

(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

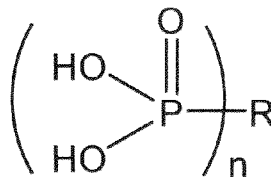
WO 2016/114273 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 25/02 (2006.01) A61L 2/20 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01) A61L 2/22 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01) A61L 101/22 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) C01B 15/037 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050748
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 13 日(13.01.2016)
- (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 2015-006494 2015 年 1 月 16 日(16.01.2015) 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); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 野口 亜理沙(NOGUCHI Arisa); 〒5100886 三重県四日市市日永東 2 丁目 4 番 1 6 号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内 Mie (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: DISINFECTANT AND DISINFECTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 殺菌剤及びそれを用いた殺菌方法



(1)

(57) Abstract: According to an embodiment of the present invention, a disinfectant characterized by comprising an aqueous solution containing: hydrogen peroxide; an organic phosphonic acid or a salt thereof; and an aluminum salt can be provided. Further, according to another embodiment of the present invention, a disinfection method for a subject, characterized by bringing mist or vapor of the disinfectant into contact with the subject can be provided. The organic phosphonic acid is preferably a compound represented by general formula (1). (In formula (1), n represents an integer of 2 to 8, and R represents an organic group having 1 to 20 carbon atoms and at least one heteroatom.)

(57) 要約: 本発明の一実施形態によれば、過酸化水素、有機ホスホン酸若しくはその塩、及びアルミニウム塩を含有する水溶液を含むことを特徴とする殺菌剤を提供することができる。更に、本発明の別の実施形態によれば、上記殺菌剤をミスト又は蒸気として対象物に接触させることを特徴とする対象物の殺菌方法を提供することができる。上記有機ホスホン酸は、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。(一般式(1)中、nは2～8の整数であり、Rは、1～20個の炭素原子および少なくとも1個のヘテロ原子を有する有機基である。)



WO 2016/114273 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：殺菌剤及びそれを用いた殺菌方法

技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素を含む水溶液を含む殺菌剤及び該殺菌剤を用いた殺菌方法に関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素を含む水溶液は、種々の殺菌剤として使用されている。さらに殺菌剤をミスト又は蒸気として対象物に接触させて、対象物を殺菌する技術は、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対する要求性能が高くなっている。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。

[0003] 無菌充填用に過酸化水素を含む水溶液を使用する場合、過酸化水素水溶液を蒸発器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、この方法では、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、蒸発器に付着し、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。

[0004] 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、濃度低下は起きないものの、安定性が徐々に低下していく問題もあった。

[0005] これまでに、上記の閉塞問題や過酸化水素の安定性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濃度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、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、安定剤の総添加量を 40 mg/kg 以下にするには、分解活性物質濃
度を過酸化水素水溶液中 5 ppb 以下のレベルとする必要があった（特許文
献 2 参照）。

[0006] また、蒸発（乾燥）残渣を 10 mg/kg 以下にする目的で、安定剤であ
るアミノトリスメチレンホスホン酸の添加量を 50 mg/kg 以下とする方
法や（特許文献 3 参照）、蒸発（乾燥）残渣を低減し、過酸化水素の安定性
を向上させる目的で、アルミニウムとリン酸系安定剤を併用した過酸化水素
水溶液が提案されている（特許文献 4 参照）。

[0007] 前述のように閉塞問題や安定性を解決する手段は、幾つか提案されている
。しかし、閉塞問題対策として過酸化水素水溶液への安定剤の添加量を低減
しても、噴霧ノズル、蒸発器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。

[0008] さらに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や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、前述の噴霧ノズル閉塞など
の運転阻害が起こり易くなるため、さらなる改善が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 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

特許文献 4：特開平 11-35306 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、貯蔵条件によらず過酸化水素の安定性が改善され、さらには安定剤由来の付着物が低減された殺菌剤及び該殺菌剤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

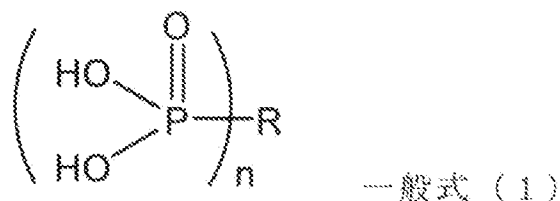
[0011] 本発明者らは、かかる課題に鋭意検討を重ねた結果、過酸化水素、有機ホスホン酸若しくはその塩、及びアルミニウム塩を含有する水溶液を含むことを特徴とする殺菌剤が、噴霧ノズルおよび蒸発器に付着残存する殺菌剤中の安定剤由来の付着物を低減し、かつ残渣を水洗により容易に除去することができ、無菌充填装置の安定した運転を可能とすることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は以下のとおりである。

[0012] <1> 過酸化水素、有機ホスホン酸若しくはその塩、及びアルミニウム塩を含有する水溶液を含むことを特徴とする殺菌剤である。

<2> 前記有機ホスホン酸が、下記一般式（1）で表される化合物である
上記<1>に記載の殺菌剤である。

[化1]



（一般式（1）中、nは2～8の整数であり、Rは、1～20個の炭素原子および少なくとも1個のヘテロ原子を有する有機基である。）

<3> 前記有機ホスホン酸が、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びビス（ヘキサメチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸））よりなる群から選ばれる少なくとも一

種である上記＜1＞または＜2＞に記載の殺菌剤である。

＜4＞ 前記アルミニウム塩が、硫酸カリウムアルミニウムである上記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載の殺菌剤である。

＜5＞ 殺菌剤中における前記過酸化水素の濃度が30質量％～50質量％である上記＜1＞から＜4＞のいずれかに記載の殺菌剤である。

＜6＞ 殺菌剤中における前記有機ホスホン酸若しくはその塩の濃度が0.01～10mg/kgである上記＜1＞から＜5＞のいずれかに記載の殺菌剤である。

＜7＞ 殺菌剤中における前記アルミニウム塩の濃度がアルミニウム換算として1～1000μg/kgである上記＜1＞から＜6＞のいずれかに記載の殺菌剤である。

＜8＞ 上記＜1＞から＜7＞のいずれかに記載の殺菌剤をミスト又は蒸気として対象物に接触させることを特徴とする対象物の殺菌方法である。

＜9＞ 前記ミスト又は蒸気の温度が30℃～250℃である上記＜8＞に記載の殺菌方法である。

＜10＞ 前記ミスト又は蒸気を気体と混合してガス状流体とし、対象物に接触させる上記＜8＞に記載の殺菌方法である。

＜11＞ 前記気体が空気、窒素、酸素、及びオゾンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である上記＜10＞に記載の殺菌方法である。

＜12＞ 前記混合に供する気体の温度が室温以上である上記＜10＞または＜11＞に記載の殺菌方法である。

＜13＞ 前記ガス状流体の温度が30℃～250℃である上記＜10＞から＜12＞のいずれかに記載の殺菌方法である。

＜14＞ 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＜8＞から＜13＞のいずれかに記載の殺菌方法である。

＜15＞ 前記対象物が閉鎖空間である上記＜8＞から＜13＞のいずれかに記載の殺菌方法である。

< 1 6 > 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< 1 5 >に記載の殺菌方法である。

< 1 7 > 前記対象物が施設であり、ミスト又は蒸気の発生装置を施設内に持ち込み、該発生装置により殺菌剤のミスト又は蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこと特徴とする上記< 8 >から< 1 3 >のいずれかに記載の殺菌方法である。

< 1 8 > 前記施設がトイレタリー施設、廃棄物処理施設、又は畜舎である上記< 1 7 >に記載の殺菌方法である。

発明の効果

[0013] 本発明により、殺菌剤中の過酸化水素の安定性が向上し、殺菌剤をミスト又は蒸気として対象物に接触させた際に、噴霧ノズルや蒸発器などに付着残存する殺菌剤中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。

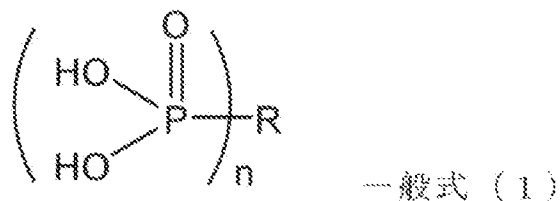
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の殺菌剤は、過酸化水素水溶液の安定化のための有効成分として、有機ホスホン酸若しくはその塩とアルミニウム塩とを含む。更に、噴霧ノズルや蒸発器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。

[0015] 本発明で使用する有機ホスホン酸またはその塩は、その分子内に 2 個以上のホスホン酸基とホスホン酸基以外に 1 個以上のヘテロ原子を有する化合物またはその塩であり、好ましくは、下記一般式（1）で表される化合物またはその塩である。

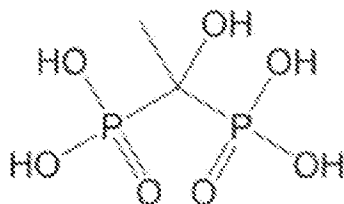
[化2]



一般式 (1) 中、 n は 2 ～ 8 の整数であり、 R は、1 ～ 20 個の炭素原子および少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する有機基である。 n は、より好ましくは 2 ～ 5 の整数である。 R は、より好ましくは 2 ～ 17 個の炭素原子および 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する有機基である。ヘテロ原子としては、窒素原子および酸素原子が好ましい。

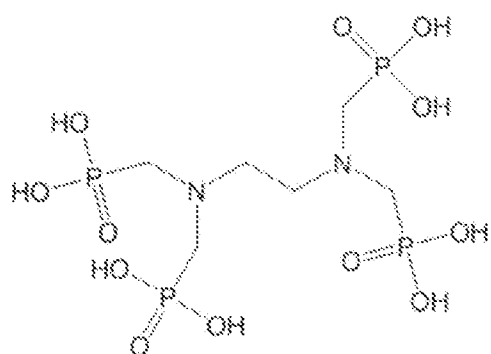
本発明で使用される有機ホスホン酸またはその塩の具体例としては、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸及びその塩（一般式 (1) における $n = 2$ の化合物）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）及びその塩（一般式 (1) における $n = 4$ の化合物）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（一般式 (1) における $n = 5$ の化合物）、ビス（ヘキサメチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸））及びその塩（一般式 (1) における $n = 5$ の化合物）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用される有機ホスホン酸またはその塩は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。上記具体例の構造式を以下に示す。

[化3]



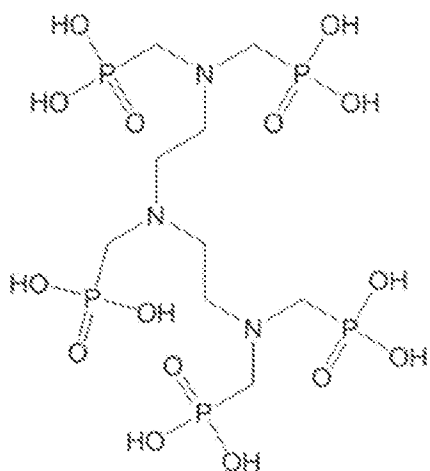
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸：HEDP

[化4]



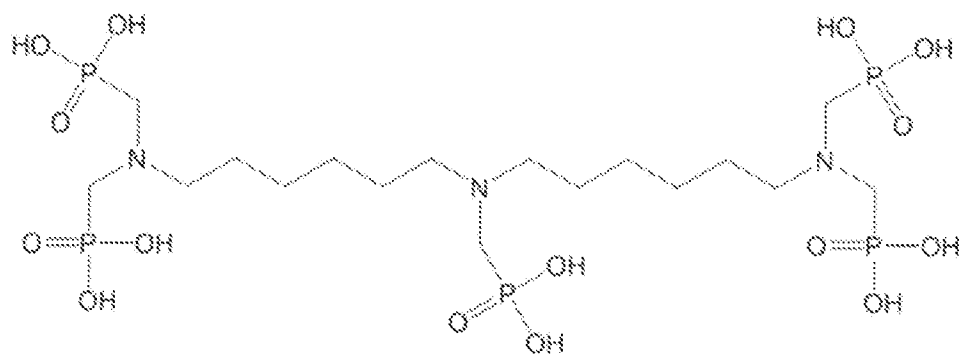
エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）

[化5]



ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)：DTMPA

[化6]



ビスヘキサンメチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）

[0016] 本発明で使用されるアルミニウム塩の具体例としては、硫酸カリウムアルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、及び蔞酸アルミニウムが好ましく挙げられ、硫酸カリウムアルミニウムが特に好ましく挙げられる。本発明で好ましく使用される硫酸カリウムアルミニウムは、12水和物のような水和物であってもよい。

[0017] 本発明の殺菌剤中における有機ホスホン酸またはその塩の濃度は、0.01～10 mg/kg が好ましく、0.1～5 mg/kg がより好ましく、0.4～1.8 mg/kg が更に好ましく、1.2～1.8 mg/kg が特に好ましい。有機ホスホン酸またはその塩の濃度が上記範囲の場合、過酸化水素の安定化効果が得られ、蒸発器や噴霧ノズルに付着する蒸発残渣の量が抑制される。

また、本発明の殺菌剤中におけるアルミニウム塩の濃度は、アルミニウム換算として、1～1000 μ g/kg が好ましく、10～500 μ g/kg がより好ましく、50～200 μ g/kg が特に好ましい。アルミニウム塩の濃度が上記範囲の場合、過酸化水素の安定化効果が得られ、蒸発器や噴霧ノズルに付着する蒸発残渣の量が抑制される。

本発明の殺菌剤中における過酸化水素の濃度は、30質量%～50質量%が好ましく、30質量%～40質量%がより好ましい。過酸化水素の濃度が上記範囲の場合、過酸化水素による殺菌効果が得られ、対象物が効果的に殺菌される。

[0018] 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 にほぼ限定される。本発明の殺菌剤は、Ni と Pd の濃度をそれぞれ 0.1 ppb 以下とし、Fe と Cr の濃度をそれぞれ 5 ppb 以下とした過酸化水素水溶液を使用することが好ましい。このような過酸化水素水溶液は、公知の方法で得られ、具体的には、気液分離器を経由した精留濃縮法や、逆浸透膜やイオン交換樹脂で金属成分を除去する方法が挙げられる。

- [0019] 本発明の殺菌剤は、原料となる過酸化水素水溶液に有機ホスホン酸若しくはその塩、及びアルミニウム塩を直接添加し製造することが望ましいが、アルミニウム塩の添加方法として、純アルミニウムやアルミニウム合金と過酸化水素水溶液とを接触させてもよい。
- [0020] 本発明によれば、公知の各種過酸化水素安定剤を使用しなくても過酸化水素の安定化が可能であるが、所要量の無機リン酸系安定剤を併用することで、安定性をより改善することもできる。具体例としてオルト燐酸、リン酸二水素ナトリウム等のリン酸塩類や、ピロリン酸水素ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等のピロリン酸塩類などが挙げられ、使用用途などの所望に応じて単独又は組み合わせで含有させてもよい。
- [0021] 本発明の殺菌剤を気化させ、殺菌剤のミスト又は蒸気を生成する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。このようにして得られた殺菌剤のミスト又は蒸気を単独で用いても良く、別の気体と共に噴霧させても良い。好ましくは殺菌剤を蒸発器で沸点以上に加熱気化させ、別の気体と殺菌剤のミスト又は蒸気を混合してガス状流体を噴霧する。殺菌剤を加熱気化させる装置は、特に制限はなく公知の装置を用いることができる。気体を混合させ噴霧することにより、例えば凹凸形状の対象物でもより効率的に殺菌剤のミスト又は蒸気と接触させることができる。
- [0022] 上記の殺菌剤のミスト又は蒸気と同伴させる気体の具体例として、空気、窒素、酸素、及びオゾンが挙げられる。特に空気は安価であり好ましい。混合に供する気体の温度は室温以上であることが好ましい。
- [0023] 殺菌剤のミスト又は蒸気を対象物と接触させる際に、同伴させる気体も加熱することがより望ましい。
- [0024] 殺菌剤のミスト又は蒸気、もしくは別の気体と混合させた殺菌剤のミスト又は蒸気といったガス状流体の温度は30～250℃が好ましく、より好ましくは50℃～200℃、さらに好ましくは100℃～150℃である。これよりも低い場合は十分な殺菌能力が得られず、これよりも高いと熱により殺菌対象物が損傷する場合がある。

- [0025] 殺菌剤の使用量は、殺菌対象物や作用温度により適宜設定する必要があるが、対象物がペットボトルの場合、容量500mlのボトル1本に対する殺菌剤のミストの付着量は、35%過酸化水素水溶液換算で20 μ L以上あればよく、20 μ L～100 μ Lの範囲が好ましい。35%過酸化水素水溶液換算で20 μ L～100 μ Lの範囲で、ボトルに付着するよう殺菌剤の供給量、同伴する気体の流量、過酸化水素水溶液のミスト又は蒸気の吹き込み時間を調整することが好ましい。
- [0026] 対象物としては、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、閉鎖空間などが例示されるが、これらに限定されるものではない。
- [0027] 閉鎖空間としては、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、航空機などが例示されるが、これらに限定されるものではない。
- [0028] 本発明では過酸化水素水溶液のミスト及び／または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／または蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこともできる。
- [0029] この施設として、トイレタリー施設、廃棄物処理施設、畜舎などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

実施例

- [0030] 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限定されるものではない。
- [0031] <サンプルの調製方法>

殺菌剤中の過酸化水素の安定性は、（a）調合直後、（b）調合直後にアルミニウムタンク貯蔵後想定、（c）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後想定、（d）調合直後にステンレスタンク貯蔵後想定 of 4通りで試験した。

（a）の説明：表1に示す添加剤を用い、過酸化水素濃度が35質量%で

あり、添加剤（安定剤）が表 1 に記載の濃度である水溶液を調製し、これを殺菌剤サンプルとした。

（b）の説明：（a）の殺菌剤サンプル 300 ミリリットルに A1070 P 製テストピース（30 mm×30 mm×2 mm）2 枚を入れ、45℃にて 24 時間静置した。

（c）の説明：（b）の後、A1070 P 製のテストピースを抜き出し、代わりに SUS304 L 製のテストピース（30 mm×30 mm×2 mm）2 枚を入れ、45℃にて 24 時間静置した。

（d）の説明：（a）の殺菌剤サンプル 300 ミリリットルに SUS304 L 製のテストピース（30 mm×30 mm×2 mm）2 枚を入れ、45℃にて 24 時間静置した。

なお、表 1 に記載されたカリミョウバンは硫酸カリウムアルミニウムを示す。また、DTMPMA・7Na はジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7 ナトリウム塩（商標名 DEQUEST 2066（製造業者イタルマッチジャパン株式会社））を示し、同様に HEDP・4Na は 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 4 ナトリウム塩（商標名 DEQUEST 2016（製造業者イタルマッチジャパン株式会社））を示す。

[0032] <サンプルの安定性及び付着物残存性の評価方法>

過酸化水素の安定性は JIS 安定度により評価した。JIS 安定度は、JIS-1463 に規定された方法で行った。また蒸発器への付着物の残存性の評価は、模擬蒸発器を用いて評価した。模擬蒸発器は公知の蒸発器を参考に縮小模擬したものをを用いた。300℃に加熱した模擬蒸発器に、空気と混合させながら殺菌剤サンプルを一定速度で送液して気化させ、80 時間試験した。試験後の模擬蒸発器重量を測定し、試験開始前との重量差を付着量（mg）とした。さらにこれをイオン交換水で水洗、乾燥して再度重量を測定し、試験開始前との重量差を残留量（mg）とした。測定結果を表 1 に示す。

(模擬蒸発器構造)

・材質：SUS316L

・150mm×23mmφ円筒形気化室先に高さ17mmの円錐形ノズルをつけたもの

(条件)

・過酸化水素の送液流量：1.25mL/min

・空気流量：2.1L/min

・イオン交換水流量：0.5kg/1.5min

・ノズル口のガス流体温度：100～120℃

[0033] [表1]

	添加剤1 [mg/kg]		添加剤2 [Al-mg/kg]		H ₂ O ₂ 安定度[%]				付着物の残存性	
					(a)	(b)	(c)	(d)	付着量	残留量
実施例1	DTPMPA・7Na	0.4	カミヨウハン	170	99.3	99.2	87.0	91.9	9.6	4.6
実施例2	DTPMPA・7Na	0.6	カミヨウハン	170	99.5	99.3	89.6	96.9	8.9	1.4
実施例3	HEDP・4Na	1.2	カミヨウハン	170	98.9	97.6	82.9	93.1	9.8	0.0
実施例4	HEDP・4Na	1.8	カミヨウハン	56	99.9	99.8	92.8	99.1	4.5	1.3
実施例5	DTPMPA・7Na	0.4	硝酸アルミニウム	170	99.0	98.8	86.4	99.6	0.9	0.0
実施例6	DTPMPA・7Na	0.8	硫酸アルミニウム	170	99.2	98.6	81.6	87.7	2.9	0.9
実施例7	DTPMPA・7Na	0.4	硫酸アルミニウム	170	98.8	100	89.0	36.1	1.2	0.1
比較例1	DTPMPA・7Na	0.6	無し	0	99.9	99.7	69.4	65.6	0.4	0.3
比較例2	HEDP・4Na	1.2	無し	0	99.8	99.7	93.3	58.8	1.1	0.8
比較例3	無し	0	カミヨウハン	170	98.6	96.4	42.0	68.9	9.3	4.2
比較例4	リン酸	8.0	無し	0	99.0	98.9	88.4	63.1	16.7	19.8
比較例5	リン酸	6.8	カミヨウハン	56	99.2	99.3	96.1	91.2	16.3	11.3
比較例6	リン酸	0.4	カミヨウハン	170	99.0	99.1	87.3	92.0	12.2	10.9
比較例7	リン酸	1.8	カミヨウハン	56	99.1	99.3	93.5	96.9	13.5	12.6

DTPMPA・7Na：ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7ナトリウム塩

HEDP・4Na：1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸4ナトリウム塩

[0034] 表1より、有機ホスホン酸とアルミニウム塩を添加した場合、どちらか一方を加えた場合に比べ、過酸化水素の安定性や蒸発器への付着物の残存性が向上することがわかる。なお、付着物の残留量が少ないほど洗浄性に優れることを示す。

具体的には、実施例1と実施例5と実施例7と比較例6とを比較してみると、これらはそれぞれ添加剤1と添加剤2の含有量が等しいが、添加剤1と

して有機ホスホン酸を用いた実施例 1、実施例 5 および実施例 7 は、添加剤 1 としてリン酸を用いた比較例 6 よりも、洗浄性に優れていることがわかる。

次に、実施例 2 と比較例 1 とを比較してみると、添加剤 2 としてカリミョウバンを用いた実施例 2 は、添加剤 2 を用いていない比較例 1 よりも、過酸化水素の安定性に優れていることがわかる。比較例 1 では、(c) 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後想定と (d) 調合直後にステンレスタンク貯蔵後想定とにおける過酸化水素の安定性に劣ることがわかる。

次に、実施例 3 と比較例 2 とを比較してみると、添加剤 2 としてカリミョウバンを用いた実施例 3 は、添加剤 2 を用いていない比較例 2 よりも、過酸化水素の安定性に優れていることがわかる。比較例 2 では、(d) 調合直後にステンレスタンク貯蔵後想定における過酸化水素の安定性に劣ることがわかる。

更に、実施例 4 と比較例 7 とを比較してみると、これらはそれぞれ添加剤 1 と添加剤 2 の含有量が等しいが、添加剤 1 として有機ホスホン酸を用いた実施例 4 は、添加剤 1 としてリン酸を用いた比較例 7 よりも、洗浄性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

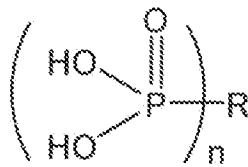
[0035] 本発明により、殺菌剤中の過酸化水素の安定性が向上し、噴霧ノズルや蒸発器などに付着残存する殺菌剤中の安定剤由来の付着物を低減し、かつ残渣が水洗により容易に除去可能となることから、ノズルなどの細い配管部を閉塞させることなく、無菌充填装置の安定した運転が可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 過酸化水素、有機ホスホン酸若しくはその塩、及びアルミニウム塩を含有する水溶液を含むことを特徴とする殺菌剤。

[請求項2] 前記有機ホスホン酸が、下記一般式（１）で表される化合物である請求項１に記載の殺菌剤。

[化1]



一般式（１）

（一般式（１）中、 n は２～８の整数であり、 R は、１～２０個の炭素原子および少なくとも１個のヘテロ原子を有する有機基である。）

[請求項3] 前記有機ホスホン酸が、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びビス（ヘキサメチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸））よりなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項１または２に記載の殺菌剤。

[請求項4] 前記アルミニウム塩が、硫酸カリウムアルミニウムである請求項１から３のいずれかに記載の殺菌剤。

[請求項5] 殺菌剤中における前記過酸化水素の濃度が３０質量％～５０質量％である請求項１から４のいずれかに記載の殺菌剤。

[請求項6] 殺菌剤中における前記有機ホスホン酸若しくはその塩の濃度が０．０１～１０ｍｇ／ｋｇである請求項１から５のいずれかに記載の殺菌剤。

[請求項7] 殺菌剤中における前記アルミニウム塩の濃度がアルミニウム換算として１～１０００μｇ／ｋｇである請求項１から６のいずれかに記載の殺菌剤。

[請求項8] 請求項１から７のいずれかに記載の殺菌剤をミスト又は蒸気として

対象物に接触させることを特徴とする対象物の殺菌方法。

- [請求項9] 前記ミスト又は蒸気の温度が30℃～250℃である請求項8に記載の殺菌方法。
- [請求項10] 前記ミスト又は蒸気を気体と混合してガス状流体とし、対象物に接触させる請求項8に記載の殺菌方法。
- [請求項11] 前記気体が空気、窒素、酸素、及びオゾンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載の殺菌方法。
- [請求項12] 前記混合に供する気体の温度が室温以上である請求項10または11に記載の殺菌方法。
- [請求項13] 前記ガス状流体の温度が30℃～250℃である請求項10から12のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項14] 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8から13のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項15] 前記対象物が閉鎖空間である請求項8から13のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項16] 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15に記載の殺菌方法。
- [請求項17] 前記対象物が施設であり、ミスト又は蒸気の発生装置を施設内に持ち込み、該発生装置により殺菌剤のミスト又は蒸気を発生させ、施設内の菌数を減らすこと特徴とする請求項8から13のいずれかに記載の殺菌方法。
- [請求項18] 前記施設がトイレタリー施設、廃棄物処理施設、又は畜舎である請求項17に記載の殺菌方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N25/02(2006.01)i, A01N25/22(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61L2/20(2006.01)i, A61L2/22(2006.01)i, A61L101/22(2006.01)n, C01B15/037(2006.01)n

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)

A01N25/02, A01N25/22, A01N59/00, A01P3/00, A61L2/20, A61L2/22, A61L101/22, C01B15/037

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 2015/008784 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 January 2015 (22.01.2015), examples; claims & TW 201536362 A	1-18
Y	JP 11-035306 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 09 February 1999 (09.02.1999), paragraphs [0001] to [0003], [0011], [0015] to [0017], [0021], [0034] to [0036]; example 5 (Family: none)	1-18

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/050748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-100106 A (Oxysynthese), 11 August 1981 (11.08.1981), page 2, upper left column, line 11 to lower right column, line 14; page 3, upper right column, lines 12 to 16; page 3, lower left column, lines 6 to 14; page 3, lower right column, line 16 to page 4, upper left column, line 11; page 4, lower left column, table 1 & US 4606905 A column 1, line 6 to column 2, line 3; column 2, lines 47 to 55; column 2, line 63 to column 3, line 5; column 3, lines 25 to 42; table 1 & EP 32338 A1 & DE 3060763 D & FR 2473488 A1 & ES 498467 A & TR 20862 A & OA 6721 A	1-18
Y	JP 2008-506008 A (Arkema Inc.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraph [0015] & JP 5410676 B & US 2006/0009371 A1 & US 2006/0063695 A1 & WO 2006/016990 A2 paragraph [0015] & EP 1789524 A2 & CA 2572839 A & CN 1981025 A & BR PI0513158 A & AU 2005272069 A & MX 2007000269 A & AT 553176 T & ES 2385656 T	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A01N25/02(2006.01)i, A01N25/22(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i,
A61L2/20(2006.01)i, A61L2/22(2006.01)i, A61L101/22(2006.01)n, C01B15/037(2006.01)n

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. A01N25/02, A01N25/22, A01N59/00, A01P3/00, A61L2/20, A61L2/22, A61L101/22, C01B15/037

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

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
P, Y	WO 2015/008784 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015.01.22, 実施例, 請求の範囲 & TW 201536362 A	1-18
Y	JP 11-035306 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999.02.09, [0001]~ [0003], [0011], [0015]~[0017], [0021], [0034]~[0036], 実施 例 5 (ファミリーなし)	1-18

☑ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 6

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)

井上 典之

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

4 H

5 8 0 8

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	JP 56-100106 A (オキシサンテズ) 1981.08.11, 2 頁左上欄 11 行～同右下欄 14 行, 3 頁右上欄 12～16 行, 3 頁左下欄 6～14 行, 3 頁右下欄 16 行～4 頁左上欄 11 行, 4 頁左下欄第 1 表 & US 4606905 A, column 1, line 6-column 2, line 3; column 2, line 47-line 55; column 2, line 63-column 3, line 5; column 3, line 25-line 42; Table 1 & EP 32338 A1 & DE 3060763 D & FR 2473488 A1 & ES 498467 A & TR 20862 A & OA 6721 A	1-18
Y	JP 2008-506008 A (アーケマ・インコーポレイテッド) 2008.02.28, [0015] & JP 5410676 B & US 2006/0009371 A1 & US 2006/0063695 A1 & WO 2006/016990 A2, [0015] & EP 1789524 A2 & CA 2572839 A & CN 1981025 A & BR PI0513158 A & AU 2005272069 A & MX 2007000269 A & AT 553176 T & ES 2385656 T	1-18