



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I616406 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：102110280

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl. : C02F1/50 (2006.01)

C02F1/76 (2006.01)

D21H21/04 (2006.01)

C02F103/28 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/26 日本

2012-068644

(71)申請人：栗田工業股份有限公司 (日本) KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)
日本

(72)發明人：杉卓美 SUGI, TAKUMI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN 1496224A

CN 1714647A

JP 2005-290617A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

水系統的微生物抑制方法

METHOD FOR INHIBITING MICROORGANISM IN WATER SYSTEM

(57)摘要

本發明的目的是提供一種可有效地抑制水系統的微生物的方法。本發明的水系統的微生物抑制方法併用藥劑以及無機系或有機系的黏質物控制劑，上述藥劑包含氯系氧化劑、以及胺基磺酸或其鹽的組合、或氯胺基磺酸或其鹽。該方法較佳為包括：在添加黏質物控制劑的同時或添加黏質物控制劑之前添加藥劑的步驟。例如可包括：在檢測到黏質物障礙的位置，添加藥劑及黏質物控制劑的步驟。

A purpose of the invention is to provide a method for effectively inhibiting microorganisms in a water system. The method for inhibiting microorganisms in the water system uses both a pharmaceutical and an inorganic or organic slime control agent. The pharmaceutical includes a combination of a chlorine based oxidant and sulphamic acid or its salt, or chlorosulfamic acid or its salt. The method preferably includes a step of adding the pharmaceutical while or before conducting the addition of the slime control agent. The method may include a step of adding the pharmaceutical and the slime control agent at a place where a slime obstacle is detected, for example.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種水系統的微生物抑制方法。

【先前技術】

各種工廠的設備冷卻水系統、紙漿（paper pulp）水系統、廢水處理水系統、鋼鐵水系統、切削油水系統等中，包含細菌、絲狀菌、藻類等的黏質物（slime）會出現在系統內，而導致引起熱效率的降低、通水管道的阻塞、管道金屬材質的腐蝕等黏質物障礙。

因此，正在開發用以避免此種黏質物障礙的藥劑。專利文獻 1 中揭示有包含氯系氧化劑、及胺基磺酸或其鹽的組合的黏質物剝離劑，專利文獻 2 中揭示有包含溴化銨及次氯酸鈉的反應物的藥劑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-267811 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3497171 號公報

但是，要求比現有的藥劑更優異的微生物抑制技術。例如專利文獻 1 所揭示的黏質物剝離劑，雖然將黏質物剝離而清洗設備表面的功能優異，但滅菌效果不充分。另外，專利文獻 2 所揭示的藥劑，若導致一旦形成黏質物，則有無法充分滅菌的情況。

【發明內容】

本發明是鑒於以上實際情況而成，提供一種可有效地

抑制水系統的微生物的方法。

(1) 一種水系統的微生物抑制方法，其併用藥劑以及無機系或有機系的黏質物控制劑，上述藥劑包含氯系氧化劑與胺基磺酸或其鹽的組合、或者氯胺基磺酸或其鹽。

(2) 如(1)所述之方法，其中包括：在添加上述黏質物控制劑的同時或添加上述黏質物控制劑之前添加上述藥劑的步驟。

(3) 如(1)或(2)所述之方法，其中包括：在檢測到黏質物障礙的位置，添加上述藥劑及上述黏質物控制劑的步驟。

(4) 如(1)至(3)中任一項所述之方法，其中包括：在造紙設備的水系統中，在漿貯存部添加上述藥劑，而在抄紙系統添加上述黏質物控制劑的步驟。

[發明的效果]

根據本發明，藉由併用包含氯系氧化劑、及胺基磺酸或其鹽的組合、或氯胺基磺酸或其鹽的藥劑、以及無機系或有機系的黏質物控制劑，而可有效地抑制水系統的微生物。

【實施方式】

以下，對本發明的實施形態進行說明，但本發明並不限定於這些實施形態。

本發明的水系統的微生物抑制方法，藉由併用特定藥劑及黏質物控制劑，而可有效地抑制水系統的微生物。

黏質物控制劑可為無機系或有機系的任一種，藉由呈

現滅菌作用而抑制水系統中的微生物。具有該功能的黏質物控制劑本身為現有公知，而可廣泛地使用。無機系或有機系的黏質物控制劑可僅使用其中任意一種，亦可使用兩種。

無機系的黏質物控制劑並無特別限定，可為氯胺、溴胺、溴化銨與次氯酸鈉的反應物、硫酸銨與次氯酸鹽的反應物、溴胺基磺酸等的1種或2種以上。另外，溴化銨與次氯酸鈉的反應物揭示於專利文獻2中。

有機系的黏質物控制劑並無特別限定，可列舉：2,2-二溴-3-次氮基丙醯胺（2,2-Dibromo-3-Nitrilopropion Amide，DBNPA）、2,2-二溴-2-硝基乙醇（2,2-Dibromo-2-nitroethanol，DBNE）、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇（2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol，BNP）、鄰苯二甲醛（ortho phthalic aldehyde，OPA）、戊二醛（Glutaraldehyde）、4,5-二氯-1,2-二硫戊環-3-酮（二硫醇）、1,4-雙(溴乙醯氧基)-2-丁烯、1,2-雙(溴乙醯氧基)乙烷、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮或其金屬鹽、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮或其金屬鹽、4,5-二氯-2-辛基-4-異噻唑啉-3-酮、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、亞甲基雙硫氰酸酯、六溴二甲基砒、3,3,4,4-四氯四氫噻吩-1,1-二氧化物、二氯乙二肟（dichloroglyoxime）、1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙內醯脲、四-羥基甲基-磷-硫酸鹽等的1種或2種以上。

本發明者等人著眼於：無機系或有機系的黏質物控制劑的滅菌作用優異，另一方面，一旦形成黏質物（微生物

絮凝體)，則無法將黏質物內部的微生物充分滅菌。因此，本發明中，與黏質物控制劑一起使用特定的藥劑。

本發明中所用的藥劑包含：氯系氧化劑、及胺基磺酸或其鹽的組合、或氯胺基磺酸或其鹽。這些會抑制黏質物的形成，並且即便形成黏質物，將黏質物中包裹微生物的黏著成分分解的功能亦優異。藉此推測，所併用的黏質物控制劑不會受到黏著成分阻礙，而容易將微生物滅菌，因此微生物抑制的效率提高。另外，上述組合、與氯胺基磺酸可使用其中任一種，亦可使用兩種。

氯系氧化劑、及胺基磺酸或其鹽的組合可為專利文獻 1 中所揭示者。具體而言，氯系氧化劑若為氯系的氧化劑，則並無特別限定，就成本、操作性、安全性、對水的溶解度等的方面而言，較佳為次氯酸或其鹽，更佳為次氯酸鈉。次氯酸鈉可使用通常通用的 12% 次氯酸鈉。

胺基磺酸或其鹽並無特別限定，例如可為胺基磺酸、胺基磺酸銨等。胺基磺酸如肼（hydrazine）般無毒，且安全性高。

氯系氧化劑的有效氯與胺基磺酸及其鹽的含有比例，較理想為以莫耳比計（氯系氧化劑的有效氯）：（胺基磺酸及其鹽）為 2：1～1：5，較佳為 2：1～1：2。所謂氯系氧化劑的有效氯，是藉由依據 JIS K0101 的殘留氯測定方法而測定的氯。

上述組合就進一步提高保存穩定性的觀點而言，較佳為亦包含氫氧化鈉或氫氧化鉀等鹼。

氯胺基磺酸或其鹽並無特別限定，可為 N-氯胺基磺酸、N,N-二氯胺基磺酸的 1 種以上、或這些的 1 種以上的鹽等。

就藥劑及黏質物控制劑的上述功能而言，藥劑的添加較佳為在添加黏質物控制劑的同時或在添加黏質物控制劑之前進行。藉此，先行抑制黏質物形成或分解黏著物質，因此容易迅速地發揮黏質物控制劑的滅菌作用。但藥劑的添加亦可在添加黏質物控制劑之後進行。

關於添加，所謂前、同時、後，並不限定於時間上，亦包括地點上。例如在添加黏質物控制劑之前進行藥劑的添加，不僅是在藥劑的添加開始後才開始黏質物控制劑的添加（時間上）的形態，而且亦包括藥劑的添加位置較黏質物控制劑的添加位置為水系統的上游（地點上）的形態。

藥劑及黏質物控制劑的添加位置並無特別限定。本發明的方法最佳為包括：在檢測到黏質物障礙的位置，添加藥劑及黏質物控制劑的步驟。藉此，可將黏質物障礙直接且有效率地消除。現有的方法中，即便在產生黏質物障礙的位置添加製劑，亦會受到黏質物阻礙而難以有效地除去障礙，但本發明中可有效地除去障礙。另外，黏質物障礙的檢測根據常法進行即可。

在可確定容易產生黏質物障礙的位置時，較佳為在容易產生黏質物障礙的位置或其上游添加藥劑，在容易產生黏質物障礙的位置添加黏質物控制劑。藉此，可有效地預防黏質物障礙。

本發明的方法亦較佳為包括：在造紙設備的水系統中，在漿貯存部添加藥劑，而在抄紙系統中添加黏質物控制劑的步驟。漿貯存部處於富營養狀態，容易形成黏質物，藉由在此處添加藥劑，而可抑制黏質物形成，並且減少黏質物向其下游（包括抄紙系統）流入。其結果，抄紙系統的黏質物控制劑有效地發揮作用，而可抑制微生物。另外，造紙設備的水系統中的藥劑及黏質物控制劑的添加位置並不限定於此。

藥劑及黏質物控制劑的添加量並無特別限定，分別可為 0.2 mg/L～500 mg/L。藥劑相對於黏質物控制劑的添加量比亦無特別限定，可為 99/1～5/95（質量比）。另外，根據黏質物障礙的程度等狀況，可適當改變添加量。例如在黏質物障礙的程度增加時，即便提高黏質物控制劑的添加量或比率，亦不會有效地發揮滅菌作用，因此可進行提高藥劑的添加量或比率的控制。另外，添加量比是指固定時間內的添加量的比率。

藥劑及黏質物控制劑的添加的方法亦無特別限定，可分別添加，亦可混合後添加。可連續進行藥劑及黏質物控制劑的至少一種的添加，亦可間歇地進行添加。另外，藥劑及黏質物控制劑就定量性的觀點而言，較佳為預先進行濃度調整的溶液（例如水溶液）的形態。

應用本發明的方法的水系統若為可產生因微生物所引起的障礙的水系統，則並無特別限定，可為各種工廠的設備冷卻水系統、紙漿水系統、廢水處理水系統、鋼鐵水系

統、切削油水系統等。

另外，本發明的方法中，根據需要可進一步使用：殺生物劑 (biocide)、增殖抑制劑、防腐劑、銅用防蝕劑、阻垢劑、消泡劑、界面活性劑等。

[實施例]

<實施例 1>

將內徑 3 mm 的氯乙烯製管通過 35°C 恆溫水槽進行保溫，以 8 mL/分鐘的量將培養基通入其中。使葡萄糖 2 g、硫酸銨 0.35 g、磷酸氫二鉀 0.7 g、磷酸二氫鉀 0.3 g、硫酸鎂七水鹽 0.05 g 溶解於脫氯的自來水 10 L 中。在該溶液中，添加 pH 值為 7 的 0.5 M 磷酸緩衝液 100 mL，菌是以標準培養基培養塗料原紙 (coated base paper) 白水 (white water)，並以成為 $10^6/\text{mL}$ 以上的菌數的方式進行植菌，將所得者作為上述培養基。在管的中途設置 Y 字管，以可添加表 1 所示的製劑的方式，以添加 4 小時及停止 4 小時的循環來添加製劑。

7 天後取出管切開，藉由棉棒擦去附著於長度 10 cm 管上的黏質物，並分散於 1 mL 的滅菌水中，測定分散液的 ATP 量。將其結果表示於表 1。另外，已知 ATP 量與菌數成比例。

[表 1]

	CSA 濃度 (mg/L)	黏質物控制劑		ATP (RLU)
		種類	濃度 (mg/L)	
實施例 1	3	DBNE	3	9.3E+03
實施例 2	3	二硫醇	3	1.2E+04
實施例 3	3	OPA	3	2.7E+04
比較例 1	3	-	-	1.5E+06
比較例 2	8	-	-	3.1E+05
比較例 3	-	DBNE	8	9.8E+04
比較例 4	-	二硫醇	8	7.2E+04
比較例 5	-	OPA	8	2.5E+05
無添加	-	-	-	2.8E+06

CSA：氯胺基磺酸

DBNE：2,2-二溴-2-硝基乙醇

二硫醇：4,5-二氯-1,2-二硫戊環-3-酮

OPA：鄰苯二甲醛

如表 1 所示可知，在併用氯胺基磺酸及黏質物控制劑的實施例 1～實施例 3 中，與僅使用其中一種的比較例相比，儘管添加總量低，但可明顯降低 ATP 量，即，可明顯降低菌數，並且可有效地抑制黏質物附著。

< 實施例 2 >

藉由標準液體培養基，將自抄造塗料原紙的機械所產生的粉紅黏質物（是呈現粉紅色的黏質物，若移到紙上，則會產生粉紅色的斑點）所分離的導致粉紅黏質物產生的菌 *Methilobacterium* sp.（甲基營養菌），在 30℃ 培養 2 天，而獲得粉紅色的微生物絮凝體（microbial floc）。藉由滅菌水清洗該絮凝體，藉由攪拌器進行粉碎而獲得微細絮凝體。使該微細絮凝體分散於 pH 值為 7 的 1/150 M 磷酸緩衝液中，而獲得試驗液。在該試驗液中添加表 2 所示的製

劑，在 30°C 振盪 2 小時後，立即添加 200 mg/L 的亞硫酸，而使製劑分解。然後，將試驗液加入經滅菌的均化器中，以 10000 rpm 處理 3 分鐘，而使菌體分散。藉由瓊脂平板稀釋法測定經分散的菌體數，將所得的結果表示於表 2。

[表 2]

	CSA 濃度 (mg/L)	黏質物控制劑		菌數 (CFU/mL)
		種類	濃度 (mg/L)	
實施例 1	10	DBNPA	7	2.3E+05
實施例 2	10	反應物 A	5	6.4E+03
實施例 3	10	DCG	3	5.5E+03
比較例 1	10	-	-	4.1E+07
比較例 2	20	-	-	3.3E+07
比較例 3	-	DBNPA	20	9.6E+06
比較例 4	-	反應物 A	20	3.1E+06
比較例 5	-	DCG	20	6.8E+06
無添加	-	-	-	4.3E+07

DBNPA：2,2-二溴-3-次氨基丙醯胺

反應物 A：將溴化銨水溶液與次氯酸鈉水溶液混合而成者

DCG：二氯乙二肟

如表 2 所示可知，將氯胺基磺酸與黏質物控制劑併用的實施例，與僅使用其中一種的比較例相比，可明顯降低菌數，並且可有效地進行滅菌。

< 實施例 3 >

調配原漿 (virgin pulp) (LBKP) 及脫墨漿 (DIP)，在抄造塗料原紙的機械中，脫墨漿腐壞導致的黏質物障礙明顯。因此，將溴化銨水溶液與次氯酸鈉水溶液的反應物，以 2 mg/L (作為相對於保有水量的 Cl_2)、以 8 次/天添加於脫墨漿的箱體 (chest) 中，並以 2 mg/L (作為 Cl_2) 以保持 10 分鐘的方式、以 3 次/天添加於抄紙系統中。然後，

在添加開始後，雖然見到了改善，但 2 週 (week) 後黏質物開始附著於白水儲倉 (silo)，3 週後在紙上開始產生因黏質物引起的可見的斑點。

接著，以 2 mg/L (作為相對於保有水量的 Cl_2) 以 4 次/天，將胺基磺酸鈉與次氯酸鈉的反應物添加於脫墨漿的箱體中，以 2 mg/L (作為 Cl_2) 以保持 10 分鐘的方式、以 3 次/天，將溴化銨與次氯酸鈉水溶液的反應物添加於抄紙系統中。然後，可抑制白水儲倉中的黏質物生成達 3 週以上，紙上的斑點的產生亦大幅降低。

另外，將胺基磺酸鈉與次氯酸鈉的反應物，以 2 mg/L (作為相對於保有水量的 Cl_2) 添加於脫墨漿的箱體中，並以 5 mg/L (作為 Cl_2) 以保持 30 分鐘的方式、以 3 次/天添加於抄紙系統中，2 週後黏質物亦開始附著。

藉此可知，在造紙設備的水系統中，將胺基磺酸鈉及次氯酸鈉的組合添加於漿貯存部，將黏質物控制劑添加於抄紙系統，而即便添加總量小，亦可有效地控制黏質物。

< 實施例 4 >

在將氧化澱粉糊化，作為表面上漿劑 (surface sizing agent) 而塗敷的系統中，進行如下處理：在糊化後的糊液中，以 20 mg/L 的量連續添加 BNP，在進行塗敷的循環系統中，以 50 mg/L (相對於流入的糊液量) 以 2 小時追加 3 次添加 BNP。但是，經過 5 天後，發生腐壞，pH 值自 6.5 降低至 5.5，且由於腐壞產物而開始發泡。因此，代替添加於循環系統中的 BNP，而以 5 mg/L (相對於流入的糊液

量)以4小時添加3次氯胺基磺酸,結果pH值緩慢上升,1天後恢復至6.5,發泡減少。

藉此可知,藉由併用氯胺基磺酸與黏質物控制劑,儘管添加總量低,但可有效地獲得防腐效果。其原因認為是:氯胺基磺酸作用於系統內所附著的黏質物,而將菌體外聚合物(黏著成分)分解,結果原先所添加的黏質物控制劑直接作用於菌而發揮防腐效果。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：102110280

※ 申請日期：102. 3. 22

※IPC 分類：C02F 1/50 (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01)
D21H 21/04 (2006.01)
C02F 103/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水系統的微生物抑制方法

METHOD FOR INHIBITING MICROORGANISM IN
WATER SYSTEM

二、中文發明摘要：

本發明的目的是提供一種可有效地抑制水系統的微生物的方法。本發明的水系統的微生物抑制方法併用藥劑以及無機系或有機系的黏質物控制劑，上述藥劑包含氯系氧化劑、以及胺基磺酸或其鹽的組合、或氯胺基磺酸或其鹽。該方法較佳為包括：在添加黏質物控制劑的同時或添加黏質物控制劑之前添加藥劑的步驟。例如可包括：在檢測到黏質物障礙的位置，添加藥劑及黏質物控制劑的步驟。

三、英文發明摘要：

A purpose of the invention is to provide a method for effectively inhibiting microorganisms in a water system. The method for inhibiting microorganisms in the water system uses both a pharmaceutical and an inorganic or

organic slime control agent. The pharmaceutical includes a combination of a chlorine based oxidant and sulphamic acid or its salt, or chlorosulfamic acid or its salt. The method preferably includes a step of adding the pharmaceutical while or before conducting the addition of the slime control agent. The method may include a step of adding the pharmaceutical and the slime control agent at a place where a slime obstacle is detected, for example.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

106-03-22

七、申請專利範圍：

1. 一種水系統的微生物抑制方法，包括：

於製紙設備的水系統中以成為 0.2 mg/L~500 mg/L 的方式添加藥劑，以及在添加上述藥劑後，以成為 0.2 mg/L~500 mg/L 的方式添加黏質物控制劑，

上述藥劑由氯系氧化劑與胺基磺酸或其鹽的組合、或者氯胺基磺酸或其鹽中選擇 1 種或 2 種以上，且不含有溴化物，以及

上述黏質物控制劑由 2,2-二溴-2-硝基乙醇、4,5-二氯-1,2-二硫戊環-3-酮、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、鄰苯二甲醛、2,2-二溴-3-次氯基丙醯胺、二氯乙二肟、氯胺、溴胺、溴化銨與次氯酸鈉的反應物、硫酸銨與次氯酸鹽的反應物或溴胺基磺酸中選擇 1 種或 2 種以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之水系統的微生物抑制方法，其中上述黏質物控制劑為溴化銨與次氯酸鈉的反應物或硫酸銨與次氯酸鹽的反應物。

3. 一種水系統的微生物抑制方法，併用藥劑與黏質物控制劑，其中包括：在造紙設備的水系統中，以成為 0.2 mg/L~500 mg/L 的方式在漿貯存部添加上述藥劑，而在抄紙系統中以成為 0.2 mg/L~500 mg/L 的方式添加上述黏質物控制劑的步驟，

上述藥劑由氯系氧化劑與胺基磺酸或其鹽的組合、或者氯胺基磺酸或其鹽中選擇 1 種或 2 種以上，且不含有溴化物，以及

106-03-22

上述黏質物控制劑由 2,2-二溴-2-硝基乙醇、4,5-二氯-1,2-二硫戊環-3-酮、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、鄰苯二甲醛、2,2-二溴-3-次氯基丙醯胺、二氯乙二肟、氯胺、溴胺、溴化銨與次氯酸鈉的反應物、硫酸銨與次氯酸鹽的反應物或溴胺基磺酸中選擇 1 種或 2 種以上。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之水系統的微生物抑制方法，其中上述黏質物控制劑為溴化銨與次氯酸鈉的反應物或硫酸銨與次氯酸鹽的反應物。