

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176742 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 59/16 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01) C09D 5/14 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
A01P 1/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/005167

(22) 国際出願日: 2022年2月9日(09.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-024451 2021年2月18日(18.02.2021) JP

(71) 出願人: 共同印刷株式会社(KYODO PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1128501 東京都文京区小石川4丁目14番12号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 狩野 朋未 (KARINO, Tomomi); 〒1128501 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内 Tokyo (JP). 寺田 暁(TERADA, Akira); 〒1128501 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小林 文人(KOBAYASHI, Fumihito); 〒1128501 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内 Tokyo (JP). 山田 厚(YAMADA, Atsushi); 〒5120934 三重県四日市市市川島町5930番地83号 Mie (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) Title: ANTIMICROBIAL AGENT, ANTIMICROBIAL PRODUCT, AND ANTIMICROBIAL COATING

(54) 発明の名称: 抗菌剤、抗菌製品、及び抗菌性塗料

(57) Abstract: The present invention pertains to an antimicrobial agent that causes little environmental pollution and has excellent safety, an antimicrobial product having an antimicrobial layer containing said antimicrobial agent, and an antimicrobial coating containing said antimicrobial agent, the antimicrobial agent being represented by formula (1) $\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_3$ (in formula (1), Ln is a rare earth element selected from the group consisting of lanthanum, praseodymium, neodymium and yttrium; and x is a number that is at least 0.55 and is less than 1.00).

(57) 要約: 本発明は、式(1): $\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_3$ (式(1)中、Lnは、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムからなる群より選択される希土類元素であり、xは、0.55以上1.00未満の数である。)で表され、環境汚染度が低く、安全性にも優れた抗菌剤、当該抗菌剤を含む抗菌層を備える抗菌製品、及び当該抗菌剤を含む抗菌性塗料に関する。



WO 2022/176742 A1

明 細 書

発明の名称： 抗菌剤、抗菌製品、及び抗菌性塗料

技術分野

[0001] 本発明は、抗菌剤、当該抗菌剤を含む抗菌層を備える抗菌製品、及び当該抗菌剤を含む抗菌性塗料に関する。

背景技術

[0002] 近年、衛生性の観点から、抗菌加工が施された種々のものが流通している。消費者が直接使用するものに限らず、例えば、建物の外壁、内壁、建材、エアフィルター、パッキン等についても、抗菌のニーズは高まっている。

[0003] 抗菌効果を発現する薬剤としては、フェノール系、有機スズ系、トリアジン系、ハロゲン化スルホニルピリジン系、キャプタン系、有機銅系、クロロナフタリン系、クロロフェニルピリタジン系等の化合物が知られている（特許文献1参照）。

[0004] また、抗菌効果を発現するイオンとして、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等が知られている。例えば、銀、銅、亜鉛等の金属粉、又はその合金や化合物を、担体に保持させた態様とし、微量のこれら金属イオンを溶出させることで、その毒性を利用する。特許文献2には、カルボキシル基含有ポリマーと金属化合物とから形成されたカルボン酸金属塩が分散された、消臭性、及び抗菌・抗かび性を有する分散液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭63-17249号公報

特許文献2：特開平2-288804号公報

特許文献3：特開2005-272320号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、最近では、薬剤形態の抗菌剤や、金属イオンの毒性を利用

する抗菌剤は、環境汚染性や安全性が問題視される場合があった。

[0007] ところで、近年、環境汚染度が低く、安全性にも優れた防藻剤として、フェライト化合物が提案されている。例えば、特許文献3には、ランタン（L a）、プラセオジム（P r）、ネオジム（N d）、及びイットリウム（Y）から選択される希土類元素、鉄、及び酸素を含むオルソフェライトを主成分とする防藻用添加剤、これを用いた防藻性塗料、及び該塗料を基材表面に塗布した防藻製品が開示されている。

[0008] 特許文献3においては、防藻効果を材料の磁性と関連付けて考えており、保磁力が小さく、植物の固有磁場に近い磁力を示す、希土類酸化物： $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ （モル比）のオルソフェライトが、防藻用添加剤として最も好ましいと説明されている。なお、特許文献3においては、オルソフェライトの抗菌効果については、検討していない。

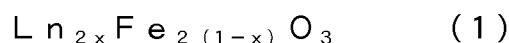
[0009] 本発明は、上記の背景に鑑みてなされたものであり、環境汚染度が低く、安全性にも優れた抗菌剤、当該抗菌剤を含む抗菌層を備える抗菌製品、及び当該抗菌剤を含む抗菌性塗料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。そして、特定の組成を有する希土類フェライトは、環境汚染度が低く、安全性にも優れた抗菌剤となりうることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[0011] 《態様1》

下記式（1）で表される、抗菌剤：



（式（1）中、Lnは、ランタン、プラセオジム、ネオジム、及びイットリウムからなる群より選択される希土類元素であり、xは、0.45以上1.00未満の数である。）。

《態様2》

前記式（1）中のxは、0.65以上0.85以下の数である、態様1に

記載の抗菌剤。

《態様 3》

前記式 (1) 中の L_n が、ランタンである、態様 1 又は 2 に記載の抗菌剤。

《態様 4》

基体、及び抗菌層を含む、抗菌製品であって、
前記抗菌層は、態様 1 ～ 3 のいずれか一態様に記載の抗菌剤を含む層である、
抗菌製品。

《態様 5》

前記抗菌層は、樹脂を更に含む、態様 4 に記載の抗菌製品。

《態様 6》

内壁、建材、目地材、シーリング材、家具、エアフィルター、インソール、衣料品、衛生用品、医療用資材又は器具、バスマット、タオル、及び寝具からなる群より選択される、態様 4 又は 5 に記載の抗菌製品。

《態様 7》

態様 1 ～ 3 のいずれか一態様に記載の抗菌剤を含む、抗菌性塗料。

《態様 8》

樹脂、及び溶剤を更に含む、態様 7 に記載の抗菌性塗料。

発明の効果

[0012] 本発明によると、環境汚染度が低く、安全性にも優れた、抗菌剤が提供される。

[0013] また、本発明の抗菌剤は、その周囲についても、抗菌効果を発現する。すなわち、本発明の抗菌剤が直接接触していない部分にも、抗菌効果を波及させることができる。このため、本発明の抗菌剤を用いた抗菌製品を作製する際に、製品となる物品全体に抗菌剤を存在させなくとも、抗菌効果を発現させることができる。

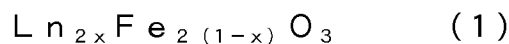
[0014] また、本発明の抗菌剤は、水や有機溶剤等への分散性に優れる。このため

、様々な媒体に分散させた分散液や塗料等を作製することができる。したがって、本発明の抗菌剤を含む塗料等を、基体となる物品等に塗布して抗菌剤を含む層を形成することにより、これまで抗菌剤が適用できなかった材料や、複雑な形状を有する場所等に、抗菌効果を付与することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0015] 《抗菌剤》

本発明の抗菌剤は、特定の組成を有する希土類フェライト化合物であり、下記式（１）で表される：



（式（１）中、Lnは、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムからなる群より選択される希土類元素であり、xは、0.45以上1.00未満の数である。）。

[0016] 本発明者らは、希土類フェライトの組成と、その抗菌効果について詳細に検討した。その結果、希土類フェライト中の希土類（Ln）：Fe比を、上記の範囲に設定することにより、高い抗菌効果が得られることを見出した。

[0017] 本発明の抗菌剤は、上記式（１）中のxが、0.45以上1.00未満の数である限り、どのような形態であってもよい。例えば、全体が均一な組成である固溶体を形成していてもよいし、LnFeO₃相とLn₂O₃相との混合物であってもよいし、均一組成の固溶体とLnFeO₃相とLn₂O₃相との混合物であってもよい。また、これら以外の相を含んでいてもよい。

[0018] 式（１）中のxは、0.50以上、0.55以上、0.60以上、0.65以上、0.70以上、又は0.75以上であってもよく、0.90以下、0.85以下、0.80以下、0.75以下、0.70以下、0.65以下、又は0.60以下であってもよい。

[0019] 上記式（１）中のxは、典型的には、例えば、0.50以上0.90以下の数であってもよく、更には、0.65以上0.85以下であってもよく、特に、0.70以上0.80以下の数であってもよい。

[0020] 式（１）中の希土類（Ln）は、抗菌性及びコストの観点から、特に、ラ

ンタンであってよく、したがって本発明の抗菌剤は、ランタンフェライトであってよい。

[0021] <抗菌剤の製造方法>

本発明の抗菌剤の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、希土類源と鉄源とを所定の割合で含有する混合物に、適当な応力を印加して粉碎混合した後、焼成することにより、製造されてよい。ここで印加される応力としては、例えば、摩擦力、せん断力、ずり応力、衝撃力等であってよい。希土類源と鉄源との混合物に、このような応力を印加する方法としては、例えば、ボールミル中で湿式粉碎する方法等が挙げられる。

[0022] 希土類源としては、例えば、所望の希土類元素の酸化物を使用してよい他、バストネサイト、モナザイト、ゼノタイム等を使用してよい。

[0023] 希土類元素としては、得られる希土類フェライトの優れた防カビ性、及びコストの観点から、ランタンを用いることが好ましい。中でも、ランタン源として La_2O_3 を用いれば、効果が高く、比較的成本が安価なランタンフェライトを製造することができる。

[0024] 鉄源としては、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等の酸化物； FeOOH 、フェリヒドライト、シュベルマンライト等のオキシ酸化物； $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等の水酸化物；等を使用してよい。

[0025] これらの中で、鉄源として FeOOH を用いれば、 Fe_2O_3 等と比較して反応性が高いため、低温での焼成が可能となり、また、 Fe_2O_3 等を鉄源とする場合と比較して粒経の小さい抗菌剤を製造することができる。

[0026] 希土類源と鉄源との混合物の粉碎混合を、湿式粉碎にて実施する場合には、液状媒体として、例えば、水、アルコール等を使用してよい。希土類源と鉄源との混合物を粉碎混合した後は、必要に応じて、加熱乾燥等の適宜の方法によって液状媒体を除去し、その後に焼成を実施してもよい。

[0027] 焼成温度は、特に限定されるものではなく、適宜設定することができる。例えば、 700°C 以上、 800°C 以上、 900°C 以上、又は $1,000^\circ\text{C}$ 以上であって、かつ、例えば、 $1,300^\circ\text{C}$ 以下、 $1,200^\circ\text{C}$ 以下、 $1,1$

00℃以下、又は1,000℃以下の温度において、実施してよい。

[0028] 焼成時間についても、特に限定されるものではなく、適宜設定することができる。例えば、1時間以上、2時間以上、3時間以上、4時間以上、6時間以上、8時間以上、12時間以上、又は15時間以上であって、かつ、72時間以下、48時間以下、36時間以下、24時間以下、18時間以下、又は15時間以下の時間で、実施してよい。

[0029] 焼成時の周囲雰囲気は、酸化性雰囲気であってよく、例えば、空气中で焼成してよい。

[0030] 焼成後、必要に応じて、適宜の方法で粉碎、分級等を行うことにより、本発明の抗菌剤を得ることができる。

[0031] <抗菌剤の使用量>

本発明の抗菌剤の使用形態は、特に限定されるものではないが、例えば、粉末状態、含浸状態、塗膜状態にて使用することが可能である。

[0032] 抗菌剤の使用形態が粉末状態である場合には、抗菌効果を十分に発現させるためには、1g以上の抗菌剤を使用することが好ましい。

[0033] 抗菌剤の使用形態が含浸状態である場合には、例えば、0.06gの紙に0.01～0.5gの抗菌剤を含浸させることが好ましい。

[0034] 抗菌剤の使用形態が塗膜状態であり、抗菌剤を含む塗料として使用する場合には、例えば、塗料の全固形分において抗菌剤を30質量%以上含有させることが好ましい。

[0035] 《抗菌製品》

また別の本発明は、本発明の抗菌剤を含む抗菌層を備える抗菌製品である。具体的には、基体、及び抗菌層を含み、抗菌層は、本発明の抗菌剤を含む層である、抗菌製品である。

[0036] <基体>

本発明の抗菌製品における基体は、抗菌性を付与すべきあらゆる物品であってよい。あらゆる材料からなる、あらゆる形状を有する物品であって、抗菌性が求められるあらゆる物品であってよい。

[0037] <抗菌層>

本発明の抗菌製品における抗菌層は、本発明の抗菌剤を含む層であれば、特に限定されるものではない。例えば、本発明の抗菌剤の粉末を樹脂等にブレンドして、押出コーティング等により作製した層であってもよいし、後記する本発明の抗菌性塗料の硬化物であってもよい。

[0038] 抗菌層には、本発明の抗菌剤以外に、任意の成分が含まれていてもよい。任意の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、樹脂、結着剤、抗菌以外の機能を発現させるための添加剤等が挙げられる。

[0039] 本発明の抗菌製品の抗菌層に任意に含まれる樹脂は、特に限定されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等であってもよい。

[0040] 抗菌層の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{m}$ 以下程度であってもよい。

[0041] 抗菌層を、抗菌性塗料等によって作製する場合には、その塗工量は、単位面積当たりの溶剤除去後の乾燥質量として、例えば、 $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $15\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $20\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上、又は $25\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であってよく、例えば、 $200\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $150\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $120\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $100\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $80\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、又は $70\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であってもよい。

[0042] <その他の構成>

本発明の抗菌製品は、基体、及び抗菌層を必須の構成として含んでいればよく、その他の構成を含んでいてもよい。その他の構成としては、例えば、その他の層が挙げられ、その他の層は、基体の外側、基体と抗菌層の間、抗菌層の外側のいずれであってもよい。

[0043] その他の層としては、例えば、基体に形成するプライマー層が挙げられる。プライマー層上に抗菌層を形成することで、密着性を向上させることができる。

[0044] また、抗菌層の外側に、更に樹脂等を積層して被覆することで、長期使用による抗菌剤の脱落や漏出による、抗菌効果の低下を抑制してもよい。

[0045] 更に、抗菌層の外側に、色相顔料層等を積層することで、抗菌製品の色デザインの自由度を増加させてもよく、また、他の機能性層を積層したり複合化したりして、抗菌以外の性能を備えさせてもよい。

[0046] <用途>

本発明の抗菌製品は、特に限定されるものではないが、例えば、内壁、建材、目地材、シーリング材、家具、エアフィルター、インソール、衣料品、衛生用品、医療用資材又は器具、バスマット、タオル、寝具等であってよい。

[0047] 《抗菌性塗料》

また別の本発明は、本発明の抗菌剤を含む抗菌性塗料である。抗菌性塗料は、本発明の抗菌剤の他に、樹脂及び溶剤等の他の成分を含んでいてもよい。

[0048] <樹脂>

本発明の抗菌性塗料に任意に含まれる樹脂は、特に限定されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等であってよい。

[0049] <溶剤>

本発明の抗菌性塗料に含まれる溶剤は、特に限定されるものではなく、例えば、水、アルコール、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エステル等から選択されてもよい。

[0050] <抗菌剤の含有量>

本発明の抗菌性塗料における抗菌剤の含有量は、高い抗菌性能を発現する観点から、該塗料中の樹脂と抗菌剤との合計に対する抗菌剤の割合として、例えば1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、とり

わけ好ましくは30質量%以上であってもよく、良好な塗布性を得る観点から、例えば80質量%以下、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、特に好ましくは40質量%以下、とりわけ好ましくは30質量%以下、又は20質量%以下であってもよい。

[0051] <抗菌性塗料の製造方法>

本発明の抗菌性塗料の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、市販の合成樹脂塗料と、本発明の抗菌剤とを、所定の割合で混合することにより、調製されてよい。

[0052] <用途>

本発明の抗菌性塗料は、上記した本発明の抗菌製品における抗菌層の形成に用いることができる。また、例えば、目地材（タイル、コンリート、煉瓦等の隙間の充填材）、シーリング材、コーキング材、接着剤等として用いてもよい。

実施例

[0053] 《実施例1～3》

<ランタンフェライトの合成>

粉碎メディアとして10mmφのアルミナ球を使用するボールミル中に、0.4モル部の La_2O_3 、0.2モル部の FeOOH 、及び水を仕込み、5時間粉碎混合した。得られた粉碎物を、300℃にて15時間乾燥した後、回転式粉碎機で解砕した。得られた解砕物を、1,000℃にて15時間焼成した後、ハンマーミルで粉碎することにより、ランタンフェライトを得た。

[0054] 得られたランタンフェライトの $\text{La}:\text{Fe}$ 比は、各実施例においてそれぞれ以下のとおりであった。

実施例1及び2、 $\text{La}:\text{Fe}=80:20$ （モル比）、式 $\text{La}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

実施例3、 $\text{La}:\text{Fe}=50:50$ （モル比）、式 $\text{La}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$

[0055] <評価>

(抗菌活性値の測定)

得られたランタンフェライトを、全固形分に対する濃度が表1に記載の濃度となるように、二液溶剤系アクリルウレタン樹脂（主剤：DIC株式会社製、アクリディック（登録商標）A-801-P、硬化剤：DIC株式会社製、バーノック（登録商標）DN-980）に混合し、評価用塗料を作製した。

[0056] PETフィルムに、作製した評価用塗料を、約70 μ mの厚みになるよう塗工し、室温で1日乾燥させて塗膜を作製した。得られた塗膜について、JIS Z 2801に従い、*Escherichia coli*（大腸菌）及び*Staphylococcus aureus*（黄色ブドウ球菌）に対する抗菌活性値をそれぞれ測定した。

[0057] (抗菌効果の判定)

上記で得られた抗菌活性値に基づき、以下の評価基準にて、抗菌効果の判定を実施した。判定結果を表1に示す。

AA：大腸菌及び黄色ブドウ球菌の抗菌活性値の何れもが2.0以上

A：大腸菌及び黄色ブドウ球菌の抗菌活性値の何れもが1.0以上2.0未満

B：大腸菌及び黄色ブドウ球菌の抗菌活性値の何れかが1.0以上2.0未満

C：大腸菌及び黄色ブドウ球菌の抗菌活性値の何れもが1.0未満

[0058] 《比較例1》

ランタンフェライトを混合せず、二液溶剤系アクリルウレタン樹脂のみを用いて、実施例1と同様にして塗膜を形成した。得られた塗膜について、実施例1と同様にして抗菌活性値を測定し、抗菌効果の判定を実施した。測定結果及び判定結果を、表1に示す。

[0059] 《実施例4》

(抗菌活性値の測定)

実施例 1 と同様にして得られたランタンフェライトを、全固形分に対する濃度が表 1 に記載の濃度となるように、水系アクリルウレタンエマルジョン（D I C 株式会社製、ボンコート（登録商標）HY-364）に混合し、評価用塗料を作製した。

[0060] P E T フィルムに、作製した評価用塗料を、約 70 μ m の厚みになるよう塗工し、室温で 1 日乾燥させて塗膜を作製した。得られた塗膜について、J I S Z 2801 に従い、E s c h e r i c h i a c o l i （大腸菌）、S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s （黄色ブドウ球菌）、サルモネラ菌、及びレジオネラ菌に対する抗菌活性値をそれぞれ測定した。

[0061] （抗菌効果の判定）

上記で得られた抗菌活性値に基づき、以下の評価基準にて、抗菌効果の判定を実施した。判定結果を表 2 に示す。

A A : 全菌種についての抗菌活性値が 2.0 以上

A : 全菌種についての抗菌活性値が 1.0 以上 2.0 未満

B : 全菌種についての抗菌活性値が 1.0 以上 2.0 未満

C : 全菌種についての抗菌活性値が 1.0 未満

[0062] 《実施例 5》

（抗菌活性値の測定）

実施例 3 と同様にして得られたランタンフェライトを用いた他は、実施例 5 と同様にして、抗菌効果の判定を実施した。判定結果を表 2 に示す。

[0063] 《参考例 1》

P E T フィルム上に塗膜を形成せずに、無加工のまま、J I S Z 2801 に従い、E s c h e r i c h i a c o l i （大腸菌）及び S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s （黄色ブドウ球菌）の生菌数をそれぞれ測定した。測定結果を、表 1 の下段に示す。

[0064]

[表1]

表1

	La:Fe (モル比)	焼成温度 (°C)	濃度 (質量%)	樹脂種	抗 菌 活 性 値				判定
					<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	サルモネラ菌	レジオネラ菌	
実施例1	80:20	1000	30	A-801-P	4.8	2.3	—	—	AA
実施例2	80:20	1000	50	A-801-P	6.1	4.4	—	—	AA
実施例3	50:50	1000	50	A-801-P	0.3	1.0	—	—	B
比較例1	—	—	0	A-801-P	0.1	0.7	—	—	C
実施例4	80:20	1000	50	HY-364	5.9	4.2	5.2	2.1	AA
実施例5	50:50	1000	50	HY-364	5.9	4.2	5.2	2.1	AA

		生菌数(個/cm ²)	
		<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)
参考例1	無加工フィルム上の生菌数	7.3×10 ⁵	1.8×10 ⁴

[0065] 表1中の樹脂種の略称は、それぞれ、以下の意味である。

A-801-P：二液溶剤系アクリルウレタン樹脂（主剤：DIC株式会社製、アクリディック（登録商標）A-801-P、硬化剤：DIC株式会社製、バーノック（登録商標）DN-980）

HY-364：水系アクリルウレタンエマルジョン（DIC株式会社製、ボンコート（登録商標）HY-364）

[0066] 《実施例6》

（抗菌活性値の測定）

実施例1と同様にして得られたランタンフェライトを、全固形分に対する濃度が表2に記載の濃度となるように、水系アクリルウレタンエマルジョン（DIC株式会社製、ボンコート（登録商標）HY-364）に混合し、評価用塗料を作製した。

[0067] PETフィルムに、作製した評価用塗料を、約70 μ mの厚みになるよう塗工し、室温で1日乾燥させて塗膜を作製した。得られた塗膜について、JIS Z 2801に従い、*Escherichia coli*（大腸菌）、*Staphylococcus aureus*（黄色ブドウ球菌）、O-157、及びMRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）に対する抗菌活性値をそれぞれ測定した。

[0068] （抗菌効果の判定）

上記で得られた抗菌活性値に基づき、以下の評価基準にて、抗菌効果の判定を実施した。判定結果を表2に示す。

AA：全菌種についての抗菌活性値が2.0以上

A：全菌種についての抗菌活性値が1.0以上2.0未満

B：全菌種についての抗菌活性値が1.0以上2.0未満

C：全菌種についての抗菌活性値が1.0未満

[0069] 《参考例2》

PETフィルム上に塗膜を形成せずに、無加工のまま、JIS Z 2801に従い、*Escherichia coli*（大腸菌）、*Staphy*

Staphylococcus aureus（黄色ブドウ球菌）、O-157、及びMRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）の生菌数をそれぞれ測定した。測定結果を、表2の下段に示す。

[0070]

[表2]

表2

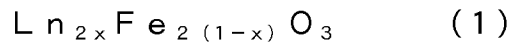
	La:Fe (モル比)	焼成温度 (°C)	濃度 (質量%)	抗 菌 活 性 値					判定	
				<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	<i>Salmonella enterica</i> (サルモネラ菌)	<i>Staphylococcus epidermidis</i> (表皮ブドウ球菌)	O-157		MRSA
実施例6	80:20	1000	50	3.2	3.0	2.3	2.5	3.1	3.1	AA

生 菌 数 (個 / 25cm ²)						
	無加工フィルム上の生菌数	<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	<i>Salmonella enterica</i> (サルモネラ菌)	<i>Staphylococcus epidermidis</i> (表皮ブドウ球菌)	MRSA
		4.2×10 ¹⁴	5.2×10 ¹⁴	1.4×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴	2.7×10 ¹⁴
参考例2	無加工フィルム上の生菌数					

[0071] 表2の下段に示した参考例2の生菌数は、表1の下段に示した参考例1の生菌数と比較して、約 10^9 （10億）～ 10^{10} （100億）倍多い。したがって、実施例6の試験は、実施例1～5及び比較例1の試験と比較して、極めて過酷な試験である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される、抗菌剤：



(式(1)中、Lnは、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、及びイットリウムからなる群より選択される希土類元素であり、xは、0.45以上1.00未満の数である。)

[請求項2] 前記式(1)中のxは、0.65以上0.85以下の数である、請求項1に記載の抗菌剤。

[請求項3] 前記式(1)中のLnが、ランタンである、請求項1又は2に記載の抗菌剤。

[請求項4] 基体、及び抗菌層を含む、抗菌製品であって、
前記抗菌層は、請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌剤を含む層である、
抗菌製品。

[請求項5] 前記抗菌層は、樹脂を更に含む、請求項4に記載の抗菌製品。

[請求項6] 内壁、建材、目地材、シーリング材、家具、エアフィルター、インソール、衣料品、衛生用品、医療用資材又は器具、バスマット、タオル、及び寝具からなる群より選択される、請求項4又は5に記載の抗菌製品。

[請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載の抗菌剤を含む、抗菌性塗料。

[請求項8] 樹脂、及び溶剤を更に含む、請求項7に記載の抗菌性塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 59/16(2006.01)i; **A01N 25/04**(2006.01)i; **A01N 25/10**(2006.01)i; **A01P 1/00**(2006.01)i; **A01P 3/00**(2006.01)i;
C09D 5/14(2006.01)i; **C09D 7/61**(2018.01)i; **C09D 201/00**(2006.01)i
 FI: A01N59/16 Z; A01P1/00; A01P3/00; A01N25/04; A01N25/10; C09D5/14; C09D7/61; C09D201/00

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)

A01N59/16; A01N25/04; A01N25/10; A01P1/00; A01P3/00; C09D5/14; C09D7/61; C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106719817 A (YANGZHOU UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) claims, examples 1-6, etc.	1-2, 4-8
X	JP 2005-272320 A (KAWAMURA KAGAKU KK) 06 October 2005 (2005-10-06) claims, example 3, table 5, etc.	7-8
A		1-6
X	US 2010/0171234 A1 (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 08 July 2010 (2010-07-08) claims, examples 1, 2, paragraph [0042], etc.	1, 4-8
X	KR 10-2018-0014652 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 09 February 2018 (2018-02-09) claims, examples 1, 2, etc.	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 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

05 April 2022

Date of mailing of the international search report

19 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005167**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ATEIA, Ebtesam E. et al. Core-shell nanomaterials based on La ₂ Fe ₂ O ₆ particles coated with polyvinylpyrrolidone for biomedical applications. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020, 31, 19355-19365 abstract, fig. 8	1-8
P, X	CN 112778451 A (GUANGDONG YINYANG ENVIRONMENTAL PROTECTION NEW MATERIAL CO., LTD.) 11 May 2021 (2021-05-11) claims, examples, etc.	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/005167

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106719817	A	31 May 2017	(Family: none)	
JP	2005-272320	A	06 October 2005	(Family: none)	
US	2010/0171234	A1	08 July 2010	KR 10-2010-0081790	A
				CN 101768346	A
KR	10-2018-0014652	A	09 February 2018	(Family: none)	
CN	112778451	A	11 May 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A01N 59/16(2006.01)i; A01N 25/04(2006.01)i; A01N 25/10(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; C09D 5/14(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 201/00(2006.01)i FI: A01N59/16 Z; A01P1/00; A01P3/00; A01N25/04; A01N25/10; C09D5/14; C09D7/61; C09D201/00										
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）） A01N59/16; A01N25/04; A01N25/10; A01P1/00; A01P3/00; C09D5/14; C09D7/61; C09D201/00										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
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								
X	CN 106719817 A (YANGZHOU UNIVERSITY) 31.05.2017 (2017-05-31) 特許請求の範囲、実施例1～6等	1-2, 4-8								
X	JP 2005-272320 A (川村化学株式会社) 06.10.2005 (2005-10-06) 特許請求の範囲、実施例3、表5等	7-8								
A		1-6								
X	US 2010/0171234 A1 (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 08.07.2010 (2010-07-08) 特許請求の範囲、実施例1、2、段落0042等	1, 4-8								
X	KR 10-2018-0014652 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 09.02.2018 (2018-02-09) 特許請求の範囲、実施例1、2等	1								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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 05.04.2022		国際調査報告の発送日 19.04.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 直子 4H 4507 電話番号 03-3581-1101 内線 3443								

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	ATEIA, Ebtesam E. et al., Core-shell nanomaterials based on La ₂ Fe ₂₀ 6 particles coated with polyvinylpyrrolidone for biomedical applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31, 19355-19365 ABSTRACT, Fig.8	1-8
P, X	CN 112778451 A (GUANGDONG YINYANG ENVIRONMENTAL PROTECTION NEW MATERIAL CO., LTD.) 11.05.2021 (2021 - 05 - 11) 特許請求の範囲、実施例等	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/005167

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	106719817	A	31.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2005-272320	A	06.10.2005	(ファミリーなし)	
US	2010/0171234	A1	08.07.2010	KR 10-2010-0081790	A
				CN 101768346	A
KR	10-2018-0014652	A	09.02.2018	(ファミリーなし)	
CN	112778451	A	11.05.2021	(ファミリーなし)	