

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4494010号
(P4494010)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010.4.16)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 11/02	(2006.01)	CO1B 11/02	F
AO1N 25/02	(2006.01)	AO1N 25/02	
AO1N 59/08	(2006.01)	AO1N 59/08	A
CO2F 1/50	(2006.01)	CO2F 1/50	510A
		CO2F 1/50	520B

請求項の数 10 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-501791 (P2003-501791)	(73) 特許権者	500292633
(86) (22) 出願日	平成14年6月5日 (2002.6.5)		ペー・ウント・ヴェー・インヴェスト・フ エアメーゲンス・フェアヴァルトウングス ゲゼルシャフト・エム・ペー・ハー P & W INVEST VERMOE GENS VERWALTUNGSGES ELLSCHAFT M. B. H. オーストリア アー-5020 ザルツブ ルク カローラ-ブローメ-シュトラーセ 7 CAROLA-BLOME-STR. 7, A-5020 SALZBURG, A USTRIA
(65) 公表番号	特表2004-529058 (P2004-529058A)	(74) 代理人	100082647
(43) 公表日	平成16年9月24日 (2004.9.24)		弁理士 永井 義久
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006178		最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02002/098791		
(87) 国際公開日	平成14年12月12日 (2002.12.12)		
審査請求日	平成16年5月25日 (2004.5.25)		
(31) 優先権主張番号	101 27 729.6		
(32) 優先日	平成13年6月7日 (2001.6.7)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 実質的に亜塩素酸塩フリーで、安定した水性塩素酸素溶液の製造方法、この方法により得られる塩素酸素溶液、ならびにその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応手順において酸、水性媒体、過酸化化合物および水性亜塩素酸塩溶液を用い、次のステップを特徴とする、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素溶液の調合方法：

- (1) 硫酸水素塩化合物を水に溶解させるステップ；
- (2) 水性で硫酸水素塩を含むこの溶液に、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素溶液からなる目的の最終生成物における pH が 3 ~ 5 に保持される分量の酸を添加するステップ；
- (3) 過酸化化合物を添加するステップ；
- (4) 水性亜塩素酸塩溶液を、溶液の色が茶から黄緑に変化するまで、滴下により添加するステップ。

【請求項 2】

ステップ (1) における硫酸水素塩化合物として、硫酸水素のアルカリまたはアルカリ土類塩を用いる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ステップ (1) における硫酸水素塩化合物を、過酸化化合物の濃度に対して 5 ~ 20 mol % の量で添加する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

ステップ (2) における酸として、希硫酸、特に 1.0 ~ 10 N の硫酸からなる酸を添

加する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ (3) における過酸化化合物が、過酸化水素、またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の過氧化物から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

亜塩素酸塩として、ステップ (4) で亜塩素酸ナトリウムを添加する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

1 / 4 ~ 1 / 2 時間の範囲内でステップ (4) を行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られ、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素水溶液であって、テトラクロロデカオキサイドの特徴である、塩素酸素溶液の黄緑色の色合いに似た明るい黄緑の溶液色をした活性酸素を含む錯体を有する水溶液。

【請求項 9】

請求項 8 記載の水性塩素酸素水溶液の、水、特に飲料水の浄化、または水泳プールの水および風呂の水の消毒への利用。

【請求項 10】

初期薬物として、処理対象の水 1 リットルあたり 0 . 1 ~ 0 . 3 m o l の量の亜塩素酸塩が使用される、請求項 9 記載の水性塩素酸素溶液の利用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素溶液の製造方法、この方法により得られる塩素酸素溶液、ならびにその利用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水の浄化の分野では、特に水泳プール場合のように、特有の基準や、指針、法規を厳重に遵守する必要がある。この点について、可能な限りシンプル、省エネルギー、環境に優しいといった一般的枠組みを考慮した現実性がなければならない。そのため、塩素系方式では、適切に改良された酸素キャリアに対するニーズが常にあり、それは、特定の目的に適していながらも、フリーの塩素を発生しないというものである。フリーの塩素は、攻撃性が高く、そのため塩化窒素化合物、ハロゲン化した塩酸等を生成する副反応を起こすといった多数の問題点を有している。副生成物の毒性の面に加えて、副反応による塩素の除去についても、それがもはや目的とする殺菌及び / 又は消毒に利用できないため、重要である。

【0003】

したがって、化合物の酸化特性は、水泳プールにおける例えば浄化剤への成功しうる応用を容易にするはずである。ハロゲン含有酸素錯体を構成するこの種の生成物は、部分的に複雑な電荷移動構造が発達しており、したがってこれは、これらの錯体の単離が困難であると同様に、詳細というほどには分析されていない。公知のそのようなアニオン錯体としては「テトラクロロデカオキサイド」があり、これは、二酸化塩素とともに、亜塩素酸塩マトリックスにおける安定した活性酸素を含むものである。

【0004】

この種のシステムのための技術分野では、いくつかの提案が既に存在する。EP 0 200 155 B1, EP 0 200 156 B1 および EP 0 200 157 B1 は、静脈注射および周術期管理のための、ある濃度の、化学的に安定化された水性亜塩素酸塩マトリックス溶液、ならびに / または、寄生生物、菌類、バクテリアもしくはマイコプラズマに起因する伝染病環境における静脈注射への応用のための、および / もしくは腫瘍の治療のための、薬物製造のための水

10

20

30

40

50

溶液の利用に関するものである。この文脈では、薬物および異なる治療方法のみが強調されている。

【 0 0 0 5 】

DE 34 38 966 A1の教示によれば、安定化された複数の亜塩素酸塩マトリックス、特にテトラクロロデカオキサイド (TCDO) および、好ましくは等モル量の鉄ポリフィリン化合物からなり、これらの成分が使用直前に添加混合されることにより構成されるという、調合手法が説明されている。この調合手法は、局所的もしくは静脈注射用途における創傷の治療、保護もしくは表面消毒のために、消毒のための殺菌薬として利用される。

【 0 0 0 6 】

DE 34 03 631 C2 および EP 0 136 309 B1の教示によれば、pH値が3未満の硫酸イオン含有水溶液が低濃度ペルオキシ化合物（これは最終生成物において約0.001~0.01モルの濃度を有する）と混合され、さらにアルカリ性の水性亜塩素酸塩溶液が、pH値7.0超、特に7.5~8.0となるような量で追加される、亜塩素酸塩溶液の調合方法が請求されている。この水性亜塩素酸塩溶液は、水の浄化とともに、皮膚病および皮膚の炎症の治療のための、殺菌剤として用いられる。

10

【 0 0 0 7 】

さらに、1944年におけるUS-A-2 358 866から、酸性の安定した亜塩素酸塩溶液が公知である。その安定化は、例えばpH値が2~7の過酸化水素を温度約80で化学量論的量混入することにより得られる。過酸化水素の添加により、腐食剤として作用し且つ多数の問題点を発生させる、二酸化塩素の生成が抑制される。特に好ましい成果は、5~7

20

【 0 0 0 8 】

US 4 296 103の教示は、過ホウ酸塩で安定化されたクロロオキサイド溶液に関するものであり、これは、水1リットル当たり4~15重量部の過ホウ酸ナトリウムまたは過ホウ酸カリウムを含有しており、過酸化水素または過炭酸を添加した状態で、経口的応用により治療目的で用いられる。その溶液は、亜塩素酸ナトリウム若しくは亜塩素酸カリウム、塩酸、硫酸、過ホウ酸ナトリウムまたは過ホウ酸カリウム、ならびに過酸化ナトリウムからなる。ここでは過ホウ酸塩の使用が必須である。

【 0 0 0 9 】

参考文献「研究所における純粋な二酸化塩素の調合」(“Preparation of pure chlorine dioxide in the Laboratory”, Environment and Degussa, Products, Procedures, Methods, Page COMPLETE, XP-000847684 (July 10, 1999)(1999-07-10))は、純粋な二酸化塩素の調合における反応の順序に関して指摘している。この方法では、亜塩素酸ナトリウムおよびペルオキシ二硫酸ナトリウムが用いられる。亜塩素酸ナトリウムを用いる反応中に、化学量論的に必要とされる量に対して過剰となる量のペルオキシ二硫酸ナトリウムが添加される。調合された二酸化塩素溶液は、77日も貯蔵した後ではあらゆる亜塩素酸塩を含有しておらず、それ自体は光に対して敏感なため茶色ガラスボトルに保管しなければならない。室温に維持するか、もしくはより好ましくは冷蔵庫中に静置すると、そのような公知の二酸化塩素溶液は数週間の期間を超えても、溶液組成の重大な変化がなく、安定である。したがって、所望の安定性を維持するためには対策を取ることが必要である。

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明は、水の浄化、特に水泳プールにおける要求、換言すれば毒性的に制限なしに使用でき、環境に優しく、経済的に見合うものであり、かつ応用技術の観点からみて良く適した、安定した亜塩素酸塩溶液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】

【 0 0 1 1 】

上記課題は、次のステップを含む、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素溶液の調合方法に基づく発明によって解決される。

50

- (1) 硫酸水素塩溶液を水に溶解させるステップ；
(2) 水性で硫酸水素塩を含むこの水溶液に、実質的に亜塩素酸塩フリーで安定した水性塩素酸素溶液の形態の目的の最終生成物におけるpHが約3～5に保持される分量の酸を添加するステップ；
(3) 過酸化化合物を添加するステップ；
(4) 水性亜塩素酸塩溶液を、溶液の色が茶から黄緑に変化するまで、滴下により添加するステップ。

【0012】

ステップ1で用いられる硫酸水素塩化合物は水に対して最初に溶解される。アルカリもしくはアルカリ土類硫酸水素化合物を好適に使用できる。好ましい特定の具体例においては、硫酸水素塩化合物が、過酸化化合物の濃度に対して約5～20mol%、特に5～10mol%の量で用いられる。ステップ(2)におけるpH値の適切な調節は、無機酸を用いた水溶液の酸性化によってなされる。特に好ましい具体例によれば、希硫酸、特に約1.0～10規定のNH₂SO₄が用いられる。

10

【0013】

ステップ(3)において前記酸性水溶液に追加されるのは、固体形態もしくは水溶液形態の過酸化化合物である。過酸化化合物に関して好適に使用されるものは、過酸化水素、またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の過氧化物、本発明の範囲内で適切とされる他の当業者に公知の過氧化物である。いうまでもなく、他にも、過氧化物の混合物を用いることもできる。本発明の方法における過酸化化合物は、本質的に、得られる系を安定化する役割を果たす。

20

【0014】

ステップ(4)における亜塩素酸塩としては、亜塩素酸ナトリウムが有益に用いられる。本発明特有の方法における特に適切な具体例においては、ステップ(4)は約1/4～1/2時間内で実行される、つまり亜塩素酸塩溶液はこの時間内で滴下により添加される。この目的は、制御された緩やかな反応を起こせしめることである。

【0015】

調合プロセス中において、溶液の色は茶から黄緑に変化する。茶の着色は、電荷移動錯体Cl₄O₁₀²⁻の生成に起因するものであり、これは黄緑色が発色した後にも残留する。したがって、活性酸素を含む錯体が存在し、これはテトラクロロデカオキサイドのために、本発明特有の塩素酸素溶液の黄緑色の色合いに似た特徴的な明るい黄緑の溶液色を有する。

30

【0016】

本発明により調合される塩素酸素溶液は、その効果を失うことなく何ヶ月も貯蔵することができるとともに、特に次のような利点を有する。

- ・容易に利用及び取り扱うことができる。
- ・毒性的に危険性がない。
- ・環境に優しい。
- ・調合は大規模基準においてさえもコスト的に有利であり、また水の浄化のための応用技術の観点からも好適であるため、経済面からみて合理的に用いられる。

さらに例えば、表面の消毒・殺菌のための利用、皮膚状態の治療における医薬品の基本物質としての利用のみならず、他の全ての応用において有益である。

40

【0017】

また、本発明の対象は、前述の方法により得られる、実質的に亜塩素酸塩フリーで、安定した水性塩素酸素溶液でもある。

【0018】

本発明特有の塩素酸素溶液は、水の浄化、特に飲料水の浄化、産業用の非飲料水、または、水泳プールや風呂水の消毒及び/または殺菌に対して、特別の利点をもって用いることができる。調合した溶液を適切に希釈することによって、所望の使用量比率を容易に提供することができる。

【0019】

50

本発明においては、初期薬物として亜塩素酸塩が消毒・殺菌対象の水1リットルあたり約0.1～0.3molの量使用されてなる塩素酸素溶液が利用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明について、実施例を用いてより詳細に説明するが、これは本発明特有の教示を限定することを意図したものではない。当業者であれば、本発明特有の開示の範囲内で、他の特有の具体例は明白である。

【実施例】

【0021】

硫酸水素ナトリウム0.2gを水18mlに溶解し、しかる後、10Nの硫酸を1.2ml添加し、さらにその混合物に対し、丁寧に攪拌しつつ、30%の過酸化水素水3.8mlを添加した。前記溶液に対して、滴下手法を用い、15分間以内で15.7mlの亜塩素酸ナトリウム溶液(25%)を添加した。この溶液は、色が茶から黄緑に変化し、安定した状態を保った。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/50 5 2 0 L
C 0 2 F 1/50 5 3 1 M
C 0 2 F 1/50 5 4 0 B

(72)発明者 ボラク・ヴァルター
オーストリア国 A - 5 0 2 0 ザルツブルク カローラ・ブローメ・シュトラッセ 7

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特公平06-102522(JP,B2)
特表昭60-500572(JP,A)
特許第2638611(JP,B2)
特公平02-006740(JP,B2)
特公平02-034326(JP,B2)
特開平01-319408(JP,A)
特表2000-505037(JP,A)
特開平09-268002(JP,A)
特開平04-046003(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 11/02
A01N 25/02
A01N 59/08
C02F 1/50