

抗菌性ポリカーボネート樹脂の開発と展開

住友ダウ(株) 応用開発研究所

河越 昭人

はじめに

細菌やカビを制御する技術は、有史前から人類の歴史とともに発展してきた。紀元前4000年頃の古代エジプトでのミイラ作りの際には、死体を腐敗から守り保存するために、アスファルト、タール、乳香やシナモンなどで処理した後に葉草などで処理した布で覆ったとされている。西暦1600年頃の中世ヨーロッパでは、当時流行したペストなどの疫病の感染を予防する目的で、硫黄、ヒ素、水銀やローズマリーなどが抗菌剤として用いられた¹⁾。近代的な抗菌加工は、細菌類に対して強い抗菌活性を示す第4級アンモニウム塩が1935年にGerhard Domagk (1939年にNobel賞を受賞)により発見²⁾され、悪臭防止を目的として軍服に含浸加工されたことが始まりと言われている。

日本では、国民の清潔志向が反映されて、1955年には有機金属化合物を用いた抗菌加工の繊維製品が上市されたが、皮膚障害の発生により人体への安全性が問われるなど、国内市場で抗菌加工製品が順調に普及することはなかった。しかし、1970年頃から、安全性の高い薬剤の開発により、衛生加工した繊維製品の市場が拡大をし始め、1985年には抗菌靴下が大ブレイクした。さらに1990年代に多く発生した、病原性大腸菌、黄色ブドウ球菌やサルモネラ菌などによる食中毒や、抗生物質耐性菌による院内感染などの発生が追い風となり、抗菌加工製品の市場は現在まで確実に定着している。

抗菌加工製品は、繊維のほかに家電、住宅設備、建材、日用雑貨品や台所用品関連などの多岐にわたる分野で展開されており、抗菌加工されたプラスチックが多く使用されている。当社においても、銀系無機抗菌剤を用いてポリカーボネート樹脂に抗菌性を付与した製品を開発し上市したので、概要を紹介する。

抗菌加工技術の概要

プラスチックへの抗菌性能の付与には、大別し

て有機系(天然系を含む)と無機系の抗菌剤が用いられる。樹脂の種類、用途や要求される性能などにより使い分けられており、樹脂への練り込みや表面への塗布などにより、抗菌性能が付与されている。

有機系抗菌剤にはイソチアゾロン系やフェノール系、界面活性剤系など19種類の抗菌剤がある。無機系抗菌剤には、銀や亜鉛などの元素を担持したリン酸塩、ケイ酸塩、ゼオライトやシリカゲルなどの無機物質、光触媒作用を利用した酸化チタン、カルシウムやマグネシウムの酸化物などの抗菌剤がある。有機系抗菌剤は即効性があり、多くの菌に対して効果的(抗菌スペクトルがブロード)である反面、樹脂へ練り込んだ場合にはブリードアウトすることにより性能を発揮することから抗菌効果が短命である化合物や、耐熱性が低いために高い加工温度には耐えられない化合物が多い。一方で、無機系抗菌剤は有機系抗菌剤と比べて効果はあまり強くないが、練り込んだ場合には抗菌剤がポリマー中へ固定化されるために抗菌効果の寿命は半永久的で安定している。また、抗菌剤そのものの熱安定性が優れていることから高温での加工に適している。しかしながら、材料設計の際には、これら有機系及び無機系抗菌剤による効果を上手く引き出すために、抗菌性能の低下やプラスチックの変色等の不具合を想定する必要がある。

さらに、抗菌剤そのものの安全性を確認し、人体や環境への影響を配慮することも重要である。消費者の理解を得た抗菌製品と抗菌剤を提供し、情報公開を行うことを目的として1998年に発足した抗菌製品技術協議会(SIAA)では、抗菌剤の安全性基準を設けている³⁾。その基準には、急性経口毒性(ラット又はマウスの経口毒性LD₅₀で2000mg/kg以上)、変異原性(サルモネラ4菌株+大腸菌1菌株のAmes試験で陰性)、皮膚刺激性(ウサギの皮膚一次刺激性試験で弱い刺激性)及び皮膚感作性(モルモットのマキシミゼーション試験で陰性)を挙げている。

無機系抗菌剤による抗菌性は、抗菌剤からごく僅かの量が金属イオンとして溶出し、その金属イオンにより発現することが一般的である。金属イオンによる抗菌性は、オリゴジナー効果として知られている⁴⁾。特に、安全性の見地から多くの無機系抗菌剤に使われている銀については、世界的に見ても皮膚障害などの被害は報告されていない。実際に、銀食器が紀元前の時代から用いられていること、口臭清涼剤の表面に銀の微粉末が塗布されていること、カステラや羊羹などの内包装紙に銀が用いられていることなどの身近な実例を考えると、銀の安全性は高いと言える。また一方で、銀がイオン状態の時に、5～10ppbの低濃度で大腸菌を死滅させる効果があり、微生物の増殖抑制に対して特に効果的な元素である。

銀系無機抗菌剤の菌への作用メカニズムは、正確には解明されていないが、産生されるヒドロキシラジカルやスーパーオキシドによる細胞への作用や、細胞膜にある酵素タンパク質のシステイン残基やジスルフィド結合の部位への特異的作用などについての報告はされている^{5),6)}。

抗菌性ポリカーボネート樹脂の開発

ポリカーボネート樹脂は、優れた耐衝撃性、透明性、耐熱性や自己消火性を有し、このような優れた特性をいかして幅広い用途で採用されている。開発に当たってはこの優れたポリカーボネート樹脂の特性を保持したまま、いかに良好な抗菌性を安全に長期間発現させるかに主眼をおいた。

また、特定のアプリケーションや顧客を対象とした要求性能にフォーカスすることなく、まず抗菌性を付与する基本技術を確立し、当社から発信するインサイド・アウト型製品としての材料設計を試みた。設計に対する自由度を大きくすることで、確立した技術を将来的に他の機能性ポリカーボネート樹脂へ応用展開することも視野に入れた。

我々の身のまわりのものに使われている一般的なポリカーボネート樹脂は、ガラス転移温度が140～150の耐熱性の高い熱可塑性樹脂である。成形加工における設定温度は通常260～320程度であり、オレフィン系の熱可塑性樹脂などと比べるとかなり高い。そのため、樹脂そのものの熱安定性が要求され、

設計の自由度の大きい製品を開発するためのハードルは非常に高い。

抗菌性ポリカーボネート樹脂の材料設計で注力した抗菌剤の選択には、抗菌剤そのものの安全性や性能の持続性、材料としての熱安定性、透明性やその他の一般物性を踏まえ、有機系と無機系抗菌剤の中から、最もバランスの良い抗菌剤を選択した。また、他の添加剤との併用により、選択した抗菌剤による性能を最大限に引き出した。

当社が開発した抗菌性ポリカーボネート樹脂SDポリカTM AB2000Hは、上記のような設計思想と検討のもとで生まれた製品であり、ポリカーボネート樹脂本来の特性をいかした無機系抗菌剤を用いたグレードである。

抗菌効果の評価は、2000年に制定されたJIS Z 2801（抗菌加工製品 - 抗菌性試験方法・抗菌効果）に記載の方法に準じて実施した。試験方法の概略を次に示す。5cm角の平板試験片を用意し、その上に1ccあたり10⁵個の大腸菌（*Escherichia coli*）または黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）を含む菌懸濁液を400μL接種する。その上をポリエチレンフィルムにて覆い、35の条件下で24時間インキュベートする。その後に試験片とポリエチレンフィルムに付着している菌を洗い出して生菌数をカウントする。JIS Z 2801では、抗菌加工製品と無加工製品における細菌を接種培養後の生菌数の対数値の差を示す値（抗菌活性値Value of antimicrobial activity）が2.0以上であれば抗菌性があると判断される。なお、当試験法は、試験片をフィルムにて被覆することから、一般にフィルム密着法とも言われている。

Table 1に示すように、SDポリカ AB2000Hは、大腸菌と黄色ブドウ球菌に対する抗菌性能が認められている。

SIAAでは抗菌の持続性や安全性についての自主基準を設け、試験方法を独自に定めている。持続性については、抗菌加工製品の使用の態様に応じて耐水性や耐光性の処理を行い、処理後の製品がJIS Z 2801へ適合することが求められているが、SDポリカ AB2000Hは、Table 2及びTable 3に示すように、耐水性または耐光性の処理後（耐光性については区分2のみ実施）においても、大腸菌と黄色ブドウ球菌に対して良好

TM：住友ダウ株式会社商標

Table 1 Antimicrobial activity of SD POLYCA™ AB2000H

Bacteria	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	CALIBRE™	SD POLYCA™	CALIBRE™	SD POLYCA™
Material	301-15	AB2000H	301-15	AB2000H
Number of bacteria before incubation	2.9×10 ⁵	2.9×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
Number of bacteria after incubation	5.1×10 ⁵	1.0×10 ¹	8.5×10 ⁶	1.0×10 ¹
Value of antimicrobial activity	—	4.7	—	5.9

Test organization : Kaken

Strain of bacteria : *Staphylococcus aureus* NBRC 12732

Escherichia coli NBRC 3972

* Figures on the table are not warranted but just measured.

TM : CALIBRE is trademark of The Dow Chemical Company.

TM : SD POLYCA is trademark of Sumitomo Dow Limited.

Table 2 Antimicrobial activity of SD POLYCA AB2000H after the immersion treatment

Classification	Product coverage	Water temperature (degC)	Immersion time (hr)	Value of antimicrobial activity	
				<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>
0	No opportunity to be wet in normal use ex. Stationary goods	No immersed		6.2	4.3
1	Less opportunity to be wet in normal use ex. Sanitary goods	23	16	5.9	4.9
2	More opportunity to be wet in normal use ex. Refrigerator	50	16	6.2	4.6
3	More opportunity to be wet with hot water in normal use ex. Bath, Shower	90	16	6.1	3.8

* Figures on the table are not warranted but just measured.

Table 3 Antimicrobial activity of SD POLYCA AB2000H after the exposure to light

Classification	Product coverage	Exposure time (hr)	Value of antimicrobial activity	
			Xenon weather meter at 60W/m ²	<i>E.coli</i>
0	No opportunity to be exposed in normal use ex. Disposable goods	0	—	—
1	Less opportunity to be exposed in normal use ex. Indoor applications	10	—	—
2	More opportunity to be exposed in normal use ex. Outdoor applications	100	> 3.3	> 3.9

* Figures on the table are not warranted but just measured.

な抗菌性を示している。また、Table 4に示すように、SDポリカ AB2000Hに使用している無機系抗菌剤は、SIAAの定める安全性基準をクリアしている。以上

のことから、SDポリカ AB2000H はSIAA規格適合製品として認定されており、2008年10月に製品登録されている。

Table 4 Safety on antimicrobial agent used in SD POLYCA AB2000H

Test	Test Details	Industrial standards determined by SIAA*	Antimicrobial agent used in SD POLYCA AB2000H
Short-term toxicity	LD ₅₀ ; Oral toxicity against rat or mouse	2000mg/kg or more	2000mg/kg or more
Mutagenicity	Ames test with Salmonella strain and E.coli strain	Negative	Negative
Irritation	Primary skin irritation test with rabbit	Irritating weakly	Negative
Sensitisation	Maximization test with guinea-pig	Negative	Negative

* SIAA (Society of Industrial-technology for Antimicrobial Articles) is the one of working group to formulate voluntary rule for the test method, safety check and label standardization of antimicrobial products, for the purpose of giving reliability to the consumer.

Table 5 Typical properties of SD POLYCA AB2000H

Test	Test Method	Unit	SD POLYCA AB2000H	CALIBRE 301-15
Tensile Strength		MPa	60	60
Tensile Modulus	ISO 527-2	MPa	2,300	2,300
Elongation		%	60	>100
Notched Izod Impact Strength	ASTM D-256	Kgf cm/cm	55	84
Notched Charpy Impact Strength	ISO 179-2	KJ/m ²	14	70
DTUL	ISO 75-2	°C	127	126
MVR	ISO 1133	cc/10min	13	15
Optical Properties at 2mm thickness				
Total transmittance	JIS K 7361	%	88.4	89
Haze	JIS K 7136	%	5.4	0.3

* Figures on the table are not warranted but just measured.

SDポリカAB2000Hは、Table 5に示すように、当社の標準グレードであるポリカーボネート樹脂カリバー™ 301-15と比べてほぼ同等の流動性を示す。無機系抗菌剤を使用していることから、カリバー 301-15と比べて、機械的強度については低下が認められるが、アイゾット衝撃試験においては7割程度の強度を保持している。また、光学特性についても透過率は同等であり、ヘイズは良好である。従って、特に意匠性や視認性が必要とされる用途において好適に用いられることが想定される。

おわりに

抗菌加工製品の市場は現在まで確実に定着しており、今後は当社抗菌性ポリカーボネート樹脂の多岐にわたる分野での展開が期待される。また、2007年9月にJIS Z 2801に準拠した形でISO22196が制定され、抗菌加工製品はよりグローバルなものになりつつある。

TM : ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー商標

今後は、顧客からの要求性能に応じて更なる機能性を付与した抗菌性ポリカーボネート樹脂の製品開発を図り、顧客が満足できる製品のラインナップを充実させたいと考えている。

引用文献

- 1) 高麗 寛紀, 表面科学, 22 (10), 663 (2001).
- 2) H.Otten, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 17, 689 (1986).
- 3) 抗菌製品技術協議会 (SIAA) ホームページ, <http://www.kohkin.net/>
- 4) 堀口 博, “防菌防黴の化学”, 三共出版 (1982), p.47 .
- 5) 内田 眞志, 谷口 明男, 山本 達雄, 中田 真一, 中川 善兵衛, *Bokin Bobai*, 31, 695 (2003) .
- 6) 大谷 朝男, “多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術”, (株)アイピーシー (1997), p.31-32 .