

明 細 書

発明の名称： 水処理剤

技術分野

[0001] 本技術は、水処理剤などの水処理の技術に関する。

背景技術

[0002] 蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集塵水系、スクラバー水系等の種々の水系において、水系の配管内や濾過膜等に対して、生物付着防止、スライム防止や殺微生物（例えば、細菌、真菌、藻類等）等の効果を得る目的のために、次亜ハロゲン酸（例えば、次亜塩素酸、次亜臭素酸等）を使用している。一例として、冷却水の開放循環冷却水等に次亜ハロゲン酸を流して上述の効果を得ている。この次亜ハロゲン酸のうちでも、次亜塩素酸よりも次亜臭素酸の方がより高い殺菌力を有するため、次亜臭素酸における水系への使用が着目されている。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、水に、塩素系酸化剤と、安定化次亜臭素酸組成物とをそれぞれ添加する水の殺菌方法であって、前記安定化次亜臭素酸組成物が、臭素系酸化剤、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、を含む水の殺菌方法であることが記載されている。

[0004] 例えば、特許文献 2 では、水系中の微生物による汚れを制御するために、
（a）安定化されていない次亜塩素酸ナトリウムを、安定剤としてのスルファミン酸とアルカリ溶液中で混合することによって、pH が少なくとも 11 である安定化されたアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩を調製する工程；（b）臭化物イオン源としての臭化ナトリウムを調製する工程；及び（c）前記工程（b）で調製した該臭化物イオン源を、前記工程（a）で調製した該安定化されたアルカリ金属またはアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩に加える工程を含む、殺生物剤の調製方法が、提案されている（例えば、請求項 1 及び段落〔0047〕等参照）。

[0005] また、例えば、特許文献 3 では、生物付着制御のための安定化臭素溶液の

製造方法として、a. 臭素源としての臭化ナトリウム溶液と、安定化剤としての固体スルファミン酸塩とを化合させて、混合物を生成する工程と；b. 前記混合物に、酸化剤としての次亜塩素酸ナトリウム溶液をゆっくりと添加する工程と；そして、c. 前記混合物に、アルカリ源としての水酸化ナトリウム溶液をゆっくり添加して、前記混合物のpHを少なくとも13に調整する工程と；からなる、安定化臭素溶液を製造する方法が、提案されている（例えば、請求項1及び段落〔0022〕等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-209837号公報

特許文献2：特表2005-519089公報

特許文献3：特表2002-540297公報

特許文献4：特開2014-140056号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本技術は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供できることを見出し、本技術を完成するに至った。

すなわち、本技術は、以下のとおりである。

[1] 次の成分(a)～(c)を含有し、pH10以上である、水処理剤。

(a) クロラミン化合物

(b) 臭化物塩

(c) ポリマー中のカルボキシル基含有率が0.8g-COOH/g-ポリ

マー以下であるカルボキシル基ポリマー 1 ～ 1.8 質量%

[2] 前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比が、1 : 0.1 ～ 1.0 である、前記 [1] 記載の水処理剤。

[3] 前記水処理剤が、スライムコントロール用、防食用又はスケール防止用の少なくとも何れかである、前記 [1] 又は [2] 記載の水処理剤。

[4] 前記水処理剤の前記 (a) クロラミン化合物及び前記 (b) 臭化物塩が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られるものである、前記 [1] ～ [3] の何れか記載の水処理剤。

[5] 前記水処理剤が、製造後における全塩素検出率が 95 % 以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が 0.05 % (as Cl_2) 以下である、前記 [1] ～ [4] の何れか記載の水処理剤。

[6] アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合する、水処理剤の製造方法。

[7] 前記安定化剤が、スルファミン酸化合物である、前記 [6] 記載の水処理剤の製造方法。

[8] 前記酸化剤が、塩素系酸化剤である、前記 [6] 又は [7] 記載の水処理剤の製造方法。

[9] 前記混合溶液の pH は、1.3 以上である、前記 [6] ～ [8] の何れか記載の水処理剤の製造方法。

[10] 前記混合溶液は、前記臭化物塩として粉末臭化物塩を混合したものである、前記 [6] ～ [9] の何れか記載の水処理剤の製造方法。

[11] さらに、カルボキシル基ポリマー 1 ～ 1.8 質量%になるように混合し、当該カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率が 0.8 g- COOH / g-ポリマー以下である、前記 [6] ～ [10] の何れか記載の水処理剤の製造方法。

[12] アルカリ剤、クロラミン化合物、及び臭化物塩を含む水処理剤であり、

製造後における全塩素検出率が95%以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が0.05% (as Cl_2) 以下である、水処理剤。

[13] 前記水処理剤が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られる、前記[12]記載の水処理剤。

[14] 前記水処理剤のpHが13以上である、前記[13]記載の水処理剤。

発明の効果

[0009] 本技術によれば、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供することができる。なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本明細書中に記載された何れかの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]各試料1～4を添加したときの水系(pH8～9)中の全酸化剤濃度の経時的变化を示す。試料1：クロラミン化合物(×)、試料2：クロラミン化合物+臭化物(△)、試料3：クロラミン化合物+カルボキシル基ポリマー(□)、試料4：クロラミン化合物+カルボキシル基ポリマー+臭化物(◇)。当該カルボキシル基ポリマーのカルボキシル基量は0.77 g-COOH/g-ポリマー。クロラミン化合物のみを添加した際の濃度を100%とした。

[図2]水処理剤中のカルボキシル基ポリマーのカルボキシル基含有率(g-COOH/g-ポリマー)を変化させ、各水処理剤を水系(pH8～9)に添加したときの水系中の次亜臭素酸濃度(%)及び全酸化剤濃度(%)との関係を示す。カルボキシル基ポリマーの水系中の濃度は5 mg-ポリマー/Lであり、添加後48時間のときの測定。カルボキシル基ポリマーを加えない場合の次亜臭素酸濃度を100%とした。

[図3]水処理剤中のカルボキシル基ポリマーのカルボキシル基含有率(g-COOH/g-ポリマー)を変化させ、各水処理剤を水系(pH8～9)に添

加したときの水系中の次亜臭素酸濃度（％）及び全酸化剤濃度（％）との関係を示す。カルボキシル基ポリマーの水系中の濃度は30mg/Lであり、添加後48時間のときの測定。カルボキシル基ポリマーを加えない場合の次亜臭素酸濃度を100％とした。

[図4]水処理剤中のカルボキシル基ポリマーの含有量を変化させ、各水処理剤を水系（pH8～9）に添加したときの水系中のカルボキシル基ポリマーの濃度（mg/L）及び次亜臭素酸濃度（％）との関係を示す。カルボキシル基ポリマーを加えない場合の次亜臭素酸濃度を100％とした。

[図5]本技術の水処理剤を水系（pH8～9）に添加したときの水系中の次亜臭素酸濃度（mg/L as Cl₂）の経時的変化を示す。

[図6]試験例29（実施例1）、試験例30及び31（比較例1及び比較例2）の各水処理剤について、各水処理剤が製造後一定時間経過したときの、各水処理剤中の全塩素検出率（％）の変化を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本技術を実施するための形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本技術の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が限定されて解釈されることはない。

なお、本明細書において百分率は特に断りのない限り質量による表示である。また、各数値範囲の上限値と下限値は、所望により、任意に組み合わせることができる。

[0012] <1. 本技術の概要>

本技術は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供することを主な目的とする。

そして、本技術は、本技術に係る第一実施形態の水処理の技術、本技術に係る第二の実施形態の水処理の技術を提供することができる。これにより、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供することができる。

[0013] 本技術の第一実施形態は、次の成分（a）～（c）を含有し、pH10以

上である、水処理剤；（a）クロラミン化合物、（b）臭化物塩、（c）ポリマー中のカルボキシル基含有率が $0.8 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以下であるカルボキシル基ポリマー $1 \sim 18$ 質量％；などを提供することができる。

第一実施形態により、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮すると共に他の化合物の薬剤効果も良好に発揮できる一液型の水処理剤などの水処理技術を提供することができる。

[0014] 本技術の第二実施形態は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合する、水処理剤の製造方法及びこれにより得られる水処理剤、並びに、アルカリ剤、クロラミン化合物、及び臭化物塩を含む水処理剤であり、製造後における全塩素検出率が 95% 以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が 0.05% （ as Cl_2 ）以下である、水処理剤などを提供することができる。

第二実施形態により、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れた水処理剤などの水処理技術を提供することができる。

[0015] さらに、本技術は、第一実施形態及び第二実施形態の技術を組み合わせることができる。これにより、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する水処理の技術を提供できると共に、さらに、当該水処理の技術は、他の化合物の薬剤効果も良好に発揮できる一液型にすることができるという利点及び／又は薬剤の品質安定性に優れているという利点を有する。

[0016] また、本技術は、次亜臭素酸の効果を期待する水処理装置又は水処理システムに適用することも可能である。本技術の第一実施形態及び／又は第二実施形態を、亜臭素酸の効果を期待する従来の水処理装置又は水処理システムに組み込み、実施できるように構成された本技術の水処理装置又は水処理システムを提供することも可能である。本技術の水処理装置又は水処理システムは、本技術で使用する各成分の貯留装置；各成分もしくは混合成分を添加するための装置；各成分を混合するための混合装置もしくは配管（例えば

、攪拌や対流による混合など）などを備えることが好適である。本技術の水処理装置又は水処理システムは、後述する制御部又は制御装置をさらに備えてもよい。また、本技術の水処理剤又は各成分を添加する添加装置などを提供することも可能である。

[0017] また、本技術の次亜臭素酸の効果を発揮させる水処理方法は、本技術で使用する各成分又は水処理剤の、添加タイミング、添加量、配合割合などを制御するための、CPU等を含む制御部（例えば、コンピュータ等）によって実現させることも可能である。また、本技術の方法を、記録媒体（不揮発性メモリ（USBメモリ等）、HDD、CD等）等を備えるハードウェア資源にプログラムとして格納し、前記制御部によって実現させることも可能である。当該制御部によって、被処理水に薬剤を添加するように制御する制御装置又は添加装置を提供することも可能である。さらに、本技術は、前記制御装置又は前記添加装置などを備える水処理システム又は水処理装置を提供することも可能である。

[0018] 本技術に係る第一実施形態の水処理技術、本技術に係る第二実施形態の水処理技術は、以下に、詳述する。また、本技術の説明において、第一実施形態及び第二実施形態において、重複する構成、成分などについては、適宜省略する。

[0019] < 2. 本技術に係る第一の実施形態の水処理剤 >

以下、本技術の第一実施形態を実施するための形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本技術の第一実施形態の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の第一実施形態の範囲が限定されて解釈されることはない。

[0020] 本技術に係る第一の実施形態は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮すると共に他の化合物の薬剤効果も良好に発揮できる一液型の水処理剤などの水処理技術を提供することを主な目的とする。

[0021] 一般的に、カルボキシル基を有するポリマー（以下、「カルボキシル基ポリマー」ともいう）は、スライムコントロール用、防食用やスケール防止用

等の薬剤として用いられているので、クロラミン化合物及び臭化物塩に、カルボキシル基ポリマー（例えば、マレイン酸系やアクリル酸系のポリマー）を配合して一液型の水処理剤を調製し、この水処理剤を水系に添加したときに次亜臭素酸が良好に発揮する効果に加えてカルボキシル基ポリマーの薬剤効果も発揮できると本発明者は期待した。

[0022] しかしながら、クロラミン化合物及び臭化物塩に、カルボキシル基ポリマーを配合した水処理剤を水系に添加した場合、カルボキシル基ポリマーによって水系中の次亜臭素酸の分解が急速に進行し、水系中の次亜臭素酸の経時安定性が低下し、次亜臭素酸の効果持続性に欠けることを本発明者は見出した（図1参照）。しかしながら、敢えて、本発明者は、水系において次亜臭素酸が発揮する効果に加えてカルボキシル基ポリマーの薬剤効果も発揮できる一液型の水処理剤について、鋭意検討を行った。

[0023] その結果、本発明者は、クロラミン化合物及び臭化物塩を含む水処理剤において、カルボキシル基ポリマーの特性及び含有量を調整することで、水系に添加したときに良好な経時安定性を得ることができる一液型の水処理剤を得ることができることを見出した。そして、当該次亜臭素酸の効果が良好に発揮できることに加えてカルボキシル基ポリマーの薬効効果も良好に発揮できることを本発明者は見出し、本技術を完成させた。

すなわち、本技術は、以下を採用することができる。

[0024] 本技術の第一実施形態は、次の成分（a）～（c）を含有し、pH10以上である、水処理剤を提供することができる。

（a）クロラミン化合物

（b）臭化物塩

（c）ポリマー中のカルボキシル基含有率が 0.8 g-COOH/g-ポリマー 以下であるカルボキシル基ポリマー1～18質量％。

また、前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比が、1：0.1～1.0であることが好適である。

また、前記水処理剤が、スライムコントロール用、防食用又はスケール防

止用の少なくとも何れかであることが好適である。

[0025] 本技術の第一実施形態の水処理剤は、次亜臭素酸を生成するクロラミン化合物及び臭化物塩を含み、さらに特定のカルボキシル基ポリマーを特定量を含みつつ、当該水処理剤をアルカリ領域に調整することで、一液型の水処理剤でありながら、当該水処理剤中で次亜臭素酸が経時的に生成されにくくなる。これにより、本技術の第一実施形態の水処理剤は、薬剤品質の経時安定性に優れているので、一液型として市場流通させても安定的な品質を維持することができ、一定期間保管した後に本技術の第一実施形態の一液型の水処理剤を水系に使用した場合でも良好な効果を期待することができる。

[0026] さらに、本技術の第一実施形態の水処理剤は特定のカルボキシル基ポリマーを特定量含有させることによって、本技術の第一実施形態の水処理剤を水系に添加したときに、水系中の次亜臭素酸の生成を制御できる。よって、本技術の第一実施形態の水処理剤は、水系において次亜臭素酸を短期間に急激に生成させないように制御することができる。そして、本技術の第一実施形態の水処理剤は、水系中で次亜臭素酸を経時的に徐々に生成させることができるので、水系における次亜臭素酸の効果をより長期間に亘りより持続的に維持することができる。

本技術の第一実施形態の水処理剤の別の側面として、一液型の剤でありながら、徐放性の水処理剤としても使用可能である。水系内で次亜臭素酸が急激に放出されると水系内の腐食又は劣化に繋がり易いが、本技術の第一実施形態の水処理剤は次亜臭素酸の発生速度を緩やかになるように制御できるので、水系内の腐食又は劣化を低減することができると共に、長期間に亘り持続的に次亜臭素酸に起因する効果（例えば、除菌作用等）を得ることができる。このため、本技術の第一実施形態の水処理剤は、冷却水系や蓄熱水系、集塵水系、スクラバー水系等を有する開放循環式装置等に適用することがより有益である。

[0027] さらに、本技術の第一実施形態で用いられるカルボキシル基ポリマーは、スライムコントロール剤、防食剤やスケール防止剤等の用途に用いることが

可能な成分である。このため、本技術の第一実施形態の水処理剤は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮できると共に他の化合物であるカルボキシル基ポリマーの薬効効果も良好に発揮できる。

[0028] 本発明者は、本技術の第一実施形態の水処理剤を用いたときに、水系内で次亜臭素酸を生成させる機構について以下のような仮説を立てているが、本技術の第一実施形態の作用機序についてはさらに鋭意検討している。

本技術の第一実施形態の水処理剤は、一液型の剤であることが好適であり、スルファミン酸化合物と次亜塩素酸とが結合したクロラミン化合物（以下、クロラミン化合物）と臭化物イオンとの形で存在し、前記特定のカルボキシル基ポリマーを特定量含有するように設計することが好適である。本技術の第一実施形態では、カルボキシル基ポリマーの特性を調整したものを使用することが重要であり、このためカルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率を所定の範囲に調整している。また、このような特定のカルボキシル基ポリマーを一液型の剤中に特定量含有させ、水系に使用することが重要である。本技術の第一実施形態は、pHを高くし過剰量のスルファミン酸を共存させた状態の水処理剤に調整することが好適であり、これにより、クロラミン化合物から次亜臭素酸を生成する反応がほとんど起きないように制御することができる。

[0029] そして、本技術の第一実施形態の水処理剤を水系に加えると、クロラミン化合物及び臭化物塩とが反応して、スルファミン酸及び次亜臭素酸等が生成される。これにより、水系において生成された次亜臭素酸等による除菌効果等を発揮させることができると共に、従来の一液型水処理剤で難しかったカルボキシル基ポリマーの薬効効果も発揮させることができ、さらに次亜臭素酸の効果も持続的に発揮させることができる。

[0030] <2-(a) クロラミン化合物>

本技術の第一実施形態に用いられるクロラミン化合物は、特に限定されないが、例えば、以下の反応式(1)、(2)に示すような反応で次亜塩素酸(HOCl)と1級アミノ基を有する化合物(XNH_2)とを反応させて得ら

れる、アミノ基の水素原子が塩素原子に置換した化合物（ XNHCl ）であるものが好ましい。この化合物は、水系内の金属又は膜等に対して酸化作用が弱いため、腐食や膜劣化の進行を抑えることができ、連続的に及び／又は持続的に水系に使用することができる。



[0031] 本技術の第一実施形態に用いられるクロラミン化合物は、特に限定されないが、1級アミノ基を有する化合物、アンモニア、及びアンモニウム塩の何れか（以下、これらを「 NH_2 系化合物」ともいう）と、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩とを混合することにより生成させて得られるものが好ましい。

[0032] 前記1級アミノ基を有する化合物として、特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、スルファミン酸、スルファニル酸、スルファモイル安息香酸、アミノ酸等が挙げられる。また、前記アンモニウム塩としては、例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらからなる群から選択される、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0033] これらの NH_2 系化合物の中でもスルファミン酸（より好適には、 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）が好ましい。スルファミン酸を用いてモノクロロスルファミンを生成させると安定なクロラミン化合物となる。

前記スルファミン酸化合物としては、下記一般式〔1〕で表される化合物又はその塩が挙げられる。

[0034] [化1]



[0035] （ただし、一般式〔1〕において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素又は炭素数1～8の炭化水素である。）

[0036] このようなスルファミン酸化合物として、例えば、 R^1 と R^2 がともに水素であるスルファミン酸のほかに、 N -メチルスルファミン酸、 N , N -ジメチルスルファミン酸、 N -フェニルスルファミン酸等が挙げられる。これらからなる群から選択される、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0037] 本技術の第一実施形態で用いられる化合物の塩として、特に限定されず、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩；アンモニウム塩及びグアニジン塩等のアミン塩やアミノ酸塩等が挙げられ、これらからなる群から選択される1種又は2種以上組み合わせて適宜使用してもよい。このうち、アルカリ金属塩（好適には、ナトリウム）が、コストや取り扱い容易の観点から、好適である。

前記これら塩は、スルファミン酸化合物の塩として用いることができる。

[0038] 本技術の第一実施形態で用いられるスルファミン酸化合物として、例えば、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸カルシウム、スルファミン酸ストロンチウム、スルファミン酸バリウム、スルファミン酸鉄、スルファミン酸亜鉛等が挙げられる。これらからなる群から選択される、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

本技術の第一実施形態において、スルファミン酸及びこれらのスルファミン酸塩は、これらからなる群から選択される、1種を単独で用いることもでき、又は2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0039] 一方、 NH_2 系化合物と反応させる次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸のアルカリ金属塩；次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸のアルカリ土類金属塩等を用いることができる。これらからなる群から選択される1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0040] NH_2 系化合物と次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を混合してクロラミン化合物を生成させる場合、 NH_2 系化合物と次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩とは、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩由来の有効塩素 (Cl_2) と、 NH_2 系化合物由来の窒素原子Nとのモル比である Cl_2/N モル比が、0.1～1となるように用いることが、クロラミンの生成効率と安定性の観点において好ましい。 Cl_2/N モル比が、上記上限以下であると遊離塩素が生成するのを抑えることができ、上記下限以上であると使用した NH_2 系化合物に対してクロラミンの生成効率が低くなるのを抑えることができる。

[0041] 前記クロラミン化合物の含有量は、第一実施形態の水処理剤中に、その下限値として、好適には4質量%以上、より好適には6質量%以上、さらに好適には8質量%以上であり、また、その上限値として、好適には24質量%以下、より好適には22質量%以下、さらに好適には20質量%以下である。当該数値範囲として、好適には4～24質量%、より好適には6～22質量%であり、さらに好適には8～20質量%である。

[0042] <2-(b) 臭化物塩>

本技術の第一実施形態に用いられる臭化物塩は、特に限定されず、例えば、臭化アルカリ金属塩、臭化アンモニウム塩、臭化水素酸及び臭化アミン塩等が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0043] 前記臭化アルカリ金属塩として、例えば、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム等が挙げられるが、これに限定されない。

前記臭化アミン塩（炭素数1～6の直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基又はアルケニル基）として、ジエチルアミン臭化水素、アリルアミン臭化水素、シクロヘキシルアミン臭化水素、モノメチルアミン臭化水素、ジメチルアミン臭化水素、トリメチルアミン臭化水素、ノルマルブチルアミン臭化水素、或いは、エチルアミン臭化水素等が挙げられるが、これに限定されない。

前記臭化物塩は、これらからなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0044] 前記臭化物塩の含有量は、第一実施形態の水処理剤中に、臭化物換算で、その下限値として、好適には0.1質量%以上、より好適には0.5質量%以上、さらに好適には1.0質量%以上であり、また、その上限値として、好適には10質量%以下、より好適には9質量%以下、さらに好適には8質量%以下である。当該数値範囲として、好適には0.1～10質量%、より好適には0.5～9質量%であり、さらに好適には1.0～8質量%である。

[0045] <臭化物(Br⁻)測定方法>

本技術における臭化物(Br⁻)は、JIS-K0101 (1998) 28.4の方法を基に分析して濃度を測定することができる。

[0046] <pH測定方法>

本技術におけるpHは、常温25℃で一般的なpHメーター（例えば、(株)堀場製作所製「ポータブルpHメーターD-54(pH/mV(ORP)/COND/電気抵抗率/塩分/TDS)」又はその後継機種）で測定することができる。

[0047] <2-(c)カルボキシル基ポリマー>

本技術の第一実施形態で用いられるカルボキシル基ポリマーは、特定量のカルボキシル基を有する高分子化合物であれば特に限定されない。

そして、本技術の第一実施形態で用いられるカルボキシル基ポリマーは、当該カルボキシル基ポリマー中（以下、「ポリマー中」ともいう）にカルボキシル基含有率を特定率にすることが好適である。これにより、本技術の第一実施形態の水処理剤を水系に添加したときに当該カルボキシル基ポリマー特有の作用を発現させることができると共に水系内で発生する次亜臭素酸をあまり分解させることなく次亜臭素酸の作用も有効に発現させることができる。

[0048] ここで、本発明者は、カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率と水系中のカルボキシル基濃度とを制御することによって、水系中の次亜臭素酸が分解されないように制御することができることを見出した。さらに、本発明者は、カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率と水系中の

カルボキシル基濃度との関連性を検討することで、水処理薬剤中に含有させるカルボキシル基ポリマーの含有量を特定することができることも見出した。

[0049] これにより、本発明者は、成分（a）クロラミン化合物及び成分（b）臭化物塩を含み、成分（c）特定のカルボキシル基ポリマーを特定量含有させた一液型の水処理剤を設計することができた。この水処理剤は、一液型でありながら、混ぜた成分によって他の成分が分解等を生じるのを抑制することができる。この水処理剤は、品質を安定的に維持することができるとともに、水系に添加されたときに、次亜臭素酸及びカルボキシル基ポリマーのそれぞれの効果を良好に発揮させることができる。さらに、当該特定のカルボキシル基ポリマーを特定量で水系に使用することで、次亜臭素酸の効果を持続的に、より長期間発揮させることができる。このようなことから、本技術の第一実施形態の水処理剤は、徐放性による水系への添加回数の低減化の観点、一液型使用による作業工程の簡略化の観点、次亜臭素酸の分解低減によって持続的に効果を発現できる観点又はコスト低減の観点等からも優れている。

[0050] このようなことから、本技術の第一実施形態のカルボキシル基ポリマーは、ポリマー中のカルボキシル基含有率が $0.8 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以下であり、当該カルボキシル基ポリマーは、第一実施形態の水処理剤中に $1 \sim 18$ 質量%するものであることが好適である。

[0051] [ポリマー中のカルボキシル基含有率]

本技術の第一実施形態の水処理剤において、前記ポリマー中のカルボキシル基の含有率は、その上限値として、好適には $0.8 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以下であり、より好適には $0.77 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以下であり、さらに好適には、 $0.72 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以下であり、また、その下限値として、好適には $0.1 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以上、より好適には $0.2 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 以上である。当該数値範囲は、より好適には、 $0.8 \sim 0.1 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ 、さら

に好適には、 $0.77 \sim 0.2 \text{ g-COOH/g-ポリマー}$ である。

[0052] <カルボキシル基含有率の測定方法 (g-COOH/g-ポリマー)>

^{13}C -NMRスペクトル測定（炭素 13 核磁気共鳴）を用い、カルボキシル基由来の炭素（ $180 \sim 182 \text{ ppm}$ ）を定量することができる（測定温度 30°C ）。標準物質として3-（トリメチルシリル）プロピオン酸ナトリウムを使用し、3-（トリメチルシリル）プロピオン酸ナトリウム濃度からカルボキシル基由来の炭素を定量することができる。また、ゲートつきデカップリング（ $1 \text{ J}(\text{C}, \text{H})$ ）で、NOEの影響を除去することができる。

[0053] 前記カルボキシル基ポリマーにおける第一実施形態の水処理剤中の含有量は、その下限値として、好適には 0.5 質量%以上、より好適には 0.75 質量%以上、さらに好適には 1.0 質量%以上、より好適には 1.5 質量%以上であり、また、その上限値として、好適には 2.5 質量%以下、より好適には 2.0 質量%以下、さらに好適には 1.8 質量%以下、よりさらに好適には 1.5 質量%以下である。当該数値範囲として、コスト面、作業効率や効果発揮等の観点から、好適には $0.5 \sim 2.5$ 質量%、より好適には $0.75 \sim 2.0$ 質量%であり、さらに好適には $1 \sim 1.8$ 質量%である。

[0054] <水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定方法>

本技術に用いられる水溶性ポリマーの重量平均分子量は、標準ポリスチレンを標準物質として、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析により、測定することができる（例えば、特許文献4（参考文献1）：特開 $2014-140056$ 号公報等参照）。

[0055] 本技術の第一実施形態において用いるカルボキシル基ポリマーの種類として、特に限定されないが、カルボキシル基を有する水溶性ホモポリマー及び／又はコポリマー等が挙げられ、さらに具体的には、例えば、マレイン酸系重合体、（メタ）アクリル酸系重合体が挙げられる。なお、当該「重合体」には、モノポリマー及びコポリマーを含む意味である。

[0056] 前記カルボキシル基ポリマーとして、より具体的には、例えば、ホモマレ

イン酸重合体、ホモ（メタ）アクリル酸重合体、マレイン酸又は（メタ）アクリルと共重合可能な不飽和単量体との共重合体等が挙げられ、これらからなる群から選択される１種又は組み合わせた２種以上を使用することができる。

[0057] 本技術の第一実施形態におけるカルボキシル基ポリマーは、マレイン酸系重合体及び／又は（メタ）アクリル酸系重合体を含むものが好適である。当該カルボキシル基ポリマー中の、マレイン酸系重合体及び／又は（メタ）アクリル酸系重合体の含有割合（含有量）は、好適には５０質量％以上、より好適には８０質量％以上、さらに好適には９０質量％以上であり、より好適には９５質量％以上、さらに好適には９９質量％以上、よりさらに好適には実質的に１００質量％であり、カルボキシル基ポリマー中の含有割合が高い方が、本技術の期待する効果を得やすい。

[0058] また、マレイン酸又は（メタ）アクリルの単量体と共重合可能な不飽和単量体として、例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシー－３－アリロキシー－１－プロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ヘキセン、２－エチルヘキセン、ペンテン、イソペンテン、オクテン、イソオクテン、ビニルアルコール、ビニルメチルエーテル、及びビニルエチルエーテル等及びそれらの塩等が挙げられる。

これらからなる群から選ばれる１種又は２種以上の単量体を用いて得られた、ホモポリマー、コポリマー、及び前記単量体とイソブチレンとのコポリマー等からなる群から選ばれる１種又は２種以上のポリマーが挙げられる。

[0059] 前記カルボキシル基ポリマーは、防食作用等の薬剤効果を期待する場合、重量平均分子量が、１０の３乗オーダー～４乗オーダーであることが好ましく、より具体的には２００～５０，０００の範囲にあるものが好ましく、５００～３０，０００の範囲にあるものがより好ましく、８００～３０，０００の範囲にあるものがさらに好ましく、より好ましくは１，０００～２０，

000である。防食効果等の薬剤効果を得るために重量平均分子量が500以上が好ましく、ハンドリング性の観点から水溶液の粘度が少ないように重量平均分子量が20,000以下が好ましく、より好ましくは16,000以下である。

前記カルボキシル基ポリマーの重量平均分子量は、前記＜水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定方法＞によって測定することができる。

[0060] 前記カルボキシル基ポリマーの水系に対する添加量は、防食効果等の薬剤効果を得る観点から、水系中の濃度が1～100mgポリマー/Lになる量が好ましく、より好ましくは2～50mgポリマー/L、さらに好ましくは5～30mgポリマーになる量がより好適である。

[0061] ＜本技術の第一実施形態の水処理剤のpH＞

本技術の第一実施形態の水処理剤のpHは、薬剤の経時的安定性の観点から、アルカリ領域であり、より好適には10以上、さらに好適には11以上、よりさらに好適には12以上、より好適には13以上である。pH調整剤（特にアルカリ剤）で薬剤をアルカリ領域に調整することで、水処理剤中の次亜臭素酸の発生を抑制することができ、経時的安定性を維持又は向上させることができる。

[0062] ＜本技術の第一実施形態の水処理剤中の各成分の含有量及び質量含有比等＞

〔前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比〕

本技術の第一実施形態の水処理剤において、前記クロラミン化合物と前記臭化物塩のモル比を調整することが好ましく、前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比は、クロラミン化合物を1としたときに、好適には1：0.05～3.0、より好適には1：0.1～1.5、さらに好適には1：0.1～1.0、よりさらに好適には1：0.2～1.0である。

[0063] 本技術の第一実施形態の水処理剤において、ポリマー中のカルボキシル基含有率の好適な範囲は、上述した〔ポリマー中のカルボキシル基含有率〕のとおりであるが、より好適には、0.3～0.72（g-COOH/g-ポリマー）である。

上述したポリマー中のカルボキシル基含有率の好適な範囲内において、水系中の次亜臭素酸濃度（％）は、特に限定されないが、好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上になるように、本技術の第一実施形態の水処理剤を調製することが好ましく、又は本技術の第一実施形態の水処理剤もしくはこれに使用した各成分を添加することが好ましい。

上述したポリマー中のカルボキシル基含有率の好適な範囲内において、水系中の全酸化剤濃度（％）は、特に限定されないが、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、さらに好ましくは９０％以上になるように、本技術の第一実施形態の水処理剤を調製すること又は本技術の第一実施形態の水処理剤を添加することが好ましい。

[0064] 本技術の第一実施形態の水処理剤は、上述のように、特定のカルボキシル基ポリマーを特定量用いることを見出したことによって、経時安定性に優れている。本技術の第一実施形態の水処理剤の一定期間経過後の全酸化剤濃度は、恒温槽静置保存において、２０℃で２０日保管したときに好適には９８％以上、より好適には９９％以上にすることができ、また、５０℃で２０日保管したときに好適には８５％以上、より好適には９０％以上にすることができる。

[0065] また、本技術の第一実施形態の水処理剤は、上述のように、カルボキシル基ポリマーの特性及び特定使用量等を調整することによって、優れた徐放性を得ることができる。本技術の第一実施形態の水処理剤は、水系添加後４８時間経過したときの次亜臭素酸濃度が、好適には０．２５～１．５ｍｇ／Ｌ as CL_2 、より好適には０．５～１ｍｇ／Ｌ as CL_2 になるように調整することができる。

[0066] さらに、本技術の第一の実施形態は、後述する本技術の第二の実施形態の技術を採用することことも可能である。

第一実施形態の技術及び第二実施形態の技術を組み合わせることにより、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮すると共に他の化合物

の薬剤効果も良好に発揮できる一液型の水処理の技術を提供でき、当該一液型の水処理の技術は、薬剤の品質安定性に優れているという利点を有する。

[0067] 後述する本技術の第二の実施形態の技術を採用した一例として、例えば、本技術の第一実施形態における前記（a）クロラミン化合物及び前記（b）臭化物塩が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られる、前記（a）及び（b）を含む混合物であってもよい。この得られた前記（a）及び（b）を含む混合物を使用することで、本技術の第一実施形態の水処理剤が、製造後における全塩素検出率が95%以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が0.05%（as Cl_2 ）以下にすることも可能である。

[0068] <2-（d）本技術の第一実施形態の任意成分>

なお、本技術の第一実施形態の水処理剤は、本技術の効果を損なわない範囲で、任意の薬剤と併用することができる。任意の薬剤として、防食剤（腐食抑制剤）、スケール防止剤、スライムコントロール剤、水等の溶媒又は分散媒体、分散剤酵素、殺菌剤及び消泡剤等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、また一般的に水処理に使用できる各種薬剤を使用してもよい。これらからなる群から1種又は2種以上を適宜選択することができる。

[0069] また、本技術の第一実施形態の水処理剤は、上述した必須成分又は任意成分の各成分や各剤などを適宜混合して得ることができ、また一般的な水処理剤の製造方法又は後述の本技術の第二実施形態の製造方法に従って製造することが可能である。

[0070] <防食剤（腐食抑制剤）>

上記のカルボキシル基ポリマー以外の防食剤（腐食抑制剤）として、特に限定されないが、冷却水系用の防食剤が好適である。ベンゾトリアゾールやトリルトリアゾール等のアゾール類が好適である。

[0071] <スケール防止剤>

上記のカルボキシル基ポリマー以外のスケール防止剤としては、特に限定されないが、例えば、リン酸系スケール防止剤及び／又はホスホン酸系スケ

ール防止剤等が知られている。

[0072] 前記スケール防止剤としては、例えば、オルトリン酸、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、2-ホスホノ-1, 2, 4-トリカルボキシブタン、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、及びアミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸（別称：1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジイルビスホスホン酸、HEDP）、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸（PBTC）等が挙げられる。これらからなる群から選択される1種又は2種以上を使用することができる。

[0073] 本技術の第一実施形態の水処理剤中の防食剤及び／又はスケール防止剤の含有量は、特に限定されないが、0.5～30質量%が好ましく、1～20質量%がさらに好ましい。

[0074] <2-2. 本技術の第一実施形態の水処理剤の使用法、及び当該水処理剤を使用する水処理方法>

本技術の第一実施形態の水処理剤は、上述のとおり、次亜臭素酸の効果（例えば、除菌作用、スライムコントロール作用等）の他、前記特定のカルボキシル基ポリマーの薬効効果も期待して、例えば、スライムコントロール用、防食用又はスケール防止用等の少なくとも何れかとして使用することができる。

[0075] 本技術の第一実施形態は、本技術の第一実施形態の水処理剤の使用又は使用方法を提供することができ、当該使用目的として、例えば、水系における水処理、水系内の殺菌方法、水系内のスライムコントロール方法、水系内の防食方法、又は水系内の膜スケール防止方法等が挙げられる。

また、本技術の第一実施形態は、本技術の第一実施形態の水処理剤を水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法を提供することもできる。なお、上述の本技術の水処理剤で説明した構成と重複する構成については適宜省略する。

[0076] 本技術の第一実施形態の方法における水系のpHは、経時的安定性の観点

から、アルカリ領域であり、より好適には7～10、さらに好適には8～9である。

[0077] また、本技術の第一実施形態の別の側面として、次の成分(a)～(c)を、同時期若しくは別々の時期に、及び／又は、同一場所若しくは異なる場所で、水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法を提供することができる。

(a) クロラミン化合物；(b) 臭化物塩；(c) ポリマー中のカルボキシル基含有率が0.8 g-COOH/g-ポリマー以下であるカルボキシル基ポリマー1～18質量%。

[0078] 本技術の第一実施形態において、水系における薬剤又は各成分の添加時期は、特に限定されず、同時期に又は別々に添加してもよい。及び／又は、水系における薬剤又は各成分の添加場所は、特に限定されず、同一場所又は異なる場所に添加してもよい。また、この各成分(a)～(c)は、水系に添加し混合させることで本技術の第一実施形態で期待する効果を発揮させてもよく、また、この各成分は混合して水処理剤の形態にして水系に添加してもよい。

[0079] 例えば、膜に対するスライムコントロール又はスケール防止であれば、膜処理の前に薬剤を添加することが好ましい。また、水系内の配管等に対するスライムコントロール又は殺菌、防食であれば、水系の何れの時期、何れの場所であっても、本技術の効果をj得ることができる。

本技術の第一実施形態の対象は、冷却水系であることが好適であり、好適には、当該冷却水系が、冷却槽、冷却塔、熱交換器等の金属又は金属管を備える冷却水系であることがより好適である。

[0080] また、本技術の第一実施形態の方法において、前記成分(a) クロラミン化合物と前記成分(b) 臭化物塩のモル比が、1:0.1～1.0になるように添加することが好適である。当該モル比は、前記水処理剤中のモル比と同じ構成を採用することができる。

[0081] 本技術の第一実施形態の方法において、前記成分(c) カルボキシル基が

リマーは、水系中に所定の濃度になるように添加することが好適である。当該水系中の所定の濃度として、特に限定されないが、その下限値として、好適には0.5 mg/L以上、より好適には1 mg/L以上、さらに好適には2 mg/L以上であり、また、その上限値として、好適には500 mg/L以下、より好適には80 mg/L以下、さらに好適には60 mg/L以下、よりさらに好適には50 mg/L以下、さらに好適には40 mg/L以下である。

また、本技術の第一実施形態の方法において、前記成分(c)カルボキシル基ポリマーの水系中の濃度は、好適には1～80 mg/L、より好適には2～60 mg/L、さらに好適には2～50 mg/Lになるように添加することである。

[0082] なお、本技術の第一実施形態では、水処理剤キットとして使用してもよい。水処理剤キットの場合、各成分(a)～(c)ごとに別個の容器に収容されていてもよく、また、2種混合成分と1成分とで別個の容器に収容されていてもよい。また、各容器に、任意成分を適宜配合してもよい。水処理剤キットの使用又は方法は、上述した水処理剤の使用又は方法と同様に行うことができる。

[0083] <3. 本技術に係る第二の実施形態の水処理剤の製造方法及び水処理剤>

以下、本技術の第二実施形態を実施するための形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本技術の第二実施形態の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の第二実施形態の範囲が限定されて解釈されることはない。

[0084] 本技術に係る第二の実施形態は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れた水処理剤を提供することを主な目的とする。

[0085] 本発明者は、鋭意検討した結果、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液に酸化剤を混合することにより得られる水処理剤は、製造後一定時間経過後も、全塩素検出率が高く維持されると共に全塩素濃度中の遊

離塩素の含有率も低く維持されることを見出した。すなわち、本発明者は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する一方で、薬剤の品質安定性に優れた水処理剤を得ることができ、本技術を完成させた。

すなわち、本技術は、以下を採用することができる。

[0086] 本技術の第二実施形態は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合する、水処理剤の製造方法を提供することができる。

前記安定化剤が、スルファミン酸化合物であることが好適である。

前記酸化剤が、塩素系酸化剤であることが好適である。

前記混合溶液のpHは、13以上であることが好適である。

前記混合溶液は、前記臭化物塩として粉末臭化物塩を混合したものであることが好適である。

また、本技術の第二実施形態は、アルカリ剤、クロラミン化合物、及び臭化物塩を含む水処理剤であり、製造後のにおける全塩素検出率が95%以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が0.05% (as Cl_2) 以下である、水処理剤を提供することができる。

本技術の第二実施形態の水処理剤が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られることが好適である。

本技術の第二実施形態の水処理剤のpHが13以上であることが好適である。

[0087] <3-1. 本技術の第二実施形態の水処理剤及びその製造方法>

本技術の第二実施形態は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤とを混合することを特徴とする、水処理剤の製造方法を提供することができる。アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液を得る際の、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩の混合順序は、何れが先でもよく、特に限定されない。

[0088] また、本技術の第二実施形態は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液に、酸化剤を混合することにて得られる水処理剤を提供する

ことができる。

また、本技術の第二実施形態において、アルカリ剤、クロラミン化合物、及び臭化物塩を含む水処理剤であり、製造後の全塩素検出率が一定以上に高い及び／又は全塩素濃度中の遊離塩素の含有率が一定以下に低い水処理剤を提供することができる。

これにより、本技術の第二実施形態は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れた水処理剤を提供することができる。

[0089] <3-2. 本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法>

本発明者は、特許文献2（特表2005-519089公報）の殺生物剤の調製方法について検討を行った。具体的には、特許文献2では、次亜塩素酸塩及びスルファミン酸を、水酸化ナトリウム溶液中で混合し、少なくともpH11以上の次亜塩素酸塩溶液を調製し、その溶液に臭化ナトリウムを最後に混合して、安定化させた次亜臭素酸塩溶液を殺生物剤として得ている。

[0090] しかしながら、特許文献2の殺生物剤の調製方法で粉体の臭化ナトリウムを混合した場合、酸化力が高く、不安定な次亜臭素酸が生成することが分かった。このように次亜臭素酸の安定性が低くなることで、殺生物剤に含まれる有効成分の効果も低下する傾向がみられることに、本発明者は気づいた。この原因を本発明者は検証した結果、次亜塩素酸溶液に粉体の臭化ナトリウムを添加すると、粉体が溶解する際に溶液内の一部分で濃厚な臭化物溶液が生成される。この臭化物溶液の濃厚な部分が生成された際に共存した次亜塩素酸と反応することで不安定な次亜臭素酸が生成すると本発明者は考えた。

[0091] 一方で、特許文献2の殺生物剤の調製方法で臭化ナトリウムに関し粉体ではなく液体にて添加する方法も本発明者は検討したが、臭化ナトリウムに水溶液として水を同時に添加する必要があるため、配合できる濃度が下がるという問題があることに本発明者は気づいた。

[0092] また、本発明者は、特許文献3（特表2002-540297公報）の生物付着制御のための安定化臭素溶液の製造方法について検討を行った。具体

的には、特許文献3では、臭化ナトリウム溶液と固体スルファミン酸塩を混合した後、次亜塩素酸ナトリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液を加えて、安定化臭素溶液を得ている。

[0093] この特許文献3の方法であれば、溶液を調製する際に溶液内の一部に濃厚な臭化物溶液が生成しないため、次亜臭素酸の生成は抑制できると本発明者は考えた。しかし、この特許文献3の方法では臭化ナトリウム及びスルファミン酸を含む水溶液に酸化剤を混合するため、これにより酸化剤のpHが低下する。酸化剤のpHが低下すると、酸化力の高い不安定な成分（例えばジクロロスルファミン酸やブロモクロロスルファミン酸等）が生成し、この不安定な成分のため、安定化臭素溶液に含まれる有効成分の効果が低下するという問題があることに本発明者は気がついた。

[0094] そして、本発明者はさらに鋭意検討した結果、アルカリ剤、安定化剤、臭化物塩及び酸化剤を使用して得られる水処理剤において、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液に、酸化剤を混合することによって得られた水処理剤が、後記〔実施例〕に示すように、特許文献2及び特許文献3の水処理剤よりも、全塩素検出率、全塩素濃度及び全塩素濃度中の遊離塩素含有率の総合的な観点において優れていた。すなわち、このようにして得られた本技術の第二実施形態の水処理剤は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れていた。

[0095] 従来は、特許文献2及び特許文献3に示すように、クロラミン化合物及び臭化物塩を含む水処理剤を製造する際に、臭化物塩を溶液に混合する順序を、最初にするか最後にするかに固執していた。これは、アルカリ剤－安定化剤－酸化剤から安定的なクロラミン化合物が得られるため、これら薬剤の混合を1まとまりの工程として見ていたためと考えられる。本発明者は、この従来の固執を突破することができたため、優れた本技術の第二実施形態の水処理剤を得ることができ、見出された混合順序は従来技術からしても予測し得ないことである。

[0096] すなわち、本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法は、アルカリ剤、

安定化剤、臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤とを混合することを特徴とする。しかも、本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法では、長期間に亘り薬剤の品質を安定的に維持できる一液型水処理剤を得ることができるという利点がある。

[0097] <遊離塩素濃度、結合塩素濃度及び全塩素濃度の測定方法>

本技術において、遊離塩素濃度、結合塩素濃度および全塩素濃度は、JIS K 0400-33-10:1999に示される、N,N-ジエチル-1,4-フェニレンジアミンを用いるDPD法により Cl_2 の濃度として測定され得る。JIS K 0400-33-10:1999では、次の定義が与えられている。

すなわち、遊離塩素は次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン又は溶存塩素の形で存在する塩素とされている。結合塩素はクロロアミンおよび有機クロロアミンなどの形で存在する塩素とされており、上記遊離塩素に含まれないが、DPD法により測定される全塩素とされている。全塩素は遊離塩素、結合塩素又は両者の形で存在する塩素とされている。

[0098] <全塩素検出率(%)及び遊離塩素含有率(%)>

本技術において、「全塩素検出率(%)」とは、水処理剤中の有効成分である全塩素濃度の残存率(%)であり、「水処理剤中の全塩素濃度の実測値($\% \text{ as } \text{Cl}_2$) / 水処理剤中の全塩素濃度の論理値($\% \text{ as } \text{Cl}_2$)」 $\times 100$ (%)で算出することができる。この全塩素濃度の論理値とは、製造時に酸化剤と安定化剤とを混合したときに、計算上、水処理剤中に形成される全塩素濃度の値である。

また、本技術において、「全塩素濃度中の遊離塩素の含有率($\% (\text{as } \text{Cl}_2)$)」は、〔水処理剤中の遊離塩素濃度($\% \text{ as } \text{Cl}_2$) / 水処理剤中の全塩素濃度($\% \text{ as } \text{Cl}_2$)〕 $\times 100\%$ で算出することができる。

[0099] なお、第二実施形態における<臭化物(Br^-)測定方法>及び<pH測定方法>は、上述した第一実施形態記載の<臭化物(Br^-)測定方法>及び<

pH測定方法>と同様にして行うことができる。

[0100] <2-2-1. 原材料（アルカリ剤、安定化剤、臭化物塩及び酸化剤）>

本技術の第二実施形態の製造方法で原材料として用いる、アルカリ剤、安定化剤、臭化物塩及び酸化剤は以下のとおりである。

[0101] <3-2-1 (a) アルカリ剤>

本技術の第二実施形態で用いるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、塩基性無機塩、塩基性有機塩等が挙げられる。

例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム等）、塩酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カルシウム等）、塩水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等）、炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等）等が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

当該酸化物、塩水酸化物、炭酸塩は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のものが好適である。これらからなる群から選択される1種又は2種以上組み合わせ使用してもよい。

[0102] 前記アルカリ剤のうち、塩基性無機塩が好ましく、さらにこのうち塩水酸化物が、作業性及びコストの観点から、より好ましい。当該塩水酸化物のうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が、より好ましく、水酸化ナトリウムが、コストの観点からさらに好ましい。

[0103] なお、本技術の第二実施形態の水処理剤のpHを調整するための酸性剤は、特に限定されないが、例えば酸性無機塩、酸性有機塩等が挙げられる。例えば、クエン酸、リン酸、酒石酸、酢酸、硼酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸等が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0104] <3-2-1 (b) 安定化剤>

本技術の第二実施形態に用いる安定化剤は、特に限定されないが、酸化剤

（好適には、無機系塩素剤）との反応により結合塩素剤を生成するような、塩素安定化剤が好適である。

前記塩素安定化剤としては、例えば、1級アミノ基を有する化合物、アンモニア、及びアンモニウム塩の何れか（以下、これらを「 NH_2 系化合物」ともいう）等が挙げられ、これらから選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

前記1級アミノ基を有する化合物として、特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、スルファミン酸、スルファニル酸、スルファモイル安息香酸、アミノ酸等が挙げられ、これらからかなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

また、前記アンモニウム塩としては、例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられ、これらからかなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0105] さらに具体的な前記塩素安定化剤として、例えば、スルファミン酸化合物；イソシアヌル酸；5，5'－ジメチルヒダントイン等のヒダントイン類、尿素、ビウレット、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、アセトアミド、ニコチン酸アミド、メタンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド等のアミド化合物；マレイミド、コハク酸イミド、フタルイミド等のイミド化合物；グリシン、アラニン、ヒスチジン、リジン等のアミノ酸；メチルアミン、ヒドロキシルアミン、モルホリン、ピペラジン、イミダゾール、ヒスタミン等のアミン化合物；アンモニア；硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩等が挙げられ、これらからかなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0106] 前記塩素系安定化剤のうち、環境への負荷等の観点から、スルファミン酸化合物が好ましく、当該スルファミン酸化合物として、例えば、スルファミン酸、スルファミン酸誘導体、及びこれらの塩が挙げられ、これらからかなる群から選ばれる1種又は2種以上のものを使用することができる。

[0107] 前記塩素安定化剤（好適には NH_2 系化合物）の中でも、スルファミン酸（

より好適には、 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）が好ましい。スルファミン酸を用いてモノクロロスルファミンを生成させると安定なクロラミン化合物となるので好ましい。

[0108] なお、前記スルファミン酸化合物としては、本技術の第一実施形態に示した一般式〔1〕で表される化合物又はその塩が挙げられる。

[0109] 前記安定化剤に用いられる化合物の塩として、特に限定されず、上述した「本技術の第一実施形態で用いられる化合物の塩」を採用することができる。このうち、アルカリ金属塩（好適には、ナトリウム）が、コストや取り扱い容易の観点から、好適である。

[0110] 本技術の第二実施形態で用いられるスルファミン酸化合物として、特に限定されず、上述した「本技術の第一実施形態で用いられるスルファミン酸化合物」を採用することができる。

前記安定化剤のうち、スルファミン酸塩が、より好適である。

[0111] <3-2-1 (c) 臭化物塩>

本技術の第二実施形態に用いられる臭化物塩は、特に限定されず、上述した「本技術の第一実施形態で用いられる臭化物塩」を採用することができる。

また、本技術の第二実施形態に用いられる臭化アルカリ金属塩及び臭化アミン塩として、特に限定されないが、上述した「本技術の第一実施形態で用いられる「前記臭化アルカリ金属塩」及び「前記臭化アミン塩」を採用することができる。

また、溶液に混合する際の臭化物塩の形態は、塩化物溶液の状態又は粉末塩化物塩の状態の何れでもよいが、有効成分の濃度を高める観点から、粉末臭化物を使用することが好適である。

[0112] <3-2-1 (d) 酸化剤>

本技術の第二実施形態に用いられる酸化剤は、特に限定されないが、ハロゲン系酸化剤が好ましく、当該ハロゲン系酸化剤として、特に限定されないが、塩素系酸化剤が、好ましく、この塩素系酸化剤と塩素系安定化剤とから

クロラミン化合物を得ることができる観点から好適である。

[0113] 本技術の第二実施形態で用いる塩素系酸化剤は、特に限定されないが、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸又はその塩、亜塩素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過塩素酸又はその塩、塩素化イソシアヌル酸又はその塩等が挙げられ、これらからなる群から選ばれる１種又は２種以上のものを使用することができる。

[0114] これらのうち、塩形のものの具体例としては、特に限定されないが、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸アルカリ金属塩；次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム等の次亜塩素酸アルカリ土類金属塩；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩；亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩；亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩；塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の塩素酸アルカリ金属塩；塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム等の塩素酸アルカリ土類金属塩等が挙げられ、これらからなる群から選ばれる１種又は２種以上のものを使用することができる。

[0115] 前記塩素系酸化剤の中で、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、塩素ガスからなる群から選択される１種又は２種以上のものが好ましく、このうち次亜塩素酸塩が、取り扱いが容易な観点から、より好ましい。

[0116] ＜３－２－２．本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法＞

本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法は、アルカリ剤、安定化剤、臭化物塩を混合した混合溶液（以下、「３薬剤混合溶液」ともいう）と、酸化剤と、を混合することを少なくとも行うことが好適である。さらに、３薬剤混合溶液に、酸化剤を添加し混合することがより好適である。当該酸化剤を混合することは、後述する＜３－２－２－２．酸化剤混合工程＞を参照にして行うことができる。

[0117] 本技術の第二実施形態の製造方法における実施形態の例１は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液に、酸化剤を混合する工程とを少なくとも含むことが、好適である。当該酸化剤を混合する工程は、後述す

る<3-2-2-2. 酸化剤混合工程>と同様にして行うことができる。

前記3薬剤混合溶液は、予め調製されているものを使用してもよいし、同じ製造ラインにて又は別の製造ラインにて調製されたものを使用してもよい。3薬剤混合溶液は、例えば、後述する<3-2-2-1 アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液を調製する工程>にて調製されたものを使用することができる。

水処理剤の品質安定性の観点から、3薬剤を混合した後、速やかにこの3薬剤混合液に酸化剤を混合して水処理剤を得ることが、より好ましい。

[0118] また、本技術の第二実施形態の製造方法における実施形態の例2は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液を調製する工程と、当該3薬剤混合溶液に酸化剤を混合する工程とを含むことが、作業効率の観点から、また、水処理剤中の有効成分を調整しやすい観点から、より好適である。

[0119] 本技術の第二実施形態で用いる溶液の溶媒は、アルカリ剤、安定化剤、臭化物塩及び酸化剤を溶解させることができれば特に限定されないが、安全性、取扱性やコストの観点から、水が好ましい。当該水に他の溶媒が本技術の効果を損なわない範囲であれば含まれていてもよいが、溶媒中99%以上は水であることが好ましい。他の溶媒として、親水性有機溶媒等が挙げられ、当該親水性有機溶媒として、例えば、グリコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等）、グリコールエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）、グライム類、ケトン類、エステル類（例えば、メチルアセテート等）、アルコール類（例えば、エタノール、アミノエタノール等）、酸アミド（例えば、N, N-ジメチルアセトアミド等）等が挙げられ、このうち、グリコール類、グリコールエーテル類、エステル類、アルコール類が好ましい。これらからなる群から選択される、1種又は2種以上のものを使用してもよい。

[0120] 本技術の第二実施形態の製造方法において、溶媒（好適には水）の配合量は、特に限定されないが、第二実施形態の水処理剤中に、好ましくは5～5

0質量%、より好ましくは10～40質量%になるように配合されることが好適である。

[0121] 本技術の第二実施形態の製造方法の製造条件は、公知の製造条件を参考にして行うことができ、例えば、バッチ又は連続プロセスで実施することができ、また温度も4～40℃程度で実施することができる。

[0122] 本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法の一つの例について、以下に、本技術の実施形態の例2の製造方法を用いて説明するが、本技術の第二実施形態の製造方法はこの説明に限定されない。また、本技術の第二実施形態の製造方法は、3薬剤混合溶液の調製工程をスキップすることができる。

[0123] 本技術の第二実施形態の実施形態の例2の製造方法は、3薬剤混合溶液を調製する工程と、当該混合溶液に酸化剤を混合する工程とを含むものである。

[0124] <3-2-2-1. アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液を調製する工程>

本技術の第二実施形態の製造における「アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液を調製する工程」（以下、「3薬剤混合溶液調製工程」ともいう）において、アルカリ剤、安定化剤、及び臭化物塩の各成分を混合する順序は、特に限定されない。

[0125] 本技術の第二実施形態の3薬剤混合液は、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩の3薬剤を、同時期に又は別々に添加し混合して得ることができる。より具体的には、当該3薬剤を別々に順次添加してもよく、また、2薬剤を混合した後に残りの薬剤を混合してもよく、3薬剤を同時期に混合してもよい。

前記3薬剤を別々に順次添加するような場合、例えば、（1）アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩の順に、（2）アルカリ剤、臭化物塩及び安定化剤の順に、（3）安定化剤、臭化物塩及びアルカリ剤の順に、（4）安定化剤、アルカリ剤及び臭化物塩の順に、（5）臭化物塩、安定化剤及びアルカリ剤の順に、（6）臭化物塩、アルカリ剤及び安定化剤の順に、等が挙げられ

る。

[0126] 本技術の第二実施形態の3薬剤混合調製工程において、アルカリ剤を最初に溶液に混合することが好適である。後述のように、アルカリ剤で、溶液のpHをアルカリ領域に調整することができ、具体的には、好適には11以上、より好適には12以上、よりさらに好適には13以上である。溶液をアルカリ領域にすることで、この溶液に混合した各薬剤の品質安定性も良好である。

アルカリ領域に調整された溶液に、順次又は適宜薬剤を配合することで、優れた品質安定性を有する水処理剤を得ることができる。

また、本技術の第二実施形態の3薬剤混合調製工程において、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩の順に、又は、アルカリ剤、臭化物塩及び安定化剤の順に、混合することが、より好適である。

[0127] 本技術の第二実施形態の3薬剤混合溶液調製工程における処理温度は特に限定されず、当該工程は4～40℃程度の温度条件下で行うことができる。

また、当該3薬剤混合溶液調製工程における混合手段は、各薬剤と溶液とが混合できる公知の手段（例えば、攪拌手段等）を採用することができる。

[0128] 前記調製された3薬剤混合溶液のpHは、本技術の第二実施形態の水処理剤の薬剤の品質安定性の維持の観点から、前記アルカリ剤にて、前記3薬剤混合溶液のpHを調整することが望ましい。当該3薬剤混合溶液のpHは、より好適には10以上、さらに好適には11以上、よりさらに好適には12以上、より好適には13以上である。このように前記3薬剤混合溶液のpHを調整することにより、最終的に得られる本技術の第二実施形態の水処理剤のpHをアルカリ領域にすることができ、これにより本技術の第二実施形態の水処理剤の有効成分の効果を良好に発揮させることができる。また、本技術の効果を損なわない範囲で、第二実施形態の水処理剤のpHを調整するために、適宜アルカリ剤を添加してもよい。

[0129] また、前記調製された3薬剤混合溶液中に含まれる安定化剤及び臭化物塩の各濃度は、本技術の第二実施形態の水処理剤の薬剤の品質安定性の維持の

観点から、下記のような配合量によって調整することができる。

[0130] 前記3薬剤混合溶液の調製に用いられる安定化剤（好適は塩素系安定化剤）の配合量は、特に限定されず、前記3薬剤混合溶液中に、好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、さらに好ましくは16～60%である。

[0131] 前記3薬剤混合溶液の調製に用いられる安定化剤（好適には塩素系安定化剤）の配合量は、特に限定されない。酸化剤が無機系塩素剤の場合には、これらにおける十分な反応性の観点から、無機系塩素剤に含まれる酸化成分1モルに対して1～5モルであることが好ましく、より好ましくは1～4モル、さらに好ましくは1.2～3モルである。これにより、一液型水処理剤であっても有効成分を良好に維持することができる。

[0132] 前記3薬剤混合溶液の調製に用いられる臭化物塩の配合量は、特に限定されず、前記3薬剤混合溶液中に、好ましくは3～50%、より好ましくは6～40%、さらに好ましくは12～30%である。

[0133] <3-2-2-2. 酸化剤混合工程>

本技術の第二実施形態の製造における「前記3薬剤混合溶液に、酸化剤を混合する工程」（以下、「酸化剤混合工程」ともいう）において、前記工程で調製されたアルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した溶液に、酸化剤を混合する。これにより、4薬剤混合溶液を得ることができる。

そして、4薬剤を混合したときに安定化剤及び酸化剤が反応してハロアミン化合物（好適には、クロラミン化合物）が生成され、アルカリ領域下で、ハロアミン化合物（好適には、クロラミン化合物）及び臭化物塩を含む水処理剤を調製することができる。

[0134] 前記3薬剤混合溶液に混合する際の酸化剤の配合量は、特に限定されず、前記4薬剤混合溶液中に、好ましくは20～55%、より好ましくは30～55%、さらに好ましくは40～50%である。

また、前記3薬剤混合溶液と酸化剤との混合質量割合は、特に限定されないが、3薬剤混合溶液 1 に対して、酸化剤は0.5～1.5が好ましく、

0.7～1.3がより好ましい。

- [0135] 本技術の第二実施形態の製造方法で得られた水処理剤は、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れたものである。さらに、当該製造方法で得られた一液型薬剤は、この一液型の状態で長期間保管しても目的の効果を発揮することができ、一定の品質を維持することができる。
- [0136] 本技術の第二実施形態の製造方法にて得られた水処理剤は、アルカリ剤、ハロアミン化合物（好適には、クロラミン化合物）、及び臭化物塩を含むものであり、当該水処理剤は、製造後の全塩素検出率（％）が95％以上及び／又は遊離塩素濃度が全塩素濃度中の0.05％（as Cl₂）以下で長期間維持されるものが、製造後の有効成分濃度が低下が抑制されていることとなり、好適である。
- [0137] 本技術の第二実施形態の水処理剤中の安定化剤の含有量は、その下限値として、好ましくは3％以上、より好ましくは5％以上、さらに好ましくは8％以上に、また、その上限値として、好ましくは40％以下、より好ましくは35％以下、さらに好ましくは30％以下に、なるように調整されており、より好適な数値範囲は、より好ましくは5～35％、さらに好ましくは8～30％である。
- [0138] 本技術の第二実施形態の水処理剤中の臭化物塩の含有量は、その下限値として、好ましくは1％以上、より好ましくは3％以上、さらに好ましくは6％以上に、また、その上限値として、好ましくは25以下、より好ましくは20％以下、さらに好ましくは15％以下に、なるように調整されており、より好適な数値範囲は、より好ましくは3～20％、さらに好ましくは6～15％である。
- [0139] 本技術の第二実施形態の水処理剤中の酸化剤の含有量は、その下限値として、好ましくは20％以上、より好ましくは30％以上、さらに好ましくは40％以上に、また、その上限値として、好ましくは60％以下、より好ましくは55％以下、さらに好ましくは50％以下に、なるように調整されて

おり、より好適な数値範囲として、より好ましくは30～55%、さらに好ましくは40～50%である。

- [0140] 前記第二実施形態の水処理剤中の「全塩素検出率(%)」は、より好ましくは96%以上、さらに好ましくは97%以上であり、よりさらに好ましくは97.5%以上である。

前記第二実施形態の水処理剤中の「全塩素濃度中の遊離塩素の含有率(% (as Cl₂))」は、より好ましくは0.05%以下であり、さらに好ましくは0.04%以下である。

- [0141] 前記第二実施形態の水処理剤を使用したときの「全塩素濃度(% as Cl₂)」は、より好ましくは4.1%以上、さらに好ましくは4.2%以上であり、よりさらに好ましくは4.3%以上である。本技術の第二実施形態の製造方法であれば、第二実施形態の水処理剤における全塩素濃度(% as Cl₂)は4.4%～4.7%まで高めるように製造可能と考えるので、この上限値として、4.7%以下、4.6%以下、4.5%以下、又は4.4%以下のものを得ることができる。

- [0142] また、本技術の第二実施形態の水処理剤中の、全塩素検出率(%)、全塩素濃度(% as Cl₂)、及び全塩素濃度中の遊離塩素の含有率は、有効成分の分解を少なくして効率よく水系に添加する観点の場合には、好ましくは製造後～4時間保存したときであり、より好ましくは製造後～1時間保存したときの濃度である。本技術の第二実施形態の水処理剤は、製造後0時間と直ちに使用しなくとも、製造後も4時間程度までは全塩素検出率や全塩素濃度が高く安定的である。このため、水系の添加現場の直近に水処理剤の製造装置を設置しなくとも、搬送等の対応も可能になる。また、本技術の第二実施形態の製造方法にて得られた水処理剤であれば、製造後～3ヶ月程度は、水処理剤中の全塩素検出率(%)や全塩素濃度(% as Cl₂)の急激な減少を抑制することができ、また、全塩素濃度中の遊離塩素濃度の急激な増加を抑制することができる。

また、本技術の第二実施形態の水処理剤を製造後保存するときの保存条件

は、特に限定されないが、常温保存、又は常温暗所保存が好ましく、より好ましくは4～40℃程度での温度管理である。

[0143] また、本技術の第二実施形態の製造方法にて得られる第二実施形態の水処理剤は、4～40℃程度の常温で市場流通可能であり、長期間（例えば製造後～3ヶ月程度）に亘り常温保管しても有効成分の濃度の低下を抑制することができる。また、本技術の第二実施形態の水処理剤は、製造工程において混合中に濃厚な臭化物溶液を生成させないことができる、これにより、得られた第二実施形態の水処理剤中に次亜塩素酸が生成するのを抑制し、有効成分濃度の低下を少なくすることができ、このようにして品質的に安定的な製品を提供することができる。

[0144] 本技術の第二実施形態の製造方法で得られた水処理剤は、特許文献2の水処理剤又は特許文献3の水処理剤と比較して、製造後の全塩素濃度が高くかつ遊離塩素濃度が同等程度以下に低いものであり、目的の効果が良好に発揮できると共に薬剤の品質安定性にも優れている。

[0145] なお、本技術において、薬剤の品質安定性とは、薬剤を一定期間保管したときに、薬剤中の有効成分が分解されにくく、有効成分濃度がある程度の範囲内で維持されていることをいう。より具体的には、薬剤中で、次亜塩素酸が生成されにくく、かつ有効成分濃度の低下が少ないことが望ましい。

[0146] 本技術の第二実施形態の水処理剤において、前記クロラミン化合物と前記臭化物塩のモル比を調整することが好ましく、前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比は、クロラミン化合物を1としたときに、好適には1：0.05～3.0、より好適には1：0.1～1.5、さらに好適には1：0.1～1.0、よりさらに好適には1：0.2～1.0である。なお、本技術の第二実施形態の水処理剤の製造方法において、このモル比になるように、適宜調整してもよい。

[0147] 本技術の第二実施形態の水処理剤は、薬剤の品質安定性に優れており、水系に添加したときに薬剤中のアルカリ剤、ハロアミン化合物（好適にはクロラミン化合物）及び臭化物塩に基づき、次亜塩素酸の効果が良好に発揮する

ことができる。そして、本技術の第二実施形態の水処理剤は、水系中で次亜臭素酸を経時的に徐々に生成させることができるので、水系における次亜臭素酸の効果をより長期間に亘りより持続的に維持することができる。

[0148] 本技術の第二実施形態の水処理剤の別の側面として、一液型の剤でありながら、徐放性の水処理剤としても使用可能である。水系内で次亜臭素酸が急激に放出されると水系内の腐食又は劣化に繋がり易いが、本技術の第二実施形態の水処理剤は次亜臭素酸の発生速度を緩やかになるように制御できるので、水系内の腐食又は劣化を低減することができると共に、長期間に亘り持続的に次亜臭素酸に起因する効果（例えば、除菌作用等）を得ることができる。このため、本技術の第二実施形態の水処理剤は、冷却水系や蓄熱水系、集塵水系、スクラバー水系等を有する開放循環式装置等に適用することがより有益である。

[0149] <3-2-3. 本技術の第二実施形態の任意成分>

本技術の第二実施形態の水処理剤の製造工程の何れかにおいて、本技術の効果を損なわない範囲で、任意成分としての任意の薬剤を混合することができる。

任意の薬剤として、例えば、防食剤（腐食抑制剤）、スケール防止剤、スライムコントロール剤、水等の溶媒又は分散媒体、分散剤酵素、殺菌剤及び消泡剤等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、また一般的に水処理に使用できる各種薬剤を使用してもよい。これらからなる群から選択される1種又は2種以上を使用することができる。任意の薬剤は、第一実施形態に記載された薬剤を適宜採用することができる。

[0150] <防食剤（腐食抑制剤）>

防食剤（腐食抑制剤）として、特に限定されないが、冷却水系用の防食剤が好適である。例えば、カルボキシル基ポリマー等のポリマー；ベンゾトリアゾールやトリルトリアゾール等のアゾール類が好適である。

[0151] 前記カルボキシル基ポリマーの種類として、特に限定されないが、カルボキシル基を有する水溶性ホモポリマー及び／又はコポリマー等が挙げられ、

さらに具体的には、例えば、マレイン酸系重合体、（メタ）アクリル酸系重合体が挙げられる。なお、当該「重合体」には、モノポリマー及びコポリマーを含む意味である。

[0152] 前記カルボキシル基ポリマーとして、より具体的には、例えば、ホモマレイン酸重合体、ホモ（メタ）アクリル酸重合体、マレイン酸又は（メタ）アクリルと共重合可能な不飽和単量体との共重合体等が挙げられ、これらからなる群から選択される１種又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0153] 本技術の第二実施形態におけるカルボキシル基ポリマーは、マレイン酸系重合体及び／又は（メタ）アクリル酸系重合体を含むものが好適である。当該カルボキシル基ポリマー中の、マレイン酸系重合体及び／又は（メタ）アクリル酸系重合体の含有割合（含有量）は、好適には５０質量％以上、より好適には８０質量％以上、さらに好適には９０質量％以上であり、より好適には９５質量％以上、さらに好適には９９質量％以上であり、カルボキシル基ポリマー中の含有割合が高い方が、本技術の期待する効果を得やすい。

[0154] また、マレイン酸又は（メタ）アクリルの単量体と共重合可能な不飽和単量体として、例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシー－３－アリロキシー－１－プロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ヘキセン、２－エチルヘキセン、ペンテン、イソペンテン、オクテン、イソオクテン、ビニルアルコール、ビニルメチルエーテル、及びビニルエチルエーテル等及びそれらの塩等が挙げられる。

これらから選ばれる１種又は２種以上の単量体を用いて得られた、ホモポリマー、コポリマー、及び前記単量体とイソブチレンとのコポリマー等からなる群から選ばれる１種又は２種以上のポリマーが挙げられる。

[0155] 前記カルボキシル基ポリマーは、防食作用等の薬剤効果を期待する場合、重量平均分子量が、１０の３乗オーダー～４乗オーダーであることが好まし

く、より具体的には200～50,000の範囲にあるものが好ましく、500～30,000の範囲にあるものがより好ましく、800～30,000の範囲にあるものがさらに好ましく、より好ましくは1,000～20,000である。

[0156] 前記カルボキシル基ポリマーは、上述した本技術の第一実施形態で用いるカルボキシル基ポリマー及び使用量を採用することができる。さらに、第二実施形態において、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られるものは、クロラミン化合物及び臭化物塩を含む混合物であることが、好適であり、当該混合物と前記カルボキシル基ポリマーとを混合して、前記第一実施形態の成分(a)～(c)を使用する水処理剤又は水処理剤キットを提供することがより好適である。これにより、本技術の第二実施形態の効果に加えて、本技術の第一実施形態で示したように、より良好に、他の化合物の薬剤効果も良好に発揮できる一液型の水処理技術を提供することも可能である。

[0157] 第二実施形態における＜水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定方法＞は、上述した第一実施形態記載の＜水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定方法＞と同様にして行うことができる。

[0158] ＜スケール防止剤＞

本技術の第二実施形態で用いるスケール防止剤としては、特に限定されないが、上述した本技術の第一実施形態で用いる＜スケール防止剤＞を採用することができる。

[0159] 本技術の第二実施形態の水処理剤中の防食剤及び／又はスケール防止剤の含有量は、特に限定されないが、0.5～30質量%が好ましく、1～20質量%がさらに好ましい。

[0160] ＜3-3. 本技術の第二実施形態の水処理剤の使用方法及び当該水処理剤を使用する水処理方法＞

本技術の第二実施形態の水処理剤は、上述のとおり、次亜臭素酸の効果（例えば、除菌作用、スライムコントロール作用等）を期待して、例えば、ス

ライムコントロール用、防食用又はスケール防止用等の少なくとも何れかとして使用することができる。

- [0161] 本技術の第二実施形態は、本技術の第二実施形態の水処理剤の使用又は使用方法を提供することができ、当該使用目的として、例えば、水系における水処理、水系内の殺菌方法、水系内のスライムコントロール方法、水系内の防食方法、又は水系内の膜スケール防止方法等が挙げられる。

また、本技術の第二実施形態は、本技術の第二実施形態の水処理剤を水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法を提供することもできる。なお、上述の本技術の水処理剤で説明した構成と重複する構成については適宜省略する。

- [0162] 本技術の第二実施形態の方法における水系のpHは、経時的安定性の観点から、アルカリ領域であり、より好適には7～10、さらに好適には8～9である。また、水系の水温は特に限定されず、通常4～40℃程度が挙げられる。

- [0163] 本技術の第二実施形態の水処理剤の水系への添加量は、特に限定されず、処理対象の各種水系に応じて適宜調整されるが、通常、処理対象の各水系に対して、濃度1～1000mg/Lで連続添加又は間欠添加されることが、好ましい。

- [0164] 本技術の第二実施形態において、水系における薬剤又は各成分の添加時期は、特に限定されず、同時期に又は別々に添加してもよい。及び／又は、水系における薬剤又は各成分の添加場所は、特に限定されず、同一場所又は異なる場所に添加してもよい。

- [0165] 例えば、膜に対するスライムコントロール又はスケール防止の使用目的の場合、膜処理の前に薬剤を添加することが好ましい。また、水系内の配管等に対するスライムコントロール又は殺菌、防食であれば、水系の何れの時期、何れの場所であっても、本技術の効果を得ることができる。

本技術の第二実施形態の対象は、冷却水系であることが好適であり、好適には、当該冷却水系が、冷却槽、冷却塔、熱交換器等の金属又は金属管を備

える冷却水系であることがより好適である。

[0166] なお、本技術の第二実施形態では、本技術の第二実施形態水処理剤と任意成分とを別々に有する、水処理剤キットとして使用してもよい。

例えば、1つの容器Aに収容された、第二実施形態の水処理剤の製造方法にて得られた、(a) クロラミン化合物及び(b) 臭化物塩を含む混合物と、1つの容器Bに収容された(c) ポリマー中のカルボキシル基含有率が0.8 g-COOH/g-ポリマー以下であるカルボキシル基ポリマーと有し、これらを混合したときに、前記カルボキシル基ポリマーが1~18質量%となり、pH10以上となる、水処理剤キットなどを提供することができる。

水処理剤キットの場合、各成分ごとに別個の容器に収容されていてもよく、また、2種混合成分と1成分とで別個の容器に収容されていてもよい。また、各容器に、任意成分を適宜配合してもよい。水処理剤キットの使用又は方法は、上述した水処理剤の使用又は方法と同様に行うことができる。

[0167] 本技術は、以下の構成を採用することも可能である。

- ・ [1] 次の成分(a)~(c)を含有し、pH10以上である、水処理剤。

- (a) クロラミン化合物

- (b) 臭化物塩

- (c) ポリマー中のカルボキシル基含有率が0.8 g-COOH/g-ポリマー以下であるカルボキシル基ポリマー1~18質量%

- ・ [2] 前記クロラミン化合物と臭化物塩のモル比が、1:0.1~1.0である、前記[1]記載の水処理剤。

- ・ [3] 前記水処理剤が、スライムコントロール用、防食用又はスケール防止用の少なくとも何れかである、前記[1]又は[2]記載の水処理剤。

- ・ [4] 前記水処理剤が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られるものを使用する、前記[1]~[3]の何れか記載の水処理剤。

- ・〔５〕 前記水処理剤が、製造後における全塩素検出率が９５％以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が０．０５％（ as Cl_2 ）以下である、前記〔１〕～〔４〕の何れか記載の水処理剤。
- ・〔６〕 前記カルボキシル基ポリマーが、マレイン酸系重合体及び／又は（メタ）アクリル酸系重合体を含むものであり、好適には、前記カルボキシル基ポリマー中に５０質量％以上含むである、前記〔１〕～〔５〕の何れか記載の水処理剤。
- ・〔７〕 前記水処理剤のｐＨが、１３以上である、前記〔１〕～〔６〕の何れか記載の水処理剤。
- ・〔８〕 前記臭化物塩が、臭化アルカリ金属塩、臭化アンモニウム塩、臭化水素酸及び臭化アミン塩から選ばれる１種又は２種以上のものである、前記〔１〕～〔７〕の何れか記載の水処理剤。
- ・〔９〕 前記〔１〕～〔８〕の何れかの水処理剤を水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法。
- ・〔１０〕 前記水処理剤を、水系中のカルボキシル基濃度が１～１００ｍｇ／Ｌになるように、水系に添加する、前記〔９〕記載の方法。
- ・〔１１〕 次の成分（ａ）～（ｃ）を、同時期若しくは別々の時期に、及び／又は、同一場所若しくは異なる場所で、水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法。
 - （ａ）クロラミン化合物
 - （ｂ）臭化物塩
 - （ｃ）ポリマー中のカルボキシル基含有率が０．８ｇ－ＣＯＯＨ／ｇ－ポリマー以下であるカルボキシル基ポリマー１～１８質量％
- ・〔１２〕 前記成分（ａ）クロラミン化合物と前記成分（ｂ）臭化物塩のモル比が、１：０．１～１．０になるように添加する、及び／又は前記成分（ｃ）が、水系中のカルボキシル基濃度が５～５０ｍｇ／Ｌになるように添加する、前記〔１０〕～〔１２〕の何れかに記載の方法。

- ・〔１３〕 前記水系が、冷却水系であり、好適には、当該冷却水系が、冷却槽、冷却塔、熱交換器等の金属又は金属管を備える冷却水系である、前記〔９〕～〔１２〕の何れかの方法。

[0168] また、本技術は、以下の構成を採用することも可能である。

- ・〔１４〕 アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合することを特徴とする、水処理剤の製造方法。好適には、当該混合液に、酸化剤を添加し混合することである。
- ・〔１５〕 前記安定化剤が、スルファミン酸化合物である、前記〔１４〕記載の水処理剤の製造方法。好適には、当該スルファミン酸化合物は、前記一般式（１）で表される化合物又はその塩である。このうち、スルファミン酸又はその塩が、より好適である。
- ・〔１６〕 前記酸化剤が、塩素系酸化剤である、前記〔１４〕又は〔１５〕記載の水処理剤の製造方法。前記塩素系酸化剤は、好適には、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、及び塩素ガスから選択される１種又は２種以上のものである。
- ・〔１７〕 前記混合溶液のｐＨは、１２以上（好適には１３以上）である、〔１４〕～〔１６〕の何れか記載の水処理剤の製造方法。前記酸化剤を混合するときに、前記混合溶液のｐＨが調整されていることが好適である。
- ・〔１８〕 前記混合溶液は、前記臭化物塩として粉末臭化物塩を混合したものである、前記〔１４〕～〔１７〕の何れか記載の水処理剤の製造方法。
- ・〔１９〕 さらに、カルボキシル基ポリマー１～１８質量％になるように混合し、当該カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率が０．８ｇ－ＣＯＯＨ／ｇ－ポリマー以下である、前記〔１４〕～〔１８〕の何れか記載の水処理剤の製造方法。前記混合液と、前記カルボキシル基ポリマーとを、さらに混合することが好適である。
- ・〔２０〕 前記アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合溶液は、アルカリ剤を溶液に混合した後に、次いで、安定化剤及び／又は臭化物塩を同時期に又は別々に混合して得られたものである、前記〔１４〕～〔１９〕の何れ

か記載の水処理剤の製造方法。

・〔21〕 前記水処理剤中にクロラミン化合物と臭化物塩のモル比が、クロラミン化合物を1としたときに、1:0.05~3.0になるように調整する、前記〔14〕~〔20〕の何れか記載の水処理剤の製造方法。

[0169] ・〔22〕 前記〔14〕~〔21〕の何れか記載の水処理剤の製造方法にて得られる、水処理剤。好適には、当該水処理剤が、アルカリ剤、ハロアミン化合物（好適にはクロラミン化合物）、及び臭化物塩を含むものである。

・〔23〕 アルカリ剤、クロラミン化合物、及び臭化物塩を含む水処理剤であり、

製造後における全塩素検出率が95%以上かつ全塩素濃度中の遊離塩素含有率が0.05% (as Cl_2) 以下である、水処理剤。さらに、製造後における全塩素濃度が、4.1% (as Cl_2) 以上であることが好適である。

・〔24〕 前記水処理剤が、アルカリ剤、安定化剤及び臭化物塩を混合した混合溶液と、酸化剤と、を混合して得られる、前記〔22〕又は〔23〕記載の水処理剤。

・〔25〕 さらに、カルボキシル基ポリマー1~18質量%になるように混合し、当該カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率が0.8g-COOH/g-ポリマー以下である、前記〔22〕~〔24〕の何れか記載の水処理剤。

前記カルボキシル基ポリマーが、好適には、マレイン酸系重合体及び/又は(メタ)アクリル酸系重合体を含むものであり、より好適には、前記カルボキシル基ポリマー中に50質量%以上含むである。

・〔26〕 前記水処理剤のpHが1.3以上である、前記〔21〕~〔24〕の何れか記載の水処理剤。

・〔27〕 前記水処理剤が、次亜臭素酸の徐放性製剤である、前記〔21〕~〔26〕の何れか記載の水処理剤。

・〔28〕 さらに、防腐剤及び/又はスケール防止剤を含む、前記〔21〕

〕～〔２７〕の何れか記載の水処理剤。好適には、防腐剤及び／又はスケール防止剤を、０．５～３０質量％含むものである。

[0170] ・〔２９〕 前記〔１４〕～〔２１〕の何れか記載の水処理剤の製造方法にて得られた水処理剤又は、前記〔２２〕～〔２８〕の何れか記載の水処理剤を、を水系に添加する、水処理方法、殺菌方法、スライムコントロール方法、防食方法、又はスケール防止方法。

好適には、水処理装置に適用することである。冷却水系や蓄熱水系、集塵水系、スクラバー水系等を有する開放循環式装置等に適用することである。

好適には、前記水処理剤を、処理対象の各水系に対して、濃度１～１０００ｍｇ／Ｌで連続添加又は間欠添加する。

[0171] ・〔３０〕 水処理剤又は当該水処理剤に使用される各成分を添加する装置又はシステムを備える、水処理装置又は水処理システムであり、

前記水処理剤が、前記〔１〕～〔１４〕の何れかの水処理剤、前記〔２３〕～〔２８〕の何れか記載の水処理剤である、水処理装置又は水処理システム。

前記水処理装置又は水処理システムは、さらに、貯留するための装置又はシステムを備えてもよく、及び／又は、混合するための装置もしくは配管又はシステムを備えてもよい。さらに、前記〔９〕～〔１３〕の何れかの方法、及び／又は、前記〔２９〕の方法を制御するための制御装置又は制御システムを備えてもよい。

なお、前記〔１〕～〔１４〕の何れかの水処理剤で使用される各成分と、前記〔２２〕～〔２８〕の何れか記載の水処理剤で使用される各成分とを、適宜配合して使用してもよい。各成分を混合して水処理剤の状態にして水系に添加することで、次亜臭素酸の効果を発揮させてもよい。また、各成分を、同時期に又は順次に、水系に添加し、水系中でこれら各成分が混合することで、次亜臭素酸の効果を発揮させてもよい。

実施例

[0172] 以下の試験例、実施例及び比較例等を挙げて、本技術の実施形態について

説明をする。なお、本技術の範囲は試験例、実施例等に限定されるものではない。

[0173] <試験例 1～28（第一実施形態）>

〔試験例 1～4：各成分の組み合わせ：試料 1～4〕

図 1 に、開放循環式の冷却水（pH 8～9）に対し、各試料 1～4 を試料（水処理剤）0.8 g/水 L になるように添加し、水系中の全酸化剤濃度の経時的变化を示す。

試験例 1 における試料 1 の水処理剤（×）は、クロラミン化合物濃度 9 % を含むものである。

試験例 2 における試料 2 の水処理剤（△）は、クロラミン化合物濃度 9 % と臭化物濃度 3.9 % を含むものである。

試験例 3 における試料 3 の水処理剤（□）は、クロラミン化合物濃度 9 % 、カルボキシル基ポリマー濃度 1.6 % を含むものである。

試験例 4 における試料 4 の水処理剤（◇）は、クロラミン化合物濃度 9 % 、カルボキシル基ポリマー濃度 1.6 % 、臭化物濃度 3.9 % を含み、pH 13 である。

[0174] なお、試験例 1～28 で使用したクロラミン化合物は、次亜塩素酸及びスルファミン酸（ $\text{HN}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）とを反応させて得られたものであり、 Cl_2/N モル比が 0.1～1 になるように調製されている。

また、試験例 1～28 で使用した臭化物塩は、臭化カリウムである。

[0175] また、試験例 1～4 で使用したカルボキシル基ポリマーは、マレイン酸ポリマー（99 質量%以上）であり、当該ポリマー中のカルボキシル基含有量は 0.77 g- COOH /g-ポリマーであり、カルボキシル基ポリマーの重量平均分子量は、3,900 である。

カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基の含有率は、上記<カルボキシル基含有率の測定方法（g- COOH /g-ポリマー）>で測定を行った。

カルボキシル基ポリマーの重量平均分子量は、上記<水溶性ポリマーの重

量平均分子量の測定方法>で測定を行った。

[0176] 各〔試験例〕において使用した各測定方法について下記に示す。

<全酸化剤濃度>： クロラミン、次亜塩素酸、次亜臭素酸の合計をDPD total 試薬で測定した。全酸化剤濃度は塩素で換算し、mg/L, as Cl₂で示す。

<次亜臭素酸>： 遊離塩素をグリシンと反応させた後、残った次亜臭素酸をDPD free 試薬で測定した。次亜臭素酸濃度は塩素で換算し、mg/L, as Cl₂で示す。

なお、本技術で用いるDPD法は、JIS K 0400-33-10: 1999 N, N-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミンを用いるDPD法に準じて行う。

[0177] クロラミン化合物のみを添加した際の濃度を100%とし、カルボキシル基ポリマー、臭化物を共存させた際の、全酸化剤濃度の経時変化を図1に示す。

クロラミン化合物にカルボキシル基ポリマー、臭化物をそれぞれ単独で添加した場合には残留率に違いは見られなかったが、クロラミン化合物にカルボキシル基ポリマーと臭化物の両方を添加した際には残留率が10%以上低下した。

クロラミン化合物と臭化剤、カルボキシル基ポリマーが共存したときのみ、残留率が顕著に低下していることから、水系内で生成した次亜臭素酸がカルボキシル基ポリマーと反応し分解されたと考えた。

[0178] このように試料4の水処理剤では、カルボキシル基ポリマーの薬理効果が期待できる。しかし、試料4は、次亜塩素酸よりも強い次亜臭素酸を利用しようと設計しているにもかかわらず、試料4は、水系において次亜臭素酸の経時的安定性があまり良くないため、次亜臭素酸の効果（例えば、除菌効果等）も持続性に欠けると考えた。このため、試料4では、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮すると共に他の化合物の薬剤効果も良好に発揮できる一液型の水処理剤を提供することが難しいと考えた。

[0179] [試験例 5 ～ 16 : カルボキシル基ポリマーのカルボキシル基含有率]

試験例 5 ～ 16 で使用した各水処理剤は、クロラミン化合物濃度 9 %、カルボキシル基ポリマー濃度 1.6 %、臭化物濃度 3.9 % を含み、pH 13 であるものをベースにして、調製したものを使用した。

試験例 5 ～ 16 で使用した各水処理剤で使用したカルボキシル基ポリマーは、マレイン酸ポリマーであり、重量平均分子量 1,000 ～ 16,000 の範囲内のものを使用した。

[0180] このとき、各水処理剤のカルボキシル基ポリマーは、表 1 及び表 2 に示すような、カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率 ($\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$) のものを使用した。

具体的には、試験例 5 ～ 16 の各水処理剤における、カルボキシル基ポリマー中のカルボキシル基含有率を測定したところ、試験例 5 及び 11 : 0.63 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ 、試験例 6 及び 12 : 0.43 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ で、試験例 7 及び 13 : 0.49 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ 、試験例 8 及び 14 : 0.52 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ 、試験例 9 及び 15 : 0.71 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ 、試験例 10 及び 16 : 0.77 $\text{g-COOH} / \text{g-ポリマー}$ であった。

[0181] さらに、水処理剤中のカルボキシル基ポリマー濃度が、水 1 L に添加したときにカルボキシル基ポリマー濃度 5 $\text{mg-ポリマー} / \text{L}$ になるように、各水処理剤を調製し、それぞれを試験例 5 ～ 10 で使用した。

また、水処理剤中のカルボキシル基ポリマー濃度が、水 1 L に添加したときにカルボキシル基ポリマー濃度 30 $\text{mg-ポリマー} / \text{L}$ になるように、各水処理剤を調製し、それぞれを試験例 11 ～ 16 で使用した。

試験例 5 ～ 16 に使用する各水処理剤のクロラミン化合物と臭化物塩のモル比は、クロラミン化合物を 1 としたときに、1 : 0.2 ～ 1.0 であった。

[0182] 試験例 5 ～ 10 において、開放循環式の冷却水 (pH 8 ～ 9) に対し、各水処理剤をカルボキシル基ポリマー濃度 5 $\text{mg-ポリマー} / \text{L}$ になるように

添加し、48時間後における、水系中の次亜臭素酸濃度（ mg/L as Cl_2 ）を測定した。この結果を図2及び表1に示した。

[0183] 試験例11～16において、開放循環式の冷却水（ $\text{pH} 8 \sim 9$ ）に対し、各水処理剤をカルボキシル基ポリマー濃度 30 mg-ポリマー/L になるように添加し、48時間後における、水系中の次亜臭素酸濃度（ mg/L as Cl_2 ）を測定した。この結果を図3及び表2に示した。

[0184] [表1]

表 1

	ポリマー中のカルボキシル基含有率 (g-COOH/g-ポリマー)	全酸化剤 (%)	次亜臭素酸 (%)
試験例 5	0.62845	101.04	96.11
試験例 6	0.42597	101.56	97.78
試験例 7	0.49002	100.00	103.33
試験例 8	0.51983	98.44	102.78
試験例 9	0.70603	99.48	101.67
試験例 10	0.77486	100.00	103.89

[0185] [表2]

表 2

	ポリマー中のカルボキシル基含有率 (g-COOH/g-ポリマー)	全酸化剤 (%)	次亜臭素酸 (%)
試験例 11	0.62845	95.36	98.48
試験例 12	0.42597	94.85	103.55
試験例 13	0.49002	92.78	100.51
試験例 14	0.51983	93.30	96.45
試験例 15	0.70603	93.81	100.30
試験例 16	0.77586	86.60	79.19

[0186] [試験例17～27：水系中のカルボキシル基ポリマー濃度]

試験例5で使用した水処理剤をベースに、表3に示す水系中のカルボキシル基ポリマー濃度になるように変更し、試験例17～29に使用する各水処理剤を得た。

試験例17～27において、開放循環式の冷却水（ $\text{pH} 8 \sim 9$ ）に対し、各水処理剤を、下記表3の水系中のカルボキシル基ポリマー濃度（ mg-ポリマー/L ）になるように添加した。各水処理剤を添加した後、48時間後における、水系中の次亜臭素酸濃度（ mg/L as Cl_2 ）を測定した。この結果を図4及び表3に示す。

[0187] [表3]

表 3

	水系中のカルボキシル基ポリマーの濃度 (mg-ポリマー/L)	次亜臭素酸濃度 (%)
試験例 17	3.1	96.1
試験例 18	1.8	97.8
試験例 19	1.9	103.3
試験例 20	2.6	102.8
試験例 21	3.5	101.7
試験例 22	3.9	103.9
試験例 23	18.8	89.3
試験例 24	10.7	103.9
試験例 25	11.1	96.1
試験例 26	15.5	97.1
試験例 27	21.1	100.0

[0188] <小括>

試験例 5 ～ 16 の結果を図 2 及び図 3、表 1 及び表 2 に示す。試験例 17 ～ 27 の結果を図 4 及び表 3 に示す。

水処理剤で使用するカルボキシル基ポリマーは、ポリマー中のカルボキシル基含有率が 0.77 のとき、添加した水系の次亜臭素酸濃度を約 80% は維持できる。さらに、当該ポリマー中のカルボキシル基含有率は、添加した水系の次亜臭素酸濃度を 90% 以上にできる観点から、より好適には 0.35 ～ 0.75 のときより良好であった。

また、水処理剤を水系に添加したときの水系中のカルボキシル基ポリマーの濃度が 5 ～ 30 mg-ポリマー/L のとき、水系中の全酸化剤濃度 (%) 及び次亜臭素酸濃度 (%) が高く、良好であった。

[0189] さらに、水系に対する水処理剤の添加量は、効果及びコストの観点から、40 ～ 200 mg/L が好ましい。さらに、上述の如く、水処理剤を水系に添加したときの水系中のカルボキシル基ポリマーの濃度が 5 ～ 30 mg-ポリマー/L が好ましいことを考慮すると、水処理剤中に含有させるカルボキシル基ポリマー濃度は、18 質量%以下（より好適には 15 質量%以下）に設定することが望ましく、また 1 質量%以上（より好適には 1.5 質量%以上）にすることが、コスト面、作業効率や効果発揮等の観点から望ましい。これは、例えば、〔水系中のポリマー濃度 30 mg-ポリマー/L〕 / 〔水系に対する水処理剤の添加量 200 mg/L〕 = 水処理剤中のポリマー含有量

0.15 mg-ポリマー/mg（すなわち、15質量%）を求めることができる。

[0190] また、試験例7の水処理剤で使用したマレイン酸ポリマーを、アクリル酸ポリマー（ポリマー中のカルボキシル基含有率0.5 g-COOH/g-ポリマー；重量平均分子量1,000～16,000）に代えた水処理剤でも、試験例7の水処理剤と同様の効果を得ることができた。

[0191] また、試験例5～16の各水処理剤の全酸化剤濃度は、恒温槽静置保存において、20℃で20日保管したときに98%以上であり、また、50℃で20日保管したときに90%以上であった。

[0192] 「試験例28：徐放性及びカルボキシル基ポリマーの重量平均分子量」

表4に示すように、開放循環式の冷却水（pH8～9）に対し、試験例5で使用した水処理剤を、カルボキシル基ポリマー濃度0.2 g/Lになるように添加し、水系中の次亜臭素酸濃度（mg/L as CL_2 ）を経時的に測定した。

[0193] また、試験例5の水処理剤で使用した重量平均分子量3,900のカルボキシル基ポリマーを、重量平均分子量が800、14,000、20,000のものに、それぞれ置き換えて同様の試験を行った。これらの10の3乗オーダー～4乗オーダーの範囲の重量平均分子量のカルボキシル基ポリマーであっても、重量平均分子量3,900のカルボキシル基ポリマーのときとほぼ同程度の次亜臭素酸濃度を得ることができた。重量平均分子量約1,000～20,000のカルボキシル基ポリマーを用いたときに、より優れた次亜臭素酸濃度（約40～60%）にすることができた。

ポリマー中のカルボキシル基の含有量は、上記＜カルボキシル基含有率の測定方法（g-COOH/g-ポリマー）＞で測定を行った。

カルボキシル基ポリマーの重量平均分子量は、上記＜水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定方法＞で測定を行った。

[0194] 第一実施形態の水処理剤は、水系添加後48時間経過したときの次亜臭素酸濃度が、好適には0.25～1.5 mg/L as CL_2 、より好適には

0.5～1 mg/L as Cl_2 になるように調整することができる。

[0195] [表4]

表 4

経過時間 (hr)	次亜臭素酸 (mg/L as Cl_2)
0	0
0.25	0
0.5	0.02
2	0.03
72	1.1
96	1.54

[0196] <試験例 29～31（第二実施形態）>

各〔試験例〕において使用した各測定方法について下記に示す。

<全酸化剤濃度>： クロラミン、次亜塩素酸、次亜臭素酸の合計を DPD total 試薬で測定した。全酸化剤濃度は塩素で換算し、mg/L, as Cl_2 で示す。

<次亜臭素酸>： 遊離塩素をグリシンと反応させた後、残った次亜臭素酸を DPD free 試薬で測定した。次亜臭素酸濃度は塩素で換算し、mg/L, as Cl_2 で示す。

なお、本技術で用いる DPD 法は、JIS K 0400-33-10：1999 N, N-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミンを用いる DPD 法に準じて行う。

[0197] [試験例：試験例 29（実施例 1）、試験例 30（比較例 1）及び試験例 31（比較例 2）]

本試験において、表 5 に示す混合順序にて、表 5 の各成分を水（10～20℃程度）に配合し、各一液型水処理剤を調製した。

このとき、製造直後（0時間）の水処理剤中、水 20 質量%（残余）、スルファミン酸ナトリウム 10 質量%、臭化ナトリウム 5 質量%、pH 14 になるように、表 5 に示す各成分を配合した。アルカリ剤として水酸化ナトリウム、臭化ナトリウムとして粉末臭化ナトリウムを使用した。次亜塩素酸ナトリウムは、スルファミン酸（遊離型）1.5 モルに対し、次亜塩素酸（遊離型）1 モルになるように使用した。

また、試験例 29（実施例 1）、試験例 30 及び 31（比較例 1 及び 2）において、スルファミン酸ナトリウムと、次亜塩素酸ナトリウムとを混合したとき、計算上、生成される水処理剤中の全塩素濃度（%）（ as Cl_2 ）の論理値は、4.4%である。表 2 及び図 5 に示す試験例 29（実施例 1）、試験例 30 及び 31（比較例 1 及び 2）の各「全塩素検出率（%）」とは、「水処理剤中の全塩素濃度の実測値（% as Cl_2 ）／水処理剤中の全塩素濃度の論理値（% as Cl_2 ）」 $\times 100$ （%）で算出した。

[0198] 試験例 29（実施例 1）の水処理剤の製造方法について；

水 1.0 L に、水酸化ナトリウム 500 g を添加し混合し、pH 14 以上とし、アルカリ剤混合水溶液を得た。

このアルカリ剤混合水溶液に、スルファミン酸ナトリウム 400 g 次いで粉末臭化ナトリウム 250 g を添加し混合し、3 薬剤混合水溶液を得た。

この 3 薬剤混合水溶液に、次亜塩素酸ナトリウム 2000 g を添加し混合し、水処理剤を得た。次亜塩素酸（遊離型）1 モルに対し、スルファミン酸（遊離型）1.5 モルなるように、次亜塩素酸ナトリウムを添加し調製した。

。なお、スルファミン酸ナトリウムは東京化成工業社製、粉末臭化ナトリウムは東京化成工業社製、次亜塩素酸ナトリウムは日本軽金属社製を使用した。

一液型水処理剤中の各成分の濃度は上述のとおりである。

また、「全塩素濃度中の遊離塩素の含有率（%）」は、「水処理剤中の遊離塩素濃度（% as Cl_2 ）／水処理剤中の全塩素濃度（% as Cl_2 ）」 $\times 100$ （%）で算出した。

[0199] また、試験例 32（実施例 2）の水処理剤として、3 薬剤混合水溶液調製の際に、スルファミン酸ナトリウム及び粉末臭化ナトリウムの添加順序を変更した。すなわち、アルカリ剤混合水溶液に、次いで粉末臭化ナトリウム次いでスルファミン酸ナトリウムを添加し混合し、3 薬剤混合水溶液を調製した。製造後 4 時間経過後、試験例 32（実施例 2）の水処理剤中の全塩素濃

度 4.3 (% as Cl_2)、及び当該全塩素濃度中の遊離塩素の含有率 0.04 (% as Cl_2) であった。よって、試験例 32 (実施例 2) の水処理剤は、試験例 29 (実施例 1) の水処理剤の品質安定性と実質同じ程度の品質安定性を有していた。

[0200] 各水処理剤 (試験例 29 (実施例 1)、試験例 30 及び 31 (比較例 1 及び 2)) について、製造後から一定時間、水溶液の温度 15 ~ 25℃ 程度で、保管した。製造後からの経過時間 (1、2、3、4 hr) ごとに、各水処理剤中の全塩素濃度及び遊離塩素について、測定を行い、その結果を、表 6 に示した。

[0201] [表5]

表 5: 各水処理剤の製造プロセス

試験例 29 (実施例 1)	試験例 30 (比較例 1)	試験例 31 (比較例 2)
水 ↓ アルカリ剤 ↓ スルファミン酸ナトリウム ↓ 臭化ナトリウム ↓ 次亜塩素酸ナトリウム	水 ↓ アルカリ剤 ↓ スルファミン酸ナトリウム ↓ 次亜塩素酸ナトリウム ↓ 臭化ナトリウム	水 ↓ スルファミン酸ナトリウム ↓ 臭化ナトリウム ↓ 次亜塩素酸ナトリウム ↓ アルカリ剤

[0202] [表6]

表 6: 各水処理剤における全塩素濃度及び全塩素濃度中の遊離塩素含有率

経過時間 (hr)	試験例 29 (実施例 1)		試験例 30 (比較例 1)		試験例 31 (比較例 2)	
	全塩素濃度 (% as Cl_2)	全塩素濃度中 の遊離塩素の 含有率 (% as Cl_2)	全塩素濃度 (% as Cl_2)	全塩素濃度 中の遊離塩 素の含有率 (% as Cl_2)	全塩素濃度 (% as Cl_2)	全塩素濃度中 の遊離塩素の 含有率 (% as Cl_2)
1	4.4	0.03	4.3	0.04	4.2	0.90
2	4.3	0.04	4.1	0.05	3.3	0.70
3	4.3	0.04	4.1	0.05	3.0	0.80
4	4.3	0.04	4.1	0.05	2.8	0.70

[0203]

[表7]

表 7：各水処理剤における全塩素検出率

	試験例29(実施例1)	試験例30(比較例1)	試験例31(比較例2)
経過時間 (hr)	全塩素検出率 (%)	全塩素検出率 (%)	全塩素検出率 (%)
1	100.0	97.7	95.5
2	97.7	93.2	75.0
3	97.7	93.2	68.2
4	97.7	93.2	63.6

全塩素濃度の理論値は、4.4(%)(asCl_2)とした。

[0204] 表5～7中の試験例29（実施例1）に示すように、臭化物塩以外の薬剤を混合した混合溶液を調製し、その混合溶液に、臭化物塩を添加し混合して、クロラミン化合物＋臭化イオンを含む一液型水処理剤を得ることができ、このような製造手順にて、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮する一方で、薬剤の品質安定性に優れた水処理剤を得ることができた。

具体的には、試験例29（実施例1）の水処理剤は、製造後4時間経過したときに全塩素検出率（%）は約98%及び全塩素濃度（% as Cl_2 ）は4.3%で横ばいとなり、全塩素濃度中の遊離塩素含有率も0.04%で横ばいとなっていた。この横ばい状態になることで、水処理剤中の有効成分が安定的な状態になっていると考えられることから、この安定的な状態は数週間以上は持続すると考えられる。

[0205] 一方で、試験例31（比較例2）の水処理剤は、製造後4時間経過しても全塩素濃度の減少が依然続いており、全塩素検出率60%及び全塩素濃度（% as Cl_2 ）2.8%をその後大きく下回るであろうと考えられる。また、試験例30（比較例1）の水処理剤は、製造後4時間経過後、全塩素検出率約93%及び全塩素濃度（% as Cl_2 ）4.1%で横ばいとなり、全塩素濃度中の遊離塩素含有率も0.05%で横ばい状態となっていた。

[0206] 製造後1時間と製造後4時間経過したときの試験例29（実施例1）の水処理剤の全塩素検出率のロスは約3%であったが、試験例30（比較例1）の水処理剤の全塩素検出率は約7%であった。試験例29（実施例1）の水

処理剤中の全塩素濃度のロス率と、試験例 30（比較例 1）の水処理剤の全塩素濃度のロス率とを比較したときに、試験例 29（実施例 1）の水処理剤は、ロス率を半分以上に抑えることができ、かつ、実質 100%に近い状態を維持することができたので、非常に品質安定性に優れているといえる。

このように、本技術の第二実施形態の水処理剤は、有効成分を高く維持できるため、水系に添加したときに次亜臭素酸の効果が良好に発揮するとともに、薬剤の品質安定性に優れているといえる。

[0207] また、2時間経過後における試験例 30（比較例 1）の水処理剤の全塩素濃度（% as Cl_2 ）4.1%以下であるが、本技術の第二実施形態の水処理剤の全塩素濃度（% as Cl_2 ）は、2時間経過しても少なくとも 4.2%以上を維持しており、本技術の第二実施形態の製造方法で得られた水処理剤は、新規な水処理剤といえる。

[0208] このような手順にて製造される本技術の第二実施形態の水処理剤は、薬剤の品質安定性に優れ、有効成分の減少を非常に抑制できているので、水系に添加したときに次亜臭素酸が高濃度で発生することができる。よって、本技術の第二実施形態の水処理剤は、他の水処理剤と比較しても、水系に添加したときに次亜臭素酸をより高濃度に生成することができ、すなわち、次亜臭素酸の効果を良好に発揮させることができる。よって、本技術の第二実施形態の水処理剤は、高い殺菌効果や高いスライム防止効果等の次亜臭素酸の効果をより発揮させることができる。

[0209] また、本技術の第二実施形態の水処理剤は、特殊な装置や別の薬剤を配合してこのような作用効果を発現させたのではなく、各成分の混合手順をデザインすることで、このような優れた効果を発揮させることができた。すなわち、このようにして導きだされた本技術の第二実施形態の製造方法及び当該製造方法にて得られた水処理剤は、低コスト化、作業効率化、品質安定向上ができたものであり、このような観点からも、本技術の第二実施形態は予測し得ない構成及びそれによる予測し得ない効果を見出したといえる。