

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5300759号  
(P5300759)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F 1

A O 1 N 59/16 (2006.01)

A O 1 N 59/16 Z

A O 1 N 25/02 (2006.01)

A O 1 N 25/02

A O 1 N 25/30 (2006.01)

A O 1 N 25/30

A O 1 P 1/00 (2006.01)

A O 1 P 1/00

A O 1 P 3/00 (2006.01)

A O 1 P 3/00

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-32886 (P2010-32886)  
 (22) 出願日 平成22年2月17日 (2010.2.17)  
 (65) 公開番号 特開2011-168518 (P2011-168518A)  
 (43) 公開日 平成23年9月1日 (2011.9.1)  
 審査請求日 平成24年11月15日 (2012.11.15)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 512203931  
 イーダ株式会社  
 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目6番4号  
 (74) 復代理人 100131576  
 弁理士 小金澤 有希  
 (74) 代理人 100105315  
 弁理士 伊藤 温  
 (72) 発明者 片岡 長昭  
 岐阜県岐阜市柳津町上佐波2-85-1  
 (72) 発明者 水野 雅友  
 岐阜県各務原市蘇原寺島町2-94-5  
 (72) 発明者 西嶋 康祐  
 東京都渋谷区千駄ヶ谷四丁目10番8号  
 日本エコロジア株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性液体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抗菌作用を有する金属イオンと、水に不溶の金属塩を生成する界面活性剤と、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとから成り、

前記金属イオンが、亜鉛イオン、銅イオン、鉄イオン、銀イオンからなる群から選ばれる一種のイオン又は二種以上のイオンの組合せであり、

前記界面活性剤が、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルの中の少なくともいずれか一種である、食品用抗菌性液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗菌性液体組成物に関し、特に、安全性の高い抗菌性液体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

高級アルコールや低級脂肪酸塩やカプリル酸モノグリセリドなども静菌作用を有することが知られているが、カプリル酸モノグリセリドは分子中にエステル結合を有するため、酸、又はアルカリで容易に加水分解され長期安定性に欠ける（特許文献1）。

【0003】

非イオン界面活性剤及び、親水基としてカルボキシル基を含まないアニオン界面活性剤（非カルボン酸型）、アルミニウム塩や鉄塩の3価金属塩を含有する殺菌性液体洗浄剤組

成物が開示されている（特許文献2）。非イオン界面活性剤や、カルボキシル基を含むアニオン界面活性剤では効果がないこと、1価、2価の金属塩では効果が小さく、十分な効果を得ようとする塩析を起こし実用的でないことが記載されている。

【0004】

亜鉛、有機系抗菌剤、酸、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤から成る液体消臭剤組成が開示されている（特許文献3）。

【0005】

銅、亜鉛イオンと特定の酸成分と特定のアニオン界面活性剤（非カルボン酸型）及び、非イオン界面活性剤から成る消臭効果のある洗浄剤組成が開示されている（特許文献4）。カルボキシル基を含むアニオン界面活性剤においては、金属イオンが結合されてしまい、不溶性塩を生成し防臭消臭効果が激減してしまうことが示されている。非イオン界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型や、多価アルコール型としてグリセロール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルが示されている。

【0006】

又、アルコールを必須成分とした抗菌性組成物も提案されている（特許文献5～10）。

【0007】

ユーカリ抽出物、グリセリン脂肪酸エステルを含む天然物由来の殺菌剤が示されているが、高濃度のアルコールを含むことを必須としている（特許文献5）。

【0008】

ポリグリセリン脂肪酸エステルとモノグリセリン脂肪酸エステル、アミノ酸及び、低級アルコールを含む水性殺菌消臭剤が示されているが、20%のアルコールを必須成分としている（特許文献6）。

【0009】

安全性の高い抗菌、抗ウィルス性、消臭力のある組成が提案されているが、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤が不可欠成分であり、食品に導入することは制約がある。又、元々、抗菌力のある界面活性剤が機能成分であることから、アルコール不含有の組成物であっても抗菌効果を有しているが、枯草菌、セレウス菌、ネコカリンウィルス、SARSウィルスに対しては効果発現のためにアルコールが必須成分となっている（特許文献7）。

【0010】

特許文献10では、アルコールベースのウィルス不活性剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開昭51-91327号公報

【特許文献2】特開平7-292397号公報

【特許文献3】特開2004-357746号公報

【特許文献4】特開2008-214621号公報

【特許文献5】特開2001-81007号公報

【特許文献6】特開2008-156329号公報

【特許文献7】特開2008-279104号公報

【特許文献8】特開昭58-81770号公報

【特許文献9】特開昭57-58876号公報

【特許文献10】特許第4126068号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、食品にも適用可能なくらい安全性の高い抗菌剤の抗菌力レベルは、菌量が少ない場合には静菌的には作用するが、例えば $10^6$ 個/ml以上の高濃度の菌量下や

10

20

30

40

50

、実際の適用現場での抗菌効果は期待レベルにはない。又、食品添加物として許可されている材料のみから構成された組成物は、概して、酸、アルカリによって分解されやすく、品質の長期安定性に欠ける。更に、こうした安全性の高い抗菌性の組成物は、エタノールのような低級アルコールを不可欠必須成分とし、その組成物の抗菌作用の発現はエタノールの抗菌力に依拠している。食品添加物として認められている材料のみから構成される抗菌性液体組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

食品添加物として認められている界面活性剤（乳化剤）と、抗菌力のある金属イオンとの間で生成する不溶性金属塩を含有する分散水溶液（コロイド）の組成物。

10

【0014】

抗菌性を有する金属イオンとショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル間で生成する不溶性金属塩にも抗菌力があること。

【0015】

金属イオン自体の抗菌力よりも、生成した不溶性金属塩の分散水溶液の抗菌力の方が高いこと。

【0016】

不溶性金属塩は、酸、アルカリにも強く、長期間品質が安定していること。

【0017】

生成した不溶性塩は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを導入することにより、均質な分散水溶液状態（コロイド）として保持できることを見出した。

20

【0018】

銅、亜鉛の硫酸塩、グルコン酸塩、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、食品添加物として認められている。

【0019】

本発明は、例えば特開平7-292397、特開2008-214621においては好ましくないとされている塩析物、つまり不溶性金属塩生成及び、その生成条件を積極的に活用したものである。すなわち、界面活性剤を使用する場合、金属イオンは石鹸カスを生成し、界面活性を低下さす原因となるため避けられてきているが、本発明では、石鹸カス

30

【発明の効果】

【0020】

プラスに帯電した不溶性金属塩のコロイドがマイナスに帯電している菌体表面に吸着しやすくなり、相乗効果を発揮する。

界面活性剤を有する不溶性金属塩コロイドの浸透力が大きく、菌体内部に入りやすくなる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

【実施例】

40

【0022】

抗菌試験評価方法

大腸菌の抗菌試験方法

緑膿菌群をハートインヒュージョンブイヨン（日水製薬（株）製）培養液で、36、12時間で3日間培養し、菌数を $10^8$ 個/ml以上になるように調整した。この培養液1mlを実施例組成物9mlの溶液中に滴下し、5分間感作させた後、検体1mlを標準寒天培地（日水製薬（株）製）20~25mlと攪拌混合し凝固させ37、24時間培養し、菌の生菌数を観察し、菌数が $10^1$ 個/ml未満になった場合の評価をとした。 $10^1$ 個/ml以上は×とした。

【0023】

50

### 枯草菌の抗菌試験方法

枯草菌をハートインヒュージョンブイヨン（日水製薬（株）製）培養液で、36℃、12時間で3日間培養し、菌数を $10^6$ 個/ml以上になるように調整した。この培養液1mlを実施例組成物9mlの溶液中に滴下し、5分間感作させた後、検体1mlを標準寒天培地（日水製薬（株）製）20～25mlと攪拌混合し凝固させ37℃、48時間培養し、菌の生菌数を観察し、菌数が $10^1$ 個/ml未満になった場合の評価を○とした。 $10^1$ 個/ml以上は×とした。

#### 【0024】

#### パチルス セレウス菌 芽胞液

セレウス菌を芽胞形成用培地に接種し、35℃、10時間培養した。培養後、滅菌生理食塩水で収穫した菌液を65℃、30分間で加熱した。加熱後の菌液は3,500ppm、15分遠心分離処理後、滅菌生理食塩水を用いて菌数が $10^6$ 個/ml以上になるように作製したものを試験芽胞菌液とした。

この芽胞菌液1mlを実施例組成物9mlの溶液中に滴下し、5分間感作させた後、検体1mlを標準寒天培地（日水製薬（株）製）20～25mlと攪拌混合し凝固させ35℃、48時間培養し、菌の生菌数を観察し、菌数が $10^1$ 個/ml未満になった場合の評価を○とした。 $10^1$ 個/ml以上は×とした。

#### 【0025】

硫酸亜鉛（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）は、濃度0.3wt.%以上の水溶液で抗菌効果があった。

#### 【0026】

- ・モノグリセリン脂肪酸エステル（第一工業製薬製、MG80）
- ・ソルビタン脂肪酸エステル（第一工業製薬製、ソルゲン110）
- ・ショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬製、コスメライクL160）

は、抗菌力があると言われているが、本発明者の試験方法では2%濃度においても抗菌効果はなかった。

#### 【0027】

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（日油製、ウィルサーフTF80）には、抗菌活性はなかった。

#### 【0028】

#### 実施例1～11、比較例12～21、実施例22～27

実施例1では、硫酸亜鉛（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.1gr（Znイオンとして約200ppm）を蒸留水80grに溶解した後、モノグリセリン脂肪酸エステル0.3grを添加攪拌し、全量で100grになるように蒸留水を追加した。実施例1に準じて表1又は2に示す組成の実施例2～11、比較例12～21、実施例22～27の組成物を調製した。

この溶液は不溶性塩を析出沈降するが、攪拌により、即座にコロイド分散液となった。この現象はポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを含まない、他の実施例においても同様に観察できた。

#### 【0029】

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを含む、実施例7、9、10、11では、不溶性塩は微細に分散し、析出沈降が観察できない均質なコロイド分散液となった。

硫酸亜鉛と、これらの界面活性剤の量比は1：1以上であれば硫酸亜鉛は完全に不溶性塩になった。

#### 【0030】

不溶性塩の分散が必要なポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル量は0.1%以上であった。

#### 【0031】

表1、表2に示すように、硫酸亜鉛水溶液自体の抗菌力よりも、界面活性剤と反応して生成した不溶性塩を含む分散水溶液の抗菌力の方が高くなった。

#### 【0032】

当然のことながら本発明の組成物は、目的に応じてエタノール等の低級アルコールを導入しても何ら効果に影響しない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 3 】

又、食品添加物として認められているゲラニオール、シトロネロール、オイゲノール、リナロール、テレピネオール、チモール、メントール、リモネン、ペリラアルデヒド等の香料や精油を導入しても何ら影響しない。

## 【 0 0 3 4 】

本発明組成物は、ノロウイルスに対しても有効であると考えられる。

\*アルコールは、タンパク質を変性するので、食品等では極力、低濃度に行っている。

## 【 0 0 3 5 】

本発明は、食品添加物材料のみによって構成したが、用途によっては金属イオンと不溶性金属塩を生成するその他の界面活性剤や脂肪酸でもよい。

10

(例)

金属イオン：銀、銅、亜鉛、鉄、マンガン

界面活性剤：アニオン界面活性剤全般

カルボキシ基を含むノニオン界面活性剤

両性界面活性剤

脂肪酸：油脂全般、脂肪酸

## 【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

(重量%)

	実 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
硫酸亜鉛	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.4
モノグリセリン脂肪酸エステル	0.3	0.3	—	—	—	—	0.3	—	—	—	0.1	—	—	—	—
ソルビタン脂肪酸エステル	—	—	0.3	0.3	—	—	—	0.5	0.5	—	0.1	—	—	—	—
シヨ糖脂肪酸エステル	—	—	—	—	0.3	0.3	—	—	—	0.3	0.1	—	—	—	—
ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.2	0.1	0.1	—	—	—	—
蒸留水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
大腸菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
枯草菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
セレウス芽胞菌	×	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

【表 2】

(重量%)

表 2

	比 較 例						実 施 例					
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
硫酸亜鉛	0.05	0.1	0.15	—	—	—	0.05	0.1	0.15	—	—	—
硝酸銀	—	—	—	0.02	0.05	0.1	—	—	—	0.02	0.05	0.1
モノグリセリン脂肪酸エステル	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—
ソルビタン脂肪酸エステル	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	0.3	—
シヨ糖脂肪酸エステル	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	0.15
ホリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	0.15
蒸留水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
大腸菌	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
枯草菌	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
セレウス芽胞菌	×	×	○	×	×	×	×	○	○	○	○	○

10

20

30

40

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>A 0 1 N</b>	<b>59/20</b>	<b>(2006.01)</b>	A 0 1 N 59/20
<b>A 2 3 L</b>	<b>3/34</b>	<b>(2006.01)</b>	A 0 1 N 59/16 A
			A 2 3 L 3/34

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 4 6 8 0 8 ( J P , A )  
 特開平 1 1 - 0 3 5 4 0 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 6 3 1 1 7 ( J P , A )  
 特開平 0 9 - 0 6 7 2 3 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 A 0 1 N 5 9 / 1 6  
 A 0 1 N 5 9 / 2 0  
 A 2 3 L 3 / 3 4  
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )