(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 8 月 6 日(06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/114889 A1

(51) 国際特許分類:
B08B 9/093 (2006.01)
A23N 12/02 (2006.01)
A61L 2/18 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01)
B08B 7/00 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/46 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01)
C23C 8/24 (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077642

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 17 日(17.10.2014)

(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 2014-014057 2014 年 1 月 29 日(29.01.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社昭和(SHOWA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6300142 奈良県生駒市北田原町２４４３－１ Nara (JP). 森興産株式会社(MORI KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目４番１１号 Osaka (JP).

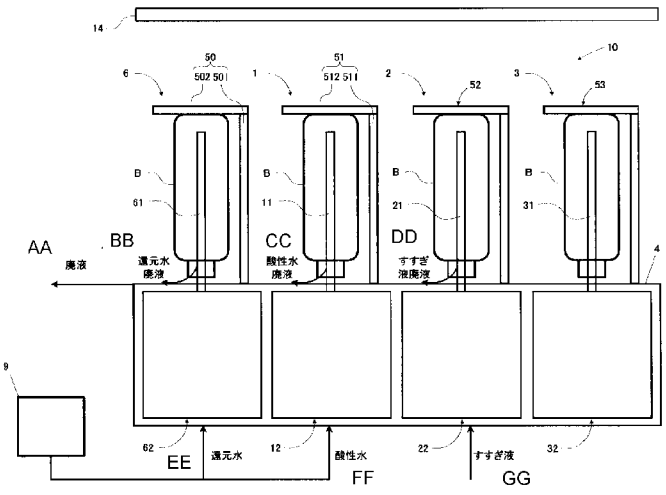
(72) 発明者: 高安 輝樹(TAKAYASU, Teruki); 〒6300142 奈良県生駒市北田原町２４４３－１ 株式会社昭和内 Nara (JP). 森 晋吾(MORI, Shingo); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目４番１１号 森興産株式会社内 Osaka (JP). 森 隼人(MORI, Hayato); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目４番１１号 森興産株式会社内 Osaka (JP). 小野田 金児(ONODA, Kinji); 〒6300142 奈良県生駒市北田原町２４４３－１ 株式会社昭和内 Nara (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: CLEANING DEVICE

(54) 発明の名称 : 洗浄装置



AA Waste liquid
BB Electrolyzed water waste liquid
CC Acidic water waste liquid
DD Rinsing liquid waste liquid
EE Electrolyzed water
FF Acidic water
GG Rinse liquid

(57) **Abstract**: An installation surface for installation of a device for cleaning and bacteria elimination and the device itself are maintained hygienically. A cleaning device is provided with a cleaning unit (6), a disinfecting unit (1), a rinsing unit (2), and an installation surface (4) on which the cleaning unit (6), the disinfecting unit (1), and the rinsing unit (2) are installed. The installation surface (4) is constituted of a photocatalytic material fabricated by: (1) a step for forming titanium nitride on the surface of titanium material by heat treatment in an ammonia atmosphere or a nitrogen gas atmosphere wherein the heating temperature is 750°C or greater; (2) a step for carrying out anodic oxidation on the titanium material obtained in step (1), whereon titanium nitride has been formed on the surface, by applying a voltage of 10 V or greater in an electrolyte not having an etching action for titanium and forming an oxide coating of titanium; and (3) a step for carrying out heat treatment of the titanium material obtained in step (2), whereon the oxide coating of titanium has been formed on the surface, in an atmosphere selected from an air atmosphere, an atmosphere wherein oxygen gas and nitrogen gas are mixed, or an oxygen gas atmosphere at a temperature of 400°C or greater.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/114889 A1

(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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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)）

洗浄、除菌のための装置を設置した設置面や装置自体を衛生的に維持する。 洗浄装置は、洗浄部６と、消毒部１と、すすぎ部２と、洗浄部６、消毒部１及びすすぎ部２が設置される設置面４とを備える。設置面４は、（１）加熱温度が７５０℃以上であるアンモニア雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理により、チタン材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、（２）工程（１）で得られた表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び（３）工程（２）で得られた表面にチタンの酸化皮膜が形成されたチタン材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、にて作製される光触媒材料により構成される。

明　細　書

発明の名称 ： 洗浄装置

技術分野

[0001] 本発明は、開口を有する容器及び野菜等の農作物の洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] 野菜や果実を栽培する際には、農薬を散布しているために、収穫後においても野菜や果実の表面には、農薬が付着している。そのため、調理したり生で食するに先立って、残留する農薬を除去することが不可欠である。この農薬除去には、各種の手法が採用されており、農薬除去洗剤を用いる手法も採用されているが、この農薬除去洗剤をすすぎ落とすには、多量の水を要するとの問題点があった。そこで、特許文献１では、野菜等の農作物の表面に残留する農薬を十分に除去しえる洗浄液として、塩化ナトリウム水溶液を被電解水として隔膜電解することにより陽極側に生成する酸性水を用いている。

[0003] また、近年、エコロジーの意識が高まり、例えばペットボトルやガラスびんといった飲料水用容器を分別回収し、これらを再利用することで、限りある資源をリサイクルする動きが活発化している。しかしながら、飲料水用容器の分別回収や再利用を行う工程には手間がかかり、資源のリサイクルは捗っていないのが現状であるため、簡易化及び効率化の観点から、使用済みの飲料水用容器を洗浄して再使用しようとする動きも出てきている。このように使用済みの飲料水用容器を洗浄する装置として、例えば、特許文献２には、飲料水用容器内にノズルを挿入し、このノズルから噴射される水により、容器の内側底面及び側面を洗浄する装置が提案されている。また、特許文献３には、逆浸透膜モジュールでろ過された水を飲料水用容器内に噴射し、容器内を洗浄する装置が提案されている。しかしながら、上述したような洗浄装置は、単に使用済みの飲料水用容器を水で洗い流すのみであり、容器を消毒することや洗浄後の容器を乾燥することまでは考慮されていなかった。

[0004] ここで、ペットボトルやガラスびんの洗浄を、界面活性剤が配合された一

般的な洗剤にて実施すると、洗剤をすすぎ落とすために多量の水を要し、結果として多量の洗剤が混ざった水が排出されるという問題点がある。そこで、特許文献４では、洗剤を使用することなく、塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解することにより陰極側に生成する還元水にて食器類に付着した油脂を微生物分解可能な微粒子状態に乳化させた後、塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解することにより陽極側に生成する酸性水にて食器類を洗浄殺菌し、すすぎ洗浄後、排水をためる廃液受け部をつくり、この廃液部にて微粒子状態に乳化させた油脂分を微生物にて分解させた後、分解されなかった油脂分を微小繊維製の綿状部材に吸着させることにより、分解環境に悪影響を与えることのない洗浄技術を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１８５０１８号公報

特許文献2：特開平８－３０９３０６号公報

特許文献3：特開２００４－１２２０００号公報

特許文献4：特開２００８－２７２３３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上述した特許文献１～特許文献４のように、開口を有する容器に付着する汚れや細菌、また、野菜や果実等の農作物に付着する農薬や細菌を、塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて生成させた還元水、酸性水にて洗浄、除菌することができても、洗浄、除菌に用いた還元水、酸性水の廃液が洗浄、除菌のための装置を設置した設置面や装置自体に付着した状態では、衛生的に問題がある。また、還元水、酸性水は、塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解を行うことにより生成しているが、十分な除菌、洗浄を起こすために高濃度の酸性水、還元水を生成し用いていた。この高濃度の酸性水、還元水を用いると、肌荒れ等、人体に悪影響を与えるおそれがある。さらに、高濃度

の酸性水、還元水を生成するためには、比較的高濃度の塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解する必要があるが、その際に陽極側に有毒な塩素ガスが多量に発生する恐れがあるため、この多量に発生する人体に極めて有害な塩素ガスが外部に漏出しないような工夫が要求される等の問題点もある。さらに、洗浄、除菌に用いた還元水、酸性水の廃液は、環境に悪影響を与えるところ、これらの廃液処理を行うことが十分に実施されていないのが現状である。

[0007] そこで、本発明は、上記従来技術の問題点である、洗浄、除菌のための装置を設置した設置面や装置自体を衛生的に維持できる洗浄装置を提供することを目的とする。また、洗浄、除菌後の廃液が環境に悪影響を与えることなく、比較的低濃度の酸性水、還元水を用いて比較的短時間に、容器に付着する汚れや細菌、また、野菜や果実等の農作物に付着する農薬や細菌を除去することが可能な洗浄装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、下記に掲げる洗浄装置にて上記課題が解決することができることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明に係る洗浄装置は、開口を有する容器を洗浄する装置であって、前記開口を介して前記容器内に還元水を供給する洗浄部と、前記開口を介して前記容器内に酸性水を供給する消毒部と、前記開口を介して前記容器内にすすぎ液を供給するすすぎ部と、前記洗浄部、前記消毒部及び前記すすぎ部が設置される設置面と、を備えている。前記設置面は、光触媒材料により構成されている。前記光触媒材料は、（１）金属チタン材料又はチタン合金（チタンを主成分とする合金）材料の表面に、加熱温度が７５０℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、チタン窒化物を形成する工程、（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び（３）工程（２）で得られ

た、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、からなる表面処理方法を行うことによって作製される。

[0009] 上記構成の洗浄装置によると、容器から排出された還元水、酸性水及びすすぎ液が設置面に滴下した場合でも、還元水、酸性水及びすすぎ液の液滴が光触媒材料の超親水性により設置面に残りにくく、また光触媒材料による抗菌作用があることから、設置面を清潔に保つことができる。

[0010] 上記構成の洗浄装置において、前記設置面に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段をさらに備えていることが好ましい。光触媒材料に、光触媒材料が励起する近紫外線もしくは紫外線をランプや蛍光灯等の光照射手段から光照射することにより、高い酸化力を有する活性酸素であるＯＨラジカル等が発生する。このＯＨラジカルは、消毒や殺菌に広く用いている過酸化水素やオゾン等より遥かに強い殺菌力を有しているために、設置面に滴下する廃液中の細菌を殺菌することができる。よって、設置面をさらに効果的に衛生的に維持することができる。

[0011] また、上記構成の洗浄装置において、前記洗浄部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、還元水を前記容器内に噴射する第１のノズルを有し、前記消毒部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、酸性水を前記容器内に噴射する第２のノズルを有し、前記すすぎ部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、すすぎ液を前記容器内に噴射する第３のノズルを有することが好ましい。

[0012] また、本発明に係る洗浄装置は、農作物を洗浄する装置であって、還元水を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第１の槽を有する洗浄部と、酸性水を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第２の槽を有する消毒部と、すすぎ液を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第３の槽を有するすすぎ部と、を備えている。前記第１の槽の内面、前記第２の槽の内面及び前記第３の槽の内面は、光触媒材料により構成されている。前記光触媒材料は、（１）加熱温度が７５０

℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び（３）工程（２）で得られた、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、にて作製される。

[0013] 上記構成の洗浄装置によると、還元水、酸性水及びすすぎ液が槽内から排出される際に、還元水、酸性水及びすすぎ液の液滴が光触媒材料の超親水性により槽内に残りにくく、また光触媒材料による抗菌作用があることから、槽内を清潔に保つことができる。

[0014] 上記構成の洗浄装置において、前記第１～第３の槽の内面に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段をさらに備えていることが好ましい。光触媒材料に、光触媒材料が励起する近紫外線もしくは紫外線をランプや蛍光灯等の光照射手段から光照射することにより、高い酸化力を有する活性酸素であるＯＨラジカル等が発生する。このＯＨラジカルは、消毒や殺菌に広く用いている過酸化水素やオゾン等より遥かに強い殺菌力を有しているために、槽内の廃液中の細菌を殺菌することができる。よって、槽内をさらに効果的に衛生的に維持することができる。

[0015] また、上記構成の洗浄装置において、前記第１～第３の槽が揺動可能であることが好ましい。また、必要に応じて、超音波洗浄装置を付設すれば、農薬に付着する農薬を効果的に洗浄することが可能である。

[0016] また、上記したいずれの構成の洗浄装置においても、設置面を構成する材料に用いられる金属チタンやチタン合金の前記窒素ガス雰囲気下での加熱処理が、酸素トラップ剤の存在下で実施されることが好ましい。

[0017] また、前記陽極酸化で用いるチタンに対してエッチング作用を有しない電解液が、無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する電解液であることが好ましい。

[0018] また、前記無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物が、リン酸及びリン酸塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

[0019] また、前記工程（２）の陽極酸化で印加する電圧が、５０Ｖ～３００Ｖであることが好ましい。

[0020] また、前記工程（３）の雰囲気中で行う加熱処理の温度が、４００℃～７００℃であることが好ましい。

[0021] また、前記陽極酸化により形成されるチタンの酸化皮膜が、結晶性酸化チタン皮膜であることが好ましい。

[0022] また、前記結晶性酸化チタン皮膜が、アナターゼ型酸化チタン皮膜であることが好ましい。

[0023] また、前記洗浄部から排出される還元水廃液、前記消毒部から排出される酸性水廃液及び前記すすぎ部から排出されるすすぎ液廃液を回収し、光触媒材料にて浄化処理する浄化処理部と、前記浄化処理部から排出される前記還元水廃液、前記酸性水廃液及び前記すすぎ液廃液をフィルターにより濾過する濾過部と、前記浄化処理部の前記光触媒材料に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段と、をさらに備え、前記浄化処理部では、（１）加熱温度が７５０℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び（３）工程（２）で得られた、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸

素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、によって作製される光触媒材料を用いて浄化処理を行うことが好ましい。

[0024] この実施態様によると、例えば、光触媒材料を設置した廃液貯留タンクに、廃液を注ぎこみ、光触媒材料にアナターゼ型酸化チタンを光励起できる近紫外線もしくは紫外線をランプや蛍光灯等にて光照射することにより、極めて活性が高く酸化力の強いＯＨラジカル等の活性酸素が発生する。よって、廃液中に含まれる油脂等の有機物や農薬、細菌等を光触媒材料にて分解・殺菌することが可能となる。よって、廃液中の油脂等の有機物の分解や酸性水にて除菌されなかった細菌の殺菌を行うことができる。この光触媒材料を用いた廃液浄化技術は、従来から実施されている微生物分解とは異なり、抗菌性を有する酸性水が共存しても効果が低下する心配がない。また、微生物分解においては、微生物層を時々入れかれる必要があるのに対して、光触媒反応での廃液浄化技術は、光照射があれば半永久的に効果が持続する。また光触媒反応を向上させるために、必要に応じて微量のオゾンや過酸化水素を添加してもよい。さらに光触媒材料にて除去できなかった有機物や農薬、細菌、さらに食物残渣等の固形物をフィルターにて濾過することで、廃液を清浄な状態にすることができるので、環境汚染を招くことも防止できる。

[0025] また、洗浄に用いられる前記還元水及び消毒に用いられる前記酸性水が、濃度が０．００１％～０．５％の塩化ナトリウム水溶液を被電解水とする隔膜電解にて生成されることが好ましい。比較的高濃度の塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解を行うと、その際に陽極側に有毒な塩素ガスが多量に発生する恐れがあるため、この多量に発生する人体に極めて有害な塩素ガスが外部に漏出しないような工夫が必要である。この実施態様のように、希薄な塩化ナトリウム水溶液を被電解水とした隔膜電解においては、有害な塩素ガスが外部に漏出しないような工夫も実施する必要もないために、簡便性、経済性、安全性等の理由から好ましい。

[0026] また、前記濾過部にて清浄された後の前記還元水及び前記酸性水が、洗浄

に用いられる前記還元水及び消毒に用いられる前記酸性水の生成のために再利用されることが好ましい。この実施態様によると、最終的にフィルターにて濾過した廃液を再利用して隔膜電解にて還元水、酸性水を生成することで、酸性水及び還元水を効率よく使用することができるだけではなく、排液量を抑えることにより、汚染された廃液が環境に負荷を与えることを未然に防止することが可能であるため、高効率な循環型の洗浄装置を構築することができる。なお、酸性水及び還元水生成のための再利用に関しては、すすぎ液の回収や電解による次亜塩素酸生成において塩化物イオンが消費されること等により、被電解水である塩化ナトリウム水溶液中の塩化ナトリウム濃度が低下するおそれがあるために、必要に応じて隔膜電解する際に、適時塩化ナトリウムを添加してもよい。

[0027] また、前記フィルターが、有機物を除去するフィルター、固形物を除去するフィルター及びイオン交換樹脂フィルターから選択される少なくとも１種類以上のフィルターにて構成されることが好ましい。フィルターによる濾過工程は、浄化処理後の廃液に含まれる食物残渣や細菌の残骸、光触媒材料にて分解できなかった有機物を廃液中から除去するためのものであり、廃液が通過可能な廃液流通管の内部にフィルターを設置した構成のものである。フィルターとしては、活性炭、中空糸膜、連続多孔体等の多孔質材料を用いることで、光触媒材料にて分解されなかった汚れ、油脂分等を濾過することができる。また、イオン性物質が廃液中に含まれている場合には、イオン交換樹脂フィルターを用いることで除去することができる。また、食物残渣、細菌の死骸等の固形物は、その固形物のサイズに合った濾紙等のフィルターを用いることで除去することができる。本フィルターは、必要に応じて、上記した複数種類のものを組み合わせて使用することで、廃液を良好に濾過することができ、清浄な状態にて排出することが可能となる。なお、フィルターの濾過性を向上するために、必要に応じてポリ塩化アルミニウム等の凝集剤を併用してもよい。

発明の効果

[0028] 本発明の洗浄装置によれば、洗浄、除菌のための装置を設置した設置面や装置自体を衛生的に維持することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の一実施形態に係る洗浄装置の正面概略図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る洗浄装置の使用方法を示す正面概略図である。

[図3]図１の変形例の洗浄装置の正面概略図である。

[図4]図１の変形例の洗浄装置の正面概略図である。

[図5]本発明の他の実施形態に係る洗浄装置の正面概略図である。

[図6]電解装置に供給された塩化ナトリウム濃度と陽極側から生成される酸性水中の次亜塩化酸濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。本実施形態に係る洗浄装置１０は、開口を有するボトルＢ（容器）に付着する汚れや細菌等を除去してボトルＢを洗浄するものであり、図１に示すように、ボトルＢ内に洗浄液として還元水を供給する洗浄部６と、ボトルＢ内に消毒液として酸性水を供給する消毒部１と、ボトルＢ内にすすぎ液を供給するすすぎ部２と、ボトルＢ内に送風する乾燥部３と、を備えている。また、洗浄装置１０は、後述する第１～第４のノズル６１，１１，２１，３１が設置される設置面４を備えている。

[0031] 洗浄部６は、設置面４から上方に突出する第１のノズル６１と、還元水が貯留される洗浄液貯留タンク（洗浄液供給源）６２とを備えており、コンプレッサにより洗浄液貯留タンク６２内に圧縮空気が送り込まれることで、洗浄液貯留タンク６２内の還元水が第１のノズル６１に送られるよう構成されている。第１のノズル６１は、洗浄液貯留タンク６２からの還元水を先端及び側面からボトルＢ内に噴射可能であるとともに、軸周りに３６０°回転可能なよう構成されている。この第１のノズル６１は、ボトルＢ内に挿入可能な形状であればよいが、ボトルＢ内に噴射された還元水をボトルＢの開口か

ら排出することができるよう、ボトルＢの開口よりも径が小さくなっている。設置面４には第１の規制具５０が設けられており、この第１の規制具５０により、第１のノズル６１から噴射された還元水の液圧で上方に移動しないようボトルＢの動きが規制される。第１の規制具５０は、特に限定されるものではないが、例えば、棒材５０１及び上片材５０２を備え、上片材５０２にボトルＢの底面が当接するよう構成されたものを挙げることができ、上片材５０２は、ネジにより棒材５０１に着脱可能に取り付けられ、あるいは、棒材５０１との連結部を支点に開くよう棒材５０１に取り付けられていてもよい。なお、開口を有するボトルＢに直接に口をつける場合もあることから、ボトルＢの開口の外周面に対しても還元水の噴射ができるように、ノズルを設けるようにしてもよい。

[0032] 洗浄部６において噴霧される還元水の温度としては、特に限定されるものではなく、通常５℃～３０℃、好ましくは２０℃～３０℃である。また、還元水の噴霧時間は、ボトルＢに付着している油脂等の有機物の量により異なるが、１秒～６０秒、好ましくは１秒～３０秒、さらに好ましくは３秒～１０秒である。噴霧時間を短くすることで、還元水の廃液量を減少させることが可能となる。

[0033] 消毒部１は、設置面４から上方に突出する第２のノズル１１と、酸性水が貯留される消毒液貯留タンク（消毒液供給源）１２とを備えており、コンプレッサにより消毒液貯留タンク１２内に圧縮空気が送り込まれることで、消毒液貯留タンク１２内の酸性水が第２のノズル１１に送られるよう構成されている。第２のノズル１１は、消毒液貯留タンク１２からの酸性水を先端及び側面からボトルＢ内に噴射可能であるとともに、軸周りに３６０°回転可能なよう構成されている。なお、開口を有するボトルＢに直接に口をつける場合もあることから、ボトルＢの開口の外周面に対しても酸性水の噴射ができるように、ノズルを設けるようにしてもよい。第２のノズル１１及び第２の規制具５１の構成については、第１のノズル６１及び第１の規制具６１と同様であるので説明を省略する。

[0034] 消毒部１において噴霧される酸性水の温度としては、特に限定されるものではなく、通常５℃～３０℃、好ましくは２０℃～３０℃である。また、酸性水の噴霧時間は、ボトルＢに付着している細菌汚染度により異なるが、１秒～６０秒、好ましくは１秒～３０秒、さらに好ましくは３秒～１０秒である。噴霧時間を短くすることで、酸性水の廃液量を減少させることが可能となる。

[0035] すすぎ部２は、設置面４から上方に突出する第３のノズル２１と、すすぎ液が貯留されるすすぎ液貯留タンク（すすぎ液供給源）２２とを備えており、コンプレッサによりすすぎ液貯留タンク２２内に圧縮空気が送り込まれることで、すすぎ液貯留タンク２２内のすすぎ液が第３のノズル２１に送られるよう構成されている。なお、ボトルＢの開口の外周面に対してもすすぎ液の噴射ができるように、ノズルを設けるようにしてもよい。第３のノズル２１及び第３の規制具５２の構成については、第１のノズル６１及び第１の規制具６１と同様であるので説明を省略する。すすぎ液としては、ボトルＢへの残存性がないものであれば特に限定されず、経済性を考慮すると水道水を用いることが好ましい。

[0036] 乾燥部３は、設置面４から上方に突出する第４のノズル３１と、気流発生手段３２と、を備えている。気流発生手段３２としては、第４のノズル３１に向かう気流を発生させることができるものであれば特に限定されず、例えば、圧縮空気を発生させるコンプレッサや、エアポンプ、ファン等、種々のものを用いることができる。乾燥部３には、ボトルＢの乾燥時間を短縮するため、気流発生手段３２から第４のノズル３１に送られる空気を加熱するヒーター（図示省略）が設けられていることが好ましい。なお、第４のノズル３１及び第４の規制具５３の構成については、第１のノズル６１及び第１の規制具６１と同様と同様であるので説明を省略する。

[0037] 設置面４は、光触媒材料で構成されている。光触媒材料は、（１）金属チタン材料又はチタン合金（チタンを主成分とする合金）材料の表面に加熱温度が７５０℃以上でアンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下

での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法によりチタン窒化物を形成する工程を実施した後、（２）チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程を実施した後、（３）大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程を実施するという表面処理方法を行うことによって形成されるものである。

[0038] （１）チタン窒化物を形成する工程

表面処理された金属チタン材料又はチタン合金材料（以下、金属チタン材料及びチタン合金材料を単に「チタン材料」と記すこともある）の製造方法は、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程を含む。本発明においてチタン合金材料を使用する場合、その種類については、特に限定されない。チタン合金材料としては、Ti－6Al－4V、Ti－4.5Al－3V－2Fe－2Mo、Ti－0.5Pd等が挙げられる。金属チタン材料とは、チタンそのものである。

[0039] 当該工程において、チタン材料の表面にチタン窒化物の層を、通常０．１μｍ～１００μｍ程度、好ましくは０．５μｍ～５０μｍ程度、更に好ましくは１μｍ～１０μｍ程度を形成する。チタン材料の表面にチタン窒化物を形成させる手段については、アンモニアガス雰囲気下での加熱処理、窒素ガス雰囲気下での加熱処理が用いられる。アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の加熱温度は、７５０℃程度以上が好ましく、７５０℃～１０５０℃程度がより好ましく、７５０℃～９５０℃程度が更に好ましい。簡便性、経済性、安全性を考慮すると、窒素ガス雰囲気下で、通常７５０℃程度以上でチタン材料を加熱する方法が最も好ましい。アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理は、酸素トラップ剤の存在下で行われることが好ましい。チタン材料の加熱処理で用いられる酸素トラップ剤は、チタン材料よりも酸素に対する親和性が高い物質又は気体が挙げられる。例えば、カーボン材料、金属粉末、水素ガス等が例示される。これらの酸素トラップ剤

は１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0040] カーボン材料としては、特に制限されず、例えば黒鉛質系カーボン、非晶質カーボン、これらの中間的結晶構造を持つカーボン等が挙げられる。カーボン材料は、平板状、箔状、粉末状等如何なる形状のものでもよい。取扱い性やチタン材料の加熱処理中の熱歪を防止できるという理由から、平板状のカーボン材料を使用することが好ましい。

[0041] 金属粉末としては、特に制限されず、例えばチタン、チタン合金、クロム、クロム合金、モリブデン、モリブデン合金、バナジウム、バナジウム合金、タンタル、タンタル合金、ジルコニウム、ジルコニウム、ジルコニウム合金、シリコン、シリコン合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属粉末が挙げられる。酸素親和性が高いという理由から、チタン、チタン合金、クロム、クロム合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属粉末を使用することが好ましい。最も好ましい金属粉末は、微粒子状のチタン、チタン合金の金属粉末である。前記金属粉末を１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。金属粉末の平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１０００μｍ程度であり、より好ましくは０．１μｍ～１００μｍ程度であり、更に好ましくは０．１～１０μｍ程度である。

[0042] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気中での酸素トラップ剤を使用する条件を、酸素トラップ剤の種類や形状に応じて適時設定することができる。例えば、酸素トラップ剤としてカーボン材料や金属粉末を使用する場合であれば、チタン材料にカーボン材料や金属粉末を接触させ、チタン材料の表面をカーボン材料や金属粉末で覆い、チタン材料をアンモニアガス又は窒素ガス雰囲気中で加熱処理する方法が挙げられる。また酸素トラップ剤として水素ガスを使用する場合であれば、アンモニアガス、窒素ガス雰囲気下に水素ガスを導入した状態で、チタン材料を加熱処理する方法が挙げられる。

[0043] アンモニアガス、窒素ガス、又はアンモニアガス及び窒素ガスの混合ガス雰囲気下で加熱処理を行うことができる。簡便性、経済性、安全性を考慮す

ると、窒素ガスを用いるのが最も好ましい。

[0044] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の反応気圧としては、０．０１ＭＰａ～１００ＭＰａ程度、好ましくは０．１ＭＰａ～１０ＭＰａ程度、更に好ましくは０．１ＭＰａ～１ＭＰａ程度である。窒素ガス雰囲気下での加熱処理が好ましい。

[0045] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の加熱時間は、１分～１２時間程度が好ましく、１０分～８時間程度がより好ましく、１時間～６時間程度が更に好ましい。この時間で、チタン材料を加熱処理することが好ましい。

[0046] チタン材料をアンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下で加熱処理する方法では、チタン材料の表面にチタン窒化物を効率よく形成するために、ロータリー式真空ポンプや必要に応じてメカニカルブースターポンプ、油拡散ポンプを用いて加熱処理する炉内を減圧し、加熱処理する炉内（窒化炉内）に残留する酸素濃度を減少させておくことが好ましい。加熱処理する炉内の真空度を、好ましくは１０Ｐａ程度以下、より好ましくは１Ｐａ程度以下、更に好ましくは０．１Ｐａ程度以下まで減圧することで、チタン材料表面にチタン窒化物を効率よく形成できる。

[0047] 前記減圧された炉内に、アンモニアガス、窒素ガス又はアンモニアガス及び窒素ガスの混合ガスを炉内に供給して、炉内を復圧し、チタン材料を加熱処理することにより、チタン材料の表面にチタン窒化物を効率よく形成できる。本炉を用いた加熱処理の加熱温度、加熱時間等については、前記した条件と同じ条件でよい。ガス組成としては、簡便性、経済性、安全性を考慮すると、窒素ガスを用いることが最も好ましい。

[0048] また、加熱処理する炉内に残留する酸素濃度を減少させる減圧処理と、窒素ガス等を炉内に供給する復圧処理とを、交互に繰り返すこと（数回）で、チタン材料の表面にチタン窒化物をより効率良く形成できる。更に、酸素トラップ剤の存在下で減圧処理、アンモニアガス、窒素ガス等のガス雰囲気下での加熱処理を行うことにより、チタン材料の表面にチタン窒化物をより効

率良く形成できる。

[0049] チタン材料の表面に形成されるチタン窒化物の種類については、特に制限されない。例えば、TiN、Ti_2N、α－$TiN_{0.3}$、η－Ti_3N_{2-X}、ζ－Ti_4N_{3-X}（但し、Xは０以上３未満の数値を示す）、これらの混在物、及びアモルファス状チタン窒化物等が挙げられる。これらの中で好ましくは、TiN、Ti_2N、及びこれらの混在物、更に好ましくはTiN、及びTiNとTi_2Nの混在物、特に好ましくはTiNが例示される。

[0050] 本発明では、上記チタン窒化物を形成する手段として、上記方法の内、１つの方法を単独で行ってもよく、また２種以上の方法を任意に組み合わせて行ってもよい。上記チタン窒化物を形成する方法の中で、簡便性、量産性、或いは製造コスト等の観点から、好ましくは、窒素ガス雰囲気下でのチタン材料の加熱処理である。

[0051] （２）陽極酸化を行う工程

表面処理された金属チタン材料又はチタン合金材料の製造方法は、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも１種の酸やこれらの塩化合物を含有する電解液中で、陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程を含む。

[0052] 表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を、チタンにエッチング性を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧にて陽極酸化を行うことにより、チタン材料の表面に非晶質（アモルファス）なチタンの酸化皮膜を形成することができる。

[0053] チタンに対してエッチング作用を有しない電解液としては、無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物（以下無機酸等とも記す）を含有する電解液であることが好ましい。前記無機酸等を含有する電解液は、リン酸、リン酸塩等の希薄な水溶液であることが好ましい。

[0054] 本発明の陽極酸化を行う工程だけでは、通常、アナターゼ型酸化チタン等

の結晶性酸化チタンは形成されない。次工程の加熱処理では、非晶質な酸化チタンからアナターゼ型酸化チタンを形成することができる。そのため、チタン材料の表面に非晶質なチタンの酸化皮膜が効果的に形成されるという理由から、表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を陽極酸化することが好ましい。

[0055] 上述のチタン窒化物を形成する工程と後述する加熱処理を行う工程との間に、陽極酸化を行う工程を経ることで、低コストにて、安全な手法で高活性な光触媒材料を作製することができる。

[0056] 本発明の陽極酸化を行う工程は、チタンに対してエッチング作用を有する硫酸等の強酸を用いないので、安全性が高い。本発明の陽極酸化を行う工程は、火花放電現象に伴うチタンに対するエッチングを行わないことから、高電圧及び高電流を必要としない。そのため、高電流・高電圧を付与する高額な電源装置や高電流・高電圧に伴う高電力を必要としないので、経済性が高い。

[0057] 陽極酸化では、簡便性、経済性、安全性等を考慮し、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液を用いることが好ましい。チタンに対してエッチング作用を有しない電解液としては、無機酸（リン酸等）、有機酸及びこれらの塩（リン酸塩等）よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物（無機酸等）を含有する電解液であることが好ましい。

[0058] チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸としては、簡便性、経済性、安全性等を考慮し、リン酸、炭酸等が好ましい。チタンに対してエッチング作用を有しない有機酸としては、酢酸、アジピン酸、乳酸等が好ましい。またこれらの酸の塩である、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、アジピン酸カリウム、乳酸ナトリウム等を用いることもできる。

[0059] その他、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム等の電解質を含有する電解液を用いることが好ましい。前記無機酸等としては、リン酸及びリ

ン酸塩が最も好ましい。

[0060] 電解液は、無機酸等の希薄な水溶液であることが好ましい。電解液中の無機酸等の濃度は、経済性等の理由から、１重量％程度の範囲であることが好ましい。例えば、リン酸が含まれる電解液では、０．０１重量％～１０重量％程度の濃度範囲が好ましく、０．１重量％～１０重量％程度の濃度範囲がより好ましく、１重量％～３重量％程度の濃度範囲が更に好ましい。

[0061] これらの酸は、１種単独で使用してもよく、また有機酸、無機酸、もしくはこれらの塩を問わず、これらの酸を２種以上任意に組み合わせて使用してもよい。２種以上の酸や塩を含有する電解液の好ましい態様の一例として、リン酸塩及びリン酸を含有する水溶液が挙げられる。当該電解液における上記酸の配合割合については、使用する酸及び酸の塩の種類、陽極酸化条件等によって異なるが、通常、上記酸の総量で０．０１重量％～１０重量％、好ましくは０．１重量％～１０重量％、更に好ましくは１重量％～３重量％となる割合を挙げることができる。

[0062] 本発明の陽極酸化を行う工程では、チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸等を含有する電解液を用いることから、本発明の陽極酸化を行う工程は、危険性が低いと共に、特開２０１１－２００４０６号公報に開示されている火花放電現象を伴う陽極酸化と比較して、高電流を必要としない。また、本発明の陽極酸化を行う工程は、火花放電現象に伴う陽極酸化と比較して、陽極酸化に用いる電解浴の温度上昇を抑えることができるので、電解液の冷却に使用する費用を抑えることが可能である。そのため、火花放電現象を伴う陽極酸化処理と比較して、本発明の陽極酸化を行う工程は、大面積を材料の処理も可能であり、経済性、安全性、量産性等に有利である。

[0063] チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸等を含有する希薄な電解液中に、前記チタン窒化物を形成する工程で得られた表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を浸漬する。次いで、好ましくは１０Ｖ～３００Ｖ程度の電圧を印加することにより陽極酸化を行う。５０Ｖ～３００Ｖ程度の電圧で陽極酸化を行うことがより好ましく、５０Ｖ～２００Ｖ程度の電圧で陽

極酸化を行うことが更に好ましい。

[0064] 陽極酸化の処理温度は、簡便性、経済性、安全性等の理由から、０℃～８０℃程度が好まし。１０℃～５０℃程度の温度で陽極酸化を行うことがより好ましく、２０℃～３０℃程度の温度で陽極酸化を行うことが更に好ましい。

[0065] 陽極酸化の処理時間は、１秒～１時間程度が好ましい。１０秒～３０分程度の時間で陽極酸化を行うことがより好ましく、５分～２０分程度の時間で陽極酸化を行うことが更に好ましい。火花放電が発生しない陽極酸化処理は、処理時間が短く経済性が高いことから、好ましい陽極酸化処理である。

[0066] （３）加熱処理を行う工程

表面処理された金属チタン材料又はチタン合金材料の製造方法は、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程を含む。

[0067] 金属チタン材料等を単に加熱処理するだけでは、光触媒活性の乏しいルチル型酸化チタンは形成されるが、高い光触媒活性を示すアナターゼ型酸化チタンは形成されない。本発明では、チタンの酸化皮膜（非晶質な酸化チタン膜）が形成されたチタン材料（陽極酸化処理後のチタン材料）を、酸化性雰囲気中で加熱処理（大気酸化処理等）することにより、結晶性の酸化チタンにおいて高活性光触媒に有用なアナターゼ型酸化チタン皮膜を形成することができるので、加熱処理後のチタン材料は、光触媒活性に優れる。

[0068] 加熱処理を行う酸化性雰囲気として、大気酸化雰囲気、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた任意な酸素ガス濃度の雰囲気、酸素ガス雰囲気等から選択されたものであればよいが、簡便性、経済性、安全性等という理由から、大気酸化雰囲気化での加熱処理が好ましい。

[0069] 酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、非晶質な酸化チタンからアナターゼ型酸化チタンに効率よく変化するという理由から、４００℃程度以上が好ましい。酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、アナターゼ型酸化チタンからル

チル型酸化チタンに相転移しないようにする理由から、８００℃程度以下が好ましい。アナターゼ型酸化チタンに比べて、ルチル型酸化チタンは、光触媒特性が乏しいからである。酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、４００～７００℃程度が特に好ましい。

[0070] 加熱処理を行う反応気圧としては、０．０１ＭＰａ～１０ＭＰａ程度、好ましくは０．０１ＭＰａ～５ＭＰａ程度、更に好ましくは０．１ＭＰａ～１ＭＰａ程度である。加熱処理を行う加熱時間は、１分～１２時間程度が好ましく、１０分～８時間程度がより好ましく、１時間～６時間程度が更に好ましい。

[0071] このような光触媒材料で設置面４を構成することで、超親水性を発揮させる光触媒機能化を設置面４に施すことが可能であるので、ボトルＢから排出された還元水、酸性水及びすすぎ液の液滴が設置面４に残りにくく、設置面４を清潔に保つことができる。また、光触媒材料による抗菌作用があることからも、設置面４を清潔に保つことができる。

[0072] また、近紫外線又は紫外線を光照射するランプや蛍光灯などの光照射手段１４を用いて、設置面４の光触媒材料に光照射することが好ましい。光触媒材料が光照射されることにより、高い酸化力を有する活性酸素であるＯＨラジカル等が発生する。このＯＨラジカルは、消毒や殺菌に広く用いている過酸化水素やオゾン等より遥かに強い殺菌力を有しているために、ボトルＢに付着する細菌の殺菌することができるために、装置を衛生的に維持することができる。なお、光照射手段１４の形状や設置位置は、設置面４に光照射が可能であれば特に限定されるものではないが、光触媒の反応性を向上させるために、近紫外線又は紫外線を放射するランプや蛍光灯などは、設置面４から近い位置に設けられることが好ましい。

[0073] なお、上述した特開２０１１－２００４０６号公報には、光触媒材料を作製するために、金属チタンの表面にチタン窒化物を形成させた後、金属チタンに対してエッチング性を有する酸を含有する電解液中にて火花放電発生電圧以上の電圧を印加することによる陽極酸化を行うことにより、金属チタン

表面にアナターゼ型酸化チタンを形成させる技術が提案されている。しかし、この技術では、耐食性の極めて高い金属チタンをエッチングするには、硫酸等の危険な強酸を使用することが必要である。また、火花放電発生電圧以上の電圧での陽極酸化においては、高電圧、高電流の出力が可能な高額の電源を必要とする。また、火花放電発生に伴う電解液の発熱を抑制させるための冷却装置を必要とし、光触媒を作製するにはコスト高となるという問題点があった。本発明における光触媒材料の作成方法では、上記した問題を解決できるという効果を奏する。

[0074] 上記した還元水及び酸性水は、例えば、次のような方法で生成することができる。すなわち、陰イオン又は陽イオンを透過させるイオン透過膜を介して陽極板及び陰極板を設けた電解槽において塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解させることにより、陰極側で還元水が生成されると同時に、陽極側では殺菌消毒性を有する酸性水が生成される。なお、この電解槽中の塩化ナトリウム水溶液としては、その濃度が０．００１～０．５％、好ましくは０．０１～０．５％、さらに好ましくは０．０１～０．２％という希薄な塩化ナトリウム水溶液を用いることができる。これにより、環境負荷が少なく人体に影響を与えない希薄な還元水および酸性水が生成される。なお、この還元水は、ｐＨ１０．２５～１２．００且つＯＲＰ（酸化還元電位）が－１２１ｍＶ～－８５８ｍＶ程度であり、また、酸性水は、ｐＨ２．１０～３．５０且つＯＲＰ（酸化還元電位）が＋７４６ｍＶ～＋１１７１ｍＶ程度である。本実施形態では、電解水製造装置９にて、上記した希薄な還元水及び酸性水が生成され、それぞれ洗浄液貯留タンク（洗浄液供給源）６２および消毒液貯留タンク（消毒液供給源）１２に供給される。

[0075] 次に上述したような洗浄装置１０の使用方法について図１及び図２を参照しつつ説明する。

[0076] まず、図２に示すように、空のボトルＢの開口を下に向け、この開口からボトルＢ内に洗浄部６の第１のノズル６１を挿入し、ボトルＢが第１のノズル６１から外れないよう、第１の規制具５０の上片材５０２をボトルＢの上

方に配置する（図２（ａ））。この状態で、洗浄液貯留タンク６２内にコンプレッサで圧縮空気を供給し、洗浄液貯留タンク６２内の還元水を第１のノズル５０の先端及び側面からボトルＢ内に噴射させる。このとき、第１のノズル６１は、ボトルＢ内にまんべんなく還元水が行き渡るよう軸周りに３６０°回転する。還元水を所定時間、ボトルＢ内に噴射させた後、洗浄液貯留タンク６２内への圧縮空気の供給を停止し、第１のノズル６１からの還元水の噴射を停止させる。

[0077] 次に、第１の規制具５０及び第１のノズル６１からボトルＢを取り外して消毒部１へと移動させる（図２（ｂ））。そして、ボトルＢ内に消毒部１の第２のノズル１１を挿入し、第２のノズル１１から外れないよう、第２の規制具５１の上片材５１２をボトルＢの上方に配置する（図２（ｂ））。この状態で、消毒液貯留タンク１２内にコンプレッサで圧縮空気を供給し、消毒液貯留タンク１２内の酸性水を第２のノズル１１の先端及び側面からボトルＢ内に噴射させる。このとき、第２のノズル１１は、ボトルＢ内にまんべんなく酸性水が行き渡るよう軸周りに３６０°回転する。酸性水を所定時間、ボトルＢ内に噴射させた後、消毒液貯留タンク１２内への圧縮空気の供給を停止し、第２のノズル１１からの消毒液の噴射を停止させる。

[0078] 次に、第２の規制具５１及び第２のノズル１１からボトルＢを取り外してすすぎ部２へと移動させる（図２（ｃ））。そして、ボトルＢ内に第３のノズル２１を挿入するとともに第３の規制具５２をセットし、すすぎ液貯留タンク２２内にコンプレッサで圧縮空気を供給することにより、すすぎ液貯留タンク２２内のすすぎ液を第３のノズル２１の先端及び側面からボトルＢ内に噴射させる。このとき、第３のノズル２１は、ボトルＢ内にまんべんなくすすぎ液が行き渡るよう軸周りに３６０°回転する。すすぎ液の温度は、特に限定されるものではなく、ボトルＢの材質にもよるが、通常５～８０℃、好ましくは２０～３０℃である。なお、すすぎ液の温度が高い程、次工程の乾燥時間の短縮が図れる。約１秒～６０秒の間、ボトルＢ内にすすぎ液を噴射させた後、すすぎ液貯留タンク２２内への圧縮空気の供給を停止し、第３

のノズル２１からのすすぎ液の噴射を停止させる。

[0079] 次に、第３の規制具５２及び第３のノズル２１からボトルＢを取り外して乾燥部３へと移動させ、ボトルＢ内に第４のノズル３１を挿入するとともに第４の規制具５３をセットする（図２（ｄ））。そして、気流発生手段３２を作動させ、第４のノズル３１の先端及び側面からボトルＢ内に気流発生手段３２からの空気を噴射する。このとき、必要に応じて、気流発生手段３２から第４のノズル３１に送られる空気をヒーターにより加熱してもよく、このときの加熱温度は、洗浄するボトルＢの材質にもよるが、３０～１００℃とすることができる。第４のノズル３１は、ボトルＢ内が均一に乾燥されるよう軸周りに３６０°回転する。洗浄するボトルＢの材質にもよるが、約１秒～６０秒の間、ボトルＢ内に空気を噴射した後気流発生手段３２を停止すれば、ボトルＢの洗浄が完了し、ボトルＢを再使用することが可能となる。

[0080] 以上のように、本実施形態における洗浄装置１０は、すすぎ部２の他に、ボトルＢを洗浄・消毒する洗浄部６及び消毒部１、さらにボトルＢを乾燥する乾燥部３を備えているので、ボトルＢをすすぐだけでなく、ボトルＢを洗浄・消毒することができ、すすいだ後のボトルＢを乾燥することができる。また、洗浄部６、消毒部１、すすぎ部２、及び乾燥部３がそれぞれノズルを備えるよう構成されているため、複数のボトルＢの洗浄、消毒、すすぎ、及び乾燥を同時に行うこともでき、効率的且つスピーディーにボトルＢを洗浄することができる。なお、本実施形態では、還元水での洗浄、酸性水での除菌、すすぎ及び乾燥をそれぞれ別のノズルを介して行うように構成されているが、複数個のボトルＢを同時にまとめて洗浄、除菌、すすぎ及び乾燥するように設計変更することも可能である。

[0081] さらに、希薄な塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解することで、希薄な還元水、酸性水を生成し、この希薄な還元水及び酸性水を用いてボトルＢに付着した汚れや細菌の洗浄を行っているので、人体に悪影響を与えることを防止できる。

[0082] さらに、洗浄部６、消毒部１及びすすぎ部２が設置される設置面４が、所

定の作製方法で作製された光触媒材料により構成されているので、ボトルＢから排出された還元水、酸性水及びすすぎ液が設置面４に滴下した場合でも、還元水、酸性水及びすすぎ液の液滴が光触媒材料の超親水性により設置面４に残りにくく、また光触媒材料による抗菌作用があることから、設置面４を清潔に保つことができる。加えて、設置面４に近紫外線又は紫外線を光照射することで、光触媒材料が励起して高い酸化力を有する活性酸素であるＯＨラジカル等が発生する。このＯＨラジカルは、消毒や殺菌に広く用いている過酸化水素やオゾン等より遥かに強い殺菌力を有しているために、設置面４に滴下する廃液中の細菌を殺菌することができる。よって、設置面４をさらに効果的に衛生的に維持することができる。

[0083] 以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態においては、洗浄液供給源及び消毒液供給源として洗浄液貯留タンク６２及び消毒液貯留タンク１２を用いているが、還元水及び酸性水を第１、第２のノズル６１、１１に供給することができるものであればよく、例えば、第１、第２のノズル６１、１１に電解水製造装置を直接連結するようにしてもよい。同様に、すすぎ液供給源は、すすぎ液貯留タンク２２に代えて、例えば、第３のノズル２１に連結された水道とすることもできる。

[0084] また、上記実施形態においては、洗浄部６、消毒部１及びすすぎ部２がそれぞれノズル６１、１１、２１を備えていたがこれに限定されず、例えば、図３に示すように、洗浄液供給源、消毒液供給源及びすすぎ液供給源を単一のノズル１５に接続し、切換弁１６等によって選択的にノズル１５に還元水、酸性水又はすすぎ液を供給して単一のノズル１５から噴射を行うよう構成してもよい。この実施形態によれば、装置１０を小型化することができる。なお、この実施形態では、洗浄部６、消毒部１及びすすぎ部２が一体化されている。

[0085] また、上記実施形態においては、ノズルを介してボトルＢ内に還元水、酸

性水及びすすぎ液を供給し、又は送風していたが、容器内に還元水、酸性水又はすすぎ液を供給したり送風したりすることができればノズルを用いなくてもよい。

[0086] また、上記実施形態においては、洗浄装置１０は、洗浄部６、消毒部１、すすぎ部２及び乾燥部３を１つずつ備えていたが、洗浄部、消毒部、すすぎ部及び乾燥部を複数備えることもできる。

[0087] また、図４に示すように、洗浄に用いた還元水および消毒に用いた酸性水等の廃液を回収して光触媒材料にて浄化処理する浄化処理部７と、浄化処理後の光触媒材料にて除去できなかったものを濾過する濾過部８と、をさらに備えるように構成されていてもよい。なお、図４において、基本的な構成は、図１及び図２の実施形態の構成と同様であり、ここでは対応する構成に同一の符号を付することで詳細な説明を省略する。

[0088] 図４では、ボトルＢ内に洗浄液として還元水を供給する洗浄部６と、ボトルＢ内に消毒液として酸性水を供給する消毒部１と、ボトルＢ内にすすぎ液を供給するすすぎ部２と、ボトルＢ内に送風する乾燥部３と、洗浄に用いた還元水および消毒に用いた酸性水等の廃液を回収して前記の作製方法にて作製した光触媒材料にて浄化処理する浄化処理部７と、浄化処理後の光触媒材料にて除去できなかったものを濾過する濾過部８とを備えている。

[0089] 浄化処理部７は、上記した洗浄、消毒及びすすぎに用いられた還元水廃液、酸性水廃液及びすすぎ液（全てまとめて廃液という）を回収して浄化処理を行うものであり、廃液を貯留可能な廃液貯留タンクの内部に光触媒材料を設置した構成のものである。廃液の浄化処理に用いられる光触媒材料としては、設置面４を構成する光触媒材料と同じ方法にて形成させたものが用いられる。

[0090] このような光触媒材料を設置した廃液貯留タンクに、廃液を注ぎこみ、光触媒材料にアナターゼ型酸化チタンを光励起できる近紫外線もしくは紫外線をランプや蛍光灯等の光照射手段１４にて光照射することにより、極めて活性が高く酸化力の強いＯＨラジカル等の活性酸素が発生し、廃液中の難分解

性の有機物の分解が可能となる。よって、廃液中の油脂等の有機物の分解や酸性水にて除菌されなかった細菌の殺菌を行うことができる。なお、光触媒反応を向上させるために、必要に応じて微量のオゾンや過酸化水素を添加してもよい。

[0091] 濾過部８は、浄化処理後の廃液に含まれる食物残渣や細菌の残骸、光触媒材料にて分解できなかった有機物を廃液中から除去するためのものであり、廃液が通過可能な廃液流通管の内部にフィルターを設置した構成のものである。フィルターとしては、活性炭、中空糸膜、連続多孔体等の多孔質材料を用いることで、光触媒材料にて分解されなかったボトルＢの汚れ、油脂分等を濾過することができる。また、イオン性物質が廃液中に含まれている場合には、イオン交換樹脂フィルターを用いることで除去することができる。また、食物残渣、細菌の死骸等の固形物は、その固形物のサイズに合った濾紙等のフィルターを用いることで除去することができる。フィルターは、必要に応じて、上記した複数種類のものを組み合わせて使用することで、廃液を良好に濾過することができ、清浄な状態にて排出することが可能となる。なお、フィルターの濾過性を向上するために、必要に応じてポリ塩化アルミニウム等の凝集剤を併用してもよい。

[0092] 浄化処理部７及び濾過部８にて清浄された状態の廃液は、排出してもよいが、電解水製造装置９に導入し、酸性水及び還元水を生成するために再利用してもよい。このように酸性水及び還元水を循環させることにより、酸性水及び還元水を効率よく使用することができる。また、酸性水及び還元水生成のための再利用に関しては、必要に応じて電解水製造装置９に導入する際に、適時塩化ナトリウムを添加してもよい。

[0093] また、上記実施形態においては、開口を有するボトルＢ（容器）を洗浄する場合を例に説明したが、図５に示すように、野菜、果実等の農作物Ａを洗浄することもできる。農作物Ａを洗浄する場合には、農作物Ａに付着した汚れの他、農薬を効果的に除去することができる。

[0094] 農作物Ａを洗浄するために用いる還元水及び酸性水は、０．００１％～０

．５％、好ましくは０．０１％～０．５％、さらに好ましくは０．１％～０．２％の希薄な塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解法にて電解することにより生成される。このようにして生成された還元水を貯留した槽６３内に、農作物Ａを例えば籠の中に入れて浸漬させて、槽６３を揺動させることにより、農作物Ａに付着する農薬を除去することができる。この際、農作物Ａを超音波洗浄すると、農薬の除去効率が向上する。

[0095] 次に、同様に酸性水を貯留した槽１３内に、農作物Ａを同様に籠等の中に入れて浸漬させて、揺動させることにより、農作物Ａに付着した細菌を除菌することができる。次に、すすぎ液として水道水等を貯留した槽２３内に農作物Ａを同様に籠等の中に入れて浸漬させて、還元水及び酸性水のすすぎを行う。

[0096] 槽６３，１３，２３の内面は、図１及び図２の実施形態の設置面４と同様、（１）金属チタン材料又はチタン合金（チタンを主成分とする合金）材料の表面に加熱温度が７５０℃以上でアンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法によりチタン窒化物を形成する工程を実施した後、（２）チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程を実施した後、（３）大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程を実施するという表面処理方法を行うことによって形成される光触媒材料にて構成されている。これにより、槽６３，１３，２３内から排出された還元水、酸性水及びすすぎ液の液滴が光触媒材料の超親水性により槽６３，１３，２３内に残りにくく、槽６３，１３，２３内を清潔に保つことができる。また、近紫外線又は紫外線を光照射するランプや蛍光灯などの光照射手段（図示せず）を用いて、槽６３，１３，２３内面の光触媒材料に光照射することで、高い酸化力を有する活性酸素であるＯＨラジカル等が発生する。このＯＨラジカルは、消毒や殺菌に広く用いている過酸化水素やオゾン等より遥かに強い

殺菌力を有しているために、槽６３，１３，２３内に付着する細菌の殺菌することができるために、装置内を衛生的に維持することができる。

[0097] なお、このようにして排出された廃液（還元水廃液及び酸性水廃液、さらにすすぎ液廃液）は、上記した実施形態と同様に、光触媒材料が設置された廃液貯留タンク（浄化処理部７）内に導入される。この際に、光照射手段（図示せず）から、アナターゼ型酸化チタンを光励起できる近紫外線もしくは紫外線が光触媒材料に光照射されることで、極めて活性が高く酸化力の強いＯＨラジカル等の活性酸素が発生して、廃液中の難分解性の有機物である農薬の分解や酸性水にて除菌されなかった細菌の殺菌が行われる。なお、光触媒材料は、上記した実施形態と同様の方法により作成されたものが用いられる。また、光触媒反応を向上させるために微量のオゾンや過酸化水素を添加してもよい。

[0098] そして、廃液中の光触媒材料にて分解できなかった有機物、細菌の残骸を濾過部８に導入してフィルターにて濾過することで、清浄な状態にて廃液を排出することができ、環境汚染を防止することができる。なお、清浄された状態の廃液を、排出するのではなく、上記した実施形態と同様に、電解水製造装置９に循環させて、還元水及び酸性水の生成に供するようにすれば、水を新たに追加しない循環型の洗浄装置を実現できる。これにより、酸性水及び還元水を効率よく使用することができるだけではなく、排液量を抑えることにより、汚染された廃液が環境に負荷を与えることを未然に防止することが可能である。

[0099] 本願発明による洗浄装置は、開口を有する容器の洗浄、野菜、果実等農作物の農薬洗浄に限定するものではなく、ノズルによる洗浄や浸漬等による洗浄ができるものであればどのようなものに対しても応用することができる。

実施例

[0100] 以下、実施例を挙げて本発明を説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0101] 実施例１

窒化炉（NVF-600-PC、中日本炉工業製）を使用して、脱脂処理した金属チタン板の表面にチタン窒化物を形成した。まず、窒化炉内に設置した平板状のカーボン材により、金属チタン板を挟んだ。次いで、酸素を取り除くために窒化炉を１Ｐａ以下まで減圧処理した後、窒化炉に９９．９９％以上の高純度の窒素ガスを導入して０．１ＭＰａ（大気圧）まで復圧させた。窒化炉を１Ｐａ以下まで減圧させることで、空気中の酸素を除去することができ、酸素親和性が高いチタンが酸化されるのを防ぐことができる。次いで、窒化炉を２時間かけて９５０℃まで昇温した。次いで、この９５０℃の窒化炉において、１時間加熱処理を行い、金属チタン板の表面にチタン窒化物を形成した。

[0102] 表面にチタン窒化物を形成させた金属チタン板を、１重量％リン酸水溶液（電解液）中に浸漬した。次いで、ファンクションジェネレータ　HB-105（北斗電工製）と直流安定化電源　PU300-5（TEXIO製）を用い、表面にチタン窒化物を形成させた金属チタン板を接続させた陽極とカーボン材を接続させた陰極との間の電圧を１００ｍＶ／秒で昇圧させて、１０分間、２００Ｖを保持しながら、表面にチタン窒化物を形成させた金属チタン板を陽極酸化し、チタンの酸化皮膜を形成した。

[0103] 表面にチタンの酸化皮膜を形成させた金属チタン板を、大気（酸化性雰囲気中）で、５００℃で、１時間の加熱処理（大気酸化）を行った。

[0104] 上記処理により、表面にアナターゼ型酸化チタン皮膜を形成させた金属チタン板（チタン材料）を製造することができた。実施例１は、（１）チタン窒化物を形成する工程、（２）陽極酸化を行う工程、（３）加熱処理を行う工程を含む製造方法により調製した表面処理されたチタン材料である。

[0105] 比較例では、表面にチタン窒化物を形成させていない金属チタン板を用いたこと以外は、実施例１と同様の陽極酸化及び大気酸化を実施して、材料を作製した。比較例は、（２）陽極酸化を行う工程、（３）加熱処理を行う工程を含む製造方法により調製した表面処理されたチタン材料である。

[0106] 上記表面処理した金属チタン板に、アナターゼ型酸化チタンが光励起する

近紫外線を光照射するブラックライト（東芝ライテック製）を用いて、上部から光強度を２ｍＷ／ｃｍ^{2}に調整して、近紫外線を光照射させた。１時間毎に、本検体を取り出し、本検体上に蒸留水を1滴滴下し、本検体と蒸留水の接触角度を接触角計　ＣＡ－Ｘ型（協和界面科学製）にて測定した。

[0107] 本結果を表１に示す。チタン材料にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化及び加熱処理を行って製造したチタン材料では、水との接触角度が小さくなり、１０°以下の超親水性を示していることが分かる。一方、チタン材料にチタン窒化物を形成させずに、単に陽極酸化及び加熱処理を行って製造したチタン材料では、実施例と比べると明らかに接触角度が大きく、超親水性を示さないことがわかった。

[0108] [表1]

検体の種類	光照射時間（ｈ）		
	0	1	2
窒化処理＋陽極酸化＋大気酸化（実施例）	31.7	5.8	4.7
陽極酸化＋大気酸化（比較例）	76.2	59.5	55.2

[0109] 実施例２

隔膜電解装置である電解水作製装置としてアルテック社製のALTRON-MINI AL-700Ａ（電圧１００Ｖ，電流０．６Ａ　電解時間１０分間）を用いて蒸留水にて希釈した塩化ナトリウム水溶液を電解し、陽極側から得られた酸性水を用いた抗菌性試験を実施した。酸性水中に生成する次亜塩素酸は、上水試験法に規定されているＤＰＤ法（ジエチル-ｐ－フェニルジアミン法）により市販のパックテストの試薬（共立理化学研究所製）を用いて発色させ、紫外可視分光光度計UV mini 1240（島津製作所製）を用いて５５０ｎｍの吸光度から求めた。

[0110] 塩化ナトリウム濃度を変化させた水溶液を用いて、前記電解装置の陽極側から生成される酸性水中の次亜塩化酸濃度を求めた結果を図６に示す。塩化

ナトリウム濃度と次亜塩素酸濃度には、相関性が得られ、塩化ナトリウム濃度を変化させることにて、次亜塩素酸濃度を変化させることができることが分かった。

[0111] 開封後に冷蔵庫に長期間保存して細菌が繁殖した市販の飲料である日本コカコーラ社製の爽健美茶（登録商標）を、希薄な塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解にて各種濃度の次亜塩素酸を含む酸性水と、また比較として水道水及び蒸留水とにより、それぞれ１容量％になるように調整し、調整した溶液中に残存する細菌数から抗菌試験を行った。細菌数は、上水試験方法に規定されている一般細菌数測定方法にて測定した。具体的には、上記した各種溶液にて爽健美茶を１容量％にした溶液０．１ｍｌを標準寒天培地（ニッスイ製）に塗抹し、約２４時間３７℃にて培養させることにて生成するコロニー数から細菌数を求めた。表２に０．０１５％の塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解することから作製した酸性水を適時希釈することにて各種次亜塩素酸濃度の酸性水を作製し、抗菌性を調べた結果を示した。酸性水中の次亜塩素酸濃度が０．６ｐｐｍ以上にて顕著な抗菌性を発現し、１ｐｐｍ程度の次亜塩素酸があると、細菌は残存しないことがわかった。また水道水中にも１ｐｐｍ程度の次亜塩素酸が存在するが、水道水においては全く抗菌性を示さないこともわかった。

[0112] [表2]

表２　各種酸性水における抗菌試験結果

溶液	次亜塩素酸濃度（ｐｐｍ）	細菌数（/ｍｌ）
酸性水	1.244	0
	0.955	0
	0.778	10
	0.706	50
	0.604	120
	0.502	14,000
	0.431	24,000
	0.244	60,000
蒸留水	0.000	42,000
水道水	0.915	130,000

[0113] 同じ濃度の次亜塩素酸が含まれていても、水道水と酸性水とにおいて抗菌性が異なることに着目し、酸性水にｐＨ調整剤であるリン酸緩衝液（堀場製作所製）を適時添加し、ｐＨをコントロールした溶液にて同様な一般細菌数試験を行った結果を表３に示した。０．０１％という希薄な塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解して得られた弱酸性（ｐＨ３．４）において強い抗菌性を示すが、ｐＨを調整し中性になるようにすると、水道水と同様に全く抗菌性を示さないがわかった。本試験結果から希薄な塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解した酸性水は、水道水と同じレベルの人体への為害性がまったく心配ない次亜塩素酸濃度であるにも関わらず、強い抗菌性があることがわかった。

[0114] [表3]

表３　ｐＨ調整した酸性水の抗菌試験結果

溶液の種類	ｐＨ	次亜塩素酸濃度（ｐｐｍ）	細菌数（/ｍｌ）
酸性水	3.4	0.906	0
ｐＨ調整酸性水	4.5	0.898	0
	5.4	0.902	50
	6.4	0.924	73,000
	7.6	0.906	1,070,000
水道水	7.1	0.893	1,020,000
蒸留水	－	0.000	2,070,000

[0115] 実施例３

希薄な塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて陰極側にて生成する還元水を用いた容器の洗浄試験を実施した。汚染物質として食用油に多量に含まれるオレイン酸を用いて評価した。オレイン酸濃度は、オレイン酸をメチルエステル化キット（ナカライテスク製）にて３時間誘導化させたものをガスクロマトグラフGC-2014（島津製作所製）にて測定することから求めた。試験方法としては、開口を有する容器としてビーカーを用いた。オレイン酸を付着させたビーカーに、希薄な塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて陰極側にて生成する還元水を１８００ｍｌ/分の噴霧量にて３秒噴霧させた。噴霧後、ビーカーに付着しているオレイン酸を、ヘキサン(和光純薬製)にて溶解させた溶液をメチルエステル化させたものをガスクロマトグラフにて分析し、オレイ

ン酸残存量を求めた。初期付着量とオレイン酸残存量から容器の洗浄性を評価した結果を表４に示した。隔膜電解に用いる塩化ナトリウム濃度を増加させ、陽極側の酸性水の次亜塩素酸が濃い程、またｐＨが高い程、オレイン酸の洗浄率は向上する結果となっているが、酸性水側にて水道水と同程度の次亜塩素酸濃度を有する０．０１％の塩化ナトリウム水溶液を隔膜電解した還元水において約９０％の除去率が達成されている。またわずか３秒の噴霧において、希薄な塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて生成される還元水にて高い洗浄性が確保されたことから、洗浄に用いる溶液量を制限することができ、最終的に排出される廃液の量も減少し、廃液を再利用する際においては、光触媒材料での処理やフィルターでの濾過の効率も向上する。

[0116] [表4]

表４　還元水によるオレイン酸洗浄結果

用いた溶液	電解に用いた塩化ナトリウム濃度（%）	ｐＨ	陽極側の次亜塩素酸濃度（ｐｐｍ）	洗浄率(%)
蒸留水	—	—	0.0	54.79
還元水	0.01	10.25	1.0	89.01
	0.03	10.88	4.0	96.72
	0.075	11.30	10.0	97.32
	0.20	11.90	40.0	97.97

[0117] 実施例４

希薄な塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて陰極側にて生成する還元水を用いた農薬除去試験を実施した。汚染物質としてスミチオン乳剤（住友化学製　主成分：フェニトロチオン$C_9H_{12}NO_5PS$)を用いた。スミチオン乳剤を蒸留水にて１０倍希釈した溶液０．０５ｍｌを７６ｍｍ×２６ｍｍのスライドガラスに付着し、１日常温にて乾燥させ、農薬をスライドガラスに付着させた。この農薬を付着させたスライドガラスを２００ｍｌの還元水中に３０秒浸漬したものを改めて５０ｍｌの蒸留水中に浸漬、超音波洗浄機ASU CLEANER ASU-3D（アズワン製）を用いて４３ＫＨｚにて１５分間超音波洗浄し、スライドガラスに付着した農薬を溶液中に完全に溶解させた。還元水洗浄前後のスラ

イドガラスに付着している農薬を完全溶解させた溶液をそれぞれ作製、分析した。農薬除去率は、還元水洗浄前後のスライドガラスへの農薬付着量から求めた。

[0118] 農薬スミチオン乳剤の分析は、JISK0102 46.3.1ペルオキソ二硫酸カリウム分解法に基づき、フェニトロチオン中のリンをリン酸に変化させる。このリン酸濃度をJISK0102 46.1.1モリブデン青吸光度法にて発色させ、紫外可視分光光度計UV mini 1240（島津製作所製）を用いて８８０ｎｍの吸光度を測定することから、農薬付着量を求めた。

[0119] 表５、６は、希薄な塩化ナトリウム水溶液から隔膜電解にて陰極側に生成された還元水を用いた農薬除去率測定結果である。具体的には、表５、６の還元水は、０．１３％、０．２０％塩化ナトリウム水溶液の隔膜電解にて陰極側から作製した還元水を用いた。本還元水作製時の陽極側にて同時に生成する酸性水側の次亜塩素酸濃度は、それぞれ２０ｐｐｍ、４０ｐｐｍの際に同時に生成される還元水を用いた。還元水の濃度を増加させることにより、農薬除去率は向上することがわかった。前記の容器洗浄方法と比較すると、還元水は、高濃度のものを使用しないと農薬は有効に除去できないが、前記した容器洗浄方法が噴霧して洗浄するのに対して、農薬洗浄は還元水を貯めた槽に浸漬することにより洗浄するために一部だけ新たに供給すればよいので、廃液を再利用する際においては、廃液量も制限され光触媒での処理やフィルターでの濾過の効率も向上する。

[0120] [表5]

表５　酸性水の次亜塩素酸濃度が４０ｐｐｍの還元水を用いた農薬除去率

浸漬時間	用いた溶液	農薬除去率（%）
30秒	蒸留水	42.21
	還元水	79.90

[0121]

[表6]

表６　酸性水側の次亜塩素酸濃度が２０ｐｐｍの還元水を用いた農薬除去率

浸漬時間	用いた溶液	農薬除去率（%）
30秒	蒸留水	42.21
	還元水	58.04
60秒	蒸留水	53.16
	還元水	81.13

符号の説明

[0122] １０　洗浄装置

１　消毒部

１１　第２のノズル

１２　消毒液貯留タンク（消毒液供給源）

１３　第２の槽

２　すすぎ部

２１　第３のノズル

２２　すすぎ液貯留タンク（すすぎ液供給源）

２３　第３の槽

３　乾燥部

３１　第４のノズル

３２　気流発生手段

４　設置面

６　洗浄部

６１　第１のノズル

６２　洗浄液貯留タンク（洗浄液供給源）

６３　第１の槽

請求の範囲

[請求項1] 開口を有する容器を洗浄する装置であって、

前記開口を介して前記容器内に還元水を供給する洗浄部と、

前記開口を介して前記容器内に酸性水を供給する消毒部と、

前記開口を介して前記容器内にすすぎ液を供給するすすぎ部と、

前記洗浄部、前記消毒部及び前記すすぎ部が設置される設置面と、

を備え、

前記設置面は、光触媒材料により構成され、

前記光触媒材料が、

（１）加熱温度が７５０℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び

（３）工程（２）で得られた、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、にて作製される洗浄装置。

[請求項2] 前記設置面に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段をさらに備えている請求項１に記載の洗浄装置。

[請求項3] 前記洗浄部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、還元水を前記容器内に噴射する第１のノズルを有し、

前記消毒部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、酸性水を前記容器内に噴射する第２のノズルを有し、

前記すすぎ部は、前記設置面の上方に突出するように設けられ、すすぎ液を前記容器内に噴射する第３のノズルを有する請求項１又は２に記載の洗浄装置。

[請求項4] 農作物を洗浄する装置であって、

還元水を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第１の槽を有する洗浄部と、

酸性水を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第２の槽を有する消毒部と、

すすぎ液を貯留し、前記農作物を浸漬可能な第３の槽を有するすすぎ部と、を備え、

前記第１の槽の内面、前記第２の槽の内面及び前記第３の槽の内面は、光触媒材料により構成され、

前記光触媒材料が、

（１）加熱温度が７５０℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び

（３）工程（２）で得られた、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、にて作製される洗浄装置。

[請求項5] 前記第１～第３の槽の内面に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段をさらに備えている請求項４に記載の洗浄装置。

[請求項6] 前記第１～第３の槽が揺動可能である請求項４又は５に記載の洗浄装置。

[請求項7] 前記窒素ガス雰囲気下での加熱処理が、酸素トラップ剤の存在下で実施される請求項１～６のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項8] 前記陽極酸化で用いるチタンに対してエッチング作用を有しない電解液が、無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する電解液である請求項１～７のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項9] 前記無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物が、リン酸及びリン酸塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物である請求項８に記載の洗浄装置。

[請求項10] 前記工程（２）の陽極酸化で印加する電圧が、５０～３００Ｖである請求項１～９のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項11] 前記工程（３）の雰囲気中で行う加熱処理の温度が、４００℃～７００℃である請求項１～１０のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項12] 前記陽極酸化により形成されるチタンの酸化皮膜が、結晶性酸化チタン皮膜である請求項１～１１のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項13] 前記結晶性酸化チタン皮膜が、アナターゼ型酸化チタン皮膜である請求項１２に記載の洗浄装置。

[請求項14] 前記洗浄部から排出される還元水廃液、前記消毒部から排出される酸性水廃液及び前記すすぎ部から排出されるすすぎ液廃液を回収し、光触媒材料にて浄化処理する浄化処理部と、

前記浄化処理部から排出される前記還元水廃液、前記酸性水廃液及び前記すすぎ液廃液をフィルターにより濾過する濾過部と、

前記浄化処理部の前記光触媒材料に近紫外線又は紫外線を光照射する光照射手段と、をさらに備え、

前記浄化処理部では、

（１）加熱温度が７５０℃以上である、アンモニア雰囲気下での加熱

処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される１種の処理方法により、金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

（２）工程（１）で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、１０Ｖ以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行い、チタンの酸化皮膜を形成する工程、及び

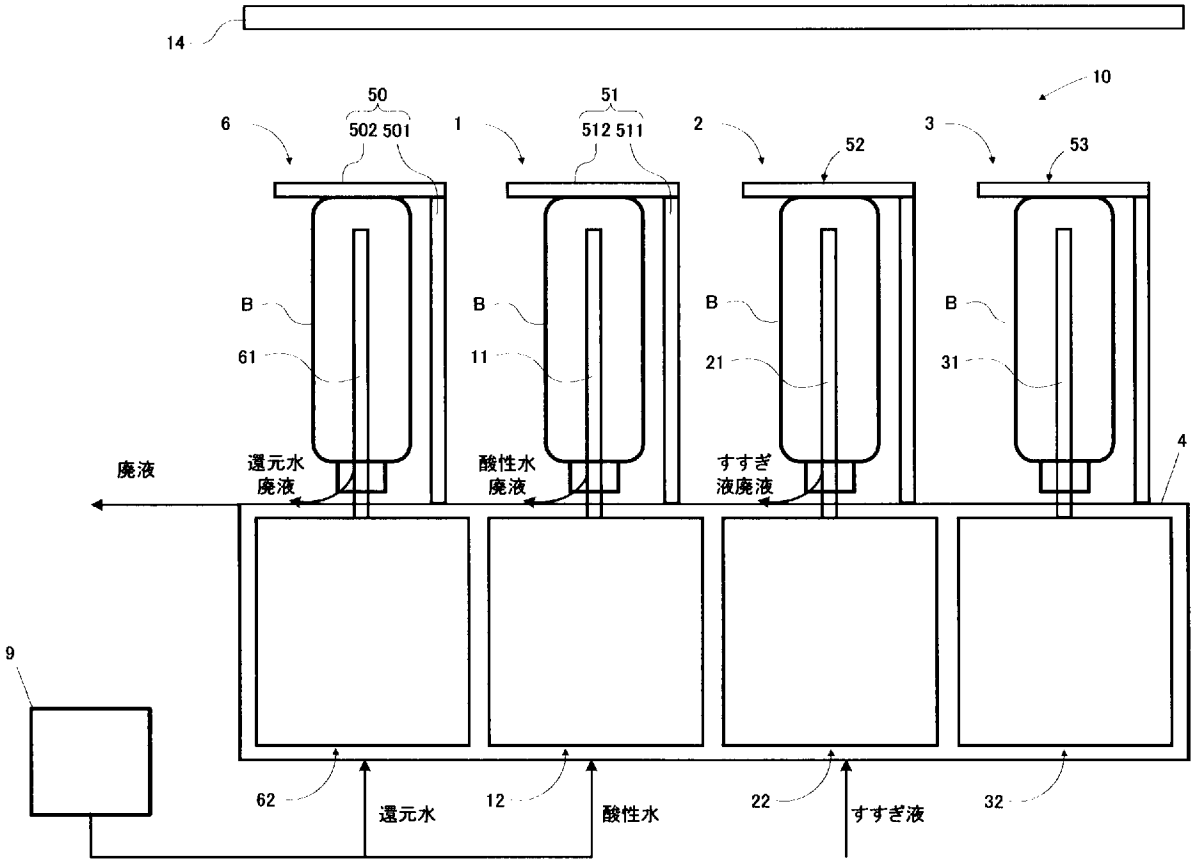
（３）工程（２）で得られた、表面にチタンの酸化皮膜が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、大気雰囲気下、酸素ガスと窒素ガスとを混合させた雰囲気又は酸素ガス雰囲気から選択された雰囲気下で、４００℃以上の温度で加熱処理を行う工程、にて作製される光触媒材料にて浄化処理を行う請求項１～１３のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項15] 洗浄に用いられる前記還元水及び消毒に用いられる前記酸性水が、濃度が０．００１％～０．５％の塩化ナトリウム水溶液を被電解水とする隔膜電解にて生成される請求項１～１４のいずれかに記載の洗浄装置。

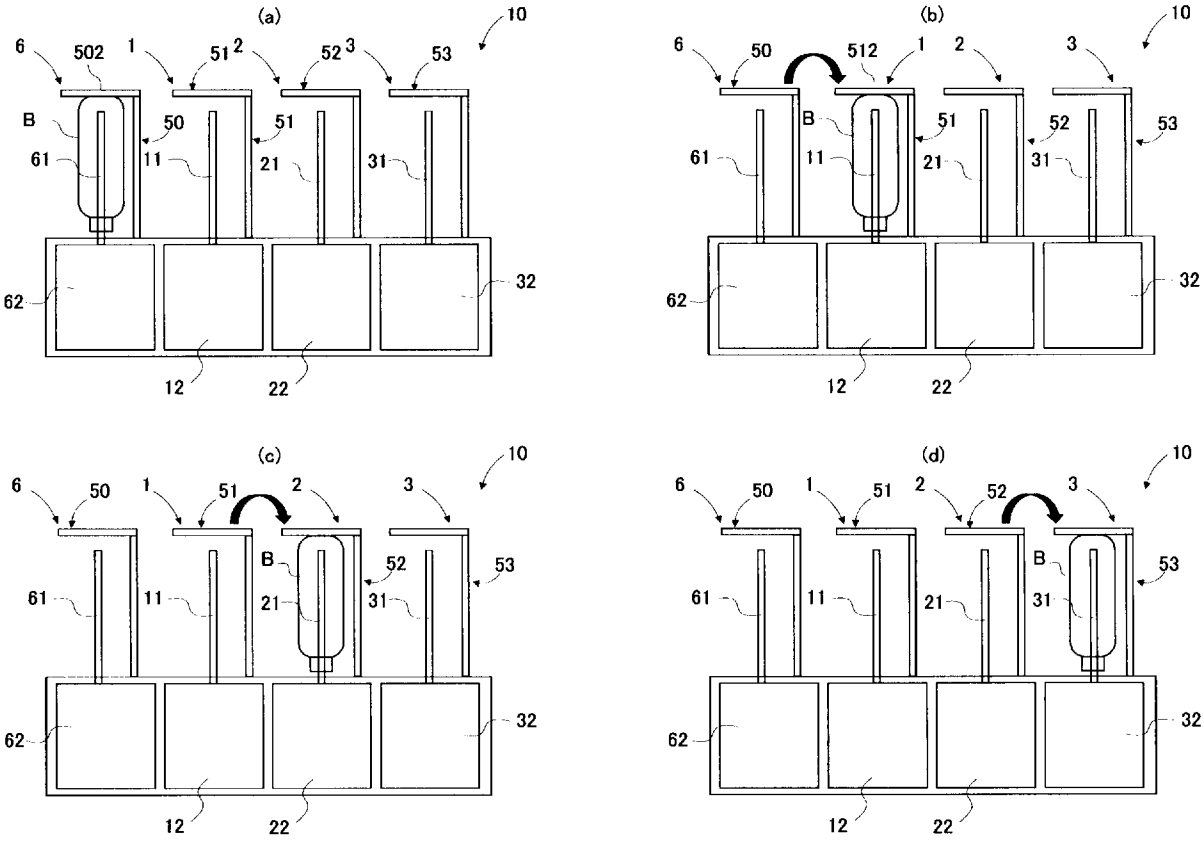
[請求項16] 前記濾過部にて清浄された後の前記還元水及び前記酸性水が、洗浄に用いられる前記還元水及び消毒に用いられる前記酸性水の生成のために再利用される請求項１５に記載の洗浄装置。

[請求項17] 前記フィルターが、有機物を除去するフィルター、固形物を除去するフィルター及びイオン交換樹脂フィルターから選択される少なくとも１種類以上のフィルターにて構成される請求項１４～１６のいずれかに記載の洗浄装置。

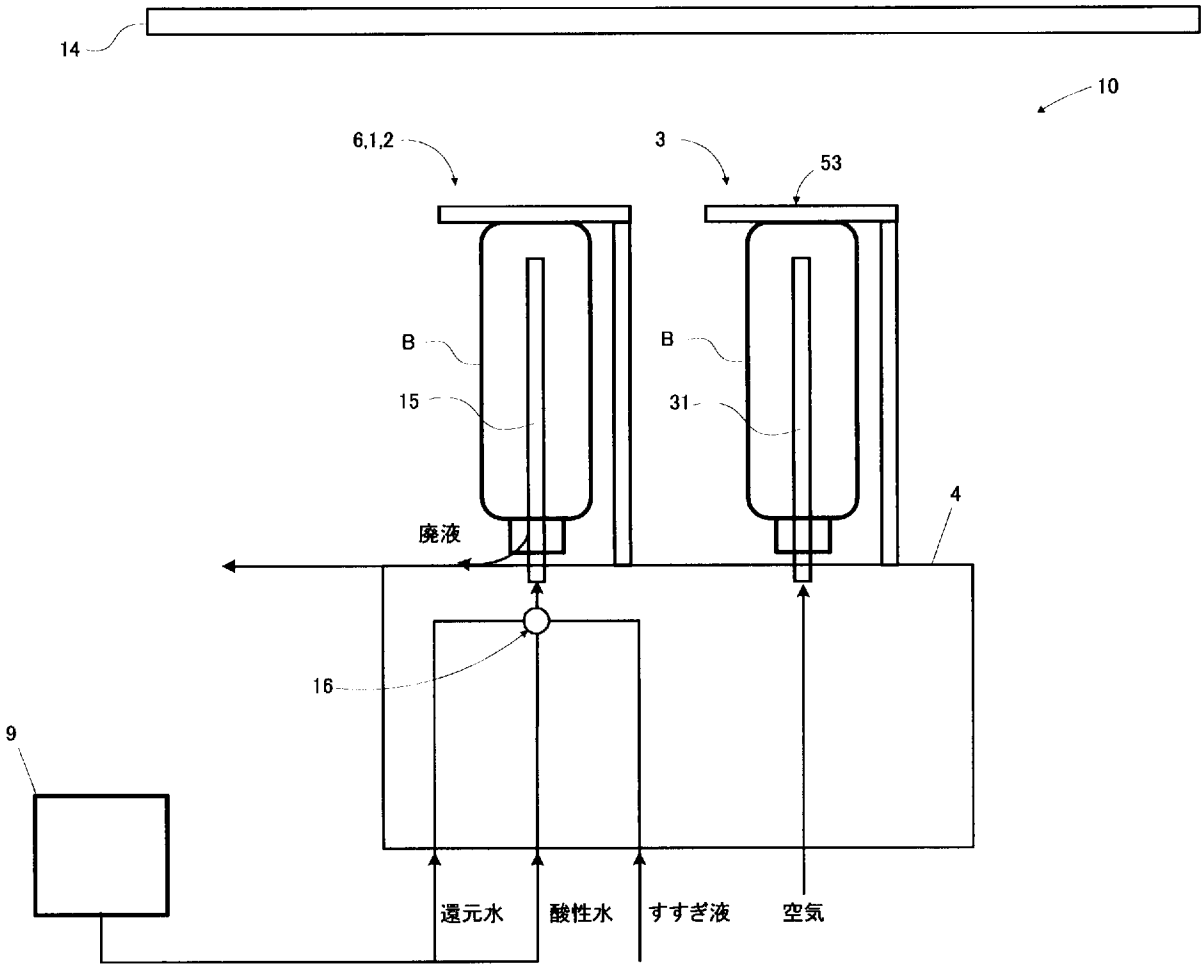
[図1]


14
10
50
502 501
51
512 511
6
1
2
52
3
53
B
61
11
21
31
4
廃液
還元水
廃液
酸性水
廃液
すすぎ
液廃液
9
62
還元水
12
酸性水
22
すすぎ液
32

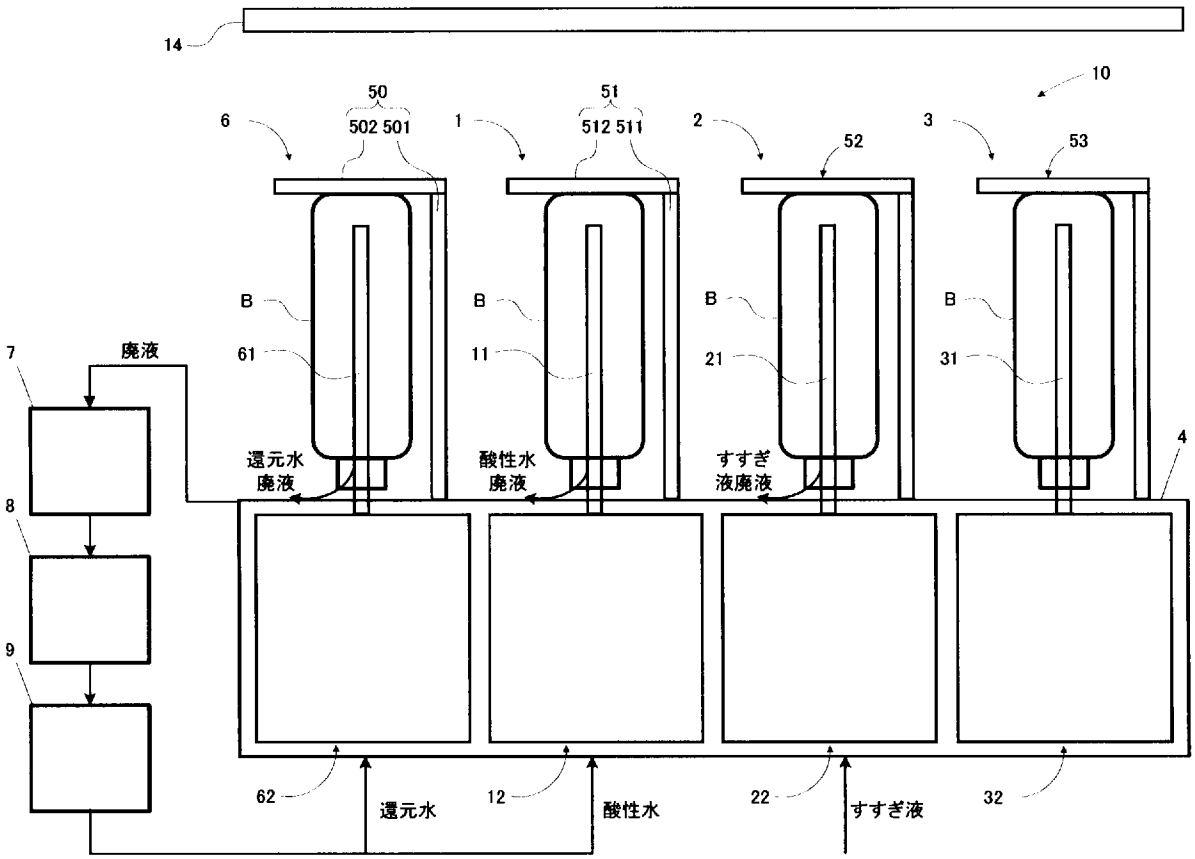
[図2]


(a)
(b)
(c)
(d)
10
6
502
1
51
2
52
3
53
50
512
B
61
11
21
31
62
32
12
22

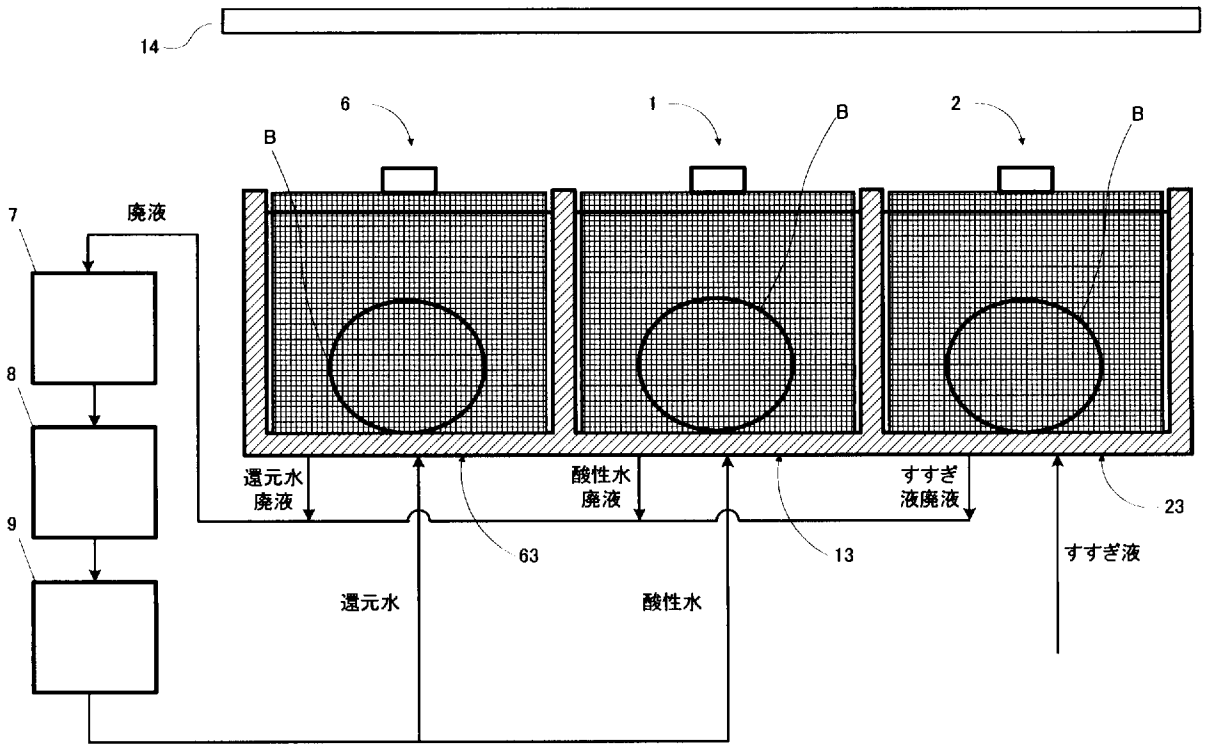
[図3]


14
10
6,1,2
3
53
B
B
15
31
廃液
4
16
9
還元水
酸性水
すすぎ液
空気

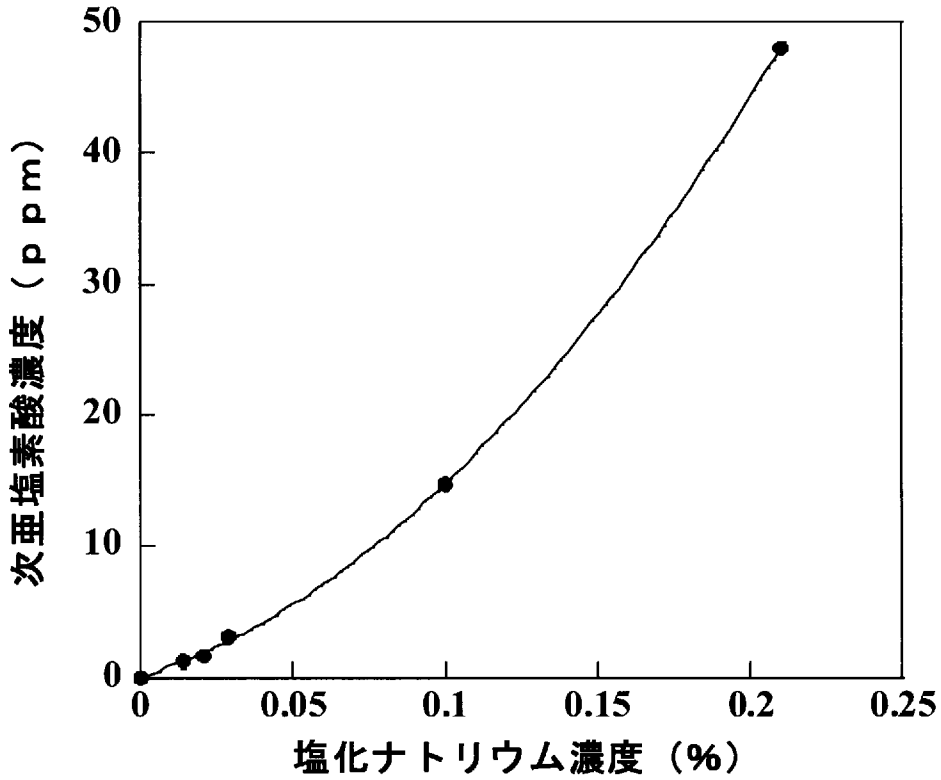
[図4]


14
10
50
502 501
6
1
51
512 511
2
52
3
53
B
B
B
B
61
11
21
31
7
廃液
還元水
廃液
酸性水
廃液
すすぎ
液廃液
4
8
9
62
還元水
12
酸性水
22
すすぎ液
32

[図5]


14
6
1
2
B
B
B
7
廃液
8
9
還元水
廃液
酸性水
廃液
すすぎ
液廃液
23
63
13
すすぎ液
還元水
酸性水

[図6]


50
40
30
20
10
0
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
次亜塩素酸濃度（ｐｐｍ）
塩化ナトリウム濃度（%）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/077642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B08B9/093(2006.01)i, *A23N12/02*(2006.01)i, *A61L2/18*(2006.01)i, *B01J35/02*(2006.01)i, *B08B3/08*(2006.01)i, *B08B7/00*(2006.01)i, *C02F1/32*(2006.01)i, *C02F1/42*(2006.01)i, *C02F1/46*(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)
B08B9/093, A23N12/02, A61L2/18, B01J35/02, B08B3/08, B08B7/00, C02F1/32, C02F1/42, C02F1/46, C02F1/72, C02F9/00, C23C8/24, C25D11/26

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.
A	WO 2013/065661 A1 (Showa Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims (Family: none)	1-17
P,A	JP 5557969 B1 (Showa Co., Ltd.), 23 July 2014 (23.07.2014), claims (Family: none)	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 December 2014 (15.12.14)	22 December 2014 (22.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/077642

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C02F1/72(2006.01)i, *C02F9/00*(2006.01)i, *C23C8/24*(2006.01)i,
C25D11/26(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７７６４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B08B9/093(2006.01)i, A23N12/02(2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, B08B7/00(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/46(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i, C23C8/24(2006.01)i, C25D11/26(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.　B08B9/093, A23N12/02, A61L2/18, B01J35/02, B08B3/08, B08B7/00, C02F1/32, C02F1/42, C02F1/46, C02F1/72, C02F9/00, C23C8/24, C25D11/26

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	WO 2013/065661 A1 (株式会社昭和) 2013.05.10, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1－17
P, A	JP 5557969 B1 (株式会社昭和) 2014.07.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1－17

☐　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	国際調査報告の発送日
１５．１２．２０１４	２２．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３１２９
西山　義之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６