

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/204260 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 59/00 (2006.01) *C01B 21/068* (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01) *C04B 35/584* (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012068

(22) 国際出願日: 2024年3月26日(26.03.2024)

(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 2023-050284 2023年3月27日(27.03.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮田 建治 (**MIYATA Kenji**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 江本 秀幸 (**EMOTO Hideyuki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** ANTIBACTERIAL AGENT AND METHOD FOR USING COMPOSITION CONTAINING SILICON NITRIDE AS ANTIBACTERIAL AGENT

(54) 発明の名称: 抗菌剤、及び窒化ケイ素を含有する組成物を抗菌剤として使用する方法

(57) **Abstract:** Provided are an antibacterial agent having excellent antibacterial properties and a method for using a composition containing silicon nitride as an antibacterial agent having excellent antibacterial properties. The antibacterial agent contains silicon nitride as a main component and has a fluorine content of 900 mass ppm or less. The method for using a composition containing silicon nitride as an antibacterial agent uses a composition containing silicon nitride as a main component and having a fluorine content of 900 mass ppm or less.

(57) 要約: 優れた抗菌性を有する抗菌剤、及び、窒化ケイ素を含有する組成物を優れた抗菌性を有する抗菌剤として使用する方法を提供する。抗菌剤は、窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である。窒化ケイ素を含有する組成物を抗菌剤として使用する方法は、窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である組成物を使用する。



WO 2024/204260 A1

明 細 書

発明の名称：

抗菌剤、及び窒化ケイ素を含有する組成物を抗菌剤として使用する方法

技術分野

[0001] 本開示は、抗菌剤、及び窒化ケイ素を含有する組成物を抗菌剤として使用する方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ケイ素は、強度、硬度、靱性、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性等に優れた材料であることから、各種の構造体の部品に利用されている。窒化ケイ素は、これらの特性の他に抗菌性と生体適合性を有することが知られている（特許文献1，2）。特許文献1では、窒化ケイ素セラミック材を含む生体用インプラントブロックの抗菌性を向上させるために、表面の化学的性質を変化させることが提案されている。特許文献2では、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等の生体用インプラントの中に窒化ケイ素を充填すること、及び窒化ケイ素のコーティングを設けることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2015-516239号公報

特許文献2：特表2020-512072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 窒化ケイ素が抗菌性を有することは知られているものの、抗菌剤としての特性は未だ十分ではない。そこで、本開示は、優れた抗菌性を有する抗菌剤を提供する。窒化ケイ素を含有する組成物を、優れた抗菌性を有する抗菌剤として使用する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一側面は、以下の抗菌剤を提供する。

[0006] [1] 窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である、抗菌剤。

[0007] 窒化ケイ素の抗菌性は、フッ素の含有量によって変化する。上記抗菌剤は、フッ素の含有量が900質量ppm以下であることから、優れた抗菌性を有する。

[0008] 上記[1]の抗菌剤は、以下の[2]～[8]のいずれか一つであってもよい。これらの抗菌剤は、一層優れた抗菌性を有する。

[0009] [2] 粒状であり、BET比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、[1]に記載の抗菌剤。

[3] $6.0\text{ w}/\text{v}\%$ の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相へのフッ素の溶出量が250質量ppm以下である、[1]又は[2]に記載の抗菌剤。

[4] 前記液相のpHが7.0以上である、[3]に記載の抗菌剤。

[5] $6.0\text{ w}/\text{v}\%$ の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相に含まれるアンモニウムイオンの含有量が $6.0\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であり、前記液相に含まれるアンモニアの含有量が $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上である、[1]～[4]のいずれか一つに記載の抗菌剤。

[6] 前記アンモニウムイオンの含有量に対する前記アンモニアの含有量の比が0.10以上である、[5]に記載の抗菌剤。

[7] フッ素の含有量が10質量ppm以上である、[1]～[6]のいずれか一つに記載の抗菌剤。

[8] 塩素の含有量が30質量ppm以上である、[1]～[7]のいずれか一つに記載の抗菌剤。

[0010] 本開示の一側面は、以下の方法を提供する。

[0011] [9] 窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である組成物を抗菌剤として使用する方法。

[0012] 窒化ケイ素の抗菌性は、フッ素の含有量によって変化する。上記組成物は

、窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下であるため、優れた抗菌性を有する。このような組成物は、優れた抗菌性を有することから抗菌剤として好適である。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、優れた抗菌性を有する抗菌剤を提供することができる。窒化ケイ素を含有する組成物を、優れた抗菌性を有する抗菌剤として使用する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施形態を説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。なお、「～」の記号で示される各数値範囲は、下限値及び上限値を含む。すなわち、「A～B」で示される数値範囲は、A以上且つB以下を意味する。各数値範囲の上限又は下限をいずれかの実施例の数値で置き換えたものも、本開示に含まれる。複数の材料が例示されている場合、そのうちの一種を単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0015] 一実施形態の抗菌剤は、窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である。抗菌剤は、例えば、粒状であってよく、複数の粒子が集合して構成される粉末であってよく、膜等の固形物であってよい。粉末における窒化ケイ素の含有量が90質量%以上のものを、本開示では「窒化ケイ素粉末」という。このような窒化ケイ素粉末が抗菌剤であってよい。本開示において「主成分」とは、複数の成分を含む場合に最も多く含まれる成分をいう。「主成分」以外の成分を「副成分」という。抗菌剤は主成分のみからなってもよいし、主成分と副成分を含んでもよい。

[0016] 抗菌剤における窒化ケイ素の含有量は、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、又は99.7質量%以上であってもよい。抗菌剤における窒化ケイ素の含有量が高いほど、抗菌性能が向上する傾向にある。抗菌剤に含まれる副成分としては、フッ素

、塩素、酸素、鉄、アルミニウム及びカルシウム等が挙げられる。これらは化合物を形成していてもよい。

[0017] 抗菌剤におけるフッ素の含有量は、700質量ppm以下、500質量ppm以下、300質量ppm以下、250質量ppm以下、100質量ppm以下、又は60質量ppm以下であってよい。フッ素の含有量が低い方が、抗菌性能が向上する傾向にある。この要因の一つとしては、フッ素の含有量が少なくなると、水分に接して加水分解したときに、アンモニウムイオン (NH_4^+) に対するアンモニア (NH_3) の割合が大きくなることが考えられる。

[0018] 抗菌剤におけるフッ素の含有量は、抗菌剤を製造する際の原料組成及び表面処理の有無によって変動する。例えば、水等の洗浄液による抗菌剤の洗浄を十分に行うことによって、フッ素の含有量を低減することができる。抗菌剤におけるフッ素の含有量は、10質量ppm以上、20質量ppm以上、又は30質量ppm以上であってよい。これによって、抗菌剤の製造コストを低減することができる。抗菌剤におけるフッ素の含有量の例は、10～900質量ppmであってよい。

[0019] 抗菌剤における塩素の含有量は、30質量ppm以上、50質量ppm以上、100質量ppm以上、300質量ppm以上、400質量ppm以上、又は500質量ppm以上であってよい。塩素の含有量が高い方が、特にグラム陰性菌に対する抗菌性能が向上する傾向にある。

[0020] 抗菌剤における塩素の含有量は、抗菌剤を製造する際の原料組成及び粒子の表面処理の有無によって変動する。例えば、窒化ケイ素を合成する際に用いる原料の塩素の含有量が高くなれば、抗菌剤における塩素の含有量は高くなる傾向にある。抗菌剤における塩素の含有量は、1000質量ppm以下、800質量ppm以下、又は700質量ppm以下であってよい。これによって、塩素由来の腐食を抑制することができる。抗菌剤における塩素の含有量の例は、30～1000質量ppmであってよい。

[0021] 抗菌剤における酸素の含有量は、2.0質量%以下、1.5質量%以下、

又は1.0質量%以下であってよい。酸素は、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2) として含まれてよい。抗菌剤の酸素の含有量が低い方が、抗菌性能が向上する傾向にある。

[0022] 抗菌剤における酸素の含有量は、抗菌剤を製造する際の原料組成及び焼成雰囲気によって変動する。例えば、窒化ケイ素を直接窒化法で合成する際の焼成雰囲気における酸素濃度を低くすれば、抗菌剤における酸素の含有量は低くなる傾向にある。抗菌剤における酸素の含有量は、0.2質量%以上、0.4質量%以上、又は0.5質量%以上であってよい。これによって、純度の低い原料及びガスを用いることが可能となり、抗菌剤の製造コストを低減することができる。抗菌剤における酸素の含有量の例は、0.2~2.0質量%であってよい。

[0023] 抗菌剤におけるアルミニウム、鉄及びカルシウムの合計含有量は、2000質量ppm以下、又は1800質量ppm以下であってよい。これらの合計含有量を低減することによって、窒化ケイ素の含有量が高くなり、抗菌性能が向上する傾向にある。抗菌剤におけるアルミニウム、鉄及びカルシウムの合計含有量は、10質量ppm以上、50質量ppm以上、500質量ppm以上、又は1000質量ppm以上であってよい。これによって純度の低い原料を用いることが可能となり、抗菌剤の製造コストを低減することができる。抗菌剤におけるアルミニウム、鉄及びカルシウムの合計含有量の例は、10~2000質量ppmであってよい。

[0024] 抗菌剤におけるフッ素、塩素、酸素、アルミニウム、鉄及びカルシウムの各含有量は、実施例に記載の方法によって測定することができる。抗菌剤は、上述以外の副成分を含有してもよい。

[0025] 窒化ケイ素の α 化率 (Si_3N_4 全体に対する $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の相比率) は80%以上、85%以上、88%以上、又は90%以上であってよい。 α 化率を高くすれば、グラム陰性菌に対する抗菌性能が向上する傾向にある。窒化ケイ素の α 化率は、99%以下、97%以下、又は96%以下であってよい。これによって、抗菌剤の製造コストを低減することができる。窒化ケイ素

の α 化率の例は、80～99%であってよい。窒化ケイ素の α 化率は、例えば、焼成して窒化ケイ素を合成する際の焼成条件（例えば、焼成温度及び焼成時間）を変えることによって調整することができる。

[0026] 抗菌剤が粉末状である場合、一次粒子が小さく比表面積が大きい方が、抗菌性能が向上する傾向にある。これは、比表面積が大きい方が水に接したときにアンモニアの生成量が増えるためと考えられる。抗菌剤のBET比表面積は、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $7.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってよい。BET比表面積は、窒化ケイ素を合成する際の焼成条件（例えば、焼成温度及び焼成時間）、及び原料粉末の大きさを変えることによって調整することができる。抗菌剤のBET比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよい。これによって、抗菌剤の取り扱い性を向上することができる。BET比表面積の例は、 $0.5\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積は実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0027] 抗菌剤が粉末（窒化ケイ素粉末）である場合、平均粒子径（D50、メディアン径）は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。平均粒子径が小さい方が、抗菌性能が向上する傾向にある。これは、平均粒子径が小さい方が水に接したときに加水分解によってアンモニアの溶出が増えるためと考えられる。平均粒子径は、製造の容易性の観点及び取り扱い性向上の観点から、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってよい。平均粒子径の例は、 $0.2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。粒子径分布は、JIS Z 8825：2013「粒子径解析—レーザー回折・散乱法」に記載の方法に準拠して測定される。横軸を対数目盛の粒子径 [μm]、縦軸を頻度 [体積%] として示される粒子径分布（累積分布）において、小粒径からの積算値が全体の50%に達したときの粒子径が上述の平均粒子径（D50）である。

[0028] 上記粒子径分布において、小粒径からの積算値が全体の10%に達したときの粒子径（D10）は、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ であつ

てよい。上記粒子径分布において、小粒径からの積算値が全体の90%に達したときの粒子径(D90)は、0.8~5.0 μ m、又は1.0~3.0 μ mであってよい。D10、D50、D90は、焼成して窒化ケイ素を合成する際の焼成条件(例えば、焼成温度及び焼成時間)又は焼成後の粉碎条件を変えることで調整することができる。

[0029] 抗菌剤を6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、抗菌剤から液相(水相)に溶出したフッ素の溶出量は250質量ppm以下、200質量ppm以下、100質量ppm以下、70質量ppm以下、30質量ppm以下、又は10質量ppm以下であってよい。フッ素の溶出量が少ない方が、抗菌性能が向上する傾向にある。この要因の一つとしては、フッ素の溶出量が少なくなると、液相においてアンモニウムイオンに対するアンモニアの割合が大きくなる傾向にあることが考えられる。

[0030] フッ素の溶出量は、抗菌剤の表面付近におけるフッ素の含有量によって変動する。例えば、水等の洗浄液による抗菌剤の洗浄を十分に行うことによって、フッ素の溶出量を低減することができる。フッ素の溶出量は、1質量ppm以上、3質量ppm以上、又は5質量ppm以上であってよい。これによって、抗菌剤の製造コストを低減することができる。フッ素の溶出量の例は、1~250質量ppmである。抗菌剤を3.6w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、抗菌剤から液相(水相)に溶出したフッ素の溶出量は上述の範囲であってよい。

[0031] 抗菌剤を6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、抗菌剤から液相(水相)に溶出した塩素の溶出量は10質量ppm以上、20質量ppm以上、又は40質量ppm以上であってよい。塩素の溶出量が多い方が、特にグラム陰性菌に対する抗菌性能が向上する傾向にある。

[0032] 塩素の溶出量は、抗菌剤の表面付近における塩素の含有量によって変動する。抗菌剤の表面付近における塩素の含有量は、抗菌剤を製造する際の原料組成によって変動する。例えば、原料における塩素の含有量が高くなれば、

塩素の溶出量は多くなる傾向にある。塩素の溶出量は、200質量ppm以下、100質量ppm以下、又は80質量ppm以下であってよい。これによって、塩素由来の腐食を抑制することができる。塩素の溶出量の例は、10～200質量ppmである。フッ素の溶出量の例は、1～250質量ppmであってよい。抗菌剤を3.6w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、抗菌剤から液相（水相）に溶出した塩素の溶出量は上述の範囲であってよい。

[0033] 本開示における溶出量とは、液相における含有量と同義である。したがって、液相への溶出量は、液相における含有量を測定することで求められる。溶出量は大気圧、温度20℃の条件下におけるものであり、測定は実施例に記載の方法で行うことができる。本開示において、単位「w/v%」は、「g/100mL」と同義である。

[0034] 抗菌剤を6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときの液相（水相）のpHは、7.0以上、7.5以上、8.0以上又は8.5以上である。これによって、液相におけるアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）に対するアンモニア（ NH_3 ）の割合を大きくして抗菌性能を向上することができる。液相のpHは、10以下又は9.5以下であってよい。液相のpHは、抗菌剤の表面の組成を変えることで調整することができる。例えば、抗菌剤をフッ酸処理すればpHは低くなり、その後、水等で洗浄すればpHは高くなる傾向にある。液相のpHの例は、7.0～10.0であってよい。抗菌剤を3.6w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、液相（水相）のpHは上述の範囲であってよい。

[0035] 抗菌剤を6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相に含まれるアンモニウムイオンの含有量は6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、又は4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であってよい。液相におけるアンモニウムイオンの含有量を低くすれば、液相におけるアンモニアの含有量を高くすることができる。これによって、抗菌剤の抗菌性能を向上することができる。アンモニウムイオンの含有量は、0.5 $\mu\text{g}/\text{m}$

L以上、又は1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上であってよい。液相に含まれるアンモニウムイオンの含有量の範囲の例は、0.5~6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であってよい。抗菌剤を3.6 w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、液相に含まれるアンモニウムイオンの含有量は上述の範囲であってよい。

[0036] 抗菌剤を6.0 w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相に含まれるアンモニアの含有量は0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上、0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上、又は0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上であってよい。このような抗菌剤は、一層優れた抗菌性を有する傾向にある。アンモニアの含有量は、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、又は1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であってよい。液相に含まれるアンモニアの含有量の範囲の例は、0.2~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ である。抗菌剤を3.6 w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、液相に含まれるアンモニアの含有量は上述の範囲であってよい。

[0037] 液相におけるアンモニウムイオンの含有量に対するアンモニアの含有量の比 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) は、0.10以上、0.12以上、又は0.14以上であってよい。このような抗菌剤は一層優れた抗菌性を有する。上記比 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) は、1.0以下、又は0.5以下であってよい。液相におけるアンモニア及びアンモニウムイオンの含有量、及びpHは、大気圧、温度20℃の条件下において、実施例に記載の方法で測定される。

[0038] 抗菌剤を6.0 w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときの液相のゼータ電位は、-10 mV以下、-20 mV以下、-30 mV以下、又は-40 mV以下であってよい。このような抗菌剤は、優れた抗菌性と優れた生体適合性とを兼ね備える。抗菌剤を3.6 w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときも、液相のゼータ電位は上述の範囲であってよい。

[0039] 粉末状の抗菌剤は、例えば、直接窒化法、イミド熱分解法、燃焼合成法等の公知の方法で得られた窒化ケイ素粉末に対し、必要に応じて、表面処理及

び水による洗浄を行うことで調製することができる。ただし、製造方法は特に限定されない。調製した窒化ケイ素粉末を、抗菌剤として、樹脂中に分散させたり繊維に付着させたりして、種々の形態の抗菌性製品を製造することができる。

[0040] 本実施形態の抗菌剤は、グラム陽性菌及びグラム陰性菌の両方に対して優れた抗菌性を有する。抗菌剤は、抗菌性組成物ということもできる。抗菌剤の形態は特に限定されず、例えば、粉末状、バルク、薄膜、又はコーティングであってよい。フィルム又はフィルタ等のマトリックス中に粉末状の抗菌剤が分散されていてもよい。抗菌剤は優れた抗菌性を有するとともに生体適合性をも有する。このため、例えば生体用インプラントにコーティングされてもよい。

[0041] 一実施形態に係る方法は、窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である組成物を抗菌剤として使用する方法である。組成物は、主成分として窒化ケイ素を含有する。主成分及び副成分の含有量は、抗菌剤の実施形態で説明したとおりである。抗菌剤の実施形態の説明内容は、本実施形態の使用方法にも適用される。すなわち、組成物は、上述の抗菌剤と同様の成分を含有してよく、上述の抗菌剤と同様の形状及び性状を有してよい。組成物の形態は特に限定されず、例えば、粉末状、バルク、薄膜、又はコーティングであってよい。フィルム又はフィルタ等のマトリックス中に粉末状の組成物が分散されていてもよい。本実施形態の方法で使用する組成物は優れた抗菌性を有することから、抗菌剤として好適に使用することができる。

[0042] 以上、本開示の実施形態を説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

実施例

[0043] 実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明するが、本開示は下記の実施例に限定されるものではない。

[0044] (実施例1)

[抗菌剤の調製]

ケイ素粉末とフッ化カルシウムとを配合して原料を調製した。このとき、ケイ素粉末に対して、フッ化カルシウムを1.5質量%の比率で配合した。この原料を用いて成形体（嵩密度：1.4 g/cm³）を作製し、電気炉を用いて1400℃で60時間焼成して窒化ケイ素インゴットを作製した。焼成時の雰囲気は、窒素と水素の混合雰囲気（N₂：H₂=80：20，体積基準）とした。得られたインゴットを粗粉碎した後、ボールミルで湿式粉碎した。

[0045] 湿式粉碎して得られた窒化ケイ素粉末を、温度60℃の弗酸（濃度：10質量%）中に2時間浸漬する後処理を行った。その後、弗酸から窒化ケイ素粉末を取り出して水で洗浄し、窒素雰囲気下で乾燥した。このようにして、実施例1の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）を得た。

[0046] [抗菌剤の評価]

＜フッ素及び塩素の含有量＞

窒化ケイ素粉末に含まれるフッ素及び塩素のそれぞれの含有量を以下の手順で測定した。自動試料燃焼装置（三菱化学株式会社製、装置名：AQF-2100H型）を用いて窒化ケイ素粉末を加熱し、発生したガスを水に溶解させた。イオンクロマトグラフ（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、装置名：ICS-2100）を用いて、JIS R 1603：2007に準じて水中に溶解したフッ素及び塩素を測定した。この測定値に基づいて、窒化ケイ素粉末に含まれるフッ素及び塩素を定量した。測定結果は表1に示すとおりであった。

[0047] ＜Fe, Al, Caの含有量＞

蛍光X線分析装置（株式会社リガク製、装置名：ZSX-Primus I I）を用いて窒化ケイ素粉末のFe（鉄），Al（アルミニウム），Ca（カルシウム）の各含有量を測定した。それぞれの含有量を表1に示す。

[0048] ＜酸素の含有量＞

酸素・窒素分析装置（株式会社堀場製作所製、装置名：EMGA-920

)に、窒化ケイ素粉末0.01gと炭素粉末0.01gをセットした。ヘリウムガスの雰囲気中、8℃/秒の昇温速度で20℃から2400℃まで昇温した。昇温に伴って生じる酸素及び窒素を検知した。表面酸素及び内部酸素の脱離に由来するそれぞれのピーク面積から、表面酸素量と内部酸素量を求めた。これらの値の和に基づいて酸素の含有量を算出した。結果を表1に示す。

[0049] <α化率>

窒化ケイ素のα化率を以下の手順で測定した。X線回折装置（リガク製、装置名：Ultima IV）を用い、CuKα線で窒化ケイ素のX線回折を行った。α相は（102）面の回折線強度 I_{a102} と、（210）面の回折線強度 I_{a210} 、β相は（101）面の回折線強度 I_{b101} と、（210）面の回折線強度 I_{b210} で代表した。これらの回折線強度を用いて、以下の式によってα化率を算出した。結果を表1に示す。

$$\alpha \text{ 化率 (\%)} = \frac{(I_{a102} + I_{a210})}{(I_{a102} + I_{a210} + I_{b101} + I_{b210})} \times 100$$

[0050] <BET比表面積>

JIS Z 8830:2013「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に準拠し、窒素ガスを使用してBET一点法により、窒化ケイ素粉末のBET比表面積を測定した。結果を表1の「SSA」の欄に示す。

[0051] <粒子径分布>

レーザー回折・散乱法によって窒化ケイ素粉末の粒子径分布を測定した。測定は、JIS Z 8825:2013「粒子径解析—レーザー回折・散乱法」に記載の方法に準拠して行った。横軸を対数目盛の粒子径[μm]、縦軸を頻度[体積%]として示される粒子径分布（累積分布）において、小粒径からの積算値が全体の10%、50%、90%に達したときの粒子径を、それぞれ、D10、D50、D90として求めた。結果を表1に示す。

[0052] <液相の評価>

容量50 mLのバイアル瓶に、蒸留水を30 mL入れた。このバイアル瓶に、窒化ケイ素粉末1.8 gを入れて、30秒間攪拌して分散液を得た。その後、バイアル瓶の蓋を閉めて、分散液を10分間放置した。10分間経過後、目開き0.45 μmのメンブレンフィルタ（ミリポア社製）を用いて分散液の濾過を行って濾液（液相）を得た。これらの操作は、大気圧下、20℃の環境下で行った。

[0053] 濾液中のフッ素、塩素、アンモニア（ NH_3 ）及びアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）を、イオンクロマトグラフ（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、装置名：ICS-2100）によって、それぞれ定量した。pHメータ（メトラー・トレド株式会社製、装置名：FP20-Std-Kitを用いて、濾液のpHを測定した。ゼータ電位計（大塚電子株式会社製、装置名：ELS Zneo）を用いて、濾液のゼータ電位を測定した。濾液におけるフッ素、塩素、アンモニア（ NH_3 ）及びアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）の含有量、pH並びにゼータ電位を表1に示す。アンモニウムイオンの含有量に対するアンモニアの含有量の比（ $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ）も表1に示した。

[0054] <抗菌性の評価>

細菌（黄色ブドウ球菌）を、BHI液体培地でプレ培養して細菌懸濁液（ $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ CFU/mL}$ ）を調製した。マイクロチューブに、窒化ケイ素粉末0.15 gと蒸留水1 mLを入れて15 w/v%の分散液を得た。紫外線で滅菌した後、このマイクロチューブに、上記細菌懸濁液1 mLを添加した。その後、室温（約20℃）下、チューブローテータで5分間混和させた後、上清を回収し、WST-8アッセイ（吸光度450 nm）によって細菌の生存量を計測した。細菌として、表皮ブドウ球菌又は大腸菌を用いた場合も同様にして生存量を計測した。結果を表1に示す。表1には、窒化ケイ素粉末を用いなかった場合の生存量の結果を「ref.」の欄に示した。

[0055] （実施例2）

縦型反応槽内の空気を窒素ガスで置換した後、液体アンモニア及びトルエ

ンを導入した。縦型反応槽内で、液体アンモニアとトルエンが、それぞれ上層と下層に分離した。四塩化ケイ素を20～35質量%の濃度で含み、残部がトルエンであるトルエン溶液を、縦型反応槽に取り付けられた導管を通じ、攪拌されている下層にゆっくりと供給した。トルエン溶液を供給すると、上下層の界面近傍に白色の反応生成物（シリコンジイミド）が析出した。反応終了後、縦型反応槽内の反応液を濾過槽へ移送して生成物を濾別した。当該生成物を、液体アンモニアで洗浄してシリコンジイミドを精製した。このシリコンジイミドを、窒素雰囲気中、約1500℃に加熱して分解し、窒化ケイ素粉末を得た。これを実施例2の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表1に示すとおりであった。

[0056]（比較例1）

市販の窒化ケイ素粉末（ヘガネス社製、商品名：HPforPV）を比較例1の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表1に示すとおりであった。

[0057]（実施例3）

粒径5 μ mの金属ケイ素粉末及び粒径0.1 μ mの窒化ケイ素粉末を、モル比でSi：Si₃N₄=2：0.4となるようにそれぞれ秤量した。これらの粉末を、窒化ケイ素製ボールとポリエチレン製容器を用いてメタノール中で12時間混合した。得られたスラリーを濾過分離後、100℃で真空乾燥し予備混合粉とした。約10gの予備混合粉を多孔質耐火物容器に充填後、HIP装置の高圧容器を用いて、10MPaの窒素雰囲気中で燃焼合成を行った。

[0058] 充填した粉末の着火は、当該粉末の上部に載置した直径20mmのTiペレットをリボン状のカーボンヒーターで数秒強熱し、Tiが窒化する際の自己燃焼で発生した熱により行った。燃焼によって生成した生成物は燃焼合成時の高温のためにより凝集していた。また生成物に含まれる粒子自体も粒成長していた。約100gの生成物を、窒化ケイ素製のボールとポリエチレ

ン容器を用いてメタノール中で72時間湿式粉砕してスラリーを得た。このスラリーの濾過分離を行った後、得られた固形分を100℃で真空乾燥して窒化ケイ素粉末を得た。これを実施例3の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表1に示すとおりであった。

[0059]（実施例4）

実施例3の窒化ケイ素粉末を、遊星ボールミル（レッチェ社製、装置名：PM100）を用いて、粉砕した。粉砕時間は60分間とした。粉砕したものを、実施例4の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。各評価結果は表1に示すとおりであった。

[0060]（比較例2）

市販の窒化ケイ素粉末（ヘガネス社製、商品名：M11）を比較例2の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表2に示すとおりであった。

[0061]（実施例5）

比較例2の窒化ケイ素粉末0.6gと蒸留水10gとを混合し、大気圧下、室温（約20℃）で30分間攪拌した。攪拌後、目開き0.45μmのメンブレンフィルタを用いて分散液の濾過を行った。このように蒸留水による洗浄を1回行ったものを実施例5の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表2に示すとおりであった。

[0062]（実施例6）

実施例5で行った蒸留水による洗浄を、2回繰り返して行ったものを実施例6の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表2に示すとおりであった。

[0063]（実施例7）

実施例5で行った蒸留水による洗浄を、3回繰り返して行ったものを実施例7の窒化ケイ素粉末（抗菌剤）とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素

粉末の評価を行った。各評価結果は表2に示すとおりであった。

[0064] (実施例8)

実施例5で行った蒸留水による洗浄を、4回繰り返して行ったものを実施例8の窒化ケイ素粉末(抗菌剤)とした。実施例1と同じ手順で窒化ケイ素粉末の評価を行った。各評価結果は表2に示すとおりであった。

[0065] [表1]

試料	項目	単位	ref.	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	
抗菌剤	α化率	%	-	91.0%	95.2%	10.3%	0.0%	0.0%	
	D10	μm	-	0.21	0.16	0.19	4.82	0.30	
	D50	μm	-	0.72	0.84	0.93	15.93	1.10	
	D90	μm	-	1.14	1.53	3.79	31.85	1.80	
	SSA	m ² /g	-	8.04	11.11	7.62	0.47	5.27	
	酸素量	質量%	-	0.94	1.17	1.09	0.51	1.21	
	F	質量ppm	-	36	59	1000	10	240	
	Cl	質量ppm	-	680	54	N.D.	5	36	
	Al	質量ppm	-	380	10	N.D.	430	425	
	Fe	質量ppm	-	160	10	11	480	442	
	Ca	質量ppm	-	1000	<1.5	3	5	4	
液相	F	質量ppm	-	8	N.D	240	10	24	
	Cl	質量ppm	-	63	N.D	N.D.	N.D.	18	
	NH ₃	μg/mL	-	0.55	0.65	0.01	0.32	1.03	
	NH ₄ ⁺	μg/mL	-	3.66	2.97	10.28	1.22	2.83	
	NH ₃ /NH ₄ ⁺				0.15	0.22	0.00	0.26	0.36
	pH		-	8.61	8.86	6.22	8.92	9.37	
	ゼータ電位	mV	-	-41.5	-42.0	5.3		-	
抗菌性	黄色ブドウ球菌		0.72	0.02	0.05	0.24	0.18	0.02	
	表皮ブドウ球菌		2.00	0.05	0.05	0.25	-	-	
	大腸菌		0.50	0.05	0.17	0.24	-	-	

[0066]

[表2]

試料	項目	単位	比較例 2	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
抗菌剤	α化率	%	88.6%	←	←	←	←	
	D10	μm	0.13	←	←	←	←	
	D50	μm	0.40	←	←	←	←	
	D90	μm	0.89	←	←	←	←	
	SSA	m ² /g	11.45	←	←	←	←	
	酸素量	質量%	1.54	-	-	-	-	
	F	質量ppm	1400	820	700	520	240	
	Cl	質量ppm	N.D.	-	-	-	-	
	Al	質量ppm	13	-	-	-	-	
	Fe	質量ppm	7	-	-	-	-	
Ca	質量ppm	13	-	-	-	-		
液相	F	質量ppm	320	170	142	72	63	
	Cl	質量ppm	23	-	-	-	-	
	NH ₃	μg/mL	0.00	0.00	0.49	0.52	0.78	
	NH ₄ ⁺	μg/mL	18.45	9.44	4.24	2.44	2.88	
	NH ₃ /NH ₄ ⁺			0.00	0.00	0.12	0.21	0.27
	pH		4.26	5.20	7.30	8.80	9.20	
	ゼータ電位	mV	20.3	-	-	-	-	
抗菌性	黄色ブドウ球菌		0.32	-	-	-	-	
	表皮ブドウ球菌		0.28	-	-	-	-	
	大腸菌		0.32	-	-	-	-	

[0067] 表1及び表2中、「-」は未測定であること、「N. D.」は検出下限以下であること、「←」は左側の欄と同じ値であることを示している。表1に示すとおり、抗菌剤（窒化ケイ素粉末）に含まれるFの含有量が900質量ppm以下である各実施例の抗菌剤は、優れた抗菌性を有することが確認された。実施例3と実施例4の結果から、窒化ケイ素粉末を粉砕して比表面積を大きくすれば、抗菌性が向上することが確認された。表2に示す比較例2及び実施例5～8の結果から、洗浄によってFの含有量が下がり、液相中のアンモニアの含有量が増加（アンモニウムイオンの含有量が減少）することが確認された。したがって、実施例5～8の抗菌剤は、比較例2よりも高い抗菌性を有すると考えられる。

産業上の利用可能性

[0068] 本開示によれば、優れた抗菌性を有する抗菌剤を提供することができる。
窒化ケイ素を含有する組成物を、優れた抗菌性を有する抗菌剤として使用する
方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 窒化ケイ素を主成分として含有し、
フッ素の含有量が900質量ppm以下である、抗菌剤。
- [請求項2] 粉末状であり、BET比表面積が0.5m²/g以上である、請求項1に記載の抗菌剤。
- [請求項3] 6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相へのフッ素の溶出量が250質量ppm以下である、請求項1又は2に記載の抗菌剤。
- [請求項4] 前記液相のpHが7.0以上である、請求項3に記載の抗菌剤。
- [請求項5] 6.0w/v%の濃度になるように水に分散させて10分間経過したときに、液相に含まれるアンモニウムイオンの含有量が6.0μg/mL以下であり、前記液相に含まれるアンモニアの含有量が0.2μg/mL以上である、請求項1又は2に記載の抗菌剤。
- [請求項6] 前記アンモニウムイオンの含有量に対する前記アンモニアの含有量の比が0.10以上である、請求項5に記載の抗菌剤。
- [請求項7] フッ素の含有量が10質量ppm以上である、請求項1又は2に記載の抗菌剤。
- [請求項8] 塩素の含有量が30質量ppm以上である、請求項1又は2に記載の抗菌剤。
- [請求項9] 窒化ケイ素を主成分として含有し、フッ素の含有量が900質量ppm以下である組成物を抗菌剤として使用する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>A01N 59/00</i>(2006.01)i; <i>A01N 25/12</i>(2006.01)i; <i>A01P 3/00</i>(2006.01)i; <i>C01B 21/068</i>(2006.01)i; <i>C04B 35/584</i>(2006.01)i FI: A01N59/00 D; C01B21/068 D; A01P3/00; A01N25/12; C04B35/584</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N1/00-65/48; A01P1/00-23/00; C01B21/068; C04B35/584		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115366512 A (ZHEJIANG YASHA DECORATION CO., LTD.) 22 November 2022 (2022-11-22) claims 1, 5, paragraphs [0007], [0015]-[0016], examples 1-3	1, 3, 9
A		2, 4-8
X	CN 111840652 A (SHANGHAI YUNBANG BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 30 October 2020 (2020-10-30) claims 1-2, paragraphs [0037]-[0039], examples 1-3	1-7, 9
A		8
A	CN 113248279 A (LI, Shanhua) 13 August 2021 (2021-08-13) claims 1, 5, paragraph [0026], examples 1-3	1-9
A	JP 2020-19677 A (FERROTEC CERAMICS CORPORATION) 06 February 2020 (2020-02-06) claims 1-3, 7, examples 1-2	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 29 May 2024		Date of mailing of the international search report 11 June 2024
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/JP2024/012068

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-80053 A (DENKA CO., LTD.) 27 May 2022 (2022-05-27) claims 1, 3-4, paragraphs [0005]-[0006], [0013], [0029]-[0030], [0036]-[0040], [0052]-[0061], examples 1-2	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/012068

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115366512	A	22 November 2022	(Family: none)	
CN	111840652	A	30 October 2020	(Family: none)	
CN	113248279	A	13 August 2021	(Family: none)	
JP	2020-19677	A	06 February 2020	(Family: none)	
JP	2022-80053	A	27 May 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A01N 59/00(2006.01)i; A01N 25/12(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; C01B 21/068(2006.01)i; C04B 35/584(2006.01)i FI: A01N59/00 D; C01B21/068 D; A01P3/00; A01N25/12; C04B35/584</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A01N1/00-65/48; A01P1/00-23/00; C01B21/068; C04B35/584</p>										
<p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 A	CN 115366512 A (ZHEJIANG YASHA DECORATION CO. LTD.) 22.11.2022 (2022 - 11 - 22) [請求項1], [請求項5], [0007], [[0015]-[0016], 実施例1-3	1, 3, 9 2, 4-8								
X A	CN 111840652 A (SHANGHAI YUNBANG BIOTECHNOLOGY CO. LTD.) 30.10.2020 (2020 - 10 - 30) [請求項1]-[請求項2], [0037]-[0039], 実施例1-3	1-7, 9 8								
A	CN 113248279 A (LI SHANHUA) 13.08.2021 (2021 - 08 - 13) [請求項1], [請求項5], [0026], 実施例1-3	1-9								
A	JP 2020-19677 A (株式会社フェローテックセラミックス) 06.02.2020 (2020 - 02 - 06) [請求項1]-[請求項3], [請求項7], 実施例1-2	1-9								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>										
国際調査を完了した日	29.05.2024	国際調査報告の発送日 11.06.2024								
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） 藤田 雅也 4H 8381 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*	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 2022-80053 A (デンカ株式会社) 27.05.2022 (2022 - 05 - 27) [請求項1], [請求項3]-[請求項4], [0005]-[0006], [0013], [0029]-[0030], [0036]- [0040], [0052]-[0061], 実施例1-2	1-9

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/012068

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
CN 115366512 A	22.11.2022	(ファミリーなし)	
CN 111840652 A	30.10.2020	(ファミリーなし)	
CN 113248279 A	13.08.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-19677 A	06.02.2020	(ファミリーなし)	
JP 2022-80053 A	27.05.2022	(ファミリーなし)	