持続的な抗菌性を付与する表面処理技術の開発

唐澤 慧記^a, 萬 隆行^b, 佐古 弘志^b, 内田 淳一^b

^a 小林製薬(株) 日用品事業部 新分野推進グループ(〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町 4-4-10)

^b 日本パーカライジング(株) 総合技術研究所 第四研究センター(〒254-0012 神奈川県平塚市大神 2784)

Development of Surface Treatment Giving Sustained Antibacterial Properties

Satoki KARASAWA^a, Takayuki YOROZU^b, Hiroshi SAKO^b and Junichi UCHIDA^b

^a Household Division Business Development Section, Kobayashi Pharmaceutical Co., Ltd. (4-4-10, Doshomachi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045)

^b Central Research Laboratories R&D Center IV, Nihon Parkerizing Co., Ltd. (2784, Ohkami, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0012)

Keywords : Antibacterial Property, Coating Film, Surface Treatment, Silane Coupling Agent

1. はじめに

日本においては、高度経済成長から始まる消費社会の拡大により、一般消費者の生活ニーズにきめ細やかに対応する製品が数多く開発された。その結果として、消費社会の飽和を迎えていると言われている昨今、国連総会で採択された「持続可能な開発目標(SDGs)」に代表されるように、持続可能な生産消費形態の形成が求められてきている。このような社会背景の変化を受けて、レジ袋の有料化によるエコバッグの普及を筆頭に、使い捨てることが当たり前であった製品カテゴリーにおいても、繰り返し使用など、1人の生活者が1つの製品を使用する時間が長くなると予想される。

一方、製品の繰り返し使用や長期間使用は、人や環境由来の微生物汚染のリスクが相対的に高まることが考えられる。微生物は、生命活動や生態系の維持、食品や化学品などの産業活用など、今も昔も人類の生活にとって不可欠な存在である。しかし、微生物の代謝によるニオイの発生やカビの繁殖などによる「不潔」、病原性微生物による感染症などの「不衛生」、微生物による食品の変質などの「腐敗」等、私たちの生活における問題を引き起こすことも、また事実である。そのため、持続可能な生産消費を考える上では、微生物によって生じるリスクを適切にコントロールし、微生物との共生を模索していく方法が重要になると考えられる。

微生物のコントロールを考える場合、私たちが生活する空間や使用する製品を形成する表面への機能付加は有用な方法の1つとして考えられる。素材表面に抗菌機能を付加する技術に関しては、繊維分野での開発事例が多く見られ、抗菌防臭衣類などに実装化されることにより、使用者の生活の質の向上、および、使用者が快適に製品を使用できる製品寿命の延命に寄与している。また、繊維以外に目を向けた場合、樹脂・ガラス・金属など、多種多様な化学特性を有する硬質表面に広く対応できる抗菌表面処理技術の開発は、持続可能な

生産消費を実現させていく上で求められる技術の1つであると考えられる。

2. 持続的な抗菌性能の考え方

すでに様々な抗菌加工製品が上市されており、その加工方法は、抗菌剤を素材自体に練り込む方法と、表面処理によって素材表面に固定化させる方法に大別される。前者は、素材自体に練り込まれていることから優れた耐久性を示しやすいものの、表面積に対して体積が大きい部材ほど内部に埋もれてしまう抗菌材料の割合が多くなる。また、金属など、練り込み自体が行えない部材も存在することや、生産数が少ない製品に活用しにくいことが欠点として挙げられる。

一方、後者は、一般的に前者の長所/短所を反転させた特徴を有するため、短所とされる耐久性を克服した抗菌性を示す表面処理技術の開発は、様々な抗菌加工製品の開発に繋がると考えられる。また、抗菌加工製品が使用される環境に応じて、耐摩耗性、耐水性、耐薬品性など、求められる持続性の項目は異なってくる。そのため、表面処理による抗菌加工技術は、その使用環境に応じた抗菌剤の選定と最適な被膜設計が必要となる。

2.1 先行研究事例

素材表面に対し、共有結合の形成を利用して抗菌成分を固定化する薬剤は固定化殺菌剤と称されており、薬剤の構造よりポリマー型とシリコン型の2種に分類されている¹⁾。ポリマー型に関する先行研究事例として、鈴木らはポリマー型第4級アンモニウム塩を抗菌剤として選定し、表面処理被膜となる樹脂成分と架橋剤を組み合わせることにより耐水性を有する抗菌性能の付与を狙った研究について報告している²⁾。

72時間の流水耐久試験後において、開発品のポリマー型第4級アンモニウム塩の残存率は100%と良好な値であったものの、イソチアゾリン系抗菌剤を添加した比較品Bは66%とやや低い値であった。また、低分子量型第4級アン

モニウム系抗菌剤を添加した比較品Cの場合、抗菌剤の残存率は12%と更に低い値であった。各水準には同量の架橋剤が添加されているものの、抗菌成分の高い耐水残存率を示した水準は開発品のみであった(図1)。

また、流水耐久試験前の全ての水準において抗菌活性値は5.0以上と高い抗菌性能を示していたが、流水耐久試験後には比較品Bおよび比較品Cの抗菌活性値は大きく低下した。一方、ポリマー型第4級アンモニウム塩を添加した開発品は流水耐久試験後も流水耐久試験前の値を維持した(図2)。

上記の結果は、抗菌成分の耐水残存率が高い水準は抗菌活性値も高い値を示しており、抗菌成分を固定化するためには適切な抗菌剤の選定と表面処理被膜の設計が重要であることを示している。

2. 2 抗菌剤について

小林製薬は、ブルーレットなどの製品開発を通して環境菌の制御方法・評価技術の研究を積み重ねてきており、近年では抗菌・抗カビ・抗ウイルス加工のニーズを抱える産業に持続性抗菌剤 KOBAGUARD(コバガード)の提供を行っている。

図1 流水耐久試験後の抗菌剤残存量

図2 流水耐久試験後の抗菌性試験結果

KOBAGUARDは第4級アンモニウム塩を分子構造に有するシランカップリング剤型化合物(以下、Si-QAC)を有効成分としている抗菌加工剤であり、前述の固定化殺菌剤のシリコン型に該当する成分でもある¹⁾。Si-QACは、アルコキシシリル基が加水分解して生じる水酸基を介した脱水縮合反応による共有結合の形成により、対象表面に固定化され、細菌、真菌に対して幅広い抗菌スペクトルを示すことが知られている³⁾。

一方、抗菌成分の中で、Si-QACのようにシリル基を同一分子内に有している抗菌成分は限定的であるため、シリル基を持たない化合物を対象表面に固定化することが可能となると、抗菌加工の幅が広がると考えられる。抗菌成分がシランカップリング反応により架橋され得る官能基を有している場合、シリル基を有する化合物と共に加工することで、対象表面に固定化することが可能と考えられる。この場合、固着状態で抗菌活性を発揮するために、対象微生物の細胞内部に侵入すること無く抗菌活性を示す化合物を選択する必要があるが、細胞表層タンパク質の機能阻害で抗菌効果を発揮する銀などの無機物はこの条件を満たすと考えられる⁴⁾。

2. 3 表面処理技術

日本パーカライジングは、自動車産業や鉄鋼産業など様々な産業に向けて、金属材料の防錆用途などを目的とした表面処理剤を提供している。特に、建材や家電などに使用される材料に対し、環境負荷物質として懸念される6価クロムなどの成分を配合しない表面処理技術として、シランカップリング剤を主成分とした表面処理剤を提供している。このシランカップリング技術から得られる被膜は薄膜で低温の乾燥条件においても素材との界面強度、接着力などが強固であり、かつ繊維や硬質などの広範囲の素材表面に固着できる技術である。

我々はこれらの技術を用いることにより、持続的な抗菌性能を付与する表面処理技術の開発を進めている。ここでは、硬質材料および繊維材料における抗菌性付与に関する研究事例を以下に紹介する。

3. 実験方法

3. 1 硬質材料の抗菌処理および評価方法

3. 1. 1 硬質用の表面処理剤の概要

今回用いた表面処理剤は抗菌剤であるSi-QACと被膜の主成分となるバインダー成分で構成している。各種バインダー成分の概要を表1に示す。なお、表面処理剤中のSi-QAC濃度は、各実験結果に記載した割合となるように配合した。

表1 硬質用表面処理剤検討に用いたバインダー成分の概要

名称	特徴
オリゴマーA	1液硬化型 シリコンオリゴマー
オリゴマーB	1液硬化型 シリコンオリゴマー
オリゴマーC	2液硬化型 有機樹脂変性 シリコンオリゴマー

3. 1. 2 評価材の作製方法

表面処理剤にて処理したフロートガラス板(株)パルテック製)もしくはステンレス板(SUS 304: (株)パルテック製)を評価材とした。評価材を作製する際は、アルカリ脱脂剤などを用いて表面洗浄した後、バーコーターを用いて表面処理剤を塗工し、加熱乾燥させることで固着させた。

3. 1. 3 抗菌性の評価方法

JIS Z 2801: 2012 (フィルム密着法)に倣い、大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC3972)、肺炎桿菌(*Klebsiella pneumoniae* NBRC 13277)に対する抗菌性を評価した。なお、試験実施時には、対照試料として未加工のガラスパネルを用い、接種培地としては 1/20 NB 培地を用いた。

3. 1. 4 被膜中の元素分布分析方法

X 線光電分光法(XPS)により、最表層から 180 nm までを段階的に深さ方向元素分析を実施した。

3. 1. 5 被膜の機械的性質の評価方法

- ・テープ剥離試験(クロスカット法)

JIS K 5600-5-6 (付着性)を参考とし、被膜の付着性を評価した。なお、試験実施には、1 mm 間隔のカッターガイドを用いて縦横垂直に 11 本ずつ計 100 マスの切り込みを入れ、セロハン粘着テープの付着・剥離後に残った被膜の数にて付着性を評価した。

- ・鉛筆硬度試験

JIS K 5600-5-4 (引っかかり硬度)を参考とし、被膜の硬度を評価した。なお、試験実施には、鉛筆として Hi-uni (三菱鉛筆(株)製)を用いて、鉛筆の角度が 45°, 負荷荷重が 1 kg となるようにして行った。

- ・耐摩耗性

接触部にガーゼ(日進医療器(株)製)を 8 枚重ねで当て、500 g の荷重を加えて摺動させることで被膜の耐摩耗性を評価した。なお、剥離した被膜の影響を除くため、ガーゼは 100 回毎に新しいものと交換した。また、耐溶剤性を調べるため、エタノール(EtOH)、および、メチルエチルケトン(MEK)を含浸させたガーゼを用いて摺動を行った。

表 2 繊維用表面処理剤検討に用いた化合物の概要

名称	特徴
シラン化合物 A	水溶性シラン
シラン化合物 B	水溶性シラン
シラン化合物 C	シラン化合物 A と比較してポリマー化度が高いシリコーンエマルジョン
架橋剤	ブロックイソシアネート系

表 3 抗菌性評価に用いたバインダー組み合わせ

名称	特徴
処理液 a	銀成分+シラン化合物 A
処理液 b	銀成分+シラン化合物 A +シラン化合物 B
処理液 c	銀成分+シラン化合物 A +架橋剤
処理液 d	銀成分+シラン化合物 C

3. 2 繊維の抗菌処理および評価方法

3. 2. 1 繊維用表面処理剤の概要

今回用いた表面処理剤は抗菌剤である銀成分と被膜のバインダー成分および架橋剤などで構成している。各化合物の特徴を表 2 に示す。試験においては、銀成分と各種バインダーを組み合わせ、各バインダーの効果を確認した。バインダーの組み合わせを表 3 に示す。

3. 2. 2 評価材の作製方法

表面処理剤を用いて、抗菌活性を有さないポリエステル 100% ニット (245 g/m²) を加工した生地を評価材とした。ポリエステル生地を加工する際は、表面処理薬剤に生地を浸して絞り、105℃にて予備乾燥を行った後、160℃にて 2 分間熱処理を行った。

3. 2. 3 抗菌性の評価方法

JIS L 1902: 2015 (菌液吸取法)を参考とし、大腸菌に対する抗菌性を評価した。なお、試験実施時には、対照試料として抗菌試験用標準布(綿: 一般社団法人 繊維評価技術協議会より購入)を用い、接種培地としては非イオン界面活性剤 0.05% 添加 1/20 NB 培地を用いた。

3. 2. 4 洗濯処理方法

一般社団法人 繊維評価技術協議会 SEK マーク繊維製品の洗濯方法(標準洗濯法, 吊り干し)にて処理した。

4. 結果および考察

4. 1 硬質の抗菌性能について

4. 1. 1 Si-QAC を固着させたガラスパネルの抗菌性評価

オリゴマー A を用いて Si-QAC を固着させた評価材の、肺炎桿菌に対する抗菌性試験結果を図 3 に示す。なお、各水準における被膜中の Si-QAC 量を 5 段階で調製し、加工時の加熱乾燥条件は 140℃にて 20 分とした。

その結果、被膜中に Si-QAC を 2.85% 以上含む水準では良好な抗菌活性を示したものの、0.60% 以下の水準では、オリゴマー A のみで加工した評価材と同程度の抗菌活性を示す結果となった。

図 3 オリゴマー A を用いて加工したガラスパネルの肺炎桿菌に対する抗菌性試験結果

次に、Si-QACを固定化する際のバインダー成分による抗菌活性への影響を評価するために、オリゴマーBおよびCを用いてSi-QACを固着させた評価材の抗菌性試験結果を図4および図5に示す。また、熱乾燥条件は、オリゴマーBは180℃にて20分、オリゴマーCは140℃にて20分とし、被膜中におけるSi-QAC濃度は、図3にて抗菌活性が得られた11%程度とした。

その結果、オリゴマーCを用いた評価材は抗菌活性を示したものの、オリゴマーBを用いたものは抗菌活性を示さなかった。なお、Si-QACは肺炎桿菌よりも大腸菌に対して抗菌活性を示しやすいことが分かっている。

4. 1. 2 Si-QACを含む被膜構造

細菌に対する抗菌活性は被膜の最表層で発現することから、被膜における抗菌剤の分布や最表層の組成に関する情報は重要である。オリゴマーAもしくはオリゴマーBを用いてSi-

QACを固着させたステンレス表面における、元素分布の分析結果を図6および図7に示す。

その結果、抗菌性に最も関与があると考えられる表層付近を比較すると、抗菌性が得られたオリゴマーAにおいてはN原子とCl原子のピークが確認できるものの、オリゴマーBにおいてはピーク強度が低い傾向であった。以上より、抗菌剤を固着させる際の抗菌活性に対しては、被膜中の抗菌剤濃度に加え、バインダー成分と抗菌剤の相性も影響を及ぼすと考えられる。被膜における抗菌剤の分布や最表層の物性と抗菌活性の関係に関しては、今後明らかにしたいと考えている。

4. 1. 3 Si-QACを含む被膜の機械的性質

ステンレス板にSi-QACを固着させた被膜の機械的特性の評価結果を表4に示す。また、加工時の加熱乾燥条件は140℃にて20分とし、被膜中におけるSi-QAC濃度は11%程度とした。

図4 オリゴマーBを用いて加工したガラスパネルの大腸菌に対する抗菌性試験結果

図5 オリゴマーCを用いて加工したガラスパネルの肺炎桿菌に対する抗菌性試験結果

図6 オリゴマーA + Si-QACで加工したステンレス表面におけるXPS分析結果

図7 オリゴマーB + Si-QACで加工したステンレス表面におけるXPS分析結果

表4 Si-QACを含む被膜の機械的性質

評価項目		表面処理剤			
		Aのみ	A + Si-QAC	Cのみ	C + Si-QAC
テープ剥離試験		100/100	100/100	100/100	0/100
鉛筆硬度試験		8H	4H	8H	5B
耐摩耗性	乾ガーゼ 800回	剥離なし	剥離なし	剥離なし	一部傷あり
	EtOH 10回	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離
	MEK 10回	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離

その結果、オリゴマー A および C は Si-QAC を配合する前は良好な諸特性であったが、Si-QAC を加えることによって、オリゴマー C の機械的性質は低下する傾向であった。オリゴマー A および C はともに Si-QAC とシロキサン結合を形成し得る官能基を有しているものの、オリゴマー C はオリゴマー A と比較して架橋点が少なく、被膜形成に影響を及ぼしていることが示唆される。また、各種機械的性質の結果より、オリゴマー A によって Si-QAC が固着された被膜は、摩耗などの機械的ストレスに晒される環境においても抗菌効果を維持することが期待される。

4. 2 繊維の抗菌性能について

4. 2. 1 洗濯耐久性の向上方法の検討

表 3 で示した処理液で加工した評価材の大腸菌に対する抗菌性評価結果を図 8 に示す。

その結果、シラン化合物 A のみがバインダーの場合、洗濯 30 回後では抗菌活性が著しく低下してしまったものの、その他 3 水準においては洗濯耐久性が改善されていた。シラン化合物 B やシラン化合物 C を配合したことにより、飛躍的に銀成分を固着する能力が向上したと考えられる。また、架橋剤を添加して洗濯耐久性が向上したことに関して、詳細なメカニズムは明らかになっていないが、架橋剤が銀成分とシラン化合物の結合を促進し、固着能力が向上する可能性が示唆された。

4. 2. 2 銀成分およびバインダー量の最適化検討

図 8 より、洗濯耐久性向上に対して、銀成分とバインダー成分の量比が重要であることが示唆された。そのため、処理液 a における銀成分 + シラン化合物 A の濃度に対し、シラン化合物 B を加えた際の洗濯耐久性を、大腸菌に対する抗菌性で評価した結果を図 9 に示す。

その結果、少なくとも 0.25% 以上のシラン化合物 B を配合することにより洗濯 30 回後も良好な抗菌性を発現していることが分かる。

また、図 9 におけるシラン化合物 B の濃度 0.50% の水準において、被膜中の銀成分濃度が 0.30% および 1.40% となる場合の大腸菌に対する抗菌性評価結果を図 10 に示す。

図 8 銀成分で加工したポリエステル布の洗濯耐久性

その結果、銀成分濃度が 1.40% である水準においては、洗濯前後で同等の抗菌活性を示していたが、0.30% の水準においては洗濯後のみ抗菌活性を示す結果となった。これは、銀成分は抗菌活性を有する状態で固定化されていたものの、洗濯 0 回時点では被膜内の最表層に十分量分布していなかった可能性を示唆している。また、洗濯処理によって抗菌活性が強くなることから、洗濯処理中に過剰なシラン化合物が繊維上から脱落し、銀成分の露出量が増えていることも示唆される。

以上より、繊維の表面処理においても、硬質表面を処理する場合と同様、最表層における抗菌剤の割合が抗菌活性に影響していると考えられる。

5. おわりに

硬質に対して、オリゴマー A と Si-QAC を含む被膜は、良好な抗菌活性を示し、かつ、機械的な耐久性を有する結果が得られた。これらの検討より、持続的な抗菌活性を示す表面処理技術においては、以下の点を適切に設計する必要性が示

図 9 バインダー量と洗濯耐久性の関係

図 10 被膜中の銀成分濃度と抗菌活性の関係

唆された。

- (1) 抗菌剤と被膜構成成分の量比
- (2) 抗菌剤の抗菌活性を失活させない被膜構成成分の選定
- (3) 被膜の機械的耐久性を著しく損ねない抗菌剤と被膜構成成分の組み合わせ

繊維の加工技術検討においては、上記(1)および(3)に該当する結果が得られているものの、今後の開発においては(2)の観点も考慮していくべきと考えられる。

今後は、異なる抗菌剤を固着させた際の抗菌活性、耐摩耗性や耐水性など様々な観点での耐久性評価を行うと共に、上記3点を含めた被膜の耐久性および抗菌性を支配する因子を

把握していくことで、活用製品に求められる抗菌性・耐久性に応じた柔軟な表面処理技術の開発を可能としていきたい。

(Received March 25, 2021)

文 献

- 1) 高麗寛紀; 化学と生物, **26**, (12), 834 (1988).
- 2) 鈴木亮佑, 望月太郎, 徳江 大; 日本パーカライジング技報, **32**, 37 (2020).
- 3) 河合 博; カップリング剤の最適選定および使用技術・評価法 p.242 (技術情報協会, 1998).
- 4) 高麗寛紀; 表面科学, **22**, (10), 663 (2001).