

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5692657号
(P5692657)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO1B 11/04 (2006.01)	CO1B 11/04	
A61L 9/01 (2006.01)	A61L 9/01	F
A61L 9/14 (2006.01)	A61L 9/14	
BO1J 39/04 (2006.01)	BO1J 39/04	120

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544716 (P2011-544716)	(73) 特許権者	511023761 エヴァテック株式会社 東京都府中市日新町二丁目13番地14
(86) (22) 出願日	平成23年4月19日(2011.4.19)	(73) 特許権者	513284911 株式会社AsGarden 東京都調布市布田6丁目44番地9
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/059641	(74) 代理人	100150142 弁理士 相原 礼路
(87) 国際公開番号	W02011/136091	(72) 発明者	牧野和徳 東京都府中市日新町二丁目13番地14
(87) 国際公開日	平成23年11月3日(2011.11.3)	(72) 発明者	寺田 稔 東京都多摩市一ノ宮一丁目45番地
審査請求日	平成23年10月14日(2011.10.14)		
審判番号	不服2013-22180 (P2013-22180/J1)		
審判請求日	平成25年11月12日(2013.11.12)		
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2010/057333		
(32) 優先日	平成22年4月26日(2010.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弱酸性次亜塩素酸、並びにその製造装置および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弱酸性次亜塩素酸溶液の製造方法であって、
次亜塩素酸塩溶液を、弱酸性イオン交換体が充填された容器を通過させる工程であって、前記次亜塩素酸塩溶液は、前記容器を通過するときに塩素ガスが発生するpH以下に低下することなく通過する工程を含み、

前記次亜塩素酸塩溶液は、10000ppm以上であってもよい、製造方法。

【請求項2】

前記弱酸性イオン交換体が充填された容器を通過した後の弱酸性次亜塩素酸溶液のpHは、pH3.5～pH7.5であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、次亜塩素酸水溶液の製造装置および製造方法に関する。より詳細には、本発明は、酸を使用することなく、かつ実質的に塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造するための装置および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

以前より、次亜塩素酸は、殺菌作用を有することが知られている。このため、次亜塩素酸溶液は、多種多様な分野において利用されており、水道水の殺菌および食品の殺菌などに

も利用されてきた。

【0003】

この次亜塩素酸の殺菌効果は、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩、水および酸の反応により、次亜塩素酸イオンと水素イオンが結合して生成される分子状の次亜塩素酸によって発揮される。

【0004】

次亜塩素酸を殺菌目的で使用する場合、一般に、非解離の分子状の次亜塩素酸の状態が最も殺菌効果が高いことが知られている。また、次亜塩素酸ナトリウムなどから製造される次亜塩素酸塩溶液は、その溶液のpHにより、殺菌効果が著しく変動することが知られている。一般に、アルカリ性のpHでは、次亜塩素酸が次亜塩素酸イオンとして存在し、殺菌効果は低い。一方、酸性のpHでも、殺菌効果は低く、さらに塩素ガスを発生してしまう。通常、次亜塩素酸において、そのpHがおよそ3.5～6.5のときに、分子状の次亜塩素酸の存在率が高いと考えられている。

【0005】

一方、次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、アルカリ性の溶液として製造される。また、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、一般的に殺菌水として使用される濃度である50～100ppmまで希釈しても、pHは、8.5～9.5程度までしか下がらない。このため、次亜塩素酸を殺菌目的で使用する場合、殺菌効果の高いpHまでpHを下げる必要がある。

【0006】

次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHを下げる方法として、電解法および二液法などが知られている。しかし、電解法は、電解槽を備えた装置を必要とし、メンテナンス費が高価である。また、電極を必要とし、コストもかかる。さらに、電解法では、低濃度の弱酸性次亜塩素酸しか製造することができない。一方、二液法は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を塩酸と混合することにより、pHを酸性側に調製する方法である。この方法は、塩酸などの酸によりpHを調整しているため、次亜塩素酸ナトリウムと酸とを混合するという工程を含み、安全性の問題が生じる。特に、次亜塩素酸ナトリウムと塩酸とを混合すると塩素ガスを発生してしまい、非常に危険である。弱酸性次亜塩素酸の製造において、高濃度の次亜塩素酸ナトリウムと酸を原料として使用する限り、危険であることに変わりはない。このため、pHを下げると殺菌力が上がるとわかっていても、pHの調節が難しく、pH値を下げすぎると塩素ガスが発生することから気軽に応用できないという問題がある。したがって、根本的に塩素ガス発生危険を伴わない製造方法が望まれている。

【0007】

次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHを下げるために、塩酸を使用しない方法として、特許文献1および特許文献2には、イオン交換樹脂を使用した方法が開示されている。特許文献1には、塩酸の代わりに、ミネラルなどの陽イオンを含む水を水素置換型イオン交換樹脂でイオン交換することによりpHを低下させた溶液を使用して、次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpH値を下げる方法が開示されている。しかし、この方法では、得られた酸性溶液を次亜塩素酸ナトリウムと混合した後に、pHが塩素ガスを発生してしまう値まで低下しており、塩素ガスの発生を避けられない。特に、全量をイオン交換した場合は、pHが2.7まで低下されることが記載されている。このため、イオン交換により酸性溶液を得た後に、次亜塩素酸ナトリウムと混合する工程を必要とするため、手間がかかってしまう。

【0008】

また、特許文献2には、塩類を一切含有しない次亜塩素酸を製造することを目的として、次亜塩素酸を製造するための方法が開示されている。この方法では、まず次亜塩素酸ナトリウム溶液を水素置換型イオン交換樹脂で処理して金属イオンを水素イオンで置換する。次いで、得られた溶液を陰イオン交換樹脂で処理して、塩素イオンを水酸イオンで置換する工程を有する。したがって、2種類のイオン交換樹脂で処理することが必要であり、この方法も手間がかかり、次亜塩素酸のpHの調整が困難である。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液を水素置換型イオン交換樹脂で処理すると、液性が強酸性となり、殺菌効果が低下してしまうことが開示されている。さらに、塩素ガスの発生を避けられない。

【 0 0 0 9 】

上記の通り、酸を使用することなく、かつ実質的に有毒な塩素ガスを発生することなく、弱酸性次亜塩素酸を製造する装置および方法が望まれている。次亜塩素酸は、特にpHを3.5～7程度にした場合、塩素ガスを発生することなく、安全かつ強力な殺菌効果を有する。したがって、このようなpHの弱酸性次亜塩素酸を容易かつ安全に製造する装置および方法が望まれている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開平6 - 206076号公報

10

【 特許文献 2 】 特開2009 - 274950号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明は、酸を使用することなく、かつ実質的に塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造するための装置および方法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 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体を使用することにより、塩酸などの酸を使用することなく、かつ塩素ガスを発生するような値までpHを低下させることなく、次亜塩素酸水溶液を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、弱酸性次亜塩素酸の製造方法であって、次亜塩素酸塩溶液を、塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体で処理する工程を含む、製造方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、次亜塩素酸塩が次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムまたは次亜塩素酸カルシウムであることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、弱酸性イオン交換体で処理した後の弱酸性次亜塩素酸のpHが、pH3.5～pH7.5であることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、次亜塩素酸塩溶液が、500ppm以上であることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体を備える、弱酸性次亜塩素酸の製造装置を提供する。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、上記弱酸性次亜塩素酸の製造装置であって、次亜塩素酸塩溶液の希釈装置と、弱酸性イオン交換体が充填された容器とをさらに備えた、上記弱酸性次亜塩素酸の製造装置を提供する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体と弱酸性次亜塩素酸を噴霧するための噴霧手段とを備えた、殺菌装置を提供する。

【 0 0 2 0 】

さらに、本発明は、次亜塩素酸カルシウムと塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体とを含む、弱酸性次亜塩素酸の製造のための容器を提供する。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明は、上記製造方法によって製造された、弱酸性次亜塩素酸を提供する。

【 発明の効果 】

50

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、酸を使用することなく、かつ塩素ガスを発生するようなpH以下にpHを低下させることなく、弱酸性次亜塩素酸水溶液を製造することができる。また、本発明によれば、高濃度の次亜塩素酸水溶液を製造することができる。さらに、本発明によれば、従来の製造方法のように、塩素ガスを発生するようなpH以下にpHを低下させることなく弱酸性次亜塩素酸を製造することができるため、従来の弱酸性次亜塩素酸よりも漂白効果の少ない弱酸性次亜塩素酸を製造することができる。また、本発明によれば、従来の製造装置のように、次亜塩素酸塩溶液に由来するミネラル成分による白化現象を防止することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】 次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体とを含む容器の一例を示す図。

【 図 2 】 本発明の装置の一例を示す概略図。

【 図 3 】 本発明の装置の一例を示す概略図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、アルカリ性を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液を弱酸性イオン交換体で処理することにより、塩素ガスを実質的に発生させずにpH3.5～7.5程度の弱酸性次亜塩素酸水溶液を得ることができることを見いだした。

【 0 0 2 5 】

本明細書において、塩素ガスが発生するpH以上とは、次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させたときに、塩素ガスを実質的に発生しないpHの範囲をいう。また、本明細書において、弱酸性には、アルカリ性の次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させたときに、塩素ガスを実質的に発生しないpHの範囲を含む。たとえば、弱酸性とは、弱酸性～中性の範囲、pHが約3.5～7.5の値の範囲、特に4.0～7.0の値の範囲であることをいう。塩素ガスを実質的に発生しないとは、生体にとって危険なレベルで塩素ガスを実質的に発生しないこと、次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させたときに溶液から塩素の気泡が発生していることを実質的に確認することができないこと、または次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させたときに塩素による漂白作用を実質的にないことをいう。当該技術分野において、一般的にpH4.0であっても塩素ガスを実質的に発生せず、pH3.5程度までは塩素ガスを生じないと考えられている。したがって、塩素ガスが発生するpHには、このようなpH以下のpHの範囲を含む。

【 0 0 2 6 】

以下、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法について、詳細に説明する。本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法は、次亜塩素酸塩溶液を弱酸性イオン交換体で処理する工程を含む。本明細書において、次亜塩素酸塩溶液とは、当業者に一般的に認識されるとおり、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)、次亜塩素酸カリウム (KClO) および次亜塩素酸カルシウム (Ca(ClO)₂) などの任意の次亜塩素酸の塩を含む溶液をいう。次亜塩素酸塩は、市販の材料および当業者に周知の方法によって製造された材料を使用することができる。また、溶液は、水などの任意の溶液中のものであることができる。また、緩衝液中の溶液であることもできる。さらに、次亜塩素酸塩溶液には、任意の添加物を含むことができる。たとえば、次亜塩素酸塩溶液には、炭酸水素ナトリウムおよび乳酸カルシウムなどの任意の弱酸塩を含むことができる。このような添加物を含むことにより、次亜塩素酸塩溶液をより殺菌活性の高いpHに調整することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の方法において、次亜塩素酸塩溶液は、任意の濃度の溶液を使用することができる。たとえば、市販されている12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を希釈して、10～12000ppm以上の濃度、たとえば100、200、500、1000、10000および12000ppmで使用することができる。本発明の方法によれば、10000ppmといった従来の方法では製造することができない濃度の弱酸性次亜塩素酸を製造することができる。また、殺菌目的で実際に使用される濃度である50～1000ppmの濃度の弱酸性次亜塩素酸を直接製造することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

また、次亜塩素酸塩溶液は、本発明の製造方法を実施する際に、調製することもできる。次亜塩素酸ナトリウムのように溶液として製造される塩だけでなく、固体の塩を使用することもできる。たとえば、次亜塩素酸カルシウムなどの固体を水に添加することにより、次亜塩素酸塩溶液を調製することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の方法では、塩素ガスが発生するpH以上で緩衝作用を持つ弱酸性イオン交換体を使用する。弱酸性イオン交換体は、たとえばカルボン酸基（COOH）を交換基として持つイオン交換体であることができる。また、弱酸性イオン交換体は、NaOHなどの塩基およびNaHCO₃のような弱酸の塩を交換することができる。本発明の方法において、弱酸性イオン交換体は、当業者に公知の任意の弱酸性イオン交換体を使用することができる。弱酸性イオン交換体は、メタクリル酸系弱酸性陽イオン交換樹脂およびアクリル酸系弱酸性陽イオン交換樹脂などの弱酸性イオン交換樹脂であることができる。たとえば、アンバーライトIRC 76（オルガノ株式会社）などの当業者に公知の弱酸性イオン交換樹脂であることができる。また、弱酸性イオン交換樹脂の他にも、セラミックおよび天然の鉱石など、イオン交換作用およびpH緩衝作用を有する任意の材料を弱酸性イオン交換体使用することができる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明に使用される弱酸性イオン交換体は、たとえば弱酸性～中性の範囲、pHが約3.5～7.5の値の範囲、特に4.0～7.0の値の範囲で緩衝作用を持つ。したがって、本発明の方法によれば、弱酸性イオン交換体で処理した後の溶液のpHは、pH3.5～7.5、たとえばpH4.0～6.5の範囲である。このため塩素ガスを発生するおそれがなく、殺菌効果も高い。また、このような緩衝作用を持つイオン交換体は、過剰な水素イオンを吸着する際に、吸着したナトリウムイオンやカルシウムイオンを放出しながら吸着するために、部分的にもpHが塩素ガスが発生するpH以下に下がることがない。そして、次亜塩素酸塩溶液と緩衝作用を持つイオン交換体との反応において、pHを下げる効果は、このイオン交換体が担っている。したがって、本発明に使用される弱酸性イオン交換体は、次亜塩素酸塩溶液のpHを下げる際に、塩素ガスを発生するpH以下となる事が一時的にも部分的にもない。従来の次亜塩素酸の製造方法のように、塩酸など酸を使用して次亜塩素酸塩溶液のpHを下げる場合、塩素ガスを発生するpHの酸と次亜塩素酸塩溶液とを混合するため、混合過程において一時的または局所的に溶液のpHが塩素ガスを発生するpHにまで低下して塩素ガスを発生するものと考えられる。しかし、本発明のように弱酸性イオン交換体を使用することにより、塩素ガスを発生することはない。また、本発明に使用される弱酸性イオン交換体は、中性塩には影響を及ぼさないであろう。

【 0 0 3 1 】

また、本発明の方法において、弱酸性イオン交換体は、任意の量で使用することができる。当業者であれば、製造する弱酸性次亜塩素酸の濃度および量などに応じて、弱酸性イオン交換体の量を調節することができるであろう。本発明の方法は、たとえ過剰量の弱酸性イオン交換体を使用して次亜塩素酸塩溶液を処理しても、生成される弱酸性次亜塩素酸のpHが低くなりすぎることではないため、非常に安全である。

【 0 0 3 2 】

上記のとおり、本発明の方法では、過剰量の弱酸性イオン交換体を使用してもpHを一定に維持することができる。したがって、本発明の方法によって次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させた後に、弱酸性イオン交換体を除去せずに弱酸性次亜塩素酸溶液中に残したままにすることにより、長期間にわたってpHを安定に維持することができる。

【 0 0 3 3 】

また、弱酸性イオン交換体は、溶液中のカルシウムおよびマグネシウムなどのミネラル成分を吸着する性質も有する。したがって、本発明の方法によって次亜塩素酸塩溶液のpHを低下させた後に、弱酸性イオン交換体を除去せずに弱酸性次亜塩素酸溶液中に残したままにすることにより、装置内に発生するミネラル成分に由来する白化を防止することがで

きる。

【0034】

白化を防止するために、たとえば、本発明の方法によつてのpHを低下させた次亜塩素酸塩溶液を、加湿器などの噴霧装置を使用して噴霧する際に、装置内に弱酸性イオン交換体を備えることができる。弱酸性イオン交換体を備える噴霧装置は、上記のとおり、水中に含まれるカルシウムおよびマグネシウムなどに由来する装置内の白化および霧化された水滴による白化を防止することができる。また、使用時に、弱酸性次亜塩素酸溶液を水などで適切な濃度に希釈する場合、希釈する水のpHに応じて希釈後の次亜塩素酸塩溶液のpHが変化してしまうかもしれない。しかし、弱酸性イオン交換体を備えた噴霧装置によれば、弱酸性イオン交換体のpH緩衝作用により、希釈後の次亜塩素酸塩溶液のpHを適切なpHに維持することができる。したがって、このような弱酸性イオン交換体を備えた噴霧装置を使用することにより、希釈後の次亜塩素酸塩溶液のpHを殺菌効果の高いpHに維持することができる。

10

【0035】

一方、弱酸性陽イオン交換樹脂の各種イオンに対する吸着の強さは、一般に価数が高いイオン程選択性が大きくなるが、特にHイオンに対する選択性が非常に大きいのが特徴である。このため、Hイオンが他の陽イオンで交換された後、塩酸または硫酸水溶液などの薬剤を使用して容易にR-COOHの形に戻すことができる。このため、繰り返し使用する時の再生が容易であり、理論化学当量より僅かに多い程度の薬剤量で再生が可能となる。

【0036】

また、次亜塩素酸ナトリウムによる漂白は、溶存塩素による塩素化反応によると考えられる。また、漂白力は、溶存塩素 > 次亜塩素酸ナトリウム > 次亜塩素酸の順序であると考えられる。本発明の方法によれば、溶存塩素を実質的に生成することなく弱酸性次亜塩素酸を製造することができるため、漂白効果が少ない弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、上記の通り、溶存塩素が実質的に生成しないため、塩素化反応が生じない。溶存塩素が多い場合は、臭気も大変強いものとなるが、本発明の方法によれば、溶存塩素を実質的に生成することなく弱酸性次亜塩素酸を製造することができるため、塩素による臭気も少ない。

20

【0037】

対照的に、強酸性陽イオン樹脂を使用して次亜塩素酸ナトリウム溶液を処理した場合、処理後の溶液のpHが3以下になってしまう。このため、殺菌効果も低下し、また塩素ガスも発生してしまう。

30

【0038】

次亜塩素酸塩溶液の弱酸性イオン交換体による処理は、任意の方法で行うことができる。たとえば、弱酸性イオン交換体が充填されたカラムに、次亜塩素酸塩溶液を通すことによつて処理することができる。また、次亜塩素酸塩溶液を含む容器内に弱酸性イオン交換体を投入することにより、バッチ法で処理することもできる。また、ティーバッグのように任意の袋内に弱酸性イオン交換体を充填し、次亜塩素酸塩溶液に浸漬することもできる。本発明の方法によれば、次亜塩素酸塩溶液を弱酸性イオン交換体で処理するだけで、容易に殺菌効果の高い弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

40

【0039】

さらに、次亜塩素酸カルシウムなどの固体の次亜塩素酸および弱酸性イオン交換体の両方を含む袋を使用することができる。たとえば、不織布でできた袋の中に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体の両方を入れたものを、弱酸性次亜塩素酸を得るために使用することができる。図1には、予め次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体を含む容器の一例を示してある。図1の上段は、不織布の中に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体を入れた際の模式図を示している。また、図1の下段は、上段に示した図の開口部を閉じた際の模式図である。不織布の内部に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体が封止される。容器には、任意の材料を使用することができる。不織布などの水を透過する容器内に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体を含めることにより、水に浸漬

50

するだけで弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。容器は、水を透過する素材でなくてもよい。水が容器内に入ることができる形状であれば、水に浸漬するだけで次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体と接触して弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、使用時に、容器から次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体を取り出して、水の中に投入することもできる。このような次亜塩素酸カルシウムなどの固体の次亜塩素酸および弱酸性イオン交換体の両方を含む袋は、固体の次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換体を含んでいるだけなので、使用前に、溶液ではなく固体として製造および保存することができる。固体の次亜塩素酸カルシウムは、任意の形状のものを使用することができる。たとえば、顆粒および粉末を使用することができる。

【0040】

次に、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造装置について、詳細に説明する。本発明の製造装置は、弱酸性イオン交換体を備える。本発明の製造装置は、たとえば図2に示したような装置であることができる。図2の装置は、次亜塩素酸塩溶液を貯留し、および希釈するための希釈装置5を備える。希釈装置5は、イオン交換樹脂が充填されたカラムなどのイオン交換体充填容器6に接続される。たとえば、希釈装置5は、希釈装置の次亜塩素酸塩溶液を弱酸性イオン交換体が充填されたイオン交換体充填容器6に導入するためのポンプを備え、ポンプを介してイオン交換体充填容器6に接続される。ポンプにより、希釈装置からイオン交換カラムに次亜塩素酸塩溶液が導入され、弱酸性イオン交換体で処理されて、弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

【0041】

また、本発明の製造装置は、たとえば図3に示したような装置であることができる。図3に示した装置では、次亜塩素酸塩溶液の希釈装置から弱酸性イオン交換体が充填された容器6に接続された流路7と、弱酸性イオン交換体が充填された容器6に接続されていない流路8を有する。また、それぞれの流路の流量を調節することができるように、構成することができる。たとえば、流路7および流路8に絞り弁または開閉弁などを設けることにより、それぞれの流路を通る溶液の混合比を調節することができる。このような装置の構成にすることにより、イオン交換後の弱酸性次亜塩素酸溶液と、イオン交換前の次亜塩素酸塩溶液を任意の量で混合することができる。たとえば、中性のpH7の溶液を製造する場合、イオン交換後の弱酸性次亜塩素酸溶液がpH5であるときに、イオン交換前の次亜塩素酸ナトリウム溶液（たとえば、pH12）を適切な量で混合することにより、pH6の溶液を得ることができる。

【0042】

また、本発明の製造装置は、図3に示したように、弱酸性イオン交換体カラムを通過した弱酸性次亜塩素酸を噴霧するための噴霧手段9をさらに備えることができる。このように、噴霧手段を備えることにより、殺菌効果を有する弱酸性次亜塩素酸を空气中に拡散させることができる。このような噴霧手段を備えた装置は、たとえば空気清浄機および空調設備などの機器に組み込むことができ、殺菌装置として使用することができる。噴霧装置は、当業者に公知の任意の装置を使用することができる。たとえば、超音波を利用した噴霧装置を使用することができる。

【0043】

また、上記のように弱酸性イオン交換体は、溶液中のカルシウムおよびマグネシウムなどのミネラル成分を吸着する性質も有する。したがって、本発明の装置において、弱酸性次亜塩素酸溶液と弱酸性イオン交換体とを接触させた状態にすることにより、装置内に発生するミネラル成分に由来する白化を防止することができる。たとえば、図3に示したような装置の噴霧手段9では、弱酸性次亜塩素酸溶液が噴霧手段9内部で霧化および循環されることとなる。このとき、噴霧手段9内部に弱酸性イオン交換体を備えることにより、弱酸性次亜塩素酸の溶液中のミネラル成分を吸着させることができる。このため、装置内部のミネラル成分による白化を防止し、装置の故障などを防ぐことができる。さらに、弱酸性次亜塩素酸溶液のpHを安定させることもできる。

【0044】

上記のとおり、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によれば、溶液のpHを塩素ガスを発生する範囲に低下させることなく、容易に弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によれば、下記の実施例に示したように、500ppm以上の高濃度の弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。さらに、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によって得られた弱酸性次亜塩素酸は、下記の実施例に示したように、従来の弱酸性次亜塩素酸と比較して、漂白活性が低い。

【実施例】

【0045】

1. 材料および方法

特に明記しない限り、実験には以下の材料を使用した。弱酸性イオン交換樹脂は、アンパーライトIRC 76（オルガノ株式会社）を使用した。500mlの量の弱酸性イオン交換樹脂を1lのカラムに充填して使用した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、市販の12%次亜塩素酸ナトリウム溶液（ツルクロンスーパー、鶴見曹達株式会社を希釈して、または希釈せずを使用した。次亜塩素酸カルシウムは、市販の顆粒剤（東ソー株式会社）を使用した。重炭酸ナトリウムは、市販の重炭酸ナトリウム（高杉製薬株式会社）を使用した。乳酸カルシウムは、市販の乳酸カルシウム（株式会社内藤商店）を使用した。

【0046】

次亜塩素酸ナトリウム溶液の弱酸性イオン交換樹脂での処理は、ポンプを弱酸性イオン交換樹脂カラムに接続した装置を使用した。貯留部の次亜塩素酸ナトリウム溶液が所望の濃度で弱酸性イオン交換樹脂を通過するように、所定の水量でポンプを使用して次亜塩素酸ナトリウム溶液を弱酸性イオン交換樹脂カラムに導入した。希釈のためには、水道水、pH7.5を使用した。

【0047】

溶液pHは、ポータブルpH計HM 30P（東亜DKK株式会社）またはpH試験紙を使用して測定した。次亜塩素酸濃度は、アクアチェックHC（日産化学工業株式会社）を使用して、遊離残留塩素濃度として測定した。

【0048】

2. 弱酸性次亜塩素酸のpH測定

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で200ppmの濃度に希釈し、弱酸性イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。カラムに導入されるとき次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約150～200ppmの濃度であり、pHは、8.7であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約150～200ppmであり、pHは、6.1～7.4であった。以下の表1に一部の結果を示した。

【表1】

	pH	濃度 ppm
希釈水	8.7	約150
樹脂生成水	6.1 ~ 6.3	約150

【0049】

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で100ppmの濃度に希釈し、弱酸性イオン交換樹脂

10

20

30

50

脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。カラムに導入されるときにの次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約100ppmの濃度であり、pHは、8.5～8.9であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約100ppmであり、pHは、6.0～6.3であった。以下の表2に一部の結果を示した。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

1 回目	p H	濃度 ppm	2 回目	p H	濃度 ppm
希釈水	8.5	100	希釈水	8.9	100
樹脂生成水	6.0～ 6.3	約100	樹脂生成水	6.0～6. 3	100

【 0 0 5 1 】

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で500ppmの濃度に希釈し、弱酸性イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表3に示すように、カラムに導入されるときにの次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、9.1～9.2であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、6.1であった。

20

【 0 0 5 2 】

【表 3】

	p H	濃度 ppm
希釈水	9.1～ 9.2	約500
樹脂生成水	6.1	約500

【 0 0 5 3 】

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で10,000ppmの濃度に希釈し、弱酸性イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表4に示すように、カラムに導入されるときにの次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、11.4～11.9であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、7.1であった。

【 0 0 5 4 】

【表 4】

希釈水濃度	pH	樹脂通過後の pH
10,000ppm	11.4 ~ 11.9	7.1

【0055】

上記工程で10,000ppmの濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液から得られた弱酸性次亜塩素酸を、さらに樹脂を通過させた。以下の表5に示すように、カラムに導入されるときに次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、7.2であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、5.8~6.5であった。

【0056】

【表 5】

pH 値	樹脂通過後の pH 値	樹脂通過
7.2	6.4 ~ 6.5	2回目
7.2	5.8 ~ 5.9	2回目

20

【0057】

本発明の方法および装置によれば、10,000ppmという非常に高濃度でも、抗菌効果を有するpH5.8~6.5の範囲の弱酸性次亜塩素酸を製造することができた。このような高濃度の弱酸性次亜塩素酸は、従来の製法では製造することができない。また、上記実験のいずれにおいても、塩素ガスを発生するような低いpHとなることはなかった。

【0058】

次に、弱酸性イオン交換樹脂としてアクリル系ダイイオン（登録商標）WK40L（三菱化学株式会社）を使用して、200ppm濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液から弱酸性次亜塩素酸を得た。この弱酸性イオン交換樹脂は、pH5.0付近にて緩衝作用を有する。

40

【0059】

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で200ppmの濃度に希釈し、弱酸性イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。カラムに導入されるときに次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、200ppmの濃度であり、pHは、8.7であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、200ppmであり、pHは、4.9であった。得られたpH4.9の弱酸性次亜塩素酸を、樹脂通過前のpHは、8.7の次亜塩素酸ナトリウム溶液と混合することにより、pH6.0の弱酸性次亜塩素酸を得ることができた。

【0060】

50

3. 炭酸水素ナトリウムを含む次亜塩素酸ナトリウム溶液のpH測定

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液100mlに、小さじ一杯（約5g）の炭酸水素ナトリウムを添加して混合した。このとき、溶解していない炭酸水素ナトリウムが残っているため、飽和溶液であることを確認した。この溶液を希釈して、200ppmの濃度の炭酸水素ナトリウム飽和次亜塩素酸ナトリウム溶液を作製し、弱酸性イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表6に示すように、カラムに導入されるとき次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約200ppmの濃度であり、pHは、8.8～8.9であった。弱酸性イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約200ppmであり、pHは、5.8～6.1であった。

【0061】

【表6】

10

1回目	pH	濃度 ppm	2回目	pH	濃度 ppm
次亜希釈水	8.9	200<	次亜希釈水	8.8	200
樹脂生成水	5.8～ 6.0	200<	樹脂生成水	5.9～6. 1	200

【0062】

4. 次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換樹脂の反応

以下の3つの実験を行った。

1. 顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03gを不織布の袋に入れ100mlの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、8.6であった。

2. 顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03gと弱酸性イオン交換樹脂0.6gを不織布の袋に入れ100mlの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、7.3であった。

3. 顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03g、弱酸性イオン交換樹脂0.6g、および乳酸カルシウム0.6gを不織布の袋に入れ100mlの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、5.2であった。

【0063】

上記のとおり、次亜塩素酸カルシウムと弱酸性イオン交換樹脂を反応させることにより、容易にpH 5.2～7.3の弱酸性次亜塩素酸を得ることができた。また、弱酸性イオン交換樹脂を使用することにより、次亜塩素酸カルシウムの溶液中におけるpHを調整するために、化学反応上の調合比率を考慮する必要がなく、弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

【0064】

5. 本発明による弱酸性次亜塩素酸の漂白活性

本発明の方法によって得られた弱酸性次亜塩素酸が漂白効果を有するか否かを調べた。着色した綿の糸を、上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を500ppmおよび1000ppmの濃度に希釈した溶液に浸した場合は、漂白されてしまった。一方、上記実験で得られた500ppmおよび1000ppmの濃度の弱酸性次亜塩素酸に、着色した綿の糸を浸して1日置いた。1日後でも布は、漂白されにくかった。

【0065】

本発明によれば、酸を使用することなく、かつ塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造することができる。

30

40

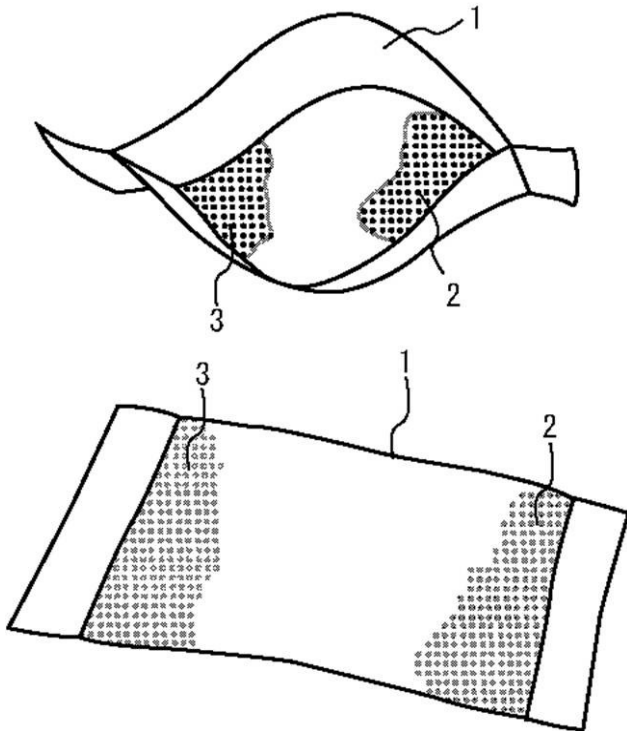
50

【符号の説明】

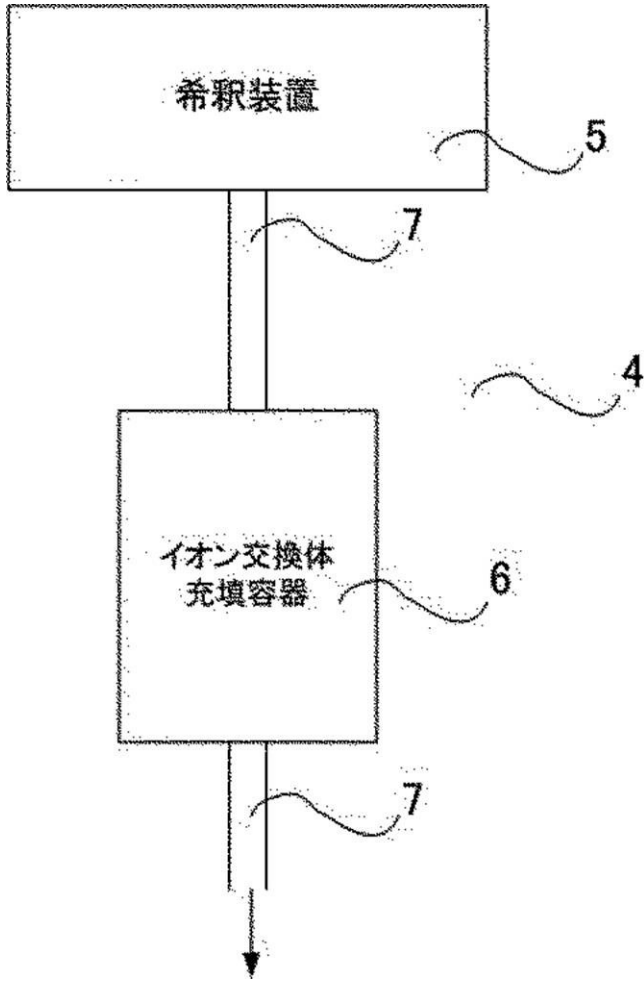
【0066】

- 1・・・不織布
- 2・・・次亜塩素酸カルシウム
- 3・・・弱酸性イオン交換樹脂
- 4・・・弱酸性次亜塩素酸の製造装置
- 5・・・希釈装置
- 6・・・イオン交換体充填容器
- 7・・・流路
- 8・・・流路
- 9・・・噴霧手段

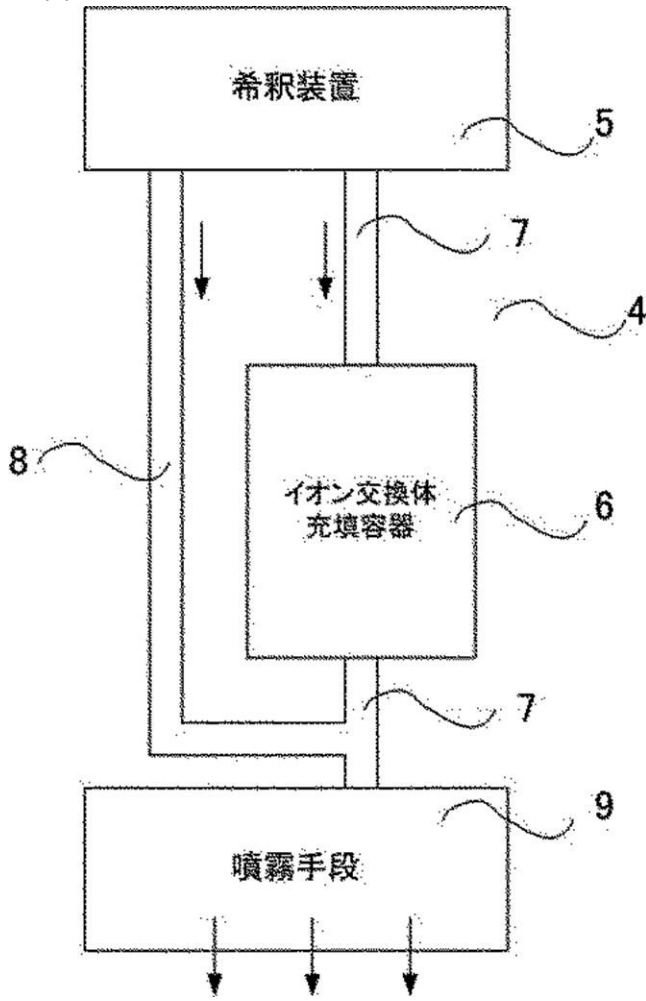
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

合議体

審判長 河原 英雄

審判官 川端 修

審判官 真々田 忠博

- (56)参考文献 特開2009-274950(JP,A)
特開2008-229555(JP,A)
国際公開第2009/087188(WO,A2)
特開2005-245964(JP,A)
特公平04-010919(JP,B2)
特開平06-206076(JP,A)
特開2007-007502(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 11/06
A61L 9/01
A61L 9/14
B01J 39/00
C02F 1/42
C02F 1/50
C02F 1/76