

## 第12節 高機能・抗菌マスターバッチの開発とその応用展開

(株)日東 黒屋 考正

はじめに

株式会社日東は、プレス板金、樹脂成形をコア技術としたものづくり企業で、いわゆる「ローテク分野」に特化し、「ローテクをハイテクでつくる」にこだわり、国内外で事業展開している。

本節では樹脂成形事業から派生した、高機能・抗菌マスターバッチ「エヌ・クリアー®」の開発とその応用展開について紹介する。

### 1. 抗菌マスターバッチ化へのこだわりとエヌ・クリアー® シリーズの特徴

エヌ・クリアー® は、高機能・抗菌剤を「樹脂に一定量練り込んだ」、或いは「水性エマルジョン化した」、抗菌マスターバッチである。製品加工の際に、エヌ・クリアー® をベースの樹脂や塗料に添加するだけで、高機能・抗菌製品が製造可能となる。

又、用途・効果により添加量を適宜増減して使用することも可能である。

#### 1.1 抗菌マスターバッチ化へのこだわり

市場で流通する抗菌剤や防かび剤の多くは、粉体である。

当社が抗菌マスターバッチの開発にこだわったのは、加工品を製造する作業場での粉体作業のリスク低減を第一に考えたからである。抗菌剤をマスターバッチ化することにより、粉体作業と比較して、「取扱う作業者の健康被害リスク低減」、「設備の交差汚染低減」、「保護具等の経費削減」、「設備清掃に要する時間削減」、に繋がる可能性が高い。

これらのリスク低減は、従業員への健康配慮、品質の確保、無駄な経費の削減であり、抗菌剤粉体そのものを取扱うよりも抗菌マスターバッチを取扱う方が、製造企業にメリットは大きいと判断した。

様々な抗菌剤と樹脂を組み合わせた抗菌マスターバッチを開発することで、取扱いが簡単で扱いたれた材料と同程度の作業が可能となるよう、当社は新しい抗菌マスターバッチの開発を行っている。

#### 1.2 エヌ・クリアー® シリーズの特徴

抗菌剤の成分は、一般的に有機系材料は抗かび効果が高く、銀を代表する無機系材料は抗菌効果が高いことが知られている。又、有機系材料と無機系材料を組み合わせた有機・無機ハイブリッドタイプの抗菌剤で、抗菌と防かびの両性能を併せ持つ抗菌剤も販売されている。

当社も有機・無機ハイブリッドタイプの抗菌剤で、抗菌と防かび効果を併せ持つマスターバッチを開発した。しかしながら、かびに対して十分な効果を発現するには、抗菌効果が発現する添加量以上のマスターバッチ添加が必要となることが、各種試験を通じて明らかになった。この為、有機・無機ハイブリッドタイプの抗菌剤よりも廉価で、かびに対して効果の高い有機系複合材料のマスターバッチも同時に開発を行った。

表1に開発した抗菌マスターバッチを示す。

品名のアルファベットの最後に付くRは、マスターバッチに使用するベース樹脂(レジン)を、Wは水性エマルジョンであることを表している。

例えば品名がエヌ・クリアー® HSPPであれば、抗菌剤はHSタイプ、ベース樹脂はポリプロピレン樹脂(以下PP樹脂)、AVPEであれば抗菌剤はAVタイプ、ベース樹脂は低密度ポリエチレン樹脂(以下PE樹脂)であることを表している。

抗菌マスターバッチのベースとなる樹脂としては、フィルム、射出成形用途としてPE、PP、軟質塩化ビニル樹脂

(以下 PVC 樹脂), アクリロニトリル, ブタジエン, スチレン共重合体樹脂 (以下 ABS 樹脂) の抗菌マスターバッチを, 繊維・不織布用途として PP, ポリエチレンテレフタレート樹脂 (以下 PET 樹脂) の抗菌マスターバッチを開発した。又, これら樹脂以外では, 顧客から指定された樹脂の抗菌マスターバッチ化についても開発検討を行っている。

表1 エヌ・クリアー® シリーズ

品名	抗菌剤タイプ	平均粒径	特徴
エヌ・クリアー® HSR	有機・無機 ハイブリッド タイプ	5 μm	抗菌, 防かび用途, 銀系成分含有 フィルム, 射出成形品用途
エヌ・クリアー® NHR		0.3 μm	抗菌, 防かび用途, 抗菌剤平均粒径がサブミクロン 繊維, 不織布用途
エヌ・クリアー® AVR		5 μm	抗ウイルス, 抗菌, 防かび用途 フィルム, 射出成形品, 不織布用途
エヌ・クリアー® OBR	有機タイプ	1 μm	防かび用途 フィルム, 射出成形品, 不織布用途
エヌ・クリアー® OBW			防かび用途, 水性エマルジョン 水性塗料, コーキング材用途

※: 品名の R はマスターバッチに使用する樹脂を, W は水性エマルジョンを示す。

### 1.3 抗菌マスターバッチ化する抗菌剤の選定基準

#### 1.3.1 抗菌性能の有効性

抗菌マスターバッチに添加する抗菌剤を選定する基準として, どのような菌に対し効果を発現するか, 特に生活環境に対して有害とされる菌に対する有効性に着目した。

選定した抗菌剤は, 生活環境に有害とされる菌 240 種類以上 (カビ菌類 130 種類以上, 細菌類 96 種類以上, 酵母菌類 20 種類以上) に対して有効性が確認されている。

#### —カビ菌類—

青カビ (角膜症原因菌含む), 黒カビ (黒コウジカビ菌含む), 赤カビ, 白癬菌 (水虫症原因菌) を含む, 約 130 種類以上

#### —細菌類—

活性汚泥菌 (呼吸器障害菌), 小児下痢症原因菌, 大腸菌類 (腸管出血性大腸菌 O157), サルモネラ菌類, メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA), レジオネラ菌, 緑膿菌類 (病院感染対策菌), 枯草菌, 魚介類の病原菌, 結核症病原菌, を含む, 約 96 種類以上

#### —酵母菌類—

出芽菌, 耐糖性酵母, 耐塩性酵母, 連鎖状球菌 (虫歯菌, 乳製品酵母菌), グルコース酵母菌を含む, 約 20 種類以上

#### 1.3.2 抗菌剤の安全性

1.3.1 の基準で選定した抗菌剤について, 当然ながら安全性が確認されていなければ使用することは出来ない。

このため, 様々な菌に対して有効性が高く, 且つ, 安全性が既に確認された抗菌剤を選定し, 抗菌マスターバッチ化の開発を行った。

以下, 代表的な毒性データを示す。

- 急性経口毒性 : 経口 LD50 > 2,000mg/kg (マウス), (ラット)
- 急性皮膚刺激性 : なし (ウサギ)
- 感作性 : 陰性 (Maximization Test) (モルモット)
- 復帰突然変異 : 陰性 (微生物)

表2は, PP 樹脂にエヌ・クリアー® NHPP を抗菌剤濃度 1000ppm となるよう添加した PP 樹脂片を使用して, 食品, 添加物等の規格基準第 370 号 (溶出試験) を実施した結果の例である<sup>注1)</sup>。

その結果、全ての項目において食品添加物の規格基準に適合した。

表 2 溶出試験分析試験結果

分析試験項目 器具及び容器包装規格試験（合成樹脂）※	試験結果
一般規格	
材質試験	
カドミウム及び鉛	
カドミウム	適
鉛	適
溶出試験	
重金属	適
過マンガン酸カリウム消費量	適（0.5 µg/ml 以下）
個別規格（ポリプロピレン）	
蒸発残留物（ヘプタン）	適（10 µg/ml）
蒸発残留物 20%（エタノール）	適（0.5 µg/ml 以下）
蒸発残留物（水）	適（0.5 µg/ml 以下）
蒸発残留物 4%（酢酸）	適（0.5 µg/ml 以下）

※：食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）の第 3 の D の 2 合成樹脂製の器具又は容器包装。区分：使用温度、100℃以下

## 2. エヌ・クリアー® シリーズの抗菌、防かび、抗ウイルス性能の検証

開発した抗菌マスターバッチを添加したフィルム、不織布、繊維、射出成形品、塗料等の加工品について、抗菌性、抗ウイルス性や防かび性能の検証を行った。

表 3 は、各材料の試験方法一覧である。

かび抵抗性試験は、4 週間の培養で加工品と無加工品との差を明確にするために、寒天培地に栄養分を与える方法 B 法を選択した。

供試かびは *Aspergillus niger* NBRC 105649, *Penicillium pinophilum* NBRC 100533, *Trichoderma virens* NBRC 6355, *Paecilomyces variotii* NBRC 107725, *Chaetomium globosum* NBRC 6347 の 5 種を使用した。

発泡体の試験方法は、スポンジ等軟質発泡材料の抗菌性能を評価する目的で、2018 年 8 月 20 日に新たに制定された試験方法である。

表 3 抗菌、抗ウイルス、かび抵抗性試験方法

加工材料の形状	抗菌試験	抗ウイルス試験	かび抵抗性試験
フィルム、プレート、シート	JIS Z 2801：2010 5	—	JIS Z 2911：2018 付属書 A（規定）プラスチック製品の試験方法 B
繊維、不織布	JIS L 1902：2015 菌液吸収法	JIS L 1902：2016 ブランク法	—
0 塗料	—	—	JIS Z 2911：2018 付属書 A（規定）プラスチック製品の試験方法 B
発泡体	JIS K 6400-9：2018，軟質発泡材料—第 9 部：抗菌効果の求め方	—	—

### 2.1 エヌ・クリアー® NHPE 添加 PE フィルムの腸管出血性大腸菌（O157：H7）に対する抗菌効果

ベースとなる PE 樹脂にエヌ・クリアー® NHPE を抗菌剤濃度 1000ppm になるよう添加した膜厚 20 µm の PE フィ

ルムを作成し、腸管出血性大腸菌 O157 に対する抗菌性を試験した結果を、写真 1、表 4 に示した。

その結果、加工品は腸管出血性大腸菌に対して高い抗菌性を示した<sup>注1)</sup>。

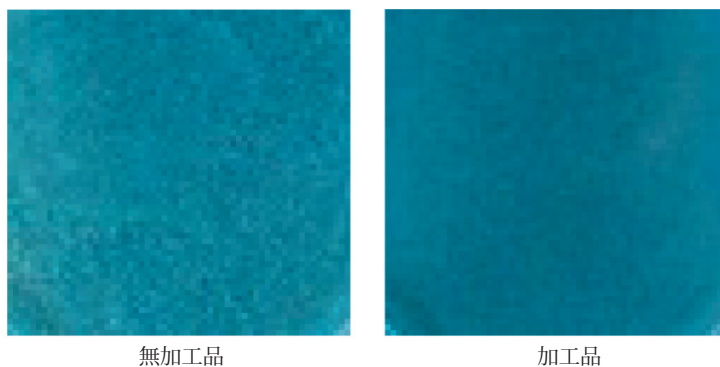


写真 1 腸管出血性大腸菌に対する効果

表 4 腸管出血性大腸菌に対する試験結果

検体		試験片 1cm <sup>2</sup> 当たりの生菌数		
		測定 1	測定 2	測定 3
接種直後		$1.6 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$
35℃× 24 時間後	加工品	95	< 0.63 ※ 1	< 0.63
	無加工品	$3.9 \times 10^5$	$4.2 \times 10^5$	$4.1 \times 10^5$

※ 1 : < 0.63 : 検出せず

## 2.2 エヌ・クリアー® NHPP 添加 PP プレートのメチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) に対する抗菌効果

ベースとなる PP 樹脂にエヌ・クリアー® NHPP を抗菌剤濃度 1000ppm となるよう添加した PP プレートを作成し、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を試験した結果を、写真 2、表 5 に示した。

その結果、加工品は MRSA に対して高い抗菌性を示した<sup>注1)</sup>。

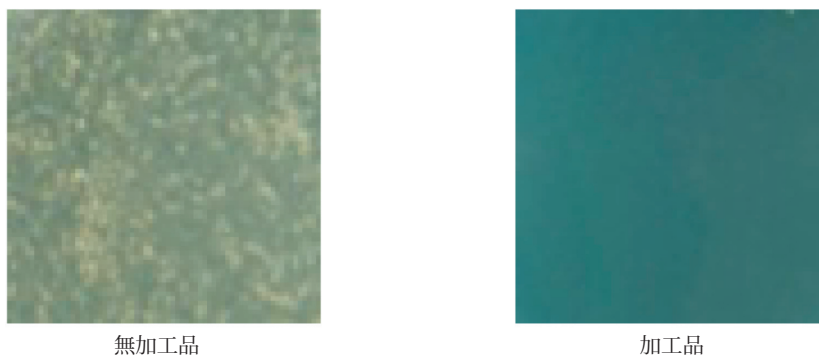


写真 2 MRSA に対する効果

表 5 MRSA に対する試験結果

検体		試験片 1cm <sup>2</sup> 当たりの生菌数		
		測定 1	測定 2	測定 3
接種直後		$1.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$
35℃× 24 時間後	加工品	< 0.63 ※ 1	< 0.63	< 0.63
	無加工品	$3.3 \times 10^5$	$3.3 \times 10^5$	$2.1 \times 10^5$

※ 1 : < 0.63 : 検出せず

## 2.3 エヌ・クリアー® NHPET 添加ニードルパンチ PET 不織布の抗菌効果

### 2.3.1 エヌ・クリアー® NHPET 添加ニードルパンチ PET 不織布の作成

ベースとなる PET 樹脂にエヌ・クリアー® NHPET を、抗菌剤濃度 1000ppm となるよう添加し、ニードルパンチ不織布の原材料となる PET 原綿を作成した。

この PET 原綿を使用して、ニードルパンチ法にて 109g/m<sup>2</sup> の不織布を作成した (写真 3)。



写真 3 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET 不織布

### 2.3.2 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET 不織布の抗菌効果

作成した PET 不織布を使用して、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を確認した結果を表 6 に示した<sup>注2)</sup>。その結果、黄色ブドウ球菌に対して高い抗菌性を示した。

表 6 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET 不織布の黄色ブドウ球菌に対する効果

検体	生菌数の常用対数値 (最大最小差)		抗菌活性値 ※ 2
	接種直後	18 時間培養後	
加工品	4.52 (0.0)	2.12 (1.1)	4.9
対照試料※ 1	4.54 (0.0)	6.34 (0.3)	増殖値 F : 2.5

※ 1 対照試料；標準布 (綿 100%, 白布)

※ 2 抗菌活性値 2.2 以上 抗菌効果あり

## 2.4 エヌ・クリアー® NHPET 添加繊維の抗菌効果

### 2.4.1 エヌ・クリアー® NHPET 添加繊維 (マルチフィラメント) の作成

不織布作成と同様に、ベースとなる PET 樹脂にエヌ・クリアー® NHPET を抗菌剤濃度 1000ppm となるよう添加し、83T/36f の PET マルチフィラメントを作成した (写真 4)。



写真 4 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET マルチフィラメント

### 2.4.2 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET 繊維の抗菌効果

作成した PET マルチフィラメントを使用して、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を確認した結果を表 7 に示した<sup>注2)</sup>。洗濯方法は、(一社) 繊維評価技術協議会 SEK マーク製品の洗濯方法 (標準洗濯法) を実施した。その結果、黄色ブドウ球菌に対して洗濯前後共に高い抗菌性を示した。

表 7 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET マルチフィラメントの黄色ブドウ球菌に対する効果

検体		生菌数の常用対数値 (最大最小差)		抗菌活性値 ※ 2
		接種直後	18 時間培養後	
加工品	原品	4.58 (0.1)	1.43 (0.3)	5.6
	洗濯 10 回後	4.55 (0.0)	2.73 (0.8)	4.3
対照試料※ 1		4.58 (0.0)	7.01 (0.1)	増殖値 F : 2.4

※ 1 対照試料；標準布 (綿 100%, 白布)

※ 2 抗菌活性値：2.2 以上 抗菌効果あり

### 2.4.3 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET マルチフィラメントの抗菌性能評価 (実用想定社内試験)

作成した PET マルチフィラメントと市販の PET65/ 綿 35 の 30 単糸を丸編機で丸編みし、試験片を作成し以下の方法にて簡易的な社内試験を実施した。

丸編した試験片を各 7cm 採取し、両足つま先部分に被せた後、靴下を約 12 時間着用した (写真 5)。

次に試験片を 3.5cm にカットして各 1 片をシャーレに移し、精製水 50ml を加えてピンセットで十分に浸漬させた (写真 6)。

最後にシャーレ内の液を 1ml 採取し、寒天培地場へ滴下後、35℃× 48 時間培養後に菌の増殖を目視で確認した (写真 7)。



写真 5



写真 6

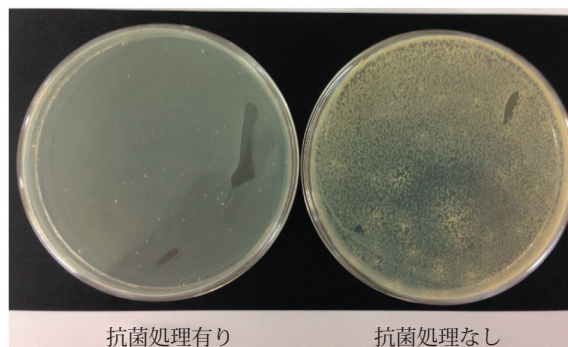


写真 7 48 時間培養後

簡易的な社内試験ではあるが、無添加品は菌のコロニーが観察されたが、エヌ・クリアー® NHPET 添加マルチフィラメントは目視で菌のコロニーは観察されなかった。

表7で得られた抗菌試験結果とこの実用試験結果から、エヌ・クリアー® NHPET 添加マルチフィラメントは、高い抗菌性能を有していると推察された。

#### 2.4.4 エヌ・クリアー® NHPET 添加 PET 繊維のファッション業界への展開

2.4.1 で作成した抗菌 PET マルチフィラメントを、実際に衣類用の糸として使用される場面を想定し、仮撚り、撚糸、染色加工を施し、抗菌試験に使用する繊維を作成した（写真8）。

染色については、抗菌性の失活が懸念される濃色（濃紺）を選択し実施した。

撚糸については、表面に抗菌 PET マルチフィラメントが 49% 露出するタイプ①と、100% 露出するタイプ②を作成した。

それぞれの加工条件を以下に示す。

仮撚加工：Z フリクション， インターレース， 2d ヒーター使用

撚糸加工：タイプ① 83T/36f × 2 本 + PET65/ 綿 35 30 単糸

タイプ② PET65/ 綿 3530 単糸を芯としたダブルカバー撚糸

染色：チーズ染色法



写真8 染色加工繊維（左からタイプ①，②）

この繊維を使用して、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を確認した結果を表8に示した<sup>注2)</sup>。

その結果、タイプ②では原品及び洗濯10回後においても、高い抗菌性を発現した。

染色工程では高温高圧の下、アルカリ処理が行われ、且つ、酸による中和や界面活性剤による洗浄もあり、抗菌剤の失活も不安視されたが、この結果から、染色工程による抗菌性能低下は少ないことが示唆された。

タイプ①の抗菌性能は、タイプ②と比較して明らかに劣っており、洗濯10回後は僅かであるが抗菌効果ありの評価を得ることが出来なかった。

表8 エヌ・クリアー添加 PET 染色繊維の黄色ブドウ球菌に対する効果

検体		生菌数の常用対数値 (最大最小差)		抗菌活性値 ※2
		接種直後	18時間培養後	
タイプ ①	原品	4.56 (0.0)	4.67 (0.3)	2.3
	洗濯10回後	4.56 (0.0)	4.96 (0.1)	2.0
タイプ ②	原品	2.27 (0.1)	1.67 (0.5)	5.3
	洗濯10回後	2.85 (0.2)	2.85 (0.3)	4.2
対照試料※1		4.57 (0.1)	7.00 (0.1)	増殖値 F : 2.4

※1 対照試料；標準布（綿100%，白布）

※2 抗菌活性 2.2 以上 抗菌効果あり

この差は繊維表面にある PET 抗菌マルチフィラメントの面積による差であると考察される。

タイプ②は、理論的に PET 抗菌マルチフィラメントが 100% 表面に存在するが、タイプ①は 49% である。PET 抗菌マルチフィラメントの表面に存在する抗菌剤の量が、抗菌性能に大きく起因しているものと考えられる。

従って、今回作成した PET 抗菌マルチフィラメントを使用する場合、表面に少なくとも PET 抗菌マルチフィラメントが 50% 以上表面に出るよう撚糸しなければならないことが示唆された。

## 2.5 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の抗菌効果

### 2.5.1 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の作成

ベースとなる PP 樹脂にエヌ・クリアー® AVPP を抗菌剤濃度 3000ppm となるように添加し、スパンボンド法で不織布を作成した（写真 9）。



写真 9 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布

### 2.5.2 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の抗菌効果

作成した PP スパンボンド不織布を使用して、菌液吸収法にて黄色ブドウ球菌、肺炎桿菌、MRSA に対する抗菌性を確認した結果を表 9 に示した<sup>注2)</sup>。

その結果、何れの菌に対しても高い抗菌性を示し、SEK 赤マーク基準（医療用途）に適合することが確認された。

表 9 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の抗菌試験結果

試験菌	検体	生菌数の常用対数値 (最大最小差)		抗菌活性値 ※ 2
		接種直後	18 時間培養後	
黄色ブドウ球菌	加工品	1.30 (0.0)	1.30 (0.0)	5.9
	対照試料※ 1	4.52 ((0.1)	7.17 (0.0)	増殖値 F : 2.7
肺炎桿菌	加工品	1.30 (0.0)	1.30 (0.0)	6.1
	対照試料※ 1	4.61 (0.0)	7.40 (0.0)	増殖値 F : 2.8
MRSA	加工品	1.30 (0.0)	1.30 (0.0)	5.8
	対照試料※ 1	4.30 (0.0)	7.07 (0.1)	増殖値 F : 2.8

※ 1 対照試料；標準布（綿 100%、白布）

※ 2 抗菌活性値 2.2 以上 抗菌効果あり

### 2.5.3 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の抗ウイルス効果

表 10 は、同様に抗菌剤濃度 2% の PP スパンボンド不織布を使用して、A 型インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス効果を確認した結果を示した<sup>注2)</sup>。

その結果、エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布は高い抗ウイルス活性を示した。



表 10 エヌ・クリアー® AVPP 添加 PP スパンボンド不織布の抗ウイルス試験結果

試料 No.	前処理等	対照試験			抗ウイルス性試験		
		洗い出し液の細胞毒性の有無	洗い出し液へのウイルスの添加回収試験 回収量 (PFU/mL) の常用対数	標準布との差	判定※ <sup>1</sup>	log (Vc) ※ <sup>2</sup>	抗ウイルス活性値: Mv
①	原品	無	2.55	0.1	成立	2.53	4.3
	----	----	----	----	----	----	----
標準布(綿 100%, 白布)		無	2.69	----	----	----	----
		接種直後のウイルス力価 (PFU/ 試験片) の常用対数: log (Va)				6.79	
		2 時間静置後のウイルス力価 (PFU/ 試験片) の常用対数: log (Vb)				6.35	
		減少値: M (試験成立条件: 減少値 ≤ 1.0)				0.4 (成立)	
接種ウイルス液のウイルス力価 (PFU/mL)						3.5E + 07	
※ 1: 対照試験の試験成立条件は細胞毒性が無く, 標準布との差が 0.5 以下であること。							
※ 2: 抗ウイルス加工布の 2 時間静置後のウイルス力価 (PFU/ 試験片) の常用対数。							

抗ウイルス活性値 3 以上: 高い抗ウイルス効果あり

## 2.6 エヌ・クリアー® HSPE, HSPP, HSPVC, AVPP 添加試験片の抗菌効果確認

### 2.6.1 検体 (試験片) の作成

エヌ・クリアー® HSPE を PE 樹脂に, エヌ・クリアー® HSPP, AVPP を PP 樹脂に抗菌剤濃度が 3000ppm となるよう添加し, 射出成形にて検体となる試験片を作成した。

PVC 樹脂に関しては, エヌ・クリアー® HSPVC を抗菌剤濃度が 1000ppm となるよう PVC 樹脂に添加し, 二本ロールで混練してシート状に成型したものを検体とした。

### 2.6.2 エヌ・クリアー® HSPE, HSPP, HSPVC 添加試験片の抗菌効果

表 11 は, 作成した検体の大腸菌, 黄色ブドウ球菌に対する試験結果である<sup>注2)</sup>。

各種エヌ・クリアー® を添加した検体は, 全て高い抗菌性を示した。

特にエヌ・クリアー® HSPVC は, 低濃度でも高い抗菌効果を示すことが確認された。

表 11 エヌ・クリアー® HSPE, HSPP, HSPVC, AVPP 添加 PE, PP, PVC 試験片の抗菌試験結果

試験菌	検体	生菌数の常用対数値		抗菌活性値 ※ 2
		接種直後	24 時間培養後	
黄色ブドウ球菌	HSPE 加工品	—	< - 0.20	> 5.0
	無加工品	4.24	4.80	—
大腸菌	HSPE 加工品	—	0.22	5.5
	無加工品	4.23	5.79	—
黄色ブドウ球菌	HSPP 加工品	—	1.93	2.7
	無加工品※ 1	4.15	4.64	—
大腸菌	HSPP 加工品	—	0.06	5.6
	無加工品※ 1	4.09	5.73	—
黄色ブドウ球菌	HSPVC 加工品	—	< - 0.20	> 4.8
	無加工品	4.20	4.68	—
大腸菌	HSPVC 加工品	—	< - 0.20	5.9
	無加工品	4.27	5.76	—
黄色ブドウ球菌	AVPP 加工品	—	- 0.04	4.8
	無加工品	4.10	4.83	—
大腸菌	AVPP 加工品	—	0.97	4.8
	無加工品	4.08	5.84	—

※ 1: 無加工試験片としてポリエチレンフィルムを使用した。

※ 2: 抗菌活性値 2 以上 抗菌効果あり

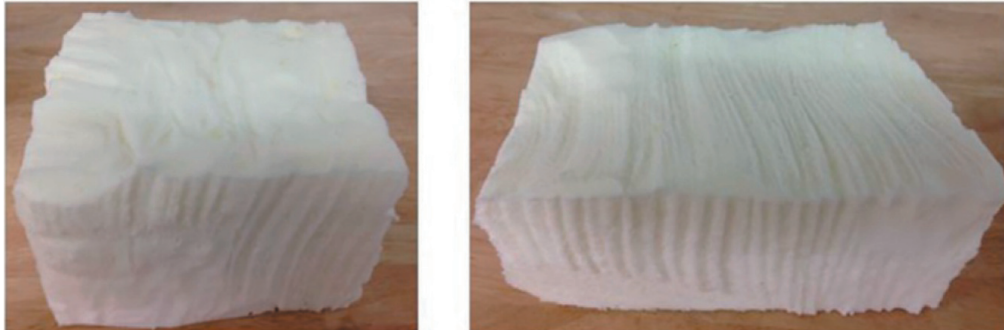
## 2.7 エヌ・クリアー® HSPU 添加ウレタン発泡体の抗菌効果

### 2.7.1 低反発ウレタン発泡体の作成

ウレタン樹脂材料のポリエーテルポリオールに HS タイプの抗菌剤を均一に分散し、エヌ・クリアー® HSPU を作成した。

エヌ・クリアー® HSPU をポリエーテルポリオール溶液に最終抗菌剤濃度が 500ppm, 1000ppm となるよう添加し、イソシアネート溶液と混合して原料となる抗菌剤含有ウレタン溶液を作成した。

この抗菌剤含有ウレタン溶液を使用して低反発ウレタン発泡体を作成した（写真 10）。



（左から 500ppm 濃度, 1000ppm 濃度発泡体）

写真 10 エヌ・クリアー® HSPU 添加低反発ウレタン発泡体

### 2.7.2 エヌ・クリアー® HSPU 添加ウレタン発泡体の抗菌効果確認

試験実施に当たり、市販されている低反発ウレタン枕を比較対象とした。

表 12 に黄色ブドウ球菌, 大腸菌に対する試験結果を示した<sup>※2)</sup>。

その結果、今回試作した低反発ウレタン発泡体は市販品と比較して、黄色ブドウ球菌, 大腸菌に対して共に高い抗菌性を示した。

表 12 黄色ブドウ球菌に対する効果

菌種	黄色ブドウ球菌			大腸菌		
	接種直後	24 時間培養後	抗菌活性値 ※ 1	接種直後	24 時間培養後	抗菌活性値 ※ 1
対照区	5.54	5.41	—	5.31	8.51	—
500ppm 濃度	—	2.38	3.0	—	2.67	5.8
1000ppm 濃度	—	< 1.00	> 4.4	—	2.44	6.0
市販品	—	5.37	0.0	—	4.54	3.9

※ 1 対照区の生菌数の常用対数から抗菌活性値を算出した。

### 2.7.3 抗菌低反発ウレタン枕, マットレスへの応用

寝具である枕やマットレスは、汗や唾液等排泄物を吸収することにより汚染されており、細菌も繁殖し易い環境にある。

このため、最近では丸洗いできる樹脂パイプ等を使用した枕も市販されているが、残念ながら低反発ウレタン発泡体を素材とした寝具は、ウレタンが加水分解するために丸洗いすることは出来ない。

対策としてカバーを抗菌加工したものもあるが、上記で述べたように、排泄物が寝具の芯に吸収されうる環境にあるため、抗菌効果の面から効果的であるとは言い難い。

今回の試験結果から、ポリオールをベースとしたエヌ・クリアー® HSPU を低反発ウレタン寝具製造時に添加することで、寝具そのものの抗菌化が可能となることが示唆された。

### 3. エヌ・クリアー® シリーズの防かび性能の検証

菌は目視で確認することはできないが、かびは目視で容易に確認することが可能である。  
以下に、エヌ・クリアー® シリーズのかびに対する効果の検証結果を報告する。

#### 3.1 エヌ・クリアー® シリーズを添加した射出成形品、シート品のかび抵抗性確認

##### 3.1.1 試験検体の作成

かび抵抗性試験に使用した PE, PP, ABS 樹脂プレートは射出成形で、PVC 樹脂シートは二本ロールで混練りして作成した。

##### 3.1.2 かび抵抗性試験結果

エヌ・クリアー® シリーズのかび抵抗性試験結果を表 13 に、試験終了時に写真撮影された検体を写真 11 に示した<sup>注2)</sup>。

かび抵抗性試験の対照として本来は無加工品との比較を行うべきであるが、経費の都合もあり OBPE,OBPP は加工品単体で試験を実施した。

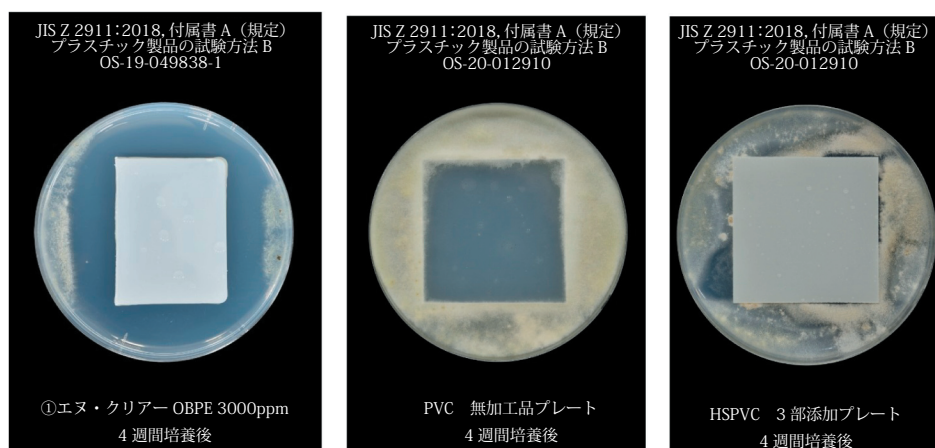
SIAA (抗菌製品技術協議会) の判定基準では、無加工品が 3 以上で且つ加工品が 2 以下であれば防かび効果ありの判定となる。

表 13 に示したかび抵抗性試験結果から、エヌ・クリアー® シリーズは何れもかびに対して効果があることが示唆された。

表 13 エヌ・クリアー® シリーズのかび抵抗性試験結果

検体	かび発育状態 (4 週間後)				
	OBPE	OBPVC	OBPP	HSPVC	AVABS
無加工品	—	4	—	4	3
1000ppm 濃度	0	2	—	—	—
3000ppm 濃度	0	0	2	0	—
5000ppm 濃度	—	—	—	—	2

- 0：肉眼及び顕微鏡下でかびの発育は認められない  
 1：肉眼ではかびの発育が認められないが、顕微鏡下では明らかに確認する  
 2：肉眼でかびの発育が認められ、発育部分の面積は試料の全面積の 25% 未満  
 3：肉眼でかびの発育が認められ、発育部分の面積は試料の全面積の 25% 以上～ 50% 未満  
 4：菌糸は良く発育し、発育部分の面積は試料全体の 50% 以上  
 5：菌糸の発育は激しく、試料全面を覆っている



(左から OBPE3000ppm, HSPVC 無加工, HSPVC3000ppm)

写真 11 かび抵抗性試験結果

有機・無機ハイブリッドタイプのエヌ・クリアー® HSR, AVR については抗菌性も確認されており, 抗菌・防かび両方の機能を持つことになる。

エヌ・クリアー® OBR は有機系成分の複合体で抗菌効果は低いが, かびに対する効果は高い。

以上を鑑み, かび対する用途に限定すれば, 低添加量でかびに対して効果を発現し, 且つ, 有機・無機ハイブリッドタイプよりも廉価であるエヌ・クリアー® OBR を使用することが望ましい。

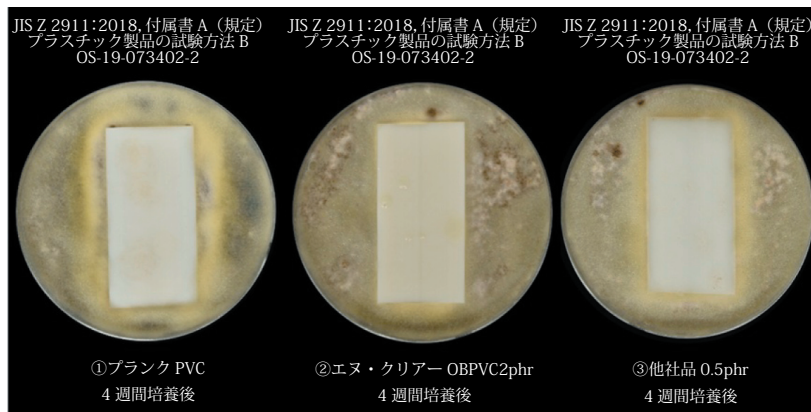
更に顧客が検討中の防かび剤との比較を実施した。

表 14 は, 顧客が作成した OBPVC 添加, 顧客検討中の他社防かび剤添加及び無加工品を使用してかび抵抗性試験を実施した結果, 写真 12 は, 試験終了時の写真である。

OBPVC は 1000ppm 以下の濃度で他社防かび剤と比較して, 優位に高い防かび効果を示した。

表 14 かび抵抗性試験結果

検体	かび発育状態
	4 週間後
無加工品	4
OBPVC 2phr 添加 (980ppm)	2
他社防かび剤 0.5phr 添加 (4975ppm)	4



(左から無加工品, OBPVC 添加品, 他社防かび剤添加品)

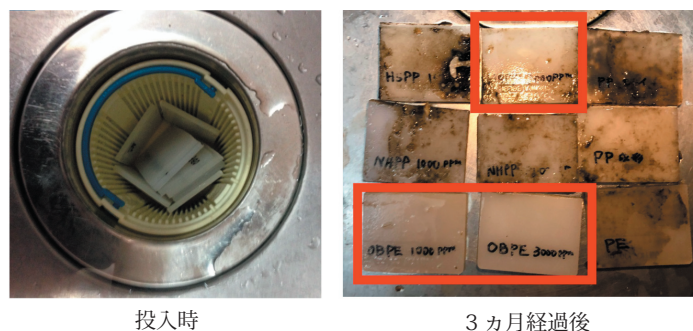
写真 12 かび抵抗性試験結果

かびは家庭内の水回りに発生することが多い。

一般家庭のキッチン排水溝に射出成形で作成したプレートを投入し, 3 か月後の状態を観察した結果を, 写真 13 に示した。

写真右の 9 つのプレートは, 上段 HSPP, 中央 NHPP, 下段 OBPE で, それぞれ左から 1000ppm 添加品, 3000ppm 添加品, 無添加品となっている。

上段中央の HSPP3000ppm 添加品, 下段の OBPE1000,3000ppm 添加プレートは, 明らかに無添加品と差が生じており, フィールド試験において, かび抵抗性試験の結果を反映していることが示唆された。



投入時

3 か月経過後

写真 13 フィールド試験結果

### 3.2 エヌ・クリアー® OBW のかびに対する効果の検証

エヌ・クリアー® OBW は、水性塗料や水性コーキング材の防かび用に開発した水性エマルジョンタイプのマスターバッチである。

塗料メーカー様で水性塗料にエヌ・クリアー® OBW を一定量添加していただき、その塗料を塗布した試験片についてかび抵抗性試験を行ったので報告する

#### 3.2.1 試験検体の作成

水性塗料の固形分に対し、エヌ・クリアー® OBW を 1000ppm、3000ppm 濃度になるよう添加した水性塗料をケイカル板に塗布したものを検体とした。

対照には OBW 未添加の塗料塗布品を検体とした。

#### 3.2.2 かび抵抗性試験結果

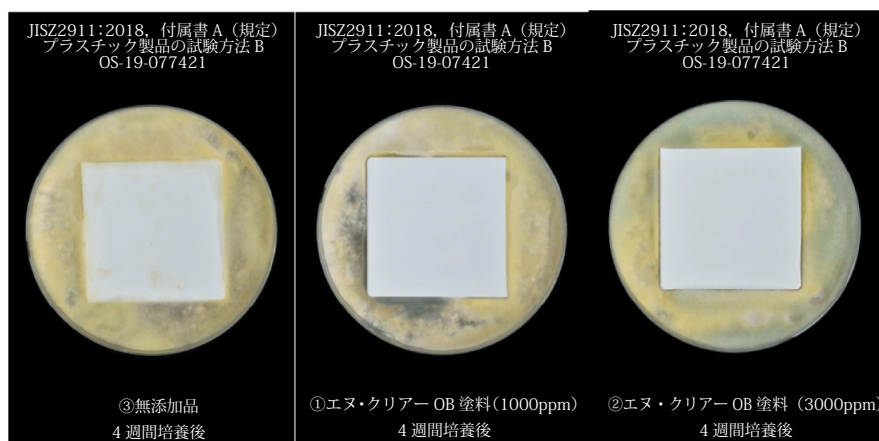
表 15 にかび抵抗性試験結果を、写真 14 に試験終了時に撮影した写真を示した。

エヌ・クリアー® OBW 添加塗料は、抗菌剤濃度が 1000ppm と低濃度でも全くカビは発生しなかった。

現在塗料メーカー様で屋外曝露試験を継続評価中である。

表 15 かび抵抗性試験結果

検体	かび発育状態
	4 週間後
無加工品	3
エヌ・クリアー® OBW 1 000ppm	0
エヌ・クリアー® OBW 3000ppm	0



(左から無加工品, 1000ppm, 3000ppm)

写真 14 塗料のかび抵抗性試験結果

おわりに

本節では当社の樹脂成形事業から派生した、高機能・抗菌マスターバッチ「エヌ・クリアー®」の開発とその応用展開についてご紹介した。

今後は「エヌ・クリアー® シリーズ」の機能性を活かし、幅広い分野でご使用していただけるよう、PR やサンプル提供を継続して実施する。

検体となる加工品は当社内で作成することが出来ないため、全て複数の企業様のご協力をいただき作成した。最後に材料加工にご協力いただきました企業様に、この場をお借りして謝意を表す。



写真 15 エヌ・クリア®の応用事例

注 1) 試験機関： 一般財団法人日本食品分析センター

注 2) 試験機関： 一般財団法人カケンテストセンター