

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年1月5日(05.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/002205 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 59/16 (2006.01) C04B 41/86 (2006.01)
A01N 59/26 (2006.01) E04F 13/14 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064224
- (22) 国際出願日: 2011年6月22日(22.06.2011)
- (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 2010-152371 2010年7月2日(02.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉浦 晃治 (SUGIURA Koji) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR ANTIMICROBIAL PROCESSING OF CERAMIC WARE USING ANTIMICROBIAL COMPOSITION FOR GLAZE

(54) 発明の名称: 釉薬用抗菌性組成物を用いた陶磁器の抗菌加工方法

(57) Abstract: The purpose is to obtain an antimicrobial-processed ceramic ware. Provided is a method whereby a sanitary ware, tile or the like can be economically antimicrobial-processed and thus an antimicrobial ceramic ware showing long-lasting antimicrobial properties can be obtained. When treated by the existing antimicrobial processing methods, sanitary wares, tiles, etc., which are fired at a high temperature, can hardly exhibit antimicrobial performance and, therefore, a large amount of expensive silver-based materials should be used therein. Also provided is an antimicrobial ceramic ware. The aforesaid purpose is achieved by providing an antimicrobial composition for glaze, which comprises a powder of at least one silver-based material selected from among silver metal, silver oxide and a silver salt together with a specific zirconium phosphate powder, and an antimicrobial processing method comprising applying said antimicrobial composition on the surface of a ceramic ware and then firing the same.

(57) 要約: 【課題】 本発明の課題は、抗菌加工された陶磁器を得ることであり、さらには、高温で焼成されるために、従来の抗菌加工方法では抗菌性能が現れにくく、高価な銀系材料を多量に用いる必要のあった衛生陶器およびタイル等に、安価に抗菌加工を行なうことができ、耐久性に優れる抗菌性を有する抗菌性陶磁器とすることができる方法および抗菌性陶磁器を提供することである。【解決手段】 金属銀、酸化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つの銀系物質粉末と、特定のリン酸ジルコニウム粉末を配合した釉薬用抗菌性組成物、および、それを陶磁器の表面に塗布した後に、焼成する抗菌加工方法、により課題を解決できることを見出した。

WO 2012/002205 A1

明 細 書

発明の名称： 釉薬用抗菌性組成物を用いた陶磁器の抗菌加工方法

技術分野

[0001] 本発明は、銀系物質粉末と、特定のリン酸ジルコニウム粉末とを配合した釉薬用抗菌性組成物を陶磁器の表面に塗布した後に焼成する、抗菌加工方法、および、加工して得られた抗菌性陶磁器、抗菌性衛生陶器、抗菌性タイルに関する

背景技術

[0002] 釉薬用の抗菌剤およびその加工方法には様々なものが提案されている。一般に銀系無機抗菌剤は耐熱性に優れるため釉薬用抗菌剤として適用の検討が多く行われている。しかし、銀系無機抗菌剤といえども、釉薬に配合し陶磁器の表面に塗布後、1000℃超の高温で焼成することで、銀系無機抗菌剤の分解、融解および揮発などにより抗菌効力が著しく低下することが多い。例えば、特定の結晶構造からなるリン酸ジルコニウムに銀を担持した銀系無機抗菌剤を表面層に存在させてなる抗菌性の陶磁器または珪瑯製品が提案されている（特許文献1）。

[0003] この特定の結晶構造からなるリン酸ジルコニウム塩は耐熱性に優れているため、1000℃程度の焼成温度であれば釉薬に配合し焼成加工を経ても抗菌効果が得られる場合がある。しかし、衛生陶器やタイルのように、焼成温度が1000℃を超える高温で長時間焼成される場合は、抗菌効果が発現しなくなることも珍しくなかった。そこで、多量の銀を担持したリン酸ジルコニウム塩を塗布する必要があるが、塗布量が多いとタイル表面のガラス層の艶が落ちるなどの外観不良が表れやすいことと経済的に不利である問題がある。そこで、銀を担持したリン酸ジルコニウム塩などのイオン交換体を用いず、金属銀粉末または酸化銀などの銀化合物を表面釉薬層に塗布し、焼成加工することが行われている（特許文献2、3）。

[0004] これらの銀化合物は、釉薬と共に焼成されたときに熔融した表面釉薬層に

溶け込み、釉薬層が銀含有ガラスに変わること、タイル等の表面層に銀が固定化され抗菌効果を発現すると考えられる。しかし、銀はガラス化しにくい成分であるため、少量しか表面釉薬層に残らず、ガラス化しない大半の銀は抗菌効果の低い銀粉のままで残るか、揮発により消失したり釉薬層内への沈降により有効に使用されない等の理由で、高価な銀化合物を多量に用いても、十分な抗菌効果が発現しないことがあった。

[0005] そこで、銀化合物とリン酸含有物またはホウ酸含有物を併用する提案もある（特許文献4）。リン酸含有物またはホウ酸含有物を併用すると、銀イオンがこれらと結合したものが釉薬中で分相し、濃縮した銀イオンが存在できるというものである。しかし、この効果は顕著なものではなく、初期効果は得られるが、抗菌効果の持続性など耐久面においては不十分であった。

[0006] また、粒径1～50 μm の炭酸カルシウム粒子に15～50重量%の銀を担持した銀担持炭酸カルシウム粒子をリン酸カルシウム、リン酸ジルコニウムまたは珪酸カルシウムと複合化した抗菌性組成物粒子としたものを釉薬に混合して陶器に施釉して使用する提案もある（特許文献5）。しかし、陶器に使用された際の抗菌効果や耐久性は明確にはされていない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平7-165478号公報
特許文献2：特開平6-340513号公報
特許文献3：特開平11-1380号公報
特許文献4：特開平8-151229号公報
特許文献5：特開平11-236304号公報

発明の概要

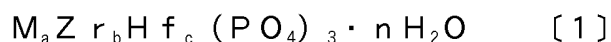
発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の課題は、抗菌加工された陶磁器を得ることであり、さらには、高温で焼成されるために、従来の抗菌加工方法では抗菌性能が現れにくく、高

価な銀系材料を多量に用いる必要のあった衛生陶器およびタイル等に、安価に抗菌加工を行なうことができ、耐久性に優れる抗菌性を有する抗菌性陶磁器とすることができる方法および抗菌性陶磁器を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属銀、酸化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つの銀系物質粉末100質量部に対して、下記式〔1〕で示される特定のリン酸ジルコニウムを20～200質量部含む、釉薬用抗菌性組成物を用いて陶磁器の表面に塗布した後に、焼成する、抗菌加工方法により課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。



式〔1〕において、Mは銀イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、水素イオンおよびオキソニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、a、bおよびcは、 $1.75 < b + c < 2.25$ で、 $a + 4(b + c) = 9$ を満たす数であり、aおよびbは0または正数であり、cは正数であり、nは0または2以下の正数である

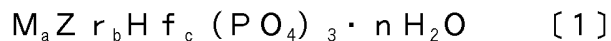
発明の効果

[0010] 本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物は、高温で焼成加工する陶磁器に対し、より少ない銀量で高い抗菌効果を発現でき、しかも抗菌効果の耐久性にも優れるものである。粉末状の銀または酸化銀単独では焼成時に釉薬表面でガラス化されなかった銀が、揮発したり、釉薬層内に沈降することで抗菌効果の発現に寄与されにくかったが、釉薬層と反応せず、銀の選択捕捉性に優れた特定のリン酸ジルコニウムを銀化合物と混合し加工することで、銀の揮発や融解することを抑制し、より低濃度で効率よく陶磁器を抗菌加工することができるためと考えられる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、金属銀、酸化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つの銀系物質粉末100質量部に対して、下記式〔1〕で示される特定のリン酸ジル

コニウムを20～200質量部含む釉薬用抗菌性組成物を用いて、衛生陶器やタイル等の陶磁器の表面に塗布した後に、焼成する抗菌加工方法である。



式〔1〕において、Mは銀イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、水素イオンおよびオキソニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、a、bおよびcは、 $1.75 < b + c < 2.25$ で、 $a + 4(b + c) = 9$ を満たす数であり、aおよびbは0または正数であり、cは正数であり、nは0または2以下の正数である。

[0012] Mは1分子中で単独でも複数のイオンを含んでよく、異なるMからなる複数のリン酸ジルコニウムを併用することもできる。好ましいMとしては、アルカリ金属と共に、水素イオン、アンモニウムイオン、オキソニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンの両方を含むものである。以下、本発明で用いる式〔1〕のリン酸ジルコニウムを特定のリン酸ジルコニウムと呼ぶ。

[0013] Mとして銀イオンを含むリン酸ジルコニウムは、広義には銀系物質にあたるが、作用として、銀イオンを含まないリン酸ジルコニウムと同じく、銀系物質を陶磁器に塗布、焼成したときの抗菌性能を高める効果があるので、本発明においてはリン酸ジルコニウムに含める。しかし、上記の効果は銀イオンを含まないリン酸ジルコニウムの方が優れるので、本発明で用いる特定のリン酸ジルコニウムのうち、Mに銀イオンを含むものは、好ましくはリン酸ジルコニウム全体の中で銀の質量として4%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは銀を含有しないリン酸ジルコニウムを用いることである。

[0014] 本発明を適用することができるのは、陶磁器の名称で総称される窯業製品であり、陶器、磁器、ガラス等を含む。また、瑠璃や七宝等の名称で知られる、金属等に釉薬をかけた製品にも同様に適用できる。これの中でも好ましい適用対象は衛生陶器、タイルである。衛生陶器とは便器、洗面器、バスタブなどの主に衛生用途に用いられる窯業製品のことであり、タイルとは陶器

質タイル、せっ器質タイル、磁器質タイル等の窯業製品を意味し、釉薬を用いる珪瑯タイルも含む。本発明を適用することができる釉薬としては、透明釉、光沢釉、マット釉、乳濁釉など、釉薬であれば何に対しても適用することができる。また、本発明の釉薬用抗菌性組成物は、釉薬を用いる製品に適用したときに優れた効果を発揮するが、無釉タイルやガラス製品などにも用いることができる。

[0015] 本発明における特定のリン酸ジルコニウムは3次元網目構造を有している。リン酸ジルコニウムには、非晶質のものと2次元層状構造や3次元網目状構造をとる結晶質のものがある。このなかでも3次元網目状構造をとる結晶質リン酸ジルコニウムは、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性および低熱膨張性に優れている。特に、六方晶リン酸ジルコニウムは、優れた耐久性や銀イオン選択捕捉性や安全性にも優れている。

[0016] 本発明の特定のリン酸ジルコニウムの合成は、各種原料を水溶液中で反応させる湿式法または水熱法ならびに焼成法で得ることが可能である。湿式法によって、式〔1〕におけるMにアンモニウムイオンを含むリン酸ジルコニウムを合成する具体的方法は、ジルコニウム化合物、アンモニアまたはその塩、シュウ酸またはその塩、およびリン酸またはその塩などを所定量含有する水溶液を苛性ソーダ、苛性カリおよび／またはアンモニア水でpH4以下に調整後、70℃以上の温度で加熱することで合成ができる。合成後のリン酸ジルコニウムは、さらに濾別し、ろ液が所定の電気伝導度より低い電気伝導度を示すまで水洗した後に、乾燥し、解砕することで白色のリン酸ジルコニウム粉末として得られる。また、大気圧より高い圧力下において、100℃を超える温度で合成する、いわゆる水熱法であれば、シュウ酸またはその塩を用いずに、湿式法と同様に特定のリン酸ジルコニウムを合成することが可能である。

[0017] 湿式法によって式〔1〕におけるMに水素イオンを含むリン酸ジルコニウムを合成する具体的方法としては、ジルコニウム化合物、シュウ酸またはその塩、およびリン酸またはその塩など、所定量含有する水溶液を苛性ソーダ

などでpH4以下に調整後、70℃以上の温度で加熱し、析出して得られたリン酸ジルコニウムをさらに塩酸、硝酸または硫酸などの水溶液中で攪拌することで水素イオンを担持する方法を挙げることができる。合成後のリン酸ジルコニウムは、さらに濾別し、ろ液の電気伝導度が所定の電気伝導度より低くなるまで水洗後に乾燥、解砕することでリン酸ジルコニウム粉末が得られる。また、式〔1〕におけるMにアンモニウムイオンを含むリン酸ジルコニウムを600℃以上で加熱するとアンモニアが離脱することでもMに水素イオンを含むリン酸ジルコニウムが得られる。

[0018] 式〔1〕におけるMにオキシニウムイオンを含むリン酸ジルコニウムの具体的合成方法は、式〔1〕におけるMに水素イオンを含むリン酸ジルコニウムを吸湿させることで得ることができる。また、Mに銀イオンを含むリン酸ジルコニウムは、銀イオンを含まないリン酸ジルコニウムを銀イオンを含む水溶液に浸漬してイオン交換反応を起こさせることにより、任意の割合の銀イオンを導入することができる。

[0019] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの湿式法または水熱法による合成原料として使用することができるジルコニウム化合物には、水溶性または酸可溶性のジルコニウム塩が使用可能である。例えば、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、およびオキシ塩化ジルコニウムなどが例示され、反応性や経済性などを考慮するとオキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

[0020] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの湿式法または水熱法による合成原料として使用することができるハフニウム化合物には、水溶性または酸可溶性のハフニウム塩であり、塩化ハフニウム、オキシ塩化ハフニウムおよびハフニウムエトキシドなどが例示され、ハフニウムを含有するジルコニウム化合物も使用できる。ジルコニウム化合物に対して含有されるハフニウム含有率は、0.1%以上～5%以下が好ましく、0.3%以上～4%以下がより好ましい。本発明においては、このようなハフニウムを微量含有したオキシ塩化ジルコニウムを使用することが、反応性や経済性などを考慮すると好

ましい。

[0021] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの湿式法による合成原料として使用できるシュウ酸またはその塩としては、シュウ酸2水和物、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸水素ナトリウム、およびシュウ酸水素アンモニウムなどが例示され、好ましくはシュウ酸2水和物である。

[0022] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの湿式法または水熱法による合成原料として使用できるアンモニアまたはその塩としては、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、アンモニア水、シュウ酸アンモニウム、およびリン酸アンモニウムなどが例示でき、好ましくは塩化アンモニウムまたはアンモニア水である。

[0023] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの湿式法または水熱法による合成原料として使用できるリン酸またはその塩としては、可溶性または酸可溶性の塩が好ましく、具体的にはリン酸、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウムおよびリン酸アンモニウムなどが例示され、より好ましくはリン酸である。なお、当該リン酸の濃度としては、60%～85%程度の濃度のものが好ましい。

[0024] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを湿式法または水熱法による合成するときのリン酸またはその塩とジルコニウム化合物とのモル比率（ジルコニウム化合物を1として）は、1.4～2であり、さらに好ましくは1.45～1.71未満であり、より好ましくは1.47～1.67であり、特に好ましくは1.5～1.65である。即ち、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムは、ジルコニウム化合物1モル当たりのリン酸またはその塩のモル量が1.4～2の範囲にある湿式法または水熱法で好ましく合成することができる。

[0025] また、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを湿式法または水熱法で合成するときのリン酸またはその塩とアンモニアまたはその塩とのモル比率（アンモニアまたはその塩を1として）は、0.3～10が好ましく、さらに好ましくは1～10であり、より好ましくは2～5である。

[0026] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを湿式法または水熱法で合成するときのリン酸またはその塩とシュウ酸またはその塩とのモル比率（シュウ酸またはその塩を1として）は、1～6が好ましく、より好ましくは1.5～5であり、さらに好ましくは1.51～4であり、特に好ましくは1.52～3.5である。即ち、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの合成方法は、シュウ酸またはその塩を含有するジルコニウム原料を用いて湿式法または水熱法で好ましく合成することができる。特に湿式法では、シュウ酸またはその塩を含有するジルコニウム原料を用いることの効果が高い。

[0027] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを湿式法または水熱法で合成するときの反応スラリー中の固形分濃度は、3%以上が好ましく、経済性など効率を考慮すると7%～20%の間がより好ましい。

[0028] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを湿式法または水熱法で合成するときのpHは、1以上4以下が好ましく、より好ましくは1.3～3.5、さらに好ましくは1.8～3.0であり、特に好ましくは2.0～3.0である。当該pHが4超または1未満であると、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムが合成できないことがある。このpHの調整には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアンモニア水などを用いることが好ましく、より好ましくは水酸化ナトリウムである。

[0029] また、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを合成するときの合成温度は、70℃以上が好ましく、さらに好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、特に好ましくは95℃以上である。また、合成温度としては、150℃以下が好ましく、さらに好ましくは120℃以下である。当該温度が70℃未満であると、本発明のリン酸ジルコニウムが合成できないことがある。また当該温度が150℃超であるとエネルギー的に非効率である。

[0030] 式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの合成時には原料が均質に混合され、反応が均一に進むように攪拌することが望ましい。

式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムの合成時間は、合成温度により異なる。例えば、本発明のリン酸ジルコニウムの合成時間として4時間以上が

好ましく、さらに好ましくは6時間～72時間、より好ましくは8時間～24時間の範囲である。

[0031] 上記の方法によって、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムを合成することが可能であり、得られる粒子の粒径は、レーザー粒度分布計による体積基準のメジアン径で0.1～50 μm の範囲で、好みの粒径になるように条件を設定することができる。このうち、本発明で好ましい粒径としては、メジアン径が0.1～4 μm の範囲のものである。なお、タイルなどへの表面への塗布加工性や塗布用分散液への分散性を考慮すればメジアン径のみでなく、最大粒径も重要である。このことから、本発明で用いる特定のリン酸ジルコニウムの最大粒径は10 μm 以下にすることが好ましく、6 μm 以下にすることがさらに好ましい。

[0032] 焼成法による式〔1〕のリン酸ジルコニウムの製造方法において、式〔1〕のMに水素イオンを含むリン酸ジルコニウムの具体的合成方法には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン、およびリン酸イオンを含む水溶液に、炭酸ジルコニウム粉末を分散して湿式熟成する工程と、引き続き焼成する工程とを含むことによる合成方法で得られたリン酸ジルコニウム粒子を、さらに塩酸、硝酸または硫酸などの水溶液中で攪拌することで水素イオンを担持することで合成ができる。また、式〔1〕におけるMにオキソニウムイオンを含むリン酸ジルコニウムは、焼成法で得られた式〔1〕におけるMに水素イオンを含むリン酸ジルコニウムを吸湿することで得ることができる。また、Mに銀イオンを含むリン酸ジルコニウムは、銀イオンを含まないリン酸ジルコニウムを銀イオンを含む水溶液に浸漬してイオン交換反応を起こさせることにより、任意の割合の銀イオンを導入することができる。

[0033] 焼成法によるリン酸ジルコニウムの合成原料として使用できる炭酸ジルコニウム粉末は、難水溶性または水不溶性の炭酸ジルコニウム粉末のうち、 $eZrO_2 \cdot CO_2 \cdot fH_2O$ で示される炭酸ジルコニウムが好ましい。なお、 e 、 f は正数である。さらに e は0.2以上5以下が好ましく、特に好ましいのは安定し

た化合物が得られる e が 0.5、2、3 の中から選択される場合である。 f についても、安定した化合物が得やすいことから 8 以上 25 以下が好ましく、さらには 15 以上 20 以下である。

[0034] 炭酸ジルコニウムの具体例には、「炭酸ジルコニウム・塩基性」と呼ばれる $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、「二炭酸ジルコニウム」と呼ばれる $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および「酸化水酸化炭酸ジルコニウム」と呼ばれる $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が例示できる。この他に、アンモニウムやナトリウム、カリウムなどを含む複塩であっても用いることができる。これらのうち例えば複塩である炭酸ジルコニウムアンモニウムは製紙用途で用いられるために工業的に容易に入手できるものであるが、水溶性であるから水溶液に粒径を保って分散するのは難しい。焼成法で用いる炭酸ジルコニウムは、ジルコニウム粉末全体の質量に対して含まれるハフニウムの質量が 0.2% 以上 5% 以下のものが好ましい。

[0035] また、炭酸ジルコニウムは市販されているものを使用することも可能であるが、粒度を調整するためには合成したものを使用することも可能である。炭酸ジルコニウムを合成するための原料には硫酸酸化ジルコニウムや塩酸酸化ジルコニウムを使用することが可能である。なお、硫酸酸化ジルコニウムはオキシ硫酸ジルコニウムとも呼ばれるもので、硫酸酸化ジルコニウムを原料とする場合は、2モルの硫酸酸化ジルコニウムに対し1モルの炭酸ナトリウムおよび0.4モルの炭酸水素ナトリウムを塩化ナトリウム水溶液中で反応させることで得ることができる。一方、塩酸酸化ジルコニウムはオキシ塩化ジルコニウムとも呼ばれ、塩酸酸化ジルコニウムを原料とする場合は、2モルの塩酸酸化ジルコニウムに対し1モルの炭酸ナトリウムおよび2モルの炭酸水素ナトリウムを塩化ナトリウム水溶液中で反応させることで得ることができる。

[0036] 炭酸ジルコニウムを分散する水溶液は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン、およびリン酸イオンを含む水溶液である。焼成法によるリン酸ジルコニウムの合成原料として使用できるアルカリ金属イオンは、リチウム、ナトリ

ウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのイオンが例示される、これらの金属イオンを含有する化合物としては水溶性であることが必要であるため、塩化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩などが使用可能であるが、水溶液のpHを調整できることから水酸化物が好ましい。これらのうち好ましいアルカリ金属イオンにはナトリウムイオンおよびカリウムイオンが挙げられ、化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。また、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属イオンや遷移金属イオンを共存させることも可能である。

[0037] 焼成法によるリン酸ジルコニウムを合成するときのアルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンと炭酸ジルコニウムとのモル比率（ジルコニウム化合物を1として）は、0.3以上0.9未満であり、より好ましく0.35以上0.85未満であり、さらに好ましくは0.4以上0.8以下である。

[0038] 焼成法によるリン酸ジルコニウムを合成するときの合成原料として使用できるリン酸イオン源としては水中で電離してリン酸イオンを生成するものなら何でも使用できる。具体的にはリン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、およびリン酸アンモニウム、メタリン酸、ポリリン酸、五酸化リンなどが例示されるが、より好ましくはリン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩またはリン酸であり、特に好ましくはリン酸である。なお、原料にリン酸を用いる場合の濃度は、60%～85%程度の重量濃度のものが好ましい。いずれのリン化合物を用いた場合でも水溶液中ではリン酸イオンが生成する。

[0039] リン酸の電離度は低いので水溶液中に存在するリン酸のすべてがリン酸イオンとしては存在せずリン酸イオン源とリン酸イオンとの電離平衡状態となる。また、リン酸水素イオンやリン酸二水素イオンも平衡状態で同時に生成し、それらの存在比率は水溶液のpHによって異なる。上記のリン酸イオン源を水中に存在させた場合、必ずリン酸イオンが生成するので、リン酸イオン源を含む水溶液とリン酸イオンを含む水溶液とは同じものである。

[0040] 水または水溶液へ分散させる炭酸ジルコニウム粉末の濃度は均一分散がで

できれば特に制限はないが、濃度が低いときは粘度が低くなるため攪拌混合が容易であり、一方で高濃度の方が体積あたりの生産性が高まるため、質量濃度で5%~40%が好ましく、より好ましくは10%~30%である。リン酸と炭酸ジルコニウムとのモル比率（ジルコニウム化合物を1として）は、高い結晶性が得られることから1.1~1.7が好ましく、より好ましくは1.2~1.6であり、さらに好ましくは1.25~1.5である。

[0041] これらの条件を満たした水溶液に炭酸ジルコニウムを分散し、水溶液分散状態で加熱熟成後、焼成することにより好ましい粒度分布を持つリン酸ジルコニウム粉末が得られる。炭酸ジルコニウムは、リン酸ジルコニウムの粒度を調整することが容易であるから、凡そ0.5~30 μ mの粗粒を主とする粒度分布を持つ炭酸ジルコニウムを原料として使用し、リン酸との反応中にその粒度が大きく変化しないような条件を限定することによって好ましい粒度分布を持つリン酸ジルコニウム粉末を得ることができる。

[0042] 炭酸ジルコニウム粉末の水または水溶液への分散方法に制限はなく、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン、およびリン酸イオンを含む水溶液に炭酸ジルコニウム粉末を加える方法、炭酸ジルコニウム粉末を分散させた水にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン、およびリン酸イオンを含む水溶液を加える方法、炭酸ジルコニウム粉末を分散させた水にこれらのイオン源となる化合物を加える方法などのいずれでもよい。

[0043] 原料混合後には原料が均質に混合され、反応が均一に進むように攪拌しながら加熱することが望ましい。これを加熱熟成と呼び、その時間は限定されないが、短いほど生産効率が高まり、長いほど結晶性が安定するので、好ましくは10分~24時間であり、さらに好ましくは1時間~10時間である。

[0044] 加熱熟成の温度は、40 $^{\circ}$ C以上が好ましく、より好ましくは60 $^{\circ}$ C以上、さらに好ましくは70 $^{\circ}$ C以上、特に好ましくは80 $^{\circ}$ C以上である。熟成温度

が40℃以上で高温であればあるほど、結晶性の高い六方晶リン酸ジルコニウム粉末が得られやすく、熟成時間も短くて済む。熟成温度の上限としては、常圧下では100℃であるが、加圧すれば100℃を超えることができる。しかし、あまり高温高圧にすることは設備的にコストがかかるので、好ましい上限は200℃である。

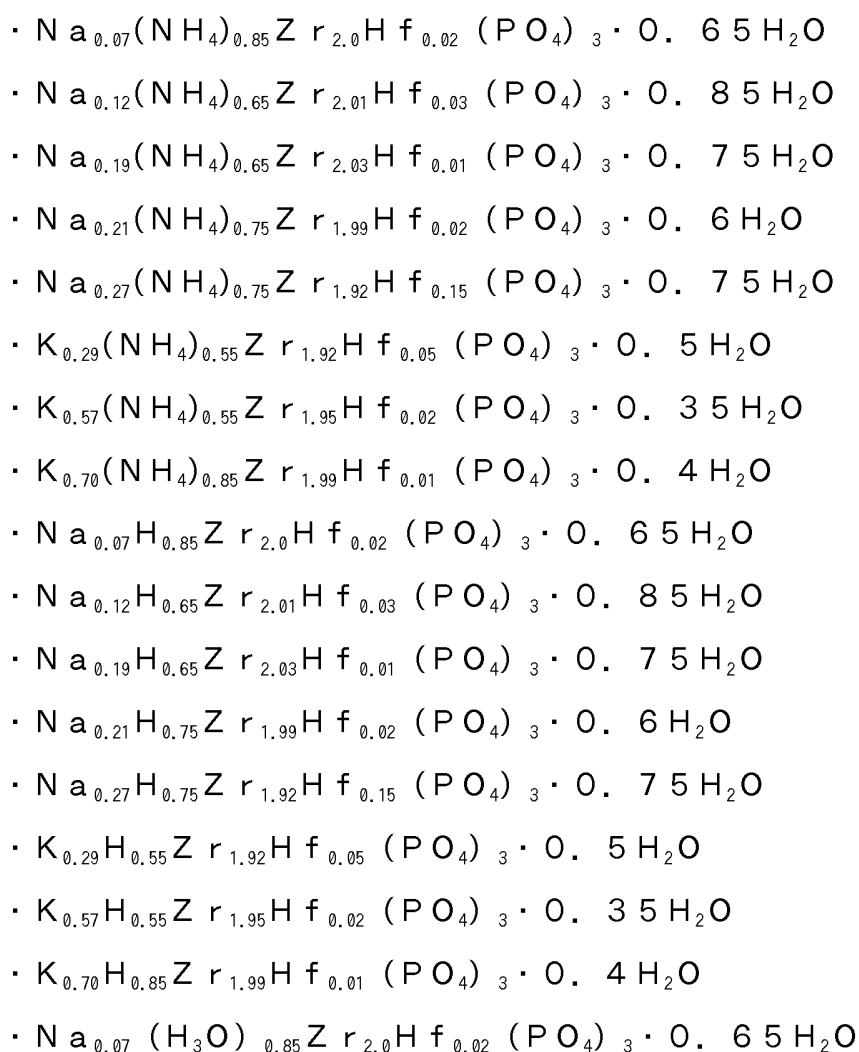
[0045] 加熱熟成後のリン酸ジルコニウムは、ろ別し、イオン交換水で洗浄後、乾式で焼成をする。乾式とは一般的に水や溶媒の存在しない取り扱い条件を意味するが、本発明においては水分が蒸散できる環境を指し、粉末が乾燥状態で焼成される事を意味する。焼成温度としては、650℃以上1500℃以下であり、好ましくは700℃以上1450℃以下、より好ましくは800℃以上1400℃以下である。また加熱時間は、昇温時間を含めると限定はないが、好ましくは最高温度で1時間以上24時間以下であり、さらには2時間以上18時間以下、より好ましくは4時間以上15時間以下の範囲である。通常の高温処理装置には温度ムラは不可避であり、設定された最高温度と実際に粉末が達する温度とにはプラスマイナス100℃以内、好ましくはプラスマイナス50℃以内の誤差があっても本発明を実施することができる。最高温度に至るまでの昇温速度は0.1℃/分以上50℃/分以下が好ましい。焼成の最高温度にする前に、乾燥工程として600℃以下の温度で水分を蒸発させる工程を加えることもでき、減圧にして乾燥を早めることもできる。

[0046] 焼成工程に用いるのはロータリーキルン、電気炉、ガス炉等の一般的な焼成方法ならば何でも使用することができ、表面にスキン層ができるのを防ぐために流動や攪拌を加えながら加熱することもできる。焼成後は、軽く解砕することで純度の高い白色結晶からなる六方晶リン酸ジルコニウム粉末が得られる。焼成法によるリン酸ジルコニウムは一次粒子径を制御できるうえ、焼結が起き難いので、粉碎および分級の必要性はほとんどない。

[0047] 焼成法によって得られるリン酸ジルコニウム粉末の粒度分布は、レーザー粒度分布計による体積基準の解析で、0.8μm以上40μm以下の粒子が

体積基準で95%以上であり、好みの粒径になるように条件を設定することができる。好ましい粒度分布は0.8 μm以上30 μm以下が体積基準で95%以上、さらに好ましくは0.9 μm以上25 μmが体積基準で95%以上存在するものである。また、体積基準のメジアン径としては、1~30 μm、より好ましくは2~25 μmである。なお、タイルなどへの表面への塗布加工性や塗布用分散液への分散性を考慮すればメジアン径のみでなく、最大粒径も重要である。このことから、本発明で用いる特定のリン酸ジルコニウムの最大粒径は10 μm以下にすることが好ましく、6 μm以下にすることがさらに好ましい。

[0048] 本発明に用いることができる式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウムとして、より具体的には下記のもの为例示できる。



- ・ $\text{Na}_{0.12} (\text{H}_3\text{O})_{0.65} \text{Zr}_{2.01} \text{Hf}_{0.03} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.85 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.19} (\text{H}_3\text{O})_{0.65} \text{Zr}_{2.03} \text{Hf}_{0.01} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.21} (\text{H}_3\text{O})_{0.75} \text{Zr}_{1.99} \text{Hf}_{0.02} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.27} (\text{H}_3\text{O})_{0.40} \text{H}_{0.35} \text{Zr}_{1.92} \text{Hf}_{0.15} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.29} (\text{NH}_3)_{0.25} (\text{H}_3\text{O})_{0.30} \text{Zr}_{1.92} \text{Hf}_{0.05} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.57} (\text{H}_3\text{O})_{0.25} \text{H}_{0.30} \text{Zr}_{1.95} \text{Hf}_{0.02} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.35 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.70} (\text{NH}_3)_{0.40} \text{H}_{0.45} \text{Zr}_{1.99} \text{Hf}_{0.01} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.70} (\text{NH}_3)_{0.40} (\text{H}_3\text{O})_{0.20} \text{H}_{0.25} \text{Zr}_{1.99} \text{Hf}_{0.01} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.92} \text{Zr}_{2.0} \text{Hf}_{0.02} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.65 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.77} \text{Zr}_{2.01} \text{Hf}_{0.03} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.85 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.84} \text{Zr}_{2.03} \text{Hf}_{0.01} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$
- ・ $\text{Na}_{0.96} \text{Zr}_{1.99} \text{Hf}_{0.02} (\text{PO}_4)_3 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$

[0049] 本発明で用いる銀系物質粉末は、金属銀、酸化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つのものである。

銀系物質粉末としての金属銀および酸化銀には、特に制限はなく、市販されている粉末状の各種金属銀粉末または酸化銀が使用可能であり、両者を混合して使用することもできる。粉末金属銀の純度は、90%以上で使用可能であり、好ましくは99.9~99.9999%のものである。金属銀粉末の製法上、ステアリン酸や金属石鹼が金属銀粉末の表面に被覆しているものがあり、これらも使用可能であるが、撥水性があることから塗布分散液に溶剤や界面活性剤を併用することが好ましい。金属銀または酸化銀の粉末形状に制限はなく、不定形、鱗片状、球状でも使用可能である。ただし、金属銀粉末は焼成時に釉薬と反応しガラス化して釉薬層に残存するためには酸素が必要となるため、既に銀化合物内に酸素を含有している酸化銀のほうが金属銀粉末よりも好ましい。

[0050] 銀系物質粉末のうち、銀塩としては、無機塩、有機塩のいずれも用いることができるが、好ましいのは、難水溶性、非水溶性のものであり、リン酸銀、炭酸銀、水酸化銀などが挙げられる。銀系物質粉末としては、金属銀、酸

化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つを選んで用いても良く、複数を併用しても良いが、これらの内で好ましいのは酸化銀または金属銀であり、さらに好ましくは酸化銀である。

[0051] 銀系物質粉末の粒度は、レーザー粒度分布計で測定した体積基準のメジアン径で0.1 μm から50 μm の範囲内のものが好ましい、さらに好ましくは0.1 μm から10 μm の範囲、より好ましくは0.2~4 μm のものである。なお、タイルなどへの表面への塗布加工性や塗布用分散液への分散性を考慮すればメジアン径のみでなく、最大粒径も重要であり、銀系物質粉末の最大粒径は10 μm 以下にすることが好ましく、さらに好ましくは6 μm 以下である。

[0052] 本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物は、上記の銀系物質粉末と特定のリン酸ジルコニウム粉末を混合することにより得ることができる。釉薬用抗菌性組成物の混合方法に制限はなく、公知の方法がどれも採用でき、混合時に分散媒を加えても良い。配合には、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、リボンミキサー、プラナタリィーミキサー、レーディゲミキサーなどの既存の混合機が利用できる。また、施釉した釉薬の表面に塗布加工する塗布液を調製する際、分散媒である水に添加し、攪拌することで混合しても良い。

[0053] 本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物において、銀系物質粉末と、特定のリン酸ジルコニウム粉末の配合比率については、リン酸ジルコニウム粉末を多くするほど、同量の銀粉末に対する抗菌性の発現効率が良くなる一方で、あまりリン酸ジルコニウム粉末の比率が大きいと、その分、銀系物質粉末の配合割合が減るため、十分な抗菌活性を得るために必要な釉薬用抗菌性組成物の量が多くなり、陶磁器表面へ多量に塗布することになって、釉の透明性や風合いが損なわれたり、異物感が生じることもある。そこで、好ましい配合割合は、銀系物質粉末100質量部に対して、リン酸ジルコニウム粉末が20~200質量部、さらに好ましくは30~150質量部である。

[0054] 本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物は、従来公知の釉薬とあらかじめ混合して用いることもできる。その場合、抗菌性能を高めるためには、釉薬との

混合物中で、釉薬用抗菌性組成物が10質量%以上であることが好ましい。さらに好ましくは質量50%以上であり、特に好ましいのは釉薬とあらかじめ混合することはしないで、釉薬の上から釉薬用抗菌性組成物を塗布することである。

[0055] 本発明において、釉薬用抗菌性組成物を陶磁器に塗布するにはスプレーで塗布することがよい。分散媒には有機溶剤も使用可能であるが、水が好ましい。水を用いた分散液の調製には必要に応じ分散剤や増粘剤、有機溶剤などを配合することで粉末状の銀または酸化銀と特定のリン酸ジルコニウム粉末の分散性を維持し沈降を抑制することが好ましい。分散媒への本発明の釉薬用抗菌性組成物の添加量は、1%~30%が好ましい。1%以下では多量の釉薬用抗菌性組成物を含む分散剤を塗布する必要があるため、塗布時間、塗布回数および乾燥条件などの点で不利となる。一方、30%以上では分散液の粘度が上がり、塗布斑が生じやすくなったり、場合によってはスプレーノズルが詰まることで塗布できなくなる加工上の問題が生じることもある。

[0056] 本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物には、分散性や加工性、さらなる抗菌性の向上、他の機能性の付与などのため、必要に応じて種々の添加剤を混合することもできる。具体例としては酸化亜鉛や酸化チタンなどの顔料、防滑剤、消臭剤、防黴剤、防汚剤、金属粉などがある。特に酸化亜鉛は抗菌性を補助する効果もあり好ましい配合物である。この他にも、乾燥時のはがれを防ぐための化学接着剤など、釉薬に用いられる添加剤を加えることもできる。

[0057] 本発明における釉薬用抗菌性組成物の陶磁器表面への塗布を、スプレーによる吹き付けでおこなう場合、吹き付け方法にはあらゆる公知の加工技術と機械が使用可能であり、適当な温度または圧力で加熱および加圧または減圧しながら噴霧することによって容易に塗布することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良い。

[0058] スプレー吹き付け量は、分散液中の釉薬用抗菌性組成物の添加量および望ましい抗菌効果により適宜調整することが好ましい。陶磁器の表面における

金属銀濃度として、高い濃度の方が抗菌性能が発現しやすいが、あまり高すぎると変色や表面状態の変化などの不具合が生じる可能性が高くなるので、陶磁器の表面における金属銀としての換算濃度で $0.01\text{ g/m}^2\sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましい。

[0059] 吹き付け後には、乾燥工程を経てもよく、焼成工程で陶磁器表面に固着することができる。なお、本発明において焼成とは、一般的に用いられる、 600°C 以上での加熱のことを意味する。焼成工程はあらゆる公知の焼成技術と焼成炉等が使用可能であり、好ましい焼成温度は 600°C 以上 1400°C 以下、さらに好ましくは 1000°C 以上 1400°C 以下、好ましい焼成時間は10分から30時間以内、さらに好ましくは30分以上10時間以内である。焼成雰囲気としては還元焼成、酸化焼成いずれの雰囲気でも焼成することができる。本発明の釉薬用抗菌性組成物を未焼成の釉薬と同時に焼成する場合、あるいは、未焼成の陶磁器と同時に焼成する場合には、好ましい焼成温度や時間は上記の釉薬や陶磁器の焼成条件によって適宜設定されるが、低温、単時間の方が銀の気散の恐れがなく、抗菌性能が表れやすい点で好ましく、一方でより高温、長時間の方が表面の釉薬との熔融が進み、平滑で艶のある風合いが得られる点で優れている。

[0060] 本発明の釉薬用抗菌性組成物を用いた陶磁器の加工方法としては、陶磁器に公知の方法で釉薬を付着させた後で、乾燥工程はあってもなくても良く、次にいったん釉薬を焼成するか、または焼成しないで、本発明で用いる釉薬用抗菌性組成物を含有する分散液を釉薬層表面にスプレー噴霧により塗布するのが好ましい。さらに好ましいのは、釉薬を乾燥したうえで、焼成しないで本発明の釉薬用抗菌性組成物を含有する分散液を塗布する方法であり、塗布した分散液がたれたりせずに均一に塗布し易く、焼成後は釉薬のみで製造した陶磁器と同様の風合いを得ることができるので好ましい。本発明の釉薬用抗菌性組成物の塗布後、乾燥工程で余分な分散媒を除いた後、焼成することで、抗菌性陶磁器を得ることができる。

[0061] また、陶磁器、釉薬共に未焼成のまま本発明の釉薬用抗菌性組成物を塗

布し、全部の焼成を一度に行なう方法は経済的には優れているが、陶磁器の焼成には長時間を要するので、銀成分の気散が起きる恐れがあるから、焼成済みの陶磁器に釉薬と本発明の釉薬用抗菌性組成物とを塗布して再度焼成する方法がより好ましい。

[0062] 本発明によって抗菌加工された陶磁器の用途は特に限定はなく、衛生性や微生物汚染が問題となるに用途に有効に使用可能である。例えば、便器、風呂、洗面台、床用タイル、壁用タイル、装飾用タイル、プール用タイルなどがあげられる。珫瑯タイル、珫瑯バスタブ等の釉薬を用いた製品にも適用でき、同様の効果を上げることができる。

実施例

[0063] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

メジアン径は、レーザー回折式粒度分布を用いて体積基準により測定した。

式〔1〕の添え字を決定するために、リン酸ジルコニウム中のジルコニウム、ハフニウム、銀の含有量を測定する方法としては、強酸を用いて検体を溶解後、この液をICP発光分光分析計にて測定し算出した。リンの量は、強酸を用いて検体を溶解後、この液をICP発光分光分析計にて測定し算出した。アルカリ金属やアルカリ土類金属量は、強酸を用いて検体を溶解後、この液を原子吸光光度計にて測定し算出した。アンモニアの量は、強酸を用いて検体を溶解後、この液をインドフェノール法にて測定し算出した。

[0064] <参考例1>リン酸ジルコニウム(A)の合成

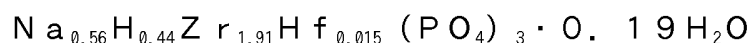
純水300mlにシュウ酸2水和物0.1モル、ハフニウム0.17%含有オキシ塩化ジルコニウム8水和物0.2モルおよび塩化アンモニウム0.1モルを溶解後、攪拌しながらリン酸0.3モルを加えた。この溶液に20%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.6に調整後、98℃で14時間攪拌した。その後、得られた沈殿物をよく洗浄し、120℃で乾燥することにより以下の組成式で示されるメジアン径0.8μmの六方晶リン酸ジルコ

ニウム化合物(A)を合成した。



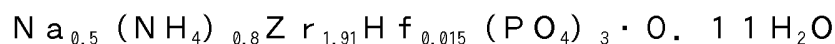
[0065] <参考例2>リン酸ジルコニウム(B)の合成

純水300mlにシュウ酸2水和物0.1モル、ハフニウム0.18%含有オキシ塩化ジルコニウム8水和物0.19モルを溶解後、攪拌しながらリン酸0.3モルを加えた。この溶液に20%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.7に調整後、98℃で14時間攪拌した。その後、得られた沈殿物をよく洗浄した。得られたリン酸ジルコニウムを1N硝酸水溶液450mlに、を加え、60℃で2時間攪拌することで水素を担持させた。その後よく洗浄し、120℃で乾燥することにより以下の組成式で示されるメジアン径1.1μmの六方晶リン酸ジルコニウム化合物(B)を合成した。

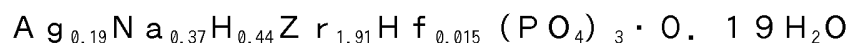


[0066] <参考例3>銀リン酸ジルコニウム(C)の合成

純水300mlにシュウ酸2水和物0.1モル、ハフニウム0.18%含有オキシ塩化ジルコニウム8水和物0.19モルおよび塩化アンモニウム0.10モルを溶解後、攪拌しながらリン酸0.3モルを加えた。この溶液に20%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2.7に調整後、98℃で14時間攪拌した。その後、得られた沈殿物をよく洗浄し、120℃で乾燥することによりリン酸ジルコニウム化合物を合成した。このリン酸ジルコニウムの各分量を測定したところ、組成式は、次のとおりであった。



得られたリン酸ジルコニウム0.09モルに硝酸銀0.019モルを溶解した1N硝酸水溶液450mlを加え、60℃で2時間攪拌することで銀を担持させた。その後よく洗浄し、120℃で乾燥することにより以下の組成式で示されるメジアン径0.8μmの六方晶銀リン酸ジルコニウム化合物(C)を合成した。



[0067] <実施例1~7および比較例1~10>

実施例 1～5 および実施例 7 は、メジアン径 $0.8 \mu\text{m}$ の酸化銀と参考例で得られた各種リン酸ジルコニウムを表 1 に示した配合組成でミキサー混合することで釉薬用抗菌性組成物とした。また、実施例 6 は、メジアン径 $2.1 \mu\text{m}$ の金属銀粉末と参考例 1 で得られたリン酸ジルコニウム(A)を表 1 に示した配合で混合することで釉薬用抗菌性組成物とした。

[0068] タイルへの応用は、無釉焼成済み磁器質タイル成型品（ 25 mm 角磨き面）を用いて、まず高温（ 1200°C ）焼成用の透明釉を表面の全面にスプレーし、 120°C の熱風乾燥機で 30 分乾燥した後、釉薬用抗菌性組成物を水に分散したものを、釉薬の上からタイル上に全面スプレーして塗布し、 120°C の熱風乾燥機で 30 分乾燥した。乾燥後のタイルから硝酸を用いて銀を抽出し、抽出された銀の量を ICP 発光分光分析装置で分析することにより、タイル表面に載っている銀の量を算出した。そして、銀換算の塗布量が 0.5 g/cm^2 になるスプレー時間を決定して、以降は同量の塗布量になるようにスプレーしてタイルのサンプルを作製した。塗布量が 1.5 g/cm^2 の場合はスプレー時間を 3 倍にして、銀換算の塗布量が得られたことを分析で確かめた。

[0069] 高温（ 1200°C ）焼成用の透明釉薬の組成

- ・ 釜戸長石 70 部
- ・ 鼠石灰石 10 部
- ・ 亜鉛華 10 部
- ・ 炭酸バリウム 5 部
- ・ 蛙目粘土 5 部
- ・ 珪石 5 部

[0070] 乾燥後のタイルを電気炉を用いて 1200°C または 900°C で 1 時間焼成することで各種施釉タイルを調製した。各タイル毎の焼成条件は表 1 に記載したとおりであり、焼成後のタイル表面の外観を目視で観察した結果も表 1 に記載した。目視観察では、抗菌剤等を用いない、釉薬だけのタイルを 1200°C 1 時間焼成した比較例 10 の外観（光沢、風合い）を基準として、と

なりに置いて比較しても差が認められない場合は「良好」の評価、明らかに外観が劣る場合は「不良」、やや外観が劣るが使用に差し支えない程度の場合は「可」を記入した。

[0071] [表1]

	抗菌性組成物	銀換算塗布量 (g/m ²)	焼成条件	外観
実施例1	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例2	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例3	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 150部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例4	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(B) 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例5	酸化銀100部 銀リン酸ジルコニウム(C) 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例6	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
実施例7	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 50部	0.5	900°C 1時間	可
比較例1	酸化銀	0.5	1200°C 1時間	良好
比較例2	酸化銀	1.5	1200°C 1時間	良好
比較例3	銀リン酸ジルコニウム(C)	0.5	1200°C 1時間	不良
比較例4	銀リン酸ジルコニウム(C)	1.5	1200°C 1時間	不良
比較例5	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 10部	0.5	1200°C 1時間	良好
比較例6	酸化銀100部 リン酸ジルコニウム(A) 300部	0.5	1200°C 1時間	不良
比較例7	酸化銀100部 リン酸カルシウム 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
比較例8	酸化銀100部 リン酸ガラス 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
比較例9	酸化銀100部 A型セオライト 50部	0.5	1200°C 1時間	良好
比較例10	抗菌剤なし	-	1200°C 1時間	-

(比較例 10 を評価基準としたので、比較例 10 の外観は「-」で表した。)

[0072] <実施例 10 : 抗菌タイルの抗菌評価>

得られたタイル抗菌効果を、JIS Z2801 5.2 プラスチック製品などの試験方法により黄色ブドウ球菌を用いて抗菌性試験を実施し、銀を含まない比較例 10 のテストピースの菌数を基準として、得られた抗菌活性値を「初期」として表 2 に示した。抗菌活性値は数字が大きいほど、比較例 10 のテストピースに比べて菌数が減少し、抗菌効果が高いことを意味し、試験の評価範囲の上限を超える抗菌活性を示した場合は「より大」の表示とした。

[0073] また、耐久性を評価するため、一度抗菌性試験を実施後のタイルを洗浄、滅菌後、抗菌性評価を再実施し、得られた抗菌活性値を「再試験」として表 2 に示した。さらに、「耐光試験」として、スガ試験機製サンシャインウェザオメータを用いてシャワーリングなしで 80 時間光曝露後のタイルに、同様に抗菌性試験を実施し、得られた抗菌活性値を表 2 に示した。また、「耐水試験」として、50℃のイオン交換水に 16 時間浸漬後のタイルを用いて、同様に抗菌性試験を実施し、得られた抗菌活性値を表 2 に示した。

[0074]

[表2]

	抗菌活性値(JIS Z-2801)			
	初期	再試験	耐光試験後	耐水試験後
実施例1	4.1	3.8	4.0	4.3より大
実施例2	4.3より大	4.2より大	4.3より大	4.3より大
実施例3	4.3より大	4.2より大	4.3より大	4.3より大
実施例4	3.9	4.0	3.8	4.0
実施例5	3.0	3.0	2.5	2.6
実施例6	3.6	3.0	2.4	2.3
実施例7	4.3より大	4.2より大	4.3より大	4.3より大
比較例1	1.1	0.7	0.3	1.2
比較例2	3.1	2.2	0.6	1.7
比較例3	0.3	0.0	0.1	0.3
比較例4	0.4	0.0	0.0	0.1
比較例5	1.0	0.8	0.4	0.3
比較例6	2.1	2.0	1.8	2.4
比較例7	0.9	0.0	0.2	0.0
比較例8	2.3	1.2	0.5	2.3
比較例9	1.1	0.3	0.3	0.3

[0075] 十分な抗菌効果が認められると判定するためには、抗菌活性値が2以上であることが必要であるが、実施例1～7は、いずれも初期の抗菌活性値が2以上であり十分な抗菌効果が確認できる。また、再試験、耐光試験後および耐水試験後の抗菌活性値も顕著な低下がみられず、耐久性も高いと判断できる。

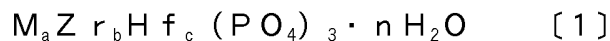
一方、比較例1～9は概ね初期効果が実施例に比べ低く、耐久試験後の効果の低下が大きい。比較例2のように単に銀換算の塗布量を実施例の3倍に増加しても、それに見あった抗菌効果の向上はなく、耐久試験後の効果の低下が大きいことがわかる。本発明の実施例の抗菌効果および耐久性は優れている。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の抗菌加工方法は、銀または酸化銀の単独使用よりも抗菌効果を向上し、しかも耐久試験後も効果の維持に優れる。特に、1000℃以上の焼成が必要なタイルや衛生陶器にはその効果は顕著であり、抗菌効果に優れる陶磁器を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 金属銀、酸化銀、銀塩の中から選ばれる少なくとも1つの銀系物質粉末の100質量部に対して、式〔1〕で表されるリン酸ジルコニウム粉末を20～200質量部含む、釉薬用抗菌性組成物を、陶磁器表面に塗布する工程と、塗布された陶磁器を焼成加工する工程とを順次含む、陶磁器の抗菌加工方法。



(式〔1〕において、Mは銀イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、水素イオンおよびオキソニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、a、bおよびcは、 $1.75 < b + c < 2.25$ で、 $a + 4(b + c) = 9$ を満たす数であり、aおよびbは0または正数であり、cは正数であり、nは0または2以下の正数である)

[請求項2] 銀系物質粉末およびリン酸ジルコニウム粉末の、レーザー粒度分布計による体積基準のメジアン径が、各々0.1～50 μ mの範囲内である、釉薬用抗菌性組成物を用いる、請求項1に記載の、陶磁器の抗菌加工方法。

[請求項3] リン酸ジルコニウム粉末が銀イオンを含まず、アルカリ金属イオンと共に、水素イオン、アンモニウムイオン、オキソニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンを含む、請求項1または2に記載の、陶磁器の抗菌加工方法。

[請求項4] 釉薬用抗菌性組成物を塗布した陶磁器を焼成加工する工程、の温度が1000 $^{\circ}$ C以上1400 $^{\circ}$ C以下である、請求項1～3のいずれかに記載の、陶磁器の抗菌加工方法。

[請求項5] 釉薬用抗菌性組成物を必須としない釉薬を陶磁器表面に塗布する工程と、釉薬用抗菌性組成物を陶磁器表面に塗布する工程と、塗布された陶磁器を600 $^{\circ}$ C以上で焼成加工する工程とを順次含む請求項1～4のいずれかに記載の、陶磁器の抗菌加工方法。

- [請求項6] 釉薬用抗菌性組成物を必須としない釉薬を陶磁器表面に塗布する工程を含み、その後に焼成する工程を経ることなく、釉薬用抗菌性組成物を陶磁器表面に塗布する工程と、塗布された陶磁器を焼成加工する工程とを順次含む、請求項1～5のいずれかに記載の、陶磁器の抗菌加工方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の方法で加工された、抗菌性陶磁器
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の方法で加工された、抗菌性衛生陶器または抗菌性タイル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>A01N59/16(2006.01)i, A01N59/26(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C04B41/86(2006.01)i, E04F13/14(2006.01)i</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) <i>A01N59/16, A01N59/26, A01P3/00, C04B41/86, E04F13/14</i>		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/BIOSIS/MEDLINE/WPIDS (STN), JSTplus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-151229 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 11 June 1996 (11.06.1996), claims; paragraph [0005]; examples (Family: none)	1-8
Y	WO 2009/044477 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraphs [0014], [0039] to [0040]; synthesis examples 1 to 10 & EP 2213173 A1	1-8
Y	JP 2008-074778 A (Toagosei Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0014], [0039] to [0040]; synthesis examples 1 to 10 & TW 200814930 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 12 September, 2011 (12.09.11)	Date of mailing of the international search report 20 September, 2011 (20.09.11)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/044478 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraphs [0026], [0039] to [0040]; example 1 & EP 2208420 A1 & KR 10-2010-0068434 A	1-8
Y	JP 2008-074781 A (Toagosei Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0013], [0043] to [0044]; examples 1 to 4 & TW 200815279 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N59/16(2006.01)i, A01N59/26(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C04B41/86(2006.01)i, E04F13/14(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N59/16, A01N59/26, A01P3/00, C04B41/86, E04F13/14			
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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) CA/BIOSIS/MEDLINE/WPIDS(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
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	
Y	JP 8-151229 A (住友大阪セメント株式会社) 1996.06.11, 【特許請求の範囲】、【0005】、実施例、 (ファミリーなし)	1-8	
Y	WO 2009/044477 A1 (東亜合成株式会社) 2009.04.09, 請求の範囲, [0014], [0039] ~ [0040], 合成例1~10, & EP 2213173 A1	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 12.09.2011		国際調査報告の発送日 20.09.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 坂崎 恵美子	4H 9451
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443

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
Y	JP 2008-074778 A (東亜合成株式会社) 2008.04.03, 【特許請求の範囲】、【0014】、【0039】～【0040】、 合成例1～10、 & TW 200814930 A	1-8
Y	WO 2009/044478 A1 (東亜合成株式会社) 2009.04.09, 請求の範囲、【0026】、【0039】～【0040】、実施例1、 & EP 2208420 A1 & KR 10-2010-0068434 A	1-8
Y	JP 2008-074781 A (東亜合成株式会社) 2008.04.03, 【特許請求の範囲】、【0013】、【0043】～【0044】、 実施例1～4、 & TW 200815279 A	1-8