

明 細 書

発明の名称：金属の生物腐食抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は、金属の生物腐食の抑制剤に関する。

背景技術

[0002] 生物腐食とは、環境中に存在する微生物の作用により直接的又は間接的に誘起される腐食現象をいい、多くの研究例が報告されているが（例えば非特許文献1等）、発生のメカニズム等に関して未解明の部分も残っている。最近の研究では、生物腐食が2種以上の微生物（例えば、硫酸還元菌およびメタン生成菌等）によるものである場合には、これらの微生物の作用が相乗的に腐食を促進する場合があることが報告されている。

[0003] 近年、化石燃料（例、石油、天然ガス、シェールオイル、シェールガス等）の採掘では高圧水による岩盤の破碎等が行われており、この高圧水の流路である鉄配管等において生物腐食がみられている。この生物腐食を抑制するためにグルタルアルデヒドが用いられている（特許文献1参照）。一般的に、グルタルアルデヒドおよびその類縁体は殺菌性を有することが知られており、中でもグルタルアルデヒドは優れた殺菌性を有することが知られている（非特許文献2）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Journal of Bioscience and Bioengineering VOL. 110, No. 4, pp. 426-430 (2010)

非特許文献2：Journal of applied bacteriology Vol.30, No.1, 78-87(1967)

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第2801216号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方で、殺菌性を有する化合物は高い毒性を示すことが少なくない。このような化合物が環境中に放出される用途で使用された場合、作業員や生態系に影響を及ぼす可能性があることから使用量は極力少ないことが望ましく、また環境中で速やかに分解されることが望ましい。すなわち、殺菌性を有する化合物においては、低濃度で所望の効果を示しながらも、同時に高い生分解性を有することが望ましい。化石燃料の採掘において生物腐食抑制剤として繁用されているグルタルアルデヒドは変異原性を有することが知られており、生分解性が十分でなく、比較的長期にわたって環境中に残存する可能性があり、上記した影響が懸念される。

[0007] しかして本発明の目的は、低濃度で効果を発揮しかつ生分解性にも優れた金属の生物腐食抑制剤、該生物腐食抑制剤の製造方法、該生物腐食抑制剤を用いた金属の生物腐食の抑制方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが詳細に検討した結果、3-メチルグルタルアルデヒドはグルタルアルデヒドと比較して高い生分解性を有し、かつ極めて低濃度で金属の生物腐食抑制効果を発現することを見出して本発明を完成した。

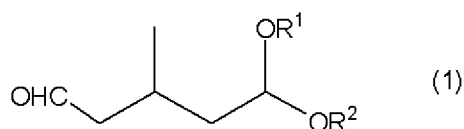
すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔8〕を提供する。

〔1〕 3-メチルグルタルアルデヒドを有効成分とする、金属の生物腐食抑制剤。

〔2〕 前記生物腐食が、硫酸還元菌、硝酸還元菌、メタン生成菌、ヨウ素酸化菌、鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌から選ばれる少なくとも1種によるものである、〔1〕の生物腐食抑制剤。

〔3〕 下記式（1）

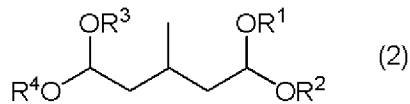
[0009] [化1]



[0010] (R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

で表される化合物または下記式(2)

[0011] [化2]



[0012] (R^1 、 R^2 は前記定義のとおりであり、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

で表される化合物の1種以上をさらに含む[1]または[2]の生物腐食抑制剤。

[4] 有効成分の総濃度が0.01ppm～3000ppmの範囲である水性液の形態である、[1]～[3]のいずれかの生物腐食抑制剤。

[5] 前記金属が鉄である、[1]～[4]のいずれかの生物腐食抑制剤。

[6] 式(1)で表される化合物または式(2)で表される化合物の1種以上、および水を接触させて3-メチルグルタルアルデヒドを発生させる工程を含む、[1]～[5]のいずれかの金属腐食抑制剤の製造方法。

[7] 酸を共存させる、[6]の金属腐食抑制剤の製造方法。

[8] [1]～[5]のいずれかの生物腐食抑制剤を用いる、金属の生物腐食抑制方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、低濃度で効果を発揮しかつ生分解性にも優れた金属の生物腐食抑制剤を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1において、3-メチルグルタルアルデヒドの生物腐食抑制試験結果(鉄の溶出濃度)を示すグラフである。

[図2]比較例1において、グルタルアルデヒドの生物腐食抑制試験結果(鉄の

溶出濃度)を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の剤は有効成分として3-メチルグルタルアルデヒドを含有する。3-メチルグルタルアルデヒドは公知物質であり、公知の方法（例えばOrganic Syntheses, Vol. 34, p. 29 (1954)、およびOrganic Syntheses, Vol. 34, p. 71 (1954)等に記載の方法）、またはそれに準ずる方法によって製造できる。
- [0016] 本発明の剤は、3-メチルグルタルアルデヒド以外に、本発明の目的を損なわない限り、生物腐食抑制剤の分野で慣用の成分を更に含んでもよい。当該成分としては、例えば他の抗菌剤、分散剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘漿剤、安定剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、発泡剤、潤滑剤、ゲル化剤、造膜助剤、凍結防止剤、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、乳化剤、消泡剤、担体等が挙げられる。
- [0017] 他の抗菌剤としては、例えば酸化剤（過酢酸、モノ過硫酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酸化水素、過炭酸ナトリウムなど）、ホスホニウム塩（THPS、ポリエーテルポリアミノメチレンホスホネート、トリブチルテトラデシルホスホニウムクロリドなど）、アルキルベンゼンスルホン酸、4級アンモニウム塩（N-アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、N-ジアルキルメチルベンジルアンモニウムクロリドなど）、イソチアゾリン・チアゾリン・イソチアゾロン系化合物（2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール、イソチアゾロンなど）、チオカルバメート系化合物、ヒドロキノン系化合物、3-メチルグルタルアルデヒド以外のアルデヒド化合物（グルタルアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、1,9-ノナンジアル、2-メチル-1,8-オクタンジアルなど）、アゾ系化合物、塩化ベンザルコニウム、次亜塩素酸、オキサゾリジン化合物、イミダゾール系化合物（1,2-ジメチル-5-ニトロ-1H-イミダゾールなど）、アミノアルコール、エーテル類、リポソーム類、アルキンアルコキシレート類、臭素系殺生物剤（2,2-ジブロモ-2-ニトロアセトアミドなど）、酵素類（e

nd o- β -1, 2-galactanase など)、金属イオン類、フェノール系化合物等が挙げられる。これらの抗菌剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] 分散剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルスルホン酸、アルキルアリールスルホン酸、オキシアルキルアミン、脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイド系、アンヒドロソルビトール系等の界面活性剤；石けん類、カゼイン、ゼラチン、澱粉、アルギン酸、寒天、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコール、松根油、糖油、ベントナイト、クレゾール石けん等が挙げられる。これらの分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] 担体としては、例えば水、アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコール、グリセリンなど）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトンなど）、脂肪族炭化水素（ヘキサン、流動パラフィンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素、酸アミド、エステル、ニトリル等の液体担体；クレー類（カオリン、ベントナイト、酸性白土など）、タルク類（滑石粉、ロウ石粉など）、シリカ類（珪藻土、無水ケイ酸、雲母粉など）、アルミナ、硫黄粉末、活性炭等の固体担体；等が挙げられる。これらの担体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 本発明の剤における前記有効成分の総含有割合は、剤形や使用態様等に応じて適宜設定すればよいが、通常1～100質量%であり、費用対効果の観点から、好ましくは5～100質量%であり、より好ましくは5～95質量%である。

[0021] 本発明の剤の製造方法は特に制限されず、自体公知の方法またはそれに準ずる方法を用いることができる。例えば、3-メチルグルタルアルデヒドに、所望により生物腐食抑制剤の分野で慣用の成分を添加し混合することなどによって製造できる。

本発明の剤形としては、例えば乳剤、液剤、水溶剤、水和剤、粉剤、粒剤

、微粒剤、錠剤、ペースト剤、懸濁剤、噴霧剤、塗布剤等が挙げられる。各剤形に製剤化する方法は特に制限されず、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって製剤化することができる。

[0022] 本発明の剤の有効成分である3-メチルグルタルアルデヒドは、生物腐食を引き起こす微生物に対してグルタルアルデヒド以上の殺菌作用を有し、かつ生分解性が高い。そのため、本発明の剤は金属の生物腐食を抑制するために好適に用いられる。生物腐食を引き起こす微生物としては、例えば硫酸還元菌、硝酸還元菌、メタン生成菌、ヨウ素酸化菌、鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、本発明において生物腐食の「抑制」とは、生物腐食の発生を未然に防ぐこと、および生物腐食の進展（悪化）を抑えることを含む概念である。

[0023] 本発明において「硫酸還元菌」とは、硫酸塩を還元する能力を有する微生物の総称である。硫酸還元菌の具体例としては、*Desulfovibrio*属の微生物、*Desulfobacter*属の微生物、*Desulfotomaculum*属の微生物等が挙げられる。

[0024] 本発明において「硝酸還元菌」とは、硝酸塩を還元する能力を有する微生物の総称である。

[0025] 本発明において「メタン生成菌」とは、嫌気的環境下でメタンを生成する能力を有する微生物の総称である。メタン生成菌の具体例としては、*Methanobacterium*属の微生物、*Methanococcus*属の微生物、*Methanosarcina*属の微生物等が挙げられる。

[0026] 本発明において「ヨウ素酸化菌」とは、ヨウ化物イオン (I^-) を分子状ヨウ素 (I_2) へと酸化する能力を有する微生物の総称である。ヨウ素酸化菌の具体例としては、*Roseovarius* sp. 2S-5、*Iodide oxidizing bacterium* MAT3株等が挙げられる。

[0027] 本発明において「鉄酸化細菌」とは、2価の鉄イオン (Fe^{2+}) を3価の鉄イオン (Fe^{3+}) に酸化する能力を有する微生物の総称である。鉄酸化細菌の具体例としては、*Mariprofundus ferrooxyda*

ns、*Acidithiobacillus ferrooxidans*等
が挙げられる。

[0028] 本発明において「硫黄酸化細菌」とは、硫黄または無機硫黄化合物を酸化
する能力を有する微生物の総称である。硫黄酸化細菌の具体例としては、*Thiobacillus*属細菌、*Acidithiobacillus*属細菌、*Sulfolobus*属古細菌、*Acidianus*属古細菌等が挙げ
られる。

[0029] 本発明の剤は、硫酸還元菌、硝酸還元菌、メタン生成菌、ヨウ素酸化菌、
鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌から選ばれる少なくとも1種；より好ましく
は硫酸還元菌、硝酸還元菌およびメタン生成菌から選ばれる少なくとも1種
；更に好ましくは硫酸還元菌およびメタン生成菌から選ばれる少なくとも1
種；特に好ましくはメタン生成菌による生物腐食を抑制するために用いるこ
とが好ましい。

[0030] メタン生成菌は嫌気的な環境を好み、水田、さらには沼、池、湖、河川、
海および化石燃料の採掘現場等に生息する。

硫酸還元菌は嫌気的な環境を好み、水分を含む環境であれば大抵生息し、
例えば森林土壌、田畑、沼、池、湖、河川および海等のあらゆるところに生
息する。

硝酸還元菌は嫌気的な環境を好み、メタン生成菌や硫酸還元菌に比べ酸化
的な環境でも生育できるため、上記環境に生息する。

鉄酸化細菌は鉱山廃水等に存在する。また河川等において少し茶色の堆積
物等が溜まっている場所等に生息する。

硫黄酸化細菌は鉄酸化細菌と同様の環境に生息し、また生活排水にも生息
するので、下水管のコンクリート腐食等にも関与している。さらに硫黄を含
む温泉にも生息する。

ヨウ素酸化細菌の比較的多く存在する場所は地下かん水であり、また海洋
環境にも広く存在する。

従って、本発明の剤は、上述の微生物の生息環境に存在する、または設置

される金属の生物腐食を抑制するために好適に使用される。

[0031] 本発明の剤が使用される金属は、生物腐食を引き起こす微生物が存在する環境にさらされるものであれば特に制限されず、例えば鉄、銅、亜鉛、錫、アルミニウム、マグネシウム、チタン、ニッケル、クロム、マンガン、モリブデンおよびこれらから選ばれる少なくとも1種を含む合金等が挙げられる。中でも工業的利用の観点から、鉄および鉄を含む合金であることが好ましく、鉄であることがより好ましい。

[0032] 本発明の剤の使用方法は本発明の目的を損なわない限り特に制限されないが、その一態様として、例えば生物腐食を引き起こす微生物が存在する環境に金属がさらされる場合、それより前に予め本発明の剤を当該環境に存在させておく方法等が挙げられる。当該態様の具体例を挙げると、水圧破砕法による化石燃料（例えば石油、天然ガス、シェールオイル、シェールガスなど）の採掘において、岩盤等に高圧で注入される液体（高圧水）に本発明の剤を予め添加し溶解させておくことにより、高圧水が接触する金属（例えば高圧水の流路である金属配管など）に発生する生物腐食を抑制することができる。あるいは、生物腐食を引き起こす微生物が存在する環境に金属がさらされる間、当該環境に本発明の剤を存在させても良い。他の一態様としては、例えば生物腐食の抑制が必要とされる金属の表面に、本発明の剤をそのまま、または水や有機溶媒などに溶解または分散させたものを、塗布または噴霧する方法等が挙げられる。

[0033] 本発明の剤の使用形態としては、前記有効成分の総濃度が特定の範囲である水性液の形態であることが好ましい。

[0034] かかる水性液における有効成分の総濃度は、通常10000ppm以下であり、費用対効果の観点から、好ましくは0.01ppm～3000ppmであり、より好ましくは0.1ppm～1000ppmである。当該濃度が0.01ppm未満であると生物腐食抑制効果が小さくなる傾向となり、10000ppmを超えると大過剰となって価格的に利用が難しくなる傾向となる。本明細書において、「ppm」は、特に断りのない限り「質量ppm

」を意味する。

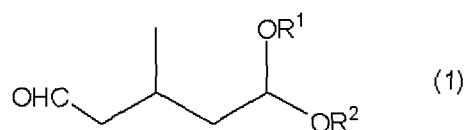
[0035] 水性液の製造方法は特に制限されず、自体公知の方法またはそれに準ずる方法を用いることができる。例えば、前記有効成分を適当な液体担体に添加して攪拌し、溶解または分散させることによって製造できる。当該液体担体としては、例えば本発明の剤が含んでもよい成分の一つとして上記に例示した液体担体等が挙げられる。

[0036] 水性液は、例えば水圧破碎法において用いられる高圧水等として利用可能である。水性液を当該高圧水として用いる場合、水性液は高圧水に慣用の成分（例えばプロパント、粘度調整剤、界面活性剤、酸など）を含んでもよい。

また、水性液は生物腐食の抑制が必要とされる金属の表面に塗布または噴霧してもよい。

[0037] 本発明の剤における有効成分である 3-メチルグルタルアルデヒドは、保存安定性の観点から下記式（1）

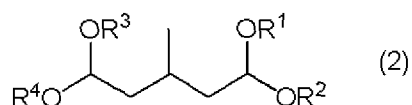
[0038] [化3]



[0039] (R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数 1 から 6 のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数 2 から 7 のアルキレン基を表す)

で表されるアセタール化合物（以下、化合物（1）と称する）または下記式（2）

[0040] [化4]



[0041] (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1 から 6 のアルキル基を表すか、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は互いに連結して炭素数 2 から 7 のアルキレン基を表す)で表されるビスアセタール化合物（以下、化合物（2）と称する）の 1 種以

上を含む形態として本発明の剤にさらに含有させて保存および運搬してもよい。すなわち、化合物（１）または化合物（２）の１種以上は、３－メチルグルタルアルデヒドの等価体として本発明の剤にさらに含有させることができる。化合物（１）または化合物（２）の１種以上を含有させる場合の含有量に特に制限はない。なお、３－メチルグルタルアルデヒドは含有せずに化合物（１）または化合物（２）の１種以上のみを含有させたものも本発明の剤と同等に扱うことができる。

[0042] 使用前に化合物（１）または化合物（２）の１種以上をさらに含有する本発明の剤を水と接触させて３－メチルグルタルアルデヒドを発生させることができる。また生物腐食抑制の対象となる環境に存在する水に化合物（１）または化合物（２）の１種以上を直接接触させることで３－メチルグルタルアルデヒドを発生させてもよい。このように、水と接触させることで３－メチルグルタルアルデヒドを発生することができる化合物（１）または化合物（２）の１種以上を含む剤もまた、本発明の剤の一態様である。

[0043] 化合物（１）または化合物（２）の１種以上をさらに含む本発明の剤と水とを接触させ３－メチルグルタルアルデヒドを発生させる際には、必要に応じて酸を用いてもよい。用いる酸としては特に限定されず、例えば、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸、ホウ酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸などの有機酸が挙げられる。化合物（１）または化合物（２）の１種以上をさらに含む本発明の剤と水とを接触させる方法は特に限定されず、化合物（１）または化合物（２）の１種以上をさらに含む本発明の剤と酸とを予め混合してなる組成物に水を接触させてもよく、予め酸と水を混合した溶液に化合物（１）または化合物（２）の１種以上をさらに含む本発明の剤を接触させてもよい。

[0044] 用いる水の量に特に制限は無いが、通常、化合物（１）または化合物（２）の１種以上の合計量と当量以上が好ましい。接触時間に特に制限は無いが、通常５秒以上であり、１分以上であることが好ましく、１０分以上であることがより好ましい。接触温度について特に制限は無いが、通常－２０℃か

ら200℃であり、0℃から120℃であることが好ましく、10℃から100℃であることがより好ましい。酸の使用量に特に制限は無いが、通常酸と水を混合した際のpHが6.0以下となる量であり、1.0から5.6となる量が好ましく、2.0から5.0となる量がより好ましい。

[0045] 化合物(1)、化合物(2)において、 $R^1 \sim R^6$ がそれぞれ独立して表す炭素数1から6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 が互いに連結して表すアルキレン基としては、例えばエチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、2-メチルーエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、2-メチルー*n*-プロピレン基、2,2-ジメチルー*n*-プロピレン基、3-メチルー*n*-ペンチレン基が挙げられる。中でもエチレン基、*n*-プロピレン基、2-メチルー*n*-プロピレン基、2,2-ジメチルー*n*-プロピレン基、2-メチルーエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基が好ましく、エチレン基、*n*-プロピレン基、2-メチルー*n*-プロピレン基、2,2-ジメチルー*n*-プロピレン基がより好ましい。

[0046] 化合物(1)、化合物(2)は公知化合物であり、公知の方法(例えば特開平11-228566号公報)、またはそれに準ずる方法によって製造できる。

[0047] 化合物(1)または化合物(2)の1種以上をさらに含む本発明の剤を用いる場合、前記「有効成分の総含有割合」および「有効成分の総濃度」はそれぞれ3-メチルグルタルアルデヒド、化合物(1)、化合物(2)の含有割合の合計および濃度の合計を表す。

[0048] 本発明の剤を使用する際、本発明の目的を損なわない限り、自体公知の殺菌方法またはこれに準ずる方法を併用してもよい。

例えば、公知の抗菌剤を併用してもよいし、pH制御による殺菌方法(例

例えばWO2010/056114、WO2008/134778など参照)や、超音波照射による殺菌方法(例えばWO2000/024679など参照)等を併用してもよい。本発明の剤と併用することのできる公知の抗菌剤としては、例えば本発明の剤が含んでもよい成分の一つとして上記に例示した他の抗菌剤等が挙げられる。

実施例

[0049] 以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0050] 実施例 1

3-メチルグルタルアルデヒドについて以下のように生物腐食抑制試験を行った。

[0051] [無機塩海水培地 (A液) の調製]

Milli-Q水 970ml、NaCl 19.0g、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2.6g、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.15g、 Na_2SO_4 4.0g、 NH_4Cl 0.25g、 KH_2PO_4 4.0g、KCl 0.5g、HEPES (2-[4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル]エタンスルホン酸) 23.8gを嫌気性チャンバ内で混合溶解して、無機塩海水培地 (A液) を調製した。

なお、Milli-Q水は、Merk Millipore社製装置(例えば、Milli-Q Integral 10)を用いて製造した超純水である。

[0052] [炭酸水素ナトリウム溶液 (C液) の調製]

Milli-Q水 30mlに $NaHCO_3$ 2.52gを溶解した後、フィルター除菌して、炭酸水素ナトリウム溶液 (C液) を調製した。

[0053] [微量元素溶液 (E液) の調製]

HCl (35%) 8.3ml、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2100mg、 H_3BO_4 30mg、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 100mg、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 190mg、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 24mg、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 2mg

、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 144 mg、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36 mgを混合し、Milli-Q水にて100 mlにメスアップした後、フィルター除菌して、微量元素溶液（E液）を調製した。

[0054] [セレンタングステン溶液（S液）の調製]

NaOH 400 mg、 Na_2SeO_3 4 mg、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8 mgを混合し、Milli-Q水にて100 mlにメスアップした後、フィルター除菌して、セレンタングステン溶液（S液）を調製した。

[0055] [ビタミン溶液（V液）の調製]

4-アミノ安息香酸 4 mg、D-ビオチン 1 mg、ニコチン酸 10 mg、D-パントテン酸カルシウム 5 mg、ピリドキシン塩酸塩 15 mg、チアミン塩酸塩 10 mg、ビタミンB12 5 mgを混合し、Milli-Q水にて100 mlにメスアップした後、フィルター除菌して、ビタミン溶液（V液）を調製した。

[0056] <生物腐食抑制試験>

A液を10分程度ガス置換し、オートクレーブにて121℃、20分間加熱した後、C液、E液、S液およびV液を添加し、得られた混合液を、滅菌した鉄薄片（0.08 g iron foil（縦10 mm×横10 mm×厚さ0.1 mm：Sigma-Aldrich 356808-G））が入ったバイアルに20 mlずつ分注した。各バイアルを、5分間ガス置換（ N_2 ガスに、最終的に20% CO_2 ガスとなるように、 CO_2 ガスを混合）した後、素早くブチルゴム栓を閉め、アルミシールで確実に固定した。その後、シリンジを用いて *Methanococcus maripaludis* KA-1株を0.5 ml（ $10^6 \sim 10^9$ cells/ml）添加し、更に3-メチルグルタルアルデヒドを図1に示される濃度となるように添加した。各バイアルを37℃で静置し、鉄薄片における生物腐食の進行度を確認するために、7日後、14日後、21日後、28日後に鉄の溶出濃度を測定した。鉄の溶出濃度の測定は、各バイアル中の液（1.0 ml）を取り分け、そこに6M HCl を0.5 ml添加して不溶性の鉄を溶解し、1M L-アスコ

ルビン酸を 1.0 ml 添加して三価鉄を二価鉄に還元したものを、オルトフェナントロリン法にて比色測定した。結果を図 1 に示す。

[0057] 比較例 1

3-メチルグルタルアルデヒドに代えてグルタルアルデヒドを用いた以外は、実施例 1 と同様に生物腐食抑制試験を行った。結果を図 2 に示す。

[0058] 図 1 および図 2 の結果から、3-メチルグルタルアルデヒドでは、添加濃度 1 ppm で鉄の溶出濃度が十分に低く抑えられた。一方、グルタルアルデヒドでは、鉄の溶出濃度を同程度に抑えるために添加濃度 100 ppm が必要であることがわかる。従って、3-メチルグルタルアルデヒドはグルタルアルデヒドと比較して、極めて低濃度で良好な生物腐食抑制作用を有することが示された。

[0059] 実施例 2

3-メチルグルタルアルデヒドおよびグルタルアルデヒドについて、以下のようにして生分解性試験を行った。

[0060] <生分解性試験>

OECD テストガイドライン 301C、JIS K 6950 (ISO 14851) の試験方法を参考に被験物質の分解度試験を実施した。すなわち、培養ボトルに無機培地液 300 ml、日本国岡山県倉敷市水島地区の水島下水処理場より試験開始当日入手した活性汚泥 9 mg (30 ppm) を入れ、被験物質は共に殺菌作用があることから汚泥への影響を加味して高濃度群：被験物質 30 mg (100 ppm)、および低濃度群：9 mg (30 ppm) の 2 濃度で生分解性試験を実施した。

クーロメーター（大倉電気 3001A 型）を用いて 25℃ で 28 日間培養し、被験物質の分解に消費された酸素量と被験物質の構造式より求めた理論酸素要求量を用いて生分解率を算出した。生分解標準物質としてはアニリン 30 mg (100 ppm) を用いた。生分解率が 60% 以上の時、良分解性物質と判定した。

[0061] 以上の条件で測定した結果、生分解標準物質であるアニリンは試験期間中

に60%以上の生分解率を示し、良分解性と判定された。これにより、本試験系は正常に稼動したものと判断した。

3-メチルグルタルアルデヒド高濃度群(100ppm)の28日間の生分解率は64.8%であり、『良分解性』と判断された。

3-メチルグルタルアルデヒド低濃度群(30ppm)の28日間の生分解率は97.2%であり、『良分解性』と判断された。

[0062] 比較例2

3-メチルグルタルアルデヒドに代えてグルタルアルデヒドを用いた以外は、実施例2と同様にして生分解性試験を行った。

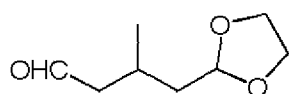
グルタルアルデヒド高濃度群(100ppm)の28日間の生分解率は52.6%であり、『部分的な生分解性(難分解性)』と判断された。

グルタルアルデヒド低濃度群(30ppm)の28日間の生分解率は78.0%であり、『良分解性』と判断された。以上の結果より、3-メチルグルタルアルデヒドはグルタルアルデヒドに比べて生分解性が高いことが示された。

[0063] 実施例3

蒸留水に塩酸を加えてpH4.0に調整した塩酸水溶液100gに下記式

[0064] [化5]



[0065] で表されるアセタール化合物(以下、アセタール化合物Aと称する)を2.0g加え、窒素雰囲気下、80℃で攪拌した。1時間後に一部を採取してガスクロマトグラフィー分析したところ、アセタール化合物Aは97.2%消費され、3-メチルグルタルアルデヒドが82.6%生成していることを確認した。

[ガスクロマトグラフィー分析条件]

分析機器: GC-2014 (株式会社島津製作所製)

検出器: FID (水素炎イオン化型検出器)

使用カラム：DB-WAX（長さ30m、膜厚0.25 μ m、内径0.25mm）

（アジレント・テクノロジー社製）

分析条件：気化室温度250℃、検出器温度250℃

昇温条件：50℃（4分保持）→（10℃/分で昇温）→250℃

内部標準物質：テトラエチレングリコールジメチルエーテル

[0066] 実施例4

蒸留水に塩酸を加えてpH4.0に調整した塩酸水溶液100gにアセタール化合物Aを2.0g加え、窒素雰囲気下、30℃で攪拌した。50時間後に一部を採取して実施例3と同様にしてガスクロマトグラフィー分析したところ、アセタール化合物Aは52.5%消費され、3-メチルグルタルアルデヒドが47.3%生成していることを確認した。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の剤は3-メチルグルタルアルデヒドを有効成分とし、生分解性に優れ、少量で金属の生物腐食の抑制能に優れる。すなわち環境・労働安全上、安全性が高い。

本発明の剤は、例えば水圧破碎法において用いられる高圧水または金属流体の生物腐食抑制に使用することができる。また、本発明の剤は、生物腐食の抑制が必要とされる金属の表面に塗布又は噴霧して使用することができる。

さらに、本発明の剤は、生物腐食を誘起する微生物の生息環境に存在するかまたは設置される金属の生物腐食を抑制するために、有効に使用できる。

[0068] 本出願は、日本で出願された特願2014-191163（出願日：2014年9月19日）を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含されるものである。

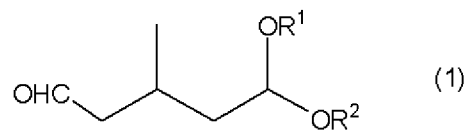
請求の範囲

[請求項1] 3-メチルグルタルアルデヒドを有効成分とする、金属の生物腐食抑制剤。

[請求項2] 前記生物腐食が、硫酸還元菌、硝酸還元菌、メタン生成菌、ヨウ素酸化菌、鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌から選ばれる少なくとも1種によるものである、請求項1に記載の生物腐食抑制剤。

[請求項3] 下記式(1)

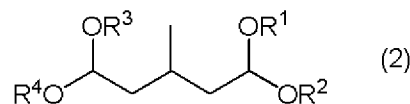
[化1]



(R¹、R²はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

で表される化合物または下記式(2)

[化2]



(R¹、R²は前記定義のとおりであり、R³、R⁴はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

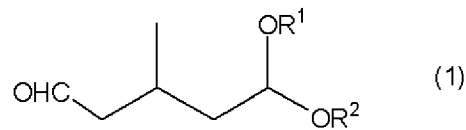
で表される化合物の1種以上をさらに含む請求項1または請求項2に記載の生物腐食抑制剤。

[請求項4] 有効成分の総濃度が0.01ppm～3000ppmの範囲である水性液の形態である、請求項1～3のいずれか1項に記載の生物腐食抑制剤。

[請求項5] 前記金属が鉄である、請求項1～4のいずれか1項に記載の生物腐食抑制剤。

[請求項6] 下記式 (1)

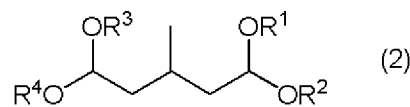
[化3]



(R¹、R²はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

で表される化合物または下記式 (2)

[化4]



(R¹、R²は前記定義のとおりであり、R³、R⁴はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表すか、互いに連結して炭素数2から7のアルキレン基を表す)

で表される化合物の1種以上、および水を接触させて3-メチルグルタルアルデヒドを発生させる工程を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の金属腐食抑制剤の製造方法。

[請求項7] 酸を共存させる、請求項6に記載の金属腐食抑制剤の製造方法。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の生物腐食抑制剤を用いる、金属の生物腐食抑制方法。