

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/083057 A 1

- (51) 国际分类号 :
A01N 25/12 (2006.01) C04B 33/34 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01) C03C 17/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN20 12/08603 5
- (22) 国际申请日 : 2012 年 12 月 6 日 (6.12.2012)
- (25) 申报语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
201 110401862. 1 201 1 年 12 月 6 日 (6.12.201 1) CN
- (71) 申请人 : 住友大阪水泥股份有限公司 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 日本东京都千代田区六番町 6 番地 28, Tokyo 102-8465 (JP)。住龙纳米技术材料 (深圳) 有限公司 (SUMILONG NANO TECHNOLOGY MATERIALS (SHENZHEN) CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区坪山大工业区金牛西路, Guangdong 5181 18 (CN)。
- (72) 发明人 堀越秀纪 (HORIKOSHI, HideH); 日本东京都千代田区六番町 6 番地 28, Tokyo 102-8465 (JP)。

矢泽孝子 (YAZAWA, Takako); 日本东京都千代田区六番町 6 番地 28, Tokyo 102-8465 (JP)。野边正弘 (NOBE, Masahiro); 日本东京都千代田区六番町 6 番地 28, Tokyo 102-8465 (JP)。赵振海 (ZHAO, Zhenhai); 中国广东省深圳市坪山新区坪山大工业区金牛西路, Guangdong 5181 18 (CN)。魏斯毅 (WEI, Siyi); 中国广东省深圳市坪山新区坪山大工业区金牛西路, Guangdong 5181 18 (CN)。

(74) 代理人 : 中原信达知识产权代理有限责任公司 (CHINA SINDA INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国北京市西城区金融街 19 号富凯大厦 B 座 11 层 Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国 除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护 : 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: ANTIBACTERIAL COMPOSITION, ANTIBACTERIAL GLAZE COMPOSITION AND ANTIBACTERIAL PRODUCTS

(54) 发明名称 : 抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物 以及抗菌性物品

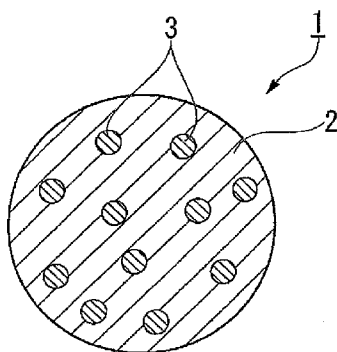


图1/ Fig. 1

(57) Abstract: The present invention discloses an antibacterial composition, an antibacterial glaze composition and antibacterial products. The antibacterial composition of the present invention comprises silver-containing powder and silver-containing glassy powder. The silver-containing powder comprises silver components composed of any one or two kinds of metallic silver and silver compounds. The silver-containing glassy powder comprises silver components in an amount of 0.01 to 50 wt.% calculated by metal-lie silver, which is composed of any one or two kinds of metallic silver and silver compounds. The antibacterial composition can improve the antibacterial activity and reduce the amount of metallic silver or silver compounds.

(57) 摘要: 本发明提供抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物 以及抗菌性物品。本发明的抗菌性组合物含有含银粉体和含银玻璃质粉体, 所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分, 所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量% 以上且 50 质量% 以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分。根据该抗菌性组合物, 可以提高抗菌性, 而且, 可以减少所含的金属银或银化合物的量。



WO 2013/083057 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 叙亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物以及抗菌性物品

5 技术领域

本发明涉及抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物以及抗菌性物品，特别详细而言，涉及适合用于卫生陶具、医疗用品、搪瓷用品、各种容器、餐具等厨房用品、瓷砖等建材、汽车的各种构件、电气设备的

10 面板等各种构件的、具有优良的抗菌性的抗菌性组合物及含有该抗菌性组合物和釉料的抗菌性釉料组合物以及利用该抗菌性釉料组合物形成覆膜的抗菌性物品。

背景技术

目前，作为抗菌成分，广泛使用银、铜、锌等金属。认为这些金属通过其离子对细菌等的细胞中的活性酶起作用而具有妨碍细菌增殖的作用。

15

阻止该细菌增殖所需的抗菌成分的浓度用最低抑菌浓度(MIC)表示，一般而言，在含有银的抗菌成分的情况下，例如，对大肠杆菌的

20 MIC 约为 200ppm。

为了对陶瓷器或搪瓷制品赋予抗菌性，目前已知的是使用包含金属银、氧化银、金属铜、氧化铜、金属锌、氧化锌等金属或金属氧化物的釉料的方法(例如，参照专利文献 1~3 等)，并且已实际施行。

25

为了对这些陶瓷器或搪瓷制品赋予良好的抗菌性，需要使金属银等具有抗菌性的金属或金属氧化物均匀地分散在形成于陶瓷器或搪瓷制品的表面的釉料层中，并使这些金属或金属氧化物在陶瓷器或搪瓷制品的表面溶出。

30

例如，作为使银离子有效地在陶瓷器或搪瓷制品的表面溶出的方法，提出了使磷酸成分和含银化合物共存的方法(专利文献 4)，还提出了将该磷酸成分和含银化合物共存得到的材料用于陶瓷器或搪瓷用釉料等的技术方案(专利文献 5、6)。

5

另外，就陶瓷器或搪瓷制品而言，为了使釉料成分在表面溶解而形成坚固的覆膜，一般在 700 °C 以上且 1300 °C 以下的温度下焙烧 1 小时以上。

10

但是，在使用金属银作为抗菌剂的情况下，由于金属银在焙烧过程中扩散到表面并从该表面蒸发，因此，得到的覆膜中银的量变得比当初预定的量少，其结果是，存在覆膜的抗菌性下降的问题。

15

因此，作为使覆膜的抗菌性不下降的方法，提出了使用预估蒸发所致的减少量而增加银量的釉料的方法或者下述抗菌性陶瓷器品的制造方法：通过在陶瓷器素坯的表面以层状施加釉料并进行焙烧而得到施釉陶瓷器品时，在陶瓷器素坯的表面和最表层的釉料层之间，以层状施加以银为抗菌成分的抗菌剂并在该状态下进行焙烧，由此制造在陶瓷器素坯的表面以层状施加了釉料的抗菌性陶瓷器品(专利文献 7)。

20

专利文献 1：日本特开平 6-3405 13 号公报

专利文献 2：日本特开平 7-196384 号公报

专利文献 3：日本特开平 7-268652 号公报

专利文献 4：日本特开平 3-38504 号公报

25

专利文献 5：日本特开平 7-291658 号公报

专利文献 6：日本特开 2004-300086 号公报

专利文献 7：日本特开平 9-173 162 号公报

发明内容

30

在使用金属银或银化合物作为抗菌剂的釉料的情况下，为了利用

金属银或银化合物来表现抗菌性，例如，在大肠杆菌的情况下，需要使表面的银浓度为 50~200ppm 左右(最低抑菌浓度(MIC))。

按道理说，只要添加相对于釉料总量以金属银换算计约为 0.01-0.02 质量%的金属银或银化合物即可，但实际上，如上所述，因银成分蒸发或者银成分向陶瓷器的基底(素坯)扩散等而导致覆膜中所含的银量比当初预定的量减少。因此，存在为了使覆膜得到规定的抗菌性而需要当初预定量的数十倍以上的银的问题。

由于这样的理由且银本身昂贵，因此，从使用该包含银的覆膜会导致制品的制造成本上升等理由考虑，暂缓在本来需要抗菌性的场所采用，或者使用银含量少的覆膜，由此会损害实际环境中的清洁性，其结果是，会产生由源于细菌增殖的病原性大肠杆菌等而导致发病等社会性问题。

本发明是鉴于上述情况而完成的，其目的在于提供即使使用与目前相比少量的金属银或银化合物也能够提高抗菌性的抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物以及抗菌性物品。

本发明人为了解决上述问题进行了潜心研究，结果发现，如果制成含有含银粉体和含银玻璃质粉体的组合物，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 50 质量%以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，则该组合物中使用与目前相比少量的金属银或银化合物，即可表现出比目前更好的抗菌性，从而完成了本发明。

即，本发明的抗菌性组合物，其特征在于，含有含银粉体和含银玻璃质粉体，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属

银换算计为 0.01 质量 % 以上且 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任何一种或两种构成的银成分。

本发明的抗菌性组合物,优选上述含银玻璃质粉体的软化点为 300
5 °C 以上且 1500 °C 以下。

优选还含有软化点为 300 °C 以上且 1500 °C 以下的第二种玻璃质粉体。

10 上述含银玻璃质粉体或上述第二种玻璃质粉体含有一种或两种以上软化点为银的熔点以下的玻璃质粉体。

上述银化合物优选为选自磷酸银、氧化银、碳酸银、硝酸银、氯化银、硫化银、醋酸银中的一种或两种以上。

15 本发明的抗菌性釉料组合物,含有本发明的抗菌性组合物和釉料,上述抗菌性组合物含有含银粉体和含银玻璃质粉体,上述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任何一种或两种构成的银成分,上述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且
20 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任何一种或两种构成的银成分,上述抗菌性釉料组合物的特征在于,上述抗菌性组合物的含量相对于上述釉料以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 5 质量 % 以下。

25 本发明的抗菌性物品,其特征在于,利用本发明的抗菌性釉料组合物形成覆膜。

发明效果

30 根据本发明的抗菌性组合物,由于其含有含银粉体和含银玻璃质粉体,所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任何一种或两种构成的银成分,所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算

计为 0.01 质量 % 以上且 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，因此，能够提高抗菌性，而且，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

5 根据本发明的抗菌性釉料组合物，由于其含有本发明的抗菌性组合物和釉料，且设定该抗菌性组合物的含量相对于釉料以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 5 质量 % 以下，因此，能够提高釉料的抗菌性，而且，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

10 根据本发明的抗菌性物品，由于其利用本发明的抗菌性釉料组合物形成了覆膜，因此，能够提高该抗菌性物品表面的抗菌性，而且，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

附图说明

15 图 1 是表示本发明的一个实施方式的含银玻璃质粉体的一例的剖面图。

 图 2 是表示本发明的一个实施方式的含银玻璃质粉体的另一例的剖面图。

20 图 3 是表示本发明的一个实施方式的含银玻璃质粉体的又一例的剖面图。

标号说明

- 1 含银玻璃质粉体
- 2 玻璃质粉体
- 25 3 微粒状的银成分
- 11 含银玻璃质粉体
- 12 扁平状或微粒状的银成分
- 21 含银玻璃质粉体
- 22 颗粒状的银成分

30

具体实施方式

对本发明的抗菌性组合物及抗菌性釉料组合物以及抗菌性物品的实施方式进行说明。

5 需要说明的是，该方式是为了更好地理解发明的主旨而进行具体说明的，只要没有特别指定，并不用于限定本发明。

[抗菌性组合物]

10 本实施方式的抗菌性组合物为含有含银粉体和含银玻璃质粉体的组合物，其中，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分。

15 该抗菌性组合物中的含银粉体的质量(M_{Ag})与含银玻璃质粉体的质量(M_G)之比($M_{Ag}:M_G$)优选在 1:0.1~1:100 的范围内。

20 在此，设含银粉体的质量(M_{Ag})为 1 时，如果含银玻璃质粉体的质量(M_G)低于 0.1，则含银玻璃质粉体过少而失去提高抗菌性的效果，因此不优选，另一方面，设含银粉体的质量(M_{Ag})为 1 时，如果含银玻璃质粉体的质量(M_G)超过 100，则银的总量过少，不能满足抗菌效果所需要的银量，因此不优选。

25 下面，对作为本实施方式的抗菌性组合物的成分的含银粉体及含银玻璃质粉体进行说明。

"含银粉体"

30 该含银粉体为含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分的粉体。在此，作为银化合物，优选为选自磷酸银、氧化银、碳酸银、硝酸银、氯化银、硫化银、醋酸银中的一种或两种以上。特

别是通过使用熔点比较高的金属银粉体(m.p. = 961.93 °C)、磷酸银粉体(m.p. = 849 °C), 能够表现稳定的抗菌性, 因此更优选。

该含银粉体的平均一次粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

在此, 如果含银粉体的平均一次粒径低于 $0.1\mu\text{m}$, 则含银粉体的比表面积增大, 并且, 体积密度也降低, 因此, 制作后述的抗菌性釉料组合物时, 不仅可能会使含银粉体难以与含银玻璃质粉体及釉料一起均匀分散, 而且可能会因含银粉体的比表面积增大而促进其在焙烧抗菌性组合物或抗菌性釉料组合物的过程中的蒸发, 因此不优选。

"含银玻璃质粉体"

该含银玻璃质粉体是在玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 50 质量%以下、优选 0.05 质量%以上且 30 质量%以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分的粉体。

在此, 将该含银玻璃质粉体中的银成分的含量设为以金属银换算计 0.01 质量%以上且 50 质量%以下的理由在于: 该含银玻璃质粉体中的银成分的含量以金属银换算计低于 0.01 质量%时, 含银玻璃质粉体的添加不能获得抗菌效果的提高, 因此不优选。另一方面, 该含银玻璃质粉体中的银成分的含量以金属银换算计超过 50 质量%时, 玻璃质粉体的银含量超出稳定状态, 会产生很多银以银单质的状态析出等问题, 并且, 会浪费很多银, 因此不优选。

该含银玻璃质粉体的平均一次粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

在此, 如果含银玻璃质粉体的平均一次粒径低于 $0.1\mu\text{m}$, 则含银玻璃质粉体的比表面积增大, 并且, 体积密度也降低, 因此, 制作后

述的抗菌性釉料组合物时，不仅可能会使含银玻璃质粉体难以与含银粉体及釉料一起均匀分散，而且可能会因含银玻璃质粉体的比表面积增大而促进其在焙烧抗菌性组合物或抗菌性釉料组合物的过程中的蒸发，因此不优选。

5

该含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中的银成分的分布状态可以采取各种方式。作为该银成分的分布状态，可以举出：银离子的状态、银化合物的状态、银的微粒或微晶的状态中任意一种的单独状态，或者两种以上的组合的状态。

10

在此，在玻璃质粉体中，以银化合物的状态、银的微粒或微晶的状态中的任意一种状态或者两种以上的组合的状态分布的情况下，存在各种分布状态。在此，举出这些分布状态的例子进行说明。

15

图 1 是表示本实施方式的含银玻璃质粉体的一例的剖面图，该含银玻璃质粉体 1 为在玻璃质粉体 2 中分散有微粒状的银成分 3 的状态。

图 2 是表示本实施方式的含银玻璃质粉体的另一例的剖面图，该含银玻璃质粉体 11 为在玻璃质粉体 2 的表面上附着、固定有扁平状或微粒状的银成分 12 的状态。

20

图 3 是表示本实施方式的含银玻璃质粉体的又一例的剖面图，该含银玻璃质粉体 21 为在玻璃质粉体 2 的内部嵌入有颗粒状的银成分 22 的状态。

25

该含银玻璃质粉体可以采取上述各种方式，因此，例如，将含银玻璃质粉体 1 与含银玻璃质粉体 11 组合或者将含银玻璃质粉体 11 与含银玻璃质粉体 21 组合等，可以根据方法及用途对其形状或分布状态进行各种变更。

30

另外，这些含银玻璃质粉体 1、11、21 也可以包含银离子。

该含银玻璃质粉体的软化点优选为 300 °C 以上且 1500 °C 以下，更优选为 500 °C 以上且 1300 °C 以下。

5

该含银玻璃质粉体也可以含有软化点为 300 °C 以上且 1500 °C 以下的第二种玻璃质粉体。

10

在此，将含银玻璃质粉体、第二种玻璃质粉体各自的软化点限定为 300 °C 以上且 1500 °C 以下的理由在于：如果软化点低于 300 °C，则玻璃自身的耐水性等差，因此不优选，另一方面，如果软化点超过 1500 °C，则会超过通常使用的陶瓷器等的焙烧温度，玻璃质可能不熔化，特别是，使用该含银玻璃质粉体作为釉料的成分的情况下，釉料中的玻璃质不熔化而残留，可能会对釉料的质量造成不良影响，因此不优选。

15

20

作为这样的玻璃质粉体及第二种玻璃质粉体，可以使用仅由选自磷酸玻璃(软化点：300~500 °C)、硼硅酸玻璃(软化点：400~1000 °C)、硼硅酸锌玻璃(软化点：500~800 °C)、钠钙玻璃(软化点：500~700 °C)、铝硅酸玻璃(软化点：800~1000 °C)等中的一种玻璃构成的粉体，或者混合使用由选自上述玻璃中的两种以上的玻璃构成的粉体。

25

这些玻璃质粉体或第二种玻璃质粉体中，也可以包含将长石、硅砂、硼砂、硅酸盐矿物等玻璃原料与由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分混合并熔融而得到的玻璃材料。

30

该含银玻璃质粉体或第二种玻璃质粉体优选含有一种或两种以上软化点为银的熔点(961.93 °C)以下的玻璃质粉体。

作为这样的玻璃质粉体的组合，例如，可以举出软化点为银的熔

点以下的磷酸玻璃、钠钙玻璃等低软化点玻璃与软化点超过银的熔点的硼硅酸玻璃、硼硅酸锌玻璃、铝硅酸玻璃等高软化点玻璃的组合。

特别是使用金属银粉体作为含银粉体的情况下，需要为如下的玻璃质粉体：软化点和成分不同的多种玻璃质粉体中，至少一种玻璃质粉体的软化点为金属银粉体的熔点(961.93 °C)以下。例如，可以举出软化点为 350 °C 的磷酸玻璃与软化点为 1200 °C 的硅酸盐矿物的组合。

[抗菌性组合物的制造方法]

本实施方式的抗菌性组合物的制造中，可以应用通常进行的玻璃粉体(玻璃粉)的制造工序。

首先，使用球磨等混合装置将玻璃质粉体或其原料与规定量的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分进行混合，接着，使用电炉等加热装置，在 700 °C 以上且 1200 °C 以下的温度下加热 10 分钟以上且 10 小时以下使其熔融，然后进行冷却，将得到的块状物用球磨等混合/粉碎装置进行粉碎，使平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。由此，得到具有所需平均粒径的含银玻璃质粉体。

另一方面，将作为含银粉体的原料的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分用球磨等混合/粉碎装置进行粉碎，使平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。由此，得到具有所需平均粒径的含银粉体。

接着，称量含银粉体和含银玻璃质粉体，使该含银粉体的质量(M_{Ag})与含银玻璃质粉体的质量(M_{G})之比($M_{\text{Ag}}:M_{\text{G}}$)在 1:0.1~1:100 的范围内，并使用球磨等混合装置进行混合。

通过以上操作，可得到平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的抗菌性组合物。

[抗菌性釉料组合物]

本实施方式的抗菌性釉料组合物为含有抗菌性组合物和釉料的抗菌性釉料组合物，上述抗菌性组合物含有含银粉体和含银玻璃质粉体，上述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，上述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 50 质量%以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，该抗菌性组合物的含量相对于釉料以金属银换算计优选为 0.01 质量%以上且 5 质量%以下，更优选为 0.05 质量%以上且 3 质量%以下。

关于该抗菌性釉料组合物中使用的抗菌性组合物，与上述的抗菌性组合物相同，因此省略说明。

在此，将抗菌性组合物的含量设定为相对于釉料以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 5 质量%以下的理由在于：抗菌性组合物的含量以金属银换算计低于 0.01 质量%时，抗菌性组合物所含的银量过少而使抗菌性降低，结果无法表现所需的抗菌性，作为抗菌性组合物的抗菌性降低，因此不优选。另一方面，抗菌性组合物的含量以金属银换算计超过 5 质量%时，银含量超出表现所需抗菌性的含量，会浪费很多银，因此不优选。

关于该抗菌性釉料组合物，通过相对于釉料含有以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 5 质量%以下的该抗菌性组合物，能够对釉料赋予抗菌性，而且，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

因而，通过在陶瓷器制品或搪瓷制品上涂布该抗菌性釉料组合物并进行热处理，能够对陶瓷器制品或搪瓷制品赋予抗菌性。

[抗菌性物品]

本实施方式的抗菌性物品为利用本实施方式的抗菌性釉料组合物形成了覆膜的物品，作为这些物品，可以举出在盥洗室、厕所、厨房、浴室等应当防止由细菌造成的污染的场所或医院、食品加工设施、公共设施等需要保护生命免受细菌威胁的场所使用的物品，例如：卫生陶具、容器、餐具、瓷砖、陶器等陶瓷器制品，容器、面板、炊具、电气制品、建材构件等搪瓷制品。

通过利用本实施方式的抗菌性釉料组合物在这些陶瓷器制品或搪瓷制品表面的至少必要的部位形成覆膜，能够提高该物品表面的抗菌性，而且，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

如以上说明所述，根据本实施方式的抗菌性组合物，由于其含有含银粉体和含银玻璃质粉体，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体在玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 50 质量%以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，因此能够提高抗菌性，而且，与现有的抗菌性组合物相比，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

根据本实施方式的抗菌性釉料组合物，由于其含有本实施方式的抗菌性组合物和釉料，且设定该抗菌性组合物的含量相对于釉料以金属银换算计为 0.01 质量%以上且 5 质量%以下，因此，能够提高釉料的抗菌性，而且，与现有的抗菌性釉料组合物相比，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

根据本实施方式的抗菌性物品，由于其利用本实施方式的抗菌性釉料组合物形成了覆膜，因此，能够提高该抗菌性物品表面的抗菌性，而且，与现有的抗菌性物品相比，能够减少所含的金属银或银化合物的量。

实施例

下面，利用实施例及比较例具体地说明本发明，但是本发明并不受这些实施例的限定。

5 A. 抗菌性组合物、抗菌性釉料组合物、抗菌性陶瓷器板的制作及评价

[实施例 1]

" 抗菌性组合物的制作 "

10 使用磷酸银作为银化合物，使用以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体作为玻璃质粉体，将 45g 磷酸银和 1455g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 8 μ m，银含量以金属银换算计为 2.3 质量 % 的含银玻璃质粉体。

15 另一方面，将磷酸银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 10 μ m 的磷酸银粉体。

20 然后，以 1:2 的质量比称量磷酸银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 1 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 8 μ m，银含量以金属银换算计为 27 质量 %。

" 抗菌性釉料组合物的制作 "

作为釉料原料，使用具有下述组成的釉料原料。

25	SiO ₂	55 质量%
	Al ₂ O ₃	10 质量%
	ZrO ₂	10 质量%
	CaO	10 质量%
30	ZnO	10 质量%

K_2O 4 质量 %

Na_2O 1 质量 %

在该釉料原料中，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的上述抗菌性组合物，并使水相对于这些物质的总量 60 质量份为 40 质量份，然后投入球磨中分散 15 小时，得到实施例 1 的抗菌性釉料组合物。

" 抗菌性陶瓷器板的制作 "

准备长 50mm X 宽 50mmX 厚 5mm 的陶瓷器板，在该陶瓷器板上以 $30g/m^2$ 的涂布量喷涂上述抗菌性釉料组合物，干燥后，在 $1200^\circ C$ 的温度下焙烧 1 小时，得到实施例 1 的抗菌性陶瓷器板。

" 抗菌性陶瓷器板的评价 "

根据 ISO22196 " 塑料-塑料表面抗菌活性的测量 " 评价上述抗菌性陶瓷器板的抗菌性，由下面的计算公式求出抗菌活性值。

$$\text{抗菌活性值 (R)} = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t$$

U_0 : 未加工试验片刚接种后的活菌数的平均值(个)

U_t : 未加工试验片 24 小时后的活菌数的平均值(个)

A_t : 抗菌加工试验片 24 小时后的活菌数的平均值(个)

在此，就大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行了试验，评价了对两种细菌有无抗菌性能。评价根据日本工业标准 JIS Z 2800 " 抗菌加工制品-抗菌性试验方法及抗菌效果 " 进行，对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌两者的抗菌活性值均为 2.0 以上时评价为合格，对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌中的任意一者或两者的抗菌活性值低于 2.0 时评价为不合格。

评价结果示于表 1。

" 外观评价 "

通过目视检查对所得抗菌性陶瓷器板的外观与不含抗菌性组合物的陶瓷器板进行比较，确认有无变色、凹凸、异物析出、气泡等，将确认到显著外观不良的陶瓷器板评价为不合格。

5

评价结果示于表 1。

[实施例 2]

" 抗菌性组合物的制作 "

10

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 950 °C 的铝硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体，将 1g 银和 1499g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1100 °C 下加热 1 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 950 °C、平均粒径为 10 μ m、银含量以金属银换算计为 0.05 质量 % 的含银玻璃质粉体。

15

另一方面，将金属银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 6 μ m 的银粉体。

20

然后，以 1:2 的质量比称量银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 2 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 7 μ m，银含量以金属银换算计为 33 质量 %。

25

使用该抗菌性组合物，按照实施例 1，制作实施例 2 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 3]

30

" 抗菌性组合物的制作 "

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体，将 22g 银和 1478g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 6 μ m、银含量以金属银换算计为 1.0 质量 % 的含银玻璃质粉体。

另一方面，将磷酸银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 10 μ m 的磷酸银粉体。

另外，使用以软化点为 950 °C 的铝硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

然后，以 1:2:1 的质量比称量磷酸银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 3 的抗菌性组合。该抗菌性组合物的平均粒径为 7 μ m，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

使用该抗菌性组合物，按照实施例 1，制作实施例 3 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 4]

" 抗菌性组合物的制作 "

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体，将 22g 银和 1478g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 6 μ m、银含量以金属银换算计为 1.0 质量 % 的含银玻璃

质粉体。

另一方面,将金属银投入球磨中粉碎 15 小时,得到平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 的银粉体。

5

另外,使用以软化点为 350°C 的磷酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

10

然后,以 1:2:1 的质量比称量银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到实施例 4 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $8\mu\text{m}$,银含量以金属银换算计为 25 质量%。

"抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价"

15

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料,添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.10 质量%的上述抗菌性组合物,除此以外,按照实施例 1,制作实施例 4 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板,并按照实施例 1 进行评价。

20

评价结果示于表 1。

[实施例 5]

"抗菌性组合物的制作"

按照实施例 2,得到含银玻璃质粉体及银粉体。

25

另外,使用以软化点为 500°C 的钠钙玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

30

然后,以 1:2:1 的质量比称量银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到实施例 5 的抗菌性组合物。

该抗菌性组合物的平均粒径为 $7\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

" 抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价 "

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.05 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 5 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 6]

" 抗菌性组合物的制作 "

按照实施例 3，得到含银玻璃质粉体。

另一方面，将硝酸银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 的硝酸银粉体。

然后，以 1:2 的质量比称量硝酸银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 6 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 21 质量 %。

" 抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价 "

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.10 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 6 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 7]

" 抗菌性组合物的制作 "

按照实施例 4，得到实施例 6 的含银玻璃质粉体及银粉体。

5 另外，使用以软化点为 1200 °C 的硅酸盐矿物为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

10 然后，以 1:2: 1 的质量比称量银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 7 的抗菌性组合物。
该抗菌性组合物的平均粒径为 15 μm ，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

" 抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价 "

15 使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 7 的抗菌性釉料组合物以及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

20 评价结果示于表 1。

[实施例 8]

" 抗菌性组合物的制作 "

25 使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 1200 °C 的硅酸盐矿物为主要成分的玻璃质粉体，将 450g 银和 1050g 玻璃质粉体投入球磨中混合 5 小时，然后，使用电炉在 1500 °C 下加热 1 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 1200 °C、平均粒径为 15 μm 、银含量以金属银换算计为 30 质量 % 的含银玻璃质粉体。

30 另一方面，将金属银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 6 μm

的银粉体。

另外,使用以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

5

然后,以 1:2:1 的质量比称量银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到实施例 8 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 15 μm ,银含量以金属银换算计为 40 质量%。

10

"抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价"

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料,添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量%的上述抗菌性组合物,除此以外,按照实施例 1,制作实施例 8 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板,并按照

15

评价结果示于表 1。

[实施例 9]

20

"抗菌性组合物的制作"

按照实施例 3,得到含银玻璃质粉体及磷酸银粉体。

然后,以 1:2 的质量比称量磷酸银粉体和含银玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到实施例 9 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 8 μm ,银含量以金属银换算计为 26 质量%。

25

"抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价"

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料,添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.10 质量%的上述抗菌性组合物,除此以外,按照实施例 1,制作实施例 9 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板,并按照

30

实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

5 [实施例 10]

按照实施例 9，得到实施例 10 的抗菌性组合物。

10 然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 3.0 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 10 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

15 [实施例 11]

按照实施例 9，得到实施例 11 的抗菌性组合物。

20 然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 5.0 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 11 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

25 [实施例 12]

" 抗菌性组合物的制作 "

30 使用硝酸银作为银化合物，使用以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体作为玻璃质粉体，将 35g 硝酸银和 1465g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小

时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 6 μ m、银含量以金属银换算计为 1.5 质量 % 的含银玻璃质粉体。

另一方面，将金属银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 6 μ m 的银粉体。

然后，以 1:2 的质量比称量银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 12 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 6 μ m，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.3 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 12 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 13]

" 抗菌性组合物的制作 "

使用金属银、作为银化合物的磷酸银和作为玻璃质粉体的以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体，将 22g 银、20g 磷酸银和 1458g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 6 μ m、银含量以金属银换算计为 2.0 质量 % 的含银玻璃质粉体。

另一方面，将金属银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 6 μ m 的银粉体。

另外，使用以软化点为 350 °C 的磷酸玻璃为主要成分的玻璃质粉体

作为第二种玻璃质粉体。

然后，以 1:2:1 的质量比称量银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 13 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $8\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 26 质量%。

" 抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价 "

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量%的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 13 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[实施例 14]

" 抗菌性组合物的制作 "

按照实施例 3，得到含银玻璃质粉体。

另一方面，以 1:1 的质量比称量金属银和磷酸银，将这些物质投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 的含银粉体。

另外，使用以软化点为 650°C 的硼硅酸玻璃为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体。

然后，以 1:2:1 的质量比称量含银粉体、含银玻璃质粉体和第二种玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到实施例 14 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 25 质量%。

" 抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板的制作、评价 "

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作实施例 14 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 1]

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于上述釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的磷酸银粉体，制作抗菌性釉料组合物。

使用该抗菌性釉料组合物，按照实施例 1，制作比较例 1 的抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 2]

使用金属银作为银粉体，使用以软化点为 1200 °C 的硅酸盐矿物为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体，以 1:2 的质量比称量银粉体和第二种玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到比较例 2 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 15 μ m，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作比较例 2 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 3]

使用金属银作为银粉体,使用以软化点为 350 °C 的磷酸玻璃为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体,以 1:4 的质量比称量银粉体和第二种玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到比较例 3 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 8 μ m,银含量以金属银换算计为 25 质量%。

然后,使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料,添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.50 质量%的上述抗菌性组合物,除此以外,按照实施例 1,制作比较例 3 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板,并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 4]

使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料,添加相对于上述釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量%的金属银作为银粉体,制作抗菌性釉料组合物。

使用该抗菌性釉料组合物,按照实施例 1,制作比较例 1 的抗菌性陶瓷器板,并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 5]

使用金属银作为银粉体,使用以软化点为 1600 °C 的石英玻璃为主要成分的玻璃质粉体作为第二种玻璃质粉体,以 1:2 的质量比称量银粉体和第二种玻璃质粉体,投入球磨中混合 5 小时,得到比较例 5 的抗

菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 0.30 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作比较例 5 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 1。

[比较例 6]

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 1600°C 的石英玻璃为主要成分的玻璃质粉体，将 22g 银和 1478g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1650°C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 1600°C 的含银玻璃质粉体。

目视观察该含银玻璃质粉体，结果发现银通过蒸发而消失，不存在于石英玻璃中。

[比较例 7]

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 1200°C 的硅酸盐矿物为主要成分的玻璃质粉体，将 825g 银和 675g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1500°C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 1200°C 的含银玻璃质粉体。

目视观察该含银玻璃质粉体，结果发现银和玻璃质粉体分离，无法得到均匀的玻璃质粉体。

表 1

	含银玻璃质粉体 中的银成分 (质量%)	抗菌性釉料组 合物中的银 (质量%)	外观	抗菌活性值(≥ 2)		判定
				大肠杆菌	金黄色葡萄 球菌	
实施例 1	2.3	0.30	无变化	3	2	合格
实施例 2	0.05	0.30	无变化	4	3	合格
实施例 3	1.0	0.30	无变化	5	3	合格
实施例 4	1.0	0.10	无变化	6	4	合格
实施例 5	0.05	0.05	无变化	5	4	合格
实施例 6	1.0	0.10	无变化	4	3	合格
实施例 7	1.0	0.30	无变化	4	3	合格
实施例 8	30	0.30	无变化	5	3	合格
实施例 9	1.0	0.01	无变化	2	2	合格
实施例 10	1.0	3.0	无变化	6	5	合格
实施例 11	1.0	5.0	无变化	6	6	合格
实施例 12	1.5	0.30	无变化	3	3	合格
实施例 13	2.0	0.30	无变化	4	3	合格
实施例 14	1.0	0.30	无变化	5	3	合格
比较例 1	—	0.30	无变化	1	1	不合格
比较例 2	—	0.30	无变化	1	2	不合格
比较例 3	—	0.50	无变化	1	1	不合格
比较例 4	—	0.30	无变化	2	0	不合格
比较例 5	—	0.30	异物析出	—	—	不合格
比较例 6	—	—	—	—	—	不合格
比较例 7	55	—	—	—	—	不合格

根据表 1 可知：实施例 1~14 的抗菌性陶瓷器板，从对大肠杆菌的抗菌活性值及对金黄色葡萄球菌的抗菌活性值中的任意一者来看，均具有良好的抗菌性。

另一方面，可知：比较例 1~4 的抗菌性陶瓷器板，对大肠杆菌的抗菌活性值及对金黄色葡萄球菌的抗菌活性值中的任意一者在合格范

围之外，或者两者均在合格范围之外，与实施例 1-14 的抗菌性陶瓷器板相比抗菌性差。

比较例 5 的抗菌性陶瓷器板，表面析出异物，外观明显受损。

5

比较例 6 的含银玻璃质粉体，银通过蒸发而消失，比较例 7 的含银玻璃质粉体，银和玻璃质粉体分离，两者均无法得到具有抗菌性的均匀的玻璃质粉体。

10

B. 本发明范围外的抗菌性釉料组合物的制作、抗菌性陶瓷器板的制作及评价

在此，制作本发明范围外的抗菌性釉料组合物，使用该抗菌性釉料组合物，按照实施例 1 制作抗菌性陶瓷器板并进行评价。

15

[比较例 8]

使用金属银和作为玻璃质粉体的以软化点为 650 °C 的硼硅酸玻璃成分为主要成分的玻璃质粉体，将 22g 银和 1478g 玻璃质粉体投入球磨中混合 3 小时，然后，使用电炉在 1000 °C 下加热 4 小时使其熔融后，进行冷却，将得到的块状物投入球磨中粉碎 25 小时，得到软化点为 650 °C、平均粒径为 6 μ m、银含量以金属银换算计为 1.0 质量 % 的含银玻璃质粉体。

20

另一方面，将金属银投入球磨中粉碎 15 小时，得到平均粒径为 6 μ m 的银粉体。

25

然后，以 1:2 的质量比称量银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到比较例 8 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 6 μ m，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

30

然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料

原料以金属银换算计为 0.005 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作比较例 8 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

5 评价结果示于表 2。

[比较例 9]

10 使用按照比较例 8 制作的含银玻璃质粉体和银粉体，以 1:2 的质量比称量银粉体和含银玻璃质粉体，投入球磨中混合 5 小时，得到比较例 9 的抗菌性组合物。该抗菌性组合物的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ ，银含量以金属银换算计为 25 质量 %。

15 然后，使用实施例 1 的釉料原料作为釉料原料，添加相对于釉料原料以金属银换算计为 10.0 质量 % 的上述抗菌性组合物，除此以外，按照实施例 1，制作比较例 9 的抗菌性釉料组合物及抗菌性陶瓷器板，并按照实施例 1 进行评价。

评价结果示于表 2。

20 表 2

	抗菌性釉料组合物中的银 (质量%)	外观	抗菌活性值(≥ 2)		判定
			大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	
比较例 8	0.005	无变化	1	0	不合格
比较例 9	10.0	着色	6	6	不合格

根据表 2 可知，比较例 8 的抗菌性陶瓷器板，对大肠杆菌的抗菌活性值及对金黄色葡萄球菌的抗菌活性值均没有表现出抗菌性。

25 比较例 9 的抗菌性陶瓷器板，涂膜着色，透明性降低。

1. 一种抗菌性组合物，其特征在于，含有含银粉体和含银玻璃质粉体，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分。

2. 根据权利要求 1 所述的抗菌性组合物，其特征在于，所述含银玻璃质粉体的软化点为 300 °C 以上且 1500 °C 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的抗菌性组合物，其特征在于，还含有软化点为 300 °C 以上且 1500 °C 以下的第二种玻璃质粉体。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的抗菌性组合物，其特征在于，所述含银玻璃质粉体或所述第二种玻璃质粉体含有一种或两种以上软化点为银的熔点以下的玻璃质粉体。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的抗菌性组合物，其特征在于，所述银化合物为选自磷酸银、氧化银、碳酸银、硝酸银、氯化银、硫化银、醋酸银中的一种或两种以上。

6. 一种抗菌性釉料组合物，含有抗菌性组合物和釉料，所述抗菌性组合物含有含银粉体和含银玻璃质粉体，所述含银粉体含有由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述含银玻璃质粉体的玻璃质粉体中含有以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 50 质量 % 以下的由金属银及银化合物中的任意一种或两种构成的银成分，所述抗菌性釉料组合物的特征在于，所述抗菌性组合物的含量相对于所述釉料以金属银换算计为 0.01 质量 % 以上且 5 质量 % 以下。

7. 一种抗菌性物品，其特征在于，利用权利要求 6 所述的抗菌性釉料组合物形成覆膜。

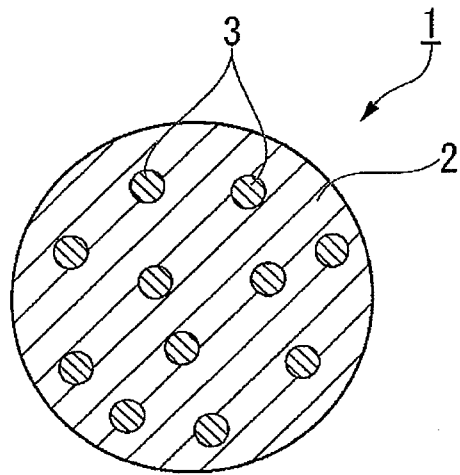


图1

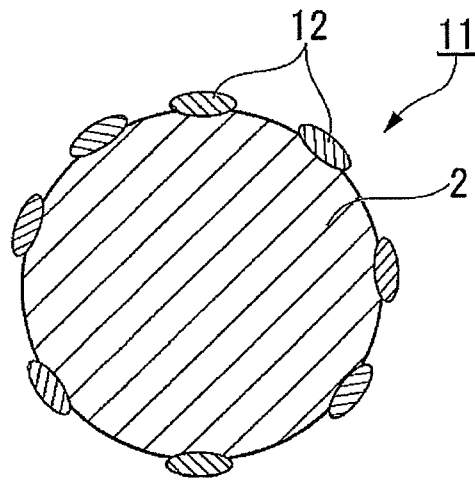


图2

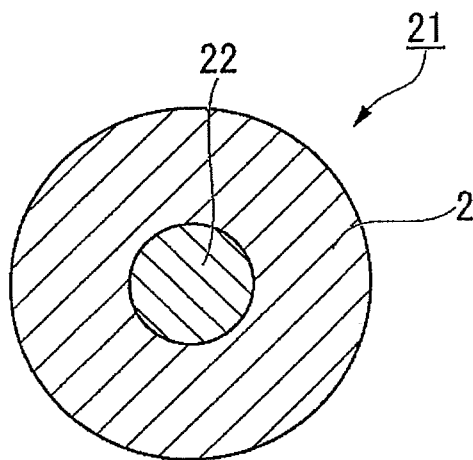


图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/086035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: AOIN 59/-; AOIN 25/-; C04B 33/34; C03C 17/06

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 practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNTXT, CNKI, Web of Knowledge: ag, silver, glass, powder, borosilicate, antibacterial, bacteriostatic, enamel, ceramics, glaze, coat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/096901 A2 (MILLIKEN & COMPANY) 11 November 2004 (11.11.2004) claim 4, description, lines 14-17	1-5
Y		6-7
Y	WO 96/23412 A1 (TOTO LTD.) 08 August 1996 (08.08.1996) description, page 3, line 10 to page 4, line 2	6-7
X	WO 03/049914 A2 (MILLIKEN & COMPANY) 19 June 2003 (19.06.2003) claim 5, description, page 4, lines 22-30	1-5

☒ 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

18 February 2013 (18.02.2013)

Date of mailing of the international search report

07 March 2013 (07.03.2013)

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

TANG Huimin

Telephone No. (86-10)62414292

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/086035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y		6-7
A	US 2004/0147654 A1 (KANEBO LIMITED et al.) 29 July 2004 (29.07.2004) claim 1, description, paragraph [0023]	1-7
A	CN 1263709 A (LI, Xiangdong) 23 August 2000 (23.08.2000) claim 2	1-7
A	KAWASHITA, M . et al. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. Biomaterials. 2000, vol. 21, pages 393-398	1-7
A	ZHANG, Wenzheng et al. Preparation and application of WA29 1 - antibacterial agent of soluble glass earring silver. New Chemical Materials. 2000, vol. 28, no. 2, pages 20-22	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/086035

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
W O 2004/096901 A 2	11.11.2004	U S 2004214939 A I	28.10.2004
		U S 6846871 B 2	25.01 .2005
		EP 1618142 A 2	25.01.2006
		BRPI 0409714 A	02.05.2006
		CN 1780876 A	3 1.05.2006
		JP 2006524735 A	02.11.2006
W O 96/23412 A I	08.08.1996	INDELNP 200504672 E	17.08.2007
		EP 0808570 A I	26.11.1997
		JP 8523423 T 2	27.01.1998
		JP 2961892 B 2	12.10.1999
		JP 2000044416 A	15.02.2000
		CN 1179702 A	22.04.1998
W O 03/049914 A 2	19.06.2003	JP 3692825 B 2	07.09.2005
		U S 2003108608 A I	12.06.2003
		U S 2003113378 A I	19.06.2003
		U S 6641842 B 2	04.11.2003
		U S 2003215521 A I	20.11.2003
		U S 2004017021 A I	29.01 .2004
U S 2004/0147654 A I	29.07.2004	A U 2002337754 A I	23.06.2003
		BR 0214834 A	3 1.08.2004
		EP 1461192 A 2	29.09.2004
		K R 20040074071 A	2 1.08.2004
		JP 2005511827 A	28.04.2005
		CN 1604785 A	06.04.2005
CN 1263709 A	23.08.2000	A U 2002337754 A 8	20.10.2005
		CN 1274749 C	13.09.2006
		INDELNP 200401349 E	16.03.2007
		JP 2002020632 A	23.01 .2002
		U S 7041723 B 2	09.05.2006
		U S 2006141056 A I	29.06.2006
		U S 7202293 B 2	10.04.2007
		None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/086035

Continuation of: A . CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER OF SECOND SHEET

A01N 59/16 (2006.01) i

A01N 25/12 (2006.01) i

C04B 33/34 (2006.01) n

C03C 17/06 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/086035

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: A01N59/-; A01N25/-; C04B33/34; C03C17/06

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNTXT, CNKI, Web of Knowledge: 银, 银粉, 玻璃, 玻璃粉, 银玻璃, 粉, 磷酸, 硅酸, 硼硅酸, 钠钙, 铝硅酸, 抗菌, 抗微生物, 抑菌, 杀菌, 灭菌, 搪瓷, 陶瓷, 釉料, 涂覆, 覆膜, 涂膜, ag, silver, glass, powder, borosilicate, antibacterial, bacteriostatic, enamel, ceramics, glaze, coat+

C. 相关文件

类 型 *	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	WO2004/096901A2(MILLIKEN & COMPANY) 11.11 月 2004(11.11.2004) 权利要求 4, 说明书第 9 页第 14-17 行	1-5
Y		6-7
Y	W096/23412A1 (TOTO LTD.) 08.8 月 1996 (08.08. 1996) 说明书第 3 页第 10 行-第 4 页第 2 行	6-7
X	WO03/049914A2 (MILLIKEN & COMPANY) 19.6 月 2003 (19.06.2003) 权利要求 5, 说明书第 4 页第 22-30 行	1-5

因 其余文件在 C 栏的续页中列出。

因 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的 3 个月之前公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

18.2 月 2013 (18.02.2013)

国际检索报告邮寄日期

07.3 月 2013 (07.03.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

唐惠敏

电话号码: (86-10) 62414292

C(续). 相关文件

类 型	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
γ		6-7
A	US2004/0147654A1 (KANEBO LIMITED 等) 29.7 月 2004 (29.07.2004) 权利要求 1, 说明书第 0023 段	1-7
A	CN1263709A (李 向东) 23.8 月 2000 (23.08.2000) 权利要求 2	1-7
A	K A WASHITA, M.等. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. Biomaterials. 2000 年, 第 21 卷, 第 393-398 页	1-7
A	张文钲等. 载银玻璃抗菌剂 WA291 制备及应用. 化工新型材料. 2000 年, 第 28 卷第 2 期, 第 20-22 页	1-7

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2012/086035

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO2004/096901A2	11.11.2004	US2004214939A1	28.10.2004
		US6846871B2	25.01.2005
		EP1618142A2	25.01.2006
		BRPI0409714A	02.05.2006
		CN1780876A	31.05.2006
		JP2006524735A	02.11.2006
		INDELNP200504672E	17.08.2007
W096/23412A1	08.08.1996	EP0808570A1	26.11.1997
		JP8523423T2	27.01.1998
		JP2961892B2	12.10.1999
		JP2000044416A	15.02.2000
		CN1179702A	22.04.1998
		JP3692825B2	07.09.2005
WO03/049914A2	19.06.2003	US2003108608A1	12.06.2003
		US2003113378A1	19.06.2003
		US6641842B2	04.11.2003
		US2003215521A1	20.11.2003
		US2004017021A1	29.01.2004
		AU2002337754A1	23.06.2003
		BR0214834A	31.08.2004
		EP1461192A2	29.09.2004
		KR20040074071A	21.08.2004
		JP2005511827A	28.04.2005
		CN1604785A	06.04.2005
		AU2002337754A8	20.10.2005
		CN1274749C	13.09.2006
		INDELNP200401349E	16.03.2007
US2004/0147654A1	29.07.2004	JP2002020632A	23.01.2002
		US7041723B2	09.05.2006
		US2006141056A1	29.06.2006
		US7202293B2	10.04.2007
CN1263709A	23.08.2000	无	

续 上 主题 的 分类

A01N 59/16 (2006.01) ;
 A01N 25/12 (2006.01) i
 C04B 33/34 (2006.01) n
 C03C 17/06 (2006.01) n