

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-509727
(P2017-509727A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 1/00 (2006.01)	CO9D 1/00	4D075
AO1N 59/16 (2006.01)	AO1N 59/16 Z	4G028
AO1N 59/20 (2006.01)	AO1N 59/20 Z	4G059
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1P 3/00	4G169
AO1N 25/02 (2006.01)	AO1N 25/02	4H011

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-541653 (P2016-541653)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月12日 (2014.12.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月15日 (2016.8.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/077561
 (87) 国際公開番号 W02015/091261
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 (31) 優先権主張番号 1322436.5
 (32) 優先日 平成25年12月18日 (2013.12.18)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 509343297
 ダブリン インスティテュート オブ テクノロジー
 アイルランド ディー6 ダブリン ラスマインズ
 ラスマインズ ロード 143-149
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ライアン, ダラー
 アイルランド国 カウンティー ダブリン,
 アダムズタウン, キャッスルゲート
 スクエア 4

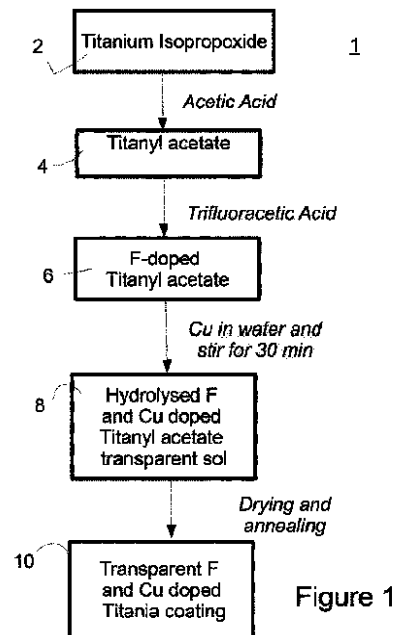
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面のコーティング

(57) 【要約】

抗菌性コーティング溶液の調製のためのプロセスが説明されている。このプロセスは、(i)キレート剤をチタンアルコキシド及びフルオロ酢酸と混合する工程、及び(ii)水溶液を工程(i)からの混合物に添加する工程を含む。記載の抗菌性コーティングは、可視光で活性化される。このコーティングは、表面に施され、次いで、表面上に透明層を形成するために熱処理される。これは、表面がガラスであるときに特に有利である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抗菌性コーティング溶液の調製のためのプロセスであって、

(i) キレート剤をチタンアルコキシド及びフルオロ酢酸と混合する工程、及び

(i i) 水溶液を工程 (i) から形成された混合物に添加する工程

を含むプロセス。

【請求項 2】

前記キレート剤がカルボン酸である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記カルボン酸が、ギ酸、プロピオン酸、ブタン酸、及び酢酸からなる群より選択される、請求項 2 に記載のプロセス。 10

【請求項 4】

前記カルボン酸が酢酸である、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記酢酸が、氷酢酸の形態を有する、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

使用される氷酢酸の量が、1 から 40 wt % の範囲内、好ましくは 1 から 20 wt % の範囲内、及び最も好ましくは 2 から 10 wt % の範囲内である、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記チタンアルコキシドが、チタンイソプロポキシド、チタンエトキシド、チタンメトキシド、及びチタンブトキシドからなる群より選択される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のプロセス。 20

【請求項 8】

前記チタンアルコキシドが、チタンイソプロポキシドである、請求項 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

使用されるチタンイソプロポキシドの量が、4 から 15 wt % の範囲内、好ましくは 6 から 12 wt % の範囲内である、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記フルオロ酢酸が、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、又はトリフルオロ酢酸のうちの 1 つである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のプロセス。 30

【請求項 11】

前記フルオロ酢酸がトリフルオロ酢酸である、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

使用されるトリフルオロ酢酸の量が、0.1 から 20 wt % の範囲内、好ましくは 0.1 から 10 wt % の範囲内、及び最も好ましくは 2 から 8 wt % の範囲内である、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

金属前駆体を添加する工程を含む、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載のプロセス 40

【請求項 14】

前記金属前駆体が、銅、銀、及び亜鉛のうちの 1 つを含む、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記金属前駆体が、金属の硫酸塩又は硝酸塩を含む、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記金属前駆体が、硝酸銅 (II) ペンタヘミハイドレートである、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】

50

使用される硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレートの量が、 0 . 0 3 から 3 w t % の範囲内、好ましくは 0 . 3 から 3 w t % の範囲内、最も好ましくは 0 . 1 から 2 . 8 w t % の範囲内、及び特に 0 . 1 から 2 . 8 w t % の範囲内である、請求項 1 6 に記載のプロセス。

【請求項 1 8】

工程 (i) からの混合物に添加する工程の前に、前記硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレートが、水溶液の中で溶解される、請求項 1 7 に記載のプロセス。

【請求項 1 9】

前記溶液中の水の量が、少なくとも 3 0 w t % である、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 2 0】

使用される水の量が、 3 0 w t % から 9 9 . 5 w t % の範囲内、好ましくは 4 0 w t % から 9 9 w t % の範囲内、及び最も好ましくは 5 0 w t % から 9 5 w t % の範囲内である、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 2 1】

前記プロセスが、 1 5 から 2 5 の間の温度で実行される、請求項 1 から 2 0 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 2 2】

請求項 1 から 2 1 のいずれか一項に従って溶液を調製し、その後、 3 5 0 から 1 3 5 0 の間の温度で前記溶液をアニーリングする初期工程を含む、抗菌性粉末を作製するプロセス。

20

【請求項 2 3】

請求項 1 7 のプロセスで調製された抗菌性粉末をコーティング組成物と混合する工程を含む、抗菌性コーティングを調製する方法。

【請求項 2 4】

前記コーティング組成物が水溶液であり、前記方法が前記溶液をフッ素化剤でフッ素化する工程を含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記フッ素化剤が、トリフルオロ酢酸及びフッ化ナトリウムのうちの 1 つである、請求項 2 4 に記載の方法。

30

【請求項 2 6】

請求項 1 から 2 5 のいずれか一項に記載の方法によって得られる抗菌性コーティング組成物であって、前記コーティング組成物が、可視光活性化される、抗菌性コーティング組成物。

【請求項 2 7】

可視光下及び低減された光において抗菌活性を示す、請求項 2 6 に記載の抗菌性コーティング組成物。

【請求項 2 8】

最大 1 3 5 0 の温度まで安定している、請求項 2 6 又は 2 7 に記載の抗菌性コーティング組成物。

40

【請求項 2 9】

基質をコーティングするための方法であって、

(i) 基質上に、請求項 1 から 2 1 のいずれか一項に記載のプロセスに従って調製された抗菌性コーティング溶液又は請求項 2 6 から 2 8 のいずれか一項に記載の抗菌性コーティング組成物を堆積する工程、

(i i) 前記コーティングを乾燥させる工程、及び

(i i i) 前記コーティングされた基質を、 2 0 分から 3 時間の範囲内の一定時間、 3 0 0 を上回る温度に暴露する工程を含む方法。

【請求項 3 0】

50

前記コーティングされた基質が、300 から1350、好ましくは350 から600、最も好ましくは450 から550 の範囲内の温度に暴露される、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

前記コーティングされた基質が、500 の温度に暴露される、請求項30に記載の方法。

【請求項32】

工程(i i)の実行の前に、工程(i)からの前記混合物が貯蔵される、請求項1から25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項33】

前記貯蔵する工程が、前記混合物を輸送のためにパッケージングすることを含む、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

前記コーティングが、溶射、浸漬、ローラ、ブラシ、静電的及びスピンコーティングからなる群より選択された方法によって堆積される、請求項1から33のいずれか一項に記載の方法。

【請求項35】

加水分解されたフッ素及び銅ドーブチタニルアセテート透明ゾルを含む抗菌性コーティング組成物。

【請求項36】

透明フッ素及び銅ドーブチタンコーティングを含む抗菌性コーティング。

【請求項37】

フッ素ドーブチタニルアセテートを含む抗菌性コーティング組成物。

【請求項38】

前記フッ素ドーブチタニルアセテートが加水分解されている、請求項37に記載の抗菌性コーティング組成物。

【請求項39】

請求項1から21のいずれか一項に記載のプロセス又は請求項23から33のいずれか一項に記載の方法によって調製された抗菌性コーティング、或いは、請求項26から28のいずれか一項に記載の抗菌性コーティング組成物を含むコーティングされた基質。

【請求項40】

前記基質が、ガラス及び関連する複合材料、セラミック、プラスチック、セメント及び粘土からなる群より選択される、請求項39に記載のコーティングされた基質。

【請求項41】

前記基質が、金属、任意選択的にステンレス鋼又はアルミニウム又はそれらの合金を含む、請求項40に記載のコーティング基質。

【請求項42】

(i)請求項37に記載の抗菌性コーティング組成物及び(ii)硝酸銅(II)ペンタヘミヒドレートを含むキット。

【請求項43】

実質的に、上記において説明及び/又は例示された抗菌性コーティング組成物の調製のためのプロセス。

【請求項44】

実質的に、上記において説明及び/又は例示された抗菌性コーティング組成物。

【請求項45】

実質的に、上記において説明及び/又は例示されたコーティングされた基質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、表面のためのコーティングに関し、より具体的には、抗菌性コーティングに

10

20

30

40

50

関する。

【背景技術】

【0002】

抗菌性表面とは、微生物が成長する能力を抑制又は低下させる抗菌剤が施されたものである。抗菌剤とは、微生物を殺したり、微生物の成長を抑制したりする薬剤である。抗菌剤は、作用対象の微生物によって分類することができる。例えば、抗菌薬はバクテリアに対して使用され、抗真菌薬は真菌に対して使用され、抗ウイルス薬はウイルスに対して使用される。

【0003】

抗菌性表面の使用は、感染速度の抑制において望ましく、したがって、例えば、病院、ホスピス、老人ホーム、及びクリニックなどの医療保険環境において望ましい。しかしながら、抗菌性表面の使用は、家庭、地域社会、交通機関、オフィス環境、或いはその他の公的及び私的領域を含む他の環境においても等しく望ましい。

10

【0004】

材料は、本質的に抗菌性である場合があり、又はそうではない場合があるが、本出願は、概して、本質的な又は十分な抗菌特性を保持しない表面であって、抗菌性を有するためには表面処理又はコーティングが必要である表面を対象とする。

【0005】

研究が集中して行われてきた1つの分野としては、銅及びその合金（黄銅、青銅、白銅、銅 - ニッケル - 亜鉛など）の抗菌特性がある。これらの抗菌性材料は、広範囲の微生物を破壊し得る固有の特性を有する。結果として、銅及び銅合金の表面は、バクテリアの成長を妨げる効果的な手段となる。銀及び亜鉛も抗菌剤の分野で使用されていることが知られている。

20

【0006】

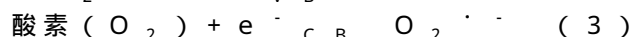
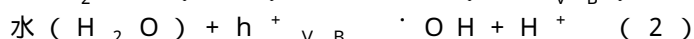
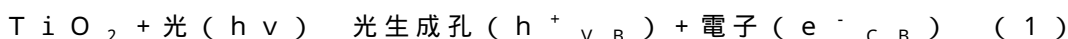
代替的な手法としては、自浄及び抗菌用途のため、ガラス、セラミック、及び鋼基質に使用されてきた二酸化チタン（ TiO_2 ）又は酸化亜鉛（ ZnO ）などの光触媒活性顔料を使用する手法がある。「光触媒活性顔料」という用語は、顔料が可視紫外線の力を用いて、表面上のバクテリア、真菌、及びウイルスなどの微生物を破壊する酸化剤を処理表面上に生成することを意味する。

【0007】

例えば、 TiO_2 は、適切な波長の光で反応し、結果として、 TiO_2 が活性化され、大気中の酸素及び水と反応した後、ヒドロキシルラジカル及びスーパーオキシドアニオンなどの幾つかの活性酸素種（ ROS ）を生成する。このことは、以下の数式で説明することができる。

30

【0008】



【0009】

ROS としてのヒドロキシルラジカルは、主に抗菌作用に関与しているが、一重項酸素、過酸化水素、及びスーパーオキシドラジカルなどの他の ROS も、このプロセスに関与していると報告されている。

40

【0010】

チタンは、タイル、舗装版、脱臭装置、自己洗浄窓、及びその他の数多くの用途において、抗菌性、自浄、又は無害化コーティングとして使用されてきた。このような手法は、国際公開第2010064225-A1号で説明されており、ゾルを形成するために水溶液の中で水和二酸化チタンを過酸化水素と反応させる工程を含む、可視光活性高温安定アナーゼ相非ドーパ二酸化チタン光触媒を合成させるプロセスが提供されている。

【0011】

しかしながら、国際公開第WO2010064225-A1号で説明された処理は、複

50

数の処理工程が関与するために時間がかかる。更に、ゾルは、不安定であり、且つ溶剤型である。

【0012】

更に、国際公開第W O 2 0 1 0 0 6 4 2 2 5 - A 1号におけるコーティングは、例えば、1000を越える温度で処理されるセラミックタイル又は屋根瓦など、高温安定性を有する基質との使用により適している。ガラスは軟化するので、その種類によっては、一般的に700を少し上回る温度でその形態的特性を失う。

【0013】

米国特許8551909B号では、可視光で活性化可能なメソポーラス二酸化チタンを含む光触媒を作製する方法が説明されている。このプロセスでは、チタンイソプロポキシドが熱湯と混合され、結果として生じた溶液は、沈殿した水和酸化チタンと共に電子レンジにかけられ、フィルタリングされ、且つ乾燥され、それにより、白粉が生成される。この粉は、非透過性の抗菌性コーティング用の添加剤として使用されてもよい。

10

【0014】

それに加えて、現在入手可能な多くの抗菌性コーティングは、活性のためにUV光を必要とする。例えば、病院、クリニック、オフィス、公共交通機関、又はその他の地域の場など、抗菌性コーティングに対する必要性がある多くの室内環境では、UV光を容易に取り入れることができない場合がある。

【0015】

抗菌性コーティングの分野が発展してきたにも関わらず、改善された抗菌性コーティング、並びに抗菌性コーティングの調製及び堆積のためのプロセスが依然として必要である。

20

【発明の概要】

【0016】

したがって、1つの態様では、本教示は、抗菌性コーティング溶液の調製のためのプロセスを提供しており、このプロセスは、

(i)キレート剤をチタンアルコキシド及びフルオロ酢酸と混合する工程、及び

(ii)水溶液を工程(i)からの混合物に添加する工程

を含む。

【0017】

好適な実施形態では、水溶液は、溶媒として単に水を含むことを理解されたい。しかしながら、代替的な実施形態では、水溶液は、限定されないが、エタノール、メタノール又はイソプロパノールを含むアルコールなどの有機溶媒を、最大で水80：有機溶媒20の量で更に含み得る。しかしながら、このように有機溶媒を含有することによって、コストは増大し、「カーボンフットプリント」は、水溶液の溶媒が完全に水である実施形態よりも高くなる。

30

【0018】

本教示に係るプロセスの利点は、薄い均一なコーティングを基質に施すことを可能にしながらも(この文脈では、「薄い」という用語は、単層に対して約80nmから200nmの厚みを意味する)、効果的な抗菌作用を提供することであり、この場合、最終生成物はユーザに明らかである。

40

【0019】

通常、水の添加はチタニウムを析出させるため、水溶液の添加は反直観的である。しかしながら、他の成分に対して水溶液を高い割合で使用することによって、析出を回避することが発見されている。「高い割合」という用語は、50モル倍を上回ることを意味する(例えば、1モルのチタニア前駆体毎に対して、50モル倍以上の水溶液が必要とされる)。理想的には、完全な溶解を確実にを行うために90から200モル倍が使用される。(50モル倍よりも低い任意の溶媒比では、本発明の有利な結果が達成されない。)

【0020】

本明細書では、重量%(wt%)とは、組成物全体の重量に対する重量%を意味すると

50

理解されるべきである。

【0021】

キレート剤は、カルボン酸であってもよい。

【0022】

カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、ブタン酸、及び酢酸からなる群より選択されてもよい。

【0023】

好ましくは、カルボン酸は酢酸である。酢酸の好適な形態は、氷酢酸である。酢酸がキレート剤として選択された場合、好適な形態は氷酢酸であり、それにより、水溶液を添加する工程の前の水とチタンアルコキシドとの反応が回避される。

10

【0024】

使用される氷酢酸の量は、1から40wt%の範囲内、好ましくは1から20wt%の範囲内、及び最も好ましくは2から10wt%の範囲内であってもよく、12から18wt%の範囲内はオプションである。

【0025】

チタンアルコキシドは、チタンイソプロポキシド、チタンエトキシド、チタンメトキシド、及びチタンブトキシドからなる群より選択されてもよい。

【0026】

好適なチタンアルコキシドは、チタンイソプロポキシドである。それは、チタンイソプロポキシドの性能が効果的なコーティング溶液をもたらすことが明らかに示されたからである。

20

【0027】

使用されるチタンイソプロポキシドの量は、4から15wt%の範囲内、好ましくは6から12wt%の範囲内であってもよい。

【0028】

フルオロ酢酸は、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、又はトリフルオロ酢酸のうちの1つであってもよい。好ましくは、フルオロ酢酸はトリフルオロ酢酸である。

【0029】

モノフルオロ酢酸又はジフルオロ酢酸を利用するとき、存在するフッ素の量が一定であり続けるように、使用する量をトリフルオロ酢酸の量に応じて変えてもよい。

30

【0030】

使用されるトリフルオロ酢酸の量は、0.1から20wt%の範囲内、好ましくは0.1から10wt%の範囲内、及び最も好ましくは2から8wt%の範囲内であってもよい。

【0031】

本教示に係るプロセスは、金属前駆体を添付する工程を含んでもよい。金属前駆体は、抗菌作用を改善又は変更するために添加されてもよい。

【0032】

金属前駆体は、銅、銀、又は亜鉛のうちの1つであってもよい。

【0033】

金属前駆体は、金属の硫酸塩又は硝酸塩であってもよい。銅及び銀は、 TiO_2 の伝導帯への直接の電子供与体として作用する。亜鉛は、電子・孔再結合を減少させるため、ヘテロ接合を形成し得る。

40

【0034】

金属が銅を含む場合、銅前駆体は、限定されないが、硝酸銅、硝酸銅ペンタヘミハイドレート、塩化銅、酢酸銅、及び硫酸銅からなる群から選択されてもよい。

【0035】

本教示の好適な態様では、金属前駆体は、硝酸銅(II)ペンタヘミハイドレートである。

【0036】

50

使用される硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレートの量は、 0 . 0 3 から 3 w t % の範囲内、好ましくは 0 . 3 から 3 w t % の範囲内、最も好ましくは 0 . 1 から 2 . 8 w t % の範囲内であってもよく、理想的には、 0 . 5 から 2 . 8 w t % の範囲内である。

【 0 0 3 7 】

水溶液を工程 (i) からの混合物に添加する工程の前に、硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレートは水溶液の中で溶解され得る。

【 0 0 3 8 】

使用される水の量は、 3 0 から 9 9 . 5 w t % 、好ましくは 4 0 から 9 9 w t % 、及び最も好ましくは 5 0 から 9 5 w t % の範囲内であってもよい (組成物全体の重量に対する水の W t %) 。

【 0 0 3 9 】

プロセスは、 1 5 から 2 5 の間の温度で実行されてもよい。

【 0 0 4 0 】

1 つの態様では、本教示は、抗菌性粉末を作製するプロセスを提供する。このプロセスは、本明細書に記載のプロセスに従って溶液を調製し、次いで、 3 5 0 から 1 3 5 0 の間の温度で前記溶液をアニーリングする初期工程を含む。

【 0 0 4 1 】

更なる態様では、抗菌性コーティングを調製する方法が提供される。この方法は、本明細書に記載のプロセスで調製された抗菌性粉末をコーティング組成物と混合する工程を含む。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、コーティング組成物は水溶液を含み、この方法は、溶液をフッ素化剤でフッ素化する工程を含む。フッ素化剤は、トリフルオロ酢酸及びフッ化ナトリウムのうちの 1 つであってもよい。

【 0 0 4 3 】

可視光で活性化される抗菌性コーティング組成物は、本明細書に記載の方法によって得られる。本明細書に記載のコーティングは、室内照明条件下で使用し得る。抗菌性コーティング組成物は、可視光下及び低減された光において抗菌活性を示す。

【 0 0 4 4 】

本明細書に記載の抗菌性組成物は、高温で安定する。好適には、本明細書に記載の抗菌性コーティング組成物は、最大 1 3 5 0 の温度まで安定する。

【 0 0 4 5 】

基質をコーティングする方法であって、

(i) 基質上に、本明細書に記載のプロセスに従って調製された抗菌性コーティング溶液又は本明細書に記載の抗菌性コーティング組成物を堆積する工程、

(i i) 前記コーティングを乾燥させる工程、及び

(i i i) 前記コーティングされた基質を、 2 0 分から 3 時間の範囲内の一定時間、 3 0 0 を上回る温度に暴露する工程を含む方法。

【 0 0 4 6 】

コーティングされた基質は、 3 0 0 から 1 3 5 0 の範囲内の温度に暴露されてもよい。基質がガラス又は同等な複合材料である場合、温度は、好ましくは 3 5 0 から 6 0 0 の範囲内、最も好ましくは 4 5 0 から 5 5 0 の範囲内である。好適な実施形態では、コーティングされた基質は、 5 0 0 の温度に暴露される。

【 0 0 4 7 】

基質がセラミック材料である場合、 3 番目の工程 (i i i) は焼成プロセスであってもよい。 2 回目の焼成工程に対しては、温度は、 5 0 0 から 7 0 0 であってもよく、焼成が 1 回である焼成工程に対しては、温度は、 1 1 0 0 から 1 3 5 0 であってもよい。

【 0 0 4 8 】

好適には、本教示に係る組成物は、コーティングを設けるため、液体の形態で基質に施

10

20

30

40

50

すことができる。

【0049】

液体コーティングは、任意の適切な方法によって堆積され得る。適切な方法は、限定されないが、溶射、浸漬、ローラ、ブラシ、静電コーティング、及びスピンコーティングを含んでもよい。

【0050】

本教示は、加水分解されたフッ素及び銅ドーブチタニルアセテート透明ゾル (hydrolysed fluorine - and copper - doped titanyl acetate transparent sol) を含む抗菌性コーティング組成物を提供する。

10

【0051】

本出願は、透明フッ素及び銅ドーブチタンコーティング (transparent fluorine - and copper doped titania coating) を含む抗菌性コーティングを更に提供する。

【0052】

好適には、本出願は、フッ素ドーブチタニルアセテート (fluorine - doped titanyl acetate) を含む抗菌性コーティング組成物を提供する。有利には、この抗菌性コーティング組成物は、ゲルの形態であってもよく、パッケージングされて、コーティング組成物を施す場所へと出荷される。コーティング組成物を出荷のために比較的小さい量で製造及びパッケージングし得ることの利点は、パッケージング及び出荷のコストが抑えられることである。更なる利点は、貯蔵寿命が少なくとも数か月効果的に延長されることである。コーティングプロセスを行う位置には、必要に応じて水を添加してもよい。それと同時に、例えば銅などの金属前駆体を添加してもよい。一旦水が添加されると、フッ素ドーブチタニルアセテートが加水分解される。

20

【0053】

本教示は、(i) フッ素ドーブチタニルアセテートを含む抗菌性コーティング組成物及び(ii) 硝酸銅 (II) ペンタヘミハイドレートを含むキットを更に提供する。

【0054】

更なる態様では、本教示は、本明細書に記載のプロセスによって調製された抗菌性コーティング又は本明細書に記載の抗菌性コーティング組成物を含むコーティングされた基質を提供する。

30

【0055】

この基質は、ガラス及び関連する複合材料、セラミック、プラスチック、セメント及び粘土からなる群より選択されてもよい。基質がガラスである場合、このガラスは、例えば、化学強化ガラス又は強化ガラスであってもよい。特定の用途においては、基質は、粘土れんが、セラミックタイル、又は衛生陶器の構成要素であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0056】

これより、添付の図面を参照して本出願を説明する。

【0057】

【図1】本発明の1つの態様に係る、コーティングを形成するプロセスの中間段階の概略図である。

40

【図2】図1で示されたプロセスの工程の詳細を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

本出願は、抗菌性コーティング溶液の生成のため、工業的に実行可能な、水を主成分とする、環境に配慮した処理技術を提供する。

【0059】

本明細書に記載の抗菌性コーティング溶液は、環境への負担が小さく、これは、とても望ましいことである。使用される溶液は、水を主成分とする。本教示に係る水性ゾルの利

50

【 0 0 7 0 】

ドーブ V L A を生成するための例示的な製剤は、チタンイソプロポキシド、トリフルオロ酢酸、氷酢酸、硝酸銅ペンタヘミヒドレート、及び水を含む。

【 0 0 7 1 】

実施例

材料

チタンイソプロポキシド (T I P P) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) (グレード 97% ; C A S 番号 : 546 - 68 - 9 の下で S i g m a A l d r i c h に よ っ て 供 給 (供 給 元 の 分 類 番 号 : 205273 - 2 L)) 、 トリフルオロ酢酸 (T F A) ($C_2HF_3O_2$) (グレード 99% 、 C A S 番号 : 76 - 05 - 1 の下で S i g m a A l d r i c h に よ っ て 供 給) (供 給 元 の 分 類 番 号 : T6508 - 1 L) 、 氷酢酸 (A C S 99.7% 、 C A S 番号 : 64 - 19 - 7 の下で S i g m a A l d r i c h に よ っ て 供 給 、 供 給 元 の 分 類 番 号 : 320099 - 2.5 L) 、 脱イオン水、及び

10

利用される場合、硝酸銅 (I I) ペンタヘミヒドレート (グレード : ピュリス (P u r i s s) A C S 、 C A S 番号 : 10031 - 43 - 3 、 供 給 元 の 分 類 番 号 : 32188 のドイツ国の R i e d e - d e H a e n から入手可能) 。

【 0 0 7 2 】

以下では、純粋な V L A 溶液及びドーブされた V L A 溶液を調製するために使用され得る各成分の範囲の例が提示されている。

【 0 0 7 3 】

重量パーセント

純粋な V L A の実施例

脱イオン水 = (40 から 99% 、 好ましくは 50 から 95% の範囲)

チタンイソプロポキシド = (4 から 15% の範囲)

トリフルオロ酢酸 = (1 から 10% の範囲)

氷酢酸 = (10 から 20% の範囲)

20

【 0 0 7 4 】

ドーブされた V L A の実施例

脱イオン水 = (50 から 95% の範囲)

チタンイソプロポキシド = (4 から 15% の範囲)

トリフルオロ酢酸 = (0.1 から 10% の範囲)

氷酢酸 = (10 から 40% の範囲)

硝酸銅 (I I) ペンタヘミヒドレート = (0.3 から 3% の範囲)

30

【 0 0 7 5 】

以下の表は、ドーブされた V L A の実施例の中の製剤に使用された材料及び分量を示す。

【 0 0 7 6 】

表 1

名称	グレード	量	%WT
チタンイソプロポキシド(TIPP) (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	97%	12.5mL	6.5%
トリフルオロ酢酸(TFA) (C ₂ HF ₃ O ₂)	99%	4mL	2.08%
氷酢酸	ACS≥99.7%	24mL	12.50%
脱イオン水	該当なし	150mL	78.16%
硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレート	ピュリス ACS	1.393g	0.72%

10

【 0 0 7 7 】

方法 1 純粋な V L A

プロセスにとって必要なすべてのガラス製品（例えば、ビーカー及び計測用シリンダ）は、洗浄且つ乾燥された。

20

【 0 0 7 8 】

製剤を調製するため、氷酢酸（24 mL の氷酢酸）が、室温で継続的に攪拌されながら、ガラスビーカーに添加された。次に、チタンイソプロポキシド（12.5 mL）が、滴下されるようにゆっくりと添加され、混合物が30分間攪拌され続けた。次に、トリフルオロ酢酸（4 mL）が滴下されるように添加され、溶液は10分間攪拌されるままに置かれた。最終工程は、水（150 mL）の添加であった。滴下されるように添加され、更に30分から1時間攪拌された。

【 0 0 7 9 】

方法 2 : ドープされた V L A コーティング

プロセスにとって必要なすべてのガラス製品（例えば、ビーカー及び計測用シリンダ）は、洗浄且つ乾燥された。

30

【 0 0 8 0 】

製剤を調製するため、氷酢酸（24 mL の氷酢酸）が、室温で継続的に攪拌されながら、ガラスビーカーに添加された。次に、チタンイソプロポキシド（12.5 mL）が、滴下されるようにゆっくりと添加され、生じた混合物によって30分間攪拌し続けることが可能になった。次に、トリフルオロ酢酸（4 mL）が滴下されるように添加され、溶液は10分間攪拌されるままに置かれた。

【 0 0 8 1 】

その間、銅前駆体である硝酸銅 (I I) ペンタヘミハイドレート（1.393 g）が、水（150 mL）に添加され、完全に溶解し、次いで前に調製された溶液にゆっくりと添加された。この段階で、更に30分間混合されるように置いておかれた透明な青色の溶液が得られた。任意の残った塊を除去するため、得られた製剤は、0.22 μm のシリンジフィルターを用いてフィルタリングされ、基質上にコーティングする前に冷蔵庫に貯蔵された。

40

【 0 0 8 2 】

本教示の1つの態様に係る方法が、実験室で行われた実験を参照して説明されたが、記載されたプロセスは、工業生産のために容易に調整し得ることを、当業者であれば理解されよう。工業規模で本教示に係るコーティングを生成するため、利用可能な装備に応じて、100 L 以上までの製剤を作製するために同じ割合の成分を使用してもよい。このプロ

50

セスは、水分が少ないか又は余分な水分がない、実質的に乾いた環境で適切に行われる。このプロセスは、室温で及び適切な攪拌によって、適切に実行される。このプロセスの最も重要な部分のうちの1つは、チタニルアセテートの塊の沈殿物が完全に溶解したことを確実にすることである。この工程は、達成するのに30分を越える場合があり、精力的な攪拌/かきま混ぜが必要である場合がある。

【0083】

図1及び図2を参照して例示された、本明細書に記載のプロセス1、20は、単純で工業的に実行可能な処理工程を適切に含む。以上の実施例を参照して、本教示の1つの態様に係る方法は、混合容器内に置かれた工程22の酢酸の量で開始される。混合容器は、任意の適切な容器であってもよい。例えば、実験室環境では、清潔で乾燥したガラスビーカーを利用してよい。酢酸は、好ましくは氷酢酸である。製剤が析出され得るため、通常の水溶性酢酸の使用は望ましくない。実験室環境で使用される氷酢酸の量は、名目上24 mLであるが、20から40 mLの範囲内(10 - 20%)であってもよい。

10

【0084】

次の工程24では、チタンイソプロポキシド2がゆっくり添加された。使用されたチタンイソプロポキシドの量は、好適には、10から20 mLの範囲内である。以上の実施例で使用された量は、12.5 mLである。この混合物は、工程26で適切な時間かき混ぜられ、適切な混合が確保された。この混合物は、5分から120分の一定時間かき混ぜられてもよい。実験室環境では、適切な混合を確保するためには30分で十分であった。これにより、チタニルアセテート4が生じた。

20

【0085】

この工程の後、工程28でトリフルオロ酢酸がゆっくりと添加された。実施例で使用されたトリフルオロ酢酸(TFA)($C_2H_3F_3O_2$)の量は、4 mLであった。トリフルオロ酢酸は、2 mLから20 mLの範囲内の量(1から10%)で使用されてもよい。これにより、Fドープチタニルアセテート6が生じた。

【0086】

トリフルオロ酢酸は、系の中で相溶性のあるFドープ前駆体として使用される。Fは、可視光活性を誘発するためのチタンのバンドギャップを減少させるために添加される。TiO₂は、3.2 eVのバンドギャップを有し、紫外線(UV)光(波長<390 nm)の下で比較的高い抗菌活性を示すが、UV光の導入は、病院又は地域の場では実用的ではない。チタンのバンドギャップが低下すれば、可視光を用いてチタンを活性化することができる。したがって、ドーパントとしてフッ素を導入することは、チタンのバンドギャップを減少させる。これにより、光触媒が可視光で活性化されるため、本教示に係る製剤が可視光で活性化されることが可能になる。

30

【0087】

トリフルオロ酢酸の添加に続いて、生じた溶液は、均質化30するようにおかれた。実験室環境では、この目的のためには10分で十分であった。

【0088】

上述のように、別の工程では、銅成分、好適には、硝酸銅(II)ペンタヘミヒドレートが一定の分量の水34に添加34された。使用される硝酸銅(II)ペンタヘミヒドレートの量は、0.65から4.5 gの範囲内(0.3から3%)であってもよい。本明細書に記載のプロセスで使用される脱イオン水の量は、75から1000 mL(60から90%)の範囲内であってもよい。上述の実施例では、150 mLの水(好ましくは、脱イオン化水)に添加される銅成分の量は、好ましくは1.393 gである。

40

【0089】

水及び銅成分は、銅成分の完全な溶解を確実にを行うために混合された。この混合物は、次いで、工程36において、均質化するようにおかれた、前もって調製された溶液にゆっくりと添加された。この段階で、更に30分混合されるように置いておかれた透明な青色の溶液が得られた。これにより、加水分解されたF及びCuドープチタニルアセテート透明ゾル8が形成された。

50

【 0 0 9 0 】

ゾルの効率性を改善するため、任意の残りの塊を除去するためにフィルタリング工程が実行された。実験室環境では、 $0.22\ \mu\text{m}$ のシリンジフィルターを用いて製剤がフィルタリングされた。

【 0 0 9 1 】

本教示に係るコーティングを基質上に堆積する前に、当該基質は、任意の不純物を除去するために洗浄されるべきである。例えば、任意の泥を除去するため、石鹼及び温水を使用して基質を洗浄してもよい。

【 0 0 9 2 】

基質は、コーティングの前に前処理されてもよい。例えば、基質は、機械的手段又は界面活性剤、アルコール或いは有機又は無機洗浄剤、又はプラズマエッチングなどによって、洗浄されてもよい。実施例は、ピラニアエッチ（ガラス基質から有機残留物を洗浄するために使用される硫酸（ H_2SO_4 ）と過酸化水素（ H_2O_2 ）の混合）を含み得る。

10

【 0 0 9 3 】

表面又は基質を処理するため、本教示のプロセスに従って調製されたゾルは、任意の適切な堆積技法を用いて表面に適用されてもよい。適切な堆積技法とは、例えば、溶射、浸し塗り、ローラ、ブラシ、又は静電スプレーを含み得る。例示的なスプレー技法は、圧縮空気を使用するHVLP（高速低圧）及び従来のスプレーを含む。

【 0 0 9 4 】

一度ゾルが表面に施されると、乾くようにおかれる。従来の技法（例えば、オープン、赤外線ヒータ、対流式ヒータ）を用いて乾燥は促進され得るが、表面は一般的に数時間内で乾く。例えば、コーティングされた表面は、2から24時間内、好ましくは、12から18時間内で乾き得る。

20

【 0 0 9 5 】

この乾いた状態でコーティングは効果的であり得るが、表面への接着性が制限され、更なる工程によって抗菌性能は改善し得る。この更なる工程によって、コーティング及び表面が一定時間高温に暴露され、それにより、コーティングが表面の表面層と融合することが可能になる。プロセスのこの段階の間、 TiO_2 のアナターゼ相が形成される。コーティング及び基質は、10分から3時間、好ましくは最大2時間までの一定時間、高温に暴露される。この工程の後、表面上に透明なF及びCuドープチタンコーティング10が形成された。

30

【 0 0 9 6 】

TiO_2 の結晶化が確実に起きるように、高温とは、好適には 350 を上回る温度である。それと同時に、処理される表面によって温度の上限が決まる。したがって、例えば、ガラス表面の場合、ガラスへの損傷を防ぐために、 600 の実際的な温度限度が決められる。しかしながら、特定の種類のガラスの場合、より高い温度が適用される場合があり、例えば、強化ガラスの場合、 800 を上回る温度が適用され得ることを理解されよう。

【 0 0 9 7 】

ガラス表面の場合、好適な温度範囲は、 350 から 600 である。特に適切な温度は、 500 である。ガラス基質は、約 450 で軟化し、 TiO_2 は、その表面に融合し得る。

40

【 0 0 9 8 】

TiO_2 の適切な結晶化、及びガラスの表面層との融合を確実に行うために必要とされる時間は、選択される温度によって変わる場合があることを理解されたい。より低い温度では、より長い時間が必要とされ、より高い温度では、より短い時間が必要とされる。温度が 500 であるときの適切な時間は、1から2時間の範囲内である。ガラスは、約 650 から 700 で軟化してその形態的特性を失う。 400 から 650 の範囲の温度に対応する処理経路が重要である。ガラス表面上に固定化された部分としてコーティングを付着させるためには、 450 から 550 の最適温度範囲が重要である（これは、

50

チタンナノ材料及びガラスの両方が表面溶融するためである)。

【0099】

本教示の好適な態様では、アニーリングは、500 で1時間実行されてもよい。500 という最適温度を使用する目的は、ガラスの表面上にドーブチタンの薄膜を形成することである(以上で示されているように、「薄い」という用語は、単層に対して約80nmから200nmの厚みを意味する)。チタンの融合は、ガラス上に固定化されたコーティングが形成されることを可能にする。

【0100】

セラミックタイル又は衛生陶器に施す場合、施す際の温度は、第2の焼成の一部では例えば700 を上回ってもよく、又は未焼成のタイルに対しては1200 を上回ってもよい。温度及び時間は、企業の加熱プロファイルに基づいており、標準ではない。セラミックタイルに500 でコーティングを施すことが更に可能であり、且つ望ましい場合がある。これは、セラミックタイルにも適用可能であり、通常、2つの焼成工程がある。第1の焼成では、十分な密度及び強度を達成するために約1200 で焼成が行なわれる(図版/絵が必要ではない場合、これが最終的な焼成となる。しかしながら、場合によっては、図版/絵をセラミックタイルに統合するためには、第2の焼成が必要である。第2の焼成の温度は、典型的には、300から700 の間の範囲である。)

10

【0101】

ラマン分光法が利用されたのは、熱処理が700 (100%)で実行されるときにTiO₂のアナターゼ相は明らかに存在(約100%)するが、1100 を上回るより高温では、ルチル層が優位を占めながらも、TiO₂のアナターゼ相が依然として存在することを確認するためである。

20

【0102】

本明細書に記載の抗菌性溶液は、粉末を形成するために乾燥されてもよい。結果として生じた粉末は、他のゾルゲル又は関連する材料において、添加、分散、又は懸濁されてもよく、コーティング製剤として使用され得る。

【0103】

溶液は、更に乾燥させてゲルに変え、酸又は溶媒を使用して再溶解又は再分散し、様々な方法によって施されてもよい。

【0104】

代替的に、溶液は、350 を上回る温度で、且つ一定時間の間1350 未満の温度でアニーリングされて粉末に変えられてもよい。温度が高いほど、必要とされる在炉時間は短い。例えば、500 では、粉末は、1時間未満アニーリングされてもよいが、1350 では、粉末は、30分間未満、例えば、20分間アニーリングされてもよい。

30

【0105】

結果として生じた粉末は、次いで、例えば、堆積によって基質上に直接堆積されてもよく、又は、添加剤としてコーティングに添加されてもよい。このコーティングは、例えば、エポキシ又はシラン系コーティング、或いは水系コーティングであってもよい。

【0106】

基質を高温で加熱することができない場合、アニーリングされて粉末にされ、次いで、ドーパントの一部としてコーティング(例えば、絵、ゾル-ゲル)内に添加された光触媒性溶液を使用してもよい。

40

【0107】

水系溶液の中で効果的であるためには、溶液をフッ素化する必要があり得ると発見された。コーティングが乾燥したとき、表面上のTiO₂ナノ粒子の濃度を増加させることが必要であると考えられている。実験では、フッ素化せずにTiO₂粉末がゾル-ゲルコーティングに添加された場合、最小限のTiO₂がラマン分光法によって検出されたことが示された。それとは対照的に、フッ素化した場合、ラマン分光法によってTiO₂を明らかに検出することができる。適切なフッ素化剤は、例えば、トリフルオロ酢酸及びフッ化ナトリウムである。

50

【0108】

本明細書に記載のプロセスは、可視光で活性化される抗菌性コーティングの調製及びガラス基質上へのその堆積に関連して説明されているが、当業者であれば、このプロセスは、高温処理（例えば1350以上の温度での処理）を必要とする基質との使用に適合し得ることを理解されよう。

【0109】

本明細書に記載のゾルは、比較的安定している。適切な条件下で貯蔵されたとき、1か月を上回る貯蔵寿命を有する。例えば、18で貯蔵されたとき、少なくとも1週間の貯蔵寿命を有し、5で貯蔵されたとき、少なくとも3か月の貯蔵寿命を有する。このような安定性は、大変望ましいことである。それにより、抗菌性コーティング溶液が工業用途に適するようになる。

10

【0110】

本教示の1つの態様に係るプロセスは、透明な、可視光で活性化される抗菌性コーティングの調製を可能にする。コーティングの透明性の度合いは、溶液の成分の濃度を変えることによって改善することができる。

【0111】

上述のように、目に見える効果を避けるため、ガラス上ではより薄いコーティングが望ましい。したがって、金属、例えば、銅前駆体を使用することにより、必要とされるコーティングの厚みを減少させながらも、効果性を確実に残すことができる。結果として、効果的な透明コーティングが生じる。

20

【0112】

更に、過剰な水を用いてコーティングが調製されるので、薄い層のコーティングが得られる。透明基質上のコーティングに関しては、コーティングにおいて虹色/光沢効果又は粉末形成が見られないことが利点である。

【0113】

実施例2で以下で説明されているように、本教示に係る、可視光で活性化（ドープ）されたコーティング組成物でコーティングされたガラス基質の抗菌活性が試験された。

【0114】

実施例2 ガラス試料の抗菌性試験

試料の暴露時間は24時間であり、照明条件は以下の通りであった。

30

1. 無光

2. 湿性環境におけるT5光1000ルクス（ライトボックス）（ペトリ皿内に湿式フィルタペーパーが配置された）

試験された生物体： 黄色ブドウ球菌 ATCC 6538

続く手順は、可視光活性のために修正されたISO 27447:2009規格に基づいた。

【0115】

簡潔に言うと、黄色ブドウ球菌の一晚培養物がリン酸緩衝食塩水（PBS）で2度洗浄された。分析のために、各試料は、湿気のあるフィルタペーパーを含む滅菌ペトリ皿内に無菌で配置され、且つ約 1×10^6 のコロニー形成体（CFU）/試料を含む細菌性懸濁液を接種した。調製された試料は、2つのグループ（試験試料（すなわち、コーティングを有する）とコントロール（コーティングを有しない））に分けられた。コントロール試料のうちの一つは、3重の混釈平板法を使用して、生菌数について直ちに試験された。 10^{-5} の範囲までの希釈が作製され、コロニー算定が行われた後、37で一晚で好氣的に培養された。結果は、以下の表2で提示された。

40

【0116】

調製された試料の残りは、耐光性加圧室と室温で24時間T5照明（1000ルクス）への曝露との間で分けられた。

【0117】

培養（24時間）に続いて、すべての試料が処理され、暴露後、表面上に残存する生菌

50

に対して分析が行なわれた。結果として生じたすべてのプレートは、コロニー算定が行われた後、24時間（又は一晩）の間、37℃で好氣的に培養された。結果は、以下の表2で提示された。

【 0 1 1 8 】

表2-ガラス試料上での微生物試験の結果

0時間					
	希釈	コントロール			
	10 ⁻³	TNTC			
	10 ⁻⁴	*15, 12, 16			
	10 ⁻⁵	1, 0, 0			
	10 ⁻⁶	0			
	10 ⁻⁷	0			
	cfu/試料	1.4×10 ⁶			
24時間	暗闇				
	希釈	コントロール	試料1	試料2	試料3
	未希釈		*26, 20	0	4, 7
	10 ⁻¹		2, 4	0	4, 3
	10 ⁻²		0	0	1, 0
	10 ⁻³	TNTC	0	0	0
	10 ⁻⁴	*22, 18	0	0	0
	10 ⁻⁵	4, 2			
	cfu/試料	2.0×10 ⁶	2.3×10 ²	0	0**
24時間	光				
	希釈	コントロール	試料1	試料2	試料3
	未希釈		1, 4	1, 1	0
	10 ⁻¹		0, 2	0	0
	10 ⁻²		0	0	0
	10 ⁻³	*18, 11	0	0	0
	10 ⁻⁴	0	0	0	0
	10 ⁻⁵	0			
	cfu/試料	1.5×10 ⁵	0**	0**	0

*平均データのために使用される結果を示す

**完全な死滅を示すような低い数を示す

表 2 の結果を参照すると、0 時間及び 2 4 時間でのコントロール試料間の一致は予想内であり、重要な指数減少は明らかではない。修正された比較コントロールを提供するため、それぞれ処理されたガラス試料（試料 1 から 3）は、時間 2 4 H において関連するコントロールと比較された。処理されたガラス試料は、暗闇と光の両方の条件下で細菌数の減少を示し、暗闇と光の条件の間には重要な違いはなかった。

【 0 1 2 0 】

結果では、本教示に係る、可視光によって活性化（ドープ）されたコーティングでコーティングされたガラス試料が抗菌効果を有することが示された。

【 0 1 2 1 】

実験データでは、ドープ V L A がガラスに対して作用することが示されたが、ノンドープ純粋 V L A 溶液も、セラミックタイル上において高温でアニーリングされたコーティングに対する実験において抗菌性を示した。より厚みのあるコーティングをセラミック上で利用し得ることに注目するべきである。したがって、結果は、ガラスで行なわれた前の実験と必ずしも比較できない。

10

【 0 1 2 2 】

以下の表は、ノンドープコーティングの抗菌性能を示す結果を提供する。

【 0 1 2 3 】

表 3-コーティングされたセラミックタイルの、
可視光の下での M R S A に対するコーティングの性能

20

試料	暴露	希釈	コロニー算定	CFU/ml 回復
A3(1)	光	10 ⁻⁰	0, 0	0
		10 ⁻¹	0, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(2)		10 ⁻⁰	0, 0	0
		10 ⁻¹	0, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(3)		10 ⁻⁰	0, 0	0
		10 ⁻¹	0, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(1)	暗闇	10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 × 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	125, 140	
A3(2)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 × 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	90, 165	
A3(3)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 × 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	108, 89	

30

40

50

【 0 1 2 4 】

表 3 では、3 つの試料上のすべての M R S A の 5 の 1 o g 減少、すなわち、9 9 . 9 9 9 %、が可視光の存在の下で死滅し、コーティングの効率が示されていると理解できる。それとは対照的に、暗闇にあるときは、目立つ抗菌効果はなかった。

【 0 1 2 5 】

表 4-真菌、T. Rubumに対するコーティング性能

純粋な V L A 溶液を有し、且つ可視光の下で T. Rubum に対して試験された
コーティングされたタイル

試料	暴露	希釈	コロニー算定	CFU/ml 回復
A3(1)	光	10 ⁻⁰	0, 0	0
		10 ⁻¹	0, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(2)		10 ⁻⁰	43, 33	0.8×10 ⁴
		10 ⁻¹	7, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(3)		10 ⁻⁰	1, 0	0
		10 ⁻¹	0, 0	
		10 ⁻²	0, 0	
A3(1)	暗闇	10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.3×10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	68, 60	
A3(2)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.3×10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	62, 70	
A3(3)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.1×10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	54, 53	

10

20

30

【 0 1 2 6 】

表 4 では、コーティングによって、可視光の存在の下で 3 つの試料上の T . R u b u m を死滅させることにおいて 3 の 1 o g 減少、すなわち、9 9 . 9 %の効率という結果がもたらされ、コーティングの効率が示されていると理解できる。暗闇にあるときは、目立つ抗菌効果はなかった。

【 0 1 2 7 】

表5-試験#1及び#2に対してタイルのために使用される接種の算定

	算定(cfu/ml)	希釈	タイルのための接種(cfu/ml)
	試験#1		
血球計	4.7×10^8	1/470	1×10^6
プレートカウント	9.5×10^8	1/470	2×10^6
	試験#2		
血球計	4.5×10^8	1/450	1×10^6
プレートカウント	1.2×10^9	1/450	2.6×10^6

10

【 0 1 2 8 】

表6-セラミックタイル上のアニーリングされたコーティングが試験されたときの
大腸菌に対するコーティング性能

試料	#	光 CFU/ プレート	光 CFU/プレート	暗闇 CFU/ プレート	暗闇 CFU/プレート
ブランク	1	TNTC*	TNTC	TNTC	TNTC
	2	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
	3	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
	4	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
A1	1	0	0	TNTC	TNTC
	2	0	0	TNTC	TNTC
	3	0	0	TNTC	TNTC
	4	0	0	TNTC	TNTC
	5	0	0	TNTC	TNTC
A2	1	0	0	TNTC	TNTC
	2	24	480	31	620
	3	0	0	206	4120
	4	0	0	TNTC	TNTC
B1	1	TNTC	TNTC	0	0
	2	20	400	TNTC	TNTC
	3	274	5480	TNTC	TNTC
	4	47	940	0	0
	5	8	160	TNTC	TNTC

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

表 6 は、暗闇の中のブランク及び試料は抗菌効果を示さなかったことを示す。可視光の存在によって、コーティングされたタイル上の大腸菌が死滅し、すべての大腸菌の 5 の log 減少、すなわち、99.999% が試料 A 1 上のコーティングされたタイル上で死滅した。

【 0 1 3 0 】

コーティングの濃度を変えることによって、透明度及び性能の両方を変えることが可能である。薄いコーティング (G 2) 及び厚みのあるコーティング (G 1) は、純粋な V L A 溶液で大腸菌に対して試験された。結果は、以下の表 7 で提示された。

【 0 1 3 1 】

10

表 7 -log 減少が計算された状態での各試験条件に対する試料ごとの大腸菌の平均回復

試料	各試料に接種されたセルの総数	接種後の平均回復	log 減少
G1	1.9×10^6	2.1×10^2	4
G2	1.9×10^6	6.3×10^4	1.5

20

【 0 1 3 2 】

微生物負荷における最大の減少 (4 l o g) は、試料 G 1 で観察された。ガラスパネル G 2 は、G 1 と同一のガラスパネルであったが、非常に薄いコーティングで処理された。細菌負荷の 1 . 5 l o g 減少が、ガラスパネル G 2 から観察された。

【 0 1 3 3 】

本出願は、ガラス用コーティングの文脈で概して説明された。しかしながら、このコーティングプロセスは、ガラスとの使用に制限されず、セラミックを含む他の材料と使用され得ることを理解されたい。溶融温度は、コーティングプロセスで使用される材料よりも上回るべきであるため、どの材料がコーティングされ得るかに関連する一般的な制限は、材料の溶融温度によって決まることを理解されたい。

30

【 0 1 3 4 】

更に、本明細書に記載のコーティングは、その抗菌特性において有用であるが、改善された耐擦傷性を含むその他の利点を更に提供することができる。

【 0 1 3 5 】

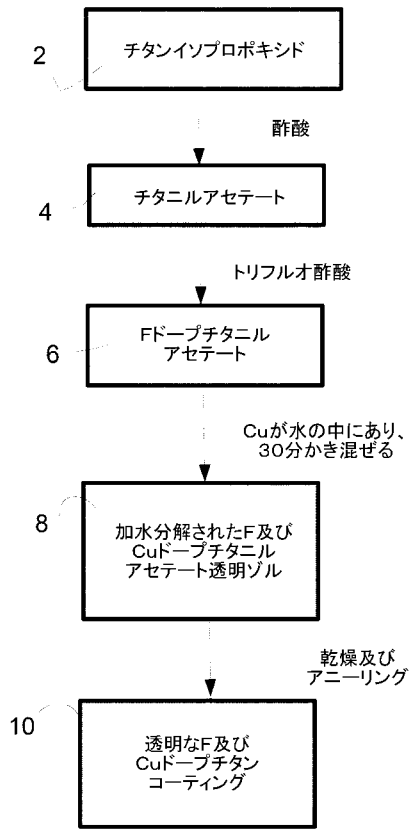
本出願では、w t % という表現は、% w t / w t という意味である。

【 0 1 3 6 】

本明細書で「含む / 含んでいる (c o m p r i s e s / c o m p r i s i n g) 」という用語が使用されるとき、それは、記載された特徴、整数、工程、又は成分の存在を特定するためであるが、1 つ又は複数の他の特徴、整数、工程、成分、又はそれらのグループの存在又は追加を除外しない。

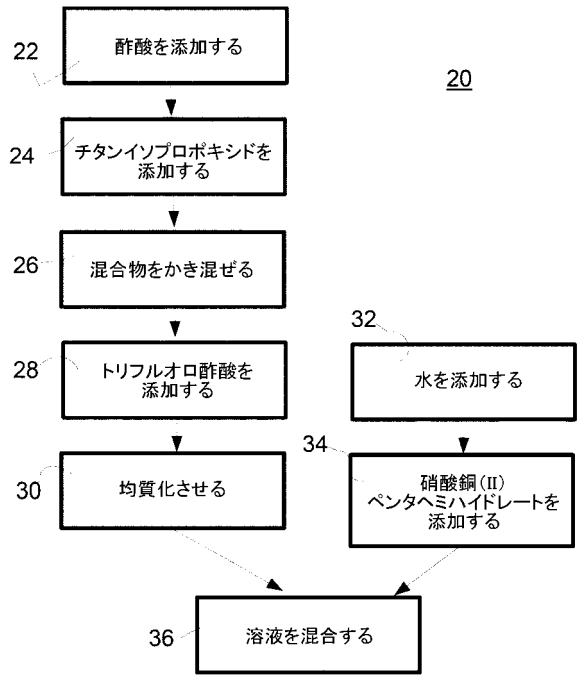
40

【 図 1 】



【 図 2 】

1



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/077561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N59/00 A01N59/20 C01G23/053 ADD. A01N37/02		
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) A01N B01J C01G C09D		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 8 551 909 B2 (ETACHERI VINODKUMAR [IE] ET AL) 8 October 2013 (2013-10-08) cited in the application	26-28, 35-41, 43-45
Y	the whole document	1-42
X	US 2013/122074 A1 (KERROD JULIE ELIZABETH [GB] ET AL) 16 May 2013 (2013-05-16)	26-28, 36, 39-41, 43-45
Y	the whole document	1-42
X	US 6 074 981 A (TADA HIROAKI [JP] ET AL) 13 June 2000 (2000-06-13) column 4, line 13 - line 27 column 6, line 21 - line 27	26-28, 37,39, 40,43-45
<input 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 *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 2 February 2015		Date of mailing of the international search report 10/02/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertrand, Franck

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 8551909	B2	08-10-2013	EP 2257374 A2 IE 20090181 A1 US 2011028311 A1 WO 2009113045 A2	08-12-2010 28-10-2009 03-02-2011 17-09-2009
US 2013122074	A1	16-05-2013	AU 2012340198 A1 CA 2856095 A1 CN 104010724 A EP 2780108 A1 KR 20140099905 A TW 201328779 A US 2013122074 A1 WO 2013074984 A1	26-06-2014 23-05-2013 27-08-2014 24-09-2014 13-08-2014 16-07-2013 16-05-2013 23-05-2013
US 6074981	A	13-06-2000	DE 69732285 D1 EP 0870530 A1 US 6074981 A US 6194346 B1 WO 9805413 A1	24-02-2005 14-10-1998 13-06-2000 27-02-2001 12-02-1998

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	4 J 0 3 8
C 0 3 C 17/25 (2006.01)	C 0 3 C 17/25	A
C 0 4 B 41/64 (2006.01)	C 0 4 B 41/64	
C 0 4 B 41/88 (2006.01)	C 0 4 B 41/88	A
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02	J
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J 37/04	1 0 2
B 0 1 J 23/72 (2006.01)	B 0 1 J 23/72	M
B 0 5 D 5/00 (2006.01)	B 0 5 D 5/00	Z
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72) 発明者 ビッライ, サレシュ

アイルランド国 カウンティー ダブリン, ルーカン, リッフィー テラス 1 5

(72) 発明者 キャロル, ドクター ジョアンナ

アイルランド国 ダブリン, 2 4, セント マエルーアーズ パーク 1 1 3 ストリート

F ターム (参考) 4D075 AA17 AB01 AC21 AC47 AC64 BB16X BB24Z BB93Z BB95Z DB04
DB07 DB12 DB14 DB31 EA12 EB16 EB19 EC01 EC07 EC10
EC54
4G028 CA01 CB02 CB08 CC01 CD02 CD03
4G059 AA01 AA04 AA08 AC18 AC22 EA04 EA18 EB06 EB07
4G169 AA03 AA08 AA09 BA14C BA21C BA48C BE06C BE08C FA01 FA02
FA06 FB06 FB14 FB30 FC02 FC04 FC07 FC08 HA02 HB02
HC02 HD07 HE07
4H011 AA02 BA01 BA06 BB18 BC06 BC18 DA13
4J038 AA011 HA161 HA336 HA376 JA35 JC40 KA06 MA08 NA03 PA18
PC03 PC04 PC08