

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045404 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 3/00 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

C01G 9/00 (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033463

(22) 国際出願日: 2019年8月27日(27.08.2019)

(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 2018-160307 2018年8月29日(29.08.2018) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷川 和弘 (HASEGAWA Kazuhiro); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
三ツ井 哲朗 (MITSUI Tetsuro); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
富澤 秀樹 (TOMIZAWA Hideki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** COMPOSITION, SPRAY, WIPER, MEMBRANE, SUBSTRATE WITH MEMBRANE, AND RESIN MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 組成物、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、樹脂成形体

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a composition with excellent deodorizing properties. Another purpose of the present invention is to provide a spray, a wiper, a membrane, a substrate with the membrane, and a resin molded body. This composition contains first inorganic particles containing at least one metal selected from the group consisting of copper, zinc, iron, magnesium, calcium, aluminum, manganese, cobalt and nickel; the average particle size of the first inorganic particles is less than or equal to 5.0 μm , and the coefficient of variation of the particle size of the first inorganic particles is greater than or equal to 20%.

(57) 要約: 本発明の課題は、優れた消臭性を有する組成物を提供することである。また、本発明の他の課題は、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、及び樹脂成型体を提供することである。本発明の組成物は、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む第一の無機粒子と、を含み、上記第一の無機粒子の平均粒径が5.0 μm 以下であり、上記第一の無機粒子の粒径の変動係数が20%以上である。

WO 2020/045404 A1

明 細 書

発明の名称：

組成物、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、樹脂成形体

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、及び樹脂成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、各種の消臭剤への需要が高まっている。

例えば、特許文献1は、CuO含有アルカリ－アルカリ土類－ホウケイ酸ガラス又はCuO含有アルカリ－アルカリ土類－ケイ酸塩ガラスからなる消臭ガラス剤を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2016／147850

[0004] 本発明者は、特許文献1を参照して消臭ガラス剤を作製し、得られた消臭ガラス剤を含む組成物を調製してその特性を検討したところ、上記組成物の消臭性を更に改善させる余地があることを明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、優れた消臭性を有する組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、及び樹脂成形体を提供することも課題とする。

発明の概要

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により課題を達成できることを見出した。

[0007] 〔1〕 銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガ、ン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む第一の無機粒子を含み、

上記第一の無機粒子の平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、

上記第一の無機粒子の粒径の変動係数が20%以上である、組成物。

〔2〕 上記第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量が10.0体積%以下である、〔1〕に記載の組成物。

〔3〕 上記第一の無機粒子の粒径の変動係数が30%以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

〔4〕 上記第一の無機粒子が、主成分としてガラスを含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の組成物。

〔5〕 上記第一の無機粒子の平均粒径が $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の組成物。

〔6〕 上記第一の無機粒子の平均粒径が $0.10\sim 1.0\mu\text{m}$ である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の組成物。

〔7〕 更に、親水性バインダー前駆体及び親水性バインダーからなる群から選択される親水性成分を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の組成物。

〔8〕 更に、溶媒を含む、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の組成物。

〔9〕 消臭用組成物である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の組成物。

〔10〕 スプレー容器と、
スプレー容器に収納された〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の組成物とを有する、スプレー。

〔11〕 基布と、
基布に含浸された〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の組成物とを有する、ワイパー。

〔12〕 〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の組成物を用いて形成される膜。

〔13〕 基材と、

〔１２〕に記載の膜とを有する、膜付き基材。

〔１４〕 樹脂と、

〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の組成物と、を有する樹脂成型体。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、優れた消臭性を有する組成物を提供できる。また、本発明によれば、スプレー、ワイパー、膜、膜付き基材、及び樹脂成型体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル」はアクリル、及びメタクリルの双方、又はいずれかを表す。「（メタ）アクリロイル」はアクリロイル、及びメタクリロイルの双方、又はいずれかを表す。「（メタ）アクリレート」はアクリレート、及びメタクリレートの双方、又はいずれかを表す。

[0010] [組成物]

本発明の組成物は、

銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも１種の金属を含む第一の無機粒子と、を含み、

上記第一の無機粒子の平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、

上記第一の無機粒子の粒径の変動係数が 20% 以上である。

[0011] 上記組成物は、上記構成とすることにより、消臭性に優れる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

上記第一の無機粒子の特徴点の一つとしては、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む点が挙げられる。これらの金属又は金属イオンは、臭い成分と直接又は空気中の水分等を介して反応することで優れた消臭性を示す。

上記第一の無機粒子の他の特徴点としては、その粒径の変動係数が20%以上であることによって粒径分布が比較的ブロードである点、及び平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 以下である点が挙げられる。このため、第一の無機粒子は、上記特徴点に起因して比較的小粒径の粒子（以下「小粒子」ともいう。）を多く含み、比表面積が増加することで消臭性が向上する。更に、比較的大粒径の粒子（以下「大粒子」ともいう）が、組成物中において分散剤の役割を果たすことで、組成物の分散性を向上させ、小粒子同士の弱凝集体や小粒子と大粒子との弱凝集体を形成する。この弱凝集体が形成する粒子間の微小空間が臭い成分を補足することで消臭性が一段と向上していると推測される。

また、上記のように小粒子と大粒子が共存することで、第一の無機粒子は、界面活性剤等の分散剤を過剰に加えることなく各種媒質中で良好な分散性を維持でき、上記組成物が被対象物（例えば基材）に付与された場合、第一の無機粒子は、被対象物に対して均一に付与され易くなり、これによっても高い消臭性が発現すると考えられる。

[0012] また、今般、本発明者らは、第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量が10.0体積%以下である場合、上記組成物が被対象物（例えば基材）に付与された場合の乾燥ムラが顕著に抑制されることを見いだしている。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

例えば、スプレー及びワイパー等の手法によって、溶媒を含む上記組成物が被対象物に付与された場合、組成物が乾燥していくにつれて、組成物中において溶媒が大粒子に引き寄せられる現象が生じ、これにより、大粒子と被

対象物との間に溶媒のメニスカスが形成される。このメニスカス形成の際、溶媒の移動に伴って、小粒子も大粒子と被対象物との間の溶媒のメニスカスに移動するため、結果として、被対象物上に大粒子と小粒子のコロニーが形成され、乾燥ムラとして視認され易くなる。

これに対して、組成物中の第一の無機粒子の粒径分布を上述の如く調整することで、上記組成物が被対象物に付与された場合（例えば、基材の表面に付与された場合）の乾燥ムラを抑制できる。

[0013] 上記組成物は、消臭用組成物として用いられることが好ましい。

被消臭物としては特に制限されないが、上記組成物は、細菌を含有する被消臭物に対して高い消臭効果を発現する。

被消臭物中では、細菌に由来して悪臭物質（臭気）が産生されると推測される。例えば、尿を含有する被消臭物中では、典型的には細菌が発現するウレアーゼによって、尿中の尿素（基質）が分解され、アンモニアが生ずる。このように、上記被消臭物からは、細菌に由来して、悪臭物質（臭気）が発生すると推測される。

上記組成物は、例えば、クレブシエラ（*Klebsiella*）属、シトロバクター（*Citrobacter*）属、エンテロバクター（*Enterobacter*）属、プロテウス（*Proteus*）属、シュードモナス属（*Pseudomonas*）、セラチア（*Serratia*）属及び、モルガネラ（*Morganella*）属からなる群から選択される少なくとも1種類の細菌を含有する被消臭物に対して高い消臭効果を発現する。

[0014] 以下、上記組成物に含まれる各成分について説明する。

[0015] 〔第一の無機粒子〕

上記組成物は、第一の無機粒子を含む。

上記第一の無機粒子は、平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、粒径の変動係数が20%以上である。

上記第一の無機粒子の平均粒径及び変動係数は、体積基準の粒径分布により求められる値であり、平均粒径とは、体積基準の粒径分布において頻度の最大値であり、変動係数とは、標準偏差を平均粒径で除した値を百分率で表

したものである。

[0016] 本明細書において体積基準の粒径分布とは、レーザ回折法により測定した体積基準の粒径分布を意図する。レーザ回折法により測定した体積基準の粒径分布とは、JIS (Japanese Industrial Standards) K 8825:2013「粒子径解析?レーザ回折・散乱法」に準拠した試験により測定される体積基準の粒径分布を意図する。具体的には、堀場製作所社製のレーザ回折散乱式粒度分布測定装置 (LA-350) を用いて測定できる。

[0017] 上記第一の無機粒子の平均粒径としては、組成物の消臭性がより優れる点、及び／又は組成物が被対象物に付与された場合の乾燥ムラがより抑制される（以下、「本発明の効果がより優れる」ともいう。）点で、 $2.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.50\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、上記第一の無機粒子の平均粒径の下限值は特に制限されないが、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、本発明の効果がより優れる点で、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.10\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

[0018] また、上記第一の無機粒子の粒径の変動係数としては、本発明の効果がより優れる点で、30%以上が好ましい。なお、上記第一の無機粒子の粒径の変動係数の上限値は特に制限されないが、例えば、50%以下である。

[0019] また、上記第一の無機粒子は、本発明の効果がより優れる点で、上記第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量が10.0体積%以下であることが好ましい。下限は、例えば、0体積%以上である。

なお、上記第一の無機粒子の粒径分布とは、上述した体積基準の粒径分布を意図する。

[0020] 上記第一の無機粒子の形成方法としては、ブレイクダウン法（例えば、粉碎法）及びビルドアップ法のいずれでもよい。上記粉碎法としては、例えば、乾式粉碎及び湿式粉碎等が挙げられる。乾式粉碎においては、例えば、乳鉢、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、及びビーズミル等が適宜用いられる。また、湿式粉碎においては、各種

ボールミル、高速回転粉碎機、ジェットミル、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、及び高圧ホモジナイザー等が適宜用いられる。例えば、ビーズミルにおいては、メディアとなるビーズの径、種類、及び混合量等を調節することで平均粒径を制御できる。また、ビルドアップ法とは、例えば、水酸化物及び有機金属物等の原料成分と任意成分とを混合して反応を実施することにより、第一の無機粒子を直接形成する方法である。ビルドアップ法としては、ポッド内に原料成分を添加して攪拌混合するバッチ式でもよいし、原料成分を流路中で連続的に混合して反応させる方式（例えば、マイクロリアクター、又は2重管混合方式）でもよいが、後者が好ましい。

[0021] また、第一の無機粒子の粒径分布を調整する方法としては公知の方法が使用できる。例えば、所望の粒径分布となるよう、粗大粒子の粉碎条件を制御する方法、篩い分けにより粒径分布を調整する方法、及び異なる粒径分布を有する粒子をブレンドする方法が挙げられる。

[0022] 以下において、上記第一の無機粒子の材料について説明する。

第一の無機粒子は、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属（以下「第一の金属」ともいう。）を含む。

上記第一の金属としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、銅、亜鉛、又は鉄が好ましく、銅がより好ましい。

[0023] 第一の無機粒子としては、上記第一の金属を含み、且つ、組成物中で粒子として存在する無機物であれば特に制限されない。なお、本明細書において、単に「金属」という時は、金属単体（金属単体粒子）、金属イオン、及び化合物中に含有される金属原子を含むものとする。

[0024] 第一の無機粒子の形態としては特に制限されず、第一の金属の単体（金属単体粒子）、第一の金属を含む無機化合物（化合物の定義：化学変化によって2種又はそれ以上の元素の単体に分けることができる純粋物質をいう）、及び、第一の金属と無機化合物との複合体（以下、「第一金属含有複合粒子」ともいう。）が挙げられる。

[0025] 上記第一の金属を含む無機化合物としては、例えば、第一の金属の酸化物、窒化物、ハロゲン化物、シアン化物、セレン化物、硫化物、テルル化物、及び第一の金属の塩等が挙げられる。

第一の金属の塩としては、例えば、ヒ酸塩、フッ化水素塩、臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、シアン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヨウ素酸塩、イソチオシアン酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過レニウム酸塩、リン酸塩、セレン酸塩、亜セレン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、テトラフルオロほう酸塩、テトラタングステン酸塩、チオシアン酸塩、及びバナジン酸塩等が挙げられる。

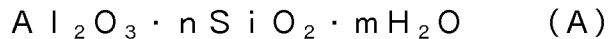
[0026] 上記第一金属含有複合体粒子は、第一金属（第一の金属の単体（金属単体粒子）、第一の金属のイオン、及び第一の金属を含む化合物のいずれであってもよい。なお、第一の金属を含む化合物としては、具体的には、第一の金属を含む無機化合物が挙げられる。）と無機化合物との複合体である。言い換えると、第一金属と無機化合物とを含む粒子である。

上記第一金属含有複合体粒子中に含まれる無機化合物としては特に制限されないが、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、活性アルミナ、酸化ケイ素、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩、ゼオライト（結晶性アルミノケイサン塩）、アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト、活性炭、及び金属等が挙げられる。

上記無機化合物としては、結晶性であっても、非晶性（アモルファス）であってもよいが、非晶性であることが好ましい。言い換えると、上記無機化合物としてはガラスが好ましい。ガラスを構成し得る材料としては、例えば、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、及びリン酸塩等（言い換えると、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、及びリン酸塩ガラス等）が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩が好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0027] 上記ケイ酸塩は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる1種以上の原子を含んでいることが好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0028] 上記ケイ酸アルミニウムは、天然物又は合成物であってもよい。ケイ酸アルミニウムとしては、下記式(A)で表される化合物が好ましい。



式(A)におけるnは6以上の正数(好ましくは、6~50)であり、mは1~20の正数である。なかでも、nが8~15で、mが3~15であることが好ましい。

[0029] 上記第一金属含有複合粒子の具体例としては、無機担体と、上記無機担体に担持された第一の金属(例えば、第一の金属の単体(金属単体粒子)、第一の金属のイオン、及び第一の金属を含む化合物のいずれであってもよい。なお、第一の金属を含む化合物としては、具体的には、第一の金属を含む無機化合物が挙げられる。)とを有する金属担持担体が挙げられる。

[0030] 第一金属含有複合粒子が上記金属担持担体である場合、無機担体の種類としては特に制限されないが、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、活性アルミナ、酸化ケイ素、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩、ゼオライト(結晶性アルミノケイサン塩)、アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト、活性炭、及び金属等が挙げられる。

[0031] 無機担体としては、結晶性であっても、非晶性(アモルファス)であってもよいが、非晶性であることが好ましい。言い換えると、無機担体としてはガラスが好ましい。

ガラスを構成し得る材料としては、例えば、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、及びリン酸塩等(言い換えると、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、及びリン酸塩ガラス等)が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩が好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0032] 上記ケイ酸塩は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる1種以上の原子を含んでいることが好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0033] 上記ケイ酸アルミニウムは、天然物又は合成物であってもよい。ケイ酸アルミニウムとしては、上述した式(A)で表される化合物が好ましい。

[0034] 第一の無機粒子としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、第一金属含有複合粒子がより好ましい。

[0035] 本発明の効果がより優れる点で、第一の無機粒子の主成分は、ガラスであることが好ましい。言い換え得ると、第一の無機粒子は、その全質量に占めるガラスの含有量が50質量%以上であることが好ましい。

ガラスを主成分とする第一の無機粒子としては特に制限されないが、例えば、ガラスを主成分とする第一金属含有複合粒子が挙げられる。なお、第一金属含有複合粒子については上述したとおりである。

[0036] 無機粒子(1)中における金属の含有量は特に制限されないが、例えば、無機粒子(1)が第一金属含有複合粒子の場合、金属の含有量は、第一金属含有複合粒子全質量に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.3～30質量%がより好ましい。

[0037] 上記第一の無機粒子は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

上記組成物中における上記第一の無機粒子の含有量(上記第一の無機粒子が複数含まれる場合はその合計含有量)は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、例えば、3質量%以上であり、10質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が特に好ましい。またその上限値は特に制限されないが、例えば、99.9質量%以下であり、99質量%が好ましく、95質量%が更に好ましい。なお、本明細書において、固形分とは、溶媒以外の成分を意図する。モノマー等は、液体であっても固形分に含まれる。

[0038] なお、上記組成物が、更に後述する第二の無機粒子を含む場合、上記第一

の無機粒子の含有量は、組成物が被対象物に付与された際の乾燥ムラがより抑制される点で、上記第一の無機粒子及び後述する第二の無機粒子の合計含有量に対して、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。上限は特に制限されないが、95質量%以下の場合が多い。

[0039] 〔第二の無機粒子〕

上記組成物は、第一の無機粒子とは異なる第二の無機粒子を含むことが好ましい。

ここで「第一の無機粒子とは異なる」とは、第二の無機粒子が、下記（1）～（3）のいずれか少なくとも1つを満たしていないことを意図する。

（1）銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む。

（2）平均粒径が5.0 μm 以下である。

（3）粒径の変動係数が20%以上である。

第二の無機粒子は、なかでも、（1）を満たさないこと（言い換えると、第一の金属を含まないこと）が好ましく、銀を含むことが好ましい。

[0040] 上記第二の無機粒子の平均粒径としては、特に制限されないが、一般に、0.01 μm 以上であり、0.20 μm 以上が好ましい。また、その上限は特に制限されないが、例えば5.0 μm 以下が挙げられ、3.0 μm 以下が好ましく、1.2 μm 以下がより好ましく、0.90 μm 以下が更に好ましい。なお、上記第二の無機粒子の平均粒径は、体積基準の粒径分布において頻度の最大値を意図する。

[0041] 上記組成物中、組成物が被対象物に付与された際の乾燥ムラがより抑制される点で、上記第一の無機粒子及び上記第二の無機粒子の混合状態での粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量が10.0体積%以下であることが好ましい。下限は、例えば、0体積%以上である。

[0042] なお、上記第二の無機粒子の形成方法としては、上述した第一の無機粒子

の形成方法と同じである。

[0043] 以下において、上記第二の無機粒子の材料について説明する。

第二の無機粒子としては、組成物中で粒子として存在する無機物であれば特に制限されず、例えば、金属（以下、「第二の金属」ともいう。）を含む無機粒子（以下、「無機粒子（２）」ともいう。）が挙げられる。

[0044] 第二の金属としては特に制限されないが、例えば、第一の金属とは異なる金属が挙げられ、銀が好ましい。

[0045] 無機粒子（２）の形態としては特に制限されず、第二の金属の単体（金属単体粒子）、第二の金属を含む無機化合物（化合物の定義：化学変化によって２種又はそれ以上の元素の単体に分けることができる純粋物質をいう）、及び、第二の金属と無機化合物との複合体（以下、「第二金属含有複合粒子」ともいう。）が挙げられる。

[0046] 上記第二の金属を含む無機化合物としては、例えば、第二の金属の酸化物、窒化物、ハロゲン化物、シアン化物、セレン化物、硫化物、テルル化物、及び第二の金属の塩等が挙げられる。

第二の金属の塩としては、例えば、ヒ酸塩、フッ化水素塩、臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、シアン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヨウ素酸塩、イソチオシアン酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過レニウム酸塩、リン酸塩、セレン酸塩、亜セレン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、テトラフルオロほう酸塩、テトラタングステン酸塩、チオシアン酸塩、及びバナジン酸塩等が挙げられる。

[0047] 上記第二金属含有複合粒子は、第二金属（第一の金属の単体（金属単体粒子）、第二の金属のイオン、及び第二の金属を含む化合物のいずれであってもよい。なお、第二の金属を含む化合物としては、具体的には、第二の金属を含む無機化合物が挙げられる。）と無機化合物との複合体である。言い換えると、第二金属と無機化合物とを含む粒子である。

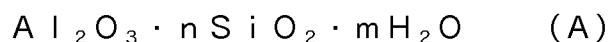
上記第二金属含有複合粒子中に含まれる無機化合物としては特に制限され

ないが、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、活性アルミナ、酸化ケイ素、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩、ゼオライト（結晶性アルミノケイサン塩）、アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト、活性炭、及び金属等が挙げられる。

上記無機化合物としては、結晶性であっても、非晶性（アモルファス）であってもよいが、非晶性であることが好ましい。言い換えると、上記無機化合物としてはガラスが好ましい。ガラスを構成し得る材料としては、例えば、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、及びリン酸塩等（言い換えると、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、及びリン酸塩ガラス等）が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩が好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0048] 上記ケイ酸塩は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる1種以上の原子を含んでいることが好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0049] 上記ケイ酸アルミニウムは、天然物又は合成物であってもよい。ケイ酸アルミニウムとしては、下記式（A）で表される化合物が好ましい。



式（A）における n は6以上の正数（好ましくは、6～50）であり、 m は1～20の正数である。なかでも、 n が8～15で、 m が3～15であることが好ましい。

[0050] 上記第二金属含有複合粒子の具体例としては、無機担体と、上記無機担体に担持された第一の金属（例えば、第二の金属の単体（金属単体粒子）、第二の金属のイオン、及び第二の金属を含む化合物のいずれであってもよい。なお、第二の金属を含む化合物としては、具体的には、第二の金属を含む無機化合物が挙げられる。）とを有する金属担持担体が挙げられる。

[0051] 第二金属含有複合粒子が上記金属担持担体である場合、無機担体の種類としては特に制限されないが、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸カルシウム、リ

ン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、活性アルミナ、酸化ケイ素、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩、ゼオライト（結晶性アルミノケイサン塩）、アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、及びハイドロタルサイト；活性炭；金属；等が挙げられる。

[0052] 無機担体としては、結晶性であっても、非晶性（アモルファス）であってもよいが、非晶性であることが好ましい。言い換えると、無機担体としてはガラスが好ましい。

ガラスを構成し得る材料としては、例えば、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、及びリン酸塩等（言い換えると、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、及びリン酸塩ガラス等）が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩が好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0053] 上記ケイ酸塩は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる１種以上の原子を含んでいることが好ましく、ケイ酸アルミニウムがより好ましい。

[0054] 上記ケイ酸アルミニウムは、天然物又は合成物であってもよい。ケイ酸アルミニウムとしては、上述した式（Ａ）で表される化合物が好ましい。

[0055] 無機粒子（２）としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、第二金属含有複合粒子がより好ましい。

[0056] 本発明の効果がより優れる点で、第二の無機粒子の主成分は、ガラスであることが好ましい。言い換え得ると、第二の無機粒子は、その全質量に占めるガラスの含有量が５０質量％以上であることが好ましい。

ガラスを主成分とする第二の無機粒子としては特に制限されないが、例えば、ガラスを主成分とする第二金属含有複合粒子が挙げられる。なお、第二金属含有複合粒子については上述したとおりである。

[0057] 無機粒子（２）中における金属の含有量は特に制限されないが、例えば、無機粒子（２）が金属担持担体の場合、金属の含有量は、金属担持担体全質量に対して、０．１～３０質量％が好ましく、０．３～１０質量％がより好

ましい。

[0058] 上記第二の無機粒子は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

上記組成物中における上記第二の無機粒子の含有量（上記第二の無機粒子が複数含まれる場合はその合計含有量）は特に制限されず、組成物の全固形分に対して、例えば、0.1質量%以上であり、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。またその上限値は特に制限されず、例えば、50質量%以下であり、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

[0059] [溶媒]

上記組成物は、スプレー及びワイパー等に適用される場合、溶媒を含むことが好ましい。以下において、溶媒を含む上記組成物を「塗布組成物」という。

塗布組成物中における溶媒の含有量としては特に制限されないが、塗布組成物がより優れた塗布性を有する点で、塗布組成物の固形分が、0.001～80質量%に調整されるのが好ましく、0.01～10質量%に調整されるのがより好ましく、0.1～5.0質量%に調整されるのが更に好ましい。

溶媒は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の溶媒を併用する場合、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0060] 溶媒としては特に制限されず、水及び／又は有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、フェニルエチルアルコール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、及びミリスチルアルコール等のアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエ

ーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びエチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、及びジ-*n*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸エチル、及びプロピオン酸ブチル等のエステル系溶媒；10%安息香酸デナトニウムアルコール溶液、ゲラニオール、八アセチル化ショ糖、ブルシン、リナロール、リナリールアセテート、及び酢酸等の親水性溶媒；が挙げられる。第一の無機粒子及び第二の無機粒子に含まれ得る金属の溶媒への溶出を抑制しやすい点で、溶媒としては、アルコールが好ましく、エタノール又はイソプロピルアルコールがより好ましい。

[0061] 上記塗布組成物中、第一の無機粒子及び第二の無機粒子の沈降を抑制する点で、アルコールの含有量は、塗布組成物全質量に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、99質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましく、45質量%以下が特に好ましい。

[0062] また、溶媒がアルコールを含む場合、溶媒中におけるアルコールの含有量としては特に制限されないが、溶媒の全質量に対して、0.001~100質量%が好ましく、0.01~90質量%がより好ましく、5~90質量%が更に好ましく、5~80質量%が特に好ましい。

[0063] 〔親水性成分〕

上記塗布組成物は、親水性バインダー前駆体及び親水性バインダーからなる群から選択される親水性成分を含むことが好ましい。なお、親水性バインダー前駆体とは、縮合及び重合等の硬化反応により親水性バインダーを形成可能な材料を意味する。また、親水性バインダーは、第一の無機粒子及び第二の無機粒子を支持可能な膜を形成できる材料を意味する。

上記塗布組成物が親水性成分を含む場合、上記塗布組成物により形成される膜において、第一の無機粒子及び第二の無機粒子は、親水性バインダーに固定化されて優れた消臭性を示す。

[0064] 上記塗布組成物中における親水性成分の含有量としては特に制限されないが、塗布組成物の全固形分に対して、その下限値は1.0質量%以上が好ましく、20.0質量%以上がより好ましく、30.0質量%以上が更に好ましい。また、その上限値は、99.8質量%以下が好ましく、90.0質量%以下がより好ましく、80.0質量%以下が更に好ましい。

なお、親水性成分は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の親水性成分を併用する場合、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0065] 親水性バインダーとしては、ガラス基板上に上記親水性バインダーからなる膜を形成した場合、例えば、水接触角が60°以下となるもの好ましく、50°以下となるものがより好ましい。水接触角の下限については特に制限されないが、一般に5°以上が好ましい。なお、水接触角は、JIS R 3257:1999の静滴法に基づいて測定を行う。測定には、協和界面科学株式会社製FAMMS DM-701を用いる。

[0066] 親水性成分としては特に制限されないが、堅牢性がより優れる点で、シリケート系化合物、親水性基を有するモノマー（以下、「親水性モノマー」ともいう。）、及び親水性基を有するポリマー（以下、「親水性ポリマー」ともいう。）からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

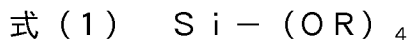
なお、親水性基を有するモノマーとは、親水性基と重合性基とを有する化

合物を意味する。親水性モノマーは、上記塗布組成物が後述する重合開始剤を含有する場合、重合して親水性ポリマーを形成する。

以下に、シリケート系化合物、親水性モノマー、及び親水性ポリマーについて、それぞれ説明する。

[0067] <シリケート系化合物>

本明細書において、シリケート系化合物とは、ケイ素原子に加水分解性基が結合した化合物、その加水分解物、及びその加水分解縮合物からなる群から選択される化合物であり、例えば、下記式（１）で表される化合物、その加水分解物、及びその加水分解縮合物からなる群から選択される少なくとも１種が挙げられる。



上記式（１）中、Rは、炭素数１～４のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。

[0068] 上記式（１）で表わされる化合物としては、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラ－*n*－プロピルシリケート、テトラ－*i*－プロピルシリケート、テトラ－*n*－ブチルシリケート、テトラ－*i*－ブチルシリケート、テトラ－*t*－ブチルシリケート、メチルエチルシリケート、メチルプロピルシリケート、メチルブチルシリケート、エチルプロピルシリケート、及びプロピルブチルシリケート等が挙げられる。

[0069] 式（１）で表される化合物の加水分解物とは、式（１）で表される化合物中のOR基が加水分解して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解物は、OR基のすべてが加水分解されているもの（完全加水分解物）であっても、OR基の一部が加水分解されているもの（部分加水分解物）であってもよい。つまり、上記加水分解物は、完全加水分解物、若しくは、部分加水分解物、又は、これらの混合物であってもよい。

また、式（１）で表される化合物の加水分解縮合物とは、式（１）で表される化合物中のOR基が加水分解し、得られた加水分解物を縮合して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解縮合物としては、すべてのOR基

が加水分解され、かつ、加水分解物がすべて縮合されているもの（完全加水分解縮合物）であっても、一部のOR基が加水分解され、一部の加水分解物が縮合しているもの（部分加水分解縮合物）であってもよい。つまり、上記加水分解縮合物は、完全加水分解縮合物、若しくは、部分加水分解縮合物、又は、これらの混合物であってもよい。

なお、加水分解縮合物の縮合度としては、1～100が好ましく、1～20がより好ましく、3～15が更に好ましい。

[0070] 式(1)で表される化合物は、水成分とともに混合されることにより、少なくとも一部が加水分解された状態となる。式(1)で表される化合物の加水分解物は、式(1)で表される化合物を水成分と反応させ、ケイ素に結合したOR基をヒドロキシ基に変化させることにより得られる。加水分解に際しては必ずしも全てのOR基が反応する必要はないが、塗布後に親水性を発揮するためにはなるべく多くのOR基が加水分解されることが好ましい。また、加水分解に際して最低限必要な水成分の量は式(1)で表される化合物のOR基と等しいモル量となるが、反応を円滑に進めるには大過剰の量の水が存在することが好ましい。

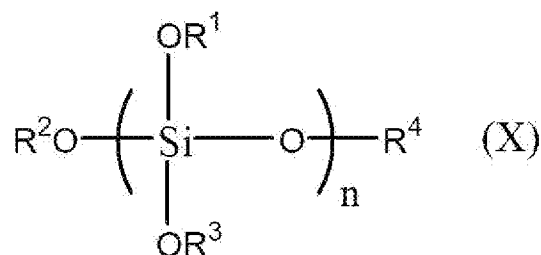
[0071] なお、上記シリケート系化合物の加水分解反応は室温でも進行するが、反応促進のために加温してもよい。また反応時間は長い方がより反応が進むため好ましい。また、触媒の存在下であれば半日程度でも加水分解物を得ることが可能である。

なお、一般に加水分解反応は可逆反応であり、系から水が除かれると上記シリケート系化合物の加水分解物はヒドロキシ基間で縮合を開始してしまう。従って、上記シリケート系化合物に大過剰の水を反応させて加水分解物の水溶液を得た場合、そこから加水分解物を無理に単離せずに水溶液のまま用いることが好ましい。

[0072] 上記シリケート系化合物の好適態様としては、式(X)で表される化合物が挙げられる。

[0073]

[化1]



[0074] ここで、式 (X) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。また、 n は 2 ～ 100 の整数を表す。

n は、3 ～ 15 が好ましく、5 ～ 10 がより好ましい。

[0075] 上記シリケート系化合物の市販品としては、例えば、コルコート社製「エチルシリケート 48」、及び三菱化学社製「MKCシリケート MS51」等が挙げられる。

なお、シリケート系化合物は 1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

[0076] <親水性を有するモノマー（親水性モノマー）>

親水性基としては特に制限されず、例えば、ポリオキシアルキレン基（例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、オキシエチレン基とオキシプロピレン基がブロック又はランダム結合したポリオキシアルキレン基）、アミノ基、カルボキシ基、カルボキシ基のアルカリ金属塩、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホン酸基、及びスルホン酸基のアルカリ金属塩等が挙げられる。親水性モノマー中における親水性基の数は特に制限されないが、得られる膜がより親水性を示す点より、2 個以上が好ましく、2 ～ 6 個がより好ましく、2 ～ 3 個が更に好ましい。

[0077] 重合性基としては特に制限されず、例えば、ラジカル重合性基、カチオン重合性基、及びアニオン重合性基等が挙げられる。ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、アクリルアミド基、ビニル基、スチリル基、及びアリル基等が挙げられる。カチオン重合性基としては、ビニルエーテル基、オキシラニル基、及びオキセタニル基等が挙げられる。なかでも、重合

性基としては、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

親水性モノマー中における重合性基の数は特に制限されないが、得られる膜の機械的強度がより優れる点で、2個以上が好ましく、2～6個がより好ましく、2～3個が更に好ましい。

[0078] 親水性モノマーの重合により形成される親水性ポリマーの主鎖の構造は特に制限されず、例えば、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、及びポリウレア等が挙げられる。

親水性モノマーは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0079] <親水性を有するポリマー（親水性ポリマー）>

親水性ポリマーとしては特に制限されず、公知のものを使用できる。なお、親水性基の定義は、上述したとおりである。

親水性ポリマーとしては、上記親水性モノマーを重合して得られるポリマーが挙げられる。それ以外にも、例えば、セルロース系化合物が挙げられる。セルロース系化合物とは、セルロースを母核とする化合物を意図し、例えば、カルボキシメチルセルロースのほか、トリアセチルセルロースを原料とするナノファイバー等が挙げられる。

親水性ポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、溶解性等取扱い性がより優れる点で、1,000～1,000,000が好ましく、10,000～500,000がより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定でのポリスチレン換算値として定義される。

親水性ポリマーは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0080] [重合開始剤]

上記塗布組成物が親水性モノマーを含む場合、上記塗布組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては特に制限されず、公知の重合開始剤が使用できる。

重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、及び光重合開始剤等が挙げ

られる。

重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、及びフェニルフォスフィンオキシド等の芳香族ケトン類； α -ヒドロキシアルキルフェノン系化合物（BASF社製、IRGACURE 184、127、2959、及びDAROCUR 1173等）；フェニルフォスフィンオキシド系化合物（モノアシルフォスフィンオキサイド：BASF社製 IRGACURE TPO、ビスアシルフォスフィンオキサイド：BASF社製 IRGACURE 819）；等が挙げられる。

なかでも、反応効率の観点で、光重合開始剤が好ましい。

[0081] 上記塗布組成物中における重合開始剤の含有量としては特に制限されないが、親水性モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部が好ましく、1～6質量部がより好ましい。

なお、重合開始剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の重合開始剤を併用する場合、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0082] [分散剤]

上記塗布組成物は、分散剤を含むことが好ましい。塗布組成物が分散剤を含むことにより、上述した第一の無機粒子及び第二の無機粒子の分散安定性がより優れる。

分散剤は特に制限されず、公知の分散剤が挙げられる。

分散剤としては、ノニオン系又はアニオン系の分散剤が好ましい。第一の無機粒子及び第二の無機粒子に対する親和性の観点から、カルボキシ基、リン酸基、及び水酸基等のアニオン性の極性基を有する分散剤（アニオン系分散剤）がより好ましい。

アニオン系分散剤としては、市販品を使用できる。その具体例としては、BYK社の商品名DISPERBYK（登録商標）-110、-111、-116、-140、-161、-162、-163、-164、-170、-171、-174、-180及び-182が好適に挙げられる。

[0083] 塗布組成物中における分散剤の含有量は特に制限されないが、塗布組成物の全固形分に対して、20質量%以下が好ましい。下限は特に制限されないが、1質量%以上の場合が多い。

分散剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の分散剤を併用する場合、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0084] [触媒]

上記塗布組成物がシリケート系化合物を含有する場合、塗布組成物は、シリケート系化合物の縮合を促進する触媒（以下「反応触媒」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0085] 触媒としては特に制限されないが、アルカリ触媒及び有機金属触媒等が挙げられる。

アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

有機金属触媒としては、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、及びアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート等のアルミキレート化合物、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、及びジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）等のジルコニウムキレート化合物、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、及びチタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）等のチタンキレート化合物、並びに、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、及びジブチルスズジオクチエート等の有機スズ化合物等が挙げられる。

なかでも、より優れた本発明の効果を有する塗布組成物が得られる点で、触媒としては、有機金属触媒が好ましく、なかでも、アルミキレート化合物、又はジルコニウムキレート化合物がより好ましく、アルミキレート化合物が更に好ましい。

[0086] 触媒の含有量は、塗布組成物の全固形分100質量部に対して、0.1～

20質量部が好ましく、0.2～15質量部がより好ましく、0.3～10質量部が更に好ましい。

なお、触媒は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の触媒を併用する場合、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0087] 〔界面活性剤〕

上記塗布組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は塗布組成物の塗布性を向上する作用を有する。

界面活性剤は特に制限されず、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及び両性型界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤の含有量は特に制限されないが、塗布組成物の全固形分100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましい。なお、界面活性剤の含有量の上限値は特に制限されないが、塗布組成物の全固形分100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、4質量部以下が更に好ましい。

なお、界面活性剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、それらの合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0088] ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノセチルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエステル、及びポリエチレングリコールモノステアリルエステルが挙げられる。

[0089] イオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、及びアルキルリン酸塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、及びジアルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルカルボキシベタイン等の両性型界面活性剤が挙げられる。

[0090] 〔香料〕

上記塗布組成物は、香料を含んでいてもよい。

香料として、長谷川香料社製のフレーバーH-1、H-2、H-3、H-4、H-6、H-9、H-10、H-11、H-12、H-13、H-14、高砂香料工業社製のフレーバーT-100、T-101、T-102、T-103、T-104、T-105、T-106、T-107、EDA-171、曾田香料社製フレーバーS-201、理研香料工業社製フレーバーDA-40等を含んでもよい。

香料の含有量は、塗布組成物の全質量に対して、0.01～5質量%が好ましい。

[0091] 〔造膜剤〕

上記塗布組成物は、造膜剤を含んでいてもよい。造膜剤としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、最低造膜温度が0～35℃の樹脂が好ましく、公知の熱可塑性樹脂が使用できる。例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマーからなる樹脂、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、及びフルオレン環変性ポリエステル樹脂等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル樹脂、又はウレタン樹脂が好ましい。

なお、熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記塗布組成物が、造膜剤として熱可塑性樹脂を含む場合、熱可塑性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂の種類等に応じて適宜調節すればよいが、例えば、塗布組成物の全固形分に対して、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0092] [塗布組成物のpH]

上記塗布組成物のpHは特に制限されないが、実使用環境で使用者の手荒れ等を考慮した場合、pHを適切な範囲に調整することが好ましい。

上記塗布組成物のpHは、一般的に、2.0～12.0が好ましく、第一の無機粒子及び第二の無機粒子が含み得る金属が酸又はアルカリにより溶解しにくい又は変質しにくい点で、3.0～11.0がより好ましく、6.0～8.0が更に好ましい。なお、塗布組成物のpHの調整方法としては、上記塗布組成物に、酸又はアルカリを配合する方法が挙げられる。

なお、pHは、市販のpH測定メータ（例えば、東亜ディーケーケー社製のpHメータ HM-30R等）を用いて測定できる。

[0093] [塗布組成物の比重]

上記塗布組成物の比重は特に制限されないが、0.5～1.2が好ましい。

[0094] [塗布組成物の粘度]

上記塗布組成物の粘度は特に制限されず、用途に応じて調整すればよい。

例えば、塗布性又はスプレー等に適用する場合、塗布組成物の25℃における粘度は、300cP（センチポアズ：1cP=1mPa・s）以下が好ましく、200cP以下がより好ましく、0.1～150cPが更に好ましい。

また、消臭性を長時間持続させる場合は、塗布組成物の25℃における粘度は、250cP以上が好ましく、300cP以上がより好ましく、400cP以上が更に好ましい。なお、その上限は、例えば、500cP以下である。

なお、粘度は、東機産業社製VISCOMETER TUB-10、又は、セコニック社製SEKONIC VISCOMETERを用いて測定できる。

[0095] [ゼータ電位]

上記塗布組成物のゼータ電位は特に制限されないが、塗布組成物中におい

て、粒状物が適度に分散して耐沈降性により優れることを考慮すると、適切な範囲に調整することが好ましい。上記塗布組成物のゼータ電位は、 80 mV ～ -80 mV が好ましく、 70 mV ～ -70 mV がより好ましく、 60 mV ～ -60 mV が更に好ましい。

なお、ゼータ電位は、公知の方法を用いて測定することができ、分散液をガラス製の専用測定セルに所定量導入し、大塚電子社製 ELSZ1EAS を用いて測定することができる。

[0096] 〔塗布組成物の製造方法〕

なお、上記塗布組成物は、更に、本発明の効果を奏する範囲において、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。

上記塗布組成物は、上述した必須成分及び任意成分を、適宜混合することによって調製できる。なお、上記成分の混合の順番は特に制限されない。

[0097] 〔塗布組成物の用途〕

上記塗布組成物を用いて膜を形成できる。

上記膜の形成方法は特に制限されないが、上記塗布組成物を所望の基材又は物品に塗布して塗膜を形成し、これを乾燥又は硬化して膜とする方法（塗布法）が好ましい。

上記塗布組成物を所望の基材又は物品に塗布する方法は特に制限されない。例えば、スプレー、ロールコータ、グラビアコータ、スクリーン、スピンコータ、フローコータ、インクジェット、静電塗装、及びワイプが挙げられる。なかでも、既存の物品の表面に、需要に応じて膜を形成して処理（オンデマンド処理）ができる点で、スプレー又はワイプが好ましく、ワイプがより好ましい。

ワイプによる膜の形成方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、以下の方法が挙げられる。まず、上記塗布組成物を不織布等の基布に含浸させ、その後、上記基布で基材又は物品の表面を拭く。これにより、基材又は物品表面に上記塗布組成物による塗膜が形成される。その後、形成された塗膜を乾燥又は硬化して膜を得る。

[0098] [膜]

本発明の膜は、上述した塗布組成物を用いて形成される膜である。

以下において、膜の製造方法について詳述する。

[0099] [膜の製造方法]

本発明の膜は、例えば、上記塗布組成物を乾燥又は硬化して得られる。上記塗布組成物としては、既に説明したとおりである。

なお、上記塗布組成物がバインダー前駆体を含む場合、上記膜は、塗布組成物の塗膜（組成物層）を硬化して得られる。言い換えると、上記膜は、上記組成物層の硬化処理によって、組成物層中のバインダー前駆体をバインダーとすることにより得られる。

これに対して、上記塗布組成物が親水性成分としてバインダーのみを含む場合、塗布組成物に対して硬化処理を実施する必要はない。

[0100] [膜の膜厚]

膜の膜厚としては特に制限されないが、 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、上記膜厚とは、膜のサンプル片を樹脂に包埋して、ミクロトームで断面を削り出し、削り出した断面を走査電子顕微鏡で観察し測定する。膜の任意の10点の位置における厚みを測定し、それらを算術平均した値を意図する。

[0101] [膜付き基材]

本発明の実施形態に係る膜付き基材は、基材と、塗布組成物を用いて形成される膜と、を有する。膜付き基材としては、基材と、塗布組成物を用いて形成される膜とを有する積層体であればよく、基材の片側の表面上に膜を有してもよいし、基材の両側の表面上に膜を有してもよい。

[0102] 基材は、膜を支持する役割を果たし、その種類は特に制限されない。

基材の形状は特に制限されないが、板状、フィルム状、シート状、チューブ状、繊維状、及び粒子状が挙げられる。

基材を構成する材料は特に制限されず、例えば、金属、ガラス、セラミッ

クス、及びプラスチック（樹脂）が挙げられる。なかでも、取り扱い性の点から、プラスチックが好ましい。言い換えれば、基材としては、樹脂基材が好ましい。

[0103] 本発明の膜の製造方法は、上述の塗布組成物を用いて膜を製造する方法に該当し、以下の工程を有する。

（１）塗布組成物が、親水性成分として親水性バインダー前駆体を含む場合、下記工程Ａと、下記工程Ｂとを有することが好ましい

（２）塗布組成物が、親水性成分として親水性バインダーを含む場合、下記工程Ａを有することが好ましい。

（工程Ａ）基材の表面に、塗布組成物を塗布して、組成物層を形成する工程

（工程Ｂ）組成物層を硬化処理させて、膜を得る工程

以下に、工程Ａ及び工程Ｂについて説明する。

[0104] （工程Ａ）

工程Ａは、基材の表面に、塗布組成物を塗布して、組成物層を形成する工程である。なお、塗布組成物が親水性成分として親水性バインダーを含む場合、基材の表面上に所定の膜が形成される。

基材の表面に塗布組成物を塗布する方法は特に制限されず、公知の塗布法を用いることができる。

[0105] 組成物層の膜厚は特に制限されないが、乾燥膜厚として、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、塗布組成物を塗布した後、溶媒を除去するために加熱処理を行ってもよい。その場合の加熱処理の条件は特に制限されず、例えば、加熱温度としては、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、加熱時間としては、 $15 \sim 600$ 秒が好ましい。

なお、工程Ａにおいて用いることができる基材としては、既に説明した基材の形態と同様である。

[0106] （工程Ｂ）

工程Ｂは、組成物層を硬化させて、膜を得る工程である。つまり、組成物

層中に含まれる親水性バインダー前駆体を縮合又は重合等の硬化反応により親水性バインダーとする工程である。

組成物層を硬化させる方法は特に制限されないが、例えば、加熱処理及び／又は露光処理が挙げられる。

露光処理は特に制限されないが、例えば、紫外線ランプにより $100 \sim 600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の照射量の紫外線を照射して組成物層を硬化する形態が挙げられる。

紫外線照射の場合、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、及びメタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

加熱処理の温度は特に制限されないが、例えば、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0107] [スプレー]

本発明の実施形態に係るスプレーは、スプレー容器と、スプレー容器に収納された塗布組成物と、を有する。塗布組成物としては、既に説明したとおりである。

本発明のスプレーとしては、塗布組成物と噴射剤とを所定の容器に充填した形態が一例として挙げられる。用いられる噴射剤は特に制限されないが、例えば、液化石油ガスが挙げられる。

[0108] [ウェットワイパー]

本発明実施形態に係るウェットワイパーは、基布と、基布に含浸させた塗布組成物と、を有する。上記塗布組成物としては、既に説明したとおりである。

[0109] 基布は特に制限されず、天然繊維で形成されたものであっても、化学繊維で形成されたものであってもよい。

天然繊維としては、例えば、パルプ、綿、麻、亜麻、羊毛、キヤメル、カシミア、モヘヤ、及び絹が挙げられる。

化学繊維の材料としては、レーヨン、ポリノジック、アセテート、トリア

セテート、ナイロン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアルキレンパラオキシベンゾエート、及びポリクラーラが挙げられる。

なかでも、これらの基布のうち、塗布組成物が含浸しやすい点で、親水性の基布が好ましい。親水性の基布とは、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アミド基、及びスルホン基等の親水性基を有する繊維を含む基布である。親水性の基布としては、具体的には、植物性繊維、綿、パルプ、動物性繊維、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリビニルアルコールが挙げられる。

上記ウェットワイパーの基布としては、不織布、布、タオル、ガーゼ、及び脱脂綿が挙げられ、不織布が好ましい。

また、基布の目付（単位面積当たりの質量）は、 100 g/m^2 以下が好ましい。上記塗布組成物を基布に含浸させる際の含浸量は、基布の質量に対して1倍以上の量が好ましい。

[0110] [樹脂成型体]

本発明実施形態に係る樹脂成型体は、樹脂と、上記組成物とを有する。上記組成物としては、既に説明したとおりである。

[0111] 上記樹脂としては特に制限されず、例えば、天然樹脂及び合成樹脂（熱可塑性樹脂が好ましい。）のほか、硬化性化合物（官能基を有するモノマー、オリゴマー、又はポリマー）を重合させて得られる硬化物等が挙げられる。

上記合成樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素含有樹脂、セルロース樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、アクリロニトリルスチレン樹

脂、及びアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂が挙げられる。

- [0112] 上記樹脂成型体の形状は特に制限されないが、繊維状、フィルム状、板状、チューブ状、及び粒状が挙げられる。なお、ここでいう繊維状とは、繊維、及び、繊維により形成された２次元構造及び３次元構造等の繊維構造体（例えば、織編物及び不織布等）を意図する。

また、上記基材としては、上述したもののほか、インサート成型、インモールド成形、射出成形、押出成形、及びディップ成形で作製可能な任意の形状が挙げられる。

- [0113] 樹脂成型体中、上記組成物の含有量は、樹脂成型体の全質量に対して、０．１～５０質量％が好ましく、１～２０質量％がより好ましい。

- [0114] 以下、樹脂成型体の具体的な形態について説明する。

上記樹脂成型体は、例えば、樹脂から形成された成型体（例えばシート状の成型体）と、上記成型体の表面及び／又は内部に配置された上記第一の無機粒子及び任意で含まれる上記第二の無機粒子を有する形態が挙げられる。

上記実施形態に係る樹脂成型体としては、上記塗布組成物を用いて形成できる。具体的な製造方法としては、ポリマー及び硬化性化合物等を含む上記塗布組成物を流延して流延フィルムを形成した後、乾燥、加熱、及び／又は硬化を実施する方法が挙げられる。

- [0115] また、例えば、上記樹脂成型体が繊維状である場合、上記樹脂成型体としては、繊維と、上記繊維の表面に付着した上記第一の無機粒子及び任意で含まれる上記第二の無機粒子とを有する形態であってもよい。或いは、繊維構造体と、上記繊維構造体の表面及び／又は内部に配置された上記第一の無機粒子及び任意で含まれる上記第二の無機粒子とを有する形態であってもよい。上記樹脂成型体の形成方法としては特に制限されず、例えば、含浸及び吹付等の方法により繊維又は繊維構造体に上述した塗布組成物を付与した後、これを乾燥して樹脂成型体を形成する方法が挙げられる。

実施例

- [0116] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示

す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、特に断らない限り、粒径分布は体積基準である。

[0117] [第一の無機粒子の調製]

[ガラス銅複合粒子の調製]

300 ml ビーカーに入れた脱イオン水 75 ml を攪拌しながら、2 号ケイ酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 濃度 35 質量%) 37.5 g を脱イオン水 100 ml に溶解した溶液と、硫酸銅 5 水和物 17.75 g を脱イオン水 100 ml に溶解した溶液とを、液温が 23～27℃ の範囲で pH が 6～7 の範囲を保つように速度を調整しながら 1 時間かけて同時に添加した。

添加終了後、更に 1 時間攪拌を続けることで、青色の沈殿生成物を含むスラリーを得た。目開き 0.5 μm のマイクロフィルターを載せたガラスフィルターでスラリーを減圧ろ過し、引き続き吸引ろ過器からオーバーフローしない程度の脱イオン水を流して沈殿を洗浄し、最後に吸引ろ過して沈殿を得た。このとき、流出するろ液の電気伝導度を測定して、電気伝導度が 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで洗浄を行った。

洗浄終了後、沈殿生成物を 150℃ で 24 時間乾燥し、ガラス及び銅の複合粒子（以下、「ガラス銅複合粒子」と略記する。）を得た。

次いで、得られたガラス銅複合粒子を、ビーズミルを使用して湿式粉砕した。ビーズミルには、直径 1 mm のジルコニアビーズを用いた。

所望の粒径分布を得るために、湿式粉砕したガラス銅複合粒子を篩い分けした。篩い分けには、粒子の沈降速度差を利用した篩い分け（水篩）法を用いた。湿式粉砕したガラス銅複合粒子を各種粒径分布を有する粒子群に分離した後、分離した粒子をブレンドすることでガラス銅複合粒子の粒径分布を調整した。

[0118] [ガラス亜鉛複合粒子の調製]

硫酸銅 5 水和物に換えて、硫酸亜鉛 7 水和物 20.44 g を使用して上記〔ガラス銅複合粒子の調製〕と同様の操作を行ない、ガラス及び亜鉛の複合粒子（以下、「ガラス亜鉛複合粒子」と略記する。）を得た。得られた粒子を、上記同様にそれぞれ篩い分けを行ない、所望の粒径分布を得た。

[0119] 〔ガラス鉄複合粒子の調製〕

硫酸銅 5 水和物に換えて、硫酸鉄 7 水和物 19.7 g を使用して上記〔ガラス銅複合粒子の調製〕と同様の操作を行ない、ガラス及び鉄の複合粒子（以下、「ガラス鉄複合粒子」と略記する。）を得た。得られた粒子を、上記同様にそれぞれ篩い分けを行ない、所望の粒径分布を得た。

[0120] 〔リン酸ジルコニウム・銅複合粒子の調製〕

300 ml の三口フラスコに入れた 200 ml の脱イオン水を攪拌しながら、オキシ塩化ジルコニウム 8 水和物 64.45 g を溶解した。この中に、シュウ酸 2 水和物 12.6 g とリン酸 29.4 g を順次添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 3.5 に調整し、95℃で 20 時間加熱還流した。生成した沈殿物を水洗、乾燥、粉碎し、平均粒径 0.51 μm の Na 型リン酸ジルコニウム塩を調整した。

得られた Na 型リン酸ジルコニウム塩を、銅イオンを含有する 1 N 硝酸溶液に添加し、60℃で 2 時間攪拌した後、濾過、水洗、乾燥して銅及びリン酸ジルコニウムの複合粒子（以下、「リン酸ジルコニウム・銅複合粒子」と略記する。）を得た。

[0121] 上記手順により得られた粒径分布の異なる無機粒子を第一の無機粒子として使用した。

なお、第一の無機粒子の体積基準の粒径分布は堀場製作所社製のレーザ回折散乱式粒度分布測定装置（LA-350）を用いて測定した。

[0122] 〔第二の無機粒子の調製〕

硫酸銅 5 水和物に換えて、硝酸銀 0.43 g を使用して上記〔ガラス銅複合粒子の調製〕と同様の操作を行ない、ガラス及び銀の複合粒子（以下、「ガラス銀複合粒子」と略記する。）を得た。得られたガラス銀複合粒子を、

ビーズミルを使用して湿式粉碎した。ビーズミルには、直径 1 mm のジルコニアビーズを用いた。

所望の粒径分布を得るために、湿式粉碎したガラス銀複合粒子を篩い分けした。篩い分けには、粒子の沈降速度差を利用した篩い分け（水篩）法を用いた。湿式粉碎したガラス銀複合粒子を各種粒径分布を有する粒子群に分離した後、分離した粒子をブレンドすることでガラス銀複合粒子の粒径分布を調整した。

[0123] 上記手順により得られた粒径分布の異なる無機粒子を第二の無機粒子として使用した。

なお、第二の無機粒子の体積基準の粒径分布は堀場製作所社製のレーザ回折散乱式粒度分布測定装置（LA-350）を用いて測定した。

[0124] また、後述する実施例 20 では、第二の無機粒子として、市販のリン酸ジルコニウム粒子（東亜合成社製、ケスモン NS-10）を使用した。

[0125] [実施例 1]

容器中でエタノール 367 g を攪拌しながら、純水 60 g、シリケート系化合物（三菱化学社製「MKC（登録商標）シリケート」MS51）14 g、アルミキレート D（アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、エタノール希釈：固形分濃度 1 質量%）15 g、ノニオン性界面活性剤（日本エマルジョン社製「エマレックス 715」、純水希釈：固形分濃度 0.5 質量%）60 g、及びアニオン性界面活性剤（ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、純水希釈：固形分濃度 0.2 質量%）10 g を順次加えた後、イソプロパノール 18 g、分散剤（BYK 社製「DISPERBYK（登録商標）-180」）3.6 g、平均粒径（モード径）を 0.04 μm 、変動係数を 34%、平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量を 6.4 体積% に調整したガラス銅複合粒子（第一の無機粒子に該当。エタノール希釈：固形分濃度 60 質量%）2.4 g を加えて、20 分間攪拌し、塗布組成物 1 を得た。

[0126] [実施例 2]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 2 を得た。

[0127] [実施例 3]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 3 を得た。

[0128] [実施例 4]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 4 を得た。

[0129] [実施例 5]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 5 を得た。

[0130] [実施例 6]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 6 を得た。

[0131] [実施例 7]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様

にして、塗布組成物 7 を得た。

[0132] [実施例 8]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 8 を得た。

[0133] [実施例 9]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 9 を得た。

[0134] [実施例 10]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 10 を得た。

[0135] [実施例 11]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 11 を得た。

[0136] [実施例 12]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 12 を得た。

[0137] [実施例 13]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍

以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 13 を得た。

[0138] [実施例 14]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 14 を得た。

[0139] [実施例 15]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス亜鉛複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 15 を得た。

[0140] [実施例 16]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス鉄複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 16 を得た。

[0141] [実施例 17]

第一の無機粒子を、表 1 に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の 4 倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたリン酸ジルコニウム・銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度 60 質量％）2.4 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗布組成物 17 を得た。

[0142] [実施例 18]

容器中でエタノール 367 g を攪拌しながら、純水 60 g、シリケート系化合物（三菱化学社製「MKC（登録商標）シリケート」MS51）14 g、アルミキレート D（アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、エタノール希釈：固形分濃度 1 質量％）15 g

、ノニオン性界面活性剤（日本エマルジョン社製「エマレックス715」、純水希釈：固形分濃度0.5質量%）60g、及びアニオン性界面活性剤（ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、純水希釈：固形分濃度0.2質量%）10gを順次加えた後、イソプロパノール18g、分散剤（BYK社製「DISPERBYK（登録商標）-180」）3.6g、平均粒径（モード径）を0.45 μ m、変動係数を38%、平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量を1.1体積%に調整したガラス銅複合粒子（第一の無機粒子に該当。エタノール希釈：固形分濃度60質量%）2.16g、平均粒径（モード径）を0.75 μ mに調整したガラス銀複合粒子（第二の無機粒子に該当。エタノール希釈：固形分濃度60質量%）0.24gを加えて、20分間攪拌し、塗布組成物18を得た。

なお、上記第二の無機粒子は、上記第一の無機粒子と上記第二の無機粒子の混合物（混合状態）での粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量が1.9体積%となるように調整した。

[0143] [実施例19]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量%）2.16gに変更し、第二の無機粒子を、表1に示すモード径であり、且つ上記第一の無機粒子と上記第二の無機粒子の混合物（混合状態）での粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量を表1に示す値となるように調整されたガラス銀粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量%）0.24gに変更したこと以外は、実施例18と同様にして、塗布組成物19を得た。

[0144] [実施例20]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量%）2.16gに変更し、第二の無機粒子を、表1に示すモード径であり、且つ上記第一の無機粒子と上記第二の無機粒子の混合

物（混合状態）での粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量を表1に示す値となるように調整されたリン酸ジルコニウム粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量％）0.24gに変更したこと以外は、実施例18と同様にして、塗布組成物20を得た。

[0145] [比較例1]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量％）2.4gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較塗布組成物1を得た。

[0146] [比較例2]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量％）2.4gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較塗布組成物2を得た。

[0147] [比較例3]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量％）2.4gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較塗布組成物3を得た。

[0148] [比較例4]

第一の無機粒子を、表1に示すモード径、変動係数、及び平均粒径の4倍以上の粒径の粒子の含有量に調整されたガラス銅複合粒子（エタノール希釈：固形分濃度60質量％）2.4gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較塗布組成物4を得た。

[0149] [各種評価]

[消臭性評価]

<塗布組成物1の消臭性評価>

（試験サンプルの作製）

上記で得られた塗布組成物 1 について、以下に示す試験に基づいて、その消臭性についての評価を実施した。

まず、不織布を準備し、不織布 100 cm^2 当たり、塗布組成物 1 が 1 g 付着するように、不織布に対して塗布組成物 1 を噴射した。次に、得られた塗布組成物 1 付き不織布を 25°C にて 2 日間乾燥し、膜付き基材 1 を作製した。

[0150] (消臭性の評価)

アンモニア臭がする尿を上記膜付き基材 1 に 10 g 噴霧し、室温放置した。放置後、 1 h 後及び 8 h 後の臭いを官能評価した。

[0151] ≪評価基準≫

「AA」：ほぼ臭気を感じない。

「A」：わずかに臭気を感じる。

「B」：やや臭気を感じる。

「C」：臭気を感じる。

[0152] <その他の実施例及び比較例の塗布組成物の評価>

上述した<塗布組成物 1 の消臭性評価>と同様の方法により、塗布組成物 2～20、比較塗布組成物 1～4 の消臭性を評価した。

[0153] [乾燥ムラ評価 (拭き跡評価)]

<塗布組成物 1 の乾燥ムラ評価>

(試験サンプルの作製と評価)

SUS (Steel Use Stainless) 板に上記で得られた塗布組成物 1 を 1.5 mL 滴下した後、基布 (日本製紙クレシア製「ワイプオール X70、4つ織り」) を使用して上記塗布組成物 1 を塗り広げた。次いで、SUS 板上に塗り広げた上記塗布組成物 1 を 10 分間乾燥させた後、目視により、下記評価基準にて乾燥ムラの評価を実施した。

[0154] ≪評価基準≫

「AA」：ほぼ目視できない。

「A」：わずかに目視できる。

「B」：やや目視できる。

「C」：目視できる。

[0155] <その他の実施例及び比較例の塗布組成物の評価>

上述した<塗布組成物1の乾燥ムラ評価>と同様の方法により、塗布組成物2～20、比較塗布組成物1～4の乾燥ムラを評価した。

[0156] 以下に表1を示す。

表中、「リン酸Zr・銅複合粒子」とは、リン酸ジルコニウム・銅複合粒子を意図する。また、「リン酸Zr粒子」とは、リン酸ジルコニウム粒子を意図する。

なお、表中の「第一の無機粒子」欄中の「 $d \times 4$ 以上の粒子含有量」とは、「第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量」を意味する。

また、表中の「混合物」とは、第一の無機粒子と第二の無機粒子の混合物（混合状態）を意図する。「混合物」欄中の「 $d \times 4$ 以上の粒子含有量」とは、「第一の無機粒子及び第二の無機粒子の混合状態での粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量」を意味する。

また、実施例欄にて使用される「ガラス銅複合粒子」「ガラス亜鉛複合粒子」「ガラス鉄複合粒子」及び「ガラス銀複合粒子」の主成分（粒子全質量の50質量%以上を占める成分）は、ガラスである。

[0157]

[表1]

表 1	第一の無機粒子					第二の無機粒子			混合物	評価		
	種類	質量部	平均粒径	粒径の変動係数	d*4以上の粒子含有量	種類	質量部	平均粒径		消臭性		
										初期消臭性(1h)	長期消臭性(8h)	乾燥ムラ
実施例1	ガラス銅複合粒子	100	0.04 μm	34%	6.4体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例2	ガラス銅複合粒子	100	0.03 μm	36%	3.4体積%	—	—	—	—	A	B	AA
実施例3	ガラス銅複合粒子	100	0.12 μm	39%	2.0体積%	—	—	—	—	AA	B	AA
実施例4	ガラス銅複合粒子	100	0.27 μm	40%	1.2体積%	—	—	—	—	AA	B	AA
実施例5	ガラス銅複合粒子	100	0.45 μm	38%	1.1体積%	—	—	—	—	AA	B	AA
実施例6	ガラス銅複合粒子	100	0.46 μm	27%	0.8体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例7	ガラス銅複合粒子	100	0.83 μm	31%	0.5体積%	—	—	—	—	A	B	AA
実施例8	ガラス銅複合粒子	100	1.5 μm	30%	0.1体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例9	ガラス銅複合粒子	100	3.1 μm	24%	0.3体積%	—	—	—	—	A	B	B
実施例10	ガラス銅複合粒子	100	4.4 μm	22%	0体積%	—	—	—	—	A	B	B
実施例11	ガラス銅複合粒子	100	0.13 μm	40%	11.1体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例12	ガラス銅複合粒子	100	0.23 μm	41%	10.5体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例13	ガラス銅複合粒子	100	0.44 μm	39%	12.2体積%	—	—	—	—	A	B	A
実施例14	ガラス銅複合粒子	100	1.5 μm	32%	10.2体積%	—	—	—	—	A	B	B
実施例15	ガラス亜鉛複合粒子	100	0.42 μm	35%	0.9体積%	—	—	—	—	A	B	AA
実施例16	ガラス鉄複合粒子	100	0.43 μm	32%	1.2体積%	—	—	—	—	A	B	AA
実施例17	リン酸Zn・銅複合粒子	100	0.51 μm	36%	2.3体積%	—	—	—	—	A	B	AA
実施例18	ガラス銅複合粒子	90	0.45 μm	38%	1.1体積%	ガラス銀複合粒子	10	0.75 μm	1.9体積%	AA	A	AA
実施例19	ガラス銅複合粒子	90	0.40 μm	39%	6.5体積%	ガラス銀複合粒子	10	1.3 μm	10.3体積%	A	A	A
実施例20	ガラス銅複合粒子	90	0.83 μm	31%	0.5体積%	リン酸Zn粒子	10	0.95 μm	1.5体積%	AA	B	AA
比較例1	ガラス銅複合粒子	100	0.67 μm	18%	0体積%	—	—	—	—	B	C	AA
比較例2	ガラス銅複合粒子	100	2.1 μm	17%	0体積%	—	—	—	—	B	C	B
比較例3	ガラス銅複合粒子	100	4.1 μm	16%	0体積%	—	—	—	—	C	C	B
比較例4	ガラス銅複合粒子	100	5.5 μm	22%	0体積%	—	—	—	—	C	C	C

[0158] 表1の結果から、実施例の塗布組成物により形成された膜は、消臭性（初期消臭性及び長期消臭性）が優れており、且つ、塗布組成物が被対象物に付与された際の乾燥ムラがより抑制されていることが明らかである。

また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 1 及び実施例 2 とを比較すると、塗布組成物中、第一の無機粒子の平均粒径の下限値が 0.05 μm 以上である場合、乾燥ムラがより改善することが明らかである。なかでも、塗布組成物中、第一の無機粒子の平均粒径の下限値が 0.10 μm 以上である場合、更に初期消臭性がより改善することが明らかである。

[0159] また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 7 及び実施例 8 とを比較すると、塗布組成物中、第一の無機粒子の平均粒径の上限値が 1.0 μm 以下である場合、乾燥ムラがより改善することが明らかである。なかでも、塗布組成物中、第一の無機粒子の平均粒径の上限値が 0.50 μm 以下である場合、更に初期消臭性がより改善することが明らかである。

[0160] また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 6 とを比較すると、第一の無機粒子の粒径の変動係数が 30% 以上である場合、初期消臭性により優れることが確認された。

[0161] また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 11～14 の比較から、塗布組成物中、第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の 4 倍以上の粒径を有する粒子の含有量が 10.0 体積% 以下である場合、初期消臭性がより優れ、且つ乾燥ムラがより改善されることが確認された。

[0162] また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 15 及び実施例 16 とを比較すると、第一の無機粒子が銅を含む場合、初期消臭性により優れることが確認された。

[0163] また、実施例 3～5（初期消臭性評価、長期消臭性評価、及び乾燥ムラ評価が各々 A A、B、A Aであったものが該当）と実施例 17 とを比較すると、第一の無機粒子が主成分としてガラスを含む場合、初期消臭性により優れ

ることが確認された。

[0164] また、実施例 5 と実施例 18 及び実施例 19 を比較すると、塗布組成物が第二の無機粒子としてガラス銀複合粒子を含む場合、長期消臭性がより向上することが確認された。なお、実施例 18 と実施例 19 との対比から、塗布組成物中、第一の無機粒子及び第二の無機粒子の混合状態での粒径分布において、平均粒径の 4 倍以上の粒径を有する粒子の含有量が 10.0 体積%以下である場合、初期消臭性、及び乾燥ムラがより改善されることが確認された。

更に、実施例 7 と実施例 20 を比較すると、塗布組成物が第二の無機粒子としてリン酸ジルコニウム粒子を含む場合、初期消臭性がより向上することが確認された。

[0165] 表 1 の結果から、比較例の塗布組成物では、消臭性（初期消臭性及び長期消臭性）が所望の要求を満たさないことが明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] 銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む第一の無機粒子を含み、
前記第一の無機粒子の平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、
前記第一の無機粒子の粒径の変動係数が20%以上である、組成物。
- [請求項2] 前記第一の無機粒子の粒径分布において、平均粒径の4倍以上の粒径を有する粒子の含有量が10.0体積%以下である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記第一の無機粒子の粒径の変動係数が30%以上である、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記第一の無機粒子が、主成分としてガラスを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項5] 前記第一の無機粒子の平均粒径が $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記第一の無機粒子の平均粒径が $0.10\sim 1.0\mu\text{m}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 更に、親水性バインダー前駆体及び親水性バインダーからなる群から選択される親水性成分を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 更に、溶媒を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項9] 消臭用組成物である、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項10] スプレー容器と、
スプレー容器に収納された請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物とを有する、スプレー。
- [請求項11] 基布と、

基布に含浸された請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物とを有する、ワイパー。

[請求項12] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて形成される膜。

[請求項13] 基材と、
請求項 1 2 に記載の膜とを有する、膜付き基材。

[請求項14] 樹脂と、
請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物と、を有する樹脂成型体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G3/00 (2006.01) i, A61L9/01 (2006.01) i, C01G9/00 (2006.01) i,
C01G49/02 (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)

Int.Cl. A61L9/00-9/01, A61L9/015-9/04, A61L9/12-9/22, C01G1/00-47/00,
C01G49/10-99/00

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2010-063963 A (PANASONIC CORP.) 25 March 2010, paragraphs [0002], [0018], [0050]-[0052], [0059], table 1 (Family: none)	1-3, 5-9 10-14
X	JP 2003-206139 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 22 July 2003, paragraphs [0001], [0025], [0028], fig. 6 (Family: none)	1, 2, 4-6, 9

☒ 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
05 November 2019 (05.11.2019)

Date of mailing of the international search report
12 November 2019 (12.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/109847 A1 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 October 2006, page 11, lines 8-22, page 16, lines 15-19, example 1-K, table 1 & US 2009/0012223 A1, paragraphs [0037], [0076], example K-1, table 1 & EP 1878701 A1 & CA 2602974 A & CN 101155758 A & AU 2006234598 A & KR 10-2012-0105564 A & KR 10-2007-0120976 A & NO 20075052 B & IL 186260 D & RU 2007141396 A & MY 142410 A & TW 200640789 A	1, 3, 5, 9, 11, 14
X	JP 2010-251694 A (FUJIFILM CORP.) 04 November 2010, paragraphs [0128]-[0130], [0137] & US 2012/0017977 A1, paragraphs [0140]-[0156], [0173] & WO 2010/110467 A1 & TW 201114052 A & CN 102365752 A & KR 10-2012-0001740 A	1, 3, 5, 6, 8, 12, 13
Y	JP 2017-046746 A (ISHIZUKA GLASS CO., LTD.) 09 March 2017, claims, fig. 1 (Family: none)	10
Y	JP 2017-040007 A (ISHIZUKA GLASS CO., LTD.) 23 February 2017, claims, paragraph [0016] (Family: none)	11
Y	JP 2017-046744 A (ISHIZUKA GLASS CO., LTD.) 09 March 2017, claims, paragraphs [0017], [0036], [0042], fig. 1-3 (Family: none)	12-14
A	JP 2017-046747 A (ISHIZUKA GLASS CO., LTD.) 09 March 2017, entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G3/00(2006.01)i, A61L9/01(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61L9/00-9/01, A61L9/015-9/04, A61L9/12-9/22, C01G1/00-47/00, C01G49/10-99/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2010-063963 A (パナソニック株式会社) 2010.03.25, 段落[0002], [0018], [0050]-[0052], [0059], 表 1 (ファミリーなし)	1-3,5-9 10-14
X	JP 2003-206139 A (日本電気硝子株式会社) 2003.07.22, 段落[0001], [0025], [0028], 図 6 (ファミリーなし)	1,2,4-6,9

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

05.11.2019

国際調査報告の発送日

12.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

若土 雅之

4G

3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	WO 2006/109847 A1 (協和化学工業株式会社) 2006.10.19, 第 11 頁第 8-22 行, 第 16 頁第 15-19 行, 実施例 1-K, 表 1 & US 2009/0012223 A1, paragraphs [0037], [0076], Example K-1, TABLE1 & EP 1878701 A1 & CA 2602974 A & CN 101155758 A & AU 2006234598 A & KR 10-2012-0105564 A & KR 10-2007-0120976 A & NO 20075052 B & IL 186260 D & RU 2007141396 A & MY 142410 A & TW 200640789 A	1,3,5,9,11,14
X	JP 2010-251694 A (富士フイルム株式会社) 2010.11.04, 段落[0128]-[0130], [0137] & US 2012/0017977 A1, paragraphs [0140]-[0156], [0173] & WO 2010/110467 A1 & TW 201114052 A & CN 102365752 A & KR 10-2012-0001740 A	1,3,5,6,8,12,13
Y	JP 2017-046746 A (石塚硝子株式会社) 2017.03.09, 特許請求の範囲, 図 1 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2017-040007 A (石塚硝子株式会社) 2017.02.23, 特許請求の範囲, 段落[0016] (ファミリーなし)	11
Y	JP 2017-046744 A (石塚硝子株式会社) 2017.03.09, 特許請求の範囲, 段落[0017], [0036], [0042], 図 1-3 (ファミリーなし)	12-14
A	JP 2017-046747 A (石塚硝子株式会社) 2017.03.09, 全文 (ファミリーなし)	1-14