

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209331 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/44 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) *C08F 20/10* (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/005141

(22) 国際出願日: 2022年2月9日(09.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-055379 2021年3月29日(29.03.2021) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 住化アクリル販売株式会社(SUMIKA ACRYL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030016 東京都中央区日本橋小

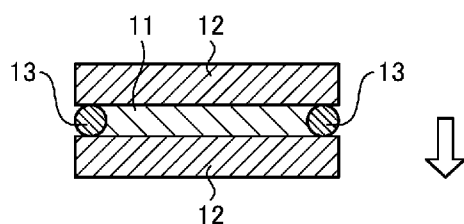
網町1番8号 Tokyo (JP). 塑美貝科技股
▲ふん▼有限公司(SUMIPEX TECHSHEET
CO., LTD.) [CN/CN]; 81170 高雄市楠梓區中
央路39號 Kaohsiung (TW).

(72) 発明者: 小西 翔太(KONISHI, Shota); 〒7928521
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 新藤 誠(SHINDO, Makoto); 〒1030016 東京都中央区日本橋小網町1番8号 住化アクリル販売株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 伸(OKAMOTO, Shin); 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 住友化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MOLDED BODY CONTAINING THERMOPLASTIC RESIN AND ANTIMICROBIAL AGENT

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a production method for a molded body that contains a thermoplastic resin and an antimicrobial material and has excellent antimicrobial properties at the surface thereof, the method making it possible to easily give the surface of the molded body an antimicrobial function. Provided is a production method for a molded body that contains a thermoplastic resin and an antimicrobial agent. The production method includes: a step in which a mixture that includes a thermoplastic resin monomer and the antimicrobial agent is left to stand to allow the antimicrobial agent to settle; and a step in which, after the antimicrobial agent has settled, the thermoplastic resin monomer is polymerized to produce the thermoplastic resin.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂と抗菌材とを含有する成形体の表面に簡易な方法で抗菌機能を付与することが可能であり、かつ、その表面の抗菌性にも優れる成形体の製造方法を提供する。熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法であって、熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤とを含む混合物を静置して、抗菌剤を沈降させる工程と、抗菌剤が沈降した状態で熱可塑性樹脂単量体を重合して、熱可塑性樹脂を得る工程とを含む、製造方法。

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する抗菌性樹脂組成物は、様々な分野で利用されていることが知られている。例えば、下記特許文献1には、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部または全部を水素イオンおよび銀イオンと置換した抗菌性ゼオライトと、熱可塑性樹脂とを含む抗菌性樹脂組成物が記載されており、該抗菌性樹脂組成物を塗料や建築材の表面にコーティングしてこれらの表面に抗菌性を付与することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-91501号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献1に記載の方法は、塗料や建築材の表面に抗菌性を付与するために抗菌性樹脂組成物を表面にコーティングするという煩雑な工程が必要であった。

[0005] そこで、本開示は、熱可塑性樹脂と抗菌材とを含有する成形体の表面に簡易な方法で抗菌性を付与することが可能であり、かつ、その表面の抗菌性にも優れる成形体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

- 〔１〕熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法であって、
熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤とを含む混合物を静置して、抗菌剤を沈降させる工程と、
抗菌剤が沈降した状態で熱可塑性樹脂単量体を重合して、熱可塑性樹脂を得る工程とを含む、製造方法。
- 〔２〕前記熱可塑性樹脂の含有量と前記抗菌剤の含有量との合計１００質量％に対して、
抗菌剤の含有量が０．０１質量％～１５質量％である、〔１〕に記載の製造方法。
- 〔３〕前記熱可塑性樹脂が（メタ）アクリル樹脂である、〔１〕または〔２〕に記載の製造方法。
- 〔４〕前記抗菌剤がゼオライト系抗菌剤である、〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載の製造方法。
- 〔５〕〔１〕～〔４〕のいずれか一つに記載の製造方法で得られた成形体からなる抗菌シート。

発明の効果

- [0007] 本開示によれば、熱可塑性樹脂と抗菌材とを含有する成形体の表面に簡易な方法で抗菌性を付与することが可能であり、かつ、その表面の抗菌性にも優れる成形体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図１は、キャスト重合を説明するための図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 〔成形体の製造方法〕

本開示の熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法（以下、「本開示の成形体の製造方法」ともいう）について説明する。

- [0010] 本開示の成形体の製造方法は、熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤とを含む混合物を静置して、抗菌剤を沈降させる工程と、抗菌剤が沈降した状態で熱可塑性樹脂単量体を重合して、熱可塑性樹脂を得る工程とを含む。

[0011] 本明細書において、用語「熱可塑性樹脂単量体」は、「熱可塑性樹脂の原料である単量体」を意味する。本開示の成形体の製造方法では、抗菌剤を沈降させる工程において、熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤とを混合し、熱可塑性樹脂単量体の重合が開始されない条件下で抗菌剤を分散させ、得られた分散液を静置した場合に、抗菌剤のうちの少なくとも一部が沈降すればよい。熱可塑性樹脂単量体は、熱可塑性樹脂と混合して用いてもよい。

[0012] 好ましい態様において、熱可塑性樹脂単量体のカップ粘度は、好ましくは0.1秒以上1.8秒以下であり、より好ましくは0.5秒以上1.5秒以下であり、さらに好ましくは1秒以上1.3秒以下である。熱可塑性樹脂単量体のカップ粘度が0.1秒未満だと抗菌剤が短時間で沈降してしまうため、調合容器から重合容器に抗菌剤を分散させた熱可塑性樹脂単量体を移す際に、調合容器の底に抗菌剤が沈降してしまい、所定の量の抗菌剤を重合容器に移すことができない。熱可塑性樹脂単量体のカップ粘度が1.8秒より大きいと、重合容器内で抗菌剤が沈降せず、例えばキャスト重合により製造される成形体の抗菌性が劣る。ここで、キャスト重合において使用する加熱前の熱可塑性樹脂単量体をサンプルとし、下記の手順に従い、このサンプルが円錐台の形状を有する筒を通過するのにかかる時間をカップ粘度とした。上記円錐台の形状を有する筒は、ステンレス製であり、上面内径が3.7 mm、下面内径が5 mm、高さが6.5 mmであった。

[0013] 具体的な手順を以下に示す。内径100 mm、高さ110 mmの円柱型のビーカーに、液面の高さが80 mm以上になるまで上記サンプルを注ぎ、上記円錐台の形状を有する筒をサンプルの液面より下になるように浸し、円錐台の形状を有する筒の中をサンプルで満たした。その後、円錐台の形状を有する筒をビーカーに入っているサンプルの液面よりも上になるように垂直に引き上げた。引き上げた瞬間から、円錐台の形状を有する筒の中のサンプルが流れ出るまでの時間を計測し、カップ粘度（単位：秒）とした。

[0014] 好ましい態様において、本開示の成形体は、熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤との混合物を静置し、抗菌剤を鉛直方向下側に沈降させ、その後重合して成

形することにより製造される。かかる態様において、成形体の製造方法としては、キャスト重合法を用いることが好ましい。

[0015] ここで、図1を参照して、本開示のキャスト重合法について説明する。図1は、キャスト重合を説明するための図である。

より具体的には、図1に示されるように、二枚の支持板12、典型的には二枚のガラス板とガスケット13を準備し、所定の距離で対向させた二枚の支持板12の間にガスケット13を挟みこむことにより、原料（分散液）11を流し込む空間（以下、「セル」ともいう）を形成する。支持板12同士間の距離は、所望の厚さの構造体を得られるように適宜調整することができる。一の態様において、支持板12同士間の距離は、好ましくは0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmであり得る。

[0016] 別途、セルに注入する分散液を調製する。分散液は、液状の熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤を混合し、脱気して、超音波などにより抗菌剤を分散させることにより得ることができる。該分散液は、他の成分、例えば重合開始剤等を含含有していてもよい。

[0017] 上記で得られた分散液を、セル内に注入し、一方の支持板を鉛直方向（白抜き矢印で示される方向）下側に、他方の支持板を鉛直方向上側にして静置する。静置は、熱可塑性樹脂単量体の重合が開始されない条件下で、支持板近傍における分散液中の抗菌剤が所望の密度になるように沈降するまで行う。抗菌性に優れた成形体を得るためには、支持板近傍における分散液中の抗菌剤の密度が高くなるほどよく、分散液が定常状態に達するまで静置をおこなえばよい。生産効率を優先させる場合には、生産に要する時間が短いほうが好ましく、分散液が定常状態に達するより短い時間静置を行えばよい。上記所望の密度を達成するために、分散液の粘度および静置時間を選択すればよい。

[0018] 静置後、熱可塑性樹脂単量体を重合させることにより成形して成形体を得ることができる。重合条件は、用いる原料に応じて適宜設定することができる。

る。

[0019] 本開示の成形体の製造方法により得られる成形体は、沈降した抗菌剤が一方の面（下面）側に偏在する。

[0020] 〔熱可塑性樹脂〕

本開示の成形体の製造方法における熱可塑性樹脂について説明する。

[0021] 熱可塑性樹脂は、透明な熱可塑性樹脂であってもよい。

[0022] 熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂等、ポリスチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フッ素系樹脂、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂、AS（アクリロニトリルスチレン）樹脂、ポリ塩化ビニルおよびポリオレフィン樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂は、要求される特性に応じて適宜選択すればよい。熱可塑性樹脂は、1種であってもよく、2種以上の混合物であってもよい。熱可塑性樹脂は、透明性以及耐擦傷性の観点から、（メタ）アクリル樹脂が好ましく、メタクリル樹脂がより好ましい。

[0023] 本明細書において、用語「（メタ）アクリル樹脂」は、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂を包含する。

[0024] （メタクリル樹脂）

メタクリル樹脂は、メタクリル基を有する単量体に由来する構造単位を有する重合体である。

[0025] メタクリル樹脂としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する構造単位のみを含むメタクリル単独重合体；炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する構造単位を85質量%以上100質量%未満と、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能な他のビニル単量体に由来する構造単位を0質量%超15質量%以下とを含むメタクリル共重合体が挙げられる。

[0026] 「炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル」とは、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ （Rは炭素数1～4のアルキル基）で表される化合

物である。炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とは、炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能であり、且つ、ビニル基を有する単量体である。

[0027] 炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*－ブチル、メタクリル酸 *tert*－ブチル、メタクリル酸 *sec*－ブチル、およびメタクリル酸イソブチルが挙げられる。炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルは、好ましくはメタクリル酸メチルである。メタクリル酸アルキルは、単独で使用してもよく、2 種以上を混合して使用してもよい。

[0028] 炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 2－エチルヘキシル、メタクリル酸 2－ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのメタクリル酸エステル（但し、炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルを除く）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2－エチルヘキシル、アクリル酸 2－ヒドロキシエチル、アクリル酸 2－ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール等のアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有モノマー；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；スチレン、 α －メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

[0029] メタクリル樹脂の製造方法としては、炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと、必要に応じて、炭素数 1～4 のアルキル基を有す

るメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とを、塊状重合（例えば上述のキャスト重合）、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法で重合する方法が挙げられる。

[0030] （ポリカーボネート樹脂）

本明細書において、「ポリカーボネート樹脂」とは、ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂である。本開示において熱可塑性樹脂として用いることができるポリカーボネート樹脂としては、例えば、二価フェノールやイソソルバイドなどのジヒドロキシ化合物とカルボニル化剤とを界面重縮合法や溶融エステル交換法などで反応させることにより得られた樹脂；カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法などで重合させることにより得られた樹脂；および、環状カーボネート化合物を開環重縮合法で重合させることにより得られた樹脂が挙げられる。

[0031] 二価フェノールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス {（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル）フェニル} メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）、2, 2-ビス {（4-ヒドロキシ-3-メチル）フェニル} プロパン、2, 2-ビス {（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル）フェニル} プロパン、2, 2-ビス {（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromo）フェニル} プロパン、2, 2-ビス {（3-イソプロピル-4-ヒドロキシ）フェニル} プロパン、2, 2-ビス {（4-ヒドロキシ-3-フェニル）フェニル} プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2-メチルブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シ

クロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*o*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、および4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステルが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] これらの二価フェノールの中でも、ビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、および α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンが好ましい。特に、ビスフェノールAの単独使用や、ビスフェノールAと、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、および α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種との併用が好ましい。

[0033] カルボニル化剤としては、例えばカルボニルハライド(ホスゲンなど)、カーボネートエステル(ジフェニルカーボネートなど)、およびハロホルメ

ート（二価フェノールのジハロホルメートなど）が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 本開示の成形体の製造方法において、熱可塑性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂の含有量と前記抗菌剤の含有量との合計100質量%に対して、好ましくは85質量%～99.99質量%であり、より好ましくは98質量%～99.8質量%である。

[0035] 〔抗菌剤〕

本開示の成形体の製造方法における抗菌剤について説明する。

[0036] 抗菌剤としては、例えば、ゼオライト系抗菌剤、有機系抗菌剤、無機系抗菌剤が挙げられる。抗菌剤としては、ゼオライト系抗菌剤または有機系抗菌剤が好ましく、ゼオライト系抗菌剤がより好ましい。

[0037] ゼオライト系抗菌剤としては、例えば、銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属イオンをゼオライトに担持させた化合物が挙げられる。

[0038] 有機系抗菌剤としては、例えば、チアゾリルベンツイミダゾールなどのイミダゾール系抗菌剤、塩化ベンザルコニウムなどの4級アンモニウム系抗菌剤、2-メチル-イソチアゾリン-3-オンなどのチアゾリン系抗菌剤、エチルアルコールなどのアルコール系抗菌剤、ビッグアナイド系抗菌剤、フェノール系抗菌剤、ピリジン系抗菌剤、ニトリル系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤、有機銅系抗菌剤、有機ヨード系抗菌剤、その他天然系抗菌剤（例えば、カテキンなどのポリフェノール、ペクチン酸、キトサン等などの酸性または塩基性多糖、プロタミン、ポリリジン、ナイシンなどの塩基性ペプチドまたはタンパク質）が挙げられる。有機系抗菌剤としては、イミダゾール系抗菌剤、4級アンモニウム系抗菌剤またはアルコール系抗菌剤が好ましい。

[0039] 無機抗菌剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛などに代表される光触媒機能を有する化合物、銀、銅、亜鉛、ニッケルなどの抗菌性金属、さらにはこれら抗菌性金属の酸化物、塩化物、硫化物、ヨウ化物が挙げられる。

[0040] 本開示の成形体の製造方法において、抗菌剤の含有量は、熱可塑性樹脂の含有量と前記抗菌剤の含有量との合計100質量%に対して、好ましくは0

、0.1質量%～1.5質量%であり、より好ましくは0.1質量%～1.0質量%であり、さらに好ましくは0.2質量%～2質量%である。

[0041] [その他の成分]

本開示の成形体の製造方法におけるその他の成分について説明する。

[0042] 本開示の成形体の製造方法では、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤等を用いてもよい。

[0043] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、オキサリアニリド系紫外線吸収剤が挙げられる。

[0044] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

[0045] 離型剤としては、例えば、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、脂肪酸誘導体が挙げられる。

[0046] 帯電防止剤としては、例えば、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、カチオン系アクリル酸エステル誘導体、カチオン系ビニルエーテル誘導体が挙げられる。

[0047] 難燃剤としては、例えば、環状窒素化合物、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、籠状シルセスキオキサンおよびその部分開裂構造体、並びに、シリカ系難燃剤が挙げられる。

[0048] 本開示の成形体の製造方法では、必要に応じて、染料や顔料などの着色剤を用いてもよい。着色剤を含有することで透明性は損なわれるが、成形体は良好な発色性を有するため、様々な色に着色できる。

[0049] 着色剤としては、例えば、ペリレン系染料、ペリノン系染料、ピラゾロン染料、メチン系染料、クマリン染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、アントラキノン系染料、アンスラキノン系染料、アスドラピリドン系染料、チオインジゴ系染料、クマリン系染料、イソインドリノン系顔料、シケトピロロピロール系顔料、縮合アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジオ

キサジン系顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ニッケル錯体系化合物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ポリメチルシルセスキオキサン、ハロゲン化銅フタロシアニン、エチレンビスステアリン酸アמיד、群青、群青バイオレット、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンブラック、流動パラフィン、シリコンオイルが挙げられる。

[0050] 〔成形体〕

本開示の成形体の製造方法で得られる成形体の厚みは、好ましくは0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmである。成形体の厚みを上記の範囲の厚みとすることにより、強度と透明度に優れた成形体となる。

[0051] 一の態様において、成形体の厚みは、0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmであり、JIS K7136に従って測定されるヘイズは、4%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。好ましい態様において、成形体の厚みは1～5mmであり、JIS K7136に従って測定されるヘイズは3%以下、好ましくは1%以下である。

[0052] 一の態様において、本開示の成形体の製造方法で得られる成形体において、抗菌剤は、成形体の少なくとも1つの面（下面）側に偏在する。抗菌剤は、好ましくは成形体の表面から深さ100μmまで、より好ましくは深さ20μmまで、さらに好ましくは深さ10μmまで、さらにより好ましくは5μmまでの範囲に偏在する。換言すれば、成形体において、抗菌剤が存在する領域の厚さは、好ましくは100μm以下、より好ましくは20μm以下、さらに好ましくは10μm以下、さらにより好ましくは5μm以下である。ここに、「偏在する」とは、成形体中の抗菌剤のうち、好ましくは80%質量以上、より好ましくは90%質量以上、さらに好ましくは95%質量以上、特に好ましくは98%質量以上、最も好ましくは実質的にすべての抗菌

剤が、所定の範囲、例えば下面の近傍に存在することを意味する。

実施例

[0053] 以下、実施例により本開示の樹脂組成物を説明するが、本開示の内容はこれらの実施例に特に限定されるものではない。

[0054] <抗菌性の評価>

実施例で作製したシートの下面表面（セルでの重合時に下面に位置する表面）に対して、大腸菌および黄色ブドウ球菌を対象として「JIS Z 2801 抗菌加工製品－抗菌性試験方法・抗菌効果 5. 項 試験方法」に準拠し、試験を実施した。なお、試験片（試験対象表面）は抗菌製品技術協議会持続性基準に準拠した耐水処理〔区分 1〕の試験前処理を実施したものとする。

[0055] 抗菌試験において、抗菌活性値が 3 以上であり、対象菌類の繁殖が大幅に抑制された：○（良）

抗菌試験において、抗菌活性値が 2 以上 3 未満であり、対象菌類の繁殖に軽微な抑制効果が発現した：△（可）

抗菌試験において、抗菌活性値が 2 未満であり、対象菌類の繁殖に効果が確認されなかった：×（不可）

[0056] <透明性の評価>

実施例で作製したシートを、JIS K 7136（2000）透明材料のヘーズの求め方に記載の方法に準拠して測定した。

[0057] H a z e が 3. 0 % 未満（透明またはほぼ透明である）：◎（優）

H a z e が 3. 0 % 以上 10. 0 % 未満（やや白濁している）：○（良）

H a z e が 10. 0 % 以上 20. 0 % 未満（白濁している）：△（可）

H a z e が 20. 0 % 以上（顕著に白濁している）：×（不可）

[0058] <実施例 1>

シロップのカップ粘度が 9. 0（秒）になるように調整した、メタクリル酸メチルと、ポリメタクリル酸メチルとを含むシロップ 99. 80 質量%、

抗菌剤（シナネンゼオミック社製株式会社製「AV10D-T No. 8」、銀ゼオライト系抗菌剤）0.2質量%、開始剤として2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）0.039質量部、離型剤0.01質量部、および紫外線吸収剤0.01質量部を混合して混合物を得た。この混合物を、2枚のガラス板と塩化ビニル製ガスケットから構成される空隙の間隔が3.8mmのセルに流し込み、60℃にて6時間、次いで100℃にて1時間加熱して重合させ、厚さ3mmの板状のシートを得た。得られた厚さ3mmの板状の樹脂組成物のシートは、その下面（表面）に抗菌性を有していた。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0059] <実施例2～8および比較例1>

シロップ粘度または、シロップおよび抗菌剤の含有量を変更した以外は、実施例1と同様にして、厚さ3mmのシートを得た。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0060] <実施例9>

抗菌剤（シナネンゼオミック社製株式会社製「AV10D-T No. 8」）0.2質量%の代わりに富士ケミカル社製BM103NA（50）（銀ガラス系抗菌剤）を1.0質量%用いたこと以外は、実施例1と同様の方法にて3mmのシートを得た。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0061] <実施例10>

抗菌剤（シナネンゼオミック社製株式会社製「AV10D-T No. 8」）0.2質量%の代わりにシナネンゼオミック社製KM-10D（銀ガラス系抗菌剤）を1.0質量%用いたこと以外は実施例1と同様にして、厚さ3mmのシートを得た。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0062] <実施例11>

抗菌剤（シナネンゼオミック社製株式会社製「AV10D-T No. 8」）0.2質量%の代わりにシナネンゼオミック社製LJ-10D（銀ゼオライト系抗菌剤）を1.0質量%用いたこと以外は実施例1と同様にして、厚さ3mmのシートを得た。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0063] <実施例 1 2>

抗菌剤（シナネンゼオミック社製株式会社製「AV10D-T No. 8」）0.2質量%の代わりに石塚硝子社製ZAF-HS（銀ガラス系抗菌剤）を1.0質量%用いたこと以外は実施例1と同様にして、厚さ3mmのシートを得た。組成および評価の結果を表1および2に示す。

[0064] [表1]

	シロップ ^a	抗菌剤	開始剤	離型剤	紫外線吸収剤	カップ ^a 粘度
	質量%	質量%	質量部	質量部	質量部	秒
実施例1	99.8	0.2 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.0
実施例2	99.9	0.1 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.0
実施例3	99.5	0.5 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.1
実施例4	99.0	1.0 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.4
実施例5	98.0	2.0 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.5
実施例6	98.0	2.0 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	3.8
実施例7	95.0	5.0 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.3
実施例8	90.0	10.0 (AVD10D-T No. 8)	0.039	0.01	0.01	9.3
実施例9	99.0	1.0 (BM103NA (50))	0.039	0.01	0.01	9.0
実施例10	99.0	1.0 (KM-10D)	0.039	0.01	0.01	9.0
実施例11	99.0	1.0 (LJ-10D)	0.039	0.01	0.01	9.0
実施例12	99.0	1.0 (ZAF-HS)	0.039	0.01	0.01	9.0
比較例1	100	0	0.039	0.01	0.01	9.0

[0065] [表2]

	抗菌性(シート下面)		透明性	
	大腸菌	黄色ブドウ球菌	Haze	評価
実施例1	○	○	2.3	◎
実施例2	△	△	2.0	◎
実施例3	○	○	2.4	◎
実施例4	○	○	2.5	◎
実施例5	○	○	4.3	○
実施例6	○	○	2.7	◎
実施例7	○	○	11.3	△
実施例8	○	○	23.7	×
実施例9	○	○	17.6	△
実施例10	○	○	57.7	×
実施例11	○	○	86.3	×
実施例12	○	○	48.1	×
比較例1	×	×	0.5	◎

産業上の利用可能性

[0066] 本開示によれば、熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の表面に簡易な方法で抗菌性を付与することが可能であり、かつ、その表面の抗菌性にも優れる成形体の製造方法を提供することができる。

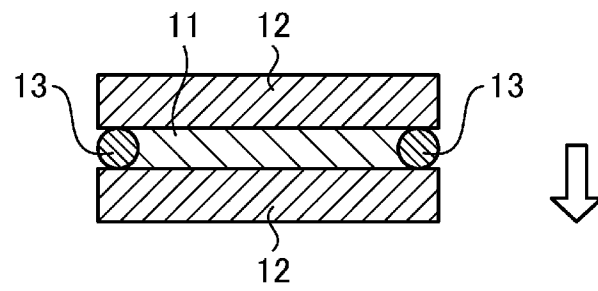
符号の説明

[0067] 1 1 原料
1 2 支持板
1 3 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂と抗菌剤とを含有する成形体の製造方法であって、
熱可塑性樹脂単量体と抗菌剤とを含む混合物を静置して、抗菌剤を沈降させる工程と、
抗菌剤が沈降した状態で熱可塑性樹脂単量体を重合して、熱可塑性樹脂を得る工程とを含む、製造方法。
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂の含有量と前記抗菌剤の含有量との合計 100 質量％に対して、
抗菌剤の含有量が 0.01 質量％～15 質量％である、請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が（メタ）アクリル樹脂である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記抗菌剤がゼオライト系抗菌剤である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれか一項に記載の製造方法で得られた成形体からなる抗菌シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/44(2006.01)i; **A01N 25/10**(2006.01)i; **A01N 59/16**(2006.01)i; **A01P 3/00**(2006.01)i; **C08F 20/10**(2006.01)i
 FI: C08F2/44 Z; A01N25/10; A01P3/00; A01N59/16 A; C08F20/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/44; A01N25/10; A01N59/16; A01P3/00; C08F20/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-074672 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 April 2015 (2015-04-20) claims, paragraphs [0031], [0044], [0052], [0076], examples	1-5
A	JP 2002-327005 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 15 November 2002 (2002-11-15) claims, examples (in particular, comparative example 2)	1-5
A	JP 2004-143374 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 20 May 2004 (2004-05-20) claims, examples (in particular, comparative example 2)	1-5
A	JP 2012-208169 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 25 October 2012 (2012-10-25) claims, examples	1-5
A	JP 2020-045454 A (NEOS CO., LTD.) 26 March 2020 (2020-03-26) claims, examples	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2022

Date of mailing of the international search report

19 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/005141

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-074672	A	20 April 2015	(Family: none)	
JP	2002-327005	A	15 November 2002	(Family: none)	
JP	2004-143374	A	20 May 2004	(Family: none)	
JP	2012-208169	A	25 October 2012	(Family: none)	
JP	2020-045454	A	26 March 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/44(2006.01)i; A01N 25/10(2006.01)i; A01N 59/16(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i FI: C08F2/44 Z; A01N25/10; A01P3/00; A01N59/16 A; C08F20/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F2/44; A01N25/10; A01N59/16; A01P3/00; C08F20/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-074672 A（日本合成化学工業株式会社）20.04.2015（2015-04-20） 特許請求の範囲，段落[0031]，[0044]，[0052]，[0076]，実施例	1-5
A	JP 2002-327005 A（三菱レイヨン株式会社）15.11.2002（2002-11-15） 特許請求の範囲，実施例(特に比較例2)	1-5
A	JP 2004-143374 A（三菱レイヨン株式会社）20.05.2004（2004-05-20） 特許請求の範囲，実施例(特に比較例2)	1-5
A	JP 2012-208169 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）25.10.2012（2012-10-25） 特許請求の範囲，実施例	1-5
A	JP 2020-045454 A（株式会社ネオス）26.03.2020（2020-03-26） 特許請求の範囲，実施例	1-5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.04.2022		国際調査報告の発送日 19.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/005141

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-074672	A	20.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	2002-327005	A	15.11.2002	(ファミリーなし)	
JP	2004-143374	A	20.05.2004	(ファミリーなし)	
JP	2012-208169	A	25.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	2020-045454	A	26.03.2020	(ファミリーなし)	