三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）　ID ：

1.杉浦晃治/SUGIURA, KOJI

2.大野康晴/ONO, YASUHARU

國　籍：（中文/英文）

1.～2.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.日本　2005.04.28　特願 2005-133328

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）　ID ：

1.杉浦晃治/SUGIURA, KOJI

2.大野康晴/ONO, YASUHARU

國　籍：（中文/英文）

1.～2.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.日本　2005.04.28　特願 2005-133328

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明:

【發明所屬之技術領域】

本發明爲有關載持銀之磷酸鋯，此爲耐熱性、耐藥品性及加工性優異，且於塑膠配合時變色少之新穎銀系無機抗菌劑。本發明更有關含有前述銀系無機抗菌劑之抗菌製品。

【先前技術】

近年，活用磷酸鋯系無機離子交換體之特徵，利用於種種用途。磷酸鋯系無機離子交換體有非晶質者，和呈 2 維層狀構造之結晶質者及呈 3 維網目狀構造之結晶質者。尤其呈 3 維網目狀構造之六方晶磷酸鋯其耐熱性、耐藥品性、耐放射線性及低熱膨張性等優異，應用於放射性廢棄物之固定化、固體電解質、氣體吸著-分離劑、觸媒及抗菌劑原料等。

已知種種六方晶磷酸鋯。例如 $A_XNH_{4(1-X)}Zr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$(參照例如特開平 6-48713 號公報)、$AZr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$(參照例如特開平 5-17112 號公報)、$H_nR_{1-n}Zr_2(PO_4)_3 \cdot mH_2O$(參照例如特開昭 60-239313 號公報)等。

又知 Zr 與 P 之比相異之磷酸鋯。例如 $Na_{1+4x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$(參照例如 C.JAGER，其他 3 名，「31P and 29Si NMR Investigatios of the Structure of NASICON-Strukturtyps」，Expermentelle Technik der Physik，1988 年，36 卷，4/5 號，p339-348)，$Na_{1+2x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(參照例如 C.JAGER，其他 3 名，「31P and 29Si NMR Investigatios of the Structure of NASICON-Strukturtyps」，Expermentelle

Technik der Physik，1988年，36卷，4/5號，p339-348、C.JAGER，其他2名、「31P MAS NMR STUDY OF THE NASICON SYSTEM $Na_{1+4y}Zr_{2-y}(PO_4)_3$」，Chemical Physics Letters，1988年，150卷，6號,p503-505)、$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$(參照例如 C.JAGER，其他2名，「31P MAS NMR STUDY OF THE NASICON SYSTEM $Na_{1+4y}Zr_{2-y}(PO_4)_3$」，Chemical Physics Letters，1988年，150卷，6號,p503-505，H.Y-P.HONG,「CRYSTAL STRUCTURE AND CYSTAL CHEMISTRY IN THE SISTEM $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$」,Mat.Res.Bull.，11卷，p173-182)等。

於此等六方晶磷酸鋯之合成法，已知有原料混合後，用燒成爐等以1,000℃以上燒成來合成之燒成法、於水中或含有水之狀態混合原料後加壓加熱來合成之水熱法、及原料於水中混合後，以常壓下加熱來合成之濕式法等。

此等中燒成法只調合原料而以高溫加溫，則可合成P/Zr比適宜調整之磷酸鋯。但於燒成法，此原料之均勻混合不容易，難作成均質組成之磷酸鋯。更於燒成後，欲作成粒子狀必須粉碎、分級，故於品質上及生產性上成問題。當然，依燒成法不能合成含有氨之結晶質磷酸鋯。他方面，濕式法及水熱法雖可得均質之微粒子狀磷酸鋯，但未知P/Zr比1.5及如下式〔3〕P/Zr比爲2以外之結晶質磷酸鋯：

$$NH_4ZrH(PO_4)_2 \qquad 〔3〕$$

銀、銅、鋅、錫、汞、鉛、鐵、鈷、鎳、錳、砷、銻、鉍、鉬、鎘及鉻等離子早知呈防黴、抗菌性及防藻性之金屬離

子(以下簡稱抗菌性金屬離子)。尤其銀離子作爲具有消毒作用及殺菌作用之硝酸銀水溶液廣泛利用。但上述呈防黴、抗菌性或防藻性之金屬離子對人體有毒之場合多，於使用方法、保存方法及廢棄方法等中有種種限制，用途也受限定。

發揮防黴、抗菌性或防藻性，則對適用對象使用微量抗菌性金屬作用即充分。故作爲具備防黴、抗菌性或防藻性之抗菌劑，有提案令抗菌性金屬離子載持於離子交換樹脂或螯合樹脂等之有機系載持抗菌劑、及令抗菌性金屬離子載持於黏土鑛物、無機離子交換體或多孔質體之無機系抗菌劑。

上述各種抗菌劑中，無機系抗菌劑比有機系載持者安全性高，抗菌效果之持續性長，且耐熱性優異。

作爲無機系抗菌劑之一，已知使蒙脫石及沸石等黏土鑛物中鈉離子等鹼金屬離子與銀離子施行離子交換之抗菌劑。此因黏土鑛物本身之骨架構造耐酸性低劣，例如於酸性溶液中銀離子容易溶出，無抗菌效果之持續性。

又銀離子對熱及光之暴露不安定、迅速還原爲金屬銀、引起著色等，長期間之安定性成問題。

爲提高銀離子之安定性，於沸石令銀離子和銨離子由離子交換而共存來載持者。但此也著色之防止仍未至實用水準，而未根本解決。

更作爲其他無機系抗菌劑，於具有吸著性之活性炭載持抗菌性金屬之抗菌劑。但此等因令溶解性之抗菌性金屬鹽以物理地吸著或附著，故與水分接觸則抗菌性金屬離子急

速溶出，而無抗菌效果之持續性。

最近有於特殊磷酸鋯鹽載持抗菌性金屬離子之抗菌劑之提案。例如已知如下式〔4〕者(參照例如特開平 3-83906 號公報)

$$M^1M^2xHyAz(PO_4)_2\cdot nH_2O \qquad 〔4〕$$

(式〔4〕中，M^1 爲由 4 價金屬選出之一種，M^2 爲由銀、銅、鋅、錫、汞、鉛、鐵、鈷、鎳、錳、砷、銻、鉍、鋇、鎘或鉻選出之一種，A 爲由鹼金屬離子或鹼土類金屬離子選出之一種，n 爲滿足 $0\leqq n\leqq 6$ 之數，x、y 及 z 爲滿足 $0<(1)\times(x)<2$、$0<y<2$、$0<z<0.5$ 及 $(1)\times(x)+y+z=2$ 之各式之數。但 1 爲 M^2 之價數)

已知此抗菌劑於化學及物理上安定，可作爲長期間發揮防黴及抗菌性之材料。但於尼龍等之合成樹脂混入時，樹脂全體有著色之場合，依粒子之大小而加工性惡劣，不能作爲製品使用。

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

本發明爲提供耐熱性及耐藥品性優異，且樹脂著色性少，加工性優異之銀系無機抗菌劑及用此之抗菌製品。

【解決課題之手段】

本發明者爲解決上述課題而致力檢討之結果，發現由如下式〔1〕含有銀離子之磷酸鋯可解決課題，終於完成本發明。前述含有銀離子之磷酸鋯可由濕式合成而適宜地製造：

$$Ag_aM_bZr_c(PO_4)_3\cdot nH_2O \quad 〔1〕$$

式〔1〕中，M 爲由鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少 1 種離子，a、b 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$、$a+b+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

又本發明宜為於如下式〔2〕磷酸鋯載持銀離子之銀系無機抗菌劑：

$$M_{b1}Zr_c(PO_4)_3\cdot nH_2O \quad 〔2〕$$

式〔2〕中，M 爲鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少 1 種離子，b1 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$、$b1+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

又本發明宜使用對 1 莫耳鋯化合物用磷酸或其鹽之莫耳數爲 1.5 超過～2 未滿之範圍者依濕式合成法製作之磷酸鋯之銀系無機抗菌劑。

又本發明爲含有上述之銀系無機抗菌劑之抗菌製品。

【發明之效果】

本發明之銀系無機抗菌劑與既有之磷酸鋯系抗菌劑比較其抗菌活性及耐變色防止性優異。

【實施發明之最佳形態】

以下說明本發明。本發明之銀系無機抗菌劑爲以上述式〔1〕爲特徵。

式〔1〕中 M 代表之鹼金屬離子可爲 Li、Na、K、Rb、及 Cs，此等可單獨也可複數混合。其中適宜之鹼金屬離子爲由離子交換性及合成之容易度等而爲 Na 離子或 K 離子，尤宜 Na 離子。

式〔1〕之 M 爲由鹼金屬離子、氫離子、鉮離子及銨離子而成之群選出之至少 1 種，尤宜有鹼金屬離子、氫離子、及銨離子者，更宜有鹼金屬離子及氫離子者。

式〔1〕中 a 爲 0<a，宜 0.01 以上，尤宜 0.03 以上，a 宜 1 以下，尤宜 0.6 以下。若 a 未滿 0.01，則抗菌性有不充分發現之虞。

式〔1〕中，b 爲 0<b，宜 0.1 以上，尤宜 0.3 以上。因 b 若未滿 0.1，則有易變色之場合而不宜。又 b 爲未滿 3，宜未滿 2，尤宜 1.8 以下，更宜 1.72 以下，尤其宜 1.5 以下。

式〔1〕中，b 爲鹼金屬離子、氫離子、鉮離子及/或銨離子之合計數。於有銨離子之場合雖也可無氫離子，但鹼金屬離子與氫離子比較，以氫離子多較佳。

於不具有銨離子之場合，雖有不具有氫離子，但鹼金屬離子與氫離子比較，以氫離子多較佳。若無銨離子之場合，以有氫離子較佳。

本發明中鹼金屬離子，以式〔1〕中未滿 2 較佳。尤宜未滿 1.8，更宜未滿 1.4，尤宜 0.01 以上，尤宜 0.03 以上，更宜 0.05 以上。

本發明中氫離子以式〔1〕中未滿 2 較佳，尤宜未滿 1.8，更宜未滿 1.4，尤宜 0.01 以上，尤宜 0.03 以上，更宜 0.05 以上。

本發明中銨離子以式〔1〕中未滿 1 較佳，尤宜未滿 0.8，更宜未滿 0.4，尤宜 0.01 以上，尤宜 0.03 以上，更宜 0.05 以上。

本發明中銨離子以式〔1〕中未滿 1 較佳，尤宜未滿 0.8，更宜未滿 0.4，尤宜 0.01 以上，尤宜 0.03 以上，更宜 0.05 以上。

式〔1〕中 c 爲 $1.5<c<2$，宜超過 1.75，尤宜 1.8 以上，更宜 1.82 以上。又 c 以 1.99 未滿較佳，尤宜 1.98 以下，更宜 1.97 以下。

c 爲 1.5 以下者難得式〔2〕磷酸鋯之均質者，故不宜。

式〔1〕中 n 爲 2 以下，宜 1 以下，尤宜 0.01～0.5，更宜 0.03～0.3 之範圍。若 n 超過 2，則本發明之銀系無機抗菌劑所含水分之絕對量多，加工時等有發泡及水解等之虞而不宜。

合成本發明之銀系無機抗菌劑時所用磷酸鋯，宜用上述式〔2〕磷酸鋯。

式〔2〕中，M 爲鹼金屬離子、氫離子、銨離子及銨離子選出之至少 1 種離子，M 宜鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少一種離子。b1 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$、$b1+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

式〔2〕磷酸鋯之合成方法爲令各種原料於水溶液中反應之濕式法。具體而言，可令含有所定量鋯化合物、氨或其鹽、草酸或其鹽、及磷酸或其鹽等之水溶液調整爲 pH4 以下後，於 70℃以上之溫度加熱而合成。合成後之磷酸鋯可更濾取，充分水洗後乾燥，輕輕粉碎而得白色之微粒子磷酸鋯。

可作爲式〔2〕磷酸鋯之合成原料使用之鋯化合物可爲硝

酸鋯、乙酸鋯、硫酸鋯、鹼性硫酸鋯、氧硫酸鋯、及氧氯化鋯等，考慮反應性及經濟性等則尤宜氧氯化鋯。

可作爲式〔2〕磷酸鋯之合成原料使用之氨或其鹽可爲氯化銨、硝酸銨、硫酸銨、氨水、草酸銨、及磷酸銨等，尤宜氯化銨或氨水。

可作爲式〔2〕磷酸鋯之合成原料使用之草酸或其鹽可爲草酸二水合物、草酸鈉、草酸銨、草酸氫鈉、及草酸氫銨等，尤宜草酸二水合物。

可作爲式〔2〕磷酸鋯之合成原料使用之磷酸或其鹽尤宜可溶性或酸可溶性之鹽，此等可爲磷酸、磷酸鈉、磷酸鉀、及磷酸銨等，尤宜磷酸。該磷酸之濃度宜 60%～85%程度之濃度者。

合成式〔2〕磷酸鋯時之磷酸或其鹽與鋯化合物之莫耳比率(以鋯化合物爲 1)爲超過 1.5～未滿 2，宜未滿 1.51～1.71，更宜 1.52～1.67，尤宜 1.52～1.65。

即式〔2〕磷酸鋯之合成方法宜每莫耳鋯化合物使用磷酸或其鹽之莫耳爲超過 1.5～未滿 2 之範圍之濕式法。

又合成式〔2〕磷酸鋯時之磷酸或其鹽與氨或其鹽之莫耳比率(以氨或其鹽爲 1)宜 0.3～10，更宜 1～10，尤其 2～5。

即式〔2〕磷酸鋯之合成方法宜含有氨或其鹽之濕式法。

合成式〔2〕磷酸鋯時之磷酸或其鹽與草酸或其鹽之莫耳比率(以草酸或其鹽爲 1)宜 1～6，尤宜 1.5～5，更宜 1.51～4，尤其 1.52～3.5。

即式〔2〕磷酸鋯之合成方法爲含有草酸或其鹽之濕式法。

合成式〔2〕磷酸鋯時之反應料漿中之固形分濃度宜3wt%以上，考慮經濟性等效率則尤宜7%～15wt%之間。

式〔2〕磷酸鋯之合成時之pH宜1以上而4以下，尤宜1.5～3.5，更宜2～3，尤其2.2～3。該pH超過4，則式〔2〕磷酸鋯不能合成而不宜。若該pH爲未滿1，則式〔2〕磷酸鋯不能合成而不宜。此pH之調整宜用氫氧化鈉、氫氧化鉀或氨水等，尤宜氫氧化鈉。

合成式〔2〕磷酸鋯時之合成溫度宜70℃以上，尤宜80℃以上，更宜90℃以上，尤其95℃以上。合成溫度宜150℃以下，尤宜120℃以下。若該溫度爲70℃未滿，則本發明之磷酸鋯不能合成而不宜。若該溫度超過150℃，則能源上不利而不宜。

式〔2〕磷酸鋯之合成時，原料宜均質混合，使反應均勻進行地攪拌。

式〔2〕磷酸鋯之合成時間依合成溫度而異。例如本發明之磷酸鋯之合成時間宜4小時以上，尤宜8小時～72小時，更宜10小時～48小時。

式〔2〕磷酸鋯之中值徑可合成0.1～5μm之間者。式〔2〕磷酸鋯之中值徑宜0.1～5μm，尤宜0.2～3μm，更宜0.3～2μm。若考慮各種製品之加工性，則不只中值徑、最大粒徑及散布度也重要。故式〔2〕磷酸鋯之最大粒徑宜10μm以下，更宜8μm以下，尤其6μm以下可發揮效果。於此中

值徑之標準偏差宜 1 以下,0.5 以下更能有效發揮效果。

對式〔2〕磷酸鋯交換銀離子所得式〔1〕銀系無機抗菌劑宜具有與上述式〔2〕磷酸鋯同樣之中值徑、最大粒徑及標準偏差。依銀離子交換而中值徑、最大粒徑及標準偏差殆無變動，故使式〔2〕磷酸鋯之中值徑、最大粒徑及標準偏差於上述範圍，則可使式〔1〕銀系無機抗菌劑之中值徑、最大粒徑及標準偏差於所望之範圍。

可作爲本發明之銀系無機抗菌劑之原料使用之式〔2〕磷酸鋯可爲下述者。但因具有銨離子者其離子交換性低，故欲得高銀離子交換率時，也有必要時實施燒成等而使銨離子脫離，作成離子交換性高之 H 型較佳之場合。

$(NH_4)_{1.4}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.05H_2O$

$(NH_4)_{1.24}Zr_{1.94}(PO_4)_3 \cdot 0.15H_2O$

$Na_{0.6}(NH_4)_{0.84}Zr_{1.89}(PO_4)_3 \cdot 0.3H_2O$

$Na(NH_4)_{0.44}Zr_{1.89}(PO_4)_3 \cdot 0.2H_2O$

$Na_{0.6}H_{0.3}(NH_4)_{0.42}Zr_{1.92}(PO_4)_3 \cdot 0.2H_2O$

$K_{0.92}(NH_4)_{0.44}Zr_{1.91}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

$Na_{0.72}(NH_4)Zr_{1.82}(PO_4)_3 \cdot 0.2H_2O$

$Na_{0.3}H_{0.34}(NH_4)Zr_{1.84}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

$Na(NH_4)_{0.76}Zr_{1.81}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

$Na_{0.6}H_{0.4}(NH_4)_{0.6}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.3H_2O$

$Na_{1.2}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

$Na_{0.24}H_{1.36}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$

$H_{1.4}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.15H_2O$

$K_{0.6}H_{0.6}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

$Na_{1.12}Zr_{1.97}(PO_4)_3$

$NaH_{0.12}Zr_{1.97}(PO_4)_3$

$Na_{1.48}Zr_{1.88}(PO_4)_3$

$Na_{0.48}HZr_{1.88}(PO_4)_3$

$Na_{0.72}HZr_{1.82}(PO_4)_3$

$Na_{0.6}H_{1.12}Zr_{1.82}(PO_4)_3$

欲得本發明中銀系無機抗菌劑，對式〔2〕磷酸鋯有實施銀離子交換之必要。此銀離子交換之方法，可於含有適切濃度之銀離子之水溶液浸漬式〔2〕磷酸鋯來施行。該浸漬時，宜由攪拌等而作成均勻混合之狀態。浸漬量只要可對水溶液均勻混合之濃度即可，爲此式〔2〕磷酸鋯宜 20 重量%以下。爲調製含有銀離子之水溶液，宜使用硝酸銀溶解於離子交換水之水溶液。離子交換時之水溶液之溫度可爲 0～100℃，尤宜 20～80℃。此離子交換迅速進行，故浸漬時間可 5 分以內，但欲得均勻而高之銀離子交換率，宜 30 分～5 小時。此施行 5 小時以上也有銀離子交換不更進行之場合。

銀離子交換終了後，以離子交換水等充分水洗而乾燥，得本發明之銀系無機抗菌劑。

爲提高本發明之銀系無機抗菌劑之耐變色性，宜令上述所得銀系無機抗菌劑燒成。爲使此耐變色性提高之燒成，雖可於銀離子交換前實施，但欲得充分之耐變色性，宜於銀離子交換後實施。該燒成溫度宜 550℃～1,000℃，尤宜

600～900℃，於 650～800℃燒成對耐變色性之提高更佳。燒成時間宜 1 小時以上，尤宜 2 小時以上，爲耐變色性之提高以 4 小時以上更佳。此燒成時間宜 48 小時以下，以 36 小時以下更佳。

燒成終了後，若就此長時間放置則有吸濕之可能，故宜於 24 小時以內冷却，18 小時以內冷却更佳。燒成後，本發明之銀系無機抗菌劑有時凝固，故也用粉碎機使凝固者破碎。此時，考慮吸濕性等，粉碎時間以短較佳。

本發明之銀系無機抗菌劑可爲如下例示者。

$Ag_{0.2}H_{1.2}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.05H_2O$

$Ag_{0.1}H_{1.14}Zr_{1.94}(PO_4)_3 \cdot 0.15H_2O$

$Ag_{0.2}Na_{0.4}(NH_4)_{0.84}Zr_{1.89}(PO_4)_3 \cdot 0.3H_2O$

$Ag_{0.3}Na_{0.1}H_{1.04}Zr_{1.89}(PO_4)_3 \cdot 0.2H_2O$

$Ag_{0.5}Na_{0.2}H_{0.3}(NH_4)_{0.32}Zr_{1.92}(PO_4)_3 \cdot 0.2H_2O$

$Ag_{0.4}K_{0.6}H_{0.36}Zr_{1.91}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

本發明之銀系無機抗菌劑之使用形態無特限，可依用途而適宜與其他成分混合、或其與他材料複合。本發明之銀系無機抗菌劑可例如以粉末、含有粉末之分散液、含有粉末之粒子、含有粉末之塗料、含有粉末之纖維、含有粉末之紙、含有粉末之塑膠、含有粉末之膜、含有粉末之噴霧劑等之種種形態使用，更必要時，也可與消臭劑、防炎劑、防蝕劑、肥料及建材等各種添加劑或材料併用。

本發明之銀系無機抗菌劑爲改善與樹脂捏合加工性及其他物性，必要時也可與種種添加劑混合。具體例有氧化鋅

及氧化鈦等之顏料、磷酸鋯及沸石等之無機離子交換體、染料、抗氧化劑、耐光安定劑、難燃劑、去靜電劑、發泡劑、耐衝擊強化劑、玻璃纖維、金屬肥皂等之滑劑、防濕劑及增量劑、偶合劑、核劑、流動性改良劑、消臭劑、木粉、防黴劑、防汚劑、防銹劑、金屬粉、紫外線吸收劑、紫外線遮蔽劑等。

本發明之銀系無機抗菌劑與樹脂配合則易得抗菌性樹脂組成物。可使用之樹脂之種類無特限，可爲天然樹脂、合成樹脂、半合成樹脂，也可爲熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂。具體樹脂可爲成形用樹脂、纖維用樹脂、橡膠狀樹脂，例如聚乙烯、聚丙烯、氯化乙烯、ABS 樹脂、AS 樹脂、MBS 樹脂、尼龍樹脂、聚酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚縮醛、聚碳酸酯、PBT、壓克力樹脂、氟樹脂、聚胺甲酸酯彈性體、聚酯彈性體、聚三氮胺、脲樹脂、四氟化乙烯樹脂、不飽和聚酯樹脂、嫘縈、乙酸酯、壓克力、聚乙烯醇、銅胺、三乙酸酯、亞乙烯等之成形用或纖維用樹脂、天然橡膠、矽酮橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、乙烯丙烯橡膠、氟橡膠、腈橡膠、氯磺化聚乙烯橡膠、丁二烯橡膠、合成天然橡膠、丁基橡膠、胺甲酸酯橡膠及壓克力橡膠等橡膠狀樹脂。又本發明之銀系無機抗菌劑與天然纖維之纖維複合化，也可製作抗菌纖維。

本發明之銀系無機抗菌劑之抗菌性樹脂組成物中配合比例以對抗菌性樹脂組成物 100 重量份宜 0.03～5 重量份，尤宜 0.1～2.0 重量份。0.03 重量份未滿則有抗菌性樹脂組

成物之抗菌性不充分之情況，但若配合多於 5 重量份殆無抗菌效果之提高而不經濟，且有樹脂物性顯著低下之情況。

本發明之銀系無機抗菌劑與樹脂配合而作成樹脂成形品之加工方法於公知之方法皆可採用。例如(1)爲使銀系無機抗菌劑粉末容易與樹脂附著以提高附著劑及抗菌劑粉末之分散性而使用分散劑，令小柱粒劑狀樹脂或粉狀樹脂以混合機直接混合之方法、(2)如前述混合而以擠壓成形機成形爲小柱粒劑狀後，令此成形物與小柱粒劑狀樹脂之方法、(3)銀系無機抗菌劑以蠟成形爲高濃度之小柱粒劑狀後，令此小柱粒劑狀成形物配合於小柱粒劑狀樹脂方法、(4)銀系無機抗菌劑調製成分散混合於多元醇等高黏度之液狀物之糊狀組成物後，令此糊配合於小柱粒劑狀樹脂之方法等。

上述抗菌性樹脂組成物之成形可用適合各種樹脂特性之所有公知之加工技術和機械，於適當溫度或壓力加熱及加壓或減壓下混合，混入或捏合之方法而容易調製，此等之具體操作可依常法施行，可成形加工爲塊狀、海綿狀、膜狀、片狀、絲狀或管狀或此等之複合體等種種之形態。

本發明之銀系無機抗菌劑之使用形態無特限，不限於與樹脂成形品及高分子化合物配合。依需要防黴性、防藻性及抗菌性之用途而可與適宜之其他成分混合、或與其他材料複合。可以例如粉末狀、粉末分散液狀、粒狀、噴霧劑狀、或液狀等之種種之形態使用。

○用途

本發明之銀系無機抗菌劑可於需要防黴、防藻及抗菌性之種種領域，即作爲電化製品、廚房製品、纖維製品、住宅建材製品、盥洗製品、紙製品、玩具、皮革製品、文具及其他製品等利用。

更具體用途之例示，於電化製品可爲洗碗機、烘碗機、冰箱、洗衣機、熱水壺、電視機、個人電腦、錄音帶匣、攝影機、電視攝影機、淨水器、電鍋、切菜機、收銀機、棉被乾燥器、FAX、風扇、空調機等，於廚房製品可爲食器、切菜板、切斷刀、托盤、筷、茶壺、保溫瓶、菜刀、勺匙之柄、炸勺、餐盒、大湯匙、碗、滴水籃、三角棚、毛刷籃、垃圾籃、滴水袋等。

於纖維製品有淋浴簾、棉被綿、空調濾片、褲襪、襪、手巾、床單、棉被套、枕、手套、圍裙、窗簾、尿布、繃帶、口罩、運動服等，於住宅建材製品有裝飾板、壁紙、地板、窗用膜、把手、地毯、墊、人造大理石、扶手、接縫、瓷磚、蠟等。又於盥洗製品有馬桶座、浴槽、瓷磚、便壺、污物籃、盥洗毛刷、浴盆蓋、浮石、肥皂盒、浴室椅子、衣類籃、淋浴、洗面臺等，於紙製品有包裝紙、藥包紙、藥箱、寫生簿、病歷、筆記本、折紙等，於玩具有玩偶、布偶、紙黏土、併塊、併圖等。

更於皮革製品有鞋、鞄、皮帶、錶帶等、內裝品、椅子、手套、吊環等，於文具有原子筆、自動鉛筆、鉛筆、橡皮擦、彩色蠟筆、用紙、小筆記本、軟磁盤、規尺、訂書機等。

於其他製品有鞋墊、化粧容器、毛刷、化粧用粉撲、助聽器、樂器、菸濾嘴、掃地用黏著紙片、吊握環、海綿、廚房毛巾、卡、話筒、理容用品、自動售貨器、刮鬍刀、電話機、體溫計、聽診器、拖鞋、衣裝箱、牙刷、砂池之砂、食品包裝膜、抗菌噴霧、塗料等。

【實施方式】

<實施例>

以下舉實施例說明本發明，但本發明不限於此。

中值徑乃用雷射繞射式粒度分布依體積基準測定，由此測定結果求出標準偏差。

鋯之量乃以強酸溶解檢體後，令此液以 ICP 發光分光分析計測定來算出。磷之量乃以強酸溶解檢體後，令此液以 ICP 發光分光分析計測定來算出。鈉及鉀之量乃以強酸溶解檢體後，令此液以原子吸光光度計測定來算出。氨之量乃以強酸溶解檢體後，令此液以吲哚酚法測定來算出。

<合成例 1>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.195 莫耳及氯化銨 0.1 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液以 20%氫氧化鈉水溶液調整 pH 爲 2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯化合物。

測定此磷酸鋯化合物之組成式等之結果，組成式爲

$$Na_{0.5}(NH_4)_{0.67}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$$ 。

<合成例 2>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.19 莫耳及氯化銨 0.1 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整 pH 爲 2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯化合物。

測定此磷酸鋯化合物之組成式等之結果,組成式爲

$Na_{0.235}(NH_4)_{1.36}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.13H_2O$ 。

<合成例 3>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.19 莫耳及氯化銨 0.15 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯化合物。

此磷酸鋯化合物之組成式等測定之結果,組成式爲

$Na_{0.54}(NH_4)_{0.86}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.12H_2O$ 。

<合成例 4>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.195 莫耳及氯化銨 0.11 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.9 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$Na_{0.5}(NH_4)_{0.7}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

，中值徑爲 0.45μm。

<合成例 5>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.185 莫耳及氯化銨 0.14 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.9 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$$Na_{0.24}(NH_4)_{1.36}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$$

，中值徑爲 0.42μm。

<合成例 6>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.19 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 28%氨水調整爲 pH2.9 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$$(NH_4)_{1.4}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.15H_2O$$

，中值徑爲 0.30μm。

<合成例 7>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.195 莫耳及氯化銨 0.07 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$Na_{0.8}(NH_4)_{0.4}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.09H_2O$

，中值徑爲 0.45μm。

<合成例 8>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.195 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$Na_{1.2}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$

，中值徑爲 0.44μm。

<合成例 9>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.185 莫耳及氯化銨 0.14 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液用 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH2.9 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥，更於 700℃燒成 4 小時而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$Na_{0.24}H_{1.36}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$

，中值徑爲 0.43μm。

<合成例 10>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.19 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液以 28%氨水調整爲 pH2.9 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥，更於 700℃燒成 4 小時而合

成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$$H_{1.4}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.15H_2O$$

，中值徑爲 0.30μm。

<合成例 11>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.195 莫耳及氯化銨 0.07 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。

將此溶液以 20%氫氧化鉀水溶液調整爲 pH2.7 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥，更於 700℃燒成 4 小時而合成磷酸鋯。

此磷酸鋯之組成式等測定之結果,組成式爲

$$K_{0.6}H_{0.6}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$$

，中值徑爲 0.45μm。

<實施例 1>

令硝酸銀 0.004 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 中加合成例 1 合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後充分洗淨，於 120℃乾燥而於 720℃燒成 4 小時。令燒成後之粉末輕輕粉碎而得本發明之銀系無機抗菌劑。此銀系無機抗菌體之組成式測定之結果,組成式爲

$$Ag_{0.07}Na_{0.48}H_{0.67}Zr_{1.95}(PO_4)_3 \cdot 0.1H_2O$$

。測定此銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC、μg/ml)，此等之結果如表 1。

<實施例 2>

令硝酸銀 0.015 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 中加合成例 2 合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後充分洗淨，於 120℃乾燥而於 720℃燒成 4 小時。令燒成後之粉末輕輕粉碎而得本發明之銀系無機抗菌劑。此銀系無機抗菌體之組成式測定之結果,組成式爲

$$Ag_{0.17}Na_{0.07}H_{1.36}Zr_{1.85}(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$$

。測定此銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC、μg/ml)，此等之結果如表 1。

<實施例 3>

於硝酸銀 0.045 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 中加合成例 3 合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後充分洗淨，於 120℃乾燥而以 720℃燒成 4 小時。令燒成後之粉末輕輕粉碎而得本發明之銀系無機抗菌劑。測定此銀系無機抗菌體之組成式之結果,組成式爲

$$Ag_{0.44}Na_{0.1}H_{0.86}Zr_{1.9}(PO_4)_3 \cdot 0.12H_2O$$

。測定此銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC、μg/ml)，此等之結果如表 1。

<比較例 1>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.2 莫耳及氯化銨 0.05 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液以 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH3.5 後，於

98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨後，於120℃乾燥而合成磷酸鋯。

令硝酸銀 0.004 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 中加上述合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥後之粉末輕輕粉碎而得比較銀系無機抗菌劑。此比較銀系無機抗菌體之組成式測定之結果,組成式爲

$$Ag_{0.07}Na_{0.45}(NH_4)_{0.48}Zr_2(PO_4)_3\cdot 0.11H_2O$$

。測定此比較銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC、μg/ml)，此等之結果如表 1。

<比較例 2>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.2 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液以 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH3.6 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

於硝酸銀 0.015 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 加上述合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而於 770℃燒成 4 小時。令燒成後之粉末輕輕粉碎而得比較銀系無機抗菌劑。此比較銀系無機抗菌體之組成式測定之結果,組成式爲

$$Ag_{0.07}Na_{0.45}(NH_4)_{0.48}Zr_2(PO_4)_3\cdot 0.11H_2O$$

。測定此比較銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC

、μg/ml)，此等之結果如表 1。

<比較例 3>

於純水 300ml 溶解草酸二水合物 0.1 莫耳、氧氯化鋯 8 水合物 0.2 莫耳及氯化銨 0.05 莫耳後，攪拌下加磷酸 0.3 莫耳。此溶液以 20%氫氧化鈉水溶液調整爲 pH3.6 後，於 98℃攪拌 14 小時。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而合成磷酸鋯。

於硝酸銀 0.045 莫耳溶解之 1N 硝酸水溶液 450ml 加上述合成之磷酸鋯 0.09 莫耳，於 60℃攪拌 2 小時而使銀載持。其後，所得沈澱物充分洗淨，於 120℃乾燥而於 770℃燒成 4 小時。令燒成後之粉末輕輕粉碎而得比較銀系無機抗菌劑。此比較銀系無機抗菌體之組成式測定之結果,組成式爲

$$Ag_{0.44}Na_{0.22}H_{0.34}Zr_2(PO_4)_3 \cdot 0.11H_2O$$

。測定此比較銀系無機抗菌體之中值徑(μm)、中值徑之標準偏差、最大粒徑(μm)及對大腸菌之最小發育阻止濃度(MIC、μg/ml)，此等之結果如表 1。

【表 1】

	中值徑 (μm)	標準偏差	最大粒徑 (μm)	MIC (μg/ml)
實施例 1	0.39	0.24	1.3	62.5
實施例 2	0.42	0.20	1.4	62.5
實施例 3	0.40	0.19	1.4	31.25
比較例 1	0.56	0.32	2.3	250
比較例 2	0.60	0.57	3.1	125
比較例 3	1.3	0.78	3.3	62.5

<實施例 4:於成形加工品之評價>

令實施例 1 所得銀系無機抗菌劑於宇部興產製尼龍 6 樹脂配合 0.15%，於 280℃射出成形厚 2mm 之板，得成形品 a。令此成形品 a 之色彩值 L/a/b 與無添加抗菌劑之板之色差 ΔE 以色彩色差計測定。結果如表 2。用此射出成形板，依 JIS Z2801 5.2 塑膠製品等之試驗方法實施抗菌性試驗。所得抗菌活性值之結果如表 2。

同樣，以實施例 2～3 及比較例 1～3 製作之銀系無機抗菌劑及以比較銀系無機抗菌劑製作成形品 b～c 及比較成形品 d～f。對此等成形品也測定色彩值及抗菌活性，此等之結果如表 2。

【表 2】

	色彩值 L/a/b	色差 ΔE	抗菌活性值	
			黃色葡萄球菌	大腸菌
成形品 a(實施例 1)	61.4/-0.7/-1.9	5.4	4.5<	5.2<
成形品 b(實施例 2)	63.4/-0.5/-0.9	4.3	4.5<	5.2<
成形品 c(實施例 3)	60.4/-1.6/2.4	3.9	4.5<	5.2<
比較成形品 d(比較例 1)	43.4/-3.5/29.8	38	4.2	5.2<
比較成形品 e(比較例 2)	57.8/-2.5/21.9	25	4.0	5.0
比較成形品 f(比較例 3)	54.2/-2.0/11.7	17.3	4.1	4.8

<實施例 5:聚酯之紡紗試驗>

於聚酯樹脂(Unitica 製 MA2103)配合實施例 1 製作之銀系無機抗菌劑成 10wt%，而製作母體混合物。令此母體混合物與聚酯樹脂小柱粒劑混合成銀系無機抗菌劑 1wt%來調製抗菌樹脂。對此抗菌樹脂用多絲紡紗機，於紡紗溫度 275℃、捲取速度 4000m/分來熔融紡紗，令 24 絲含有抗菌劑之聚酯纖維捲取成桶狀，得含有抗菌劑之聚酯纖維(抗菌纖維 a)。此時之濾壓上昇，由斷紗及氧化鋁製磁導之摩耗狀況評價製紗性。此等之結果如表 3。

同樣，用實施例 2 製作之銀系無機抗菌劑得含有抗菌劑之聚酯纖維(抗菌纖維 b)。又用實施例 3 製作之銀系無機抗菌劑得含有抗菌劑之聚酯纖維(抗菌纖維 c)。更用比較例 1 製作之比較銀系無機抗菌劑，以與抗菌纖維 a 之製作同樣操作，得含有比較抗菌劑之聚酯纖維(比較抗菌纖維 d)。同樣，用比較例 2 製作之比較銀系無機抗菌劑製作含有比較抗菌劑之聚酯纖維(比較抗菌纖維 e)，用比較例 3 製作之

比較銀系無機抗菌劑得含有比較抗菌劑之聚酯纖維(比較抗菌纖維 f)。

不用銀系無機抗菌劑而同樣操作，製作對象之聚酯纖維。

所得含有抗菌劑之聚酯纖維等乃精練後，評價抗菌性。結果如表 3。又抗菌性之評價乃由 JIS L 1902^{-1998} 之定量試驗來評價，以黃色葡萄球菌試驗。以靜菌活性值爲 2.2 以上者爲有抗菌性。

【表 3】

	濾壓上昇 (kg/cm^2)	斷紗發生回數	導絲器摩耗之程度	抗菌活性值
抗菌纖維 a	0.2	無	小	>5.2
抗菌纖維 b	0.2	無	小	>5.2
抗菌纖維 c	1.5	無	小	>5.2
比較抗菌纖維 d	8.3	無	中	>5.2
比較抗菌纖維 e	4.3	1 回	中	>5.2
比較抗菌纖維 f	22.7	3 回	中	>5.2

由表 3 得知，用本發明抗菌劑之抗菌性聚酯纖維乃於紡紗時無濾壓上昇、斷紗，導絲器磨耗也少，纖維紡紗時之加工性優異。更具有高抗菌性。

由此等之結果，可見本發明之銀系無機抗菌劑乃紡紗性等之加工性優異，在塑膠製品配合時耐變色性也優。又本發明之銀系無機抗菌劑乃比既存之銀系無機抗菌劑具有對各種微生物高抗菌效果。

【產業上之利用可能性】

本發明之新穎之銀系無機抗菌劑因係均勻且微粒子，故加工性優異，且塑膠製品之耐變色性及抗菌性也優。故也

可使用在細纖維及塗料等加工性頗爲重要之用途等適用性高之抗菌劑。

【圖式簡單說明】

無

五、中文發明摘要：

【課題】

本發明提供耐熱性及耐藥品性優異，且樹脂著色性少而加工性優異之銀系無機抗菌劑。

【解決手段】

發現由濕式合成限定製造條件，則可解決如下式〔1〕含有銀離子之磷酸鋯之課題，終於完成本發明：

$$Ag_aM_bZr_c(PO_4)_3 \cdot nH_2O \qquad 〔1〕$$

式〔1〕中，M 爲由鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少 1 種離子，a、b 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$，$a+b+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

六、英文發明摘要:

[subject]

The present invention provides a silver inorganic antibacterial agent, which has an excellent heat resistance and chemical resistance, furthermore, less resin dyeing affinity and excellent in workability.

[solution]

By limiting the wed synthesis process conditions, the subject of zirconium phosphate containing silver ion of the following fomula〔 1 〕:

$$Ag_aM_bZr_c(PO_4)_3 \cdot nH_2O \qquad 〔 1 〕$$

〔 wherein, M represents at least one ion selected from a group consisting an alkai metal ion, a hydrogen ion and a ammonium ion, each of the symbol a, b and c represents a positive number which can satisfy $1.5<c<2, a+b+4c=9$, n represents less than 2〕 is solved.

公告本

十、申請專利範圍：

1.一種如下式〔1〕銀系無機抗菌劑，

$$Ag_aM_bZr_c(PO_4)_3 \cdot nH_2O \qquad 〔1〕$$

式〔1〕中，M 爲由鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少 1 種離子，a、b 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$、$a+b+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項之銀系無機抗菌劑，其係於如下式〔2〕磷酸鋯載持銀離子

$$M_{b1}Zr_c(PO_4)_3 \cdot nH_2O \qquad 〔2〕$$

式〔2〕中，M 爲由鹼金屬離子、氫離子及銨離子選出之至少 1 種離子，b1 及 c 爲正數且滿足 $1.5<c<2$、$b1+4c=9$ 之數，n 爲 2 以下。

3.如申請專利範圍第 2 項之銀系無機抗菌劑，其中使用對 1 莫耳鋯化合物用磷酸或其鹽莫耳數超過 1.5～未滿 2 之範圍依濕式合成法製作之磷酸鋯。

4 一種抗菌製品，其中含有如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之銀系無機抗菌劑。

七、指定代表圖：

（一） 本案指定代表圖為：無。

（二） 本代表圖之元件代表符號簡單說明

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

公告本

98年4月29日修正補充

發明專利說明書

PD1060510

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95114812 (2009 年 4 月 29 日修正)

※ 申請日期：95.4.26 ※IPC 分類：A01N 59/26 (2006.01)
A61K 33/42 (2006.01)
A61K 33/38 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

銀系無機抗菌劑及抗菌製品

A SILVER INORGANIC ANTIBACTERIAL AGENT AND ANTIBACTERIAL PREPARATION

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）（簽章）ID ：

東亞合成股份有限公司(東亜合成株式会社)

TOAGOSEI CO., LTD.

代表人：（中文/英文）（簽章）

山寺炳彥

YAMADERA, AKIHIKO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都港區西新橋 1 丁目 14 番 1 號

1-14-1, Nishi Shimbashi, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：（中文/英文）

日本

Japan