

(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  
2015年1月22日(22.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/008784 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 15/037 (2006.01) C01B 15/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068897
- (22) 国際出願日: 2014年7月16日(16.07.2014)
- (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 2013-149457 2013年7月18日(18.07.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 君塚 健一(KIMIZUKA Ken-ichi); 〒5100886 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 野口 亜理沙(NOGUCHI Arisa); 〒5100886 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 宮崎 真由美(MIYAZAKI Mayumi); 〒5100886 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 田島 恒夫(TAZIMA Nobuo); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 印南 享(INNAN Satoru); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 堀江 宏彰(HORIE Hiroaki); 〒1258601 東京都葛

飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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))



WO 2015/008784 A1

(54) Title: AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION FOR DISINFECTION APPLICATIONS, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND DISINFECTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 殺菌用過酸化水素水溶液及びその製造方法並びにそれを用いた殺菌方法

(57) Abstract: According to the present invention, an aqueous hydrogen peroxide solution can be provided, which can be used for decreasing the number of bacteria and is characterized by containing hydrogen peroxide, a phosphate salt and an aluminum salt as essential components. According to the present invention, a disinfection method can also be provided, which is characterized by mixing air with a mist of the aqueous hydrogen peroxide solution and/or a gas of the aqueous hydrogen peroxide solution and then bringing the resultant mixture into contact with a material to be disinfected.

(57) 要約: 本発明によれば、菌の数を減少させるために用いられる過酸化水素水溶液であって、必須成分として過酸化水素、リン酸塩及びアルミニウム塩を含むことを特徴とする過酸化水素水溶液を提供することができる。更に、本発明によれば、空気と、上記過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを混合した後、対象物に接触させることを特徴とする殺菌方法を提供することができる。

## 明 細 書

発明の名称：

### 殺菌用過酸化水素水溶液及びその製造方法並びにそれを用いた殺菌方法 技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素水溶液を加熱蒸発させ、そのミスト及び／又はガスを対象物と接触させ、対象物に付着している菌及び／又は対象物の近傍に浮遊している菌の数を減少させるために用いられる過酸化水素水溶液及びその製造方法、並びにそれを用いた殺菌方法に関する。

### 背景技術

[0002] 過酸化水素水溶液の高温ミスト或いは過酸化水素蒸気を対象物と接触させて、対象物に付着している菌の数を減少させる技術は、電子工業用のクリーンルームの殺菌や、飲料充填前のペットボトルの殺菌などに適用されている。とりわけ近年は、ペットボトルの普及と相まって、無菌充填に使用される過酸化水素水溶液にも高性能なものが求められるようになってきた。即ち、過酸化水素及び水を蒸発させた時の残渣が少ないものや、高温や金属製の貯蔵容器中での安定性が高いものが求められるようになってきている。無菌充填用に過酸化水素水溶液を使用する場合、過酸化水素水溶液を蒸発機で沸点以上に加熱気化させ、空気と共に過酸化水素の気体を噴霧して容器を殺菌する方法が知られている（特許文献 1 参照）。しかしながら、過酸化水素水溶液に添加されている安定剤の一部が、噴霧ノズル、蒸発機に付着し、配管部などを閉塞させ、無菌充填装置の安定した運転を阻害する問題があった。また、これまで顕在化していなかったが、過酸化水素水溶液をアルミニウム製やステンレス製のタンクに貯蔵すると、濃度変化は起きないものの、安定性が徐々に低下していく問題もあった。

[0003] これまでに、上記の閉塞問題を解決する手段として、過酸化水素水溶液に添加する安定剤の添加量を低減することが提案されている。この場合、過酸化水素水溶液に含まれる分解活性物質質量に応じて安定剤の添加量を定めるた

め、分解活性物質濃度の低い過酸化水素水溶液を使用する必要があった。

例えば、分解活性物質濃度が5 p p b以下のレベルにおいては、ピロリン酸ナトリウム及びオルトリン酸を安定剤として使用する場合、その総添加量が40 mg / kg以下にしても過酸化水素の安定性が確保できることが知られている（特許文献2参照）。

また、蒸発（乾燥）残渣を10 mg / kg以下にすることで、アミノトリスメチレンホスホン酸の添加量が50 mg / kg以下でも過酸化水素の安定性を確保することができたとの報告もある（特許文献3参照）。

前述のように閉塞問題を解決する手段は、幾つか提案されているものの、これまで顕在化していなかったタンク貯蔵中の過酸化水素の安定性の低下問題については、解決する手段が見出されていなかった。本発明者らによる最近の研究によって、過酸化水素水溶液に安定剤として添加されているリン酸などのキレート剤によって、金属製タンクより微量の金属が溶出し、過酸化水素の安定度が低下することが分かってきた。安定剤を多量に用いれば安定度の低下は回避出来るが、前述のノズル閉塞などの運転阻害が起こり易くなるため、当該用途では好ましくない。

[0004] また、閉塞問題対策として過酸化水素水溶液への安定剤添加量を低減しても、噴霧ノズル、蒸発機への付着物の残存は完全には解消できず、かつホスホン酸系の付着物が難溶性であることから、配管部を閉塞させ、無菌充填装置の安定した運転を阻害する問題は完全には解決できていなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-47242号公報

特許文献2：特開2006-240969号公報

特許文献3：特表2009-507887号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、従来技術における上記の課題を解決し、いわゆる蒸気殺菌に供せられる過酸化水素水溶液及びその製造方法、並びにそれを用いた殺菌方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、過酸化水素水溶液の安定剤添加量、安定剤成分、蒸発残渣とその水洗性、含有不純物、貯蔵安定性、使用安全性などについて鋭意研究を重ねた結果、必須成分として過酸化水素、リン酸塩及びアルミニウム塩を含む過酸化水素水溶液を用いれば、噴霧ノズルおよび蒸発機に付着残存する過酸化水素水溶液の安定剤由来の付着物を低減し、かつ残渣を水洗により容易に除去することができ、無菌充填装置の安定した運転が可能な過酸化水素水溶液を提供し得ることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は以下のとおりである。

<1> 菌の数を減少させるために用いられる過酸化水素水溶液であって、必須成分として過酸化水素、リン酸塩及びアルミニウム塩を含むことを特徴とする過酸化水素水溶液である。

<2> 前記リン酸塩がリン酸三カリウム、リン酸三マグネシウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びビス（リン酸水素）カルシウムからなる群より選ばれる少なくとも一種である上記<1>記載の過酸化水素水溶液である。

<3> 前記リン酸塩がリン酸水素塩である上記<1>に記載の過酸化水素水溶液である。

<4> 前記リン酸塩の添加濃度が $1 \sim 18 \text{ mg/kg}$ である上記<1>から<3>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液である。

<5> 前記アルミニウム塩が、硫酸アルミニウムカリウムである上記<1>から<4>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液である。

<6> 前記アルミニウム塩の添加濃度が $1 \sim 4 \text{ mg/kg}$ である上記<1>から<5>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液である。

<7> L-アスコルビン酸及びその塩、エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸及びその塩、グルコン酸及びその塩、L-グルタミン酸及びその塩、ケイ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ピロリン酸塩、並びに硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸及び／又は塩を含む上記<1>から<6>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液である。

<8> 前記酸及び／又は塩の添加濃度が2～12mg/kgである上記<7>に記載の過酸化水素水溶液である。

<9> 前記過酸化水素の濃度が30重量%～40重量%である上記<1>から<8>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液である。

<10> 上記<1>から<9>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液を用いた殺菌剤である。

<11> 原料となる過酸化水素水溶液に、リン酸塩及びアルミニウム塩を添加することを特徴とする上記<1>から<9>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法である。

<12> 空気と、上記<1>から<9>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを混合した後、対象物に接触させることを特徴とする殺菌方法である。

<13> 過酸化水素水溶液を対象物と接触させる際に、空気を加熱して過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを同伴させる上記<12>に記載の殺菌方法である。

<14> 過酸化水素水溶液を100℃～150℃に加熱して対象物に接触させる上記<12>または<13>に記載の殺菌方法である。

<15> 前記対象物が包装容器、食品機械、ペットボトル、又はペットボトルプリフォームである上記<12>から<14>のいずれかに記載の殺菌方法である。

<16> 前記対象物が閉鎖空間である上記<12>から<14>のいずれかに記載の殺菌方法である。

<17> 前記閉鎖空間が自動車、電子工業用のクリーンルーム、居住空間

、医療スペース、厨房、調理場、車両、または航空機である上記＜16＞に記載の殺菌方法である。

＜18＞ 過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気の発生装置を施設内に持ち込み、過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこと特徴とする上記＜12＞から＜14＞のいずれかに記載の殺菌方法である。

＜19＞ 前記施設がトイレタリー施設、廃棄物処理施設、または畜舎である上記＜18＞に記載の殺菌方法である。

### 発明の効果

[0008] 本発明により、過酸化水素の安定性が向上し、噴霧ノズルや蒸発機などに付着残存する過酸化水素水溶液の安定剤由来の付着物を低減し、かつ残渣が水洗により容易に除去可能となる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の過酸化水素水溶液は、過酸化水素の安定化のための有効成分として、リン酸塩とアルミニウム塩を含む。更にノズルや蒸発機などに付着した蒸発残渣の水洗性を容易にするための添加剤として、その他の酸及び／又は塩を含んでもよい。

従来、過酸化水素水溶液に安定剤として添加されていたリン酸などのキレート剤によって、金属製タンクより微量の金属が溶出し、過酸化水素の安定度が低下する問題があったが、リン酸塩を用いることでこの問題を解消することができる。

[0010] 本発明で使用するリン酸塩は、例として具体的には、リン酸三カリウム、リン酸三マグネシウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ビス（リン酸水素）カルシウムが好ましく、特にリン酸水素二ナトリウムが好ましい。また、本発明で使用するリン酸塩は、リン酸水素塩であることが好ましい。

[0011] 本発明で使用するアルミニウム塩は、アルミニウムを含む食品添加物であれば特に問題なく使用でき、例えば硫酸アルミニウムカリウムが好ましい。

[0012] 本発明において、ノズルや蒸発機などに付着した蒸発残渣の水洗性を良好とする酸及び／又は塩も食品衛生法の指定添加物より選ぶことができる。具体的には、Ｌ－アスコルビン酸及び／又はその塩、エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸及び／又はその塩、グルコン酸及び／又はその塩、Ｌ－グルタミン酸及び／又はその塩、ケイ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ピロリン酸塩、硫酸塩が好ましく、特に硫酸塩が好ましい。

[0013] 本発明の過酸化水素水溶液において、リン酸塩の添加濃度は $1 \sim 18 \text{ mg} / \text{kg}$ が好ましく、 $1 \sim 12 \text{ mg} / \text{kg}$ がより好ましい。リン酸塩の添加濃度が $1 \sim 18 \text{ mg} / \text{kg}$ であると、安定化効果が得られ、蒸発機やノズルに付着する蒸発残渣の量が抑制される。

本発明の過酸化水素水溶液において、アルミニウム塩の添加濃度は $1 \sim 4 \text{ mg} / \text{kg}$ が好ましく、 $1 \sim 3 \text{ mg} / \text{kg}$ がより好ましい。アルミニウム塩の添加濃度が $1 \sim 4 \text{ mg} / \text{kg}$ であると、安定化効果が得られ、蒸発機やノズルに付着する蒸発残渣の量が抑制される。

本発明の過酸化水素水溶液において、過酸化水素の濃度は $30 \sim 40$ 重量％が好ましく、 $33 \sim 37$ 重量％がより好ましい。過酸化水素の濃度が $30 \sim 40$ 重量％であると、殺菌力が適切な強さとなり好ましい。

本発明の過酸化水素水溶液において好ましく用いられるその他の酸及び／又は塩の添加濃度は $2 \sim 12 \text{ mg} / \text{kg}$ が好ましく、 $3 \sim 10 \text{ mg} / \text{kg}$ がより好ましい。その他の酸及び／又は塩の添加濃度が $2 \sim 12 \text{ mg} / \text{kg}$ であると、蒸発残渣洗浄性が高くなり好ましい。

特に好ましくは、リン酸塩の添加濃度は $2 \sim 4 \text{ mg} / \text{kg}$ であり、アルミニウム塩の添加濃度は $2 \sim 3 \text{ mg} / \text{kg}$ であり、その他の酸及び／又は塩の添加濃度は $3 \sim 5 \text{ mg} / \text{kg}$ である。

[0014] 過酸化水素の分解成分としては重金属類が知られているが、工業的に製造する過酸化水素水溶液に含有される分解成分としては、Fe、Cr、Ni、

Pdにはほぼ限定される。本発明は、Ni、Pd濃度をそれぞれ0.1ppb以下とし、Fe、Cr濃度をそれぞれ5ppb以下とした過酸化水素水溶液を使用することが望ましい。

[0015] 本発明の過酸化水素水溶液は、原料となる過酸化水素水溶液にリン酸塩及びアルミニウム塩、並びに付随的なその他の酸及び／又は塩を直接添加し製造することができる。

[0016] ミスト及び／またはガス状の過酸化水素の生成方法は特に限定されない。超音波による方法、加熱による方法が例示される。過酸化水素水溶液を蒸発機で沸点以上に加熱気化させ、空気と共に過酸化水素の気体を噴霧することが好ましい。

[0017] 本発明の過酸化水素水溶液を加熱蒸発させる装置は、特に制限はなく公知の装置を用いることができる。

[0018] 加熱気化する温度は100℃～150℃がより望ましい。

[0019] 過酸化水素水溶液を対象物と接触させる際に、空気も加熱して過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを同伴させることがより望ましい。

[0020] 対象物としては、例えば包装容器、食品機械、ペットボトル及び／又はペットボトルプリフォーム、閉鎖空間などが挙げられる。

[0021] 閉鎖空間としては、例えば自動車、電子工業用のクリーンルーム、居住空間、医療スペース、厨房、調理場、車両、航空機などが挙げられる。

[0022] 本発明では過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気の発生装置を施設内に持ち込み、過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこともできる。

[0023] この施設として、トイレタリー施設、廃棄物処理施設、畜舎が例示される。

## 実施例

[0024] 次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

[0025] <サンプルの調製方法>

過酸化水素の安定性は、(1)調合直後、(2)アルミニウムタンク貯蔵後想定、(3)アルミニウムタンク貯蔵に次いでステンレスタンク貯蔵されたことを想定した段階において調べた。

所定の過酸化水素水溶液を用い、所望量の添加剤を加えた後、過酸化水素濃度を35重量%とした。添加剤の量は表1～3に示したとおりである。

(2)の説明：本発明における過酸化水素水溶液300ミリリットルにアルミニウム製のテストピース(30mm×30mm×2mm)2枚を入れ、45℃にて24時間静置した。

(3)の説明：(2)の後、アルミニウム製のテストピースを抜き、代わりにSUS304製のテストピース(30mm×30mm×2mm)2枚を入れ、45℃にて24時間静置した。

なお、クエン酸3Naはクエン酸3ナトリウムを表し、同様にグルコン酸Naはグルコン酸ナトリウムを表す。また、カリミョウバンは硫酸アルミニウムカリウム( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )を示す。

#### [0026] <サンプルの測定方法>

過酸化水素の安定性はJIS安定度により、蒸発残渣の物性については付着物水洗性により評価した。JIS安定度は、JIS-1463に規定された方法で行った。また付着物水洗性の評価は、150℃に加熱したホットプレート上にSUS304製のテストピース(30mm×30mm×2mm)を置き、テストピース上に過酸化水素水溶液を3ミリリットル滴下し、水分を蒸発させ付着物を析出させた。そのテストピースを流水にて水洗し、水洗前後の付着物の残渣の状況をSEMにより観察し、取れ残り量の多少で評価した。○＝取れ残り量が写真中の面積の40%以下、△＝取れ残り量が写真中の面積の40%超～70%未満、×＝取れ残り量が写真中の面積の70%以上。

#### [0027]

[表1]

|       | 添加剤-1<br>[mg/kg] |   | 添加剤-2<br>[mg/kg]                 |    | 添加剤-3<br>[mg/kg]                |   | JIS安定度[%] |      |      | 残渣<br>洗浄性 |
|-------|------------------|---|----------------------------------|----|---------------------------------|---|-----------|------|------|-----------|
|       |                  |   |                                  |    |                                 |   | (1)       | (2)  | (3)  |           |
| 比較例1  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12 | —                               | — | 98.8      | -    | -    | —         |
| 比較例2  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9  | —                               | — | 98.6      | -    | -    | —         |
| 比較例3  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6  | —                               | — | 98.4      | -    | -    | —         |
| 比較例4  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3  | —                               | — | 98.4      | -    | -    | —         |
| 比較例5  | —                | — | —                                | —  | —                               | — | 96        | -    | -    | —         |
| 比較例6  | —                | — | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 9  | —                               | — | 96.4      | -    | -    | ×         |
| 比較例7  | —                | — | —                                | —  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 | 96.6      | -    | -    | —         |
| 比較例8  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 | 97.2      | -    | -    | —         |
| 比較例9  | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 | 97.8      | -    | -    | —         |
| 比較例10 | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 | 97.3      | -    | -    | —         |
| 比較例11 | —                | — | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 | 97        | -    | -    | —         |
| 比較例12 | カリミョウバン          | 3 | —                                | —  | —                               | — | 98.6      | 98.4 | 42.6 | —         |
| 比較例13 | カリミョウバン          | 2 | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 9  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6 | 99.6      | 99.6 | 95.2 | ×         |

[0028] 表1に本発明の必須成分を欠いた場合の結果を示す。

比較例1～11のようにアルミニウム塩（カリミョウバン）を添加しなかったり、比較例5、7及び12のようにリン酸塩を添加しなかった場合、あるいは比較例13のようにリン酸塩の代わりにリン酸を添加した場合には、JIS安定度は満足のいくものではなく、残渣洗浄性も満足のいくものではないことがわかる。

[0029] [表2]

|       | 添加剤-1<br>[mg/kg] |   | 添加剤-2<br>[mg/kg]                                 |   | 添加剤-3<br>[mg/kg]                                |   | JIS安定度[%] |      |      | 残渣<br>洗浄性 |
|-------|------------------|---|--------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------|---|-----------|------|------|-----------|
|       |                  |   |                                                  |   |                                                 |   | (1)       | (2)  | (3)  |           |
| 実施例1  | カリミョウバン          | 2 | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                 | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.4      | 99.2 | 90.4 | △         |
| 実施例2  | カリミョウバン          | 2 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.6      | 99.3 | 91.9 | △         |
| 実施例3  | カリミョウバン          | 2 | Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.6      | 99.6 | 90.3 | —         |
| 実施例4  | カリミョウバン          | 2 | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                  | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.4      | 99.4 | 92.4 | △         |
| 実施例5  | カリミョウバン          | 2 | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                  | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.7      | 99.2 | 88.1 | —         |
| 実施例6  | カリミョウバン          | 2 | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.3      | 99.1 | 88.3 | △         |
| 実施例7  | カリミョウバン          | 2 | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>   | 9 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 6 | 99.6      | 99.4 | 90.9 | △         |
| 実施例8  | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 6 | 99.3      | 98.9 | 92.5 | △         |
| 実施例9  | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | MgSO <sub>4</sub>                               | 6 | 99.6      | 99   | 92.6 | △         |
| 実施例10 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | NaHCO <sub>3</sub>                              | 6 | 99.4      | 99.1 | 92   | △         |
| 実施例11 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 | 6 | 99.4      | 99.3 | 91   | △         |
| 実施例12 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | NaNO <sub>3</sub>                               | 6 | 99.5      | 99.5 | 95.4 | △         |
| 実施例13 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | アスコルビン酸                                         | 6 | 99.3      | 99   | 86.7 | △         |
| 実施例14 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | クエン酸3Na                                         | 6 | 98.8      | 98.8 | 87   | ○         |
| 実施例15 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | クエン酸3Na                                         | 4 | 99        | 98.9 | 88.9 | △         |
| 実施例16 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | クエン酸3Na                                         | 2 | 98.9      | 99   | 90.3 | △         |
| 実施例17 | カリミョウバン          | 2 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 9 | グルコン酸Na                                         | 6 | 99.2      | 99.2 | 89.4 | △         |

[0030] 表2に本発明の必須成分を満たした場合の結果を示す。

表1の結果に比べ、JIS安定度は向上し、残渣洗浄性も向上した。

特に実施例14は残渣洗浄性に著しい効果が見られる。

[0031] [表3]

|       | 添加剤-1<br>[mg/kg] |     | 添加剤-2<br>[mg/kg]                 |     | 添加剤-3<br>[mg/kg]                |    | JIS安定度[%] |      |             | 残渣<br>洗浄性 |
|-------|------------------|-----|----------------------------------|-----|---------------------------------|----|-----------|------|-------------|-----------|
|       |                  |     |                                  |     |                                 |    | (1)       | (2)  | (3)         |           |
| 実施例18 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.8      | 99.7 | 96.7        | —         |
| 実施例19 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.7      | 99.8 | 95.4        | —         |
| 実施例20 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.5      | 99.7 | 93.8        | ○         |
| 実施例21 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.6      | 99.5 | 89.9        | ○         |
| 実施例22 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.5      | 99.1 | 91          | △         |
| 実施例23 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.7      | 99.3 | 92.6        | △         |
| 実施例24 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.6      | 98.3 | 75.8        | —         |
| 実施例25 | カリミョウバン          | 3   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.5      | 99   | 69.9        | —         |
| 実施例26 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 12 | 99.6      | 99.4 | <b>90.1</b> | △         |
| 実施例27 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10 | 99.4      | 99.5 | 91          | △         |
| 実施例28 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8  | 99.6      | 99.5 | 91.5        | △         |
| 実施例29 | カリミョウバン          | 2   | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6  | 99.4      | 99.2 | 90.4        | △         |
| 実施例4  | カリミョウバン          | 2   | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6  | 99.4      | 99.4 | 92.4        | △         |
| 実施例30 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 18  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.5      | 99   | <b>89.3</b> | —         |
| 実施例31 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.6      | 99.1 | 94.3        | △         |
| 実施例32 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.4      | 99.4 | 90.4        | —         |
| 実施例33 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 99.4      | 99.4 | 86          | —         |
| 実施例34 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4  | 98.9      | 99.2 | 76.1        | —         |
| 実施例35 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 18  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.3      | 97.2 | <b>86.5</b> | —         |
| 実施例36 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 99.3      | 97.7 | 87.9        | —         |
| 実施例37 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 9   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.9      | 99.2 | 91          | △         |
| 実施例38 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.8      | 98   | 83.3        | —         |
| 実施例39 | カリミョウバン          | 2   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 3   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.9      | 99.1 | 77.7        | —         |
| 実施例40 | カリミョウバン          | 1.7 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 7.5 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5  | 99.5      | 99.3 | 88.5        | △         |
| 実施例41 | カリミョウバン          | 1   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 18  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.6      | 88.6 | <b>60.6</b> | —         |
| 実施例42 | カリミョウバン          | 1   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 12  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.9      | 92.9 | 69.2        | —         |
| 実施例43 | カリミョウバン          | 1   | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 6   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2  | 98.1      | 95.9 | 75.3        | —         |

[0032] 表3にはカリミョウバン、リン酸二水素ナトリウム、硫酸ナトリウムの添加量を変化させた場合の結果を示す。

なお、実施例4は表2からの再掲である。

実施例20、21はJIS安定性も高く、残渣洗浄性も著しく良い。

### 産業上の利用可能性

[0033] 本発明により、過酸化水素の安定性が向上し、噴霧ノズルや蒸発機などに付着残存する過酸化水素水溶液の安定剤由来の付着物が低減され、かつ残渣が水洗により容易に除去可能となることから、ノズルなどの細い配管部を閉塞させることなく、無菌充填装置の安定した運転が可能となる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 菌の数を減少させるために用いられる過酸化水素水溶液であって、必須成分として過酸化水素、リン酸塩及びアルミニウム塩を含むことを特徴とする過酸化水素水溶液。
- [請求項2] 前記リン酸塩がリン酸三カリウム、リン酸三マグネシウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びビス（リン酸水素）カルシウムからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項3] 前記リン酸塩がリン酸水素塩である請求項1に記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項4] 前記リン酸塩の添加濃度が1～18mg/kgである請求項1から3のいずれかに記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項5] 前記アルミニウム塩が、硫酸アルミニウムカリウムである請求項1から4のいずれかに記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項6] 前記アルミニウム塩の添加濃度が1～4mg/kgである請求項1から5のいずれかに記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項7] レーアスコルビン酸及びその塩、エチレンジアミン四酢酸塩、クエン酸及びその塩、グルコン酸及びその塩、レグタミン酸及びその塩、ケイ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ピロリン酸塩、並びに硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸及び／又は塩を含む請求項1から6のいずれかに記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項8] 前記酸及び／又は塩の添加濃度が2～12mg/kgである請求項7に記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項9] 前記過酸化水素の濃度が30重量％～40重量％である請求項1から8のいずれかに記載の過酸化水素水溶液。
- [請求項10] 請求項1から9のいずれかに記載の過酸化水素水溶液を用いた殺菌

剤。

- [請求項11] 原料となる過酸化水素水溶液に、リン酸塩及びアルミニウム塩を添加することを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項12] 空気と、請求項1から9のいずれかに記載の過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを混合した後、対象物に接触させることを特徴とする殺菌方法。
- [請求項13] 過酸化水素水溶液を対象物と接触させる際に、空気を加熱して過酸化水素水溶液のミスト及び／又はガスを同伴させる請求項12に記載の殺菌方法。
- [請求項14] 過酸化水素水溶液を100℃～150℃に加熱して対象物に接触させる請求項12または13に記載の殺菌方法。
- [請求項15] 前記対象物が包装容器、食品機械、ペットボトル、又はペットボトルプリフォームである請求項12から14のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項16] 前記対象物が閉鎖空間である請求項12から14のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項17] 前記閉鎖空間が自動車、電子工業用のクリーンルーム、居住空間、医療スペース、厨房、調理場、車両、または航空機である請求項16に記載の殺菌方法。
- [請求項18] 過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気の発生装置を施設内に持ち込み、過酸化水素水溶液のミスト及び／又は過酸化水素蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこと特徴とする請求項12から14のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項19] 前記施設がトイレタリー施設、廃棄物処理施設、または畜舎である請求項18に記載の殺菌方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068897

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B15/037(2006.01)i, C01B15/01(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)

C01B15/037, C01B15/01

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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         | JP 11-35306 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),<br>09 February 1999 (09.02.1999),<br>claims; paragraphs [0001], [0003], [0008] to [0043]<br>(Family: none)                    | 1-19                  |
| A         | JP 57-92507 A (Air Products and Chemicals, Inc.),<br>09 June 1982 (09.06.1982),<br>entire text<br>& US 4320102 A & EP 49808 A1<br>& DE 3168805 D & MX 155844 A<br>& CA 1147532 A | 1-19                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 August, 2014 (06.08.14)

Date of mailing of the international search report  
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/068897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2000-1305 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),<br>07 January 2000 (07.01.2000),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-19                  |
| A         | JP 53-72799 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.),<br>28 June 1978 (28.06.1978),<br>entire text<br>(Family: none)               | 1-19                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B15/037 (2006.01) i, C01B15/01 (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（I P C））

Int.Cl. C01B15/037, C01B15/01

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 11-35306 A（三菱瓦斯化学株式会社）1999.02.09, 特許請求の範囲、【0001】、【0003】、【0008】～【0043】（ファミリーなし）                                                   | 1 - 1 9        |
| A               | JP 57-92507 A（エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド）1982.06.09, 全文 & US 4320102 A & EP 49808 A1 & DE 3168805 D & MX 155844 A & CA 1147532 A | 1 - 1 9        |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                        |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2000-1305 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000. 01. 07, 全文 (ファミリーなし) | 1 - 1 9        |
| A                     | JP 53-72799 A (徳山曹達株式会社) 1978. 06. 28, 全文 (ファミリーなし)    | 1 - 1 9        |