

抗菌性を有する表面処理



2021年4月23日
奥野製薬工業株式会社
総合技術研究部 田中克幸

OKUNO

奥野製薬工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.

1

OKUNO

奥野製薬工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.

2

講演要旨

本日の内容

- ・ 抗菌製品の歴史とその市場
- ・ 微生物について
- ・ 抗菌性評価方法と抗菌剤
- ・ 抗菌アルマイトについて
- ・ その他の抗菌性表面処理技術

抗菌製品の歴史とその市場

- 1940年代 戦時中、感染症対策として軍服に抗菌加工
- 1950年代 日本初の抗菌加工繊維製品
- 1960年代 有機金属化合物を用いた抗菌繊維製品の加工
- 1980年代 安全性の高い抗菌防臭加工製品 ～抗菌ブームの始まり
- 1990年代
 - ～抗菌ブーム本格化
 - 抗菌加工、抗菌防臭加工の定義化（抗菌加工製品ガイドライン）
 - 抗菌プラスチック、抗菌セラミックス製品
 - 各種マーク認証開始
 - 1989年 SEKマーク
 - 1998年 S I A A マーク

抗菌製品の歴史とその市場

- 1999年 抗菌加工製品のガイドライン制定（当時の通産省）
- 2000年 JIS Z 2801の制定（抗菌；繊維以外）
- 2002年 JIS L 1902の制定（抗菌；繊維）
- 2015年 JIS L 1921の制定（抗カビ；繊維）
- 2016年 JIS L 1922の制定（抗ウイルス；繊維）
- 2018年 JIS K 6400-9の制定（スポンジ製品の抗菌）
- 2019年 ISO 21702の制定（抗ウイルス；繊維以外）



抗菌加工製品ガイドライン
1999通商産 課省

OKUNO

奥野製薬工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.

3

OKUNO

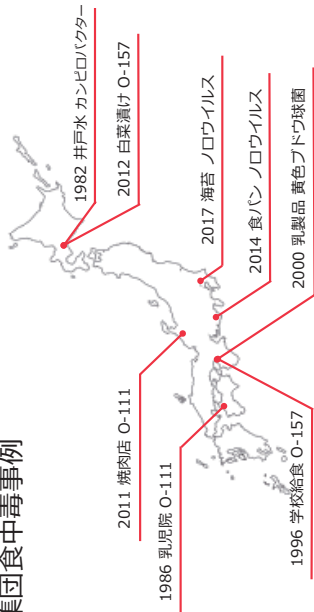
奥野製薬工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.

4

抗菌製品の歴史とその市場

日本の集団食中毒事例



抗菌製品の歴史とその市場

用語について

- 抗菌** : 製品の表面上における細菌の増殖を抑制すること
(学問的には、殺菌、滅菌、消毒、除菌などの意味)
 - 殺菌** : 微生物を死滅すること
 - 消毒** : 病原性のある微生物を殺滅すること
 - 滅菌** : 微生物を完全に殺滅すること
 - 除菌** : 目的とする対象物から微生物を除去すること
- } 医療分野で主に使用

抗菌加工製品の表示方法には注意を

医薬品医療機器等法（薬機法）に抵触、景品表示法違反にならないように

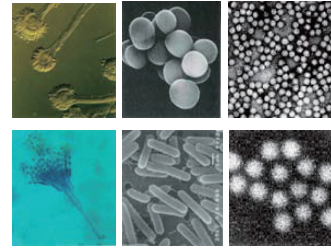
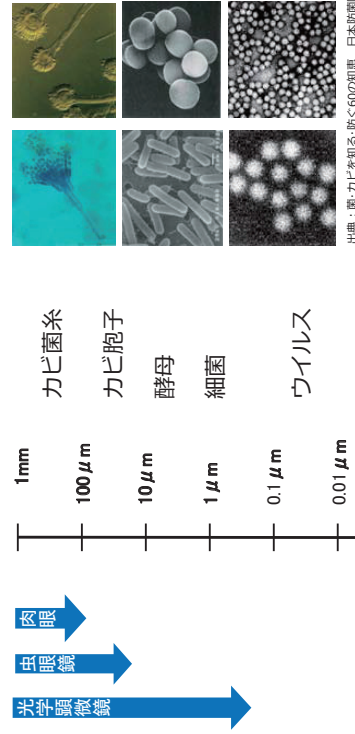
抗菌製品の歴史とその市場

身の回りの抗菌加工製品

- 繊維製品 : 靴下、肌着、下着、スーツ、タオル、カーペット、寝装品、カーテン、モップ、白衣、マスク、綿棒など
- 電気製品 : 洗濯機、冷蔵庫、空気清浄機、加湿器、掃除機など
- 水回製品 : まな板、包丁、食器、トレスボンジ、三角コーナー、ブラシ、スノコ、浴室椅子、風呂フタなど
- 住宅設備 : 床材、壁紙、便器、シンク、手すり、ドアノブなど
- その他 : 文房具、スマホケース、保護フィルム、つり革、猫砂など

微生物について

微生物の大きさ



出典 : 菌・カビを知る、防く60の知恵 日本防菌防霉学会
かび検査マニュアル—図譜 テクノシステム
食品由来菌検定と食品微生物 中央法規

微生物について

細菌の分類

グラム陰性菌

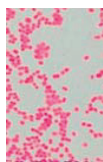
薄い細胞壁と外膜をもつ、エタノールで脱色される
 代表例：大腸菌

グラム陽性菌

厚い細胞壁をもつ、エタノールで脱色されない
 代表例：黄色ブドウ球菌

グラム染色：

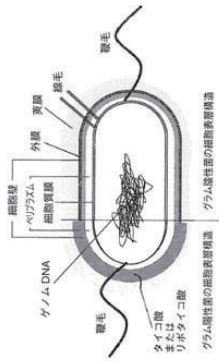
クリスタルバイオレット染色ドラゴール液で不溶化
 ▷エタノールで脱色▷サフラニンで赤色に染色



グラム陰性菌



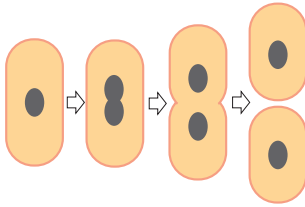
グラム陽性菌



出典：食品微生物学辞典 中央法規

微生物について

細菌の増殖



細胞分裂による増殖

増殖する条件

水分 ↔
 栄養素 ↔
 温度 ↔

抑制する条件

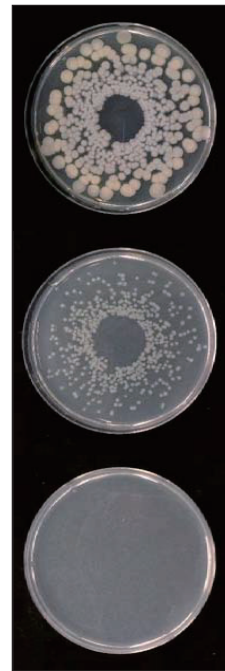
乾燥
 清潔を保つ
 加熱、冷却

pH調整
 殺菌剤、抗菌剤など

抗菌性評価方法と抗菌剤

微生物の測定方法 (培養試験)

0 h 24 h 48 h



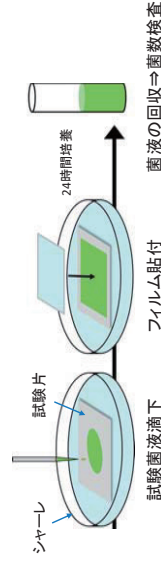
微生物は存在しているが肉眼では見えない

次第にコロニーを形成

Bacillus subtilis (枯草菌)
 スバイアルプレーティング法 (標準寒天培地使用)

抗菌性評価方法と抗菌剤

フィルム密着法 (JIS Z2801)



対照区の菌数と比較して、
大腸菌・黄色ブドウ球菌の生残割合100分の1以下 (抗菌活性値※ 2.0以上) なら抗菌効果あり

※抗菌活性値 = log(初期生菌数) - log(培養後生菌数)

対照区菌数	培養後菌数	抗菌活性値
1.0×10 ⁶ 個	1.0×10 ⁴ 個	2.0

抗菌性評価方法と抗菌剤

抗菌剤の種類

- 無機系抗菌剤** (持続性、熱安定性、幅広い抗菌スペクトル)
金属系 (銀、銅、亜鉛、白金など)
担持体 (リン酸塩系、ケイ酸塩系など)
酸化物系、酸化物光触媒系 (酸化チタンなど)
無機・有機複合系 など
- 有機系抗菌剤** (即効性、幅広い抗菌スペクトル、分散性に含む)
アルコール、フェノール系、塩素系 (ハロゲン系)
界面活性剤系 (両性、陽イオン、非イオン)
ビグアナイド系、イソチアゾロン系 など

抗菌性評価方法と抗菌剤

抗菌剤に求められる特性

抗菌性	求められる特性
安全性	幅広い抗菌スペクトル、実用的効果
安定性	毒性、発がん性、皮膚刺激性などがない
耐光変色性、非着色性	耐水性、熱安定性、基材との経時的な変化がないこと
耐食性	透明性、白色性が求められることが多い
非環境汚染性	基材の腐食がないこと
作業性	焼却して有害物質を出さない
均一分散性	取り扱いが容易なこと
	抗菌効果にバラつきがない

抗菌性評価方法と抗菌剤

銀の抗菌性について

	最小発育阻止濃度 (ppm)
大腸菌 W3110(K12)	黄色ブドウ球菌 IF012732
Ag ⁺	1.0
Zn ²⁺	15.7
Cu ²⁺	39
	78.1

銀の抗菌作用

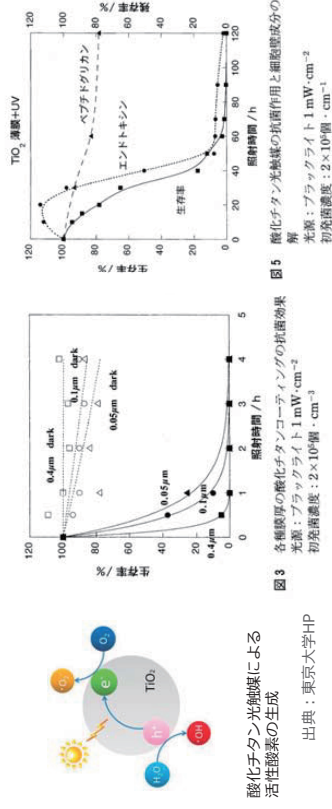
細胞表面への吸着 (膜構造変化、細胞表面タンパクの阻害、活性酸素発生)
DNA/RNAとの結合 (DNA/RNA凝集、二本鎖構造の乖離、遺伝子機能低下)
タンパク質との結合 (酵素反応の阻害、代謝阻害、活性酸素発生)

F.Barras et al. Antibiotics, 7,2018

— 融 解 率 —

抗菌性評価方法と抗菌剤

酸化チタンの抗菌性について



T.Watanabe et al., J.Soc.Inorg.Mater.Japan, 6, 1999

抗菌アルマイトについて

陽極酸化被膜への抗菌処理技術

- ・ヨウ素系化合物の含浸^{1,2)}
- ・電解着色法による金属析出³⁾
- ・抗菌剤の含浸⁴⁾
- ・銀系微粒子の含浸⁵⁾
- ・TiO₂の電着被膜⁶⁾ など

- 1) 高谷松文ほか, 表面技術, 51, 2000
- 2) K.Hashimoto, J.Soc.Inorg.Mater, Japan, 11, 2004
- 3) 湯口美ほか, 防衛防衛, 37, 2009
- 4) 大中隆, 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, 1987
- 5) 萩野清二ほか, 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, 2000
- 6) 松本尚之ほか, 軽金属, 57, 2007

抗菌アルマイトについて

電解着色法により金属を析出させた陽極酸化被膜の抗菌性

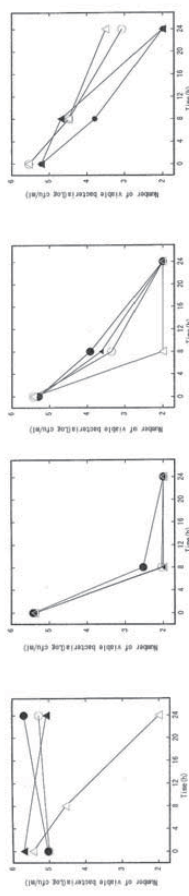


Fig.2. Antibacterial activities of the specimens that were electroplated with Sn, Ag, Cu, Ni. Strains: S. aureus (●), S. aureus (○), S. aureus (△), S. aureus (▽), S. aureus (◇), S. aureus (▲).

Fig.3. Antibacterial Activities of the specimen that was electroplated with Ag. Strains: S. aureus (●), S. aureus (○), S. aureus (△), S. aureus (▽), S. aureus (◇), S. aureus (▲).

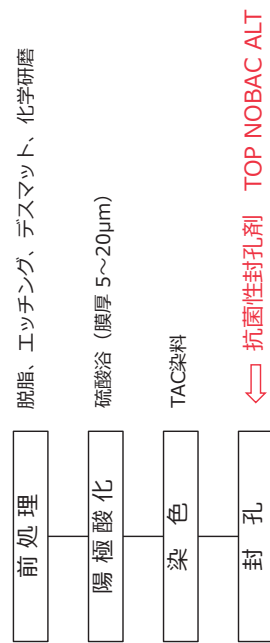
Fig.4. Antibacterial Activities of the specimens that were electroplated with Cu. Strains: S. aureus (●), S. aureus (○), S. aureus (△), S. aureus (▽), S. aureus (◇), S. aureus (▲).

Fig.5. Antibacterial Activities of the specimens that were electroplated with Ni. Strains: S. aureus (●), S. aureus (○), S. aureus (△), S. aureus (▽), S. aureus (◇), S. aureus (▲).

湯口美ほか, 防衛防衛, 37, 2009

抗菌アルマイトについて

一般的な染色アルマイト工程



酢酸ニッケル系封孔剤

- ・乾きジミがなく、粉吹き・染料カブリが少ない
- ・染料定着性がよく、耐食性も高い
- ・封孔工程中での脱色が少ない



アルマイト用抗菌性封孔剤 TOP NOBAC ALT

抗菌アルマイトについて

抗菌性封孔剤の使用方法

	標準	範囲
TOP NOBAC ALT	40 ml/L	30~50 ml/L
浴温	92℃	85~95℃
時間	1分/μm	0.5~2分/μm
pH (25℃)	5.5	5.3~5.7
攪拌	緩やかな空気攪拌、ポンプ循環	
槽材質	ステンレス製 (SUS304以上)	
加熱装置	蒸気等による間接加熱	
ろ過	連続ろ過を推奨 (25 μm程度のフィルターを使用)	

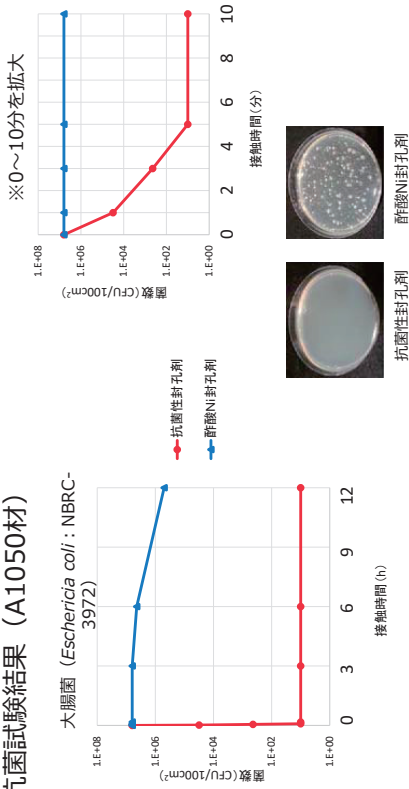
※建浴、及び陽極酸化以降はイオン交換水を使用

OKUNO 日本電気工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD. 21

抗菌アルマイトについて

抗菌試験結果 (A1050材)

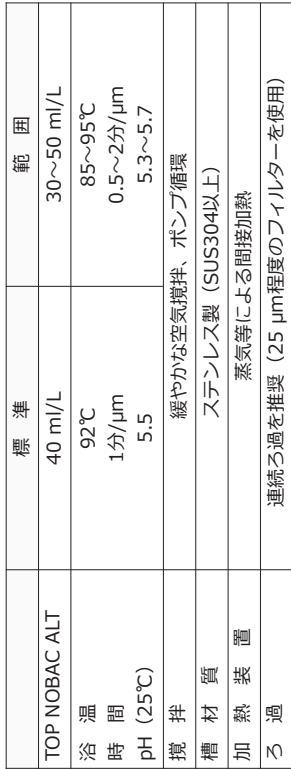


OKUNO 日本電気工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD. 22

抗菌アルマイトについて

抗菌試験結果 (A2024材)

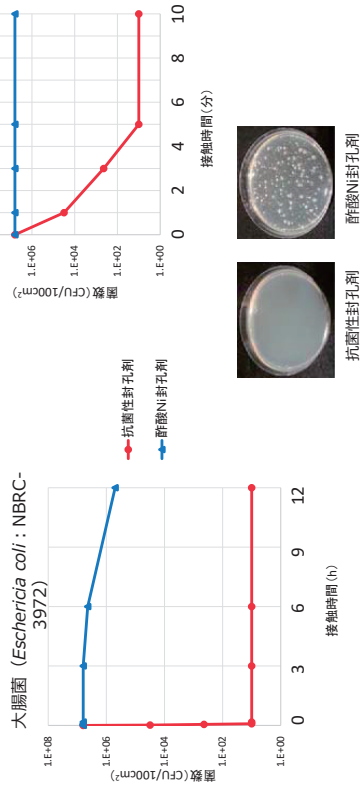


OKUNO 日本電気工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD. 23

抗菌アルマイトについて

抗菌試験結果 (A1050材)



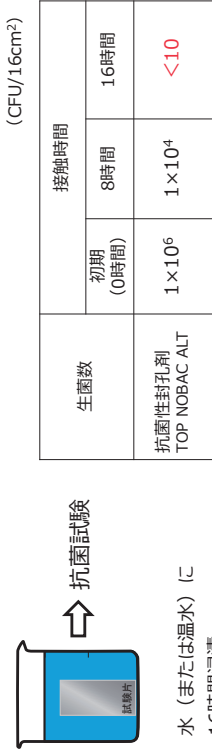
OKUNO 日本電気工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD. 24

抗菌アルマイトについて

耐水性試験結果 (A1050材)

Escherichia coli (大腸菌) で評価、50℃ 18時間浸漬



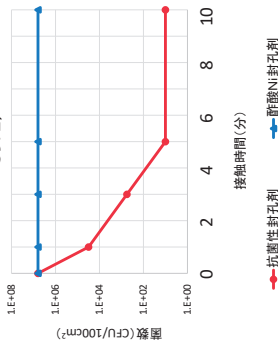
↑ 抗菌試験

水 (または温水) に
16時間浸漬

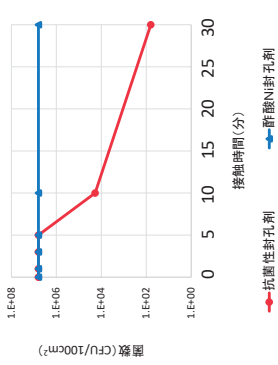
抗菌アルマイトについて

抗菌試験結果 (A6063材)

大腸菌 (*Escherichia coli* : NBRC-3972)

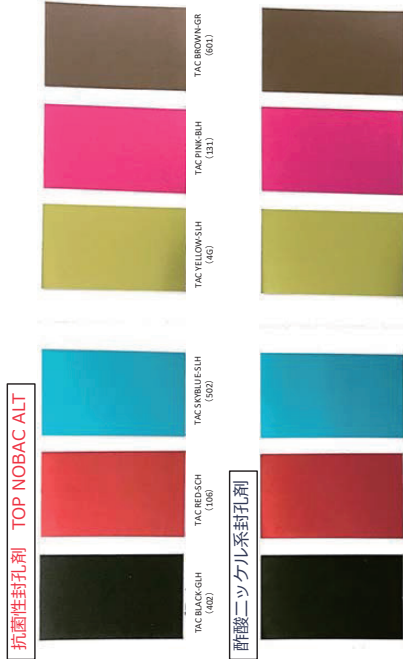


黄色ブドウ球菌
(*Staphylococcus aureus*:NBRC-13276)



抗菌アルマイトについて

染色性



抗菌アルマイトについて

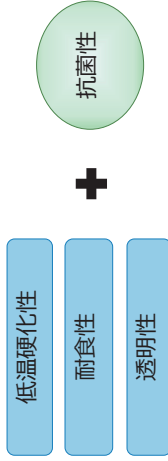
色調測定結果

色調	TAC BLACK-GLH(402)		TAC RED-SCH(106)		TAC SKYBLUE-GLH(502)	
	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤
L値	37.35	37.59	51.16	51.39	72.45	73.05
a値	-0.21	0.78	53.15	53.88	-33.64	-34.69
b値	3.37	4.05	23.71	24.90	-23.88	-25.23
ΔEab	1.22	—	1.42	—	1.81	—

色調	TAC YELLOW-SLH(46)		TAC PINK-SLH(131)		TAC BROWN-GR(601)	
	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤	TOP NOBAC ALT	酢酸ニッケル系封孔剤
L値	84.25	85.79	56.43	57.25	54.09	55.71
a値	-6.66	-7.78	68.64	68.99	11.12	11.14
b値	69.40	70.64	11.97	12.07	13.26	13.19
ΔEab	1.94	—	0.90	—	1.62	—

その他の抗菌性表面処理技術

シリカ系薄膜コーティング剤
(Protector HB®)



金属化合物の添加によるシリカ系薄膜への抗菌性の付与
→ 「TOP NOBAC Pro THG」

その他の抗菌性表面処理技術

さまざまな抗菌性表面処理方法

- ・ 抗菌コーティング
- ・ 抗菌めっき
- ・ 抗菌塗装
- ・ 抗菌樹脂
- ・ 抗菌セラミック
- ・ 抗菌シール、フィルム
- ・ 表面形状による抗菌

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌性シリカ系薄膜コーティング剤の皮膜特性 (TOP NOBAC Pro THG)

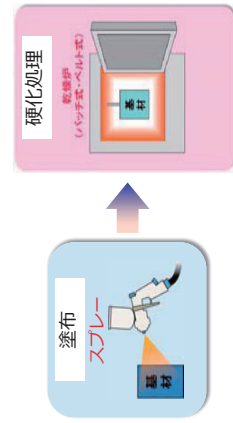
製品名		TOP NOBAC Pro THG
分類	膜硬度	有機-無機ハイブリッドタイプ
	膜硬度	3H 5H
膜硬度	密着性	100/100
	透過率/HAZE	90%以上/0.9%
耐食性※1	耐食性※1	白錆発生時間200h以上
	標準膜厚/最大膜厚※2	5~10µm/20 µm
抗菌活性値	抗菌活性値	> 4.0
	抗菌持続性	○

※1：アルミ上での耐食性 ※2：クラックなどが発生しない最大膜厚

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌性シリカ系薄膜コーティング剤 (TOP NOBAC Pro THG)

- ・ 透明性に優れた皮膜
- ・ 薄膜 (5-10µm) で耐食性・耐光性に優れる
- ・ 低温で形成可能
- ・ 着色剤の添加により加飾が可能



施工方法：
塗布 → 熱処理 (80~120℃)

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌性シリカ系薄膜コーティング剤の抗菌効果

ガラス板の上に施工、JIS Z2801にて抗菌活性性を評価

菌種	TOP NOBAC Pro THG	
	大腸菌 (<i>Escherichia coli</i> : NBRC-3972)	黄色ブドウ球菌 (<i>S. aureus</i> :NBRC-13276)
初期	> 4.0	> 4.0
室温水浸漬*	> 4.0	> 4.0
50℃水浸漬*	> 4.0	> 4.0

※16時間浸漬後、抗菌性評価

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌性シリカ系薄膜コーティング剤の抗菌効果

菌種	TOP NOBAC Pro THG		施工なし	
	大腸菌 (<i>Escherichia coli</i> : NBRC-3972)	黄色ブドウ球菌 (<i>S. aureus</i> :NBRC-13276)	大腸菌 (<i>Escherichia coli</i> : NBRC-3972)	黄色ブドウ球菌 (<i>S. aureus</i> :NBRC-13276)
ソーダライムガラス	> 4.0	> 4.0	0.0~1.0	1.0~2.0
アルミ A1050材	> 4.0	> 4.0	1.0~2.0	1.0~2.0
クロムめっき (6価) *	> 4.0	> 4.0	0.0~1.0	0.0~1.0

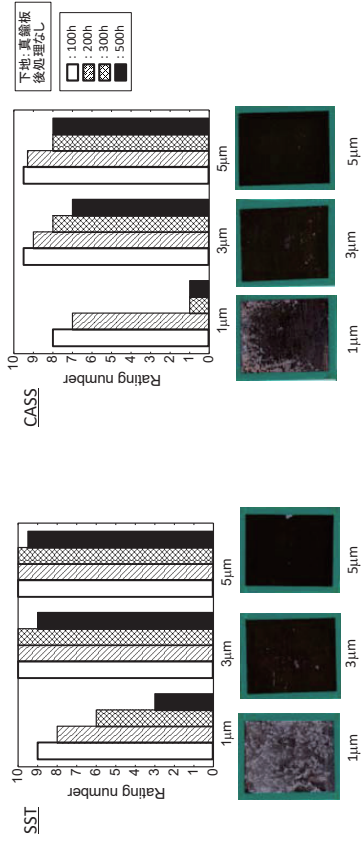
※ABS樹脂+Cu/Ni/Crめっき

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌めっき (Sn-Ni合金めっき: TOP NOBAC ALLOY SN)

	六価クロムめっき	Sn-Ni合金めっき TOP NOBAC ALLOY SN	Sn-Ni合金めっき TOP NOBAC ALLOY SN
めっき外観			
抗菌活性値 大腸菌 黄色ブドウ球菌	0 0.2	3.2 > 3.0	3.7 > 3.0

(ABS樹脂/光沢Cu/光沢Ni/Sn-Ni合金)



その他の抗菌性表面処理技術

抗菌めっき (Cu-Sn合金めっき：TOP NOBAC ALLOY CS)

	六価クロムめっき	Cu-Sn合金めっき TOP NOBAC ALLOY CS	Cu-Sn合金めっき TOP NOBAC ALLOY CS
めっき外観			
抗菌活性値 大腸菌 黄色ブドウ球菌	0 0.2	> 3.7 > 3.0	耐水試験90℃18h > 3.7 > 3.0

※TOP NOBAC ALLOY CSは、ノーマン浴 (ABS樹脂/光沢Cu/Cu-Sn合金)

その他の抗菌性表面処理技術

抗菌めっき (Cu-Sn合金めっき：TOP NOBAC ALLOY CS)

人工汗試験 (JIS L0848)

酸性 (pH5.5)
アルカリ性 (pH8.0)
40℃、24h
膜厚 0.1μm

	TOP NOBAC ALLOY CS (Cu-Sn合金)		
	コントロール	酸性	アルカリ性
			
色調	L*	85.97	85.86
	a*	0.20	0.07
	b*	5.91	5.15
ΔE	—	0.78	0.36

抗菌性を有する表面処理

- ・ 抗菌製品の歴史とその市場
- ・ 微生物について
- ・ 抗菌性評価方法と抗菌剤
- ・ 抗菌アルマイトについて
- ・ その他の抗菌性表面処理技術

ご清聴ありがとうございました。