

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949657号

(P3949657)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

AO 1 N 25/08	(2006.01)	AO 1 N 25/08	
AO 1 N 25/12	(2006.01)	AO 1 N 25/12	1 0 1
CO 8 L 101/00	(2006.01)	CO 8 L 101/00	
CO 8 K 3/30	(2006.01)	CO 8 K 3/30	
CO 8 K 9/02	(2006.01)	CO 8 K 9/02	

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-582234 (P2003-582234)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月19日(2003.3.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/003376
 (87) 国際公開番号 W02003/085051
 (87) 国際公開日 平成15年10月16日(2003.10.16)
 審査請求日 平成17年11月22日(2005.11.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-103411 (P2002-103411)
 (32) 優先日 平成14年4月5日(2002.4.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 502332991
 富士ケミカル株式会社
 大阪府枚方市招提大谷2-19-10
 (74) 代理人 100104662
 弁理士 村上 智司
 (72) 発明者 松井 政裕
 日本国兵庫県西宮市神園町16丁目22-103

審査官 藤本 保

(56) 参考文献 特開平09-087497 (JP, A)
 特開平08-245240 (JP, A)
 特開2003-292345 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス組成物及び抗菌性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が0.05~50 μ mの抗菌性ガラス100重量部と、無機分散充填剤として、平均粒子径が0.1~8 μ mの硫酸バリウム3~20重量部とを含むことを特徴とする抗菌性ガラス組成物。

【請求項2】

前記抗菌性ガラスは、その平均粒子径が0.1~10 μ mであり、前記無機分散充填剤は、その平均粒子径が0.8~1.8 μ mであることを特徴とする請求項1記載の抗菌性ガラス組成物。

【請求項3】

樹脂の100重量部と、請求項1又は2記載の抗菌性ガラス組成物の0.01~100重量部とを含むことを特徴とする抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形等の工程で二次凝集が発生しにくい抗菌性ガラス組成物及び抗菌性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、消費者の清潔志向が高まり、また、高付加価値製品を追及する消費者の二

ーズに伴い、着衣状態下で繁殖する有害微生物を抑制あるいは殺菌するといった微生物制御機能を備えた繊維製品、いわゆる抗菌防臭加工を施した抗菌性繊維製品が普及しており、繊維製品に抗菌性を付与する加工方法が種々開発され、実用化されている。

【0003】

例えば、抗菌物質として、第4級アンモニウム塩やジフェニルエーテル系化合物を繊維に含浸加工させたものがある。しかし、これらの化合物はいずれも有機系抗菌剤であることから、人体に対する安全性に不安があり、熱や洗濯によって抗菌活性が低下するという問題があった。

【0004】

一方、無機系抗菌剤として、銀、銅、亜鉛等の抗菌性の金属を、結晶性アルミノケイ酸塩、無定形アルミノケイ酸塩、シリカゲル、活性アルミナ、けいそう土、活性炭、リン酸ジルコニウム、ヒドロキシアパタイト、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、ガラス等に担持させたものが知られている。そして、これらの無機系抗菌剤を、ポリエステル、ナイロン、アクリル、アセテート等の高分子化合物に混合することにより繊維化したものが知られている。そして、これら繊維化したものは、洗濯によって抗菌活性が低下しないものである。

【0005】

これらの無機系抗菌剤は、使用に際して簡便なようにマスターバッチ或いはコンパウンドの形で市場に提供されている。即ち、マスターバッチとは、無機系抗菌剤が高濃度に添加されたペレットの事であり、樹脂に無機系抗菌剤を高濃度（例えば抗菌剤濃度が20%）に添加したものである。使用にあたっては、例えば、ペレット化した物と別に用意した樹脂を溶融混合し、無機系抗菌剤が最終商品の所定の濃度になるように希釈できる。また、コンパウンドとは、無機系抗菌剤、樹脂、顔料等の添加剤が予め最終商品の濃度になるよう混合されており、最終商品を作る時に希釈せずに使用できるペレットの事である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、抗菌性ガラスを繊維に使用する場合には、種々の加工において対応しやすいとの観点から、公知の粉砕機を用いた乾式法、水や溶剤を用いた湿式機法等によって、その平均粒子径を0.1~50 μ mにすることが行われている。これらの方法により得られた抗菌性ガラスは、形状が一定ではなく不揃いなものとなっており、また、割れた面は結晶や分子の継ぎ手が切れている事から表面エネルギーが高くなっている。

【0007】

したがって、抗菌性ガラスのみを樹脂に添加し、マスターバッチ或いはコンパウンドを製造した場合、長時間にわたり混合機で攪拌、混合し押し出し機に投入しても、得られた抗菌性樹脂組成物中の抗菌性ガラスはその表面エネルギーから二次凝集が解かれることは困難である。また、混合された抗菌性樹脂組成物はホッパーから押し出し機に落とされる際も、その二次凝集した抗菌性ガラスが先に多く落ちたりすると、供給ムラが発生する。

【0008】

従って、マスターバッチ或いはコンパウンドの段階で抗菌性ガラスが二次凝集して均一に分散、混合されていない場合、その後、紡糸機のスクリーンで溶融、混合しても、紡糸機の吐出時に二次凝集が解かれて均一に分散する事はなく、例えば繊維製造工程において紡糸機に設置されているフィルターに無機系抗菌剤が短時間で詰まり濾過圧上昇が起こり、糸切れが発生して紡糸が不可能となる。

【0009】

そこで、抗菌性ガラスを用いて高濃度のマスターバッチまたはコンパウンドを製造する時は、予め抗菌性ガラスと樹脂とをある一定時間タンブラーやヘンシェルミキサー等で均一に混合し、混合した原材料をスクリーンが二軸の押し出し機に投入してペレットを生産するといったことが行われている。

10

20

30

40

50

【0010】

しかし、この二軸押し機を使用すれば、抗菌性ガラスの分散は容易であるが、二軸スクリーによる強制的な分散加工により、ポリエステル樹脂やナイロン樹脂等が悪影響を受けるという問題がある。例えばポリエステル樹脂の場合、抗菌性ガラスが均一に分散出来ても、紡糸時の抗菌性ガラスを含む樹脂のドロダウ（粘度低下）が大きくなり、繊維が生産出来なくなる等の問題がある。

【0011】

本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたものであり、成形等の工程で二次凝集が発生しにくい抗菌性ガラス組成物及び抗菌性樹脂組成物の提供をその目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するための本発明は、平均粒子径が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の抗菌性ガラス100重量部と、無機分散充填剤として、平均粒子径が $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ の硫酸バリウム3～20重量部とを含むことを特徴とする抗菌性ガラス組成物に係る。尚、前記抗菌性ガラスの平均粒子径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのがより好ましく、前記無機分散充填剤の平均粒子径は、 $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。また、本発明は、樹脂の100重量部と、前記抗菌性ガラス組成物の0.01～100重量部とを含むことを特徴とする抗菌性樹脂組成物に係る。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明において、使用する抗菌性ガラスとしては、例えば抗菌性金属を無機担持体の1つであるガラスに担持したものが挙げられる。

【0014】

上記の抗菌性金属としては、例えば、シートまたはフィルムまたは成形品または繊維製品に練り込む事が出来るものであれば、特に限定されないが、特に繊維製品に練り込んだ場合、変色せず耐水性、耐洗剤性、耐酸性、耐アルカリ性に優れ、抗菌性持続性効果が低下しにくい銀、銅、亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンが好ましい。

【0015】

上記のガラスとしては、例えば元素ガラス、水素結合ガラス、酸化物ガラス、ケイ酸塩ガラス、ケイ酸ガラス、ケイ酸アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛（アルカリ）ガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、フッ化物ガラス、塩化物ガラス、硫化物ガラス、炭酸塩ガラス、硝酸塩ガラス、硫酸塩ガラス、溶解性ガラス、結晶化ガラス等が挙げられる。

【0016】

ガラスに抗菌性金属を担持する方法としては、溶融法、CDC法、ゾル・ゲル法等の他、ガラス体に外から抗菌性金属をドーピングするためのイオン交換法やイオン打ち込み法等が挙げられるが、この方法に限定されるものではない。

【0017】

抗菌性ガラスの平均粒子径は、特に限定されないが、種々の加工における対応のしやすさから平均粒子径が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが好ましく、平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが更に好ましい。また、抗菌性を発揮するには、抗菌性金属はガラス100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.01～50重量部含有され、抗菌性樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは全量の0.1重量部以上、更に好ましくは0.1～15重量部添加されている事が好ましい。

【0018】

本発明において用いる無機分散充填剤としては、硫酸バリウムが好ましい。硫酸バリウムは、未反応で、変色や繊維の強度劣化などの悪影響を及ぼさず、また、酸やアルカリ、溶剤などに不溶であるからである。

【0019】

10

20

30

40

50

また、上記無機分散充填剤の平均粒子径は、特に限定されないが、種々の加工における対応のしやすさから平均粒子径が $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好ましく、平均粒子径が $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ のものが更に好ましい。平均粒子径が $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ のものは、抗菌性ガラスの一次粒子間に入り込み、個々の抗菌性ガラス同士の付着性を抑えることが出来やすいからである。

【0020】

また、上記無機分散充填剤は、抗菌性ガラス100重量部に対し3～20重量部添加する事が好ましい。

【0021】

抗菌性ガラスと無機分散充填剤とを均一に混合する方法としては、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ボールミル、攪拌ミル、V型混合機等の混合機が挙げられ、これにより一定時間分散・混合処理を行うことにより、抗菌性ガラス組成物が得られる。

10

【0022】

この抗菌性ガラス組成物と樹脂とをさらに押し出し機やディスペー等で混合すると、抗菌性樹脂組成物が得られる。

【0023】

本発明において用いられる樹脂としては天然樹脂、半合成樹脂、合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム、無機繊維強化熱可塑性樹脂、無機繊維強化熱硬化性樹脂の何れであってもよい。

20

【0024】

上記熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、PBT、飽和ポリアセタール樹脂、ポリビニールアルコール、ポリカーボネート、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、EVA樹脂等が挙げられ、上記で云う熱硬化性樹脂のとしては、例えばシリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、不飽和ポリアセタール樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、ゴムとしては天然ゴム、合成ゴム等が挙げられる。

【0025】

また、上記無機繊維強化熱可塑性樹脂としては、例えば、繊維強化ポリ塩化ビニル、繊維強化ポリエチレン、繊維強化ポリプロピレン、繊維強化ABS樹脂、繊維強化ポリアミド、繊維強化ポリスチレン、繊維強化PBT、繊維強化ポリアセタール、繊維強化AS樹脂、繊維強化ナイロン、繊維強化ポリアセタール、繊維強化ポリ塩化ビニリデン、繊維強化ポリカーボネート、繊維強化アクリル樹脂、繊維強化フッ素樹脂、繊維強化ポリウレタン樹脂等が挙げられ、上記で云う無機繊維強化熱硬化性樹脂としては、例えば繊維強化フェノール樹脂、繊維強化ユリア樹脂、繊維強化メラミン樹脂、繊維強化不飽和ポリアセタール樹脂、繊維強化ビニルエステル、繊維強化エポキシ樹脂、繊維強化ウレタン樹脂等が挙げられる。

30

【0026】

抗菌性ガラスと樹脂の比率は、コスト及び抗菌性を考慮し、樹脂100重量部に対し抗菌性ガラス組成物0.01～100重量部と高濃度に添加混合して、マスターバッチ、或いはコンパウンドとすることが好ましい。

40

【0027】

これらマスターバッチ、或いはコンパウンドの製造方法としては、スクリーが一軸或いは二軸であり、シリンダー口径が30mm～120mmの押し出し機を使用する。押し出し加工温度は170～300に設定し抗菌性ガラスと無機分散充填剤と樹脂を投入し適当な時間熔融混合する。熔融混合する温度は、樹脂の種類、投入量により適宜選択する必要がある、一定温度で昇温させてもよい。その後、冷却槽に通しカットする事によりペレット化する。

【0028】

50

この抗菌性樹脂組成物は繊維製品やシートまたはフィルムまたは成形品または塗料等の形態で使用する事ができる。塗料の場合は抗菌性マスターペーストを用いる。抗菌性マスターペーストは、例えばディスパー或いは3本ロール機で抗菌性樹脂組成物と共にシリコン系等の分散剤やエタノールなどの溶剤を加え、5分～120分混合し液状にすることにより製造できる。

【0029】

以下本発明を、実施例により更に詳しく説明する。

【0030】

(実施例1、2、参考例1～7、比較例1)

表1記載の如くポリエステル樹脂80重量部に対して、抗菌性ガラス(抗菌性金属はガラス100重量部に対して0.5重量部含有、平均粒子径 $2\mu\text{m}$)を18重量部、各種の無機分散剤を2重量部(比較例1は無機分散剤を使用せず、抗菌性ガラスを20重量部使用)添加、混合したものを、二軸押し機で押し出し、抗菌マスターバッチを作成した。また、表2記載の如くポリエステル樹脂80重量部に対して、実施例1と同じ抗菌性ガラスを18重量部、各種の平均粒子径の硫酸バリウムを2重量部添加、混合したものを、二軸押し機で押し出し、抗菌マスターバッチを作成した。この抗菌マスターバッチで濾過圧を測定した。

【0031】

抗菌性能、変色性はこの抗菌マスターバッチをポリエステル樹脂90重量部に対して10重量部混合し、抗菌性ガラス(種々の無機分散充填剤と抗菌性ガラスを混合したもの)の濃度が2重量部になるようにし、試作機で紡糸する事により評価用繊維サンプルを作成した。

【0032】

これらのサンプルを下記の各方法により評価した。各配合及び評価結果を表1、2に示す。

【0033】

[抗菌性の評価]

A. 初期抗菌防臭効果の測定方法

(1) 試験方法: 統一試験方法(JIS-L-1902-98)

(2) 試験菌種: 黄色ブドウ球菌

(3) 抗菌防臭基準: 静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2

(4) 判定結果: 印は静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2

x印は静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2未満

B. 抗菌防臭効果の耐久性測定方法

(1) 洗濯方法: JIS L 0217 103号、JA F E T 標準洗剤使用

(2) 回数: 50回

(3) 試験方法: 統一試験方法(JIS-L-1902-98)

(4) 試験菌種: 黄色ブドウ球菌

(5) 抗菌防臭基準: 静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2

(6) 判定結果: 印は静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2

x印は静菌活性値($\log B - \log C$) 2.2未満

【0034】

[変色性の評価]

A. 初期: 抗菌剤無添加サンプルと紡糸直後のサンプルの色相との色差を色差測定機で測定する。

B. 処理後: 抗菌剤無添加サンプルと紡糸直後のサンプルを各々アルカリ減量加工を施し、その後JA F E T 標準洗剤を使用し50回洗濯し、色差を色差測定機で測定する。

。

判定結果: 印は E = 1未満

印は E = 1 ~ 1.2

×印は E = 1 . 2 以上

【 0 0 3 5 】

〔 抗菌性樹脂組成物の濾過圧評価 〕

抗菌性樹脂組成物の凝集度合いを評価する方法として、濾過圧試験を実施した。この方法は押し試験機の先端にフィルター（40 μm）を設置し、そこへ適宜希釈した抗菌マスターバッチを投入し170 ~ 300 で熔融吐出する。そして、時間毎の樹脂の濾過圧上昇度合いを測定する。

【 0 0 3 6 】

抗菌性樹脂組成物が凝集している場合は早期にフィルターが詰まり、濾過圧が極端に上昇しだし、最終的にはフィルターがパンクする。また、抗菌性樹脂組成物が凝集していない場合は長時間にわたり濾過圧上昇はない。この場合、長時間においても紡糸生産が可能である事を示す。

10

結果を（（時間）分）= k p a で表に示す。

判定結果： 印は 40 = 0 ~ 4

（繊維の生産において20日以上連続生産が可能）

印は 40 = 5 ~ 9

（繊維の生産において10日前後の連続生産が可能）

印は 40 = 10 ~ 19

（繊維の生産において5日前後の連続生産が可能）

印は 40 = 20 ~ 39

（繊維の生産において1日前後の連続生産が可能）

×印は 40 = 40 ~

（繊維の生産において連続生産は不可能）

20

【 0 0 3 7 】

【 表 1 】

評価サンプル	使用原料		実施例	参考例	参考例	参考例	参考例	参考例	比較例
			1	1	2	3	4	5	1
マスターバッチ	重量部	ポリエステル樹脂	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
		抗菌性ガラス	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	20.0
		硫酸バリウム (平均粒子径 2 μm)	2.0						
		シリカ (平均粒子径 2 μm)		2.0					
		ゼオライト (平均粒子径 2 μm)			2.0				
		カオリン (平均粒子径 2 μm)				2.0			
		タルク (平均粒子径 2 μm)					2.0		
		酸化亜鉛 (平均粒子径 2 μm)						2.0	
		合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	濾過圧	Δ (分) =kpa	Δ 40 =8	Δ 40 =15	Δ 40 =18	Δ 40 =19	Δ 40 =16	Δ 40 =19	Δ 40 =63
		○	△	△	△	△	△	×	
繊維	抗菌性	初期	○	○	○	○	○	○	○
		耐久性	○	○	○	○	○	○	○
	変色性	初期	○	○	○	△	△	○	○
		処理後	○	○	△	△	△	○	○

10

20

【0038】

上記表1の評価結果から、無機分散充填剤として硫酸バリウム（実施例1）を用いると、濾過圧上昇が少なく、また、抗菌性、変色性とも良好であることがわかる。

【0039】

【表2】

30

評価サンプル	使用原料		実施例 2	参考例 6	参考例 7
	マスターバッチ	ポリエステル樹脂	単位：重量部	80.0	80.0
抗菌性ガラス		18.0		18.0	18.0
硫酸バリウム (平均粒子径 1 μm)		2.0			
硫酸バリウム (平均粒子径 0.05 μm)				2.0	
硫酸バリウム (平均粒子径 10 μm)					2.0
合計		100.0		100.0	100.0
濾過圧		Δ (分) =kpa	Δ 40 =0	Δ 40 =12	Δ 40 =19
		◎	△	△	
繊維	抗菌性	初期	○	○	○
		耐久性	○	○	○
	変色性	初期	○	○	○
		処理後	○	○	○

10

20

【0040】

上記表2の評価結果から、硫酸バリウムの平均粒子径が1 μmのものを用いると濾過圧の上昇が少なく、硫酸バリウムの平均粒子径が0.05 μm、10 μmのものは、濾過圧の上昇があることが分かる。

【0041】

(実施例10)

実施例1と同じ抗菌ガラスと、実施例1と同じ硫酸バリウムを混合し、抗菌性ガラスを85、90、95重量部含有する抗菌性ガラス組成物を試作した。更に、これら抗菌性ガラス組成物とポリエステル樹脂を混合し、抗菌性ガラス組成物を0.1、0.5、0.7、1.0、1.5、3.0、6.0、8.0、8.5、9.0、9.5、9.8、10.0、15.0、20.0、30.0、40.0重量部含有する抗菌性樹脂組成物を試作した。

30

【0042】

(実施例11)

実施例1と同じ抗菌性ガラス18重量部、及び硫酸バリウム2重量部、ポリエステル樹脂及びポリプロピレン樹脂(合計で80重量部)とを混合し、抗菌性マスターバッチを試作した。そのマスターバッチをポリエステル樹脂及びポリプロピレン樹脂に混合し、T台押し機で180 から220 へ昇温させる条件で熔融し、厚さ100 μmの各抗菌性透明フィルム及び厚さ1000 μmの各抗菌性透明シートを作成した。

40

【0043】

(実施例12)

実施例1と同じ抗菌性ガラス18重量部、及び硫酸バリウム2重量部、ポリスチレン樹脂及びポリカーボネート樹脂(合計で80重量部)とを混合し、抗菌性マスターバッチを試作した。そのマスターバッチをポリスチレン樹脂に200から240 へ、或いはポリカーボネート樹脂に170 から300 へ昇温させる条件で熔融混合し、射出成形機で厚さ3mmの各抗菌性透明プレートを作成した。

50

【 0 0 4 4 】

(実施例 1 3)

実施例 1 と同じ抗菌性ガラス 1 8 重量部、及び硫酸バリウム 2 重量部、シリコン系分散剤 8 0 重量部とを混合し、ディスパーで 5 分間混合して、抗菌マスターペーストを試作した。この抗菌マスターペーストを透明アクリル樹脂塗料に添加、混合して、抗菌塗料を得た。その塗料を塗膜厚 2 0 μ m になるようプレート板に塗装した。

【 0 0 4 5 】

実施例 1 0 ~ 1 3 を用い、抗菌性ガラスの重量が 2 . 0 重量部になるよう作成し、抗菌性能の確認を J I S - Z - 2 8 0 1 フィルム密着法で確認した。また、抗菌剤（種々の無機分散充填剤と抗菌剤を混合したもの）の分散性を実物顕微鏡で確認し、凝集物がないかを確認した。実施例 1 0 ~ 1 3 においても、分散性が良好で抗菌効果も十分発揮するものであった。

10

【 0 0 4 6 】

【 発明の 効果 】

本発明の抗菌性ガラス組成物、抗菌性樹脂組成物は成形等の工程で二次凝集が発生しにくいことから、抗菌性マスターバッチ或いはコンパウンド及び抗菌性繊維、シート、フィルム、成形品又は塗料に練り込んでも安定的に生産する事ができ、工業的に頗る有用である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00-13/08

C08J5/00

A01N25/08-25/12

A01N59/00

A01N59/16

C09D5/00-201/10