

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4705044号
(P4705044)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011. 6. 22)

(24) 登録日 平成23年3月18日 (2011. 3. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

AO 1 N 41/02 (2006. 01)
 AO 1 N 47/10 (2006. 01)
 AO 1 N 59/08 (2006. 01)
 AO 1 P 3/00 (2006. 01)

AO 1 N 41/02
 AO 1 N 47/10 A
 AO 1 N 59/08 A
 AO 1 P 3/00

請求項の数 76 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2006-548579 (P2006-548579)	(73) 特許権者	506243596
(86) (22) 出願日	平成17年1月12日 (2005. 1. 12)		エー. ワイ. ラボラトリーズ リミティド
(65) 公表番号	特表2007-526244 (P2007-526244A)		イスラエル国, 6 1 2 0 6 テル アビブ
(43) 公表日	平成19年9月13日 (2007. 9. 13)		, ポスト オフィス ボックス 2 0 6 8
(86) 国際出願番号	PCT/IL2005/000039		6
(87) 国際公開番号	W02005/067380	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成17年7月28日 (2005. 7. 28)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成19年8月10日 (2007. 8. 10)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/536, 851		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成16年1月14日 (2004. 1. 14)	(74) 代理人	100087871
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 福本 積
(31) 優先権主張番号	60/536, 811	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成16年1月14日 (2004. 1. 14)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100117019
			弁理士 渡辺 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺生物剤と装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

媒体中の微生物または生物膜の増殖を制御する方法であって、カルバミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウムからなる群より選択された塩またはそのような塩の複数種の混合物と、次亜塩素酸塩酸化剤の水溶液とを混合して殺生物剤を形成し（ただし、次亜塩素酸塩に対するアンモニウムのモル比は1以上である）、その殺生物剤を上記媒体に適用する操作を含む方法。

【請求項 2】

上記塩または塩の混合物と混合する直前の上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の上記次亜塩素酸塩酸化剤の濃度が、全塩素に換算して24,000ppmを超えない、請求項1に記載の方法

10

【請求項 3】

上記塩または塩の混合物と混合する直前の上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の上記次亜塩素酸塩酸化剤の濃度が、全塩素に換算して12,000ppmを超えない、請求項2に記載の方法

【請求項 4】

上記塩または塩の混合物が、上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と混合する直前に、0.5～6 0%w/vの濃度の水溶液である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

上記混合が混合チャンバーの中で起こり、混合中にその混合チャンバーに出入りする水

20

の連続流が存在している、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

上記殺生物剤を、実質的にその殺生物剤が形成されたときに上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから30秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから60秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項9】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから90秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項10】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから120秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項11】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから150秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項12】

上記殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから180秒以内に上記媒体に適用する、請求項5に記載の方法。

【請求項13】

上記混合チャンバーが導管である、請求項5～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

上記混合が混合チャンバーの中で起こり、その外ではその混合中に水の連続流が存在していない、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

上記殺生物剤を、実質的に上記混合が完了した直後に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから30秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項17】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから60秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項18】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから90秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項19】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから120秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項20】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから150秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項21】

上記殺生物剤を、上記混合が完了してから180秒以内に上記媒体に適用する、請求項14に記載の方法。

【請求項22】

上記次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、アルカリ金属の次亜塩素酸塩、アルカリ土類金属の

10

20

30

40

50

次亜塩素酸塩、安定な塩素担体から水中に放出される次亜塩素酸塩、塩素ガスからその場で形成される次亜塩素酸塩、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう、請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 3】

安定な上記塩素担体の選択を、トリクロロシアヌル酸、ジクロロジメチルヒダントイン、クロロジメチルヒダントインからなるグループの中から行なう、請求項22に記載の方法。

【請求項 2 4】

上記次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウムからなるグループの中から行なう、請求項1～22のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 2 5】

上記次亜塩素酸塩酸化剤が次亜塩素酸ナトリウムである、請求項1～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 6】

次亜塩素酸塩酸化剤に対するアンモニウムのモル比が1である、請求項1～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 7】

次亜塩素酸塩酸化剤に対するアンモニウムのモル比が1よりも大きい、請求項1～25のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 2 8】

上記塩または塩の混合物と混合する直前の上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の上記次亜塩素酸塩酸化剤の濃度が、全塩素に換算して24,000ppmを超えないことと、上記混合チャンバーが、上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と上記塩を混合するとき水が内部を流れる導管を備えることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項 2 9】

上記塩または塩の混合物と混合する直前の上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の上記次亜塩素酸塩酸化剤の濃度が、全塩素に換算して12,000ppmを超えない、請求項28に記載の方法。

【請求項 3 0】

上記次亜塩素酸塩酸化剤水溶液を上記導管の中でin situで調製した後、上記塩または塩の混合物をその導管に添加する、請求項28または29に記載の方法。

30

【請求項 3 1】

上記塩または塩の混合物を希釈した後、上記次亜塩素酸塩酸化剤と混合する、請求項1～30のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 3 2】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に8.0～11.5である、請求項1～31のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 3 3】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも8.5である、請求項32に記載の方法。

40

【請求項 3 4】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも9.0である、請求項32に記載の方法。

【請求項 3 5】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも9.5である、請求項32に記載の方法。

【請求項 3 6】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも10.0である、請求項32に記載の方法。

50

【請求項 37】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも10.5である、請求項32に記載の方法。

【請求項 38】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に少なくとも11.0である、請求項32に記載の方法。

【請求項 39】

上記殺生物剤のpHが、上記媒体に適用する直前に11.5を超えない、請求項1～38のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 40】

上記媒体の選択を、パルプ工場や製紙工場の処理水、冷却塔の水、排水、再生された排水、粘土スラリー、デンプン・スラリー、スラッジ、土、コロイド状懸濁液、灌漑用水、還元力の大きな液体からなるグループの中から行なう、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 41】

上記媒体がパルプ工場や製紙工場の処理水である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 42】

上記媒体が冷却塔の水である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 43】

上記媒体が排水である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 44】

上記媒体が再生された排水である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 45】

上記媒体が粘土スラリーである、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 46】

上記媒体がデンプン・スラリーである、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 47】

上記媒体がスラッジである、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 48】

上記媒体が土である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 49】

上記媒体がコロイド状懸濁液である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 50】

上記媒体が灌漑用水である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 51】

上記媒体が還元力の大きな媒体である、請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 52】

上記媒体のORPが150ミリボルト以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項 53】

添加される臭化物の不在下で上記次亜塩素酸塩酸化剤と上記塩または塩の混合物を混合し、かつ、上記殺生物剤を適用している間、上記媒体が、添加される臭化物を実質的に含んでいない、請求項1～51のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 54】

上記殺生物剤を補足または増強する成分としての臭化物を上記媒体に添加しない、請求項53に記載の方法。

【請求項 55】

上記殺生物剤を、1：2未満のデューティ・サイクルで上記媒体に定期的に適用する、請求項1～54のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 56】

10

20

30

40

50

上記殺生物剤を、1：5～1：10のデューティ・サイクルで上記媒体に定期的に適用する、請求項1～54のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 7】

上記殺生物剤を、1：10未満のデューティ・サイクルで上記媒体に定期的に適用する、請求項1～54のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 8】

上記殺生物剤を、1：25未満のデューティ・サイクルで上記媒体に定期的に適用する、請求項1～54のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 9】

上記殺生物剤を、1：50未満のデューティ・サイクルで上記媒体に定期的に適用する、請求項1～54のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 6 0】

上記殺生物剤を製造するときの少なくとも8.0という安定なpHが維持される速度でその殺生物剤を上記媒体に適用する、請求項1～59のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 1】

上記媒体に適用する直前の上記殺生物剤の濃度が全塩素に換算して1000～12000ppmである、請求項1～60のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 2】

上記殺生物剤のpHが、その殺生物剤を上記媒体に適用する前に5～11.5である、請求項1～61のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 6 3】

上記殺生物剤のpHが、その殺生物剤を上記媒体に適用する前に6～10である、請求項62に記載の方法。

【請求項 6 4】

上記殺生物剤のpHが、その殺生物剤を上記媒体に適用する前に7～9である、請求項63に記載の方法。

【請求項 6 5】

上記媒体中の上記殺生物剤の濃度が、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して0.5～300ppmである、請求項5～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 6】

30

上記媒体中の上記殺生物剤の濃度が、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して1～10ppmである、請求項5～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 7】

上記殺生物剤が、上記媒体に適用してから1時間以内は有効である、請求項1～66のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 8】

上記殺生物剤が、上記媒体に適用してから15分以内は有効である、請求項67に記載の方法。

【請求項 6 9】

殺生物剤を媒体に適用するための装置であって、
カルバミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウムからなる群より選択された塩またはそのような塩の混合物を含む塩含有リザーバと、

40

濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源と、

上記希釈液と上記塩または塩の混合物とを、次亜塩素酸塩に対するアンモニウムのモル比を1以上にして混合することにより殺生物剤を製造する混合チャンバーとを備える装置

。

【請求項 7 0】

次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の上記供給源の濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えない、請求項69に記載の装置。

【請求項 7 1】

50

上記塩または塩の混合物が、上記塩含有リザーバの中に水溶液として存在している、請求項69に記載の装置。

【請求項72】

次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の上記供給源が、

次亜塩素酸塩酸化剤溶液を含む次亜塩素酸塩含有リザーバと、

上記次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない上記次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る希釈装置とを備える、請求項69または71に記載の装置。

【請求項73】

上記希釈装置が、上記次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えない上記次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る、請求項72に記載の装置。 10

【請求項74】

上記混合チャンバーから上記媒体に上記殺生物剤を適用することを可能にする構成の出口をさらに備える、請求項69～72のいずれか1項に記載の装置。

【請求項75】

上記希釈装置と上記混合チャンバーが単一の導管であり、その導管が、上記塩または塩の混合物と混合する前に上記次亜塩素酸塩酸化剤を希釈する構成である、請求項72に記載の装置。

【請求項76】

カルバミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウムからなる群より選択された塩またはそのような塩の複数種の混合物と、次亜塩素酸塩酸化剤の水溶液とを、次亜塩素酸塩に対するアンモニウムのモル比を1以上にして混合することにより得られる殺生物剤。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連する出願の相互参照

【0002】

本出願は、アメリカ合衆国仮特許出願シリアル番号第60/536,851号、第60/536,811号、第60/536,853号、第60/536,852号の恩恵を主張する。これらはすべて2004年1月14日に 30

【0003】

本発明は、生物の増殖を抑制する方法と装置に関する。

【背景技術】

【0004】

アメリカ合衆国特許第5,795,487号、第5,976,386号、第6,110,387号、第6,132,628号、第6,429,181号、第6,478,972号、第6,533,958号、イギリス国特許第1600289号、アメリカ合衆国特許出願公開第2003/0121868号が、関連する従来技術を代表すると考えられる。これらはすべて、参考としてその内容がこの明細書に組み込まれているものとする。

【発明の開示】 40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のいくつかの実施態様では、媒体中での微生物または生物膜の増殖を制御する方法が提供される。本発明のこれら実施態様に共通することだが、媒体の選択は、パルプ工場や製紙工場の処理水、冷却塔の水、排水、再生された排水、粘土スラリー、デンプン・スラリー、スラッジ、土、コロイド状懸濁液、灌漑用水、還元力の強い溶液からなるグループの中からは行ない、この方法は、第一級窒素原子、第二級窒素原子、第三級窒素原子のいずれかを少なくとも1個含む窒素含有化合物またはその塩を次亜塩素酸塩酸化剤溶液と混合して殺生物剤を形成し（そのとき、その少なくとも1つの化合物に含まれる第一級窒素原子、第二級窒素原子、第三級窒素原子の次亜塩素酸塩に対するモル比は少なくとも1 50

:1である)、その殺生物剤を媒体に適用する操作を含んでいる。

【0006】

“殺生物剤”という用語をこの明細書と請求項の全体を通じて使用するが、本発明のいくつかの実施態様では、微生物または生物膜の増殖を制御するのに微生物を殺す必要はないことがわかるであろう。

【0007】

この明細書と請求項のある部分では、次亜塩素酸塩溶液または次亜塩素酸塩の溶液について述べているが、この明細書と請求項の別の部分では、次亜塩素酸塩溶液から調製した次亜塩素酸塩希釈液について述べていることもわかるであろう。次亜塩素酸塩を窒素含有化合物と混合する本発明の実施態様では、使用する用語とは無関係に、次亜塩素酸塩の濃度は、窒素含有化合物と混合する直前に全塩素に換算して24,000ppmを超えてはならない。

10

【0008】

第一級窒素原子、第二級窒素原子、第三級窒素原子のいずれかを少なくとも1個含む窒素含有化合物またはその塩と次亜塩素酸塩の混合は溶液中で起こること、そして溶液中では、第一級窒素原子、第二級窒素原子、第三級窒素原子のいずれかを少なくとも1個含む窒素含有化合物またはその塩は、イオン化形態、または互変形態、またはその化合物が溶液中にないときに持っている形態とは異なる他の形態と平衡状態になれることがわかるであろう。このような化合物の塩を溶液で用いる場合、その塩そのものの構成成分相互間および/またはその塩の1つ以上の構成成分と溶媒の間での陽子の交換を含む平衡が存在し

20

【0009】

本発明のいくつかの実施態様では、COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子である窒素含有化合物を使用する。本発明の別の実施態様では、このような両性分子のアニオン形態を使用し、そのような実施態様の一部では、対イオンは、[NH₂R³R⁴]⁺の形態である（ただしR³とR⁴は以下に定義する）。

30

【0010】

Y^{x-}[NH₂R³R⁴]⁺またはY^{x-}[NHR³R⁴Cl]⁺の形態の塩について述べる時、Yは酸であり、この酸の酸性は、化合物NHR³R⁴と関係していることがわかるであろう。

【0011】

本発明の一実施態様によれば、媒体中の微生物または生物膜の増殖を制御する方法であって、一般式Y^{x-}[NH₂R³R⁴]⁺_xの塩と、次亜塩素酸塩酸化剤の水溶液とを混合して殺生物剤を形成し（ただし

40

Y^{x-}は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む酸Yの塩基形態であり；

[NH₂R³R⁴]⁺は、塩基NHR³R⁴の酸性形態であって、

R³とR⁴は、それぞれ独立に、HとC₁~₈アルキルからなるグループの中から選択するか、

R³とR⁴は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、場合によっては1つ以上の基で置換された5~10員の複素環を形成しており、その置換基の選択は、C₁~₆アルキル、C₃~₈シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、-OC₁~₆アルキル、-OC₃~₈シクロアルキルからなるグループの中から行ない；

50

xは1～3であり；

次亜塩素酸塩に対する $[\text{NH}_2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ のモル比は少なくとも1：1である）、その殺生物剤を上記媒体に適用する操作を含む方法が提供される。

【0012】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} において、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

10

【0013】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、 COOH と SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つの COOH と SO_3H うちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0014】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} は一般式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N-A-COO}]^{x-}$ または一般式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N-A-SO}_3]^{x-}$ で表わされ、

20

Aは、結合、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_2 \sim 20$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $=\text{O}$ 、 $\text{C}_1 \sim 8$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{O}-\text{C}_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-\text{O}-\text{C}_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-\text{O}-$ フェニル、 $-\text{O}-4$ -メチルフェニル、 $-\text{O}-$ ベンジル、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{NHR}^7$ の中からのなされ（ただし R^7 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{NH}_2$ のいずれかである）、 $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；

30

R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、 H 、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_2 \sim 20$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $\text{C}_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $=\text{O}$ 、 $\text{C}_1 \sim 8$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $\text{C}_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{O}-\text{C}_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-\text{O}-\text{C}_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-\text{O}-$ フェニル、 $-\text{O}-4$ -メチルフェニル、 $-\text{O}-$ ベンジル、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{NHR}^7$ の中からのなされ（ただし R^7 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{NH}_2$ のいずれかである）、 $\text{C}_1 \sim 20$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim 20$ アルケニル

40

50

、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれのそれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

R^1 とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

【0015】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

【0016】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物は、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と混合する直前に、0.5～60%w/vの濃度の水溶液である。

【0017】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合は混合チャンバーの中で起こり、混合中にその混合チャンバーに出入りする水の連続流が存在している。

【0018】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、実質的にその殺生物剤が形成されたときに媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから150秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから180秒以内に媒体に適用する。

【0019】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合チャンバーは導管である。

【0020】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合は混合チャンバーの中で起こり、その外ではその混合中に水の連続流が存在していない。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、実質的に混合が完了した直後に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから150秒以内に媒体に適用

する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから180秒以内に媒体に適用する。

【0021】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、アルカリ金属の次亜塩素酸塩、アルカリ土類金属の次亜塩素酸塩、安定な塩素担体から水中に放出される次亜塩素酸塩、塩素ガスからその場で形成される次亜塩素酸塩、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、安定な塩素担体の選択を、トリクロロシアヌル酸、ジクロロジメチルヒダントイン、クロロジメチルヒダントインからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウムからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムである。

10

【0022】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 R^3 と R^4 は両方ともHである。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、 R^3 と R^4 の一方がHであり、他方がHでない。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、 R^3 と R^4 のどちらもHでない。

【0023】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、カルバミン酸、スルファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、メラミン、シアヌル酸、ヒダントイン、ジアルキルヒダントイン（例えばジメチルヒダントイン）、ピウレット、スクシンアミド、スクシンイミド、クレアチン、クレアチニン、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。

20

【0024】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤に対する $[NH_2R^3R^4]^+$ のモル比は1:1である。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤に対する $[NH_2R^3R^4]^+$ のモル比は1:1よりも大きい。

【0025】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えず、混合チャンバーは、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と塩または塩の混合物とを混合するとき水が内部を流れる導管を備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液を導管の中でin situで調製した後、塩または塩の混合物をその導管に添加する。

30

【0026】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物を希釈した後、次亜塩素酸塩酸化剤と混合する。

40

【0027】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に8.0~11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも8.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少

50

なくとも11.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に11.5を超えない。

【0028】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体の選択を、パルプ工場や製紙工場の水、冷却塔の水、排水、再生された排水、粘土スラリー、デンプン・スラリー、スラッジ、土、コロイド状態濁液、灌漑用水からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はパルプ工場や製紙工場の処理水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は冷却塔の水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は再生された排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は粘土スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はデンプン・スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はスラッジである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はコロイド状態濁液である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は灌漑用水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は、強力な還元剤を含む媒体、または還元能力の大きな（すなわちORPが150ミリボルト以下の）媒体である。

10

【0029】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、添加される臭化物の不在下で次亜塩素酸塩酸化剤と塩または塩の混合物を混合し、かつ、殺生物剤を適用している間、媒体が、添加される臭化物を実質的に含んでいない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を補足または増強する成分としての臭化物を媒体に添加しない。

20

【0030】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：2未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、約1：5～1：10のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：10未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：25未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：50未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。

30

【0031】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を製造するときの少なくとも8.0という安定なpHが維持される速度でその殺生物剤を媒体に適用する。

【0032】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体に適用する直前の殺生物剤の濃度は、全塩素に換算して1000～12000ppmである。

【0033】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約5～約11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約6～約10である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約7～約9である。

40

【0034】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、全塩素に換算して0.5～300ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して1～10ppmである。

【0035】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから

50

1時間以内は有効である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから15分以内は有効である。

【0036】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

10

【0037】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

20

30

【0038】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

40

50

【0039】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

10

【0040】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

20

【0041】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

30

【0042】

本発明の一実施態様によれば、殺生物剤を媒体に適用するための装置であって、

一般式 $Y^{x-} [NH_2R^3R^4]^+_x$ の塩（ただし

Y^{x-} は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む酸Yの塩基形態であり；

$[NH_2R^3R^4]^+$ は、塩基 NHR^3R^4 の酸性形態であって、

R^3 と R^4 は、それぞれ独立に、 H と $C_1 \sim 8$ アルキルからなるグループの中から選択するか、

R^3 と R^4 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、場合によっては1つ以上の基で置換された5～10員の複素環を形成しており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルからなるグループの中から行ない；

40

x は1～3である）またはそのような塩の混合物を含む塩含有リザーバと、

濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源と、

上記希釈液と上記塩または塩の混合物とを、次亜塩素酸塩に対する $[NH_2R^3R^4]^+$ のモル比を少なくとも1:1にして混合することにより殺生物剤を製造する混合チャンバーとを備える装置も提供される。

【0043】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

50

【0044】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0045】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、 $COOH$ と SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つの $COOH$ と SO_3H うちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0046】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、塩または塩の混合物は、塩含有リザーバの中に水溶液として存在している。

【0047】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を含む次亜塩素酸塩含有リザーバと、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る希釈装置とを備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置と混合チャンバーは単一の導管であり、その導管は、塩または塩の混合物と混合する前に次亜塩素酸塩酸化剤を希釈する構成にされている。

【0048】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、装置は、混合チャンバーから媒体に殺生物剤を適用することを可能にする構成の出口をさらに備えている。

【0049】

本発明の一実施態様によれば、一般式 $Y^{x-}[NHR^3R^4Cl]^+_x$ の塩（ただし Y^{x-} は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む酸Yの塩基形態であり；

$[NHR^3R^4Cl]^+_x$ は、塩基 NHR^3R^4 の酸性形態であって、

R^3 と R^4 は、それぞれ独立に、 H と C_{1-8} アルキルからなるグループの中から選択するか、 R^3 と R^4 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、場合によっては1つ以上の基で置換された5～10員の複素環を形成しており、その置換基の選択は、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_{1-6}$ アルキル、 $-OC_{3-8}$ シクロアルキルからなるグループの中から行ない；

x は1～3である）も提供される。

【0050】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

10

20

30

40

50

【0051】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、Y^{x-}は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのCOOHとSO₃Hのうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0052】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Y^{x-}は一般式[R¹R²N-A-COO]^{x-}または一般式[R¹R²N-A-SO₃]^{x-}で表わされ、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖のC₁~₂₀アルキル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルケニル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、直鎖または分岐鎖のC₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのいずれかであり、ただしC₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、-COOH、-COH、-SCH₃、-NH₂、=NH、-NHC(=NH)NH₂、-C(=O)NH₂、-OH、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、-SO₃H、=O、C₁~₈アルキル、C₃~₈シクロアルキル、C₄~₉シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-O-C₃~₈シクロアルキル、-O-C₄~₉シクロアルキルアルキル、-O-フェニル、-O-4-メチルフェニル、-O-ベンジル、-SO₂R⁷、-NHR⁷の中からなされ（ただしR⁷は、H、C₁~₈アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-NH₂のいずれかである）、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1~3個のヘテロ原子を含んでおり；

R¹とR²は、それぞれ独立に、H、直鎖または分岐鎖のC₁~₂₀アルキル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルケニル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、直鎖または分岐鎖のC₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのいずれかであり、ただしC₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、-COOH、-COH、-SCH₃、-NH₂、=NH、-NHC(=NH)NH₂、-C(=O)NH₂、-OH、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、-SO₃H、=O、C₁~₈アルキル、C₃~₈シクロアルキル、C₄~₉シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-O-C₃~₈シクロアルキル、-O-C₄~₉シクロアルキルアルキル、-O-フェニル、-O-4-メチルフェニル、-O-ベンジル、-SO₂R⁷、-NHR⁷の中からなされ（ただしR⁷は、H、C₁~₈アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-NH₂のいずれかである）、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1~3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

R¹とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5~10員の複素環または5~10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、R¹とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族π電子系の一部ではなく、上記5~10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、C₁~₆アルキル、C₃~₈シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、-OC₁~₆アルキル、-OC₃~₈シクロアルキルのの中からなされ；あるいは

R¹とR²は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5~10員の複素環または5~10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、R¹とAが結合する窒素原子の自由電子

10

20

30

40

50

対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

【0053】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、カルバミン酸、スルファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシンからなるグループの中から行なう。

【0054】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、メラミン、シアヌル酸、ヒダントイン、ジアルキルヒダントイン、ビウレット、スクシニアミド、スクシンイミド、クレアチン、クレアチニンからなるグループの中から行なう。

10

【0055】

本発明の一実施態様によれば、一般式 $[R^1R^2NCl-A-COO]$ の化合物、一般式 $[R^1R^2NCl-A-SO_3]$ の化合物、一般式 $[R^1NCl-A-COO]^-$ のイオン、一般式 $[R^1NCl-A-SO_3]^-$ のイオン、ならびにこれらの互変異性体からなるグループの中から選択した化学分子も提供される（ただしA、 R^1 、 R^2 は、上に定義した通りである）。

【0056】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記化学分子は、N-クロロカルバミン酸塩またはN-クロロスルファミン酸塩である。

20

【0057】

本発明の別の一実施態様によれば、媒体中の微生物または生物膜の増殖を制御する方法であって、

一般式 $Y^{x-}Z^{n+}_{x/n}$ の塩（ただしxと Y^{x-} は上に定義した通りであり、 Z^{n+} は、上に定義した $[NH_2R^3R^4]^+$ の形態のカチオン以外のカチオンであり、nは1以上の整数である）と、

COOHと SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子Qと

からなるグループの中から選択した窒素含有化合物またはそのような化合物の混合物と、

30

次亜塩素酸塩酸化剤の水溶液とを混合して殺生物剤を形成し、

（ただし窒素含有化合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩に対するモル比は少なくとも1:1である）、

その殺生物剤を媒体に適用する操作を含む方法も提供される。

【0058】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} において、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

40

【0059】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、COOHと SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのCOOHと SO_3H うちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0060】

50

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} は一般式 $[R^1R^2N-A-COO]^{x-}$ または一般式 $[R^1R^2N-A-SO_3]^{x-}$ で表わされ、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；

R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、 H 、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

R^1 とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

【0061】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Qは、一般式 $R^1R^2N-A-COOH$ 、または一般式 $R^1R^2N-A-SO_3$ 、またはこれらの塩である。ただし、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニ

10

20

30

40

50

ル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれの、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $=\text{O}$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{O}-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-\text{O}-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-\text{O}$ -フェニル、 $-\text{O}$ -4-メチルフェニル、 $-\text{O}$ -ベンジル、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{NH}$ 10
 R^7 の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{NH}_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれの、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；

R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、 H 、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれの、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $=\text{O}$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{O}-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-\text{O}-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-\text{O}$ -フェニル、 $-\text{O}$ -4-メチルフェニル、 $-\text{O}$ -ベンジル、 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{NHR}^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-\text{NH}_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれの、場合によ 20
 っては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは 30

R^1 と A は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 と A が結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-\text{OC}_1 \sim 6$ アルキル、 $-\text{OC}_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 と A が結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合 40
 によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-\text{OC}_1 \sim 6$ アルキル、 $-\text{OC}_3 \sim 8$ シクロアルキルの中 50
 からなされる。

【0062】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物は、クレアチニン、シアヌル酸、メラミン、ジアルキルヒダントインいずれかの塩である。

【0063】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混

合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

【0064】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物は、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と混合する前には、0.5～60%w/vの濃度の水溶液である。

【0065】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合は、混合チャンバーの中で起こり、混合中にその混合チャンバーに出入りする水の連続流が存在している。

【0066】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、実質的にその殺生物剤が形成されたときに媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから150秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから180秒以内に媒体に適用する。

10

【0067】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合チャンバーは導管である。

20

【0068】

本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、混合は混合チャンバーの中で起こり、その外ではその混合中に水の連続流が存在していない。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、実質的に混合が完了した直後に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから150秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから180秒以内に媒体に適用する。

30

【0069】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、アルカリ金属の次亜塩素酸塩、アルカリ土類金属の次亜塩素酸塩、安定な塩素担体から水中に放出される次亜塩素酸塩、塩素ガスからその場で形成される次亜塩素酸塩、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、安定な塩素担体の選択を、トリクロロシアヌル酸、ジクロロジメチルヒダントイン、クロロジメチルヒダントインからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウムからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムである。

40

【0070】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の選択を、カルバミン酸、スルファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。

【0071】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、カルバミン酸、スル

50

ファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシンからなるグループの中から行なう。

【0072】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。

10

【0073】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えず、混合チャンバーは、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と窒素含有化合物を混合するときに水が内部を流れる導管を備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液を導管の中でin situで調製した後、窒素含有化合物をその導管に添加する。

【0074】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物を希釈した後次亜塩素酸塩酸化剤と混合する。

20

【0075】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に8.0~11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも8.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも11.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に11.5を超えない。

30

【0076】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体の選択を、パルプ工場や製紙工場の水、冷却塔の水、排水、再生された排水、粘土スラリー、デンプン・スラリー、スラッジ、土、コロイド状態濁液、灌漑用水からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はパルプ工場や製紙工場の処理水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は冷却塔の水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は再生された排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は粘土スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はデンプン・スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はスラッジである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は土である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はコロイド状態濁液である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は灌漑用水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は、強力な還元剤を含む媒体、または還元能力の大きな（すなわちORPが150ミリボルト以下の）媒体である。

40

【0077】

50

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、添加される臭化物の不在下で次亜塩素酸塩酸化剤と塩または塩の混合物を混合し、かつ、殺生物剤を適用している間、媒体が、添加される臭化物を実質的に含んでいない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を補足または増強する成分としての臭化物を媒体に添加しない。

【0078】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：2未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、約1：5～1：10のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：10未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：25未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1：50未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。

10

【0079】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を製造するときの少なくとも8.0という安定なpHが維持される速度でその殺生物剤を媒体に適用する。

【0080】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体に適用する直前の殺生物剤の濃度は、全塩素に換算して1000～12000ppmである。

【0081】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約5～約11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約6～約10である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約7～約9である。

20

【0082】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して0.5～300ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して1～10ppmである。

30

【0083】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから1時間以内は有効である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから15分以内は有効である。

【0084】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と関連させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と関連している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

40

50

【0085】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

10

【0086】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

20

30

【0087】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

40

【0088】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明の

50

この実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

【0089】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

10

【0090】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はある系の中に存在しており、その系が正常に機能している間に、その系からその媒体の一部が廃棄されて交換される。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、系が正常に機能している間に廃棄されて交換される一部の媒体は、系が正常に機能している間に連続的に廃棄されて交換される。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、系が正常に機能している間に廃棄されて交換される一部の媒体は、系が正常に機能している間に24時間ごとに廃棄されて交換される。

20

【0091】

本発明の別の実施態様によれば、媒体に殺生物剤を適用する装置であって、

一般式 $Y^{x-}Z^{n+}_{x/n}$ の塩（ただし x と Y^{x-} は上に定義した通りであり、 Z^{n+} は、上に定義した $[NH_2R^3R^4]^+$ の形態のカチオン以外のカチオンであり、 n は1以上の整数である）と、

COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子Qと

からなるグループの中から選択した窒素含有化合物またはその混合物を含む窒素含有化合物リザーバと、

濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化物希釈液の供給源と、

30

上記希釈液と上記窒素含有化合物またはその混合物を、次亜塩素酸塩に対する窒素含有化合物中の窒素原子のモル比を少なくとも1:1にして混合して殺生物剤を製造する混合チャンバーとを備える装置も提供される。

【0092】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

【0093】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

40

【0094】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのCOOHとSO₃H

50

うちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0095】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Qは、COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子であり、Y^{x-}は、この両性分子のアニオン形態である。

【0096】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を含む次亜塩素酸塩含有リザーバと、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る希釈装置とを備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置と混合チャンバーは単一の導管であり、その導管は、塩または塩の混合物と混合する前に次亜塩素酸塩酸化剤を希釈する構成にされている。

【0097】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物は、窒素含有化合物を含むリザーバの中に水溶液として存在している。

【0098】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。

【0099】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、装置はさらに、混合チャンバーから殺生物剤を媒体に適用できる構成にした出口を備えている。

【0100】

本発明の別の実施態様によれば、媒体中の微生物または生物膜の増殖を制御する方法であって、窒素含有化合物と、臭化物と、次亜塩素酸塩酸化剤の水溶液とを混合して殺生物剤を形成し（ただし、窒素含有化合物の選択は、一般式Y^{x-}[NH₂R³R⁴]⁺_xの塩と、一般式Y^{x-}Zⁿ⁺_{x/n}の塩と、分子Yそのものからなるグループの中から行ない、ここに

Zとnは上に定義した通りであり、

Y^{x-}は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む酸Yの塩基形態であり；

[NH₂R³R⁴]⁺は、塩基NHR³R⁴の酸性形態であって、

R³とR⁴は、それぞれ独立に、HとC₁~₈アルキルからなるグループの中から選択するか、

R³とR⁴は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、場合によっては1つ以上の基で置換された5~10員の複素環を形成しており、その置換基の選択は、C₁~₆アルキル、C₃~₈シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、-OC₁~₆アルキル、-OC₃~₈シクロアルキルからなるグループの中から行ない；

xは1~3であり；

次亜塩素酸塩に対する窒素含有化合物中の窒素原子のモル比は少なくとも1:1である）

、

その殺生物剤を媒体に適用する操作を含む方法も提供される。

【0101】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド

部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} において、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0102】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、COOHとSO₃Hからなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのCOOHとSO₃Hうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0103】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} は一般式[R¹R²N-A-COO]^{x-}または一般式[R¹R²N-A-SO₃]^{x-}で表わされ、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖のC₁~₂₀アルキル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルケニル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、直鎖または分岐鎖のC₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのいずれかであり、ただしC₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、-COOH、-COH、-SCH₃、-NH₂、=NH、-NHC(=NH)NH₂、-C(=O)NH₂、-OH、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、-SO₃H、=O、C₁~₈アルキル、C₃~₈シクロアルキル、C₄~₉シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-O-C₃~₈シクロアルキル、-O-C₄~₉シクロアルキルアルキル、-O-フェニル、-O-4-メチルフェニル、-O-ベンジル、-SO₂R⁷、-NHR⁷の中からなされ（ただしR⁷は、H、C₁~₈アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-NH₂のいずれかである）、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1~3個のヘテロ原子を含んでおり；

R¹とR²は、それぞれ独立に、H、直鎖または分岐鎖のC₁~₂₀アルキル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルケニル、直鎖または分岐鎖のC₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、直鎖または分岐鎖のC₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのいずれかであり、ただしC₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、-COOH、-COH、-SCH₃、-NH₂、=NH、-NHC(=NH)NH₂、-C(=O)NH₂、-OH、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、-SO₃H、=O、C₁~₈アルキル、C₃~₈シクロアルキル、C₄~₉シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-O-C₃~₈シクロアルキル、-O-C₄~₉シクロアルキルアルキル、-O-フェニル、-O-4-メチルフェニル、-O-ベンジル、-SO₂R⁷、-NHR⁷の中からなされ（ただしR⁷は、H、C₁~₈アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、-NH₂のいずれかである）、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₃~₁₀シクロアルキル、C₄~_{C₂₀}アルキルシクロアルキル、C₄~₁₀シクロアルケニル、C₄~₁₀シクロアルキニル、C₆~_{C₁₀}アリールのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1~3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

R¹とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5~10員の複素環または5~10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、R¹とAが結合する窒素原子の自由電

10

20

30

40

50

子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

10

【0104】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、 Y^{x-} は一般式 $R^1R^2N-A-COOH$ または一般式 $R^1R^2N-A-SO_3H$ で表わされ、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、H、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；

20

R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、H、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、H、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーのそれぞれは、場合によってはN、O、Sの中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

30

40

R^1 とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの

50

中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

【0105】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物を混合して臭化物とアミンの混合物を形成し、それを希釈した後に次亜塩素酸塩と混合する。本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、臭化物を窒素含有化合物とは別に希釈し、臭化物を希釈した後に窒素含有化合物および次亜塩素酸塩と混合する。

10

【0106】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物、またはその混合物である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物の選択を、HBr、LiBr、NaBr、KBr、CaBr₂、MgBr₂、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物は、臭化ナトリウムと臭化カリウムからなるグループの中から選択した塩を含んでいる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物はNaBrを含んでいる。

20

【0107】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は、20：1～1：10のモル比で存在している。本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は、2：1～1：2のモル比で存在している。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は同じモル数が存在している。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1：10～20：1である。本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1：2～2：1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1：1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈前の臭化物と窒素含有化合物の全量は、10～40%w/vである。

30

【0108】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

【0109】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物は、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と混合する前には、0.5～60%w/vの濃度の水溶液である。

40

【0110】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合は、混合チャンバーの中で起こり、混合中にその混合チャンバーに出入りする水の連続流が存在している。

【0111】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、実質的にその殺生物剤が形成されたときに媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば

50

、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから150秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、その殺生物剤が形成されてから180秒以内に媒体に適用する。

【0112】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、混合チャンバーは導管である。

【0113】

本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、混合は混合チャンバーの中で起こり、その外ではその混合中に水の連続流が存在していない。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、実質的に混合が完了した直後に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから30秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから60秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから90秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから120秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから150秒以内に媒体に適用する。本発明のこの実施態様の他の変形例によれば、殺生物剤を、混合が完了してから180秒以内に媒体に適用する。

【0114】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、アルカリ金属の次亜塩素酸塩、アルカリ土類金属の次亜塩素酸塩、安定な塩素担体から水中に放出される次亜塩素酸塩、塩素ガスからその場で形成される次亜塩素酸塩、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、安定な塩素担体の選択を、トリクロロシアヌル酸、ジクロロジメチルヒダントイン、クロロジメチルヒダントインからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤の選択を、次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウムからなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムである。

【0115】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の選択を、カルバミン酸、スルファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、ならびにこれらの混合物からなるグループの中から行なう。

【0116】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、カルバミン酸、スルファミン酸、グリシン、グルタミン、アルギニン、ヒスチジン、リシンからなるグループの中から行なう。

【0117】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。

【0118】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物と混合する前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して24,000ppmを超えず、混合チャンバーは、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液と窒素含有化合物を混合するとき、水が内部を流れる導管を備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によ

れば、窒素含有化合物と混合する直前の次亜塩素酸塩酸化剤水溶液中の次亜塩素酸塩酸化剤の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤水溶液を導管の中でin situで調製した後、窒素含有化合物をその導管に添加する。

【0119】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物を希釈した後に次亜塩素酸塩酸化剤と混合する。

【0120】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に8.0~11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも8.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも9.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも10.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に少なくとも11.0である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、媒体に適用する直前に11.5を超えない。

【0121】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体の選択を、パルプ工場や製紙工場の処理水、冷却塔の水、排水、再生された排水、粘土スラリー、デンプン・スラリー、スラッジ、土、コロイド状懸濁液、灌漑用水からなるグループの中から行なう。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はパルプ工場や製紙工場の水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は冷却塔の水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は再生された排水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は粘土スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はデンプン・スラリーである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はスラッジである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は土である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はコロイド状懸濁液である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は灌漑用水である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体は、強力な還元剤を含む媒体、または還元能力の大きな（すなわちORPが150ミリボルト以下の）媒体である。

【0122】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1:2未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、約1:5~1:10のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1:10未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1:25未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を、1:50未満のデューティ・サイクルで媒体に定期的に適用する。

【0123】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤を製造するときの少なくとも8.0という安定なpHが維持される速度でその殺生物剤を媒体に適用する。

【0124】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体に適用する直前の殺生物剤の濃度は、全塩素に換算して1000~12000ppmである。

【0125】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約5～約11.5である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約6～約10である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤のpHは、その殺生物剤を媒体に適用する前に約7～約9である。

【0126】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して0.5～300ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体中の殺生物剤の濃度は、その殺生物剤をその媒体に適用するとき、塩素に換算して1～10ppmである。

10

【0127】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから1時間以内は有効である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、媒体に適用してから15分以内は有効である。

【0128】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも50%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

20

30

【0129】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも75%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

40

【0130】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後3時間以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後1時間以内に少なくとも90%低

50

下させることができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、微生物の活性を投与後30分以内に少なくとも90%低下させることができる。本発明のこの実施態様のこれら変形例の文脈では、微生物の活性低下は、処理する系の作業効率の増大と相関させることができる。例えば製紙機械では、微生物の活性が低下すると、製紙機械の稼働性が向上するであろう。いくつかの文脈では、微生物の活性低下は、ATPの産生低下またはカタラーゼの産生低下と相関している可能性がある。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をテスト・サンプルで測定する。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、微生物の活性低下をその場で測定する。

10

【0131】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも50%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

20

【0132】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも75%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

30

【0133】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後3時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後1時間以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、殺生物剤は、液体テスト・サンプル中の微生物を投与後30分以内に少なくとも90%殺すことができる。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は少なくとも0.5ppmである。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記の期間が経過した後、全塩素に換算した残留殺生物剤は、少なすぎて測定できない。

40

【0134】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、媒体はある系の中に存在しており、その系が正常に機能している間に、その系からその媒体の一部が廃棄されて交換される。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、系が正常に機能している間に廃棄されて交換される一部の媒体は、系が正常に機能している間に連続的に廃棄されて交換される。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、系が正常に機能している間に廃棄されて交換される一部の媒体は、系が正常に機能している間に24時間ごとに廃棄されて交換される。

50

【0135】

本発明の一実施態様によれば、処理する液体に殺生物剤を導入する装置であって、

一般式 $Y^{x-} [NH_2R^3R^4]^+_x$ の塩、一般式 $Y^{x-} Z^{n+}_{x/n}$ の塩、分子Yそのもの（ただしY、 R^3 、 R^4 、x、Z、nは上に定義した通りである）からなるグループの中から選択した窒素含有化合物を含む窒素含有化合物リザーバと、

濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩希釈液の供給源と、

臭化物希釈液の供給源と、

次亜塩素酸塩希釈液と、臭化物希釈液と、窒素含有化合物を、次亜塩素酸塩に対する窒素含有化合物中の窒素原子のモル比を少なくとも1:1にして混合して殺生物剤を製造する混合チャンバーとを備える装置も提供される。

10

【0136】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源の濃度は、全塩素に換算して12,000ppmを超えない。

【0137】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中からは行ない、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

20

【0138】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Yの選択を、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、 $COOH$ と SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中からは行ない、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、上記少なくとも1つの $COOH$ と SO_3H うちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0139】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、Qは、 $COOH$ と SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子であり、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。

30

【0140】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、次亜塩素酸塩酸化剤希釈液の供給源は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を含む次亜塩素酸塩含有リザーバと、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る希釈装置とを備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置は、次亜塩素酸塩酸化剤溶液を希釈して、濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えない次亜塩素酸塩酸化剤希釈液を作る。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈装置と混合チャンバーは単一の導管であり、その導管は、塩または塩の混合物と混合する前に次亜塩素酸塩酸化剤を希釈する構成にされている。

40

【0141】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物は、窒素含有化合物を含むリザーバの中に水溶液として存在している。

【0142】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物は、窒素含有化合物を含むリザーバの中に存在している。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物は別のリザーバの中に存在している。

【0143】

50

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物希釈液の供給源は、臭化物溶液を含む臭化物含有リザーバと、その臭化物溶液を希釈して臭化物希釈液にする希釈装置を備えている。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物を希釈する希釈装置と、酸化剤を希釈する希釈装置と、混合チャンバーは単一の導管であり、窒素含有化合物と混合する前および臭化物と混合する前に、次亜塩素酸塩酸化剤を希釈する構成にされている。

【0144】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物またはその混合物に含まれる窒素原子の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比は、1:1よりも大きい。

10

【0145】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は、20:1~1:10のモル比で存在している。本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は、2:1~1:2のモル比で存在している。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、臭化物と窒素含有化合物は同じモル数が存在している。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1:10~20:1である。本発明のこの実施態様の別の変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1:2~2:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、窒素含有化合物に含まれる第一級アミン基の臭化物に対するモル比は1:1である。本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、希釈前の臭化物と窒素含有化合物の全量は、10~40%w/vである。

20

【0146】

本発明のこの実施態様のいくつかの変形例によれば、システムはさらに、処理する液体の中に混合容器から殺生物剤を導入できる構成の出口を備えている。

【0147】

本発明の実施態様を、以下に示す多数の実施例と添付の図面を参照してより具体的に説明する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0148】

図1に示した装置によって殺生物剤が製造され、その殺生物剤が1つ以上の場所2で媒体3（例えば水）の中に導入または適用される。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤は、次亜塩素酸塩酸化剤と、窒素含有化合物の塩またはこのような塩の混合物とを混合することによって形成される。なおこの塩は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含んでいる。本発明のいくつかの実施態様では、この塩は一般式 $Y^{x-} [NH_2R^3R^4]^+_x$ で表わされる。ただし

40

Y^{x-} は、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む酸Yの塩基形態であり；

$[NH_2R^3R^4]^+$ は、塩基 NHR^3R^4 の酸性形態であって、

R^3 と R^4 は、それぞれ独立に、Hと $C_1 \sim 8$ アルキルからなるグループの中から選択するか、

R^3 と R^4 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、場合によっては1つ以上の基で置換された5~10員の複素環を形成しており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルからなるグループの中から選択し；

xは1~3である。

50

【0149】

本発明のいくつかの実施態様では、Yの選択を、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分を含む直鎖分子、分岐鎖分子、環式分子からなるグループの中から行なう。本発明のこれら実施態様のうちのいくつかでは、 Y^{x-} は、この分子の塩基形態である。本発明のこれら実施態様のうちのいくつかでは、上記少なくとも1つのアミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。

【0150】

本発明のいくつかの実施態様では、Yの選択を、第一級アミン部分、第二級アミン部分、第三級アミン部分からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分と、 $COOH$ と SO_3H からなるグループの中から選択した少なくとも1つの部分とを含む両性分子からなるグループの中から行なう。本発明のこれら実施態様のうちのいくつかでは、 Y^{x-} は、この両性分子のアニオン形態である。本発明のこれら実施態様のうちのいくつかでは、上記少なくとも1つの $COOH$ と SO_3H のうちの少なくとも1つはイオン化されて対応するアニオン形態になっている。本発明のいくつかの実施態様では、 Y^{x-} は一般式 $[R^1R^2N-A-COO]^{x-}$ または一般式 $[R^1R^2N-A-SO_3]^{x-}$ で表わされ、

Aは、結合、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；

R^1 と R^2 は、それぞれ独立に、 H 、直鎖または分岐鎖の $C_1 \sim 20$ アルキル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルケニル、直鎖または分岐鎖の $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのいずれかであり、ただし $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $-COOH$ 、 $-COH$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、4-ヒドロキシフェニル、5-イミダゾリル、3-インドリル、ハロゲン、 $-SO_3H$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-O-C_3 \sim 8$ シクロアルキル、 $-O-C_4 \sim 9$ シクロアルキルアルキル、 $-O$ -フェニル、 $-O$ -4-メチルフェニル、 $-O$ -ベンジル、 $-SO_2R^7$ 、 $-NHR^7$ の中からなされ（ただし R^7 は、 H 、 $C_1 \sim 8$ アルキル、フェニル、4-メチルフェニル、ベンジル、 $-NH_2$ のいずれかである）、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_2 \sim 20$ アルキニル、 $C_3 \sim 10$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルケニル、 $C_4 \sim 10$ シクロアルキニル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールのそれぞれは、場合によっては N 、 O 、 S の中から選択した1～3個のヘテロ原子を含んでおり；あるいは

R^1 とAは、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10

10

20

30

40

50

員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされ；あるいは

R^1 と R^2 は、これらの基が結合する窒素原子と合わさって、5～10員の複素環または5～10員の複素芳香族環を形成しており、その環において、 R^1 とAが結合する窒素原子の自由電子対は芳香族 π 電子系の一部ではなく、上記5～10員の複素環または複素芳香族環は、場合によっては1個以上の基で置換されており、その置換基の選択は、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $-OC_1 \sim 6$ アルキル、 $-OC_3 \sim 8$ シクロアルキルの中からなされる。

10

【0151】

本発明の別の実施態様では、塩は $Y^{x-}Z^{n+}_{x/n}$ の形態である。ただし Y^{x-} は上に定義した通りであり、 Z^{n+} は、上に定義した $[NH_2R^3R^4]^+$ の形態のカチオン以外のカチオンであり、 n は1以上の整数である。

【0152】

本発明の別の実施態様では、次亜塩素酸塩を窒素含有化合物と混合する。この窒素含有化合物は、塩ではなくて上に定義した化合物Yそのものである。ただし化合物Yは、スルファミン酸、メラミン、シアヌル酸、ヒダントイン、ジアルキルヒダントイン（例えばジメチルヒダントイン）、ピウレット、スクシンアミド、スクシンイミド、クレアチン、クレ

20

【0153】

以下に説明するように、本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤を形成する際に、次亜塩素酸塩と窒素含有化合物またはその塩を、臭化物とも混合する。

【0154】

図1では、リザーバ4が次亜塩素酸塩の溶液を含んでおり、リザーバ6が窒素含有化合物またはその塩の溶液を含んでいる。本発明のいくつかの実施態様では、リザーバ6に含まれる溶液は臭化物も含んでいる。

【0155】

図1からわかるように、水が、図1でリザーバ8として示した供給源8から供給される。供給源8からの水はポンプ70によって吸引され、水管10を通り、並列に配置した流量計72を通り、対応する一対の分岐ライン12、14に入る。分岐ライン12、14はミキサー21に接続されていて、そのミキサー21から、さまざまな場所2にある媒体3へとつながる共通出口パイプ16に水が供給される。低水流スイッチ71がライン12の流量計72に接続されている。出口パイプ16にはサイホン・ブレーカ86が取り付けられている。出口パイプ16には、殺生物剤のpHをモニターするpHセンサー47も取り付けることができる。

30

【0156】

ポンプ P_1 と P_2 （例えば拍動型ポンプ、蠕動型ポンプ、他のタイプのポンプ、従来技術で知られている同等なポンプ（ベンチュリー・ポンプなど）にすることができる）がそれぞれリザーバ4とリザーバ6からそれぞれライン75と73を通じて次亜塩素酸塩と窒素含有化合物またはその塩を吸い上げ、それぞれ接合部82と接合部80でライン14とライン12に入れる。これら接合部は、例えば単純なT字型コネクタにすること、またはリザーバ4とリザーバ6からの溶液を、ライン14とライン12を流れる水と容易に混合できるような設計にすることができる。リザーバ6とリザーバ4の間には、校正管76、84と、バルブ74が存在している。

40

【0157】

したがってリザーバ4とリザーバ6に含まれている諸成分の濃度と、その成分をそれぞれライン12と14に吸い上げる速度と、ライン12と14を通過する水流の速度を変えることにより、次亜塩素酸塩酸化剤と窒素含有化合物またはその塩を望む割合で希釈し、混合することができる。したがって反応生成物、すなわち次亜塩素酸塩酸化剤と窒素含有化合物また

50

はその塩との反応によって生成した殺生物剤は、その殺生物剤の形成後わずかな時間で出口パイプ16から媒体3に直接適用することができる。本発明の別の実施態様（図示せず）では、ミキサー21の代わりに入口チャンバーまたは接合部を用いる。その場合、両方の希釈液が出口パイプ16の中を流れていくときに混合されて反応し、その混合流体が出口パイプ16を通過し終わって液体3の中に入るまでに殺生物剤が製造される。本発明によるこの別の実施態様では、ミキサー21ではなくて出口パイプ16が、混合チャンバーとして機能する。

【0158】

図1に示したように窒素含有化合物またはその塩の溶液を希釈した後に次亜塩素酸塩酸化剤希釈液と混合するが、臭化物を使用しない本発明の実施態様では、この溶液を希釈した後に次亜塩素酸塩希釈液と混合せねばならないことはない。窒素含有化合物またはその塩は、次亜塩素酸塩と混合する前に希釈されているかどうかに関係なく、次亜塩素酸塩と同じモル数、または次亜塩素酸塩よりも過剰なモル数で、次亜塩素酸塩と混合すべきである。いくつかの実施態様では、窒素含有化合物またはその塩と混合する直前の次亜塩素酸塩の濃度が全塩素に換算して24,000ppmを超えないことと、いくつかの実施態様では、媒体に適用する前の殺生物剤の濃度が全塩素に換算して12,000ppmを超えないこともわかるであろう。

【0159】

ミキサー21を用いるかどうかに関係なく、出口パイプ16を通過する流れは、殺生物剤が媒体3の中に導入される前に分解する時間がないほど十分に速い必要がある。本発明の多くの実施態様では、希釈した酸化剤と、窒素含有化合物またはその塩と、希釈した臭化物（もし存在するならば）とが互いに混合されて殺生物剤が形成された後、その殺生物剤がパイプ16から媒体3の中に注入されるまでの時間は3分未満である。いくつかの実施態様では、その時間は2分半未満であり、いくつかの実施態様では、その時間は2分未満であり、いくつかの実施態様では、その時間は1分半未満であり、いくつかの実施態様では、その時間は1分未満であり、いくつかの実施態様では、その時間は30秒未満である。殺生物剤が数分間を超えて安定である本発明の他の実施態様では、殺生物剤を（例えばリザーバ（図示せず）に）保管した後に媒体に適用することができる。

【0160】

2つの分岐ライン12、14には制御バルブ22、24を備えていて、分岐ライン12、14を通過する水の流速を制御できるようになっている。

【0161】

上記のバルブとポンプの制御は、制御システム（図示せず）によって実現することができる。したがって出口ライン16は、殺生物剤のpHを検知するpHセンサー47も備えることができる。pHセンサー47は、制御システムにフィードバックを与えることができるため、そのフィードバックにตอบสนองして殺生物剤の製造が制御される。制御システムは、供給源8からの水の供給を電気バルブ48を通じて制御することができる。本発明の装置は、アラームまたは他の信号伝達装置（例えば、制御システムにフィードバックを与えることのできる水流スイッチ71）を備える構成にすることもできる。図示したシステムはさらに、処理する媒体に出口ライン16を通じて殺生物剤を供給する時間の長さ、その殺生物剤を供給する時間間隔の両方をあらかじめ設定することのできるタイマー（図示せず）を備えることができる。制御システムは、ミキサー21の動作を制御することもできる。

【0162】

水の供給源8から2つの分岐ライン12と14に水を供給するライン10は、追加の制御装置（例えば、流速または流量を示す流量計58）を備えることができる。

【0163】

すでに指摘したように、リザーバ4内の溶液は次亜塩素酸塩酸化剤を含んでおり、リザーバ6内の溶液は少なくとも1つの窒素含有化合物またはその塩を含んでおり、本発明のいくつかの実施態様では、リザーバ6内の溶液はさらに臭化物を含んでいる。臭化物は、存在する場合には、適切な任意の形態で供給することができる。本発明のいくつかの実施態

10

20

30

40

50

様では、臭化物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化塩（例えば臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム）、または臭化水素酸として提供される。

【0164】

酸化剤の選択は、アルカリ金属とアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩（例えば次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム）の中から行なうことができる。

【0165】

本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に適用する直前に少なくとも8.0である。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に適用する直前に少なくとも9.5である。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に注入する直前に少なくとも10.0である。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に適用する直前に少なくとも10.5である。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に適用する直前に少なくとも11.0である。本発明のいくつかの実施態様では、殺生物剤のpHは、媒体3に適用する直前に11.5を超えない。本発明の一実施態様では、殺生物剤を製造するときの少なくとも8.0という安定なpHが維持される速度でその殺生物剤を適用する。

【0166】

図2は図1と似ており、図2のシステムの要素のうちで、図1のシステムにおけるのと同じで同様に機能する要素を表わすのに同じ参照番号が使用してある。図2では、水流ライン12が1つだけ使用されていて、ミキサー21は存在していない。リザーバ4からの溶液は、リザーバ6からの溶液が水流ライン12に導入されるよりも上流で水流ライン12に導入される。この構成では、窒素含有化合物またはその塩の次亜塩素酸塩酸化剤に対するモル比が少なくとも1:1である限り、窒素含有化合物またはその塩に臭化物が含まれていてもいなくても、窒素含有化合物またはその塩の希釈液を、酸化剤希釈液の存在下で形成することができる。両方の希釈液がライン12を流れていくうちに混合され、図2に示してあるようにライン12の延長部であるパイプ16を通過する。

【0167】

図1に示した実施態様の変形例では、臭化物を希釈して窒素含有化合物とは別にミキサー21に導入することができる。図2に示した実施態様の変形例では、臭化物を窒素含有化合物とは別にライン12に導入できるが、臭化物は、窒素含有化合物がライン12に導入される場所よりも上流でライン12に導入されてはならない。

【0168】

ここに示した本発明の実施態様では、次亜塩素酸塩酸化物を希釈した後に窒素含有化合物またはその塩と混合する。

【0169】

本特許出願の文脈では、“有効な”という用語は、殺生物剤に関して使用する場合には、その殺生物剤が微生物の増殖を制御でき、残留する殺生物剤が全塩素に換算して少なくとも0.5ppmであることを意味する。なお増殖制御能力は、液体テスト・サンプルに含まれる微生物の少なくとも50%を投与後3時間以内に殺す能力として示される。

【0170】

この出願では、“デューティ・サイクル”という用語は、(a) 処理する水に殺生物剤を投与する時間の長さ と (b) 処理する水に殺生物剤を投与しない時間の長さの比を意味する。

【0171】

生物膜の制御という文脈では、本発明の実施態様において、生物膜を制御するのにその生物膜の内側にいる微生物を殺す必要がないことと、その場合に生物膜が制御されたことは、生物膜の存在が減ったことの直接観察から、または例えばATPの産生減少の観察から、またはカタラーゼの産生減少の観察から、または生物膜の制御や処理する系の作業効率の向上と相関している可能性のある他の測定可能な変数から証明できることもわかるであ

ろう。

【0172】

本発明は、本発明の実施態様に関する以下に例示する具体的な実施例を通じてよりよく理解できよう。

【0173】

実施例

シリーズ1

【0174】

概要：テストは水性テスト系で実施した。この水性テスト系は、1回ごとに、デンプン（約7.5g/l）と、水酸化カルシウム（94ppm）と、炭酸水素ナトリウム（1320ppm）とを添加した脱イオン（DI）水で構成し、塩酸を用いてpHを8.17に調節した。微生物の懸濁液を、製紙機械の表面から採取したピンク色の粘着物のサンプルから調製した。微生物（MO）は37℃で増殖させた。

10

【0175】

それぞれのテストで、（a）殺生物剤を脱イオン水だけに添加した場合と、（b）媒体サンプルを殺生物剤で処理せずに放置した場合を対照とした。

【0176】

以下の実施例では、本発明の実施態様による殺生物剤を、上に説明した殺生物剤の製造法で調製した。添加後の殺生物剤の望ましい最終濃度を考慮し、殺生物剤を含む適量の溶液をそれぞれのテスト容器に添加した。以下の実施例では、これら濃縮液に含まれる残留全塩素を測定することにより、殺生物活性成分の分解速度をモニターした。

20

【実施例1】

【0177】

酸化還元電位（ORP）

【0178】

G. Degramont、『水処理ハンドブック』、シュプリングー-フェアラーク社、1991年、249～250ページ（その内容は、参考としてこの明細書に組み込まれているものとする）に従い、ORP電極（WTW）を利用して酸化還元電位を測定した。

【0179】

この実施例では4つのテストを行なった。

30

【0180】

テスト1：アメリカ合衆国特許第6,478,972号（“Shim”）に従い、スルファミン酸ナトリウム（7.2gのNaOHを含む100mlの脱イオン水に14.62gのスルファミン酸を溶かした）と次亜塩素酸ナトリウム（Cl₂に換算して10.5%w/v、市販されている溶液）を混合し（スルファミン酸塩とCl₂のモル比は1.007：1）、Shimが“安定化次亜塩素酸塩溶液”と名づけたものを作った。得られた混合物を所定の体積それぞれの水性テスト系にただちに添加し、それぞれ（全塩素に換算して）4.2、8.4、12.6ppmの供給レベルが維持されるようにした。

【0181】

テスト2：Shimに従い、スルファミン酸ナトリウム（7.2gのNaOHを含む100mlの脱イオン水に14.62gのスルファミン酸を溶かした）と次亜塩素酸ナトリウム（Cl₂に換算して10.5%w/v、市販されている溶液）を混合し（スルファミン酸塩とCl₂のモル比は1.007：1）、Shimが“安定化次亜塩素酸塩溶液”と名づけたものを作った。臭化ナトリウム（15.5%w/v、Br⁻とCl₂のモル比は1.014：1）をその“安定化次亜塩素酸塩溶液”に混合した。NaBrをその“安定化次亜塩素酸塩濃縮液”添加するとすぐに、わずかな色の変化が見られた。得られた混合物を所定の体積それぞれの水性テスト系にただちに添加し、それぞれ（全塩素に換算して）4.2、8.4、12.6ppmの供給レベルが維持されるようにした。

40

【0182】

テスト3：Shimに従い、スルファミン酸ナトリウム（100mlの脱イオン水に14.62gのスルファミン酸を溶かした）と次亜塩素酸ナトリウム（Cl₂に換算して10.5%w/v、市販されて

50

いる溶液)を混合し(スルファミン酸塩と Cl_2 のモル比は1.007:1)、Shimが“安定化次亜塩素酸塩溶液”と名づけたものを作った。臭化ナトリウム(15.5%w/v)をその“安定化次亜塩素酸塩溶液”に混合した(Br^- と Cl_2 のモル比は1.014:1)。NaBrをその“安定化次亜塩素酸塩溶液”に添加するとすぐに、顕著な色の変化が見られた。得られた混合物を所定の体積それぞれの水性テスト系にただちに添加し、それぞれ(全塩素に換算して)4.2、8.4、12.6ppmの供給レベルが維持されるようにした。

【0183】

テスト4: Shimに従い、スルファミン酸(100mlの脱イオン水に14.62g)と次亜塩素酸ナトリウム(Cl_2 に換算して10.5%w/v、市販されている溶液)を混合した。この混合物を所定の体積それぞれの水性テスト系にただちに添加し、それぞれ(全塩素に換算して)4.2、8.4、12.6ppmの供給レベルが維持されるようにした。それと同時に、NaBr(15.5%w/v、 Br^- と Cl_2 のモル比は1.014:1)を水性系に別に添加した。

【0184】

テスト2、3、4では、殺生物剤を水性系に添加してから2時間後にORPを測定した。結果を表1に示してある。Ppmの数値は、 Cl_2 の量として表わした殺生物剤の供給レベルである。

【0185】

【表1】

表1

	ORP (ミリボルト)		
処理	テスト4	テスト2	テスト3
8.4ppm、DIのみ	340	405	420
4.2ppm	238	310	348
8.4ppm	231	294	330
12.6ppm	250	284	295
0ppm	200	200	200

【0186】

表1の結果から、Shimの方法において化合物を添加する順番および方法と、化合物が何であるかが重要であることがわかる。

【実施例2】

【0187】

残留している全塩素

【0188】

DPD比色測定法(『廃棄物と排水を調べる標準的な方法』、第17版、1989年、4-62~4-64ページを参照のこと。なおその内容は、参考としてこの明細書に組み込まれているものとする)を利用し、殺生物剤を添加してから24時間後に水性系に残留している全塩素を測定した。従来技術で知られているように、水性系における酸化剤の分解速度は系ごとに決まっている。すなわちある決まった1つの酸化剤の分解速度は、ある決まった1つの水性系において再現可能である。

【0189】

テスト4は、実施例1で実施したテスト4と同じである。

【0190】

テスト5: 本発明の一実施態様に従い、スルファミン酸ナトリウム(7.2gのNaOHを含む100mlの脱イオン水に14.62gのスルファミン酸を溶かした)をNaBr(100mlの脱イオン水に15.5g)(スルファミン酸ナトリウムとNaBrの両方とも次亜塩素酸ナトリウムと同じモル数

）と混合し、脱イオン水で希釈した。次亜塩素酸ナトリウム（ Cl_2 に換算して10.5%w/v）を脱イオン水で希釈した（4200ppmの濃度にした。 Cl_2 に換算して0.42%w/v。スルファミン酸塩および臭素イオンと同じモル数）。これら2つの希釈溶液を上記に説明した手続きに従って混合した。殺生物剤を全塩素に換算して2.1、4.2、6.3ppmの供給レベルで水性系にただちに添加した。結果を表2に示してある（供給量に対する全塩素の%として表示）。

【0191】

【表2】

表2

処理	全 Cl_2 （供給量に対する%）			
	テスト4、10分後	テスト4、24時後	テスト5、10分後	テスト5、24時後
8.4ppm、DI	48.8	53.6		
4.2ppm、DI			119.05	107.1
2.1ppm			42.86	2.4
4.2ppm	31	19.05	57.14	50
6.3ppm			71.4	57.1
8.4ppm	29.8	27.4		
12.6ppm	39.7	34.1		

*殺生物剤処理が0ppmであった対照サンプルでは、10分後も24時間後も全 Cl_2 は0ppmであった。

【0192】

この結果から、Shimらの方法に従って形成した殺生物剤は、本発明の一実施態様に従って形成した殺生物剤と異なっていることがわかる。

【実施例3】

【0193】

アデノシン三リン酸（ATP）の濃度

【0194】

ATPのレベルは微生物の生化学活性に関する1つの指標として役立つため、それ自体が、殺生物剤に曝露した後に微生物培養物が生き延びたことを示すよいモデルとなる。そこで上記に説明したテスト4と5の水性系において、殺生物剤を添加してから20分後のATPの濃度を測定した。結果を表3に示してある。

【0195】

10

20

30

【表 3】

表3

	テスト4	テスト5
処理	ATP (ng/ml)	ATP (ng/ml)
2. 1ppm		0. 58
4. 2ppm	0. 75	0. 53
6. 3ppm		0. 44
8. 4ppm	0. 7	
12. 6ppm	0. 56	
0ppm	0. 61	0. 61

10

【0196】

表3に示してある結果から、Shimらの方法に従って製造した殺生物剤（処理する水にスルファミン酸で安定化させた次亜塩素酸ナトリウムを添加した後、NaBrを添加した）は、本発明の一実施態様に従ってスルファミン酸ナトリウムと、臭化ナトリウムと、次亜塩素酸ナトリウムから形成した殺生物剤よりも、20分間にわたって接触させた後に微生物の活性を制御する効果が小さいことがわかる。この結果は、Shimが提示しているデータと一致している。すなわちShimは、彼の製品の抗微生物効果は、処理する水に投与してから24時間以上経過した後になって現われると述べている。

20

【実施例 4】

【0197】

好気性微生物の全カウント数

【0198】

この実施例と他の実施例における生存カウント数テストの一般的な手続きは、特に断わらない限り、以下の通りである。以下の水性系に殺生物剤を添加してから30分後、チオ硫酸ナトリウムを含む殺菌生理食塩水の中でそれぞれの水性系テスト・サンプルに関する10倍連続希釈液を調製した。得られた10倍連続希釈溶液を適切な寒天と混合した。30℃にて48時間にわたってインキュベートした後、寒天中のコロニーをカウントし、cfu/mlを単位として示した。

30

【0199】

テスト5は、上記の実施例2と実施例3で実施したテスト5と同じである。

【0200】

テスト6：上に説明したように、スルファミン酸ナトリウム溶液（7.2gのNaOHを含む100mlの脱イオン水に14.62gのスルファミン酸を溶かして調製、5850ppm）を脱イオン水で希釈して塩素が4200ppmの希釈液にし、次亜塩素酸ナトリウムを脱イオン水で希釈し（て濃度を4200ppmにし、0.42%w/v）、これら2つの希釈液を混合することにより殺生物剤を調製し、処理する水性系に適量の殺生物剤をただちに添加した。

40

【0201】

30分間の接触時間が経過した後、生存している好気性MOをカウントするためのサンプルを採取した。テスト5と6の結果を表4と表4Aに示してある。

【0202】

【表 4】

表4

処理	テスト6	テスト5
投与量、Cl ₂	好気性cfu/ml	好気性cfu/ml
2.1ppm	1.30×10^5	5.86×10^4
0ppm	1.30×10^5	1.30×10^5

10

cfu=コロニー形成単位

【0203】

【表 5】

表4A

処理	テスト6	テスト5
投与量、Cl ₂	好気性cfu/ml (死亡率%)	好気性cfu/ml (死亡率%)
2.1ppm	0%	55%

20

【0204】

表4と表4Aの結果から、まず最初に臭化物とスルファミン酸塩の希釈混合物を作った後、この混合物を次亜塩素酸塩希釈液と混合して殺生物剤を作り、処理する液体にその殺生物剤を注入するとき、この殺生物剤を製造している間は過剰な酸化剤（次亜塩素酸塩）が存在していないようにする場合には、スルファミン酸塩希釈液を次亜塩素酸塩希釈液と混合して得られた殺生物剤を処理する液体に注入する場合よりも効果的であることがわかる。

30

【実施例 5】

【0205】

高濃度の糖を含む媒体中で生存している微生物のカウント数

【0206】

テスト7：上に説明したように、硫酸グアニジニウムを脱イオン水に溶かし（100mlの脱イオン水に硫酸グアニジニウム（分子量216.22）を0.647g）、次亜塩素酸ナトリウムを脱イオン水で希釈し（て濃度を4200ppmにし、Cl₂に換算して0.42%w/v）、これら2つの希釈液を混合することにより殺生物剤を調製し、処理する水性系に適量の殺生物剤をただちに添加した。

【0207】

40

テスト8：硫酸グアニジニウム（0.647g）とNaBr（0.62g、次亜塩素酸ナトリウムと同じモル数のNaBr）を脱イオン水に溶かし、次亜塩素酸ナトリウムを脱イオン水で希釈し（て濃度を4200ppmにし、Cl₂に換算して0.42%w/v）、これら2つの希釈液を混合することにより殺生物剤を調製し、処理する水性系に適量の殺生物剤をただちに添加した。結果を表5（糖消費コロニー形成ユニット（cfu）の数）と表5A（同じデータを、殺生物剤で処理していない対照と比べた生存率（%）として表わしたもの）に示してある。

【0208】

【表 6】

表5

処理	テスト7	テスト8
	糖消費cfu/ml	糖消費cfu/ml
4. 2ppm、DIのみ	0	0
2. 1ppm	9.20×10^2	3.30×10^2
4. 2ppm	9.80×10^2	4.00×10
6. 3ppm	8.00×10	5.00×10
0ppm	1.06×10^4	1.06×10^4

10

【0209】

【表 7】

表5A

処理	テスト7	テスト8
	糖消費cfu/ml 生存率 (%)	糖消費cfu/ml 生存率 (%)
2. 1ppm	8.68	3.11
4. 2ppm	9.25	0.38
6. 3ppm	0.75	0.42
0ppm	100.0	100.0

20

【0210】

表5と表5Aの結果から、上記の条件下では、硫酸グアニジニウムを次亜塩素酸塩希釈液と混合して製造した殺生物剤は、まず最初に硫酸グアニジニウムと臭化ナトリウムを混合した後、この混合物を次亜塩素酸塩希釈液と混合して製造した殺生物剤よりも効果が少ないことがわかる。

30

【実施例 6】

【0211】

殺生物剤の製造効率

【0212】

上記のテスト1～6の対照テストすべてで、残留している全塩素（脱イオン水中の殺生物剤）を測定した。結果を表6に示してある。

【0213】

40

【表 8】

表6

	Cl ₂ の割合(%)、10分後	Cl ₂ の割合(%)、20時間後
テスト1 (Shim他)	59.5	54.8
テスト2 (Shim他)	40.5	26.2
テスト3 (Shim他)	48.8	38.1
テスト4 (Shim他)	48.8	54.9
テスト5	119	107.1
テスト6	88.1	78.6

【0214】

表6の結果から、Shimらの方法に従って製造した“安定化次亜塩素酸塩”と殺生物剤は、本発明の実施態様に従って形成した殺生物剤と比べて初期残留量が少ないことがわかる。これは、Shimらの殺生物剤が製造中に分解したことを示している。いくつかのケースにおいて、Shimらの方法に従って製造した殺生物剤は、処理する水に添加してから20時間後までの分解もより早い。

【0215】

シリーズ2

【0216】

反応媒体は、シリーズ1で説明した媒体と同様であった。

【実施例7】

【0217】

カルバミン酸アンモニウムと炭酸アンモニウムを用いて処理した好気性細菌と嫌気性細菌の比較

【0218】

以下に説明するように、次亜塩素酸塩と、カルバミン酸アンモニウムまたは炭酸アンモニウムとから、臭化ナトリウムの存在下と不在下で殺生物剤を調製し、処理するサンプルにただちに添加した。殺生物剤を添加する48時間前に、テスト容器にM0を接種した。

【0219】

炭酸アンモニウム溶液を脱イオン水の中で調製し（100mlの脱イオン水に炭酸アンモニウムを11.71g）、さらに脱イオン水で希釈して最終濃度を4680ppmにした。次亜塩素酸ナトリウムを脱イオン水で希釈した（濃度は4200ppm、全塩素に換算して0.42%w/v）。上に説明したように、次亜塩素酸塩と炭酸アンモニウムが同じモル数になるように両方の希釈液を混合して殺生物剤を形成し（全塩素に換算して2100ppm）、その適量をテスト容器にただちに添加した。

【0220】

同様にして、カルバミン酸アンモニウムを脱イオン水の中で調製し（100mlの脱イオン水にカルバミン酸アンモニウムを11.71g）、さらに脱イオン水で希釈して濃度を4680ppmにし、次亜塩素酸ナトリウムの希釈溶液と混合し（4200ppm、全塩素に換算して0.46%w/v）、得られた殺生物剤（全塩素に換算して2100ppm）の適量をテスト容器にただちに添加した。

【0221】

殺生物剤を供給してから25分後と120分後にATPを測定した。殺生物剤を供給してから5分後に残留している全塩素を測定し、30分間の接触時間が経過した後、生きている細菌の数をカウントするためのサンプルを採取した。

【0222】

今度は臭化ナトリウム（6200ppm）を炭酸アンモニウムまたはカルバミン酸アンモニウムと混合した後に次亜塩素酸ナトリウムと混合してテストを繰り返した。

【0223】

ATPのレベル、好気性細菌の全カウント数、高濃度糖増殖培地での増殖、好気性細菌の死を測定した。結果を表7A～7Eに示してある。

【0224】

【表9】

表7A：25分後に測定したATPのレベル（ng/ml）の比較

処理	炭酸アンモニウム	炭酸アンモニウム+NaBr	カルバミン酸アンモニウム	カルバミン酸アンモニウム+NaBr
1. 4ppm	25.87		30.7	
2. 8ppm	20	17.2	19.2	13.5
5. 6ppm	8.8	21.2	10.13	26.7
8. 4ppm	16		6.7	
14ppm		2.6	2.3	3.33
28ppm		1.59		1.16
なし	15.6			40

【0225】

【表10】

表7B：120分後に測定したATPのレベル（ng/ml）の比較 - 再増殖能力

処理	炭酸アンモニウム	炭酸アンモニウム+NaBr	カルバミン酸アンモニウム	カルバミン酸アンモニウム+NaBr
1. 4ppm	89.3		66.7	
2. 8ppm	101.3	109.3	81.33	117.33
5. 6ppm	41.3	29.3	23.3	23.33
8. 4ppm	8.9		2.5	
14ppm		1.43	0.77	1.05
28ppm		0.47		0.22
なし	94.7			110.7

【0226】

【表 1 1】

表7C：接触時間が30分間経過した後の好気性細菌の全カウント数（cfu/ml）の比較

処理	炭酸アンモニウム	炭酸アンモニウム +NaBr	カルバミン酸アン モニウム	カルバミン酸アン モニウム+NaBr
1. 4ppm	3.00×10^8		5.00×10^7	
2. 8ppm	5.00×10^7	2.70×10^7	1.10×10^7	2.40×10^7
5. 6ppn	5.00×10^6	9.44×10^6	7.60×10^6	3.20×10^6
8. 4ppm	4.00×10^6		6.60×10^4	
14ppm		3.20×10^5	3.60×10^4	2.80×10^5
28ppm		4.40×10^4		4.16×10^4
なし	4.80×10^7	4.80×10^7	4.60×10^7	4.60×10^7

【0 2 2 7】

【表 1 2】

表7D：接触時間が30分間経過した後の高濃度糖増殖培地での増殖（cfu/ml）の比較

処理	炭酸アンモニウム	炭酸アンモニウム +NaBr	カルバミン酸アン モニウム	カルバミン酸アン モニウム+NaBr
1. 4ppm	3.00×10^7		3.00×10^7	
2. 8ppm	3.00×10^7	1.22×10^5	1.10×10^5	4.00×10^3
5. 6ppn	3.00×10^7	1.80×10^4	1.00×10^2	1.00×10^3
8. 4ppm			1.00×10^1	
14ppm		2.00×10^2	1.00×10^1	1.00×10^1
28ppm		2.00×10^2		2.00×10^1
なし	5.00×10^7			3.00×10^8

【0 2 2 8】

【表 1 3】

表7E：接触時間が30分間経過した後の嫌気性細菌の全カウント数（cfu/ml）の比較

処理	炭酸アンモニウム	炭酸アンモニウム +NaBr	カルバミン酸アン モニウム	カルバミン酸アン モニウム+NaBr
1. 4ppm	3.00×10^7			
2. 8ppm	2.00×10^6	1.00×10^4	3.00×10^7	1.00×10^3
5. 6ppn	5.00×10^6	2.10×10^4	3.40×10^4	1.00×10^3
8. 4ppm	2.00×10^3		3.00×10^3	
14ppm		1.00×10^2	1.00×10^1	2.00×10^2
28ppm		1.00×10^2	1.00×10^1	1.00×10^2
なし	3.00×10^7			3.00×10^7

【0229】

シリーズ3

【実施例8】

【0230】

スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、スルファミン酸、カルバミン酸アンモニウムから調製した殺生物剤の殺生物活性の比較

【0231】

反応媒体：200mlの調理したデンプンと、5.29gの NaHCO_3 と、0.52gのCaOを含む4リットルの脱イオン水。HClを用いてpHを8.23に調節した。

【0232】

上記の実施例で説明したように、殺生物剤を以下のようにして調製した。

【0233】

テスト9：スルファミン酸溶液（100mlの脱イオン水にスルファミン酸が14.62g）を希釈し（100mlの脱イオン水に溶液を4ml）、 NH_3 （0.5ml、水の中に25%w/v）を添加した。希釈したNaOCl（ Cl_2 としてNaOClを14%w/v含む4mlの溶液を100mlの脱イオン水で希釈した）を希スルファミン酸と混合した。

【0234】

テスト10：硫酸アンモニウム溶液（19.8g/100mlの脱イオン水）を希釈した（2mlの溶液/100mlの脱イオン水）。NaOCl溶液（水の中に Cl_2 として14%w/v）を脱イオン水で希釈し（4mlの溶液/100mlの脱イオン水）、希釈した硫酸アンモニウム溶液と混合した。

【0235】

テスト11：スルファミン酸溶液（14.62g/100mlの脱イオン水）を希釈し（4mlの溶液/100mlの脱イオン水）、希釈したNaOCl（ Cl_2 としてNaOClを14%w/v含む4mlの溶液/100mlの脱イオン水）と混合した。

【0236】

テスト12：カルバミン酸アンモニウム溶液（11.55g/100mlの脱イオン水）を希釈し（4mlの溶液/100mlの脱イオン水）、希釈したNaOCl（ Cl_2 としてNaOClを14%w/v含む4mlの溶液/100mlの脱イオン水）と混合した。

【0237】

テスト9～12では、上に説明したように、得られた殺生物剤の適量をピンク色の粘着物からのMOを含む水にただちに添加し、5分後と12時間後に、処理した水/媒体に残留している全塩素を測定した。結果を表8Aと表8Bに示してある。

【0238】

【表14】

表8A：5分後の残留全塩素（ppm）：

	5分後	5分後	5分後	5分後
Cl_2 として供給 (ppm)	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	$\text{H}_2\text{NCO}_2\text{NH}_4$
1.4（対照、脱イオン水のみ）	1.4	1.6	0.9	1.2
1.4	0	0	0.3	0
2.8	1.3	0.9	0.7	0.2
7	4.9	5	4	1.3
14	10.7	8.1	10.7	10.2

【0239】

【表 1 5】

表8B：12時間後の残留全塩素（ppm）：

	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4 (対照、脱イオン水のみ)	1.1	1.1	0.9	1.2
1.4	0	0	0.3	0
2.8	0.1	0	0.3	0.2
7	1.1	1.2	2.9	1.3
14	4.1	3.8	9.2	3.9

10

【0 2 4 0】

表8Aと表8Bの結果から、スルファミン酸に由来する殺生物剤とスルファミン酸アンモニウムに由来する殺生物剤は、5分後に最も安定な殺生物剤であったことがわかる。スルファミン酸に由来する殺生物剤は、12時間後も安定なままであり、残留した全塩素が多かった。

20

【0 2 4 1】

テスト9～12で製造した殺生物剤で処理した増殖培地の上で増殖させたMOのATP値を、増殖培地に殺生物剤を添加してから30分後と12時間後に取得した。結果を表8Cと表8Dに示してある。

【0 2 4 2】

【表 1 6】

表8C：殺生物剤を供給してから20分後に測定したATP

30

	ATP、20分後	ATP、20分後	ATP、20分後	ATP、20分後
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4	25500	24000	31500	39000
2.8	19500	28500	26000	16500
7	9950	16000	26000	14000
14	5200	2850	12000	4500
なし	24500	20500	37000	29000

40

【0 2 4 3】

【表 1 7】

表8D：殺生物剤を供給してから12時間後に測定したATP (rlu)

	ATP、12時間後	ATP、12時間後	ATP、12時間後	ATP、12時間後
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4	90000	94500	83000	87500
2.8	8550	6000	76000	3950
7	435	460	42000	560
14	380	390	14500	300
なし	87500	90000	95500	95500

10

【0 2 4 4】

結論：供給レベルが1.4ppmだと制御できず、M0が増殖し続けた。全塩素の供給レベルを2.8ppmにすると、スルファミン酸から形成した殺生物剤は、処理水中に残った残留物が多かったにもかかわらず効果がなかった。2.8ppmでは、スルファミン酸ナトリウムよりも硫酸アンモニウムでよりよい制御が実現され、カルバミン酸アンモニウムだと、30分後にも12時間後にもさらによく制御できた。

20

【0 2 4 5】

テスト9～12のテスト・サンプルについて、30分間にわたる接触時間が経過した後、好気性M0、嫌気性M0、高濃度糖M0の生存カウント数 (cfu/ml) を調べた。

【0 2 4 6】

【表 1 8】

表8E：好気性M0の増殖に対する殺生物剤の効果、接触時間30分間

	好気性M0 (cfu/ml)、30分間			
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4	1.29×10 ⁶	1.40×10 ⁶	1.08×10 ⁶	9.70×10 ⁵
2.8	6.16×10 ⁵	6.40×10 ⁵	5.40×10 ⁵	8.96×10 ⁵
7	4.00×10 ⁵	3.60×10 ⁵	8.08×10 ⁵	5.84×10 ⁵
14	2.40×10 ⁵	1.80×10 ⁵	7.36×10 ⁵	7.50×10 ⁴
なし	1.20×10 ⁶	1.44×10 ⁶	1.10×10 ⁶	1.34×10 ⁶

30

【0 2 4 7】

40

【表 19】

表8F：嫌気性MOの増殖に対する殺生物剤の効果、接触時間30分間

	嫌気性MO (cfu/ml)、30分間			
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4	1.50×10 ³	1.00×10 ¹	2.50×10 ³	1.00×10 ¹
2.8	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹
7	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	2.00×10 ²	1.00×10 ¹
14	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	3.00×10 ²	1.00×10 ¹
なし	1.00×10 ³	1.00×10 ³	1.00×10 ³	1.00×10 ³

10

【0248】

【表 20】

表8G：高濃度糖MOの増殖に対する殺生物剤の効果、接触時間30分間

	高濃度糖MO (cfu/ml)、30分間			
Cl ₂ として供給 (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1.4	6.24×10 ⁴	1.03×10 ⁵	6.40×10 ⁴	1.79×10 ⁵
2.8	5.00×10 ²	4.00×10 ²	3.32×10 ⁴	2.00×10 ²
7	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	8.72×10 ⁴	1.00×10 ¹
14	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹	7.30×10 ³	1.00×10 ¹
なし	1.20×10 ⁵	1.10×10 ⁵	7.00×10 ⁴	1.10×10 ⁵

20

30

【0249】

表8E～8Gに示してある結果から、30分間にわたる接触時間が経過した後に生存しているカウント数に差があることが明らかにわかる。カルバミン酸アンモニウムから製造した殺生物剤は、テストした他の殺生物剤よりも好気性MOをよく制御できた。

【0250】

シリーズ4

【実施例9】

【0251】

さまざまな窒素含有化合物または塩から調製した殺生物剤の殺生物特性の比較

40

【0252】

テスト媒体A：500mlの汚染された粘土懸濁液と、200mlの調理したデンプンを、5リットルの水道水と混合し、製紙機械の表面から採取した生物膜を接種した。

【0253】

テスト媒体B：0.46gの硫化ナトリウムをテスト媒体Aの粘土スラリー2リットルに添加した。

【0254】

サンプルの混濁度が大きいため、残留している全塩素を信頼性よく測定することはできなかった。全塩素の定性的測定により、殺生物剤の大半がこのテスト媒体によって消費されたことが確認された。

50

【0255】

1時間にわたる接触時間が経過した後、生存数をカウントするためのサンプルを採取した。

【0256】

上に説明したように、以下に示したものの希釈液を次亜塩素酸ナトリウムと混合することにより、殺生物剤を調製した。

【0257】

【表21】

テスト番号	化合物の種類	NaOClに対するモル比
13	グリシンと水酸化アンモニウムの混合物	1 : 1
14	スルファミン酸アンモニウム	1 : 1
15	カルバミン酸メチル	1 : 1
16	酸N, N-ジメチルアンモニウムN, N-ジメチルカルバメート	1 : 1
17	カルバミン酸アンモニウム+HCl (HClをカルバミン酸アンモニウムに添加した後、NaOClと混合し、殺生物剤がpH9.2で製造されるようにした)	1 : 1
18	硫酸アンモニウム	2 : 1
19	硫酸アンモニウム	2 : 1
20	カルバミン酸アンモニウム+HCl (HClをカルバミン酸アンモニウムに添加した後、NaOClと混合し、殺生物剤がpH8.7で製造されるようにした)	1 : 1
21	対照	-

【0258】

形成された殺生物剤の適量をテスト・サンプルにただちに添加し、好気性MOと嫌気性MOの濃度を測定した。殺生物剤の適用時と適用してから2日後にpHを測定した。殺生物剤を適用した濃度とテスト媒体Aに殺生物剤を適用した結果を表9Aに示してある。殺生物剤を適用した濃度とテスト媒体Bに殺生物剤を適用した結果を表9Bに示してある。

【0259】

10

20

30

【表 2 2】

表9A

テスト	供給レベル (Cl ₂ として、 ppm)	好気性MO	嫌気性MO	pH、1日目	pH、3日目
13CA	12	1.10×10^5	1.24×10^4	7.5	7.3
13CB	20	1.10×10^5	1.04×10^4	7.71	7.58
14CA	12	8.10×10^4	2.00×10^3	7.42	7.58
14CB	20	3.30×10^4	8.20×10^2	7.43	7.38
15CA	12	8.90×10^4	8.00×10^3	7.38	7.49
15CB	20	8.20×10^4	3.64×10^3	7.56	7.56
16CA	12	1.50×10^5	2.00×10^1	7.65	7.4
16CB	20	8.60×10^4	1.00	7.75	7.37
17CA	12	8.90×10^4	1.00×10	7.66	7.61
17CB	20	1.70×10^4	1.00	8.04	7.44
18CA	12	9.00×10^4	6.80×10^3	7.41	7.23
18CB	20	3.30×10^4	1.44×10^3	7.45	7.52
19CA	12	1.90×10^5	1.00	7.45	7.32
19CB	20	1.20×10^5	2.00×10	7.53	7.27
20CA	12	1.90×10^5	2.00×10	7.52	7.29
20CB	20	1.80×10^5	3.60×10^3	7.78	7.4
21C	0	9.90×10^5	1.00×10^4	7.44	7.26

【0 2 6 0】

【表 2 3】

表9B

テスト	供給レベル (Cl ₂ として、 ppm)	好気性MO	嫌気性MO	pH、1日目	pH、3日目
13SA	20	2.20×10^5	3.00×10^4	8.18	7.43
13SB	24	1.60×10^5	3.00×10^4	8.29	7.35
14SA	20	4.50×10^4	1.70×10^2	8.31	7.66
14SB	24	2.50×10^4	2.60×10^3	8.48	7.46
15SA	32	9.50×10^4	3.00×10^4	8.49	7.63
15SB	36	7.60×10^4	3.00×10^4	8.64	8.47
16SA	32	1.60×10^5	1.00	8.29	7.6
16SB	36	1.50×10^5	1.00	8.49	7.57
17SA	32	8.70×10^3	1.00	8.74	8.68
17SB	36	6.60×10^3	1.00	8.85	8.82
18SA	20	2.40×10^5	3.00×10^4	8.01	7.35
18SB	24	1.40×10^5	3.00×10^4	8.24	7.58
19SA	32	3.00×10^4	1.00	8.35	8.36
19SB	36	1.70×10^3	1.00	8.41	8.48
20SA	32	1.60×10^4	1.00	8.63	8.6
20SB	36	8.10×10^3	1.00	8.67	8.64
21S (対照)	0	9.20×10^5	3.00×10^4	7.8	7.37

【0 2 6 1】

表9Aと表9Bに示してある結果から、媒体には酸化剤が多く必要とされ、殺生物剤の供給レベルを与えられた値にすると残留した塩素は痕跡量にしかないにもかかわらず、カルバミン酸アンモニウムから製造された殺生物剤とスルファミン酸アンモニウムから製造された殺生物剤により、非常に汚染されたサンプルに含まれるMOの増殖が制御されたことがわかる。

【0 2 6 2】

シリーズ5

【0 2 6 3】

2つのテスト媒体を使用した。

【0 2 6 4】

粘土：200mlの粘土懸濁液をpHが7.04の水道水2リットルに添加した。テスト媒体に製紙機械からのMOを接種した。

【0 2 6 5】

粘土+酸：200mlの粘土懸濁液を2リットルの水道水に添加し、HClを添加することによってpHを6.12まで小さくした。デンプン（調理したデンプンを100ml）を添加した。このテスト媒体には外部からのMOを接種しなかった。

【0 2 6 6】

すべてのテスト・サンプルに、全塩素に換算して20ppmの殺生物剤を供給した。

【実施例 1 0】

【0 2 6 7】

上に説明したように、以下に示す希釈液と次亜塩素酸塩希釈液を混合することによって殺生物剤を調製した。

【0268】

【表24】

テスト番号	化合物の種類	NaOClに対するモル比
22	対照、殺生物剤なし	
23	カルバミン酸アンモニウム	1 : 1
24	硫酸アンモニウム	1 : 1
25	炭酸アンモニウム	1 : 1
26	カルバミン酸アンモニウム+HCl (HClを添加してpHを9.22まで小さくした)	1 : 1

10

【0269】

形成された殺生物剤の適量をテスト・サンプルにただちに添加し、60分後に生きている好気性MOと嫌気性MOの数を測定した。殺生物剤の適用時と適用してから3日後にpHを測定した。殺生物剤を適用した濃度と殺生物剤を適用した結果を表10に示してある。

【0270】

【表25】

20

表10

テスト	条件	濃度 (Cl ₂ として、ppm)	好気性MO	嫌気性MO	pH、1日目	pH、3日目
22A	粘土+酸	0	5.00×10^4	1.02×10^4	6.64	データ取得できず
22C	粘土	0	1.50×10^7	6.00×10^3	7.4	7.22
23CB	粘土	20	3.00×10^6	2.12×10^3	7.55	7.82
23AB	粘土+酸	20	3.08×10^4	5.28×10^3	6.93	7.06
24CB	粘土	20	8.00×10^5	2.00×10^3	7.34	7.16
24AB	粘土+酸	20	2.80×10^4	8.56×10^3	6.6	7.05
25CB	粘土	20	3.00×10^6	1.84×10^3	7.41	7.24
25AB	粘土+酸	20	1.09×10^4	4.96×10^3	6.76	7.03
26CB	粘土	20	3.00×10^7	2.52×10^3	7.72	7.34
26AB	粘土+酸	20	5.40×10^4	1.60×10^4	6.88	6.69

30

【0271】

シリーズ6

40

【0272】

反応媒体：0.34gのNa₂Sを、調理したデンプン・スラリーを200ml含む2リットルの水道水に添加した。初期ORP：-263mV。デンプンが自然に接種されたため、このテスト媒体には外部からの微生物培養物を接種しなかった。

【実施例11】

【0273】

実施例9と同様にして、以下の化合物と次亜塩素酸ナトリウムを以下の比率で用いて殺生物剤を調製した。

【0274】

【表 2 6】

テスト番号	化合物の種類	NaOClに対するモル比
27	炭酸アンモニウム	1 : 1
28	シアヌル酸アンモニウム	1 : 1
29	スルファミン酸アンモニウム	1 : 1
30	カルバミン酸アンモニウム	1 : 1
31	カルバミン酸アンモニウムとカルバミン酸の1 : 1混合物 (HClを添加してpHを9.2まで下げた)	1 : 1
32	臭化アンモニウム	1 : 1
33	カルバミン酸アンモニウム	2 : 1
34	対照	-

10

【0 2 7 5】

結果を、全塩素を含めて表11に示してある。

【0 2 7 6】

【表 2 7】

20

表11

テスト	供給レベル(Cl ₂ として、ppm)	全塩素 (ppm)	好気性MO	嫌気性MO	pH、1日目	pH、3日目	pH、4日目
27A	47	2.5	8.80×10^5	1.00	8.94	8.85	7.67
28A	47	0.9	3.00×10^6	1.00	8.88	7.98	7.5
29A	47	1.2	3.00×10^6	1.00	8.83	7.99	7.43
30A	47	6	5.12×10^5	1.00	9.12	9.1	8.19
31A	47	1.5	2.00×10^6	1.00	8.94	8.3	7.55
32A	47	2.4	1.00×10^6	1.00	8.88	8.79	7.58
33A	47	4.9	1.50×10^3	1.00	9.1	9.07	8.71
34A	0	0	8.00×10^6	1.00	8.51	7.72	7.45

30

【0 2 7 7】

この実験は、強力な還元剤 (Na₂S) と、デンプンと、デンプンを汚染している大量の微生物が作り出す分解副産物が存在していることで酸化剤が大量に必要とされるという特別なケースである。このような極端な条件は、工業環境および農業環境（例えば土、リサイクル・プロセス、活性化したスラッジ、廃棄物など）でしばしば見られる。

40

【実施例 1 2】

【0 2 7 8】

実施例9と同様にして殺生物剤を調製したが、その殺生物剤は実施例10に記載したようにして粘土スラリーに適用した。その後、追加の殺生物剤を同様にして調製した。しかしそのとき、NaBr（次亜塩素酸塩ならびに窒素含有化合物またはその塩と同じモル数）を窒素含有化合物またはその塩に添加した後、希釈し、次亜塩素酸塩希釈液と混合した。結果を表12Aと表12Bに示してある。

【0 2 7 9】

【表 2 8】

表12A

テスト	濃度 (Cl ₂ として、ppm)	好気性M0	嫌気性M0
13CA	12	1.10×10^5	1.24×10^4
13CB	20	1.10×10^5	1.04×10^4
14CA	12	8.10×10^4	2.00×10^3
14CB	20	3.30×10^4	8.20×10^2
15CA	12	8.90×10^4	8.00×10^3
15CB	20	8.20×10^4	3.64×10^3
16CA	12	1.50×10^5	2.00×10
16CB	20	8.60×10^4	1.00
17CA	12	8.90×10^4	1.00×10
17CB	20	1.70×10^4	1.00
18CA	12	9.00×10^4	6.80×10^3
18CB	20	3.30×10^4	1.44×10^3
19CA	12	1.90×10^5	1.00
19CB	20	1.20×10^5	2.00×10^1
20CA	12	1.90×10^5	2.00×10^1
20CB	20	1.80×10^5	3.60×10^3
21C	0	9.90×10^5	

CA、CB=殺生物剤の製造中にNaBrを添加せず

【0 2 8 0】

【表 2 9】

表12B

テスト	濃度 (Cl ₂ として、ppm)	好気性M0	嫌気性M0
13CC	20	9.30×10^4	8.96×10^3
13CD	28	9.60×10^4	1.04×10^3
14CC	20	1.10×10^5	1.46×10^3
14CD	28	9.00×10^4	1.52×10^2
15CC	20	6.80×10^4	8.00×10^3
15CD	28	4.80×10^5	2.72×10^3
16CC	20	6.60×10^4	1.00
16CD	28	3.80×10^4	1.00
17CC	20	5.00×10^4	2.00×10
17CD	28	1.50×10^4	1.00
18CC	20	3.90×10^4	2.00×10^3
18CD	28	1.30×10^4	6.40×10^2
19CC	20	1.90×10^5	2.00×10^1
19CD	28	5.90×10^4	4.00×10^1
20CC	20	8.00×10^4	1.00×10^0
20CD	28	1.20×10^4	1.00×10^1
21C	0	9.90×10^5	

CC、CD=殺生物剤の製造中にNaBrを添加

【0 2 8 1】

シリーズ7

【0 2 8 2】

Na₂Sの還元

【0 2 8 3】

約5mgの硫化ナトリウムが溶けた100mlの脱イオン水をそれぞれが含む一群の容器を用意した。それぞれの容器に適量の酸化剤または対照溶液を以下のように添加した。

- 0.88gのNaNO₂
- カルバミン酸アンモニウム (110mg)
- 硫酸アンモニウムとNaOCl (モル比は1:1で、各成分をあらかじめ希釈した後に混合、全塩素として15ppm) から形成したモノクロロアミン (MCA)
- 硫酸アンモニウムとNaOCl (モル比は1:1で、各成分をあらかじめ希釈した後に混合、全塩素として15ppm) から形成したMCA+カルバミン酸アンモニウム (110mg)
- カルバミン酸アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウム (全塩素として15ppm) の反応生成物 (モル比は1:1) +100ppmのカルバミン酸アンモニウム
- カルバミン酸アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウム (全塩素として15ppm) の反応生成物 (モル比は2:1)
- カルバミン酸アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウム (全塩素として15ppm) の反応生成物 (モル比は1:1)
- 臭化アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウム (全塩素として15ppm) の反応生成物 (モル比は1:1) +カルバミン酸アンモニウム (100mg)
- 臭化アンモニウムと、カルバミン酸アンモニウムと、次亜塩素酸ナトリウム (全塩素として15ppm) の反応生成物 (モル比は1:1:1)

【0284】

酸化剤を添加してから数日後にサンプルの全イオウと硫酸塩を分析した。結果を表13に示してある。

【0285】

【表30】

表13

テスト	残っているSの割合 (%)	形成されたSO ₄ の割合 (%)
A	100	0
B	19.6	45.63
C	3.92	37.1
D	<2	24.7
E	2	<16.9
F	3.9	16.9
G	1.96	13
H	17.6	50.8
I	15.7	24

【0286】

表13の結果から、カルバミン酸アンモニウムが硫化物を除去できることと、NaOClまたはクロラミン含有混合物と反応させると、カルバミン酸アンモニウムが処理したサンプルから硫化物を非常に効率的に除去する能力を維持することがわかる。

【0287】

シリーズ8

【0288】

窒素含有化合物の反応

【0289】

反応媒体：

SAND：250gの砂を、100gの汚染されたデンプンを含む2.5リットルの水道水に添加した。

ASA：150mlのCaCO₃スラリーと20mlのバイエル・サイズASA（コハク酸アルケニル無水物）

。スラリーに、製紙機械からの粘着物を接種した。1mlのOBA（蛍光増白剤、トリアジン誘導体）をテスト溶液100mlごとに添加した。

【0290】

以下の窒素含有化合物または塩をテストした。

テスト35=ジメチルヒダントイン（DMH）+NH₄OH

テスト36=カルバミン酸アンモニウム

テスト37=スルファミン酸アンモニウム

テスト38=スルファミン酸

テスト39=グルタミン

テスト40=塩化アンモニウム

テスト41=臭化アンモニウム

テスト42=なし

【0291】

それぞれの窒素含有化合物またはその塩を希釈NaOClと混合し、得られた反応混合物である殺生物剤の適量を、調製後ただちに反応容器に添加した。殺生物剤は、反応容器に添加する前に全塩素を4000ppm含んでいた。

【0292】

SAND（砂+デンプン）でのテスト結果を表14に示してある。

【0293】

【表31】

表14

窒素含有化合物	供給レベル (ppm)	全塩素、10分後 (ppm)	好気性MO (cfu)	嫌気性MO (cfu)	1時間後のCl ₂ (ppm)	3週間後のpH
40	8	3	7.50×10^4	3.00×10	4.3	6.97
40	12	6	1.68×10^4	4.00×10	7.5	6.89
35	8	5.6	1.84×10^4	1.00×10	4.3	6.84
35	12	7.5	8.80×10^2	2.00×10	6.8	6.94
36	8	4.9	4.40×10^3	6.00×10	4.8	6.9
36	12	7.2	6.00×10^2	1.00×10	6.8	7.46
37	8	5.6	1.02×10^3	5.00×10	5.3	6.9
37	12	8.3	7.00×10^2	1.00×10	7.6	6.88
38	8	1.9	2.00×10^5	1.00×10^4	1.1	5.15
38	12	2.7	1.50×10^5	6.00×10^3	2	5.79
39	8	6.1	3.00×10^6	3.00×10^4	1.9	4.12
39	12	8.4	3.00×10^6	3.00×10^4	3.4	4.07
40	8	5	1.07×10^3	3.00×10	4	6.78
40	12	8.5	5.00×10^2	2.00×10	7.1	6.84
42対照	0	0	1.15×10^7	5.92×10^4	0	4.25

【0294】

ASA (CaCO₃+ASA) でのテスト結果を表15に示してある。

【0295】

【表 3 2】

表15

窒素含有化合物	供給レベル (ppm)	全塩素、10分後 (ppm)	好気性MO (cfu)	嫌気性MO (cfu)	1時間後のCl ₂ (ppm)	3週間後のpH
40	8	5.3	2.82×10^5	1.00	5.1	7.53
40	12	8	9.52×10^4	1.00×10	8.2	7.63
35	8	4.9	1.50×10^5	1.00	4.2	7.6
35	12	7.5	8.16×10^4	1.00×10	7.5	7.67
36	8	5.3	1.00×10^5	3.00×10	4.5	7.59
36	12	5.3	1.00×10^5	1.00×10	4.2	7.62
37	8	4.8	1.50×10^5	2.00×10	4.7	7.55
37	12	8.2	1.00×10^5	1.00×10	8	7.82
38	8	1.1	3.00×10^6	3.00×10^3	1.2	7.52
38	12	1.1	3.00×10^5	2.20×10^3	2.3	7.48
39	8	5.3	3.00×10^5	3.00×10^4	2.8	7.41
39	12	7.6	3.00×10^6	3.00×10^4	3.9	7.39
40	8	3.9	1.50×10^5	2.00×10	4.5	8.24
40	12	5.9	3.20×10^4	1.00×10	7.9	8.16
42対照	0	0	5.84×10^6	1.60×10^4	0	8.23

【0 2 9 6】

表14と表15の結果から、アミド部分、イミド部分、スルファミド部分、スルフィミド部分、アミンイミン部分のいずれかを含む化合物に由来する殺生物剤は、酸化性殺生物剤にとって好ましくない条件下でさえ、大きな殺生物活性を持つことがわかる。これら殺生物剤の効果は、無機塩基に由来するクロラミンが示す効果よりも大きい。

【0 2 9 7】

シリーズ9

【0 2 9 8】

手続き：

【0 2 9 9】

希釈手続き：次亜塩素酸ナトリウムの溶液（全塩素に換算して24,000ppm）と、窒素含有化合物またはその塩を同じモル数含む同じ体積の溶液から、殺生物剤を調製した。したがって混合する直前の次亜塩素酸塩の最終濃度は、12,000ppmであることが予想された。

【0 3 0 0】

濃縮手続き：次亜塩素酸ナトリウムの溶液（全塩素に換算して12,000ppm）と、窒素含有化合物またはその塩を同じモル数含む無視できる体積の濃縮溶液（アンモニウム／DMH：18%w/v；硫酸グアニジウム、30%w/v；カルバミン酸アンモニウム、35.3%w/v；スルファミン酸アンモニウム、26.1%w/v）から、殺生物剤を調製した。したがって混合する直前の次亜塩素酸塩の最終濃度は、12,000ppmであることが予想された。

【0 3 0 1】

各成分を混合してから20分後に殺生物剤のpH、濃度、収率（%）を測定した。結果を表16に示してある。

【0 3 0 2】

【表 3 3】

表16

化合物／塩	添加形態	殺生物剤のpH	殺生物剤の濃度 (Cl ₂ として、ppm)	(単独のClと比較 した) 殺生物剤の 収率 (%)
DMH	希釈液	12. 63	7500	61. 5
DMH	濃縮液	12. 65	6000	49. 2
グアニジン	希釈液	12. 1	12200	100
グアニジン	濃縮液	12. 11	11200	91. 8
カルバミン酸塩	希釈液	10. 57	11300	92. 6
カルバミン酸塩	濃縮液	10. 55	9990	81. 9
スルファミン酸塩	希釈液	10. 5	3600	29. 5
スルファミン酸塩	濃縮液	11. 19	3900	32

10

【0303】

本発明を特別な実施態様に関して説明してきたが、当業者には多数の代替例、変更例、変形例が明らかであろう。したがって、添付した請求項の精神と広い範囲に含まれるその

20

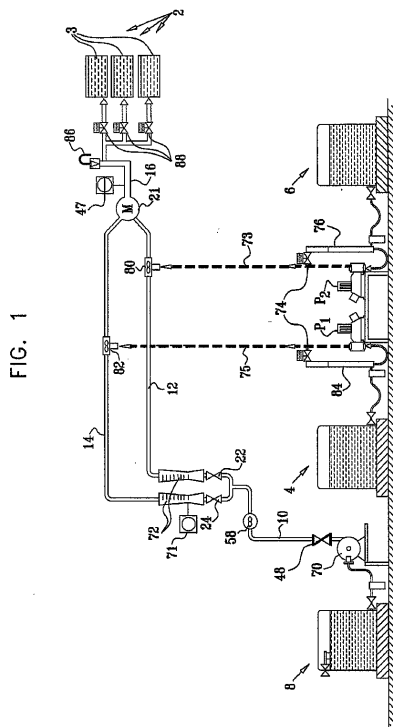
【図面の簡単な説明】

【0304】

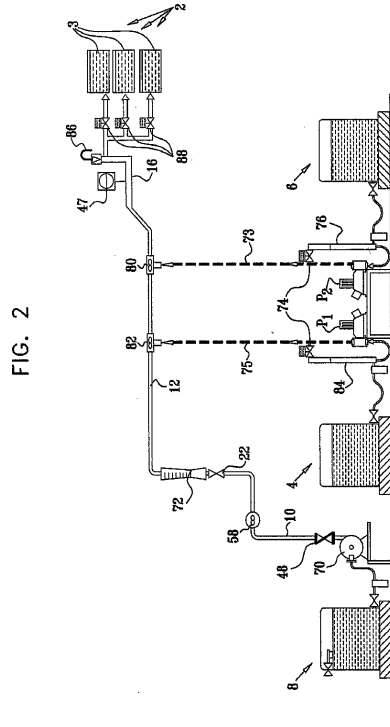
【図1】 本発明のいろいろな実施態様を実施できるように構成した装置である。

【図2】 本発明のいろいろな実施態様を実施できるように構成した別の装置である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 60/536,853
(32)優先日 平成16年1月14日(2004.1.14)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 60/536,852
(32)優先日 平成16年1月14日(2004.1.14)
(33)優先権主張国 米国(US)

- (72)発明者 バラク, アヤラ
イスラエル国, 6 4 6 8 2 テル アビブ, ベエリ ストリート 1 1

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 特表平10-506835 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 37/44
A01N 41/06
A01N 43/50
A01N 47/10
A01N 47/44
A01N 59/00