銀ゼオライト含有ファイバー

鐘紡株式会社 奥 章 祐

Fibers incorporated with Antibiotic Zeolite

Shosuke Oku

Polyester staple tech. Dept. Kanebo Ltd.

To make our living environment cleaner and healthier, an antimicrobial and deodorizing treatment process has now reached a new stage of development in the textile industry.

In this review, first the outline of antibiotic zeolite is presented, and afterwards, the properties of fibers incorporated with antibiotic zeolite are described from the stand points of effective and potential utilization of them.

Antibiotic zeolite, an inorganic antimicrobial agent uses either natural or synthetic zeolite as a carrier and retains a prescribed amount of antimicrobial metal ions, such as silver, copper and zinc, by ion exchange reaction.

The antimicrobial metal (M) —which is ion-bonded to zeolite matrix (M)— is distributed near the active points of matrix ; the metal undergoes ready disassociation to release antimicrobial metal ions.

The M-ions will disperse and reach the cell wall of an organism and are absorbed in its protein, causing structural destruction at the same time.

Antibiotic zeolite is extremely safe and is structually stable in the atmosphere until it reaches at least 350°C or so. Therefore, it causes no problem when added as regular antimicrobial filler to polymers.

Antibiotic fiber can be obtained by incorporating antibiotic zeolite to polymers at the spinning stage—Flexible Spinning system.

It has a variety of superb features and promises a broad range of applications.

It can be processed into nonwoven fabric or spun yarns, and retain the antimicrobial effect even when dyed and heat-treated.

Antibiotic fiber can be composed of polyethylene, polypropylene, acrylic, nylon 6 and 66, polyester and polyacetal.

Keywords : Zeolite, Antibiotic zeolite, Ion Exchange, Antimicrobial Effect, Minium Inhibitory Concentration, Acute Toxicity, Mutagenicity, Cutaneous Primary Stimulation Test, Antibiotic Fiber, Antimicrobial Activity.

1. はじめに

高温多湿である我が国の風土は微生物の成育に最適であり、消費者の関心はより衛生的でより快適な生活環境を求めることに向けられるようになってきた。

繊維製品に抗菌防臭加工等を施すことは昭和 30 年

代に初めて登場し、次いで 40 年代にも再度ブームになりかかったが、いずれも使用する薬剤の安全性や加工効果の持続性等技術的に満足できるレベルでなかった為、消費者に受け入れられ難かった。

従って、我々メーカーとしては過去の経緯を十分に踏まえて安全性・効果・耐久性における技術的未解決

であった課題を解消すべく、抗菌防臭加工の開発に心掛けねばならないとは言うまでもない。このような背景のもと、鐘紡ではイオン交換性などに特異な性能を有する無機化合物「ゼオライト」に着目し、これに抗菌性を有する銀、銅などの金属イオンを付加した抗菌性ゼオライトの開発を進めてきた。併せて抗菌性ゼオライトをナイロン、ポリエステル、アクリル等の合成繊維に練込んだ抗菌防臭加工製品の開発を進めてきた。

ここでは、抗菌性ゼオライトの概要とそれを含有したファイバーの機能等についていくつか紹介する。

2. 抗菌性ゼオライトの構成

抗菌性ゼオライトは天然もしくは合成ゼオライトを担体としている。ゼオライトは古くから沸石として知られているが、一般に三次元的に発達した骨格を有するアルカリ又はアルカリ土類金属のアルミノ珪酸塩と称される無機化合物であり、その一般式は次の如く表される。

ここでxおよびyは Al_2O_3 を基準とした場合の金属酸化物およびシリカの係数であり、またzは結晶水の係数を表している。nは金属の原子価でMは通常1～3価の金属である。

ところで抗菌性ゼオライトは上記ゼオライトのイオン交換可能な金属(M)の一部または全部を抗菌性で

有するAg, Cu, Zn等の金属イオンにより置換されている。抗菌性金属として少なくとも2種以上を複合させた抗菌性ゼオライト(例えばAg・Cu-ゼオライト、Ag・Zn-ゼオライト)を使用する意味は、抗菌金属イオンの複合にもとづく相乗効果を狙ったものであるが、他の目的として銀ゼオライト自身の耐光性や耐熱性を向上させたり、各種高分子体に含有させて使用する際に抗菌加工ポリマーの物性改善の一助を目的としたものである。

抗菌や防カビを目的とした抗菌性ゼオライトの金属イオン担体としてゼオライトを使用しているが、周知のようにゼオライトは一般に多孔質で分子篩作用を有しており比表面積も極めて大きい。例えば抗菌性ゼオライトに使用している代表的な合成ゼオライトの比表面積は350～900 m²/gであり、また天然ゼオライトのそれも150 m²/g以上である。ゼオライトはその種類により異なった大きさの細孔(micropore)と空洞(cavity)を有しており三次元の骨格構造から成る。このような構造を有するゼオライトに抗菌金属イオンを所定量保持させた際には、金属イオンは比表面積の大きなゼオライト母体の交換基に安定的に結合されて統計的な分布をしていると考えている。

3. 抗菌メカニズム

3.1 抗菌性ゼオライト自身の抗菌メカニズムを述べる前に関連する銀、銅および亜鉛の抗菌力や殺菌について述べる。重金属の抗菌作用は、金属本来の毒性や抗菌性によるものでなく、これの表面酸化あるいは金属を含有する溶液中に解離した金属イオンに起因すると考えられている。金属イオンのもつ抗菌作用は水銀、銀、銅、亜鉛、鉄鉛、ビスマスの順であるといわれているが、実際にはこれらの金属塩の溶解性、解離度等により左右されるものと考えられる。

抗菌性ゼオライトを構成している銀はイオン化傾向も小さく、安定な金属であり古くから食器等に使用さ

図1 ゼオライトの構造例

表1 代表的な分子ふるいゼオライト

名 称	単 位 格 子 組 成	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モ ル 比	比表面積(m ² /g)
ゼオライトA	Na ₁₂ (Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈)・27 H ₂ O	1.4～2.4	550～ 750
ゼオライトX	Na ₅₆ (Al ₈₆ Si ₁₀₆ O ₃₈₄)・264 H ₂ O	2～3)	700～ 900
ゼオライトY	Na ₅₆ (Al ₅₆ Si ₃₆ O ₃₈₄)・250 H ₂ O	3～6	800～1,000
シャパサイト	Ca ₂ (Al ₄ Si ₈ O ₂₄)・13 H ₂ O R 3 m	6.4～7.6	400～ 600
モルデナイト	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)・24 H ₂ O	9～10	250～ 450
活 性 炭	—	—	1,200～1,600

①抗菌性金属イオンにもとづく抗菌や殺菌作用

抗菌性ゼオライトは血液中で抗菌活性が失われることを見出し、これは血液中の SOD (Super Oxide

(生存孢子数/ml)

Dismutase) の存在によるものと想定した。SOD は活性酸素を不活性にする作用を有しており、医学的にも注目をされているが、この SOD の存在下で抗菌性ゼオライトの各種細菌に対する抗菌試験を実施した試験例を表 2 に示す。

これらの結果から、Buffer Soln. (リン酸緩衝液) のみでは細菌数の変化はみられないが、抗菌性ゼオライト (Ag, Cu 型) の存在により前記の細菌は短時間で死滅した。一方、SOD を含有した試験液では抗菌性ゼオライトの抗菌力が不活性化されているためか細菌数の減少は認められなかった。これらの試験を通じて、SOD の存在下では抗菌性ゼオライトは抗菌力を失っていることが明らかとなった。

SOD という酵素は特異的には活性酸素に作用して、これを不活性化する働きがある。抗菌性ゼオライトの抗菌メカニズムが活性酸素にもとづくものなら、SOD の作用によって抗菌活性が消滅するはずであり、前記結果はこれを裏付けるものと考えられる。

4. 抗菌性ゼオライトの特性

4.1 安全性

抗菌性ゼオライトの構成母材であるゼオライトは食品添加物や食品包材に使用されている。また A 型ゼオライトを中心とした洗剤用ビルダーは水中の Mg^{2+} や Ca^{2+} を捕捉して洗浄力を向上さす目的で今日巨大量が消費されている。この安全性や毒性試験については米国等を中心として各国において多くの試験データの集積が行われており、全く無害であることが判明している。抗菌性ゼオライトは前述のように、ゼオライト骨格に抗菌性金属をイオン結合させて安定に保持させたものであるから、その安全性は極めて高いと考えられる。

4.2 耐熱性

抗菌ゼオライトは前述のように無機系であるので、他の多くの有機系抗菌剤と比較して耐熱性はより優れている。耐熱性としてはゼオライトの種類、抗菌性金属量や種類、試験雰囲気等により若干異なるが、少なくとも 350℃ 程度までは空気中で安定である。従って、抗菌性ゼオライトを抗菌性フィラーとして高分子ポリマーへの添加する場合でも殆んど樹脂に対して熱

的な支障がないことは大きな特長である。

4.3 耐熱・耐アルカリ性

抗菌性ゼオライトの耐熱性は母体のゼオライトの骨格構造や SiO_2/Al_2O_3 のモル比に支配され、一般にこのモル比の増大と共に耐酸性は増大する。強酸性領域 (pH=3 以下) では抗菌金属イオンが H^+ とのイオン交換で溶出し易くなる。又、強酸性領域ではゼオライトのタイプにもよるが、結晶構造が破壊されたり構成成分の溶解が起こるので pH=3 以上の領域で使用するのが好ましい。

耐アルカリ性としては母体のゼオライトの結晶構造は安定である。反面アルカリ度の増大に伴い、抗菌金属イオンとアルカリの反応により難溶性の酸化物、塩基性塩等が固相に析出して本来の抗菌性能を低下させる。もちろん、抗菌ゼオライトの耐酸・耐アルカリ性はゼオライト母体の構造や処理温度・時間等に左右されることはいままでの間でもないが、一般的に pH=3~10 の領域で加工するのが好ましい。

4.4 抗菌スペクトル

抗菌性ゼオライトの抗菌効果は抗菌性金属の種類や量により抗菌・防カビ効果の程度は異なるが、一般細菌 (バクテリア) や真菌 (カビ)、酵母類に対しても本剤は効果を発揮する。さらに防藻試験でもその効果を確認しており、これから抗菌ゼオライトの抗菌スペクトルは広汎といえよう。また抗菌スペクトルが広汎なことからその抗菌メカニズムが非常に特異なものと推定できる。

5. 抗菌性銀ゼオライト含有ファイバー

従来、抗菌性繊維には有機系抗菌剤が主として用いられ、耐熱性が高々 200℃ 以下であることから、後加工処理、若しくはポリオレフィン練込に限定されていた。

前述の如く抗菌性ゼオライトは無機系抗菌剤であり、耐熱性は 350℃ まで安定である為、各種のポリマーに成型時若しくは紡糸時に練込まれ使用出来る。

抗菌性ゼオライトは付着水分は図 3 の DTA 曲線に見られる如く、160℃ の乾燥で除去可能であり、更に結晶水は 250℃ で 3~5 Torr に真空乾燥することにより、除去可能である。

従って、熔融成型可能なポリエチレン、ポリプロピ

表 3 抗菌性ゼオライトの毒性試験

試験項目	試験結果	試験機関
急性毒性試験	LD50 値: 5g/kg 以上	日本食品分析センター
変異原性試験	変異原性を示さない。	同 上
皮膚一次刺激試験	弱い刺激物である。	同 上

表 4 各試験菌に対する最小発育阻止濃度 (ppm)

試 験 菌		MIC
①	<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	250
②	<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	125
③	<i>Bacillus subtilis</i> (枯草菌)	250
④	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (肺炎桿菌)	250
⑤	<i>Proteus vulgaris</i> (プロテウス)	250
⑥	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌)	125
⑦	<i>Streptococcus faecalis</i> (乳酸菌)	250
⑧	<i>Candida albicans</i> (カンジダ)	250
⑨	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (サッカロマイセス)	250
⑩	<i>Aspergillus niger</i> (黒コウジカビ)	2,000
⑪	<i>Trichophyton mentagrophytes</i> (白癬菌)	500

図 3 抗菌性ゼオライトの TG-DTA 曲線

レン、ナイロン 6、ナイロン 66、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリエテルスルホン等に練込み可能であり、繊維、フィルム、成型品等に有効に利用される。

更に有機薬剤への安定性がある為に、アクリル及びアクリル繊維にも練込可能である。

当社では抗菌性ゼオライト含有ファイバーとして、ポリエステル、ナイロン、アクリルの三大素材について企業化している。特に熱可塑ポリマーの練込みに対しては、図 4 に示す FSS (Flexible Spinning System) と称する急速混練紡糸方法を採用し、抗菌性ゼオライトを含有するマスターを紡糸直前に熔融ポリマーに注入後、急速混練を行い、均一練込繊維として安定に容易に生産している。

図 4 FSS システム双頭式紡糸装置

練込まれた抗菌性ゼオライトは繊維表面及び内部に均一に分布し、均一で安定した抗菌性能を有すると共に、糊拔、精練、晒、染色等の後加工後も、耐久性のある抗菌効果を保持する(表5)。その為抗菌性ゼオラ

イト含有ファイバーは他繊維との混紡、交織・編にも好適に用いられる。また不織布にも展開可能で、乾式不織布、湿式不織布、スパンボンド、スパンレース、メルトブロー等に利用される。

表 5 織物の抗菌試験結果

抗菌試験

方法 シュークフラスコ法

リストアクション 1:100

菌種 肺炎かん菌 (*Klebsiella pneumoniae*)

<K.p.ATCC 4352>

試 料 名	シューク 0H コロニー	シューク 1H コロニー	減菌率 (%)
レギュラー ポリエステル 100% W 10	1.3×10 ⁴	1.1×10 ⁴	15.4
バクテキラー 100% W 10		<100	>99.2
バクテキラー/麻 W 10		100	99.2
バクテキラー/レギュラー ポリエステル W 10		500	96.2
空 試 験		1.3×10 ⁴	0

バクテキラー～抗菌性ゼオライト含有ポリエステル綿

表 6 ふとん中綿の抗菌試験結果

抗菌試験

方法 シュークフラスコ法

リストアクション 1:100

菌種 肺炎かん菌 (*Klebsiella pneumoniae*)

試 料 名	シューク 0H コロニー	シューク 1H コロニー	減菌率 (%)
バクテキラー レギュラーPET 50% 50%	1.2×10 ⁴	200	98.3
空 試 験		1.2×10 ⁴	0

不織布の抗菌試験結果

菌種 肺炎かん菌 (*Klebsiella pneumoniae*)

<IFO 13277>

試 料 名	シューク 0H コロニー	シューク 1H コロニー	減菌率 (%)
1. レ 60/バ 40	1.2×10 ⁴	200	98.3
2. レ 70/バ 30		1.2×10 ³	90.0
3. レ 100		1.2×10 ⁴	0
空 試 験		1.2×10 ⁴	0

レ:レギュラーPET
バ:バクテキラー

抗菌性ゼオライト含有ポリエステルファイバーの乾式不織布及び湿式不織布への応用例を表 6, 7 に示した。

抗菌性能の測定法は、繊維製品衛生加工協議会 (SEK) の指導により、菌数法、ハロー法、シェイク・フラスコ法 (SF 法) があるが、抗菌性ゼオライト含有ファイバーの抗菌効果は菌数法及び SF 法で評価することができますが、有機系の抗菌剤と異なり、抗菌剤

の溶出がないので、ハロー法では評価することが出来にくい。

抗菌性ゼオライト含有ポリエステル、ナイロン、アクリルの種類、性状については表 8～10 の通りである。

他繊維との混綿、混紡も可能で紡績、染色等の後次加工にも安定である共に、洗濯後も効果が持続する。

抗菌性ゼオライトファイバーの用途は不織布、織・編物として、ふとん中綿、寝装用シーツ、ユニフォー

表 7 湿式不織布の抗菌試験結果

抗菌試験 シェイクフラスコ法

リストアクション 1:100

菌種 肺炎かん菌 (*Klebsiella pneumoniae*)

試料 No.	試 料 内 容	シェーク 0H コロニー	シェーク 1H コロニー	減菌率 (%)
1	湿式不織布バクテキラ-1.5×5 パルプ N-BKP SR 290 40%/ 60%	1.4×10^4	4.5×10^3	67.9
2	" " 50%/ 50%	"	2.3×10^3	83.6
3	" " 60%/ 40%	"	3.7×10^3	73.6
4	対照無加工ポリエステル布	"	1.2×10^4	14.3
5	空 試 験	"	1.4×10^4	0

表 8 Physical properties of antibiotic bolyester fibers

Fineness (denier)	1.5	3	6	13
Fiberlength (mm)	38, 51	14, 64/102	64	64
Tensile strength (g/d)	4.0~5.0	3.0~4.0	3.0~4.0	2.5~3.5
Tensile elongation (%)	30~40	50~70	50~70	60~90
Dry heat shrinkage (%)	3~6	1~4	1~4	<4
Young's modulus (kg/mm ²)	400~600	200~400	250~450	200~400
Moisture content (%)	0.4	0.4	0.4	0.4

表 9 抗菌性ナイロンの性状

General Physical Properties

As shown in the following table, "Livefresh N" has the physical properties equal to the regular nylon.

Type	Fineness (d)	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Shinkage in hot water (%)	Oil content (%)
SEA-35/12	35.0~37.0	4.7~5.3	40~50	11.0~13.0	0.5~1.1
SAO-50/16	47.0~49.0	5.0~5.5	33~43	13.0~15.0	0.5~1.1
SEA-70/24	67.0~69.0	5.0~5.5	33~43	13.0~15.0	0.5~1.1

表 10 抗菌性アクリルの性状

(1) 抗菌防臭加工製品認定基準に合格

菌 種	菌 減 少 率		備 考
	洗濯前	30回洗濯後	
クレブシエラニューモニエ	99%以上	99%以上	肺炎桿菌

測定法：シェークフラスコ法（繊維製品衛生加工協議会制定）

(2) 無機系抗菌剤に適する新評価法によるテスト結果

菌 種	減少率 (CA)		備 考
	洗濯前	30回洗濯後	
クレブシエラニューモニエ	100%	100%	肺炎桿菌
スタフィロコッカスオーレウス	100%	100%	黄色ぶどう状球菌

測定法：新寒天平板法（NAP 法）

(3) 特殊菌に対する抗菌効果

菌 種	菌減少率
プロテウスブルガリス（尿素分解菌）	98%
シュードモナスエルギノーサ（緑膿菌）	96%

測定法：シェークフラスコ法

(4) 混紡による抗菌効果

混 率	菌 減 少 率	
	洗濯前	30回洗濯後
リブフレッシュ A100%	99%以上	99%以上
リブフレッシュ A50%/他繊維50%	98%	98%

測定法：クレブシエラ菌 シェークフラスコ法

(5) ドライクリーニング後の抗菌効果

菌 種	菌 減 少 率	
	ドライクリーニング前	ドライクリーニング5回後
クレブシエラニューモニエ	99%以上	99%

測定法：シェークフラスコ法

ム、スポーツウェア、靴下、タオル、靴用部材、フィルター等に利用されている。

前述の SEK では各種の用途について、洗濯後の抗菌効果の保持性を規定した基準を設定し、その基準をクリアした製品を認定し、SEK マークを付与している。抗菌性ゼオライト含有ファイバーは SEK の認定

を受けている。

6. おわりに

抗菌性ゼオライト含有ファイバーは幅広い抗菌効果、耐久性、耐熱性、安全性の特徴を有し、健康・快適生活に適した繊維素材として、包装資材、衣料、家庭雑

表 11 抗菌ファイバーの用途

種類	皮膚刺激 試験	洗濯 回数	区 分	
			大 分 類	中 分 類
A	データの 必要なもの	10	①生地	織物・編物・不織布等
			②衣 料 品	外衣類（上衣・ズボン・スカート・ドレス・コート・セーター・カーディガン・子供用オーバーオール・ロンパース等） 中衣類（ブラウス・ワイシャツ・Tシャツ等） 下着類（シャツ・スリッパ・ボディースーツ等の肌着類） 寝衣類（寝巻・パジャマ・ネグリジェ等の寝室着） 靴下類（ソックス・ストッキング・タイツ等、ただしパンティストッキング類は除く） エプロン類（エプロン・かっぽう着等）
			③寝 装 品	タオルケット・敷布・カバー類
			④雑 貨 品 等	タオル・ハンカチ・スカーフ・テーブルクロス・マット類・トイレタリー用品・芯地・ふきん・タワシ
			⑤衣 料 品	和装類・パンティストッキング類
B		5	⑥寝 装 品	毛布・ベットスプレット・ふとん側地・及びこれらの生地
			⑦インテリア製品	椅子張地・カーシートカバー
			⑧雑 貨 品 等	布靴・運動靴・靴内貼り地・インソール及びこれらの生地 手袋
			⑨インテリア製品	カーペット類及びこれらの生地
C		3	⑩ 糸	ミシン糸・手縫い糸
D		10		
E	データの 必要がないもの	5	⑪インテリア製品	カーテン・ブラインド及びこれらの生地
		0	⑫雑 貨 品 等	布靴・フィルター・幌・テント及びこれらの生地
		3	⑬織 維	わた（綿・羊毛・ポリエステル・アクリル・羽毛等のわた）
F		0	抗菌防臭加工剤	

貨品，メディカル関連商品等に用途が広がっているが，その特徴と限界を充分把握しておくことが好ましい。抗菌性ゼオライト含有ファイバーを，より安全でより便利な素材として育てていくには，ファイバーの更なる品質向上と応用例の積み重ねによる広い評価とあわせて，その抗菌メカニズムも十分に解明していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) ゼオライトの科学と応用 (1987 年 講談社)
- 2) ゼオライトの最新応用技術 (1986 年 シーエムシー)
- 3) ゼオライトとその利用 (1967 年 技報堂出版株式会社)
- 4) イオン交換 (1981 年 丸善株式会社)
- 5) 繊維科学 30, (7), 36~38 (1988)
- 6) 加工技術 21, (3), 169 (1986)
- 7) 染色工業 37, (5), 224 (1989)
- 8) 抗菌防臭 (1989 年 繊維社)
- 9) 粒子充填繊維構造物 (特許)
日本 No 1390178, 米国 No 4525410, カナダ No 1225584, 欧州 No 103214
- 10) 抗菌性組成物及びその製造方法 (特許)
日本公告 No 63-28402
- 11) 殺菌性ポリマー組成物及びその製造法 (特許)
日本公告 No 63-54013
米国 No 4775585 豪州 No 549375 欧州 No 116865
- 12) 特公 63-56321