

(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
2022年9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/190894 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 59/00 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007815
- (22) 国際出願日: 2022年2月25日(25.02.2022)
- (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 2021-036036 2021年3月8日(08.03.2021) 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); 〒2580112 神奈川県足柄上郡山北町岸950番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内 Kanagawa (JP). 野頭 亜理沙(NOGASHIRA 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). 大原 樹(OHARA Tatsuki); 〒3140102 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 松原 将英(MATSUBARA Masahide); 〒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). 青木 崇(AOKI Takashi); 〒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).
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION FOR STERILIZATION, METHOD FOR STERILIZING OBJECT USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING STERILIZED OBJECT

(54) 発明の名称: 殺菌用過酸化水素水溶液並びにこれを用いた対象物の殺菌方法および殺菌された対象物の製造方法

(57) Abstract: Provided is an aqueous hydrogen peroxide solution for sterilization that can be suitably used even in the presence of deposits derived from a stabilizer. This aqueous hydrogen peroxide solution for sterilization contains hydrogen peroxide, potassium ions, and water. The potassium ion content is 95-310 ppb of the total mass of the aqueous hydrogen peroxide solution for sterilization.

(57) 要約: 安定化剤に由来する付着物が存在する場合であっても好適に使用できる殺菌用過酸化水素水溶液を提供する。過酸化水素、カリウムイオン、および水を含む、殺菌用過酸化水素水溶液であって、前記カリウムイオンの含有率が、前記殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、95~310ppbである、殺菌用過酸化水素水溶液。



WO 2022/190894 A1

明 細 書

発明の名称：

殺菌用過酸化水素水溶液並びにこれを用いた対象物の殺菌方法および殺菌された対象物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、殺菌用過酸化水素水溶液並びにこれを用いた対象物の殺菌方法および殺菌された対象物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、過酸化水素を含む水溶液は、殺菌剤として使用されている。殺菌用過酸化水素水溶液は、通常、ミストまたは蒸気の形態で対象物に接触させて、対象物を殺菌する。

[0003] 過酸化水素は、酸素と水に分解されやすいことから、殺菌用過酸化水素水溶液には、通常、過酸化水素の安定化剤が添加される。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、包装材料の化学殺菌に適した水溶液であって、過酸化水素と少なくとも 1 種の食品適合性安定剤を含み、前記食品適合性安定剤を除く前記溶液は、 PO_4^{3-} として表される最大リン含量が 10mg/kg であり、かつ最高 10mg/kg の 105°C における乾燥残渣を示すことを特徴とする水溶液が記載されている。

[0005] 特許文献 1 には、包装材料を過酸化水素水溶液で噴霧して殺菌する方法では、過酸化水素水溶液に含まれる安定化剤に由来する乾燥残渣によって、噴霧ノズルやエバポレータに付着物が残存すること、これを回避するために安定化剤を低減する必要があることが記載されている。また、特許文献 1 には、上記水溶液によれば、不純物の少ない過酸化水素水溶液を用いることで、食品適合性安定剤の添加量を低減できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：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

[0007] 特許文献 1 に記載の殺菌用過酸化水素水溶液のように安定化剤を低減しても、使用に伴って噴霧ノズル等に徐々に付着物が堆積しうる。堆積した付着物を洗浄により除去したとしても、殺菌用過酸化水素水溶液の使用に伴って噴霧ノズル等には再度付着物が堆積していくことから、常に付着物のない噴霧ノズル等を使用することは現実的には難しい。

[0008] そこで、本発明は、安定化剤に由来する付着物が存在する場合であっても好適に使用できる殺菌用過酸化水素水溶液を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究を行った。その結果、殺菌用過酸化水素水溶液のカリウムイオンの含有率を所定の範囲にすることで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、例えば以下のとおりである。

[0010] [1] 過酸化水素、カリウムイオン、および水を含む、殺菌用過酸化水素水溶液であって、

前記カリウムイオンの含有率が、前記殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、95～310質量ppbである、殺菌用過酸化水素水溶液。

[2] 前記カリウムイオンが、硫酸カリウムアルミニウム由来である、上記[1]に記載の殺菌用過酸化水素水溶液。

[3] 硫酸イオンおよびアルミニウムをさらに含み、硫酸イオンの含有率が、アルミニウムの含有率に対して、10倍未満である、上記[1]または[2]に記載の殺菌用過酸化水素水溶液。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかに記載の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させることを含む、対象物の殺菌方法。

[5] 上記[1]～[3]のいずれかに記載の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させること

を含む、殺菌された対象物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、安定化剤に由来する付着物が存在する場合であっても好適に使用できる殺菌用過酸化水素水溶液が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0013] <殺菌用過酸化水素水溶液>

殺菌用過酸化水素水溶液は、過酸化水素、カリウムイオン、および水を含む。この際、カリウムイオンの含有率が、前記殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、95～310質量ppbである。

[0014] 従来、殺菌用過酸化水素水溶液がカリウムイオンを含む場合、噴霧ノズル等への付着物の堆積がより起こりやすくなると考えられていたため、カリウムイオンを含まない殺菌用過酸化水素水溶液が選択される傾向にあった。特に、噴霧ノズル等への付着物が存在する場合には、付着物のさらなる堆積による噴霧ノズル等の閉塞防止の観点から、カリウムイオンを含まない殺菌用過酸化水素水溶液が選択される傾向はより高かった。

[0015] これに対し、本形態では、カリウムイオンを含む過酸化水素水溶液において、カリウムイオンの含有率を所定の範囲とすることで、殺菌用過酸化水素水溶液の殺菌効果がより高くなることを見出した。この理由は必ずしも明らかではないが、例えば、殺菌用過酸化水素水溶液に含まれる所定含有率のカリウムイオンが噴霧ノズル等の付着物と相互作用することによるものと推察される。これにより、殺菌用過酸化水素水溶液が安定化剤に由来する付着物が存在する場合であっても好適に使用することができる。

[0016] なお、本形態ではカリウムイオンの含有率は低いことから、カリウムイオンを含む従来の殺菌用過酸化水素水溶液と比べると、噴霧ノズル等への付着物の堆積は起こりにくい。

[0017] なお、殺菌用過酸化水素水溶液は、アルミニウム、リン酸イオン、硫酸イオン、他のイオン、添加剤等をさらに含んでもよい。

[0018] (過酸化水素)

過酸化水素 (H_2O_2) は対象物を殺菌する機能等を有する。

[0019] 過酸化水素は、特に制限されず、適宜公知の方法で製造される。このうち、アントラキノン誘導体の自動酸化による方法であることが好ましい。

[0020] 過酸化水素の含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、25～45質量%であることがさらに好ましく、25～40質量%であることが特に好ましい。過酸化水素の含有率が20質量%以上であると、対象物を好適に殺菌できることから好ましい。

[0021] (カリウムイオン)

カリウムイオン (K^+) は、噴霧ノズル等の付着物と相互作用して過酸化水素水溶液の殺菌効果を高める機能等を有する。

[0022] カリウムイオンの含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、95～310質量ppbであり、水洗除去率が高くなる観点から、好ましくは95～250質量ppbであり、より好ましくは125～250質量ppbであり、さらに好ましくは125～175質量ppbである。カリウムイオンの含有率が上記範囲であると、安定化剤に由来する付着物と相互作用して高い殺菌効果を発揮することができる。なお、本明細書において、「カリウムイオンの含有率」は実施例に記載の方法で測定される。

[0023] カリウムイオン源としては、特に制限されないが、硫酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム等の硫酸カリウム化合物；硝酸カリウム等の硝酸カリウム化合物；ケイ酸アルミニウムカリウム等のケイ酸カリウム化合物；シュウ酸アルミニウムカリウム等のシュウ酸カリウム化合物；リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム等のリン酸カリウム化合物；ホスホン酸カリウム、ホスホン酸二カリウム等のホスホン酸カリウム化合物；ピロリン酸四カリウム等のピロリン酸カリウム化合物；塩化カリウム；水酸化カリウム；炭酸カリウム等が挙げられる。これらのうち、過酸化水素水溶液の安定度向上の観点から、カリウムイオン源は、硫酸カリウムアルミニ

ウム、リン酸カリウム化合物、ホスホン酸カリウム化合物であることが好ましく、硫酸カリウムアルミニウムであることがより好ましい。すなわち、一実施形態では、カリウムイオンの少なくとも一部が硫酸カリウムアルミニウム由来であることが好ましく、カリウムイオンが硫酸カリウムアルミニウム由来であることがさらに好ましい。なお、上述のカリウムイオン源は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] (アルミニウム)

アルミニウムは、過酸化水素の分解を防止または抑制する機能（安定化剤としての機能）等を有する。なお、アルミニウムは、殺菌用過酸化水素水溶液中では、通常、アルミニウムイオン (Al^{3+}) の形態で存在する。

[0025] アルミニウムの含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、10～500質量ppbであることが好ましく、70～215質量ppbであることがより好ましく、70～200質量ppbであることがさらに好ましく、80～200質量ppbであることが特に好ましく、80～120質量ppbであることが最も好ましい。アルミニウムの含有率が10質量ppb以上であると、過酸化水素の分解を好適に防止または抑制できることから好ましい。一方、アルミニウムの含有率が500質量ppb以下であると、乾燥残渣を低減でき、噴霧ノズル等への付着物の堆積を防止または抑制できることから好ましい。なお、本明細書において、「アルミニウムの含有率」は実施例に記載の方法で測定される。

[0026] アルミニウム源としては、特に制限されないが、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、硫酸アルミニウムナトリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム等の硫酸アルミニウム化合物；硝酸アルミニウム等の硝酸アルミニウム化合物；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムナトリウム、ケイ酸アルミニウムカリウム等のケイ酸アルミニウム化合物；シュウ酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウムカリウム等のシュウ酸アルミニウム化合物；リン酸アルミニウム、リン酸水素アルミニウム等のリン酸アルミニウム化合物；ピロリン酸アルミニウム等のピロリン酸アルミニウム化合物；水酸化アル

ミニウム；酸化アルミニウム等が挙げられる。これらのうち、過酸化水素水溶液の安定度向上の観点から、アルミニウム源は、硫酸カリウムアルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムであることが好ましく、硫酸カリウムアルミニウムであることがより好ましい。なお、上述のアルミニウム源は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] (リン酸イオン)

リン酸イオン（オルトリン酸イオン）は、過酸化水素の分解を防止または抑制する機能（安定化剤としての機能）等を有する。なお、本明細書において、リン酸イオンは、「 HPO_4^{2-} 」または「 H_2PO_4^- 」で表されるイオンを意味する。なお、殺菌用過酸化水素水のpH等によっては、リン酸イオンには、リン酸（ H_3PO_4 ）が含まれることがある。

[0028] リン酸イオンの含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、1～10質量ppm（1000～10000質量ppb）であることが好ましく、1.5～8質量ppmであることがより好ましく、2～5質量ppmであることがより好ましい。リン酸イオンの含有率が1質量ppm以上であると、過酸化水素の分解を好適に防止または抑制できることから好ましい。一方、リン酸イオンの含有率が10質量ppm以下であると、乾燥残渣を低減でき、噴霧ノズル等への付着物の堆積を防止または抑制できることから好ましい。なお、本明細書において、「リン酸イオンの含有率」は実施例に記載の方法で測定される。

[0029] リン酸イオン源としては、特に制限されないが、リン酸；二リン酸；リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のリン酸ナトリウム化合物；リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム等のリン酸カリウム化合物；リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸アンモニウム化合物；リン酸アルミニウム、リン酸水素アルミニウム等のリン酸アルミニウム化合物等が挙げられる。これらのうち、過酸化水素水溶液の安定度向上の観点から、リン酸源は、リン酸、二リン酸、リン酸ナトリウム化合物、リン酸カリウム化合物、リン

酸アルミニウム化合物であることが好ましく、リン酸、二リン酸であることがより好ましい。なお、上述のリン酸源は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] (硫酸イオン)

硫酸イオンは、水洗性向上の機能を有する。本明細書において、硫酸イオンは、「 SO_4^{2-} 」または「 HSO_4^- 」で表されるイオンを意味する。

[0031] 硫酸イオンの含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、100～5000質量ppbであることが好ましく、450～1500質量ppbであることがより好ましく、450～1000質量ppbであることがさらに好ましく、700～1000質量ppbであることが特に好ましく、750～1000質量ppbであることが最も好ましい。硫酸イオンの含有率が100質量ppb以上であると、堆積物の水洗除去率が向上できることから好ましい。一方、硫酸イオンの含有率が5000質量ppb以下であると、高い殺菌効果が維持できることから好ましい。なお、本明細書において、「硫酸イオンの含有率」は実施例に記載の方法で測定される。

[0032] なお、一実施形態において、殺菌用過酸化水素水溶液が、硫酸イオンおよびアルミニウムをさらに含む場合、硫酸イオンの含有率が、アルミニウムの含有率に対して（硫酸イオン含有率／アルミニウム含有率）、10倍未満であることが好ましく、6～8倍であることがより好ましい。前記含有率の比が10倍未満であると、噴霧ノズル等の付着物量が低減できることから好ましい。

[0033] (他のイオン)

殺菌用過酸化水素水が含有しうる他のイオンとしては、安定化剤、上述の安定化剤（アルミニウムおよびリン酸イオン）の対イオン、重金属不純物イオン等が挙げられる。

[0034] 前記安定化剤としては、ホスホン酸イオン、ポリリン酸イオン等が挙げられる。

[0035] ホスホン酸イオンは、「 $\text{R-P(=O)(O}^-\text{)}_2$ 」または「 R-P(=O)(OH)O^- 」で表される

安定化剤である。殺菌用過酸化水素水のpH等によっては、リン酸イオンには、ホスホン酸 ($R-P(=O)(OH)_2$) が含まれることがある。この際、前記Rは、水素原子または有機基である。

[0036] 前記Rが水素原子の場合（無機ホスホン酸イオンの場合）、ホスホン酸イオン源としては、特に制限されないが、ホスホン酸、ホスホン酸ナトリウム、ホスホン酸二ナトリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸二カリウム、ホスホン酸アンモニウム等の無機ホスホン酸が挙げられる。

[0037] また、前記Rが有機基の場合（有機ホスホン酸の場合）、ホスホン酸イオン源としては、特に制限されないが、アミノメチルホスホン酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、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、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、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、プロピレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の有機ホスホン酸が挙げられる。

[0038] これらのうち、ホスホン酸源は、有機ホスホン酸であることが好ましく、アミノメチルホスホン酸であることがより好ましい。上述のホスホン酸源は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] ポリリン酸イオンは、「 $R-\{P(=O)(O^-)_2\}_n$ 」または「 $R-\{P(=O)(OH)O^-\}_n$ 」で表される安定化剤である。殺菌用過酸化水素水のpH等によっては、ポリリン酸イオンには、ポリリン酸 ($R-\{P(=O)(OH)_2\}_n$) が含まれることがある。この際、前記Rは、水素原子または有機基であり、nは2以上の整数であり、好ましくは2～6であり、より好ましくは2～5である。

[0040] ポリリン酸イオン源としては、特に制限されないが、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 (HEDP)、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) (DTPMPA)、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))、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が

挙げられる。これらのポリリン酸イオン源は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 前記上述の安定化剤（アルミニウムおよびリン酸イオン）の対イオンとしては、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、シュウ酸イオン等が挙げられる。これらの対イオンは単独で含まれていても、2種以上を組み合わせ含まれていてもよい。

[0042] 前記重金属不純物イオンとしては、鉄イオン、クロムイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン等が挙げられる。これらの重金属不純物イオンは単独で含まれていても、2種以上を組み合わせ含まれていてもよい。

[0043] ただし、重金属不純物イオンは、過酸化水素の分解を促進することから含まれないことが好ましい。殺菌用過酸化水素水溶液が重金属不純物イオンを含む場合の重金属不純物イオンの含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、10質量ppb以下であることが好ましく、5質量ppb以下であることがより好ましく、1質量ppb以下であることがさらに好ましく、0.1質量ppb以下であることが特に好ましい。

[0044] （水）

水の含有率は、殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、55～75質量%であることがさらに好ましく、60～75質量%であることが特に好ましい。水の含有率が80質量%以下であると、過酸化水素の含有率を高くすることができ、殺菌効果の高い殺菌用過酸化水素水溶液が得られることから好ましい。

[0045] （添加剤）

添加剤としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、メチルグリシン二酢酸（MGDA）等のキレート剤；ヘキサデシルジフェニルオキシドジスルホン酸二ナトリウム、ジヘキサデシルジフェニルオキシドジスルホネート、デシルジフェニルオキシドジスルホネート等のジスルホネート界面活性剤；2-メチルグルタル酸ジメチル等のジエステル溶媒；メタノール、エタノール

ール、プロパノール等のアルコール系希釈剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル等のグリコールエーテル等が挙げられる。これらの添加剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] （殺菌用過酸化水素水溶液の性状）

殺菌用過酸化水素水溶液のpHは、3.5以下であることが好ましく、2.9～3.3であることがより好ましい。殺菌用過酸化水素水溶液のpHが3.5以下であると、酸性条件下で長期に安定できることから好ましい。

[0047] 殺菌用過酸化水素水溶液の蒸発残渣量は、10ppm以下であることが好ましく、8ppm以下であることがより好ましい。なお、本明細書において、「殺菌用過酸化水素水溶液の蒸発残渣量」は、JIS K1463：2007に記載の方法で測定される。

[0048] 殺菌用過酸化水素水溶液の対数減少値が6.1以上であることが好ましく、対数減少値が6.4以上であることがより好ましく、対数減少値が6.8以上であることがさらに好ましい。対数減少値が6.1以上であると殺菌効果に優れることから好ましい。なお、本明細書において、「殺菌用過酸化水素水溶液の対数減少値」は、実施例に記載の方法で測定される。

[0049] 本発明の好ましい一実施形態によれば、殺菌用過酸化水素水溶液は水洗除去率に優れる。具体的には、噴霧ノズル等に安定化剤に由来する付着物が存在する場合、当該付着物を除去できるため、より好適に殺菌用過酸化水素水溶液を使用することができる。殺菌用過酸化水素水溶液の水洗除去率は、66%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、74%以上であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、「殺菌用過酸化水素水溶液の水洗除去率」は、実施例に記載の方法で測定される。

[0050] ＜対象物の殺菌方法＞

本発明の一形態によれば、対象物の殺菌方法が提供される。当該対象物の殺菌方法は、上述の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させることを含む。

[0051] (殺菌剤)

殺菌剤は、上述の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む。殺菌剤はキャリアガスをさらに含んでもよい。

[0052] ミストおよび気体

ミストおよび気体は、例えば、殺菌用過酸化水素水溶液を超音波処理する方法、殺菌用過酸化水素水溶液を加熱する方法等により調製することができる。この際、殺菌用過酸化水素水溶液中に含まれる成分、例えば、水の少なくとも一部は揮発によって除去されうる。

[0053] 殺菌剤はミストのみを含んでもよいし、気体のみを含んでもよいし、ミストおよび気体の両方を含んでもよい。

[0054] キャリアガス

キャリアガスは、特に制限されないが、空気、窒素、酸素、オゾン、ヘリウム、アルゴン、クリプトン等が挙げられる。これらのうち、低コストである観点から、空気であることが好ましい。なお、上述のキャリアガスは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 殺菌剤の温度は、用途によっても異なるが、30～250℃であることが好ましく、50℃～200℃であることがより好ましく、100℃～150℃であることがさらに好ましい。

[0056] (対象物)

対象物は有体物であっても無体物であってもよい。

[0057] 前記有体物としては、特に制限されないが、包装容器、食品機械、ペットボトル、ペットボトルプリフォーム、実験器具、医療器具、衛生器具、調理器具、食品等が挙げられる。

[0058] 前記無体物としては、自動車内、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、航空機内、トイレタリー施設、廃棄物処理施設、畜舎等の空間が挙げられる。

[0059] 上述の殺菌用過酸化水素水溶液は、噴霧ノズル等に安定化剤に由来する付着物が存在する場合であっても好適に使用することができ、特に、殺菌効果

が高い。このため、少量の殺菌用過酸化水素水溶液で効果的に殺菌をすることができるとができる。

[0060] <殺菌された対象物の製造方法>

本発明の一形態によれば、殺菌された対象物の製造方法が提供される。前記殺菌された対象物の製造方法は、上述の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させることを含む。

[0061] 殺菌剤および対象物は、上記対象物の殺菌方法と同様である。このうち、殺菌された対象物の製造方法においては、前記対象物が有体物であることが好ましい。

実施例

[0062] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0063] [実施例1]

蒸留精製して得られた過酸化水素を純水に溶解して35質量%の過酸化水素水溶液を調製し、次いで3質量ppmのオルトリン酸、0.7質量ppmの硫酸カリウムアルミニウムを添加することで、過酸化水素水溶液を製造した。

[0064] なお、過酸化水素水溶液中のカリウムイオン濃度およびアルミニウム濃度を、ICP発光分析装置iCAP6000(ThermoFisherScientific製)の方法で測定したところ、それぞれ100質量ppbおよび73質量ppbであった。また、硫酸イオン濃度およびリン酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフィーDX-500(Dionex製)を用いて測定したところ、それぞれ521質量ppbおよび2907質量ppbであった。得られた結果を下記表1に示す。

[0065] [実施例2]

硫酸カリウムアルミニウムの添加量を1質量ppmに変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で過酸化水素水溶液を製造した。

[0066] 実施例 1 と同様の方法で、カリウムイオン濃度、アルミニウム濃度、硫酸イオン濃度、およびリン酸イオン濃度を測定したところ、それぞれ 150 質量 p p b、104 質量 p p b、744 質量 p p b、および 2907 質量 p p b であった。得られた結果を下記表 1 に示す。

[0067] [実施例 3]

硫酸カリウムアルミニウムの添加量を 1.3 質量 p p m に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で過酸化水素水溶液を製造した。

[0068] 実施例 1 と同様の方法で、カリウムイオン濃度、アルミニウム濃度、硫酸イオン濃度、およびリン酸イオン濃度を測定したところ、それぞれ 200 質量 p p b、136 質量 p p b、967 質量 p p b、および 2907 質量 p p b であった。得られた結果を下記表 1 に示す。

[0069] [実施例 4]

硫酸カリウムアルミニウムの添加量を 2.0 質量 p p m に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で過酸化水素水溶液を製造した。

[0070] 実施例 1 と同様の方法で、カリウムイオン濃度、アルミニウム濃度、硫酸イオン濃度、およびリン酸イオン濃度を測定したところ、それぞれ 300 質量 p p b、209 質量 p p b、1488 質量 p p b、および 2907 質量 p p b であった。得られた結果を下記表 1 に示す。

[0071] [比較例 1]

硫酸カリウムアルミニウムの添加量を 0.6 質量 p p m に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で過酸化水素水溶液を製造した。

[0072] 実施例 1 と同様の方法で、カリウムイオン濃度、アルミニウム濃度、硫酸イオン濃度、およびリン酸イオン濃度を測定したところ、それぞれ 90 質量 p p b、63 質量 p p b、446 質量 p p b、および 2907 質量 p p b であった。得られた結果を下記表 1 に示す。

[0073] [比較例 2]

硫酸カリウムアルミニウムの添加量を 2.1 質量 p p m に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で過酸化水素水溶液を製造した。

[0074] 実施例 1 と同様の方法で、カリウムイオン濃度、アルミニウム濃度、硫酸イオン濃度、およびリン酸イオン濃度を測定したところ、それぞれ 3 2 0 質量 p p b、2 1 9 質量 p p b、1 5 6 3 質量 p p b、および 2 9 0 7 質量 p p b であった。得られた結果を下記表 1 に示す。

[0075] [表1]

	添加剤		組成			
	オルトリン酸 [質量 ppm]	硫酸カリウムアルミニウム [質量 ppm]	カリウム濃度 [質量 ppb]	Al 濃度 [質量 ppb]	硫酸イオン濃度 [質量 ppb]	リン酸イオン濃度 [質量 ppb]
実施例 1	3.0	0.7	100	73	521	2907
実施例 2	3.0	1.0	150	104	744	2907
実施例 3	3.0	1.3	200	136	967	2907
実施例 4	3.0	2.0	300	209	1488	2907
比較例 1	3.0	0.6	90	63	446	2907
比較例 2	3.0	2.1	320	219	1563	2907
						7.1
						7.2
						7.1
						7.1
						7.1
						7.1

[0076] [評価]

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 2 で製造した過酸化水素水溶液の評価を行った。

[0077] (安定剤堆積ノズルの作製)

模擬的に長期使用状態を再現したノズルを作製した。

[0078] 具体的には、蒸留精製して得られた過酸化水素を純水に溶解して 35 質量 % の過酸化水素水溶液を調製し、次いで 501 質量 ppm のオルトリン酸、167 質量 ppm の硫酸カリウムアルミニウムを添加することで、安定剤堆積ノズル作製用過酸化水素水溶液を製造した。

[0079] 次に、300℃に加熱したノズルに 5.0 g/min の流量で安定剤堆積ノズル作製用過酸化水素水溶液を約 24 時間送液し、気化させることで、ノズル内面に安定剤を堆積させた。安定剤堆積後のノズル重量を測定して、安定剤堆積前のノズル重量との重量差を付着量 (g) とした。なお、使用したノズル構造は以下の通りである。

[0080] ノズル構造

材質：SUS316

サイズ：25×220mmH

[0081] (殺菌試験)

10⁴、10⁵、および 10⁶ の枯草菌芽胞を各々付着させた 500 mL の PET 製ボトルを用意した。120℃に加熱した前記安定剤堆積ノズルに、製造した過酸化水素水溶液を空気と混合させながら一定速度（過酸化水素水溶液の送液流量：60 mL/min、空気流量：100 L/min）で送液して気化させ、ボトルの内部に毎分 0.1 m³ の風量で 0.6 秒間吹き込むことにより、ボトル内面を殺菌した。

[0082] 殺菌後のボトル内にトリプトソイブイオン培地を無菌的に分注して培養を行い、殺菌性の有無を評価した。具体的には確率論的に最確数 (MPN : most probable number) で生残菌数を算出し、対数減少値を次式により求めた。

[0083]

[数1]

$$\text{対数減少値 (LRV: Logarithmic reduction value)} = \log \frac{\text{付着菌数}}{\text{生菌数}}$$

[0084] 殺菌効果は以下の基準に準拠して判定した。得られた結果を下記表 2 に示す。

- [0085] A : 対数減少値が 6.8 以上
B : 対数減少値が 6.4 以上 6.8 未満
C : 対数減少値が 6.1 以上 6.4 未満
D : 対数減少値が 6.1 未満

[0086] (水洗除去率)

上記殺菌試験後の安定剤堆積ノズルを、純水を用いて以下の条件で洗浄した。

[0087] 洗浄条件

洗浄圧力 : 0.17 MPa

洗浄時間 : 6 min

[0088] 洗浄、乾燥後の安定剤堆積ノズルの重量を再度測定して、安定剤堆積前のノズル重量との重量差を残留量 (g) とした。上記安定剤堆積ノズルの付着量 (g) と、洗浄後の安定剤堆積ノズルの残留量 (g) とから、下記式に基づいて水洗除去率 (%) を算出した。なお、水洗除去率が高いほど、過酸化水素水溶液の使用によって、安定剤堆積ノズルに付着していた安定化剤に由来する付着物を高い除去率で水洗除去できたといえる。

[0089] [数2]

$$\text{水洗除去率(\%)} = \frac{[\text{付着量(g)} - \text{残留量(g)}]}{\text{付着量(g)}} \times 100$$

[0090] 水洗除去率は以下の基準に準拠して判定した。得られた結果を下記表 2 に

示す。

- [0091] A : 74 %以上
B : 70 %以上 74 %未満
C : 66 %以上 70 %未満
D : 66 %未満

[0092] [表2]

	評価結果	
	殺菌効果 [LRV]	水洗除去率 [%]
実施例 1	B	B
実施例 2	A	A
実施例 3	A	B
実施例 4	B	C
比較例 1	D	C
比較例 2	D	D

- [0093] 表 2 から明らかなように実施例 1 ～ 4 で製造した過酸化水素水溶液は殺菌効果に優れることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 過酸化水素、カリウムイオン、および水を含む、殺菌用過酸化水素水溶液であって、
- 前記カリウムイオンの含有率が、前記殺菌用過酸化水素水溶液の全質量に対して、95～310ppbである、殺菌用過酸化水素水溶液。
- [請求項2] 前記カリウムイオンが、硫酸カリウムアルミニウム由来である、請求項1に記載の殺菌用過酸化水素水溶液。
- [請求項3] 硫酸イオンおよびアルミニウムをさらに含み、
- 硫酸イオンの含有率が、アルミニウムの含有率に対して、10倍未満である、請求項1または2に記載の殺菌用過酸化水素水溶液。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させることを含む、対象物の殺菌方法。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の殺菌用過酸化水素水溶液のミストおよび気体の少なくとも1つを含む殺菌剤を対象物に接触させることを含む、殺菌された対象物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A01N 59/00**(2006.01)i; **A01P 3/00**(2006.01)i

FI: A01N59/00 A; A01P3/00

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)

A01N59/00; A01P3/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2015/008784 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 22 January 2015 (2015-01-22) examples, tables 1, 2, 3, paragraphs [0001]-[0006]	1-5
X	WO 2018/142810 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 09 August 2018 (2018-08-09) example, table 1, paragraphs [0001]-[0009]	1-5
A	WO 2016/114273 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 21 July 2016 (2016-07-21) claims, examples, table 1	1-5

☐ 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

25 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007815

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015/008784	A1	22 January 2015	CN	105377752	A	
				KR	10-2016-0032015	A	
				TW	201536362	A	
WO	2018/142810	A1	09 August 2018	CN	110191640	A	
				KR	10-2019-0111904	A	
				TW	201832663	A	
WO	2016/114273	A1	21 July 2016	CN	107105641	A	
				KR	10-2017-0104447	A	
				TW	201635903	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A01N 59/00(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i FI: A01N59/00 A; A01P3/00														
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）） A01N59/00; A01P3/00														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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												
X	WO 2015/008784 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.01.2015（2015 - 01 - 22） 実施例、[表1]、[表2]、[表3]、段落[0001] - [0006]	1-5												
X	WO 2018/142810 A1（三菱瓦斯化学株式会社）09.08.2018（2018 - 08 - 09） 実施例、[表1]、段落[0001] - [0009]	1-5												
A	WO 2016/114273 A1（三菱瓦斯化学株式会社）21.07.2016（2016 - 07 - 21） 請求の範囲、実施例、[表1]	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 25.03.2022	国際調査報告の発送日 05.04.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 水島 英一郎 4H 3968 電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007815

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/008784	A1	22.01.2015	CN	105377752	A	
				KR	10-2016-0032015	A	
				TW	201536362	A	
WO	2018/142810	A1	09.08.2018	CN	110191640	A	
				KR	10-2019-0111904	A	
				TW	201832663	A	
WO	2016/114273	A1	21.07.2016	CN	107105641	A	
				KR	10-2017-0104447	A	
				TW	201635903	A	