

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3638032号
(P3638032)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO2F 1/30
A61L 2/16
CO2F 1/50

CO2F 1/30
A61L 2/16 Z
CO2F 1/50 510A
CO2F 1/50 510D
CO2F 1/50 510E

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願平7-46895 (22) 出願日 平成7年3月7日(1995.3.7) (65) 公開番号 特開平8-243551 (43) 公開日 平成8年9月24日(1996.9.24) 審査請求日 平成14年2月14日(2002.2.14)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号 (73) 特許権者 591115936 藤嶋 昭 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5 (73) 特許権者 592116165 橋本 和仁 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の 2 ニューシティ本郷台D棟213号 (74) 代理人 100065385 弁理士 山下 穰平 (72) 発明者 山口 靖英 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業株式会社 総合研究所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 抗菌作用増強法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体表面に電解法によって設けられた光溶解性のある半導体が酸化亜鉛の皮膜であり、
該酸化亜鉛皮膜を水性液中に配置し、これに紫外線を含む光を照射することを特徴とする
抗菌作用増強法。

【請求項2】

基体表面に電解法によって設けられた光溶解性のある半導体が酸化亜鉛の皮膜であり、
該酸化亜鉛皮膜を水性液中に配置し、抗菌作用の増強が必要な時にこれに紫外線を含む光
を照射するか又は紫外線を含む光の照射強度を強めることを特徴とする抗菌作用増強法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は光溶解性のある半導体を水性液中又は空气中に配置することによりもたらされる
抗菌作用の増強法に関し、詳しくは紫外線を含む光を照射することにより光溶解性のある
半導体からの金属イオンの溶出量を増大させることによる抗菌作用の増強法に関する。

【0002】

【従来の技術】

銀、銅、亜鉛等の金属イオンが抗菌作用をもち、細菌やかびがこれらの金属イオンと接触
すると死滅するか又はその増殖が阻止されることが知られている。この金属イオンの抗菌
作用を利用するために、金属イオン自体を水性液中に添加したり、金属イオンを担持した

ゼオライトや包接化合物、あるいは酸化物、硫化物などを水性液中に添加して金属イオンを徐々に放出させたり、あるいは金属イオンを担持したゼオライトや包接化合物あるいは酸化物、硫化物を塗料に混入して基体に塗布するか又はそれらを基体に練り込み、水性液中に配置して金属イオンを徐々に放出させたりしている。実用的には、亜鉛イオンを担持したゼオライトや包接化合物あるいは酸化亜鉛を塗料に混入して基体に塗布するか又はそれらを基体に練り込んだ素材、又はその素材を用いた製品が用いられる。

【0003】

上記のような従来技術の例としては、酸化亜鉛を練り込んだ樹脂（特開平4-93360号公報参照）や、酸化亜鉛を含む塗料を塗布した上水設備（特開平5-50073号公報参照）、クーリングタワー（特開平5-45090号公報参照）、下水設備（特開平5-57287号公報参照）などが挙げられるが、いずれも亜鉛イオンが自然に溶出することを期待するものである。またテトラポット状の酸化亜鉛を併用することにより強度を増強し、抗菌ゼオライトの活性を高めたものもある。更に、亜鉛イオンの溶出による防食効果を利用する目的でジンクリッチペイントを船底、タンカーのタンク内などに塗布することにより、亜鉛イオンの作用によって副次的に船底への微生物、貝類の付着を防止することも知られている。また酸化亜鉛を練り込んだ繊維に関する技術も公知である（例えば特開平2-169662号公報参照、特開平5-156510号公報参照）が、これらも亜鉛イオンの自然溶出による抗菌効果を狙ったものである。また酸化亜鉛からの亜鉛イオンの溶出による抗菌作用を利用する方法において、紫外線を含む光を照射することによってその抗菌活性が高まることについての事例、報告はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

銀、銅、亜鉛等の金属イオンは抗菌作用をもたらすことが知られているが、従来技術においては金属イオンの自然溶出を利用するものであり、金属イオンの溶出量を制御することはできなかつた。即ち、水性液中に細菌やかびが存在しなくても金属イオンの微量の自然溶出が続き、また水性液中の細菌やかびの量が増大して大きな抗菌作用を必要とする時であっても金属イオンの溶出を増大させて抗菌作用を高めることはできなかつた。水の分量、水のpHを制御することにより金属イオンの溶出量を制御することは原理的には可能であるが、実用上ではそれらを制御して抗菌作用を変化させることは不可能である。

【0005】

本発明の目的は、水性液中に溶出する抗菌性金属イオン量を制御して、大きな抗菌作用を必要とする時に抗菌性金属イオンの溶出量を増加させて抗菌作用を増強させる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討の結果、抗菌作用を示す金属イオン源として光溶解性のある半導体を選び、また紫外線を含む光を照射することにより金属イオンが溶け出す所謂「光溶解（フォトコロージョン）」を利用することによって、更には紫外線強度を変えることによって金属イオンの溶出濃度即ち抗菌力を制御（増強）できることを見いだし、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明の抗菌作用増強法は、光溶解性のある半導体を水性液中に配置し、これに紫外線を含む光を照射することを特徴とする。本発明において用いる「光溶解性のある半導体」としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化銅などが挙げられる。中でも酸化亜鉛は太陽光や蛍光灯等に含まれる380nm以下の紫外線を含んだ光を照射すると亜鉛イオンの溶出が効率よく生じる上、亜鉛イオンは低濃度であれば人体には毒性が無いが抗菌効果は大きいので好ましい。

【0008】

本発明において「水性液」とは、水道水、雨水、河川水、海水、水槽水、工場排水、家庭排水、下水、風呂水など如何なるものでもよく、水中に溶解又は分散している成分は如何

10

20

30

40

50

なるものでもよく、水溶液、スラリー等の何れでもよい。しかし、例えば酸化亜鉛は酸濃度の高い水性液中では光の有無とは無関係に容易に溶解するので、本発明の効果が達成されるためには水性液のpHが3以上であることが望ましい。

【0010】

本発明において「紫外線を含む光」とは、380nm以下の短波長を持つ光を含むものであり、その例として水銀灯、蛍光灯、ブラックライト、太陽光などが挙げられる。本発明においては、紫外線を含む光の照射時間、照射強度を任意に選択できる。細菌、かびの増殖を阻止する目的、即ち予防の目的で紫外線を含む光を常時照射しても、毎日一定時間照射しても、或いは一定期間毎に（例えば毎週、毎月）一定時間照射してもよく、あるいは細菌、かびが増殖して抗菌作用の増強が必要な時に所定時間照射してもよい。また、照射強度の調整については人工的光源の光量制御、光源と光溶解性のある半導体との間に光量制御板を設置すること、光源と光溶解性のある半導体との角度の調整等によって達成される。なお、本発明において「抗菌」とは細菌、かびを死滅させるか又はその増殖を阻止することを意味する。

10

【0011】

本発明においては、水性液中での光溶解性のある半導体の光溶解をより有効にするために、且つ水性液中への光溶解性のある半導体の配置及び回収をより容易にするために、光溶解性のある半導体を基体表面に設けるか、あるいは基体に担持させることが好ましい。本発明でいう「基体」は、その表面に光溶解性のある半導体からなる皮膜を形成することができるか、光溶解性のある半導体を練り込むことができるか、あるいは光溶解性のある半導体を含む塗料を塗布することができ、かつ水性液中でも安定であればその素材、形状には限定されない。例えば素材として金属、繊維、プラスチック、木材、ガラス、セラミックスなどが挙げられる。また形状も板状、網状、フィルター状、多孔質体状、スポンジ状、布状、繊維状、円筒状などが挙げられる。具体例としては船体、漁網、フィルター、金属網、溶液タンクなどが挙げられる。

20

【0012】

光溶解性のある半導体を基体表面に設けるか、あるいは基体に担持させる方法としては、電解法、メッキ法、蒸着法、スパッタ法、溶射法、樹脂への練り込み法、塗料を用いる塗装法、粉体を用いる焼結法などが挙げられるが、本発明はそれらの方法に限定されるものではない。しかし陽極酸化法などの電解法によって亜鉛の表面に酸化亜鉛皮膜を形成する方法は、大面積の皮膜を容易に且つ安価に製作できる上、亜鉛メッキ鋼板（トタン板）、亜鉛メッキ線（針金）などに対しても皮膜を作ることができ、基体の価格も安価であるため特に有効である。また、硝酸亜鉛電解液等を用いてアルミニウム、銅、炭素等の導電体表面に酸化亜鉛皮膜を形成する方法により亜鉛以外の導電体に酸化亜鉛皮膜を形成することもできる。光溶解性のある半導体を基体表面に設けるか、あるいは基体に担持させる際に、基体表面全体に設けても、基体表面の一部に設けてもよく、また基体全体に練り込んでも、基体の一部に練り込んでもよい。

30

【0013】

本発明は光溶解作用により光溶解性のある半導体から金属イオンが溶出することによる抗菌効果を利用しているため、酸化チタンに代表されるような光触媒作用による抗菌と異なり、細菌などと半導体とが直接接触していなくても抗菌効果をもたらす。従って水中、水滴中に浮遊している細菌類に対しても効果がある。本発明による効果は人工的光源のみならず太陽光でも達成されるので、漁網や、魚貝類養殖用網などに利用することもできる。また酸化亜鉛などを含んだ皮膜を設けた金属網、樹脂網などを池、廃水処理槽などの水面近傍に設置することによって抗菌効果が期待できる。

40

【0014】

更に、本発明においては金属イオンの溶出による抗菌効果であるため、長期使用のうちに酸化亜鉛皮膜の表面層が溶出して酸化亜鉛皮膜表面に付着した無機付着物も脱離する、いわゆる「自己洗浄効果」があり、従って光触媒作用では不可能だった、無機付着物（例

50

えばカルシウム化合物、珪素化合物)を介して付着する藻や貝類の付着の防止も可能になり、従って海水の採り入れ口、海水を貯蔵する容器に本発明を利用することができ、これによる防汚効果が期待できる。

【0015】

本発明においては、光溶解性のある半導体としてとりわけ酸化亜鉛皮膜を用いる場合には、酸化亜鉛を樹脂に練り込んだ場合や、酸化亜鉛を部分的に担持している基体に比べ、酸化亜鉛の露出面積が多く、大きな効果が期待できる。

本発明を利用することのできるその他の応用例としては、クーラーなど空気洗浄器にこの方法を用いれば、光触媒体など従来の抗菌体よりも高い抗菌効果が期待できる。また酸化亜鉛の皮膜を施した水底の浅い流水路に海水、風呂水や汚水を流し、これに水銀灯や太陽光を照射することによって、効果的に抗菌を行うこともできる。浴室や地下室などの壁、天井等に本発明を適用し、短時間でも紫外線(例えば蛍光灯)を照射すれば壁面などの抗菌、抗かびが可能である。また水性液中の細菌濃度をモニターしながら紫外線照射強度にフィードバックさせて電力及び亜鉛イオンの消費を防ぐことも可能である。

【0016】

【実施例】

実施例1

亜鉛板(5cm×5cm、厚さ1mm)の片面に陽極酸化法によって酸化亜鉛の皮膜を施した。この酸化亜鉛皮膜上に、ブイヨン培地に大腸菌(*Escherichia coli* IF0 3301)を培養した培養液(滅菌精製水で2万倍に希釈)1mlを試料として滴下した。この試料に上部から3波長型昼白色蛍光灯「三菱電機;BBパラレル;FML27EX-N(27W)」を3500ルクスになるように、あるいは中心波長340nmの紫外線を発する蛍光灯「松下電器産業;ブラックライト;FL10BL-B(10W)」1灯を試料面上20cmから照射した。また同条件で試料を暗所で室温保存し、どちらも試験開始時、保存1、2、3または6時間後の大腸菌の生菌数を測定した。また比較のために酸化皮膜のない亜鉛板又はガラス板を用いた場合についても測定した。いずれの場合も培養液は乾燥しない状態で保存した。なおこの抗菌力試験は(財)日本食品分析センターで行ったものである(試験報告書 第47091303号)。生菌数測定結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

試料	条件	試験開始時	1時間後	2時間後	3時間後	6時間後
酸化亜鉛皮膜付亜鉛板	ブラックライト	1.3×10^5	5.4×10^3	1.7×10^2	—	—
	蛍光灯	1.3×10^5	—	—	<10	<10
	暗所	1.3×10^5	—	—	40	<10
亜鉛板	ブラックライト	1.3×10^5	5.7×10^4	5.8×10^3	—	—
	暗所	1.3×10^5	—	—	1.5×10^3	90
ガラス板	ブラックライト	1.3×10^5	1.2×10^5	4.0×10^5	—	—
	暗所	1.3×10^5	—	—	—	1.1×10^5

測定限界は10。従ってそれ以下は「<10」で示した。「—」は測定せず

【0018】

表1のデータから分かるように、酸化亜鉛皮膜上に試料を置いた場合には、試験開始時に全く同じ生菌数であった大腸菌は、ブラックライト、蛍光灯の何れを用いた場合にも、暗

所保管の場合に比べ明らかに生菌数が減少している。一方比較例として示した金属亜鉛板上に試料を置いた場合には、亜鉛イオンの溶出による抗菌作用によって生菌数の減少が見られたが、ブラックライトを照射した場合と照射しなかった場合とでは生菌数の減少速度に差は認められなかった。またガラス板上に試料を置いた場合の比較例から分かるように、ブラックライトを照射した場合にも照射しなかった場合にも生菌数の減少が見られなかったので、上記のようなブラックライトや蛍光灯の紫外線によっては生菌が死滅しないことは明らかである。また上記の何れの場合にも培養液は液滴を保持した状態で保存されており、光触媒のように生菌と酸化亜鉛との直接接触は極めて少ない。以上の結果は、酸化亜鉛皮膜のみが紫外線照射によって金属イオンを積極的に溶出し、抗菌力を増強していることを示している。

10

【0019】

実施例2

(A) 河川(荒川)水10リットルを入れたガラス製水槽に、水中に空気泡を連続的に発生させる装置を配置し、この水槽に金魚5匹を入れた。陽極酸化法により表面に酸化亜鉛皮膜を形成させた亜鉛板(10×10cm、厚さ1mm;裏面をビニールテープで被覆)をこの水槽の側面のガラス面から5mm離れた水中に設置し、その酸化亜鉛皮膜に太陽光がよく当たるようにした(水槽1)。

【0020】

(B) 上記(A)と同様の河川水、空気泡発生装置、金魚及び酸化亜鉛皮膜付亜鉛板を上記(A)と同様にして収容したガラス製水槽中の酸化亜鉛皮膜に太陽光がよく当たるようにし、且つガラス外部から白色蛍光灯(照射面で約2500ルクス)を常時照射した(水槽2)。

20

(C) 上記(A)と同様の河川水、空気泡発生装置及び金魚を上記(A)と同様にして収容したが、酸化亜鉛皮膜付亜鉛板の代わりに同じ大きさの亜鉛板を上記(A)と同様にして収容したガラス製水槽中の酸化亜鉛皮膜に太陽光がよく当たるようにした(水槽3)。

【0021】

(D) 上記(A)と同様の河川水、空気泡発生装置及び金魚を上記(A)と同様にして収容したが、酸化亜鉛皮膜付亜鉛板を収容しなかったガラス製水槽中の酸化亜鉛皮膜に太陽光がよく当たるようにした(水槽4)。

最初に太陽光下に設置した直後は全ての水槽の河川水の色は同一であったが、放置3日目には亜鉛板を入れなかった水槽4の水には藻類が発生し始め、水の色は黄緑色になった。

30

【0022】

また放置10日目には水槽4の水は藻類で緑色になり、亜鉛板を収容した水槽3の水は黄緑色になったのに対し、酸化亜鉛皮膜付き亜鉛板を収容した水槽1及び水槽2の水は透明のままであった。放置16日目に各水槽の水中の大腸菌数を測定した結果及び放置10日目に水中に溶解している亜鉛イオン濃度を測定した結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

水槽名	浸漬物及び光照射	大腸菌数	溶解亜鉛イオン濃度
水槽 1	酸化亜鉛皮膜付き亜鉛板 太陽光照射	< 30 個/ml (検出限界以下)	1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$
水槽 2	酸化亜鉛皮膜付き亜鉛板 蛍光灯照射	< 30 個/ml (検出限界以下)	2.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$
水槽 3	亜鉛板 太陽光照射	64 個/ml	0.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$
水槽 4	なし 太陽光照射	6.2×10^2 個/ml	< 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$

10

【0024】

上記の説明及び表2のデータから分かるように、本発明の方法を採用することにより藻類の繁殖を防ぐことができ、また水中の大腸菌を死滅させあるいは増殖を阻止することができる。なお、どの水槽内の金魚にも異常はなく、またいずれの水槽中にもミドリムシなどの水生動物が観察された。

20

【0025】

実施例3

(A) 河川(荒川)水10リットルを入れたガラス製水槽に、水中に空気泡を連続的に発生させる装置を配置し、この水槽に金魚5匹を入れた。陽極酸化法により表面に酸化亜鉛皮膜を形成させた亜鉛板(10×10cm、厚さ1mm;裏面をビニールテープで被覆)をこの水槽の水面から水深1cmの水中に酸化亜鉛皮膜面が上を向くようにして水平に設置した。この水槽上部から蛍光灯により酸化亜鉛皮膜面で2500ルクスの強度となるように照射した(水槽5)。

【0026】

(B) 上記(A)と同様の河川水、空気泡発生装置、金魚及び酸化亜鉛皮膜付亜鉛板を上記(A)と同様にして収容したガラス製水槽の部から蛍光灯により酸化亜鉛皮膜面で300ルクスの強度となるように照射した(水槽6)。

30

(C) 上記(A)と同様の河川水、空気泡発生装置及び金魚を上記(A)と同様にして収容したが、酸化亜鉛皮膜付亜鉛板を収容しなかったガラス製水槽の上部から蛍光灯により酸化亜鉛皮膜面で2500ルクスの強度となるように照射した(水槽7)。

【0027】

同一の水を用いているので実験開始時にはいずれの水槽の水にも差は認められなかったが、3日目には比較例の水槽7には藻などの浮遊物が認められ、水槽5には白濁物が浮遊していた。大腸菌数を測定した結果、水槽5の菌数が最も少なかった。13日目には水槽5には白濁物が認められ、水槽6にも少量の白濁物が認められた。これは炭酸亜鉛と思われる。18日目には水槽7は濃い緑を呈し、水からは腐敗臭が発生していた。水槽6は黄緑色を呈していたが、水槽5は逆に透明性を増していた。光量が強いと亜鉛の溶出量が増して白濁したが、沈殿などによって次第に透明になったと思われる。亜鉛イオン濃度及びpH値の実験開始からの経時変化を表3に示す。

40

【0028】

【表3】

経過日数	亜鉛イオン濃度			pH		
	水槽5	水槽6	水槽7	水槽5	水槽6	水槽7
実験開始時	0.1	0.1	0.1	7.5	7.5	7.5
3日目	10.2	2.2	0.1			
7日目	15.6	2.5	0.1	7.8	7.6	8.0
13日目	9.4	2.4	0.1	8.0	7.9	9.7

10

【0029】

本実施例から明らかのように、紫外線の照射強度によって亜鉛の溶出量を制御することができ、藻類の発生速度も制御することができる。

【0030】

実施例4

河川（荒川）水10リットルを入れたガラス製水槽3個にそれぞれ、水中に空気泡を連続的に発生させる装置を配置し、これらの水槽に金魚を各5匹入れた。6日後には、水は藻類の繁殖により黄緑色を呈した。この時点での水中の大腸菌群数は33MPN/100mlであった。全ての金魚を取り出した後に、第一の水槽には、0.1M硝酸亜鉛水溶液からなる電解液、亜鉛板陽極、アルミニウム板陰極（直径10cm、厚さ1mm）を用い、直流電圧5V、印加時間10分で電解してアルミニウム板上に酸化亜鉛皮膜を析出させて得た酸化亜鉛皮膜付アルミニウム板をこの水槽の側面のガラス面から5mm離れた水中に設置した（水槽8）。比較例として第二の水槽には、アルミニウム板の片面に蒸着によって亜鉛皮膜を形成したアルミニウム板（直径10cm、厚さ1mm）をこの水槽の側面のガラス面から5mm離れた水中に設置した（水槽9）。第三の水槽には何も浸漬しなかった（水槽10）。これら水槽を太陽光下に放置した。5日後、水槽8は他の水槽に比べ緑色が薄くなり、水底沈殿物（主に藻類）の緑色が薄くなった。水槽8の大腸菌群数を測定したところ5MPN/100mlまで減少していた。さらに試験を続け、11日後に大腸菌群数を測定したところ2MPN/100ml未満であった。

20

30

【0031】

実施例5

公衆浴場の浴用水（塩素イオン濃度47 μ g/ml）を50リットル採取し、プラスチック容器内で3日間39 $^{\circ}$ Cに保温した。3日後の浴用水中の一般細菌数は 1.0×10^7 個/mlであった。4日目からは、0.1Nの硝酸亜鉛からの電解によって陰極銅板上に酸化亜鉛皮膜を形成させて得た酸化亜鉛皮膜付銅板（10 \times 10cm、厚さ1mm；裏面をビニールテープで被覆）2枚を水面から水深1cmの位置で皮膜面が上に向くように水平に設置した。水面の上方8cmから皮膜板にブラックライト（10W \times 2灯）を照射した。2日間照射した後の浴用水の一般細菌数は 7.1×10^4 個/mlであり、亜鉛イオン濃度は1.2 μ g/ml、銅イオン濃度は $< 0.1 \mu$ g/mlであった。本実施例により、本発明は浴用水の抗菌に有効であることが証明された。

40

【0032】

【発明の効果】

本発明により、光溶解性のある半導体からの金属イオンの溶出量を増大させて抗菌作用を増強することができ、特に紫外線を含む光の照射時間、照射強度を制御することにより抗菌作用を所望程度に増強することができ、また水性液中の細菌濃度をモニターしながら紫外線照射時間、照射強度にフィードバックさせて電力及び亜鉛イオンの消費を防ぐことも可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 2 F	1/50	5 2 0 A
C 0 2 F	1/50	5 2 0 J
C 0 2 F	1/50	5 2 0 Z
C 0 2 F	1/50	5 3 1 U
C 0 2 F	1/50	5 4 0 F
C 0 2 F	1/50	5 6 0 C

(72)発明者 山崎 正敏

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内

(72)発明者 藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

(72)発明者 橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2 ニューシティ本郷台D棟213号

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 特開平05-309267(JP,A)

特開昭60-187322(JP,A)

特開平7-102678(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C02F1/30-32

C02F1/50