり、産業上極めて有用である。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の工業用殺菌剤の有効成分である一般式(1)で示される第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウム基の具体例としては、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチル-2-エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルエチルドデシルアンモニウム、ジメチルエチルテトラデシルアンモニウム、ジメチルエチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルエチルオクタデシルアンモニウム、ジメチルエチル-2-エチルヘキシルアンモニウム、メチルジエチルドデシルアンモニウム、メチルジエチルテトラデシルアンモニウム、メチルジエチルヘキサデシルアンモニウム、メチルジエチルオクタデシルアンモニウム、およびメチルジエチル-2-エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジヘキシルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウムおよびジメチルジドデシルアンモニウムが挙げられる。このうちジメチルジデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウムが特に好ましい。 30

【0014】

一般式(1)において  $\text{X}^-$  で表されるアニオンを構成する超強酸は、ハメットの酸度関数において  $100\% \text{ 硫酸}$  が  $\text{H0}=-11.93$  であるため、この  $-11.93$  よりも小さい値をもつものと定義されている。超強酸の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ハロゲン化水素(フッ化水素、三フッ化硼素、五フッ化アンチモン、五フッ化砒素、四フッ化硼素酸、六フッ化リン酸、塩化フッ化硼素酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化砒酸などが挙げられる。上記の超強酸のうち四フッ化硼素酸、トリフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。 40

【0015】

本発明の工業用殺菌剤の有効成分である一般式(1)で示される第4級アンモニウム塩としては、市販されている「ネオジャーミ」(三洋化成工業株式会社製)等を好適に用いることができる。

【0016】

本発明の工業用殺菌剤の有効成分であるテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩としては、例えば、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム硫酸塩、テトラキス

(ヒドロキシメチル)ホスホニウムリン酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム硝酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム臭化物、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムフッ化物および、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム蟻酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム酢酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムプロピオン酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム酪酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム吉草酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムカプロン酸塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム安息香酸塩などが挙げられ、これらの中でもテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム硫酸塩およびテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩酸塩を好適に用いることができ、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム硫酸塩が特に好ましい。

10

## 【0017】

本発明の工業用殺菌剤は、有効成分である一般式(1)で示される第4級アンモニウム塩とテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩とを、その配合割合が重量比で1:100~10:1、好ましくは1:10~5:1になるように併用するとよい。

## 【0018】

この発明の工業用殺菌剤は、通常液剤の形態で、一液製剤化して用いるのが好ましいが、殺菌対象系およびその使用目的に応じて、ペースト剤、粉剤、粒剤などに製剤化して用いてもよい。また、製剤の長期貯蔵安定性などの点でそれぞれの有効成分を分離して保管するのが好ましい場合には、有効成分をそれぞれ別々に製剤化し、使用に際して併用しても差し支えない。

20

## 【0019】

一液製剤とする場合には、通常の有機溶媒や界面活性剤が用いられる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノールなどのアルコール系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジプロピルイミダゾリジノン、1,3-ジメチルイミダゾリジノンテトラメチルウレア、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルスルホニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジトリプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアミン・アミド系溶媒が挙げられ、殺菌対象系が水系の場合には、親水性のものが好ましく、油系の場合には、親油性のものが好ましい。これらの溶媒は、単独で、または2種以上を組合わせて用いてもよい。なお、一液製剤にする場合には、グリコール系溶媒とアミン・アミド系溶媒とを組合わせて用いるのが好ましい。

30

## 【0020】

界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤または両性界面活性剤がいずれも使用できる。

40

## 【0021】

これら製剤の配合割合は、製剤100重量部に対して、本発明の工業用殺菌剤の有効成分の合計量0.5~70重量部、界面活性剤が該有効成分の合計量1重量部に対して少なくとも0.01重量部であり、残部を有機溶媒とするのが好ましい。

## 【0022】

また、殺菌対象系が重油スラッジ、切削油、油性塗料などの油系の場合には、灯油、重油、スピンドル油などの炭化水素系溶媒を用いた液剤とするのが好ましく、各種界面活性剤を用いてもよい。

50

## 【0023】

さらに、本発明の工業用殺菌剤の有効成分がそれぞれに直接溶解または分散し得る殺菌対象系に対しては、有効成分を直接、または固体希釈剤（例えば、カオリン、クレー、ベントナイト、CMCなど）で希釈された粉剤として用いてもよく、上記の界面活性剤を併用してもよい。また、有効成分の組み合わせによっては、溶媒や界面活性剤を用いずに有効成分のみを用いてもよい。

## 【0024】

本発明の工業的殺菌方法においては、上記有効成分を同時にまたは別々に添加する。本発明の工業用殺菌剤の添加量は、殺菌対象系の種類により適宜設定すればよいが、有効成分が合計濃度として1～1000mg/リットル、好ましくは5～300mg/リットルとなるようにすればよい。特に、製紙工程のプロセス水系や工業用の冷却水系に使用される場合には、通常有効成分の合計濃度として10～300mg/リットル程度の添加で充分である。また、澱粉スラリーや切削油に添加する場合は、有効成分の合計濃度として10～150mg/リットル程度で充分である。なお、本発明の工業用殺菌剤は、殺菌対象系に添加する際に、必要に応じて水に希釈して用いてもよい。

10

20

40

50

## 【実施例】

## 【0025】

この発明を以下の製剤例および試験例により説明するが、これらの製剤例および試験例により限定されるものではない。

## 【0026】

製剤例および試験例で用いられる化合物の略称を以下に示す。

DBF：ジメチルジデシルアンモニウム・四フッ化ホウ素酸塩

THPS：テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムスルフィド75%水溶液

DBNE：2,2-ジブロモ-2-ニトロエタノール75%溶液

MDG：ジエチレングリコールモノメチルエーテル

DMF：ジメチルホルムアミド

NMP：Nメチルピロリドン（1-メチル-2-ピロリドン）

30

## 【0027】

製剤例1

DBF 6重量%

THPS 58重量%

MDG 33重量%

DMF 13重量%

## 【0028】

製剤例2

DBF 6重量%

THPS 48重量%

MDG 33重量%

NMP 13重量%

## 【0029】

試験例1（白水における殺菌力確認試験）

某製紙工場より採取した白水を試料として用い、0.1%になるように濃度調整した白水スラリー試料を121で20分間滅菌した。製紙工程に付着していた細菌主体のスライム由来付着物を白水試料に対して0.3%添加し、ミキサーで攪拌し試料を得た。この試料（pH:7.31、ORP:354mV、細菌：*Pseudomonas* sp. *Micrococcus* sp. *Alcaligenes* sp. 生菌数： $9.9 \times 10^7$  cfu/ml）をL字型試験管に10ml分注し、表1に示す各有効成分を所定濃度となるように添加した。30で3時間振盪させた後、生菌数測定を行なった。その結果を表1に示す。

## 【0030】

【表1】

有効成分 (mg/L)			生菌数 (CFU/mL)	スライム付着 抑制率 (%)
DBF	THPS	DBNE		
25	0	0	$>1.0 \times 10^6$	57
50	0	0	$4.0 \times 10^3$	30
100	0	0	$8.0 \times 10^3$	39
150	0	0	$4.0 \times 10^3$	48
0	25	0	$>1.0 \times 10^6$	73
0	50	0	$4.0 \times 10^3$	35
0	100	0	$1.0 \times 10^3$	22
0	150	0	$1.0 \times 10^3$	20
0	0	25	$>1.0 \times 10^6$	61
0	0	50	$>1.0 \times 10^6$	30
0	0	100	$4.0 \times 10^3$	24
0	0	150	$3.0 \times 10^3$	28
2.5	22.5	0	$4.2 \times 10^4$	59
4.5	44.5	0	$7.0 \times 10^3$	52
9	91	0	$3.0 \times 10^3$	43
13.5	136.5	0	$3.0 \times 10^3$	32
4.2	20.8	0	$5.1 \times 10^4$	44
8.3	41.7	0	$8.0 \times 10^3$	47
16.7	83.3	0	$7.0 \times 10^3$	30
25	125	0	$7.0 \times 10^3$	28
12.5	12.5	0	$5.0 \times 10^3$	45
25	25	0	$1.0 \times 10^3$	40
50	50	0	$1.0 \times 10^3$	35
75	75	0	$2.0 \times 10^3$	31
2.5	0	22.5	$>1.0 \times 10^6$	92
4.5	0	44.5	$>1.0 \times 10^6$	83
9	0	91	$7.0 \times 10^3$	46
13.5	0	136.5	$1.1 \times 10^3$	39
4.2	0	20.8	$>1.0 \times 10^6$	95
8.3	0	41.7	$>1.0 \times 10^6$	80
16.7	0	83.3	$5.0 \times 10^3$	45
25	0	125	$4.0 \times 10^3$	43
12.5	0	12.5	$>1.0 \times 10^6$	68
25	0	25	$1.5 \times 10^5$	49
50	0	50	$1.1 \times 10^3$	30
75	0	75	$1.1 \times 10^3$	25

【0031】

試験例2(白水におけるスライム付着抑制効果確認試験)

試験例1と同じ試料を用い、かつ、スライムを含まない白水スラリーに対して、ツアペック液体培地を10%添加した後、121で20分間滅菌した。これをL字型試験管に10mLずつ分注した。これに表1に示す各供試薬剤を添加した後、3時間振盪させた各試料を種菌として1%ずつ添加し、30で2日間振盪培養させた。L字型試験管の器壁に付着したスライムが流出しないように白水を静かに捨てた後、乾燥させた。その後、染色液(歯垢液)0.5%水溶液を10mLずつ分注し、浸透させた。1分間放置後、染色液を捨て、水道水で洗浄した後、再び乾燥させた。次いで染色部を70%エタノール溶液で

10

20

30

40

50

溶かし、染色液を得た。この各染色液を用いて分光光度計で吸光度を測定し、スライム付着抑制率を求めた。

スライム付着抑制率 = (各試料の吸光度) / (薬剤無添加試料の吸光度) × 100

その結果を表1、図1および図2に示す。

【0032】

表1および図1の結果からわかるように、この発明の工業用殺菌剤の有効成分であるDBFとTHPSとを組合せた場合に、低濃度でスライム付着抑制効果が発揮され、両者の相乗効果が得られていることがわかる。これに対し、表1および図2の結果からわかるように、DBFとDBNEとを組合せた場合には、低濃度でスライム付着抑制効果は発揮されず、相乗効果は得られなかった。

10

【産業上の利用可能性】

【0033】

紙・パルプ工場における抄紙工程水やパルプスラリー、各種工業用の冷却水や洗浄水、ならびに重油スラッジ、金属加工油剤（切削油剤、圧延油剤等）、纖維油剤、紙用塗工液（コーティングカラー）、澱粉スラリー、炭酸カルシウムスラリー、ペイント類（油性塗料等）、接着剤、ラテックス類、セメント分散剤、合成樹脂エマルション（SBRラテックス等）、泥水ポリマー、糊剤、木材などの工業製品等において適用することができる。

【図面の簡単な説明】

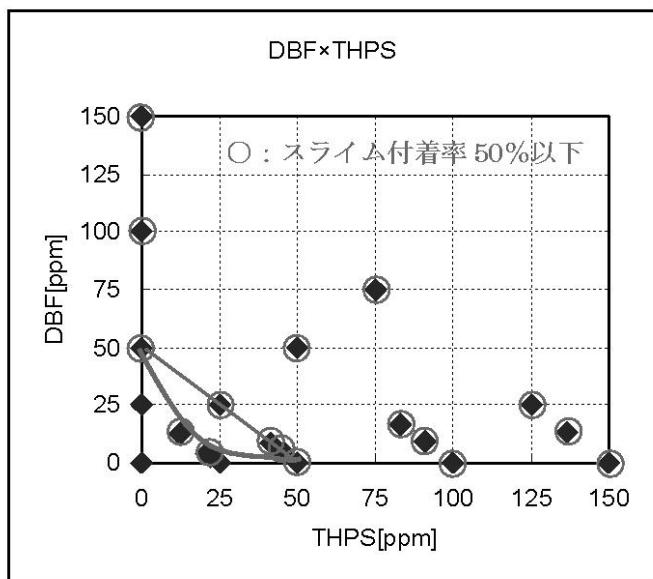
【0034】

【図1】図1は、試験例2において、白水における有効成分（DBF+THPS）のスライム付着抑制効果確認試験の結果を示す図である。

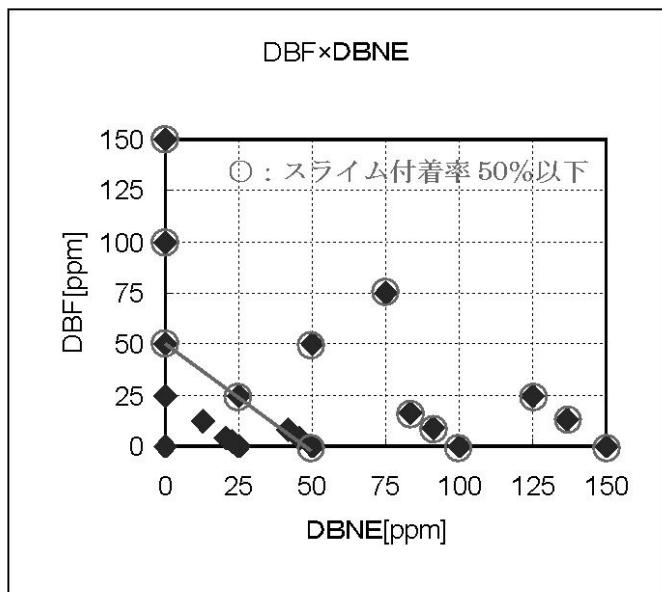
20

【図2】図2は、試験例2において、白水における有効成分（DBF+DBNE）のスライム付着抑制効果確認試験の結果を示す図である。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 02 F 1/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 02 F 1/50 510A
<b>D 21 H 21/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C 02 F 1/50 510C
<b>D 21 H 17/07</b>	<b>(2006.01)</b>	C 02 F 1/50 520A
<b>D 21 H 17/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 02 F 1/50 520K
		C 02 F 1/50 520P
		C 02 F 1/50 532C
		C 02 F 1/50 532E
		C 02 F 1/50 532H
		C 02 F 1/50 532K
		C 02 F 1/50 532J
		C 02 F 1/50 540C
	D 21 H 21/36	
	D 21 H 17/07	
	D 21 H 17/10	

F ターム(参考) 4L055 AG33 AG35 AH21 EA25 EA32 FA20