

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-524594

(P2005-524594A)

(43) 公表日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 10/04</b>	C03C 10/04	4C083
<b>A61K 7/00</b>	A61K 7/00	4C086
<b>A61K 7/16</b>	A61K 7/16	4G062
<b>A61K 7/32</b>	A61K 7/32	4H003
<b>A61K 7/40</b>	A61K 7/40	4J002
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-551079 (P2003-551079)	(71) 出願人	501025182 カール-ツァイス-シュティフテュング CARL-ZEISS-STIFTUNG ドイツ連邦共和国, デー-89518, ハイデンハイム
(86) (22) 出願日	平成14年12月11日 (2002.12.11)	(74) 代理人	100088096 弁理士 福森 久夫
(85) 翻訳文提出日	平成16年8月3日 (2004.8.3)	(72) 発明者	ツィンマー, ヨーゼ ドイツ連邦共和国, デー-55218, インゲルヘイム, リングガッセ 29
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/014044	(72) 発明者	フェヒナー, イェルク ヒンリヒ ドイツ連邦共和国, デー-55118, マインツ, ヒンデンブルグシュトラ セ 43
(87) 国際公開番号	W02003/050051		
(87) 国際公開日	平成15年6月19日 (2003.6.19)		
(31) 優先権主張番号	101 61 074.2		
(32) 優先日	平成13年12月12日 (2001.12.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102 41 495.5		
(32) 優先日	平成14年9月7日 (2002.9.7)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗微生物性アルカリケイ酸塩ガラスセラミックおよびその用法

## (57) 【要約】

本発明はガラスセラミックであって、初期ガラスは、30-65重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、および、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有し、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記ガラスセラミックに関する。本発明は下記のいずれかの特徴を持つ、すなわち、単一結晶相1Na<sub>2</sub>O-2CaO-3SiO<sub>2</sub>を持つガラスセラミックは排除される、ガラスセラミックの結晶サイズは<10 μmである、または、SiO<sub>2</sub>の重量比は<47%である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

初期ガラスは、30-65重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、単一結晶相1Na<sub>2</sub>O-2CaO-3SiO<sub>2</sub>を持つガラスセラミックを除く、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記ガラスセラミック。

## 【請求項2】

初期ガラスは、35-47重量%SiO<sub>2</sub>、10-30重量%Na<sub>2</sub>O、10-30重量%CaO、2-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有することを特徴とする請求項1に記載のガラスセラミック。

10

## 【請求項3】

初期ガラスは、0-65重量%SiO<sub>2</sub>、0-30重量%Na<sub>2</sub>O、0-30重量%CaO、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有し、ガラスセラミックの結晶サイズは<10 μm、好ましいサイズは<5 μm、特に好ましいサイズは<0.5 μm、さらに特に好ましいサイズは<0.1 μmである前記ガラスセラミック。

## 【請求項4】

初期ガラスは、30-47重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記ガラスセラミック。

20

## 【請求項5】

35-47重量%SiO<sub>2</sub>、10-30重量%Na<sub>2</sub>O、10-30重量%CaO、2-10重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有する請求項1-3内の1項に記載のガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記ガラスセラミック。

## 【請求項6】

ガラスセラミックの結晶サイズは<10 μm、好ましいサイズは<5 μm、特に好ましいサイズは<0.5 μm、さらに特に好ましいサイズは<0.1 μmであることを特徴とする請求項1乃至2または請求項4乃至5の内の1項に記載のガラスセラミック。

30

## 【請求項7】

ガラスセラミックの結晶サイズは>50 μmであることを特徴とする請求項1乃至2または請求項4乃至5の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項8】

主要結晶相は、ナトリウム-カリウム-ケイ酸塩相を含有することを特徴とする請求項1乃至7の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項9】

結晶相は、ナトリウム-カリウム-ケイ酸塩相であることを特徴とする請求項1乃至8の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項10】

初期ガラスは、0-40重量%、特に0-25重量%、特に好ましくは0-10重量%のK<sub>2</sub>O、および、0-5重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をさらに含有することを特徴とする請求項1乃至9の内の1項に記載のガラスセラミック。

40

## 【請求項11】

初期ガラスは、0-40重量%MgO、0-50重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有することを特徴とする請求項1乃至10の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項12】

ガラスセラミックは、全体成分の<2重量%である金属イオンを含有することを特徴とする請求項1乃至11の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項13】

50

金属イオンは、銀、金、ヨウ素、亜鉛、銅、セリウムを含有することを特徴とする請求項12に記載のガラスセラミック。

【請求項14】

請求項1乃至13の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<100 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

【請求項15】

請求項1乃至13の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<20 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

10

【請求項16】

請求項1乃至13の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<5 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

【請求項17】

請求項1乃至13の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<1 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

【請求項18】

請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末製造法において、請求項1乃至7の内の1項によるガラスセラミックのための初期ガラスは粉碎され、続いて、粉末状の初期ガラスのセラミック化が行われることを特徴とする前記方法。

20

【請求項19】

請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末製造法において、請求項1乃至7の内の1項によるガラスセラミックのための初期ガラスは最初にセラミック化され、それから、得られるガラスセラミックブロックまたはガラスバンドは、続いて、ガラスセラミック粉末の製造のために粉碎される前記方法。

【請求項20】

化粧品において、皺の視覚的減少をもたらすための、請求項1乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項21】

化粧品において、有害な紫外線放射から皮膚を保護するための、請求項1乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

30

【請求項22】

化粧品において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項23】

バイオ製品において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項24】

塗料およびラッカーにおいて、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

40

【請求項25】

医療品および製剤において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項26】

合成材料およびポリマーにおいて、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック

50

粉末の用法。

【請求項 27】

衛生紙において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項 28】

食品において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【請求項 29】

洗浄剤において、抗微生物作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

10

【請求項 30】

脱臭剤および制汗剤において、抗微生物作用、炎症抑制作用、および、皮膚再生作用を有する請求項12乃至13の内の1項によるガラスセラミックおよび/または請求項14乃至17の内の1項によるガラスセラミック粉末の用法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、抗微生物作用を有するガラスセラミック、および/または、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末である。このガラスセラミックおよび/またはガラスセラミック粉末用初期ガラスは、30-65重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、および、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有する。

20

【背景技術】

【0002】

生物活性を持ち、バイオガラスとして部分的に抗微生物作用を有するガラスのことが非特許文献1に記載されている。このバイオガラスは、水性媒体の中に複数のヒドロキシルアパタイトが形成されることによって特徴付けられる。抗微生物作用を有する、重金属無添加のアリカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩ガラスが、特許文献1および2に記載されている。

【0003】

特許文献3は、40-60重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、10-35重量%CaO、および、0-12重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラス粉末を開示する。さらに、この特許文献は、この組成のガラスから製造されるガラスセラミックを開示する。しかしながら、特許文献3はその結晶相に関しては全く情報を提供しない。

30

【0004】

特許文献4は、結晶相Na<sub>2</sub>O-2CaO-3SiO<sub>2</sub>を有する、医学用途のための、生物活性を持つバイオセラミック材料を記載している。クリスタリットサイズは約13 μmである。セラミック化は、核形成のためのアニーリングと結晶化によって実行される。要点は、K<sub>1c</sub>のような機械的特性である。結晶相成分は34と60容量%の間である。特許文献4は、高温相であり、この特許文献に示される特別の条件下でのみ形成される結晶相だけについて記載する。

40

【0005】

【特許文献 1】ドイツ国A-19932238特許出願

【特許文献 2】ドイツ国A-19932239特許出願

【特許文献 3】米国特許第5,676,720号

【特許文献 4】米国特許第5,981,412号

【非特許文献 1】エル・エル、ヘンシュおよびジェイ、ウィルソン(L.L. Hensch & J. Wilson)、「バイオセラミクス入門」("An Introduction to Bioceramics,") World Scientific Publ., 1993

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0006】

本発明の技術的課題は、抗微生物特性のみならず、炎症抑制作用、皮膚再生作用、および、光散乱性を示すガラスセラミック、および/または、そのようなガラスセラミックから成る粉末を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩を含有することを特徴とする、請求項1に記載のガラスセラミックを提供することによってこの課題を解決する。

## 【0008】

本発明によって設計されるガラスセラミックおよび/またはガラスセラミック粉末は、可視波長範囲において、ある定められた散乱効果および反射効果を示すことを特徴とする。化粧用途では、この効果は、皮膚の皺の視覚的外観を低下させる可能性がある。さらに、細菌、真菌およびウイルスにたいしてこのガラスセラミックは、殺生物作用を、確実なところ生物抑制作用を示す。一方、ヒトに接触した場合、このガラスセラミックは、皮膚に適合して、毒物学的にも無害である。

10

## 【0009】

化粧分野に用いられた場合、本発明によって設計されるこのガラスセラミックは、重金属について、鉛<20 ppm、カドミウム<5 ppm、砒素<5 ppm、アンチモン<10 ppm、水銀<1 ppm、ニッケル<10 ppmの最大濃度を持つ。

20

## 【0010】

本発明によって設計されるガラスセラミックの製造に使用される、初期のセラミック化されていないガラスは、ネットワーク形成イオンとして、30-65重量%SiO<sub>2</sub>を含有する。これより濃度が低くなると、自発性結晶化の傾向が大きく増加し、化学的耐性が大きく低下する。これよりSiO<sub>2</sub>濃度が高くなると、結晶化安定性レベルが低下し、加工温度が著明に増加する可能性がある。さらに、SiO<sub>2</sub>は、セラミック化の際に生じ、結晶度の高い部分がセラミック化工程によって形成される際に、それに見合った高濃度でガラスの中に含まれなければならない結晶相の一部にもなる。

## 【0011】

Na<sub>2</sub>Oは、ガラスの熔融時に流動剤として使用される。5%未満の濃度では、熔融工程が否定的な影響を受ける。ナトリウムは、セラミック化工程の際に形成する相の一部となるので、結晶度の高い部分がセラミック化工程によって形成される際に、それに見合った高濃度でガラスの中に含まれなければならない。

30

## 【0012】

K<sub>2</sub>Oは、ガラスの熔融時に流動剤として使用される。またカリウムは、水系として放出される。カリウムがガラスの中に高濃度で含まれる場合、カリウムケイ酸塩のようなカリウム含有相も放出される。K<sub>2</sub>O含有量は0-40重量%、好ましくは0-25重量%の範囲にあることが可能で、特に好ましいのは0-10重量%の範囲である。

## 【0013】

ガラスの化学的耐性、従って、水媒体におけるイオン放出は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量によって調節される。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量は0-15重量%である。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度がこれより高くなると、ガラスセラミックの加水分解耐性が不十分なレベルに低下する。

40

## 【0014】

その熔融性を向上させるために、ガラスは、最大5重量%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んでもよい。

## 【0015】

化学的耐性の程度が大きくなりすぎないようにするために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は3重量%未満としなければならない。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ガラスの化学的耐性を調節するのに用いられる。

## 【0016】

ガラスセラミックの抗微生物性、特に抗菌性を強化するために、抗微生物作用を持つイオン、例えば、銀、金、ヨウ素、セリウム、銅、亜鉛、錫を、5重量%未満の濃度で取り込

50

むことも可能である。特に好ましいのは銀の添加である。こうすることによって、(ガラスの中に)、特に好ましい結晶相、例えば、 $\text{AgPO}_3$ のような銀リン酸塩、または、珪素リン酸塩 $\text{SiP}_2\text{O}_7$ の形成が可能となる。

【0017】

さらに、溶融負荷物の高温伝導度を調節するための、従って、高頻度溶融工程にたいする溶融性を向上させるための成分として、銀、銅、金およびリチウムのようなイオンを取り込むことも可能である。

【0018】

これらのイオンの濃度は5重量%未満でなければならない。

【0019】

鉄、クロム、コバルトおよびバナジウムのような着色イオンを、個別に、または、結合させて、全体濃度が1重量%未満として取り込むことが可能である。

【0020】

本発明によって設計されるガラスセラミックは、通常、粉末状において使用される。セラミック化は、ガラスブロック状、ガラスリボン状、または、ガラス粉末状において実行が可能である。セラミック化後、ガラスセラミック・ブロックまたはリボンは粉碎して粉末としなければならない。粉末が既にセラミック化されている場合でも、通常は、セラミック化工程において発生する凝集物を除去するために再度粉碎しなければならない。

【0021】

粉末状でセラミック化することの決定的利点は、高い全体相割合を維持する極小のクリスタリットサイズが得られることである。さらに、クリスタリットは、粉碎によって生成される表面欠陥の表面から成長する。

【0022】

粉碎工程は多数の表面核を生ずるので、多くの結晶が同時にスタートする。そのため、極小のクリスタリットサイズの実現、および、同時に、高比率の結晶相の実現が可能になる。従って、核を生成するために、特許文献4に記載されるような追加のアニーリング処理をすることが必要でなくなる。

【0023】

粉碎工程は、乾燥媒体、水性媒体、または、非水性媒体中で行うことが可能である。

【0024】

通常、粒子サイズは500  $\mu\text{m}$ 未満である。有用な粒子サイズは $<100 \mu\text{m}$ または $<20 \mu\text{m}$ である。 $<10 \mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 未満、および、2  $\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズは特に有用である。 $<1 \mu\text{m}$ の粒子サイズは例外的なほどに好適であることが判明している。

【0025】

所定の効果を実現するために、処方組成範囲とは異なる組成と、様々な粒子サイズを持つ各種ガラス粉末から成る混合物を使用することも可能である。

【0026】

ブロック状の、または、リボン状の初期ガラスをセラミック化し、かつ、結晶部分が30重量%を越えるものとしようとすると、クリスタリットサイズは10  $\mu\text{m}$ を越える。結晶化は極めて速やかに起こる。セラミック化温度は、ガラス転移温度の上50-400、好ましくは、ガラス転移温度の上50-200であり、さらに好ましくは50-100の範囲内である。セラミック化は、多段階加熱工程において実行することも可能である。結晶化工程は主に表面から制御される。針状結晶が、表面から、内部のガラスに向かって成長する。ごく僅かの結晶が内部のガラスの中で成長を開始する。これらの結晶は球形である。針状結晶は、この過程に使用される面が大きいために、粉末のセラミック化の最中発生を続ける。

【0027】

初期ガラスのセラミック化は表面から制御される。セラミック化前に、リボン状またはブロック状の初期ガラスを粉碎して粉末とすると、結晶化温度は著明に低下する。結晶は、粉末粒子の表面から成長を始め、粒子の内部に進入する。セラミック化工程は、粒子の外層のみが結晶質であるのにたいし、その内部は非晶質のままに留まるように制御するこ

10

20

30

40

50

とが可能である。粒子サイズの選択は平均結晶サイズを定める。

【0028】

セラミック化後のガラスにおける結晶相部分は、5重量%を越える。初期ガラスの組成によっては、最大ほとんど100重量%の結晶相が実現される。

【0029】

好ましい範囲は、結晶相部分が10-30重量%にあることである。さらにずっと好ましいのは50重量%を上回る範囲である。

【0030】

セラミック化温度によっては、セラミック化工程の際に生じた凝集体が少しでもあればそれらを再度溶解するために、そのセラミック化された粉末を再粉砕する。

10

【0031】

主要結晶相はアルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩、特に、NaCaケイ酸塩とCaケイ酸塩であり、これらの相の各成分はセラミック化によって影響される。

【発明の効果】

【0032】

銀および/または燐および/またはケイ素を含む、その他の副次的結晶相、例えば、AgPO<sub>3</sub>、SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、SiO<sub>2</sub>も、初期ガラスの特定の組成に応じて生じる可能性がある。

【0033】

この組成範囲を持つ燐含有セラミックスは、水性媒体において生物活性を持つ可能性がある。すなわち、水系において、それらのセラミックスは、その表面に、さらには異物の表面に、ヒドロキシルアパタイト層を形成する可能性がある。このような粉末は、バイオ材料として特に好適であり、あるいは、ミネラル再沈着過程が重要な役割を果たす用途、例えば、毛髪化粧、爪化粧、および、歯の処置等の分野において使用の可能性がある。

20

【0034】

相、および、相部分を用いると、化学的反応性および/またはイオン放出に影響を及ぼすことが可能である。従って、主要適合性、所期のpH値、抗微生物性レベル、および、炎症抑制作用を個別の要求に適合するように、化学反応性やイオン放出を調節することも可能である。

【0035】

結晶相は、ガラス相とははっきりと異なる化学的耐性を示す。化学的耐性は増大することも減少することも可能である。化学性を除外すると、主要結晶相の性質に応じて、機械的、研磨性、および、光学的特性を修正することが可能である。

30

【0036】

ガラスリボンの場合、<700 の比較的低いセラミック化温度では、先ず、1対2のナトリウム-ナトリウムケイ酸塩が形成される。これらは好ましくは(Na<sub>2</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)である。再結晶は、700 を越える温度で起こる。

【0037】

得られた結晶相は、部分的に、ガラス相よりも実質的に高い水溶性を示す。従って、特にこの相部分を調節することによって、水溶液におけるpH値のみならず粉末のイオン放出にも、従って、生物作用にたいしても影響を及ぼすことが可能となる。

40

【0038】

透過性、反射性、および、光散乱性のような光学的効果をもたらす光散乱作用は、実在の結晶サイズのみならず、ガラス相と結晶相の互いに異なる屈折率によっても引き起こされる。

【0039】

結晶相を水または水溶液に溶解させる際、処方粉末において、透過、反射および光散乱のような光学的性質に特に影響を及ぼす、ハネカム状(蜂の巣状)および/または多孔性表面構造が残る。水系に溶解させた場合、ナノ粒子の形成が観察される。

【0040】

50

ガラスセラミック粉末は、化粧品用途にたいし優れて好適である。何よりも、これらは、着色化粧の分野の製品となり得る。また、抗微生物作用があるために、脱臭剤および制汗剤分野における適用が可能である。さらに、毛髪および皮膚処置があるので、化粧分野内の他の用法も得られる。

## 【0041】

抗微生物性や炎症抑制性があるので、この粉末は、医療分野における、特に、外傷処置分野におけるインプラント材料としても好適に使用される。

## 【0042】

さらに、この材料は、三次元人工組織構造の製造において担体物質として好適に使用される。

10

## 【0043】

さらに、この粉末は、ポリマーに、例えば抗微生物活性物質として添加することも可能である。さらに、このガラスセラミック粉末は、塗料やラッカー、食品、洗浄剤、衛生紙、医薬品、バイオ製品、化粧品、および、口内処置品の分野においても使用が可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0044】

以下に、設計例と付属の図面を用いて本発明を説明する。

生材料を溶融することによってガラスを製造した。溶融は、白金炉において1550 の温度で行った。次いで、溶融材料をリボン状に形成した。これらのリボンをさらに乾燥粉碎によって加工して、粒子サイズが $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ の粉末とした。

20

## 【0045】

表1は、下記の本文で記述される全てのガラスセラミックにおける、重量%で表した初期ガラスの組成を示す。

## 【0046】

## 【表1】

組成(合成値)[単位:重量・%]

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	46,0	35	46	50	40	59	45	44,9	35	45	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
CaO	25,0	29	20	10	25	20	25	24,5	29,0	23,5	10,0
MgO	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	25,0	30	20	25	25	20	24	24,5	29,5	24,5	20,0
K <sub>2</sub> O	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,0	6	0	15	0	1	7	0	0	0	5,0
Ag <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0

30

40

## 【0047】

ガラスセラミックを製造するために表に示される初期ガラスを用いるならば、設計例2

50

および9によるガラスは、溶融工程時に既に結晶化への強い傾向を示すことを見出す。従って、これらの初期ガラスの場合、特に速やかに冷却することが必要である。もしもガラス溶融時に、部分的な、または、完全なセラミック化が起きているならば、本特許出願に記載される結晶相を得るためには、そのガラスセラミックに処方温度において新たなアニーリングを行うことも可能である。

【0048】

図1-3は、表1の設計例1による粉末形状において結晶化された初期ガラスのX線回折画像を示す。5時間のアニーリングを650（図1）、590（図2）、および、560（図3）で行った。結晶相に関連する回折序列1の強度の減少がはっきりと認められる。これは、このガラスセラミックにおける結晶部分の減少と同じ意味をなす。

10

【0049】

例えば、強度ピークは、 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4/\text{Na}_2\text{OCaSiO}_2$  および  $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$  結晶相によるものである可能性がある。

【0050】

さらに高温では、図6において明らかなように、再結晶化が起こる。>900 の温度では、カルシウムケイ酸塩も形成される。図4および5は、表1の設計例1において、加熱速度10 K/分で、ガラスリボンとしてセラミック化した場合の（図4）、および、粉末状としてセラミック化した場合の（図5）、初期ガラスのDTA分析を示す。結晶相における結晶化ピーク3の温度は、粉末状でセラミック化された初期ガラスの方が低いことがはっきりと認められる。

20

【0051】

図5も、再結晶時の僅かな発熱反応を示す。

【0052】

図7は、設計例7による初期ガラスから得られたガラスセラミック粉末の、温度依存性の、高温X線画像を示す。再結晶化が高温（900 を越える）で起こっている。このX線測定は加熱工程時に記録した。この温度ではカルシウムケイ酸塩も形成される可能性がある。図7は2000.1および2000.2を示す。これは、JCPDSデータベースによれば $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ を表わす。また、2002.1および2002.2を示す。これはJCPDSデータベースによれば $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ を表わす。図7から明らかなように、 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 相は、900 を越える温度においてのみ形成される。表1の実施例1による初期ガラスに基づいて様々なやり方で製造された各種ガラスセラミックの特性を表2に示す。

30

【0053】

【表 2】

実施例1中に記載されている通りのガラスセラミックの諸特性

	アニーリング 時間	クリスタリット サイズ	結晶の主要・相	JCPDS・データバンク
粉末 580°C	5h	< 0,5	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12-0671 /24-10696
粉末 650°C	5h	< 1	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12-0671 /24- 10696
粉末 700°C	5 h	< 1	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12-0671 / 24-10696
リボン 700°C	5 h	> 100 μm	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12-0671 / 24-10696
リボン 600°C	2 h	> 20 μm 容積	Na <sub>2</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12-0671 / 24-10696

10

20

30

【 0 0 5 4 】

表3は、580 で5時間アニールして粒子サイズ4 μmとしたガラスセラミックの抗菌作用を示す。

【 0 0 5 5 】

【表 3】

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例1(粒子サイズ  $4\mu\text{m}$ )

	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	900	1800	800	<100	2000
7 日間	<100	200	<100	0	2000
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

10

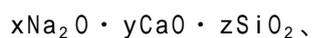
20

【 0 0 5 6 】

皮膚適合性試験、すなわち、超24時間閉塞試験において刺激作用は確定されなかった。

【 0 0 5 7 】

表4は、例示の主要結晶相Na-Caケイ酸塩系について、基本式



および、x、yおよびzに代わる数字を用いて、その詳細を表の形に示したものである。

【 0 0 5 8 】

【表4】

Na-Caケイ酸塩系における主要結晶相

Na <sub>2</sub> O (x)	CaO (y)	SiO <sub>2</sub> (z)
1	3	6
1	1	5
1	2	3
1	-	2
3	-	8
2	3	6
2	-	2
0	1	1
1	0	1

10

20

## 【0059】

設計例8および9による初期ガラスから得られたガラスセラミックスの結果を下記本文に述べる。

## 【0060】

図8-10は、表1の設計例8による初期ガラスを4時間のアニーリングを560 で(図8)、700 で(図9)、900 で(図10)行って粉末状に結晶化させたもののX線回折画像を示す。強度ピークから定められる相は、結晶相としてのNa-Caケイ酸塩、すなわち、Na<sub>6</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(JCPDS 77-2189)である。Na-Ca比の変化が温度増加と直結することがはっきりと認められる。

## 【0061】

図11-13は、表1の設計例9による初期ガラスを4時間のアニーリングを560 で(図11)、700 で(図12)、900 で(図13)行って粉末状に結晶化させたもののX線回折画像を示す。

## 【0062】

二つのNa-Caケイ酸塩、すなわち、Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>(JCPDS 73-1726)とNa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>(JCPDS 10-0016)、および、ケイ素リン酸塩SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(JCPDS 39-0189)とクリストバライトSiO<sub>2</sub>(JCPDS 82-0512)を、図11-13において主要結晶相として特定することが可能である。表12・13に示す700、900 で製造されたサンプルでは、また別の結晶相が、すなわち、銀リン酸塩AgPO<sub>3</sub>(JCPDS 11-0641)が含まれる。この相の成分比は、700 で製造したサンプルよりも、900 で製造したサンプルの方が高い。

## 【0063】

図14は、表1の設計例8・9による初期ガラスを、加熱速度10K/分でガラスリボンとしてセラミック化したもののDTA熱分析を示す。設計例8において結晶相にたいする結晶化ピーク3がはっきりと認められる。設計例9による初期ガラスに基づくガラスセラミックは、熔融負荷物において既に結晶化されたガラスセラミックである。DTAには強い発熱信号は観

50

察されない。これは、その後の結晶化または再結晶化ではほとんど熱が放出されないからである。この現象の理由は、この設計例の初期ガラスでは、溶融工程時に自発性結晶化が起き易いためである。

【 0 0 6 4 】

表5は、設計例8による初期ガラスに基づいて、560 でアニールし、粒子サイズを4  $\mu\text{m}$  としたガラスセラミック粉末の抗菌性を示す。

【 0 0 6 5 】

【表 5】

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例8(粒子サイズ4  $\mu\text{m}$ )

10

	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	700	2000	500	<100	2000
7 日間	0	0	0	0	0
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

20

【 0 0 6 6 】

表6は、設計例9による初期ガラスに基づいて、900 でアニールし、粒子サイズを4  $\mu\text{m}$  としたガラスセラミック粉末の抗菌性を示す。

【 0 0 6 7 】

【表 6】

30

欧州薬局方(第三版)による粉末の抗菌作用:実施例9(粒子サイズ4  $\mu\text{m}$ )

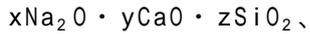
	大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ球菌	カンジダ アルビカンス	黒色アスペル ギルス
スタート	290000	270000	250000	300000	250000
2 日間	0	0	0	0	0
7 日間	0	0	0	0	0
14 日間	0	0	0	0	0
21 日間	0	0	0	0	0
28 日間	0	0	0	0	0

40

【 0 0 6 8 】

50

表7は、製造されたサンプルに見られる主要結晶相について、基本式



および、x、yおよびzに代わる数字を用いて、その詳細を表の形に示したものである。

【0069】

Na-Ca相の外に、ケイ素リン酸塩相も認められた。さらに、700 を越える高温では銀リン酸塩相も認められた。

【0070】

【表7】

### ガラスセラミックの結晶性の主要・相 実施例8と9

Na <sub>2</sub> O (x)	CaO (y)	SiO <sub>2</sub> (z)	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	注釈
			1	1	700℃から
3	3	6			
1	1	1			
1	2	1			
		1		1	
2	1	3			

【0071】

表8は、表1の設計例7による初期ガラスを、各種アニーリング条件においてガラスセラミックを製造した場合に得られるガラスセラミックの1%懸濁液におけるpH値、および、伝導度を示す。アニーリング条件にはアニーリング時間とアニーリング温度が含まれる。このアニーリング時間とアニーリング温度に応じて、ガラスセラミックには様々な主要結晶相が発達する。

【0072】

【表8】

### ガラスセラミック粉末の pH・値及び伝導度

アニーリング条件	15分後		1時間後		24時間後	
	pH・値	伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH・値	伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH・値	伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
未処理	11,3	695	11,3	900	11,7	1672
500℃-2h	11,1	526	11,2	623	11,4	1054
600℃-2h	11,2	571	11,2	686	11,5	1130
700℃-2h	11,2	576	11,2	679	11,5	1007
800℃-2h	11,2	619	11,3	746	11,5	1138
900℃-2h	11,3	859	11,4	949	11,5	1288

【0073】

図15・16は、設計例1による初期ガラスに基づいて様々な温度で2時間アニールして得られるガラスセラミックのpH値、すなわち、標準化された塩基度、および、標準化された伝導度を示す。

【0074】

図15・16は下記の参照番号を含む。

100:設計例1によるセラミック化されない初期ガラス。

102:600 で2時間セラミック化した設計例1による初期ガラス。

104:700 で2時間セラミック化した設計例1による初期ガラス。

106:800 で2時間セラミック化した設計例1による初期ガラス。

108:900 で2時間セラミック化した設計例1による初期ガラス。

10

【0075】

標準化された塩基度および標準化された伝導度とは、表面にたいして標準化された塩基度および伝導度のことである。これらの特性は、実際の粒子サイズとは無関係である。伝導度は、粉末の単位面積 ( $\text{cm}^2$ ) および単位質量 (g) 当たりの値として示される。

【0076】

表9は、初期ガラスとして、表1の設計例7によるガラスを含有するセラミック化しない粉末、および、セラミック化したガラスセラミック粉末の1%懸濁液のイオン放出率を示す。ガラスセラミック粉末は650 で4時間アニールして製造した。

【0077】

【表9】

20

イオン放出率 (1%懸濁液、単位: mg/L)

	セラミック化せず	650°Cのセラミック粉末
Na	96.7 mg/L	63.2 mg/L
Ca	29.8 mg/L	21.5 mg/L
Si	63.5 mg/L	40.3 mg/L
P	0.22 gm/L	0.67 mg/L
pH	11.3	11.3
伝導度	635 $\square$ S/cm	432 $\square$ S/cm

30

【0078】

下記の本文では、設計例1による初期ガラスを結晶化して得られたガラスセラミックの走査電子顕微鏡画像 (SEM画像) について記述する。

【0079】

図17は、設計例1による初期ガラスを660 の温度で4時間アニールして得られたガラスセラミック表面のSEM画像を示す。リボン上の表面結晶がはっきりと認められる。これら表面結晶の部分部分は水に可溶なので、水で処理する際に溶解して、ハネカム構造が後に残される。さらに、この結晶表面はナノ粒子のようないくつかの相を放出する。中でも、ナノ粒子は、口腔内処置応用、すなわち、歯・口内処置の分野において本発明によって設計されるガラスセラミックの利用が重要である。さらに、この図に示される結晶表面は、ある種の応用に利用が可能な光散乱性を示す。

40

【0080】

図17は、ガラスセラミックの表面構造を示し、図18は、ガラスブロック内部の結晶化、すなわち、全体結晶化のSEM画像を示す。図17は図18の切断面である。切断面は、図18において3000で示される。図17・18に示すガラスセラミックは、「初期ガラス」を660 で4時間アニールして得たものである。図18において、形成されたクリスタリットは丸い点としてはっきりと認められる。全体結晶化において形成された結晶は、ある種の応用に利用が可能な光散乱性を有する。図17・18において、結晶化はガラスブロック (リボン) 内で起こった。図17と18はいずれも、ブロック (リボン) 表面の断面を示す。図17は、図18の

50

一断面であり、表面を詳細に示す。

【0081】

図19は、設計例1による初期ガラスを、700 で4時間セラミック化して得られたガラスセラミック・リボン体の表面を示す。次に、このガラスセラミックをH<sub>2</sub>Oで処理した。ほとんどNa-Caケイ酸塩から成る、容易に溶解可能な結晶相は溶解する。図19において容易に認められる「ハネカム」構造が後に残される。

【0082】

図20A-Bは、設計例1による初期ガラスを、700 で4時間セラミック化して得られたガラスセラミック粉末の表面を示す。図示の表面は、このガラスセラミック粉末を水で24時間処理して得られたものである。

10

【0083】

さらに、図20A・20Bではやや表面の荒れが認められる。図から明らかなように、表面は比較的均一で、ナノ粒子の形成は全く見られない。

【0084】

図21A-Bは、設計例1による初期ガラスを、900 で4時間セラミック化して得られたガラスセラミック粉末の表面を示す。図20Aや20Bに示される、より低いアニーリング温度で得られる滑らかな表面とは対照的に、図21Aと21Bでは、放出されたナノ粒子と多孔性表面構造が示される。

【0085】

結晶性ナノ粒子は比較的水に溶解しない。ナノ粒子はアニーリング工程中に形成され、表面から放出される。

20

【0086】

この放出されたナノ粒子は、何よりも、口腔処置への適用にとって重要である。なぜなら、それらの粒子は、歯の神経にたいして感覚麻痺作用を持っているからである。この感覚麻痺作用は、ナノ粒子がチューブリンチャンネルを閉鎖することが可能であることによって実現される。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明は、いくつかの分野、例えば、化粧または食物サプリメントの分野、および、医学分野において使用が可能なガラスセラミック粉末およびガラスセラミックを提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】図1は、設計例1による組成を持つ初期ガラスを、650 で5時間アニールして粉末状に結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図2】図2は、初期ガラスを、590 で5時間アニールして粉末状に結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図3】図3は、初期ガラスを、560 で5時間アニールして粉末状に結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図4】図4は、設計例1による初期ガラスをガラスブロックとしてセラミック化したもののDTA分析を示す。

40

【図5】図5は、設計例1による初期ガラスを粉末としてセラミック化したもののDTA分析を示す。

【図6】図6は、設計例1に従って様々な温度でセラミック化したガラスリボン体のX線回折画像を示す。

【図7】図7は、設計例7の初期ガラスによるガラスセラミックにおける温度依存性の、約4 μmの粒子サイズを有するガラス粉末の高温X線画像を示す。

【図8】図8は、設計例8による組成を持つ初期ガラスを、650 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図9】図9は、設計例8による組成を持つ初期ガラスを、700 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

50

【図10】図10は、設計例8による組成を持つ初期ガラスを、900 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図11】図11は、設計例9による組成を持つ初期ガラスを、560 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図12】図12は、設計例9による組成を持つ初期ガラスを、700 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図13】図13は、設計例9による組成を持つ初期ガラスを、900 で4時間アニールして結晶化させたもののX線回折画像を示す。

【図14】図14は、設計例8および9による初期ガラスをガラスブロックとしてセラミック化したもののDTA分析を示す。

【図15】図15は、設計例1による組成を持つ初期ガラスに基づいて、各種温度でセラミック化して得られたガラスセラミックの標準化塩基性を示す。

【図16】図16は、設計例1による組成を持つ初期ガラスに基づいて、各種温度でセラミック化して得られたガラスセラミックの標準化伝導度を示す。

【図17】図17は、設計例1による組成を持つ初期ガラスを、660 で4時間アニールして得られたガラスセラミック表面における表面結晶のSEM画像を示す。

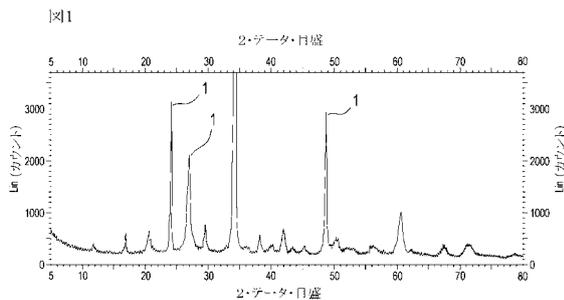
【図18】図18は、T=660 、4時間アニールによる本体結晶化によって得られたガラスセラミックにおいて、その一断面のSEM画像を示す。

【図19】図19は、700 でセラミック化し、その後15分間水で処理したガラスセラミックリボン体の表面を示す。

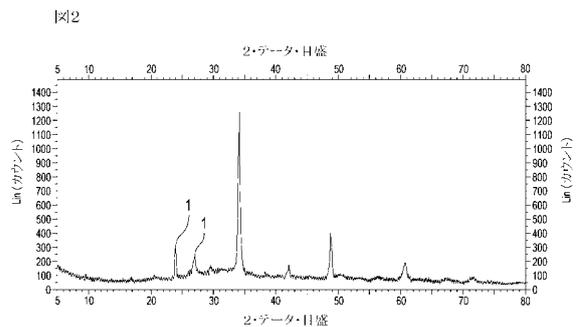
【図20A - B】図20A-Bは、700 でセラミック化し、その後24時間水で処理したガラスセラミックリボン体の表面を示す。

【図21A - B】図21A-Bは、900 でセラミック化し、その後24時間水で処理したガラスセラミックリボン体の表面を示す。

【図1】



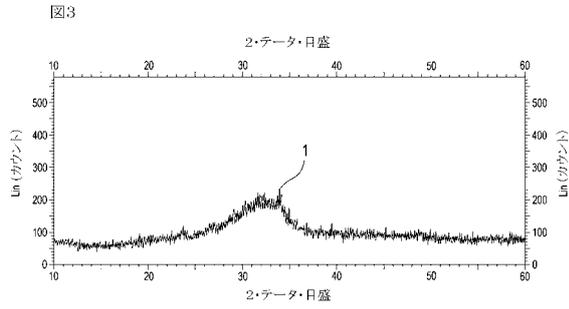
【図2】



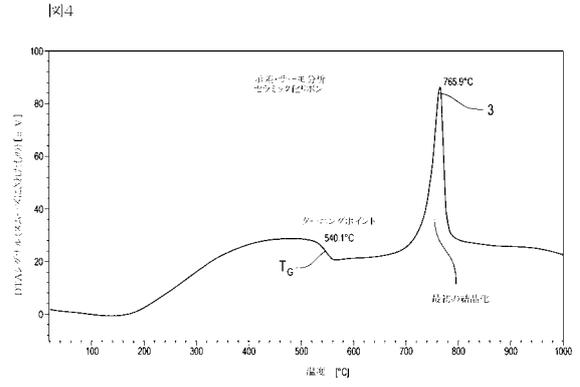
10

20

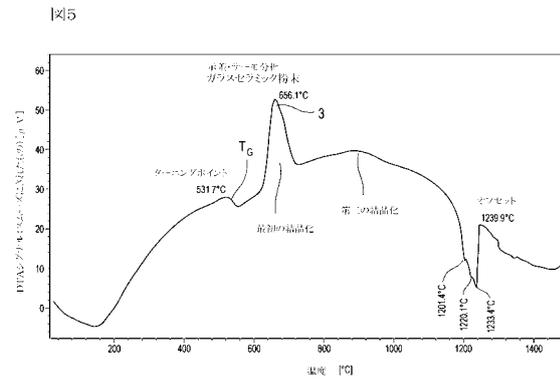
【 図 3 】



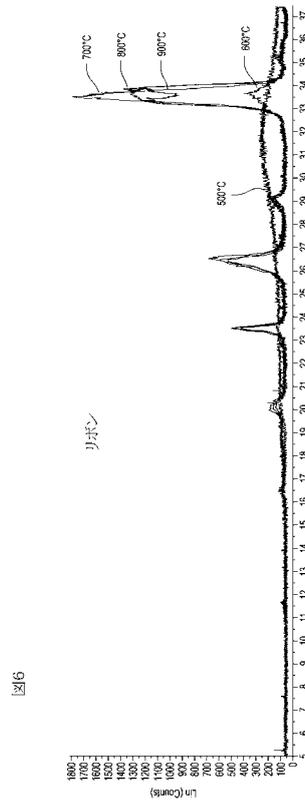
【 図 4 】



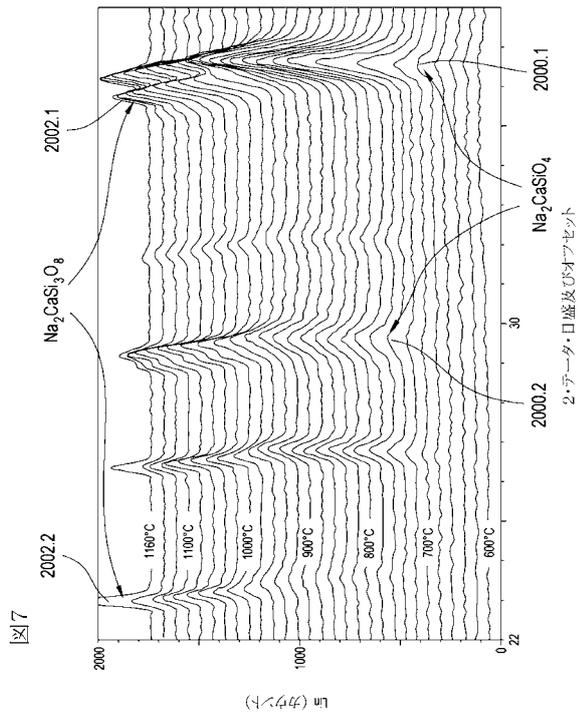
【 図 5 】



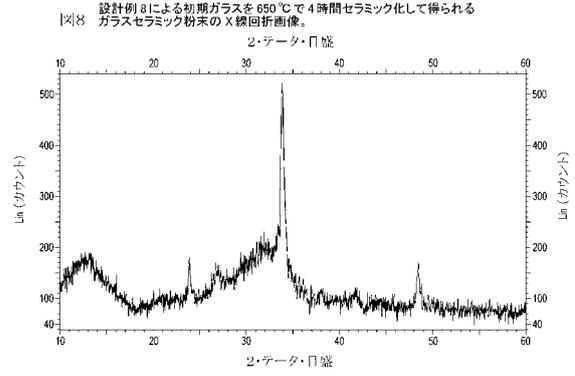
【 図 6 】



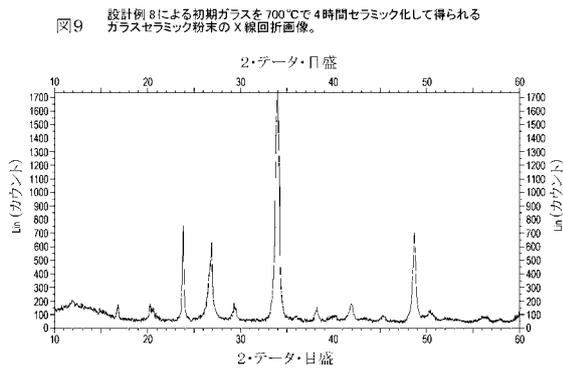
【 図 7 】



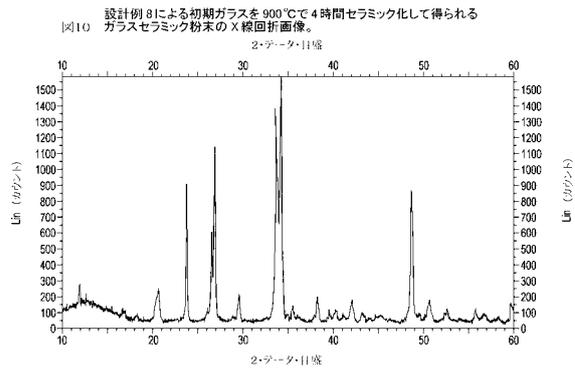
【 図 8 】



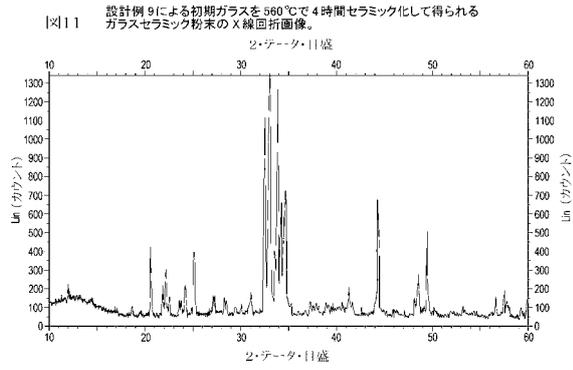
【 図 9 】



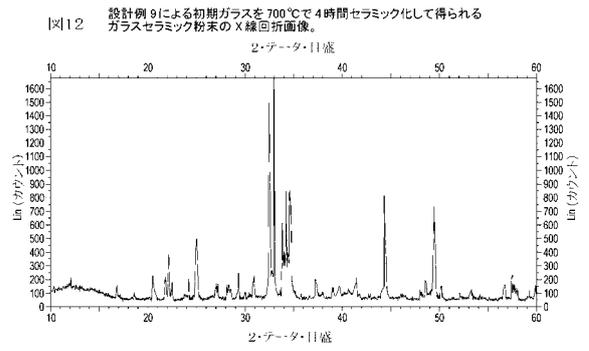
【 図 10 】



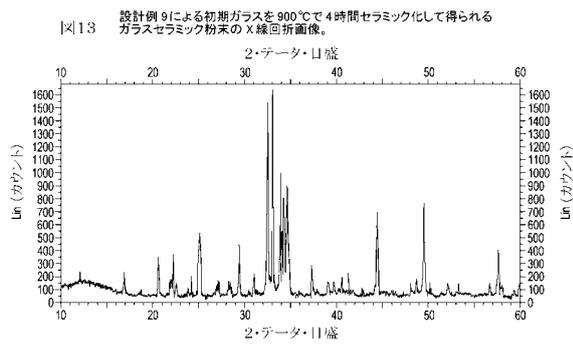
【 図 1 1 】



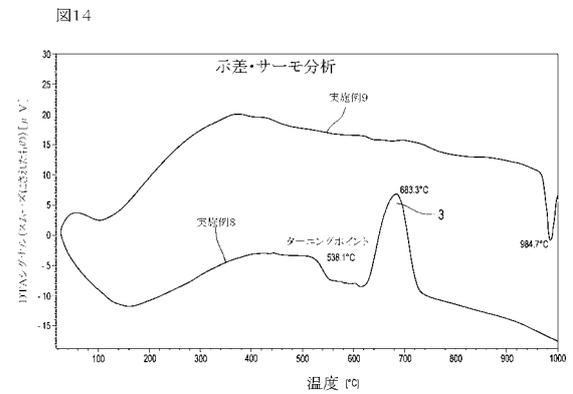
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】

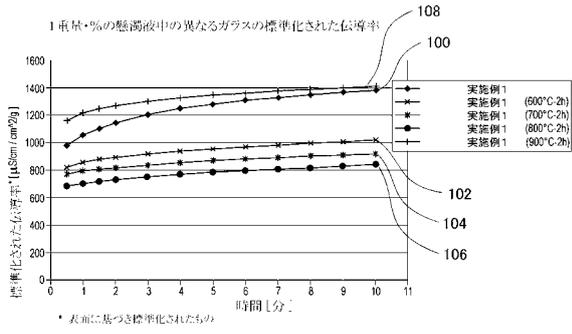


【 図 1 4 】



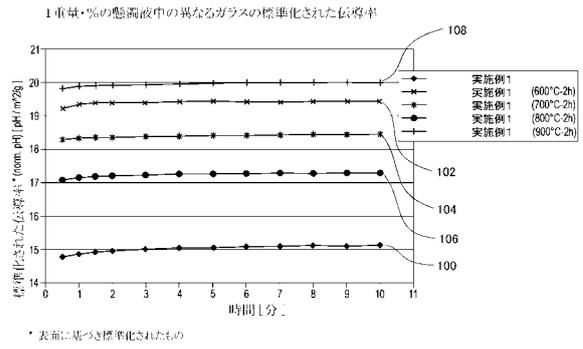
【 図 1 5 】

設計例 1 による初期ガラスを各種温度でセラミック化して得られるガラスセラミックの標準化伝導度(表面にたいして標準化)。



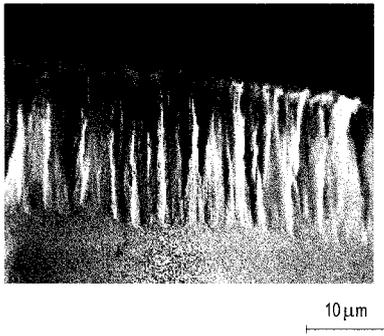
【 図 1 6 】

設計例 1 による初期ガラスを各種温度でセラミック化して得られるガラスセラミックの標準化電基度(表面にたいして標準化)。



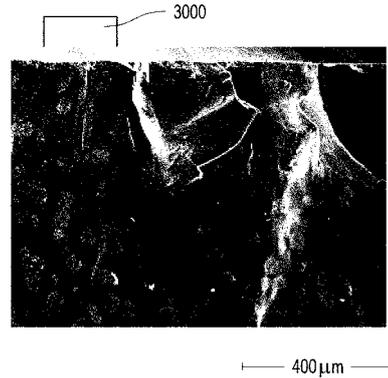
【 図 1 7 】

図 17 660°Cの温度で4時間アニールすることによって得られるガラスセラミックの表面における表面結晶のSEM画像。



【 図 1 8 】

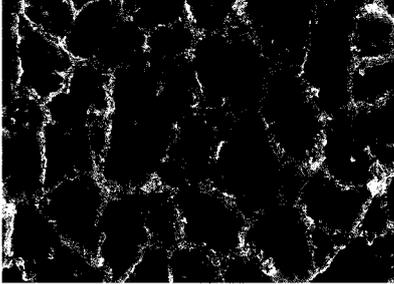
図 18 660°Cで4時間アニールして全体結晶化して得られたガラスセラミック断面のSEM画像。



【 図 1 9 】

図19

700°Cの温度でセラミック化し、次いで15分間水で処理したガラスセラミック・リボンの表面。

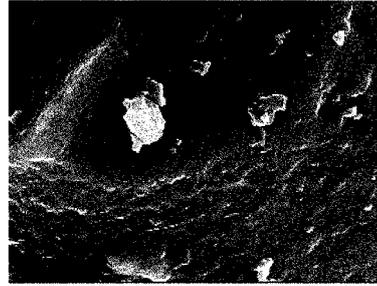


6 μm

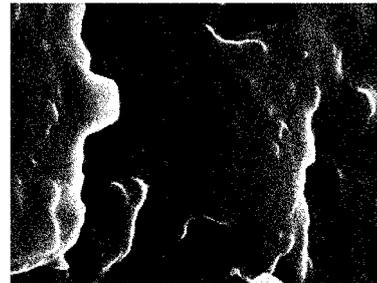
【 図 2 0 A - B 】

図20AおよびB

700°Cの温度でセラミック化し、24時間水で処理したガラスセラミック。



5 μm

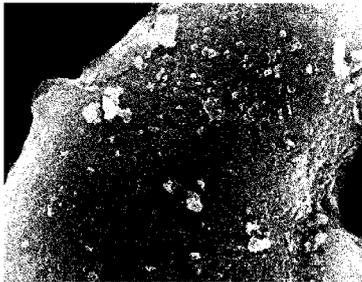


800 nm

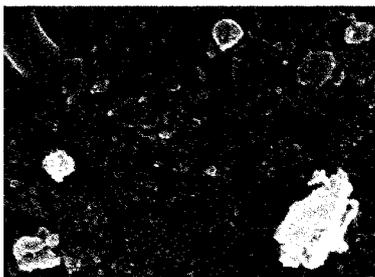
【 図 2 1 A - B 】

図21AおよびB

900°Cの温度でセラミック化し、24時間水で処理したガラスセラミック。



5 μm



800 nm

## 【手続補正書】

【提出日】平成16年2月18日(2004.2.18)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

初期ガラスは、30- $<$ 47重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有し、クリスタリットサイズが $<$ 0.1 μmであることを特徴とする前記ガラスセラミック。

## 【請求項2】

初期ガラスは、30- $<$ 47重量%SiO<sub>2</sub>、5-30重量%Na<sub>2</sub>O、5-30重量%CaO、0-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有し、ガラスセラミックは、ガラスセラミック粒子から成るガラスセラミック粉末であり、前記ガラスセラミック粒子はある粒子サイズを有し、かつ、主要クリスタリット相はクリスタリットサイズを有し、クリスタリットサイズ対粒子サイズの比が $<$ 1:4、好ましくは $<$ 1:8であることを特徴とする前記ガラスセラミック。

## 【請求項3】

初期ガラスは、30- $<$ 47重量%SiO<sub>2</sub>、10-30重量%Na<sub>2</sub>O、10-30重量%CaO、2-15重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のガラスセラミック。

## 【請求項4】

主要結晶相は、ナトリウム-カリウム-ケイ酸塩相を含有することを特徴とする請求項1乃至3の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項5】

結晶相は、ナトリウム-カルシウム-ケイ酸塩相であることを特徴とする請求項1乃至4の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項6】

初期ガラスは、0-40重量%、特に0-25重量%、特に好ましくは0-10重量%のK<sub>2</sub>O、および、0-5重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をさらに含有することを特徴とする請求項1乃至5の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項7】

初期ガラスは、0-40重量%MgO、0-50重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有することを特徴とする請求項1乃至6の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項8】

ガラスセラミックは、全体成分の $<$ 2重量%である金属イオンを含有することを特徴とする請求項1乃至7の内の1項に記載のガラスセラミック。

## 【請求項9】

金属イオンは、銀、金、ヨウ素、亜鉛、銅、セリウムを含有することを特徴とする請求項8に記載のガラスセラミック。

## 【請求項10】

請求項1乃至9の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<$ 100 μmである前記ガラスセラミック粉末。

## 【請求項11】

請求項1乃至9の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<$ 20 μmである前記ガラスセラミック粉末。

。

【請求項 1 2】

請求項1乃至9の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<5 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

【請求項 1 3】

請求項1乃至9の内の1項に記載のガラスセラミックを含有するガラスセラミック粉末において、ガラスセラミック粉末の粒子サイズは $<1 \mu\text{m}$ である前記ガラスセラミック粉末。

【請求項 1 4】

請求項10乃至13の内の1項によるガラスセラミック粉末製造法において、請求項1乃至9の内の1項によるガラスセラミックのための初期ガラスは粉碎され、続いて、粉末状の初期ガラスのセラミック化が行われることを特徴とする前記方法。

【請求項 1 5】

化粧品において、皺の視覚的減少をもたらすための、ガラスセラミック粉末の用法であって、ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 1 6】

化粧品において、有害な紫外線放射から皮膚を保護するための、ガラスセラミック粉末の用法であって、ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有するガラスセラミックにおいて、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 1 7】

化粧品において、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 1 8】

塗料およびラッカーにおいて、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 1 9】

医療品および製剤において、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 2 0】

合成材料およびポリマーにおいて、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<47$ 重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 2 1】

紙衛生品において、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記

ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<$ 47重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 2 2】

食品において、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<$ 47重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 2 3】

洗剤において、抗微生物作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<$ 47重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

【請求項 2 4】

脱臭剤および制汗剤において、抗微生物作用、炎症抑制作用、および、皮膚再生作用を有するガラスセラミック粉末の用法であって、前記ガラスセラミック粉末はガラスセラミックから得られ、前記ガラスセラミックの初期ガラスは、30- $<$ 47重量% $\text{SiO}_2$ 、5-30重量% $\text{Na}_2\text{O}$ 、5-30重量% $\text{CaO}$ 、0-15重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、結晶主要相は、アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩、および/または、アルカリケイ酸塩、および/または、アルカリ土類ケイ酸塩を含有することを特徴とする前記用法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C10/00 C03C4/00 C03C12/00		
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) IPC 7 C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 681 872 A (ERBE ERIK M) 28 October 1997 (1997-10-28) column 4, line 62 -column 5, line 30 column 7, line 49 -column 10, line 16	1-11, 14-19
Y	---	12, 13, 20-30
Y	WO 01 03650 A (SCHOTT GLAS ;KESSLER SUSANNE (DE); LEE SEAN (DE); ZEISS STIFTUNG () 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application the whole document	12, 13, 20-30
Y	WO 01 04252 A (SCHOTT GLAS ;LEE SEAN (DE); ZEISS STIFTUNG (DE)) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application the whole document	12, 13, 20-30
	---	
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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		** 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 *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  8 April 2003		Date of mailing of the international search report  17/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Bomme1, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/14044

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 981 412 A (FILHO OSCAR P ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) cited in the application claims ---	1-30
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1992-430764 XP002237534 & KR 9 200 150 B (KOREA GLASS CO), 9 January 1992 (1992-01-09) abstract -----	1-30

PCT/EP02/14044

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims: 1, 2 and 5-30 (when dependent on 1 or 2)

Glass ceramic, comprising  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , with a crystalline phase of alkali- and/or alkaline-earth silicates, characterised in that it does not contain a single crystalline phase of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

2. Claims: 3, 5 and 8-30 (when dependent on 3)

Glass ceramic, comprising  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , with a crystalline phase of alkali- and/or alkaline-earth silicates, characterised in that the size of the crystallite is less than 10 microns.

3. Claims: 4 and 6-30 (when dependent on 4)

Glass ceramic, comprising  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ , with a crystalline phase of alkali- and/or alkaline-earth silicates, characterised in that the weight fraction of  $\text{SiO}_2$  is less than 47%.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14044

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5681872	A	28-10-1997	AU 710751 B2	30-09-1999
			AU 1329497 A	27-06-1997
			CA 2239698 A1	12-06-1997
			EP 0874601 A1	04-11-1998
			JP 2000515171 T	14-11-2000
			WO 9720521 A1	12-06-1997
WO 0103650	A	18-01-2001	AU 6818400 A	30-01-2001
			BR 0012330 A	19-03-2002
			CN 1360491 T	24-07-2002
			CZ 20014627 A3	15-05-2002
			WO 0103650 A2	18-01-2001
			DE 10081907 D2	29-08-2002
			EP 1194113 A2	10-04-2002
			HU 0201821 A2	28-11-2002
			JP 2003504317 T	04-02-2003
			NO 20020082 A	08-01-2002
			SK 18742001 A3	09-05-2002
			TR 200103723 T2	21-06-2002
			WO 0104252	A
BR 0012272 A	12-03-2002			
CN 1360625 T	24-07-2002			
CZ 20014626 A3	14-08-2002			
WO 0104252 A1	18-01-2001			
EP 1194518 A1	10-04-2002			
HU 0202268 A2	28-10-2002			
JP 2003504489 T	04-02-2003			
NO 20020083 A	08-01-2002			
SK 18502001 A3	09-05-2002			
TR 200103637 T2	22-04-2002			
US 5981412	A	09-11-1999	EP 0896572 A1	17-02-1999
			JP 2001526619 T	18-12-2001
			AU 3069997 A	19-11-1997
			WO 9741079 A1	06-11-1997
KR 9200150	B	09-01-1992	KR 9200150 B1	09-01-1992



## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14044

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 981 412 A (FILHO OSCAR P ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-30
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1992-430764 XP002237534 & KR 9 200 150 B (KOREA GLASS CO), 9. Januar 1992 (1992-01-09) Zusammenfassung -----	1-30

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/14044

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_ weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
2.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_ weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich \_\_\_\_\_
3.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_ weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: \_\_\_\_\_

## Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02 /4044

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1 und 2,  
und 5 - 30 (insofern abhängig von 1 oder 2)

Glaskeramik, umfassend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mit einer kristallinen Phase aus Alkali- und/oder Erdalkali-Silikaten, dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht eine einzige kristalline Phase aus  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  enthält.

2. Ansprüche: 3, und 5 und 8 - 30 (insofern abhängig von 3)

Glaskeramik, umfassend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mit einer kristallinen Phase aus Alkali- und/oder Erdalkali-Silikaten, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitgröße kleiner als 10 Mikron ist.

3. Ansprüche: 4, und 6 - 30 (insofern abhängig von 4)

Glaskeramik, umfassend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mit einer kristallinen Phase aus Alkali- und/oder Erdalkali-Silikaten, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von  $\text{SiO}_2$  kleiner als 47% ist.

## INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5681872 A	28-10-1997	AU 710751 B2	30-09-1999
		AU 1329497 A	27-06-1997
		CA 2239698 A1	12-06-1997
		EP 0874601 A1	04-11-1998
		JP 2000515171 T	14-11-2000
		WO 9720521 A1	12-06-1997
WO 0103650 A	18-01-2001	AU 6818400 A	30-01-2001
		BR 0012330 A	19-03-2002
		CN 1360491 T	24-07-2002
		CZ 20014627 A3	15-05-2002
		WO 0103650 A2	18-01-2001
		DE 10081907 D2	29-08-2002
		EP 1194113 A2	10-04-2002
		HU 0201821 A2	28-11-2002
		JP 2003504317 T	04-02-2003
		NO 20020082 A	08-01-2002
		SK 18742001 A3	09-05-2002
		TR 200103723 T2	21-06-2002
		WO 0104252 A	18-01-2001
BR 0012272 A	12-03-2002		
CN 1360625 T	24-07-2002		
CZ 20014626 A3	14-08-2002		
WO 0104252 A1	18-01-2001		
EP 1194518 A1	10-04-2002		
HU 0202268 A2	28-10-2002		
JP 2003504489 T	04-02-2003		
NO 20020083 A	08-01-2002		
SK 18502001 A3	09-05-2002		
TR 200103637 T2	22-04-2002		
US 5981412 A	09-11-1999	EP 0896572 A1	17-02-1999
		JP 2001526619 T	18-12-2001
		AU 3069997 A	19-11-1997
		WO 9741079 A1	06-11-1997
KR 9200150 B	09-01-1992	KR 9200150 B1	09-01-1992

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 K 33/00	A 6 1 K 33/00	4 J 0 3 8
A 6 1 P 31/04	A 6 1 P 31/04	4 L 0 5 5
C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 101/00	
C 0 9 D 5/14	C 0 9 D 5/14	
C 1 1 D 3/02	C 1 1 D 3/02	
C 1 1 D 3/48	C 1 1 D 3/48	
D 2 1 H 21/36	D 2 1 H 21/36	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4C083 AB101 AB151 AB211 AB501 BB46 BB48 BB51 CC12 CC17 CC19  
 CC41 EE17 EE18 EE31 EE33 FF01  
 4C086 AA01 AA02 AA03 HA01 HA02 HA03 HA04 HA05 HA06 HA07  
 HA09 MA03 MA04 MA63 NA14 ZA89 ZB11 ZB35  
 4G062 AA10 AA11 BB01 BB05 CC08 DA05 DA06 DB01 DB02 DB03  
 DC01 DC02 DC03 DC04 DD01 DD02 DD03 DD04 DE01 DE02  
 DE03 DF01 EA01 EB01 EC01 EC02 EC03 EC04 EC05 ED01  
 EE03 EE04 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 FL02 FL03 GA01 GA10  
 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09  
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ08  
 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM18 MM40 NN40  
 QQ06 QQ07  
 4H003 BA10 EA24 FA34  
 4J002 AA001 DL006 GB01  
 4J038 HA066 HA456 HA486 KA08 KA20 NA02  
 4L055 AG15 AH21 EA16 EA32 GA27