

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月19日(19.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/286676 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 3/02 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026861
- (22) 国際出願日: 2022年7月6日(06.07.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-116062 2021年7月14日(14.07.2021) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井手 仁彦 (IDE, Hitohiko); 〒7500093
山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号
彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP). 佐々木 隆史 (SASAKI, Takafumi); 〒7500093 山口

県下関市彦島西山町1丁目1番1号彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP). 檜垣 秀光 (HIGAKI, Hidemitsu); 〒7500093 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,

(54) Title: COPPER OXIDE PARTICLES, AND ANTIBACTERIAL COMPOSITION OR ANTIVIRAL COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 銅酸化物粒子、及びこれを含む抗菌組成物又は抗ウイルス組成物

Fig.1(a) AA 実施例1 (x5000)

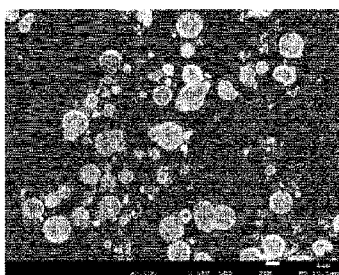


Fig.1(b) AA 実施例1 (x25000)



AA Example 1

(57) Abstract: The copper oxide particles of the present invention contain cuprous oxide. The copper oxide particles have a ratio (S1/D50) of the BET specific surface area S1 (m^2/g) to the volume cumulative particle diameter D50 (μm) at a cumulative volume of 50 vol%, which is determined by the laser diffraction scattering particle size distribution measurement method, of 2.0 or more. The copper oxide particles have, in the surface area thereof, a region in which the ratio (A2/A1) of the copper element content A2 (atom%) to the oxygen element content A1 (atom%) of 1.2 or more and less than 2.0, in elemental analysis by the energy dispersive X-ray spectroscopy method using a scanning electron microscope on the cross sections thereof. The copper oxide particles are to be used as an antibacterial material or an antiviral material.

(57) 要約: 本発明の銅酸化物粒子は、亜酸化銅を含む。銅酸化物粒子は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径D50 (μm) に対するBET比表面積S1 (m^2/g) の比 (S1/D50) が2.0以上である。銅酸化物粒子は、その断面を対象とした走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法を用いた元素分析において、酸素元素含有量A1 (原子%) に対する銅元素含有量A2 (原子%) の比 (A2/A1) が1.2以上2.0未満である部位を前記粒子の表面域に有する。銅酸化物粒子は、抗菌材料又は抗ウイルス材料として用いられる。



WO 2023/286676 A1

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

規則4.17に規定する申立て：

- 一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

銅酸化物粒子、及びこれを含む抗菌組成物又は抗ウイルス組成物

技術分野

[0001] 本発明は、銅酸化物粒子、及びこれを含む抗菌組成物又は抗ウイルス組成物に関する。

背景技術

[0002] 抗菌性や抗ウイルス性を有する材料として、銀イオンや銅イオンを有効成分として含有する材料が提案されている。

[0003] 特許文献1には、BET比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の亜酸化銅粒子と、アルデヒド基を有する糖類とを含有し、前記アルデヒド基を有する糖類の含有量が前記亜酸化銅粒子100質量部に対して0.5～10質量部である抗菌抗ウイルス性組成物が開示されている。

[0004] 特許文献2には、亜酸化銅粒子の表面の少なくとも一部にシリカ被覆層を有し、前記シリカ被覆層の含有量が、前記亜酸化銅粒子100質量部に対して5～20質量部であり、シリカで被覆された亜酸化銅粒子のBET比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である抗菌抗ウイルス性材料が開示されている。

[0005] 特許文献3には、脂肪酸が被覆された一価銅化合物微粒子及び安定化剤を含有する抗ウイルス性組成物が含有されている、或いは最表面に固定化されていることを特徴とする抗ウイルス性成型体が開示されている。

[0006] 特許文献4には、樹脂と、分散剤で被覆された一価の銅化合物微粒子からなる抗菌・抗ウイルス剤と、樹脂中に分散し且つ樹脂と相溶しない親水性化合物とを備える抗菌・抗ウイルス性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：US2014/199357A1

特許文献2：W02014/091861A1

特許文献3：US2019/098902A1

特許文献4：W02019/045110A1

発明の概要

[0008] しかし、特許文献1～4の粒子はいずれも、菌やウイルスに対して短時間で暴露させたり、多湿環境下で暴露させたりした場合には、抗菌活性が抗ウイルス活性を発現させるための時間が確保できなかつたり、粒子自体が劣化してしまつたりするなどして、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を十分に発現できない。特に、近年発生した感染症の拡大防止対策として、上述した条件下における抗ウイルス活性のさらなる向上が望まれており、抗ウイルス活性の向上に関して改善の余地があつた。

[0009] したがって本発明の課題は、抗菌活性及び抗ウイルス活性に優れる銅酸化物粒子を提供することにある。

[0010] 本発明は、亜酸化銅を含む銅酸化物粒子であつて、

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径D50 (μm) に対するBET比表面積S1 (m^2/g) の比 (S1/D50) が2.0以上であり、

前記粒子の断面を対象とした走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法を用いた元素分析において、酸素元素含有量A1 (原子%) に対する銅元素含有量A2 (原子%) の比 (A2/A1) が1.2以上2.0未満である部位を前記粒子の表面域に有し、

抗菌材料又は抗ウイルス材料として用いられる、銅酸化物粒子を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1(a)及び図1(b)はいずれも、実施例1の銅酸化物粒子の断面における走査型電子顕微鏡像である。

[図2]図2(a)及び図2(b)はそれぞれ、実施例1の銅酸化物粒子の断面を対象とした銅元素及び酸素元素の元素マッピング像である。

[図3]図3(a)及び図3(b)はいずれも、実施例2の銅酸化物粒子の断面

における走査型電子顕微鏡像である。

[図4]図4 (a) 及び図4 (b) はそれぞれ、実施例2の銅酸化物粒子の断面を対象とした銅元素及び酸素元素の元素マッピング像である。

[図5]図5 (a) 及び図5 (b) はいずれも、比較例1の銅酸化物粒子の断面における走査型電子顕微鏡像である。

[図6]図6 (a) 及び図6 (b) はそれぞれ、比較例1の銅酸化物粒子の断面を対象とした銅元素及び酸素元素の元素マッピング像である。

[図7]図7 (a) 及び図7 (b) はいずれも、比較例2の銅酸化物粒子の断面における走査型電子顕微鏡像である。

[図8]図8 (a) 及び図8 (b) はそれぞれ、比較例2の銅酸化物粒子の断面を対象とした銅元素及び酸素元素の元素マッピング像である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の銅酸化物粒子は、銅の酸化物を含んで構成され、亜酸化銅 (Cu_2O) を含むものである。つまり、粒子の構成元素として銅元素及び酸素元素を少なくとも含む。銅酸化物粒子は、亜酸化銅に加えて、酸化銅 (II) (CuO) や、過酸化銅 (Cu_2O_3 など) が更に含まれたり、あるいは銅単体が含まれたりすることは妨げられない。

いずれの場合であっても、銅酸化物粒子は、抗菌材料又は抗ウイルス材料として好適に用いられる。

[0013] 本明細書における「抗菌」及び「抗ウイルス」とは、細菌及びウイルスを不活化させる機能を指す。また「不活化」とは、対象となる細菌やウイルスを構成するタンパク質、核酸及び脂質などの化学構造又は高次構造を崩壊又は変性させることによって、菌体やウイルス粒子そのものの破壊の有無を問わず、宿主に対する感染能力若しくは増殖能力を減弱、阻害若しくは消失させることを包含する。また本明細書において、細菌を不活化させる能力の度合いを「抗菌活性」ともいい、ウイルスを不活化させる能力の度合いを「抗ウイルス活性」ともいう。

- [0014] 銅酸化物粒子は、銅元素及び酸素元素からなり、不可避不純物を除いて他の元素を含まないものであるか、又は、銅元素及び酸素元素以外の他の元素を更に含むものである。銅酸化物粒子は、前者の態様、すなわち銅元素及び酸素元素からなることが好ましいが、本発明の効果を損なわない限りにおいて、炭素元素や窒素元素等の微量の不可避不純物元素が含まれることは許容される。いずれの態様であっても、銅酸化物粒子における銅元素及び酸素元素以外の他の元素の含有量は、好ましくは2質量%以下である。これらの元素の含有量は、例えばガス成分分析やICP発光分光分析法で測定することができる。
- [0015] 銅酸化物粒子中の銅元素含有量は、ICP発光分光分析法で測定した場合において、好ましくは75質量%以上95質量%以下、より好ましくは80質量%以上95質量%以下、更に好ましくは85質量%以上92質量%以下である。このような範囲となっていることによって、抗菌活性及び抗ウイルス活性を高めることができる。
- [0016] また、銅酸化物粒子中の酸素元素含有量は、ガス成分分析法で測定した場合において、好ましくは5質量%以上25質量%以下、より好ましくは5質量%以上20質量%以下、更に好ましくは8質量%以上15質量%以下である。このような範囲となっていることによって、粒子の取り扱い性を高めつつ、抗菌活性及び抗ウイルス活性を高めることができる。
- [0017] 銅酸化物粒子中の窒素含有量は、ガス成分分析法で測定した場合において、好ましくは0.4質量%以上1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上1.0質量%以下、更に好ましくは0.7質量%以上0.8質量%以下である。このような範囲となっていることによって、銅酸化物粒子の過度な酸化劣化を抑制することができ、抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間維持することができる。
- [0018] 銅酸化物粒子中の亜酸化銅の含有量は、好ましくは30質量%以上であり、また好ましくは99.5質量%以下である。このような範囲となっていることによって、粒子の取り扱い性を高めつつ、抗菌活性及び抗ウイルス活性

を高めることができる。亜酸化銅の含有量は、例えば酸化還元滴定などの方法で測定することができる。

[0019] 銅酸化物粒子は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径D50 (μm) に対するBET比表面積S1 (m^2/g) の比であるS1/D50比 ($\text{m}^2/\text{g}/\mu\text{m}$) が所定の範囲であることが好ましい。

[0020] 詳細には、銅酸化物粒子におけるS1/D50比は、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.3以上、更に好ましくは7.0以上であり、高ければ高いほど好ましいが、取り扱い性の観点から、好ましくは20.0以下、より好ましくは15.0以下、更に好ましくは10.0以下である。

S1/D50比は単位粒子径当たりのBET比表面積を表すパラメータであり、S1/D50比が高いほど、例えば粒子が多孔質体である等の態様となって、一粒子当たりの表面積が大きいことを意味する。したがって、S1/D50比がこのような範囲となっていることによって、不活化対象となる菌やウイルスと粒子外面との物理的な接触機会を高めて、菌やウイルスの不活化効果を短時間で且つ効果的に発現させることができる。このようなS1/D50比を満たす銅酸化物粒子は、例えば後述する製造方法によって製造することができる。

[0021] 上述した体積累積粒径D50は、好ましくは0.1 μm 以上5.0 μm 以下、より好ましくは1.0 μm 以上3.0 μm 以下、更に好ましくは1.5 μm 以上2.2 μm 以下である。D50がこのような範囲であることによって、粒子及び粒子を含む粉体の取り扱い性を優れたものとしつつ、例えば多湿環境等の劣化が早期に発生しやすい環境に粒子を曝露させた場合であっても粒子の劣化を低減することができ、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間発現させることができる。

[0022] BET比表面積S1は、好ましくは3 m^2/g 以上20 m^2/g 以下、より好ましくは5 m^2/g 以上20 m^2/g 以下、更に好ましくは10 m^2/g 以上20 m^2/g 以下である。BET比表面積S1がこのような範囲であることに

よって、数十秒間程度の短時間で抗ウイルス性能を効果的に発揮できる。

[0023] 銅酸化物粒子は、その粒子の断面を対象として、走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法（SEM-EDS）を用いて元素分析を行ったときに、酸素元素含有量A1（原子%）と銅元素含有量A2（原子%）との含有比（ $A2/A1$ ）が所定の範囲である部位を有することが好ましい。また、この部位は粒子の最表面（断面視における粒子の輪郭）から粒子中心（内方）に向かって50nmまでの領域である表面域に有することが好ましい。表面域は、粒子が球状である場合に、粒子表面を含む球殻の領域に位置する。

[0024] 詳細には、粒子断面を対象としてSEM-EDSによる元素分析を行ったときに、酸素元素含有量A1（原子%）に対する銅元素含有量A2（原子%）の比（ $A2/A1$ 、以下、これを「元素存在比E1」ともいう。）が、好ましくは1.2以上2.0未満、より好ましくは1.3以上1.8以下、更に好ましくは1.5以上1.8以下である部位を該粒子の表面域に有する。

以下の説明では、説明の便宜上、上述した元素存在比E1を満たす部位を「高Cu部位」ともいう。

[0025] $A2/A1$ 比は、粒子断面の測定対象部位における銅元素と酸素元素との存在割合を表すものである。化学量論比を考慮すると、亜酸化銅（ Cu_2O ）が多く含まれる部位は $A2/A1$ 比が2に近くなる傾向にあり、また銅単体を含む場合は $A2/A1$ 比が高くなる傾向にある。他方、酸化銅（ CuO ）が多く含まれる部位は $A2/A1$ 比が1に近づく傾向にあり、過酸化銅が多く含まれる部位は $A2/A1$ 比が低下する傾向にある。つまり、上述した $A2/A1$ 比を満たす銅酸化物粒子は、亜酸化銅等といった酸化度が低い銅元素の含有量が相対的に高い部位が存在することを意味する。したがって、銅酸化物粒子の表面域が上述した $A2/A1$ 比を満たす部位を有することによって、不活化対象となる菌やウイルスと、亜酸化銅等の銅イオンが比較的多く発生しやすい部位とを容易に接触させやすくすることができ、その結果、抗菌活性及び抗ウイルス活性を短時間で且つ効果的に発現させることができ

る。このようなA2/A1比を満たす銅酸化物粒子は、例えば後述する製造方法によって製造することができる。

[0026] 高Cu部位は、粒子の表面域の一部に連続して又は不連続に形成されていてもよく、粒子の表面域の全域において連続的に形成されていてもよい。前者の場合、高Cu部位は、銅酸化物粒子の表面を含むように露出して存在してもよく、銅酸化物粒子の表面に露出しないように存在してもよい。

また高Cu部位は、粒子の表面域にのみ存在していてもよく、粒子の表面域に加えて、粒子の表面域よりも粒子の中心側の領域に更に存在していてもよい。この場合であっても、高Cu部位は、粒子の表面域よりも粒子の中心側の領域のうち一部の部位に連続して又は不連続に形成されていてもよく、粒子の表面域よりも粒子の中心側の領域の全域において連続的に形成されていてもよい。

粒子の表面域以外の領域に高Cu部位が形成されている場合、粒子の表面域に存在する高Cu部位と、粒子の表面域以外の領域に存在する高Cu部位とは、互いに連続して存在していてもよく、不連続で存在していてもよい。

[0027] 上述した元素存在比E1において、SEM-EDS分析による酸素元素含有量A1は、好ましくは30原子%以上45原子%以下、より好ましくは30原子%以上43原子%以下、更に好ましくは35原子%以上40原子%以下である。

また上述した元素存在比E1において、SEM-EDS分析による銅元素含有量A2は、好ましくは55原子%以上70原子%以下、より好ましくは57原子%以上70原子%以下、更に好ましくは60原子%以上65原子%以下である。

[0028] 銅酸化物粒子は、その粒子の表面から中心に向かってみたときに、SEM-EDSによる元素分析によって測定されたA2/A1比が、粒子の表面域におけるA2/A1比よりも小さい部位を有することが好ましい。

[0029] 詳細には、銅酸化物粒子は、粒子の断面を対象として上述と同様にSEM-EDSを用いて元素分析を行ったときに、酸素元素含有量A1（原子%）

に対する銅元素含有量 A_2 (原子%) の比 (A_2 / A_1) である元素存在比 E_2 が、上述の元素存在比 E_1 よりも小さいことを条件として、好ましくは 0.7 以上 1.6 以下、より好ましくは 0.7 以上 1.4 以下、更に好ましくは 1.2 以上 1.4 以下である部位を有する。以下の説明では、上述した元素存在比 E_2 を満たす部位を「低Cu部位」ともいう。

そして、この低Cu部位は、粒子の表面域よりも粒子内部の領域に存在することが好ましく、粒子中心から粒子の最表面（断面視における粒子の輪郭）に向かって 200nm までの領域である中央域に有することも好ましい。中央域は、粒子が球状である場合に、球殻よりも内側の領域に位置する。

[0030] 低Cu部位は銅元素が粒子中で相対的に少ない部位であり、当該部位に存在する銅元素は、高Cu部位から不均化反応を受けやすい傾向にある。したがって、一つの粒子中に低Cu部位と高Cu部位とが存在することによって、粒子が過酷な環境に曝された場合でも低Cu部位と高Cu部位との相互作用によって、粒子の劣化が低減されるので、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間発現できると推測される。また、低Cu部位から高いCu部位に向かって電子が供与されることにより、粒子の銅元素の存在形態を抗菌活性及び抗ウイルス活性が発現できる状態で維持することができるので、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間発現できると推測される。

上述した作用機序は、高Cu部位が粒子の表面域に存在し且つ低Cu部位が粒子の中央域に存在した粒子である場合において有利であり、また、上述した $S1 / D50$ 比や BET 比表面積が高い粒子、あるいは粒子が多孔質状である等といった、粒子の劣化が比較的生じやすい構成を有していても、粒子の表面処理を施さずとも粒子の劣化が低減できるので特に有利である。

[0031] 低Cu部位は、粒子中の一部の領域に連続して又は不連続に形成されていてもよく、粒子の表面域よりも粒子内部の領域に連続して連続的に形成されていてもよい。なお本発明の効果が奏される限りにおいて、低Cu部位は粒子の表面域内に存在することは妨げられないが、低Cu部位は粒子の表面域内に存在しないことが好ましい。

また低Cu部位は、粒子の中央域にのみ存在していてもよく、粒子の中央域に加えて、粒子の中央域よりも粒子の表面側の領域に更に形成されていてもよい。この場合であっても、低Cu部位は、粒子の中央域よりも粒子外方の領域のうち一部の部位に連続して又は不連続に形成されていてもよく、粒子の表面域よりも中央域よりも粒子外方の領域の全域において連続的に形成されていてもよい。

粒子の中央域以外の領域に低Cu部位が形成されている場合、粒子の中央域に存在する低Cu部位と、粒子の中央域以外の領域に存在する低Cu部位とは、互いに連続して存在していてもよく、不連続で存在していてもよい。

また、高Cu部位と低Cu部位とがともに粒子中に存在する場合、高Cu部位と低Cu部位とは互いに隣接して存在してもよく、これに代えて、A2/A1比が異なる他の部位が高Cu部位と低Cu部位との間に介在して存在してもよい。

[0032] 上述した元素存在比E2において、SEM-EDS分析による酸素元素含有量A1は、好ましくは35原子%以上60原子%以下、より好ましくは40原子%以上60原子%以下、更に好ましくは40原子%以上50原子%以下である。

また上述した元素存在比E2において、SEM-EDS分析による銅元素含有量A2は、好ましくは40原子%以上65原子%以下、より好ましくは40原子%以上60原子%以下、更に好ましくは50原子%以上60原子%以下である。

[0033] 銅酸化物粒子の好適な態様として、粒子の表面域に高Cu部位が存在し、且つ粒子の中央域に低Cu部位が存在する場合において、粒子の中央域における元素存在比E2に対する粒子の表面域における元素存在比E1の比（E1/E2）は、好ましくは1.1以上1.7以下、より好ましくは1.1以上1.4以下、更に好ましくは1.2以上1.3以下である。つまり、本形態における銅酸化物粒子は、その表面域と中央域とを比較したときに、粒子の表面域におけるA2/A1比が、粒子の中央域におけるA2/A1比より

も高いことを意味する。このような構成になっていることによって、粒子及び粒子を含む粉体の取り扱い性を優れたものとしつつ、多湿環境等の過酷な周囲環境による粒子の劣化を低減することができ、銅元素が粒子表面において相対的に多い構成とすることができる。その結果、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を短時間で発現しつつ、抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間維持することができる。

[0034] 銅酸化物粒子の好適な態様として、粒子の表面域に高Cu部位が存在し、且つ粒子の中央域に低Cu部位が存在する場合において、高Cu部位の存在領域が低Cu部位の存在領域の外周を覆うように連続的に存在することが好ましい。つまり、銅酸化物粒子は、該粒子を巨視的に見たときに、粒子の中央域を含むように連続的に存在する低Cu部位と、粒子の表面域を含むように且つ該低Cu部位の外周全域を覆うように連続的に存在する高Cu部位とが形成されたコアシェル様の構造を有することが好ましい。この場合、低Cu部位と高Cu部位との境界は明瞭であるように、 A_2/A_1 比が段階的に変化していることも好ましい。

このような構成となっていることで、菌やウイルスとの接触効率を高め、短時間で所定の抗菌および抗ウイルス性能を一層効果的に発揮することができる。またこれらの効果を長期間維持することができる。これらの効果は、上述した作用機序の組み合わせによって顕著に奏されると推測される。

[0035] 高Cu部位の存在領域と低Cu部位の存在領域との境界が明瞭であるか否か、すなわち各部位間で A_2/A_1 比が段階的に変化しているか否かは、例えば以下の方法で判断することができる。

具体的には、測定対象の粒子を後述する方法で断面観察用のサンプルに加工し、上述したSEM-EDS観察に供する。そして、EDSソフトウェアに付属しているライン分析モードで、当該粒子の中心から表面域に向かって分析を行い、銅および酸素元素由来の特性X線の強度からラインプロファイルを得ることで、 A_2/A_1 比が段階的に変化していることを判断する。

[0036] 銅酸化物粒子がコアシェル様の構造を有している場合、高Cu部位の存在

領域の厚みは、好ましくは2 nm以上400 nm以下、より好ましくは5 nm以上350 nm以下、更に好ましくは10 nm以上300 nm以下である。このような構成となっていることで、所望の抗菌及び抗ウイルス性能を発揮できる。

[0037] 銅酸化物粒子は、炭素元素の含有量が所定量であることが好ましい。詳細には、銅酸化物粒子における炭素元素の含有質量割合 $W1$ は、好ましくは0.50質量%以下、より好ましくは0.40質量%以下であり、更に好ましくは0.30質量%以下であり、0.01質量%以上が現実的である。炭素元素の含有量がこのような範囲であることによって、銅酸化物粒子の劣化を効果的に低減することができ、所望の抗菌活性及び抗ウイルス活性を長時間維持することができる。炭素元素の含有質量割合は、例えばガス成分分析や燃焼式炭素分析などの方法で測定することができる。

[0038] また、銅酸化物粒子における炭素元素の含有質量割合 $W1$ と、BET比表面積 $S1$ との関係においては、BET比表面積 $S1$ (m^2/g) に対する粒子中の炭素元素の含有質量割合 $W1$ (質量%) の比である $W1/S1$ (質量% / (m^2/g)) が、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.1以下であり、更に好ましくは0.03以下であり、0.005以上が現実的である。

炭素元素の含有量が少ないことは、銅元素の割合が相対的に多くなることを意味するので、銅元素と不活化対象となる菌やウイルスとの接触確率を高めて、抗菌活性及び抗ウイルス活性を効果的に発現させる点で有利である。一方で、炭素元素の含有量が少ないことは、銅元素が多湿環境等の過酷な周囲環境に曝されやすいことになるので、粒子の劣化が生じやすく、また粒子の $S1/D50$ 比やBET比表面積が高い場合により発生しやすい。この点に関して、上述した $W1/S1$ を満たすことによって、 $S1/D50$ 比やBET比表面積が高い場合であっても、抗菌活性及び抗ウイルス活性の維持と劣化の低減とを高いレベルで両立させることができ、抗菌活性及び抗ウイルス活性を短時間で発現させつつ、粒子の劣化が更に低減されたものとなる。

[0039] また同様の観点から、 $D50$ (μm) に対する粒子中の炭素元素の含有質

量割合 $W1$ （質量％）の比である $W1/D50$ （質量％/ μm ）が、好ましくは 0.01 以上 0.2 以下、より好ましくは 0.05 以上 0.2 以下、更に好ましくは 0.1 以上 0.2 以下である。

[0040] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 0 容量％における体積累積粒径 D_{min} は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下である。このような範囲であることによって、粒子を組成物に加工する際のハンドリング性に優れる。

[0041] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 10 容量％における体積累積粒径 D_{10} は、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。このような範囲であることによって、粒子を組成物に加工する際のハンドリング性に優れる。

[0042] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 90 容量％における体積累積粒径 D_{90} は、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。このような範囲であることによって、処理対象物に適用したあとに表面の平滑性を高めて、視覚的な印象を良好にしたり、処理対象物表面に触れたときに肌触りに違和感を生じないように構成したりすることができる。

上述した D_{min} 、 D_{10} 及び D_{90} は、後述する D_{50} と同様の測定方法で測定することができる。

[0043] 銅酸化物粒子における結晶子サイズは、好ましくは 10nm 以上 80nm 以下、より好ましくは 10nm 以上 50nm 、更に好ましくは 10nm 以上 15nm である。このような範囲となっていることによって、粒子中に結晶粒界を多く形成でき、粒界及びその近傍に存在する銅元素が銅イオンとなりやすいので、短時間で所望の抗菌及び抗ウイルス性能を発揮できる。

[0044] 以下に、銅酸化物粒子の好適な製造方法を説明する。本発明の製造方法は

、銅源である水溶性の銅化合物と、還元性化合物とを混合し、銅化合物を還元して、目的となる銅酸化物粒子の集合体からなる銅酸化物粉末を得る。

銅酸化物粒子の製造方法としては、例えば乾式法や湿式法が挙げられるが、得られる粒子の粒径制御を容易にする観点から、水性液中で銅酸化物粒子を得る湿式法を採用することが好ましい。

[0045] 湿式法においては、水溶性の銅化合物と、還元性化合物とを混合した反応液中で銅化合物を還元させる。反応液は、純水等の溶媒中に各化合物を同時に又は順次添加して調製してもよく、銅化合物を含む溶液と、還元性化合物を含む溶液とを別途調製し、これらの溶液を混合して反応液としてもよい。以下の説明では、本製造方法の好適な態様として、銅化合物を含む溶液と、還元性化合物を含む溶液とを別途に調製する方法を例にとり説明する。

[0046] まず、銅化合物を純水等の溶媒に溶解させて、銅化合物を含む溶液（以下、これを銅溶液ともいう。）を調製する。本工程では、還元性化合物は銅溶液中に非含有である。必要に応じて、銅化合物を溶解させる前又は溶解させた後にpH調製を行ってもよい。

銅溶液は、調製時から還元性化合物が添加される前までの過程において、20℃以上40℃以下の温度範囲に維持されることが好ましく、また溶液の攪拌が継続して行われることも好ましい。

[0047] 銅化合物としては、例えば塩化銅、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅等の銅(II)塩、水酸化銅等の銅(II)水酸化物等が挙げられる。これらの銅化合物は、無水物であってもよく、水和物であってもよい。銅化合物は、単独で又は複数組み合わせ用いることができる。銅化合物として、好ましくは硫酸銅等の水溶性の銅塩を用いることによって、粒子径が均一に制御されやすく、また所定のS1/D50比やA2/A1比を満たす粒子が得られやすい。

[0048] 銅化合物は、反応液中の銅元素の含有量に換算して、好ましくは0.01mol/L以上1mol/L以下、更に好ましくは0.1mol/L以上0.8mol/L以下となるように混合する。このような銅化合物の含有量とすることによって、上述した所定のS1/D50比を満たすとともに、所定

のA2/A1を満たす部位を所定の領域に有する粒子を生産性高く得ることができる。

[0049] 銅溶液は、還元性化合物が添加される前に、そのpHが所定の範囲に予め調整されていることが好ましい。詳細には、銅溶液の25℃におけるpHは、好ましくは3.9以上、より好ましくは4.0以上6.0以下、更に好ましくは4.5以上5.5以下である。このようなpH範囲に調整することで、以後に行われる還元反応において、粒径のばらつきがすくなく、粒子構造が均質な粒子が得られやすく、上述したS1/D50比やA2/A1比を満たす粒子が形成されやすい。

また同様の観点から、溶液のpHが上述の範囲に調整されたあと、好ましくは10分以上60分以下程度の時間範囲において、攪拌しながら熟成を行うことも好ましい。

[0050] 銅化合物溶液におけるpHの調整は、本発明の効果が奏される限りにおいて、各種の酸又は塩基の水溶液を用いることができる。上述した好適なpH範囲となるようにpHを調製するためには、例えば無機酸又は無機塩基の液体を用いることが好ましく、弱酸又はアンモニアなどの弱塩基の液体を用いることがより好ましい。このような物質を用いることで、炭素元素等の銅元素及び酸素元素以外の元素の過度な混入を防ぐとともに、以後に行われる還元反応が効率的に進行し、目的とする粒子を微粒の状態で且つ効率的に得られる点で有利である。pHの調整に酸又は塩基の液体を用いる場合、pH調整の容易性の観点から、好ましくは逐次添加を行う。

[0051] 銅溶液の調製とは別に、還元性化合物を純水等の溶媒に溶解させて、還元性化合物を含む溶液（以下、これを還元性溶液ともいう。）を調製する。本方法において用いられる還元性化合物は、銅溶液中の銅イオンを還元するためのものである。本工程では、銅化合物は還元性溶液中に非含有である。

[0052] 還元性化合物としては、例えば、ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン及び抱水ヒドラジン等のヒドラジン系化合物、水素化ホウ素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硝

酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、あるいはグルコース等の有機化合物が挙げられる。これらの還元性化合物は、無水物であってもよく、水和物であってもよい。これらの還元性化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらのうち、還元力が強く、また還元後に不純物の発生や、得られる粒子への不純物の混入を少なくできる観点から、還元性化合物としてヒドラジンを用いることが好ましく、ヒドラジンの無水物又は水和物のみを用いることがより好ましい。

[0053] 還元性溶液は、反応液中の還元性化合物の含有量として、銅元素1 mol に対して、好ましくは0.01 mol 以上10 mol 以下、より好ましくは0.1 mol 以上5 mol 以下、特に好ましくは0.2 mol 以上2 mol 以下となるように調製する。このような含有量とすることによって、製造工程を簡略化しつつ、上述したS1/D50比を満たすとともに、所定のA2/A1比を満たす部位を所定の領域に有する粒子を生産性高く得ることができる。

[0054] 続いて、銅溶液と、還元性溶液とを混合して反応液とし、銅化合物に由来する銅イオンを還元させて、目的とする銅酸化物粒子を得る。

[0055] 銅溶液と、還元性溶液との混合においては、一方を他方に添加して混合してもよく、これらの溶液を同時に混合してもよい。一方を他方に添加して混合する場合、一度に添加して一括混合してもよく、滴下等の方法で逐次添加して複数回に分けて混合してもよい。また、混合過程において、溶液の攪拌が継続して行われることも好ましい。

[0056] 銅溶液と、還元性溶液とを逐次添加によって混合する場合、還元性溶液を銅溶液に逐次添加する場合を例にとると、還元性溶液の添加速度は、反応液中の還元性化合物の含有量が上述した範囲となるように溶液濃度が調整されていることを条件として、好ましくは400 mL/min 以上1400 mL/min 以下、より好ましくは820 mL/min 以上1370 mL/min

n以下である。このような添加速度とすることで、銅粒子の製造規模によらず、上述したS1/D50比やA2/A1比を満たす粒子を生産性高く得ることができる。

[0057] また、還元性溶液を添加するにあたり、還元性溶液とは別に、塩基の水溶液を同時に添加して、反応液の25℃におけるpHが反応終了時点まで所定の範囲に維持されるように調製されることが好ましい。

詳細には、反応終了時点までの過程において、反応液の25℃におけるpHが、好ましくは6.0以上8.5以下、より好ましくは7.0以上8.5以下、更に好ましくは7.5以上8.0以下であるように調製される。これに加えて、還元反応の終了時点においても、上述したpH範囲が維持されるように調製されることも好ましい。このようなpH範囲に調整されることで、粒径のばらつきが少なく、粒子構造が均質な粒子が得られやすく、上述したS1/D50比やA2/A1比を満たす粒子が形成されやすい。

[0058] 同様の観点から、還元反応の際に同時添加される塩基は、好ましくは逐次添加され、また、好ましくはアンモニアなどの弱塩基の液体を用いる。

また、同様の観点から、塩基を同時に逐次添加する場合、塩基の添加速度は、塩基の濃度によって適宜変更可能であるが、好ましくは1500mL/min以上5500mL/min以下、より好ましくは3000mL/min以上5200mL/min以下である。このような塩基や添加速度を採用することで、反応液のpHを反応終了時点まで上述の範囲となるように制御しやすい。

[0059] 反応液における還元反応条件は、混合開始時点から反応終了時点にわたって、加熱せずに反応させてもよく、加熱条件下で反応させてもよい。

また反応液の温度は、反応系外からの意図的な熱の付与や冷却が行われずに、反応系内で生じる反応熱の発生又は反応系外への熱の拡散によって、反応液中の温度が上昇又は低下することが好ましい。つまり、反応液の温度は自然加熱及び自然冷却によって変化することが好ましい。このような温度変化を行うことによって、上述した所定のS1/D50比を満たしつつ、所定

のA2/A1比を表面域と中央域とでそれぞれ満たすコアシェル様の構造が粒子に形成されやすく、優れた抗菌活性及び抗ウイルス活性を短時間で発現可能な粒子が得られやすい。

いずれの場合であっても、粒子の形成に十分な還元反応の進行と、製造コストの低減とを両立させる観点から、混合開始時点から反応終了時点にわたって、反応液の温度が0℃超100℃以下を維持するように還元反応させることが好ましい。自然加熱及び自然冷却の場合は、各化合物の添加量や添加速度を上述した好ましい範囲とすることで、反応液温度を上述した範囲を維持することができる。

[0060] 還元性化合物の混合開始時点から反応終了時点までの時間は、目的とする粒子の物性によって適宜変更可能であるが、好ましくは1時間以上12時間以下、より好ましくは2時間以上8時間以下、更に好ましくは2時間以上5時間以下とすることができる。

[0061] 還元反応を均一に発生させて、粒径のばらつきが少ない粒子を得る観点から、混合開始時点から反応終了時点にわたって、反応液の攪拌を継続することも好ましい。このとき、反応液の攪拌速度は、好ましくは180rpm以上250rpm以下、より好ましくは190rpm以上210rpm以下である。このような速度で攪拌することで、上述した所定のS1/D50比を満たしつつ、所定のA2/A1比を満たすコアシェル様の構造が粒子に形成されやすく、優れた抗菌活性及び抗ウイルス活性を短時間で発現可能な粒子が得られやすい。

[0062] 上述した各工程を採用することによって、亜酸化銅を含有し、所定のS1/D50比を満たすとともに、所定のA2/A1比を満たす部位を所定の領域に有する粒子が生産性高く得られやすく、またコアシェル様の構造を有する粒子が得られやすい理由は、以下のメカニズムによって銅イオンが還元されるためと考えられる。

具体的には、まず銅溶液中に、常温などの非加熱条件でpHを調整して中和が開始され、銅化合物由来の銅イオンが水酸化銅となり、水酸化銅の微小

な粒子が多数形成される。これとともに、水酸化銅の微粒子の表面に酸化銅が付着して、本発明の銅酸化物粒子の前駆体粒子が形成される。この前駆体粒子は、水酸化銅や酸化銅の凝集又は付着の度合いが密ではなく、適度に間隙がある多孔質体となっていると推察される。この状態で銅溶液と還元性溶液とを混合して還元させることで、前駆体粒子の表面から内部に向かって還元反応が進行し、粒子の表面域には A_2 / A_1 比が比較的高い部位が連続的に形成されやすく、また粒子の中央域には A_2 / A_1 比が比較的低い部位が連続的に形成されやすくなる。その結果、所定のコアシェル様の構造を有する粒子が得られると考えられる。

[0063] 還元反応を更に均一に発生させて、均質な粒子を得やすくする観点から、還元性溶液と塩基の水溶液とを同時に添加して、攪拌しながら所定時間熟成させた後、必要に応じて、塩基の水溶液を更に反応液中に添加して、所定時間熟成させてもよい。塩基を更に添加する場合、塩基は好ましくは逐次添加され、また、好ましくはアンモニアなどの弱塩基の液体を用いる。また塩基を更に添加する場合であっても、反応液中の pH は上述した範囲に維持されることが好ましい。

[0064] 以上の工程を経て、目的とする銅酸化物粒子を、該粒子の集合体として得ることができる。このようにして得られた銅酸化物粒子は、純水リパルプ洗浄やデカンテーション法等によって洗浄する。その後、必要に応じて固液分離を行って得られた固形分を、乾熱乾燥や真空乾燥等の方法で乾燥させて、銅酸化物粒子の集合体である乾燥粉とすることができる。本発明の効果が奏される限りにおいて、銅酸化物粒子が銅及び酸素以外の他の元素を不可避免的に微量含むことや、銅酸化物粒子の表面が不可避免的に微量酸化されたりすることを排除するものではない。

[0065] 以上の工程を経て得られた銅酸化物粒子は、粒子どうしの分散性を高めるために有機化合物やケイ素化合物などを用いた被覆処理を行わずとも、粒子径が小さく、また球状のものとなる。その理由として、本製造方法による製造時において生成する粒子の凝集の程度が低くなるので、粒径が小さい状態

を維持したまま製造できると考えられるためである。

また、このようにして得られた粒子は、亜酸化銅を含有し、上述した所定のS1/D50比を満たしつつ、所定のA2/A1比を満たす部位を有し、更に炭素元素含有量も所定の範囲に調整された粒子となる。特に、好適な製造方法によれば、被覆処理等の別工程を行わずに、A2/A1比が粒子表面域と中央域とで互いに異なるコアシェル様の構造が一粒子中に一体となって形成されやすい。そして、上述した各物性や構造を有する銅酸化物粒子は、優れた抗菌活性及び抗ウイルス活性を有し、特に抗ウイルス活性を短時間で発現可能できるとともに、粒子の劣化が低減され、抗菌活性及び抗ウイルス活性が長期間発現しているものとなる。

[0066] 銅酸化物粒子は、これに特段の処理を行わずに、粒子の集合体からなる粉体そのものの態様で、抗菌材料又は抗ウイルス材料として使用することができる。このような粉体の使用方法としては、例えば、処理対象となる物体表面に粉体を付着させたり、処理対象となる水等の液媒に粉体を混合又は分散させたりして用いることができる。処理対象となる物体としては、例えば紙、繊維、織布、不織布、金属、セラミックス、ガラス、フィルム、プラスチック、ゴム、木材等が挙げられるが、これらに限られない。

[0067] これに代えて、銅酸化物粒子は、該粒子の集合体からなる粉体を他の成分とともに含有させて、抗菌組成物又は抗ウイルス組成物として使用することができる。

これらの組成物としては、例えば、銅酸化物粒子を、樹脂やセラミックスなどのバインダに混合させて、板状やシート状、繊維状の固形物に成形したり、あるいは水やエタノールなどの分散媒に分散させて、スラリー状物としたりする形態が挙げられる。

固形物とする場合には、該固形物の表面に銅酸化物粒子が存在するように成形することが、抗菌活性及び抗ウイルス活性の発現の点で好ましい。これによって、成形物自体が抗菌活性及び抗ウイルス活性を発現できるように改質させることができる。

また、スラリー状物とする場合には、該スラリー状物を散布、塗布、噴霧あるいは滴下等の方法で、処理対象物に対して接触させることで、抗菌活性及び抗ウイルス活性を処理対象物に発現させることができる。必要に応じて、乾燥処理などを更に施して、スラリー状物を固化させるか、又は分散媒を除去してもよい。

[0068] 上述のとおり、銅酸化物粒子は、抗菌活性及び抗ウイルス活性を有するものであり、特に抗ウイルス活性に優れるものである。

ウイルスは、表面にエンベロープ（脂質膜）を有するエンベロープ型ウイルスと、表面にエンベロープを有しないノンエンベロープ型ウイルスとに大別される。本発明の銅酸化物粒子は、エンベロープの有無によらず、抗ウイルス活性に優れる。

[0069] エンベロープ型ウイルスに分類されるウイルスとしては、例えば帯状疱疹ウイルス等のヘルペスウイルス科、日本脳炎ウイルスやジカウイルス等のフラビウイルス科、SARSコロナウイルス、MERSコロナウイルス、SARS-CoV-2等のコロナウイルス科、インフルエンザウイルス等のオルトミクソウイルス科、麻疹ウイルス等のパラミクソウイルス科、免疫不全ウイルス等のレトロウイルス科などが挙げられる。

ノンエンベロープ型ウイルスに分類されるウイルスとしては、例えばノロウイルス、ロタウイルス、アデノウイルスなどが挙げられる。

[0070] これらのうち、ノンエンベロープ型ウイルスは、典型的には、エンベロープ型ウイルスよりも不活化に対する抵抗性が高いため、不活化が比較的困難とされている。銅酸化物粒子は、後述する実施例に示すように、ノンエンベロープ型ウイルスであっても短時間の曝露で抗ウイルス活性を効果的に発現できるので、ノンエンベロープ型ウイルスの不活化に用いられることがより好適である。

[0071] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は上述の各実施形態に限定されない。例えば、上述の説明では、銅酸化物粒子中の銅元素及び酸素元素の存在割合はSEM-EDSによって分析されたものと

して説明したが、これに加えて、又はこれに代えて、例えば物質表面における元素の組成を観察できる方法の一種であるXPS（X線光電子分光法）を採用することも可能である。

[0072] 本明細書は、以下の技術思想を開示するものである。

[1]

亜酸化銅を含む銅酸化物粒子であって、

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径D50 (μm) に対するBET比表面積S1 (m^2/g) の比 (S1/D50) が2.0以上であり、

前記粒子の断面を対象とした走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法を用いた元素分析において、酸素元素含有量A1 (原子%) に対する銅元素含有量A2 (原子%) の比 (A2/A1) が1.2以上2.0未満である部位を前記粒子の表面域に有し、

抗菌材料又は抗ウイルス材料として用いられる、銅酸化物粒子。

[0073] [2]

前記S1 (m^2/g) に対する前記粒子中の炭素元素の含有質量割合W1 (質量%) の比 (W1/S1) が0.3以下である、[1]に記載の銅酸化物粒子。

[3]

前記粒子の表面から中心に向かってみたときに、前記A2/A1比が前記表面域における前記A2/A1比よりも小さい部位を有する、[1]又は[2]に記載の銅酸化物粒子。

[4]

前記D50が0.1 μm 以上5.0 μm 以下である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の銅酸化物粒子。

[5]

前記BET比表面積S1が3 m^2/g 以上20 m^2/g 以下である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の銅酸化物粒子。

[6]

前記粒子中の炭素元素の含有質量割合W1が0.50質量%以下である、
[1]～[5]のいずれか一項に記載の銅酸化物粒子。

[7]

[1]～[6]のいずれか一項に記載の銅酸化物粒子の集合体からなる粉
体を含有する抗菌組成物又は抗ウイルス組成物。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の
範囲は、かかる実施例に制限されない。以下の説明では、特に断りのない限
り、銅酸化物粒子の物性や領域は後述する方法で測定した。これらの方法は
、本明細書における各種の物性や領域の測定に適宜適用可能である。

また以下の説明では、25℃におけるpHを単にpHともいう。また図中
、「at%」は「原子%」を意味する。

[0075] [実施例1]

以下に示す方法にて、目的とする銅酸化物粒子を得た。本実施例で得られ
た粒子断面のSEM画像を図1(a)及び図1(b)に示す。また、図1(b)
に基づく粒子断面における粒子の中央域を含む領域の元素マッピング像
を図2(a)に示し、図1(b)に基づく粒子断面における粒子の表面域を
含む領域の元素マッピング像を図2(b)に示す。

[0076] まず、30℃の純水250リットルを入れたタンク中に、銅源として60
kgの硫酸銅五水和物を入れ、液温30℃にて攪拌し溶解させた。

次いで、20Lの液体アンモニアを3分間かけて逐次添加したあと、液温
30℃に維持した状態で30分間攪拌を行い、銅溶液を得た。銅溶液のpH
は、5.0であった。

[0077] 続いて、銅溶液に対して、0.42mol/Lのヒドラジン水溶液4.1
リットル（銅元素1モルに対するモル割合：0.52）と、液体アンモニア
15.5リットルとをそれぞれ4.5分間かけて同時に且つ逐次添加して反
応液を調製し、還元反応を開始した。反応液を調製後、190分間攪拌を行

い反応させた。このとき、反応液のpHは7.80であり、液温の調整は行わなかった。反応液の攪拌速度は、197rpmとした。

最後に、反応液中に液体アンモニア0.5リットルを更に添加して、液温の調整は行わずに上述の攪拌速度を維持した状態で25分間攪拌を行った。

これらの工程を経て、亜酸化銅を含む銅酸化物粒子を反応液中に生成させた。

[0078] このようにして得られた銅酸化物粒子の水性スラリーに対してデカンテーション洗浄を行って、電導度が1.0mSになるまで洗浄を行い、その後乾燥して、目的とする銅酸化物粒子からなる乾燥粉末を得た。得られた粉末中に、コアシェル様の構造を有する球状の粒子が存在することを確認した。たとえば、図1(b)中、符号Pで示す粒子が、コアシェル様の構造を有する粒子の一実施形態である。

[0079] [実施例2]

アンモニアを用いて銅溶液のpHを5.45に調整し、液温30℃を維持した状態で反応液を調製し、還元反応を行った。反応液のpHは7.62であり、液温は反応終了まで液温の調整は行わなかった。反応液の攪拌速度は、196rpmとした。これ以外の手順は実施例1と同様にして、亜酸化銅を含む銅酸化物粒子からなる乾燥粉末を得た。

[0080] 本実施例で得られた粒子断面のSEM画像を図3(a)及び図3(b)に示す。また、図3(b)に基づく粒子断面における粒子の中央域を含む領域の元素マッピング像を図4(a)に示し、図3(b)に基づく粒子断面における粒子の表面域を含む領域の元素マッピング像を図4(b)に示す。得られた粉末中に、コアシェル様の構造を有する球状の粒子が存在することを確認した。たとえば、図3(b)中、符号Pで示す粒子が、コアシェル様の構造を有する粒子の一実施形態である。

[0081] [比較例1]

特開2003-342621号公報の実施例1に記載の方法で、銅酸化物粒子を得た。

また、本比較例で得られた粒子断面のSEM画像を図5（a）及び図5（b）に示す。また、図5（b）に基づく粒子断面における粒子の中央域を含む領域の元素マッピング像を図6（a）に示し、図5（b）に基づく粒子断面における粒子の表面域を含む領域の元素マッピング像を図6（b）に示す。

[0082] [比較例2]

特開2005-255445号公報の実施例7に記載の方法で、銅酸化物粒子を得た。

また、本比較例で得られた粒子断面のSEM画像を図7（a）及び図7（b）に示す。また、図7（b）に基づく粒子断面における粒子の中央域を含む領域の元素マッピング像を図8（a）に示し、図7（b）に基づく粒子断面における粒子の表面域を含む領域の元素マッピング像を図8（b）に示す。

[0083] [粒子の物性の測定]

実施例及び比較例で得られた銅酸化物粒子について、物性を以下の方法で測定した。その結果を以下の表1に示す。

[0084] <銅元素の含有量>

銅元素含有量は、試料を酸分解にて溶解し、ICP発光分析装置（日立ハイテクサイエンス製 SPS-3525VDDII）を用いて測定した。

[0085] <銅酸化物の窒素含有量及び酸素元素含有量>

窒素含有量及び酸素元素含有量は、Leco Inc. 製 TC500-Nitrogen/Oxygen Determinatorを用いて測定を行った。

[0086] <体積累積粒径D50>

体積累積粒径D50は、以下の方法で測定した。詳細には、実施例及び比較例の銅酸化物粒子について、0.1gの測定試料を、ヘキサメタリン酸ナトリウムの20mg/L水溶液100mLと混合し、超音波ホモジナイザ（日本精機製作所製 US-300T）で10分間分散させる。その後、レー

ザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装社製マイクロトラックX-100）を用いて粒度分布を測定した。

[0087] <BET比表面積S1>

BET比表面積S1は、BET法に基づいて、株式会社マウンテック製の「Mac sorb」を用い、窒素吸着法で測定した。測定粉末の量は0.2gとし、予備脱気条件は真空下、80℃で30分間とした。

[0088] <結晶子サイズ>

結晶子サイズは、X線回折測定によって得られる銅の(111)面に由来する回折ピークの半値幅の全幅から、以下に示すシェラーの式を用いて算出した。X線回折測定の場合は、以下のとおりである。PDF番号は00-004-0836を用いた。

X線回折装置（株式会社Rigaku製Ultima IV）を使用し、以下の条件で測定を行う。測定対象の試料を測定ホルダに敷き詰め、試料の厚さが0.5mmで且つ平滑になるように、ガラスプレートを用いて平滑化した。

- ・管球：CuK α 線
- ・管電圧：40kV
- ・管電流：50mA
- ・測定回折角： $2\theta = 20 \sim 100^\circ$
- ・測定ステップ幅：0.01°
- ・収集時間：3sec/ステップ
- ・受光スリット幅：0.3mm
- ・発散縦制限スリット幅：10mm
- ・検出器：高速1次元X線検出器 D/tex Ultra 250

[0089] 上述の測定条件にて得られたX線回折パターンを用いて、以下の条件にて、解析用ソフトウェアで解析する。解析には、ピーク幅の補正にLaB6値を用いて補正した。結晶子サイズは、ピークの半値幅の全幅とシェラー定数(0.94)とを用いて算出した。

測定データ解析条件は以下のとおりとした。

- ・解析ソフトウェア：R i g a k u 製 P D X L 2
- ・平滑処理：ガウス関数、平滑化パラメータ = 1 0
- ・バックグラウンド除去：フィッティング方式
- ・ $K\alpha 2$ 除去：強度比 0. 4 9 7
- ・ピークサーチ：二次微分法
- ・プロファイルフィッティング：F P 法
- ・結晶子サイズ分布タイプ：ローレンツモデル
- ・シェラーの式： $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ （ D ：結晶子サイズ、 λ ：X線の波長、 β ：半値幅 [rad]、 θ ：回折角）
- ・シェラー定数 K ：0. 9 4 0 0

[0090] <SEM-EDSを用いた元素分析>

SEM-EDSを用いた元素分析は、以下の手順で行った。

まず、測定対象となる銅酸化物粒子の断面を露出させる加工に供するために、以下のサンプリング処理を行う。銅酸化物粒子のサンプリング処理は、熱硬化型エポキシ樹脂（G A T A N 社製 G 2）を用いて、該樹脂に銅酸化物粒子を分散させた状態とした。この分散物をアルミ箔上に塗布し、熱の付与によって硬化させて、硬化サンプルとした。

次いで、硬化サンプルに対して、粒子断面の露出させる加工を行った。当該加工は、例えばクロスセクションポリッシャ（日本電子社製 I B - 1 9 5 2 0 C C P）を用いて行った。上記装置における加工条件は、粗加工 6 k V , 1 h r を行った後、仕上げ加工 3 k V , 3 0 m i n とした。これらの加工を経て、断面観察用のサンプルを得た。

[0091] 続いて、断面観察用のサンプルを用い、走査型電子顕微鏡 J S M - 7 9 0 0 F（日本電子社製）を用いて SEM-EDS にて粒子断面の観察を行った。観察条件は、SEM : V a c c . = 3 k V 、 A p t . = N o . 4 、電流 N o . 8 (0 . 2 n A) 、 T i l t = 0 ° とした。また、EMFシミュレーション（日本電子社製）を用いて、上述した観察条件が、約 1 0 0 n m 程度の

表面深度領域の元素分析に相当することを確認した。

そして、元素マッピングおよび多変量解析にて断面に存在する元素を分析した。多変量解析にはSEM-EDS装置に付属するソフトウェア（COMPASS）を用いて実施した。マッピング条件は、Mapping: Vac. = 3 kV、Apt. = No. 4、電流No. 10（0.5 nA）、Tilt = 0とした。

COMPASSは、EDSスペクトルイメージングデータを多変量解析して、各成分とその強度分布マップを自動抽出できるソフトウェアである。断面観察用サンプルから、上述の条件で銅および酸素のEDSスペクトルデータを取得し、その強度分布から前記A2/A1比を算出した。

[0092] これとは別に、断面観察用のサンプルを用いて、上述した顕微鏡を用いて5000倍視野で粒子断面視による距離の計測を行った。そして、当該方法で得られた粒子の距離と上述の方法で得られた強度分布マップとを重ね合わせて、所定のA2/A1比を有する部位が粒子断面のどの部位に存在するかを特定した。

また、上述した表面域の特定、及び中央域の特定はそれぞれ、上述した距離の計測と同様の方法にて特定した。

[0093] [抗ウイルス活性の評価]

実施例及び比較例の銅酸化物粒子について、JIS R1756:2020及びEN1040(2005)の方法に準じて、以下の方法で抗ウイルス活性の評価を行った。

本評価に用いたウイルスは、ノンエンベロープ型のバクテリオファージQβ（NBRC20012）と、エンベロープ型のバクテリオファージφ6（NBRC105899）とをそれぞれ用いた。以下に示すウイルス液は、1/500NB培地に懸濁し、約 2×10^7 p f u / m Lとした。

[0094] <評価手順1>

(1) 評価対象の銅酸化物粒子11.5 mgと、1/500NB培地0.9 mLと、0.1 mLのウイルス液とを混合して混合液とし、シャーレ内で

反応を開始した。

(2) $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、50%RHの環境下で、前記混合液を30秒または1分、10分間、4時間静置した。

(3) 9 mLのSCDLP培地を添加して反応を停止した。

(4) 反応停止後の混合液を、PBSを用いて段階希釈を行い、感染価を求めた。

[0095] 感染価は、以下の式(A)によって算出する。前記(4)に記載の希釈によって得られた希釈液1.0 mL中のプラーク数が30 p f u未満の場合は、測定したプラーク数の平均値を用いて、感染価を算出する。また、前記希釈液1.0 mL中にプラークが認められない場合は、プラーク数の算術平均値を1として感染価を算出する。以下の式(A)で算出される感染価の値が2以上であり、且つ数値が大きいほど、抗ウイルス活性が高いものであることを意味する。結果を以下の表1に示す。

[0096] $N = Z \times D \times W \quad \dots (A)$

式(A)中、N：感染価(p f u)、Z：2枚のシャーレのプラーク数の算術平均値(p f u)、D：希釈倍率、W：洗い出しに用いたSCDLP培地の液量(mL)を表す。

[0097] またこれとは別に、実施例1の銅酸化物粒子において、上述のウイルスを用い、高湿度環境下での抗ウイルス活性の評価を以下の方法で行った。本方法は、JIS R1756：2020及びEN1040(2005)の方法に準じて行った。

[0098] <評価手順2>

(1) ガラス板(50 mm×50 mm、厚み：1 mm)の片面に、測定対象の銅酸化物粒子1.8 gを満遍なく広げ、この状態で90℃、15分間加熱乾燥させた。

(2) $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、90%RHの環境下で、前記ガラス板における粒子存在面と、0.1 mLウイルス液が塗布されたフィルムとを密着させて、10分間静置した。

(3) その後、SCDLP培地を用いて、ガラス板上のウイルスを回収した。

(4) 回収した培地をPBSを用いて段階希釈を行い、感染価を求めた。

感染価の評価は、上述の評価手順1と同様の方法で行った。結果を以下の表1に示す。

[0099] 表1に示すように、実施例の銅酸化物粒子は、比較例の銅酸化物粒子と比較して、30秒や1分での短時間曝露や、粒子の劣化が生じやすい高湿度環境下であっても、抗ウイルス活性が十分に発揮できていることが判る。

なお表中には示していないが、実施例1の銅酸化物粒子は、50%RHの環境下における10分又は4時間曝露したときの感染価が5以上であり、抗ウイルス活性が長時間発揮できることも確認している。

また、表1には示していないが、実施例及び比較例の銅酸化物粒子はいずれも、JIS Z2801に準拠して測定された抗菌活性値が2.0以上であり、抗菌活性を有するものであったことを発明者は確認している。

したがって、実施例の銅酸化物粒子は、抗菌活性及び抗ウイルス活性に優れており、特に、短時間の曝露や、粒子の劣化が生じやすい高湿度環境下等の条件でも抗ウイルス活性を十分に発揮できる。

[0100]

[表1]

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
粒子物性	表面域 原子濃度	酸素元素含有量A1 [原子%]	37.83	42.35	46.06	48.30
		銅元素含有量A2 [原子%]	62.17	57.62	53.94	51.70
		A2/A1比 (元素存在比E1)	1.64	1.36	1.17	1.07
	中央域 原子濃度	酸素元素含有量A1 [原子%]	43.32	55.29	39.39	37.69
		銅元素含有量A2 [原子%]	56.68	44.71	60.61	62.31
		A2/A1比 (元素存在比E2)	1.31	0.81	1.54	1.65
	E1/E2比		1.26	1.68	0.76	0.65
	BET比表面積S1 [m ² /g]		15.58	6.77	3.26	0.31
	S1/D50 [m ² /g/μm]		8.52	2.50	2.06	0.05
	Dmin [μm]		0.27	0.32	0.27	3.57
	D10 [μm]		0.59	0.90	0.38	4.64
	D50 [μm]		1.83	2.71	1.58	5.82
	D90 [μm]		3.75	7.54	2.59	7.62
	炭素元素含有割合W1 [質量%]		0.23	0.14	1.10	0.15
	酸素元素含有割合 [質量%]		12.50	12.90	11.30	9.04
	窒素元素含有割合 [質量%]		0.71	0.60	0.36	0.00
	W1/S1 [質量%/(m ² /g)]		0.01	0.02	0.34	0.48
	W1/D50 [質量%/μm]		0.13	0.05	0.70	0.03
	結晶子サイズ [nm]		11.8	12.6	44.3	87.1
	抗ウイルス 活性評価	バクテリオ ファージQβ	30sec	3.6	0.9	2.7
1min			3.6	4.7	3.6	0.1
バクテリオ ファージφ6		30sec	4.4	2.6	4.4	0.2
		1min	4.4	3.0	4.4	0.4
バクテリオ ファージQβ		高湿度、10min	2.2	0.4	0.9	0.6
バクテリオ ファージφ6		高湿度、10min	5.3	0.2	3.7	1.3

産業上の利用可能性

[0101] 以上、詳述したとおり本発明によれば、抗菌活性及び抗ウイルス活性に優れる銅酸化物粒子が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 亜酸化銅を含む銅酸化物粒子であって、
レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径D50 (μm) に対するBET比表面積S1 (m^2/g) の比 ($S1/D50$) が2.0以上であり、
前記粒子の断面を対象とした走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法を用いた元素分析において、酸素元素含有量A1 (原子%) に対する銅元素含有量A2 (原子%) の比 ($A2/A1$) が1.2以上2.0未満である部位を前記粒子の表面域に有し、
抗菌材料又は抗ウイルス材料として用いられる、銅酸化物粒子。
- [請求項2] 前記S1 (m^2/g) に対する前記粒子中の炭素元素の含有質量割合W1 (質量%) の比 ($W1/S1$) が0.3以下である、請求項1に記載の銅酸化物粒子。
- [請求項3] 前記粒子の表面から中心に向かってみたときに、前記A2/A1比が前記表面域における前記A2/A1比よりも小さい部位を有する、請求項1に記載の銅酸化物粒子。
- [請求項4] 前記D50が0.1 μm 以上5.0 μm 以下である、請求項1に記載の銅酸化物粒子。
- [請求項5] 前記BET比表面積S1が3 m^2/g 以上20 m^2/g 以下である、請求項1に記載の銅酸化物粒子。
- [請求項6] 前記粒子中の炭素元素の含有質量割合W1が0.50質量%以下である、請求項1に記載の銅酸化物粒子。
- [請求項7] 請求項1に記載の銅酸化物粒子の集合体からなる粉体を含有する抗菌組成物又は抗ウイルス組成物。

[図1]

Fig.1(a) 実施例1 (x5000)

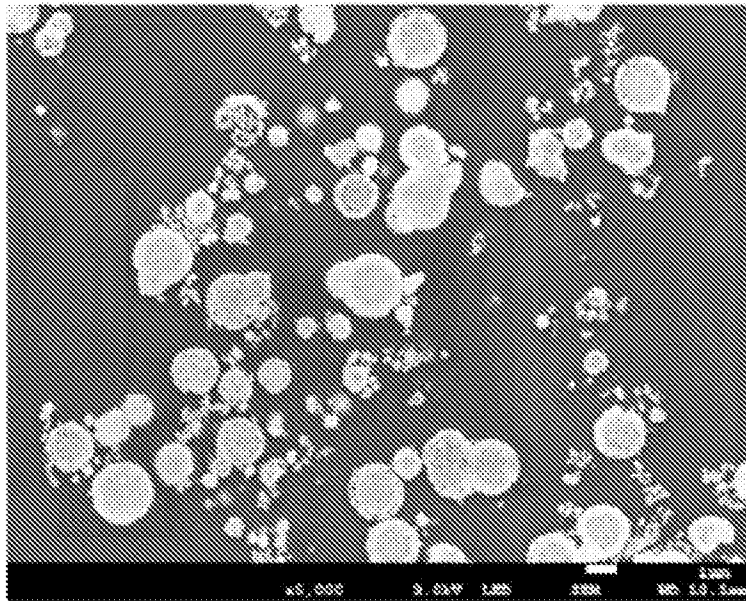
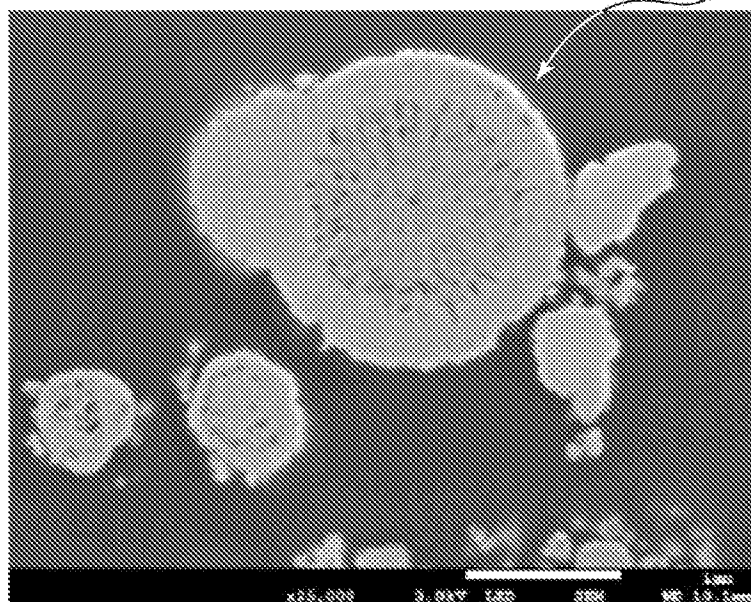
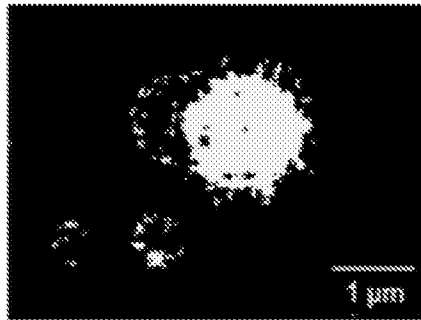


Fig.1(b) 実施例1 (x25000)



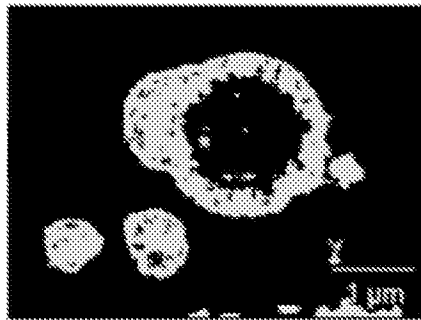
[図2]

Fig.2(a)



O[at%]: 43.32
Cu[at%]: 56.68

Fig.2(b)



O[at%]: 37.83
Cu[at%]: 62.17

[図3]

Fig.3(a) 実施例2 (x5000)

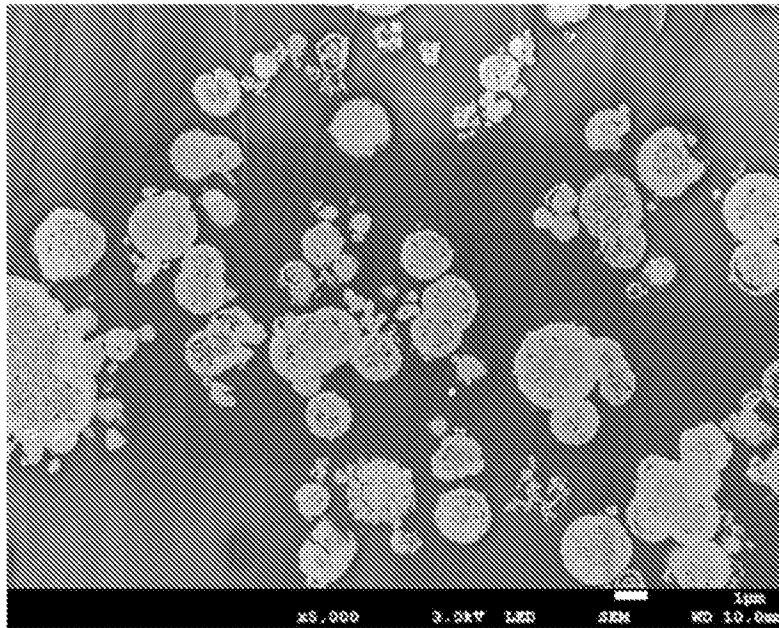
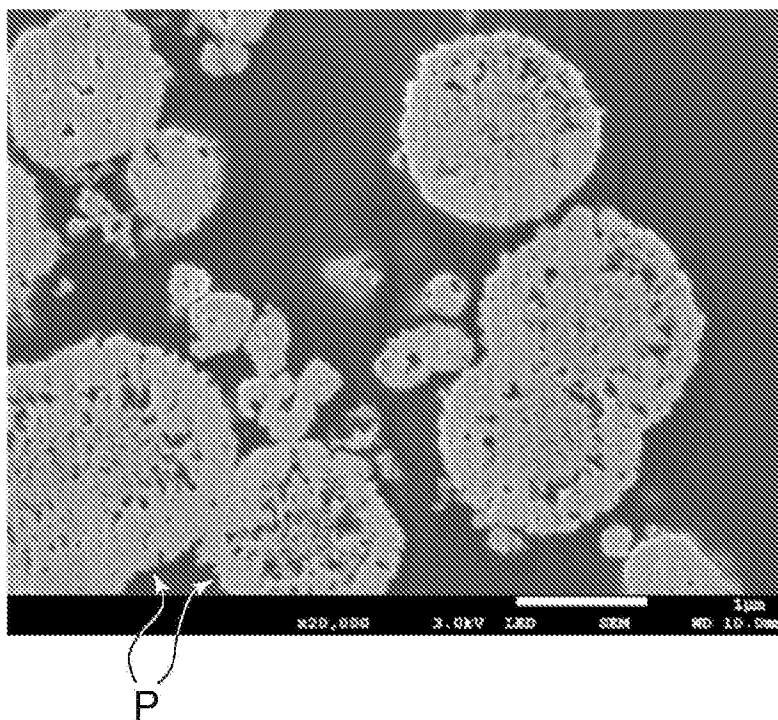
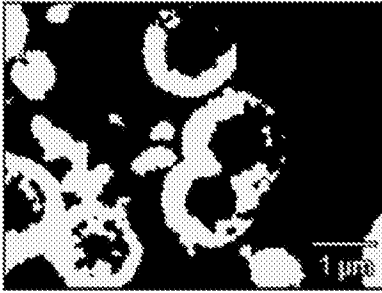


Fig.3(b) 実施例2 (x20000)



[図4]

Fig.4(a)



O[at%]: 42.35
Cu[at%]: 57.65

Fig.4(b)



O[at%]: 55.29
Cu[at%]: 44.71

[図5]

Fig.5(a) 比較例1 (x5000)

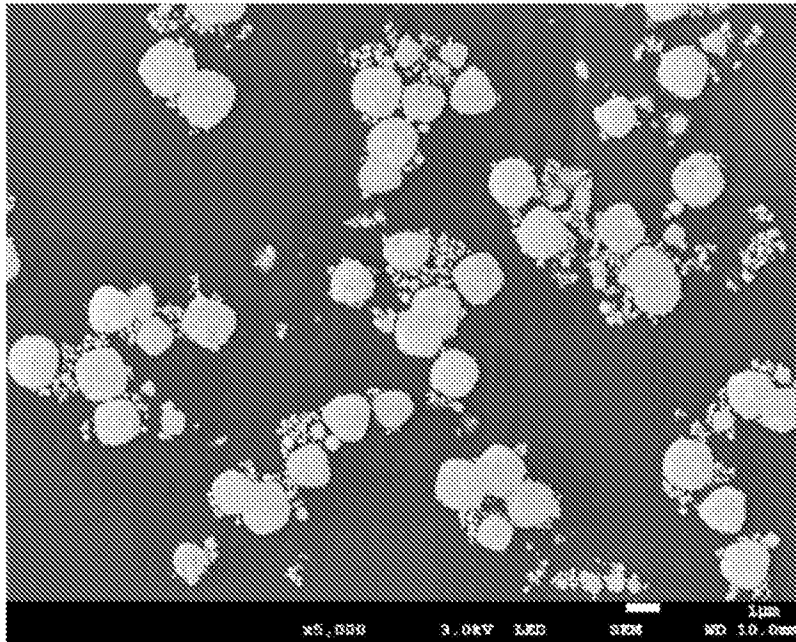
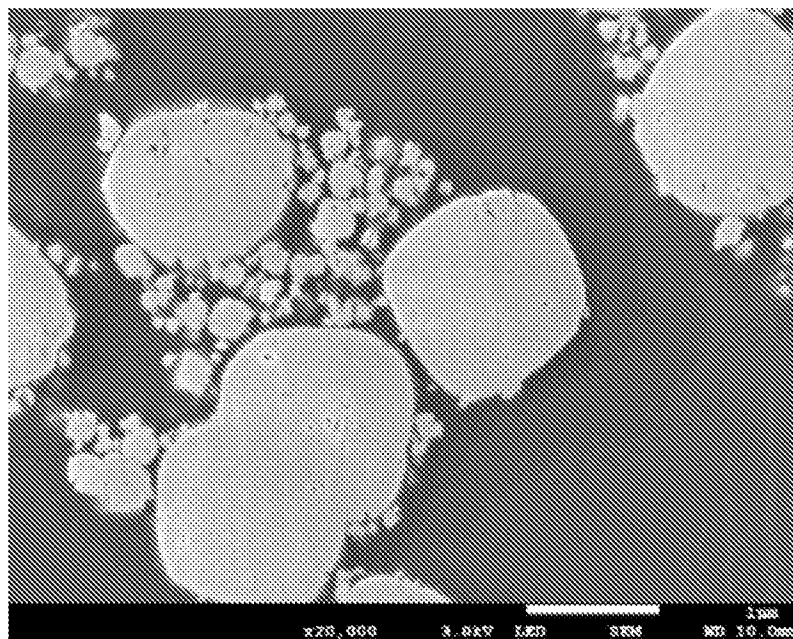
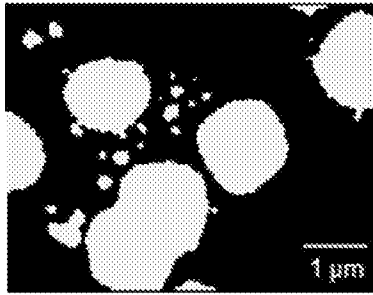


Fig.5(b) 比較例1 (x20000)



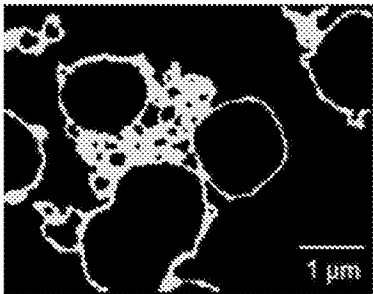
[図6]

Fig.6(a)



O[at%]: 39.39
Cu[at%]: 60.61

Fig.6(b)



O[at%]: 46.06
Cu[at%]: 53.94

[図7]

Fig.7(a) 比較例2 (x5000)

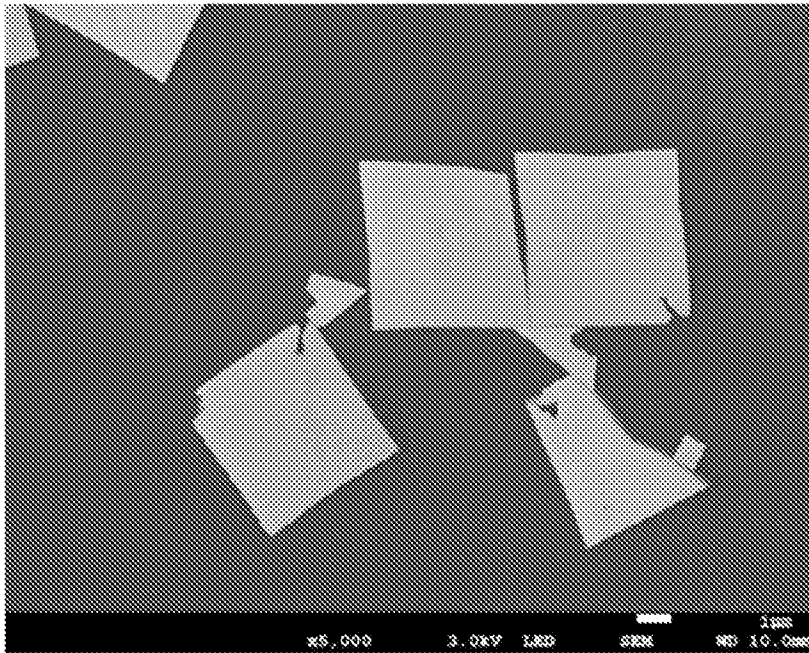
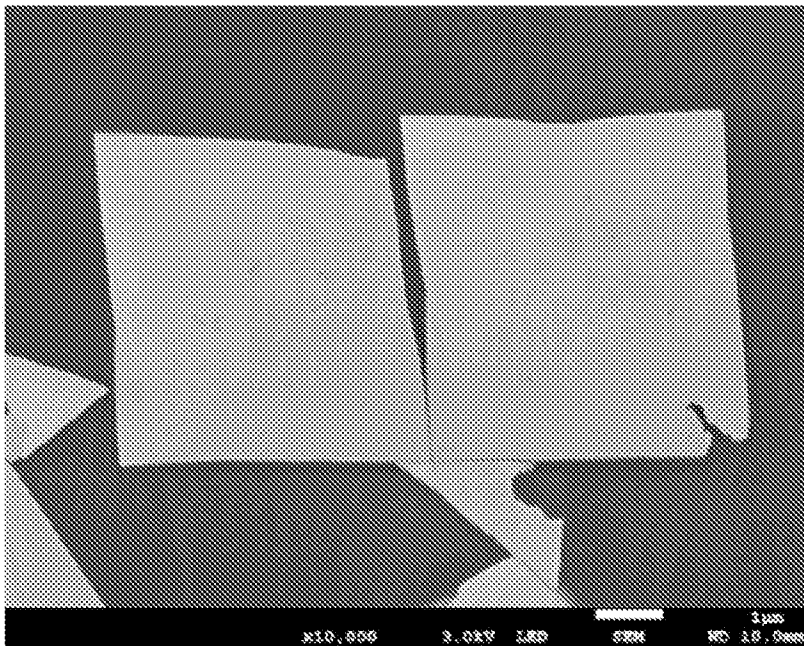
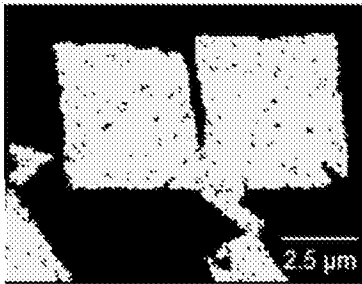


Fig.7(b) 比較例2 (x10000)



[図8]

Fig.8(a)



O[at%]: 37.69
Cu[at%]: 62.31

Fig.8(b)



O[at%]: 48.30
Cu[at%]: 51.70

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 3/02</i> (2006.01)i; <i>A01N 59/20</i> (2006.01)i; <i>A01P 1/00</i> (2006.01)i FI: C01G3/02; A01N59/20 Z; A01P1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G3/02; A01N59/20; A01P1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-82654 A (SHOWA DENKO KK) 09 May 2013 (2013-05-09) claims, examples, figures, etc.	1-7
A	JP 2017-87547 A (IBIDEN CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) claims, examples, etc.	1-7
A	WO 2014/184989 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 20 November 2014 (2014-11-20) claims, examples, etc.	1-7
A	JP 2020-152831 A (ASAHI KASEI CORP.) 24 September 2020 (2020-09-24) claims, examples, etc.	1-7
A	JP 2018-100255 A (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) claims, examples, etc.	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026861

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-82654	A	09 May 2013	US 2014/0199357 A1 claims, examples, figures	
				WO 2013/054860 A1	
				CN 103167798 A	
				KR 10-2014-0083920 A	
JP	2017-87547	A	25 May 2017	(Family: none)	
WO	2014/184989	A1	20 November 2014	US 2016/0075887 A1 claims, examples	
				CN 105143373 A	
				KR 10-2015-0135397 A	
JP	2020-152831	A	24 September 2020	(Family: none)	
JP	2018-100255	A	28 June 2018	US 2019/0098902 A1 claims, examples	
				WO 2017/170593 A1	
				CN 108882701 A	
				KR 10-2018-0126557 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 3/02(2006.01)i; A01N 59/20(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i FI: C01G3/02; A01N59/20 Z; A01P1/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G3/02; A01N59/20; A01P1/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-82654 A（昭和電工株式会社）09.05.2013（2013 - 05 - 09） 特許請求の範囲、実施例、図等	1-7
A	JP 2017-87547 A（イビデン株式会社）25.05.2017（2017 - 05 - 25） 特許請求の範囲、実施例等	1-7
A	WO 2014/184989 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）20.11.2014（2014 - 11 - 20） 特許請求の範囲、実施例等	1-7
A	JP 2020-152831 A（旭化成株式会社）24.09.2020（2020 - 09 - 24） 特許請求の範囲、実施例等	1-7
A	JP 2018-100255 A（東洋製罐グループホールディングス株式会社）28.06.2018（2018 - 06 - 28） 特許請求の範囲、実施例等	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.08.2022	国際調査報告の発送日 06.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神野 将志 4G 3345 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/026861

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-82654	A	09.05.2013	US 2014/0199357 A1 claims, examples, figures	
				WO 2013/054860 A1	
				CN 103167798 A	
				KR 10-2014-0083920 A	
JP	2017-87547	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
WO	2014/184989	A1	20.11.2014	US 2016/0075887 A1 claims, examples	
				CN 105143373 A	
				KR 10-2015-0135397 A	
JP	2020-152831	A	24.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-100255	A	28.06.2018	US 2019/0098902 A1 claims, examples	
				WO 2017/170593 A1	
				CN 108882701 A	
				KR 10-2018-0126557 A	