

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6875855号
(P6875855)

(45) 発行日 令和3年5月26日(2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年4月27日(2021.4.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 3/083 (2006.01) C O 3 C 3/083
C O 3 C 3/085 (2006.01) C O 3 C 3/085
C O 3 C 3/078 (2006.01) C O 3 C 3/078
C O 3 C 3/087 (2006.01) C O 3 C 3/087
C O 3 C 3/097 (2006.01) C O 3 C 3/097

請求項の数 4 (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-552903 (P2016-552903)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成27年2月17日 (2015.2.17)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2017-508705 (P2017-508705A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成29年3月30日 (2017.3.30)		31 コーニング リヴァーフロント ブ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/016104		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02015/126806	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成27年8月27日 (2015.8.27)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成30年2月9日 (2018.2.9)	(72) 発明者	ブックバインダー, ダナ クレイグ
(31) 優先権主張番号	61/941,690		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(32) 優先日	平成26年2月19日 (2014.2.19)		30 コーニング デイヴィス ロード
(33) 優先権主張国・地域又は機関			2675
	米国 (US)	(72) 発明者	カラブリーズ, ゲイリー スティーヴン
(31) 優先権主張番号	61/941,677		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(32) 優先日	平成26年2月19日 (2014.2.19)		30 コーニング ジョリー ウェイ 1
(33) 優先権主張国・地域又は機関			1945
	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス組成物、それを含むガラス、およびポリマー物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスを含む物品において、前記ガラスが、

複数の Cu^{1+} イオンを含む赤銅鉱相と、 B_2O_3 、 P_2O_5 および R_2O の少なくとも 1 つを含む第 1 の相と、 SiO_2 を含む第 2 の相と

を含む抗菌性ガラスであって、

該ガラス中の Cu^{1+} イオンの Cu 総量に対する比は 0.5 以上であり、前記赤銅鉱相が 5 マイクロメートル (μm) 以下の平均主要寸法を有する結晶を含み、前記ガラスが約 5 ナノメートル (nm) 未満の深さを有する表面部分を含み、該表面部分が複数の銅イオンを含み、該複数の銅イオンの少なくとも 75% が Cu^{1+} である、ことを特徴とする物品。

【請求項 2】

ポリマー、モノマー、バインダー、または溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

重量パーセント基準で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲内のガラス対ポリマー比を示すことを特徴とする請求項 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記ガラスが、モルパーセントの単位で：

10

20

40～70の範囲内の SiO_2 、
0～20の範囲内の Al_2O_3 、
10～50の範囲内の銅含有酸化物、
0～15の範囲内の CaO 、
0～15の範囲内の MgO 、
0～25の範囲内の P_2O_5 、
0～25の範囲内の B_2O_3 、
0～20の範囲内の K_2O 、
0～5の範囲内の ZnO 、
0～20の範囲内の Na_2O 、
0～5の範囲内の Fe_2O_3 、

10

ならびに TiO_2 および ZrO_2 のいずれかまたは両方を含む任意選択の核剤を含み；

前記銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量よりも多いことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、米国特許法第119条の下で、2014年8月8日出願された米国仮特許出願第62/034,842号明細書、2014年8月8日出願された米国仮特許出願第62/034,834号明細書、2014年7月18日出願された米国仮特許出願第62/026,186号明細書、2014年7月18日出願された米国仮特許出願第62/026,177号明細書、2014年5月14日出願された米国仮特許出願第61/992,987号明細書、2014年5月14日出願された米国仮特許出願第61/992,980号明細書、2014年2月19日出願された米国仮特許出願第61/941,690号明細書、および2014年2月19日出願された米国仮特許出願第61/941,677号明細書の優先権の利益を主張し、本明細書はそれらの内容に依拠し、それらの全体が参照により本明細書に援用される。

20

【技術分野】

【0002】

本開示は、一般に、抗菌性ガラス組成物、およびそのような組成物を含む物品に関する。特に、本明細書に記載の種々の実施形態は、抗菌特性を有するガラス、およびそのようなガラスを含む物品に関する。

30

【背景技術】

【0003】

スクリーン面（たとえば、表面の特定部分に接触することで作動するユーザーインタラクティブ能力を有する電子デバイスの表面）などのタッチ駆動またはタッチインタラクティブデバイスを含む家庭用エレクトロニクス物品は、ますます普及してきている。利用者とデバイスとの間のタッチスクリーンに基づく相互作用が増加すると、表面に住む微生物（たとえば、細菌、菌類、ウイルスなど）が利用者間で移動しうる可能性も増加する。さらに、タッチ駆動またはタッチインタラクティブデバイスが組み込まれたハウジングも、利用者間で移動しうるそのような微生物が住む表面を含む。微生物の移動の問題は、医療または職場環境で使用される設備、家具、および建築用物品、ならびに利用者が表面に接触する多くの他の物品に関する問題でもある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

種々の材料上の微生物の存在を最小限にするために、いわゆる「抗菌」性が種々のガラスに付与されているが、抗菌性も示す物品全体（ハウジング、およびカバーガラスとして使用されるあらゆるガラスを含む）を提供する必要がある。したがって、特定の用途に有

50

用な抗菌性物品は、それらが使用される目的のために十分な耐久性となるべきであり、同時に、受動的である、すなわち利用者または外部源（たとえばUV光）によるさらなる活性化が不要である抗菌性も連続的に得られるべきである。さらに、抗菌性ガラスおよび物品は、制御された抗菌活性が得られるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の第1の態様は、担体とガラスとを含む物品に関する。好適な担体の例としては、ポリマー、モノマー、バインダー、溶媒、ならびに他の材料であって、成形物品、形成された物品、基材上のコーティング、または他のそのような物品の形成に使用される他の材料が挙げられる。代表的なコーティングとしては、減摩コーティング、低摩擦係数を示すコーティング、または低摩擦係数を示す表面を形成するコーティングを挙げることができる。

10

【0006】

1つ以上の実施形態のガラスは、モルパーセントの単位で：約40～約70の範囲内の SiO_2 、約0～約20の範囲内の Al_2O_3 、約10～約50の範囲内の銅含有酸化物、約0～約15の範囲内の CaO 、約0～約15の範囲内の MgO 、約0～約25の範囲内の P_2O_5 、約0～約25の範囲内の B_2O_3 、約0～約20の範囲内の K_2O 、約0～約5の範囲内の ZnO 、約0～約20の範囲内の Na_2O 、および約0～約5の範囲内の Fe_2O_3 を含む組成物を含むこともできる。ある実施形態では、銅含有酸化物の量は、 Al_2O_3 の量（場合により約5モルパーセント以下となりうる）の量よりも多い。場合によっては、組成物は、 Al_2O_3 を含まなくてよい。好適な銅含有酸化物の例としては、 CuO 、 Cu_2O 、またはそれらの組合せを挙げることができる。

20

【0007】

1つ以上の実施形態の物品は、複数の Cu^{1+} イオン、Cu金属、またはそれらの組合せを含むことができる。場合によっては本発明のガラスは、黒銅鉱を実質的に含まなくてよい。

【0008】

1つ以上の実施形態のガラスは、赤銅鉱相およびガラス相を含むことができる。ある実施形態では、赤銅鉱相は、約5マイクロメートル（ μm ）以下、またはさらには約1マイクロメートル（ μm ）以下の平均主要寸法を有する結晶を含むことができる。

30

【0009】

本開示の第2の態様は、担体と、複数の Cu^{1+} イオン、 B_2O_3 、 P_2O_5 、および R_2O の少なくとも1つを含む分解性相、ならびに SiO_2 を含む耐久性相を有するガラスとを含む物品に関する。ガラスは、本明細書に記載の組成物から形成することができる。場合によっては、耐久性相は、分解性相よりも多い重量基準の量で存在する。1つ以上の実施形態の分解性相は、水の存在下で浸出する、または浸出可能である。

【0010】

本発明の物品は、分解性相および耐久性相の一方または両方の中に分散可能な赤銅鉱相を場合により含むことができる。赤銅鉱相は、約5マイクロメートル（ μm ）以下、約1マイクロメートル（ μm ）以下、または約500ナノメートル（ nm ）以下の平均主要寸法を有する結晶を有することができる。赤銅鉱相は、ガラスの少なくとも約10重量パーセント、または少なくとも約20重量パーセントを構成することができる。

40

【0011】

1つ以上の実施形態では、ガラスは、複数の銅イオンを含む表面部分（約5ナノメートル（ nm ）未満の深さを有する）を含む。ある実施形態では、複数の銅イオンの少なくとも75%が Cu^{1+} である。別の実施形態では、複数の銅イオンの約25%未満が Cu^{2+} である。

【0012】

本開示の第3の態様は、担体、および無機材料を含む物品において、無機材料が表面、および表面上に配置された複数の Cu^{1+} イオンを含む物品に関する。無機材料は、ガラ

50

スを含むことができ、本明細書に記載の組成物から形成してもよい。無機材料は黒銅鉱を実質的に含まなくてよい。

【0013】

1つ以上の実施形態では、複数の Cu^{1+} イオンは、ガラス網目および/またはガラスマトリックスの中に分散することができる。場合によっては、ガラス網目は、複数の Cu^{1+} イオンが原子的に結合する原子を含む。複数の Cu^{1+} イオンは、ガラスマトリックス中に分散する赤銅鉱結晶を含むことができる。

【0014】

担体は、ポリマー、モノマー、バインダー、溶媒、またはそれらの組合せを含むことができる。担体は、たとえば、フルオロカーボン、フッ素化シラン、およびアルキルパーフルオロカーボンシランなどの減摩材料を含むことができる。本明細書に記載の実施形態に使用されるポリマーは、有機または無機のポリマーを含むことができる。代表的なポリマーとしては、熱可塑性ポリマー、ポリオレフィン、硬化させたポリマー、紫外線またはUV硬化させたポリマー、ポリマーエマルジョン、溶剤系ポリマー、およびそれらの組合せを挙げることができる。モノマーの具体例としては、触媒硬化性モノマー、熱硬化性モノマー、放射線硬化性モノマー、およびそれらの組合せが挙げられる。本明細書に記載の物品は、重量パーセントを基準として約10:90~約90:10の範囲内のガラス対担体比を含むことができる。

【0015】

本明細書に記載のガラスおよび物品は、EPA Test Method for Efficacy of Copper Alloy as a Sanitizer試験条件(本明細書では以降「EPA試験」)の下で、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス(*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa* bacteria)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌(*E. coli*)の少なくとも1つの濃度の2対数減少以上を示すことができる。

【0016】

1つ以上の実施形態による本明細書に記載のガラスおよび物品は、JIS Z 2801(2000)試験条件に基づいて、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス(*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa* bacteria)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌(*E. coli*)の少なくとも1つの濃度の4対数減少以上(たとえば、5対数減少以上)を示すことができる。本明細書に記載のガラスおよび物品の1つ以上の実施形態は、修正されたJIS Z 2801(2000)試験条件(以降、「細菌用修正JIS Z 2801試験」)下で、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス(*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌(*E. coli*)の少なくとも1つの濃度も4対数減少以上(たとえば、5対数減少以上)を示す。細菌用修正JIS Z 2801試験は、本明細書にさらに詳細に記載する。

【0017】

1つ以上の実施形態では、1つ以上の実施形態による本明細書に記載のガラスおよび物品は、ウイルスを評価するための修正されたJIS Z 2801(2000)試験条件(以降、「ウイルス用修正JIS Z 2801」)下で、マウスノロウイルス(*Murine Norovirus*)の濃度の2対数減少以上(たとえば、4対数減少以上、または5対数減少以上)を示すことができる。ウイルス用修正JIS Z 2801(20

10

20

30

40

50

00) 試験は、本明細書にさらに詳細に記載される。

【0018】

ある実施形態では、ガラスおよび物品は、本明細書に記載（すなわち、EPA試験、JIS Z 2801試験条件、細菌用修正JIS Z 2801試験、および/またはウイルス用修正JIS Z 2801試験下）の対数減少を、1か月以上の期間または3か月以上の期間示すことができる。この1か月の期間または3か月の期間は、ガラスの形成時もしくは形成後、またはガラスと担体との組合せ時または組合せ後に開始することができる。

【0019】

1つ以上の実施形態では、物品は、浸出液に曝露または接触すると銅イオンを浸出する。1つ以上の実施形態では、物品は、水を含む浸出液に曝露すると銅イオンのみを浸出する。

【0020】

本明細書に記載の物品は、電子デバイス用のハウジングを形成することができる。

【0021】

本開示の第4の態様は、抗菌性物品の製造方法に関する。1つ以上の実施形態では、この方法は、ガラス組成物を溶融させて、複数の Cu^{1+} イオンおよびガラス相を含むガラスを形成するステップと、ガラスから少なくとも1つの粒子または繊維を形成するステップと、少なくとも1つの粒子または繊維を（本明細書に記載のような）ポリマー、モノマー、またはバインダーなどの担体中に分散させて、充填された担体を得るステップと、充填された担体から抗菌性物品を形成するステップとを含む。ガラス組成物は、本明細書に記載の組成物を含むことができる。

【0022】

さらなる特徴および利点は、以下の詳細な説明に記載され、その一部は、当業者には、その説明から容易に明らかとなるであろうし、以下の詳細な説明、請求項、および添付の図面を含めた本明細書に記載の実施形態を実施することによって理解されるであろう。

【0023】

以上の概要および以下の詳細な説明の両方は、単に例示的なものであり、請求項の性質および特徴の理解のための概要または構成の提供を意図していることを理解すべきである。添付の図面は、さらなる理解を得るために含まれ、本明細書の一部に含まれ、本明細書の一部を構成する。図面は、1つ以上の実施形態を示しており、本明細書の説明とともに、種々の実施形態の原理および操作を説明する機能を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】1つ以上の実施形態による板の形態の抗菌性ガラスの側面図である。

【図2】図1に示す抗菌性ガラスの拡大部分図である。

【図3】1つ以上の実施形態による抗菌性ガラスの透過型電子顕微鏡法（TEM）画像である。

【図4】図3に示される抗菌性ガラスの断面の走査型電子顕微鏡法（SEM）画像である。

【図5】図3に示す抗菌性ガラスの破断断面のSEM画像である。

【図6】1つ以上の実施形態による抗菌性ガラスのSEM画像である。

【図7A】1650で溶融させた後650で終夜アニールした後の実施例30の断面のSEM-エネルギー分散型X線分光法（EDX）ハイパーマップ（hypermap）である。

【図7B】1650で溶融させた後に水中で急冷した後の実施例30の断面のSEM-EDXハイパーマップである。

【図8A】800で1時間のさらなる熱処理後の実施例30の破断断面を示している。

【図8B】800で1時間のさらなる熱処理後の実施例30の研磨断面を示している。

【図9】1つ以上の実施形態によるガラスの抗菌活性を示している。

【図 1 0】種々の時間の後の、粒子に成形しポリマー担体と組み合わせた場合の本明細書に記載の抗菌性ガラスの抗菌活性を示すグラフである。

【図 1 1】1つ以上の実施形態による種々の物品の抗菌活性を示すグラフである。

【図 1 2】1つ以上の実施形態による種々の物品の抗菌活性を示すグラフである。

【図 1 3】種々の量の銅を有するガラスの抗菌活性を示すグラフである。

【図 1 4】実施例 1 2 およびポリマーから作製した射出成形物品の画像を示している。

【図 1 5】1つ以上の実施形態による、種々の表面処理を有する、および有さない射出成形物品の抗菌活性を示している。

【発明を実施するための形態】

【0025】

10

これより種々の実施形態に詳細に言及し、それらの例を添付の図面に示されている。

【0026】

本開示の第 1 の態様は、抗菌性ガラス組成物、ならびにそのような組成物でできた、またはそのような組成物を含むガラスに関する。本明細書に開示されるガラスの抗菌性は、抗ウイルス性および/または抗細菌性を含む。本明細書において使用される場合、用語「抗菌性」は、細菌、ウイルス、および/または菌類を死滅させる、または成長を阻害する材料または材料表面を意味する。本明細書において使用されるこの用語は、そのような科のすべての種の微生物を死滅させる、または成長を阻害する材料または材料表面を意味するのではなく、そのような科の微生物の 1 つ以上の種を死滅させる、または成長を阻害することを意味する。

20

【0027】

本明細書において使用される場合、用語「対数減少」は、 $-\log(C_a/C_0)$ を意味し、式中、 C_a = 抗菌性表面のコロニー形成単位 (CFU) 数であり、 C_0 = 抗菌性表面ではない対照表面のコロニー形成単位 (CFU) 数である。一例として、3 対数減少は、細菌、ウイルスおよび/または菌類の約 99.9% が死滅したことに等しく、5 の対数減少 = 細菌、ウイルス、および/または菌類の 99.999% が死滅したことになる。

【0028】

1 つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは、Cu 種を含む。1 つ以上の別の実施形態では、Cu 種は、 Cu^{1+} 、 Cu^0 、および/または Cu^{2+} を含むことができる。Cu 種の総量は約 10 重量% 以上であってよい。しかし、以下により詳細に議論されるように、 Cu^{2+} 量は最小限であるか、抗菌性ガラスが Cu^{2+} を実質的に含まないように Cu^{2+} 量を減少させる。 Cu^{1+} イオンは、抗菌性ガラスの表面および/または全体の上または中に存在することができる。ある実施形態では、 Cu^{1+} イオンは、抗菌性ガラスのガラス網目および/またはガラスマトリックスの中に存在する。 Cu^{1+} イオンがガラス網目中に存在する場合、 Cu^{1+} イオンはガラス網目中の原子に原子的に結合する。 Cu^{1+} イオンがガラスマトリックス中に存在する場合、 Cu^{1+} イオンは、ガラスマトリックス中に分散する Cu^{1+} 結晶の形態で存在することができる。ある実施形態では Cu^{1+} 結晶は赤銅鉱 (Cu_2O) を含む。このような実施形態では、 Cu^{1+} 結晶が存在する場合、その材料を抗菌性ガラスセラミックと材料と呼ぶことができ、これは、1 つ以上の結晶相がガラス中に導入および/または形成される従来のセラミック化プロセスが行われる場合も行われない場合もある、結晶を有する特殊な種類のガラスを意味することが意図される。 Cu^{1+} イオンが非結晶形態で存在する場合は、その材料を抗菌性ガラスと呼ぶことができる。ある実施形態では、 Cu^{1+} 結晶と、結晶に関連しない Cu^{1+} イオンとの両方が、本明細書に記載の抗菌性ガラス中に存在する。

30

40

【0029】

1 つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは、モルパーセントの単位で、約 40 ~ 約 70 の範囲内の SiO_2 、約 0 ~ 約 20 の範囲内の Al_2O_3 、約 10 ~ 約 30 の範囲内の銅含有酸化物、約 0 ~ 約 15 の範囲内の CaO 、約 0 ~ 約 15 の範囲内の MgO 、約 0 ~ 約 25 の範囲内の P_2O_5 、約 0 ~ 約 25 の範囲内の B_2O_3 、約 0 ~ 約 20 の範囲内の K_2O 、約 0 ~ 約 5 の範囲内の ZnO 、約 0 ~ 約 20 の範囲内の Na_2O 、および/または

50

約 0 ~ 約 5 の範囲内の Fe_2O_3 を含むことができる組成物から形成することができる。このような実施形態では、銅含有酸化物の量は Al_2O_3 の量よりも多い。ある実施形態では、組成物は、ある含有量の R_2O を含むことができ、 R は K 、 Na 、 Li 、 Rb 、 Cs 、およびそれらの組合せを含むことができる。

【0030】

本明細書に記載の組成物の実施形態では、 SiO_2 は、主要なガラス形成性酸化物として機能する。組成物中に存在する SiO_2 の量は、その使用または用途（たとえば、タッチ用途、物品のハウジングなど）に適した必要な化学的耐久性を示すガラスが得られるのに十分な量であるべきである。 SiO_2 の上限は、本明細書に記載の組成物の熔融温度を制御するために選択することができる。たとえば、過剰の SiO_2 によって、200 ポアズ（20 Pa・s）における熔融温度を、処理中および得られるガラス中に清澄気泡などの欠陥が現れうる、または発生しうる高温まで上昇させることができる。さらに、ほとんどの酸化物と比較して、 SiO_2 は、得られるガラスのイオン交換プロセスによって生じる圧縮応力を低下させる。言い換えると、過剰の SiO_2 を有する組成物から形成されたガラスは、過剰の SiO_2 を有さないガラスから形成されたガラスと同程度まではイオン交換可能とならない場合がある。俺に加えて、またはこれとは別に、1 つ以上の実施形態による組成物中に存在する SiO_2 は、得られるガラスの破壊前の塑性変形特性を高めることができる。本明細書に記載の組成物から形成されるガラス中の SiO_2 含有量が増加すると、ガラスの圧入破壊閾値も増加しうる。

【0031】

1 つ以上の実施形態では、組成物は、 SiO_2 を、モルパーセントの単位で、約 40 ~ 約 70、約 40 ~ 約 69、約 40 ~ 約 68、約 40 ~ 約 67、約 40 ~ 約 66、約 40 ~ 約 65、約 40 ~ 約 64、約 40 ~ 約 63、約 40 ~ 約 62、約 40 ~ 約 61、約 40 ~ 約 60、約 41 ~ 約 70、約 42 ~ 約 70、約 43 ~ 約 70、約 44 ~ 約 70、約 45 ~ 約 70、約 46 ~ 約 70、約 47 ~ 約 70、約 48 ~ 約 70、約 49 ~ 約 70、約 50 ~ 約 70、約 41 ~ 約 69、約 42 ~ 約 68、約 43 ~ 約 67、約 44 ~ 約 66、約 45 ~ 約 65、約 46 ~ 約 64、約 47 ~ 約 63、約 48 ~ 約 62、約 49 ~ 約 61、約 50 ~ 約 60 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。

【0032】

1 つ以上の実施形態では、組成物は Al_2O_3 を、モルパーセントの単位で、約 0 ~ 約 20、約 0 ~ 約 19、約 0 ~ 約 18、約 0 ~ 約 17、約 0 ~ 約 16、約 0 ~ 約 15、約 0 ~ 約 14、約 0 ~ 約 13、約 0 ~ 約 12、約 0 ~ 約 11、約 0 ~ 約 10、約 0 ~ 約 9、約 0 ~ 約 8、約 0 ~ 約 7、約 0 ~ 約 6、約 0 ~ 約 5、約 0 ~ 約 4、約 0 ~ 約 3、約 0 ~ 約 2、約 0 ~ 約 1、約 0.1 ~ 約 1、約 0.2 ~ 約 1、約 0.3 ~ 約 1、約 0.4 ~ 約 1、約 0.5 ~ 約 1、約 0 ~ 約 0.5、約 0 ~ 約 0.4、約 0 ~ 約 0.3、約 0 ~ 約 0.2、約 0 ~ 約 0.1 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は Al_2O_3 を実質的に含まない。本明細書において使用される場合、組成物および/または得られるガラスの成分に関する「実質的に含まない」という語句は、その成分が、初期のバッチング中または引き続く後処理（たとえば、イオン交換プロセス）中に組成物に積極的および意図的に加えられることはないが、不純物としては存在しうることを意味する。たとえば、成分が約 0.01 モル% 未満の量で存在する場合に、組成物、ガラスがその成分を実質的に含まないと記載することができる。

【0033】

Al_2O_3 の量は、ガラス形成性酸化物として機能させるため、および/または熔融組成物の粘度を制御するために調節することができる。理論によって束縛するものではないが、組成物中のアルカリ酸化物（ R_2O ）の濃度が Al_2O_3 の濃度以上である場合、アルミニウムイオンは、電荷バランサーとして機能するアルカリイオンを有する四面体配位中に見られると考えられる。この四面体配位は、そのような組成物から形成されたガラスの種々の後処理（たとえば、イオン交換プロセス）を大幅に向上させる。二価陽イオン酸化物（ RO ）も種々の程度で四面体アルミニウムの電荷のバランスを取ることができる。

カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、およびバリウムなどの元素は、2つのアルカリイオンと同様の挙動を示すが、マグネシウムイオンは強い場の強度のために、四面体配位中のアルミニウムの電荷バランスが十分に取られず、5および6配位したアルミニウムが形成される。一般に、 Al_2O_3 は、それによって強い網目骨格（すなわち高歪点）が可能となり、同時にアルカリイオンの比較的速い拡散率も可能となるので、イオン交換可能な組成物および強化されたガラス中で重要な役割を果たすことができる。しかし、 Al_2O_3 の濃度が高すぎる場合、組成物がより低い液相線粘度を示すことがあり、したがって Al_2O_3 濃度を妥当な範囲内で制御することができる。さらに、以下により詳細に議論するように、過剰の Al_2O_3 は、所望の Cu^{1+} イオンではなく Cu^{2+} イオンの形成を促進することが分かった。

10

【0034】

1つ以上の実施形態では、組成物は銅含有酸化物を、モルパーセントの単位で、約10～約50、約10～約49、約10～約48、約10～約47、約10～約46、約10～約45、約10～約44、約10～約43、約10～約42、約10～約41、約10～約40、約10～約39、約10～約38、約10～約37、約10～約36、約10～約35、約10～約34、約10～約33、約10～約32、約10～約31、約10～約30、約10～約29、約10～約28、約10～約27、約10～約26、約10～約25、約10～約24、約10～約23、約10～約22、約10～約21、約10～約20、約11～約50、約12～約50、約13～約50、約14～約50、約15～約50、約16～約50、約17～約50、約18～約50、約19～約50、約20～約50、約10～約30、約11～約29、約12～約28、約13～約27、約14～約26、約15～約25、約16～約24、約17～約23、約18～約22、約19～約21の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。1つ以上の特定の実施形態では、銅含有酸化物は組成物中に約20モルパーセント、約25モルパーセント、約30モルパーセント、または約35モルパーセントの量で存在することができる。銅含有酸化物は CuO 、 Cu_2O 、および/またはそれらの組合せを含むことができる。

20

【0035】

本発明の組成物中の銅含有酸化物は、得られるガラス中に存在する Cu^{1+} イオンを形成する。銅は、本発明の組成物および/または本発明の組成物を含むガラスの中に Cu^0 、 Cu^{1+} 、および Cu^{2+} などの種々の形態で存在することができる。 Cu^0 または Cu^{1+} の形態の銅は抗菌活性が得られる。しかし抗菌銅のこれらの状態の形成および維持は困難であり、多くの場合周知の組成物中では、所望の Cu^0 または Cu^{1+} イオンの代わりに Cu^{2+} イオンが形成される。

30

【0036】

1つ以上の実施形態では、銅含有酸化物の量は、組成物中の Al_2O_3 の量よりも多い。理論によって束縛するものではないが、組成物中で銅含有酸化物と Al_2O_3 とがほぼ同量であれば、赤銅鉱(Cu_2O)の代わりに黒銅鉱(CuO)が形成されることが考えられる。黒銅鉱が存在すると、 Cu^{1+} 量が減少して Cu^{2+} が有利となり、そのため抗菌活性が低下する。さらに、銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量とほぼ同じ場合、アルミニウムは4配位中に存在することが好ましく、組成物中および得られるガラス中の銅は、電荷のバランスが維持されるように Cu^{2+} 形態のままとなる。銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量を超えると、少なくとも一部の銅は、 Cu^{2+} 状態ではなく Cu^{1+} 状態で残存することができ、したがって Cu^{1+} イオンの存在が増加すると考えられる。

40

【0037】

1つ以上の実施形態の組成物は P_2O_5 を、モルパーセントの単位で、約0～約25、約0～約22、約0～約20、約0～約18、約0～約16、約0～約15、約0～約14、約0～約13、約0～約12、約0～約11、約0～約10、約0～約9、約0～約8、約0～約7、約0～約6、約0～約5、約0～約4、約0～約3、約0～約2、約0～約1、約0.1～約1、約0.2～約1、約0.3～約1、約0.4～約1、約0.5

50

～約1、約0～約0.5、約0～約0.4、約0～約0.3、約0～約0.2、約0～約0.1の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内で含む。ある実施形態では、組成物は約10モルパーセントまたは約5モルパーセントの P_2O_5 を含み、別の場合には P_2O_5 を実質的に含まなくてよい。

【0038】

1つ以上の実施形態では、 P_2O_5 は、ガラス中の耐久性のより低い相または分解性相の少なくとも一部を形成する。ガラスの分解性相と抗菌活性との間の関係については、本明細書でより詳細に議論される。1つ以上の実施形態では、形成中の組成物および/またはガラスの結晶化を制御するために、 P_2O_5 の量を調節することができる。たとえば、 P_2O_5 の量が約5モル%以下、またはさらには10モル%以下に限定される場合、結晶化を最小限にしたり、均一になるように制御したりすることができる。しかし、ある実施形態では、組成物および/またはガラスの結晶化の量または均一性が問題とならない場合があり、したがって、組成物中に使用される P_2O_5 の量が10モル%を超える場合がある。

【0039】

1つ以上の実施形態では、ガラス中に耐久性のより低い相または分解性相を形成する P_2O_5 の傾向にもかかわらず、ガラスの所望の損傷抵抗性に基づいて組成物中の P_2O_5 の量を調節することができる。理論によって束縛するものではないが、 P_2O_5 は SiO_2 に対して熔融粘度を低下させることができる。場合によっては、 P_2O_5 は、ジルコン破壊粘度（すなわち、ジルコンが破壊して ZrO_2 を形成するときの粘度）の抑制を促進すると考えられ、この点に関して SiO_2 よりも有効となりうる。ガラスがイオン交換プロセスによって化学強化される場合、網目形成体と特徴付けられることもある他の成分（たとえば、 SiO_2 および/または B_2O_3 ）と比較すると、 P_2O_5 は拡散率を改善してイオン交換時間を短縮することができる。

【0040】

1つ以上の実施形態の組成物は B_2O_3 を、モルパーセントの単位で、約0～約25、約0～約22、約0～約20、約0～約18、約0～約16、約0～約15、約0～約14、約0～約13、約0～約12、約0～約11、約0～約10、約0～約9、約0～約8、約0～約7、約0～約6、約0～約5、約0～約4、約0～約3、約0～約2、約0～約1、約0.1～約1、約0.2～約1、約0.3～約1、約0.4～約1、約0.5～約1、約0～約0.5、約0～約0.4、約0～約0.3、約0～約0.2、約0～約0.1の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は、たとえば、約10モルパーセントまたは約5モルパーセントであってよい非ゼロ量の B_2O_3 を含む。ある実施形態の組成物は B_2O_3 を実質的に含まなくてよい。

【0041】

1つ以上の実施形態では、 B_2O_3 は、前記組成物から形成されたガラス中に耐久性のより低い相または分解性相を形成する。ガラスの分解性相と抗菌活性との間の関係は、本明細書でより詳細に議論される。理論によって束縛するものではないが、ガラス中に耐久性のより低い相または分解性相を形成する B_2O_3 の傾向にもかかわらず、組成物中に B_2O_3 が含まれることで、そのような組成物を含むガラス中に損傷抵抗性が付与されと考えられる。1つ以上の実施形態の組成物は、1種類以上のアルカリ酸化物（ R_2O ）（たとえば、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および/または Cs_2O ）を含む。ある実施形態では、アルカリ酸化物は、そのような組成物の熔融温度および/または液相線温度を変化させる。1つ以上の実施形態では、低い熔融温度および/または低い液相線温度を示す組成物を得るために、アルカリ酸化物の量を調節することができる。理論によって束縛するものではないが、アルカリ酸化物を加えることで、そのような組成物を含む抗菌性ガラスの熱膨張係数（CTE）の増加および/または化学的耐久性の低下が生じる。場合によっては、これらの特性は、アルカリ酸化物を加えることによって大幅に変化させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

ある実施形態では、より大きなアルカリイオン（たとえば、 K^+ ）とのイオン交換、たとえば抗菌性ガラスのより小さなアルカリイオンと、そのようなより大きなアルカリイオンを含有する熔融塩浴のより大きなアルカリイオンとの交換を促進するために、少量のアルカリ酸化物（ Li_2O および Na_2O など）の存在が必要となるイオン交換プロセスによって、本明細書に開示される抗菌性ガラスを化学強化することができる。一般に、3つの種類のイオン交換を行うことができる。そのようなイオン交換の1つは Na^+ と Li^+ の交換を含み、これによって深い層深さが得られるが圧縮応力は小さくなる。別のそのようなイオン交換は K^+ と Li^+ の交換を含み、これによって小さい層深さが得られるが、比較的大きな圧縮応力が得られる。第3のそのようなイオン交換は K^+ と Na^+ の交換を含み、これによって中間の層深さおよび圧縮応力が得られる。圧縮応力は抗菌性ガラスから交換されるアルカリイオンの数に比例するので、組成物中の小さなアルカリ酸化物が十分に高濃度であることが、そのような組成物を含む抗菌性ガラス中に大きな圧縮応力を発生させるのに十分となり得る。

10

【 0 0 4 3 】

1つ以上の実施形態では、組成物は K_2O を、モルパーセントの単位で、約0～約20、約0～約18、約0～約16、約0～約15、約0～約14、約0～約13、約0～約12、約0～約11、約0～約10、約0～約9、約0～約8、約0～約7、約0～約6、約0～約5、約0～約4、約0～約3、約0～約2、約0～約1、約0.1～約1、約0.2～約1、約0.3～約1、約0.4～約1、約0.5～約1、約0～約0.5、約0～約0.4、約0～約0.3、約0～約0.2、約0～約0.1の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は非ゼロ量の K_2O を含み、または組成物は本明細書において定義されるように K_2O を実質的に含まなくてもよい。イオン交換の促進に加えて、利用可能な場合、1つ以上の実施形態では、 K_2O は、ガラス形成形態の組成物中に耐久性のより低い相または分解性相を形成することもできる。ガラスの分解性相と抗菌活性との間の関係は、本明細書でより詳細に議論される。

20

【 0 0 4 4 】

1つ以上の実施形態では、組成物は Na_2O を、モルパーセントの単位で、約0～約20、約0～約18、約0～約16、約0～約15、約0～約14、約0～約13、約0～約12、約0～約11、約0～約10、約0～約9、約0～約8、約0～約7、約0～約6、約0～約5、約0～約4、約0～約3、約0～約2、約0～約1、約0.1～約1、約0.2～約1、約0.3～約1、約0.4～約1、約0.5～約1、約0～約0.5、約0～約0.4、約0～約0.3、約0～約0.2、約0～約0.1の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は非ゼロ量 Na_2O を含み、または組成物は本明細書において定義されるように Na_2O を実質的に含まなくてもよい。

30

【 0 0 4 5 】

1つ以上の実施形態では、組成物は、アルカリ土類酸化物および/または ZnO などの1種類以上の二価陽イオン酸化物を含むことができる。このような二価陽イオン酸化物は、組成物の熔融挙動を改善するために含むことができる。イオン交換性能に関して、二価陽イオンの存在は、アルカリ移動度を低下させる機能を果たすことがあり、したがって、より大きな二価陽イオン酸化物が使用される場合、イオン交換性能に対して悪影響が生じることがある。さらに、より小さな二価陽イオン酸化物は、一般に、より大きな二価陽イオン酸化物よりも、イオン交換されたガラス中での圧縮応力の発生が促進される。したがって、 MgO および ZnO などの二価陽イオン酸化物は、改善された応力緩和に関して利点を得ることができ、同時に、アルカリ拡散率に対する悪影響を最小限にすることができる。

40

【 0 0 4 6 】

1つ以上の実施形態では、組成物は CaO を、モルパーセントの単位で、約0～約15

50

、約 0 ~ 約 1 4、約 0 ~ 約 1 3、約 0 ~ 約 1 2、約 0 ~ 約 1 1、約 0 ~ 約 1 0、約 0 ~ 約 9、約 0 ~ 約 8、約 0 ~ 約 7、約 0 ~ 約 6、約 0 ~ 約 5、約 0 ~ 約 4、約 0 ~ 約 3、約 0 ~ 約 2、約 0 ~ 約 1、約 0 . 1 ~ 約 1、約 0 . 2 ~ 約 1、約 0 . 3 ~ 約 1、約 0 . 4 ~ 約 1、約 0 . 5 ~ 約 1、約 0 ~ 約 0 . 5、約 0 ~ 約 0 . 4、約 0 ~ 約 0 . 3、約 0 ~ 約 0 . 2、約 0 ~ 約 0 . 1 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は CaO を実質的に含まない。

【 0 0 4 7 】

1 つ以上の実施形態では、組成物は MgO を、モルパーセントの単位で、約 0 ~ 約 1 5、約 0 ~ 約 1 4、約 0 ~ 約 1 3、約 0 ~ 約 1 2、約 0 ~ 約 1 1、約 0 ~ 約 1 0、約 0 ~ 約 9、約 0 ~ 約 8、約 0 ~ 約 7、約 0 ~ 約 6、約 0 ~ 約 5、約 0 ~ 約 4、約 0 ~ 約 3、約 0 ~ 約 2、約 0 ~ 約 1、約 0 . 1 ~ 約 1、約 0 . 2 ~ 約 1、約 0 . 3 ~ 約 1、約 0 . 4 ~ 約 1、約 0 . 5 ~ 約 1、約 0 ~ 約 0 . 5、約 0 ~ 約 0 . 4、約 0 ~ 約 0 . 3、約 0 ~ 約 0 . 2、約 0 ~ 約 0 . 1 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含む。ある実施形態では、組成物は MgO を実質的に含まない。

10

【 0 0 4 8 】

1 つ以上の実施形態の組成物は ZnO を、モルパーセントの単位で、約 0 ~ 約 5、約 0 ~ 約 4、約 0 ~ 約 3、約 0 ~ 約 2、約 0 ~ 約 1、約 0 . 1 ~ 約 1、約 0 . 2 ~ 約 1、約 0 . 3 ~ 約 1、約 0 . 4 ~ 約 1、約 0 . 5 ~ 約 1、約 0 ~ 約 0 . 5、約 0 ~ 約 0 . 4、約 0 ~ 約 0 . 3、約 0 ~ 約 0 . 2、約 0 ~ 約 0 . 1 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で含むことができる。ある実施形態では、組成物は ZnO を実質的に含まない。

20

【 0 0 4 9 】

1 つ以上の実施形態の組成物は Fe_2O_3 を、モルパーセントの単位で、約 0 ~ 約 5、約 0 ~ 約 4、約 0 ~ 約 3、約 0 ~ 約 2、約 0 ~ 約 1、約 0 . 1 ~ 約 1、約 0 . 2 ~ 約 1、約 0 . 3 ~ 約 1、約 0 . 4 ~ 約 1、約 0 . 5 ~ 約 1、約 0 ~ 約 0 . 5、約 0 ~ 約 0 . 4、約 0 ~ 約 0 . 3、約 0 ~ 約 0 . 2、約 0 ~ 約 0 . 1 の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内で含むことができる。ある実施形態では、組成物は Fe_2O_3 を実質的に含まない。

【 0 0 5 0 】

1 つ以上の実施形態では、組成物は 1 種類以上の着色剤を含むことができる。このような着色剤の例としては、 NiO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、およびその他の周知の着色剤が挙げられる。ある実施形態では、1 種類以上の着色剤は、最大約 1 0 モル% の範囲内の量で存在することができる。場合によっては、1 種類以上の着色剤は、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 1 0 モル%、約 1 モル% ~ 約 1 0 モル%、約 2 モル% ~ 約 1 0 モル%、約 5 モル% ~ 約 1 0 モル%、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 8 モル%、または約 0 . 0 1 モル% ~ 約 5 モル% の範囲内の量で存在することができる。

30

【 0 0 5 1 】

1 つ以上の実施形態では、組成物は 1 種類以上の核剤を含むことができる。代表的な核剤としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、および当技術分野において周知の他の核剤が挙げられる。組成物は 1 種類以上の異なる核剤を含むことができる。組成物の核剤含有量は約 0 . 0 1 モル% ~ 約 1 モル% の範囲内であってよい。場合によっては、核剤含有量は、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 0 . 9 モル%、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 0 . 8 モル%、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 0 . 7 モル%、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 0 . 6 モル%、約 0 . 0 1 モル% ~ 約 0 . 5 モル%、約 0 . 0 5 モル% ~ 約 1 モル%、約 0 . 1 モル% ~ 約 1 モル%、約 0 . 2 モル% ~ 約 1 モル%、約 0 . 3 モル% ~ 約 1 モル%、または約 0 . 4 モル% ~ 約 1 モル% の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内であってよい。

40

【 0 0 5 2 】

本発明の組成物から形成されたガラスは複数の Cu^{1+} イオンを含むことができる。ある実施形態では、このような Cu^{1+} イオンは、ガラス網目の一部を形成し、ガラス改質剤として特徴付けることができる。理論によって束縛するものではないが、 Cu^{1+} イオ

50

ンがガラス網目の一部となる場合、典型的なガラス形成プロセス中、熔融ガラスの冷却ステップが速すぎるため、銅含有酸化物（たとえば、 CuO および/または Cu_2O ）が結晶化できない場合があると考えられる。したがって、 Cu^{1+} は非晶質状態で残存し、ガラス網目の一部を形成する。場合によっては、 Cu^{1+} イオンの総量は、結晶相中またはガラスマトリックス中のいずれに存在する場合でも、最大40モル%、最大50モル%、または最大60モル%など、より多くなりうる。

【0053】

1つ以上の実施形態では、本明細書に開示される組成物から形成されたガラスは、 Cu^{1+} 結晶としてガラスマトリックス中に分散される Cu^{1+} イオンを含む。1つ以上の実施形態では、 Cu^{1+} 結晶は赤銅鉱の形態で存在することができる。ガラス中に存在する赤銅鉱は、ガラスマトリックスまたはガラス相とは異なる相を形成することができる。別の実施形態では、赤銅鉱は、1つ以上のガラス相（たとえば、本明細書に記載の耐久性相）の一部を形成したり、それらに関連したりすることができる。 Cu^{1+} 結晶の平均主要寸法は、約5マイクロメートル（ μm ）以下、4マイクロメートル（ μm ）以下、3マイクロメートル（ μm ）以下、2マイクロメートル（ μm ）以下、約1.9マイクロメートル（ μm ）以下、約1.8マイクロメートル（ μm ）以下、約1.7マイクロメートル（ μm ）以下、約1.6マイクロメートル（ μm ）以下、約1.5マイクロメートル（ μm ）以下、約1.4マイクロメートル（ μm ）以下、約1.3マイクロメートル（ μm ）以下、約1.2マイクロメートル（ μm ）以下、約1.1マイクロメートル以下、1マイクロメートル以下、約0.9マイクロメートル（ μm ）以下、約0.8マイクロメートル（ μm ）以下、約0.7マイクロメートル（ μm ）以下、約0.6マイクロメートル（ μm ）以下、約0.5マイクロメートル（ μm ）以下、約0.4マイクロメートル（ μm ）以下、約0.3マイクロメートル（ μm ）以下、約0.2マイクロメートル（ μm ）以下、約0.1マイクロメートル（ μm ）以下、約0.05マイクロメートル（ μm ）以下、ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲となりうる。本明細書に使用され、語句「平均主要寸法」と関連する場合、単語「平均」は、平均値を意味し、単語「主要寸法」は、SEMによって測定される粒子の最大寸法である。ある実施形態では、赤銅鉱相は、抗菌性ガラス中に、抗菌性ガラスの少なくとも約10重量%、少なくとも約15重量%、少なくとも約20重量%、少なくとも約25重量%、ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲の量で存在することができる。

【0054】

ある実施形態では、ガラスは約70重量%以上の Cu^{1+} 、および約30重量%以下の Cu^{2+} を含むことができる。 Cu^{2+} イオンは、黒銅鉱形態中、および/またはさらにはガラス中（すなわち、結晶相としてではなく）に存在することができる。

【0055】

ある実施形態では、ガラス中の重量%でのCuの総量は、約10～約30、約15～約25、約11～約30、約12～約30、約13～約30、約14～約30、約15～約30、約16～約30、約17～約30、約18～約30、約19～約30、約20～約30、約10～約29、約10～約28、約10～約27、約10～約26、約10～約25、約10～約24、約10～約23、約10～約22、約10～約21、約10～約20、約16～約24、約17～約23、約18～約22、約19～約21の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内となることができる。1つ以上の実施形態では、ガラス中の Cu^{1+} イオンの総量Cuに対する比は、約0.5以上、0.55以上、0.6以上、0.65以上、0.7以上、0.75以上、0.8以上、0.85以上、0.9以上、またはさらには1以上、ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲である。Cu量および Cu^{1+} イオンの全Cuに対する比は、当技術分野において周知の誘導結合プラズマ（ICP）技術によって求めることができる。

【0056】

ある実施形態では、ガラスは、 Cu^{2+} よりも多い量の Cu^{1+} および/または Cu^0 を示しうる。たとえば、ガラス中の Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 、および Cu^0 の総量に基づく

、 Cu^{1+} および Cu^0 を合わせたパーセント値は、約 50 % ~ 約 99.9 %、約 50 % ~ 約 99 %、約 50 % ~ 約 95 %、約 50 % ~ 約 90 %、約 55 % ~ 約 99.9 %、約 60 % ~ 約 99.9 %、約 65 % ~ 約 99.9 %、約 70 % ~ 約 99.9 %、約 75 % ~ 約 99.9 %、約 80 % ~ 約 99.9 %、約 85 % ~ 約 99.9 %、約 90 % ~ 約 99.9 %、約 95 % ~ 約 99.9 % の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内となりうる。 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 、および Cu^0 の相対量は、当技術分野において周知の X 線フォトルミネッセンス分光法 (XPS) 技術を用いて求めることができる。以下の表には、XPS によって測定されたこれらの量が報告されている。特に、これらの表には、 Cu^{2+} の量と Cu^{1+} および Cu^0 の合計量とが報告されている。理論によって束縛するものではないが、表 1 に示される実施形態の大部分は、XPS を行った条件下で銅が Cu^{1+} の形態で存在することを示していると考えられる。

10

【0057】

本発明の抗菌性ガラスは、少なくとも第 1 の相および第 2 の相を含む。1 つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは 2 つ以上の相を含むことができ、それらの相は、浸出液との相互作用に耐えるための特定の相中の原子結合の性質に基づいて異なる。特に、1 つ以上の実施形態のガラスは、分解性相と記載できる第 1 の相と、耐久性相と記載できる第 2 の相とを含むことができる。語句「第 1 の相」および「分解性相」は同義で使用するすることができる。語句「第 2 の相」および「耐久性相」は同義で使用するすることができる。本明細書において使用される場合、用語「耐久性」は、浸出液との相互作用中および相互作用後に無傷のままとなる耐久性相の原子結合の傾向を意味する。本明細書において使用される場合、用語「分解性」は、1 種類以上の浸出液との相互作用中および相互作用後に破壊される分解性相の原子結合の傾向を意味する。1 つ以上の実施形態では、耐久性相は SiO_2 を含み、分解性相は B_2O_3 、 P_2O_5 、および R_2O (式中、R は、K、Na、Li、Rb、および Cs のいずれか 1 つ以上を含むことができる) の少なくとも 1 つを含む。理論によって束縛するものではないが、分解性相の成分 (すなわち、 B_2O_3 、 P_2O_5 、および / または R_2O) は、浸出液とより容易に相互作用し、これらの成分同士の間の結合、およびこれらの成分と抗菌性ガラス中の別の成分との間の結合は、浸出液との相互作用中および相互作用後により容易に破壊されることが考えられる。浸出液としては、水、酸、またはその他の同様の材料を挙げることができる。1 つ以上の実施形態では、分解性相は分解に 1 週間以上、1 か月以上、3 か月以上、またはさらには 6 か月以上耐える。ある実施形態では、寿命は、特定の期間にわたる抗菌効果の維持として特徴付けることができる。

20

30

【0058】

1 つ以上の実施形態では、耐久性相は、分解性相の量よりも多い重量基準の量で存在する。場合によっては、分解性相は島を形成し、耐久性相は島 (すなわち耐久性相) を取り囲む海を形成する。1 つ以上の実施形態では、耐久性相および分解性相のいずれか一方または両方が赤銅鉱を含むことができる。そのような実施形態における赤銅鉱は、それぞれの相中または両方の相中に分散することができる。

【0059】

ある実施形態では、抗菌性ガラスのさらなる熱処理なしに相分離が起こる。ある実施形態では、相分離は、熔融中に起こる場合があり、ガラス組成物を最高約 1600 または 1650 およびそれらを含む温度で熔融させる場合に生じうる。ガラスを冷却すると、相分離が維持される。

40

【0060】

抗菌性ガラスは、板として提供できるし、または粒子状、繊維状などの別の形状を有することもできる。1 つ以上の実施形態では、図 1 および 2 に示されるように、抗菌性ガラス 100 は、表面 101 と、約 5 ナノメートル (nm) 以下の深さで表面 101 から抗菌性ガラス中に延在する表面部分 120 とを含む。表面部分は複数の銅イオンを含むことができ、複数の銅イオンの少なくとも 75 % が Cu^{1+} イオンを含む。たとえば、場合によっては、表面部分中の複数の銅イオンの少なくとも約 80 %、少なくとも約 85 %、少なくとも約 90 %、少なくとも約 95 %、少なくとも約 98 %、少なくとも約 99 % または

50

少なくとも約 99.9% が Cu^{1+} イオンを含む。ある実施形態では、表面部分中の複数の銅イオンの 25% 以下（たとえば、20% 以下、15% 以下、12% 以下、10% 以下、または 8% 以下）が Cu^{2+} イオンを含む。たとえば、場合によっては、表面部分中の複数の銅イオンの 20% 以下、15% 以下、10% 以下、5% 以下、2% 以下、1% 以下、0.5% 以下、または 0.01% 以下が Cu^{2+} イオンを含む。ある実施形態では、抗菌性ガラス中の Cu^{1+} イオンの表面濃度は制御される。場合によっては、約 4 ppm 以上の Cu^{1+} イオン濃度を抗菌性ガラスの表面上であることができる。

【0061】

1つ以上の実施形態の抗菌性ガラスは、EPA 試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも 1つの濃度の 2対数減少以上（たとえば、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲）を示すことができる。場合によっては、抗菌性ガラスは、EPA 試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa bacteria*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも 1つの濃度の少なくとも 4対数減少、5対数減少、またはさらには 6対数減少を示す。

【0062】

1つ以上の実施形態による本明細書に記載のガラスは、JIS Z 2801 (2000) 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa bacteria*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも 1つの濃度の 4対数減少以上（たとえば、5対数減少以上）を示すことができる。本明細書に記載のガラスの 1つ以上の実施形態は、細菌用修正 JIS Z 2801 試験の下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも 1つの濃度の 4対数減少以上（たとえば、5対数減少以上）をも示す。本明細書において使用される場合、細菌用修正 JIS Z 2801 試験は、約 38 パーセントから約 42 パーセントの湿度でガラスまたは物品を約 23 から約 37 の温度に約 6 時間加熱することを含む修正された条件で標準の JIS Z 2801 (2000) 試験下で細菌を評価することを含む。

【0063】

本明細書に記載の 1つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは、ウイルス用修正 JIS Z 2801 試験下でマウスノロウイルス (*Murine Norovirus*) が 2対数減少以上、3対数減少以上、4対数減少以上、または 5対数減少以上を示す。ウイルス用 JIS Z 2801 (2000) 試験は、以下の手順を含む。試験される各材料（たとえば、1つ以上の実施形態の物品またはガラス、対照材料、ならびにあらゆる比較用ガラスまたは物品）に対して、材料の 3つの試料（個別の滅菌ペトリ皿中に入れられる）のそれぞれに、試験ウイルスの 20 μL のアリコート（抗菌活性が測定される場合）、または試験ウイルスを有する、もしくは有さない 5% ウシ胎児血清の有機汚物負荷を含む試験媒体（細胞毒性が測定される場合）を接種する。次に接種材料をフィルムで覆い、試験ウ

10

20

30

40

50

ウイルスおよび/または試験媒体がフィルム上に広がるがフィルム端部を越えて広がらないように、フィルムを押し下げる。各試料に接種したときに曝露時間を開始する。接種した試料を相対湿度42%で室温(約20℃)に設定した調整室に2時間入れる。対照試料に関する曝露時間は以下に議論される。2時間の曝露時間の後、滅菌鉗子を用いてフィルムを持ち上げ、試験ウイルスおよび/または試験媒体の2.00mLのアリコートを開個別に、材料の各試料上、および各試料を覆うために使用したフィルムの下側(すなわち試料に露出するフィルムの側)にピペットで移す。各試料の表面を、個別に滅菌プラスチック製セルスクレーパーですくい取り、試験ウイルスを収集する。試験ウイルスおよび/または試験媒体を(10⁻²希釈で)収集し、ボルテックス型ミキサーを用いて混合し、連続10倍希釈液を調製する。次に、希釈液の抗菌活性および/または細胞毒性の分析を行う。

10

【0064】

ウイルス用修正JIS Z 2801試験のための抗菌活性試験用の対照試料(「ゼロ時間ウイルス対照」とも記載される)を調製するために、3つの対照試料(個別の滅菌ペトリ皿中に入れられる)に、試験ウイルスの20μLのアリコートをそれぞれ接種する。接種直後に、試験ウイルスの2.00mLのアリコートをピペットで対照試料上に移す。各試料の表面を個別に滅菌プラスチック製セルスクレーパーですくい取り、試験ウイルスを収集する。試験ウイルスを(10⁻²希釈で)収集し、ボルテックス型ミキサーを用いて混合し、連続10倍希釈液を調製した。希釈液の抗菌活性の分析を行う。

【0065】

ウイルス用修正JIS Z 2801試験のための細胞毒性用の対照試料(「2時間対照ウイルス」とも記載される)を調製するために、1つの対照試料(個別の滅菌ペトリ皿に入れられる)に、試験ウイルスは有さずに有機汚物負荷(5%ウシ胎児血清)を含有する試験媒体の20μLのアリコートを接種する。接種材料をフィルムで覆い、試験媒体がフィルム上に広がるがフィルム端部を越えて広がらないように、フィルムを押し下げる。各試料に接種するときに曝露時間を開始する。対照試料を相対湿度42%で室温(20℃)に設定した調整室に2時間曝露時間の間入れる。この曝露時間の後、滅菌鉗子を用いてフィルムを持ち上げ、試験媒体のアリコートを個別に、各対照試料上、およびフィルムの下側(すなわち試料に露出するフィルムの側)にピペットで移す。各試料の表面を、個別に滅菌プラスチック製セルスクレーパーですくい取り、試験媒体を収集する。試験媒体を(10⁻²希釈で)収集し、ボルテックス型ミキサーを用いて混合し、連続10倍希釈液を調製した。希釈液の細胞毒性の分析を行った。

20

30

【0066】

1つ以上の実施形態の抗菌性ガラスは、本明細書に記載の対数減少を長期間示することができる。言い換えると、抗菌性ガラスは、長時間または延長された抗菌効果を示すことができる。たとえば、ある実施形態では、抗菌性ガラスは、抗菌性ガラスの形成後、または抗菌性ガラスを担体(たとえば、ポリマー、モノマー、バインダー、溶媒など)と組み合わせた後に、EPA試験、JIS Z 2801(2000)試験条件、細菌用修正JIS Z 2801、および/またはウイルス用修正JIS Z 2801の試験下で、最大1か月、最大3か月、最大6か月、または最大12か月の間、本明細書に記載の対数減少を示すことができる。これらの期間は、抗菌性ガラスを形成した時点、もしくは担体と組み合わせた時点、またはそれらの後に開始することができる。

40

【0067】

1つ以上の実施形態の抗菌性ガラスは、本明細書に記載の担体と組み合わせると防腐機能を示すことができる。このような実施形態において、抗菌性ガラスによって、担体中の種々の汚染物の死滅もしくは除去、または増殖の減少が可能となる。汚染物としては、菌類、細菌、ウイルス、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0068】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラスおよび/または物品は、浸出液に曝露または接触すると銅イオンを浸出する。1つ以上の実施形態では、ガラスは、水を含む浸出液に曝露すると銅イオンのみを浸出する。

50

【0069】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載の抗菌性ガラスおよび/または物品は、調整可能な抗菌活性放出を有することができる。ガラスおよび/または物品の抗菌活性は、抗菌性ガラスと水などの浸出液との間の接触によって生じることができ、浸出液によって、 Cu^{1+} イオンが抗菌性ガラスから放出される。この作用は水溶性と記載することができ、この水溶性を調整することで Cu^{1+} イオンの放出を制御することができる。

【0070】

ある実施形態では、 Cu^{1+} イオンが、ガラス網目中に配置される、および/またはガラス網目中の原子と原子結合を形成する場合、水または水分によってそれらの結合が破壊され、 Cu^{1+} イオンは放出できるようになり、ガラスまたはガラスセラミックの表面上に露出する。

10

【0071】

1つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは、ソーダ石灰ケイ酸塩などのガラス組成物の溶解に典型的に使用される低コストの溶解タンク中での形成を用いて形成することができる。当技術分野において周知の形成方法を用いて、抗菌性ガラスから板を形成することができる。たとえば、形成方法の例としては、フロートガラス法、ならびにフュージョンドローおよびスロットドローなどのダウンドロー法が挙げられる。

【0072】

本発明の抗菌性ガラスは、電子デバイス（たとえば、携帯電話、スマートフォン、タブレット、ビデオプレーヤー、情報端末装置、ラップトップコンピュータなど）、建築構造（たとえば、カウンタートップまたは壁）、器具（たとえば、クックトップ、冷蔵庫、および食器洗浄機の扉など）、情報表示装置（たとえばホワイトボード）、および自動車部品（たとえば、ダッシュボードパネル、フロントガラス、窓部品など）など、単独または他の材料との組合せで種々の物品中に組み込むことができる。そのような物品中に使用される場合、抗菌性ガラスはハウジングおよび/またはディスプレイの少なくとも一部を形成することができる。

20

【0073】

形成後、抗菌性ガラスは、板に成形することができ、所望の最終用途のための成形、研磨、またはその他の処理が可能である。場合によっては、抗菌性ガラスを粉砕して、粉末または粒子の形態にすることができる。別の実施形態では、粒子状の抗菌性ガラスを別の材料または担体と組み合わせて、種々の最終用途の物品にすることができる。抗菌性ガラスとそのような別の材料または担体との組合せは、射出成形、押出成形、またはコーティングに適している場合があるし、または延伸して繊維にすることもできる。このような別の材料または担体としては、本明細書に記載のようなポリマー、モノマー、バインダー、溶媒、またはそれらの組合せを挙げることができる。本明細書に記載の実施形態に使用されるポリマーとしては、熱可塑性ポリマー、ポリオレフィン、硬化させたポリマー、紫外線硬化すなわちUV硬化させたポリマー、ポリマーエマルジョン、溶剤系ポリマー、およびそれらの組合せを挙げることができる。好適なポリマーの例としては、熱可塑性プラスチック、たとえばポリスチレン（PS）、高衝撃PS、ポリカーボネート（PC）、ナイロン（場合によりポリアミド（PA）と呼ばれる）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）（ABS）、PC-ABSブレンド、ポリブチレンテレフタレート（PBT）およびPBTコポリマー、ポリエチレンテレフタレート（PET）およびPETコポリマー、ポリオレフィン（PO）、たとえば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン（環状PO）、変性ポリフェニレンオキシド（mPPO）、ポリビニルクロライド（PVC）、アクリルポリマー、たとえばポリメタクリル酸メチル（PMMA）、熱可塑性エラストマー（TPE）、熱可塑性ウレタン（TPU）、ポリエーテルイミド（PEI）、ならびにこれらのポリマーの互いのブレンドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適な射出成形可能な熱硬化性ポリマーとしては、エポキシ、アクリル系、スチレン系、フェノール系、メラミン、ウレタン、ポリエステル、およびシリコン樹脂が挙げられる。別の実施形態では、ポリマーは、溶媒中に溶解させ

30

40

50

たり、または溶媒中の別個の相として分散させて、合成ゴムまたは天然ゴムの水エマルジョンであるラテックスなどのポリマーエマルジョンを形成したり、または重合によって得られたプラスチックであり、特にコーティング（塗料として）および接着剤として使用したりすることができる。ポリマーは、フッ素化シラン、またはその他の低摩擦材料または減摩材料を含むことができる。ポリマーは、衝撃改質剤、難燃剤、UV抑制剤、帯電防止剤、離型剤、ガラス、金属、または炭素の繊維または粒子（スフィアなど）、タルク、クレー、もしくはマイカなどの充填剤、および着色剤を含有することができる。モノマーの具体例としては、触媒硬化性モノマー、熱硬化性モノマー、放射線硬化性モノマー、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0074】

一例では、アクリルラテックス塗料を、粒子形態で直径が約5マイクロメートル（ μm ）である20重量%の抗菌性ガラスと組み合わせることができる。ある実施形態では、得られる塗料および抗菌性ガラスの組合せは、約4重量%の CuO を含んだ。1つ以上の実施形態では、ポリマー、モノマー、バインダー、または溶媒などの担体と組み合わせる場合、抗菌性ガラスの量は約50重量%～約85重量%の範囲内であってよい。ある実施形態では、抗菌性ガラスは、抗菌性ガラスおよび担体の全重量を基準として約55重量%～約85重量%、約60重量%～約85重量%、約65重量%～約85重量%、約50重量%～約80重量%、約50重量%～約75重量%、約50重量%～約70重量%の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の量で存在することができる。このような実施形態では、その中に存在する CuO の総量は約20重量%であってよい。別の実施形態では、抗菌性ガラスおよび担体の組合せ中に存在する Cu_2O の量は、約10重量%～約20重量%の範囲内、特に約15%であってよい。体積%での抗菌性ガラス対担体の比は、約90：10～約10：90の範囲内、特に約50：50であってよい。

【0075】

1つ以上の実施形態では、抗菌性ガラスは、粒子形態で提供することができ、約0.1マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約0.1マイクロメートル（ μm ）～約9マイクロメートル（ μm ）、約0.1マイクロメートル（ μm ）～約8マイクロメートル（ μm ）、約0.1マイクロメートル（ μm ）～約7マイクロメートル（ μm ）、約0.1マイクロメートル（ μm ）～約6マイクロメートル（ μm ）、約0.5マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約0.75マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約1マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約2マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約3マイクロメートル（ μm ）～約10マイクロメートル（ μm ）、約3マイクロメートル（ μm ）～約6マイクロメートル（ μm ）、約3.5マイクロメートル（ μm ）～約5.5マイクロメートル（ μm ）、約4マイクロメートル（ μm ）～約5マイクロメートル（ μm ）の範囲内、ならびにそれらの間のすべての範囲内および部分的範囲内の直径を有することができる。粒子状抗菌性ガラスは、実質的に球状であってよいし、不規則な形状を有することもできる。これらの粒子は、溶媒中に提供することができ、その後、他の点では本明細書に記載されるように担体中に分散させることができる。

【0076】

理論によって束縛するものではないが、ラテックス塗料などの本明細書に記載の抗菌性ガラスと担体との組合せは、同じ量の銅が使用される場合でさえも、 Cu_2O （赤銅鉱）のみを含む同じラテックス塗料よりも実質的に高い抗菌効果が得られると考えられる。本明細書に記載の抗菌性ガラス中の Cu^{1+} 結晶の存在は、赤銅鉱として存在する場合でさえも、 Cu^{1+} 状態を維持する傾向にある。理論によって束縛するものではないが、 Cu_2O が、本明細書に記載のガラスから離れて単独で提供されると、 Cu イオンは安定性がより低くなり、 Cu^{1+} から Cu^{2+} に変化しうると考えられる。

【0077】

本明細書に記載の物品の抗菌性能は、物品の表面上にポリマーの薄層の存在の影響を受

10

20

30

40

50

けうる。この薄層は疎水性を示すことができ、活性銅種 (Cu^{1+}) の空気への曝露または表面への浸出を妨害しうる。1つ以上の実施形態では、物品には、活性銅種の浸出を促進するバランスのとれた疎水性 - 親水性を有するポリマーを使用することができる。そのようなポリマーの例としては、吸湿性 / 水溶性ポリマーおよび界面活性剤、両親媒性ポリマー、および / または両親媒性ポリマーおよび吸湿性材料の組合せが挙げられる。1つ以上の実施形態では、空気への曝露および / または活性銅種の表面への浸出は、露出処理面を有する物品を提供することによって促進することができる。1つ以上の実施形態では、露出処理面は、物品中に含まれるガラスの少なくとも一部を空気に露出させるため、またはガラスの一部を物品表面に提供するために、機械的または化学的に処理された表面である。露出処理面を形成するための具体的な方法としては、サンディング、研磨、プラズマ処理（たとえば、空気、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 N_2 、および / またはアルゴンを主成分とするプラズマ）、およびポリマー材料の薄層を除去する別の方法が挙げられる。1つ以上の別の実施形態では、露出処理表面は、そのような面をより親水性するために露出処理面中または露出処理面に導入される官能基、特にヒドロキシル基およびカルボニル基を含む。露出処理面を形成することで、活性銅種が空気に曝露し、物品表面により容易に浸出する。

【0078】

加工性、機械的性質、およびポリマーと本明細書に記載のガラス（使用可能なあらゆる充填剤および / または添加剤を含む）との間の相互作用を改善するために、処理剤 / 加工助剤を本明細書に記載の物品中に含めることができる。代表的な処理剤 / 加工助剤としては、固体または液体の材料を挙げることができる。処理剤 / 加工助剤によって、押出成形の種々の利点を得ることができ、処理剤 / 加工助剤としてはシリコン系油、ワックス、および流動性フルオロポリマーを挙げることができる。別の実施形態では、処理剤 / 加工助剤としては、相溶化剤 / カップリング剤、たとえば、機械的性質および熱的性質を改善するためにポリマー複合材料の処理に典型的に使用されるオルガノ - シラン / シロキサンなどの有機ケイ素化合物を挙げることができる。このような相溶化剤 / カップリング剤は、ガラスの表面改質に使用することができ、そのようなものとしては、（3 - アクリロキシ - プロピル）トリメトキシシラン、N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリ - エトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、（3 - グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、およびビニルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0079】

ある実施形態では、本明細書に記載の物品は、着色およびその他の目的で加えることもできる典型的には金属系無機物質である顔料などの充填剤を含むことができ、たとえば、アルミニウム顔料、銅顔料、コバルト顔料、マンガン顔料、鉄顔料、チタン顔料、スズ顔料、クレイアース顔料（天然に形成された酸化鉄）、炭素顔料、アンチモン顔料、バリウム顔料、および亜鉛顔料を含むことができる。

【0080】

本明細書に記載のように本明細書に記載の抗菌性ガラスを担体と組み合わせた後、その組合せから所望の物品を形成することができる。そのような物品の例としては、電子デバイスのハウジング（たとえば、携帯電話、スマートフォン、タブレット、ビデオプレーヤー、情報端末装置、ラップトップコンピュータなど）、建築構造（たとえば、カウンタートップまたは壁）、器具（たとえば、クックトップ、冷蔵庫、および食器洗浄機の扉など）、情報表示装置（たとえばホワイトボード）、および自動車部品（たとえば、ダッシュボードパネル、フロントガラス、窓部品など）が挙げられる。

【0081】

1つ以上の実施形態では、本発明の物品は、所望の多孔度を示すことができ、同じまたは異なる用途を有することが可能な、複雑な形状などの種々の形状、およびプラスチック、ゴム、および繊維 / 布などの種々の形態にすることができる。多孔質物品は、抗菌フィ

10

20

30

40

50

ルターとして使用することもできる。たとえば、本発明の物品は、チャネルだけではなく多孔質チャネル壁も含むハニカム構造に押出成形することができる。

【0082】

別の実施形態では、本発明の物品は、高ガラス充填量を含むことができる。そのような物品は、溶融プロセスまたは湿式プロセスで形成することができる。このような実施形態では、物品自体を抗菌性材料として使用することに加えて、ポリマーを焼失させたり除去したりすることで、多孔質で単純または複雑な形状を有する純銅ガラス抗菌性物品を得ることができる。

【0083】

Cu(I)は、有機反応、特に、一部の例としてアクリルモノマーの重合および油脂化学用途（たとえば、メチルエステルおよびワックスエステルの両方のプロセスを含む脂肪エステルから脂肪アルコールへの水素化分解、アルコールとアミンとのアルキル化、および脂肪アルコールのアミノ化）などの穏やかな有機反応の場合の優れた触媒の1つである。本明細書に記載の物品はそのような用途に使用することができる。

【0084】

本明細書に記載の物品の種々の使用および用途の例を図14に示している。

【0085】

抗菌性ガラスおよびポリマーを含む本明細書に記載の物品は、EPA試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa bacteria*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも1つの濃度の2対数減少以上を示すことができる。場合によっては、本発明の物品は、EPA試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa bacteria*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも1つの濃度の少なくとも4対数減少、5対数減少、またはさらには6対数減少を示す。

【0086】

1つ以上の実施形態による本明細書に記載の物品は、JIS Z 2801 (2000) 試験条件および/または細菌用修正JIS Z 2801試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa bacteria*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) の少なくとも1つの濃度の2対数減少以上（たとえば、3対数減少以上、4対数減少以上、または5対数減少以上）を示すことができる。本明細書に記載の物品の1つ以上の実施形態は、ウイルス用修正JIS Z 2801試験下で、マウスノロウイルス (*Murine Norovirus*) (MNV-1株) の濃度の4対数減少以上（たとえば、5対数減少以上）をも示す。

【0087】

1つ以上の実施形態の物品は、本明細書に記載の対数減少を長期間示すことができる。言い換えると、本発明の物品は、長時間または延長された抗菌効果を示すことができる。たとえば、ある実施形態では、本発明の物品は、抗菌性ガラスの形成後、または抗菌性ガラスを担体と組み合わせた後、最大1か月、最大3か月、最大6か月、または最大12か月の間、本明細書に記載の細菌および/またはウイルスの対数減少を示すことができる。これらの期間は、抗菌性ガラスの形成された時点、または担体と組み合わせた時点、もしくはそれらの後に開始することができる。

【 0 0 8 8 】

1つ以上の実施形態では、本発明の物品は、表面上に塗布することができる、被覆表面を形成するコーティングを含むことができる。被覆表面は、特定の環境に曝露した後で実質的な変化が生じない安定した色を示すことができる。たとえば、被覆表面は、相対湿度100%で38℃の温度に7日間曝露した後にASTM D2247により測定して2未満、またはさらには約1未満のデルタ()Eを示すことができる。本明細書において使用される場合、語句「デルタ()E」は、CIE L A B色空間の2つの色座標間の距離によって測定される全色距離を意味する：

【 0 0 8 9 】

【数1】

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

被覆表面は、試験片の中央に化学物質を1時間曝露した後にASTM D1308によって測定されるように、種々の化学物質に対して耐薬品性を示すこともできる。

【 0 0 9 0 】

本明細書に記載の物品は、着色のための顔料を含むことができる。したがって、そのような物品から作製されるコーティングは、担体の色、担体混合物、および粒子充填量によって多種多様な色を示すことができる。さらに、本明細書に記載の物品および/またはコーティングは、ASTM D4541によって測定される塗料密着性に対する悪影響を示さない。場合によっては、本発明の物品またはコーティングの下にある基材に対する密着性は、基材の凝集強度よりも高かった。言い換えると、試験中、コーティングと基材との間の密着性は、コーティングが基材表面から分離する前に下にある基材が破壊されるほど強かった。たとえば、基材が木材を含む場合、コーティングと基材との間の密着力は、ASTM D4541によって測定した場合に約300 psi (2.07 MPa) 以上、400 psi (2.76 MPa) 以上、500 psi (3.45 MPa) 以上、600 psi (4.14 MPa) 以上、ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲となりうる。場合によっては、本発明の物品は、コーティングとして基材に塗布した場合、ASTM D4400によって測定して約3以上、約5以上、7以上、8以上、9以上、10以上、11以上、12以上、13以上、14以上、またはさらには15以上の抗垂れ指数 (anti-sag index) 値を示す。

【 0 0 9 1 】

本発明の物品および/またはコーティングは、家庭用途および商業用途における使用に十分な耐久性を示すことができる。特に、本発明の物品は、コーティングとして基板に塗布した場合に、ASTM D4213によって測定して、約4以上、5以上、6以上、7以上ならびにそれらの間のすべての範囲および部分的範囲の耐擦性を示す。

【 0 0 9 2 】

1つ以上の実施形態では、本発明の物品および/またはコーティングは、湿気に対して抵抗性となりうる。たとえば、物品および/またはコーティングを最大約95%の相対湿度の環境に24時間曝露した後、本発明の物品および/またはコーティングは抗菌活性の変化を示さない。

【 0 0 9 3 】

本発明の物品の1つ以上の実施形態は、抗菌性ガラスと担体とを含むことができ、物品が汚染物の存在または成長に対して抵抗性または維持を示すような充填量の抗菌性ガラスを有する。汚染物としては、菌類、細菌、ウイルス、およびそれらの組合せが挙げられる。場合によっては、塗料、ワニスなどの物品中の汚染物の存在または成長によって、物品の色が変化する場合があるし、物品の完全性が低下し、物品の種々の性質に悪影響が生じる場合がある。抗菌性ガラスの最小使用料(たとえば、約5重量%以下、約4重量%以下、約3重量%以下、約2重量%以下、または約1重量%以下)を担体を含めることによって、汚染物を排除したり減少させたりすることができる。場合によっては、汚染物が排除

10

20

30

40

50

される、または減少する場合には、担体配合物は特定の成分を含む必要がない。したがって、本明細書に記載の物品の1つ以上の実施形態に使用される担体配合物は、抗菌性ガラスを含まない周知の物品の場合に従来可能であったよりも自由度を高めおよび種類を増やすことができる。

【0094】

本開示の別の態様は、抗菌性物品の製造方法に関する。1つ以上の実施形態では、この方法は、ガラス組成物（本明細書に開示される組成物など）を熔融させてガラスを形成するステップと、ガラスから粒子、繊維、またはそれらの組合せを形成するステップと、粒子および/または繊維を担体（たとえば、ポリマー）中に分散させて、充填されたポリマーを得るステップと、充填されたポリマーから抗菌性物品を形成するステップとを含む。

10

【0095】

1つ以上の実施形態では、方法は、物品の用途によって、選択された量のガラスをポリマー中に充填するステップを含む。たとえば、モノマーをガラス（粒子またはその他の形態に粉砕することができる）と混合し、次に重合させる（それによって熱硬化性または熱可塑性ポリマーマトリックスを得る）ことによるその場プロセス、または溶液または熔融配合（たとえば一軸スクリューまたは二軸スクリュー、反応性または非反応性のブラベンダー配合機または押出機を使用）のプロセスによるポリマーとガラスとの混合によるなどの種々の方法およびプロセスを使用することができる。

【0096】

20

1つ以上の実施形態では、充填されたポリマーから抗菌性物品を形成するステップは、充填されたポリマーの押出成形または成形のステップを含むことができる。1つ以上の実施形態では、抗菌性物品は、ガラスの少なくとも一部を外面に露出させるためにさらに処理することができる。外面は、抗菌性物品の使用者が相互作用する表面（たとえば、携帯電話の外面、携帯電話のディスプレイなど）であってよい。1つ以上の実施形態では、この方法は、抗菌性物品の表面部分を除去して、充填されたポリマー中に分散したガラスを露出させるステップを含むことができる。抗菌性物品の表面部分の代表的な除去方法としては、エッチング（プラズマ、酸、またはサンディングもしくは研磨などの機械的手段による）を挙げることができる。

【実施例】

30

【0097】

以下の実施例によって種々の実施形態がさらに明らかとなるであろう。

【0098】

実施例1～62

本明細書に記載の組成物の非限定的な例を表1中に列挙する。表1中の組成物を、バッチ処理し、熔融させ、ガラスを形成した。表2は、表1の組成物および/またはそれらより形成されたガラスの選択された性質を示しており、熔融条件、アニール、熔融物の外観、密度、アニール点（Beam Bending Viscometer（BBV）により測定される）、歪点（BBVによって測定される）、軟化点（平行板粘度計（PPV）によって測定される）、ピッカース硬度、ピッカース亀裂発生、シェブロンノッチによる破壊靱性、熱膨張係数など、およびその他の性質が含まれる。表2は、ICP技術によって求められるCu酸化物の重量パーセント、および選択されたガラスの $\text{Cu}^{1+}:\text{Cu}^{2+}$ の比も含む。

40

【0099】

表3は、当技術分野において周知のX線回折（XRD）技術を使用し、Philips, Netherlands製造のPW1830（CuK 放射線）回折計としてのモデルの市販の装置などを使用して測定される選択されたガラスの結晶相集合の結晶相および/または結晶サイズに関する情報を含んでいる。スペクトルは通常5～80度の2 θ で取得した。表3は、XPS技術で測定した選択されたガラスの元素プロファイル情報も含んでいる。

50

【 0 1 0 0 】

次に、ガラスを、表 4 に示すような 2 つの条件下で黄色ブドウ球菌 (*S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s*) を用いて E P A 試験下で試験した。表 4 は、I C P 技術によって求められた選択された例で見られる C u および C u ^{1 +} の総量も含んでいる。

【 0 1 0 1 】

【表 1 - 1】

表1

表1					
実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	65	65	60	60	60
Al ₂ O ₃	17.5	17.5	20	15	15
CuO	17.5	17.5	20	20	20
Na ₂ O				5	
K ₂ O					5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	55.2	55.2	49.8	51.2	50.1
Al ₂ O ₃	25.2	25.2	28.2	21.7	21.3
CuO	19.7	19.7	22.0	22.6	22.1
Na ₂ O				4.4	
K ₂ O					6.5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

【 0 1 0 2 】

【表 1 - 2】

表1 (続き)					
実施例	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	60	60	60	60	60
Al ₂ O ₃	10	10	5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10		10	5	
K ₂ O		10	5	10	10
B ₂ O ₃					10
P ₂ O ₅					
ZnO					
バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	52.7	50.4	53.0	51.8	52.8
Al ₂ O ₃	14.9	14.2	7.5	7.3	0.0
CuO	23.3	22.2	23.4	22.9	23.3
Na ₂ O	9.1		9.1	4.5	
K ₂ O		13.2	6.9	13.5	13.8
B ₂ O ₃					10.2
P ₂ O ₅					
ZnO					

10

20

【 0 1 0 3 】

【表 1 - 3】

表1 (続き)					
実施例	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	60	60	60	50	50
Al ₂ O ₃		5			
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃			5	10	
P ₂ O ₅	10	5	5	10	20
ZnO					
バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	47.7	49.0	50.1	39.3	35.9
Al ₂ O ₃		6.9			
CuO	21.0	21.6	22.1	20.8	19.0
Na ₂ O					
K ₂ O	12.5	12.8	13.1	12.3	11.2
B ₂ O ₃			4.8	9.1	
P ₂ O ₅	18.8	9.6	9.9	18.5	33.9
ZnO		0.05			
MgO		0.05			
Fe ₂ O ₃		0.11			
CaO		0.01			

【 0 1 0 4 】

【表 1 - 4】

表1 (続き)					
実施例	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	50	50	50	50	50
Al ₂ O ₃	25	20	25	25	20
CuO	25	30	25	25	20
Na ₂ O			5		10
K ₂ O				5	
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

10

バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	39.8	40.4	38.3	37.5	41.4
Al ₂ O ₃	33.8	27.4	32.5	31.8	28.1
CuO	26.4	32.1	25.3	24.8	21.9
Na ₂ O			3.9		8.5
K ₂ O				5.9	
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

20

【 0 1 0 5 】

【表 1 - 5】

表1 (続き)					
実施例	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	50	60	60	50	60
Al ₂ O ₃	20	5			5
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					10
K ₂ O	10	10	10	10	
B ₂ O ₃			5	10	
P ₂ O ₅		5	5	10	5
ZnO					
バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	39.7	49.0	50.1	39.3	51.2
Al ₂ O ₃	26.9	6.9			7.2
CuO	21.0	21.6	22.1	20.8	22.6
Na ₂ O					8.8
K ₂ O	12.4	12.8	13.1	12.3	
B ₂ O ₃			4.8	9.1	
P ₂ O ₅		9.6	9.9	18.5	10.1
ZnO					

【 0 1 0 6 】

10

20

【表 1 - 6】

表1 (続き)

実施例	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	60	50	50	50	55
Al ₂ O ₃			5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10	10	10		
K ₂ O				10	10
B ₂ O ₃	5	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	10	5	5	5
ZnO					

10

バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	52.5	41.0	42.1	40.3	45.6
Al ₂ O ₃			7.1	6.8	
CuO	23.1	21.7	22.3	21.3	22.0
Na ₂ O	9.0	8.5	8.7		
K ₂ O				12.6	13.0
B ₂ O ₃	5.1	9.5	9.8	9.3	9.6
P ₂ O ₅	10.3	19.4	10.0	9.5	9.8
ZnO					

20

【 0 1 0 7 】

【表 1 - 7】

表1 (続き)					
実施例	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	55	60	55	60	55
Al ₂ O ₃			5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10	15	15		
K ₂ O				10	10
B ₂ O ₃	10				10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO					

バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	47.7	52.7	46.9	49.0	45.6
Al ₂ O ₃			7.2	6.9	
CuO	23.0	23.3	22.6	21.6	22.0
Na ₂ O	9.0	13.6	13.2		
K ₂ O				12.8	13.0
B ₂ O ₃	10.1				9.6
P ₂ O ₅	10.3	10.4	10.1	9.6	9.8
ZnO					

【 0 1 0 8 】

10

20

【表 1 - 8】

表1 (続き)					
実施例	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	50	45	40	55	55
Al ₂ O ₃					
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	12.5	10	10
B ₂ O ₃	10	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	5	10	12.5		

バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	40.9	36.3	31.6	45.6	45.6
Al ₂ O ₃					
CuO	21.6	21.3	20.9	22.0	22.0
Na ₂ O					
K ₂ O	12.8	12.6	15.5	13.0	13.0
B ₂ O ₃	9.5	9.3	9.2	9.6	9.6
P ₂ O ₅	9.7	9.5	9.3	9.8	9.8
ZnO	5.5	10.9	13.4		

【 0 1 0 9 】

10

20

【表 1 - 9】

表1 (続き)					
実施例	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	51.5	51.5	48	48	55
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	
CuO	25	25	30	30	20
Na ₂ O	0	0	0	0	
K ₂ O	9.4	9.4	8.8	8.8	10
B ₂ O ₃	9.4	9.4	8.8	8.8	10
P ₂ O ₅	4.7	4.7	4.4	4.4	5
ZnO	0	0	0	0	55
バッチ組成 (重量%)					
SiO ₂	42.4	42.4	39.3	39.3	
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	
CuO	27.3	27.3	32.5	32.5	
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	
K ₂ O	12.1	12.1	11.3	11.3	
B ₂ O ₃	9.0	9.0	8.4	8.4	
P ₂ O ₅	9.2	9.2	8.5	8.5	
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	

【 0 1 1 0 】

【表 1 - 1 0】

表1 (続き)					
実施例	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	50	50	50	50	55
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	0	0	0	0	0
K ₂ O	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃	10	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	0	0	0	0	0
TiO ₂	5	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	5	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	5	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	5	0
NiO	0	0	0	0	0

【 0 1 1 1 】

【表 1 - 1 1】

表1 (続き)					
実施例	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	40	45	50	55	50
Al ₂ O ₃	15	15	15	15	15
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	10	5	5
B ₂ O ₃	10	5	0	0	5
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	0	0	0	0	0
TiO ₂	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0	0
NiO	0	0	0	0	0

10

20

【 0 1 1 2】

【表 1 - 1 2】

表1 (続き)					
実施例	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59	実施例 60
バッチ組成 (モル%)					
SiO ₂	45	55	50	45	45
Al ₂ O ₃					
CuO	35	30	35	40	25
Na ₂ O					
K ₂ O	7.5	10	10	10	10
B ₂ O ₃	7.5				
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO					
TiO ₂					
Fe ₂ O ₃					
Cr ₂ O ₃					
Co ₃ O ₄					15
NiO					

30

40

【 0 1 1 3】

【表 1 - 1 3】

表1 (続き)		
実施例	実施例 61	実施例 62
バッチ組成 (モル%)		
SiO ₂	45	45
Al ₂ O ₃	0	0
CuO	25	30
Na ₂ O	0	0
K ₂ O	10	10
B ₂ O ₃	0	0
P ₂ O ₅	5	5
ZnO	0	0
TiO ₂	0	10
Fe ₂ O ₃	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0
Co ₃ O ₄	0	0
NiO	15	0

10

20

【 0 1 1 4】

【表 2 - 1】

表2

表2					
実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
溶融温度 (°C)	1500	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	6	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	アルミナ	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	700	700	700	700	700
溶融物の外観	非常に不十分、全体に大きな気泡	高品質、表面の酸化、灰色の表面、黒色の内部	高品質、表面の酸化、灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部
浮力による密度 (g/cm ³)		2.705	2.781	2.758	2.741
有効分子量 (g/モル)	70.821	70.821	72.354		
モル体積 (cm ³ /モル)		26.2	26.0		
BBVによるアニール点 (°C)		694.1	684.9	598.6	
BBVによる歪点 (°C)		652.5	642.3	558.9	
PPVによる軟化点 (°C)		xstallized	xstallized		
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)		595	586		
ビッカース亀裂発生 (kgf)		1-2	1-2		
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})		0.875	0.887		
CTE (ppm/°C)		1.06	1.15		
ICP 重量% 酸化物 (Cu)	19.6	19	21.6		
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

【 0 1 1 5 】

【表 2 - 2】

表2 (続き)					
実施例	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	700	700	700	700	600
溶融物の外観	黒色および灰色の光沢のある表面、褐色および黄色の内部	黒色および灰色の光沢のある表面、褐色および黄色の内部		黒色および灰色の表面、主に黒色の内部で一部に緑色および褐色の縞	灰色の光沢のある表面、暗黄色の内部
浮力による密度 (g/cm ³)	2.706	2.666		2.596	2.716
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)	737.2				575.7
BBVによる歪点 (°C)	684.4				535.2
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

【 0 1 1 6 】

【表 2 - 3】

表2 (続き)					
実施例	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	600	700	600	600	600
溶融物の外観	セラミック、脆い、灰色、褐色、および緑色	金属光沢の表面、暗黄色の内部	金属光沢の表面、暗黄色の内部	暗黄色の表面で一部セラミック、暗黄色の内部で一部セラミック	セラミック、灰色の表面、淡褐色の内部
浮力による密度 (g/cm ³)		2.669	2.673	2.608	
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)		701	569	572.5	
PPVによる軟化点 (°C)		759.8	602.8	510.7	
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

【 0 1 1 7 】

【表 2 - 4】

表2 (続き)					
実施例	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	700	700	700	700	700
溶融物の外観	灰色の表面、黒色の内部、銅が沈殿	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部
浮力による密度 (g/cm ³)	2.91	2.901	2.887	2.876	2.797
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 1 8 】

【表 2 - 5】

表2 (続き)					
実施例	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	700	700	700	700	700
溶融物の外観	灰色の表面、黒色の内部、銅が沈殿	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部	灰色の表面、黒色の内部
浮力による密度 (g/cm ³)	2.91	2.901	2.887	2.876	2.797
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 1 9 】

【表 2 - 6】

表2 (続き)					
実施例	実施例 21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	700	650	650	650	650
溶融物の外観	灰色の 表面、 黄色の 内部	灰色の表面 、黄色/オ レンジ色の 内部	灰色の表面 、黄色/オ レンジ色の 内部	結晶化	灰色の表面 、黄色/オ レンジ色の 内部 (実施 例22よりも 結晶性に見 える)
浮力による密度 (g/cm ³)	2.774				
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによ る破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

*この場合に使用される用語「結晶化」は非ガラス状の外観を意味する。

【 0 1 2 0 】

【表 2 - 7】

表2 (続き)					
実施例	実施例 26	実施例27	実施例28	実施例 29	実施例30
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	650	650	650	650	650
溶融物の外観	灰色の 表面、 黄色/オ レンジ 色の内 部 (実 施例23 よりも 結晶性 に見え る)	結晶化	光沢のある 外部、黄色/ オレンジ色 の内部	光沢の ある外 部、黄 色/オレ ンジ色 の内部	光沢のある 外部、黄色/ オレンジ色 の内部
浮力による密度 (g/cm ³)					2.626
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					602.4
PPVによる軟化点 (°C)					544.4
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる 破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

【 0 1 2 1 】

【表 2 - 8】

表2 (続き)					
実施例	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	650	650	650	650	650
溶融物の外観	光沢のある外部、黄色/オレンジ色の内部	より薄い黄色、より結晶性	より薄い黄色、結晶化	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	オレンジ色の内部、金属光沢の表面
浮力による密度 (g/cm ³)					
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 2 2 】

【表 2 - 9】

表2 (続き)					
実施例	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	650	650	650	なし	650
溶融物の外観	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	黄色、オレンジ色	オレンジ色の内部、金属光沢の表面
浮力による密度 (g/cm ³)					
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

【 0 1 2 3 】

【表 2 - 1 0】

表2 (続き)					
実施例	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
熔融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	650	650	650	なし	650
熔融物の外観	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	黄色、オレンジ色	オレンジ色の内部、金属光沢の表面
浮力による密度 (g/cm ³)					
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 2 4】

【表 2 - 1 1】

表2 (続き)				
実施例	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44
溶融温度 (°C)	1650	1650	1650	1650
溶融時間 (時間)	終夜	終夜	終夜	終夜
るつぼの種類	石英	石英	石英	石英
アニール温度 (°C)	なし	650	なし	650
溶融物の外観	黄色、オレンジ色	オレンジ色の内部、金属光沢の表面	黄色、オレンジ色	オレンジ色の内部、金属光沢の表面
浮力による密度 (g/cm ³)			2.816	
有効分子量 (g/モル)				
モル体積 (cm ³ /モル)				
BBVによるアニール点 (°C)				
BBVによる歪点 (°C)				
PPVによる軟化点 (°C)				
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)				
ビッカース亀裂発生 (kgf)				
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})				
CTE (ppm/°C)				
ICP 重量% 酸化物 (Cu)				
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺				

【 0 1 2 5 】

10

20

30

【表 2 - 1 2】

表2 (続き)					
実施例	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
溶融温度 (°C)					
溶融時間 (時間)					
るつぼの種類					
アニール温度 (°C)					
溶融物の外観	赤みをおびたオレンジ色	オレンジ色	緑色をおびた、結晶化	薄い緑色、実施例48よりも緑色	
浮力による密度 (g/cm ³)					
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニール点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 2 6】

【表 2 - 1 3】

表2 (続き)					
実施例	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
熔融温度 (°C)					
熔融時間 (時間)					
るつぼの種類					
アニール温度 (°C)					
熔融物の外観	黄色および 黒色	黄色および 褐色	黄色	黒色で底部 の一部がオ レンジ色	黒色で端部 の一部がオ レンジ色
浮力による密度 (g/cm ³)					
有効分子量 (g/モル)					
モル体積 (cm ³ /モル)					
BBVによるアニー ル点 (°C)					
BBVによる歪点 (°C)					
PPVによる軟化点 (°C)					
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)					
ビッカース亀裂発生 (kgf)					
シェブロンノッチに よる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 酸化物 (Cu)					
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

10

20

30

【 0 1 2 7】

【表 2 - 1 4】

表2 (続き)	
実施例	実施例56
溶融温度 (°C)	
溶融時間 (時間)	
るつぼの種類	
アニール温度 (°C)	
溶融物の外観	カボチャ色
浮力による密度 (g/cm ³)	
有効分子量 (g/モル)	
モル体積 (cm ³ /モル)	
BBVによるアニール点 (°C)	
BBVによる歪点 (°C)	
PPVによる軟化点 (°C)	
ビッカース硬度 (kgf/mm ²)	
ビッカース亀裂発生 (kgf)	
シェブロンノッチによる破壊靱性 (MPa m ^{0.5})	
CTE (ppm/°C)	
ICP 重量% 酸化物 (Cu)	
比 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺	

10

20

30

【 0 1 2 8】

【表 3 - 1】

表3

表3					
実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
XRD 粉末			なし	黒銅鉱 (CuO)	黒銅鉱 (CuO)
XRD 表面				黒銅鉱 (CuO)	黒銅鉱 (CuO)
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					85.2
%Cu ²⁺					14.8
標準偏差					1
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 2 9 】

【表 3 - 2】

表3 (続き)					
実施例	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	黒銅鉱 (CuO)および赤銅鉱 (Cu ₂ O)	黒銅鉱 (CuO)および赤銅 鉱 (Cu ₂ O)		赤銅鉱 (Cu ₂ O)	赤銅鉱 (Cu ₂ O)
XRD 粉末					
	黒銅鉱 (CuO)および赤銅鉱 (Cu ₂ O)	黒銅鉱 (CuO)および赤銅 鉱 (Cu ₂ O)		ピークなし	黒銅鉱 (CuO)および赤銅鉱 (Cu ₂ O)
XRD 表面					
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰	84.2				74.6
%Cu ²⁺	15.8				25.4
標準偏差	0.1				1.5
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 3 0 】

30

【表 3 - 3】

表3 (続き)					
実施例	実施例 11	実施例12	実施例13	実施例14	実施 例 15
XRD 粉末		赤銅鉱 (Cu ₂ O), K _{1-x} Al ¹⁺ _x Si _{1-x} O ₄ , Al ₂ O ₃ *0.95P ₂ O ₅ , Cu _{1.82} K _{0.2} (Al _{3.9} Si _{8.1} O ₂₄), K ₂ SiO ₃	赤銅鉱 (Cu ₂ O)	赤銅鉱 (Cu ₂ O)	
XRD 表面		黒銅鉱(CuO)、赤銅鉱 (Cu ₂ O)、K _{1-x} Al ¹⁺ _x Si _{1-x} O ₄ 、Al ₂ O ₃ *0.95P ₂ O ₅	赤銅鉱 (Cu ₂ O)	赤銅鉱 (Cu ₂ O)	
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰		92.4	80.3	91.3	
%Cu ²⁺		7.6	19.7	8.7	
標準偏差		1.2	2.5	0.4	
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰		87.1		93.1	
%Cu ²⁺		12.9		6.9	
標準偏差		2.6		0.6	

10

20

【 0 1 3 1 】

【表 3 - 4】

表3 (続き)					
実施例	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
XRD 粉末	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)	なし	黒銅鉱(CuO)
XRD 表面	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)	黒銅鉱(CuO)
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ Cu0					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 3 2 】

【表 3 - 5】

表3 (続き)					
実施例	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
XRD 粉末	赤銅鉱 (Cu ₂ O)	赤銅鉱、黒銅鉱、ホ ウ酸ナトリウム (Na ₂ B ₁₈ O ₂₈)、ケイ 酸アルミニウムカリ ウム (KAISiO ₄)	赤銅鉱	クリスト バライト 、銅	赤銅鉱、ケ イ酸ナトリ ウム (Na ₂ Si ₂ O ₅) 、リン酸ア ルミニウム (AlPO ₄)
XRD 表面	黒銅鉱 (CuO)	赤銅鉱、黒銅鉱、ホ ウ酸ナトリウム	赤銅鉱、 黒銅鉱、 ホウ酸ナ トリウム	赤銅鉱	赤銅鉱、黒 銅鉱、ケイ 酸ナトリウ ム (Na ₂ Si ₂ O ₅) 、リン酸ア ルミニウム (AlPO ₄)
XPS 真空破 壊 + 2分の空 気					
%Cu ¹⁺ およ び Cu ⁰	81.7				
%Cu ²⁺	18.3				
標準偏差	0.2				
XPS 真空破 壊					
%Cu ¹⁺ およ び Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

30

【 0 1 3 3 】

【表 3 - 6】

表3 (続き)					
実施例	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
XRD 粉末	クリストバライト、赤銅鉱、リン酸銅 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)	銅、赤銅鉱、リン酸ナトリウム銅 ($\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_6$)	赤銅鉱	赤銅鉱	赤銅鉱
XRD 表面	クリストバライト、赤銅鉱、黒銅鉱、リン酸銅	銅、赤銅鉱、黒銅鉱、リン酸ナトリウム銅	赤銅鉱、ホウ酸ナトリウム水和物	赤銅鉱	赤銅鉱、黒銅鉱
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰				87.1	75
%Cu ²⁺				12.9	25
標準偏差				1.2	0.2
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

【 0 1 3 4 】

10

20

30

【表 3 - 7】

表3 (続き)					
実施例	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
XRD 粉末	赤銅鉱	クリストバライト、赤銅鉱、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、リン酸アルミニウム水和物 ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、リン酸銅 ($\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$)	赤銅鉱、リン酸ナトリウム、 $\text{Na}_{0.24}\text{H}_{4.9}((\text{Al}_{5.14}\text{Si}_{48.86})\text{O}_{106})(\text{H}_2\text{O})_{26.5}$		
XRD 表面	赤銅鉱、黒銅鉱、チンカルコナイト ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、リン酸銅水和物 $\text{Cu}_3(\text{PO}_3)_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	クリストバライト、黒銅鉱、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、リン酸アルミニウム水和物 ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、リン酸銅 ($\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$)	黒銅鉱、リン酸ナトリウム、赤銅鉱		
XPS 真空破壊 + 2 分の空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰	68.7				
%Cu ²⁺	31.3				
標準偏 差	0.6				
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏 差					

【 0 1 3 5 】

【表 3 - 8】

表3 (続き)					
実施例	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
XRD 粉末	赤銅鉱、リン酸亜鉛カリウム (KZnPO_4)	赤銅鉱、リン酸亜鉛カリウム、ケイ酸亜鉛カリウム ($\text{K}_{1.10}\text{Zn}_{0.55}\text{Si}_{1.45}\text{O}_4$)、リン酸亜鉛カリウム ($\text{K}_6\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$)	赤銅鉱、リン酸亜鉛カリウム (KZnPO_4)、ケイ酸亜鉛カリウム、リン酸亜鉛カリウム	赤銅鉱	赤銅鉱
XRD 表面	赤銅鉱、リン酸亜鉛カリウム (KZnPO_4)、リン化ケイ素銅 ($\text{Cu}_{0.56}\text{Si}_{1.44}\text{P}_2$)、黒銅鉱	黒銅鉱、リン酸亜鉛銅 ($\text{CuZn}(\text{P}_2\text{O}_7)$)、リン酸カリウム ($\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_8)$)、リン酸アルミニウム (AlPO_4)	黒銅鉱、リン酸亜鉛カリウム、ケイ酸亜鉛カリウム、酸化銅カリウム (K_3CuO_4)、赤銅鉱、酸化銅リン酸塩 ($\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$)		
XPS 真空破壊 + 2分の 空気					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					
XPS 真 空破壊					
%Cu ¹⁺ および Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

30

【 0 1 3 6 】

【表 3 - 9】

表3 (続き)					
実施例	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
XRD 粉末	赤銅鉱	赤銅鉱	赤銅鉱	赤銅鉱	
XRD 表面					
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ Cu0					
%Cu ²⁺					
標準偏差					
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ Cu0					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 3 7 】

【表 3 - 1 0】

表3 (続き)					
実施例	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
XRD 粉末	赤銅鉱、酸化チタン銅、アナターゼ			赤銅鉱	
XRD 表面	赤銅鉱、酸化チタン銅、アナターゼ				
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ CuO					
%Cu ²⁺					
標準偏差					
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ CuO					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 3 8】

30

【表 3 - 1 1】

表3 (続き)					
実施例	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
XRD 粉末	赤銅鉱	黒銅鉱および赤銅鉱	赤銅鉱	黒銅鉱および赤銅鉱	黒銅鉱および赤銅鉱
XRD 表面	黒銅鉱および赤銅鉱	黒銅鉱および赤銅鉱	黒銅鉱および赤銅鉱	黒銅鉱	黒銅鉱
XPS 真空破壊 + 2分の空気					
%Cu ¹⁺ Cu0					
%Cu ²⁺					
標準偏差					
XPS 真空破壊					
%Cu ¹⁺ Cu0					
%Cu ²⁺					
標準偏差					

10

20

【 0 1 3 9】

【表 3 - 1 2】

表3 (続き)	
実施例	実施例56
XRD 粉末	赤銅鉱および酸化カリウム銅
XRD 表面	赤銅鉱および黒銅鉱およびホウ酸カリウム
XPS 真空破壊 + 2分の空気	
%Cu ¹⁺ Cu0	
%Cu ²⁺	
標準偏差	
XPS 真空破壊	
%Cu ¹⁺ Cu0	
%Cu ²⁺	
標準偏差	

30

40

【 0 1 4 0】

50

【表 4 - 1】

表4

表4					
実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))		< log 1	< log 1	< log 1	< log 1
入手時のクーポン試験 EPA再試験				< log 1	
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験					
ICP 全Cu (重量%)				21.6	21.7
ICP Cu ⁺¹ /全Cu			0.86	0.87	0.88

【 0 1 4 1 】

【表 4 - 2】

表4(続き)					
実施例	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))	> log 3	log 2.84		< log 1	< log 1
入手時のクーポン試験 EPA再試験	> log 1			< log 1	< log 1
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験					
ICP 全Cu (重量%)	19.6			15.8	22
ICP Cu ⁺¹ /全Cu	0.88	0.86		0.78	0.8

【 0 1 4 2 】

【表 4 - 3】

表4 (続き)					
実施例	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))		> log 4	> log 3	> log 6	
入手時のクーポン試験 EPA再試験		> log 3	> log 4		
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験					
ICP 全Cu (重量%)		20.8	20.8	20.5	
ICP Cu ⁺¹ /全Cu		0.85	0.77	0.85	

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

【 表 4 - 4 】

表4 (続き)					
実施例	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))		< log 1	< log 1		> log 4
入手時のクーポン試験 EPA再試験					
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験		< log 1	< log 1		< log 1
ICP 全Cu (重量%)	18.1	21.5	21.9		21.5
ICP Cu ⁺¹ /全Cu	0.92	0.8	0.8		0.85

10

【 0 1 4 4 】

【 表 4 - 5 】

表4 (続き)					
実施例	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))			> log 3	> log 3	> log 4
入手時のクーポン試験 EPA再試験					
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験			> log 2	> log 2	> log 4
ICP 全Cu (重量%)	21.3		21.4	22.2	21.6
ICP Cu ⁺¹ /全Cu	0.75		0.82	0.89	0.86

20

30

【 0 1 4 5 】

【 表 4 - 6 】

表4 (続き)					
実施例	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))	> log 3				
入手時のクーポン試験 EPA再試験					
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験	> log 2				
ICP 全Cu (重量%)	22.4	19.8	19.1		
ICP Cu ⁺¹ /全Cu	0.86	0.77	0.85		

40

【 0 1 4 6 】

50

【表 4 - 7】

表4				
実施例	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))			>log 6	log 5.93
入手時のクーポン試験 EPA再試験				
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験				
ICP 全Cu (重量%)				
ICP Cu ⁺¹ /全Cu			0.88	

【 0 1 4 7 】

【表 4 - 8】

表4				
実施例	実施例46	実施例49	実施例56	実施例58
入手時のクーポン試験 EPA試験 (黄色ブドウ球菌(<i>S. Aureus</i>))	0.53	1.42	6.151	6.151
入手時のクーポン試験 EPA再試験				
クーポン試験 1日 85°C/85%RH EPA試験				
ICP 全Cu (重量%)				
ICP Cu ⁺¹ /全Cu				

実施例 13 に関して、SEM 画像は、相分離が起こり、ガラス質マトリックス相および分散したガラス質の第 2 の相とを含んでいることを示している。この分散相は、分解性相と考えられ、赤銅鉱結晶を含む。分散相の分解は、形成されたガラスを水中で研磨すると、その相が部分的に溶解する場合に明らかとなった。EDS 分析は、ガラス質の第 2 の相および結晶相の両方よりもケイ素の多いガラス質相（すなわち耐久性相）を示した。結晶相は、最も銅が多かった。理論によって束縛するものではないが、ガラス質の第 2 の相はホウ素が多いと考えられる。分解性相（赤銅鉱結晶の沈殿を含む）の相分離は、単純な溶融後アニール以上のさらなる熱処理なしに容易に生じた。

【 0 1 4 8 】

図 3 ~ 5 は、実施例 30 の組成物から作製したガラスの TEM 画像および SEM 画像である。図 3 は TEM 画像を示しており、最も暗い領域はシリカが多いガラス質相を示しており、より明るい領域は、リン、ホウ素、およびカリウムが多い相分離したガラス質領域である。前述したように、これらの相分離したガラス質領域は分解性領域であり、シリカの多いガラス質相は耐久性相である。分解性相および耐久性相の両方が、このガラスのガラス相を形成する。図 3 の TEM 画像中に示される最も明るい領域は赤銅鉱結晶を示している。最も明るい領域よりも暗く見える領域は、リン、ホウ素、およびカリウムが多い相分離したガラス質領域（すなわち、分解性相）を示している。シリカが多いガラス質相は

、図3中の最も暗い領域で示されている。赤銅鉱結晶のファセットを図3のTEM画像に見ることができる。図4は、水を用いて研磨した後のガラスの断面のSEM画像を示している。図4から、分解性相（すなわち、図3中に示されるリン、ホウ素、およびカリウムが多い相分離したガラス質領域）の水に優先的な溶解を見ることができる。分解性相を形成する赤銅鉱結晶中に含まれる Cu^{1+} イオンは、分解性相が溶解することで放出される。

【0149】

図6は、本明細書に記載の組成物から作製したガラスのSTEM画像を示している。図6は、銅は粒子形態で存在し、リン酸塩によって包まれ、ガラスマトリックス中に分散している3相形態を示している。リン酸塩は水に対して少し溶解性であるので、水に溶解して、Cu粒子を露出させ、活性Cu種を放出することで機能する（ウイルスおよび細菌を死滅させる）。

【0150】

熔融後のガラスの相分離を図7A～7Bおよび8A～8Bに示しており、これらは全体および表面領域から得た試料の断面TEM画像のEDXハイパーマップである。両方のTEM画像で同じ倍率を使用した。図7A～7Bは、それぞれ、1650で熔融させた直後に、650のアニールした実施例30、および1650の熔融温度から水中で急冷した実施例30の全体および表面領域を示している。急冷した試料を示す図7Bは、相分離し、分解性相中に赤銅鉱結晶を含む。したがって、相分離および結晶の形成は急冷によって抑制されなかった。したがって、図7Aは、1600または熔融物中で相分離が起こることを示している。特に、図7Aは、最も暗い色として耐久性相を示しており、最も明るい部分は銅の存在を示しており、最も明るい部分を取り囲みわずかにより暗い色を有する部分はリンを表している。図8A～8Bは、800で1時間のさらなる熱処理後の実施例30の、それぞれ破断断面および研磨断面のSEM画像を示している。さらなる熱処理によって、微細構造が熟成されたように見える。図4および5に示されるような標準方法で作製した試料と比較すると、最大の赤銅鉱結晶のサイズが増加し、ナノスケールの明るいコントラストの相の数が大幅に減少する。ある実施形態では、銅の濃度が分解性相中の溶解度の限度を超え、分解性相から銅が析出する。したがって、本発明の抗菌性ガラスは、熔融状態で抗菌活性を有し、さらなる熱処理（たとえば、最高約600の温度で水素中の熱処理）を行うことなく、冷却して完成状態にした場合に抗菌活性を有する。本発明の抗菌性ガラスは、十分な量で分解性相中に存在する Cu^{1+} および/または Cu^0 を含み、銅イオンが浸出して抗菌効果が得られる。

【0151】

表4に記載の条件下でガラスを入手時および1日後に試験した場合、EPA試験下での黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）の対数減少で示されるように、 Cu^{1+} イオンが放出されることで抗菌活性が得られる。

【0152】

本明細書に記載のガラスの抗菌性能は、2.5cm×2.5cmの寸法を有するクーボンまたは基材物品を形成することによって試験した。

【0153】

実施例の抗菌活性を試験するために、EPA試験を使用した。本明細書に記載の実施例では、試験を行う前に、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）（ATCC 6538）を連続5日間培養した。細菌培養物を血清（5%の最終濃度）およびTriton X-100（最終濃度0.01%）と混合した。各試料/担体に20μlの細菌懸濁液を接種し、室温および相対湿度42%で乾燥（典型的には、約20分～40分）させた後、2時間の曝露時間の間、細菌に曝露した。2時間の曝露の後、中和緩衝液を用いて細菌を担体から洗い落とし、トリプティックソイ寒天プレート上に置いた。37でのインキュベーションから24時間後、細菌コロニー形成を確認し、計数した。ガラス担体または適切な塗料対照試料に対する試料のコロニー数に基づいて、相乗平均およびパーセント減少を計算した。

【0154】

1つ以上の実施形態による物品を以下のように作製した。ガラスを粉末に粉碎し、Minwax CompanyよりPolycrylic（登録商標）の商標で入手可能な透明光沢保護仕上げ剤と記載される市販の担体と混合した。銅充填量（重量％／重量％）は、約5％、10％、または15％（ガラスが約20重量％のCuを含むことに基づいて計算した）のいずれかであった。混合した担体およびガラス粉末を次に、コーティング前にポリマーフィルムを裏打ちしたPyvek（登録商標）紙の上に刷毛塗りした。コーティングしたPyvek（登録商標）紙を、抗菌性能試験のための2.5×2.5cmのクーポンに切断した。

【0155】

熱可塑性ポリマーを使用した場合、195～220の範囲内の温度および50rpmの速度で、ガラス粉末をPeralthane（登録商標）の商標を有する市販のポリマーと配合した。ガラスの充填量は約60～80％であった。得られたポリマーおよびガラスの複合材料から、ホットプレス法によって2.5×2.5cmのクーポンを作製した。

【0156】

一部の実施例では、エポキシ樹脂を使用した。そのような実施例では、約3.0gの市販のエポキシ樹脂Erisys GE22を、約1gの硬化剤Amicure PACMおよび2gのエタノールと20mLのバイアル中で1つにまとめて、十分に混合した。約10gの粉末ガラスを加え、十分に混合した。得られた混合物を室温で数日間硬化させ、次にバイアルを破壊して、得られた組合せをゲル化させ、これを室温で1日間、および65で数時間さらに乾燥させた。これによって乾燥エポキシ樹脂／ガラス複合材料を得た。

【0157】

エポキシ樹脂と組み合わせた実施例は、得られた複合材料の密度または多孔度を求める試験も行った。これは、実施例を水中に2分間入れ、次にその実施例を取り出すことを含んだ。水に入れる前後の質量差を測定して、実施例の多孔度を示した。

【0158】

完全に実施例4、5、6、9、10、12、13、14、および21のガラスから作製したクーポンについてEPA試験下で試験を行った。さらに、純銅金属の比較用基材もEPA試験下で試験を行った。図9は、それらのガラスの抗菌性能を示している。実施例14は比較用基材と少なくとも同じ抗菌性能を示し、実施例6、12、および13は黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）の3を超える対数減少を示した。

【0159】

ガラス56から、約1μm以下の平均主要寸法を有する粒子を形成した。これらの粒子をポリマー担体と組合せた。担体中の粒子の充填量は約5％であった。黄色ブドウ球菌（*S. aureus*）のEPA試験によって測定される抗菌効果について、粒子およびポリマー担体を組み合わせた直後、粒子およびポリマー担体を組み合わせてから1週間後、粒子およびポリマー担体を組み合わせてから1か月後、および粒子およびポリマー担体を組み合わせてから3か月後に評価した。図10は、各期間後の抗菌効果を示すグラフである。図10に示されるように、粒子を形成しポリマー担体と組み合わせてから3か月後でさえも、ガラスは黄色ブドウ球菌（*S. aureus*）の少なくとも2対数減少を示した。さらに、ガラス粒子およびポリマー担体の組合せは、組み合わせてから1か月後に5を超える対数減少を示した。

【0160】

ガラス56および比較用ガラス（A）（内部に拡散させた10重量％の銀イオン含有量を含む）について、ウイルス用修正JIS Z 2801試験下で、マウスノロウイルス（*Murine Norovirus*）に対する抗菌活性および細胞毒性を評価した。ウイルス用修正JIS Z 2801試験に準拠して記載されるように、ガラス56および

10

20

30

40

50

比較用ガラス A の抗菌活性対照試料および細胞毒性対照試料も作製した。表 5 は入力ウイルス対照および抗菌活性対照の結果を示しており、表 6 は細胞毒性対照の結果を示しており、表 7 はマウスノロウイルス (Murine Norovirus) への 2 時間曝露時間の後の比較用ガラスの結果を示しており、表 8 はマウスノロウイルス (Murine Norovirus) への 2 時間曝露時間の後のガラス 5 6 の結果を示しており、表 9 は RAW 264.7 細胞培養物に対する比較用ガラス A およびガラス 5 6 の細胞毒性を示しており、表 10 は、比較用ガラス A およびガラス 5 6 の細胞毒性対照試料に対して測定した試験ウイルスの非殺ウイルスレベルを示している。

【 0 1 6 1 】

【 表 5 】

表5:入力ウイルス対照および抗菌活性対照の結果

希釈	入力ウイルス対照	抗菌活性対照		
		反復試験 #1	反復試験 #2	反復試験 #3
細胞対照	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻¹	++	NT	NT	NT
10 ⁻²	++	++++	++++	++++
10 ⁻³	++	++++	++++	++++
10 ⁻⁴	++	++++	++++	++++
10 ⁻⁵	++	++++	++++	++++
10 ⁻⁶	++	0+++	++0+	++++
10 ⁻⁷	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{6.50}	10 ^{6.25}	10 ^{6.25}	10 ^{6.50}
平均 PFU ₅₀ /250 μL	NA	10 ^{6.33}		
(+)= 試験ウイルスの存在に対して陽性 (0)= 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞毒性が存在せず (NA)= 該当なし (NT)= 試験せず				

【 0 1 6 2 】

10

20

30

【表 6】

表6:細胞毒性対照の結果

希釈	細胞毒性対照 (2時間の曝露時間後)		
	反復試験 #1	反復試験 #2	反復試験 #3
細胞対照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻²	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻³	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁴	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁵	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁶	0 0 0 0	0 0 + 0	0 + 0 0
10 ⁻⁷	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{5.50}	10 ^{5.75}	10 ^{5.75}
平均 PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{5.67}		
(+) = 試験ウイルスの存在に対して陽性 (0) = 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞毒性が存在せず			

10

20

【 0 1 6 3 】

【表 7】

表7:マウスノロウイルス(*Murine Norovirus*)への2時間の曝露時間後の
比較用ガラスAの結果

希釈	比較用ガラスA-マウスノロウイルス (<i>Murine Norovirus</i>)への曝露		
	反復試験 #1	反復試験 #2	反復試験 #3
細胞対照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻²	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻³	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁴	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁵	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁶	0 + + 0	+ 0 0 +	+ + 0 0
10 ⁻⁷	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{6.00}	10 ^{6.00}	10 ^{6.00}
平均PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{6.00}		
平均%減少(細胞毒性対照を基準とした)	減少なし		
平均Log ₁₀ 減少(細胞毒性対照を基準とした)	減少なし		
平均%減少(抗菌活性対照を基準として)	53.2%		
平均Log ₁₀ 減少(抗菌活性対照を基準とした)	0.33 Log ₁₀		
(+) = 試験ウイルスの存在に対して陽性 (0) = 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞毒性が存在せず			

30

40

【 0 1 6 4 】

【表 8】

表8:マウスノロウイルス(*Murine Norovirus*)への2時間の曝露時間後のガラス56の結果

希 釈	ガラス56-マウスノロウイルス (Murine Norovirus) への曝露		
	反復試験 #1	反復試験 #2	反復試験 #3
細胞対照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻²	+ + + +	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻³	+ 0 + 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁴	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁵	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁶	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁷	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	≤10 ^{3.00}	≤10 ^{1.50}	≤10 ^{1.50}
平均PFU ₅₀ /250 μL	≤10 ^{2.00}		
平均%減少(細胞毒性対照を基準とした)	≥99.98%		
平均Log ₁₀ 減少(細胞毒性対照を基準とした)	≥3.67 Log ₁₀		
平均%減少(抗菌活性対照を基準とした)	≥99.995%		
平均Log ₁₀ 減少(抗菌活性対照を基準とした)	≥4.33 Log ₁₀		
(+) = 試験ウイルスの存在に対して陽性			
(0) = 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞毒性が存在せず			

【 0 1 6 5 】

【表 9】

表9:RAW 264.7細胞培養物に対する対照比較用ガラスA
および対照ガラス56の細胞毒性

希釈	細胞毒性対照	
	比較用ガラスA	ガラス56
細胞対照	0 0	0 0
10^{-2}	0 0	0 0
10^{-3}	0 0	0 0
10^{-4}	0 0	0 0
10^{-5}	0 0	0 0
10^{-6}	0 0	0 0
10^{-7}	0 0	0 0
10^{-8}	0 0	0 0
TCD ₅₀ /250 μ L	$\leq 10^{1.50}$	$\leq 10^{1.50}$
(0) = 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞毒性が存在せず		

【 0 1 6 6 】

【表 10】

表10:試験物質の非殺ウイルスレベル(中和対照)

希釈	抗菌活性 + 細胞毒性対照	
	比較用ガラスA	ガラス56
細胞対照	0 0	0 0
10^{-2}	++	++
10^{-3}	++	++
10^{-4}	++	++
10^{-5}	++	++
10^{-6}	++	++
10^{-7}	++	++
10^{-8}	++	++
(+) = 低力価のストックウイルスを加えた(中和対照))後の試験ウイルスの存在に対して陽性 (0) = 試験ウイルスの回収なし、および/または細胞 毒性が存在せず		

10

比較用ガラスAは、相対湿度42%で室温(20)における2時間曝露時間の後、抗菌活性対照試料と比較して、マウスノロウイルス(Murine Norovirus)の0.33対数減少(または53.2%平均減少)を示した。しかしガラス56は、相対湿度42%で室温(20)における2時間曝露時間の後、抗菌活性対照試料と比較して、マウスノロウイルス(Murine Norovirus)の4.33対数減少(または99.995%平均減少以上)を示した。

20

【0167】

比較用ガラスAは、5%ウシ胎児血清の有機汚物負荷の存在下、相対湿度42%で室温(20)における2時間曝露時間の後、細胞毒性対照試料と比較して、マウスノロウイルス(Murine Norovirus)のウイルス力価の平均減少を示さなかった。しかしガラス56は、5%ウシ胎児血清の有機汚物負荷の存在下、相対湿度42%で室温(20)における2時間曝露時間の後、細胞毒性対照試料と比較して、マウスノロウイルス(Murine Norovirus)の3.67を超える平均対数減少(または少なくとも99.98%以上の平均減少)を示した。

30

【0168】

表10に示される結果は、各試験試料が $1.5 \log_{10}$ の PFU₅₀ / 250 μ L において中和されたことを示している。

【0169】

実施例12、13、および14から粉末を形成し、Cu₂O含有量に基づいて種々の充填量でPolycrylic(登録商標)と混合した。次にこれらの混合物をPyvek(登録商標)紙(コーティング前にプラスチックフィルムで裏打ちした)の上に刷毛塗りでコーティングし、1週間硬化させた。コーティングした紙から、EPA試験下の試験のためのクーポンを切断した。図11および12に結果を示している。図11は、種々の銅充填量を有するクーポンの抗菌性能を示している。図12は、15%Cu₂Oを有する複合材料の抗菌性能を示している。

40

【0170】

実施例12を粉末に粉碎し、Pearlthane(登録商標)ポリウレタンと混合して、種々の量のガラス(重量パーセント)を有する複合材料を得た。粉末ガラスおよびポリウレタンは195~220 で数分間混合した。得られた組合せから、溶融加工を用いて2.5cm x 2.5cmのクーポンを作製し、EPA試験を使用して抗菌性能を評価した。結果を図13に示す。

【0171】

50

射出成形物品を形成して、表面がマトリックスポリマーの薄層で通常は覆われる場合の抗菌活性を評価した。そのような物品では、マトリックスポリマーは通常は疎水性であり、抗菌性能に影響を与えうる。図15に示されるように、表面処理によって抗菌性能を改善できる。射出成形試料を作製するために、実施例12を粉末に粉砕し、Pearlthane（登録商標）ポリウレタンと混合して、60重量%のガラスを有する射出成形可能な複合材料を得た。この複合材料を図14に示すようなペトリ皿に射出成形して、4つの射出成形試料（試料A～D）を作製し、EPA試験を用いてそれらの抗菌性能を評価した。試料Aは表面処理を行わなかった。試料Bは、試料の上面10mgをサンディングで除去した。試料CおよびDは、表11に示すような2つの異なるガスを用いて、出力100Wおよび圧力2torr（267Pa）を用いて5分間のプラズマ処理を行った。図15は試料A～Dの対数減少を示している。

【0172】

【表11】

表11:試料CおよびDのプラズマ処理条件

表11				
材料	時間(分)	出力(W)	圧力(torr)	ガス
試料C	5	100	2 (267Pa)	空気
試料D	5	100	2 (267Pa)	N ₂ /H ₂ (体積基準で94/6%)

本明細書で議論したように、熱可塑性ポリマーを使用して、溶融配合プロセスによって本明細書に記載の物品を形成することができる。熱可塑性ポリマーを用いる物品は、その場合によって形成し、次にキャストイングプロセスによって物品を形成することもできる。この概念を実証するためにエポキシ樹脂（熱硬化性ポリマーである）を使用した。エポキシ樹脂をErisys GE22およびAmicure PACMから作製し、アルコールの存在下でこれらを十分に混合した。実施例12を粉末に粉砕し、表12による混合物に加え、ペースト状材料を得て、これを型中にキャストした。この実施例では、ガラスバイアルを型として使用した。エポキシ樹脂および粉砕ガラスの組合せを次に室温で数日間硬化させた。次に型を除去し、得られた物品を室温で1日間、および65℃で数時間乾燥させた。

【0173】

【表12】

表12:エポキシ樹脂および実施例12の粉砕ガラスを用いて物品を作製するための組成

表12			
材料	重量(部)	重量(部)	重量(部)
Erisys GE22	1	1	3
Amicure PACM	0.3	0.3	1
エタノール	6	5	2
実施例12	15	10	10

物品中のガラスの充填量により、得られる物品は多孔質または緻密となりうる。多孔度は、表13に示されるようにガラス充填量の増加とともに多孔度が増加し、物品による水の取り込みは、物品を水中に2分間浸漬した後に測定した。表12に使用されるような同じエポキシを、種々の量の実施例12の粉砕ガラスと組み合わせて、種々の物品を作製した。物品は、ゲルキャストイングを用いて作製した。

【0174】

【表 13】

表13:エポキシ樹脂と、種々の充填量の実施例12の粉碎ガラスとを用いた物品の水の取り込み

表13	
実施例12のガラスの充填量(重量%/重量%)	2分間の水の取り込み(%)
71	0.5
88	5.9
92	20.7

10

本発明の意図および範囲から逸脱することなく種々の修正および変形が可能なことは当業者には明らかであろう。

【0175】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0176】

実施形態1

ガラスを含む物品において、前記ガラスが、モルパーセントの単位で：

約40～約70の範囲内の SiO_2 、

約0～約20の範囲内の Al_2O_3 、

約10～約50の範囲内の銅含有酸化物、

約0～約15の範囲内の CaO 、

約0～約15の範囲内の MgO 、

約0～約25の範囲内の P_2O_5 、

約0～約25の範囲内の B_2O_3 、

約0～約20の範囲内の K_2O 、

約0～約5の範囲内の ZnO 、

約0～約20の範囲内の Na_2O 、および

約0～約5の範囲内の Fe_2O_3

20

を含み、

30

前記銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量よりも多いことを特徴とする、物品。

【0177】

実施形態2

ポリマー、モノマー、バインダー、または溶媒をさらに含むことを特徴とする実施形態1に記載の物品。

【0178】

実施形態3

EPA Test Method for Efficacy of Copper Alloy as a Sanitizer 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか1つ以上の濃度の2対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態1または実施形態2に記載の物品。

40

【0179】

実施形態4

JIS Z 2801 (2000) 試験条件または細菌用修正 JIS Z 2801 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*P*

50

seu domomas aeruginosa bacteria)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか 1 つ以上の濃度の 4 対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 0 】

実施形態 5

ウイルス用修正 J I S Z 2 8 0 1 試験下で、マウスノロウイルス (*Murine Norovirus*) の濃度の 4 対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の物品。

10

【 0 1 8 1 】

実施形態 6

前記銅含有酸化物が CuO および Cu_2O の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする実施形態 1 ~ のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 2 】

実施形態 7

複数の Cu^{1+} イオンをさらに含むことを特徴とする実施形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 3 】

実施形態 8

Cu 金属をさらに含むことを特徴とする実施形態 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の物品。

20

【 0 1 8 4 】

実施形態 9

前記ガラスが黒銅鉱を実質的に含まないことを特徴とする実施形態 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 5 】

実施形態 1 0

前記組成物が約 5 モルパーセント以下の量の Al_2O_3 を含むことを特徴とする実施形態 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 6 】

実施形態 1 1

前記組成物が Al_2O_3 を実質的に含まないことを特徴とする実施形態 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の物品。

30

【 0 1 8 7 】

実施形態 1 2

赤銅鉱相をさらに含み、前記赤銅鉱相が、約 5 マイクロメートル (μm) 以下の平均主要寸法を有する結晶を含むことを特徴とする実施形態 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 8 8 】

実施形態 1 3

前記平均主要寸法が約 5 0 0 ナノメートル (nm) 以下であることを特徴とする実施形態 1 2 に記載の物品。

40

【 0 1 8 9 】

実施形態 1 4

前記組成物が核剤を含み、前記核剤が TiO_2 および ZrO_2 のいずれか 1 つ以上を含むことを特徴とする実施形態 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 1 9 0 】

実施形態 1 5

ガラスを含む物品において、前記ガラスが

複数の Cu^{1+} イオンを含む赤銅鉱相を含み、

50

B_2O_3 、 P_2O_5 、および R_2O の少なくとも1つを含むことを特徴とする物品。

【0191】

実施形態16

40モル%を超える SiO_2 を含むガラス相をさらに含むことを特徴とする実施形態15に記載の物品。

【0192】

実施形態17

ポリマー、モノマー、バインダー、または溶媒をさらに含むことを特徴とする実施形態15に記載の物品。

【0193】

実施形態18

重量パーセント基準で約10:90~約90:10の範囲内のガラス対ポリマーの比をさらに示すことを特徴とする実施形態16に記載の物品。

【0194】

実施形態19

EPA Test Method for Efficacy of Copper Alloy as a Sanitizer 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa* bacteria)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか1つ以上の濃度の2対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態15~18のいずれか一項に記載の物品。

【0195】

実施形態20

JIS Z 2801 (2000) 試験条件または細菌用修正 JIS Z 2801 試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa* bacteria)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか1つ以上の濃度の4対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態15~19のいずれか一項に記載の物品。

【0196】

実施形態21

ウイルス用修正 JIS Z 2801 試験下で、マウスノロウイルス (*Murine Norovirus*) の濃度の4対数減少以上をさらに示すことを特徴とする実施形態15~20のいずれか一項に記載の物品。

【0197】

実施形態22

前記ガラス相が前記赤銅鉱相の重量を基準とした量で存在することを特徴とする実施形態16~21のいずれか一項に記載の物品。

【0198】

実施形態23

前記赤銅鉱相が前記ガラス相中に分散していることを特徴とする実施形態16~22のいずれか一項に記載の物品。

【0199】

実施形態24

前記赤銅鉱相および前記ガラス相のいずれか一方または両方が Cu^{1+} を含むことを特徴とする実施形態15~23のいずれか一項に記載の物品。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 0 】

実施形態 2 5

前記赤銅鋳相が約 5 マイクロメートル (μm) 以下の平均主要寸法を有する結晶を含むことを特徴とする実施形態 1 5 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 1 】

実施形態 2 6

水の存在下で前記赤銅鋳相が分解性であり浸出することを特徴とする実施形態 1 5 ~ 2 5 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 2 】

実施形態 2 7

ガラスが約 5 ナノメートル (nm) 未満の深さを有する表面部分を含み、前記表面部分が複数の銅イオンを含み、前記複数の銅イオンの少なくとも 7 5 % が Cu^{1+} であることを特徴とする実施形態 1 5 ~ 2 6 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 3 】

実施形態 2 8

前記複数の銅イオンの約 2 5 % 未満が Cu^{2+} であることを特徴とする実施形態 2 7 に記載の物品。

【 0 2 0 4 】

実施形態 2 9

前記ガラス物品が Al_2O_3 を実質的に含まないことを特徴とする実施形態 1 5 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 5 】

実施形態 3 0

前記赤銅鋳相が前記ガラスの少なくとも約 1 0 重量パーセントを構成することを特徴とする実施形態 1 5 ~ 2 9 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 6 】

実施形態 3 1

前記赤銅鋳相が前記ガラスの少なくとも約 2 0 重量パーセントを構成することを特徴とする実施形態 1 5 ~ 3 0 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 0 7 】

実施形態 3 2

表面と、前記表面上、ならびにガラス網目およびガラスマトリックスの少なくとも 1 つの中に配置された複数の Cu^{1+} イオンとを含む無機材料を含むことを特徴とする物品。

【 0 2 0 8 】

実施形態 3 3

ポリマー、モノマー、バインダー、または溶媒をさらに含むことを特徴とする実施形態 3 2 に記載の物品。

【 0 2 0 9 】

実施形態 3 4

EPA Test Method for Efficacy of Copper Alloy as a Sanitizer 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか 1 つ以上の濃度の 2 対数減少以上、

JIS Z 2801 (2000) 試験条件または細菌用修正 JIS Z 2801 試験下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか 1 つ以上の濃度の 2 対数減少以上、

10

20

30

40

50

t h i c i l l i n R e s i s t a n t S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s)、および大腸菌 (E . c o l i) のいずれか 1 つ以上の濃度の 4 対数減少以上、

ウイルス用修正 J I S Z 2 8 0 1 試験下で、マウスノロウイルス (M u r i n e N o r o v i r u s) の濃度の 4 対数減少以上のいずれか 1 つ以上をさらに示すことを特徴とする実施形態 3 2 または実施形態 3 3 に記載の物品。

【 0 2 1 0 】

実施形態 3 5

前記ガラス網目が原子を含み、前記複数の Cu^{1+} イオンが前記原子に原子的に結合していることを特徴とする実施形態 3 2 ~ 3 4 のいずれか一項に記載の物品。

10

【 0 2 1 1 】

実施形態 3 6

前記無機材料が、モルパーセントの単位で：

約 4 0 ~ 約 7 0 の範囲内の SiO_2 、

約 0 ~ 約 2 0 の範囲内の Al_2O_3 、

約 1 0 ~ 約 5 0 の範囲内の銅含有酸化物、

約 0 ~ 約 1 5 の範囲内の CaO 、

約 0 ~ 約 1 5 の範囲内の MgO 、

約 0 ~ 約 2 5 の範囲内の P_2O_5 、

約 0 ~ 約 2 5 の範囲内の B_2O_3 、

約 0 ~ 約 2 0 の範囲内の K_2O 、

約 0 ~ 約 5 の範囲内の ZnO 、

約 0 ~ 約 2 0 の範囲内の Na_2O 、および

約 0 ~ 約 5 の範囲内の Fe_2O_3

20

を含み；

前記銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量よりも多いことを特徴とする実施形態 3 2 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 1 2 】

実施形態 3 7

前記無機材料が核剤を含み、前記核剤が TiO_2 および ZrO_2 のいずれか 1 つ以上を含むことを特徴とする実施形態 3 2 ~ 3 6 のいずれか一項に記載の物品。

30

【 0 2 1 3 】

実施形態 3 8

前記複数の Cu^{1+} イオンが、前記ガラスマトリックス中に分散している赤銅鉱結晶を含むことを特徴とする実施形態 3 2 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の物品。

【 0 2 1 4 】

実施形態 3 9

前記無機材料が黒銅鉱を実質的に含まないことを特徴とする実施形態 3 2 ~ 3 8 のいずれか一項に記載の物品。

40

【 0 2 1 5 】

実施形態 4 0

Al_2O_3 が約 5 モルパーセント以下の量で存在することを特徴とする実施形態 3 6 に記載の物品。

【 0 2 1 6 】

実施形態 4 1

前記組成物が Al_2O_3 を実質的に含まないことを特徴とする実施形態 3 6 に記載の物品。

【 0 2 1 7 】

実施形態 4 2

抗菌性物品の製造方法において：

50

ガラス組成物を溶融させて、複数の Cu^{1+} イオンおよびガラス相を含むガラスを形成するステップと；

前記ガラスから少なくとも1つの粒子または繊維を形成するステップと、

前記少なくとも1つの粒子または繊維をポリマー中に分散させて、充填されたポリマーを得るステップと；

前記充填されたポリマーが前記抗菌性物品を形成するステップとを有してなることを特徴とする製造方法。

【0218】

実施形態43

前記ガラス組成物が、モルパーセントの単位で：

約40～約70の範囲内の SiO_2 、

約0～約20の範囲内の Al_2O_3 、

約10～約40の範囲内の銅含有酸化物、

約0～約15の範囲内の CaO 、

約0～約15の範囲内の MgO 、

約0～約25の範囲内の P_2O_5 、

約0～約25の範囲内の B_2O_3 、

約0～約20の範囲内の K_2O 、

約0～約5の範囲内の ZnO 、

約0～約20の範囲内の Na_2O 、

約0～約5の範囲内の Fe_2O_3 、および

場合により約0.1～約1の核剤を含み、

前記銅含有酸化物の量が Al_2O_3 の量よりも多いことを特徴とする実施形態42に記載の方法。

【0219】

実施形態44

前記ポリマーが、熱可塑性ポリマー、ポリオレフィン、硬化させたポリマー、紫外線硬化またはUV硬化させたポリマー、ポリマーエマルジョン、溶剤系ポリマー、およびそれらの組合せを含むことを特徴とする実施形態42または実施形態43に記載の方法。

【0220】

実施形態45

前記抗菌性物品が電子デバイスのハウジングを含むことを特徴とする実施形態42～44のいずれか一項に記載の方法。

【0221】

実施形態46

前記抗菌性物品が：

EPA Test Method for Efficacy of Copper Alloy as a Sanitizer 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか1つ以上の濃度の2対数減少以上、

JIS Z 2801 (2000) 試験条件または細菌用修正JIS Z 2801 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、エンテロバクター・アエロゲネス (*Enterobacter aerogenes*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (*Methicillin Resistant Staphylococcus aureus*)、および大腸菌 (*E. coli*) のいずれか1つ以上の濃度の4対数減少以上、

10

20

30

40

50

ウイルス用修正 J I S Z 2 8 0 1 試験下で、マウスノロウイルス (M u r i n e N o r o v i r u s) の濃度の 4 対数減少以上のいずれか 1 つ以上を示すことを特徴とする実施形態 4 2 ~ 4 5 のいずれか一項に記載の方法。

【 0 2 2 2 】

実施形態 4 7

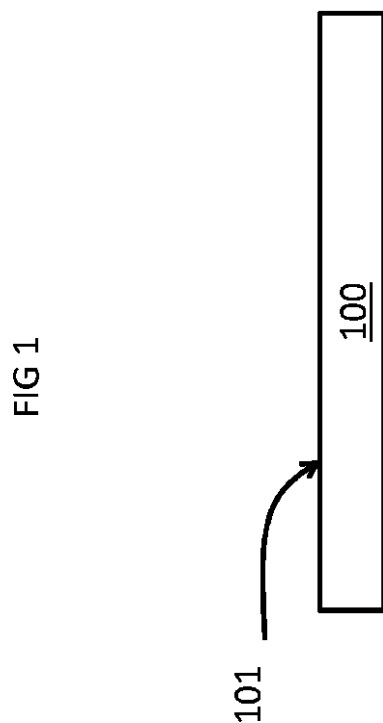
前記抗菌性物品が：

E P A T e s t M e t h o d f o r E f f i c a c y o f C o p p e r A l l o y a s a S a n i t i z e r 試験条件下で、黄色ブドウ球菌 (S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s) 、エンテロバクター・アエロゲネス (E n t e r o b a c t e r a e r o g e n e s) 、緑膿菌 (P s e u d o m o m a s a e r u g i n o s a b a c t e r i a) 、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (M e t h i c i l l i n R e s i s t a n t S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s) 、および大腸菌 (E . c o l i) のいずれか 1 つ以上の濃度の 2 対数減少以上、

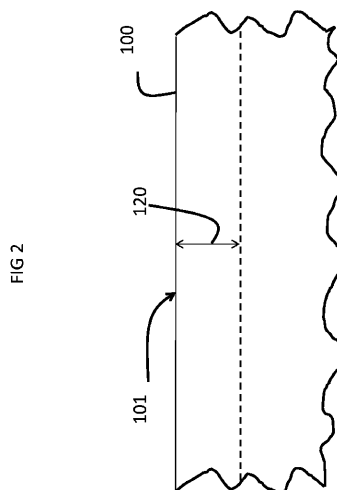
J I S Z 2 8 0 1 (2 0 0 0) 試験条件または細菌用修正 J I S Z 2 8 0 1 試験下で、黄色ブドウ球菌 (S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s) 、エンテロバクター・アエロゲネス (E n t e r o b a c t e r a e r o g e n e s) 、緑膿菌 (P s e u d o m o m a s a e r u g i n o s a) 、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (M e t h i c i l l i n R e s i s t a n t S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s) 、および大腸菌 (E . c o l i) のいずれか 1 つ以上の濃度の 4 対数減少以上、

ウイルス用修正 J I S Z 2 8 0 1 試験下で、マウスノロウイルス (M u r i n e N o r o v i r u s) の濃度の 4 対数減少以上のいずれか 1 つ以上を 3 か月以上の期間示すことを特徴とする実施形態 4 2 ~ 4 6 のいずれか一項に記載の方法。

【 図 1 】

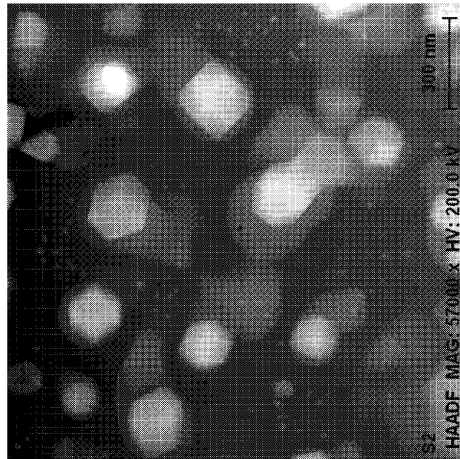


【 図 2 】



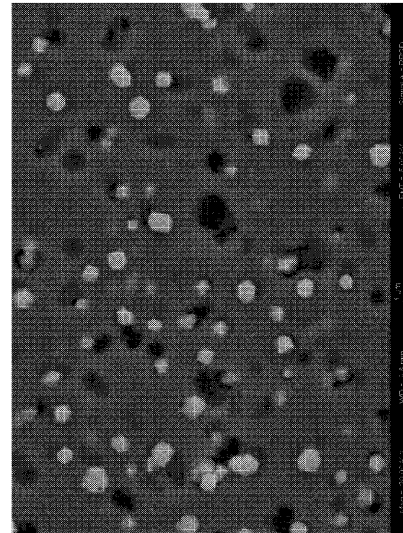
【図 3】

FIG 3



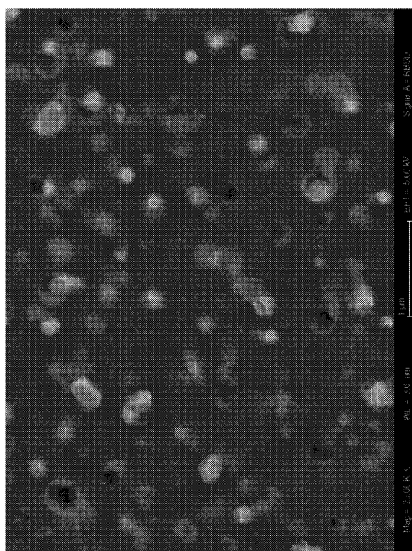
【図 4】

FIG 4



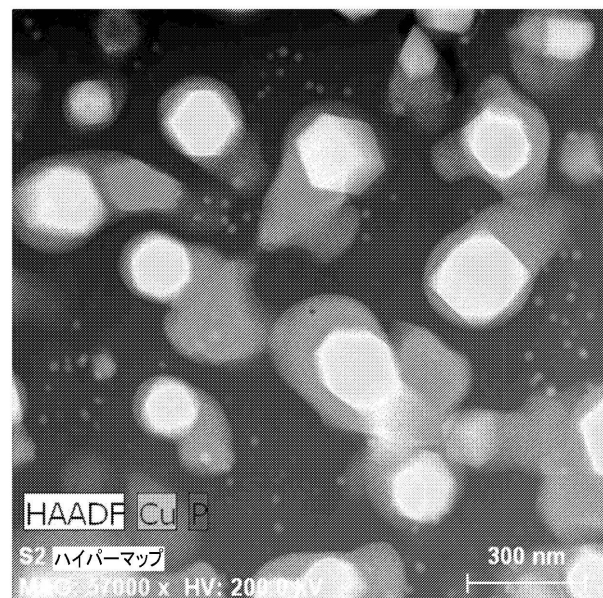
【図 5】

FIG 5

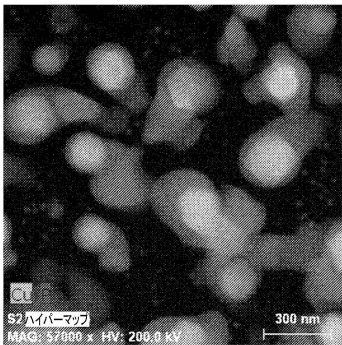


【図 6】

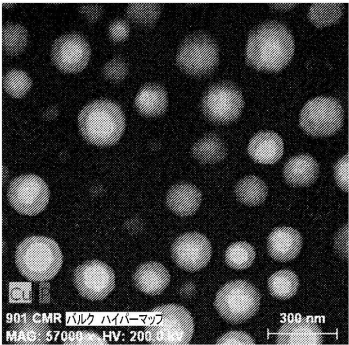
FIG 6



【図 7 A】



【図 7 B】



【図 8 A】

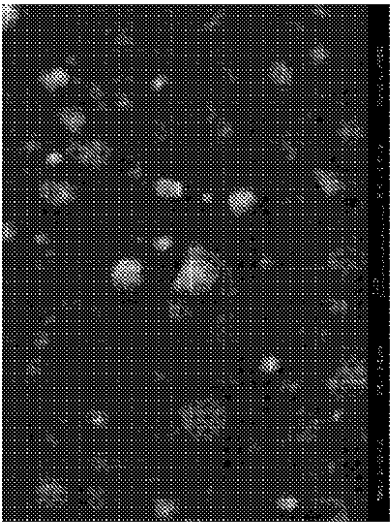


FIG 8A

【図 8 B】

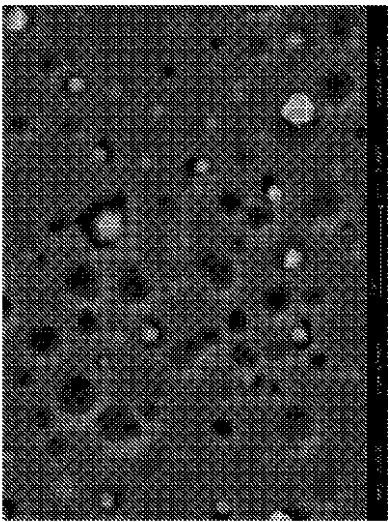
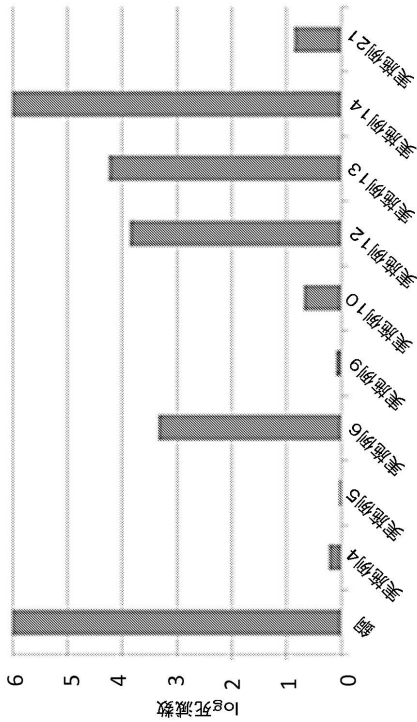
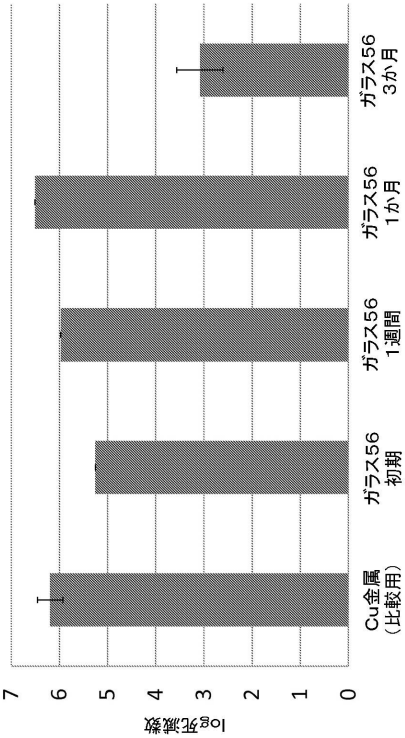


FIG 8B

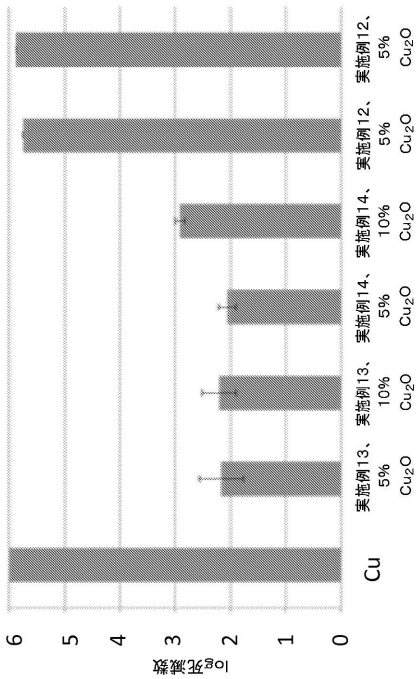
【図 9】



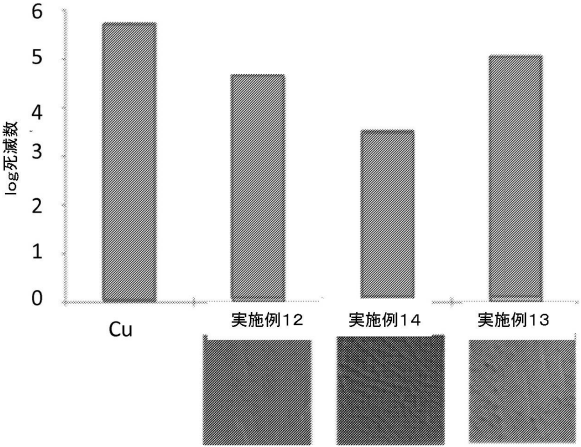
【図 10】



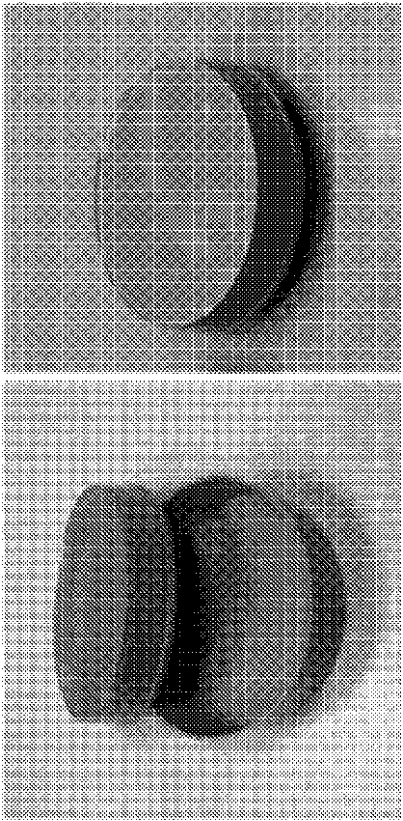
【図 11】



【図 12】



【図 14】



【図 13】

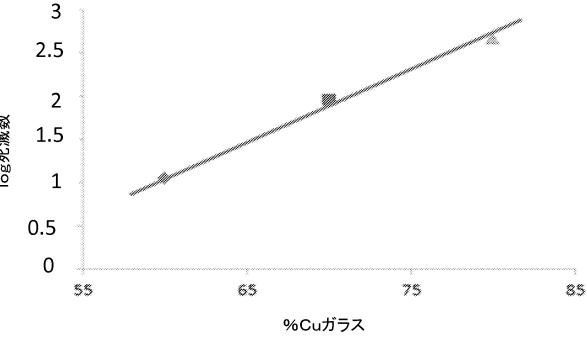
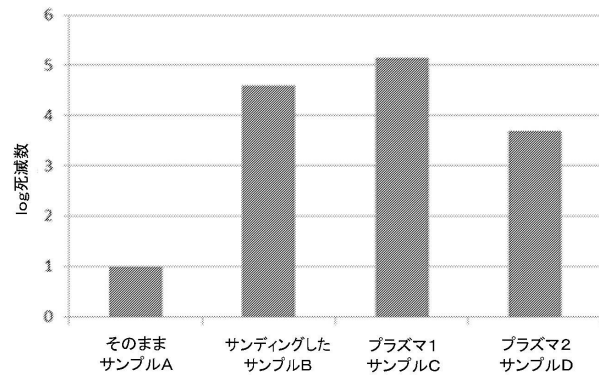


FIG 14

【図 15】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I
C 0 3 C 3/089 (2006.01)		C 0 3 C 3/089
C 0 3 C 3/091 (2006.01)		C 0 3 C 3/091
C 0 3 C 3/093 (2006.01)		C 0 3 C 3/093
A 0 1 P 1/00 (2006.01)		A 0 1 P 1/00
A 0 1 N 59/20 (2006.01)		A 0 1 N 59/20
A 0 1 N 59/14 (2006.01)		A 0 1 N 59/14
A 0 1 N 59/26 (2006.01)		A 0 1 N 59/26
C 0 8 K 3/40 (2006.01)		C 0 8 K 3/40
C 0 8 L 101/00 (2006.01)		C 0 8 L 101/00

- (31)優先権主張番号 61/992,987
 (32)優先日 平成26年5月14日(2014.5.14)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
- (31)優先権主張番号 61/992,980
 (32)優先日 平成26年5月14日(2014.5.14)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/026,186
 (32)優先日 平成26年7月18日(2014.7.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/026,177
 (32)優先日 平成26年7月18日(2014.7.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/034,842
 (32)優先日 平成26年8月8日(2014.8.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/034,834
 (32)優先日 平成26年8月8日(2014.8.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

前置審査

- (72)発明者 グロス, ティモシー マイケル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング サミット アヴェニュー 4 9
- (72)発明者 ジアン, ダーユエ デヴィッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード
 3 3 9 4
- (72)発明者 ワン, ジアングオ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ベルウッド ドライブ 4 5 5

審査官 松本 瞳

(56)参考文献 国際公開第2012/135194(WO, A1)

特開2011-105587(JP, A)

特表2008-500980(JP, A)

特開昭53-145824(JP, A)

特開平03-146436(JP, A)

特開平08-151229(JP, A)

特開平08-245237(JP, A)

特開平10-158033(JP, A)

欧州特許出願公開第00013906(EP, A1)

米国特許第03564587(US, A)

銅の性質と抗菌性，銅の衛生学的研究，日本，日本イオン株式会社，1999年 2月 5日，
URL，<http://www.ion-net.jp/cu-koukin.html>

境野照雄，森谷太郎，銅赤ガラスの発色過程に関する研究，窯業協会誌，日本，社団法人窯業協会，1961年12月 1日，Vol.69, No.792, Page.434-438, ISSN:0009-0255, URL，http://doi.org/10.2109/jcersj1950.69.792_434

安盛敦雄，ナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの分相現象と高機能化，New Glass 108，日本，一般社団法人ニューガラスフォーラム，2013年 3月，Vol.28, No.1, Page.5-12, URL，<http://www.newglass.jp/mag/TITL/maghtml/108-pdf/+108-p005.pdf>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/076 - 3/093
4/00

A01N 59/20

A01P 1/00 - 3/00

INTERGLAD