

(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  
2018年3月1日(01.03.2018)



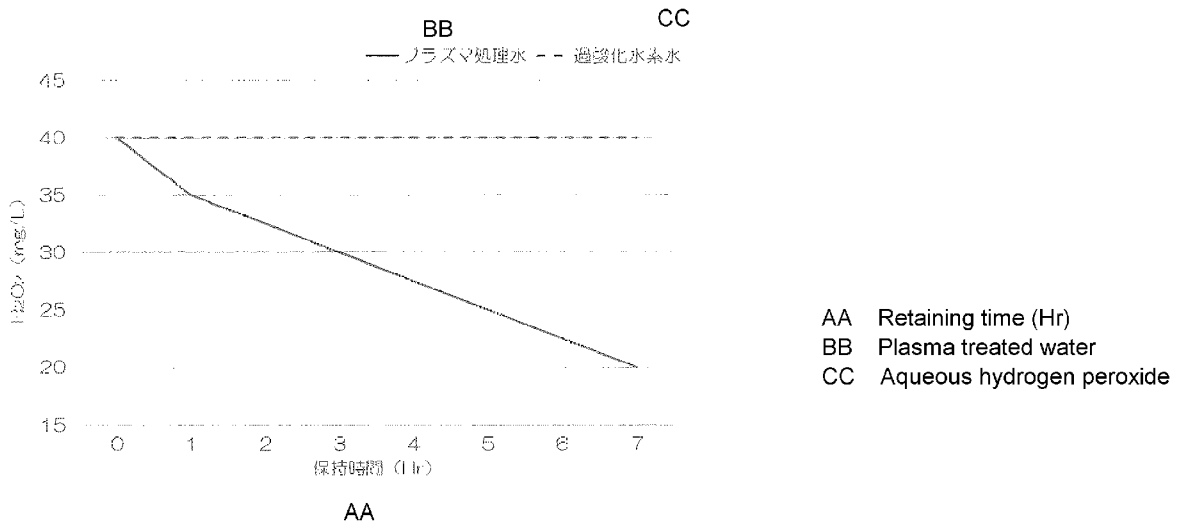
(10) 国際公開番号

WO 2018/037467 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 15/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074421
- (22) 国際出願日: 2016年8月22日(22.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 富士機械製造株式会社(FUJI MACHINE MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4728686 愛知県知立市山町茶碓山19番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 丹羽 倫子(NIWA Tomoko); 〒4728686 愛知県知立市山町茶碓山19番地 富士機械製造株式会社内 Aichi (JP). 神藤 高広(JINDO Takahiro); 〒4728686 愛知県知立市山町茶碓山19番地 富士機械製造株式会社内 Aichi (JP). 丹羽 陽大(NIWA Akihiro); 〒4728686 愛
- 知県知立市山町茶碓山19番地 富士機械製造株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 松本 征二 (MATSUMOTO Seiji); 〒1410031 東京都品川区西五反田1丁目11番1号 アイオス五反田駅前ビル1001号 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE AND METHOD FOR STERILIZING OBJECT TO BE STERILIZED

(54) 発明の名称: 過酸化水素水の製造方法及び殺菌対象物の殺菌方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing aqueous hydrogen peroxide that decomposes over time, using a small device. The problem can be solved by a method for producing aqueous hydrogen peroxide which includes a step of generating plasma by discharging electricity in inert gas under an atmosphere purged with the inert gas and a step of ejecting the generated plasma into water.

(57) 要約: 小型装置を用い且つ経時変化により分解する過酸化水素水の製造方法を提供することを課題とする。不活性ガスでパージした雰囲気下において、不活性ガスに放電することでプラズマを発生する工程、発生したプラズマを水に噴出する工程、を含む、過酸化水素水の製造方法により、課題を解決できる。



WO 2018/037467 A1

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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：過酸化水素水の製造方法及び殺菌対象物の殺菌方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素水の製造方法及び殺菌対象物の殺菌方法に関する。

### 背景技術

[0002] 過酸化水素水は、殺菌、滅菌（以下、殺菌及び滅菌を単に「殺菌」と記載することがある。）効果があることから、医療用機器、食品用容器等の殺菌に使用されている。過酸化水素水を用いた殺菌の具体例としては、注射器を過酸化水素水で処理（特許文献1参照）、ペットボトルのキャップを過酸化水素水で処理（特許文献2参照）、することが知られている。また、過酸化水素水の製造方法としては、純水に電磁波を照射し、発生するプラズマにより過酸化水素水を製造する方法が知られている（特許文献3参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-28114号公報

特許文献2：特開2015-63324号公報

特許文献3：特開2014-189441号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 過酸化水素水を用いて医療用機器や食品用容器等の殺菌を行う場合、特許文献1及び2に記載のとおり、処理後に過酸化水素水が残留しないことが望ましい。しかしながら、市販されている過酸化水素水は安定剤が混入され過酸化水素水の濃度が一定となるようになっている。そのため、特許文献2に記載されているように、過酸化水素水の残留が懸念される場合は、過酸化水素水の投入量を調整、又は蒸気を吹き付ける必要があるという問題がある。

[0005] また、特許文献3に記載されている過酸化水素水の製造方法は、半導体製造工程における基板の洗浄等、大量に過酸化水素が必要な場合には有用であ

る。しかしながら、医療用機器等の殺菌に用いる場合は、所期の場所に於いて、少量の過酸化水素を効率よく製造し、且つ、殺菌後は過酸化水素が分解することが望ましい。しかしながら、小型装置を用いて少量の過酸化水素水を効率よく製造することができ、且つ経時分解する過酸化水素水の製造方法は知られていない。

[0006] 本発明は、上記問題を解決するためになされた発明であり、小型装置を用い且つ経時分解する過酸化水素水の製造方法、及び該製造方法により製造した過酸化水素水を用いた殺菌対象物の殺菌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

[0007] 上記課題を解決するために、本願記載の過酸化水素水の製造方法（以下、単に「製造方法」と記載することがある。）は、不活性ガスでパージした雰囲気下において、不活性ガスに放電することでプラズマを発生する工程、発生したプラズマを水に噴出する工程、を含むことを特徴とする。

[0008] また、上記課題を解決するために、本願記載の殺菌対象物の殺菌方法（以下、単に「殺菌方法」と記載することがある。）は、本願記載の過酸化水素水の製造方法により製造した過酸化水素水を殺菌対象物に塗布する工程、または、殺菌対象物を過酸化水素水に浸漬する工程、を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0009] 本願に記載の過酸化水素水の製造方法では、不活性ガスでパージした雰囲気下において、不活性ガスに放電することで発生したプラズマを水に噴出することで、殺菌能力が十分にあり且つ経時分解する過酸化水素水を製造できる。また、殺菌対象物の殺菌方法では、本願に記載の製造方法により製造した過酸化水素水を用いることで殺菌対象物を殺菌することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]プラズマ照射装置の斜視図である。

[図2]プラズマ発生装置の分解図である。

[図3]プラズマ発生装置の分解図である。

[図4]プラズマ発生装置の断面図である。

[図5]プラズマ照射装置の斜視図である。

[図6]プラズマ照射装置の側面図である。

[図7]プラズマ照射装置の側面図である。

[図8]プラズマ照射装置の斜視図である。

[図9]冷却装置の概略図である。

[図10]制御装置のブロック図である。

[図11]本願の製造方法で製造した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素量と殺菌効果を示すグラフである。

[図12]本願の製造方法で製造した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素量の経時分解を示すグラフである。

[図13]本願の製造方法で製造した過酸化水素水（培地）と市販の過酸化水素水を使用した際の一般生菌の殺菌効果を示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態として、本発明の実施形態を、図を参照しつつ詳しく説明する。

[0012] <過酸化水素水の製造方法>

本願記載の製造方法は、不活性ガスでパージした雰囲気下において、不活性ガスに放電することでプラズマを発生する工程、発生したプラズマを水に噴出する工程、を含むことを特徴とする。

[0013] プラズマは、活性ラジカルを含んでいるため、酸素と反応するとオゾンとなり、過酸化酸素水の製造効率が低下する。そのため、水にプラズマを噴出する際には、不活性ガスでパージして、水の周りの雰囲気を管理することが望ましい。不活性ガスは、アルゴン、窒素等、当該分野で一般的に用いられているガスであれば特に制限はない。また、パージの方法も、当該技術分野で一般的に用いられている方法を用いればよい。

[0014] 本願に記載の製造方法では、不活性ガスに放電して発生したプラズマを水

に噴出することで過酸化水素水を製造している。したがって、特許文献3等に記載の従来の製造装置と比較して装置を小型化することができ、所期の場所で所望の量の過酸化水素水を製造できる。過酸化水素水の濃度は、殺菌することができる濃度であれば特に制限はないが、後述する実施例に示すとおり、約22.5 mg/L程度あれば、土壌等の自然界に生存する一般的な細菌を殺菌することができる。製造する過酸化水素水の濃度は、水に噴出するプラズマの照射時間やプラズマ照射装置に供給する不活性ガスの流量を調整することで制御できる。また、プラズマ照射装置に供給するガスは、不活性ガスのみでもよいが、不活性ガスに酸素を混合してもよい。不活性ガスに酸素を混合すると、プラズマ照射装置に供給するプラズマ発生用の不活性ガスの流量が同じであっても、製造した過酸化水素水の濃度を高くすることができ、製造効率が向上する。不活性ガス中の酸素濃度は、過酸化水素水の製造効率を高くできる範囲であれば特に制限はないが、酸素濃度が高すぎると水が蒸発してしまうため、少なくとも100℃以下になるよう調整する必要がある。

[0015] 本願に記載の製造方法により製造した過酸化水素水は、市販の過酸化水素水と異なり、時間の経過とともに分解して濃度が低下する。したがって、過酸化水素水の残留が懸念される殺菌対象物の殺菌に有用である。殺菌対象物は特に制限はないが、人体に接する物に特に有用であり、医療機器、食品等の包装容器、ベッド、シーツ、衣服、スリッパ等が挙げられる。殺菌対象物の殺菌は、製造した過酸化水素水を殺菌対象物に塗布、又は、製造した過酸化水素水に殺菌対象物を浸漬すればよい。

[0016] <過酸化水素水の製造に用いるプラズマ照射装置>

本願の製造方法は、水にプラズマを噴出することで過酸化水素水を製造している。したがって、プラズマを水に向かって噴出できるプラズマ照射装置であれば特に制限はないが、後述する実施例に示すとおり、不活性ガスに酸素を混合すると、過酸化水素水の製造効率が向上する。そのため、プラズマ照射装置は、不活性ガスと酸素の混合比を調整できる装置を用いることが好

ましい。

[0017] 図1に、本願の製造方法に用いることができるプラズマ照射装置の一例を示す。プラズマ照射装置10は、大気圧下でプラズマを水に照射するための装置であり、プラズマ発生装置20と、カバーハウジング22と、開閉機構24と、ステージ26と、昇降装置28と、冷却装置(図9参照)30と、パージガス供給機構(図5参照)32、濃度検出機構34と、排気機構36と、制御装置(図10参照)38とを備えている。なお、プラズマ照射装置10の幅方向をX方向と、プラズマ照射装置10の奥行方向をY方向と、X方向とY方向とに直行する方向、つまり、上下方向をZ方向と称する。

[0018] プラズマ発生装置20は、図2乃至図4に示すように、カバー50と、上部ブロック52と、下部ブロック54と、1対の電極56と、ノズルブロック58とを含む。カバー50は、概して、有蓋四角筒形状をなし、カバー50の内部に、上部ブロック52が配設されている。上部ブロック52は、概して直方体形状をなし、セラミック等により成形されている。上部ブロック52の下面には、1対の円柱状の円柱凹部60が形成されている。

[0019] また、下部ブロック54も、概して直方体形状をなし、セラミック等により成形されている。下部ブロック54の上面には、凹部62が形成されており、凹部62は、1対の円柱状の円柱凹部66と、それら1対の円柱凹部66を連結する連結凹部68とによって構成されている。そして、下部ブロック54が、カバー50の下端から突出した状態で、上部ブロック52の下面に固定されており、上部ブロック52の円柱凹部60と、下部ブロック54の円柱凹部66とが連通している。なお、円柱凹部60と円柱凹部66とは、略同径とされている。また、凹部62の底面には、下部ブロック54の下面に貫通するスリット70が形成されている。

[0020] 1対の電極56の各々は、上部ブロック52の円柱凹部60と、下部ブロック54の円柱凹部66とによって区画される円柱状の空間に配設されている。なお、電極56の外径は、円柱凹部60、66の内径より小さい。また、ノズルブロック58は、概して平板状をなし、下部ブロック54の下面に

固定されている。ノズルブロック 58 には、下部ブロック 54 のスリット 70 と連通する噴出口 72 が形成されており、その噴出口 72 は、ノズルブロック 58 を上下方向に貫通している。

[0021] プラズマ発生装置 20 は、さらに、処理ガス供給装置（図 10 参照）74 を有している。処理ガス供給装置 74 は、酸素等の活性ガスと窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合させた処理ガスを供給する装置であり、円柱凹部 60、66 によって区画される円柱状の空間および、連結凹部 68 の上部に、配管（図示省略）を介して、連結されている。これにより、電極 56 と円柱凹部 66 との間隙、および、連結凹部 68 の上部から、処理ガスが、凹部 62 の内部に供給される。

[0022] このような構造により、プラズマ発生装置 20 は、ノズルブロック 58 の噴出口 72 からプラズマを噴出する。詳しくは、凹部 62 の内部に、処理ガス供給装置 74 によって処理ガスが供給される。この際、凹部 62 では、1 対の電極 56 に電圧が印加されており、1 対の電極 56 間に電流が流れる。これにより、1 対の電極 56 間に放電が生じ、その放電により、処理ガスがプラズマ化される。そして、プラズマが、スリット 70 を介して、噴出口 72 から噴出される。

[0023] また、カバーハウジング 22 は、図 5 に示すように、上部カバー 76 と、下部カバー 78 とを含む。上部カバー 76 は、概して有蓋円筒状をなし、上部カバー 76 の蓋部には、プラズマ発生装置 20 の下部ブロック 54 に応じた形状の貫通穴（図示省略）が形成されている。そして、その貫通穴を覆うように、プラズマ発生装置 20 のカバー 50 が、上部カバー 76 の蓋部に立設された状態で固定されている。このため、プラズマ発生装置 20 の下部ブロック 54 および、ノズルブロック 58 が、上部カバー 76 の内部に向かって、Z 方向に延びるように、突出している。これにより、プラズマ発生装置 20 によって発生されたプラズマが、ノズルブロック 58 の噴出口 72 から、上部カバー 76 の内部に向かって、Z 方向に噴出される。

[0024] また、上部カバー 76 の側面には、3 等配の位置に、概して矩形の貫通穴



(図示省略)が形成されており、その貫通穴を塞ぐように、透明なガラス板80が配設されている。これにより、ガラス板80を介して、上部カバー76の内部を視認することが可能とされている。

[0025] カバーハウジング22の下部カバー78は、概して、円板形状とされており、プラズマ照射装置10が載置される載置部の筐体(図示省略)に固定されている。下部カバー78の外径は、上部カバー76の外径より大きくされており、下部カバー78の上面には、上部カバー76と同径の円環状のパッキン82が配設されている。そして、上部カバー76が、開閉機構24によって下方にスライドされることで、上部カバー76がパッキン82に密着し、カバーハウジング22の内部が密閉された状態となる。

[0026] 詳しくは、開閉機構24は、図6および図7に示すように、1対のスライド機構86とエアシリンダ88とを含む。各スライド機構86は、支持軸90とスライダ92とを含む。支持軸90は、上記載置部の筐体に、Z方向に延びるように立設されている。また、スライダ92は、概して円筒形状をなし、支持軸90の軸方向にスライド可能に、支持軸90に外嵌されている。そして、上部カバー76が、上部ブラケット96と下部ブラケット98とによって、スライダ92に保持されている。これにより、上部カバー76は、Z方向、つまり、上下方向にスライド可能とされている。

[0027] エアシリンダ88は、ロッド100とピストン(図示省略)とシリンダ102とを含む。ロッド100は、Z方向に延びるように配設され、上端部において上部カバー76に固定されている。また、ロッド100の下端部に、ピストンが固定されている。ピストンは、シリンダ102の上端から内部に嵌合されており、シリンダ102の内部において摺動可能に移動する。また、シリンダ102は、下端部において、上記載置部の筐体に固定されており、シリンダ102内部には、所定量のエアが封入されている。

[0028] これにより、エアシリンダ88は、ダンパとして機能し、上部カバー76の急激な下降が防止される。なお、シリンダ102内部のエア圧は、上部カバー76と共にスライドする一体物、つまり、上部カバー76、プラズマ発

生装置 20, スライダ 92 等の重量により圧縮可能な圧力とされている。つまり、作業者が、上部カバー 76 を上昇させた状態で、上部カバー 76 を離すと、上部カバー 76 等の自重によって上部カバー 76 が下降する。そして、上部カバー 76 が、下部カバー 78 のパッキン 82 に密着し、図 8 に示すように、上部カバー 76 と下部カバー 78 とによって、カバーハウジング 22 の内部が密閉された状態となる。

[0029] また、作業者が、上部カバー 76 を上昇させることで、カバーハウジング 22 の内部が開放される。なお、上部カバー 76 の上面には、磁石 (図 1 参照) 106 が固定されており、上部カバー 76 が上昇されることで、磁石 106 が、上記載置部の筐体に引っ付く。このように、磁石 106 を上記載置部の筐体に引っ付けることで、上部カバー 76 を上昇させた状態、つまり、カバーハウジング 22 が開放された状態が維持される。

[0030] ステージ 26 は、概して、円板形状とされており、ステージ 26 の上面に、シャーレ 110 が載置される。また、ステージ 26 の外径は、下部カバー 78 の外径より小さくされている。そして、ステージ 26 は、下部カバー 78 の上面に配設されている。

[0031] 昇降装置 28 は、図 7 に示すように、支持ロッド 112 と、ラック 114 と、ピニオン 116 と、電磁モータ (図 10 参照) 117 とを含む。下部カバー 78 には、上下方向に貫通する貫通穴 (図示省略) が形成されており、その貫通穴に、支持ロッド 112 が挿通されている。支持ロッド 112 の外径は、貫通穴の内径より小さくされており、支持ロッド 112 は、上下方向、つまり、Z 方向に移動可能とされている。その支持ロッド 112 の上端に、ステージ 26 の下面が固定されている。

[0032] また、ラック 114 は、支持ロッド 112 の軸方向に延びるように、支持ロッド 112 の下部カバー 78 から下方に延び出す部分の外周面に固定されている。ピニオン 116 は、ラック 114 に噛合されており、電磁モータ 117 の駆動により回転する。なお、ピニオン 116 は、上記載置部の筐体により回転可能に保持されている。このような構造によって、電磁モータ 11

7の駆動によりピニオン116が回転することで、支持ロッド112がZ方向に移動し、ステージ26が昇降する。なお、下部カバー78の上面には、ステージ26の隣に、計測ロッド118が立設されている。計測ロッド118の外周面には、目盛りが記されており、その目盛りによって、ステージ26のZ方向の高さ、つまり、ステージ26の昇降量を目視によって確認することが可能となっている。

[0033] 冷却装置30は、図9に示すように、冷却水路120と、循環装置122と、配管124とを含む。冷却水路120は、ステージ26の面方向に沿って、内部を「コ」の字型に貫通しており、ステージ26の外周面の2箇所において開口している。また、循環装置122は、水を冷却するとともに、冷却した水を循環させる装置である。そして、循環装置122が、配管124を介して、冷却水路120に接続されている。これにより、ステージ26の内部を冷却水が流れることで、ステージ26が冷却される。

[0034] パージガス供給機構32は、図5に示すように、4個のエアジョイント（図では、3個図示されている）130と、パージガス供給装置（図10参照）132とを含む。4個のエアジョイント130は、上部カバー76の側面の上端部において、4等配の位置に設けられており、各エアジョイント130は、上部カバー76の内部に開口している。パージガス供給装置132は、窒素等の不活性ガスを供給する装置であり、配管（図示省略）を介して、各エアジョイント130に接続されている。このような構造により、パージガス供給機構32は、上部カバー76の内部に、不活性ガスを供給する。

[0035] 濃度検出機構34は、エアジョイント140と、配管142と、検出センサ（図10参照）144とを含む。下部カバー78には、下部カバー78の上面と側面とを連通する貫通穴（図示省略）が形成されている。その貫通穴の下部カバー78の上面側の開口146は、パッキン82の内側に位置している。一方、貫通穴の下部カバー78の側面側の開口に、エアジョイント140が接続されている。また、検出センサ144は、酸素濃度を検出するセンサであり、配管142を介して、エアジョイント140に接続されている

。このような構造により、濃度検出機構 34 は、カバーハウジング 22 が密閉された際に、カバーハウジング 22 の内部の酸素濃度を検出する。

[0036] 排気機構 36 は、図 1 に示すように、L 型配管 150 と、連結配管 152 と、メイン配管 154 とを含む。下部カバー 78 には、図 7 に示すように、上面と下面とに開口するダクト口 160 が形成されている。ダクト口 160 の下部カバー 78 の上面側の開口は、上方に向かうほど内径が大きくなるテーパ面 162 とされている。つまり、カバーハウジング 22 が密閉された際に、テーパ面 162 は、上部カバー 76 の内壁面に向かって傾斜した状態となる。一方、ダクト口 160 の下部カバー 78 の下面側の開口に、L 型配管 150 が接続されている。そして、その L 型配管 150 に、連結配管 152 を介して、メイン配管 154 が接続されている。なお、連結配管 152 の L 型配管 150 側の部分は、省略されている。また、メイン配管 154 の内部には、オゾンフィルタ 166 が配設されている。オゾンフィルタ 166 は、活性炭により形成されており、オゾンを吸着する。

[0037] 制御装置 38 は、図 10 に示すように、コントローラ 170 と、複数の駆動回路 172 とを備えている。複数の駆動回路 172 は、電極 56、処理ガス供給装置 74、電磁モータ 117、循環装置 122、パージガス供給装置 132 に接続されている。コントローラ 170 は、CPU、ROM、RAM 等を備え、コンピュータを主体とするものであり、複数の駆動回路 172 に接続されている。これにより、プラズマ発生装置 20、昇降装置 28、冷却装置 30、パージガス供給機構 32 の作動が、コントローラ 170 によって制御される。また、コントローラ 170 は、検出センサ 144 に接続されている。これにより、コントローラ 170 は、検出センサ 144 の検出結果、つまり、カバーハウジング 22 の内部の酸素濃度を取得する。

[0038] <上記プラズマ照射装置を用いた過酸化水素水の製造>

上記プラズマ照射装置を用いた過酸化水素水の製造方法を、以下に記載する。まず、水が貯留されたシャーレ 110 をステージ 26 の上に載置する。次に、昇降装置 28 によってステージ 26 を任意の高さに昇降させる。これ

により、プラズマの噴出口72と、プラズマの被照射体としての水との間の距離を任意に設定することが可能となる。なお、ステージ26の昇降高さは、計測ロッド118の目盛りにより確認することが可能である。

[0039] 次に、上部カバー76を下降させ、カバーハウジング22を密閉させる。そして、パージガス供給機構32によって、カバーハウジング22の内部に不活性ガスが供給される。この際、濃度検出機構34によって、カバーハウジング22内の酸素濃度が検出される。そして、検出された酸素濃度が予め設定された閾値以下となった後に、プラズマ発生装置20によってプラズマが、カバーハウジング22の内部に噴出される。なお、プラズマが照射されている際も、カバーハウジング22の内部への不活性ガスの供給は、継続して行われる。

[0040] このように、カバーハウジング22の内部に不活性ガスが供給されることで、カバーハウジング22内の空気は、カバーハウジング22の外部に排気される。この際、カバーハウジング22内の酸素濃度が調整されることで、プラズマ照射に影響を及ぼす条件が管理される。詳しくは、プラズマは、活性ラジカルを含んでいるため、酸素と反応すると、オゾンとなり、プラズマ照射の効果が低下する。このため、カバーハウジング22内の酸素濃度を調整することで、プラズマ照射された水の効果に対する酸素濃度の影響を調べることが可能となる。また、同一条件下で水にプラズマを照射することが可能となる。これにより、同じ品質の過酸化水素水を製造することができる。

[0041] なお、プラズマ照射時において、冷却装置30によりステージ26の内部に冷却水を循環させる。これにより、ステージ26が冷却されることで、プラズマ照射によるシャーレ110内の水の温度上昇を抑制し、水の蒸発を防止することが可能となる。また、冷却水の温度を管理することで、プラズマ照射時の水の温度を調整することが可能となる。

[0042] また、下部カバー78には、ダクト口160が形成されている。このため、カバーハウジング22内への不活性ガスの供給により、カバーハウジング22内が正圧となり、カバーハウジング22内から自然排気される。また、

下部カバー 78 のダクト口 160 には、下部カバー 78 の上面に向かうほど内径の大きいテーパ面 162 が形成されている。これにより、カバーハウジング 22 の内部からの気体の排気を促進することが可能となる。さらに、排気機構 36 には、オゾンフィルタ 166 が設けられている。これにより、プラズマと酸素とが反応し、オゾンが発生した場合であっても、オゾンの外部への排気を防止することが可能となる。

[0043] さらに言えば、上部カバー 76 には、内部を視認可能なガラス板 80 が配設されているため、プラズマ照射の状況を確認することが可能である。

[0044] ちなみに、プラズマ照射装置 10 は、プラズマ照射装置の一例である。プラズマ発生装置 20 は、プラズマ発生装置の一例である。カバーハウジング 22 は、カバーハウジングの一例である。ステージ 26 は、ステージの一例である。昇降装置 28 は、移動装置の一例である。冷却装置 30 は、冷却装置の一例である。制御装置 38 は、制御装置の一例である。噴出口 72 は、噴出口の一例である。パージガス供給装置 132 は、ガス供給装置の一例である。検出センサ 144 は、検出センサの一例である。ダクト口 160 は、ダクト口の一例である。テーパ面 162 は、テーパ面の一例である。また、検出センサ 144 が酸素濃度を検出するためのセンサであったが、他の特定の気体を検出するためのセンサを採用することが可能である。

[0045] 以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に本発明の説明のため、その具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本発明の特定の具体的な態様を説明するためのものであるが、本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。

## 実施例

[0046] <実施例 1>

[過酸化水素水（培地）の製造]

上記のプラズマ照射装置 10 を用いて、以下の手順で過酸化水素水（培地）を製造した。

1. シャーレにダルベッコ改変イーグル培地（Sigma-Aldrich社製、D5796）を10mL秤量し、プラズマ照射装置10にセットした。なお、殺菌効果を確認するため、過酸化水素水の製造には純水ではなく、培地を用いた。
2. プラズマ照射装置10のステージ26上にシャーレを載置した後、カバーハウジング22で密閉した。
3. Arガス（10L）でパージ後（この時のカバーハウジング22内の酸素濃度は0.1%以下である。）、電極に印加することで培地にプラズマを照射した。プラズマ照射は、ガス流量が2L/min、培地とプラズマ噴出口の距離が4mm、プラズマの照射時間が3min又は10min、の条件で行った。なお、プラズマ照射時のガスにはAr+酸素の混合ガスを用い、混合ガス中の酸素濃度が0~15%となるように調整した。製造した過酸化水素水（培地）の過酸化水素量は、自動滴定装置（平沼産業株式会社、過酸化水素カウンターHP-300）を用いて測定した。なお、本願の製造方法で製造した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素は経時分解するので、過酸化水素量の測定は、製造後速やかに実施した。

[0047] <実施例2>

[過酸化水素水（培地）の殺菌効果の確認]

実施例1で製造した過酸化水素水（培地）を用いて、以下の手順で殺菌効果を確認した。

(1) 市販の野菜表面に付着した土壌部分を生理食塩水で洗い流すことで、野菜表面の一般生菌を生理食塩水中に回収した。なお、本実施例では、特定の細菌をターゲットとせず、身の回りに一般的に存在する生菌に対する殺菌効果を確認するため、市販の野菜表面に付着している生菌を用いた。

(2) 生理食塩水1mLと実施例1で製造した過酸化水素水（培地）1mLを攪拌後、一般生菌検査培地（JNC株式会社、シート培地サニ太くん）に植菌した。

(3) 36℃で24時間培養後、菌体数を確認した。

[0048] 表1及び図11は、実施例1で製造した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素の濃度と殺菌効果を示している。なお、表1及び図11に記載の過酸化水素水（培地）の濃度は、実施例1で製造した過酸化水素水（培地）の濃度である。上記の手順（2）のとおり、殺菌効果を確認する際には、過酸化水素水（培地）に同量の生理食塩水を添加している。したがって、実際に殺菌効果を確認した過酸化水素水（培地）の濃度は、表1及び図11に記載の過酸化水素水（培地）の濃度の半分である。

[0049] [表1]

		酸素濃度 (%)							
		未処理	0	1	3	5	7	10	15
10min照射	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度(mg/L)	0	20.69	39.21	44.78	56.36	64.87	91.15	132.8
	殺菌率 (%)	0%	41%	89%	99%	100%	100%	100%	-
3min照射	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度(mg/L)	0	8.78	11.69	23.82	29.99	36.2	66.47	87.44
	殺菌率 (%)	0%	2%	6%	47%	74%	98%	100%	-

[0050] 図11及び表1に示すように、混合ガス中の酸素濃度が高くなる程、また、プラズマの照射時間が長くなる程、高濃度の過酸化水素水（培地）を製造できることが明らかとなった。また、図11及び表1に記載した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素の量が44.78mg/Lの時に約99%の殺菌効果が見られた。したがって、身の回りに存在する一般生菌の場合、約22.5mg/Lの過酸化水素水であれば、十分な殺菌効果が得られることが明らかとなった。

[0051] <実施例3>

[ガス流量を変化した過酸化水素水（培地）の製造]

プラズマ照射時のガス流量及び酸素濃度を、表2に示す量とした以外は、実施例1と同様の手順で過酸化水素水（培地）を製造し、過酸化水素量を測定した。測定した過酸化水素量も併せて表2に示す。

[0052] [表2]

		過酸化水素量(mg/L)				
		酸素濃度 (%)				
		0	0.5	1	3	5
ガス流量(L/min)	1	8.61	13.93	22.28	31.73	34.81
	2	20.69	26	39.21	44.78	56.36
	3	128.3	134.8	140.1	141.9	149.1
	4	171.7	196.9	220.4	224.8	228.2



[0053] 表2に示すように、ガス流量を多くするほど、また、ガス中の酸素濃度を高くするほど、製造した過酸化水素水（培地）中の過酸化水素量が多くなることが明らかとなった。

[0054] <実施例4>

[過酸化水素量の経時変化]

実施例1と同様の手順で製造した過酸化水素量が約40mg/Lの過酸化水素水（培地）、及び市販の過酸化水素水を約40mg/Lに薄めた過酸化水素水（健栄製薬株式会社製オキシドールをDMEM培地で希釈して濃度調整）の、過酸化水素量の経時変化を測定した。図12は過酸化水素量の経時変化を示すグラフである。図12に示すように、市販の過酸化水素水は過酸化水素量の経時変化はなかった。一方、本願の製造方法で製造した過酸化水素水は、経時的に過酸化水素が分解し、7時間で過酸化水素量がほぼ半減した。以上の結果より、本願の製造方法で製造した過酸化水素水は、経時分解されるので、過酸化水素の残留が心配される殺菌対象物の殺菌に有用であることが確認できた。

[0055] <実施例5>

[市販の過酸化水素水との殺菌効果の比較]

市販の過酸化水素水を各種濃度となるように希釈し、実施例2と同様の手順で殺菌効果を確認した。図13は、本願の製造方法で製造した過酸化水素水（培地）と市販の過酸化水素水を使用した際の一般生菌の殺菌効果を示すグラフである。なお、図13に記載の過酸化水素水（培地）の濃度は生理食塩水を加える前の濃度で、実際に殺菌効果を確認した過酸化水素水（培地）の濃度は、図13に記載の過酸化水素水（培地）の濃度の半分である。図13に示すように、低濃度の時には、市販の過酸化水素水の方が本願の製造方法により製造した過酸化水素水よりも殺菌効果が高かった。しかしながら、殺菌率がほぼ100%となる濃度の差はなく、過酸化水素水の濃度が約22.5mg/L（図13では約45mg/L）以上では、何れの場合も100%の殺菌効果が得られた。本結果より、本願の製造方法で製造した過酸化

水素水は十分な殺菌効果を有することが明らかとなった。

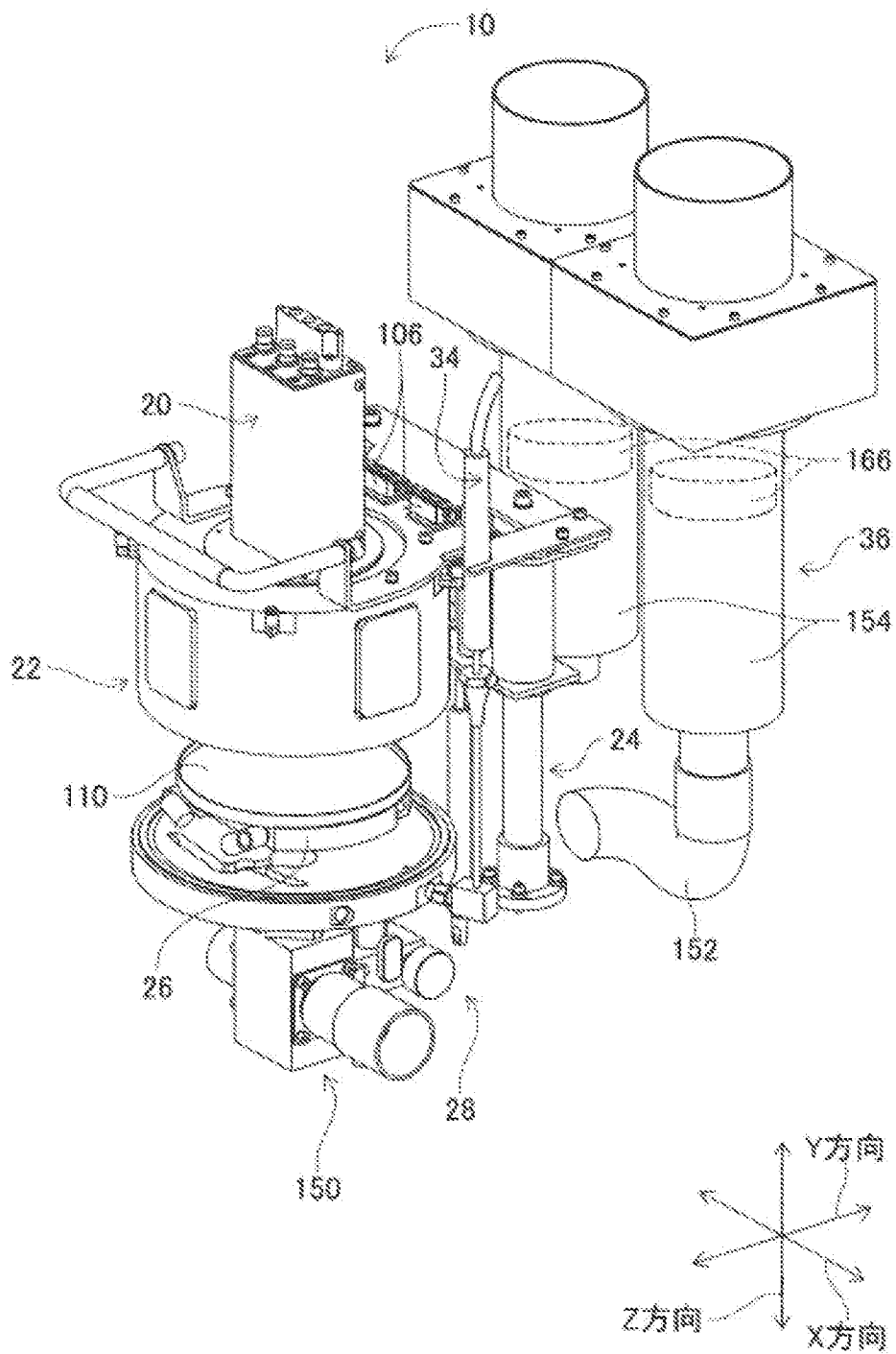
### 符号の説明

[0056] 10 : プラズマ照射装置      20 : プラズマ発生装置      22 : カバー  
ハウジング      26 : ステージ      28 : 昇降装置 (移動装置)  
30 : 冷却装置      38 : 制御装置      72 : 噴出口      132 : パ  
ージガス供給装置 (ガス供給装置)      144 : 検出センサ      160  
: ダクト口      162 : テーパ面

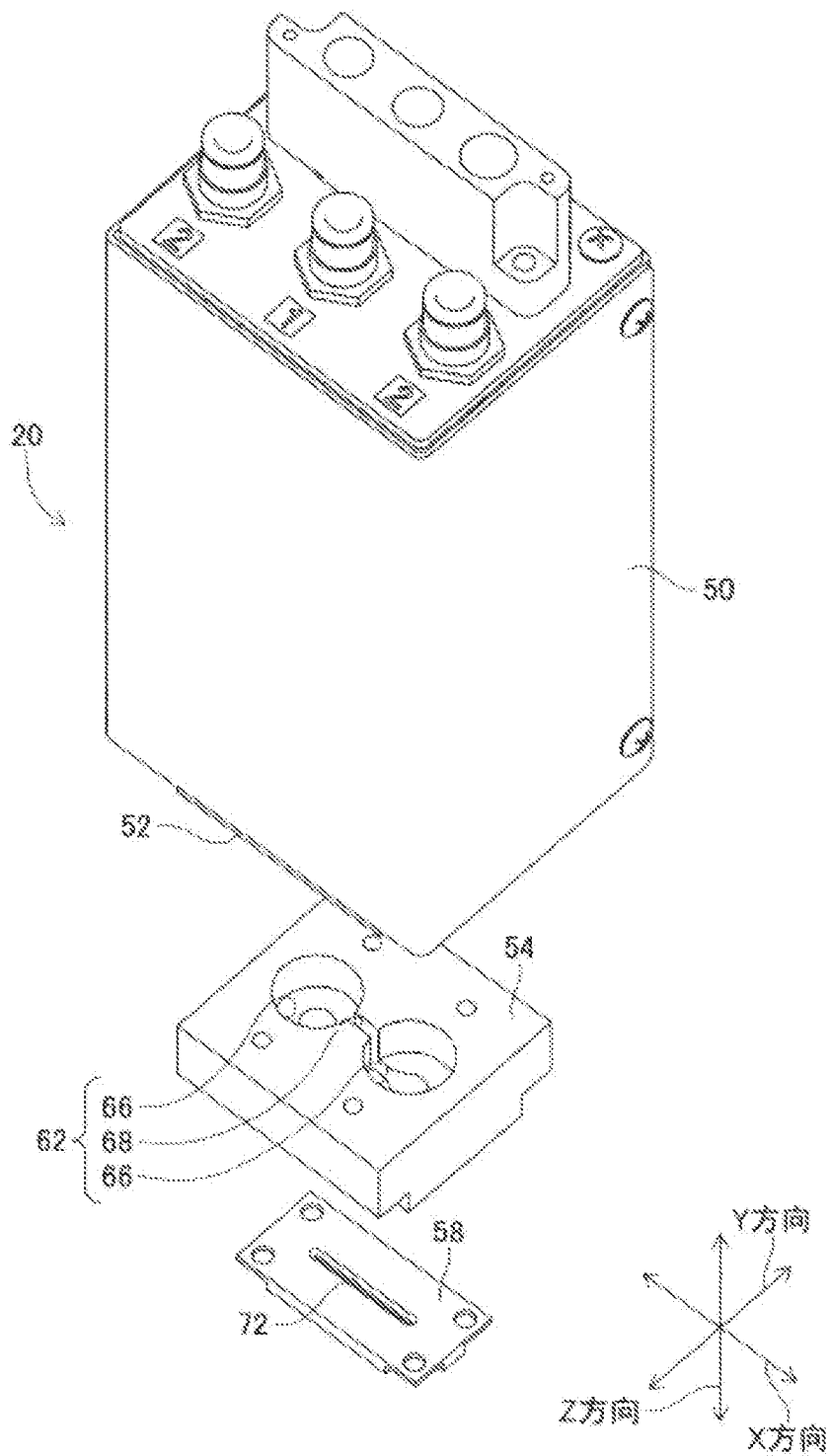
## 請求の範囲

- [請求項1] 不活性ガスでパージした雰囲気下において、不活性ガスに放電することでプラズマを発生する工程、  
発生したプラズマを水に噴出する工程、を含む、  
過酸化水素水の製造方法。
- [請求項2] 前記プラズマを発生する工程において、前記不活性ガスが酸素を含む、  
請求項1に記載の過酸化水素水の製造方法。
- [請求項3] 前記発生したプラズマを水に噴出する工程で得られた過酸化水素水中の過酸化水素量が、 $22.5 \text{ mg/L}$ 以上である、  
請求項1又は2に記載の過酸化水素水の製造方法。
- [請求項4] 前記製造方法で製造した過酸化水素水中の過酸化水素量が、7時間で半減する、  
請求項1～3の何れか一項に記載の過酸化水素水の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の過酸化水素水の製造方法により製造した過酸化水素水を殺菌対象物に塗布する工程、または、殺菌対象物を前記過酸化水素水に浸漬する工程、  
を含む、殺菌対象物の殺菌方法。

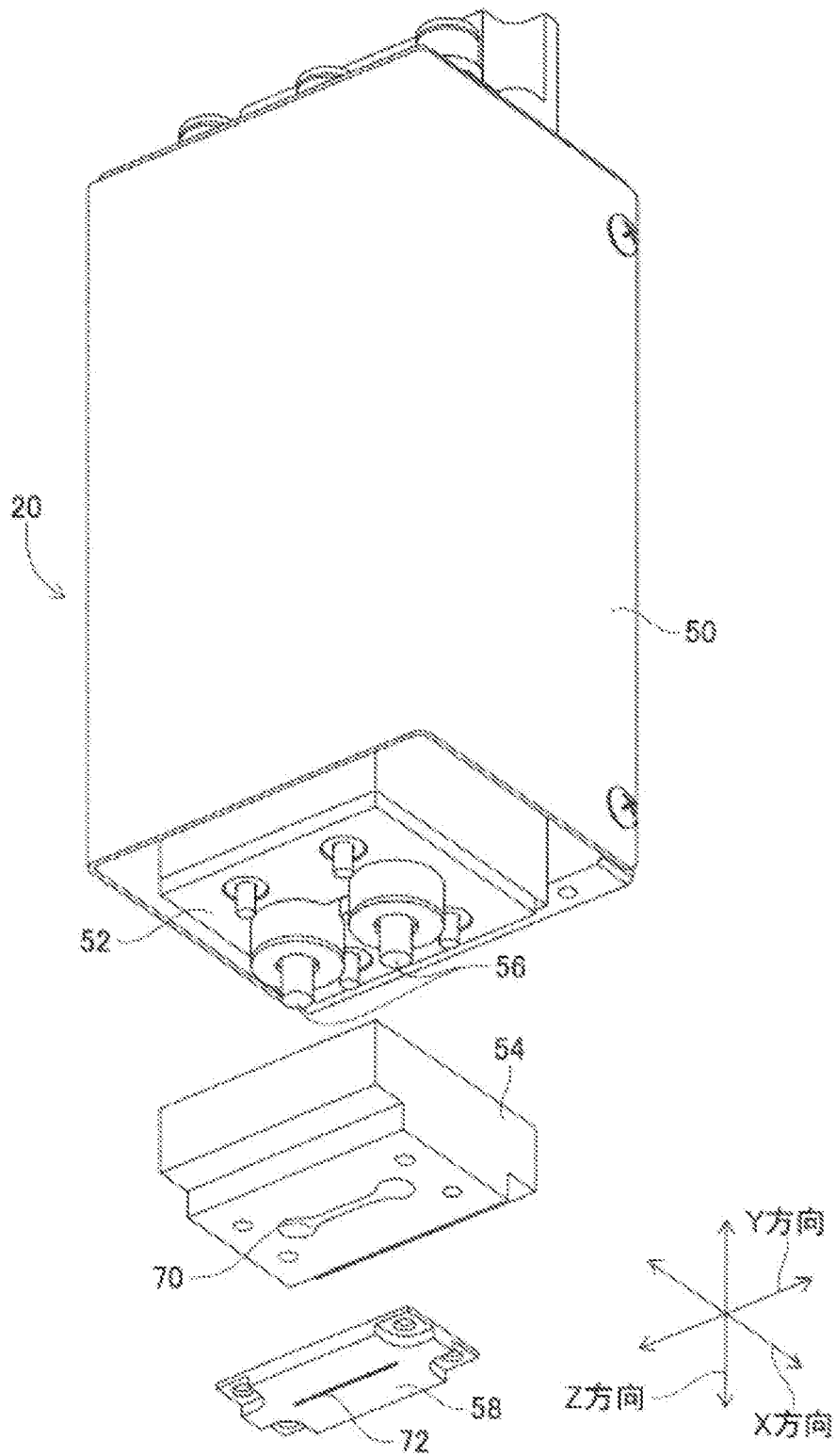
[図1]



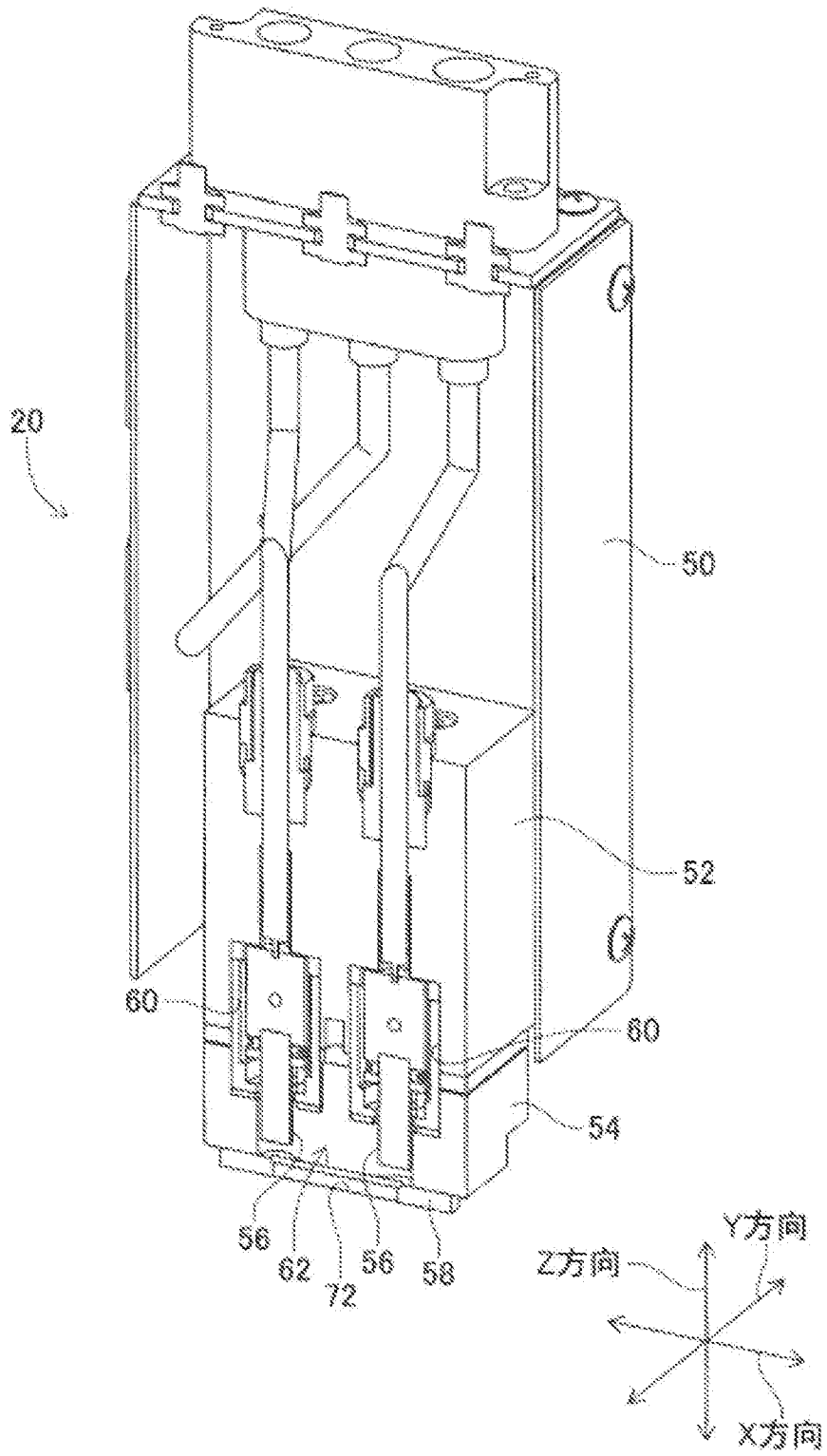
[図2]



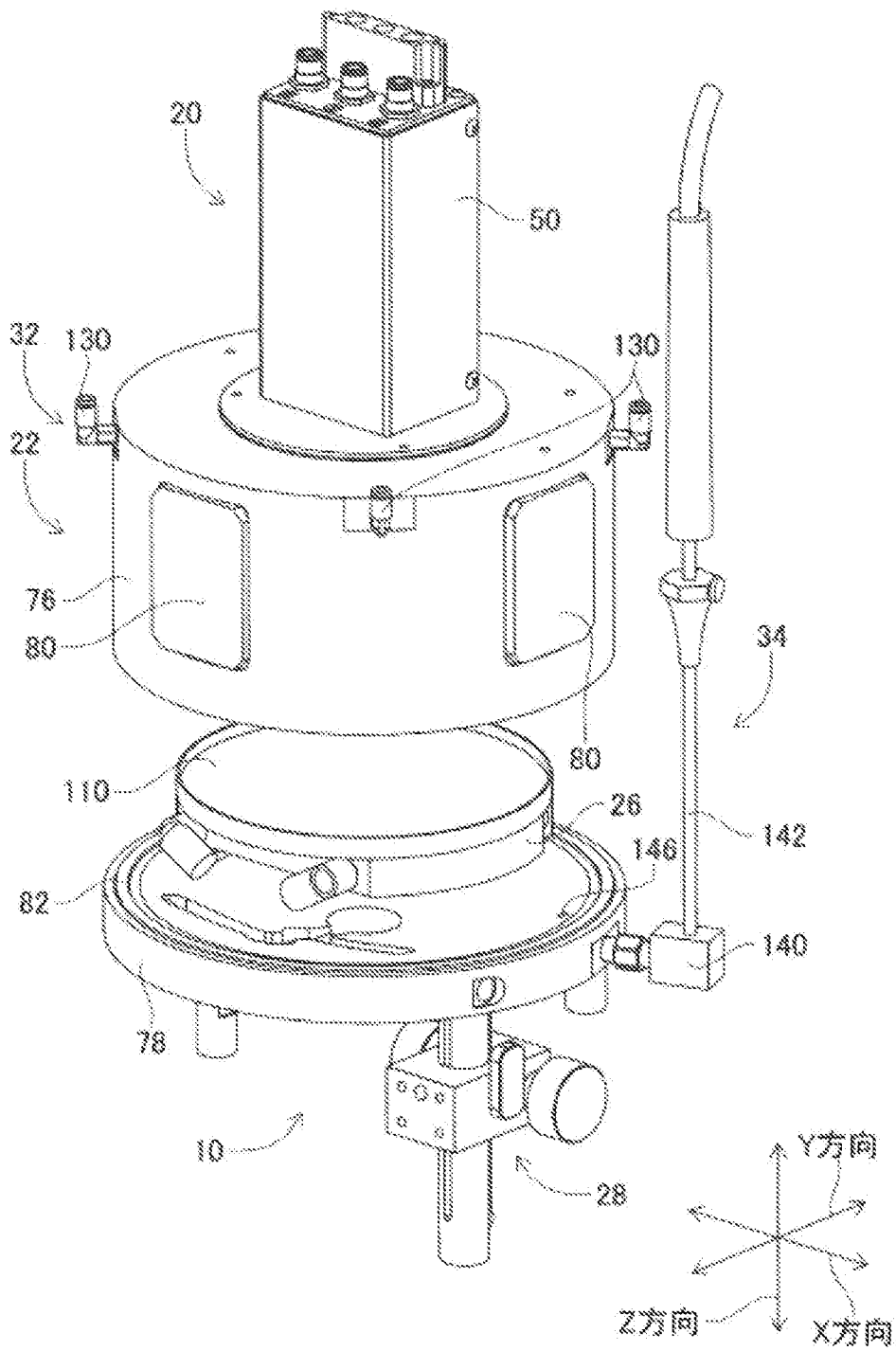
[図3]



[図4]

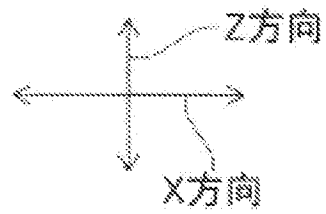
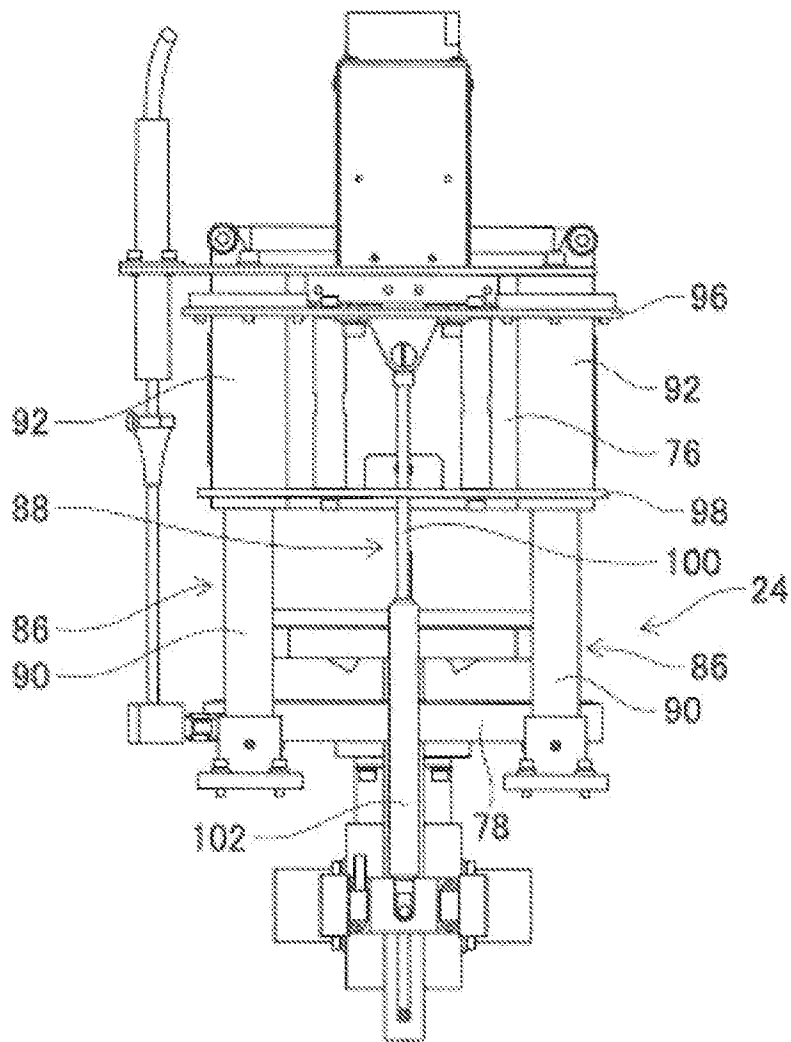


[図5]

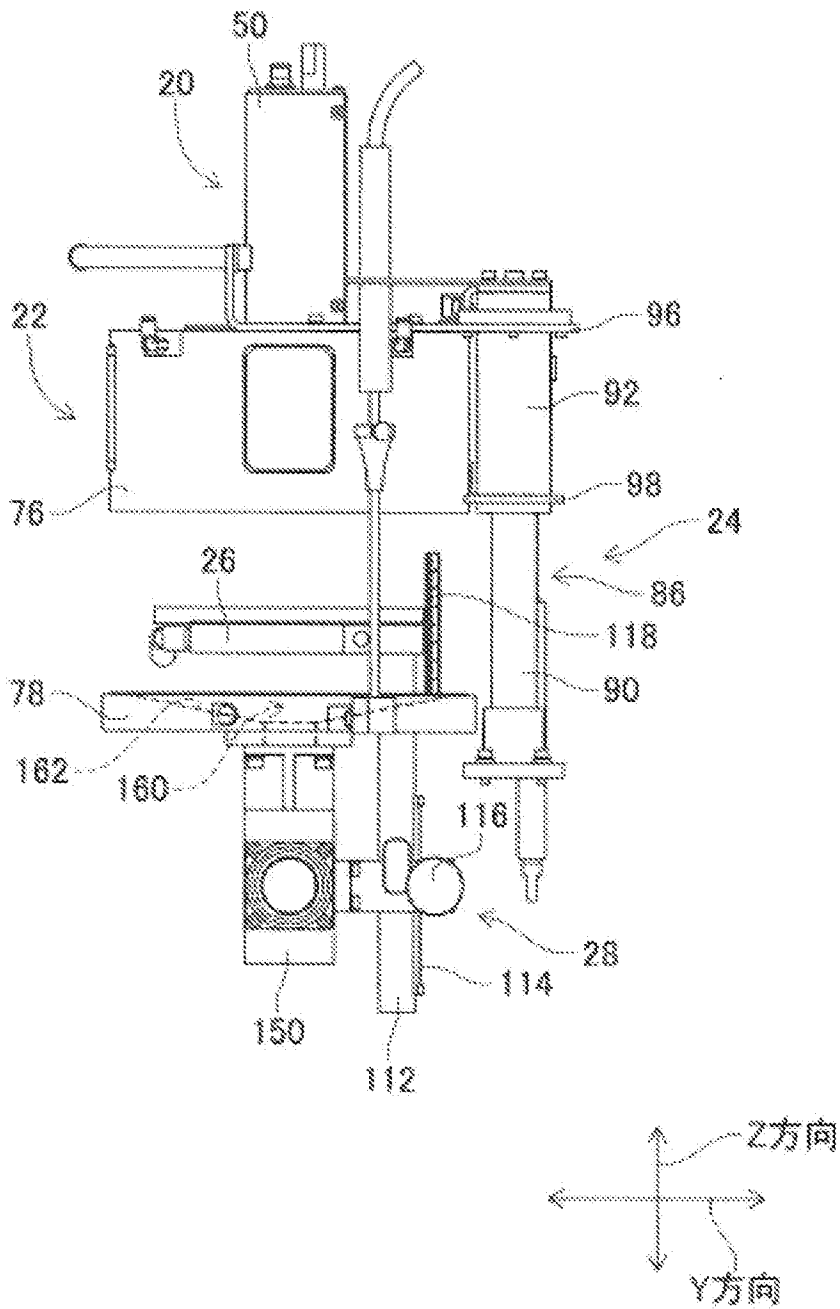




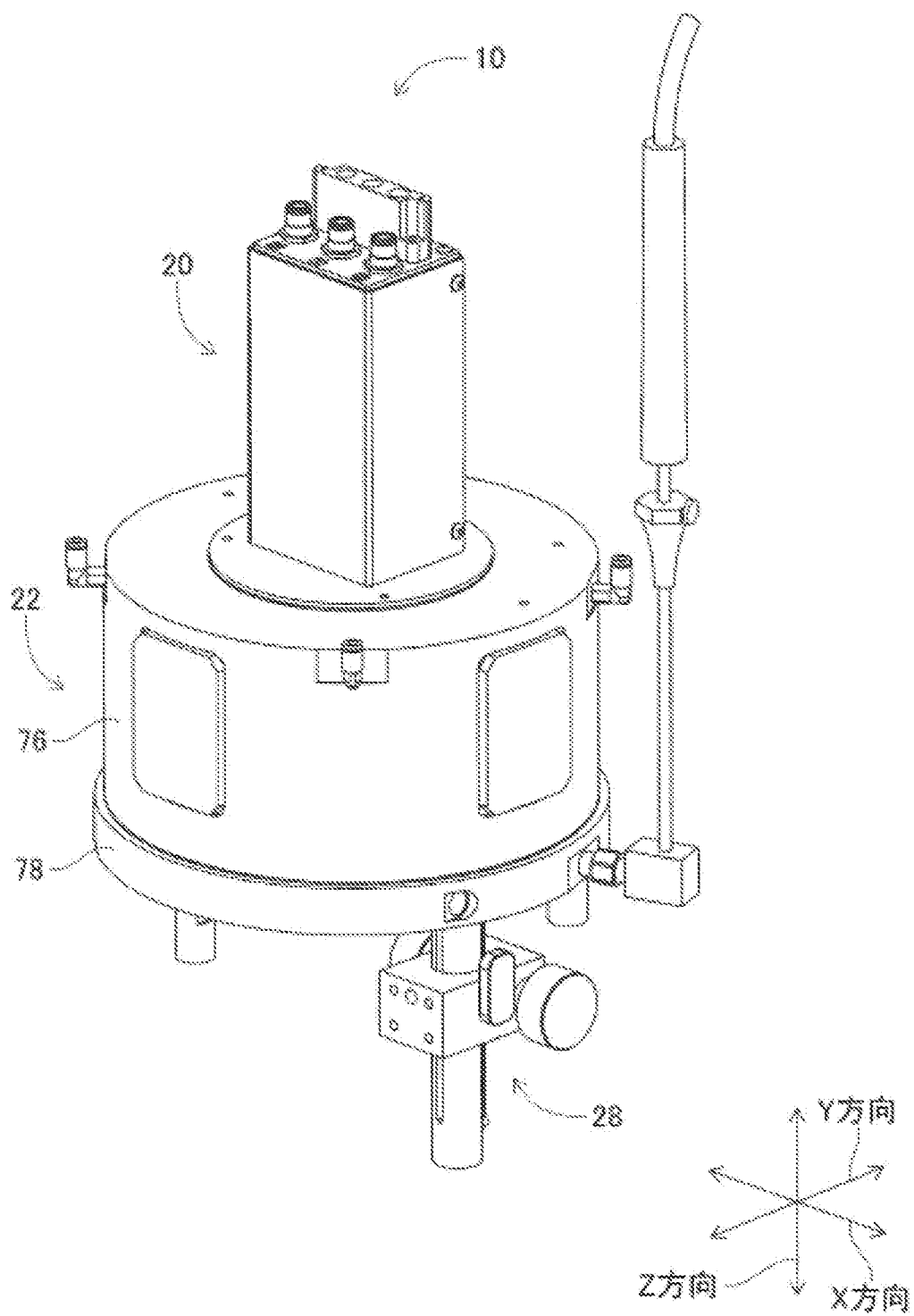
[図6]



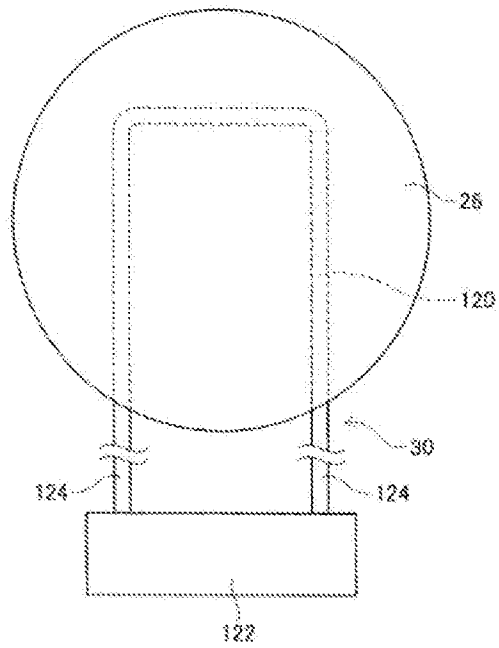
[図7]



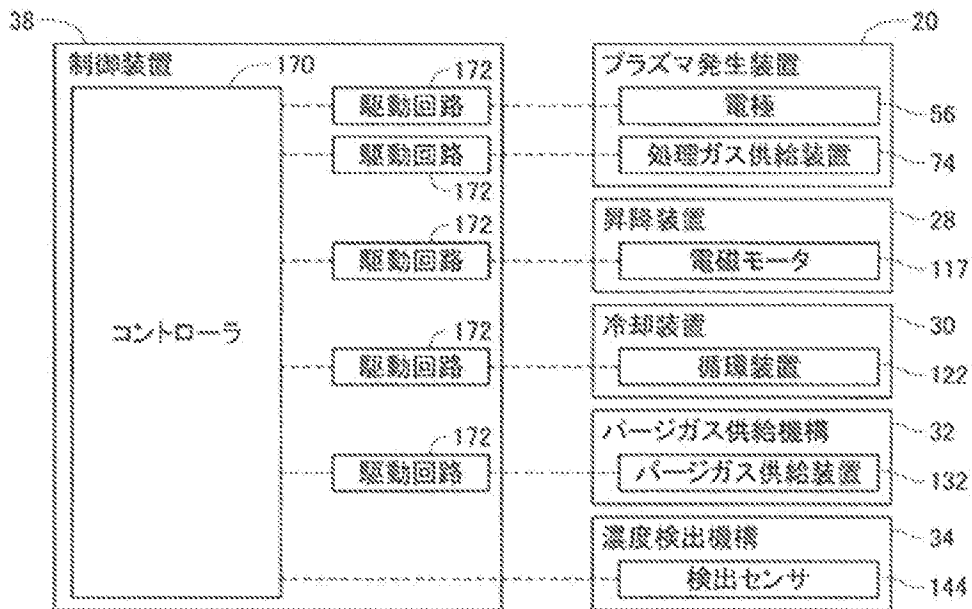
[図8]



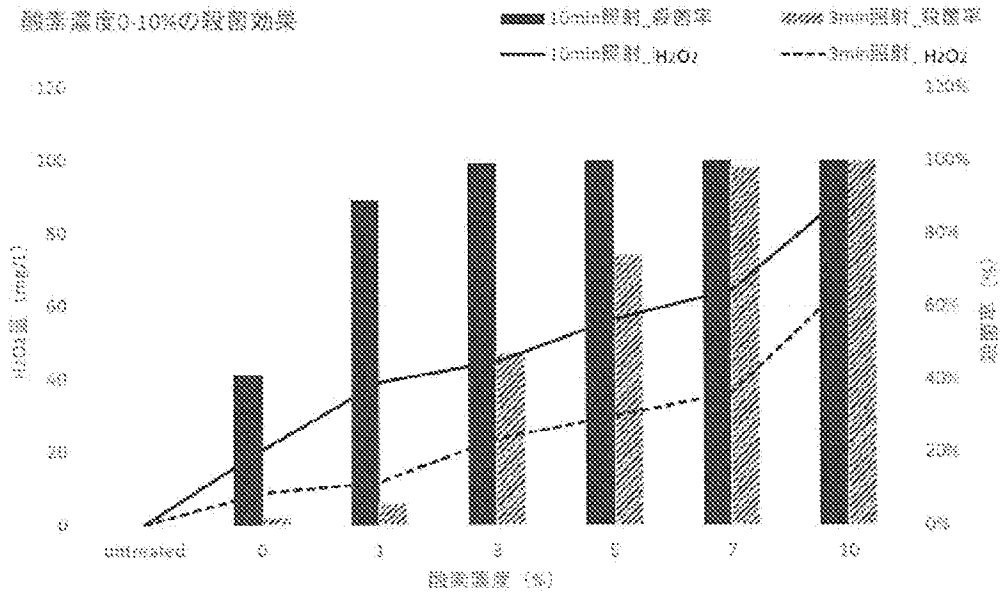
[図9]



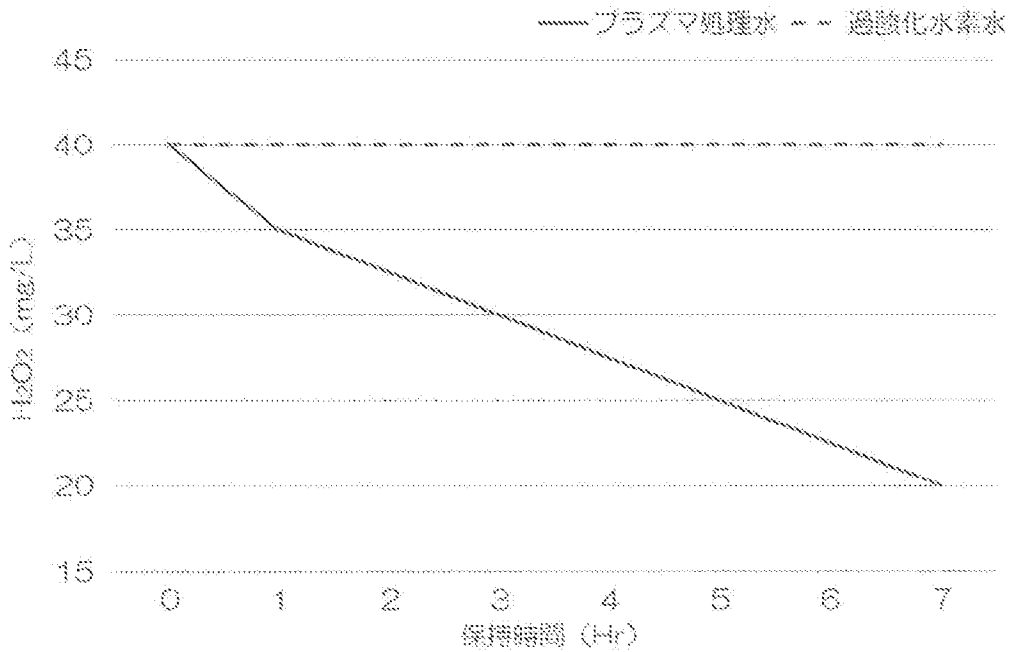
[図10]



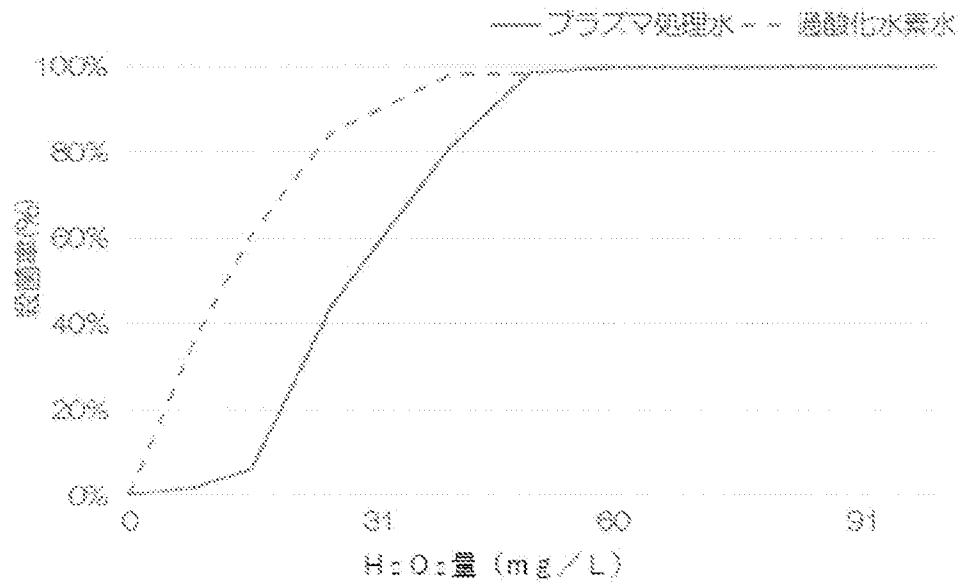
[図11]



[図12]



[図13]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/074421

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01B15/027(2006.01) i				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B15/027, C02F1/70-1/78				
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)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>		
A	JP 2012-204248 A (Panasonic Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text & US 2013/0333841 A1 entire text & WO 2012/132611 A1                      & EP 2693849 A1 & CN 103404236 A	1-5		
A	JP 2015-85297 A (Tokyo Institute of Technology), 07 May 2015 (07.05.2015), entire text & WO 2015/064382 A1	1-5		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 27 September 2016 (27.09.16)		Date of mailing of the international search report 11 October 2016 (11.10.16)		
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/JP2016/074421

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-189441 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-316041 A (Ushio Inc.), 29 October 2002 (29.10.2002), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-128909 A (Tokyo Institute of Technology), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text (Family: none)	1-5



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01B15/027(2006.01)i		
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）） Int.Cl. C01B15/027, C02F1/70-1/78		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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
A	JP 2012-204248 A (パナソニック株式会社) 2012.10.22, 全文 & US 2013/0333841 A1, 全文 & WO 2012/132611 A1 & EP 2693849 A1 & CN 103404236 A	1-5
A	JP 2015-85297 A (国立大学法人東京工業大学) 2015.05.07, 全文 & WO 2015/064382 A1	1-5
A	JP 2014-189441 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2014.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.09.2016	国際調査報告の発送日 11.10.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9266

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
A	JP 2002-316041 A (ウシオ電機株式会社) 2002.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-128909 A (国立大学法人東京工業大学) 2013.07.04, 全文 (ファミリーなし)	1-5