

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6624903号
(P6624903)

(45) 発行日 令和1年12月25日(2019.12.25)

(24) 登録日 令和1年12月6日(2019.12.6)

(51) Int. Cl.	F I
AO1N 59/16 (2006.01)	AO1N 59/16 Z
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1P 3/00
AO1N 25/04 (2006.01)	AO1N 25/04
CO2F 1/72 (2006.01)	CO2F 1/72 I O I
CO2F 1/30 (2006.01)	CO2F 1/30
請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2015-229953 (P2015-229953)
 (22) 出願日 平成27年11月25日(2015.11.25)
 (65) 公開番号 特開2017-95408 (P2017-95408A)
 (43) 公開日 平成29年6月1日(2017.6.1)
 審査請求日 平成30年8月24日(2018.8.24)

(73) 特許権者 000125370
 学校法人東京理科大学
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 中田 一弥
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
 (72) 発明者 山口 友一
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 消毒剤及び消毒方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位よりも負側である光触媒と、エタノール及びメタノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールと、水とを含有する、芽胞の不活化に用いられる消毒剤。

【請求項2】

前記光触媒がWO₃である請求項1に記載の消毒剤。

【請求項3】

水と前記アルコールとの体積比(水/アルコール)が5/95~35/65である請求項1又は請求項2に記載の消毒剤。

【請求項4】

伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位よりも負側である光触媒と、エタノール及びメタノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールと、水との存在下で照射し、照射による生成物によって消毒する、芽胞を不活化する消毒方法。

【請求項5】

前記光触媒がWO₃である請求項4に記載の消毒方法。

【請求項6】

水と前記アルコールとの体積比(水/アルコール)が5/95~35/65である請求項4又は請求項5に記載の消毒方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、消毒剤及び消毒方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

病原微生物等を不活化する消毒方法は、紫外線照射、オートクレーブ等による物理的消毒法と、消毒剤を用いた化学的消毒法とに大別される。このうち紫外線照射による消毒方法は、紫外線の非照射部分への効果が期待できないため、有用性は限定的である。また、オートクレーブによる消毒方法は、簡便な方法とは言い難く、且つ、消毒対象物（医療器具等）が耐熱性を有していなければならない。このような背景から、消毒剤を用いた化学的消毒法が広く採用されている。

10

【0003】

近年では、化学的消毒法の1つとして、光触媒作用により生じるヒドロキシラジカルを利用した消毒方法が提案されている。

例えば、特許文献1には、光触媒性酸化チタンと、硝酸と、アルコールとを含有する複合溶液に医療器具を浸漬し、光照射することにより、病原微生物を不活化する方法が開示されている。

また、特許文献2には、光触媒性酸化チタンを含有する複合懸濁液を病原微生物に接触させ、光照射することにより、病原微生物を不活化する方法が開示されている。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2003-339826号公報

【特許文献2】特開2004-244344号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、芽胞形成菌が形成する芽胞は、いわゆる高水準消毒剤を使用しなければ不活化が困難なことが知られている。芽胞形成菌は、栄養型の分裂増殖が困難な環境になると、細菌細胞内部に芽胞を形成し、複製した遺伝子を芽胞内部に分配する。この芽胞は、耐久性が極めて高く、菌体が死滅しても生き残ることが可能である。環境が改善すると、芽胞は発芽し、再び細菌に復元して増殖する。

30

【0006】

従来、芽胞の不活化に使用される高水準消毒剤としては、グルタルアルデヒド又は過酢酸を含有するものが知られている。しかし、いずれも刺激性が強く、安全性の点に課題がある。また、過酢酸を含有する消毒剤は、過酢酸の安定性にも課題がある。

そこで、特許文献1、2に記載の酸化チタンを含有する消毒剤を芽胞の不活化に使用することが考えられるが、本発明者らが確認したところ、酸化チタンを含有する消毒剤では、芽胞を不活化し得ないことが判明した。

40

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、光触媒を含有し、且つ、芽胞等を不活化し得る消毒剤及び消毒方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1> 伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位よりも負側である光触媒と、エタノール及びメタノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールと、水とを含有する消毒剤。

<2> 前記光触媒が WO_3 である<1>に記載の消毒剤。

50

< 3 > 水と前記アルコールとの体積比（水／アルコール）が 5 / 9 5 ~ 3 5 / 6 5 である < 1 > 又は < 2 > に記載の消毒剤。

< 4 > 芽胞の不活化に用いられる < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の消毒剤。

【 0 0 0 9 】

< 5 > 伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位よりも負側である光触媒と、エタノール及びメタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種のアルコールと、水との存在下で光照射し、光照射による生成物によって消毒する消毒方法。

< 6 > 前記光触媒が $W O_3$ である < 5 > に記載の消毒方法。

< 7 > 水と前記アルコールとの体積比（水／アルコール）が 5 / 9 5 ~ 3 5 / 6 5 である < 5 > 又は < 6 > に記載の消毒方法。

10

< 8 > 芽胞を不活化する < 5 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の消毒方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、光触媒を含有し、且つ、芽胞等を不活化し得る消毒剤及び消毒方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】枯草菌懸濁液と各種濃度のエタノール水溶液と $W O_3$ 粒子とを混合し、可視光を照射した場合における枯草菌芽胞の生存率の経時変化を示す図である。

20

【図 2】枯草菌懸濁液と各種濃度のエタノール水溶液と $T i O_2$ 粒子とを混合し、紫外光を照射した場合における枯草菌芽胞の生存率の経時変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を適用した消毒剤及び消毒方法の実施形態の一例について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

本明細書において「 ~ 」を用いて示された数値範囲は、「 ~ 」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

【 0 0 1 3 】

< 消毒剤 >

30

本実施形態の消毒剤は、伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位よりも負側である光触媒（以下、「特定光触媒」ともいう。）と、エタノール及びメタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種のアルコール（以下、「特定アルコール」ともいう。）と、水とを含有する。

【 0 0 1 4 】

本実施形態の消毒剤によれば、細菌、真菌、ウイルス等の微生物に限らず、芽胞をも不活化し得る。芽胞を形成する芽胞形成菌としては、枯草菌 (*Bacillus subtilis*)、セレウス菌 (*Bacillus cereus*)、炭疽菌 (*Bacillus anthracis*) 等のバシラス属 (*Bacillus species*) の細菌、破傷風菌 (*Clostridium tetani*)、ボツリヌス菌 (*Clostridium botulinum*) 等のクロストリジウム属 (*Clostridium species*) の細菌などが挙げられる。

40

【 0 0 1 5 】

本実施形態の消毒剤により芽胞を不活化し得る理由は、本実施形態の消毒剤に光を照射することにより、過酢酸又は過蟻酸が生成するためと推測される。すなわち、特定光触媒とエタノールと水との混合物に光を照射すると、酸素の二電子還元により生成した過酸化水素と、エタノールの酸化により生成した酢酸とが反応し、過酢酸が生成し得る。また、特定光触媒とメタノールと水との混合物に光を照射すると、酸素の二電子還元により生成した過酸化水素と、メタノールの酸化により生成した蟻酸とが反応し、過蟻酸が生成し得る。過酢酸及び過蟻酸は、いずれも芽胞を不活化し得ることが知られている。

【 0 0 1 6 】

なお、本発明者らは、M T S（メチル - p - トリルスルフィド）と過酸との反応によっ

50

て生成されるM T S O (メチル - p - トリルスルホキシド) を高速液体クロマトグラフィーで検出することにより、光照射後の消毒剤中に過酸が存在することを確認している。

【 0 0 1 7 】

特定光触媒としては、伝導帯下端の電位が酸素の一電子還元電位 (- 0 . 0 4 6 V v s . S H E (Standard Hydrogen Electrode)、p H = 0) よりも正側であり、且つ、酸素の二電子還元電位 (+ 0 . 6 9 5 V v s . S H E、p H = 0) よりも負側である光触媒であれば特に限定されない。特定光触媒に光を照射すると、光励起電子によって酸素が二電子還元され、過酸化水素が生成する。

【 0 0 1 8 】

特定光触媒の具体例としては、W O ₃、C u 担持 W O ₃、B i ₂ W O ₆、F e 担持 B i V O ₄、C u 担持 B i V O ₄、F e 担持 T i O ₂ 等が挙げられる。ある実施態様では、特定光触媒として W O ₃ が用いられる。

10

C u 担持 W O ₃ は、例えば、塩化銅等の銅二価塩の水溶液に W O ₃ 粒子を加えて混合し、乾燥させることにより得ることができる。

F e 担持 B i V O ₄ は、例えば、塩化鉄等の鉄三価塩の水溶液に B i V O ₄ 粒子を加えて混合し、乾燥させることにより得ることができる。

C u 担持 B i V O ₄ は、例えば、塩化銅等の銅二価塩の水溶液に B i V O ₄ 粒子を加えて混合し、乾燥させることにより得ることができる。

F e 担持 T i O ₂ は、例えば、塩化鉄等の鉄三価塩の水溶液に T i O ₂ 粒子を加えて混合し、乾燥させることにより得ることができる。

20

【 0 0 1 9 】

なお、光触媒である T i O ₂ は、伝導帯下端の電位が - 0 . 2 V (v s . S H E、p H = 0) であり、酸素の一電子還元電位よりも負側であるため、T i O ₂ に光を照射すると、光励起電子によって酸素が一電子還元され、スーパーオキシドアニオンラジカルが生成する。

【 0 0 2 0 】

特定光触媒の形状は特に制限されない。比表面積を大きくし、消毒効果を向上させる観点から、特定光触媒は粒子状であることが好ましい。この場合、特定光触媒の平均粒子径は、例えば、1 n m ~ 1 0 0 0 n m であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

30

特定光触媒の濃度は特に制限されない。特定光触媒の濃度は、例えば、0 . 1 m g / m L ~ 1 0 m g / m L であってもよく、0 . 1 m g / m L ~ 5 m g / m L であってもよい。

【 0 0 2 2 】

特定アルコールとしては、エタノール及びメタノールのいずれか1種であってもよく、両者を併用してもよい。特定アルコールとしては、安全性の観点から、エタノールが好ましい。

【 0 0 2 3 】

水と特定アルコールとの体積比 (水 / アルコール) は、例えば、5 / 9 5 ~ 3 5 / 6 5 であることが好ましく、1 0 / 9 0 ~ 3 0 / 7 0 であることがより好ましく、1 5 / 8 5 ~ 2 5 / 7 5 であることが更に好ましい。水と特定アルコールとの体積比 (水 / アルコール) を 5 / 9 5 ~ 3 5 / 6 5 とすることで、芽胞等をより効率的に不活化することができる。

40

【 0 0 2 4 】

本実施形態の消毒剤の p H は特に制限されない。本実施形態の消毒剤の p H は、例えば、1 ~ 9 の範囲とされる。

【 0 0 2 5 】

< 消毒方法 >

本実施形態の消毒方法は、特定光触媒と、特定アルコールと、水との存在下で光照射し、光照射による生成物によって、消毒対象物を消毒するものである。前述したとおり、特定光触媒とエタノールと水との混合物に光を照射すると過酢酸が生成し得る。また、特定

50

光触媒とメタノールと水との混合物に光を照射すると過蟻酸が生成し得る。本実施形態の消毒方法では、このような生成物を利用して消毒対象物を消毒する。

【0026】

本実施形態の消毒方法では、前述した本実施形態の消毒剤を使用することができる。消毒に際しては、消毒対象物を本実施形態の消毒剤に浸漬し、光照射するようにしてもよく、消毒対象物に本実施形態の消毒剤を噴霧し、光照射するようにしてもよい。

【0027】

また、消毒対象物に特定光触媒が予めコートされている場合には、本実施形態の消毒剤ではなく、特定アルコールと水との混合液を使用することもできる。この場合、特定アルコールと水との混合液に消毒対象物を浸漬し、光照射するようにしてもよく、特定アルコ

10

【0028】

照射する光は、特定光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有するものであればよい。照射する光の波長は、特定光触媒の種類によって異なるが、例えば、特定光触媒が WO_3 である場合には440nm以下である。光源としては、蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、発光ダイオード等が挙げられる。

【0029】

光の照射時間は、病原微生物等の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、芽胞を不活化する場合には、光の照射時間を6時間～24時間とすることが好ましい。

【実施例】

20

【0030】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0031】

[調製例1]

(枯草菌懸濁液の調製)

まず、5℃にて冷蔵保存していた枯草菌($IAM\ 12118^T$)を、白金耳を用いてNA(Nutrient Agar)培地に植菌し、37℃にて10日間、インキュベートを行った。10日後、NA培地から回収した枯草菌を10mLの超純水に懸濁し、枯草菌懸濁液を調製した。次に、枯草菌懸濁液にリゾチームを100mg添加し、水浴を用いて37℃にて30分間、インキュベートを行った。その際、10分毎に攪拌を行った。そして、3500rpmにて10分間、遠心分離を行い、上清を除去した。上清の除去後、超純水を10mL添加して沈殿を懸濁し、再度遠心分離を行い、上清を除去した。この洗浄の操作を計3回行った。洗浄後、超純水を用いて枯草菌懸濁液を10mLにメスアップし、使用時まで5℃にて冷蔵保存した。

30

【0032】

(Wirtz法を用いた芽胞形成の確認)

まず、スライドガラスに3μLの生理食塩水を滴下し、その生理食塩水に1μLの枯草菌懸濁液を滴下した。ガスバーナーを用いてスライドガラスの裏側から加熱して菌体を固定した。次に、5μLの飽和マラカイトグリーンを菌体に滴下し、湯浴を用いて82℃にて10分間、加熱した。その後、スライドガラスの裏側から超純水を流し乾燥させた。次に、5μLの0.25質量%サフラニン溶液を滴下し、室温にて30秒間、静置した。その後、スライドガラスの裏側から超純水を流し乾燥させた。そして、光学顕微鏡を用いて、マラカイトグリーンによって青く染まっている枯草菌を観察し、枯草菌が芽胞を形成していることを確認した。

40

更に、70体積%エタノール水溶液に枯草菌を添加し、生存率が低下しないことも確認した。

【0033】

[実施例1]

まず、超純水を用いて、調製例1で調製した枯草菌懸濁液の濃度を 2.0×10^7 CF

50

U / m L に調整した。次に、200 mL のビーカーに 5 mL の枯草菌懸濁液と 45 mL の各種濃度のエタノール水溶液とを加えて混合し、 $W O_3$ 粒子（型番：550086 - 5G、Aldrich 社製）を 0.5 mg / mL の濃度で添加した。

【0034】

次に、枯草菌を含む液に、約 $110 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度で可視光を照射した。光照射には 150 W のキセノンランプを用い、紫外線カットフィルター（L42、HOYA（株）製）を用いて約 420 nm 未満の波長をカットした。その後、光照射時間 0、3、6、9、12、15、18、21、24 時間における枯草菌芽胞のサンプルを採取し、NA 培地に播種し、37 °C にて 48 時間、インキュベーションを行った。そして、枯草菌芽胞の生存率（%）をコロニー計測法によって求めた。

10

【0035】

枯草菌芽胞の生存率の経時変化を図 1 に示す。図 1 の縦軸は対数表示した生存率（%）を示し、図 1 の横軸は可視光の照射時間を示す。

図 1 から分かるように、光触媒として $W O_3$ 粒子を用いた場合には、可視光の照射により枯草菌芽胞の生存率が低下した。特に、エタノール濃度が 80 体積% である場合には 9 時間以内で、エタノール濃度が 90 体積% である場合には 12 時間以内で、枯草菌生存率が 0.001% を下回り、ほぼ完全に不活化された。

【0036】

[比較例 1]

まず、超純水を用いて、調製例 1 で調製した枯草菌懸濁液の濃度を $2.0 \times 10^7 \text{ CFU} / \text{mL}$ に調整した。次に、200 mL のビーカーに 5 mL の枯草菌懸濁液と 45 mL の各種濃度のエタノール水溶液とを加えて混合し、 TiO_2 粒子（商品名：AEROXIDE TiO_2 P 25、Degussa 社製）を 1.0 mg / mL の濃度で添加した。

20

【0037】

次に、枯草菌を含む液に、ブラックライトを用いて約 $2.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度で紫外光を照射した。その後、光照射時間 0、3、6、9、12、15、18、21、24 時間における枯草菌芽胞のサンプルを採取し、NA 培地に播種し、37 °C にて 48 時間、インキュベーションを行った。そして、枯草菌芽胞の生存率（%）をコロニー計測法によって求めた。

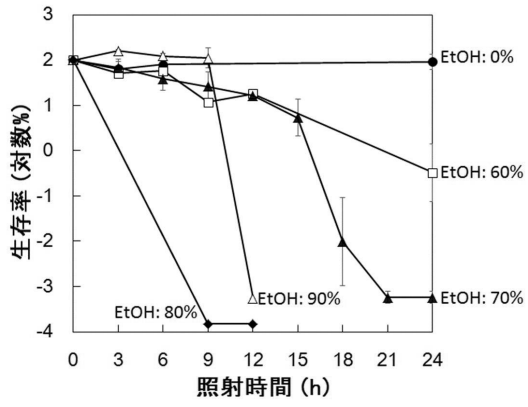
【0038】

30

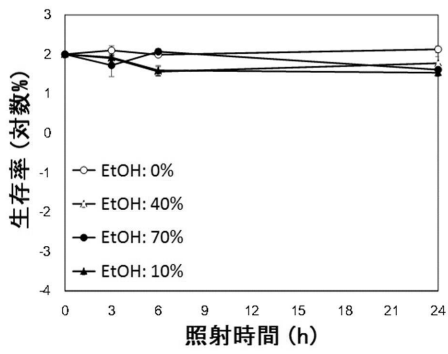
枯草菌芽胞の生存率の経時変化を図 2 に示す。図 2 の縦軸は対数表示した生存率（%）を示し、図 2 の横軸は紫外光の照射時間を示す。

図 2 から分かるように、光触媒として TiO_2 粒子を用いた場合には、紫外光を 24 時間照射しても、枯草菌芽胞の生存率は殆ど変化しなかった。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 L 2/18 (2006.01)		A 6 1 L 2/18
A 6 1 L 101/36 (2006.01)		A 6 1 L 101:36

(72)発明者 下戸 貴仁
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 寺島 千晶
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 勝又 健一
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 鈴木 智順
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 池北 雅彦
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 藤嶋 昭
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開2003-339826(JP,A)
特開2010-142702(JP,A)
特開2009-226299(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 N	5 9 / 1 6
A 0 1 N	2 5 / 0 4
A 0 1 P	3 / 0 0
A 6 1 L	2 / 1 8
C 0 2 F	1 / 3 0
C 0 2 F	1 / 7 2
A 6 1 L	1 0 1 / 3 6