

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



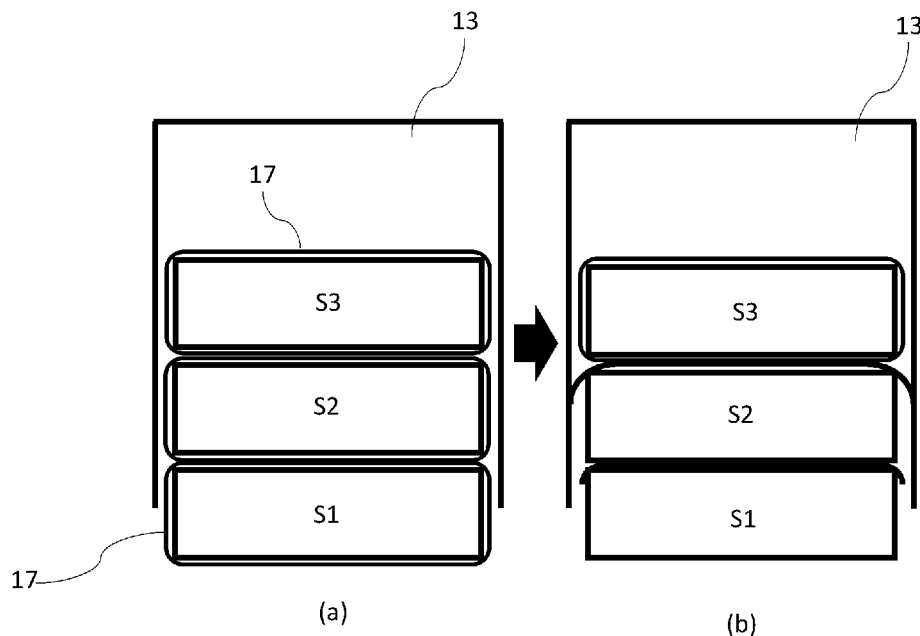
(10) 国際公開番号

WO 2018/180402 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 1/00 (2006.01) *C02F 1/50* (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009392
- (22) 国際出願日: 2018年3月12日(12.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-068827 2017年3月30日(30.03.2017) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大塚雄太(OHTSUKA, Yuta); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 居安 隆志(IYASU, Takashi); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 有 永 俊, 外 (ARINAGA, Shun et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SOLID CHEMICAL AGENT HOUSING BODY AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 固形薬剤収容体及び水処理方法



(57) Abstract: Provided is a solid chemical agent housing body obtained by filling the inside of a storage container with a water-soluble solid chemical agent, wherein the storage container has: a housing space capable of housing a plurality of water-soluble solid chemical agents; an inflow port through which to-be-treated water is introduced into the housing space; and an outflow port through which the to-be-treated water is discharged from the housing space, wherein a portion or all the water-soluble solid chemical agents are layered in the vertical direction with water-soluble films being interposed therebetween such that at least a portion of said water-soluble films is situated above the inflow port and the outflow port.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 収納容器の内部に、水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体であって、該収納容器は、複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を有し、該収容空間に、水溶性固形薬剤の一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、該水溶性フィルムの少なくとも一部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置した、固形薬剤収容体

明 細 書

発明の名称： 固形薬剤収容体及び水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性固形薬剤を収容した固形薬剤収容体に関し、具体的には、被処理水との接触によって水溶性固形薬剤を除々に溶解させながら、その有効成分を持続的に被処理水中に放出する機能を有する固形薬剤収容体、及びその固形薬剤収容体を用いて水処理を行う水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 被処理水に対し、水溶性の固形薬剤（以下、水溶性固形薬剤という）を除々に溶解させながら、その有効成分を持続的に放出するための技術として、固形薬剤溶解装置を、内筒体と外筒体から構成し、内筒体を回転させることにより、内筒体と外筒体のそれぞれに形成した連通孔の重なり程度を変化させて、内筒体の内部に流入する被処理水の量を調整し、内筒体の内部に充填した水溶性固形薬剤の溶解速度を調整する技術が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：実用新案登録第3173540号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1に記載の技術で水溶性固形薬剤の溶解速度を調整するためには、被処理水の流量や流速等の変動に応じて、その都度、人手により内筒体を回転させて、内筒体の内部に流入する被処理水の量を調整する必要がある、操作が煩わしいものであった。

[0005] 上記の課題を解決するためになされた本発明は、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出することができ、しかも、水溶性固形薬剤の溶解速度の調整を簡便に行うことができる固形薬剤収容体を提供すること

を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、収納容器の内部に、水溶性固形薬剤を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層することで、水溶性固形薬剤の溶解速度の調整を簡便に行うことができ、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出することができることを見出した。

[0007] 本発明は上記の知見に基づきなされたものであり、以下の〔１〕～〔１４〕を提供する。

〔１〕 収納容器の内部に、水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体であって、該収納容器は、複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を有し、該収容空間に、水溶性固形薬剤の一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、該水溶性フィルムの少なくとも一部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置した、固形薬剤収容体。

〔２〕 前記収納容器が、略円筒状の容器本体を有する、上記〔１〕に記載の固形薬剤収容体。

〔３〕 前記容器本体の内部に、略円筒状の区画壁を備え、該区画壁の内側の空間を前記収容空間とした、上記〔２〕に記載の固形薬剤収容体。

〔４〕 前記容器本体が、上部部材と下部部材を嵌合してなる、上記〔３〕に記載の固形薬剤収容体。

〔５〕 前記水溶性フィルムが、前記水溶性固形薬剤を包む包材である、上記〔１〕～〔４〕の何れかに記載の固形薬剤収容体。

〔６〕 前記水溶性フィルムが、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する原料を製膜してなる、上記〔１〕～〔５〕の何れかに記載の固形薬剤収容体。

〔７〕 前記水溶性フィルムは、２３℃の水中での溶解時間が、８秒以上、９９秒以下である、上記〔１〕～〔６〕の何れかに記載の固形薬剤収容体。

〔８〕 複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を

有し、該收容空間に水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤收容体を用いて水処理を行う水処理方法であって、

該複数の水溶性固形薬剤の、一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、かつ、該水溶性フィルムの少なくとも一部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置して水処理を行う、水処理方法。

〔 9 〕 前記流入口及び前記流出口よりも下方に配置された水溶性固形薬剤の溶解時に、該流入口及び該流出口よりも上方に配置された水溶性フィルムが部分的に溶解し、該部分的に溶解した水溶性フィルムの残存部が、該残存部上に配置された水溶性固形薬剤と被処理水との接触を妨げる、上記〔 8 〕に記載の水処理方法。

〔 1 0 〕 前記残存部が、前記收容空間の水平断面を閉塞する、上記〔 9 〕に記載の水処理方法。

〔 1 1 〕 ハロゲン系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤と有機系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤とを、別々の固形薬剤收容体に收容して水処理を行う、上記〔 8 〕～〔 1 0 〕の何れかに記載の水処理方法。

〔 1 2 〕 前記ハロゲン系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤におけるハロゲン系酸化剤の含有量が、有効ハロゲン成分をすべて有効塩素とみなした場合、有効塩素（C l 2）換算で10質量%以上である、上記〔 1 1 〕に記載の水処理方法。

〔 1 3 〕 前記有機系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤における有機系殺菌剤の含有量が1～40質量%である、上記〔 1 1 〕に記載の水処理方法。

〔 1 4 〕 前記水溶性固形薬剤が賦形剤及び結合剤を含む、上記〔 8 〕～〔 1 3 〕の何れかに記載の水処理方法。

発明の効果

〔0008〕 本発明の固形薬剤收容体では、収納容器に収納した複数の水溶性固形薬剤のうち、収納容器の流入口と流出口の間に形成される流路を流れる被処理水に晒されない薬剤、即ち、前記の流路を流れる被処理水に晒されて溶解しつ

つある薬剤の上方で水溶性フィルムの上に配置された薬剤は、その直下の薬剤が溶解しつつある最中でも、その水溶性フィルムの存在によって、被処理水との接触が妨げられて濡れが低減される。このため、水溶性フィルムの存在以外は同じ条件の構成とした場合と比べて、水溶性固形薬剤の含水率を低減し、薬剤の有効成分の残存率を高めることができる。

したがって、本発明によれば、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出することができ、しかも、水溶性固形薬剤の溶解速度の調整を簡便に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]固形薬剤収容体の一の実施形態に係る収納容器の概略を示す斜視図である。

[図2]図1に示した固形薬剤収容体の垂直断面図である。

[図3]固形薬剤収容体の使用方法の第一の実施形態を説明するための固形薬剤収容体の垂直断面図である。

[図4]固形薬剤収容体の使用方法の概略説明図である。

[図5]固形薬剤収容体の使用方法の第二の実施形態を説明するための固形薬剤収容体の垂直断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の固形薬剤収容体は、収納容器の内部に、水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体であって、該収納容器は、複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を有し、該収容空間に、水溶性固形薬剤の一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、該水溶性フィルムの少なくとも一部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置したものである。

水溶性固形薬剤をこのような構成で固形薬剤収容体に収容して使用することにより、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出するこ

とができ、しかも、水溶性固形薬剤の溶解速度の調整を簡便に行うことができる。

本実施形態では、冷却塔の冷却水の水処理に用いる水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体について説明する。

[0011] [収納容器]

収納容器は、容器下部に、被処理水を容器内に流入させる流入口と、容器内に流入した被処理水を容器外に流出させる流出口を有する。例えば、収容容器は、筒状部と、筒状部の両端を封止する上面部及び下面部と、該筒状部及び／又は該下面部に設けられた流入口と、該筒状部及び／又は該下面部に設けられた流出口とを有するものである。なお、流入口は流出口を兼ねてもよい。

[0012] 例えば、図 1 に示すように、略円筒状の容器本体 11 を有する収納容器 10 を用いることができる。図 2 に示すように、該容器本体 11 の内部には、区画壁 12 を備える。容器本体 11 の内部は、区画壁 12 によって、水溶性固形薬剤 S1 を収容する収容空間 13 と、水溶性固形薬剤を収容しない非収容空間 14 とに区画されている。区画壁 12 は、下部に開口部を有する。

[0013] (容器本体 11)

容器本体 11 は、上部部材 11a と下部部材 11b とからなる。

上部部材 11a と下部部材 11b は嵌合して容器本体 11 を構成する。

容器本体を分割可能であり、かつ、容易に一体化しやすい構造とすることで、収容空間内に水溶性固形薬剤を新たに収容したり追加補充したりする作業を簡単に行うことができる。

容器本体の形状や大きさは、水溶性固形薬剤を収容することができるものであれば、特に限定されるものではない。容器本体の形状や大きさは、冷却塔の大きさや容器の持ち運び、取り扱いやすさ等の観点から、適宜定めることができる。

容器本体の形状は、例えば、断面が円形状や楕円状、多角形状の筒状体や、外表面全体が丸みを帯びた形状とすることができる。

容器本体の取り扱いやすさの観点から、容器本体の大きさは、片手で持ち上げることができる程度とすることが好ましい。

[0014] 上部部材 1 1 a の天部、下部部材 1 1 b の側周部の底部近傍、及び下部部材 1 1 b の底部には、容器連通路 1 5 a、1 5 b 及び 1 5 c を有する。

これらの容器連通路 1 5 a、1 5 b 及び 1 5 c を介して、容器本体 1 1 の外部と非収容空間 1 4 との間を冷却水が流通する。

容器連通路 1 5 a、1 5 b 及び 1 5 c は、冷却水が流通可能であれば、その形状や大きさ、配置、数は特に限定されるものではなく、冷却水の所望の流通量に応じて、適宜定めることができる。容器連通路 1 5 a、1 5 b 及び 1 5 c の形状は、例えば、丸孔状、角孔状、スリット状、網目状等にすることができる。容器連通路 1 5 a は、非収容空間 1 4 の上方に配置されており、この容器連通路 1 5 a によって、非収容空間 1 4 は収納容器 1 0 の外部と連通している。

[0015] (区画壁 1 2)

区画壁 1 2 は、円筒形状を有し、上部部材 1 1 a の天部内壁から垂設されている。上部部材 1 1 a と下部部材 1 1 b とが嵌合してなる容器本体 1 1 において、区画壁 1 2 より内側の空間が収容空間 1 3、外側の空間が非収容空間 1 4 となる。

[0016] 区画壁 1 2 の形状や大きさ、配置は、収容空間内に水溶性固形薬剤を新たに収容したり追加補充したりする作業が行いやすいように、決められる。

具体的には、区画壁 1 2 より内側の収容空間 1 3 が、水溶性固形薬剤 S 1 のサイズに、ゆとり（遊び）を追加したサイズとなるように、区画壁 1 2 の形状や大きさ、配置が決められる。

[0017] 区画壁 1 2 は、下部部材 1 1 b の底面には接しないように配置されている。区画壁 1 2 の下端と、これと対向する下部部材 1 1 b の底面との隙間が、区画壁連通路 1 6 となる。

冷却水は、この区画壁連通路 1 6 を通って、収容空間 1 3 と非収容空間 1 4 との間を流通する。

本実施形態では、この区画壁連通路 16 が「流入口」及び「流出口」として機能し、容器連通路 15 b 及び 15 c が「流出口」として機能する。

[0018] なお、区画壁連通路 16 は、冷却水が流通可能であれば、その形状や大きさ、配置、数は特に限定されるものではなく、冷却水の所望の流通量に応じて、適宜定めることができる。形状としては、例えば、丸孔状、角孔状、スリット状、網目状等にすることができる。また、区画壁が円筒形状の場合において、該区画壁の下端と、これと対向する容器本体の底面とが接しており、該区画壁と該容器本体の底面との間の少なくとも一部に隙間を有するような態様で区画壁連通路が形成されていてもよい。

ただし、非収容空間に流入した冷却水の水位が低い場合であっても、収容空間と非収容空間との間の冷却水の流通をより確実にする観点から、区画壁連通路は、少なくとも 1 つが、容器本体の底面まで延在していることが好ましい。

[0019] 本実施形態の収納容器 10 は、半透明のポリプロピレン製である。

容器内部の水溶性固形薬剤の状態を容器外側から簡便に目視観察できるようにする観点から、容器本体及び区画壁は、透明性を有することが好ましい。また、冷却塔内で使用するため、取り扱いやすさや耐水性等の観点から、プラスチック製であることが好ましい。

[0020] [水溶性固形薬剤]

水溶性固形薬剤は特に限定されないが、例えば、冷却塔の冷却水の水処理剤である固形薬剤の他に、下水の水処理剤である固形薬剤などが例示される。

[0021] 冷却塔の冷却水の水処理剤として用いる水溶性固形薬剤は、特に限定されないが、ハロゲン系酸化剤、有機系剤などが例示される。なお、ハロゲン系酸化剤と有機系剤とを併用する場合であって、当該有機系殺菌剤がハロゲン系酸化剤と反応性を有する場合は、両薬剤が早期に反応してしまうことを防止する観点から、ハロゲン系酸化剤を有効成分とする固形薬剤（A）と有機系酸化剤を有効成分とする固形薬剤（B）とを、別々の収納容器に収容する

ことが好ましい。

(固形薬剤 (A))

ハロゲン系酸化剤を有効成分とする固形薬剤 (A) は、水処理剤において殺菌消毒やスライム抑制の作用を奏する。ハロゲン系酸化剤としては、ハロゲン化ヒダントイン系化合物、イソシアヌル酸系化合物などが例示される。

[0022] ハロゲン化ヒダントイン系化合物は、固体の有機ハロゲン系酸化剤であり、水と接触すると、強力な酸化力を有する活性ハロゲンを放出する。

水に対する溶解性等の観点から、活性ハロゲンを長期間にわたって持続的に放出させる上で好適である。徐放性錠剤として市販されているハロゲン系酸化剤としては、ハロゲン化ヒダントイン系化合物以外にも、次亜塩素酸カルシウム、亜塩素酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸、トリクロロイソシアヌル酸等を有効成分とするものがある。本発明者らは、これらのハロゲン系酸化剤のうち、ハロゲン化ヒダントイン系化合物を有効成分とするものが、比較的溶出速度が小さいことを見出した。当該知見によると、有機系殺菌剤を含む固形薬剤との併用による優れた薬剤効果を持続させる観点からは、ハロゲン化ヒダントイン系化合物が最も好適であると言える。しかも、ハロゲン化ヒダントイン系化合物は、水と接触した際に生じる臭気も比較的小ないため、取り扱い時の安全性の観点からも好ましい。

[0023] ハロゲン化ヒダントイン系化合物としては、具体的には、1-ブロモ-3-クロロ-5, 5-ジメチルヒダントイン (以下、BCDMHと略称する。)、1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3-ジブロモ-5, 5-ジメチルヒダントイン、1-ブロモ-3-クロロ-5, 5-ジエチルヒダントイン、1, 3-ジクロロ-5, 5-ジエチルヒダントイン、1-ブロモ-3-クロロ-5-メチル-5-エチルヒダントイン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、水と接触した場合の溶出速度の固形薬剤 (B) とのバランスや入手容易性等の観点から、BCDMH、及び1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントインが好ましい。

[0024] 上記のようなハロゲン系酸化剤の形態は、錠剤であることが好ましい。錠剤の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。通常は、賦形剤や結合剤等の添加剤を用いて、加圧成形することにより作製される。賦形剤や結合剤の種類や添加量を調整することにより、被処理水中への錠剤の溶出速度を調節することができる。

錠剤としては、市販品を用いることもできる。

[0025] ハロゲン系酸化剤が適度な溶出速度で溶出するようにする観点から、固形薬剤（A）におけるハロゲン系酸化剤の含有量は、有効ハロゲン成分をすべて有効塩素とみなした場合、有効塩素（Cl₂）換算で10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは30～90質量%、さらに好ましくは40～70質量%である。

レジオネラ属菌に対する殺菌作用の観点から、固形薬剤（A）による被処理水中の有効ハロゲン（Cl₂換算）濃度は、0.1mg/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.1～5mg/L、さらに好ましくは0.1～2mg/Lである。

[0026] （固形薬剤（B））

前記ハロゲン系酸化剤との反応性を有する有機系殺菌剤を含む固形薬剤（B）を固形薬剤（A）と併用することにより、殺菌作用の相乗効果が得られる。

前記有機系殺菌剤は、前記ハロゲン系酸化剤との反応性を有するものである。ハロゲン系酸化剤との反応により、塩素ガス等の有毒なハロゲン系物質を生じるため、ハロゲン系酸化剤と混合して一剤化することは困難である。このため、有機系殺菌剤を製剤化するには、ハロゲン系酸化剤とは、別個の薬剤とする必要がある。したがって、本実施形態では、固形薬剤（B）は、固形薬剤（A）とは別に製剤化されたものを用いる。

[0027] 前記有機系殺菌剤における有効成分としては、ハロゲン系酸化剤との併用による殺菌性能の観点から、イソチアゾリン系化合物を含むことが好ましい。

イソチアゾリン系化合物としては、具体的には、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下、C I-M I Tと略称する。）、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-t-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-シクロヘキシル-4-イソチアゾリン-3-オン、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、水に対する溶解性、殺菌性能及び入手容易性の観点から、C I-M I Tが好ましい。特に、レジオネラ属菌に対する殺菌作用の観点から、有効成分としてBCDMHを含むハロゲン系酸化剤の固形薬剤（A）と、有効成分としてC I-M I Tを含む有機系殺菌剤を含む固形薬剤（B）との組み合わせが好ましい。

[0028] 有効成分である有機系殺菌剤の固形薬剤（B）の溶出量は、優れた殺菌作用を得る観点から、例えば、有効成分がC I-M I Tであり、固形薬剤（A）のハロゲン系酸化剤の有効成分がBCDMHである場合、被処理水中のBCDMHの有効ハロゲン（C I 2換算）濃度（単位：mg/L）に対して、被処理水中のC I-M I Tの濃度（単位：mg/L）が0.00001～100倍であることが好ましく、より好ましくは0.01～30倍、さらに好ましくは0.1～1倍である。なお、被処理水中のC I-M I Tの濃度は、0.0001～5mg/Lであることが好ましく、より好ましくは0.001～3mg/L、さらに好ましくは0.001～2mg/Lである。

[0029] 固形薬剤（B）は、前記有機系殺菌剤以外にも、水処理剤において防食やスケール防止等の観点から使用される他の公知の化合物を含んでいてもよい。例えば、トリアゾール系化合物、ホスホン酸系化合物、スルファミン酸系化合物、アメトリン、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、

ブロノポール、2, 2-ジブロモ-2-ニトロエタノール、ジंकピリチオン、チアベンダゾール、アクリル酸系やマレイン酸系の低分子量ポリマーによる凝集剤等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上であってもよい。ただし、これらの化合物の添加量は、固形薬剤（A）及び（B）による殺菌作用を妨げない範囲とする。

[0030] 固形薬剤（B）の形態も、固形薬剤（A）の形態と同様に、特に限定されるものではないが、使用量の調整のしやすさや取り扱い容易性等の観点から、ペレット状やタブレット状等の錠剤又は顆粒状であることが好ましく、容器内への収容の際の作業性等の観点から、錠剤であることがより好ましい。錠剤の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。通常は、賦形剤や結合剤等の添加剤を用いて、加圧成形することにより作製される。賦形剤や結合剤の種類や添加量を調整することにより、被処理水中への錠剤の溶出速度を調節することができる。これらの添加剤としては、例えば、ステアリン酸マグネシウム、シリカ、酸化マグネシウム等が用いられる。

上記のような有機系殺菌剤を有効成分とする固形薬剤（B）としては、市販品を用いることもできる。

[0031] 固形薬剤（B）は、有機系殺菌剤が適度な溶出速度となるようにする観点から、有機系殺菌剤の含有量が1～40質量%であることが好ましく、より好ましくは2～35質量%、さらに好ましくは5～30質量%である。

[0032] 水溶性固形薬剤の形態は、特に限定されるものではないが、使用量の調整のしやすさや取り扱い容易性等の観点から、ペレット状やタブレット状等の錠剤又は顆粒状であることが好ましく、収納容器内への収容の際の作業性等の観点から、錠剤であることがより好ましい。錠剤の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。通常は、賦形剤や結合剤等の添加剤を用いて、加圧成形することにより作製される。賦形剤や結合剤の種類や添加量を調整することにより、被処理水中への錠剤の溶出速度を調節することができる。

[0033] [水溶性フィルム]

水溶性フィルムとして、ポリビニルアルコール（以下PVA）、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、プルラン、セルロース誘導体等の合成樹脂や天然物由来のものが例示される。これらの中から、水溶性固形薬剤の種類に応じて、適宜最適なものを用いることができる。

[0034] 例えば、水溶性固形薬剤が水処理剤である場合、PVA系フィルムを用いることが好ましい。

PVA系フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「PVA系樹脂」という）を含有する原料を製膜してなるものである。

[0035] PVA系樹脂としては、ビニルエステル系化合物を重合して得られたビニルエステル系重合体をケン化して得られる樹脂を用いることができる。本実施形態では、PVA系樹脂を1種のみならず、2種以上併用して用いることもできる。

[0036] ビニルエステル系化合物としては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、バーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の1種又は2種以上が用いられる。

[0037] 本発明に用いる水溶性フィルムは、23℃水中での完全溶解時間（厚さ50μmのフィルムが95%以上溶けるまでの時間）が8秒以上、99秒以下であることが好ましく、12秒以上、99秒以下であることがより好ましく、57秒以上、99秒以下であることが更に好ましい。

完全溶解時間を上記範囲とすることにより、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出することができる。

ここで、23℃水中での完全溶解時間とは、後述する実施例に[フィルムの水溶性評価]として記載した方法に従って、フィルムが完全に溶解するまでの時間を測定した値である。フィルムの厚さが50μmとは異なるものを使用する場合には、下記式（1）によりフィルムの厚さ50μmに換算した値で

ある。

換算溶解時間(秒) = $[50 / \text{フィルムの厚み}(\mu\text{m})]^2 \times \text{サンプル溶解時間(秒)}$

・・・式(1)

[0038] 本発明に用いる水溶性フィルムは、23℃水中での崩壊時間(厚さ50 μm のフィルムが破れるまでの時間)が40秒以下であるのが好ましく、30秒以下であることがさらに好ましい。

崩壊時間を上記範囲とすることにより、水溶性固形薬剤の有効成分を長期間に亘って持続的に放出することができる。

ここで、23℃水中での崩壊時間とは、後述する実施例に[フィルムの水溶性評価]として記載した方法に従って、フィルムが破れるまで時間を測定した値であり、フィルムの厚さが50 μm とは異なるものを使用する場合には、下記式(2)によりフィルムの厚さ50 μm に換算した値である。

換算崩壊時間(秒) = $[50 / \text{フィルムの厚み}(\mu\text{m})]^2 \times \text{サンプル崩壊時間(秒)}$

・・・式(2)

[0039] [水処理方法]

上記の固形薬剤収容体を用いて、冷却塔内の冷却水の水処理を行う実施態様について説明する。以下の実施態様では、収納容器の区画壁連通路16が「流入口」として機能し、区画壁連通路16及び容器連通路15b及び15cが「流出口」として機能する。

<第1の実施態様>

図3及び図4に基づいて、第1の実施態様を説明する。図3中の矢印は、冷却水の流れ方向を示している。

[0040] 図4(a)に示すように、水溶性フィルム17で包装した水溶性固形薬剤S1～S3を収容空間13内に収容する。第1の実施態様では、水溶性固形薬剤S1～S3を収容空間13内に収容した収納容器10を、落下する冷却水が収納容器10の天部外壁に当たるように、冷却塔内に配置する。

向流型（丸型）冷却塔において、消音マットが配置されている場合は、その上に載置することが好ましい。また、散水板の上等でもよい。また、吊紐や架台等の支持部材を用いて、冷却塔内に配置することもできる。

また、直交流型（角型）冷却塔においても、冷却塔内、例えば、冷却塔側周部のルーバー近傍に収納容器 10 の載置部を設けて、該載置部に収納容器 10 を配置してもよい。このような態様においては、該冷却塔の充填材から収納容器 10 の天部に冷却水を誘導するように、例えば、樋等を設けることが好ましい。

[0041] 図 3 に示すように、冷却水は容器連通路 15 a を通って非収容空間 14 内に流入し、非収容空間 14 内から区画壁流通路 16 を通って収容空間 13 内に流入する。

収容空間 13 内に流入した冷却水は、まず収容空間 13 内の最下部に位置する水溶性固形薬剤 S 1 を包装していた水溶性フィルム 17 を溶出させ、次いで水溶性固形薬剤 S 1 を溶出させる。水溶性固形薬剤 S 1 が溶出した冷却水（溶出液）は、容器連通路 15 b 及び 15 c を通って収納容器 10 外へ流出する。このような冷却水の流れにより、水溶性固形薬剤を用いて、冷却塔内の冷却水の水処理を行う。

なお、非収容空間の大きさや冷却水の流入速度と流出速度によって、非収容空間内に滞留する冷却水の量は変動するが、滞留量が多いほど、水溶性固形薬剤の溶出速度を抑制することができる。

[0042] 水溶性固形薬剤 S 1 が溶出する際、水溶性固形薬剤 S 1 の直上に配置された水溶性固形薬剤 S 2 を包装していた水溶性フィルム 17 も下部から溶出し始め、その過程で図 4 (b) に示すように、収容空間 13 内の水平断面に亘って膜を張ったような状態、即ち、水溶性固形薬剤 S 2 と収容空間 13 との間隙を水溶性フィルム 17 で塞いだ状態を形成する。この状態では、収容空間に流入した冷却水が蒸発して発生した水蒸気は、膜の下方に留まるため、膜の上方にある水溶性固形薬剤 S 3 が水蒸気で濡れる現象を抑制することができる。

また、水溶性固形薬剤が濡れる要因として、水溶性固形薬剤自身の毛細管現象も考えられるが、本実施形態では、水溶性固形薬剤 S 1 と S 2 の間に残存する水溶性フィルム 1 7 や、水溶性固形薬剤 S 2 と S 3 の間にある水溶性フィルム 1 7 が、水溶性固形薬剤の毛細管現象による冷却水の吸い上げを妨げるため、水溶性固形薬剤の毛細管現象による濡れを抑制することができる。

水溶性固形薬剤の濡れを抑制することで、水溶性固形薬剤の含水率を低減し、水溶性固形薬剤の有効成分の残存率を高めることができる。

[0043] <第 2 の実施態様>

図 4 及び図 5 に基づいて、本発明の一実施形態に係る固形薬剤収容体を用いて冷却塔内の冷却水の水処理を行う場合の本発明の水処理方法の第 2 の実施態様について説明する。図 5 中の矢印は、冷却水の流れ方向を示している。

[0044] 図 4 (a) に示すように、水溶性フィルム 1 7 で包装した水溶性固形薬剤 S 1 ～ S 3 を収容空間 1 3 内に収容する。第 2 の実施態様では、水溶性固形薬剤 S 1 ～ S 3 を収容空間 1 3 内に収容した収納容器 1 0 を、冷却塔内の冷却水ピット内の冷却水の水面上に、該収納容器 1 0 の少なくとも天部外壁が水面上に露出するように浮かべる。冷却水ピットは、散水される冷却水が貯水される上部ピットでも、下部ピットでもよい。

本実施態様においては、容器が水面上に浮くような材質や形態である必要がある。容器のみで浮くことが困難である場合は、「浮き」の役割を果たす枠体を併用した容器セットを使用することにより、容器を浮かべることができる。

容器が広範囲に浮遊することを防止するために、該容器に係留したり、浮遊域を固定する柵等を設けたりしてもよい。

[0045] 図 5 に示すように、冷却水が容器連通路 1 5 b 及び 1 5 c を通って非収容空間 1 4 内に流入し、非収容空間 1 4 内から区画壁流通路 1 6 を通って収容空間 1 3 内に流入する。収容空間 1 3 内の水溶性固形薬剤 S 1 は、流入して

きた冷却水と接触して溶出する。

収容空間 13 内に流入した冷却水は、まず収容空間 13 内の最下部に位置する水溶性固形薬剤 S1 を包装していた水溶性フィルム 17 を溶出させ、次いで水溶性固形薬剤 S1 を溶出させる。水溶性固形薬剤 S1 が溶出した冷却水（溶出液）は、容器連通路 15b 及び 15c を通って収納容器 10 外へ流出する。このような冷却水の流れにより、水溶性固形薬剤を用いて、冷却塔内の冷却水の水処理を行う。

本実施態様においては、容器連通路 15a は、通気口としての役割を果たす。ただし、収納容器 10 の天部外壁に、落下する冷却水が当たる場合には、容器連通路 15a からも、冷却水が非収容空間 14 内に流入することがある。

本実施形態でも、上記の＜第 1 の実施態様＞と同様に、水溶性固形薬剤 S3 の濡れを抑制することがで、水溶性固形薬剤の含水率を低減し、水溶性固形薬剤の有効成分の残存率を高めることができる。

[0046] ＜その他の実施態様＞

上記実施態様では、水溶性固形薬剤が一錠ずつ水溶性フィルム 17 で包装されていたが、複数錠をまとめて水溶性フィルムで包装してもよい。

また、収容空間 13 内に、水溶性固形薬剤と水溶性フィルムとを下から交互に配置して、水溶性固形薬剤と水溶性フィルムの積層構造にしてもよい。この場合、水溶性固形薬剤からなる層は、1 層でも 2 層以上でもよく、また、水溶性フィルムからなる層も、1 層でも 2 層以上でもよい。また、水溶性固形薬剤からなる層は、1 錠の水溶性固形薬剤から構成されていてもよく、2 錠以上の水溶性固形薬剤から構成されていてもよい。

また、容器内に粒状の水溶性固形薬剤を敷き詰め、その上に水溶性フィルムを被せ、さらにその上に粒状の水溶性固形薬剤を敷き詰めてもよく、当該水溶性固形薬剤と水溶性フィルムとからなる組を、複数組にわたって積層してもよい。

何れの実施態様でも、水溶性フィルムは、収容空間 13 の水平断面よりも

大きいサイズのものをを用いる事が好ましい。これにより、水溶性フィルムの周縁が収容空間 13 の内周面に接して、水溶性フィルムの周縁と収容空間 13 の内周面との隙間から水分が上方に浸入することを抑制する機能を奏することができる。

実施例

[0047] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

[0048] [フィルムの水溶性評価]

以下の条件で、市販の各種水溶性フィルムの溶解時間を測定した。

<装置>

- ・ 1 L ビーカー
- ・ 35 mm 判のスライドマウント（富士フィルムイメージングシステムズ株式会社製）、窓の大きさは横 35 mm × 24 mm
- ・ マグネチックスターラー
- ・ 攪拌子（長さ 40 mm × ϕ 8 mm）

<試料>

- ・ 水溶性フィルムとして市販されている各種フィルム〔PVA フィルム（表 1）、水溶紙（表 2）、オブラート（表 3）〕

<試験条件>

- ・ 水温：23℃
- ・ 攪拌子の回転数：500 rpm
- ・ 水に接するフィルムサイズ：35 mm × 24 mm
- ・ スライドマウントとビーカー内壁の隙間：1 mm
- ・ スライドマウントの窓上端：ビーカーの 700 mL ライン

<手順>

1. フィルムを 45 mm × 45 mm のサイズに切りぬき、スライドマウントに挟み込んで固定する。
2. 1 L ビーカーに 23℃ の純水 800 mL を用意する。

3. 攪拌子を入れスターラーに設置し、500rpmで攪拌する。
4. フィルムをはさんだスライドマウントをクリップで固定し、ビーカー内に流れの方向に対して直角になるように入れる。
5. フィルムが破れるまでの時間と、枠内のフィルムの大部分(95%)が溶けるまでの時間を測定し、前者を「崩壊時間」、後者を「完全溶解時間」とする。

[0049] [表1]

表1 PVA系フィルムの水溶性

フィルム名(メーカー)	崩壊時間 [秒]	完全溶解時間 [秒]
XRV(積水化学工業)	25	92
乾燥XRV(積水化学工業)	28	99
VF-HP 220(クラレ)	7	16
VF-HP 270(クラレ)	5	12
VF-HH 220(クラレ)	8	17
VF-H123(クラレ)	35	57
M8900(クラレ)	4	8
M8630(クラレ)	5	9
M7031(クラレ)	8	18
ソルブロンPT #400(アイセロ)	9	19
ハイセロン C-200(30 μ m)(日本合成)	6	14

上記表1において、「乾燥XRV」とは、XRVを60℃恒温槽で1日(24時間)乾燥させたものを意味する。

[0050] [表2]

表2 水溶紙系フィルムの水溶性

フィルム名(メーカー)	崩壊時間 [秒]	完全溶解時間 [秒]
A3015(日本製紙パピリア)	4	13

[0051] [表3]

表3 でんぷん系フィルムの水溶性

フィルム名(メーカー)	崩壊時間 [秒]	完全溶解時間 [秒]
オブラート(瀧川オブラート)	3	※30分後完溶せず

[0052] 本発明で用いる水溶性フィルムは、水溶性固形薬剤の種類や用途に応じて、適宜最適なものを選択することができるが、上記の方法において、完全溶解時間が、8秒以上かつ99秒以下であることが好ましい。

でんぷん系の水溶性フィルムは、30分経過後も完全に溶解しないため、本発明に用いた場合、水溶性固形薬剤の表面に付着して溶解を促進すること

が想定され、好ましくない。

[0053] [水溶性固形薬剤の含水率及び有効成分の残存率に関する評価試験]

<固形薬剤収容体>

図5の固形薬剤収容体に、下記の試料を収容した。

なお、水溶性固形薬剤としては、次のものを使用した。

水溶性固形薬剤：全リン酸を7質量%含有し、C I-M I Tを7質量%含有する水溶性固形薬剤

<試料>

比較例1 水溶性固形薬剤4錠（フィルム無し）

実施例1 水溶性固形薬剤4錠（クラレ製ポパールフィルム「VF-HP 220」（厚さ40 μ m）で1錠ずつ包装）

実施例2 水溶性固形薬剤4錠（積水化学製PVAフィルム「ADVASOL XRV（表1の「XRV）」」（厚さ50 μ m）で1錠ずつ包装）

<手順>

1. 試料を円筒形収納容器内に収納した。
2. 試料を収納した収納容器をシャワーリングしている丸型冷却塔内に設置した。
3. 一週間後に試料をとりだし、溶け残りから成分の残存率を調べた。

[0054] <含水率の測定方法>

水溶性固形薬剤の含水率は、次の手順で測定した。

冷却塔から取り出した試料を40℃恒温槽に入れ、質量変化がなくなるまで乾燥させた。乾燥前後の減量から含水率を算出した。

[0055] <全リン酸の残存率の測定方法>

水溶性固形薬剤における全リン酸の残存率は、次の手順で測定した。

乾燥した固形薬剤を1g/Lになるように純水に溶解させ、加熱分解後、モリブデン青吸光光度法により、レシオビーム分光光度計U-5100（株式会社日立ハイテクサイエンス）を用いて測定した。

<C I-M I Tの測定方法>

水溶性固形薬剤におけるC I-M I Tの残存率は、次の手順で測定した。

乾燥した固形薬剤を1 g/Lになるように純水に溶解させ、高速液体クロマトグラフィーAgilent 1260 (Agilent Technologies Japan, Ltd.)を用いて測定した。

[0056] <結果・考察>

1週間後に残留した錠剤全体の含水率の結果を以下に示す。

比較例1：66.2%

実施例1：45.4%

実施例2：34.1%

このように、水溶性フィルムを使用することで、水溶性固形薬剤の含水率が大幅に低下することが確認された。特に一番上の水溶性固形薬剤を見ると、比較例1においては相当の濡れが確認されたが、実施例2においては含水率が5.45%となり、濡れを低下できている。これは水溶性フィルムが、水溶性固形薬剤と収容空間との間隙を塞いだ状態となり、水蒸気の影響を低減できているためと考えられる。実施例1と実施例2の比較から、実施例2のフィルムの方が、水溶性固形薬剤と収容空間との間隙を塞ぐ作用に適していることが確認された。

[0057] 1週間後の水溶性固形薬剤4錠全体における全リン酸の残存率を以下に示す。

比較例1：0.5%

実施例1：23.3%

実施例2：52.1%

1週間後の水溶性固形薬剤4錠全体におけるC I-M I Tの残存率を以下に示す。

比較例1：28.4%

実施例1：49.8%

実施例2：66.1%

このようにフィルムを使うことで成分の残存性が大幅に改善した。これは

濡れが進まないことにより成分が溶け出すのを防ぐことができていることに起因するものと考えられる。

[0058] [水蒸気に起因する「濡れ」の確認試験]

図5の固形薬剤収容体を構成する収納容器を用い、水が直接当たっていない容器内部天井で水蒸気の侵入による濡れが起こることを以下の方法で確認した。

<手順>

1. クラレ製ポバールフィルム「VF-HP220」（厚さ40 μ m）を円筒形収納容器の天井面に、接着剤（信越化学工業株式会社製、一液型RTVゴム KE-347）を用いて接着した。

2. 水溶性固形薬剤は入れずに、丸型冷却塔に2日間設置した。

<結果・考察>

2日経過時点で水溶性フィルムは完全になくなっており、水蒸気によって水溶性フィルムが濡れ、さらに溶け落ちることを確認した。

この結果から、湿度100%のような状態だと、水が直接当たらずとも水蒸気（湿気）によって濡れが起こることが確認された。

[0059] [フィルムの濡れと成分の溶出の関係の確認試験]

<固形薬剤収容体>

図5の固形薬剤収容体に、下記の試料を収容した。

なお、水溶性固形薬剤としては、次のものを使用した。

水溶性固形薬剤：ベンゾトリアゾールを7質量%含有する水溶性固形薬剤

<試料>

実施例1 水溶性固形薬剤4錠（クラレ製ポバールフィルム「VF-HP220」（厚さ40 μ m）で1錠ずつ包装）

実施例2 水溶性固形薬剤4錠（積水化学製PVAフィルム「ADVASOL XRV（表1の「XRV」）」（厚さ50 μ m）で1錠ずつ包装）

<手順>

1. 試料を円筒形収納容器内に収納した。

2. 試料を収納した収納容器をシャワーリングしている丸型冷却塔内に設置した。

3. 一週間後に試料をとりだし、一番上（下から4錠目）の水溶性固形薬剤の含水率及びベンゾトリアゾールの残存率を調べた。

[0060] <含水率の測定方法>

水溶性固形薬剤の含水率は、次の手順で測定した。

冷却塔から取り出した試料を40℃恒温槽に入れ、質量変化がなくなるまで乾燥させた。乾燥前後の減量から含水率を算出した。

[0061] <ベンゾトリアゾールの残存率の測定方法>

水溶性固形薬剤におけるベンゾトリアゾールの残存率は、次の手順で測定した。

乾燥した固形薬剤を1 g/Lになるように純水に溶解させ、高速液体クロマトグラフィーAgilent 1260 (Agilent Technologies Japan, Ltd.)を用いて測定した。

[0062] <結果・考察>

1週間後の一番上（下から4錠目）の水溶性固形薬剤の含水率及びベンゾトリアゾールの残存率の結果を以下に示す。

実施例1：含水率（24.7%）、ベンゾトリアゾールの残存率（80.0%）

実施例2：含水率（5.4%）、ベンゾトリアゾールの残存率（100%）

このように、24.7%の含水率では成分が抜けてしまうが、含水率5.4%では成分の抜けが起こらないことが確認できた。

符号の説明

- [0063]
- 10 収納容器
 - 11 容器本体
 - 12 区隔壁
 - 13 収容空間
 - 14 非収容空間

1 5 a, 1 5 b, 1 5 c 容器連通路

1 6 区画壁連通路

1 7 水溶性フィルム

S 1, S 2, S 3 水溶性固形薬剤

請求の範囲

- [請求項1] 収納容器の内部に、水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体であって、
- 該収納容器は、複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を有し、
- 該収容空間に、水溶性固形薬剤の一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、
- 該水溶性フィルムの少なくとも一部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置した、固形薬剤収容体。
- [請求項2] 前記収納容器が、略円筒状の容器本体を有する、請求項1に記載の固形薬剤収容体。
- [請求項3] 前記容器本体の内部に、略円筒状の区画壁を備え、該区画壁の内側の空間を前記収容空間とした、請求項2に記載の固形薬剤収容体。
- [請求項4] 前記容器本体が、上部部材と下部部材を嵌合してなる、請求項3に記載の固形薬剤収容体。
- [請求項5] 前記水溶性フィルムが、前記水溶性固形薬剤を包む包材である、請求項1～4の何れかに記載の固形薬剤収容体。
- [請求項6] 前記水溶性フィルムが、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する原料を製膜してなる、請求項1～5の何れかに記載の固形薬剤収容体。
- [請求項7] 前記水溶性フィルムは、23℃の水中での溶解時間が、8秒以上、99秒以下である、請求項1～6の何れかに記載の固形薬剤収容体。
- [請求項8] 複数の水溶性固形薬剤を収容可能な収容空間と、該収容空間に被処理水を流入させる流入口と、該収容空間から被処理水を流出させる流出口を有し、該収容空間に水溶性固形薬剤を充填した固形薬剤収容体を用いて水処理を行う水処理方法であって、
- 該複数の水溶性固形薬剤の、一部若しくは全部を、水溶性フィルムを介して垂直方向に積層し、かつ、該水溶性フィルムの少なくとも一

部を、該流入口及び該流出口よりも上方に配置して水処理を行う、水処理方法。

[請求項9] 前記流入口及び前記流出口よりも下方に配置された水溶性固形薬剤の溶解時に、該流入口及び該流出口よりも上方に配置された水溶性フィルムが部分的に溶解し、該部分的に溶解した水溶性フィルムの残存部が、該残存部上に配置された水溶性固形薬剤と被処理水との接触を妨げる、請求項8に記載の水処理方法。

[請求項10] 前記残存部が、前記収容空間の水平断面を閉塞する、請求項9に記載の水処理方法。

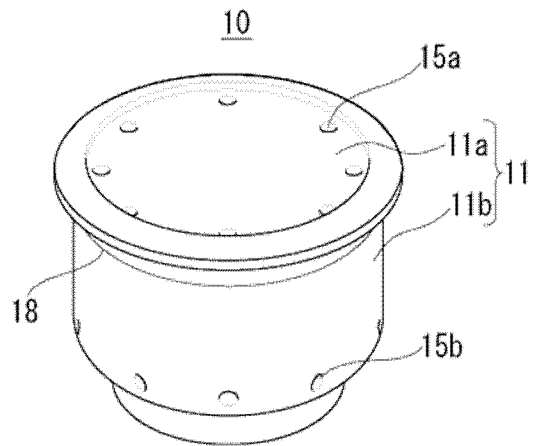
[請求項11] ハロゲン系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤と有機系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤とを、別々の固形薬剤収容体に収容して水処理を行う、請求項8～10の何れかに記載の水処理方法。

[請求項12] 前記ハロゲン系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤におけるハロゲン系酸化剤の含有量が、有効ハロゲン成分をすべて有効塩素とみなした場合、有効塩素（Cl₂）換算で10質量%以上である、請求項11に記載の水処理方法。

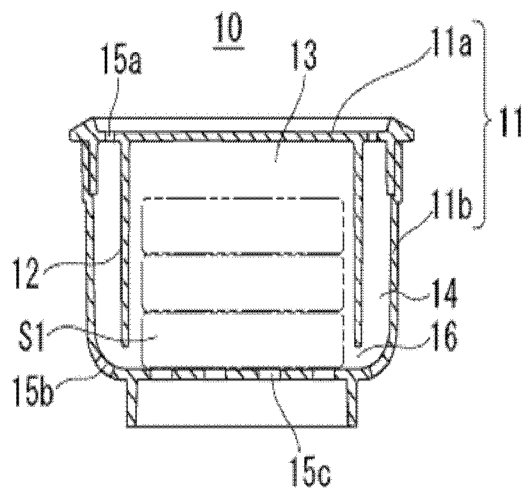
[請求項13] 前記有機系酸化剤を有効成分とする水溶性固形薬剤における有機系殺菌剤の含有量が1～40質量%である、請求項11に記載の水処理方法。

[請求項14] 前記水溶性固形薬剤が賦形剤及び結合剤を含む、請求項8～13の何れかに記載の水処理方法。

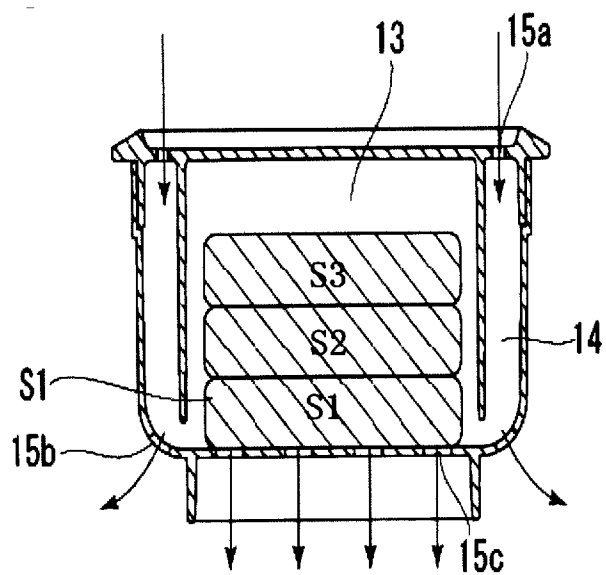
[図1]



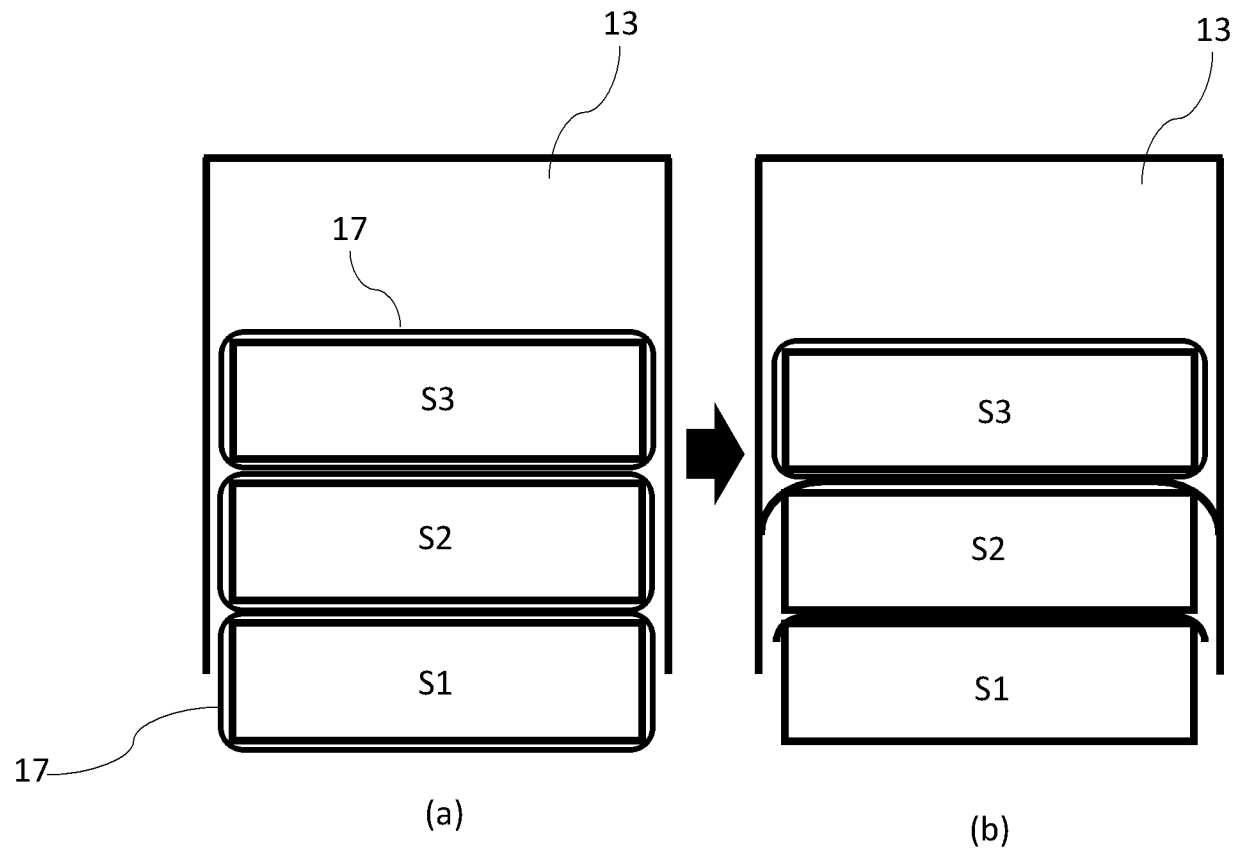
[図2]



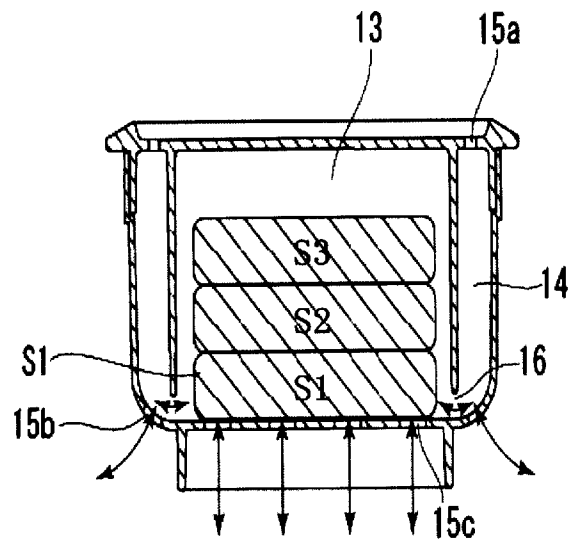
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01F1/00 (2006.01) i, C02F1/00 (2006.01) i, C02F1/50 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01F1/00, C02F1/00-1/78, A01N1/00-65/48

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 102538/1971 (Laid-open No. 59353/1973) (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 1973, entire text, particularly, claims, page 3, lines 2-6, fig. 2 (Family: none)	1-2, 7-8 3-7, 9-14
Y	US 6077484 A (GRAVES, J. D.) 20 June 2000, claims, fig. 1-23 (Family: none)	3-4, 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27.04.2018	Date of mailing of the international search report 22.05.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 102606/1971 (Laid-open No. 59196/1973) (KOIZUMI, Katsuhiko) 27 July 1973, claims, fig. 1-4 (Family: none)	3-4
Y	GB 2319521 A (ACCA, D.) 27 May 1998, claims, page 2, lines 16-18 & EP 844215 A2	5, 7, 9-10
Y	US 2009/0054295 A1 (VICARI, R.) 26 February 2009, claims, paragraph [0012] & EP 2031049 A2 & CN 101486510 A	5-7, 9-10
Y	JP 2002-504499 A (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL INC.) 12 February 2002, claims, paragraphs [0046], [0070]-[0084] & US 6241994 B1, claims, column 9, lines 56-65, column 14, line 49 to column 17, line 41 & WO 1999/043211 A1	5-7, 9-10, 14
Y	JP 2015-63475 A (KURITA WATER IND LTD.) 09 April 2015, claims & US 2016/0289102 A1, claims & WO 2015/046016 A1 & EP 3050851 A1 & CN 105555716 A	11-13
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 102537/1971 (Laid-open No. 59352/1973) (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 1973, entire text (Family: none)	1-14
P, A	WO 2018/038091 A1 (KURITA WATER IND LTD.) 01 March 2018, entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01F1/00(2006.01)i, C02F1/00(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01F1/00, C02F1/00-1/78, A01N1/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	日本国実用新案登録出願46-102538号(日本国実用新案登録出願公開48-59353号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(日立化成工業株式会社)1973.07.27, 全文、特に実用新案登録請求の範囲、3頁2-6行、第2図(ファミリーなし)	1-2, 7-8 3-7, 9-14
Y	US 6077484 A (GRAVES Jan D.) 2000.06.20, クレーム、図1-23(ファミリーなし)	3-4, 11-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.04.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小久保 勝伊

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	日本国実用新案登録出願 46-102606 号(日本国実用新案登録出願公開 48-59196 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (小泉 勝彦) 1973.07.27, 実用新案登録請求の範囲、第 1 - 4 図 (ファミリーなし)	3-4
Y	GB 2319521 A (ACCA Derek) 1998.05.27, 請求の範囲、2 頁 1 6 行 - 1 8 行 & EP 844215 A2	5, 7, 9-10
Y	US 2009/0054295 A1 (VICARI Richard) 2009.02.26, 請求の範囲、[0 0 1 2] & EP 2031049 A2 & CN 101486510 A	5-7, 9-10
Y	JP 2002-504499 A (バックマン・ラボラトリーズ・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2002.02.12, 特許請求の範囲、[0 0 4 6], [0 0 7 0] - [0 0 8 4] & US 6241994 B1、請求の範囲、9 欄 5 6 - 6 5 行、1 4 欄 4 9 行 - 1 7 欄 4 1 行 & WO 1999/043211 A1	5-7, 9-10, 14
Y	JP 2015-63475 A (栗田工業株式会社) 2015.04.09, 特許請求の範囲 & US 2016/0289102 A1、請求の範囲 & WO 2015/046016 A1 & EP 3050851 A1 & CN 105555716 A	11-13
A	日本国実用新案登録出願 46-102537 号(日本国実用新案登録出願公開 48-59352 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日立化成工業株式会社) 1973.07.27, 全文 (ファミリーなし)	1-14
P, A	WO 2018/038091 A1 (栗田工業株式会社) 2018.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-14