

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/187725 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/50 (2006.01) *A01N 59/08* (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01) *C02F 1/76* (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005738

(22) 国際出願日: 2017年2月16日(16.02.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-088072 2016年4月26日(26.04.2016) JP

(71) 出願人: オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大森 千晴 (OHMORI Chiharu); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 都司 雅人 (TSUJI Masato); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 河原 賢吾 (KAWAHARA Kengo); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER TREATMENT AGENT COMPOSITION AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 水処理剤組成物および水処理方法

(57) Abstract: Provided is a stable water treatment agent composition which contains a bromine-based oxidant, a sulfamic acid compound and an azole compound, and which is reduced in the formation of a precipitate even if stored outdoors or the like where the water treatment agent composition is irradiated with light such as sunlight. A water treatment agent composition which contains a bromine-based oxidant, a sulfamic acid compound, an azole compound, and at least one of a surfactant and an N-vinylpyrrolidone monomer-containing polymer, and wherein the surfactant is at least one substance selected from among amphoteric surfactants, anionic surfactants and nonionic surfactants.

(57) 要約: 臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とアゾール化合物とを含有する水処理剤組成物において、日光等の光が照射される屋外保管等の条件下でも析出物の生成が低減される、安定な水処理剤組成物を提供する。臭素系酸化剤と、スルファミン酸化合物と、アゾール化合物と、界面活性剤およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つと、を含み、前記界面活性剤が、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つである水処理剤組成物である。

WO 2017/187725 A1

明 細 書

発明の名称： 水処理剤組成物および水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理剤組成物およびその水処理剤組成物を用いる水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 冷却水系等の工業用水システムや製紙工程等での生物付着等を制御するための殺菌剤として、有機系スライムコントロール剤よりも酸化力がある、すなわち即効効果の高い、無機系スライムコントロール剤が用いられている場合が増えている。無機系スライムコントロール剤としては、主に次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸塩が使用されるが、より効果を高めるため、次亜臭素酸ナトリウム等の次亜臭素酸塩が使用されることもある。

[0003] 次亜塩素酸ナトリウムより高いスライムコントロール性能を有する次亜臭素酸ナトリウムは不安定であり、工業的には、例えば、臭化ナトリウム等の臭化物塩と次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸塩とを使用する直前に混合し、系内で次亜臭素酸ナトリウムを生成させる手法や、次亜臭素酸塩をスルファミン酸等で安定化した安定化次亜臭素酸塩を提供する方法が採られている。

[0004] これらの無機系スライムコントロール剤と、銅合金等の銅系金属用の防食剤にあたるアゾール化合物とを一剤化した水処理剤組成物が開発されている。

[0005] 例えば、特許文献 1 には、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、アゾール化合物と、が pH 13 . 2 以上で配合されている水処理剤組成物が開示されている。

[0006] また、特許文献 2 には、スルファメートで安定化された臭素をベースとする殺生物剤とバイオ分散剤とを含有する、バイオフィルムを根絶または抑制するための組成物が開示されている。特許文献 2 には、バイオ分散剤として

、アニオン性、ノニオン性、カチオン性および両性界面活性剤を包含する種々のタイプの界面活性剤から選ぶことができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-044765号公報

特許文献2：特表2005-505408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載の臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とアゾール化合物とを含有する水処理剤組成物は、主に直射日光が照射される冷却塔傍の屋外のタンク等に保管される。しかしながら、上記水処理剤組成物の屋外保管の際に日光等の光が照射されると、アゾール化合物が分解し、析出物が生じてしまうという問題があることが、本発明者らの検討により判明した。なお、特許文献2には、バイオ分散剤として数多くの界面活性剤が例示されているが、アゾール化合物を配合すること、およびそのアゾール化合物が分解して析出物が生じることについては全く言及されていない。

[0009] 本発明の目的は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とアゾール化合物とを含有する水処理剤組成物において、日光等の光が照射される屋外保管等の条件下でも析出物の生成が低減される、安定な水処理剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、臭素系酸化剤と、スルファミン酸化合物と、アゾール化合物と、界面活性剤およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つと、を含み、前記界面活性剤が、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つである水処理剤組成物である。

[0011] 前記水処理剤組成物において、前記界面活性剤が、アルキルアミノ脂肪酸

型界面活性剤、アルキルベタイン型界面活性剤、およびアルキルアミノオキサイド型界面活性剤から選択される少なくとも1つの両性界面活性剤であることが好ましい。

[0012] 前記水処理剤組成物において、前記界面活性剤が、アルキルエーテル構造を有するアニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0013] 前記水処理剤組成物において、前記臭素系酸化剤が臭素であることが好ましい。

[0014] 前記水処理剤組成物において、前記水処理剤組成物における前記界面活性剤および前記N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つの配合量が、前記水処理剤組成物の総重量に対して0.01重量%以上30重量%以下であることが好ましい。

[0015] 前記水処理剤組成物において、前記水処理剤組成物のpHが、13.0以上であることが好ましい。

[0016] また、本発明は、前記水処理剤組成物を用いて水を処理する水処理方法である。

発明の効果

[0017] 本発明では、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とアゾール化合物とを含有する水処理剤組成物において、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つの界面活性剤、ならびにN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つを配合することによって、日光等の光が照射される屋外保管等の条件下でも析出物の生成が低減される、安定な水処理剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0019] <水処理剤組成物>

本発明者らが鋭意検討した結果、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とから形成される次亜臭素酸の安定化組成物（次亜臭素酸安定化組成物）と、「アゾール化合物」と、「両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つの界面活性剤」および「N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマー」のうち少なくとも1つとを配合することで、日光等の光が照射される屋外保管等の条件下でも析出物の生成が低減される、より品質が優れた安定な液体の水処理剤組成物を提供することが可能となることを見出した。

[0020] 本実施形態に係る水処理剤組成物は、「臭素系酸化剤」と、「スルファミン酸化合物」と、「アゾール化合物」と、「両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つの界面活性剤」および「N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマー」のうち少なくとも1つとを含有するが、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とから形成される次亜臭素酸安定化組成物と、「アゾール化合物」と、「両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つの界面活性剤」および「N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマー」のうち少なくとも1つとを含有するものであってもよい。

[0021] 「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましい。「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0022] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれる臭素の量は、塩素換算の有効ハロゲン濃度として、水処理剤組成物全体の量に対して、0.1重量%（as Cl₂）以上であることが好ましく、0.5重量%（as Cl₂）～20重量%（as Cl₂）の範囲であることがより好ましく、1.1重量%（as Cl₂）～20重量%（as Cl₂）の範囲であることがさらに好ましい。臭素の量が有効ハロゲン濃度として水処理剤組成物全体の量に対して1.1重量%（as Cl₂）未満であると、水処理剤組成物のスライムコントロール性能

が若干低下する場合があります、20重量% (a s C l₂) を超えると、臭素酸の生成量が増加する場合があります。臭素の量が有効ハロゲン濃度として水処理剤組成物全体の量に対して0.5重量% (a s C l₂) 未満であると、水処理剤組成物のスライムコントロール性能が低下する場合があります。

[0023] 次亜臭素酸安定化組成物を構成する臭素は、何らかの手段で活性臭素として供給する必要がある、臭素系酸化剤として臭素（液体臭素）を用いてもよく、または、臭素化合物と次亜塩素酸塩等の塩素系酸化剤とを反応させることにより発生する活性臭素を用いてもよく、または、臭素系酸化剤として塩化臭素や臭素酸塩等を経由した活性臭素を用いてもよい。これらの中で、最も好ましいものは、臭素（液体臭素）を用いることである。

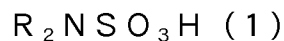
[0024] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。上記の通り、臭素化合物と次亜塩素酸塩等の塩素系酸化剤とを反応させて得られる「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」も臭素系酸化剤に含まれる。これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む組成物は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」を含む組成物および「塩化臭素とスルファミン酸」を含む組成物等に比べて、有効臭素の安定性が高く、臭素酸の副生も抑制できるため、より好ましい。

[0025] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化アンモニウムおよび臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製造コスト等の点から、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウムが好ましい。

[0026] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌル酸またはその塩等が挙げられる。これらのうち、塩としては、例えば、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る。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。塩素系酸化剤としては、取り扱い性等の点から、次亜塩素酸ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0027] スルファミン酸化合物は、以下の一般式(1)で示される化合物である。



(式中、Rは独立して水素原子または炭素数1～8のアルキル基である。)

[0028] 次亜臭素酸の安定化組成物を構成する無機系スライムコントロール剤の安定化剤として働くと考えられるスルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸(アミド硫酸)の他に、N-メチルスルファミン酸、N-エチルスルファミン酸、N-プロピルスルファミン酸、N-イソプロピルスルファミン酸、N-ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N,N-ジメチルスルファミン酸、N,N-ジエチルスルファミン酸、N,N-ジプロピルスルファミン酸、N,N-ジブチルスルファミン酸、N-メチル-N-エチルスルファミン酸、N-メチル-N-プロピルスルファミン酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N-フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、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、マンガニン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およ

びこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸（アミド硫酸）を用いるのが好ましい。

[0029] アゾール化合物は、銅や銅合金等の銅系金属用の防食剤等として働く。アゾール化合物としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられ、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、製造コスト等の点から、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールが好ましい。

[0030] 本実施形態に係る水処理剤組成物は、さらにアルカリを含んでもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0031] 次亜臭素酸安定化組成物とアゾール化合物とを一液化する際、pH管理が非常に重要であり、次亜臭素酸安定化組成物とアゾール化合物とを混合する前後でpH 13.0以上であることが望ましい。組成物のpHは、13.0以上であることが好ましく、13.2以上であることがより好ましく、13.5以上であることがさらに好ましく、13.7以上であることが特に好ましい。組成物のpHが12.0未満であると、次亜臭素酸安定化組成物の安定性が変化し、アゾール化合物を分解するため、一液化は困難となる。この点、次亜塩素酸ナトリウムとスルファミン酸とから形成されるN-モノクロロスルファミン酸とアゾール化合物との一剤化と大きく異なる事象である。

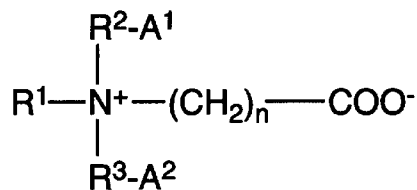
[0032] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれる界面活性剤としては、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤が挙げられ、日光が照射されたときの薬剤の保存安定性等の点から、両性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0033] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれる両性界面活性剤としては、アルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤、アルキルベタイン型界面活性剤、アルキルアミノオキサイド型界面活性剤等が挙げられる。アルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤には、アルキルアミノモノプロピオン酸塩やアルキルアミノジプロピオン酸塩等が挙げられる。アルキルベタイン型界面活性剤には、アルキルジメチルアミド酢酸ベタイン等に加えて、アルキルアミドプロピルヒドロキシスルタイン等のスルホベタイン型界面活性剤、アルキルアミドプロピルベタインやヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン等の脂肪酸アミドプロピルベタイン型界面活性剤、2-アルキル-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルイミダゾニウムベタイン等のイミダゾリウムベタイン型界面活性剤、2-アルキル-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミン塩や2-ヤシ油脂肪酸-N'-カルボキシエチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミン塩等のエチレンジアミンベタイン型界面活性剤、ホスファチジルコリンやアルキルヒドロキシホスホベタイン等のホスホベタイン型界面活性剤等が挙げられる。アルキルアミノオキサイド型界面活性剤には、アルキルジメチルアミンN-オキシドや高級脂肪酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。保存安定性等の点から、アルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤、アルキルベタイン型界面活性剤、およびアルキルアミノオキサイド型界面活性剤から選択される少なくとも1つであることが好ましく、製剤安定性等の点から、アルキルベタイン型界面活性剤およびアルキルアミノオキサイド型界面活性剤から選択される少なくとも1つであることがより好ましい。

[0034] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれるアルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤は、好ましくは下記一般式(2)で示されるものである。

[0035]

[化1]



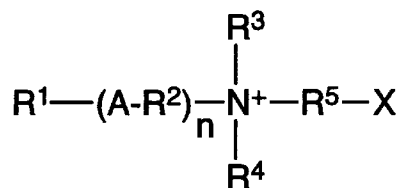
(2)

(式(2)中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～20、好ましくは1～19のアルキル基である。 n は1～10の数であり、 n は1～3が好ましい。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して炭素数0～5のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基であり、保存安定性の観点からは炭素数1～3のアルキレン基が好ましい。 A^1 、 A^2 はそれぞれ独立して —H 、 —COOH 、 —CONH_2 、 —OCO H 、 —NHCOH 、 —NHCOR^4 、 —OH 、 $\text{—[(CH}_2\text{)}_m\text{—N((CH}_2\text{)}_p\text{COOH)]—(CH}_2\text{)}_q\text{COOH}$ から選ばれる基であり、末端H基は解離する場合、ナトリウムやカリウム等の塩として存在する。 R^4 は、炭素数1～20、好ましくは1～19のアルキル基である。 m 、 p 、 q はそれぞれ独立して1～20の数である。なお、「 R^2 、 R^3 が炭素数0のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基である」とは、式(2)において、 R^2 、 R^3 が存在せず、Nに A^1 、 A^2 が直接結合していることを示す。)

[0036] アルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤としては、製剤安定性等の観点から、 R が炭素数8～18のアルキル基であり、 $n=1\sim3$ である化合物が好ましい。

[0037] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれるアルキルベタイン型界面活性剤は、好ましくは下記一般式(3)で示されるものである。

[0038] [化2]



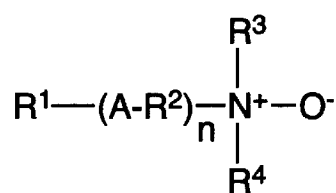
(3)

(式(3)中、 R^1 は炭素数8～16、好ましくは10～16、より好ましくは10～14のアルキル基である。 R^2 , R^5 はそれぞれ独立して炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基である。 R^3 , R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、保存安定性の観点からは炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 A は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、 n は0または1の数が好ましい。 X は、 $-\text{COO}-$ または $-\text{SO}_3-$ である。)

[0039] アルキルベタイン型界面活性剤としては、製剤安定性等の観点から、 R^1 が炭素数10～14のアルキル基であり、 R^3 , R^4 がメチル基であり、 $n=0$ であるアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインが好ましく、 R^1 が炭素数12のアルキル基であり、 R^3 , R^4 がメチル基であり、 $n=0$ であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインがより好ましい。

[0040] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれるアルキルアミノオキサイド型界面活性剤は、好ましくは下記一般式(4)で示されるものである。

[0041] [化3]



(4)

(式(4)中、 R^1 は、炭素数8～16、好ましくは10～16、より好ましくは10～14のアルキル基である。 R^2 は、炭素数1～5、好ましくは2または3のアルキレン基である。 R^3 , R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、保存安定性の観点からは炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 A は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、 n は0または1の数であり、貯蔵安定性の観点から $n=0$ が好ましい。)

- [0042] アルキルアミンオキサイド型界面活性剤としては、製剤安定性等の観点から、 R^1 が炭素数10～12のアルキル基であり、 R^3 、 R^4 がメチル基であり、 $n=0$ であるヤシ油アルキルアミンオキサイドが好ましい。
- [0043] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれるアニオン性界面活性剤としては、ラウリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸型界面活性剤、アルキルエーテルカルボン酸、アルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アシル乳酸塩、 N -アシルアミノ酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、直鎖アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。製剤安定性等の点から、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等に比べて、アルキルエーテル構造を有するアニオン性界面活性剤が好ましく、特にポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレン鎖を含有するアニオン界面活性剤であることが好ましい。
- [0044] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル型界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、シヨ糖脂肪酸エステルやソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール脂肪酸エステル型界面活性剤および多価アルコールアルキルエーテル型界面活性剤、脂肪酸アルカノールアミド、低級／高級アルコールのエチレンオキシド／プロピレンオキシド付加物、シヨ糖脂肪酸塩エステル、アルカノールアミド等が挙げられる。製剤安定性等の点から、アルキルエ

ーテル構造を有するノニオン性界面活性剤が好ましく、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン鎖を含有するノニオン界面活性剤であることが好ましい。

[0045] 本実施形態に係る水処理剤組成物に含まれるN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーとしては、ポリマーを構成する単量体としてN-ビニル-2-ピロリドンを含むポリマーであればよく、特に制限はない。N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーとしては、ポリビニルピロリドンのほか、N-ビニルピロリドン単量体を含む共重合ポリマーが挙げられる。N-ビニルピロリドンと共重合可能な重合性単量体として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチル(メタ)アクリルアミド、N-モノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体類、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の塩基性不飽和単量体およびその塩または第4級化物、ビニルオキサゾリン、イソプロペニルオキサゾリン等のイミノエーテル類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体およびその塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸モノ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタ

エリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の水酸基を有する不飽和単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和無水物類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体、スチレンおよびその誘導体、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびその誘導体、ビニルスルホン酸およびその誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、オクテン、ブタジエン等のオレフィン類、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基を有する不飽和単量体等が挙げられる。これらのN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーの中で、製剤安定性、コスト等の点から、特にポリビニルピロリドンが好ましい。

[0046] 本実施形態に係る水処理剤組成物には、必要に応じて、前述した成分に加えて、スケール分散剤を配合することが好ましい。スケール分散剤は、スケール発生に関与するカルシウムイオンやマグネシウムイオン等をキレート化して水中における当該イオンの溶解度を高めることにより、スケールの発生を抑制するためのものである。これにより、冷却塔内等におけるスラッジの堆積等が抑制され、堆積したスラッジ等による腐食を抑制することができる。

[0047] このスケール分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸やその塩、ポリマレイン酸やその塩、アクリルアミド系重合体とアクリル酸系重合体、（メタ）アクリル酸および／またはその塩の単量体単位、（メタ）アクリルアミド-アルキル-および／またはアリール-スルホン酸および／またはその塩の単量体単位、および置換（メタ）アクリルアミドの単量体単位からなる水溶性共重合体等ポリアクリル酸、アクリル酸とアクリルアミドの共重合体、ホスフィン酸やビス（ポリ-2-カルボキシエチル）ホスフィン酸等のホスフィン酸化合物やホスフィノカルボン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-1, 2-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジ

ホスホン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸等のホスホン酸塩や重合リン酸塩、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸や、これらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

[0048] 本実施形態に係る水処理剤組成物における臭素酸イオンの含有量は、10 mg/kg以下であることが好ましく、5 mg/kg以下であることがより好ましい。臭素酸イオンの含有量が10 mg/kgを超えると、アゾール化合物の分解が促進される可能性がある。

[0049] 本実施形態に係る水処理剤組成物における遊離ハロゲンの割合は、10%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。遊離ハロゲンの割合が10%未満であると、殺菌効果が低くなる場合がある。

[0050] 本実施形態に係る水処理剤組成物において、界面活性剤（両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つ）およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つを組成物の総重量に対して0.01重量%以上30重量%以下含むことが好ましく、0.01重量%を超え30重量%以下含むことがより好ましく、0.05重量%以上10重量%以下含むことがさらに好ましく、0.05重量%以上5重量%以下含むことが特に好ましい。界面活性剤およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つの含有量が組成物の総重量に対して0.01重量%未満であると、アゾール化合物が分解して析出物が生じる場合があり、30重量%を超えると、製造コストが高くなる場合がある。

[0051] <水処理剤組成物の製造方法>

本実施形態に係る水処理剤組成物は、例えば、水に必要な応じてアルカリを混合した後、界面活性剤（両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つ）およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つを混合し、次にアゾール化合物を混合し、さらに、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物を混合す

る、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混合することにより得られる。

[0052] 臭素と、スルファミン酸化合物と、アゾール化合物と、界面活性剤（両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つ）およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つとを含有する水処理剤組成物の製造方法としては、水、必要に応じてアルカリ、界面活性剤（両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つ）およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つ、アゾール化合物ならびにスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程、または、水、必要に応じてアルカリ、界面活性剤（両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つ）およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つ、アゾール化合物ならびにスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加する工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で臭素を添加して反応させる、または、不活性ガス雰囲気下で臭素を添加することにより、組成物中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0053] 用いる不活性ガスとしては限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0054] 臭素の添加の際の反応器内の酸素濃度は6%以下が好ましいが、4%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0055] 臭素の添加率は、組成物全体の量に対して25重量%以下であることが好ましく、1重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の

生成量が増加する場合がある。1重量%未満であると、殺菌力が劣る場合がある。

[0056] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があり、0℃未満であると、凍結する場合がある。

[0057] 本実施形態に係る水処理剤組成物の製造方法により、主としてスルファミン酸一次亜臭素酸塩組成物が、臭素酸イオンを実質的に含有せず、安全に取扱うことが可能である。本実施形態に係る水処理剤組成物の製造方法により、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、保存安定性に優れた一剤系の水処理剤組成物が得られる。

[0058] <水処理剤組成物を用いた水処理方法>

本実施形態に係る水処理剤組成物は、冷却水等の工業用水システムの水処理や、生物付着汚染の進んだ配管洗浄等の水処理方法に用いることができる。

[0059] 本実施形態に係る水処理剤組成物を添加した水系における有効臭素濃度は、0.01~100mg/L (as Cl₂)であることが好ましい。0.01mg/L (as Cl₂) 未満であると、十分なスライム抑制効果を得ることができない場合があり、100mg/L (as Cl₂) より多いと、配管等の腐食等を引き起こす可能性がある。

実施例

[0060] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0061] 実施例、比較例については、表1~表5に示す配合組成(重量%)で添加して製剤化を行った。添加順序は、水、アルカリを混合した後、界面活性剤またはN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーを混合し、次にアゾール化合物を混合し、さらに、次亜臭素酸安定化組成物を添加した。製剤化は、P

T F E（ポリテトラフルオロエチレン）製の容器内で、室温以下に冷却し、スターラで攪拌しながら各薬剤を添加して行った。

[0062] また、表1～表5において、次亜臭素酸安定化組成物A、a、B、C、Dは、下記のとおりである。

[0063] [次亜臭素酸安定化組成物Aの調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素：16.9重量%（w t %）、スルファミン酸：10.7重量%、水酸化ナトリウム：12.9重量%、水酸化カリウム：3.94重量%、水：残分を混合して、次亜臭素酸安定化組成物Aを調製した。次亜臭素酸安定化組成物Aのp Hは14、臭素含有率（濃度）は16.9重量%（a s B r₂）であった。なお、臭素の全塩素換算の濃度は7.5重量%（a s C l₂）であった。次亜臭素酸安定化組成物Aの詳細な調製方法は以下の通りである。

[0064] 反応容器内の酸素濃度が1%に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した2 Lの4つ口フラスコに1436 gの水、361 gの水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで300 gのスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が0～15℃になるように冷却を維持しながら、473 gの液体臭素を加え、さらに48%水酸化カリウム溶液230 gを加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸10.7%、臭素16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が1.04である、目的の次亜臭素酸安定化組成物Aを得た。生じた溶液のp Hは、ガラス電極法にて測定したところ、14であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ16.9%であり、理論臭素含有率（16.9%）の100.0%であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタJ K O - 0 2 L J D I I」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5 m g / k g 未満であった。

[0065] なお、p Hの測定は、以下の条件で行った。

電極タイプ：ガラス電極式

pH測定計：東亜ディーケーケー社製、IOL-30型

電極の校正：関東化学社製中性リン酸塩pH（6.86）標準液（第2種）、同社製ホウ酸塩pH（9.18）標準液（第2種）の2点校正で行った
測定温度：25℃

測定値：測定液に電極を浸漬し、安定後の値を測定値とし、3回測定の平均値

[0066] 有効ハロゲン濃度は、試料を2万倍希釈し、HACH社の多項目水質分析計DR/4000を用いて、有効全塩素測定法（DPD（ジエチルー-p-フェニレンジアミン）法）により測定した値（mg/L as Cl₂）である。なお、ここで言う有効ハロゲンとは有効全塩素測定法（DPD法）により測定した値とする。また有効塩素濃度より、塩素換算の有効ハロゲン濃度である有効臭素濃度（mg/L as Cl₂）を算出することができ、有効全塩素測定法（DPD法）による測定値に2.25（159.8（g/mol）/70.9（g/mol））を掛けた値で計算することができる（塩素（Cl₂）の分子量は70.9（g/mol）、臭素（Br₂）の分子量は159.8（g/mol）とする。）。

[0067] 濁度は、HACH社の多項目水質分析計DR/2800を用いて光度測定法により測定した。

[0068] [次亜臭素酸安定化組成物a]

窒素ガスを流さずに大気下で反応させること以外は次亜臭素酸安定化組成物Aと同様の組成比、製造方法で、目的の次亜臭素酸安定化組成物aを得た。次亜臭素酸安定化組成物aのpHは14、臭素含有率は16.9重量%であった。

[0069] [次亜臭素酸安定化組成物B]

特表平11-506139号公報の記載内容に基づき、下記手順で作製した組成物である。次亜臭素酸安定化組成物BのpHは14、臭素含有率は9.2重量%であった。

(1) 60.0グラムの40重量%臭化ナトリウム純水溶液に、12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を50.0グラム加え、攪拌した。

(2) 20.6グラムの純水、9.6グラムのスルファミン酸、6.6gの水酸化ナトリウムから組成された安定化溶液を作製した。

(3) (1)の溶液に、(2)の安定化溶液を攪拌させながら加え、目的の次亜臭素酸安定化組成物Bを得た。

[0070] [次亜臭素酸安定化組成物C]

塩化臭素、スルファミン酸、水酸化ナトリウムを含有する組成物である。次亜臭素酸安定化組成物CのpHは14、臭素含有率は15.5%であった。

[0071] 実施例、比較例において、遊離ハロゲン濃度および全ハロゲン濃度は、試料を2万倍希釈し、HACH社の多項目水質分析計DR/4000を用いて、有効塩素測定法(DPD(ジエチルー-p-フェニレンジアミン)法)により測定した。なお、遊離臭素濃度および全臭素濃度は、遊離塩素濃度、全塩素濃度として値を求めた後、塩素と臭素の分子量から算出した値を用いた。

[0072] [次亜臭素酸安定化組成物D]

国際特許出願公開第03/093171号の記載内容に基づき次亜臭素酸安定化組成物Dを調製した。次亜臭素酸安定化組成物Dは、液体臭素、スルファミン酸塩、水酸化ナトリウムを含有する組成物である。次亜臭素酸安定化組成物DのpHは14、臭素含有率(濃度)は16.1重量%(as Br₂)であった。なお、臭素の全塩素換算の濃度は7.1重量%(as Cl₂)であった。臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比は1.45であった。

[0073] [次亜臭素酸ナトリウム組成物]

純水: 24.6重量%(wt%)、水酸化ナトリウム: 2.0重量%、次亜塩素酸ナトリウム: 62.5重量%(wt%)、臭化ナトリウム: 10.9重量%の順で混合し、次亜臭素酸ナトリウム組成物を調製した。臭素含有率(濃度)は17重量%(as Br₂)であった。なお、臭素の全塩素換算

の濃度は7.5重量% (as Cl_2) であった。

[0074] <実施例1-1～1-5、比較例1-1～1-3>

次亜ハロゲン酸塩として、次亜臭素酸安定化組成物Aを配合し、銅や銅合金等の銅系金属用の防食剤等であるアゾール化合物として、ベンゾトリアゾールを配合した。界面活性剤として、両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン（実施例1-1）、ヤシ油アルキルアミノオキサイド（実施例1-2）、アニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩（実施例1-3）、ノニオン性界面活性剤であるポリ（オキシエチレン）アルキルフェニルエーテル（実施例1-4）、N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーとしてポリビニルピロリドン（重量平均分子量：8,000）（実施例1-5）、カチオン性界面活性剤であるジメチルオクチルアミン（比較例1-2）、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド（比較例1-3）を配合した。比較例1-1では、界面活性剤またはN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーを配合しなかった。製剤後、屋外保管して日光に1週間照射後の析出物の有無を目視で確認した。

[0075]

[表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
水	36.9	36.9	36.9	36.9	36.0	37.0	36.9	36.9
NaOH	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
次亜臭素酸安定化組成物A	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
ベンゾトリアゾール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P 配合組成 (重量%)	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (両性)							
	ヤシ油アルキルアミノオキサライド (両性)							
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 (アニオン性)							
	ポリ(オキシエチレン)アルキルフェニルエー テル (ノニオン性)							
	ジメチルオクチルアミン (カチオン性)							
	アルキルトリメチルアンモニウムクロライド (カチオン性)							
	ポリビニルピロリドン							
製剤時の 物性	pH	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	—	—
	有効ハロゲン濃度(重量%)(as Cl ₂)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	—	—
	濁度(mg/L)	0	0	0	0	0	32(容器 に付着物 有)	>5500
製剤後の析出物生成の有無	無	無	無	無	無	有	有	有

[0076] 実施例 1-1～1-5、比較例 1-1～1-3 より、次亜臭素酸安定化組成物 A を配合し、かつ両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキルアミンオキサイド、アニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ノニオン性界面活性剤であるポリ（オキシエチレン）アルキルフェニルエーテル、N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーを配合した場合に水処理剤組成物を製剤化することが可能であり、日光照射後も析出物がほとんど生じず、品質が優れた液体の水処理剤組成物であった。

[0077] それに対して、界面活性剤または N-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーを配合しない場合、日光の照射により白色の析出物が生じ、製剤安定性が低いことが判明した（比較例 1-1）。また、比較例 1-2, 1-3 より、両性界面活性剤、アニオン界面活性剤、またはノニオン性界面活性剤を配合せず、カチオン性界面活性剤である 3 級アミンのジメチルオクチルアミンまたは 4 級アミンのアルキルトリメチルアンモニウムクロライドを配合した場合では、白色の析出物が生じ、製剤化することができなかった。

[0078] <実施例 2-1～2-5、比較例 2-1>

次亜ハロゲン酸塩として、次亜臭素酸安定化組成物 A（実施例 2-1）、次亜臭素酸安定化組成物 a（実施例 2-2）、次亜臭素酸安定化組成物 B（実施例 2-3）、次亜臭素酸安定化組成物 C（実施例 2-4）、次亜臭素酸安定化組成物 D（実施例 2-5）、または次亜臭素酸ナトリウム組成物（比較例 2-1）を用いて、表 2 に記載の通りに製剤化し、製剤後、屋外保管して日光に 1 週間照射後の析出物の有無を目視で確認した。

[0079]

[表2]

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-1
配合組成 (重量%)	水	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
	NaOH	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	次亜臭素酸安定化組成物	60.0					
			60.0				
				60.0			
					60.0		
						60.0	
	次亜臭素酸ナトリウム組成物						60.0
	ベンゾトリアゾール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	界面活性剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (両性)						
製剤時の物性	pH	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9
	有効ハロゲン濃度(重量%)(as Cl ₂)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	濁度(mg/L)	0	0	0	0	0	0
製剤後の析出物生成の有無		無	無	無	無	無	有

[0080] 実施例 2-1～2-5、比較例 2-1 より、次亜臭素酸安定化組成物を配合した場合は、日光照射後も析出物がほとんど生じず、品質が優れた液体の水処理剤組成物であった。次亜臭素酸ナトリウム組成物を配合した場合、日光の照射により白色の析出物が生じ、製剤安定性が低いことが判明した。

[0081] <実施例 3-1～3-7>

次亜ハロゲン酸塩として、次亜臭素酸安定化組成物 A を配合し、表 3 の通り、両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインまたはヤシ油アルキルアミンオキサイドの量を変えて製剤化し、製剤後、屋外保管して日光に 1 週間照射後の析出物の有無を目視で確認した。

[0082]

[0083] 実施例 3-6, 3-7 より、両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインまたはヤシ油アルキルアミノオキサイドを組成物全体の量に対して 0.01 重量%配合した場合は、製剤後、屋外保管して日光に 1 週間照射後にごくわずかに析出物が発生した。

[0084] <実施例 4-1, 4-2>

次亜ハロゲン酸塩として、次亜臭素酸安定化組成物 A を配合し、表 4 の通り実施例 4-1, 4-2 ではアゾール化合物としてトリルトリアゾールを配合して製剤化し、製剤後、屋外保管して日光に 1 週間照射後の析出物の有無を目視で確認した。

[0085]

[表4]

	実施例 2-1	実施例 3-1	実施例 4-1	実施例 4-2
水	36.5	36.5	36.5	36.5
NaOH	2.0	2.0	2.0	2.0
次亜臭素酸安定化組成物A	60.0	60.0	60.0	60.0
ベンゾトリアゾール	1.0	1.0		
トリルトリアゾール			1.0	1.0
配合組成 (重量%)	0.5		0.5	
界面活性剤		0.5		0.5
pH	13.9	13.9	13.9	13.9
有効ハロゲン濃度(重量%)(as Cl ₂)	4.5	4.5	4.5	4.5
濁度(mg/L)	0	0	0	0
製剤後の析出物生成の有無	無	無	無	無

[0086] 実施例 4 - 1, 4 - 2 より、日光照射後も析出物がほとんど生じず、品質が優れた液体の水処理剤組成物であった。

[0087] <実施例 5 - 1 ~ 5 - 10>

次亜ハロゲン酸塩として、次亜臭素酸安定化組成物 A を配合し、表 5 の通りの量で製剤化し、製剤後、屋外保管して日光に 1 週間照射後の析出物の有無を確認した。

[0088]

- [0089] 実施例 5 - 1 ~ 5 - 10 より、日光照射後も析出物がほとんど生じず、品質が優れた液体の水処理剤組成物であった。なお、表 5 には記載していないが、水処理剤組成物の pH が 13.0 未満では、有効ハロゲン濃度が低下する傾向があった。
- [0090] 以上のように、実施例では、日光等の光が照射される屋外保管等の条件下でも析出物の生成が低減され、安定な水処理剤組成物が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 臭素系酸化剤と、
スルファミン酸化合物と、
アゾール化合物と、
界面活性剤およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つと、
を含み、
前記界面活性剤が、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤から選択される少なくとも1つであることを特徴とする水処理剤組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の水処理剤組成物であって、
前記界面活性剤が、アルキルアミノ脂肪酸型界面活性剤、アルキルベタイン型界面活性剤、およびアルキルアミノオキサイド型界面活性剤から選択される少なくとも1つの両性界面活性剤であることを特徴とする水処理剤組成物。
- [請求項3] 請求項1に記載の水処理剤組成物であって、
前記界面活性剤が、アルキルエーテル構造を有するアニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤であることを特徴とする水処理剤組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水処理剤組成物であって、
前記臭素系酸化剤が臭素であることを特徴とする水処理剤組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の水処理剤組成物であって、
前記水処理剤組成物における前記界面活性剤およびN-ビニルピロリドン単量体含有ポリマーのうち少なくとも1つの配合量が、前記水処理剤組成物の総重量に対して0.01重量%以上30重量%以下であることを特徴とする水処理剤組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の水処理剤組成物であって、
前記水処理剤組成物のpHが、13.0以上であることを特徴とする

る水処理剤組成物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水処理剤組成物を用いて水を処理することを特徴とする水処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/50(2006.01)i, A01N25/22(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01N59/00
(2006.01)i, A01N59/08(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i

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)

C02F1/00-1/78, A01N1/00-65/48, A01P1/00-23/00, C02F5/00-5/14,
C23F11/00-11/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-44765 A (Organo Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraph [0012]; examples (Family: none)	1, 3-6 2
Y A	JP 2015-221766 A (Tozai Chemical Industry Co., Ltd.), 10 December 2015 (10.12.2015), claims; paragraph [0011]; examples & JP 5829309 B1	1, 3-6 2
Y A	JP 2002-363016 A (Hakuto Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims; paragraphs [0001], [0007] to [0023]; examples (Family: none)	1, 3-6 2

☒ 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 application or patent 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
28 April 2017 (28.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-505408 A (Albemarle Corp.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text & JP 4709486 B1 & US 2005/0061197 A1 & US 2009/0178587 A9 & WO 2003/031347 A1 & EP 1441988 A1 & CA 2462898 A1 & AU 2002334934 B2	1-6
A	JP 2015-44764 A (Organo Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), entire text (Family: none)	1-6
P, A	JP 2016-84375 A (Organo Corp.), 19 May 2016 (19.05.2016), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F1/50(2006.01)i, A01N25/22(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01N59/08(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i

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. C02F1/00-1/78, A01N1/00-65/48, A01P1/00-23/00, C02F5/00-5/14, C23F11/00-11/18

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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)

CPlus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
Y A	JP 2015-44765 A (オルガノ株式会社) 2015.03.12, 特許請求の範囲、 [0012]、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
Y A	JP 2015-221766 A (東西化学産業株式会社) 2015.12.10, 特許請求 の範囲、[0011]、実施例 & JP 5829309 B1	1, 3-6 2
Y A	JP 2002-363016 A (伯東株式会社) 2002.12.18, 特許請求の範囲、[0 001]、[0007] - [0023]、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-6 2

☑ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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

28.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 勝伊

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2005-505408 A (アルベマール・コーポレーション) 2005. 02. 24, 全文 & JP 4709486 B1 & US 2005/0061197 A1 & US 2009/0178587 A9 & WO 2003/031347 A1 & EP 1441988 A1 & CA 2462898 A1 & AU 2002334934 B2	1-6
A	JP 2015-44764 A (オルガノ株式会社) 2015. 03. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2016-84375 A (オルガノ株式会社) 2016. 05. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-6