

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648569号
(P3648569)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷A 6 1 L 2/18
C O 2 F 1/46

F I

A 6 1 L 2/18
C O 2 F 1/46

Z

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-557618 (P2003-557618)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月27日(2002.12.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/013872
 (87) 国際公開番号 W02003/057261
 (87) 国際公開日 平成15年7月17日(2003.7.17)
 審査請求日 平成16年5月11日(2004.5.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-399351 (P2001-399351)
 (32) 優先日 平成13年12月28日(2001.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 801000038
 よこはまティールオー株式会社
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番5号
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (72) 発明者 奥田 禮一
 宮城県仙台市青葉区中山8-27-8

審査官 小久保 勝伊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除菌または消毒を目的とする水溶液の供給方法及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5以上の電解水を容器内に密閉保存し、使用時までの間に、有機酸又は無機酸を添加し、所定温度の水で希釈し、水で希釈した後の水溶液中の有効塩素濃度が2～40ppm、pH2.0～3.0の範囲で用いることを特徴とする電解水の使用する方法。

【請求項2】

前記容器内に密閉保存した電解水一定量と、該一定量に対して必要量の有機酸又は無機酸を容器詰めし、提供することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記有機酸又は無機酸が、クエン酸、りん酸及び塩酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記電解水が、塩化ナトリウムを0.2～0.8重量%添加した水溶液またはさらに重炭酸ナトリウムもしくは水酸化ナトリウムを添加した水溶液を電解槽中で電気分解して得られた電解水である請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5以上の容器内に密閉保存された一定量の電解水と、該一定量の水溶液に使用時までの間に添加される、添加後水で5～10倍に希釈した後の電解水中の有効塩素濃度が2～40ppm、pH2.0～3.0の範囲

10

20

にする量容器詰めされた有機酸又は無機酸を、提供することを特徴とする電解水の供給方法。

【請求項 6】

前記有機酸又は無機酸が、クエン酸、りん酸及び塩酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する水溶液であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記電解水が、塩化ナトリウムを 0.2～0.8 重量% 添加した水溶液またはさらに重炭酸ナトリウムもしくは水酸化ナトリウムを添加した水溶液を電解槽中で電気分解して得られた電解水である請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

技術分野

本発明は、生物を扱う実験室等における種々の器具や作業者の手の殺菌や、病院用における消毒、植物栽培等における消毒等の、医療、食品工業、飲食業、獣医、畜産業、衛生を要する公共的な場所や、殺菌消毒を要する場所等で用いる殺菌剤として使用する殺菌性、抗菌性等の消毒効果を有する酸性水溶液の新規な供給方法またはその使用方法に関する。

従来技術

除菌または消毒目的に使用される酸性水溶液として電解水が知られているが、従来このような電解水は、最低限でも電解用直流電源装置、アノード、カソード及び両電極の間に隔膜を有し、アノード室とカソード室とに分離された電解槽、原水導入管から供給される原水と、塩化ナトリウム水溶液添加手段から供給される塩化ナトリウム水溶液とを混合して成る被電解水を、該アノード室とカソード室に供給する導入管、該アノード室とカソード室のそれぞれから生成水を取り出す導出管、該アノード室から取り出された生成水と、該原水導入管から分岐させた希釈用原水導入管から供給される原水及び／または前記カソード室から取り出される生成水とを混合希釈する手段と有する電解水製造装置から製造されていた。

20

また、特開平 4-94785 号公報には、カソードとアノードの両電極間に隔膜を有しない電解槽の一方に、原水と、塩化ナトリウム水溶液添加手段から供給される塩化ナトリウム水溶液と、塩酸水溶液添加手段から供給される塩酸水溶液とを混合して成る被電解水の供給導入管を接続し、該電解槽の他方に電解生成水を取り出す導出管を設け、上記の電解生成水と原水が混合可能になるように該原水導入管と該電解生成水導出管とを接続してなる電解水製造装置が記載されている。この電解水製造装置を用いれば、残留塩素濃度と pH が所定の範囲即ち残留塩素濃度 1.0～200 ppm、pH 3～7 に調整された電解水を製造することができる。

30

また、特開平 10-309582 号公報には、一定濃度の電解質溶液を一定量電解して酸性電解水を生成し、該酸性電解水に酢酸、りん酸等の無機酸の緩衝液を添加して水素イオン濃度を調整し、酸性電解水中の次亜塩素酸濃度を安定させ、経時変化を減少させることを特徴とする酸性電解水の製造方法が記載されている。次亜塩素酸濃度は、水素イオン濃度を pH 値 3.5～5.5 の範囲、好ましくは、pH 4.5 付近に調整することにより、経時変化による濃度の減少を抑制することができ、場合によっては、製造した電解水を pH が 4.5 より高い条件で保存し、殺菌等に使用するとき、pH 4.5 付近に調整して用いることができることが記載されている。

40

発明が解決しようとする課題

しかし、従来の製造装置や使用方法では、

▲1▼ pH 3 以下の低い pH に調整するには、耐酸性のある特殊な材質を用いなければならない、そのような材質を装置全体に用いた場合、装置のコストが非常に高くなり、さらに低い pH の被電解水を用いて電気分解を行った場合に、その際に発生する塩素ガスの処理の問題等があること、

▲2▼ 従来の装置で製造された pH 3 以上の電解水をさらに pH 調整するには、その時の温度、量、電解水の pH によって、酸等の調整剤の量が異なるため、別途 pH 値を監視する装置が必要となること、

50

▲3▼従来の装置では、加温した原水を用いることは、電気分解の際に塩素ガスが多く発生するため不可能であることから、所定の温度に電解水を調整することが不可能であること、

▲4▼たとえば、製造したpH3以上の電解水を加温した用いたり、加温した水で希釈したりしたとしても、次亜塩素酸濃度が低下し、十分な殺菌効果が得られないこと、

▲5▼家庭用や、個人病院等の小さな施設で使用するには、装置自体が高価であり、しかも、長期使用するには、電極、電解槽等の維持費用がかかること、

等のこの種の酸性水溶液を広く一般に普及させるには様々な問題があった。

本発明は、家庭用や、個人病院等の小さな施設においても、除菌または消毒を目的に低価格でしかも簡便に使用できる酸性水溶液の使用方法及び供給方法を提供することを目的とする。

10

課題を解決するための手段

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、高有効塩素濃度、高いpH値の品質が管理された電解水、または次亜塩素酸及び／またはその塩を希釈した水溶液を大量に一括製造し、一定量を密閉容器に保存し、その容器の容量に合わせて使用するだけの量の電解水等の活性化剤を、容器詰めした電解水等と一緒に提供し、両者を混合しさらに所定の温度の水で希釈して使用することにより、電解水等の有する殺菌効果を失わずに、しかも低価格で簡便に使用することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5～8の水溶液を容器内に密閉保存し、使用時までの間に、前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤を添加し、所定温度の水で希釈して用いることを特徴とする水溶液の使用 방법에、

20

(2) 前記容器内に密閉保存した水溶液一定量と、該一定量に対して必要量の前記活性化剤を容器詰めし、提供することを特徴とする(1)に記載の水溶液の使用方法、

(3) 前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤を添加し、水で希釈した後の水溶液中の有効塩素濃度が2～40ppm、pH2.0～0.3の範囲であることを特徴とする(1)または(2)に記載の水溶液の使用方法、

(4) 前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤が、クエン酸、りん酸、塩酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の水溶液の使用方法、

30

(5) 有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5～8の水溶液が、水または電解質を含む水溶液を電気分解して得られた電解水であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の水溶液の使用方法、

(6) 有効塩素濃度が50～200ppmであり、かつpH5～8の電解水が、塩化ナトリウムを0.2～0.8重量%添加した水溶液またはさらに重炭酸ナトリウムもしくは水酸化ナトリウムを添加した水溶液を電解槽中で電気分解して得られた電解水であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の水溶液の使用方法、

(7) 有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5～8の水溶液が、次亜塩素酸及び／またはその塩を希釈して調整された水溶液であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の水溶液の使用方法、

40

(8) (1)～(7)のいずれかに記載された使用方法で利用されることを特徴とする水溶液に関する。

さらに、

(9) 有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5～8の容器内に密閉保存された一定量の水溶液と、該一定量の水溶液に使用時までの間に添加される必要量容器詰めされた前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤を、提供することを特徴とする水溶液の供給方法に関し、

(10) 該一定量の水溶液に使用時までの間に添加される必要量が、前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤を添加し、水で5～10倍に希釈した後の水溶液中の有効塩素濃度が2～40ppm、pH2.0～3.0の範囲にする量であることを特徴とす

50

る（９）に記載の水溶液の供給方法、

（１１）前記水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤が、クエン酸、りん酸、塩酸からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する水溶液であることを特徴とする（９）または（１０）に記載の水溶液の供給方法、

（１２）有効塩素濃度が２０～１０００ppmでありかつpH５～８の水溶液が、水または電解質を含む水溶液を電気分解して得られた電解水であることを特徴とする（９）～（１１）のいずれかに記載の水溶液の供給方法、

（１３）有効塩素濃度が５０～２００ppmであり、かつpH５～８の電解水が、塩化ナトリウムを０．２～０．８重量％添加した水溶液またはさらに重炭酸ナトリウムもしくは水酸化ナトリウムを添加した水溶液を電解槽中で電気分解して得られた電解水であることを特徴とする（９）～（１２）のいずれかに記載の水溶液の供給方法、

（１４）有効塩素濃度が２０～１０００ppmでありかつpH５～８の水溶液が、次亜塩素酸及び／またはその塩を希釈して調整された水溶液であることを特徴とする（９）～（１２）のいずれかに記載の水溶液の使用法、

（１５）（９）～（１４）のいずれかに記載された供給方法で使用されることを特徴とする水溶液に関する。

発明の実施の形態

本発明である電解水等の水溶液の使用法は、有効塩素濃度が２０～１０００ppmでありかつpH５～８の電解水を容器内に密閉保存し、使用時までの間に、前記水溶液中の塩素の活性化を促進する活性化剤を添加し、所定温度の水で希釈して用いることを特徴とする。

また、本発明である電解水等の水溶液の供給方法は、有効塩素濃度が２０～１０００ppmでありかつpH５～８の容器内に密閉保存された一定量の水溶液と、該一定量の水溶液に使用時までの間に添加される必要量容器詰めされた前記水溶液中の塩素の活性化を促進する活性化剤を、提供することを特徴とする。

本発明に使用または供給される電解水等の水溶液は、有効塩素濃度が、２０～１０００ppmでありかつ、pH５～８の電解水等の水溶液であれば、その製造方法は特に限定されず、アノードとカソードの間に隔膜を有する電解槽、または隔膜を有さない電解槽を用いて少量の電解質の溶解した溶液を電気分解する方法等の公知の方法で製造することができる。

また、市販等されている次亜塩素酸及び／またはその塩またはその水溶液を、有効塩素濃度が２０～１０００ppmの範囲になるように希釈し、pHが５～８の範囲に入るように調整することによっても得ることができる。

電解水を得る具体的な方法としては、蒸留水または水道水に塩化ナトリウムを０．２～０．８重量％添加した水溶液、または、pHが７～８の電解水を得るために電解によって生成する酸を中和するために該水溶液にさらに必要量の重炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムを添加し、アノード側とカソード側の間に隔膜を有さない無隔膜電解槽を用いて電解する方法を例示することができる。

隔膜を有する電解槽を用いた場合、陽極側に酸性電解水、陰極側にアルカリ性電解水が生成されるので、必要に応じて両者を混合してpH調整した電解水溶液を本発明に用いることもできる。

本発明に用いられる電解水等の水溶液の有効塩素濃度は、２０～１０００ppmの範囲が好ましい。２０ppm未満では、密閉保存したとしても有効塩素濃度の低下により使用時に十分な殺菌活性をしめさず、容器詰めして運搬する場合に容器本数が増え不便である。また、有効塩素濃度が高ければ保存する点では好ましいが、１０００ppmより高い濃度場合、運搬、保存上の安全の問題、活性化剤を添加した際に発熱により一時的に発生する塩素ガス等の酸性ガスの臭気が強くなるという問題がある。

以上のように調整した電解水等の本発明水溶液を保存する容器としては、密閉できるものであれば特に制限されないが、pHが７以下の場合には、耐酸性を有する材質の容器、pHが８以上の場合には耐アルカリ性を有する材質の容器を用いるのが好ましく、持ち運ぶ

10

20

30

40

50

ための重量を考慮した場合に、樹脂製容器が好ましい。また、容器の容量は、1度に使用する量によって任意に選択することができ、例えば、500ml～1L詰め程度の容量で提供し、5～10倍に希釈すれば、一度に電解水として、2L～10L程度を調整でき、個人病院等で治療行為に使用した1日分の医療器具の殺菌に使用する場合に、ある程度十分な量であるといえる。

保存方法は、有効成分の一つである次亜塩素酸の分解を防ぐため、冷暗所に保存するのが好ましく、紫外線等を遮光するために着色した容器を用いた方が好ましい場合がある。

本発明に用いられる電解水等の水溶液中の塩素成分の活性化を促進する活性化剤は、化学的に安定な型で保存されていた塩素成分を、殺菌作用がもっとも強く現れる型に変化させる剤をいう。なお、塩素成分とは、塩素原子を含み、殺菌効果を有する化合物群をいい、具体的には、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、または、それらの無機塩等を例示することができ、特に、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩を好ましく例示することができる。

10

上記活性化剤として、具体的には、pH調節剤を例示することができ、特に、pHを1～3、好ましくは1～2の強酸性にする調整する剤を例示することができる。具体的には、有機酸、無機酸等例示することができ、中でも、クエン酸、りん酸、塩酸等を好ましく例示することができる。

調整剤を添加した後のpHが1より低い場合には、塩素成分の分解が速く、pHが3より大きい場合には、希釈して使用する際pHの上昇が見られ十分な殺菌効果が得られないというおそれがある。

提供する電解水等の本発明水溶液は、一定の品質管理のもと工業的にある程度大量に製造され密閉保存されるため、容器単位で、活性化剤の必要量をあらかじめ把握することができるので、一定量の電解水に対して、必要量の活性化剤を容器づめして提供することにより、使用する側は、pH計等を用いてpHを管理する必要がなく、使用時に両者を混合して希釈するだけで、殺菌効果の高いしかも安全な電解水等の本発明水溶液を簡便に入手することができるので好ましい。

20

上記活性化剤を密閉保存された高有効塩素濃度を有する電解水等の水溶液に添加する時期は、実際に使用する前であれば特に制限されないが、塩素成分は徐々に分解するため、使用直前に添加するのが好ましい。活性化剤を添加後、特に攪拌等を行うことなく、上水で希釈して使用することができる。

本発明の電解水等の水溶液は、活性剤添加後、所定温度の水で希釈して用いることを特徴とする。とくに、従来の電解水製造装置では、実現が困難であった電解水等の水溶液の温度調整を、本発明の使用方法では、希釈に用いる水の温度を適度に調整することによって容易に行うことができる。

30

本発明の水で希釈した後の使用時の電解水等の水溶液中の有効塩素濃度は、2～40ppm、pHが2.0～3.0の範囲であるのが好ましい。有効塩素濃度が2ppm未満では、十分な殺菌効果が得られず、40ppmを超える濃度では、生体への刺激性が発現される。また、pH2未満では、塩素成分の分解が速く、pH3を超えると、前記有効塩素濃度では、十分な殺菌効果が得られない。すなわち、pHを2～3の比較的低い範囲で使用するにより、2～40ppmという低い有効塩素濃度でも十分な殺菌効果が得られ、それ故に、任意の温度に設定した水で希釈することによって多少塩素成分が分解、揮散したとしても十分な殺菌効果が得られるため、本発明のような使用方法が可能になったといえる。電解水を所定温度に調整できることにより、特に、外気温の低い冬の季節において電解水等の本発明水溶液を皮膚等の殺菌に用いる場合には、低い水温による刺激が少なく効果的に使用することができるといえる。

40

また、低い有効塩素濃度で利用できるため、人体への影響がまったくなく、電解水で殺菌後、水洗い等の別の処理をすることなく、殺菌されたものを使用することができ、食品であれば、そのまま食用に供することもできる。

また、本発明の使用方法または供給方法は、有効塩素濃度が20～1000ppmでありかつpH5～8の電解水等の水溶液を容器内に密閉保存し、使用時までの間にさらに、あらかじめ次亜塩素酸で処理した香料を添加することもできる。本発明の電解水等の水溶液

50

は、器具等の殺菌のみならず、皮膚、粘膜または創傷面の殺菌、口腔内の殺菌等の医療行為に使用されている。その場合、塩素系臭気の問題が生じる場合がある。

このような問題を解決する手段として、香料を用いることはよく行われるが、通常使用される香料を前記電解水等の本発明水溶液に添加して使用すると多くの場合に、有効塩素成分が香料と反応し、殺菌効果を著しく低下させるという問題があった。この問題に対して、電気分解法等で生成された有効塩素成分である次亜塩素酸またはその塩であらかじめ処理された香料を用いることで解決することができた。

用いる香料は、次亜塩素酸またはその塩で処理した場合に香気成分が変質するものは好ましくないが、多くのものはこの種の変質が見られない。具体的には、ローズ、ラベンダー、ペパーミント等の香料を用いることができる。香料の処理方法は、例えばアルコール等の水溶性溶媒の香料溶液に、次亜塩素酸またはその塩及び酸を添加する方法、または香料の含まれる電解質含有水溶液を用いて電気分解する方法等例示することができる。

以上のように調整された香料を前記した高濃度の電解水等の本発明水溶液、活性化剤添加後の電解水等の本発明水溶液、または希釈後の電解水等の本発明水溶液に添加して使用することにより、臭気の問題を解決することができ、治療に用いる場合には、香気成分による治療効果をプラスすることもできる。

本発明の電解水等の水溶液、または添加用香料には、必要に応じて他の成分を添加することもできる。例えば、口腔内洗浄用として、薬用成分であるグルコン酸クロルヘキシン、フッ化ナトリウム等、甘味成分としてキシリトール、保湿剤としてのグリセリン等を添加することができる。

以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

水道水 4000 ml も 16 g の塩化ナトリウムを加え、単層平板型電解槽にて 30 分間通電して電気分解を行ったところ、pH 7.2、酸化還元電位 560 mV、活性塩素濃度 220 ppm の電解水を得た。これら電解水を 1000 ml 容量の角型プラスチック容器に 4 本に分注し密栓した。そのうち、2 本を室温で暗所に保存し、表 1 に示す各経過日数において 1 部を採取し、希塩酸を用いて pH を調整し水で 10 倍に希釈した後、有効塩素濃度、酸化還元電位を測定した。その結果を表 1 にまとめて示す。

比較例 1

実施例 1 で 1 L プラスチック容器に分注した電解水に希塩酸を加え pH 2.2 に調整後、密栓し、室温で暗所に保存した。表 1 に示す経過日数において 1 部採取し 10 倍に希釈した後、有効塩素濃度、酸化還元電位を測定した。その結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

	実施例 1			比較例 1		
	pH	ORP (mV)	有効塩素濃度 (ppm)	pH	ORP (mV)	有効塩素濃度 (ppm)
0 日	2.6	1115	17	2.6	1117	18
7 日後	2.6	1112	16	2.6	1096	8
14 日後	2.7	1102	16	2.7	964	3
28 日後	2.6	1101	15	2.8	635	1

表 1 の結果から、低い pH で保存した場合には有効塩素濃度の低下が見られ、長期保存が困難であるのに対して、高い pH で保存した後、有効塩素濃度に変化は見られず長期保存が可能であった。

実施例 2

実施例 1 と同様にして製造、分注して 28 日間保存した後、希塩酸（濃塩酸 4 ml を適当に希釈したもの）を加え、さらに 10 倍に希釈して電解水を調整した。その時の pH は 2.6 であり、有効塩素濃度は、15 ppm であった。表 2 に示す各菌液 0.1 ml を 0.9 ml の調整した前記電解水で 3 分間処理した後、nutrient broth で 10 倍段階希釈して生菌数を求めた。尚、比較のために電解水未処理区を設けた。

表 2

細菌・真菌		生菌数/ml	
		未処理	電解水処理
細菌	黄色ブドウ球菌	$10^{7.0}$	0
	大腸菌	$10^{8.0}$	0
	枯草菌	$10^{6.4}$	10^2
真菌	カンデーダ	$10^{6.3}$	0

実施例 3

実施例 2 において、密閉保存した電解水を希釈する水の温度を 60℃にして行った以外同様の電解水を調整した。調整した電解水の pH は、2.7 であり、有効塩素濃度は 13 ppm であり、同様の殺菌効果を有していた。

10

発明の効果

以上、述べたように、本発明の使用方法を用いることで、安価に、簡便にしかも安全に強酸性電解水を使用することができ、しかも、温度調節を容易に行うことができる。強酸性電解水は、人体に対しても無害であるにも係わらず、強い殺菌効果を有しことから、医療、食品加工等の現場で使用することができ、本発明の方法を用いることで、更に産業上の利用価値が向上するといえる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-111708 (JP, A)
特開平07-315396 (JP, A)
特開平10-182325 (JP, A)
特開平09-295911 (JP, A)
特開平11-228319 (JP, A)
特開平11-228316 (JP, A)
特開2001-253803 (JP, A)
特開平9-30592 (JP, A)
特開平10-309582 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
A61L 2/18
C02F 1/46, 1/50