

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4152092号
(P4152092)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int. Cl.		F I	
AO1N 47/40	(2006.01)	AO1N 47/40	A
AO1P 7/00	(2006.01)	AO1P 7/00	
AO1P 9/00	(2006.01)	AO1P 9/00	
AO1P 17/00	(2006.01)	AO1P 17/00	
AO1K 75/00	(2006.01)	AO1K 75/00	B

請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-184343 (P2001-184343)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成13年6月19日(2001.6.19)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(65) 公開番号	特開2002-370907 (P2002-370907A)	(73) 特許権者	000173809 財団法人電力中央研究所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(43) 公開日	平成14年12月24日(2002.12.24)	(74) 代理人	100087631 弁理士 滝田 清暉
審査請求日	平成16年7月5日(2004.7.5)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
		(72) 発明者	北野 克和 神奈川県川崎市中原区新城中町11-5 日光マンション402号 最終頁に続く

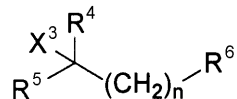
(54) 【発明の名称】 水中有害付着生物に対する防汚剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1

【化1】



で表される化合物(式中、 X^3 はイソシアノ基、アミド基又はアミノ基、 R^4 、 R^5 はそれぞれ水素原子又はアルキル基、 R^6 はアルケニル基、ヒドロキシル基、アリール基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アミノ基、アミド基、フタルイミド基又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NC}$ 、 n は3~15を表す。)から成る群から選択される少なくとも1種の化合物から成る水中有害付着生物に対する防汚剤。

【請求項2】

請求項1に記載の防汚剤を塗膜形成剤に配合して調整された塗料であって、前記防汚剤が溶液の重量に基づき0.1~50重量%の割合で配合された塗料。

【請求項3】

請求項1に記載の防汚剤を塗膜形成剤に配合し溶媒に溶解した溶液であって、前記防汚剤が溶液の重量に基づき0.1~100%の割合で配合された溶液。

【請求項4】

請求項1に記載の防汚剤を溶媒中に溶解し、更に界面活性剤を添加して調整された乳剤

であって、前記防汚剤が乳剤の重量に基づき 0.1 ~ 80% の割合で配合された乳剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は海洋有害付着生物による海中汚損を防除するための防汚剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

汚損生物として知られているフジツボ類、イガイ類、ヒドロ虫類、コケムシ類などの海洋付着生物は、船底、養殖用漁網、定置網、ブイ、海底油田リグ等の海中構築物、火力発電所等の臨海工場の冷却水取水路、熱交換器冷却水配管系、水族館、栽培漁業センター等の海水取水施設に付着して多大の被害を与えている。これら生物の防除には、従来 tributyltin oxide (TBT) などの有機スズ化合物や亜酸化銅などの重金属を含む防汚剤が主に使われてきた。有機スズ系防汚塗料は、優れた防汚効果を有する塗料で船底塗料として広く用いられてきたが、使用量が増大するにつれて巻貝の不妊化や他の海産生物に対して影響を及ぼすことが分かってきた。そのため、わが国では製造および使用禁止となり、世界的にも使用を禁止する方向で協議が進められている。亜酸化銅は多量に使用されているヨットハーバーなどの場所では海底へ蓄積され、海洋生物に影響をおよぼす懸念が生じる濃度に達している例が報告されている。現在、経済的で無公害の付着生物対策技術の開発が緊急な課題であり、その中で天然の生体間作用物質（フェロモンやアレロケミカルなど他個体に影響を及ぼす生体物質）を利用して付着を制御する方法などが考えられている（（財）電力中央研究所「電力中央研究所報告」平成11年12月）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来使用されてきた有機スズ化合物とは異なり、魚介類または人体にも安全性が高いと考えられ、また比較的容易に化学合成可能な防汚剤を提供することを目的とする。

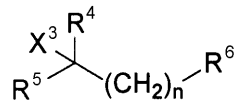
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、化学式1で表される化合物から成る水中有害付着生物に対する防汚剤を提供することである。

化学式1で表される化合物とは、下記化学式

【化1】



で表される化合物であり、式中、 X^3 はイソシアノ基、アミド基又はアミノ基、好ましくはイソシアノ基を表し、 R^4 、 R^5 はそれぞれ水素原子又はアルキル基、好ましくはメチル基を表し、 R^6 はアルケニル基、ヒドロキシル基、アリール基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アミノ基、アミド基、フタルイミド基又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NC}$ 、好ましくはアルケニル基を表し、 n は 3 ~ 15、好ましくは 7 ~ 10、最も好ましくは 8 又は 9 を表す。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の防汚剤を使用する場合、化合物は単独で使用してもよいし、他の公知の防汚剤と混合して使用してもよい。本発明の防汚剤は、塗料、溶液、乳剤、カプセル剤等の形に調製して使用される。これらの調製は通常行われる一般的な処方を採用して実施できる。

例えば、塗料として使用する場合は、本発明の防汚剤を塗料調製剤に配合して防汚塗料を調製し、これを船底、水中構築物、冷却用取水路等に塗布することができる。この際使用される塗膜形成剤としては、例えば油ワニス、合成樹脂、人造ゴム等が挙げられる。防汚塗料には所望に応じ更に溶剤、体質顔料等を加えることができる。この場合、本発明の

10

20

30

40

50

防汚剤は塗料の重量に基づき0.1～50%、好ましくは1～30%の割合で配合される。

【0006】

本発明の防汚剤を溶液として使用する場合は、例えば、塗膜形成剤に配合し、溶媒に溶解した溶液とし、これを水中生物の付着繁殖を防止する目的で養殖漁網、定置漁網等に塗布することができる。塗膜形成剤としては、例えば天然樹脂、合成樹脂、人造ゴム等が使用され、溶媒としてはトルエン、キシレン、クメン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、メタノール等が使用される。この溶液には必要に応じ、可塑剤等の添加剤を加えることができる。溶液として使用する場合は、本発明の防汚剤は溶液の重量に基づき0.1～100%、好ましくは0.1～30%の割合で配合される。

10

乳剤として使用する場合は、溶媒中に本発明の防汚剤を溶解し、更に界面活性剤を添加して常法により乳剤を調製する。界面活性剤としては、普通一般のものが用いられる。乳剤として用いる場合、本発明の防汚剤は乳剤の重量に基づき0.1～80%、好ましくは0.1～30%の割合で配合される。カプセル剤として使用する場合は、カプセルの中にmMオーダーの防汚剤を包含させ、少しずつ放出、拡散するようにして漁網等に取り付ける。

また本発明の防汚剤は、養殖漁網、定置網等水中使用物素材の高分子樹脂に練りこんで用いてもよい。

【0007】

【発明の効果】

本発明の防汚剤は、海洋付着生物の忌避効果に優れると共に海洋生物への安全性が高いため環境保全の観点からも極めて高い価値を有し、また比較的容易に化学合成できることから低コストで提供可能である。

20

本発明の防汚剤は、重金属を使用しておらず、主要な付着生物であるフジツボ類の付着を阻害する作用を有するものであり、その防汚性能は硫酸銅と同等以上と高く、フジツボ幼生の付着阻害を示す濃度より100倍以上高い濃度でもフジツボ幼生の死亡率が低いことから海洋生物への安全性も高いと考えられる。また本発明の化合物は比較的容易に化学合成できる特徴を有しており、経済的にも優れていると考えられる。

【0008】

【実施例】

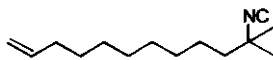
本実施例で用いた活性試験方法は、マルチウエルプレートを用いたRittschofらが考案した方法に基づいて実施した(Rittschof et.al, J. Exp. Mar. Bio. Ecol., 82, 131-146 (1984))。

30

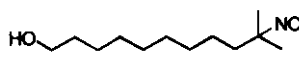
サンプルとしては、上記化学式1に含まれる化合物として下記に記載の化学式を有する化合物を用いた。なお化学式に付した番号は実験番号を示す。

【化2】

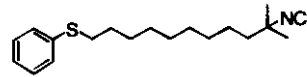
YK-AF-035



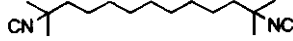
YK-AF-049



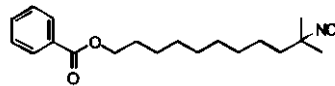
YK-AF-050



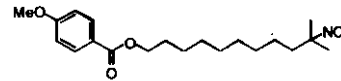
YK-AF-051



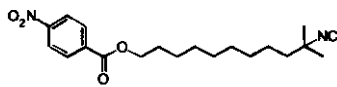
YK-AF-053



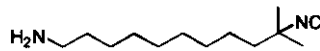
YK-AF-054



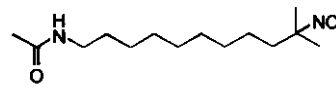
YK-AF-055



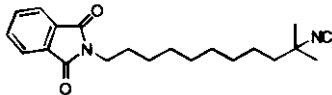
YK-AF-056



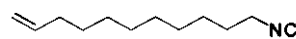
YK-AF-057



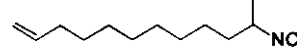
YK-AF-058



YK-AF-059



YK-AF-060



【 0 0 0 9 】

25 のインキュベータ内で珪藻を餌に与えて飼育したタテジマフジツボのキブリス幼生を用いて、上記化合物の忌避活性を試験した。忌避活性試験にはCorning社製24ウェルのポリスチレン製マルチウェルプレートを用い、この化合物をメタノールに溶かした溶液をウェルに注ぎ乾燥させた後、濾過海水を2ml注入した。ウェルの大きさは直径15.5mm、高さ17.6mm、容量3.2mlである。試験する化合物の濃度(μg/ml)は、0.01、0.03、0.1、0.3、1、3、10というように約3倍濃度刻みとなるように調製した。1ウェルにつき6個体のフジツボ幼生を収容し、4ウェルを1濃度区とした。5日後に付着個体数、死亡個体数を実顕微鏡下で計数して各濃度区別の付着率と死亡率を算出した。この他に化合物を入れない濾過海水のみのウェルに6個体ずつフジツボ幼生を入れたウェルを24個設け、計144匹のフジツボ幼生の付着個体数を同様に計数して無処理区の付着率を求めた。無処理区のフジツボ幼生の付着率が低いときには試験データに採用しなかった。無処理区の付着率を100としたときの処理区の付着阻

付着阻害率(%)

$$= (1 - \text{処理区の付着率}(\%) / \text{無処理区の付着率}(\%)) \times 100$$

なお試験は3~5回繰り返し、その平均値を求めて横軸(対数軸)に化合物の濃度、縦軸に付着阻害率を片対数グラフにプロットして付着を50%阻害する化合物の濃度(以下、EC₅₀という。)を求めた(但し、YK-AF-60~64は試験回数が1回)。また、比較例として硫酸銅を使用し同様の試験を行った。

【 0 0 1 0 】

結果を図1~3のグラフに示し、表1~2にEC₅₀およびその濃度におけるフジツボ幼生の死亡率をまとめた。

10

20

30

40

50

本発明の化合物はいずれも付着阻害活性を有しており、 EC_{50} が低ければ低いほど少量で効果があるということを示している。 EC_{50} が $1 \mu\text{g/ml}$ よりも低ければかなり有効であり、 $0.1 \mu\text{g/ml}$ よりも低ければ非常に有効であると考えられる。

EC_{50} でのフジツボ幼生の死亡率が低い化合物は毒性により付着を阻害するのではなく、忌避作用により付着を防いでいると考えられるため、海洋生物への安全性が高い物質と考えられる。比較のため硫酸銅を用いた場合には、 EC_{50} が $0.42 \mu\text{g/ml}$ で死亡率が19%であったが(図3、表2)、試験した化合物は死亡率が5%以下と低いものが多かった。

【0011】

【表1】

実験番号	EC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)	死亡率 (%)
YK-AF-035	0.03	5
YK-AF-049	0.31	0
YK-AF-050	0.048	0
YK-AF-051	0.10	0
YK-AF-053	0.92	0
YK-AF-054	1.65	1
YK-AF-055	1.40	1
YK-AF-056	0.16	3
YK-AF-057	0.16	6
YK-AF-058	0.17	1
YK-AF-059	0.14	4
YK-AF-060	<0.1	0

10

20

【0012】

【表2】

化合物名	EC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)	死亡率 (%)
硫酸銅	0.42	19

【0013】

次に、代表的化合物の製法を示す。いずれも簡易な方法で製造することができる。

30

YK-AF-035の製法：

10-ウンデゼン酸メチルエステル5.0gをテトラヒドロフラン80mlに溶解し、氷冷下1.14M-メチルリチウム55mlを加えさらに1時間攪拌した。反応液に3M塩酸25mlを加えた後、ジエチルエーテル200mlで抽出した。有機層は飽和炭酸水素ナトリウム水、および飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル10:1)により精製し2-メチル-11-ドデゼン-2-オール5.1gを得た。

2-メチル-11-ドデゼン-2-オール200mgをニトロメタン2mlに溶解し、トリメチルシリルシアニド0.16ml、過塩素酸銀250mgを加えて室温で1時間攪拌した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水2mlを加えさらに10分間攪拌した後セライト濾過し、ジエチルエーテル100mlで洗浄した。有機層は水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/ジエチルエーテル20:1)により精製し11-イソシアノ-11メチル-1-ドデセン[YK-AF-035]240mgを得た。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】試験した化合物について、その濃度($\mu\text{g/ml}$)と付着阻害率(%、実線)及び死亡率(%、点線)との関係を示すグラフである。

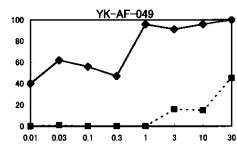
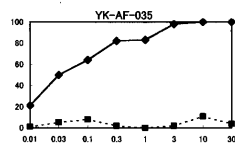
【図2】試験した化合物について、その濃度($\mu\text{g/ml}$)と付着阻害率(%、実線)及び死亡率(%、点線)との関係を示すグラフである。

【図3】比較のための硫酸銅について、その濃度($\mu\text{g/ml}$)と付着阻害率(%、実線

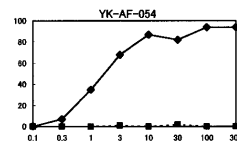
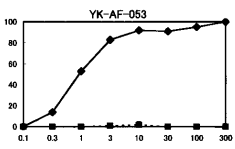
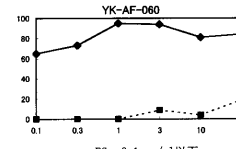
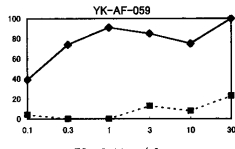
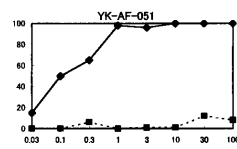
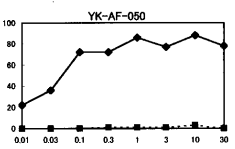
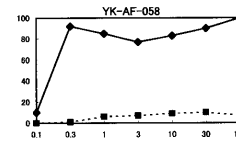
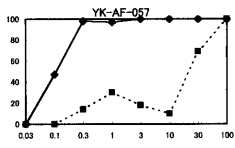
50

) 及び死亡率(%, 点線)との関係を示すグラフである。

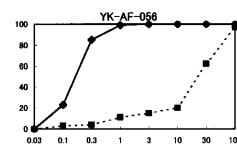
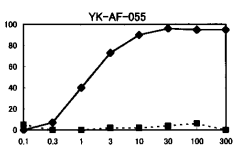
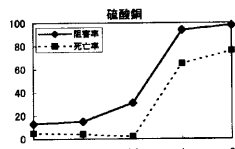
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 D 5/16	(2006.01)	C 0 9 D 5/16
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00

(72)発明者 多田 全宏
東京都中野区大和町4 - 3 - 3

(72)発明者 千葉 一裕
東京都武蔵野市吉祥寺東町2 - 2 4 - 3 2

(72)発明者 坂口 勇
千葉県我孫子市我孫子1 6 4 6 財団法人電力中央研究所 我孫子研究所内

(72)発明者 新島 恭二
千葉県我孫子市我孫子1 6 4 6 財団法人電力中央研究所 我孫子研究所内

(72)発明者 野方 靖行
千葉県我孫子市我孫子1 6 4 6 財団法人電力中央研究所 我孫子研究所内

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 国際公開第97 / 0 0 9 4 6 4 (W O , A 1)
特開昭56 - 1 3 9 4 0 4 (J P , A)
特開平10 - 0 9 5 7 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
A01N 47/40
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)