(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/064700 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 9/00 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01) *B22F 9/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078922

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

(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 2013-225940 2013 年 10 月 30 日(30.10.2013) JP

(71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田２丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大橋　和彰(OHASHI, Kazuaki); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町２２番地４ 東洋製罐グループホールディングス株式会社綜合研究所内 Kanagawa (JP). 小坂　泰啓(KOSAKA, Yasuhiro); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町２２番地４　東洋製罐グループホールディングス株式会社綜合研究所内 Kanagawa (JP). 緒方　章子(OGATA, Akiko); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町２２番地４　東洋製罐グループホールディングス株式会社綜合研究所内 Kanagawa (JP). 下村　洋司(SHIMOMURA, Hiroshi); 〒5318526 大阪府大阪市北区大淀北２丁目１番２７号　東罐マテリアル・テクノロジー株式会社内 Osaka (JP). 石河　明(ISHIKO, Akira); 〒5318526 大阪府大阪市北区大淀北２丁目１番２７号　東罐マテリアル・テクノロジー株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小野　尚純(ONO, Hisazumi); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番２号 西新橋第一法規ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/064700 A1

(54) **Title**: DISPERSION LIQUID CONTAINING ANTIBACTERIAL METAL ULTRAFINE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 抗菌性金属超微粒子含有分散液及びその製造方法

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a dispersion containing metal ultrafine particles resulting from a fatty acid and a glyceride being coordinated at the surface of metal ultrafine particles of Ag, Cu, or Zn in a low-boiling-point solvent, wherein the metal ultrafine particles, which have superior antibacterial performance, are dispersed without clumping at a high concentration, moreover superior dispersion properties can be maintained even after the passage of a long period of time, and when mixed with a resin composition, there is markedly superior transparency.

(57) 要約: 本発明は、低沸点溶剤中に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子を含有する分散液に関するものであり、優れた抗菌性能を有する金属超微粒子が高濃度で凝集することなく分散し、しかも長時間経過後も優れた分散性が維持可能で、樹脂組成物と混合した場合において、透明性にも顕著に優れている。

明　細　書

発明の名称 ： 抗菌性金属超微粒子含有分散液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低沸点溶剤中に金属超微粒子が分散されて成る金属超微粒子含有分散液及びその製造方法に関するものであり、より詳細には、金属超微粒子が低沸点溶剤中で凝集・沈殿することなく分散し、抗菌性及び透明性に優れた分散液及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、医療用品や、台所、浴室、洗面所等高温多湿の条件下で使用される容器等の細菌や黴等が繁殖しやすい場所で用いられる製品以外にも、例えば、吊り革等のように公共の場所で使用されるもの、或いは壁紙や建具等の住宅関連部材、エアコン等のフィルター、更には文具等、種々の製品に抗菌性能が求められていることから、種々の抗菌性組成物が提案されている。

このような抗菌性組成物としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に抗菌剤を含有させて成る成形体や、塗料に抗菌剤を含有させて成る塗膜、或いは溶剤中に抗菌剤を分散させてなる分散液等種々の形態で提供されている。

[0003] 例えば、下記特許文献１には、溶媒と、銀ナノ粒子と、安定剤とを含む組成物が記載されており、また下記特許文献２には、有機銀系抗菌剤と有機系抗菌剤とを含有する抗菌性組成物が記載されている。

特許文献１に記載された組成物は、溶媒中に銀ナノ粒子を分散してなる分散液からなるものであるが、銀ナノ粒子を凝集することなく分散させることは困難であり、凝集を防止するために安定化剤が必須であり、また透明性及び銀の効率的な利用という点で、未だ充分満足するものではない。また特許文献２に記載された組成物においては、特許文献１のように予め成形された成形体に上記物質を施すのではなく、樹脂との組み合わせにより樹脂成形体自体に抗菌性能を付与することが可能であり、生産性や効果の持続性等の点で有利であるが、銀等の高価な物質を従来の配合量よりも少ない含有量で従

来と同等以上の抗菌性能を発揮するには未だ充分満足するものではない。

[0004] また下記特許文献３には、光硬化性アクリル系樹脂に銀塩が含有されて成る抗菌性被覆用光硬化性組成物が記載されており、更に、下記特許文献４には、光硬化性樹脂に抗菌剤及び／又は防黴剤を含有させてなる、抗菌性等を有する各種ディスプレイ用保護板等の樹脂成形体が提案されている。

特許文献３及び４記載の樹脂組成物のように、光硬化性のアクリル系樹脂に銀塩を配合してなる樹脂組成物においては、銀塩を効率よくアクリル系樹脂に均一に分散させることが難しく、抗菌性能と経済性の両方を兼ね備えた樹脂組成物を得ることができないことから、優れた抗菌性能を発揮可能な銀超微粒子を凝集させることなく樹脂組成物中に含有させることが望まれている。

[0005] このような観点から、本発明者等は、脂肪酸銀とサッカリンから形成される銀超微粒子を含有することを特徴とする透明性を有する銀超微粒子含有分散液及びその製造方法を提案した（日本国特開２０１３－２４１６４３号公報）。この製造方法によれば、低沸点溶媒中に抗菌性能に優れた銀超微粒子を比較的簡単な操作で、樹脂組成物への抗菌性付与用途に好適な低沸点溶媒中に凝集することなく分散できると共に、分散液の透明性に影響を与える副生物を効率的に除去することができ、得られた銀超微粒子含有分散液は、銀超微粒子が凝集することなく分散し、優れた抗菌性能を有すると共に、透明性にも顕著に優れている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２００８－５０８３２１号公報

特許文献2：特開２０１０－２４８１２４号公報

特許文献3：特開平８－３１１３７３号公報

特許文献4：国際公開第２０１１／００７６５０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、高沸点溶剤中で調製した銀超微粒子を効率よく低沸点溶剤に移行させることが難しく、より高濃度で銀超微粒子が含有された銀超微粒子含有分散液を生産性よく調製することが望まれている。また低沸点溶剤中に分散された銀超微粒子は長時間経過すると、粒子が凝集して沈殿が生じることがわかった。

従って本発明の目的は、優れた抗菌性能を有する金属超微粒子が高濃度で凝集することなく分散し、しかも長時間経過後も優れた分散性が維持可能で、塗料組成物や樹脂組成物と混合した場合において、透明性にも顕著に優れた金属超微粒子含有分散液及び該金属超微粒子含有分散液を生産性よく調製可能な製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、低沸点溶剤中に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子を含有することを特徴とする金属超微粒子含有分散液が提供される。

本発明の金属超微粒子含有分散液においては、前記低沸点溶剤が、ケトン類であることが好適である。

[0009] 本発明によればまた、高沸点溶剤としてグリセリンを使用し、該高沸点溶剤に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属を有する脂肪酸金属塩とサッカリンを添加し、これを加熱混合することにより、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子が分散して成る金属超微粒子分散高沸点溶剤を調製し、該金属超微粒子分散高沸点溶剤を低沸点溶剤と混合した後、前記高沸点溶剤及び低沸点溶剤を二相分離すると共に、高沸点溶剤から低沸点溶剤中に金属超微粒子を抽出することを特徴とする金属超微粒子含有分散液の製造方法が提供される（以下、「第一の製造方法」いうことがある）。

本発明の第一の金属超微粒子含有分散液の製造方法においては、前記加熱混合を、前記脂肪酸金属塩及びサッカリンを高沸点溶剤に添加した後の高沸

点溶剤の温度が１２０～２３０℃の範囲で行うことが好適である。

[0010] 本発明によれば更に、高沸点溶剤としてグリセリンを使用し、該高沸点溶剤に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属を有する脂肪酸金属塩とサッカリンを添加し、これを加熱混合することにより、金属超微粒子が分散して成る金属超微粒子分散高沸点溶剤を調製し、該金属超微粒子分散高沸点溶剤をグリセリド含有低沸点溶剤と混合した後、前記高沸点溶剤及び低沸点溶剤を二相分離すると共に、高沸点溶剤から低沸点溶剤中に金属超微粒子を移行することを特徴とする金属超微粒子含有分散液の製造方法が提供される（以下、「第二の製造方法」ということがある）。

本発明の第二の金属超微粒子含有分散液の製造方法においては、前記グリセリド含有低沸点溶剤が、グリセリドを０．０２～５重量％の量で含有することが好適である。

本願発明においては、

１．低沸点溶剤が、ケトン類、特にメチルイソブチルケトン又はメチルエチルケトンであること、

２．グリセリドの溶解度パラメーター（ＳＰ値）と、低沸点溶剤であるメチルイソブチルケトン又はメチルエチルケトンの溶解度パラメーター（ＳＰ値）の差が３以下であること、が好適である。

発明の効果

[0011] 本発明の金属超微粒子含有分散液においては、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位し、このグリセリドが低沸点溶剤との相溶性に顕著に優れていることから、後述するように高沸点溶剤から低沸点溶剤への抽出が促進され、金属超微粒子が高濃度で含有されていると共に、低沸点溶剤中での金属超微粒子の分散性が顕著に向上されている。また低沸点溶剤中での分散安定性も向上されることから長期にわたって、低沸点溶剤中で分散状態を維持でき、沈殿することが防止されている。

また金属超微粒子が凝集することなく分散していることから透明性に優れていると共に、効率よく抗菌性能を発現することができる。尚、抗菌とは、

菌の増殖や繁殖を抑制するものを示す。

更に、本発明の金属超微粒子含有分散液においては、金属超微粒子は低沸点溶剤中に分散していることから、塗料組成物や樹脂組成物等の希釈溶剤として好適に使用することができ、優れた抗菌性能を塗膜や樹脂成形体に付与することができる。

[0012] 本発明の金属超微粒子含有分散液の第一の製造方法においては、高沸点溶剤としてグリセリンを用い、加熱混合することにより、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位された金属超微粒子を形成することが可能になる。かかる金属超微粒子は、低沸点溶剤に対して優れた親和性を有することから、金属超微粒子は高沸点溶剤から簡単な操作で効率よく低沸点溶剤に抽出され、低沸点溶剤中に金属超微粒子を高濃度に存在させることが可能になる。

また本発明の第二の製造方法においても、低沸点溶剤に予めグリセリドを含有させることによって、第一の製造方法による場合よりも多く金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドを配位することが可能になり、二相分離の際、高沸点溶剤から低沸点溶剤への金属超微粒子の抽出を促進でき、金属超微粒子をより多く含有する分散液を調製することが可能になる。

しかも上述したように、低沸点溶剤中に移行した金属超微粒子は凝集することなく長期にわたって分散安定性にも優れている。また、分散液の透明性に影響を与える副生物を効率的に除去することが可能であり、生産性にも優れている。更に分散媒が低沸点溶剤であるため、希釈溶剤として用いて塗料などの樹脂組成物への抗菌性付与用途に好適である。

[0013] 本発明のこのような効果は、後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、本発明の金属超微粒子分散液においては、脂肪酸とグリセリドが金属超微粒子に配位している場合、金属超微粒子が凝集することなく均一分散し、一定期間経過後においても金属超微粒子は沈殿することなく、優れた分散安定性を有していることが明らかである（実施例１～２）。

また実施例３の結果から、低沸点溶剤に予めグリセリドを添加した場合に

、より多くの金属超微粒子が低沸点溶剤へ移行していることからも、グリセリドが有効であることがわかる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例１，２及び比較例１，２で得られた分散液のグリセリド濃度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] （抗菌成分）

本発明の金属超微粒子含有分散液は、金属超微粒子を形成する抗菌成分として、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属を金属種として有する脂肪酸金属塩とサッカリンとの組合せを用いることが重要な特徴である。

脂肪酸金属塩とサッカリンとの配合比は、重量比で１：０．０１～１：５、特に１：０．１～１：１の範囲にあることが好ましい。上記範囲を外れると金属超微粒子形成に使用されない成分が増加し、経済性に劣るだけでなく、透明性が低下するおそれがある。

[0016] 本発明において、サッカリンとの組合せで用いられる脂肪酸金属塩における脂肪酸としては、ミリスチン酸，ステアリン酸，オレイン酸，パルミチン酸，ｎ－デカン酸，パラトイル酸，コハク酸，マロン酸，酒石酸，リンゴ酸，グルタル酸，アジピン酸、酢酸等を挙げることができ、中でもステアリン酸を好適に使用することができる。

また金属成分としては、Ａｇ（銀），Ｃｕ（銅），Ｚｎ(亜鉛)の何れかであり、特に銀が好ましい。

最も好適な脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸銀を挙げることができる。

尚、脂肪酸金属塩は金属種の異なるもの等、複数種の脂肪酸金属塩をブレンドして用いることもできる。

[0017] （高沸点溶剤）

本発明において、後述する第一工程において高沸点溶剤としてはグリセリンを用いることが重要な特徴である。

前述した通り、本発明においては、脂肪酸金属塩及びサッカリンを含有させる高沸点溶剤としてグリセリンを用いることにより、脂肪酸とグリセリンがエステル反応してグリセリドを形成し、このグリセリドが金属超微粒子に配位した脂肪酸と親和性を有することから、脂肪酸の周囲又は脂肪酸と混合した状態で配位することが可能になる。

尚、後述するように、本発明においては、脂肪酸金属塩とサッカリンを配合したグリセリンに、低沸点溶剤を混合する際に、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリセリンよりも脂肪酸との親和性が高く、低沸点溶剤と非相溶である高沸点溶剤を更に混合することにより、グリセリンから低沸点溶剤への金属超微粒子の抽出効率を向上することができる。

[0018] （低沸点溶剤）

本発明の金属超微粒子含有分散液において、金属超微粒子を含有する分散媒として使用される低沸点溶剤は、沸点が後述する高沸点溶剤の沸点よりも小さく且つ高沸点溶剤と二相分離可能な溶剤であり、低沸点溶剤と金属超微粒子表面に配位する脂肪酸又はグリセリドとのＳＰ値の差が小さいことが重要であり、これにより、高沸点溶剤から金属超微粒子を抽出させると共に、高沸点溶剤を副生物や残渣物と共に除去することが可能になる。

低沸点溶剤の沸点は、好適には４０～１２０℃の範囲にあることが、透明材を構成する樹脂組成物層の生産性や取扱性等の点から望ましい。

このような低沸点溶剤としては、これに限定されないが、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。

また本発明においては、上記低沸点溶剤の中でも、二相分離に際して高沸点溶剤中の金属超微粒子を効率よく抽出可能とするために、上述した脂肪酸又はグリセリドと相溶性の高い低沸点溶剤を選択することが望ましいことから、粒子表面に配位する脂肪酸又はグリセリドのＳＰ値（溶解度パラメータ）と、低沸点溶剤のＳＰ値の差（絶対値）が、３以下となるように低沸点溶剤を選択することが望ましい。

具体的には、脂肪酸金属塩としてステアリン酸銀を用いる場合には、メチ

ルイソブチルケトンを好適に使用することができる。

[0019]（金属超微粒子含有分散液の製造方法）

本発明の金属超微粒子含有分散液は以下の２つの製造方法によって調製される。

（１）第一の製造方法

（１－１）第一工程

本発明の第一の製造方法における第一工程では、高沸点溶剤であるグリセリン中で、金属超微粒子表面に脂肪酸又はグリセリドが配位して成る金属超微粒子が生成される。このような金属超微粒子が形成され得る限りその条件は問わないが、好適には、脂肪酸金属塩及びサッカリンをグリセリンに添加し、添加した後の高沸点溶剤の温度が１２０～２３０℃、特に１４０～１７０℃の範囲となるように加熱し、加熱温度によって左右されるが、１０～１２０分間、特に３０～８０分間加熱混合することにより、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子をグリセリン中に形成することが可能になる。すなわち、脂肪酸金属塩を上記温度範囲で加熱することにより、脂肪酸金属塩が脂肪酸と金属に分解還元され、金属が金属超微粒子を形成し、脂肪酸が粒子表面に配位する。脂肪酸とグリセリンのエステル化反応が進行してグリセリドが生成されると共に、金属超微粒子表面に脂肪酸と同様にグリセリドが配位し、金属超微粒子がグリセリン中に分散される。

この際、抗菌成分である脂肪酸金属塩は、０．１～２重量％の量で配合することが望ましい。上記範囲よりも脂肪酸金属塩の配合量が少ない場合には、充分な抗菌性能を分散液に付与することができず、その一方上記範囲よりも脂肪酸金属塩の配合量が多ければ、より抗菌効果を高くすることが可能であるが、経済性及び成形性の点で好ましくない。

[0020]（１－２）第二工程

次いで、かかる金属超微粒子含有グリセリンに低沸点溶剤を添加後、攪拌混合して混合液を調製する。この際、低沸点溶剤と共に抽出補助剤としてエ

チレングリコール等の他の高沸点溶剤を一緒に添加してもよい。

低沸点溶剤の添加量は、一概に規定できないが、使用した高沸点溶剤１００重量部に対して１０～２００重量部の範囲にあることが望ましい。

また低沸点溶剤と共に添加するエチレングリコール等の他の高沸点溶剤は、低沸点溶剤１００重量部に対して５０～１００重量部の範囲にあることが好ましい。

（１－３）第三工程

高沸点溶剤及び低沸点溶剤の混合液を０～４０℃の温度で６０分以上静置することにより、高沸点溶剤及び低沸点溶剤を相分離させた後、高沸点溶剤を除去する。

混合液が相分離されると、高沸点溶剤中に存在していた、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子は低沸点溶剤側に抽出され、未反応の脂肪酸金属塩や還元が進行しすぎて金属のみとなった凝集体は高沸点溶剤中の残存するため、高沸点溶剤を除去することによって、低沸点溶剤中には金属超微粒子のみが分散した分散液を得ることができる。

尚、高沸点溶剤の除去は、単蒸留、減圧蒸留、精密蒸留、薄膜蒸留、抽出、膜分離等、従来公知の方法により行うことができる。

[0021] （２）第二の製造方法

（２－１）第一工程

本発明の第二の製造方法における第一工程では、高沸点溶剤であるグリセリン中で脂肪酸が配位した金属超微粒子を生成させることが主目的であり、このような金属超微粒子が形成され得る限りその条件は問わないが、好適には、脂肪酸金属塩及びサッカリンをグリセリンに添加し、添加した後の高沸点溶媒の温度が１２０～２３０℃、特に１４０～１７０℃の範囲となるように加熱し、１０～１２０分間、特に３０～８０分間加熱混合することが好適である。

第二の製造方法においても、第一の製造方法と同様に、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子が形成されていることが

望ましく、これにより、最終目的の分散液における金属超微粒子の含有量を増加することができる。

[0022] （２－２）第二工程

次いで、かかる金属超微粒子含有グリセリンに、グリセリド含有低沸点溶剤を添加混合して混合液を調製する。この際、本発明においては、前述した通り、低沸点溶剤と共にエチレングリコール等の他の高沸点溶剤を一緒に添加してもよい。

金属超微粒子含有グリセリンがグリセリド含有低沸点溶剤に混合されると、金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位し、前述した第一の製法と同様の金属超微粒子が高濃度で生成される。

低沸点溶剤中のグリセリドの含有量は、使用する抗菌成分の含有量等によって異なり、一概に規定できないが、低沸点溶剤１００重量部に対して０．０２～５重量％の範囲にあることが好適である。

またグリセリド含有低沸点溶剤の添加量は、グリセリドの含有量、及び抗菌成分の含有量等によって異なり、一概に規定できないが、高沸点溶剤１００重量部に対して１０～２００重量部の範囲にあることが望ましい。

また低沸点溶剤と共に添加するエチレングリコール等の他の高沸点溶剤は、低沸点溶剤１００重量部に対して５０～１００重量部の範囲にあることが好ましい。

[0023] （２－３）第三工程

第一の製造方法と同様に、高沸点溶剤及び低沸点溶剤の混合液を０～４０℃の温度で６０分以上静置することにより、高沸点溶剤及び低沸点溶剤を相分離させた後、高沸点溶剤を除去する。

[0024] （金属超微粒子含有分散液）

本発明の金属超微粒子含有分散液は、前述した通り、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の低沸点溶剤中に平均１次粒子径が１００ｎｍ以下、特に１０～５０ｎｍ、平均２次粒子径が９００ｎｍ以下、特に２００ｎｍ～７００ｎｍの粒子が分散してなる分散液であることから、塗料組成物

や樹脂組成物と混合した場合、組成物自体の透明性を低下させることがない。尚、本明細書でいう平均１次粒子径とは、金属粒子と金属粒子との間に隙間がないものを一つの粒子とし、その平均をとったものをいう。平均２次粒子径は、金属粒子と金属粒子がパッキングした状態の粒子とし、その平均をとったものをいう。

また金属超微粒子が顕著に凝集することなく均一に分散していることから、優れた抗菌性能を発現することができる。

更に本発明で用いる金属超微粒子含有分散液においては、分散液中に存在する金属超微粒子は、粒子表面に脂肪酸が配位し、この脂肪酸の周囲又は粒子表面にグリセリドが配位した金属超微粒子であることから、分散安定性に顕著に優れており、長時間経過した場合でも沈殿することがほとんどないことから、透明材を構成する樹脂組成物層においても分散性よく均一に分散する。またこの分散液においては、金属超微粒子は、脂肪酸の周囲又は粒子表面にグリセリドが配位した金属超微粒子であることから樹脂組成物層で、金属超微粒子表面と樹脂が直接接触することが低減されており、樹脂の分解を有効に抑制して、樹脂の分子量の低下等を低減することができ、成形性や加工性を阻害することも有効に防止されている。

[0025] 本発明の金属超微粒子含有分散液は、塗料組成物や樹脂組成物の希釈溶剤として好適に使用することができ、これにより、塗料組成物や樹脂組成物の透明性を損なうことなく、かかる塗料組成物からなる塗膜、或いは樹脂組成物から成る樹脂成形体に抗菌性能を付与することが可能となる。

このような塗料組成物としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂や、或いは光硬化型アクリル系樹脂等をベース樹脂とするものを挙げることができる。

また樹脂組成物としては、上記熱硬化性樹脂等の他、低－，中－，高－密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、

プロピレン－エチレン共重合体、ポリブテン－１、エチレン－ブテン－１共重合体、プロピレン－ブテン－１共重合体、エチレン－プロピレン－ブテン－１共重合体等のオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタエート等のポリエステル樹脂、ナイロン６、ナイロン６，６、ナイロン６，１０等のポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂から成るものを挙げることができる。

本発明の金属超微粒子含有分散液は、透明性に優れていることから、特に高い透明性が要求されるアクリル系樹脂、中でも光硬化型アクリル系樹脂から成る組成物の希釈溶剤として使用することが好適である。

実施例

[0026] （実施例１）

グリセリン７００ｇにステアリン酸銀３．８５ｇとサッカリン０．３８５ｇを加え、１５０℃で３０分間加熱した。グリセリンを６０℃まで冷却後、メチルイソブチルケトン７００ｇとエチレングリコール５２５ｇを加えて攪拌した。１時間程静置した後にメチルイソブチルケトン層を採取し、銀粒子含有の分散液を得た。

[0027] （実施例２）

加熱時間を４０分に変更した以外は実施例１と同様に分散液を作製した。

[0028] （実施例３）

メチルイソブチルケトン液に事前にモノステアリン酸グリセリンを０．５５重量％添加した以外は実施例１と同様に分散液を作製した。

[0029] （比較例１）

加熱温度を１４０℃に変更した以外は実施例１と同様に分散液を作製した。

[0030] （比較例２）

加熱温度を１４０℃、加熱時間を４０分に変更した以外は実施例１と同様に分散液を作製した。

[0031] （グリセリドの測定試験）

実施例１，２、比較例１，２で作製した分散液について、グリセリドの測定を行った。メチルイソブチルケトン分散液を濃縮乾固させた後トリメチルシリル化試薬を加えてガスクロマトグラフ装置（ＱＰ２０１０　島津製作所製）にてグリセリドの量を測定した。測定した結果を図１に示した。

[0032]　（銀量の測定試験）

実施例１及び実施例３で作製した分散液について、銀量の測定試験を行った。０．２ｇのＭＩＢＫ液に１０mLの純水と２mLの硝酸を加え加熱した後、２５mLに純水でメスアップした液を発光分光分析装置（iCAP6500　Thermo Scientific製）にて銀量を測定した。表３の結果から、実施例３のＭＩＢＫ中にグリセリドを添加した場合の方が、添加していない実施例１と比較して低沸点溶媒への銀粒子の移行量が多いことがわかる。

[0033]　（沈殿の有無）

作成した分散液を室温で放置し、１ヶ月後の液の沈殿の有無を目視で確認した。結果を表１に示す。

[0034]　（ＳＰ値の測定）

ＳＰ値とは溶解度係数（solubility　parameter）と同義であり液体間の混合性の目安となる。このＳＰ値δは凝集エネルギーをＥ、分子容をＶとすると、δ＝（Ｅ/Ｖ）$^{1/2}$で表される。ＳＰ値を表２に示す。

[0035] [表1]

			GC測定によるエステルの量(wt%)		沈殿の有無
	反応温度	反応時間	モノステアリン酸グリセリン	ジステアリン酸グリセリン	有り:×、無し:○
実施例1	150	30	0.0386	0.0031	○
実施例2	150	40	0.0755	0.0067	○
比較例1	140	30	0.0032	0.0001	×
比較例2	140	40	0.0076	0.0005	×

[0036]

[表2]

	SP値
メチルイソブチルケトン	8.7
モノステアリン酸グリセリン	10.8
ジステアリン酸グリセリン	9.5

[0037] [表3]

	反応温度	反応時間	メチルイソブチルケトンへの モノステアリン酸グリセリンの添加	メチルイソブチルケトン中の銀量(wt%)
実施例1	150	30	無し	0.028
実施例3	150	30	有り	0.039

[0038] 表１より明らかなように、グリセリドが存在する場合には沈殿することなく、沈殿が生じている場合には沈殿しない場合と比較してグリセリドが少ないことがわかる。また、表２より、検出されたグリセリドと低沸点溶剤であるメチルイソブチルケトンのＳＰ値が近いことからグリセリドが配位した銀粒子が沈殿しないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明の金属超微粒子含有分散液は、塗料組成物や樹脂組成物の希釈溶剤として使用することにより、塗膜や樹脂成形体の透明性を損なうことなく、優れた抗菌性能を賦与することが可能になる。

特に本発明の金属超微粒子含有分散液は、液晶ディスプレイ用保護フィルムの上に形成されるハードコート材として使用されるアクリル系樹脂の希釈溶剤として好適に使用することができ、これにより透明性に優れた液晶ディスプレイ用保護フィルムに効率よく抗菌性能が付与できる。

請求の範囲

[請求項1] 低沸点溶剤中に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子を含有することを特徴とする金属超微粒子含有分散液。

[請求項2] 前記低沸点溶剤が、ケトン類である請求項１記載の金属超微粒子含有分散液。

[請求項3] 高沸点溶剤としてグリセリンを使用し、該高沸点溶剤に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属を有する脂肪酸金属塩とサッカリンを添加し、これを加熱混合することにより、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属超微粒子表面に脂肪酸とグリセリドが配位して成る金属超微粒子が分散して成る金属超微粒子分散高沸点溶剤を調製し、該金属超微粒子分散高沸点溶剤を低沸点溶剤と混合した後、前記高沸点溶剤及び低沸点溶剤を二相分離すると共に、高沸点溶剤から低沸点溶剤中に金属超微粒子を抽出することを特徴とする金属超微粒子含有分散液の製造方法。

[請求項4] 加熱混合を、前記脂肪酸金属塩及びサッカリンを高沸点溶剤に添加した後の高沸点溶剤の温度が１２０～２３０℃の範囲で行う請求項３記載の金属超微粒子含有分散液の製造方法。

[請求項5] 高沸点溶剤としてグリセリンを使用し、該高沸点溶剤に、Ａｇ、Ｃｕ，Ｚｎの何れかの金属を有する脂肪酸金属塩とサッカリンを添加し、これを加熱混合することにより、金属超微粒子が分散して成る金属超微粒子分散高沸点溶剤を調製し、該金属超微粒子分散高沸点溶剤をグリセリド含有低沸点溶剤と混合した後、前記高沸点溶剤及び低沸点溶剤を二相分離すると共に、高沸点溶剤から低沸点溶剤中に金属超微粒子を移行することを特徴とする金属超微粒子含有分散液の製造方法。

[請求項6] 前記グリセリド含有低沸点溶剤が、グリセリドを０．０２～５重量％の量で含有する請求項５記載の金属超微粒子含有分散液の製造方法

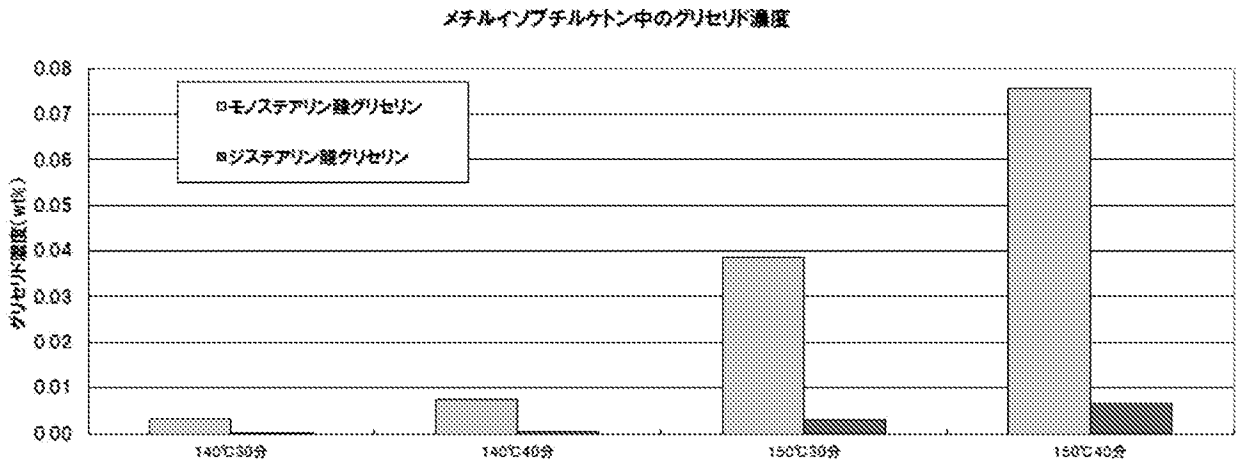
。

[請求項7] 前記低沸点溶剤が、メチルイソブチルケトン又はメチルエチルケトンである請求項３～６の何れかに記載の金属超微粒子含有分散液の製造方法。

[請求項8] 前記脂肪酸又はグリセリドの溶解度パラメーター（ＳＰ値）と、低沸点溶剤の溶解度パラメーター（ＳＰ値）の差が３以下である請求項７記載の金属超微粒子含有分散液の製造方法。

WO 2015/064700 PCT/JP2014/078922

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F9/00(2006.01)i, *A01N25/00*(2006.01)i, *A01N25/04*(2006.01)i, *A01N59/16*(2006.01)i, *A01P3/00*(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)i, *B22F9/24*(2006.01)i, *B22F9/30*(2006.01)i
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)
B22F9/00, A01N25/00, A01N25/04, A01N59/16, A01P3/00, B22F1/02, B22F9/24, B22F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-226400 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; paragraphs [0013], [0015], [0027] (Family: none)	1,2 3-8
P,X P,A	JP 2013-241643 A (Toyo Seikan Group Holdings, Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0014], [0026] (Family: none)	1-4,7,8 5,6
A	WO 2012/111673 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), entire text & JP 5319844 B & US 2013/0316997 A1 & EP 2677007 A1 & KR 10-2013-0116945 A & CN 103459512 A	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 January 2015 (20.01.15)	27 January 2015 (27.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-95195 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims & US 2008/0138643 A1 & KR 10-0814295 B1 & CN 101161380 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８９２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F9/00(2006.01)i, A01N25/00(2006.01)i, A01N25/04(2006.01)i, A01N59/16(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, B22F9/30(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F9/00, A01N25/00, A01N25/04, A01N59/16, A01P3/00, B22F1/02, B22F9/24, B22F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamⅢ), JST7580(JDreamⅢ), JSTChina(JDreamⅢ)

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 A	JP 2009-226400 A (東洋製罐株式会社) 2009.10.08, 【特許請求の範囲】, 段落【００１３】,【００１５】,【００２７】 (ファミリーなし)	1,2 3-8
P,X P,A	JP 2013-241643 A (東洋製罐グループホールディングス株式会社) 2013.12.05, 【特許請求の範囲】, 段落【００１４】,【００２６】 (ファミリーなし)	1-4,7,8 5,6

☑　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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０１．２０１５	２７．０１．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　４４４３
塩▲崎▼　義晃
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/111673 A1（東洋製罐株式会社）2012.08.23, 全文 & JP 5319844 B & US 2013/0316997 A1 & EP 2677007 A1 & KR 10-2013-0116945 A & CN 103459512 A	1-8
A	JP 2008-95195 A（三星電機株式会社）2008.04.24, 【特許請求の範囲】 & US 2008/0138643 A1 & KR 10-0814295 B1 & CN 101161380 A	1-8