(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/181494 A1

(51) 国際特許分類:
A01N 59/16 (2006.01) *A01P 1/00* (2006.01)
A01N 31/02 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/007262

(22) 国際出願日： 2024年2月28日(28.02.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-030484 2023年2月28日(28.02.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 関本 訓士 (**SEKIMOTO Satoshi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 寺島 彩子(**TERASHIMA Ayako**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 梅田 慎介, 外(**UMEDA Shinsuke** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番５号 丸の内北口ビル２１階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/181494 A1

(54) **Title:** ANTIMICROBIAL AGENT

(54) 発明の名称： 抗菌剤

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a new means capable of enhancing the antimicrobial effect of an alcohol in an antimicrobial treatment within a prescribed space. The present invention provides an antimicrobial agent containing platinum-group-element-supported porous silica, and an antimicrobial method including the coexistence of platinum-group-element-supported porous silica and an alcohol.

(57) 要約: 本発明は、所定の空間内の抗菌処理において、アルコールが奏する抗菌作用の効果を増強することを可能とする、新たな手段を提供することを目的とするものであり、白金族元素担持多孔質シリカを含む抗菌剤、ならびに白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを共存させることを含む抗菌方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 抗菌剤

技術分野

[0001] 本発明は、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを共存させて作用させることを含む抗菌方法に関する。

背景技術

[0002] アルコールによる微生物に対する抗菌作用（増殖抑制、殺菌等）は以前より知られており、アルコールは抗菌剤として様々な形態で多岐にわたって利用されている。例えば、アルコールを何らかの媒体に含浸させてなるアルコール蒸散剤（アルコール揮発剤等とも称される）は、このアルコールの抗菌作用を利用したものであり、媒体よりアルコールが揮発して発生したアルコール蒸気が、所定の空間内に拡散して広く抗菌効果を発揮する。一般的に、空間内のアルコール濃度を０．３Ｖｏｌ％以上とすることで抗菌効果が得られるとされ（非特許文献１）、この濃度が達成又は保持されるようにアルコール量等が調整される。

[0003] また、白金族金属を含有する粒子を担持した多孔質シリカが、抗菌用多孔質材料及び防カビ用多孔質材料として利用できることが知られており（特許文献１、特許文献２）、菌液に各材料を添加して保存したところ、大腸菌、黄色ブドウ球菌、アオカビに対して高い抗菌性能、防カビ性能を発揮したことが確認されている。また、この防カビ用多孔質材料を食品と共に保存することによって、食品におけるカビの発生が抑制されたことが確認されている（非特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－１３６６５５号公報

特許文献2：特開２０１９－１３７６３７号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：株式会社サンコー商事ホームページ、「アルコール蒸散剤による食品の保存」（https://www.sanko-shoji.jp/lecture/cn8/pg128380.html）２０２３年２月１日時点

非特許文献2：株式会社フルヤ金属ホームページ、「FT-eco触媒の試験動画」（https://www.furuyametals.co.jp/technology/r_and_d.html）２０２３年２月１日時点

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] アルコールは特有の刺激臭を有することから、アルコールを所定の空間内に０．３Ｖｏｌ％以上の濃度で拡散させた場合に、この匂いが当該空間内やそこに保存される物に、充満・吸着し、異臭や変質等の原因となる場合があった。そのため、アルコールの量を減じながらも、抗菌効果を維持又は増強することを可能とする新たな手段が切望されていた。

[0007] 本発明は、所定の空間内の抗菌処理において、アルコールが奏する抗菌作用の効果を増強することが可能であり、アルコールの量を減じたとしても抗菌効果を維持又は増強することを可能とする、新たな手段を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを共存させて作用させることによって、白金族元素担持多孔質シリカ及びアルコールのそれぞれが奏する抗菌効果より予想される効果（相加的効果）と比べて、顕著に高い抗菌効果（相乗的効果）が得られることを見出した。

[0009] 本発明は、このような新規知見に基づいて達成されたものであり、以下の発明を包含する。

［１］ 白金族元素担持多孔質シリカを含む抗菌剤。

［２］ 前記白金族元素担持多孔質シリカの細孔のＤｍａｘの±２０％の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の９０％以下である、［１］の抗菌剤。

［３］　前記白金族元素担持多孔質シリカの細孔の最頻直径（Ｄｍａｘ）が２．０ｎｍ以上である［２］の抗菌剤。

［４］　前記白金族元素担持シリカが下記式（１）を満たす、［１］～［３］のいずれかの抗菌剤。

Ａ／（Ａ＋Ｂ）×１００≧５％・・・式（１）

（前記式（１）中、Ａは、水酸化物の状態でシリカに担持された白金族元素の数を表し、Ｂは金属の状態で多孔質シリカに担持された白金族元素の数を表す。）

［５］　非結晶質である、［１］～［４］のいずれかの抗菌剤。

［６］　前記白金族元素担持多孔質シリカは三次元細孔構造を有する［５］の抗菌剤。

［７］　アルコールが共存する条件下で用いられる、［１］～［６］のいずれかの抗菌剤。

［８］　前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源から放出される、［７］の抗菌剤。

［９］　前記アルコールが０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存する、［７］又は［８］の抗菌剤。

［１０］　白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを含む、抗菌剤。

［１１］　前記アルコールをアルコール蒸散剤の形態で含む、［１０］の抗菌剤。

［１２］　前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度を生じる量にて含む、［１０］又は［１１］の抗菌剤。

［１３］　白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とを備える、抗菌デバイス。

［１４］　前記アルコール発生源が噴霧器である、［１３］の抗菌デバイス。

［１５］　前記アルコール発生源が０．０１５ｖｏｌ％以上の濃度にて気相アルコールを生じる、［１３］又は［１４］の抗菌デバイス。

［１６］　［１０］～［１２］のいずれかの抗菌剤、又は［１３］～［１５］のいずれかの抗菌デバイスを備える、物品。

［１７］　袋、容器、フィルター、冷蔵庫、冷凍庫、コンテナ、エアコンディショナー、空気清浄機、車両、船舶、又は航空機である、［１６］の物品。

［１８］　白金族元素担持多孔質シリカと、アルコールとを共存させることを含む、抗菌方法。

［１９］　前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源の形態である、［１８］の抗菌方法。

［２０］　前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存させることを含む、［１８］又は［１９］の抗菌方法。

［２１］　白金族元素担持多孔質シリカとアルコールの共存下に、食品を保存することを含む、食品の保存方法。

［２２］　前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源の形態である、［２１］の保存方法。

［２３］　前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存させることを含む、［２１］又は［２２］の保存方法。

本明細書は本願の優先権の基礎である２０２３年２月２８日に出願された日本国特許出願２０２３－０３０４８４号の明細書等に記載される内容を包含する。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとりいれるものとする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、所定の空間内の抗菌処理において、アルコールが奏する抗菌作用の効果を白金族元素担持多孔質シリカとの共存により相乗的に増強することが可能であり、アルコールの量を減じたとしても抗菌効果を維持又は増強することを可能とする、新たな手段を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、下記実施例において、白金族元素担持多孔質シリカとエタノールに基づく抗菌活性の測定に用いた試験区の構成を示す。１：パウチ袋、２：白金担持メソポーラスシリカ分包、３：定性濾紙を入れたポリスチレン製シャーレ、４：試験菌（寒天培地）、５：スペーサー。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定はされない。

以下に、まず、本発明に用いられる各要素及び用語について説明する。

[0013] １．白金族元素担持多孔質シリカ

本発明において、「白金族元素担持多孔質シリカ」とは、金属及び／又は化合物の状態で白金族元素が担持された多孔質シリカを意味する。白金族元素は、多孔質シリカ表面に粒状物の状態で保持されていてもよいし、一部が多孔質シリカの細孔壁内に浸透していてもよい。また、白金族元素の少なくとも一部が、直接又は他の元素を介して多孔質シリカの珪素原子と結合していてもよいし、他の元素や化合物と結びついた形で存在していてもよい。なお、本明細書において「多孔質シリカ」を、「メソポーラスシリカ」と記載する場合があるが、これらの用語は相互互換的に用いられる。

[0014] 「白金族元素」とは、周期表において第５及び第６周期の第８～１０族に位置する元素である。すなわち、白金族元素とは、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、又はオスミウムが挙げられる。本明細書において、白金族元素担持多孔質シリカが担持する白金族元素は１種であってもよいし、２種以上であってもよい。これらのなかでも、多孔質シリカが担持する白金族元素は白金元素であることが好ましい。

[0015] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、下記式（１）を満たすことが好ましい。

Ａ／（Ａ＋Ｂ）×１００≧５％・・・式（１）

式（１）中、Ａは水酸化物の状態で多孔質シリカに担持された白金族元素の数を表し、Ｂは金属の状態で多孔質シリカに担持された白金族元素の数を

表す。

[0016] 白金族元素担持多孔質シリカが式（１）を満たすことにより、アルコールとの共存下において、優れた抗菌効果を発揮しやすい。

[0017] アルコールの酸化反応では、白金表面でアルコールが酸化され、ヒドロキシ基が一酸化炭素および酸素を逐次的に活性化している。そのため、白金族元素担持多孔質シリカにおいて水酸化物の状態で存在する白金族元素の割合が５％以上となることにより、酸化反応がより有利に進むと考えられる。

[0018] なお、金属の状態で多孔質シリカに担持された白金元素の数及び水酸化物の状態で多孔質シリカに担持された白金元素の数は、従来公知の元素分析手法により測定することができる。例えば、一実施形態において、白金族元素担持多孔質シリカに担持された白金元素の数及び水酸化物の状態で多孔質シリカに担持された白金元素の数は、Ｘ線光電子分光法を用いて、下記の条件にて分析して測定する。得られた光電子スペクトル強度の面積%より、水酸化白金の含有量(atm%)を算出する。

[0019] ＜Ｘ線光電子分光法＞

装置：KRATOS ULTRA2

Ｘ線源：単色化Al-Kα, 出力15kV-75W or 225W (5mA or 15mA)

帯電中和：Filament current, Filament bias, Charge balance=0.43V,1V, 4V

分光系：パスエネルギー

ワイドスペクトル 160eV,

ナロースペクトル 20eV(O_{1s},Si_{2p},Pt_{4f}),80eV(C_{1s})

測定領域（Collimation, lens）：700μm×300μm(Slot, Hybrid)

取り出し角（表面より）：90°

エネルギー補正：Si_{2p}＝103.5eV

[0020] なお、本明細書中、金属の状態で担持された白金族元素を白金族金属と称し、水酸化物の状態で担持された白金族元素を白金族元素含有水酸化物と称す場合もある。

[0021] 上記式（１）の通り、Ａ／（Ａ＋Ｂ）×１００は５％以上が好ましく、１０％以上がさらに好ましいが、なかでも、１５％以上であることがより好ましく、２０％以上であることがさらに好ましい。金属状態の白金を十分に確保する観点から、５０％以下が好ましく、４０％以下がさらに好ましく、３０％以下が最も好ましい。

[0022] また、本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは複数種の白金族元素が担持されていてもよい。さらに、白金族元素担持多孔質シリカに白金族金属と白金族元素含有水酸化物が担持されている場合、金属の状態で担持される白金族元素と、水酸化物の状態で担持される白金族元素の種類は同じであってもよいし、異なっていてもよい。しかしながら、上述の通り白金族元素は白金元素であることが好ましく、この場合、式（１）中のＡ及びＢの白金族元素は白金元素として、上記式（１）を満たすことが特に好ましい。

[0023] 白金族元素担持多孔質シリカ１００質量部における白金族元素の割合は、アルコールとの接触効率向上の観点から、０．１質量部以上であることが好ましく、０．５質量部以上であることがさらに好ましく、一方、耐久性の観点から、５質量部以下であることが好ましく、４質量部以下であることがさらに好ましい。

[0024] 白金族元素担持多孔質シリカの平均粒子径は特段の制限はないが、粒子の凝集を抑制するために、１μｍ以上であることが好ましく、３μｍ以上であることがさらに好ましく、５μｍ以上であることが特に好ましく、一方、粒子の表面積をある程度保つために１，０００μｍ以下であることが好ましく、８００μｍ以下であることがさらに好ましく、６００μｍ以下であることが特に好ましい。なお、白金族元素担持多孔質シリカの平均粒子径は、レーザー回折粒度分布計により測定することができる。

[0025] 白金族元素担持多孔質シリカの細孔容積は特段の制限はないが、アルコールとの接触効率向上の観点から、０．３ｍＬ／ｇ以上であることが好ましく、０．４ｍＬ／ｇ以上であることがさらに好ましく、０．５ｍＬ／ｇ以上であることが特に好ましく、一方、製造のしやすさから１．６ｍＬ／ｇ以下で

あることが好ましく、１．５ｍＬ／ｇ以下であることがさらに好ましく、１．３ｍＬ／ｇ以下であることが特に好ましい。また、白金族元素担持多孔質シリカの比表面積は、特段の制限はないが、２００m^2／ｇ以上であることが好ましく、一方、１０００m^2／ｇ以下であることが好ましく、８００m^2／ｇ以下であることがさらに好ましく、７００m^2／ｇ以下であることが特に好ましい。なお、これらの細孔容積及び比表面積の値は、窒素ガス吸脱着によるＢＥＴ法で測定することができる。

[0026] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、窒素ガス吸脱着法で測定した等温脱着曲線から、E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Haklenda, J. Amer. Chem. Soc., vol. 73, 373 (1951) に記載のＢＪＨ法により算出される細孔分布曲線、即ち、細孔直径ｄ（ｎｍ）に対して微分窒素ガス吸着量（ΔＶ／Δ（ｌｏｇｄ）；Ｖは窒素ガス吸着容積）をプロットした図上での最頻直径（Ｄｍａｘ）が２０ｎｍ未満であることが好ましい。反応物であるアルコールが孔内に効率よく侵入し、反応後に抗菌成分を含む生成物が効率的に拡散しやすい観点から、最頻直径（Ｄｍａｘ）の下限は、２．０ｎｍ以上が好ましく、３．０ｎｍ以上がさらに好ましく、最も好ましくは、３．５ｎｍ以上である。

[0027] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、上記の最頻直径（Ｄｍａｘ）の値の±２０％の範囲にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の４０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがさらに好ましい。また、上記の最頻直径（Ｄｍａｘ）の値を中心として±２０％の範囲にある細孔の総容積は、全細孔容積の９０％以下であることが好ましい。このことは、白金族元素担持多孔質シリカが有する細孔の直径が、最頻直径（Ｄｍａｘ）付近の細孔で揃っていることを意味する。

[0028] 白金族元素担持多孔質シリカの細孔の最頻直径(Ｄｍａｘ)が上記のように２．０ｎｍ以上、Ｄｍａｘの±２０％の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の９０％以下であることにより、反応物や生成物の拡散に有利であると考えられる。上記のＤｍａｘの±２０％の範囲にある細孔の容積の割合は、窒素

ガス吸脱着法で測定した等温脱着曲線から、E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Haklenda, J. Amer. Chem. Soc., vol. 73, 373 (1951) に記載のＢＪＨ法により算出される細孔分布曲線、細孔直径ｄ（ｎｍ）に対して微分窒素ガス吸着量（ΔＶ／Δ（ｌｏｇｄ）；Ｖは窒素ガス吸着容積）をプロットした図上で、ベースラインから最頻直径（Ｄｍａｘ）までの高さと、最頻直径（Ｄｍａｘ）の値を中心として±２０％の範囲の幅（Ｗ）をとった場合のベースラインから（Ｗ）までの高さの比から算出される。

[0029] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、上記のＢＪＨ法により算出された最頻直径（Ｄｍａｘ）における微分細孔容積ΔＶ／Δ（ｌｏｇｄ）が、２～２０ｍＬ／ｇであることが好ましく、３～１２ｍＬ／ｇであることが特に好ましい（なお、上式において、ｄは細孔直径（ｎｍ）であり、Ｖは窒素ガス吸着容積である）。微分細孔容積ΔＶ／Δ（ｌｏｇｄ）が前記範囲に含まれるものは、最頻直径（Ｄｍａｘ）の付近に揃っている細孔の絶対量が極めて多いものと言える。

[0030] また、本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、以上の細孔構造の特徴に加えて、その三次元構造を見るに、非結晶質であること、即ち、結晶性構造が認められないことが好ましく、とりわけ、三次元細孔構造を有することが好ましい。このことは、白金族元素担持多孔質シリカをＸ線回折で分析した場合に、結晶性ピークが 実質的に認められないことを意味する。なお、本明細書において非結晶質の多孔質シリカは、結晶性の多孔質シリカに較べて、極めて生産性に優れている。

[0031] 本発明における白金族元素担持多孔質シリカの製造方法は特段の制限はないが、好ましくは、白金元素含有化合物や白金族元素を含む有機錯体等の白金族元素の原料と多孔質シリカとの混合物を還元することにより得ることができる。例えば、白金族元素の原料を含む水溶液を調整し、多孔質シリカを含侵させ、乾燥後、還元処理を行うことにより白金族元素担持多孔質シリカを得ることができる。

[0032] 白金族元素含有化合物としては、例えば、白金族元素の塩酸塩、硝酸塩、

硫酸塩等が挙げられる。

[0033] なお、本発明における白金族元素担持多孔質シリカは、通常、特定量の白金族元素含有水酸化物が担持されているが、当該水酸化物量は、白金族元素を担持させる多孔質シリカ内部のシラノール基量により調整することができる。すなわち、得られる白金族担持多孔質シリカの白金族元素含有水酸化物の担持量を多くする場合、内部のシラノール基量が多い多孔質シリカを使用すればよい。一方、得られる白金族担持多孔質シリカの白金族元素含有水酸化物の担持量を少なくする場合、内部のシラノール基量が少ない多孔質シリカを使用すればよい。なお、多孔質シリカの内部のシラノール基量は多孔質シリカ製造の際の合成条件により調整することができる。なお、特開２０１７－２３８８９号公報に記載のメソポーラスシリカの製造条件の場合、有機原料を鋳型として使用しており、縮重合反応後に有機原料を４００～８００℃の高温で焼成して除去する必要があるために、本実施形態に係る白金族元素担持多孔質シリカのような式（１）を満たす白金族元素担持多孔質シリカは得られ難い。

[0034] 白金族元素を担持させる前の多孔質シリカのＢＥＴ比表面積、細孔容積、及び粒子径は特段の制限はなく、所望の白金族元素担持多孔質シリカが得られるように、適宜選択すればよい。従って、これらの好ましい範囲は上述の白金族元素担持多孔質シリカで挙げた範囲と同じである。

[0035] 多孔質シリカの製造方法は特段の制限はなく、例えば、珪酸アルカリ塩を加水分解して得られるシリカヒドロゲル、又はシリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカヒドロゲルを、熟成すること無しに水熱処理する方法を応用して製造することができ、好ましくは、シリコンアルコキシドを加水分解する方法が挙げられる。

[0036] シリコンアルコキシドとしては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の炭素数１～４の低級アルキル基を有するトリまたはテトラアルコキシシラン或いはそれらのオリゴマーが挙げられるが、

好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン及びそれらのオリゴマーである。以上のシリコンアルコキシドは蒸留により容易に精製し得るので、高純度のシリカゲルの原料として好適である。シリコンアルコキシド中の金属不純物の総含有量は、好ましくは１００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１０ｐｐｍ以下である。金属不純物の含有量は、多孔質シリカ中の不純物の測定法と同じ方法で測定できる。

[0037] シリコンアルコキシドの加水分解は、シリコンアルコキシド１モルに対して、通常２～２０モル、好ましくは３～１０モル、特に好ましくは４～８モルの水を用いて行う。シリコンアルコキシドの加水分解により、シリカのヒドロゲルとアルコールが生成する。この加水分解反応は、通常、室温から１００℃程度で行うが、加圧下で液相を維持することでより高い温度で行うことも可能である。反応時間は反応液組成（シリコンアルコキシドの種類や、水とのモル比）並びに反応温度に依存し、ゲル化するまでの時間が異なるので、一概には規定されない。反応時間は通常ヒドロゲルの破壊応力が６ＭＰａを越えない時間である。なお、反応系に、触媒として、酸、アルカリ、塩類などを添加することで加水分解を促進させることができる。しかしながら、かかる添加物の使用は、後述のように、生成したヒドロゲルの熟成を引き起こすことになるので、多孔質シリカの製造においては使用しないことが好ましい。

[0038] 上記のシリコンアルコキシドの加水分解反応では、シリコンアルコキシドが加水分解してシリケートが生成するが、引き続いて該シリケートの縮合反応が起こり、反応液の粘度が上昇し、最終的にゲル化してシリカヒドロゲルとなる。多孔質シリカを製造するためには、上記の加水分解により生成したシリカのヒドロゲルの硬さが上昇しないように、実質的に熟成することなく、直ちに水熱処理を行うことが好ましい。

[0039] 上記にある、加水分解により生成したシリカのヒドロゲルを、実質的に熟成することなく、直ちに水熱処理を行うということは、シリカのヒドロゲルが生成した直後の軟弱な状態が維持されたままで、次の、水熱処理に供する

ようにするということを意味する。シリコンアルコキシドの加水分解反応系に酸、アルカリ、塩類等を添加すること、または該加水分解反応の温度を厳しくし過ぎることなどは、ヒドロゲルの熟成を進行させるため好ましくない。また、加水分解後の後処理における水洗、乾燥、放置などにおいて、必要以上に温度や時間をかけない方が好ましい。

[0040] 水熱処理の条件としては、水の状態が液体、気体のいずれでもよく、溶媒や他の気体によって希釈されていてもよいが、好ましくは液体の水が使われる。シリカのヒドロゲルに対して、通常０．１～１０重量倍、好ましくは０．５～５重量倍、特に好ましくは１～３重量倍の水を加えてスラリー状とし、通常４０～２５０℃、好ましくは５０～２００℃の温度で、通常０．１～１００時間、好ましくは１～１０時間実施される。水熱処理に使用される水には低級アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノールなどが含まれてもよい。また、メンブランリアクターなどを作る目的で、多孔質シリカを膜状あるいは層状に粒子、基板、あるいは管などの基体上に形成させた材料の場合にも、この水熱処理方法は適用される。

[0041] 以上の水熱処理条件において、温度を高くすると得られる多孔質シリカの細孔径、細孔容積が大きくなる傾向がある。また、処理時間とともに、得られる多孔質シリカの比表面積は、一度極大に達した後、緩やかに減少する傾向がある。以上の傾向を踏まえて、所望の物性値に応じて条件を適宜選択する必要があるが、水熱処理は、多孔質シリカの物性を変化させる目的なので、通常、前記の加水分解の反応条件より高温条件とすることが好ましい。

[0042] 水熱処理の温度、時間を上記範囲内に設定すると本発明における多孔質シリカを得やすくなる。逆に、例えば、水熱処理の温度が高すぎると、多孔質シリカの細孔径、細孔容積が大きくなりすぎ、また、細孔分布も広がる。逆に、水熱処理の温度が低過ぎると、生成する多孔質シリカは、架橋度が低く、熱安定性に乏しくなる傾向がある。

[0043] なお、水熱処理をアンモニア水中で行うと、純水中で行う場合よりも低温で同様の効果が得られる。また、アンモニア水中で水熱処理すると、純水中

で処理する場合と比較して、最終的に得られる多孔質シリカは一般に疎水性となるが、通常３０～２５０℃、好ましくは４０～２００℃という比較的高温で水熱処理すると、特に疎水性が高くなる。ここでのアンモニア水のアンモニア濃度としては、好ましくは０．００１～１０ｖｏｌ％、特に好ましくは０．００５～５ｖｏｌ％である。

[0044] 水熱処理されたシリカヒドロゲルは、通常４０～２００℃、好ましくは６０～１２０℃で乾燥させる。乾燥方法は特に限定されるものではなく、バッチ式でも連続式でもよく、且つ、常圧でも減圧下でも乾燥させることができる。必要に応じ、原料のシリコンアルコキシドに由来する炭素分が含まれている場合には、通常４００～６００℃で焼成除去することができる。また、表面状態をコントロールするため、最高９００℃の温度で焼成することもある。更に、必要に応じて粉砕、分級してもよい。

[0045] 結晶構造を有する多孔質シリカは、水中熱安定性に乏しくなる傾向にあり、ゲル中に細孔を形成するのに用いられる界面活性剤等のテンプレートの存在下でシリコンアルコキシドを加水分解すると、ゲルは容易に結晶構造を含むものとなる。また、テンプレートを反応工程後除去するために高温で焼成する必要があり、内部のシラノール基量が減少してしまうために、得られる白金族元素担持多孔質シリカ中の白金族元素含有水酸化物の割合が低下する傾向がある。従って、本発明においては、界面活性剤等のテンプレートの非存在下で、すなわち、これらがテンプレートとしての機能を発揮するほどの量は存在しない条件下で加水分解するのが好ましい。

[0046] ２．アルコール

本発明において、「アルコール」とは、水酸基を有する有機化合物であり、本発明においては、モノアルコールであっても、ジオールであっても、多価アルコールであってもよい。本発明において「アルコール」とは、これらのなかでもとりわけ、食品の近傍で利用する観点より、食品または食品添加物として一般的に使用されている、エタノールが好ましい。

[0047] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカと共に用いられるアルコー

ルの状態は、気体状、あるいは、気体状のアルコールを発生することができる限り、液体であっても、固体であってもよい。固体である場合は、昇華するアルコールを用いることが好ましい。

アルコールが液体の場合には、通常５０ｖｏｌ％以上、好ましくは７０ｖｏｌ％以上、より好ましくは９０ｖｏｌ％以上、さらに好ましくは９９ｖｏｌ％以上のアルコール水溶液を用いることができ、霧状、液滴状、あるいは、何らかの媒体に含浸させた状態で用いることができる。何らかの媒体に含浸させた状態のアルコールは、本発明において「アルコール蒸散剤」と記載され、これは、気体状のアルコールを徐々に蒸散することができ、徐放性を付与できる観点から好ましい。アルコールを含浸させる媒体としては、液体状のアルコールを担持することができ、気体状のアルコールを徐々に蒸散できるものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、多孔質シリカ、珪藻土、パルプ、紙片、フェルト、不織布、セルロース、脱脂綿、ゲル、澱粉、シクロデキストリン、バーミキュライト、活性炭等が挙げられるが、多孔質シリカが好ましく、特にそのうちでも、十分な細孔容積を有する観点から、Ｂ型シリカがより好ましい。あるいは、アルコールは、「アルコール発生源」より放出されたものであってもよい。「アルコール発生源」とは、アルコールを揮発、蒸発、または噴霧させる機構を意味し、当該機能を有する限り、構造上の制限はない。アルコールを揮発させる機構としては、アルコールを含浸した担体を保持する機構が挙げられる。アルコールを蒸発させる機構としては、加熱機構、超音波機構が挙げられる。アルコールを噴霧させる機構としては、霧吹きを含む噴霧機が挙げられる。アルコールを霧状、又は液滴状とする場合には、噴霧器等を利用することができる。本発明において「アルコール発生源」としては、それ自体の劣化を防ぐために、アルコールを発生／含有する飲食品は含まれないことが好ましい。

[0048] ３．抗菌

本発明において「抗菌」とは、少なくとも菌の生育を抑制、又は阻止することを意味する。「菌」としては、細菌や真菌等が挙げられ、例えば、大腸

菌、酵母、菌類（カビ）等が挙げられるが、これらに限定はされない。本発明における「抗菌」の効果は、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを共存させることによってもたらされる抗菌効果である。この抗菌効果の作用機序は明らかではないが、白金族元素担持多孔質シリカにおける白金族元素が、気体状のアルコールを酸化してラジカルを発生させ、このラジカルが菌の生育を抑制、又は阻止すると考えられる。

[0049] 本発明において、アルコールとしてエタノールを用いた場合、エタノールからアセトアルデヒドを介して過酢酸、酢酸が生じる。アセトアルデヒドから抗菌作用の高い過酢酸が発生すると考えられる。

[0050] 次いで、以下に本発明の実施の形態について説明する。

[0051] ４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤

一態様において、本発明は、白金族元素担持多孔質シリカを含む抗菌剤に関するものであり、当該抗菌剤は、アルコールが共存する条件下で用いられることを特徴とするものである。

[0052] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールが「共存」するとは、気体状のアルコール、又は蒸散もしくは昇華したアルコールが白金族元素担持多孔質シリカに到達可能であることを意味する。白金族元素担持多孔質シリカとアルコールが共存することは、白金族元素担持シリカゲルから３０ｃｍ以内の気体を採取し、ガスクロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー質量分析法により分析することで、確認することができる。白金族元素担持多孔質シリカとアルコールを共存させる方法としては、例えば、任意の形態のアルコールそのものを利用するか、又は、化学反応によりアルコールを発生させる方法等が挙げられるが、これらに限定はされない。アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカの使用を開始させる時に共存させ、その後新たに追加して共存させなくともよいし、あるいは、白金族元素担持多孔質シリカを使用する全期間中に、間欠的に追加して共存させてもよい。アルコールは、上述のアルコール蒸散剤やアルコール発生源から放出させることができる。

[0053] 本発明において、アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で用いることができ、共存する白金族元素担持多孔質シリカの種類、量、形態や、抗菌対象の種類、量、及びそれを含む空間の大きさ等の要因に応じて、適宜設定することができる。例えば、本発明において、アルコールは、当該抗菌剤が使用される空間内の気体状のアルコール濃度が、通常０．０１ｖｏｌ％以上（１００ｐｐｍ以上）、好ましくは０．０１５ｖｏｌ％以上（１５０ｐｐｍ以上）、より好ましくは０．０３ｖｏｌ％以上（３００ｐｐｍ以上）、さらに好ましくは０．０６ｖｏｌ％以上（６００ｐｐｍ以上）となる量にて共存させることができ、その上限は特に限定されないが、例えば、通常０．３ｖｏｌ％未満（３０００ｐｐｍ未満）、好ましくは０．２ｖｏｌ％以下（２０００ｐｐｍ以下）、より好ましくは０．１ｖｏｌ％以下（１０００ｐｐｍ以下）となる量にて共存させることができる。前記アルコール濃度は、所望の抗菌効果を十分に発現しやすい点では高いことが好ましく、また、アルコール量が少なく経済的であり、アルコール臭を感じ難い点では低いことが好ましい。

[0054] 例えば、本発明において、アルコールは、当該抗菌剤が使用される空間の容量１Ｌあたり、通常２０μＬ以上、好ましくは４５μＬ以上、より好ましくは９０μＬ以上となる量比（割合）にて共存させることができ、その上限は特に限定されないが、例えば、通常３０００μＬ未満、好ましくは１０００μＬ以下、より好ましくは５００μＬ以下となる量にて共存させることができる。前記アルコールの量が多いことにより、所望の効果を十分に得やすいが、また、アルコール量が少なく経済的であり、アルコール臭を感じ難い点では低いことが好ましい。

[0055] 例えば、本発明において、アルコールは、当該抗菌剤に含まれる白金族元素担持多孔質シリカ１ｇあたり、通常２０μＬ以上、好ましくは４５μＬ以上、より好ましくは９０μＬ以上となる量比（割合）にて共存させることができ、その上限は特に限定されないが、例えば、通常３０００μＬ未満、好ましくは１０００μＬ以下、より好ましくは５００μＬ以下となる量にて共

存させることができる。前記アルコールの量が多いことにより、所望の効果を十分に得やすいが、また、アルコール量が少なく経済的であり、アルコール臭を感じ難い点では低いことが好ましい。

[0056] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、任意の量で含むことができ、共存するアルコールの種類、量、形態や、抗菌対象の種類、量、及びそれを含む空間の大きさ等の要因に応じて、適宜設定することができる。例えば、本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは通常０．００１ｇ以上、好ましくは０．０１ｇ以上、より好ましくは０．０５ｇ以上、さらに好ましくは０．１ｇ以上、特に好ましくは１ｇ以上の量にて用いることができ、その上限は特に限定されないが、例えば、通常１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、より好ましくは３ｇ以下、さらに好ましくは１ｇ以下、特に好ましくは０．５ｇ以下の量にて用いることができる。白金族元素担持多孔質シリカの量が多いことにより、所望の効果を十分に得やすいが、また、量が少ない方が経済的であり、生産性の観点から好ましい。

[0057] 本発明に係る抗菌剤は、任意の形態を有することが可能であり、例えば、粉末状、顆粒状、ペレット状、タブレット状等の形態とすることができ（これらの形態に限定はされない）、必要に応じてさらに、抗菌剤の製造において一般的に用いられている、賦形剤、結合剤、滑沢剤、酸化防止剤等（これらに限定はされない）のその他の成分の一又は複数種を、本発明の効果を損なわない範囲の量で適宜含めて、所望の形態とすることもできる。

[0058] 本発明に係る抗菌剤は、必要に応じて、気体状のアルコールを透過させることができ、白金族元素担持多孔質シリカが放出されない包材に入れてもよい。包材は、布、紙、樹脂フィルム等を利用することができる。

[0059] ５．白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを含む抗菌剤

また別の態様において、本発明は、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを含む、抗菌剤に関するものである。

[0060] 本発明において、白金族元素担持多孔質シリカは、アルコールとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で含むことができ、そ

の量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた白金族元素担持多孔質シリカの量の範囲と同じである。

[0061] 白金族元素担持多孔質シリカは、任意の形態とすることが可能であり、例えば、粉末状、顆粒状、ペレット状、タブレット状等の形態とすることができ（これらの形態に限定はされない）、必要に応じてさらに、抗菌剤の製造において一般的に用いられている、賦形剤、結合剤、滑沢剤、酸化防止剤等（これらに限定はされない）のその他の成分の一又は複数種を、本発明の効果を損なわない範囲の量で適宜含めて、所望の形態とすることもできる。

[0062] 本発明において、アルコールは任意の形態で含むことが可能であるが、生産性や取扱いの容易性の観点から、上述のアルコール蒸散剤の形態が好ましい。

[0063] 本発明に係る抗菌剤において、アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で含めることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げたアルコールの量の範囲と同じである。

[0064] 本発明に係る抗菌剤は、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとが共存する条件下で用いられるものであり、本発明の使用時において当該「共存」を達成し得る限り、両者は一つにパッケージされていてもよいし、あるいはそれぞれ別個に分包されていてもよい。パッケージは、気体状のアルコールを透過させることができ、白金族元素担持多孔質シリカ、及びアルコールが放出されない包材により行うことができ、例えば、布、紙、樹脂フィルム等を利用することができる。

[0065] 一態様において、本発明に係る抗菌剤は、白金元素担持多孔質シリカとエタノール蒸散剤とを含む。

[0066] ６．白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とを備える抗菌デバイス

また別の態様において、本発明は、白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とを備える、抗菌デバイスに関するものである。

[0067] 本発明において、「アルコール発生源」としては上述のものを備えることができ、本発明の抗菌デバイスを食品の保存方法に用いる場合は、加温による食品の劣化を防ぐため、アルコール発生源は、揮発または噴霧させる機構を備えることが好ましい。

[0068] 本発明に係る抗菌デバイスにおいて、「アルコール発生源」は、アルコールを、白金族元素担持多孔質シリカとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で備えることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げたアルコールの量の範囲と同じである。

[0069] 本発明に係る抗菌デバイスには、白金族元素担持多孔質シリカを、アルコールとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で備えることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた白金族元素担持多孔質シリカの量の範囲と同じである。

[0070] 白金族元素担持多孔質シリカは、任意の形態とすることが可能であり、例えば、粉末状、顆粒状、ペレット状、タブレット状等の形態とすることができ（これらの形態に限定はされない）、必要に応じてさらに、抗菌剤の製造において一般的に用いられている、賦形剤、結合剤、滑沢剤、酸化防止剤等（これらに限定はされない）のその他の成分の一又は複数種を、本発明の効果を損なわない範囲の量で適宜含めて、所望の形態とすることもできる。

[0071] 本発明に係る抗菌デバイスは、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとが共存する条件下で用いられるものであり、本発明の使用時において当該「共存」を達成し得る限り、白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とは、一体となっていてもよく、別体になっていてもよい。

[0072] 一態様において、本発明に係る抗菌デバイスは、白金元素担持多孔質シリカとエタノールを含浸した担体を保持する機構又はエタノールを噴霧させる機構とを備える。

[0073] ７．抗菌剤、又は抗菌デバイス備えた物品

さらに別の態様において、本発明は、上述の白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを含む抗菌剤、又は白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とを備える抗菌デバイス、を備える、物品に関するものである。

[0074] 本発明に係る抗菌剤、及び抗菌デバイスは、菌の生育を抑制、又は阻止することが要求される用途であれば、制限なく用いることができ、菌の生育を抑制、又は阻止することが要求される様々な物品に備えることができる。

[0075] 本発明に係る抗菌剤、及び抗菌デバイスを備えた物品の具体例としては、例えば、袋、容器、フィルター、冷蔵庫、冷凍庫、コンテナ、エアコンディショナー、空気清浄機、車両、船舶、航空機等のものが挙げられ（これらに限定はされない）、特に、食品の保管や輸送に用いられるものが好ましい。

[0076] ８．抗菌方法

本発明はまた、白金族元素担持多孔質シリカと、アルコールとを共存させることを含む、抗菌方法に関する。

[0077] 「白金族元素担持多孔質シリカと、アルコールを共存させる」方法は、上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた「共存」を可能とするものであればよく、任意の方法を用いることができ、例えば、任意の形態のアルコールそのものを利用するか、又は、化学反応によりアルコールを発生させる方法等が挙げられるが、これらに限定はされない。アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカの使用を開始させる時に共存させ、その後新たに追加して共存させなくともよいし、あるいは、白金族元素担持多孔質シリカを使用する全期間中に、間欠的に追加して共存させてもよい。

[0078] 本発明に係る抗菌方法において、白金族元素担持多孔質シリカは、アルコールとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で用いることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた白金族元素担持多孔質シリカの量の範囲と同じである。

[0079] 本発明に係る抗菌方法において、アルコールは、白金族元素担持多孔質シ

リカとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で用いることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げたアルコールの量の範囲と同じである。

[0080] 本発明に係る抗菌方法において、白金族元素担持多孔質シリカ及びアルコールは両者の共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の形態を有することが可能であり、例えば、上述の抗菌剤、及び抗菌デバイス、ならびにそれらを備える物品の形態を有することができる。

[0081] 一態様において、本発明に係る抗菌方法は、白金元素担持多孔質シリカとエタノールとを共存させることを含み、エタノールはエタノール蒸散剤、エタノールを含浸した担体を保持する機構又はエタノールを噴霧させる機構の形態とすることができる。

[0082] ９．食品の保存方法

本願発明はまた、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールの共存下に、食品を保存することを含む、食品の保存方法に関する。

[0083] 本発明において、「白金族元素担持多孔質シリカとアルコールの共存」とは、上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた「共存」を可能とするものであればよく、任意の方法を用いることができ、例えば、任意の形態のアルコールそのものを利用するか、又は、化学反応によりアルコールを発生させる方法等が挙げられるが、これらに限定はされない。アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカの使用を開始させる時に共存させ、その後新たに追加して共存させなくともよいし、あるいは、白金族元素担持多孔質シリカを使用する全期間中に、間欠的に追加して共存させてもよい。

[0084] 本発明に係る保存方法においては、白金族元素担持多孔質シリカとアルコールの共存下にあり、上述の優れた抗菌効果が得られる空間内に食品を保存する。これにより、保存された食品においては、菌の生育を抑制、又は阻止することができ、比較的長期の保存を可能とするものである。

[0085] 本発明に係る保存方法において、白金族元素担持多孔質シリカは、アルコ

ールとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で用いることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げた白金族元素担持多孔質シリカの量の範囲と同じである。

[0086] 本発明に係る保存方法において、アルコールは、白金族元素担持多孔質シリカとの共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の量で用いることができ、その量は上述の「４．アルコールが共存する条件下で用いられる抗菌剤」にて挙げたアルコールの量の範囲と同じである。

[0087] 本発明に係る保存方法において、白金族元素担持多孔質シリカ及びアルコールは両者の共存下において所望の抗菌効果を達成できる限り、任意の形態を有することが可能であり、例えば、上述の抗菌剤、及び抗菌デバイス、ならびにそれらを備える物品の形態を有することができる。

[0088] 一態様において、本発明に係る保存方法は、白金元素担持多孔質シリカとエタノールの共存下に、食品を保存することを含み、エタノールはエタノール蒸散剤、エタノールを含浸した担体を保持する機構又はエタノールを噴霧させる機構の形態とすることができる。

[0089] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0090] １．抗菌活性評価試験

（１）試験区の構成

抗菌活性測定に用いた各試験区の構成は、図１に示す通りである。

白金担持メソポーラスシリカ（粉末）（不織布袋に分包したもの）、定性濾紙（ｎｏ．１，φ４７ｍｍ）を入れたポリスチレン製シャーレ（φ５５ｘ１７ｍｍ）、試験菌、および袋内に気相空間を確保するためのスペーサーの４点をバリアナイロン製パウチ袋（三菱ガス化学社製Ａ９２－Ｗ）に入れた。

白金担持メソポーラスシリカは以下の手法より製造した。

ガラス製で、上部に大気開放の水冷コンデンサが取り付けてある５Ｌセパラブルフラスコ（ジャケット付き）に、純水１０００ｇを仕込んだ。８０ｒｐｍで撹拌しながら、これにテトラメトキシシラン１４００ｇを３分間かけて仕込んだ。水／テトラメトキシシランのモル比は約６である。セパラブルフラスコのジャケットには５０℃の温水を通水した。引き続き撹拌を継続し、内容物が沸点に到達した時点で、撹拌を停止した。引き続き約０．５時間、ジャケットに５０℃の温水を通水して生成したゾルをゲル化させた。その後、速やかにゲルを取り出し、目開き６００ミクロンのナイロン製網を通してゲルを粉砕し、粉体状のウェットゲル（シリカヒドロゲル）を得た。このヒドロゲル４５０ｇと純水４５０ｇを１Ｌのガラス製オートクレーブに仕込み、１３０℃で３時間の水熱処理を実施した。所定時間水熱処理した後、Ｎｏ．５Ａ濾紙で濾過し、濾滓を水洗することなく１００℃で恒量となるまで減圧乾燥し、メソポーラスシリカを得た。得られたメソポーラスシリカをＰｔ量が１％になるように処理し、粉末状の白金担持メソポーラスシリカを得た。

[0091] 寒天培地の容器はφ５５ｘ１７ｍｍポリスチレン製シャーレとし、菌を播種後、シャーレの蓋を取り外した状態でパウチ袋内に静置した。

[0092] 定性濾紙には一定量のエタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、純度９９．５質量%以上）を滴下し、シャーレの蓋を閉めた状態でパウチ袋内に静置することで、パウチ袋内の気相に気体状態のエタノールを拡散させた。各試験区の密閉空間としての体積は１１００ｃｍ^{3}であった。

[0093] （２）試験菌および培養条件

試験菌およびその培養条件は下記表１の通りとした。予め培養しておいた菌液（カビについては分生子を滅菌脱塩水で懸濁した分生子液、酵母および細菌については３０℃２４時間液体培養した菌液）を５０μＬとり、寒天培地に塗抹播種した。

[0094]

[表1]

菌種名	生物カテゴリ	菌株番号	培養条件		
			培地	培養温度	培養日数
Penicillium digitatum	カビ	FF005	ポテトデキストロース寒天培地	24℃±1℃	3~4 日
Cladosporium sp.	カビ	ABF012	ポテトデキストロース寒天培地	24℃±1℃	3~4 日
Saccharomyces cerevisiae	酵母	NBRC 1950	YM 寒天培地	30℃±1℃	3 日
Wickerhamomyces anomalus	酵母	NBRC10213	YM 寒天培地	30℃±1℃	3 日
Eschelichia coli	グラム陰性細菌	NBRC 3301	トリプチケースソイ寒天培地	30℃±1℃	3 日
Bacillus subtilis	グラム陽性細菌	NBRC 3134	トリプチケースソイ寒天培地	30℃±1℃	3 日
Leuconostoc suionicum	グラム陽性細菌	NBRC 3426	トリプチケースソイ寒天培地	30℃±1℃	3 日
Lactiplantibacillus plantarum	グラム陽性細菌	NBRC 3070	トリプチケースソイ寒天培地	30℃±1℃	3 日

[0095] （３）抗菌活性の評価

抗菌活性の評価は、各試験区を上記の培養条件にて恒温保管後の試験菌の目視観察により行った。恒温保管後のパウチ袋から試験菌のシャーレを取り出し、白金担持メソポーラスシリカおよびエタノールを含有しない試験区と含有する試験区間の試験菌の培養外観を比較評価した。

[0096] カビについては、光学顕微鏡にて分生子の発芽状態を観察し、分生子の発芽が起こっていないあるいは早期に停止している試験区を抗菌活性あり（－）、分生子が発芽し、菌糸の伸長が起こっている試験区を抗菌活性なし（＋）と定義し判定した。

[0097] 酵母及び細菌については、播種した菌細胞の恒温保管後の状態に基づき、培養外観および光学顕微鏡観察により抗菌活性を判定し、含有しない試験区と同程度の増殖が認められる試験区を抗菌活性なし（＋）、含有しない試験区と比較し増殖が明らかに認められない試験区を抗菌活性あり（－）と定義し判定した。

[0098] （４）試験結果１

カビに対する抗菌活性の評価結果を以下の表２に示す。白金担持メソポーラスシリカおよびエタノールの組み合わせと抗菌活性の関係について調べたところ、２種類のカビに対し、定性濾紙へのエタノール滴下量を０μＬあるいは２００μＬ、白金担持メソポーラスシリカの添加量を０ｇあるいは０．５ｇに設定して恒温保管したところ、エタノールおよび白金担持メソポーラスシリカの両方を含む試験区（実施例１）でのみ抗菌活性ありと判定された。すなわち、エタノールおよび白金担持メソポーラスシリカのいずれも単独では抗菌活性を示さない用量でありながら、両者を組み合わせることによって抗菌活性が得られることが確認された。

[0099] [表2]

	定性濾紙への エタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカ の添加量	カビの生育	
			Penicillium digitatum	Cladosporium sp.
比較例１	0μL	0 g	＋	＋
比較例２	0μL	0.5 g	＋	＋
比較例３	200μL	0 g	＋	＋
実施例１	200μL	0.5 g	－	－

[0100] （５）試験結果２

上記評価結果１の結果を受け、所定量の白金担持メソポーラスシリカ存在下で抗菌活性が認められるエタノールの滴下量について調べた。その結果を下記表３に示す。

[0101] ２種類のカビに対し、定性濾紙へのエタノール滴下量を０μＬ～１０００μＬ、白金担持メソポーラスシリカの添加量を０ｇあるいは１．０ｇに設定して恒温保管した。１．０ｇの白金担持メソポーラスシリカ存在下で抗菌活性が認められるエタノールの最低滴下量は７５μＬ（Ｐｅｎｉｃｉｌｌｉｕｍ　ｄｉｇｉｔａｔｕｍについて：実施例(２)）あるいは５０μＬ（Ｃｌａｄｏｓｐｏｒｉｕｍ　ｓｐ．について：実施例(１)）であった。

[0102] 定性濾紙に５０μＬのエタノールを滴下した試験区のパウチ袋内部の気相のエタノール濃度の測定値（Ｎ＝３、ガス検知管を用いた３回繰り返し測定）は３１０Ｖｏｌｐｐｍ、３０７Ｖｏｌｐｐｍ、２９３Ｖｏｌｐｐｍであった。白金担持メソポーラスシリカ非存在下で抗菌活性が認められるエタノールの最低滴下量は１０００μＬ超（Ｐｅｎｉｃｉｌｌｉｕｍ　ｄｉｇｉｔａｔｕｍについて：比較例(６)）および１０００μＬ（Ｃｌａｄｏｓｐｏｒｉｕｍ　ｓｐ．について：比較例(６)）であった。一方、１．０ｇの白金担持メソポーラスシリカのみでは抗菌活性は得られなかった（比較例１）。

[0103] [表3]

	定性濾紙へのエタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカの添加量	カビの生育	
			Penicillium digitatum	Cladosporium sp.
比較例(1)	0μL	1.0 g	＋	＋
比較例(2)	25μL	1.0 g	＋	＋
実施例(1)	50μL	1.0 g	＋	－
実施例(2)	75μL	1.0 g	－	－
実施例(3)	100μL	1.0 g	－	－
実施例(4)	125μL	1.0 g	－	－
実施例(5)	150μL	1.0 g	－	－
比較例(3)	0μL	0 g	＋	＋
比較例(4)	150μl	0 g	＋	＋
比較例(5)	800μL	0 g	＋	＋
比較例(6)	1000μL	0 g	＋	－

[0104] （６）試験結果３

エタノール存在下で抗菌活性が認められる白金担持メソポーラスシリカの添加量について調べた。その結果を下記表４に示す。１種類のカビに対し、定性濾紙へのエタノール滴下量を０μＬあるいは２５０μＬ、白金担持メソポーラスシリカの添加量を０ｇ、０．０１ｇ、０．０７ｇ、あるいは１．０ｇに設定して恒温保管した。エタノール存在下で抗菌活性が認められる白金担持メソポーラスシリカの最低添加量は０．０１ｇ（実施例Ａ）であった。

[0105] [表4]

	定性濾紙への エタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカ の添加量	カビの生育 Penicillium digitatum
比較例 a	0μL	0 g	＋
比較例 b	250μL	0 g	＋
実施例 A	250μL	0.01 g	－
実施例 B	250μL	0.07 g	－
実施例 C	250μL	1.00 g	－

[0106] 以上の結果より、エタノールと白金担持メソポーラスシリカの組み合わせによりもたらされる抗菌活性は、それぞれに由来する抗菌活性の相加的効果ではなく、相乗的効果であると判断される。

[0107] （７）試験結果４

エタノールおよび白金担持メソポーラスシリカ存在下での酵母および細菌に対する抗菌活性の有無について調べた。その結果を下記表５に示す。供試した全ての酵母および細菌に対し、定性濾紙へのエタノール滴下量６００μＬ、白金担持メソポーラスシリカの添加量１．０ｇにて抗菌活性が認められた（実施例（Ａ））。すなわち、カビだけでなく、酵母および細菌に対しても、両者を組み合わせることによって高い抗菌活性が得られることが確認された。

[0108]

[表5]

	定性濾紙へのエタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカの添加量	酵母の生育	
			Saccharomyces cerevisiae	Wickerhamomyces anomalus
比較例(a)	0μL	0 g	+	+
比較例(b)	600μL	0 g	+	+
実施例(A)	600μL	1.0 g	−	−

	定性濾紙へのエタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカの添加量	細菌の生育			
			Escherichia coli	Bacillus subtilis	Leuconostoc suionicum	Lactiplantibacillus plantarum
比較例(a)	0μL	0 g	+	+	+	+
比較例(b)	600μL	0 g	+	+	+	+
実施例(A)	600μL	1.0 g	−	−	−	−

[0109] 2．抗菌活性評価試験

（ミカンに対する抗菌試験）

上記「１．抗菌活性評価試験」では寒天培地に菌を塗抹播種し抗菌活性評価を行ったが、本試験では、菌を播種した寒天培地の代わりにカビを接種したミカンを用い、抗菌活性評価を行った。

[0110] 市販の温州ミカンの表面に竹串を用いて深さ０．５～１．０ｃｍの穴を３か所開け、その穴にＰｅｎｉｃｉｌｌｉｕｍ　ｄｉｇｉｔａｔｕｍの分生子液を、ミカン１検体あたり10^4ＣＦＵとなるよう接種し、２０～２３℃にて７日間保管し、保管後のミカン表面にカビコロニーが発生したかどうか（外観観察）を指標に抗菌活性の有無を評価した。白金担持メソポーラスシリカを含有しない試験区と同程度の増殖が認められる試験区を抗菌活性なし（＋）、白金担持メソポーラスシリカを含有しない試験区と比較し増殖が明らかに認められない試験区を抗菌活性あり（－）と定義し判定した。

[0111] 試験結果を下記表６に示す。エタノールおよび白金担持メソポーラスシリカの両方を含む試験区（実施例ｉ）のみで抗菌活性が認められた。

[0112] 以上の結果より、エタノールおよび白金担持メソポーラスシリカの組み合わせによれば、食品の抗菌、保存に有効であることが確認された。

[0113] [表6]

	定性濾紙へのエタノールの滴下量	白金担持メソポーラスシリカの添加量	カビの生育
			Penicillium digitatum
比較例 i	0μL	0 g	＋
比較例 ii	300μL	0 g	＋
実施例 i	300μL	1.00 g	－

[0114] 以上の結果より、エタノールと共に白金族元素担持多孔質シリカを共存させることによって、エタノール単独で用いた場合よりも高い抗菌活性を得ることができ、その効果は、エタノールと白金族元素担持多孔質シリカのそれぞれの抗菌活性に基づく相加的効果ではなく、両者の共存に由来する相乗的効果によるものであると判断される。

[0115] ３．抗菌成分の発生効率評価試験

上記「１．抗菌活性評価試験」の（１）にて調製した「白金担持メソポーラスシリカ（粉末）」、ならびに、公知のシリカ担体CARiACT G-6(富士シリシア社製)にＰｔ量が１％になるように処理して白金を担持させ調製した「Pt/CARiACT G-6（粉末）」、ならびに、FT-eco（粉末）（フルヤ金属社製)の３種の白金担持シリカ触媒を準備し、それぞれ１．０ｇをプラスチックトレーの上にのせた。また、２ｍＬのエタノールをキムワイプにしみ込ませたものを準備した。プラスチックトレーにのせた１．０ｇの触媒をそれぞれ、２ｍＬのエタノールをしみ込ませたキムワイプと一緒にガスバッグ（フレックサンプラー（Ｒ）バッグ（Ｆタイプ））に入れて、ガスバッグはヒートシールを行った。封をしたガスバッグは室温の環境に静置し、７日後の過酢酸の量をAti社製ポータブルガス検知器（D16）を使用して測定した。

[0116] 下記表７に、「白金担持メソポーラスシリカ」、「Pt/CARiACT G-6」、ならびに「FT-eco」の各物性と共に、７日後の過酢酸量の測定結果を示す。

「白金担持メソポーラスシリカ」では過酢酸の濃度は０．２１ｐｐｍ、Pt/CARiACT G-6では０．０３ｐｐｍの過酢酸を検出したのに対し、FT-ecoでは０ｐｐｍであった。白金担持メソポーラスシリカ、Pt/CARiACT G-6で抗菌作用が高い過酢酸が有効に発生することが確認された。

[0117]

[表7]

	細孔の Dmax (nm)	Dmax の±20%の範囲にある細孔の容積が全細孔容積に占める割合 (%)	細孔容積 (cm^3/g)	比表面積	A/(A+B)×100	シリカ構造	7 日後の過酢酸の発生量 (ppm)
白金担持メソポーラスシリカ	3.8	80	0.67	739	29	三次元細孔構造	0.21
Pt/CARiACT G-6	5.5	46	0.82	624	12	三次元細孔構造	0.03
FT-eco	3.9	93	0.91	922	0	二次元細孔構造	0

請求の範囲

[請求項1] 白金族元素担持多孔質シリカを含む抗菌剤。

[請求項2] 前記白金族元素担持多孔質シリカの細孔の最頻直径(Ｄｍａｘ)の±２０％の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の９０％以下である、請求項１に記載の抗菌剤。

[請求項3] 前記白金族元素担持多孔質シリカの細孔の最頻直径(Ｄｍａｘ)が２．０ｎｍ以上である請求項２に記載の抗菌剤。

[請求項4] 前記白金族元素担持シリカが下記式（１）を満たす、請求項１に記載の抗菌剤。

Ａ／（Ａ＋Ｂ）×１００≧５％・・・式（１）

（前記式（１）中、Ａは、水酸化物の状態でシリカに担持された白金族元素の数を表し、Ｂは金属の状態で多孔質シリカに担持された白金族元素の数を表す。）

[請求項5] 非結晶質である、請求項４に記載の抗菌剤。

[請求項6] 前記白金族元素担持多孔質シリカは三次元細孔構造を有する、請求項５に記載の抗菌剤。

[請求項7] アルコールが共存する条件下で用いられる請求項１に記載の抗菌剤。

[請求項8] 前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源から放出される、請求項７に記載の抗菌剤。

[請求項9] 前記アルコールが０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存する、請求項７又は８に記載の抗菌剤。

[請求項10] 白金族元素担持多孔質シリカとアルコールとを含む、抗菌剤。

[請求項11] 前記アルコールをアルコール蒸散剤の形態で含む、請求項１０に記載の抗菌剤。

[請求項12] 前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度を生じる量にて含む、請求項１０又は１１に記載の抗菌剤。

[請求項13] 白金族元素担持多孔質シリカとアルコール発生源とを備える、抗菌

デバイス。

[請求項14] 前記アルコール発生源が噴霧器である、請求項１３に記載の抗菌デバイス。

[請求項15] 前記アルコール発生源が０．０１５ｖｏｌ％以上の濃度にて気相アルコールを生じる、請求項１３又は１４に記載の抗菌デバイス。

[請求項16] 請求項１０～１２のいずれか一項に記載の抗菌剤、又は請求項１３～１５のいずれか一項に記載の抗菌デバイスを備える、物品。

[請求項17] 袋、容器、フィルター、冷蔵庫、冷凍庫、コンテナ、エアコンディショナー、空気清浄機、車両、船舶、又は航空機である、請求項１６に記載の物品。

[請求項18] 白金族元素担持多孔質シリカと、アルコールとを共存させることを含む、抗菌方法。

[請求項19] 前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源の形態である、請求項１８に記載の抗菌方法。

[請求項20] 前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存させることを含む、請求項１８又は１９に記載の抗菌方法。

[請求項21] 白金族元素担持多孔質シリカとアルコールの共存下に、食品を保存することを含む、食品の保存方法。

[請求項22] 前記アルコールがアルコール蒸散剤又はアルコール発生源の形態である、請求項２１に記載の保存方法。

[請求項23] 前記アルコールを０．０１５ｖｏｌ％以上の気相濃度にて共存させることを含む、請求項２１又は２２に記載の保存方法。

WO 2024/181494 PCT/JP2024/007262

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/007262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 59/16(2006.01)i; ***A01N 31/02***(2006.01)i; ***A01P 1/00***(2006.01)i; ***A01P 3/00***(2006.01)i
FI: A01N59/16 Z; A01N31/02; A01P1/00; A01P3/00

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)

A01N59/16; A01N31/02; A01P1/00; A01P3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-136655 A (FURUYA KINZOKU KK) 22 August 2019 (2019-08-22) claims, paragraphs [0023]-[0030], examples	1
Y		1-6
X	JP 2019-137637 A (FURUYA KINZOKU KK) 22 August 2019 (2019-08-22) claims, paragraphs [0024]-[0032], examples	1
Y		1-6
X	JP 2019-085336 A (FANCL CORP., TAIYO KAGAKU CO., LTD.) 06 June 2019 (2019-06-06) claims, paragraphs [0011]-[0014], [0023], [0026], [0027], examples	1, 7-23
Y		1-23
Y	JP 2003-165717 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 10 June 2003 (2003-06-10) claims, paragraphs [0002], [0008], [0042], [0043], examples	1-23

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007262

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-136655 A	22 August 2019	WO 2019/156118 A1	
		CN 111683532 A	
JP 2019-137637 A	22 August 2019	WO 2019/156122 A1	
		CN 111683533 A	
JP 2019-085336 A	06 June 2019	(Family: none)	
JP 2003-165717 A	10 June 2003	US 2002/0018743 A1 claims, paragraphs [0004], [0011], [0081], [0082], examples	
		EP 1167295 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/007262

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A01N 59/16(2006.01)i; A01N 31/02(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i
FI: A01N59/16 Z; A01N31/02; A01P1/00; A01P3/00

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））

A01N59/16; A01N31/02; A01P1/00; A01P3/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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	JP 2019-136655 A (株式会社フルヤ金属) 22.08.2019 (2019-08-22) 特許請求の範囲、[0023]-[0030]、実施例	1
Y		1-6
X	JP 2019-137637 A (株式会社フルヤ金属) 22.08.2019 (2019-08-22) 特許請求の範囲、[0024]-[0032]、実施例	1
Y		1-6
X	JP 2019-085336 A (株式会社ファンケル、太陽化学株式会社) 06.06.2019 (2019-06-06) 特許請求の範囲、[0011]-[0014]、[0023]、[0026]、[0027]、実施例	1,7-23
Y		1-23
Y	JP 2003-165717 A (三菱化学株式会社) 10.06.2003 (2003-06-10) 特許請求の範囲、[0002]、[0008]、[0042]、[0043]、実施例	1-23

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.05.2024	21.05.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
水島　英一郎 4H 3968

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/007262

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-136655 A	22.08.2019	WO 2019/156118 A1	
		CN 111683532 A	
JP 2019-137637 A	22.08.2019	WO 2019/156122 A1	
		CN 111683533 A	
JP 2019-085336 A	06.06.2019	（ファミリーなし）	
JP 2003-165717 A	10.06.2003	US 2002/0018743 A1 Claims, [0004], [0011], [0081], [0082], Examples	
		EP 1167295 A1	