

發明專利說明書

102年5月28日修(正)換頁

中文說明書替換頁(102年5月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097102924

※ 申請日期：97.1.25

※IPC 分類：A61L 2/16 (2006.01)

C25B 3/00 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

產生鹵胺殺生物劑之方法及裝置及所產生之鹵胺殺生物劑之用途

PROCESS AND APPARATUS FOR GENERATING HALOAMINE

BIOCIDE AND THE USE OF THE HALOAMINE BIOCIDE

GENERATED THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商赫克力士股份有限公司

HERCULES INCORPORATED

代表人：(中文/英文)

裘安娜 羅熙

ROSSI, JOANNE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德拉瓦州威明頓市北市場街1313號

1313 NORTH MARKET STREET, HERCULES PLAZA, WILMINGTON,

DELAWARE 19894-0001, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 華 N 陳
CHENG, HUAI N.
2. 大衛 E 雪絡嚴
SHAROYAN, DAVID E.
3. 佛萊笛 L 辛格頓
SINGLETON, FREDDIE L.
4. 麥可 J 梅耶
MAYER, MICHAEL J.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國U.S.A.
2. 美國U.S.A.
3. 美國U.S.A.
4. 美國U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年01月25日；11/698,475

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種鹵胺殺生物劑，其係經由多步方法，在包含電化學電池及混合室之整體裝置中製備，其中活性鹵素供體物質係以電化學方式產生，且隨後與含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑。根據該等方法所製備之鹵胺殺生物劑用於處理液體，以抑制、減少、及/或控制其中微生物之生長。

六、英文發明摘要：

Haloamine biocides are prepared via multi-step processes in an integrated apparatus comprising an electrochemical cell and a mixing chamber, wherein active halogen donor species are electrochemically generated and subsequently reacted with amine-containing compositions to form haloamine biocide. Haloamine biocides prepared according to such processes are used to treat liquids in order to inhibit, reduce, and/or control microorganism growth therein.

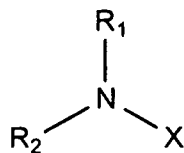
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	裝置
24	電源
26A	電線
26B	電線
14	電化學電池
22A	陽極
22B	陰極
20A	陽極室
20B	陰極室
18	半滲透膜
30	幫浦
28	導管
12	場所
34	閥門
16	儲槽

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於(1)在整體裝置中製備鹵胺殺生物劑之多步方法，其中活性鹵素供體物質係以電化學方式產生且隨後與含胺組合物反應以形成鹵胺殺生物劑；(2)根據該等方法製備之鹵胺殺生物劑；(3)用於根據該等方法製備鹵胺殺生物劑之整體裝置；及(4)利用根據該等方法所製備之鹵胺殺生物劑處理液體以抑制、減少、及/或控制所處理液體中微生物生長之方法。

【先前技術】

在紙及紙漿應用中循環水之生物污垢係文獻中大量記載之問題。循環水中之生物生長可淤塞管線、加速腐蝕、侵蝕木材、降低熱傳遞、阻塞過濾器、造成紙板不完整、使混合漿料腐爛且造成其他處理阻礙。在循環水所中發現之藻類、真菌、細菌及其他微生物係該等污垢之主要原因。有若干因素有利於生物污垢且控制其程度。該等因素包括水溫度、水pH、需氧或厭氧條件、存在或缺乏光、及存在或缺乏無機及有機營養物，該等營養物來自吸入系統中之空氣或來自天然存在於水中或設備作業期間連續供應之材料。

鹵胺係習知有效減少、抑制及/或控制在循環水中造成生物污垢之微生物增殖之殺生物劑。鹵胺殺生物劑通常藉由將活性鹵素供體物質溶液(例如，次氯酸鹽)與含胺組合物(例如，鹵化銨溶液)組合來產生。舉例而言，頒予Barak

之美國專利第5,976,386號及第6,132,628號揭示自次氯酸鹽及各種銨鹽製備鹵胺殺生物劑用於處理液體以抑制微生物生長。在該等專利中，該次氯酸鹽溶液並非在所揭示裝置中原位產生，而是自預先存在溶液之儲槽抽取。該等活性鹵素供體物質(例如次鹵酸鹽)係強腐蝕性氧化劑，此使得其處理既困難又危險，尤其在大量的情況下。此外，該等物質隨時間流失分解，此使得活性鹵素供體物質溶液具有降低效能及效力。

根據本發明，用於處理液體以減少、抑制及/或控制微生物增殖之鹵胺殺生物劑係使用整體裝置製備，該整體裝置包含電化學電池及混合室，其中當需要時該活性鹵素供體物質係在電化學電池中以電化學方式產生且隨後在混合室中與含胺組合物混合。因此，將降格、處理、運輸及安全問題降至最低，此乃因根據本發明活性鹵素供體物質溶液無需充滿儲槽並維護。本發明之額外優點包括寬範圍組成差異可能性、過程靈活性、增強之製程控制及需要時鹵胺之產生及關閉。而且，熟悉該項技術者應認識到，本發明方法可用於除紙及紙漿以外應用中之微生物控制，例如，游泳池之消毒、城市用水處理、食物處理及醫藥應用。

已經以電化學方式在電化學電池中一步產生鹵胺。參見例如C. Trembley等人之*J. Chim. Phys.*, 90, 79 (1993)及C. Trembley等人之*J. Chim. Phys.*, 91, 535 (1994)。在"An Indirect Method for the Electrosynthesis of Monochloroamine"

(B. V. Lyalin等人, *Russian Chem. Bull.*, 47, 1956 (1998)) 中嘗試在一步中自氯於鹵化物鹽水溶液中以電化學方式產生單氯胺(NH_2Cl), 其獲得不超過0.1%之產率。Lyalin亦揭示兩步製備 NH_2Cl , 其總產率僅為50%。自 NH_4Cl 在一個裝置中以電化學方式產生 NCl_3 於四氯化碳中之溶液。然後將此 NCl_3 溶液與氯在第二裝置中混合以產生 NH_2Cl 。頒予Jaroslav之美國專利第3,776,825號揭示單鹵胺水溶液, 其係在裝填有鹵化物鹽溶液及含胺化合物之電化學電池中產生且用於牙齒應用。以電化學方式產生活性鹵素供體物質並藉由引入氫氧化物轉化成次鹵酸鹽。該次鹵酸鹽與含胺化合物原位反應以形成單鹵胺。以上參考文獻皆未揭示使用整體裝置製備鹵胺殺生物劑之方法, 該整體裝置包含電化學電池及混合室, 其中當需要時以電化學方式產生活性鹵素供體物質。

【發明內容】

本發明係關於在整體裝置中製備鹵胺殺生物劑之方法, 該整體裝置包含電化學電池及混合室, 該方法包含以下步驟: (a)向該電化學電池中裝載包含鹵化物鹽之溶液; (b)在該電化學電池中以電化學方式產生至少一種活性鹵素供體物質; 及(c)將該至少一種活性鹵素供體物質與至少一種含胺組合物在該混合室中組合; 其中該至少一種活性鹵素供體物質之至少一部分與該至少一種含胺組合物之至少一部分反應以形成鹵胺殺生物劑。

另一實施例係本發明之方法, 其中該至少一種活性鹵素

供體物質包含次氯酸鹽、次氯酸、或其任何組合。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種活性鹵素供體物質包含次溴酸鹽、次溴酸、或其任何組合。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種銨鹽。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物係選自由以下組成之群：氨、氫氧化銨、硫酸銨、碳酸銨、磷酸銨、硝酸銨、鹵化銨、或其組合。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物係選自由以下組成之群：胍、羥胺、烷基胍、烷基羥胺、芳基胍、芳基羥胺、或其組合。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種有機胺。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種有機胺係選自由以下組成之群：二烷基己內醯脲、氰尿酸、異氰尿酸、乙二胺、乙醇胺、二仲乙基三胺、六氫吡啶、葡萄糖胺、乙醯胺、甲醯胺、甲烷磺醯胺、尿素、琥珀醯亞胺、牛磺酸、胺基磺酸、 β -丙胺酸、葡萄糖醛醯胺、胺基酸、及其組合。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種聚合胺。

另一實施例係本發明之方法，其中該含胺組合物包含無機胺來源且其中該至少一種活性鹵素供體物質與該含胺組合物各自以約0.01-1.0重量%之濃度存在。

另一實施例係本發明之方法，其中該含胺組合物包含無機胺來源且pH介於約9.0至約11.0之間。

另一實施例係本發明之方法，其中該電化學電池被分隔且包含陽極室及陰極室，其中該陽極室經由包含陰離子可滲透膜之可打開隔板與混合室分開；且其中步驟(c)係藉由以下達成：(i)將該可打開隔板打開足夠時期以使該至少一種活性鹵素供體物質之濃度在該陽極室與該混合室之間達到平衡；(ii)關閉該可打開隔板；及(iii)將含胺組合物輸送至該混合室。

另一實施例係本發明之方法，其中該電化學電池被分隔且包含陽極室及陰極室，其中各個室分別連接至第一及第二導管，其中該第一導管作為混合室且其中步驟(c)係藉由以下達成：(i)經由該第一導管以流體形式輸送來自該陽極室之至少一種活性鹵素供體物質；(ii)經由該第二導管以流體形式輸送來自該陰極室電化學產生之氫氧化物；(iii)將(ii)之流體與至少一種含胺組合物之流體合併；及(iv)將(iii)之流體與(i)之流體合併。

另一實施例係本發明之方法，其中該電化學電池被分隔且包含陽極室及陰極室，其中該陽極室連接至作為混合室之導管且其中步驟(c)係藉由以下達成：(i)經由該導管以流體形式輸送來自該陽極室之至少一種活性鹵素供體物質；及(ii)將(i)之流體與至少一種含胺組合物之流體合併。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為約2或更低之氨，且其中該方法進一步包含將(ii)

之流體與包含pH為約7或更高之氨溶液之流體合併的額外步驟(d)。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為約10.5之氨，且其中該方法進一步包含將(ii)之流體與包含pH為約10.5之鹵化鈉溶液之流體合併的額外步驟(d)。

另一實施例係本發明之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為約10.5之有機胺，且其中該方法進一步包含將(ii)之流體與包含pH為約10.5之鹵化鈉溶液之流體合併的額外步驟(d)。

另一實施例係本發明之方法，其中該電化學電池未分隔且包含陽極及陰極，其位於該電池中，且彼此相距之距離足以使活性鹵素供體物質之分解降至最低，其中用作混合室之導管在最接近該陽極之點處連接至該電池，且其中步驟(c)係藉由以下達成：(i)經由該導管以流體形式輸送來自該電池之至少一種活性鹵素供體物質；及(ii)將(i)之流體與至少一種含胺組合物之流體合併。

本發明再一實施例係一種製備鹵胺殺生物劑之整體裝置，其包含(a)包含陽極及陰極之電化學電池，其中該電池由位於該陽極與陰極之間之半滲透膜分隔以形成陽極室及陰極室；(b)混合室及(c)連接至該陽極及陰極之電源。

本發明再一實施例係一種處理液體之方法，該方法包含將根據以上方法製備之鹵胺殺生物劑以足以有效減少、控制及/或抑制其中微生物生長之量添加於該液體中之步

驟。

【實施方式】

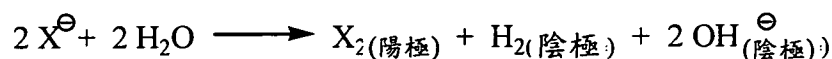
本發明之一個態樣係關於使用整體裝置製備鹵胺殺生物劑之多步方法。如本文所用且除非另有說明，否則(1)"鹵胺"係含有一或多個"N-X"鍵之化學化合物，其中X係氯、溴或碘，且(2)"殺生物劑"係添加於液體中以降低其中所含微生物之活性及數量計數之試劑。藉由降低所處理液體中微生物之活性及數量計數，達成該液體中微生物生長之減少、及/或控制。

本發明製備鹵胺殺生物劑之多步方法係在包含電化學電池及混合室之整體裝置中實施，且包含以下步驟：(1)向該電化學電池中裝載包含鹵化物鹽之溶液；(2)在該電化學電池中以電化學方式產生至少一種活性鹵素供體物質；及(3)將該至少一種活性鹵素供體物質與至少一種含胺組合物在該混合室中組合；其中該至少一種活性鹵素供體物質之至少一部分與該至少一種含胺組合物之至少一部分反應以形成鹵胺殺生物劑。

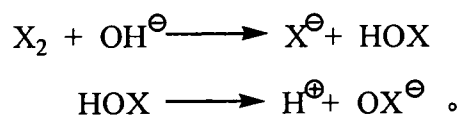
任何鹵化物鹽或其任何組合皆可用於以上方法中。如本文所用且除非另有說明，否則"鹵化物鹽"係其中負抗衡離子(亦即，陰離子)為氯離子、溴離子或碘離子之鹽。較佳地，鹵化物鹽包含鹼金屬鹵化物鹽、鹼土金屬鹵化物鹽、或其任何組合。更佳地，鹵化物鹽包含鹵化鋰、鹵化鈉、鹵化鉀、鹵化鎂、鹵化鈣、或其任何組合。最佳地，鹵化物鹽為氯化鈉、溴化鈉、或其任何組合。此外，可用於本

發明方法中之鹵化物鹽溶液之便宜且豐富來源係海水。

當電化學電池裝填有包含鹵化物鹽之溶液之後電流流經其時以電化學方式產生活性鹵素供體物質。除非本文另有說明，否則術語"活性鹵素供體物質"及"鹵素供體"互換使用且在整個說明書中具有相同含義。如本文所用且除非另有說明，否則術語"電化學的"及"以電化學方式"定義為使用電壓及電流來實現化學轉化。當包含鹵化物鹽之溶液在電化學電池中經受電流時可發生以下反應：



其中X為Cl、Br或I。產生後， X_2 可隨後如下反應：



該等反應係例示性的且並不以任何方式限制本發明。本發明之鹵素供體包括(但不限於) X_2 、HOX及 $OX^{\ominus}$ ，其中X等於Cl、Br或I。影響既定電化學電池中所發生確切反應之參數包括(但不限於)電池設計、電極類型、電壓、電流、試劑濃度、溫度及pH。鹵素供體產率取決於電極材料之性質(例如，藉助使用二氧化鈮塗佈之鈦電極增強HOCl產率)。HOX解離成 $OX^{\ominus}$ 及 $H^{\oplus}$ 之程度係由pH決定。對於本發明，該至少一種活性鹵素供體物質較佳包含至少一種次鹵酸鹽、至少一種次鹵酸、或其任何組合。次鹵酸鹽可為次氯酸鹽、次溴酸鹽、次碘酸鹽、或其任何組合。次鹵酸可為次氯酸、次溴酸、次碘酸、或其任何組合。更佳地，該至少一種活性鹵素供體物質包含次氯酸鹽、次氯酸、次溴

酸鹽、次溴酸、或其任何組合。當需要時該等鹵素供體可以連續模式(例如，藉助管道或流動管)、間歇模式或半間歇模式(例如，週期性注入胺來源中)以電化學方式產生。

本發明之含胺組合物包含至少一種無機胺來源、至少一種有機胺來源、至少一種聚合胺來源或其任何組合。如本文所用且除非另有說明，否則"胺來源"定義成任何包含至少一-NH₂或-NH-基團之化合物。較佳地，該等含胺組合物包含至少一種無機胺來源、至少一種有機胺來源、至少一種聚合胺來源、或其任何組合之溶液。更佳地，該等含胺組合物包含至少一種無機胺來源、至少一種有機胺來源、至少一種聚合胺來源、或其任何組合之水溶液。

可用於本發明方法中之無機胺來源包括(但不限於)氨；氫氧化銨；胼；羥胺；銨鹽，例如氟化銨、氯化銨、溴化銨、碘化銨、碳酸銨、硫酸銨、磷酸銨及硝酸銨；或其任何組合。氨、溴化銨、氯化銨及硫酸銨係較佳無機胺來源。

可用於本發明方法中之有機胺來源包括(但不限於)二烷基己內醯脲，其中該等烷基係C₁至C₁₀直鏈、具支鏈或環狀烷基，較佳二甲基己內醯脲；氰尿酸；異氰尿酸；乙二胺；二伸乙基三胺；三伸乙基四胺；乙醇胺；六氫吡啶；葡萄糖胺；乙醯胺；甲醯胺；甲烷磺醯胺；尿素；琥珀醯亞胺；牛磺酸；胺基磺酸；β-丙胺酸；葡萄糖醛醯胺；烷基胼，其中該等烷基係C₁至C₁₀直鏈、具支鏈或環狀烷基；芳基胼，較佳苯基胼；烷基羥胺，其中該等烷基係C₁

至C₁₀直鏈、具支鏈或環狀烷基；芳基羥胺，較佳苯基羥胺；及胺基酸，較佳甘胺酸、離胺酸、麩醯胺、天冬醯胺及組胺酸；或其任何組合。

可用於本發明方法中之聚合胺來源包括(但不限於)聚胺、聚(乙烯基胺)、聚(伸乙基亞胺)、聚(二伸乙基三胺己二酸酯)、殼聚糖、及甲殼素；或其任何組合。該等聚合胺來源可具有任何分子量，只要其為水溶性即可。

以電化學方式產生後，將該至少一種活性鹵素供體物質與至少一種含胺組合物在混合室中以任何方式且藉由熟悉該項技術者所習知使至少一部分活性鹵素供體物質與至少一部分含胺組合物反應以形成鹵胺殺生物劑之任何方式組合。

在一個實例中，使用一個包含經分隔電化學電池之裝置，該電化學電池包含陽極室及陰極室，其中該陽極室經由可打開隔板與混合室分開，該可打開隔板較佳包含陰離子可滲透膜。在此裝置中，混合室裝填有裝填電化學電池所用的相同鹵化物鹽溶液。藉由以下組合鹵素供體及含胺組合物：(1)將可打開隔板打開足夠時期以使鹵素供體之濃度在陽極室與混合室之間達到平衡，(2)關閉該可打開隔板；及(3)將含胺組合物輸送至該混合室，隨後至少一部分鹵素供體與至少一部分含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑。

視情況在以上實例中，該混合室可裝填有至少一種為鹼性pH之含胺組合物溶液，而非與裝填電化學電池所用相同

之鹵化物鹽溶液。一旦達到以電化學方式產生之次鹵酸鹽的期望濃度，打開該可打開隔板，同時使陰離子可滲透膜處於陽極與混合室之間之適當位置。由於為陰離子，故至少一部分次鹵酸鹽將穿過該膜遷移至混合室並與至少一種含胺組合物之至少一部分反應以製備鹵胺殺生物劑。鹵胺殺生物劑係電中性的且因此當隔板打開時其將仍在該混合室中。反應完成後，將該隔板關閉並將鹵胺殺生物劑以流體形式經由連接至混合室之導管移除。

在另一實例中，使用一個包含經分隔電化學電池之裝置，該經分隔電化學電池包含陽極室及陰極室，其中該陽極室連接至用於移除鹵素供體溶液之導管，該陰極室連接至用於移除以電化學方式所產生氫氧化物溶液之導管且該陽極室導管亦作為混合室。藉由以下組合鹵素供體及含胺組合物：(1)經由連接導管以流體形式輸送來自陽極室之鹵素供體溶液，(2)經由該連接導管以流體形式輸送來自陰極室之氫氧化物溶液，(3)將該氫氧化物溶液流體與至少一種含胺組合物之流體合併以形成pH升高之至少一種含胺組合物之流體，(4)將(3)之流體與(1)之流體合併，隨後至少一部分鹵素供體與至少一部分含胺組合物反應以形成鹵胺殺生物劑。

在另一實例中，使用一個包含經分隔電化學電池之裝置，該經分隔電化學電池包含陽極室及陰極室，其中該陽極室連接至用於移除鹵素供體溶液之導管且其中該導管亦用作混合室。藉由以下組合鹵素供體及含胺組合物：(1)經

由該連接導管以流體形式輸送來自陽極室之鹵素供體溶液及(2)將該鹵素供體流體與至少一種含胺組合物之流體合併，其中至少一部分鹵素供體與至少一部分含胺組合物反應以形成鹵胺殺生物劑。

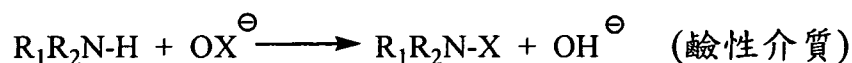
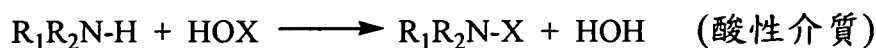
視情況，此實例可進一步包含將所得鹵胺殺生物劑之流體與包含含第二胺之組合物之流體或包含鹵化物鹽之溶液合併之額外步驟。舉例而言，為產生氯胺，將氯供體溶液流體與包含pH為約2或更低之氨溶液流體合併。隨後將所得三氯胺溶液流體與包含pH為約7或更高之氨溶液流體合併以產生單氯胺。作為另一實例，將鹵素供體溶液之流體與包含pH為約10.5之氨或有機胺之含胺組合物之流體合併，隨後將所得鹵胺殺生物劑之流體與包含pH為約10.5之鹵化鈉溶液之流體合併。該鹵化鈉較佳為溴化鈉或碘化鈉。

在另一實施例中，使用一個包含未分隔電化學電池之裝置，該未分隔電化學電池包含陽極及陰極，該陽極及陰極定位於該電池中彼此相距足以使鹵素供體之分解降至最低之距離，其中用於移除鹵素供體溶液之導管在最接近陽極之點處連接至該電池且其中該導管亦作為混合室。藉由以下組合鹵素供體及含胺組合物：(1)經由連接導管以流體形式輸送來自電池之鹵素供體溶液，(2)將該鹵素供體溶液流體與含胺組合物之流體合併，隨後至少一部分鹵素供體與至少一部分含胺組合物反應以形成鹵胺殺生物劑。此實施例尤其有利地係使用海水作為鹵化物鹽溶液。應在次氯酸

鹽溶液與該含胺組合物混合之前調節其 pH。

在所有以上方法中，來自電化學電池、陽極室及陰極室之溶液流動可係週期性或連續的。

次鹵酸鹽與含胺組份形成鹵胺殺生物劑之反應可繪示如下：



其中

$X = Cl、Br \text{ 或 } I$

$R_1 = X、H \text{ 或有機部分}$

$R_2 = X、H \text{ 或有機部分}$

根據本發明方法，以電化學電池中經受電解之整個溶液的總重量計，以約 0.01 至約 10.0、較佳約 0.01 至約 1.0 重量 % 之溶液濃度使用鹵素供體作為活性鹵素(亦即，分子鹵素、次鹵酸或次鹵酸鹽)。同樣，以含胺組合物之總重量計，該至少一種含胺組合物係以約 0.01 至約 10.0、較佳約 0.01 至約 1.0 重量 % 胺來源之溶液濃度使用。當該含胺組合物包含無機胺來源時，該鹵素供體與含胺組合物二者之溶液濃度較佳為約 0.01 至約 1.0 %。當該含胺組合物包含有機胺來源時，該鹵素供體與含胺組合物二者之溶液濃度較佳為約 0.01 至約 10.0 %。

所產生鹵胺殺生物劑之濃度將端視其類型且亦端視所得溶液之溫度及 pH 而不同。舉例而言，氯胺在至多約 1,000 ppm 下在 pH 為約 10 至約 11 下穩定。在更高濃度或更低 pH

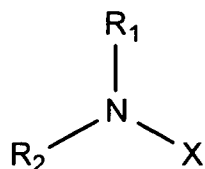
下，氯胺將部分地分解。通常以介於1至1,000 ppm之間、較佳1至20 ppm之濃度使用氯胺來處理液體。其他鹵胺殺生物劑(例如彼等自有機胺來源製得者)通常在酸性pH及鹼性pH二者下更穩定且可以10,000 ppm或更高濃度水平製備。

自無機胺來源製得之鹵胺殺生物劑較佳係在介於約7.0至約11.0之間之pH、更佳介於約9.0至約11.0之間之pH、且最佳介於約10.5至約11.0之間之pH下製得並在添加於欲處理液體之前維持在此pH下。自有機胺來源製得之鹵胺殺生物劑較佳係在介於約2.0至約11.0之間之pH、更佳介於約5.0至約9.0之間之pH、且最佳介於約6.0至約7.0之間之pH下製得並在添加於欲處理液體之前維持在此pH下。

高溫加速鹵胺殺生物劑之分解。因此，建議在約0°C至約25°C之溫度下以電化學方式產生鹵素供體。可藉由熟悉該項技術者習知之任何方式達成電化學電池之冷卻，例如對於小規模電池使用冰浴且對於較大規模電池用熱交換器。

本發明之另一態樣係關於根據本發明方法所製備之鹵胺殺生物劑。當鹵素為氯時，該鹵胺殺生物劑應正確地稱為氯胺殺生物劑。當鹵素為溴時，該鹵胺殺生物劑應正確地稱為溴胺殺生物劑。當鹵素為碘時，該鹵胺殺生物劑應正確地稱為碘胺殺生物劑。

根據本發明方法所製備之鹵胺殺生物劑可為聚合物或非聚合物。非聚合鹵胺殺生物劑通常具有式(I)之結構：



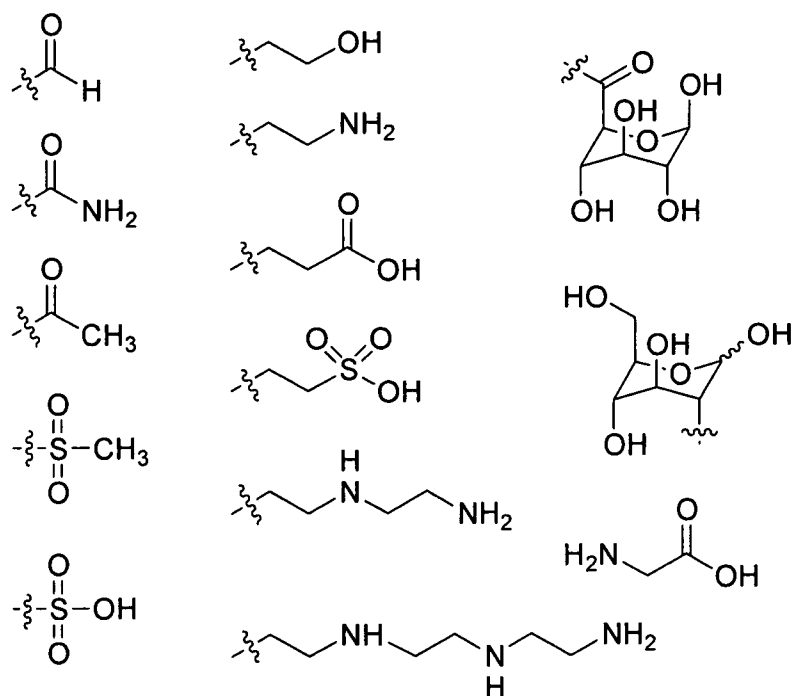
其中

$X = Cl、Br$ 或 I

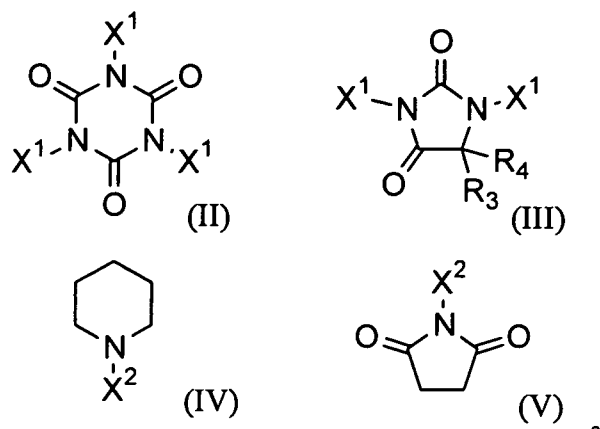
$R_1 = X、H$ 或有機部分

$R_2 = X、H$ 或有機部分

有機部分之實例包括(但不限於)以下：



視情況，當 R_1 為 $-CH_2CH_2NH_2$ 時，除 X 或 H 以外 R_2 可為 $-CH_2CH_2NH_2$ 或 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 。此外，根據本發明方法所製備鹵胺殺生物劑之氮基團可視情況為包含總共五或更多基團之雜環環的一部分。環鹵胺殺生物劑之實例包括(但不限於)式(II)、(III)、(IV)及(V)之結構：



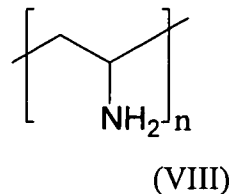
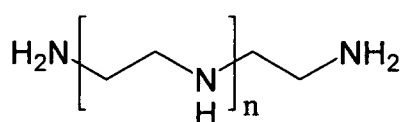
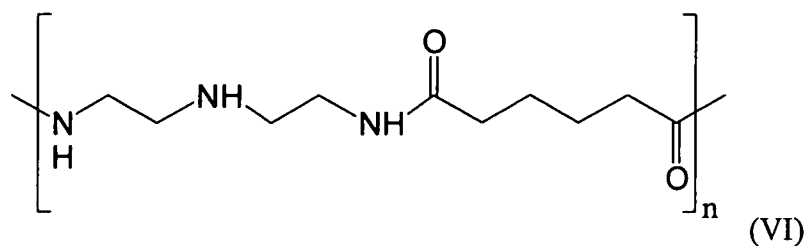
其中

$X^1 = \text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$ 或 H

$X^2 = \text{Cl}、\text{Br}$ 或 I

R_3 及 $R_4 = \text{C}_1$ 至 C_{10} 烷基

聚合鹵胺殺生物劑之實例包括(但不限於)式(VI)、(VII)及(VIII)之結構：



其中對於式(VI)之結構 n 等於 10 至 400 且對於式(VII)及(VIII)之結構為 10 至 2000。

本發明之另一態樣係關於根據本發明方法製備鹵胺殺生物劑之裝置。該等裝置包含(1)電化學方式產生活性鹵素供體物質溶液之電化學電池，該電化學電池連接至(2)混合

室，該混合室用於將以電化學方式所產生活性鹵素供體物質溶液與含胺組合物混合以產生鹵胺殺生物劑溶液。

電化學電池含有陽極及陰極且可由諸如玻璃及聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚(氯乙烯)、聚(二氟亞乙烯)、聚(四氟乙烯)及其他聚合物)等材料構造。該等電池可分隔或未分隔。分隔電池具有由定位於陽極與陰極之間之半滲透膜構成之間隔，該半滲透膜將該電池之內部分成陽極室及陰極室。使用由Nafion製得之半滲透膜以較高產率及較高電流效率獲得鹵素供體。在未分隔電化學電池中，陽極與陰極經定位彼此相距足以使鹵素供體之分解降至最低之距離。

視情況，可將熱交換器附裝至電化學電池以冷卻其中之溶液。此係由於電解所產生之熱將使鹵素供體溶液之溫度升高，此導致活性鹵素供體物質一些分解。

陽極可由塗佈有二氧化鈦之鈦、網狀玻璃碳、石墨、鉑或其他貴金屬來構造。自效率及化學觀點來看，二氧化鈦塗佈之鈦陽極較佳。

陰極可由鉑、不銹鋼、鎳及其他金屬或合金來構造。熟悉該項技術者應認識到，具有較高表面積之電極(尤其陽極)以及有效的溶液混合將增強效率及電化學產生鹵素供體之產率。電化學電池視情況進一步包含用於監測pH及溫度的器件及用於混合的器件、以及用於量測所存在鹵胺殺生物劑之量的器件。陽極及陰極藉由任何傳導電流之材料製得之電線連接至電源。

在間歇及半間歇應用中，混合室可為(1)單獨室，其經由導管連接至電化學電池或電化學電池之陽極室，該導管一端連接至該電池或該電池之陽極室且另一端連接至該混合室，或(2)直接附裝至該電化學電池或電化學電池之陽極室並由可打開隔板分開。在間歇及半間歇模式中，經由連接導管或藉由打開可打開隔板將來自電化學電池或電化學電池陽極室之鹵素供體溶液輸送至混合室中用於與含胺組合物混合以產生鹵胺殺生物劑。產生後，將鹵胺殺生物劑溶液經由導管輸送至欲處理液體中。

在連續流動應用中，附裝至電池或電池陽極室用於輸送鹵素供體溶液之導管亦作為混合室運作。在連續模式中，在該導管中輸送來自電化學電池之鹵素供體，在該導管中與含胺組合物混合產生鹵胺殺生物劑溶液之流體。此鹵胺殺生物劑溶液之流體經由該導管輸送至欲處理液體中。

將含胺組合物自一或多個連接至混合室之儲槽經由一或多個導管注入混合室。該含胺組合物流體之流速可藉由附裝至導管之閥門控制。在間歇或半間歇應用中，該含胺組合物可在鹵素供體輸送至混合室之前、之後或同時注入該混合室。在連續模式應用中，在鹵素供體溶液流體穿過導管的同時將含胺組合物注入該導管。

以上混合室可進一步包含用於監測pH、溫度及混合、以及用於量測鹵胺殺生物劑濃度之器件。

可將幫浦連接至導管以將鹵素供體溶液自電池輸送至該導管。視情況，可在幫浦下游之點處將熱交換器附裝至該

導管以冷卻溶液流體。此幫浦亦可用於控制穿過該導管之流體的流速。然而，可視情況將閥門附裝至該導管以控制該導管之流體的流速。

圖1、圖2、圖3、圖4及圖5係方塊圖，其繪示根據本發明方法產生鹵胺殺生物劑之裝置實施例。該等圖並不欲以任何方式限制本發明之裝置。

圖1、圖2、圖3、圖4、圖5及圖6中分別繪示之裝置10、10A、10B、10C、10D及10E係用於處理大量液體(在各圖中在12處示意性指示者)(例如紙漿及紙應用中所用水)之目的以減少、控制及/或抑制其中微生物之生長。此係藉由向各圖中場所12處之液體中添加鹵胺殺生物劑來達成，該鹵胺殺生物劑係藉由原位混合以下兩種溶液製得：(1)在各圖中在電化學電池14中以電化學方式產生之活性鹵素供體物質，及(2)在各圖中儲槽16中所包含之至少一種含胺組合物溶液。

在圖1中，電化學電池14裝填有包含鹵化物鹽之溶液。電化學電池14由半滲透膜18分成含有陽極22A之陽極室20A及含有陰極22B之陰極室20B。陽極22A及陰極22B分別藉由電線26A及26B連接至電源24。電化學電池14裝填鹵化物鹽溶液後，藉由啣合電源24以便電流流過電化學電池14來以電化學方式產生鹵素供體溶液。

產生後，將該鹵素供體溶液以流體形式自陽極室20A輸送至附裝有幫浦30之導管28中。將含胺組合物經由導管32自儲槽16輸送至導管28。藉由閥門34控制該含胺組合物溶

液流體之流速。在導管28中混合後，該鹵素供體與該含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液之流體。經由導管28將此流體輸送至場所12以處理其中之液體。

在圖2之裝置10A中，以圖1之裝置10所實施之相同方式在電化學電池14中電化學產生鹵素供體溶液。電化學電池14之陽極室20A連接至混合室36。陽極室20A及混合室36彼此由可打開隔板38分開，可打開隔板38視情況進一步包含半滲透膜。當電化學電池14裝填鹵化物鹽溶液時此可打開隔板38打開，以便混合室36亦裝填鹵化物鹽溶液。然後關閉可打開隔板38，之後在陽極室20A中電化學產生鹵素供體。鹵素供體之電化學產生完成後，將可打開隔板38打開足夠時期以使鹵素供體濃度在陽極室20A與混合室36之間達到平衡。

該鹵素供體濃度達到平衡後，藉由關閉可打開隔板36並經由導管32將含胺組合物自儲槽16輸送至混合室36在混合室36中產生鹵胺殺生物劑。藉由導管32上之閥門34控制含胺組合物流體之流速。混合時，鹵素供體與含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液。將此溶液以流體形式自混合室36輸送至附裝有幫浦30之導管28中。經由導管28將鹵胺殺生物劑溶液流體輸送至場所12以處理其中之液體。

在圖3之裝置10B中，以圖1之裝置10所實施之相同方式在電化學電池14中以電化學方式產生鹵素供體溶液並將其輸送至導管28A中。將包含以電化學方式產生之氫氧化物的溶液自陰極室20B經由附裝有幫浦30B之導管28B輸送。

將導管 28A 及 28B 之溶液流體合併至單一導管 40 中，此產生高 pH 的鹵素供體溶液。

鹵胺殺生物劑係藉由將含胺組合物經由導管 32 自儲槽 16 輸送至導管 40 中在導管 40 中產生。藉由導管 32 上之閥門 34 控制含胺組合物流體之流速。混合時，鹵素供體與含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液流體。經由導管 40 將此鹵胺殺生物劑溶液流體輸送至場所 12 中以處理其中之液體。

在圖 4 之裝置 10C 中，以圖 1 之裝置 10 所實施之相同方式在電化學電池 14 中以電化學方式產生鹵素供體溶液並將其輸送至導管 28 中。可藉由閥門 42 控制導管 28 中之流體流速。藉由將為酸性 pH 之第一含胺組合物經由導管 32A 自儲槽 16A 輸送至導管 28 中產生第一鹵胺殺生物劑。藉由導管 32A 上之閥門 34A 控制第一含胺組合物流體之流速。混合時，鹵素供體與第一含胺組合物反應形成第一鹵胺殺生物劑溶液之流體。然後將第一鹵胺殺生物劑溶液之流體藉助導管 28 向下游輸送。然後藉由將為鹼性 pH 之第二含胺組合物經由導管 32B 自儲槽 16B 輸送至導管 28 中產生第二鹵胺殺生物劑溶液。藉由導管 32B 上之閥門 34B 控制第二含胺組合物流體之流速。混合時，第一鹵胺殺生物劑與第二含胺組合物反應形成第二鹵胺殺生物劑溶液之流體。經由導管 28 將此鹵胺殺生物劑溶液流體輸送至場所 12 中以處理其中之液體。

在圖 5 之裝置 10D 中，電化學電池 14 裝填有包含鹵化物鹽之溶液。電化學電池 14 未分開且陽極 22A 及陰極 22B 經放

置彼此相距足以使陰極處以電化學方式產生之鹵素供體的分解降至最低的距離。陽極22A及陰極22B分別藉由26A及26B電線連接至電源24。電化學電池14裝填有包含鹵化物鹽之溶液後，藉由嚙合電源24以便電流流過電化學電池14來以電化學方式產生鹵素供體溶液。

產生後，將該鹵素供體溶液以流體形式輸送至導管28中，導管28在緊鄰陽極22A之點處連接至電化學電池14。幫浦30附裝至導管28。藉由將含胺組合物經由導管32自儲槽16輸送至導管28中產生鹵胺殺生物劑溶液。藉由導管32上之閥門34控制含胺組物流體之流速。混合時，鹵素供體與含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液流體。將該鹵胺殺生物劑溶液流體經由導管28輸送至場所12中以處理其中之液體。視情況，在緊鄰陰極22B之點處一端連接至電化學電池14之導管40可用於將包含在陰極22B處以電化學方式所產生氫氧化物之溶液輸送至導管28中，在導管28中與鹵素供體溶液混合時其使溶液的pH升高。

圖6之裝置10E可藉由兩種不同方法用於製備鹵胺殺生物劑。在第一種方法種，以圖1之裝置10中所實施之相同方式在電化學電池14中以電化學方式產生鹵素供體溶液並將其輸送至導管42A中。經由附裝有幫浦44A及熱交換器46A之導管42A將來自陽極室20A之鹵素供體溶液流體輸送至儲槽48A中，儲槽48A裝配有用於混合溶液之攪拌器50A及用以監測pH之pH計52A。藉由閥門54A控制導管42A中之流體流速。儲槽48A中之鹵素供體溶液經由導管56A循環

返回至陽極室20A中直至達成期望濃度鹵素供體為止。

達成鹵素供體之期望濃度之後，將儲槽48A中之鹵素供體溶液以流體形式輸送至附裝有幫浦30A之導管28A中。藉由閥門58A控制來自儲槽48A之流體的流速。藉由將含胺組合物之流體經由導管32A自儲槽16A輸送至導管28A中產生鹵胺殺生物劑。藉由閥門34A控制來自儲槽16A之流體的流速。混合時，鹵素供體與含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液流體。將此鹵胺殺生物劑溶液流體經由導管28A輸送至儲槽60，儲槽60裝配有用以混合溶液之攪拌器50C及用以監測pH之pH計52C，將其保存於儲槽60中直至使用為止。將儲槽60中之鹵胺殺生物劑溶液經由導管62輸送至場所12中以處理其中之液體。

在第二方法中，如以上第一方法中所述製備鹵素供體溶液，但將其以流體形式經由導管28A自儲槽48A輸送至儲槽60中，在此方法中儲槽60用作混合室。在陰極室20B中以電化學方式產生包含氫氧化物之溶液，同時在陽極室20A中以電化學方式產生鹵素供體。將包含氫氧化物之溶液經由附裝有幫浦44B及熱交換器46B之導管42B自陰極室20B輸送至儲槽48B中，儲槽48B裝配有用以混合溶液之攪拌器50B及用以監測pH之pH計52B。藉由閥門54B控制導管42B中流體之流速。使儲槽48B中包含氫氧化物之溶液經由導管56B循環返回至陰極室20B中直至達成期望濃度氫氧化物為止。

達成氫氧化物之期望濃度後，將儲槽48B中包含氫氧化

物之溶液以流體形式輸送至附裝有幫浦30B之導管28B中。藉由閥門58B控制來自儲槽48B之流體的流速。藉由將含胺組合物之流體經由導管32B自儲槽16B輸送至導管28B中產生具有升高pH之含胺組合物。藉由閥門34B控制來自儲槽16B之流體的流速。將此pH升高之含胺組合物流體經由導管28B輸送至儲槽60。儲槽60中之鹵素供體與pH升高之含胺組合物反應形成鹵胺殺生物劑溶液，將此溶液保存在儲槽60中直至使用為止。將儲槽60中之鹵胺殺生物劑溶液經由導管62輸送至場所12中以處理其中之液體。

本發明之另一態樣係關於利用根據本發明方法所製備之鹵胺殺生物劑處理液體以減少、控制及/或抑制該液體中所存在微生物生長之方法。此處理方法包含將根據以上方法所製備之鹵胺殺生物劑以足以有效減少、控制及/或抑制其中微生物生長之量添加於液體中之步驟。如本文所用且除非另有說明，否則該等"處理"涵蓋減少、控制及/或抑制微生物之生長；控制及/或防止生物結垢；清潔；消毒；純化；及/或殺菌。因此，本發明處理方法之特定應用包括：控制及/或防止循環水生物結垢；對再生水(例如游泳池)進行清潔及/或消毒；及對城市用水進行純化及殺菌。較佳地，處理造紙白水所用鹵胺殺生物劑之劑量濃度為約0.1 ppm至約10 ppm。更佳地，處理造紙白水之鹵胺殺生物劑之劑量濃度為約0.5 ppm至約2 ppm。

可藉由此處理方法減少、控制及/或抑制其生長之微生物包括(但不限於)藻類、真菌、細菌及其他簡單生活形

式。在造紙白水中可發現許多屬種的細菌。在造紙白水系統中細菌群落之組成取決於許多因素，例如加工紙所用水之來源、造紙所用之溫度、pH及添加劑。通常在造紙白水中所發現可藉由本發明處理方法減少、控制及/或抑制其生長之細菌的實例包括(但不限於)肺炎克雷伯氏菌(*Klebsiella pneumonia*)、綠膿桿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、菜豆萎焉病菌(*Curtobacterium flaccumfaciens*)、洋蔥伯克霍爾德菌(*Burkholderia cepacia*)、摩洛哥芽孢桿菌(*Bacillus maroccanus*)及格氏假單胞菌(*Pseudomonas glathei*)。

據信，在先前闡述之揭示內容以外無需進一步詳述熟悉該項技術者即可最大程度地利用本發明。因此，以下實例僅應理解為闡釋性的且並非以任何方式限制本發明。

實例

使用來自BAS Analytical之設備(包括BAS Epsilon)、PWR-3功率擴大器及100毫升體積之電解池進行活性鹵素供體物質之電化學產生。除非另有說明，否則使用具有特定二氧化鈦塗層之鈦電極(RuO_2/Ti)作為電化學產生活性氯供體物質之陽極。除非另有說明，否則鉑網電極作為電化學產生活性溴供體物質之陽極。在所有實例中使用鉑線圈作為陰極。在經分隔電化學電池中由Nafion膜製成之特別設計障壁放置於電極之間。

根據循環伏安試驗所測定，在2.0 V電位(相對於 Ag/AgCl 參考電極，其中 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.196 \text{ V}$)下進行活性氯

供體物質之電化學產生法。根據循環伏安試驗所測定，在 1.5 V 電位下進行活性溴供體物質之電化學產生法。操作大多數活性鹵素供體物質之電化學產生法所使用之最大電流為 1.0 A。

所有活性鹵素供體物質之電化學產生法皆在冰/水浴中於 0°C 下進行。除非另有說明，否則在 2 小時內每 30 分鐘取出一份陽極室溶液試樣，然後在再 2 小時內每 60 分鐘取出一份，測定活性鹵素供體物質之濃度及 pH。使用 Hach 測試套組測定鹵胺濃度。根據 Hach 讀數計算產率。在一些實例中，藉由 UV-VIS 光譜及碘還原滴定證實鹵胺物質之濃度。

實例 1

以間歇模式在整體裝置中製備單氯胺，該整體裝置包含：(1)連接至電源之分隔電化學電池，(2)裝填有 40 毫升 200 毫莫耳/升 pH 為 12.7 的氨水溶液之混合室，及(3)將電化學電池之陽極室連接至該混合室之導管。該電化學電池裝填有 100 毫升 1.0 M NaCl 水溶液。藉由使電流流過該電池以電化學方式產生 100 毫升 150 毫莫耳/升 pH 為 3.8 之活性氯供體物質水溶液。藉由使 40 毫升活性氯供體物質溶液經由導管自陽極室進入混合室將其與氨水溶液整體組合以形成單氯胺。以約 40% 產率及約 2,150 ppm (30 毫莫耳/升) 之溶液濃度製得單氯胺。所得單氯胺溶液之 pH 為 10.0。反應期間觀察到一些鼓泡，此表明部分分解。此可能係由於氯胺在水性介質中之有限溶解度。因此，實例 2 及 3 之 HOCl 溶

液經稀釋。

實例 2

單氯胺係以間歇模式以與實例 1 相同之方式製備。將以電化學方式產生之活性氯供體物質溶液稀釋至約 1950 ppm(27.5 毫莫耳/升)以形成約 100 毫升稀釋溶液。藉由使此經稀釋溶液經由導管自陽極室進入混合室將其與 100 毫升 50 毫莫耳/升 pH 為 12.70 的氨水溶液整體組合。以 93% 產率產生 200 毫升 12.8 毫莫耳/升單氯胺溶液。所得單氯胺溶液之 pH 為 12.6。

實例 3

以連續模式使用圖 1 之裝置製備單氯胺。以與實例 2 相同之方式產生 100 毫升 22.8 毫莫耳/升活性氯供體物質之水溶液。此經稀釋溶液之 pH 為 3.25。將此經稀釋溶液自該陽極室經由連接導管以流體形式以 25 毫升/分鐘之流體壓力輸送並與 100 毫升 50 毫莫耳/升 pH 為 12.70 且流體壓力為 25 毫升/分鐘之氨水溶液流體組合。在此速率下，將兩個流體混合約 4 分鐘直至完成。以 83% 產率產生為 9.5 毫莫耳/升水溶液之單氯胺。混合期間所得混合物之 pH 自 12.15 變至 12.65。

實例 4

以間歇模式使用實例 1 之裝置製備 N-氯乙二胺。經分隔電化學電池裝填有 100 毫升 1.0 M NaCl 水溶液。藉由使電流流過該電池 1 小時以電化學方式產生 100 毫升約 130 毫莫耳/升(13,000 ppm) pH 為 3.8 之活性氯供體物質之水溶液。

將活性氯供體物質溶液經由連接導管自陽極室輸送並與所連接混合室中包含之等體積 0.5 M 乙二胺溶液整體組合，此以 85% 產率製得約 77 毫莫耳/升 (5500 ppm) N-氯乙二胺之水溶液。試樣之 UV-VIS 光譜包含在 250 奈米處對應於氯化乙二胺物質之譜帶。

實例 5

以間歇模式在整體裝置中製備單氯胺，該整體裝置包含：(1) 連接至電源之分隔電化學電池，(2) 混合室，(3) 將電化學電池之陽極室連接至該混合室之導管，及 (4) 將該電化學電池之陰極室連接至該混合室之導管。該分隔電化學電池裝填有 100 毫升 1.0 M NaCl 水溶液。藉由使電流流過該電池在陽極室中以電化學方式產生 100 毫升 150 毫莫耳/升 pH 為 3.8 之活性氯供體物質水溶液且在陰極室中以電化學方式產生 3 毫升 pH 大於 13 之濃 NaOH 水溶液。將各溶液經由連接導管自陽極及陰極室輸送至混合室，該等在混合室中混合產生約 103 毫升 pH 為 12.45 之 NaOCl 水溶液。然後將此溶液稀釋至濃度為約 25 毫莫耳/升。將此 NaOCl 溶液與等體積 50 毫莫耳/升 pH 為 10.80 之氨水溶液整體組合，以幾乎定量產率製得約 12.5 毫莫耳/升單氯胺水溶液。單氯胺水溶液之 pH 為 12.10。試樣之 UV-VIS 光譜包含在 245 奈米處對應於單氯胺之譜帶。

實例 6

以連續模式使用圖 3 之裝置實施實例 5 之方法。以與實例 5 相同之方式產生 100 毫升 25 毫莫耳/升活性氯供體物質水

溶液。將活性氯供體物質溶液自陽極室經由連接導管以流體形式以25毫升/分鐘之流體壓力移除並與100毫升50毫莫耳/升流體壓力為25毫升/分鐘之氨水溶液流體組合。在此速率下，將兩個流體混合約4分鐘直至完成。混合物之pH自12.17變至12.37。藉由此方法以90%產率製得200毫升為11.4毫莫耳/升水溶液之單氯胺。單氯胺水溶液之pH為12.35。試樣之UV-VIS光譜包含在245奈米處對應於單氯胺之譜帶。

實例7

使用NaBr溶液作為鹵化物來源實施實例5之方法。該經分隔電化學電池裝填有100毫升0.5 M NaBr水溶液。在1小時期間內，藉由使電流流過該電池在陽極室中以電化學方式產生100毫升110毫莫耳/升pH為8.0之活性溴供體物質水溶液且在陰極室中以電化學方式產生約3毫升pH為11.0之NaOH水溶液。將各溶液經由連接導管自陽極及陰極室輸送並混合以製得pH為10.7主要為NaOBr之水溶液。將100毫升此NaOBr水溶液與混合室所包含pH為12.60之100毫升100毫莫耳/升氨水溶液整體組合。以7%產率產生200毫升1毫莫耳/升單溴胺水溶液。

實例8

使用經稀釋NaOBr溶液重複實例7。將100毫升25毫莫耳/升NaOBr溶液與20倍過量氨(100毫升，500毫莫耳/升，pH 12.6)整體組合，以15%產率製得單溴胺。試樣之UV-VIS光譜包含在278奈米處對應於單溴胺 NH_2Br 之譜帶。

實例 9

以連續模式使用圖4之裝置製備單氯胺。該經分隔電化學電池裝填有100毫升1.0 M NaCl水溶液。藉由使電流流過該電池以電化學方式產生100毫升170毫莫耳/升pH為4.00之活性氯供體物質水溶液。將80毫升此溶液自該陽極室經由連接導管以流體形式以25毫升/分鐘之流體壓力輸送並與100毫升200毫莫耳/升pH為1.85流體壓力為25毫升/分鐘之 NH_4Cl 酸性水溶液流體組合，以約50%產率製得pH為1.65之14毫莫耳/升 NCl_3 水溶液。隨後將此 NCl_3 流體在導管更靠下之點處與200毫升100毫莫耳/升pH為12.80之 NH_3 水溶液流體混合，此製得二氯胺及單氯胺之水溶液。以25%產率及8.5毫莫耳/升之濃度產生單氯胺。最終溶液之pH為10.50。在未嚴格控制反應條件之pH之情況下(亦即，以低pH維持並添加 NH_4Cl 溶液且以高pH維持並添加 NH_3 溶液)產率明顯降低。添加 NH_4Cl 溶液後所取試樣之UV-VIS光譜包含在220及340奈米處之譜帶，此證實 NCl_3 之存在。添加 NH_3 溶液後所取試樣之UV-VIS光譜包含在245奈米處之譜帶，此證實單氯胺之存在。

實例 10

以實例2中所闡述之相同方式以幾乎定量產率製得濃度為17毫莫耳/升之單氯胺，然後使該單氯胺經受6次碘化鉀溶液之單獨處理(相對於單氯胺添加0、0.03、0.09、0.15、0.50及1.00莫耳當量碘化物)。在除第一次以外的所有添加中，觀察到分子碘離子之黃色。UV-VIS光譜表

明，當添加少量碘(0.03及0.09當量)時試樣中存在分子碘及單氯胺二者，而具有較大量碘(0.5及1.0當量)之試樣主要含有分子碘(在288、350及460奈米處具有UV譜帶)。混合物之殺生物活性低於純單氯胺之殺生物活性。

實例 11

重複實例 10，只是添加溴化鈉。以實例 2 中所闡述之相同方式以幾乎定量產率製得濃度為 17 毫莫耳/升之單氯胺，然後使該單氯胺經受 5 次溴化鈉溶液之單獨處理(相對於單氯胺添加 0、0.10、0.25、0.50 及 1.00 莫耳當量溴化鈉)。在 245 奈米處之 UV-VIS 譜帶表明，單氯胺仍為混合物中之主要活性組份。然而，323 奈米處之譜帶表明，一部分轉化成次溴酸鹽，且在最後變成黃色之試樣中轉化成分子溴(在 390 奈米處之譜帶)及三溴化物(在 262 奈米處之譜帶)。具有溴化物之混合物的殺生物活性低於純氯胺之殺生物活性。

【圖式簡單說明】

藉由參考結合隨附圖闡述之各實例性實施例可得出本發明之更完整認識，在圖中相同編號表示相同元件，且在圖中：

圖 1 描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑之整體裝置的實例性實施例；

圖 2 描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑之整體裝置的實例性實施例；

圖 3 描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑

之整體裝置的實例性實施例；

圖4描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑之整體裝置的實例性實施例；

圖5描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑之整體裝置的實例性實施例；

圖6描繪方塊圖，其繪示根據本發明製備鹵胺殺生物劑之整體裝置的實例性實施例。

【主要元件符號說明】

10E	裝置
10	裝置
10A	裝置
10D	裝置
10B	裝置
10C	裝置
12	場所
14	電化學電池
16	儲槽
16A	儲槽
16B	儲槽
18	半滲透膜
20A	陽極室(陽極)
20B	陰極室(陰極)
24	電源
26A	電線

26B	電 線
28	導 管
28A	導 管
28B	導 管
30	幫 浦
30A	幫 浦
30B	幫 浦
32	導 管
32A	導 管
32B	導 管
34	閥 門
34A	閥 門
34B	閥 門
36	混 合 室
38	可 打 開 隔 板
40	單 一 導 管
42	導 管
42A	導 管
42B	導 管
44A	幫 浦
44B	幫 浦
46A	熱 交 換 器
46B	熱 交 換 器
48A	儲 槽

48B	儲槽
50A	攪拌器
50B	攪拌器
50C	攪拌器
52A	pH計
52B	pH計
52C	pH計
54A	閥門
54B	閥門
56A	導管
56B	導管
58A	閥門
58B	閥門
60	儲槽
62	儲槽

十、申請專利範圍：

102年5月28日修(正)替換頁

1. 一種在整體裝置中製備鹵胺殺生物劑之方法，該整體裝置包含未分隔之電化學電池及混合室，其中該電池包含位於該電池中之陽極及陰極，其彼此相距足以使活性鹵素供體物質之分解降至最低之距離，其中作為該混合室之第一導管在最接近該陽極之點處連接至該電池，及具有第一及第二端之第二導管在最接近該陰極之點處以該第一端連接至該電池，及以該第二端連接該第一導管，該方法包含以下步驟：

- (a) 向該電化學電池中裝載包含鹵化物鹽之溶液；
- (b) 在自 0°C 至 25°C 之溫度範圍內，在該電化學電池中以電化學方式在該陽極產生至少一種活性鹵素供體物質，及在該電化學電池中以電化學方式在該陰極產生氫氧化物；
- (c) 將自該陰極以電化學方式產生之氫氧化物溶液經過該第二導管輸送，以在與至少一種含胺組合物混合前，與該至少一種活性鹵素供體物質之溶液在該第一導管中混合，其中混合時，該至少一種活性鹵素供體物質溶液之 pH 係增加；及
- (d) 將該至少一種活性鹵素供體物質與至少一種含胺組合物在該混合室中組合；其中該組合係藉由以下達成：
 - (i) 在 (c) 之輸送步驟後，經由該第一導管以流體形式輸送該至少一種活性鹵素供體物質；及

(ii) 將 (i) 之流體與至少一種含胺組合物之流體合併；

其中該至少一種活性鹵素供體物質之至少一部分與該至少一種含胺組合物之至少一部分反應，形成鹵胺殺生物劑；及其中若該至少一種活性鹵素供體物質包含次氯酸鹽、次氯酸或其任何組合，該形成之單氯胺之產量為至少 80%。

2. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種活性鹵素供體物質包含次氯酸鹽、次氯酸、或其任何組合。
3. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種活性鹵素供體物質包含次溴酸鹽、次溴酸、或其任何組合。
4. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種銨鹽。
5. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種含胺組合物係選自由以下組成之群：氨、氫氧化銨、硫酸銨、碳酸銨、磷酸銨、硝酸銨、鹵化銨、及其組合。
6. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種含胺組合物係選自由以下組成之群：胂、羥胺、烷基胂、烷基羥胺、芳基胂、芳基羥胺、及其組合。
7. 如請求項 1 之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種有機胺。
8. 如請求項 7 之方法，其中該至少一種有機胺係選自由以下組成之群：二烷基己內鹽脲、氰尿酸、異氰尿酸、乙二胺、乙醇胺、二仲乙基三胺、六氫吡啶、葡萄糖胺、

乙醯胺、甲醯胺、甲烷磺醯胺、尿素、琥珀醯亞胺、牛磺酸、胺基磺酸、 β -丙胺酸、葡萄糖醛醯胺、胺基酸、及其組合。

9. 如請求項1之方法，其中該至少一種含胺組合物包含至少一種聚合胺。
10. 如請求項1之方法，其中該含胺組合物包含無機胺來源且其中該至少一種活性鹵素供體物質與該含胺組合物之含量濃度分別0.01-1.0重量%。
11. 如請求項1之方法，其中該含胺組合物包含無機胺來源且該pH介於9.0至11.0之間。
12. 如請求項1之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為2或更低之鹼，且其中該方法進一步包含將(ii)之流體與包含pH為7或更高之鹼溶液之流體合併的額外步驟(e)。
13. 如請求項1之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為10.5之鹼，且其中該方法進一步包含將(ii)之流體與包含pH為10.5之鹵化鈉溶液之流體合併的額外步驟(e)。
14. 如請求項1之方法，其中該至少一種含胺組合物係pH為10.5之有機胺，且其中該方法進一步包含將(ii)之流體與包含pH為10.5之鹵化鈉溶液之流體合併的額外步驟(e)。
15. 一種製備鹵胺殺生物劑之整體裝置，其包含：

(a) 未分隔之電化學電池，其包含陽極、陰極及鹵化物鹽溶液，其中該陽極及該陰極在該電池中，係彼此相距足以使活性鹵素供體物質之分解降至最低之距離；

- (b) 作為混合室之第一導管，在最接近該陽極之點處連接至該電池；
 - (c) 具有第一及第二端之第二導管，在最接近該陰極之點處以該第一端連接至該電池，及以該第二端連接該第一導管；及
 - (d) 連接至該陽極及陰極之電源。
16. 一種處理液體之方法，其包含以下步驟：將如請求項1之方法製備之鹵胺殺生物劑以有效減少、控制及/或抑制其中微生物生長之量添加於該液體中。

十一、圖式

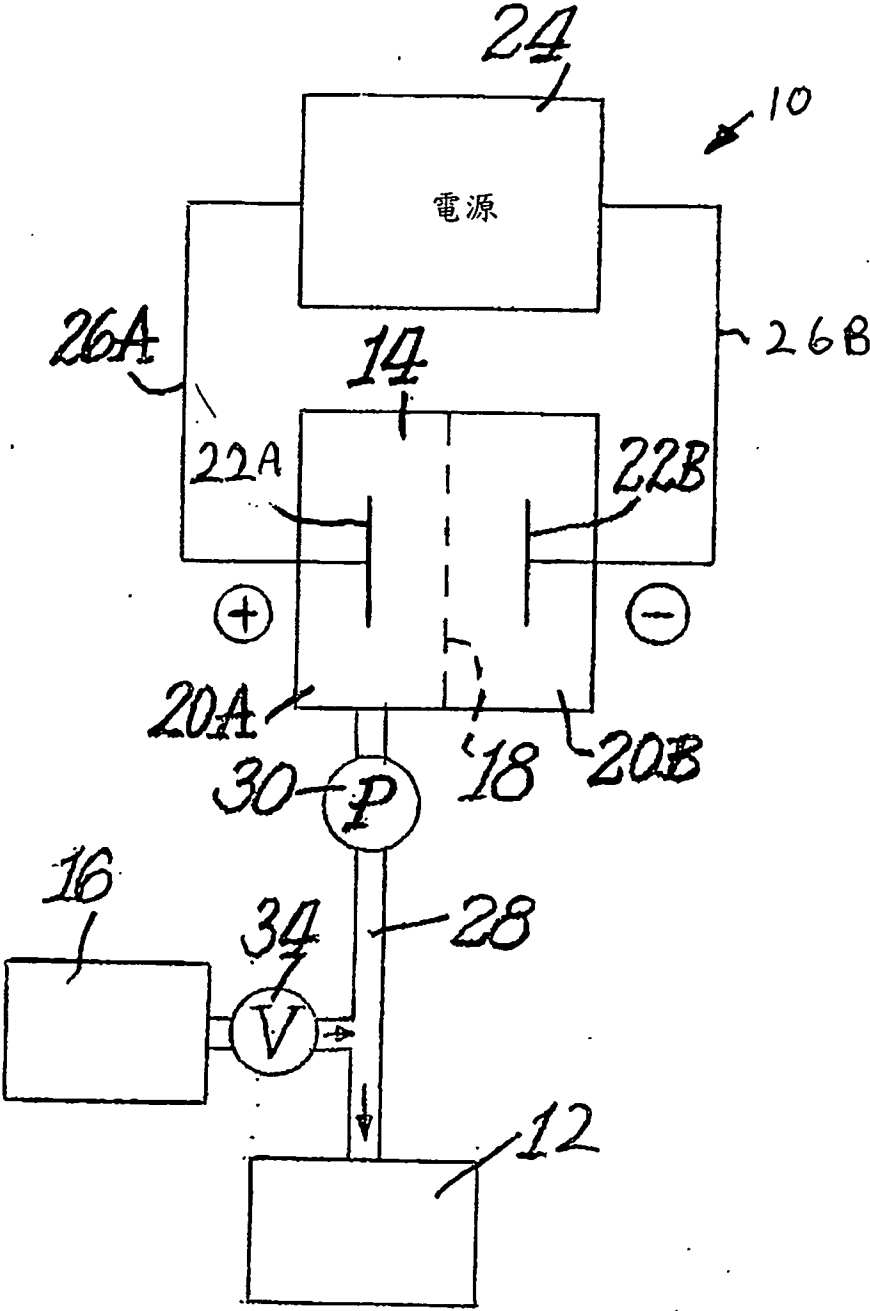


圖1

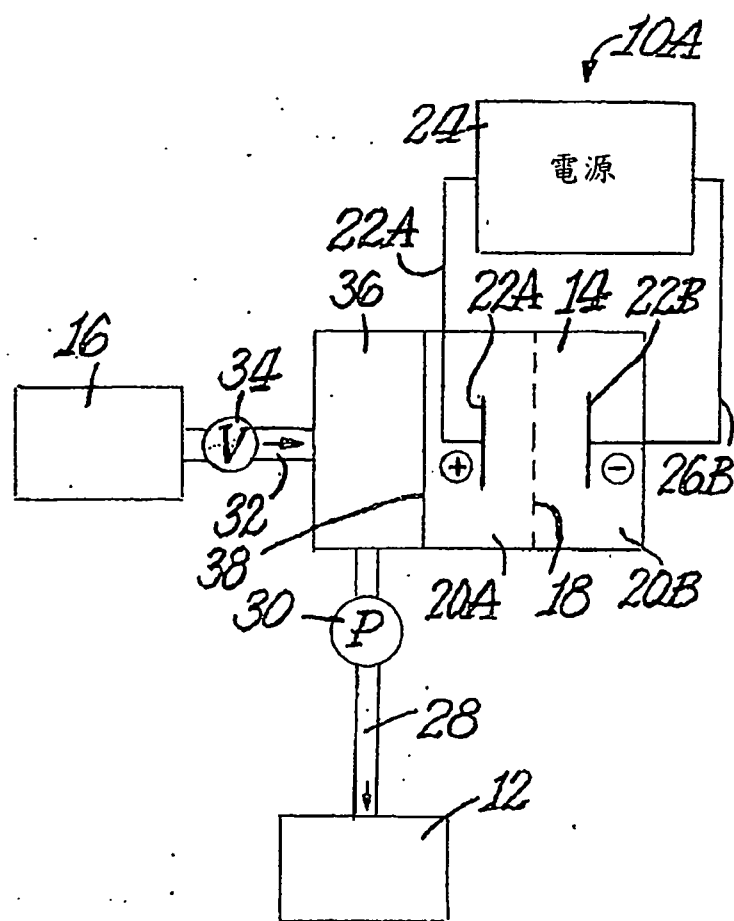


圖 2

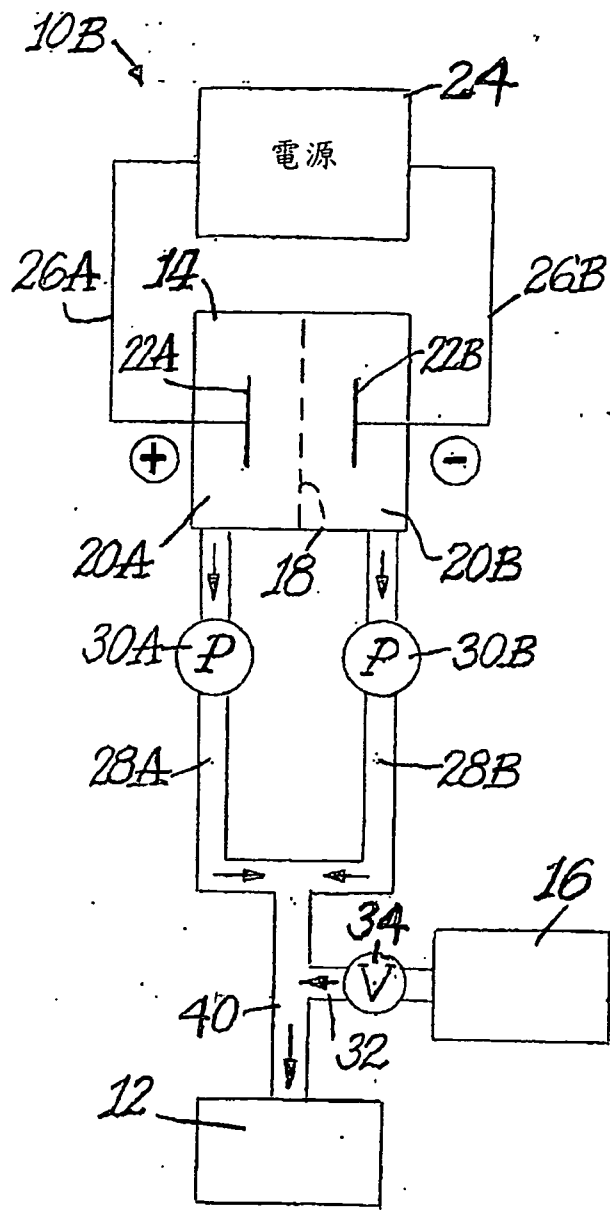


圖3

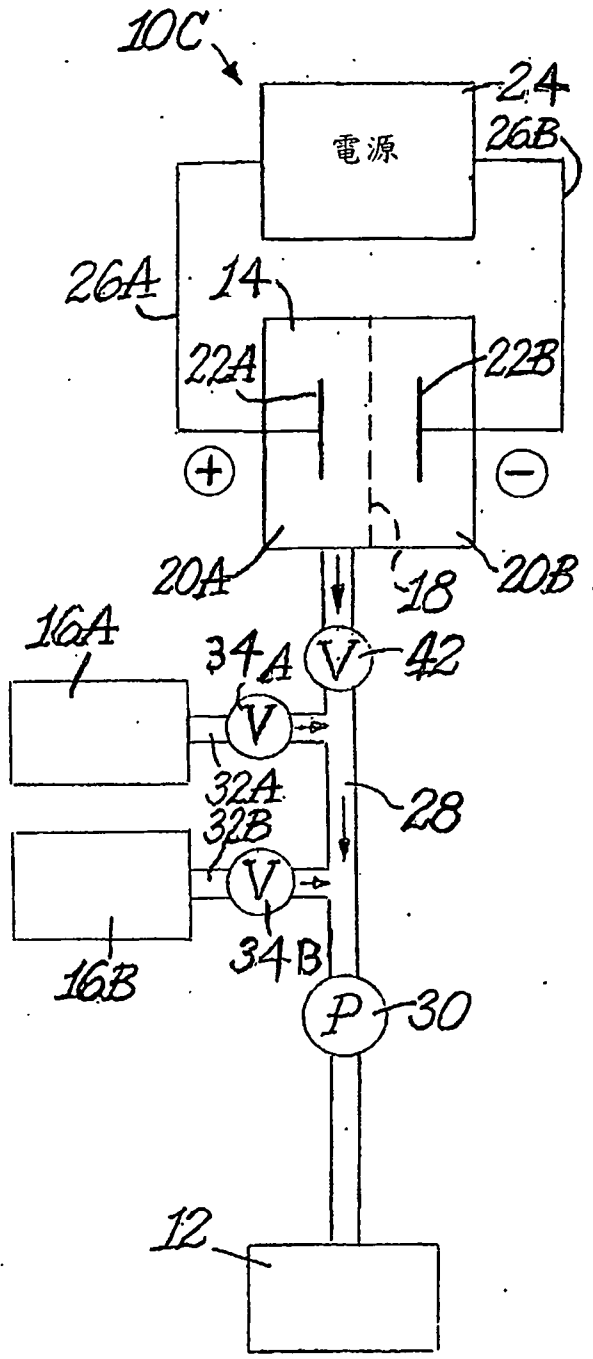


圖4

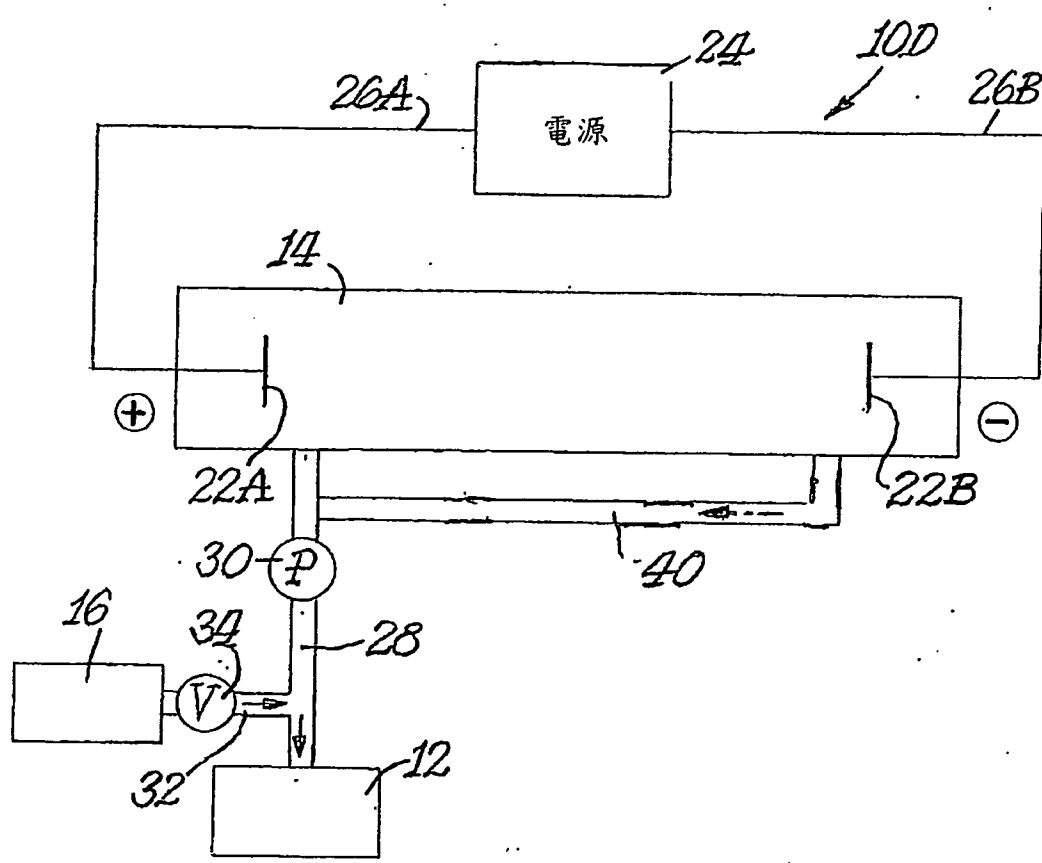
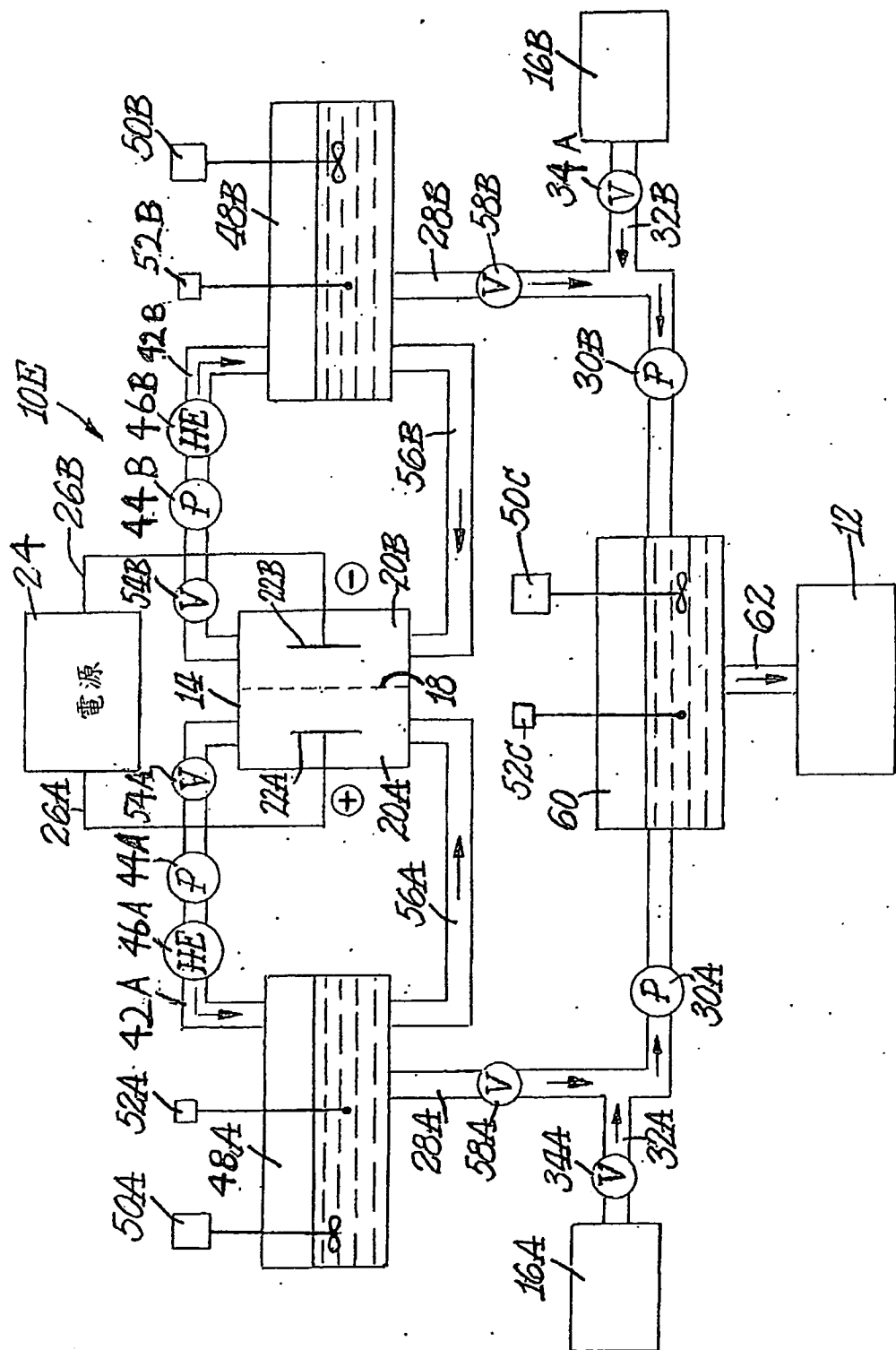


圖5



6