

(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
2015年8月27日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/125367 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 59/16 (2006.01) *B01J 23/843* (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01) *B01J 29/076* (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
A61L 2/23 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080808
- (22) 国際出願日: 2014年11月20日(20.11.2014)
- (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 2014-030207 2014年2月20日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮石 壮(MIYAISHI, Sou); 〒9318577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP). 細木 康弘(HOSOGI, Yasuhiro); 〒9318577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP). 黒田 靖(KURODA, Yasushi); 〒9318577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ANTIVIRAL COMPOSITION, ANTIVIRAL AGENT, PHOTOCATALYST AND VIRUS INACTIVATION METHOD

(54) 発明の名称: 抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤、光触媒およびウイルス不活性化方法

(57) Abstract: Provided are an antiviral composition, an antiviral agent and a photocatalyst, said antiviral composition, antiviral agent and photocatalyst being capable of exhibiting excellent antiviral properties within a short period of time in both light and dark places, and a virus inactivation method. The antiviral composition according to the present invention comprises an inorganic compound carrying BiVO₄ and a divalent copper compound. The virus inactivation method according to the present invention comprises inactivating a virus using the antiviral composition according to the present invention, the antiviral agent according to the present invention or the photocatalyst according to the present invention.

(57) 要約: 本発明は、明所および暗所において短時間で優れた抗ウイルス性を発現する、抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤および光触媒、ならびにウイルス不活性化方法を提供する。本発明の抗ウイルス性組成物は、BiVO₄を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する。本発明のウイルス不活性化方法は、本発明の抗ウイルス性組成物、本発明の抗ウイルス剤または本発明の光触媒を用いてウイルスを不活化する。



WO 2015/125367 A1

明 細 書

発明の名称：

抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤、光触媒およびウイルス不活性化方法 技術分野

[0001] 本発明は、ウイルスを不活化する抗ウイルス性組成物、その抗ウイルス性組成物を含む抗ウイルス剤および光触媒ならびにウイルス不活性化方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、人体の健康に悪影響を及ぼす新たなウイルスが発見されており、その感染の拡大が強く懸念されている。そのようなウイルスの感染症の拡大を防ぐ材料として光触媒が注目されている（たとえば、特許文献1および2参照）。

[0003] 特許文献1には、 CuO/TiO_2 （質量％比）＝1.0～3.5の範囲で銅を含有するアナターゼ型酸化チタンからなるファージ・ウイルスの不活性化剤が記載されている。銅を含む酸化チタンがファージ・ウイルスを不活化することを見出すことにより、特許文献1に記載の発明の不活性化剤は完成に至った。特許文献2には、白金担持酸化タングステン粒子は可視光照射下で抗ウイルス活性を発現することが記載されている。

[0004] バナジン酸ビスマス（以下、「 BiVO_4 」と記載）は優れた可視光応答型水分解光触媒として広く知られている（たとえば、非特許文献1～3参照）。そのバンドギャップは2.3 eV程度であり、3.0～3.2 eVである酸化チタンのバンドギャップに比べて小さい。つまり、光触媒材料としてよく知られている酸化チタンに比べて、より長波長側の光（可視光）を光触媒に対して有効に利用できる。また、 BiVO_4 には有機物分解光触媒としての報告例もある。たとえば、特許文献3には、銀微粒子または酸化銅微粒子を担持させた BiVO_4 粉末は、内分泌攪乱物質光分解用光触媒としての高い活性を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-232729号公報

特許文献2：特開2011-136984号公報

特許文献3：特開2004-330047号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Phys. Chem. B 2006, 110, pp 11352-11360

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, pp 11459-11467

非特許文献3：光機能材料研究会、会報光触媒 vol. 37、p. 31-32 (2012)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1では、CuO/TiO₂のサンプルについて、紫外線照射下（実施例1～4、比較例3～4）、可視光照射下（比較例2）および暗所（比較例1）で抗ウイルス性評価を行っている。そして、可視光照射下（比較例2）および暗所（比較例1）では、ファージ・ウイルス不活性化効果は全くなかった。ところで、近年急速に普及している白色LED蛍光灯の光は紫外光を含まない。特許文献1に記載のファージ・ウイルスの不活性化剤は、暗所下および可視光照射下で、抗ウイルス活性が全くないことから、白色LED蛍光灯下でも抗ウイルス活性が全くないことが予想される。このため、特許文献1に記載されたファージ・ウイルスの不活性化剤の内装材への応用は極めて限定的になる。特許文献2に記載の白金担持酸化タングステン粒子は、可視光照射下において抗ウイルス性が発現しているものの、白金が極めて希少で高価であるため、白金担持酸化タングステン粒子の産業上の利用は困難である。また、特許文献1に記載のファージ・ウイルスの不活性化剤および

特許文献2に記載の白金担持酸化タングステン粒子は、ともに、ウイルスを不活性化するための光照射時間が1～6時間と非常に長く、短時間でウイルスを不活化することは難しかった。

[0008] 特許文献3には、銀微粒子または酸化銅微粒子を担持させた BiVO_4 粉末の内分泌攪乱物質光分解用光触媒としての優れた効果が記載されている。しかし、特許文献3には、抗ウイルス活性に関する記載はない。また、有機物分解活性が優れている光触媒材料は、抗ウイルス活性が優れているとは限らない（たとえば、非特許文献3参照）。つまり、両効果の発現メカニズムは根本的に異なるので、有機物分解活性が優れていることと抗ウイルス活性が優れていることとの間には関連性はない。このため、銀微粒子または酸化銅微粒子を担持させた BiVO_4 粉末を抗ウイルス剤として用いることを当業者は考えることさえしなかった。さらに、 BiVO_4 は高価であり、鮮やかな黄色の色彩を有し、合成条件を最適化しても産業上の利用が困難であった。

[0009] 本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、明所および暗所においても短時間で優れた抗ウイルス性を発現する、抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤、光触媒およびウイルス不活性化方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、 BiVO_4 と、 BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する組成物が、可視光照射下および暗所において優れた抗ウイルス活性を発現することを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は次の[1]～[16]の発明を提供するものである。

[0011] [1] BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する抗ウイルス性組成物。

[2] BiVO_4 の質量が、無機化合物の100質量部に対して1～20質量部である、上記[1]に記載の抗ウイルス性組成物。

[3] 無機化合物は酸化物または窒化物である、上記[1]または[2]に記載の抗ウイルス性組成物。

〔４〕無機化合物は、酸化チタン、ゼオライトおよび酸化鉄からなる群から選択される１種または２種以上である、上記〔３〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔５〕２価銅化合物中の銅元素質量が、無機化合物および BiVO_4 の合計の１００質量部に対して０．０１～２０質量部である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物。

〔６〕２価銅化合物は、（ａ）下記一般式（１）：



（式中、 X は陰イオンを示す）

で表される水酸基含有２価銅化合物、（ｂ）２価銅のハロゲン化物、（ｃ）２価銅の無機酸塩、（ｄ）２価銅の有機酸塩、（ｅ）酸化第二銅、（ｆ）硫化銅、（ｇ）アジ化銅（１１）および（ｈ）ケイ酸銅からなる群から選択される１種または２種以上である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物。

〔７〕一般式（１）の X が、ハロゲン、カルボン酸の共役塩基、無機酸の共役塩基および OH からなる群から選択される１種または２種以上である、上記〔６〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔８〕 X は、 Cl 、 CH_3COO 、 NO_3 および $(\text{SO}_4)_{1/2}$ からなる群から選択される１種である、上記〔６〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔９〕（ｂ）２価銅のハロゲン化物は、塩化銅、フッ化銅および臭化銅からなる群から選択される１種または２種以上である、上記〔６〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔１０〕（ｃ）２価銅の無機酸塩は、硫酸銅、硝酸銅、ヨウ素酸銅、過塩素酸銅、シュウ酸銅、四ホウ酸銅、硫酸アンモニウム銅、アミド硫酸銅、塩化アンモニウム銅、ピロリン酸銅および炭酸銅からなる群から選択される１種または２種以上である、上記〔６〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔１１〕（ｄ）２価銅の有機酸塩は２価銅のカルボン酸塩である、上記〔６〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔12〕 2価銅化合物は一般式（1）で表される水酸基含有2価銅化合物である、上記〔6〕または〔7〕に記載の抗ウイルス性組成物。

〔13〕 800ルクスの照度の可視光照射30分間で99.9%のウイルス不活化能力を有する上記〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物。

〔14〕 上記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物を含有する抗ウイルス剤。

〔15〕 上記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物を含有する光触媒。

〔16〕 上記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の抗ウイルス性組成物、上記〔14〕に記載の抗ウイルス剤または上記〔15〕に記載の光触媒を用いてウイルスを不活化する、ウイルス不活性化方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、明所および暗所において短時間で優れた抗ウイルス性を発現する、抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤、光触媒およびウイルス不活性化方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例1の試料の反射電子像の写真である。

[図2]図2は、実施例5の試料の反射電子像の写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明者らは、鋭意検討した結果、 BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する抗ウイルス性組成物を使用して、紫外光のない明所および暗所において優れた抗ウイルス性を発現する、抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤、光触媒を得られることを見出し、本発明を想到した。以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において、「明所」とは、波長が400nm以上の可視光が存在するが、紫外光が実質的に存在しない箇所のことをいい、「暗所」とは、紫外光を含め、光の存在しない箇所のことをいう。

[0015] [抗ウイルス性組成物]

本発明の抗ウイルス性組成物は、 BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する組成物である。 BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを組み合わせることにより、含有する抗ウイルス性組成物で、明所および暗所において優れた抗ウイルス性を発現する、抗ウイルス性組成物を得ることができる。

[0016] <無機化合物>

本発明の無機化合物は、 BiVO_4 を担持することができれば特に限定されない。好ましい無機化合物には、たとえば、酸化物、窒化物、硫化物、炭化物および合金などが挙げられ、より好ましい化合物には、酸化物および窒化物が挙げられる。好ましい酸化物には、たとえば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、ゼオライト、酸化チタン(TiO_2)、チタン酸ナトリウム(NaTiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ など)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化タングステン(WO_3)、ニオブ酸カリウム(K_2NbO_3 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ など)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化スズ(SnO_2)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ルテニウム(RuO_2)および酸化セリウム(CeO_2)などが挙げられる。好ましい窒化物には、たとえば、窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ケイ素(Si_3N_4)および窒化チタン(TiN)などが挙げられる。好ましい硫化物には、たとえば、硫化カドミウム(CdS)および硫化モリブデン(MoS_2)などが挙げられる。好ましい炭化物には、たとえば、炭化ケイ素(SiC)、炭化タングステン(WC)、炭化チタン(TiC)および炭化ホウ素(B_4C)などが挙げられる。好ましい合金は、たとえば、インジウム鉛(InPb)などである。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。より好ましい酸化物は、酸化チタン(TiO_2)および酸化鉄(Fe_2O_3)であり、より好ましい窒化物は窒化ホウ素(BN)である。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。すなわち

、無機化合物は、より好ましくは、酸化チタン、ゼオライトおよび酸化鉄からなる群から選択される１種または２種以上である。

[0017] 無機化合物が酸化チタンの場合、酸化チタンは光触媒性を有するものであることが好ましい。このような酸化チタンには、たとえば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンおよびブルッカイト型酸化チタンなどが挙げられる。

[0018] 本発明で用いる無機化合物の比表面積は、好ましくは $3 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。無機化合物の比表面積が $3 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、抗ウイルス性組成物の塗料化などの抗ウイルス性組成物の応用に当たり、抗ウイルス性組成物の取り扱いが容易になる。ここで比表面積とは、窒素吸着によるBET３点法にて測定した比表面積である。

[0019] BET比表面積から下記の式を用いて、BET換算の平均一次粒子径（nm）を求めることができる。

$$\text{平均一次粒子径 (nm)} = 6000 / (S (\text{m}^2/\text{g}) \times \rho (\text{g}/\text{cm}^3))$$

ここで、SはBET比表面積であり、 ρ は密度である。密度（ ρ ）としては、ルチル型酸化チタンは $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、アナターゼ型酸化チタンは $3.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、窒化ホウ素は $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ゼオライトは $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、酸化鉄は $5.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の値を用いて計算する。

[0020] BiVO_4

本発明の BiVO_4 は、可視光領域で高い光触媒活性を示す。 BiVO_4 には、固相法で製造されたものと液相法で製造されたものがあり、本発明の抗ウイルス性組成物に、そのいずれを用いることができる。 BiVO_4 には、たとえば、特開2001-2419号公報に記載の BiVO_4 の製造方法により製造されたものおよび特開2004-24936号公報に記載の BiVO_4 の製造方法により製造されたものなどが挙げられる。

[0021] BiVO_4 を無機化合物に担持することにより、 BiVO_4 自体の粒子径が小

さくなる。そして、 BiVO_4 の粒子径が小さくなるので、抗ウイルス性組成物中の BiVO_4 の割合を低減することができ、抗ウイルス性組成物の色を、鮮やかな黄色から薄い黄色へ変えることができる。これにより、鮮やかな黄色を呈することが好ましくない様々な分野（たとえば、病院の内装材など）に抗ウイルス性組成物を応用できる。

[0022] 担持された BiVO_4 の粒子径は、好ましくは $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 以下であり、とくに好ましくは $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 以下である。 BiVO_4 の粒子径が 1 nm 以上であると結晶性が高く、抗ウイルス性組成物の明所および暗所における抗ウイルス特性がより優れるようになる。また BiVO_4 の粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、抗ウイルス性組成物の表面に対するウイルスの接触頻度が大きくなり、抗ウイルス性組成物の明所および暗所における抗ウイルス特性がより優れるようになる。なお、 BiVO_4 の粒子径は、反射電子像観察により得られる値である。測定装置には日立製作所（株）製「超高性能走査電子顕微鏡S-5500」を使用した。粒子径は以下のように測定した。 BiVO_4 粒子を反射電子像で30個観察し、その最小値と最大値を粒子径とした。たとえば100、40、60、130、・・・、80nmの粒子が観察された場合は、 BiVO_4 粒子の粒子径を40～130nmとした。

[0023] BiVO_4 の質量は、無機化合物の100質量部に対して、好ましくは1～20質量部であり、より好ましくは2～15質量部であり、さらに好ましくは3～10質量部である。 BiVO_4 の質量が、光触媒性酸化チタン粒子の100質量部に対して、1～20質量部であると、抗ウイルス性組成物の明所および暗所における抗ウイルス特性が良好になるとともに、抗ウイルス性組成物が鮮やかな黄色の色彩を有することを抑制できる。また、組成物中のBi元素の割合を小さくすることができ、経済的である。

[0024] BiVO_4 を無機化合物に担持させる方法には、たとえば、固相法、液相法、メカニカルアイロニング法などが挙げられる。公知の BiVO_4 の製造方法

、たとえば、上述の BiVO_4 の製造方法において、無機化合物を BiVO_4 合成中に添加することにより BiVO_4 を無機化合物に担持させることができる。

[0025] < 2 価銅化合物 >

本発明の 2 価銅化合物は、銅の価数が 2 である銅化合物である。2 価銅化合物は単独では、明所および暗所における抗ウイルス特性を示さない。しかし、驚くことに、 BiVO_4 を担持した無機化合物と組み合わせることにより、明所および暗所における抗ウイルス特性が 2 価銅化合物に発現する。2 価銅化合物は、銅の価数が 2 である銅化合物であればとくに限定されない。たとえば、2 価銅化合物は、(a) 下記一般式 (1) :



(式中、X は陰イオンを示す)

で表される水酸基含有 2 価銅化合物、(b) 2 価銅のハロゲン化物、(c) 2 価銅の無機酸塩、(d) 2 価銅の有機酸塩、(e) 酸化第二銅、(f) 硫化銅、(g) アジ化銅 (I I) および (h) ケイ酸銅からなる群から選択される 1 種または 2 種以上である。

[0026] 一般式 (1) のより好ましい X は、Cl、Br および I などのハロゲン、 CH_3COO などのカルボン酸の共役塩基、 NO_3 および $(\text{SO}_4)_{1/2}$ などの無機酸の共役塩基ならびに OH からなる群から選択されるいずれかである。一般式 (1) のさらに好ましい X は、Cl、 CH_3COO 、 NO_3 、 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ および OH からなる群から選択される 1 種である。

[0027] より好ましい (b) 2 価銅のハロゲン化物は、塩化銅、フッ化銅および臭化銅からなる群から選択される 1 種または 2 種以上である。さらに好ましい 2 価銅のハロゲン化物は塩化銅である。

[0028] より好ましい (c) 2 価銅の無機酸塩は、硫酸銅、硝酸銅、ヨウ素酸銅、過塩素酸銅、シュウ酸銅、四ホウ酸銅、硫酸アンモニウム銅、アミド硫酸銅、塩化アンモニウム銅、ピロリン酸銅および炭酸銅からなる群から選択される 1 種または 2 種以上である。さらに好ましい 2 価銅の無機酸塩は硫酸銅で

ある。

[0029] (d) より好ましい2価銅の有機酸塩は、2価銅のカルボン酸塩である。好ましい2価銅のカルボン酸塩には、蟻酸銅、酢酸銅、プロピオン酸銅、酪酸銅、吉草酸銅、カプロン酸銅、エナント酸銅、カプリル酸銅、ペラルゴン酸銅、カプリン酸銅、ミスチン酸銅、パルミチン酸銅、マルガリン酸銅、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、乳酸銅、リンゴ酸銅、クエン酸銅、安息香酸銅、フタル酸銅、イソフタル酸銅、テレフタル酸銅、サリチル酸銅、メリト酸銅、シュウ酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、グルタル酸銅、アジピン酸銅、フマル酸銅、グリコール酸銅、グリセリン酸銅、グルコン酸銅、酒石酸銅、アセチルアセトン銅、エチルアセト酢酸銅、イソ吉草酸銅、 β -レゾルシル酸銅、ジアセト酢酸銅、ホルミルコハク酸銅、サリチルアミン酸銅、ビス(2-エチルヘキサン酸)銅、セバシン酸銅およびナフテン酸銅からなる群から選択される1種または2種以上のものが挙げられる。さらに好ましい2価銅の有機酸塩は酢酸銅である。

[0030] その他の好ましい2価銅化合物には、オキシ銅、アセチルアセトン銅、エチルアセト酢酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、フタロシアニン銅、銅エトキシド、銅イソプロポキシド、銅メトキシドおよびジメチルジチオカルバミン酸銅からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

[0031] 本発明の2価銅化合物は、好ましくは、上記(a)一般式(1)で表される水酸基含有2価銅化合物、(b)2価銅のハロゲン化物、(c)2価銅の無機酸塩または(d)2価銅の有機酸塩である。また、不純物が少ないことおよびコストがかからないことから、本発明の2価銅化合物は、さらに好ましくは、上記一般式(1)で表される水酸基含有2価銅化合物である。なお、上記(a)一般式(1)で表される水酸基含有2価銅化合物は、無水物であっても水和物であってもよい。

[0032] 本発明の抗ウイルス性組成物に含有される2価銅化合物中の銅元素質量(Cuの質量)は、無機化合物および BiVO_4 の合計の100質量部に対して

、好ましくは0.01～20質量部であり、より好ましくは0.1～20質量部であり、さらに好ましくは0.1～15質量部であり、とくに好ましくは0.3～10質量部である。2価銅化合物中の銅元素質量が、無機化合物および BiVO_4 の合計の100質量部に対して0.01質量部以上であると、明所および暗所における抗ウイルス特性および抗菌性が良好になる。また、2価銅化合物中の銅元素質量が、無機化合物および BiVO_4 の合計の100質量部に対して20質量部以下であると、 BiVO_4 を担持した無機化合物の表面が2価銅化合物により被覆されてしまうことが防止され、抗ウイルス性組成物の光触媒活性を高くできるとともに、少量の抗ウイルス性組成物で、ウイルスを不活化できるので経済的になる。

[0033] ここで、無機化合物および BiVO_4 の合計の100質量部に対する2価銅化合物中の銅元素質量は、2価銅化合物の原料、無機化合物および BiVO_4 の仕込み量から算出することができる。

[0034] 抗ウイルス性組成物において、2価銅化合物は無機化合物および／または BiVO_4 に担持されていてもよい。また、抗ウイルス性組成物において、2価銅化合物は、無機化合物および／または BiVO_4 に担持されずに、無機化合物および BiVO_4 の中に分散していてもよい。

[0035] 本発明の抗ウイルス性組成物は、前述のとおり、必須成分として、 BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有するが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、他の任意成分を含有してもよい。ただし、抗ウイルス特性の向上の観点から、抗ウイルス性組成物中における BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物との合計含有量は、抗ウイルス性組成物の質量に対して、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上であり、とくに好ましくは100質量%である。

[0036] [抗ウイルス剤および光触媒]

本発明の抗ウイルス剤および光触媒は本発明の抗ウイルス性組成物を含む。これにより、本発明の抗ウイルス剤および光触媒は、明所および暗所にお

いて優れた抗ウイルス特性を有する。

[0037] [抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤および光触媒の使用形態]

本発明の抗ウイルス性組成物、抗ウイルス剤および光触媒（以下、「本発明の抗ウイルス性組成物等」ということがある）の使用形態はとくに限定されない。たとえば、本発明の抗ウイルス性組成物等を、微粉末および顆粒などの固体状の形態で使用してもよい。この場合、たとえば、本発明の抗ウイルス性組成物等を所定の容器に充填して使用する。または、所定の基材の表面および／または内部に本発明の抗ウイルス性組成物等を含ませる使用形態で、本発明の抗ウイルス性組成物等を使用してもよい。一般的には、後者の使用形態が好ましい。なお、上記の基材には、たとえば、繊維、金属、セラミックおよびガラスなどの一般的な部材からなる単一基材、ならびに上述の部材の2種以上の部材からなる複合基材が挙げられる。しかし、基材はこれらに限定されない。

[0038] 適宜の手段により剥離可能な、フロアーポリッシュなどのコーティング剤に本発明の抗ウイルス性組成物等を含有させてもよい。また、本発明の抗ウイルス性組成物等を所定の膜に固定化して、本発明の抗ウイルス性組成物等を連続膜の表面に露出させてもよい。あるいは、スパッタリングによりガラスに形成した薄膜状の BiVO_4 の表面に、スパッタリングにより本発明の抗ウイルス性組成物等の薄膜をさらに形成することにより作製した膜状体の形態で、本発明の抗ウイルス性組成物等を使用してもよい。また、本発明の抗ウイルス性組成物等を分散させた溶媒を用いて作製した塗料の形態で、本発明の抗ウイルス性組成物等を使用してもよい。

[0039] 本発明の抗ウイルス性組成物等を基材表面に固定化した材料には、たとえば、バインダーなどの一般的な固定化手段を用いて本発明の抗ウイルス性組成物等を基材表面に固定化した材料などが挙げられる。有機系バインダーおよび無機系バインダーのいずれも、本発明の抗ウイルス性組成物等を固定化するバインダーとして用いることができるが、光触媒物質によるバインダーの分解を避けるために無機系バインダーを用いることが好ましい。バインダ

一の種類はとくに限定されない。無機系バインダーには、たとえば、光触媒物質を基材表面に固定化するために通常用いられるシリカ系などの無機系バインダーが挙げられる。有機系バインダーには、たとえば、重合および溶媒揮発により薄膜を形成可能な高分子バインダーなどが挙げられる。

[0040] 本発明の抗ウイルス性組成物等を基材内部に含む材料には、たとえば、本発明の抗ウイルス性組成物等を樹脂中に分散させて分散物を作製し、その分散物を硬化させることにより得られる材料が挙げられる。本発明の抗ウイルス性組成物等を分散させる樹脂には天然樹脂および合成樹脂のいずれも使用することができる。合成樹脂には、たとえば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリロニトリル／スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合（ABS）樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂などが挙げられるが、これらの樹脂に限定されない。

[0041] 本発明の抗ウイルス性組成物等を使用する場所はとくに限定されない。たとえば、任意の光線の存在下のほか、暗所においても本発明の抗ウイルス性組成物等を使用することができる。また、本発明の抗ウイルス性組成物等は、水の存在下（たとえば、水中および海水中など）、乾燥状態（たとえば、冬季などにおける低湿度の状態など）、高湿度の状態、または有機物の共存下においても、優れたウイルス不活化特性を有し、持続的にウイルスを不活化することができる。たとえば、壁、床および天井などに本発明の抗ウイルス性組成物等を配置することができる。また、病院および工場などの建築物、工作機械、測定装置類、電化製品の内部および部品（たとえば、冷蔵庫、洗濯機および食器洗浄機などの内部ならびに空気洗浄機のフィルターなど）などの任意の対象物に、本発明の抗ウイルス性組成物等を適用できる。暗所には、たとえば、機械内部、冷蔵庫の収納室、および夜間または不使用時に暗所となる病院施設（待合室や手術室など）などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0042] 従来から、インフルエンザ対策の一つとして、セラミックフィルターまたは不織布フィルターに酸化チタンをコーティングするとともに、そのフィル

ターに紫外線を照射するための光源を組み込んだ空気洗浄機が提案されている。しかし、本発明の抗ウイルス性組成物等を空気洗浄機のフィルターに用いた場合、紫外線光源が必要なくなり、これにより、空気清浄機のコストを低減し、空気清浄機の安全性を高めることができる。

[0043] [ウイルス不活性化方法]

本発明は、本発明の抗ウイルス性組成物、本発明の抗ウイルス剤または本発明の光触媒を用いてウイルスを不活化する、ウイルス不活性化方法を提供する。上述したように、本発明の抗ウイルス性組成物は抗ウイルス性を発現するので、本発明の抗ウイルス性組成物を用いてウイルスを不活化できる。また、本発明の抗ウイルス剤および光触媒は本発明の抗ウイルス性組成物を含有するので、本発明の抗ウイルス剤または光触媒を用いてウイルスを不活化できる。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。以下のようにして、実施例1～7および比較例1～8の試料を作製した。

[0045] <実施例1>

蒸留水300mLに10.00gのルチル型酸化チタン（昭和電工セラミックス（株）製）を懸濁させて懸濁液を作製し、5MのHNO₃水溶液で懸濁液のpHを1.3に調整した。次に、0.7520gのBi(NO₃)₃・5H₂O（関東化学（株）製）および0.1815gのNH₄VO₃（関東化学（株）製）をそれぞれ溶解した5MのHNO₃溶液を準備し、Bi(NO₃)₃・5H₂Oを溶解したHNO₃溶液、NH₄VO₃を溶解したHNO₃溶液の順で懸濁液中に投入した。その後、10.00gの尿素（関東化学（株）製）を懸濁液中に投入し、ホットスターラー上で80℃の温度に加熱し、80℃の温度で8時間保持した。得られた懸濁液をろ過、乾燥することで、BiVO₄/ルチル型酸化チタン粉末（ルチル型酸化チタンに対して5質量部のBiVO₄担持）を得た。

[0046] 蒸留水 100 mL に 6 g の BiVO_4 /ルチル型酸化チタン粉末を懸濁させて懸濁液を作製し、0.0805 g (BiVO_4 /ルチル型酸化チタン粉末の 100 質量部に対して銅で 0.5 質量部) の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学(株)製)をその懸濁液に添加して、10分攪拌した。懸濁液の pH が 10 になるように、1 mol/L の水酸化ナトリウム (関東化学(株)製)水溶液を添加し、30分間攪拌混合を行ってスラリーを得た。このスラリーをろ過し、得られた粉体を純水で洗浄し、80℃で乾燥し、ミキサーで解砕し、実施例 1 の試料を作製した。なお、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は加水分解して、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ になる。なお、懸濁液の pH は pH メーター ((株)堀場製作所製、D-51) を使用して測定した。

[0047] <実施例 2>

ルチル型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタン (昭和電工セラミックス(株)製)としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 2 の試料を作製した。

[0048] <実施例 3>

ルチル型酸化チタンを BN (関東化学(株)製)としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 3 の試料を作製した。

[0049] <実施例 4>

ルチル型酸化チタンをゼオライト (ユニオン昭和(株)製、商品名: アブセント 3000) としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 4 の試料を作製した。

[0050] <実施例 5>

ルチル型酸化チタンを Fe_2O_3 (関東化学(株)製)としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 5 の試料を作製した。

[0051] <実施例 6>

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶解した HNO_3 溶液を作製するときに使用する $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の量および NH_4VO_3 を溶解した HNO_3 溶液を作製するときに使用する NH_4VO_3 の量を、実施例 1 に比べて 5 分の 1 にしたこと以

外は実施例 1 と同様の方法で実施例 6 の試料を作製した。

[0052] <実施例 7>

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶解した HNO_3 溶液を作製するときに使用する $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の量および NH_4VO_3 を溶解した HNO_3 溶液を作製するときに使用する NH_4VO_3 の量を、実施例 1 に比べて 2 倍にしたこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 7 の試料を作製した。

[0053] <比較例 1>

蒸留水 300 mL を 5 M の HNO_3 水溶液で 1.3 の pH に調整した。次に、0.7520 g の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (関東化学(株)製) および 0.1815 g の NH_4VO_3 (関東化学(株)製) をそれぞれ溶解した 5 M の HNO_3 溶液を準備し、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶解した HNO_3 溶液、 NH_4VO_3 を溶解した HNO_3 溶液の順で、pH を調整した蒸留水中に投入して懸濁液を作製した。その後、10.00 g の尿素(関東化学(株)製)を懸濁液中に投入し、ホットスターラー上で 80℃ の温度に加熱し、80℃ の温度で 8 時間保持した。得られた懸濁液をろ過、乾燥することで、比較例 1 の試料 (BiVO_4 粉末) を得た。

[0054] <比較例 2>

蒸留水 100 mL に比較例 1 で得られた 6 g の粉末を懸濁させ、0.0805 g (BiVO_4 の 100 質量部に対して銅で 0.5 質量部) の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学(株)製) を添加して、10 分攪拌して懸濁液を作製した。懸濁液の pH が 1.0 になるように、1 mol/L の水酸化ナトリウム(関東化学(株)製) 水溶液を添加し、30 分間攪拌混合を行ってスラリーを得た。このスラリーをろ過し、得られた粉体を純水で洗浄し、80℃ で乾燥し、ミキサーで解砕し、比較例 2 の試料を得た。

[0055] <比較例 3>

蒸留水 100 mL に 6 g のルチル型酸化チタン(昭和電工セラミックス(株)製)を懸濁させて懸濁液を作製し、0.0805 g (ルチル型酸化チタン 100 質量部に対して銅換算で 0.5 質量部) の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東

化学（株）製）を懸濁液に添加して、懸濁液を10分攪拌した。懸濁液のpHが10になるように、1mol/Lの水酸化ナトリウム（関東化学（株）製）水溶液を懸濁液に添加し、懸濁液を30分間攪拌混合してスラリーを得た。このスラリーをろ過し、得られた粉体を純水で洗浄し、80℃で乾燥し、ミキサーで解砕し、比較例3の試料を得た。

[0056] <比較例4>

ルチル型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタン（昭和電工セラミックス（株）製）としたこと以外は比較例3と同様の方法で比較例4の試料を作製した。

[0057] <比較例5>

ルチル型酸化チタンをBN（関東化学（株）製）としたこと以外は比較例3と同様の方法で比較例5の試料を作製した。

[0058] <比較例6>

ルチル型酸化チタンをゼオライト（ユニオン昭和（株）製、商品名：アブセント3000）としたこと以外は比較例3と同様の方法で比較例6の試料を作製した。

[0059] <比較例7>

ルチル型酸化チタンを Fe_2O_3 （関東化学（株）製）としたこと以外は比較例3と同様の方法で比較例7の試料を作製した。

[0060] <比較例8>

蒸留水300mLに10.00gのルチル型酸化チタン（昭和電工セラミックス（株）製）を懸濁させて懸濁液を作製し、5Mの HNO_3 水溶液で懸濁液のpHを1.3に調整した。次に、0.7520gの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （関東化学（株）製）および0.1815gの NH_4VO_3 （関東化学（株）製）をそれぞれ溶解した5Mの HNO_3 溶液を準備し、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶解した HNO_3 溶液、 NH_4VO_3 を溶解した HNO_3 溶液の順で懸濁液中に投入した。その後、10.00gの尿素（関東化学（株）製）を懸濁液中に投入し、ホットスターラー上で80℃の温度に加熱し、80℃の温度で8

時間保持した。得られた懸濁液をろ過、乾燥することで、比較例 8 の試料を作製した。

[0061] 実施例 1 ～ 7 の試料および比較例 1 ～ 8 の試料の組成を以下の表 1 に示す。

なお、表 1 において「アブセント 3 0 0 0」は、ユニオン昭和（株）製のゼオライトの商品名である。また、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の質量部は、無機化合物および BiVO_4 の合計の 1 0 0 質量部に対して Cu に換算したときの質量部である。

[0062]

[表1]

表 1 実施例 1 ～ 7 の試料および比較例 1 ～ 8 の試料の組成

試料	無機化合物							光触媒		担持助触媒
	リカル型 酸化チタン (質量部)	アタカゼ型 酸化チタン (質量部)	BN (質量部)	77*セント 3000 (質量部)	Fe ₂ O ₃ (質量部)	比表面積 (m ² /g)	平均一次粒子径 (nm) (BET 換算)	BiVO ₄ (質量部)	粒子径 (反射電子像)	
実施例 1	100	—	—	—	—	18.8	74	5	20～100 nm	Cu ₂ (OH) ₂ Cl Cu 換算(質量部)
実施例 2	—	100	—	—	—	22.3	69	5	20～100 nm	0.525
実施例 3	—	—	100	—	—	7.3	230	5	100 nm～1 μm	0.525
実施例 4	—	—	—	100	—	410.3	16	5	20 nm～1.3 μm	0.525
実施例 5	—	—	—	—	100	9.7	119	5	40～80 nm	0.525
実施例 6	100	—	—	—	—	18.8	74	1	20～80 nm	0.505
実施例 7	100	—	—	—	—	18.8	74	10	50～200 nm	0.550
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	100	200 nm～3 μm	—
比較例 2	—	—	—	—	—	—	—	100	200 nm～3 μm	0.5
比較例 3	100	—	—	—	—	18.8	74	—	—	0.5
比較例 4	—	100	—	—	—	22.3	69	—	—	0.5
比較例 5	—	—	100	—	—	7.3	230	—	—	0.5
比較例 6	—	—	—	100	—	410.3	16	—	—	0.5
比較例 7	—	—	—	—	100	9.7	119	—	—	0.5
比較例 8	100	—	—	—	—	18.8	74	5	20～100 nm	—

[0063] <評価>

以上のように作製した実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 8 の試料について、以下の評価を行った。

[0064] (X線回折)

実施例 1 ～ 5 の試料および比較例 1 および 2 の試料について X 線回折を行い、試料中に存在する、Bi および V からなる化合物は、すべて単斜晶系の BiVO_4 であるか否かを調べた。測定装置には P A N a l y t i c a l 社製の「X' p e r t P R O」を用い、銅ターゲットを使用し、 $\text{Cu-K}\alpha 1$ 線を用いて、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、測定範囲 $2\theta = 20 \sim 100 \text{ deg}$ 、サンプリング幅 0.0167 deg 、および走査速度 3.3 deg/min の条件で X 線回折測定を行った。

[0065] (反射電子像観察)

実施例 1 および 5 の試料の反射電子像観察を行い、 BiVO_4 が無機化合物に担持されているか否かを調べた。測定装置には日立（株）製「超高分解能走査電子顕微鏡 S-5500」を使用した。

[0066] (BET 比表面積)

ルチル型酸化チタン (TiO_2)、アナターゼ型酸化チタン (TiO_2)、窒化ホウ素 (BN)、ゼオライト、酸化鉄 (III) (Fe_2O_3) の BET 比表面積は、(株)マウンテック製の全自動 BET 比表面積測定装置「Macsoorb, HM model-1208」を用いて、BET 3 点法により窒素雰囲気下で測定した。

[0067] (平均一次粒子径)

平均一次粒子径 (D_{BET}) (nm) は、BET 3 点法により、酸化チタン (TiO_2)、窒化ホウ素 (BN)、ゼオライト、酸化鉄 (III) (Fe_2O_3) の BET 比表面積 S (m^2/g) を測定し、下式より算出した。

$$\text{平均一次粒子径 (nm)} = 6000 / (S (\text{m}^2/\text{g}) \times \rho (\text{g/cm}^3))$$

ここで ρ は上記酸化物の密度 (g/cm^3) を示す。具体的には、密度として

は、ルチル型酸化チタンは 4.3 g/cm^3 、アナターゼ型酸化チタンは 3.9 g/cm^3 、窒化ホウ素は 3.5 g/cm^3 、ゼオライトは 0.90 g/cm^3 、酸化鉄は 5.2 g/cm^3 の値を用いて計算した。

[0068] (可視光照射下における抗ウイルス特性の評価: $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定)

実施例1～7の試料および比較例1～8の試料の抗ウイルス特性は、バクテリオファージを用いたモデル実験により以下の方法で確認した。なお、バクテリオファージに対する不活化能を抗ウイルス特性のモデルとして利用する方法は、たとえば *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 79, pp. 127–133 (2008) に記載されており、この方法により信頼性のある結果が得られることが知られている。また本測定は *JIS R 1706* を基礎としている。

[0069] 実施例1～7および比較例1～8の試料をガラス板 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) 上にそれぞれ塗布して評価用試料を作製した。実施例1～7および比較例3～8の試料を上記ガラス板上に 2.5 mg 塗布し、それとは別に、比較例1および2の試料を上記ガラス板上に 0.125 mg を塗布することで、単位面積当たりの塗布量がそれぞれ 1.0 g/m^2 および 0.05 g/m^2 である評価用試料を作製した。なお、比較例1および比較例2の単位面積当たりの塗布量は小さいが、比較例1および比較例2には無機化合物が入っていないので、 BiVO_4 の単位面積当たりの塗布量は、実施例1～7および比較例1～8において、すべて同じである。

[0070] 深型シャーレ内にろ紙を敷き、少量の滅菌水を加えた。ろ紙の上に上記記載の評価用試料を置いた。この上に $1/500 \text{ NB}$ を用いてバクテリオファージ感染価が約 $6.7 \times 10^6 \sim 2.6 \times 10^7 \text{ pfu/ml}$ となるように調製し $\text{Q}\beta$ ファージ (*NBRC 20012*) 懸濁液を $100 \mu\text{L}$ 滴下し、試料表面とファージとを接触させるために *PET* (ポリエチレンテレフタレート) 製のフィルムを被せた。この深型シャーレにガラス板で蓋をしたものを、測定用セットとした。同様の測定用セットを複数個用意した。

[0071] また、光源として 15 W 白色蛍光灯 (パナソニック (株) 製、フルホワイト

蛍光灯、FL15N)に紫外線カットフィルター(日東樹脂工業(株)製、N-113)を取り付けたものを使用した。照度が800ルクス(照度計:(株)トプコン製、IM-5にて測定)になる位置に複数個の測定用セットを静置した。光照射開始から5分及び30分経過後にガラス板上の試料のファージ濃度測定を行った。また、測定時の部屋の照度は200ルクス以下となるようにした。なお、光照射開始からの経過時間は、市販のストップウォッチを使用して測定した。

[0072] ファージ濃度の測定は以下の方法で行った。ガラス板上の試料を9.9m lのファージ回収液(SCDLP培地)に浸透させ、振とう機にて10分間振とうさせた。このファージ回収液をペプトン入り生理食塩水を用い適宜希釈した。別に培養しておいた $5.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ 個/mlの大腸菌(NBRC106373)培養液とカルシウム添加LB軟寒天培地とを混合した液に、先ほど希釈した液を1ml加え混合した後、この液をカルシウム添加LB寒天培地にまき、37℃で15時間培養した後に、ファージのプラーク数を目視で計測した。得られたプラーク数にファージ回収液の希釈倍率を乗じることによってファージ濃度Nを求めた。

[0073] 初期ファージ濃度 N_0 と、所定時間後のファージ濃度Nとから、ファージ相対濃度($\text{LOG}(N/N_0)$)を求めた。なお、 $\text{LOG}(N/N_0)$ の値が小さいほど(マイナスの値が大きいほど)、試料の抗ウイルス特性は優れている。

[0074] (暗所における抗ウイルス特性の評価： $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定)

測定用セットを暗所に置き、光源から光を照射しなかったこと以外は上記の(明所における抗ウイルス特性の評価： $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定)と同様の測定を行った。なお、 $\text{LOG}(N/N_0)$ の値が小さいほど(マイナスの値が大きいほど)、試料の抗ウイルス特性は優れている。

[0075] (試料の色の観察)

実施例1～7および比較例1～8の試料の色を目視で観察した。

[0076] <結果>

(X線回折)

実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 の試料中に存在する Bi および V からなる化合物は、すべて単斜晶系の BiVO_4 であることがわかった。

[0077] (反射電子像観察)

実施例 1 の試料の反射電子像の写真を図 1 に、実施例 5 の試料の反射電子像の写真を図 2 にそれぞれ示す。図 1 (a) および図 2 (a) は、30000 倍の倍率の反射電子像の写真であり、図 1 (b) および図 2 (b) は、100000 倍の倍率の反射電子像の写真である。図 1 および図 2 において、反射電子像でとくに明るく見える領域は重元素である Bi が存在している領域であると判断できる。この反射電子像から、 BiVO_4 は、無機化合物である酸化チタンおよび酸化鉄に接合していることがわかり、これより、 BiVO_4 は無機化合物に担持されていることがわかった。

[0078] (可視光照射下における抗ウイルス特性の評価： $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定)

可視光照射下における抗ウイルス特性の評価結果を以下の表 2 に示す。

[0079] (暗所における抗ウイルス特性の評価： $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定)

暗所における抗ウイルス特性の評価結果を以下の表 2 に示す。

[0080] (試料の色の観察)

実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 8 の試料の色の観察結果を以下の表 2 に示す。

[0081]

[表2]

表2 明所および暗所における抗ウイルス特性の評価

試料	塗布量 (g/m ²)	抗ウイルス特性 (明所) LOG (N/N ₀) [/分間照射]		抗ウイルス特性 (暗所) LOG (N/N ₀)	試料の色
		5 分	30 分	30 分	
実施例 1	1.0	-3.6	<-4.8	-1.4	薄い黄色
実施例 2	1.0	-1.1	-3.6	-1.6	薄い黄色
実施例 3	1.0	-0.8	<-4.8	-1.1	薄い黄色
実施例 4	1.0	-0.6	-3.9	-1.9	薄い黄色
実施例 5	1.0	-1.0	-3.4	-0.5	赤褐色
実施例 6	1.0	-1.7	<-4.8	-0.7	薄い肌色
実施例 7	1.0	<-4.8	<-4.8	-2.4	黄色
比較例 1	0.05	0.0	0.0	0.0	鮮やかな黄色
比較例 2	0.05	-0.1	-0.3	0.0	鮮やかな黄色
比較例 3	1.0	-0.7	-2.9	-0.8	薄い水色
比較例 4	1.0	-0.1	-0.3	0.0	薄い水色
比較例 5	1.0	0.0	0.0	0.0	薄い水色
比較例 6	1.0	0.0	0.0	0.0	薄い水色
比較例 7	1.0	-0.4	-1.7	0.0	赤褐色
比較例 8	1.0	-0.2	-0.5	0.0	薄い黄色

[0082] 実施例 1 ～ 7 の試料は、800ルクスの照度の可視光照射で、30分間という短時間で99.9%のウイルス不活化能力を有することがわかった。実施例 1 ～ 7 と比較例 1 および 2 との対比から、BiVO₄の単位面積当たりの塗布量が同一に関わらず、実施例 1 ～ 7 では優れた抗ウイルス特性が発現することがわかった。また、抗ウイルス組成物に無機化合物が入ることにより、BiVO₄の黄色が抑制されることがわかった。実施例 1 ～ 7 と比較例 3 ～ 8 との対比から、無機化合物に担持させたBiVO₄によって、抗ウイルス特性が大幅に向上することがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] BiVO_4 を担持した無機化合物と、2価銅化合物とを含有する抗ウイルス性組成物。
- [請求項2] 前記 BiVO_4 の質量が、前記無機化合物の100質量部に対して1～20質量部である、請求項1に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項3] 前記無機化合物は酸化物または窒化物である、請求項1または2に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項4] 前記無機化合物は、酸化チタン、ゼオライトおよび酸化鉄からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項3に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項5] 前記2価銅化合物中の銅元素質量が、前記無機化合物および前記 BiVO_4 の合計の100質量部に対して0.01～20質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項6] 前記2価銅化合物は、(a) 下記一般式(1)：
- $$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X} \quad (1)$$
- (式中、Xは陰イオンを示す)
- で表される水酸基含有2価銅化合物、(b) 2価銅のハロゲン化物、(c) 2価銅の無機酸塩、(d) 2価銅の有機酸塩、(e) 酸化第二銅、(f) 硫化銅、(g) アジ化銅(II)および(h) ケイ酸銅からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項7] 一般式(1)のXが、ハロゲン、カルボン酸の共役塩基、無機酸の共役塩基およびOHからなる群から選択される1種または2種以上である、請求項6に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項8] Xが、Cl、 CH_3COO 、 NO_3 および $(\text{SO}_4)_{1/2}$ からなる群から選択される1種である、請求項6に記載の抗ウイルス性組成物。
- [請求項9] (b) 2価銅のハロゲン化物は、塩化銅、フッ化銅および臭化銅からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項6に記載

の抗ウイルス性組成物。

[請求項10] (c) 2価銅の無機酸塩は、硫酸銅、硝酸銅、ヨウ素酸銅、過塩素酸銅、シュウ酸銅、四ホウ酸銅、硫酸アンモニウム銅、アミド硫酸銅、塩化アンモニウム銅、ピロリン酸銅および炭酸銅からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項6に記載の抗ウイルス性組成物。

[請求項11] (d) 2価銅の有機酸塩は2価銅のカルボン酸塩である、請求項6に記載の抗ウイルス性組成物。

[請求項12] 2価銅化合物は一般式(1)で表される水酸基含有2価銅化合物である、請求項6または7に記載の抗ウイルス性組成物。

[請求項13] 800ルクスの照度の可視光照射30分間で99.9%のウイルス不活化能力を有する請求項1～12のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物。

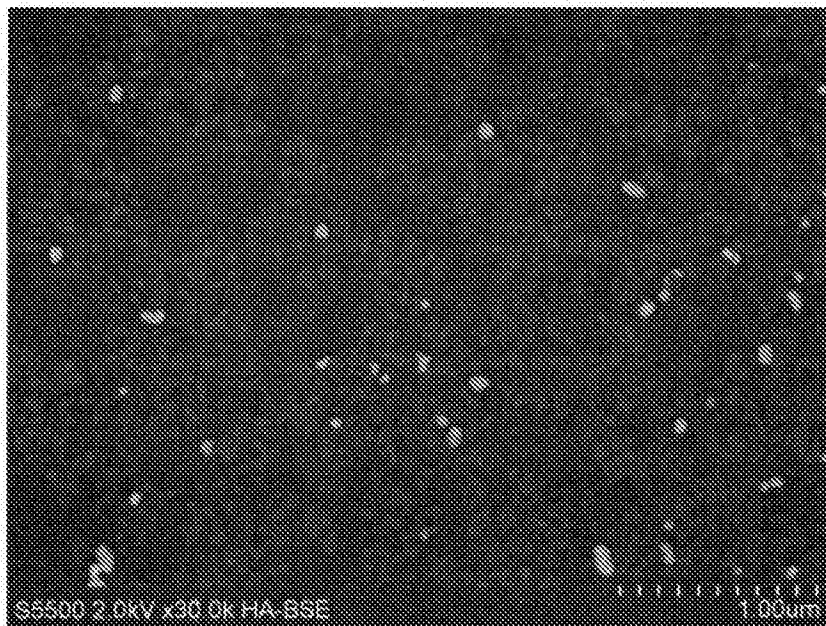
[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物を含有する抗ウイルス剤。

[請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物を含有する光触媒。

[請求項16] 請求項1～13のいずれか1項に記載の抗ウイルス性組成物、請求項14に記載の抗ウイルス剤または請求項15に記載の光触媒を用いてウイルスを不活化する、ウイルス不活性化方法。

[図1]

(a)

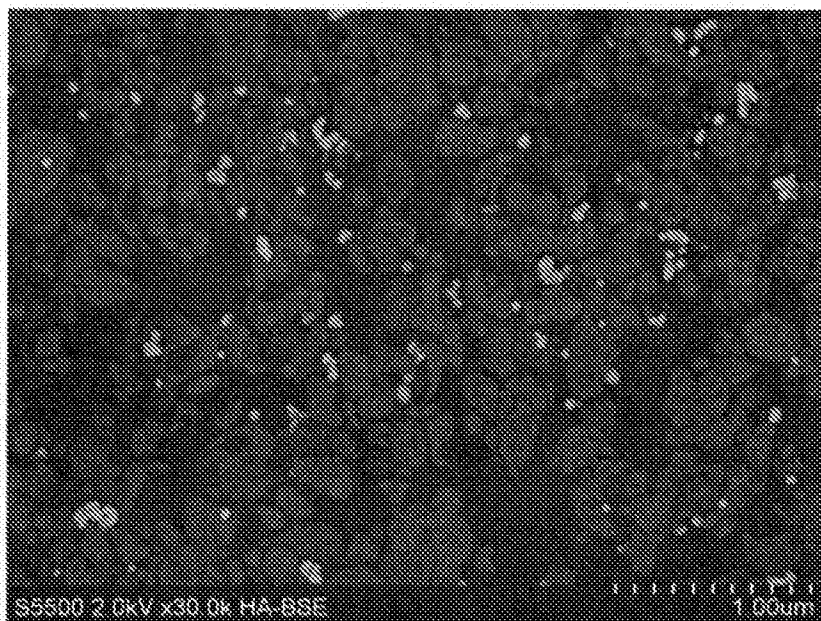


(b)



[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N59/16(2006.01)i, A01N25/10(2006.01)i, A01N59/20(2006.01)i, A01P1/00(2006.01)i, A61L2/23(2006.01)i, B01J23/843(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J29/076(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N59/16, A01N25/10, A01N59/20, A01P1/00, A61L2/23, B01J23/843, B01J27/24, B01J29/076, B01J35/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN),
JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-136984 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0009], [0013] & CN 102762301 A & EP 2508257 A1 & KR 10-2012-0098826 A & US 2012/0294923 A1 & WO 2011/068094 A1	1-15
A	JP 2013-166705 A (The University of Tokyo), 29 August 2013 (29.08.2013), claims 1 to 16 (Family: none)	1-15
A	WANG et al., Visible-light-driven photocatalytic inactivation of E. coli K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism, ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2012, V46, P4599-4606	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January 2015 (28.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-330047 A (President of Kanazawa University), 25 November 2004 (25.11.2004), claims 1 to 8 (Family: none)	1-15
A	WO 2011/048128 A2 (BASF SE), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1 to 18; page 11, lines 4 to 13 & EP 2324913 A1	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080808

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: 16
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
(See extra sheet)
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080808

Continuation of Box No.II-1 of continuation of first sheet(2)

According to paragraph [0041] in the description of the present application, claim 16 involves [a method for treatment of the human body or animal body by surgery or therapy] and thus relates to a subject matter on which this International Searching Authority is not required to carry out an international search under the provisions of PCT Article 17(2)(a)(i) and [PCT Rule 39.1(iv)].

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N59/16(2006.01)i, A01N25/10(2006.01)i, A01N59/20(2006.01)i, A01P1/00(2006.01)i,
A61L2/23(2006.01)i, B01J23/843(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J29/076(2006.01)i,
B01J35/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N59/16, A01N25/10, A01N59/20, A01P1/00, A61L2/23, B01J23/843, B01J27/24, B01J29/076, B01J35/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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
A	JP 2011-136984 A（住友化学株式会社）2011.07.14, 請求項 1 - 5、 【0009】、【0013】 & CN 102762301 A & EP 2508257 A1 & KR 10-2012-0098826 A & US 2012/0294923 A1 & WO 2011/068094 A1	1 - 1 5
A	JP 2013-166705 A（国立大学法人 東京大学）2013.08.29, 請求項 1 - 1 6（ファミリーなし）	1 - 1 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 皓己

4 H

5 0 8 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WANG et al., Visible-light-driven photocatalytic inactivation of E. coli K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism, ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2012, V46, P4599-4606	1 - 1 5
A	JP 2004-330047 A (金沢大学長) 2004.11.25, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	WO 2011/048128 A2 (BASF SE) 2011.04.28, 請求項 1 - 1 8、第 1 1 ページ第 4 - 1 3 行 & EP 2324913 A1	1 - 1 5

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☒ 請求項 16 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

本願明細書【0041】によれば、請求項16は「手術又は治療による人体又は動物の体の処置方法」を包含しており、PCT17条(2)(a)(i)及び「PCT規則39.1(iv)」の規定により、この国際調査機関が国際調査をすることを要しない対象に係るものである。

2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。