

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125825 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 25/08 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01) C02F 1/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058185
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)
- (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 2010-085922 2010 年 4 月 2 日(02.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP];
〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 喜直
(YAMADA Yoshinao) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名
古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株式会
社内 Aichi (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, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLUBLE GLASSY ANTIMICROBIAL AGENT AND WATER-TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 溶解性ガラス質抗菌剤および水処理剤

(57) Abstract: Disclosed is a soluble glassy antimicrobial agent that, when used for water treatment, exhibits a sufficient antimicrobial effect with minimal degradation and discoloration. Also disclosed is a granular water-treatment agent that has excellent filling and processing performance. The disclosed soluble glassy antimicrobial agent contains, in terms of oxide mass, 0-5% SiO₂, 5-10% K₂O, 0.1-5% Ag₂O, 60-75% B₂O₃, 10-20% Al₂O₃, and between 0 and 10% of at least one oxide selected from among MgO, BaO, and ZnO. Said soluble glassy antimicrobial agent exhibits high antimicrobial performance with minimal degradation and discoloration. The disclosed water-treatment agent consists of the disclosed soluble glassy antimicrobial agent shaped into grains that bulge on at least one side. The result has excellent filling performance and water permeability and is highly useful as a water-treatment agent.

(57) 要約: 【課題】 本発明の課題は、水処理用途として使用する際に、崩壊性及び変色性を抑制しつつ、十分な抗菌効果を備えた溶解性ガラス質抗菌剤、および、充填加工性にも優れた粒状の水処理剤を提供することである。【解決手段】 酸化物換算の質量比で SiO₂ が 0~5%、K₂O が 5~10%、Ag₂O が 0.1~5%、B₂O₃ が 60~75%、Al₂O₃ が 10~20%、MgO、BaO、ZnO からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上が 0~10% を含有する溶解性ガラス質抗菌剤は高い抗菌性能を有する上に崩壊性が小さく、変色性も小さいことを見出した。また、当該溶解性ガラス質抗菌剤を少なくとも片面に膨らみを有する粒状に成型したものは、充填性と通水性が共に優れており、水処理剤として有用性が高いことを見出し、発明を完成した。

WO 2011/125825 A1

明 細 書

発明の名称： 溶解性ガラス質抗菌剤および水処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、銀イオンを水に溶出させることのできる溶解性ガラスからなる抗菌剤に関し、当該抗菌剤は抗菌効果が高く、変色が少なく、崩壊性が小さいものである。さらに、本発明は上記の溶解性ガラス質抗菌剤からなり、充填性や通水性に優れた粒状の水処理剤である。

背景技術

[0002] 従来から無機系の抗菌剤として、銀や銅および亜鉛等の抗菌性金属をアパタイト、ゼオライト、ガラス、リン酸ジルコニウム、シリカゲル等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して、安全性が高いうえ、有効成分が揮発したり分解したりしにくいため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合して得られた抗菌性樹脂組成物を用いて繊維状、フィルム状又は各種成形体等加工した抗菌加工製品として、各種用途に用いられている。

[0003] なかでも、銀、銅および亜鉛等の抗菌性金属を含有するガラス質抗菌剤は、各種用途の抗菌性樹脂組成物中に配合され、利用されている（例えば、特許文献 1， 2， 3 参照）。

[0004] また、建材に塗装する塗料ないしライニング材やエアコン等の樹脂成形体等の補強用充填材として用いることにより当該箇所における細菌、カビ、藻類の発生及び繁殖を有効に防止する抗菌性を有するフレーク状ガラス（例えば特許文献 4 参照）、超音波加湿器に使用するタンク内の水中に増殖する細菌、糸状菌、酵母および藻類等の微生物の殺滅および増殖の抑制を目的とし、水タンク内の水中に保持使用するビーズ状、又は一定の形態にした一価の銀イオンを均質に含有せしめたホウ酸塩系あるいはりん酸塩系水溶解性銀ガラス（例えば特許文献 5 参照）、風呂水の浄化装置の風呂水が給水系あるい

は循環系中に設置されたカラムを通過する際のカラムに充填された粒径が1～50mmであるガラス粒子（例えば特許文献6参照）、洗濯用の抗菌剤としては、衣類などの洗濯物の異臭の発生を抑制するために、洗濯槽へ給水する洗濯水に抗菌剤を接触させることにより、洗濯槽内に例えば銀イオン系の抗菌剤を供給する方法（例えば特許文献7参照）、被抗菌物の洗濯中あるいは洗濯後に、銀イオンによって抗菌処理を施すための抗菌性ガラスであることを特徴とし最大径（ t_1 ）を1～50mmの範囲内の値とするとともに、銀イオンの溶出量を0.5～100mg／（g・24時間）の範囲内の値とすることを特徴とする抗菌性ガラス（例えば特許文献8参照）等が知られている。

[0005] しかしながら、これらのガラス質抗菌剤は、使用中におけるガラスの崩壊性や、抗菌剤設置箇所あるいは、周辺部材への銀による変色の問題については注目していないか、十分な解決策を提供するものではなかった。一般的に溶解性ガラスが崩壊性を示す場合は、ガラス自体がもろく、応力等で全体が割れ易い場合と、ガラスの表面から内部にわたって特定成分だけが早く溶出してしまい、再乾燥したときに表面が破片状や粉末等の形状で剥落する場合などがあり、崩壊性のある溶解性ガラスを水処理剤として用いる場合は、崩壊によって生じたガラス小片や粉体が、溶解速度を変化させたり、詰まりや汚れを引き起こすことがあるので問題となる。

[0006] 変色の問題については、抗菌剤の有効成分として、変色し易い銀のかわりに亜鉛を含有させたガラス質抗菌剤が提案されたが（例えば特許文献9、特許文献10参照）、銀による抗菌効果と比較すると、亜鉛による抗菌効果は強度が小さいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-262763号公報

特許文献2：特開平01-313531号公報

特許文献3：特開平02-302451号公報

特許文献4：特開平07-25635号公報

特許文献5：特開平06-190369号公報

特許文献6：特開平06-126285号公報

特許文献7：特開2008-279056号公報

特許文献8：WO05/087675号国際公開パンフレット

特許文献9：特開平11-29343号公報

特許文献10：特開平11-60268号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の課題は、水処理用途として使用する際に、崩壊性及び変色性を抑制しつつ、十分な抗菌効果を備えた溶解性ガラス質抗菌剤、および、充填加工性にも優れた粒状の水処理剤を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、酸化物換算の質量比でSiO₂および／またはP₂O₅が0～5%、K₂Oおよび／またはNa₂Oが5～10%、Ag₂Oが0.1～5%、B₂O₃が60～75%、Al₂O₃が10～20%、MgO、BaO、ZnOからなる群から選ばれる少なくとも1種以上が0～10%を含有する溶解性ガラス質抗菌剤は高い抗菌性能を有する上に崩壊性が小さく、変色性も小さいことを見出した。また、当該溶解性ガラス質抗菌剤を、粒径が3mm～20mmに成型したものは、充填性と通水性が共に優れており、水処理剤として有用性が高いことを見出し、発明を完成した。

発明の効果

- [0010] 本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は、高い抗菌性能を維持しながら崩壊性及び変色性が小さく、また、上記の溶解性ガラス質抗菌剤を粒状に成形したものは充填性や通水性が優れており、水処理剤として好ましく使用することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1～7, 9, 10、比較例1～6, 8, 9の水処理剤の形状を示す。

[図2]実施例1～7, 9, 10、比較例1～6, 8, 9の水処理剤の寸法形状を示す。

[図3]実施例1～7, 9, 10、比較例1～6, 8, 9の水処理剤の、冷却成形ローラーを用いた製造方法の概念図。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明に関して説明する。なお、ことわりのない%は質量%である。

<溶解性ガラス質抗菌剤>

本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は、 SiO_2 および／または P_2O_5 が0～5%、 K_2O および／または Na_2O が5～10%、 Ag_2O が0.1～5%、 B_2O_3 が60～75%、 Al_2O_3 が10～20%、 MgO 、 BaO 、 ZnO からなる群から選ばれる少なくとも1種以上が0～10%を含有するガラスからなる。従来公知の溶解性ガラス質抗菌剤と本発明のガラス質抗菌剤との大きな違いは、一般的に安定したガラス骨格を保持するために必要とされるガラス網目形成成分である SiO_2 または P_2O_5 を、本発明のガラス質抗菌剤では、5%以下の低濃度しか含有しないか、または全く含有しないことであり、それ以外の成分の比率を最適となるように選択することにより、優れた溶解性を有するガラスを実現した。

[0013] また、本発明のガラス質抗菌剤において、 SiO_2 および／または P_2O_5 の含有量を減らす程、浸水／乾燥を繰り返した場合の表面崩壊性が減少する。よって SiO_2 および／または P_2O_5 の好ましい含有率は、0～5%、さらに好ましくは0～3%、より好ましくは0%である。また、 P_2O_5 は、ガラス中の銀を安定化させる成分として知られており、その意味では好ましいものであるが、本発明のガラス質抗菌剤を水処理剤として用いたときには、P成分が溶出するため、排水を富栄養化させ、湖沼の水質悪化を引き起こす恐れがあるので、 SiO_2 および P_2O_5 の中からいずれかを選択する場合に、好ましいのは

SiO_2 であり、 P_2O_5 が含まれない方が好ましい。

[0014] B_2O_3 もガラス骨格を形成するが、溶解性を高くする傾向があり、抗菌効果を表れやすくするものであるので、含有量が多い方が好ましい。しかし、あまり多すぎるとガラス自体がもろくなってしまうので、好ましい含有率は、60～75%、さらに好ましくは65～70%である。 Al_2O_3 は SiO_2 や B_2O_3 と共にガラスの骨格を形成し、 SiO_2 や B_2O_3 が主成分である場合に Al_2O_3 を含有させると一般的に化学耐久性が向上するので、含有することが好ましい。しかし、あまり多く含有するとガラスの溶解性が小さくなりすぎて抗菌効果が現われにくくなるから、好ましい Al_2O_3 の含有量は10%～20%であり、さらに好ましくは15～20%である。

[0015] アルカリ金属酸化物はガラスの溶解性を良くするために含まれ、本発明においては、原料が安価に得られる Na_2O または K_2O を含有することが好ましい。 K_2O は、他のアルカリ金属酸化物よりガラスの溶解性を長期に渡り制御しやすいのでさらに好ましい。アルカリ金属酸化物は、含有量が多いほどガラスの溶解性が上がるが、銀を含む抗菌剤においては、抗菌剤表面や、水溶液及びその接触物の変色を引き起し易くなる傾向があるので、その含有率は5～10%が好ましく、さらに好ましくは5～8%、より好ましくは5～7%である。その他 MgO 、 BaO 、 ZnO はガラス骨格成分の間に入り、ガラスを安定化させる作用があるので、必須成分ではないが含まれることが好ましい。 MgO 、 BaO 、 ZnO のそれぞれの成分の好ましい含有量は、0～10%であり、合計量としては、ガラス全体の0～20%、さらに好ましくは2～15%、より好ましくは3～10%である。

[0016] 抗菌性発現成分である Ag_2O は、多く含まれるほど抗菌効果が表れやすくなるが、通常、あまり多くガラスに含有させることができず、過剰に加えても析出してしまうため、好ましい含有量は0.5～5%であり、さらに好ましくは1～3%、より好ましくは1.5～2.5%である。

この他に含まれても良い成分として CaO 、 CoO などは多少混在しても差し支えない。含まれる場合、好ましくは0～5%である。

[0017] 本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は、樹脂や繊維等に練りこんだり、バインダーや接着剤等を用いて繊維や物品に付着させたりして用いることもでき、抗菌の必要なあらゆる用途に応用することができるが、それらの中でも好ましい応用形態が水処理剤である。本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は、崩壊性や変色性が小さく、溶解性が優れているので、一般家庭をはじめとした広い用途で水処理用抗菌剤として使用することができる。

[0018] 水処理剤として用いる場合には、処理したい水と水処理剤を接触させた後、水だけを利用するのが通常であるから、水処理剤は袋、カラム、処理槽等の一定空間に納められ、通水して水処理を行なう方法が一般的であり、このとき、水処理剤には溶解性だけでなく、一定空間への充填性や充填された状態での通水性も要求される。特に重要なのは崩壊性で、水処理剤が崩壊して微粉を発生すると、水処理ラインにつまって閉塞させたり、微粉が流出して、食品処理工程などの異物を嫌う工程に混入したりする可能性もある。

[0019] 本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は崩壊性が小さいので、微粉の発生がおきにくい点が優れているが、水処理剤として用いる場合は上記の条件に鑑み、特定の形状を有するガラス粒子として用いることが好ましい。

従来の溶解性ガラス粒子として一般的な、カレット状、フレーク状、角型ブロック状などのガラス質抗菌剤では、ガラスの微小破片が生じ易い。例えば、カレット状では、表面に残留応力があるため微細クラックが発生しやすく、浸水使用時にクラック部分から破砕が進行していくので乾燥すると破片や細粉が発生する。また、フレーク状やブロック状では、鋭利部分や角またはバリ部分が存在するため、浸水して使用することにより部分的に膨潤したり、ガラス強度が低くなると、乾燥した際に鋭利部分や角等からひびが入ったりバリができたりして微小破片が生じ、容器から漏出するという問題が生じる。そこで、本発明の水処理剤として好ましい形状は半球状の成型タイプである。破砕したものではないため、クラックはなく、また、鋭利部分も存在しないため、浸水使用後に乾燥してもガラス破片が漏出することはなく、安全に使用することができる。

[0020] 本発明の水処理剤として好ましいものは、形状の少なくとも一部が半球状、略半球状または円錐状、円錐台状の形状で、最大直径が3 mmから20 mmのものである。一般に粒状ガラスの工業的に安価な製法では、加熱溶解した高温の液状ガラスを水中に投入し急冷して不定形破碎状のカレットとするか、金属平行ローラー間を通すことで板状（フレーク状）とする。しかし、カレットでは、粒度の調整が困難で微粒子や粗粒が含有されることで粉碎や分級の必要があり、また、表面に残留応力があるため微細クラックが発生し易く、使用時にクラック部分から破碎が進行していくので破片や細粉が発生し、銀溶出量が大きくなりすぎて、銀による変色の問題が生じたり、また、ガラス質抗菌剤としての寿命が短くなる。一方、フレークはカレットよりは一定の粒度となりやすいが、割れたガラス板状の破片が多く、また、形状が鋭利であるため、梱包などの取り扱い及び家庭での使用の際には危険を伴う。通水性の面からも、カレット状では粗粒子と微粒子が混在することにより、かさ密度が大きくなり、通水性が極端に低下してしまう。また、フレーク状では平板が積み重なることで通水性を低下してしまう問題もあった。本発明の水処理用抗菌剤粒子は好ましくは形状の一部が半球状、略半球状または円錐状、円錐台状の膨らみを有する粒状である。このような形状は、粒の連続した状態で一括成形した後、個々の粒子に分離する製造方法をとったときに、粒子辺縁部の薄い部分で分離されやすいため、得られる粒子の粒度と重量が均一になりやすく、制御が容易となる。

形状の一部が半球状、略半球状または円錐状、円錐台状の膨らみを有する粒子の、膨らみの反対面の形状に制限はないが、反対面にも膨らんでいるか、または平面であることが好ましく、さらに好ましくは製造し易い点で平面である。また、平面である場合は、製造し易いという点から平面の形状が円形であることが好ましい。すなわち、最も好ましい形状は底面を円形の平面とする半球状または円錐状の形状である。

[0021] 本発明の水処理剤は少なくとも片面に膨らみを有する粒状成形体であり、カレット状のように粗粒子と微粒子が混在することなく、また、フレーク

状のように多数の粒子の平面同士が密着して重なることは殆どない一方で、ガラスビーズのような熔融球状のガラスに比べると工業的に安価に得られる。

[0022] 本発明の水処理剤の粒子の最大直径は大きいほど通水性が良くなる傾向があり、寿命も長くなるが、あまり大きいと狭い場所にセットして用いることが難しくなり、一方で細かすぎると通水性が悪くなり易い。したがって最大直径は3～20 mmが好ましい。さらに好ましい最大直径は3～10 mm、より好ましくは3～6 mmである。異なる粒径の水処理剤粒子を併用することも好ましく行なわれる。

[0023] 本発明の水処理剤の粒子の高さは1～5 mmが好ましい。高さは最大直径を測定した水平面から垂直方向に測定される。さらに好ましい高さは1～4 mm、より好ましくは1.5～3 mmである。高さが1 mmより小さいと薄すぎて平板に近い形状になってしまい、フレーク状と同様に、重なり合って通水性や溶解性を損ねるおそれがある。

[0024] 本発明の水処理剤は少なくとも片面が半球状、略半球状または円錐状、円錐台状の形状をしていることが好ましい。その頂点の曲率半径Rは最大直径Dに対して定義できる。曲率半径Rは、最大直径を測定した平面の水平方向から見た投影図を基に、頂点から最大直径方向に各々1/4 Dの範囲すなわち頂点付近1/2 Dの範囲の平均として測定される。Rは大きくなるほど水処理剤の形状は平板に近づき、フレーク状と同様に、重なり合って通水性や溶解性を損ねるおそれがあり、また、Rが小さくなるほど、製造時に型から抜き難くなるので、好ましくは1/16 D～Dの範囲であり、さらに好ましくは1/8 D～5/8 Dの範囲である。

[0025] 本発明の水処理剤の1粒当たりの平均質量は0.02 g～0.5 gである。1粒当たりの平均質量が0.02 g以下では小さすぎるため、十分な粒度を維持しにくくなり、通水性が悪くなる、あるいは寿命が短くなるといった問題点が生じてくる。一方、0.5 g以上では粒度が大きくなり過ぎるため体積あたりの表面積が減少し、溶解速度が小さくなる。また、自動充填機を

用いて数十 g を袋に充填した場合、充填量のバラツキが大きくなってしまう。水処理剤の質量の標準偏差は、小さいほど良く平均質量の $1/10$ 以下が安定な溶解性や充填量のバラツキを減らすことができ好ましい。

[0026] 本発明に用いる水処理剤の製造方法は、酸化物、水酸化物、ホウ酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の必要成分を含有している化合物を所定の混合量になるようによく混合した後、溶融釜で加熱溶融し、急冷することにより得ることができる。

[0027] 冷却効果を高めるとともに本発明の水処理剤の形状および粒度を調整するためには、溶融物と冷却体との接触面積を大きくすることが必要であり、例えば水等の冷媒で冷却された 2 個の回転する金属製の冷却成形ローラーの間にガラスの溶融物を高速で通すことにより、極めて大きな冷却効果が得られ、この冷却方法を用いれば、形状と粒度を調整したガラス化が容易となる。少なくとも一方の冷却成形ローラーの表面に半球または円錐状の窪みを設けることで、一部に半球または円錐状の形状を有する粒度が揃ったガラス粒状物を得ることができる。円錐または半球状に限定している理由は、ローラーからの型抜けのしやすい形状であるためで、他の形状では生産時にローラーの型からガラスが抜け残ることで成形不良が発生しやすくなる。この方法により冷却すると、ローラー間から出たガラスは、半球または円錐状以外の部所は薄い板状になり容易に割れることで、粉碎や分級により粒度を調製する必要がなくなるのでロスなく安価な生産コストで水処理用抗菌剤粒子が生産できるのである。

[0028] 相対する 2 つの冷却成形ローラーの両方に半球または円錐状の窪みがあっても良いが、連続運転時の際は両ローラー間に極めて僅かなズレが生じるのみで両面に存在する半球または円錐状部分がずれてきてしまい、一定の形状を有する粒状物はできなくなるおそれがあり、しかも破碎も困難になる。従って、図 3 で例示するように一方は平滑面で、他方に窪みのある冷却成形ローラーを用いることが好ましい。窪みがあるのがどちらか一方のローラーのみの場合は、窪み側に成形粒子が残留したとしても表面に突出がないので再

びギャップに挟まっても問題がなく、平滑側のローラーにはスクレーパー（図3のS）を取り付けることによって成形粒子の付着残りを防ぐことができるからである。

[0029] 冷却成形ローラーを通過した成形粒子はさらに振動ミルやボールミルなどの一般的な粉碎装置によって軽く破碎処理をすることで粒状に分離し、場合によってはさらにボールミルにより半球または円錐状の周囲にあるバリを取って鋭い角のない形状にして用いることが好ましく、粉碎後に篩分することで、分離されたバリ等の小片を除いてから用いることも好ましい。

[0030] この様にして得られた水処理剤は、成分組成、形状および粒度を調整したことで、抗菌効果の発現性に優れており、抗菌処理したい水を通水するか、抗菌処理したい水中に浸漬することで、水中に含まれる細菌数を効率よく減少する効果を発現する。また、当該水処理剤は低崩壊性および低変色性を示すことから、多用途にわたり水処理剤として用いることができる。

[0031] <水処理方法>

本発明の水処理剤の使用形態は特に制限はなく、粒状のまま使用することも可能であるが、水処理用に使用する際には数十gを水透過性の容器に収納して設置する方法が好ましい。具体的には、水処理剤を不織布袋に充填して梱包する、メッシュ袋に充填して梱包する、穴の開いた樹脂性容器に充填して使用する、水可溶性の容器に充填して使用する等の方法が挙げられるが、当該ガラス質抗菌剤の全部または一部が水と接触する使用形態であればいずれの方法でも構わない。使用中の漏出を防ぐために、不織布や目の細かいネット等に充填、梱包して使用することが好ましいが、当該水処理剤は崩壊性が極めて低く、微小破片が発生しにくいため、メッシュ付の樹脂製容器等でも微小破片等の流出がなく使用することが可能である。容器樹脂の材質としては例えばナイロンやポリエステル等が挙げられるが、当該ガラス質抗菌剤の全部または一部が水と接触することができるような形態であれば特に材質の制限はない。

[0032] 容器への充填には自動計量充填包装機を使用することで工業的な量産が可

能である。粒状であることからマス計量方式による計量が使用可能であるが、従来のカレット状およびフレーク状のものであると微粒子や粒子の尖った部分が計量可動部に挟まり、機械が止まるトラブルとなる場合がある。本発明の水処理剤は、微粒子や尖った形状物がないため、自動計量充填包装機が止まることなく生産が可能であり、また、成型タイプで粒径が一定であることから、カレット状及びフレーク状よりも充填効率が良く、また、容器内での粒径のばらつきもない利点がある。

[0033] <用途>

本発明の水処理剤は、防カビ、防藻及び抗菌性を必要とされる種々の分野、即ち電化製品、トイレタリー製品、台所用品、玩具、などの水処理用、特にドレン水の微生物汚染対策に有効に利用することができる。さらに具体的用途を例示すると、電化製品としては食器洗浄機、冷蔵庫、洗濯機、ポット、炊飯器、エアコン、空気清浄機、除湿機、加湿器等があり、トイレタリー製品としては、トイレ用水、浴槽、浴室、おまる、汚物いれ、風呂蓋等があり、台所用品としては生ゴミ容器、排水栓等があり、玩具としては、水鉄砲、お風呂用玩具、調理用玩具等がある。その他の使用方法としてプールやため池、水槽、抗菌スプレー等がある。

[0034] <作用>

ガラスの骨格構造を形成する SiO_2 および B_2O_3 は、ガラスの溶解性に大きく影響し、一般的に SiO_2 の割合が増えると溶解性が低下し、 B_2O_3 の割合が増えると溶解性が向上することが知られているが、一方で B_2O_3 の多いガラスはもろくて割れやすいことが知られている。また、溶解性を向上させるためにはアルカリ金属酸化物の割合を高めることは良く知られた技術である。

[0035] そこで、溶解性ガラスの崩壊性を抑えて溶解性を向上させるには、割れ難くするために SiO_2 の成分を増やすと共に、溶解性を高めるためのアルカリ金属酸化物を増やすのが従来の常識であった。しかしそれは、あくまでも管理された条件下で、定常状態でガラスを溶解させる場合の傾向であり、一般家庭において用いられる場合のように、水に浸漬したり、水が切れて乾燥し

たりするような雰囲気の変動がある場合に、 SiO_2 の割合が大きいガラスの方が表面崩壊性が大きいことを見出し、従来の常識とは逆に B_2O_3 の多いガラスで、他の成分濃度を最適化したときに、溶解性は大きいが崩壊性は小さい溶解性ガラスの組成範囲を見出したのが本願発明である。

[0036] SiO_2 の割合が大きいガラスが溶解するとき、ガラス表面に Si-O-Si の網目構造が溶け残り、アルカリ金属酸化物などの網目修飾成分だけが先に溶出してしまうため、乾燥するとガラス表面に SiO_2 リッチな層が形成され、剥がれ落ちてくるために表面の崩壊が起きるのだと考えられる。一方、 B_2O_3 の多いガラスは溶け易いので網目形成成分だけが残ることはなく、均一に溶解が進む。本発明の溶解性ガラスの組成では、 B_2O_3 の多いガラスに、他の網目形成成分である Al_2O_3 とを組み合わせることによって、割れやすいという B_2O_3 ガラスの弱点を抑えたものである。

[0037] さらに、溶け易い B_2O_3 の割合が大きいことから、従来の溶解性ガラスでは、ガラスの溶解性を向上させるために多量に加えられていたアルカリ金属酸化物の添加量が、本発明の溶解性ガラスでは少ないことが、変色が少ないという作用効果の原因となっている。アルカリ金属を含有したガラスは加水分解によりアルカリ性を示し、ガラス表面に局所的に OH^- が生じる。生じた OH^- は銀や銅イオンと反応し、水酸化物を経由して酸化銀や酸化銅となり黒色や褐色に変色すると推測されるが、本発明の溶解性ガラスは、アルカリ金属酸化物の含有量が5～10%と小さいものであるので、変色が極めて少ないという効果を奏するものであると考えられる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

水処理剤粒子の平均質量は、任意の10粒を採取し、10粒まとめたの質量を電子天秤で0.01mgまで測量し、一粒当たりの平均質量を算出して表示した。銀の溶出量は、40℃の1リットルの脱イオン水に水処理剤を約5g添加し、250rpmで6時間攪拌したのちの水中の銀イオンの濃度を

ICP（誘導結合プラズマ発光分析装置）にて測定し、水処理剤 1 g、溶出水 1 リットルおよび溶出時間 1 時間あたりの濃度に規格化して溶出量（ $\mu\text{g} / \text{L} \cdot \text{g} \cdot \text{時間}$ ）として表示した。より具体的には、水 1 リットルへの水処理剤の添加量が 5.0 g で、攪拌時間が 6.0 時間であれば、検出された銀イオン濃度を 5.0 および 6.0 で除した数値が規格化した溶出量（ $\mu\text{g} / \text{L} \cdot \text{g} \cdot \text{時間}$ ）となる。

充填性は、自動充填機を用いて袋に充填した際に 1 時間連続運転可能であった場合を良好とし、微粉の詰まりなどにより充填機が 1 時間内に緊急停止した場合を不良とした。

[0039] <実施例 1 ～ 10>

表 1 に示した実施例 1 ～ 7, 9, 10 の組成からなるガラス原料調合物を 1200℃で加熱溶融した。溶融後、直径 5 mm の半球状の窪みを片面に配した金属製の冷却成形ローラーを用いて、冷却、成形し、得られたガラスを叩いて破碎したものを、さらにボールミルにて 1 時間乾式破碎した後、目開き 2.8 mm の金網で微粉をふるい落として水処理剤の実施例 1 ～ 7, 9, 10 を得た。得られた水処理剤の任意の 10 粒の平均質量、寸法、銀溶出濃度、自動充填機を用いての充填性を評価し、表 2 に示した。

[0040] 実施例 1 ～ 7, 9, 10 で得られた水処理剤は、底部が平面の半球状であり、各々 10 粒の底部の最大直径 D をノギスで測定して平均した数字を（直径）として表 2 に記入した。また、各々 10 粒の底部に対する垂直方向の最大高さを平均した数字を「高さ」として表 2 に記入した。また、水平方向から見た形状は半円であり、水平面から写真撮影して頂点から左右に $1/4 D$ の範囲を選んで円周を当てはめてみたところ、曲率半径 2.5 mm と形状が一致したことから曲率半径を 2.5 mm と決定した。

[0041] また、ガラス原料調合物を 1200℃で加熱溶融後、円錐状の窪みを片面に配した金属製の冷却成形ローラーを用いて冷却、成形した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、水処理用抗菌剤粒子実施例 8 を得た。得られた抗菌剤の任意の 10 粒の平均質量、銀溶出濃度、自動充填機を用いての充填性を評

価し、表 2 に示した。寸法は実施例 1 ～ 7, 9, 10 と同様に測定し、最大直径 20 mm、高さ 5 mm、曲率半径 10 mm であった。

[0042] <比較例 1 ～ 9>

比較例 1 ～ 6 および 8 ならびに 9 は、表 1 に示したガラス組成からなるガラス原料調合物を用いた以外は、実施例 1 と同様の製造方法により得た。測定方法も同様である。

[0043] 比較例 7 は実施例 1 と同様の原料を 1200℃で溶融後に、金属ローラーを用いずに直接水冷し、得られたガラスを粗く粉砕した後、篩にかけて 3.3 ～ 8.9 mm の粒度に調整することでカレット状の水処理剤を得た。任意に選んだ 10 粒についてノギスを当てて最大粒径のみを測定して平均値を算出したところ、5.3 mm であったが、底部平面がないので高さの定義がなく、高さは測定していない。

[0044]

[表1]

	ガラス原料組成(質量%)										
	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	Ag ₂ O	CoO
実施例1	0.0	0.0	67.9	0.0	5.0	0.0	19.4	4.9	0.0	2.1	0.6
実施例2	4.2	0.0	65.4	0.0	5.8	0.0	17.6	4.4	0.0	2.2	0.6
実施例3	0.0	0.0	60.0	0.0	9.7	0.0	17.6	9.7	0.0	2.1	0.6
実施例4	0.0	0.0	72.0	0.0	5.0	0.0	10.6	6.5	3.3	2.1	0.6
実施例5	0.0	0.0	70.0	4.8	5.0	0.0	10.0	4.8	2.9	2.1	0.6
実施例6	0.0	0.0	63.1	0.0	5.0	0.0	14.6	4.9	9.7	2.1	0.6
実施例7	2.1	0.0	68.6	0.0	5.3	0.0	12.1	6.0	3.2	2.1	0.6
実施例8	0.0	0.0	67.9	0.0	5.0	0.0	19.4	4.9	0.0	2.1	0.6
実施例9	0.0	4.2	66.4	0.0	5.8	0.0	16.6	4.4	0.0	2.2	0.6
実施例10	0.0	0.0	67.9	0.0	0.0	5.0	19.4	4.9	0.0	2.1	0.6
比較例1	0.0	0.0	73.9	2.9	4.9	0.0	7.8	4.9	2.9	2.1	0.6
比較例2	0.0	0.0	77.8	0.0	0.0	0.0	9.7	4.9	4.9	2.1	0.6
比較例3	6.3	0.0	69.8	0.0	5.0	0.0	6.3	6.3	3.4	2.1	0.6
比較例4	0.0	0.0	70.0	6.8	4.9	0.0	7.8	4.9	2.9	2.1	0.6
比較例5	29.5	0.0	49.3	3.5	5.0	0.0	8.4	0.0	1.8	2.0	0.6
比較例6	49.3	0.0	37.5	0.0	9.0	0.0	0.9	0.0	0.0	3.0	0.2
比較例7	43.1	0.0	40.0	0.0	14.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	0.5
比較例8	34.9	0.0	60.0	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.6
比較例9	0.0	0.0	58.4	0.0	4.9	0.0	19.5	9.7	4.9	1.9	0.6

[0045]

[表2]

	形状(直径/mm)	高さ/mm	平均重量 mg	銀溶出量 $\mu\text{g/L}\cdot\text{g}\cdot\text{h}$	充填性
実施例1	半球(4.9)	2.0	56.2	0.70	良好
実施例2	半球(4.9)	2.0	56.0	0.65	良好
実施例3	半球(4.9)	2.0	55.5	0.50	良好
実施例4	半球(4.9)	2.0	56.0	0.83	良好
実施例5	半球(4.9)	2.0	56.3	0.93	良好
実施例6	半球(4.9)	2.0	60.9	0.52	良好
実施例7	半球(4.9)	2.0	56.1	0.65	良好
実施例8	円錐(20.0)	5.0	420.0	0.42	良好
実施例9	半球(4.9)	2.0	56.0	0.70	良好
実施例10	半球(4.9)	2.0	56.2	0.63	良好
比較例1	半球(4.9)	2.0	55.5	2.43	良好
比較例2	半球(4.9)	2.0	56.0	6.88	良好
比較例3	半球(4.9)	2.0	54.4	0.88	良好
比較例4	半球(4.9)	2.0	55.8	0.93	良好
比較例5	半球(4.9)	2.0	54.0	0.05	良好
比較例6	半球(4.9)	2.0	51.3	0.38	良好
比較例7	カレット		8.2	0.42	不良
比較例8	半球(4.9)	2.0	49.9	11.00	良好
比較例9	半球(4.9)	2.0	57.9	0.17	良好

[0046] <抗菌試験>

実施例1～10および比較例1～9の水処理剤を各々縦横5cmのメッシュ袋に10g梱包し、約 1×10^6 CFU/mLに調整した大腸菌分散液とともに1L容器に入れ、20℃で24時間静置した後の大腸菌数を普通寒天培地を用いた平板塗抹法で測定した。水処理剤を入れない場合と比較し、水処理剤を入れた場合の抗菌率（抗菌率＝（（水処理剤を入れない場合の菌数－水処理剤を入れた場合の菌数）／水処理剤を入れない場合の菌数）×100（単位％））を表3に示した。

[0047] <崩壊性確認試験>

実施例1～10および比較例1～9の水処理剤を各々40℃の脱イオン水

に48時間浸水させた後に室温で乾燥させ、目開き1.0mmの篩でふるったときの篩下重量を測定し、仕込み水処理剤の質量に対する質量百分率を算出して崩壊性（単位wt%）として表3に示した。

[0048] <変色性確認試験>

容量100mLのFRPポリエステル容器に実施例1～10および比較例1～9の水処理剤を各々縦横5cmのメッシュ袋に20g梱包した検体を入れ、水道水で100mLにメスアップし、10日間静置した後のFRPポリエステル容器の色彩（デルタL）を測定し、さらに溶液の着色度合いを目視で確認した。FRPポリエステルの色彩L値は日本電子工業(株)製測色色差計シグマ80型によって測定し、JIS Z 8730-1980に規定するハンターLab表色系により表示し、また、目視による溶液の変色度合いを表3に示した。デルタL値が大きいほど、変色度が大きく、性能が劣ることを示す。

[0049]

[表3]

	抗菌率 (%)	崩壊性 (wt%)	変色性 デルタL値	溶液 変色度合い
実施例1	99.9	0.02	10.1	変色なし
実施例2	99.9	0.04	11.1	変色なし
実施例3	94.0	0.01	5.1	変色なし
実施例4	99.9	0.05	12.2	僅かに黒色
実施例5	99.9	0.05	10.9	僅かに黒色
実施例6	94.8	0.02	6.7	変色なし
実施例7	99.9	0.05	13.2	変色なし
実施例8	90.0	0.02	8.4	変色なし
実施例9	99.9	0.05	11.5	僅かに黒色
実施例10	99.1	0.02	10.0	変色なし
比較例1	99.9	1.28	23.4	黒色
比較例2	99.9	3.53	25.6	黒色
比較例3	99.9	0.10	18.3	僅かに黒色
比較例4	99.9	0.25	14.3	やや黒色
比較例5	20.1	0.12	8.3	変色なし
比較例6	87.5	0.05	30.2	黒色
比較例7	89.6	0.33	31.6	黒色
比較例8	99.9	3.27	24.4	黒色
比較例9	63.4	0.02	8.4	変色なし

[0050] 表3から明らかな様に、本発明の水処理剤は、水中に含まれる雑菌を減少させる効果が高く、また使用中における崩壊性及び変色性が小さく、水処理用抗菌剤として非常に有用性が高いものである。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の溶解性ガラス質抗菌剤は、溶解性に優れ、崩壊性が小さく、変色が少ないため、水処理剤として水と接触させたとき、水中に含まれる細菌数を効率よく減少する効果を発現する。さらに、成形して水処理剤としたものは充填性に優れ、微粉を発生せず、処理剤周辺や処理水に変色を引き起こさないため、あらゆる水の抗菌処理に用いることができる。

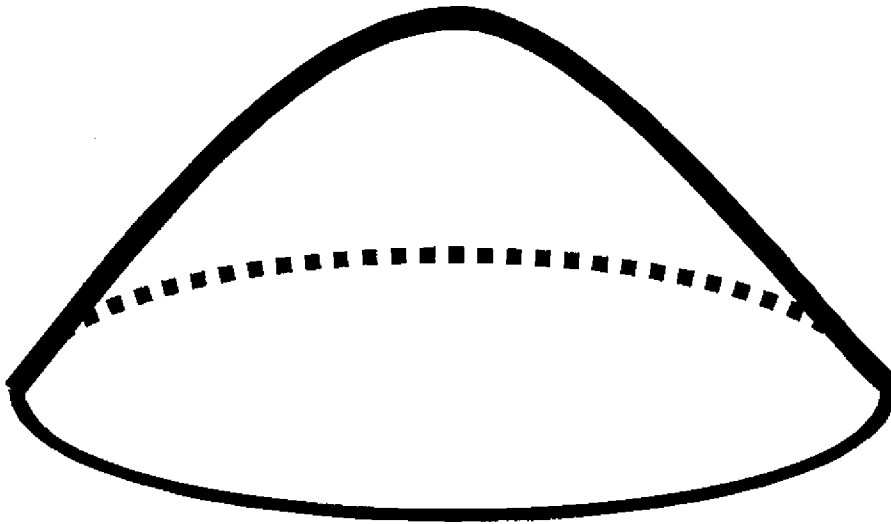
符号の説明

- [0052] h : 実施例の水処理剤の高さを表す。
- d : 実施例の水処理剤の底部の直径を表す。
- R : 実施例の水処理剤の頂部の曲率半径を表す。
- A : ガラスの冷却成形ローラー（平滑面）
- B : ガラスの冷却成形ローラー（窪みのあるもの）
- C : 熔融したガラス
- S : スクレーパー
- G : 成形されたガラス

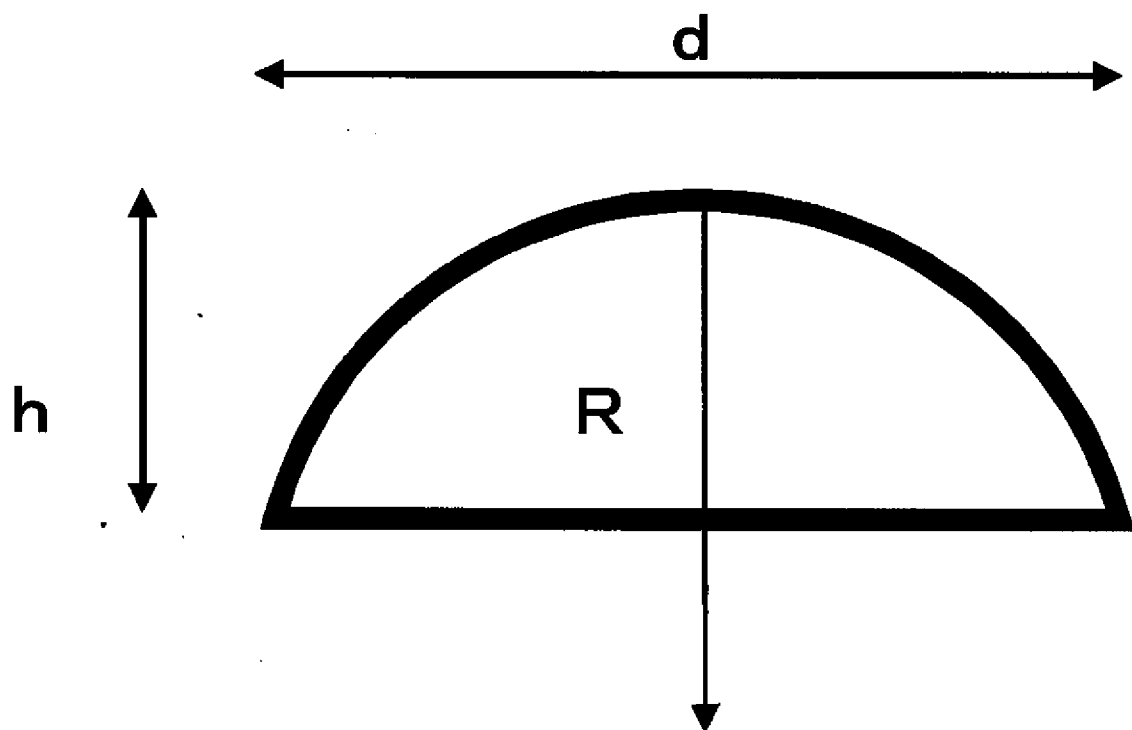
請求の範囲

- [請求項1] 酸化物換算の質量比でS i O₂および／またはP₂O₅が0～5%；K₂Oおよび／またはN a₂Oが5～10%；A g₂Oが0.1～5%；B₂O₃が60～75%；A l₂O₃が10～20%；M g O、B a O、Z n Oからなる群から選ばれる少なくとも1種以上が0～10%を含有する溶解性ガラス質抗菌剤。
- [請求項2] 酸化物換算の質量比でS i O₂が0～5%；K₂Oが5～10%；A g₂Oが0.1～5%；B₂O₃が60～75%；A l₂O₃が10～20%；M g O、B a O、Z n Oからなる群から選ばれる少なくとも1種以上が0～10%を含有する請求項1に記載の溶解性ガラス質抗菌剤
- [請求項3] 請求項1または2に記載の溶解性ガラス質抗菌剤からなり、質量が0.02～0.5g、最大直径が3mm～20mmの成型粒状体である水処理剤。
- [請求項4] 成形粒状体が、底部が平面で上方に膨らみを有する形状であり、底部平面に対する垂直高さが1～5mmである、請求項3に記載の水処理剤。
- [請求項5] 成形粒状体が、底部平面が円形であり、上方の膨らみの頂点の曲率半径Rが、最大直径Dに対して1/8D～5/8Dの範囲内である、請求項4に記載の水処理剤
- [請求項6] 40℃の脱イオン水に48時間浸水後乾燥させ、目開き1mmの篩で篩ったときの篩い下重量が0.05質量%以下である請求項3～5のいずれかに記載の水処理剤
- [請求項7] 請求項3～6のいずれかの水処理剤を用いた水処理方法

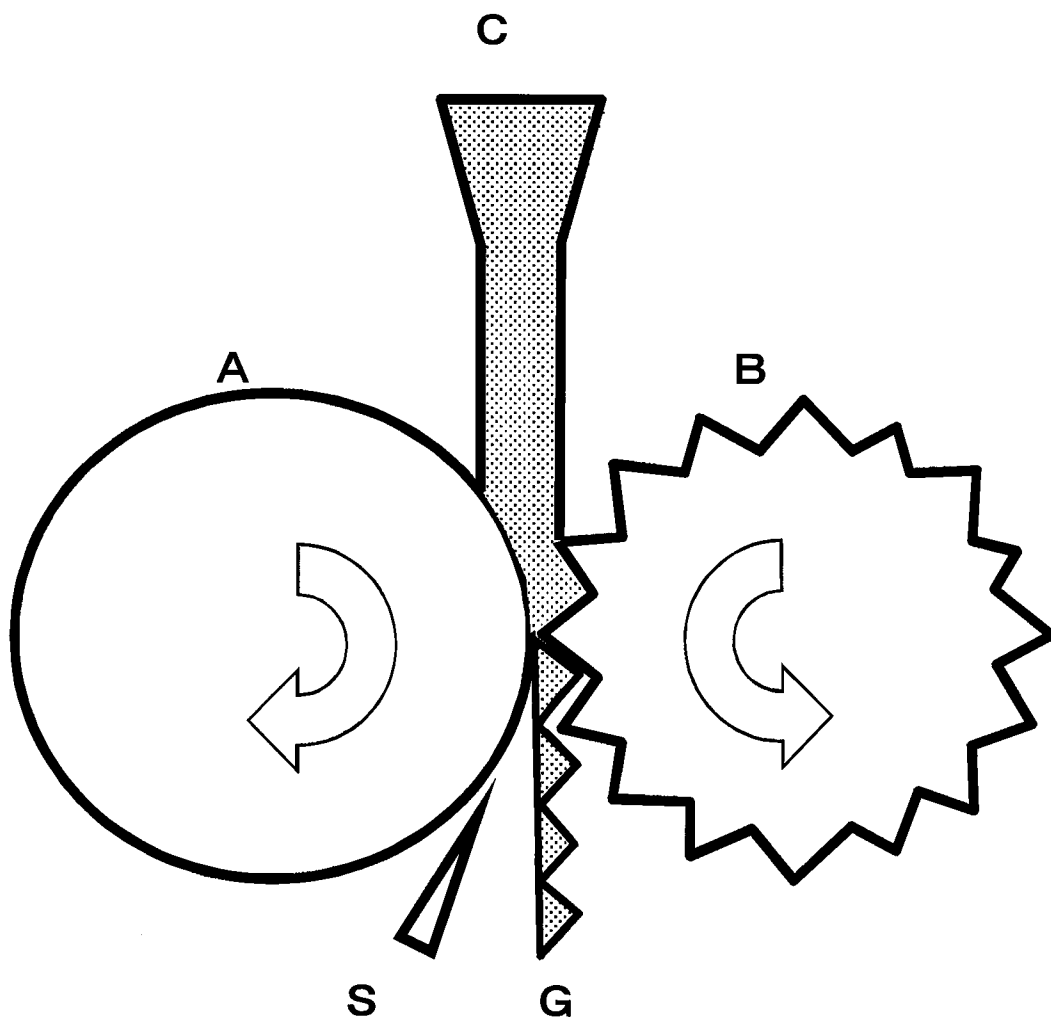
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N25/08(2006.01)i, A01N59/16(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C02F1/50(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)

A01N25/08, A01N59/16, A01P3/00, C02F1/50

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-247337 A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 11 September 2001 (11.09.2001), claims; paragraphs [0007] to [0015]; examples (Family: none)	1, 2 1-7
X Y	JP 62-210098 A (Kyoritsu Glass Mfg. Co., Ltd.), 16 September 1987 (16.09.1987), claims; page 2, upper left column, line 10 to upper right column, line 2; examples & US 4931078 A	1-7 1-7

☒ 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
15 June, 2011 (15.06.11)Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058185

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-317133 A (Mitsubishi Rayon Engineering Co., Ltd.), 21 December 1989 (21.12.1989), claims; page 2, lower left column, line 18 to page 3, upper left column, line 3; examples (Family: none)	1-7 1-7
Y	JP 2003-119103 A (Toyo Glass Co., Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), paragraph [0013] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N25/08(2006.01)i, A01N59/16(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C02F1/50(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（I P C））

Int.Cl. A01N25/08, A01N59/16, A01P3/00, C02F1/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

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 Y	JP 2001-247337 A（石塚硝子株式会社）2001.09.11, 特許請求の範囲、【0007】 - 【0015】、実施例 （ファミリーなし）	1, 2 1 - 7
X Y	JP 62-210098 A（共立硝子株式会社）1987.09.16, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第10行～右上欄第2行、実施例 & US 4931078 A	1 - 7 1 - 7

☒ 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

1 5 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

安田 周史

4 V

3 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
X	JP 1-317133 A (三菱レイヨン・エンジニアリング株式会社) 1989. 12. 21,	1 - 7
Y	特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 1 8 行～第 3 頁左上欄第 3 行、実 施例 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2003-119103 A (東洋ガラス株式会社) 2003. 04. 23, 【0013】 (ファミリーなし)	1 - 7