



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117794373 A

(43) 申请公布日 2024.03.29

(21) 申请号 202280053983.8

(22) 申请日 2022.08.03

(30) 优先权数据

2021-129260 2021.08.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/029827 2022.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/013687 JA 2023.02.09

(71) 申请人 日华化学株式会社

地址 日本福井县

(72) 发明人 坂下真一 梅村深雪 堀口泰士郎

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 吴宗颐

(51) Int.Cl.

A01N 57/12 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A61L 2/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书42页

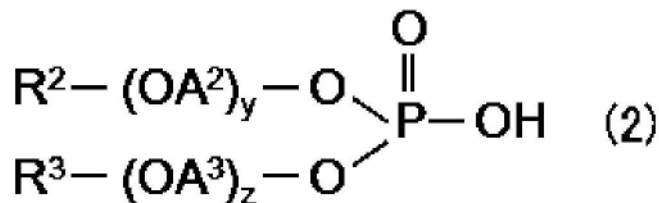
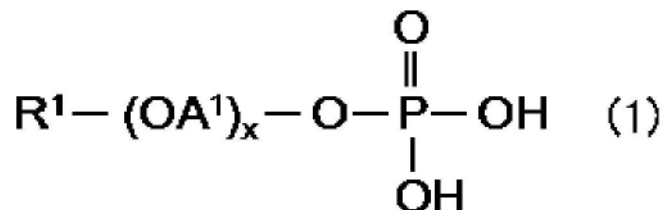
(54) 发明名称

抗菌/抗病毒剂组合物、抗菌/抗病毒性结构体、及抗菌/抗病毒性结构体的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗病毒性优异的抗菌/抗病毒剂组合物。本发明的抗菌/抗病毒剂组合物包含具有碳数8~20的烷基的磷酸单酯或其盐和具有碳数8~20的烷基的磷酸二酯或其盐中的至少一方。

1. 抗菌/抗病毒剂组合物,其包含以下的至少一方:  
 下述通式(1)表示的磷酸单酯或其盐,和  
 下述通式(2)表示的磷酸二酯或其盐;



在式(1)和(2)中,

$R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为碳数8~20的烷基,  
 $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 各自独立地为碳数2~4的亚烷基,  
 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为0~10的整数。

2. 权利要求1所述的抗菌/抗病毒剂组合物,其中,上述 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 具有支链。

3. 抗菌/抗病毒性结构体,其具备:

基材,和

权利要求1或2所述的抗菌/抗病毒剂组合物。

4. 抗菌/抗病毒性结构体的制造方法,其包括使权利要求1或2所述的抗菌/抗病毒剂组合物与基材接触。

## 抗菌/抗病毒剂组合物、抗菌/抗病毒性结构体、及抗菌/抗病毒性结构体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本申请公开了抗菌/抗病毒剂组合物(抗菌和抗病毒剂组合物)、抗菌/抗病毒性结构体(抗菌和抗病毒性结构体)以及抗菌/抗病毒性结构体(抗菌和抗病毒性结构体)制造方法。

### 背景技术

[0002] 已知有以表面活性剂为有效成分的各种抗菌/抗病毒剂组合物。例如,专利文献1中公开了以十二烷基硫酸钠为有效成分的病毒灭活剂。另外,专利文献2中公开了利用选自聚山梨酯的非离子性表面活性剂使脂质包膜病毒失活的方法。

现有技术文献

[0003] 专利文献

专利文献1:日本特开2005-095112号公报告

专利文献2:特开平10-234362号公报告

### 发明内容

发明要解决的课题

[0004] 现有的抗菌/抗病毒剂组合物在抗病毒性方面有改善的余地。

解决课题的手段

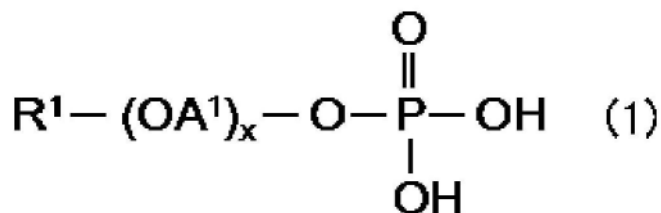
[0005] 本申请作为用于解决上述课题的手段之一

公开了一种抗菌/抗病毒剂组合物,其含有以下的至少一者:

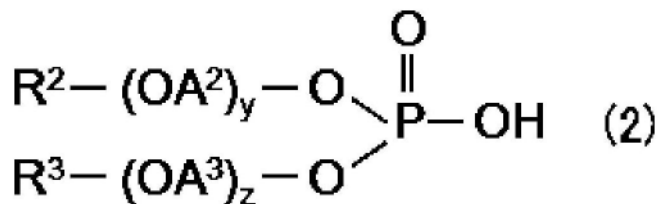
下述通式(1)表示的磷酸单酯或其盐,和

下述通式(2)表示的磷酸二酯或其盐;

[化1]



[化2]



[0008] 在式(1)和(2)中,

$R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为碳数8~20的烷基,

$A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 各自独立地为碳数2~4的亚烷基，  
 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为0~10的整数。

[0009] 在本公开的抗菌/抗病毒剂组合物中，上述 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 可以具有支链。

[0010] 作为解决上述课题的手段之一，本申请公开了一种抗菌/抗病毒性结构体，其具备基材和本公开的抗菌/抗病毒剂组合物。

[0011] 作为解决上述课题的手段之一，本申请公开了一种抗菌/抗病毒性结构体的制造方法，其包括使本公开的抗菌/抗病毒剂组合物与基材接触。

发明效果

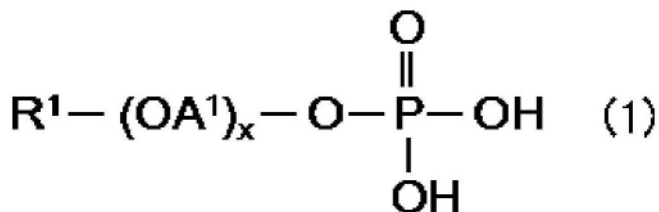
[0012] 本公开的抗菌/抗病毒剂组合物具有优异的抗病毒性。

### 具体实施方式

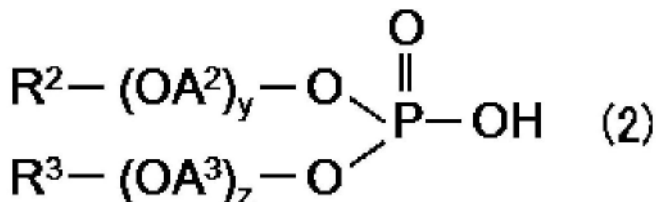
[0013] 1. 抗菌/抗病毒剂组合物

根据一实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物包含由下述通式(1)表示的磷酸单酯或其盐和由下述通式(2)表示的磷酸二酯或其盐中的至少一者。

[0014] [化3]



[0015] [化4]



[0016] 在式(1)和(2)中，

$R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为碳数8~20的烷基，  
 $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 各自独立地为碳数2~4的亚烷基，  
 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为0~10的整数。

[0017] 1.1 磷酸单酯/二酯的化学结构

在式(1)和(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为碳数8~20的烷基。这样的，当 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 的碳数为8~20时，表现出优异的抗病毒性。该碳数的下限优选为9以上，上限优选为18以下，更优选为16以下，进一步优选为15以下。 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 可以各自具有直链或支链，特别是在 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 具有支链的情况下，抗病毒性容易更优异。

[0018] 在式(1)和(2)中， $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为0~10的整数。从抗病毒性的观点考虑，优选 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 小。具体而言，当 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为0~8的整数，特别是0~5的整数时，抗病毒性容易更优异。

[0019] 在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中，上述单/二酯的至少一部分可以以盐的

形态被含有。作为盐,可举出:碱金属盐、烷基胺盐、烷醇胺盐、季铵盐等。

[0020] 作为构成碱金属盐的碱金属,可举出:钠、钾、锂、铷、铯等。

[0021] 作为构成烷基胺盐的烷基胺,可举出:三甲胺、三乙胺、二丁胺、丁基二甲胺等。

[0022] 作为构成烷醇胺盐的烷醇胺,可举出:二甲基单乙醇胺、甲基二乙醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙基乙醇胺等。

[0023] 在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中,上述磷酸单酯或其盐与上述磷酸二酯或其盐的比率(质量比)没有特别限定。例如,磷酸单酯或其盐与磷酸二酯或其盐的比率为0:100~100:0,优选为10:90~90:10,更优选为20:80~80:20。

[0024] 在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中,上述单/二酯或其盐的含量可以根据该组合物的用途适当调整。在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中,只要含有上述单酯或其盐和上述二酯或其盐中的至少一者即可,也可以含有两者。关于组合物中的成分含量的详细情况将在后面叙述。

[0025] 1.2其他成分

本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物除了上述的单/二酯或其盐之外,还可以含有其他成分。作为其他成分,例如可举出:水、有机溶剂。另外,作为其他成分,还可以含有后述的各种树脂。进而,作为其他成分,还可以含有各种添加剂。予以说明,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物除了上述的单/二酯或其盐之外,还可以含有除此以外的抗病毒成分。或者,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物也可以仅含有上述的单/二酯或其盐作为抗病毒成分。

[0026] 使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物处理各种结构体时,例如使用上述的单/二酯或其盐和任意的树脂既可以用水系处理,也可以用非水系(除了使用有机溶剂的情况以外,还包括不使用溶剂的情况)处理。作为与单/二酯或其盐一起使用的树脂,例如可举出:具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物、环氧化合物、三聚氰胺化合物、酚化合物、氧杂环丁烷树脂、脲醛树脂、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯乙烯树脂、有机硅树脂、丙烯酸有机硅共聚树脂、聚烯烃树脂、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯化聚烯烃树脂等。这些树脂可以单独使用1种或并用2种以上。以下,对于用水系处理的情况和用非水系处理的情况的每一种,例示本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中所含的适宜成分。

[0027] 1.2.1水系的抗菌/抗病毒剂组合物中所含的适宜成分

(1)水系聚氨酯树脂

对各种结构体,使用上述的单/二酯或其盐和树脂用水系处理时,作为该树脂,可以使用水系聚氨酯树脂。换言之,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以含有上述的单/二酯或其盐、水系聚氨酯树脂和水。

[0028] 水系聚氨酯树脂例如可以是使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物与具有阴离子性基团(羧基、羧酸酯基、磺基、磺酸盐基等中的至少1种)和2个以上活性氢的化合物反应而得到的异氰酸酯基末端预聚物的中和物在水中乳化分散(以下,将分散或乳化称为“乳化分散”),然后使用胺系扩链剂在水中进行扩链反应而得到的水系聚氨酯树脂。予以说明,本申请所说的水系聚氨酯树脂是指在水中具有乳化分散性的聚氨酯树脂。具体而言,本申请所说的水系聚氨酯树脂,在调制成该聚氨酯树脂的浓度为35质量%的乳化分散液(溶剂:水)

后,在大气压下将该乳化分散液在20℃下静置12小时,也未观察到分离或沉降。

[0029] 对构成水系聚氨酯树脂的多异氰酸酯化合物没有特别限制,例如可举出:芳族多异氰酸酯化合物、脂族多异氰酸酯化合物、脂环式多异氰酸酯化合物等。作为芳族多异氰酸酯化合物,例如可举出:甲苯二异氰酸酯(TDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、萘二异氰酸酯(NDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等。作为脂族多异氰酸酯化合物,例如可举出:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。作为脂环族多异氰酸酯化合物,例如可举出:1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、降冰片烷二异氰酸酯等。这些多异氰酸酯化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。在这样的多异氰酸酯中,脂族多异氰酸酯和脂环式多异氰酸酯化合物可以对基材赋予无黄变性。特别适宜为六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯和1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷中的至少1种。

[0030] 对构成水系聚氨酯树脂的多元醇化合物没有特别限制,例如可举出:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。这些多元醇化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。特别是使用聚碳酸酯多元醇时,耐磨性良好。多元醇化合物的数均分子量没有特别限定,例如可以为1000以上3000以下。如果数均分子量在该范围内,则外观品质和耐磨性良好。

[0031] 作为聚醚多元醇,例如可举出:作为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷等碳数2~4的环氧烷的均聚物或共聚物(可以嵌段共聚,也可以无规共聚)的多元醇等。

[0032] 作为聚碳酸酯多元醇,例如可举出:由多元醇类与碳酸酯类的脱醇反应、脱酚反应等而得到的多元醇。多元醇例如可以是选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、或双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成物等中的1种或2种以上。碳酸酯类例如可以是选自碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯等中的1种或2种以上。上述聚碳酸酯多元醇可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0033] 作为聚酯多元醇,例如可举出:通过二元酸与上述多元醇类的缩聚反应而得到的聚酯多元醇。二元酸例如可以是选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、琥珀酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己基二羧酸、马来酸、富马酸等中的1种或2种以上。上述聚酯多元醇可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0034] 作为构成水系聚氨酯树脂的具有阴离子性基团和2个以上活性氢的化合物中的、具有羧基和羧酸酯基团中的至少一者的化合物,例如可举出:2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、以及它们的盐。进而,作为这样的二醇化合物,也可以使用具有羧基的二醇化合物与芳族二羧酸、脂族二羧酸等反应而得到的具有悬挂型羧基的聚酯多元醇。予以说明,也可以在上述具有羧基的二醇化合物中混合不具有羧基作为二醇成分的二醇化合物使它们反应。这些二醇化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0035] 作为构成水系聚氨酯树脂的具有阴离子性基团和2个以上活性氢的化合物中的、具有磺基和磺酸酯基团中的至少一者的化合物,例如可举出:3,4-二氨基丁磺酸、3,6-二氨基-2-甲苯磺酸、2-(2-氨基乙氨基)乙磺酸、乙二胺丙磺酸、乙二胺丁磺酸、1,2-或1,3-丙二胺-β-乙磺酸、2-(3-氨基丙氨基)-乙磺酸、2,4-二氨基苯磺酸等二氨基磺酸;以及它们的盐。这些化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0036] 水系聚氨酯树脂中的阴离子性基团的含量没有特别限定。例如,从与抗菌/抗病毒

剂(上述磷酸单/二酯)的相容性的观点考虑,水系聚氨酯树脂可以含有0.5质量%以上4.0质量%以下的阴离子性基团中的至少1种。另外,当水系聚氨酯树脂具有多个阴离子性基团时,该阴离子性基团的合计含量可以为0.5质量%以上4.0质量%以下。予以说明,羧基和羧酸酯基的含量可以通过根据原料加入量计算每100g聚氨酯树脂的COO量来求出。另外,磺基和磺酸酯基的含量可以通过根据原料加入量计算每100g聚氨酯树脂的SO<sub>3</sub>量来求出。当阴离子性基团的含量为4.0质量%以下时,手感变得更柔软,另外,更容易抑制弯曲时的白化问题。另外,通过使阴离子性基团的含量为0.5质量%以上,水系聚氨酯树脂的贮藏稳定性提高,能够更稳定的加工。

[0037] 在制备上述异氰酸酯基末端预聚物时,作为多元醇化合物,例如可以使用乙二醇、1,4-丁二醇、己二醇等低分子量多元醇。

[0038] 作为扩链剂,可举出:乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、胍、4,4'-二氨基二环己基甲烷、哌嗪、2-甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、二氨基二苯基甲烷、甲苯二胺、苯二甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、亚氨基双丙胺等低分子量多胺(1分子中含有2个以上选自伯氨基和仲氨基中的至少1种氨基的多胺化合物)等。这些扩链剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0039] 予以说明,水系聚氨酯树脂例如可以是日本特开2006-206839号公报中公开的含有磷系化合物作为阻燃成分的阻燃剂混合聚氨酯系树脂。

[0040] 接着,说明上述水系聚氨酯树脂的制造方法。

[0041] 作为制造上述异氰酸酯基末端预聚物的具体方法没有特别限制,例如可以通过以往公知的一段式的所谓一步法、多段式的异氰酸酯加聚反应法等来制造。此时的反应温度优选为40~150℃。另外,也可以在反应中或反应结束后添加不与异氰酸酯基反应的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,例如可以使用丙酮、甲乙酮、甲苯、四氢呋喃等。在反应中,根据需要可以添加二月桂酸二丁基锡、辛酸锡、二丁基二(2-乙基己酸)锡、三乙胺、三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、三(2-乙基己酸)铋等反应催化剂,或者磷酸、磷酸氢钠、对甲苯磺酸、己二酸、苯甲酰氯等反应抑制剂。

[0042] 异氰酸酯基末端预聚物中残留的异氰酸酯基的含量优选为0.2~4.5质量%。在该范围内时,其后通过多胺进行扩链而得到的水系聚氨酯树脂组合物的成膜性变得良好,另外,形成的膜变得柔软,显示出适度的柔软性。予以说明,残留的异氰酸酯基的含量可以通过以下的方法求出。

[0043] 将得到的氨基甲酸酯预聚物0.3g采集到三角烧瓶中,配合0.1N二丁胺甲苯溶液10ml,使其溶解。接着,加入几滴溴酚蓝液,用0.1N盐酸甲醇溶液滴定,可以通过下述式求出游离异氰酸酯基的含量NCO%。

$$\text{NCO}\% = (a-b) \times 0.42 \times f/x$$

a:仅滴定0.1N二丁胺甲苯溶液10ml时的0.1N盐酸甲醇液的滴定量

b:滴定反应中的组合物时的0.1N盐酸甲醇液的滴定量

f:0.1N盐酸甲醇液的因子

x:取样量。

[0044] 为了使残留的异氰酸酯基的含量在上述范围内,优选将预聚物制造时的原料异氰酸酯基/羟基的摩尔比调整为100/80~100/60。通过将异氰酸酯基/羟基的摩尔比调整到该

范围,异氰酸酯基末端预聚物具有适当的粘度,容易乳化。另外,在用抗菌/抗病毒剂组合物处理的结构体中,能够进一步软化手感,更容易防止弯曲时的白化。

[0045] 异氰酸酯基末端预聚物的阴离子性基团的中和可以在异氰酸酯基末端预聚物的制备前、制备中或制备后使用适当公知的方法进行。对用于中和这样的具有阴离子性基团的异氰酸酯基末端预聚物的化合物没有特别限制,例如可举出:三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三丁胺、N-甲基-二乙醇胺、N,N-二甲基单乙醇胺、N,N-二乙基单乙醇胺、三乙醇胺等胺类,氢氧化钾、氢氧化钠、氨等。其中,特别优选三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三丁胺等叔胺类。

[0046] 将异氰酸酯基末端预聚物的中和物乳化分散于水中时使用的乳化分散设备没有特别限制,例如可举出:均混器、均化器、分散器等。另外,在将异氰酸酯基末端预聚物的中和物乳化分散于水中时,优选使异氰酸酯基末端预聚物的中和物在0~40℃的温度范围内乳化分散于水中,极力抑制异氰酸酯基与水的反应。进而,在这样的乳化分散时,根据需要,可以添加磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、对甲苯磺酸、己二酸、苯甲酰氯等反应抑制剂。

[0047] 乳化分散于水中的异氰酸酯基末端预聚物可以使用1分子中含有2个以上选自伯氨基和仲氨基中的至少1种氨基的多胺化合物进行链增长。异氰酸酯基末端预聚物与多胺化合物的反应在20~50℃的反应温度下通常在30~120分钟内结束。

[0048] 在制造异氰酸酯基末端预聚物时使用上述有机溶剂的情况下,例如优选在扩链反应或乳化分散后在减压下在30~80℃下蒸馏除去该有机溶剂。通过这样的制备方法,可以得到水系聚氨酯树脂的乳化分散液。水系聚氨酯树脂的乳化分散液中的树脂固体成分(不挥发成分)的浓度例如可以为20%以上60%以下。树脂固体成分的浓度也可以通过添加水或蒸馏除去水来调整。

#### [0049] (2) 水系丙烯酸系树脂

对各种结构体,使用上述的单/二酯或其盐和树脂用水系处理时,作为该树脂,可以使用水系丙烯酸系树脂。换言之,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以含有上述的单/二酯或其盐、水系丙烯酸系树脂和水,也可以并用上述水系聚氨酯树脂和水系丙烯酸系树脂。在并用水系聚氨酯树脂和水系丙烯酸系树脂时,其质量比率没有特别限定,例如相对于水系聚氨酯树脂100质量份,水系丙烯酸系树脂可以为10质量份~1000质量份。

[0050] 作为构成水系丙烯酸系树脂的单体,例如可举出:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与二羧酸或其衍生物的反应产物即具有羧基的(甲基)丙烯酸酯。作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯等,作为上述二羧酸,例如可举出:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸等。这些具有羟基的(甲基)丙烯酸酯和二羧酸可以单独使用1种或并用2种以上。予以说明,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的统称,是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一方或双方。

[0051] 另外,以下化合物也可以作为单体使用:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、

(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、其他(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸锌、单(甲基)丙烯酸锌、二(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙基酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4-六氟丁基酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双(甲基)丙烯酰胺、1,2-二(甲基)丙烯酰胺乙二醇、二(甲基)丙烯酰氧基甲基三环癸烷、N-(甲基)丙烯酰氧基乙基马来酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酰亚胺等(甲基)丙烯酸酯化合物；氯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、苯乙烯衍生物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生物等乙烯基化合物；丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酰胺等丙烯酰胺类；乙烯、丙烯等 $\alpha$ -烯烃；(甲基)丙烯酸。这些单体可以单独使用1种或并用2种以上。

#### [0052] (3) 水系树脂的含量

在水系的抗菌/抗病毒剂组合物中,水系树脂(水系聚氨酯树脂或水系丙烯酸系树脂)的含量没有特别限定。例如,水系的抗菌/抗病毒剂组合物可以含有0.01质量%以上或0.02质量%以上的上述水系树脂,也可以含有50质量%以下或20质量%以下的上述水系树脂。另外,水系的抗菌/抗病毒剂组合物用水等溶剂稀释使用时,稀释后的组合物可以含有0.001质量%以上、0.005质量%以上或0.1质量%以上的上述水系树脂,也可以含有20质量%以下或10质量%以下的上述水系树脂。

#### [0053] (4) 其他成分及成分含量

水系的抗菌/抗病毒剂组合物中可以含有各种添加剂等。例如,可以含有乳化剂、增稠剂、防腐剂、缓冲材料、pH调节剂、流平剂、填料、消泡剂等。作为增稠剂,例如可举出:碱增稠型丙烯酸系树脂、缩合型增稠剂、水溶性有机高分子等。这些增稠剂可以单独使用1种或并用2种以上。作为上述碱增稠型丙烯酸系树脂,可以使用市售品。作为上述碱增稠型丙烯酸系树脂的市售品,例如可举出:ニカゾールVT-253A(日本碳化物工业株式会社制)、アロンA-20P、アロンA-7150、アロンA-7070、アロンB-300、アロンB-300K、アロンB-500(以上,东亚合成株式会社制)、ジュリマーAC-10LHP、ジュリマーAC-10SHP、レオジック835H、ジュンロンPW-110、ジュンロンPW-150(以上日本纯药株式会社制)、プライマルASE-60、プライマルTT-615、プライマルRM-5(以上,ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社制)、SNシクナーA-818、SNシクナーA-850(以上,サンノプロ株式会社制)、パラガム500(パラケム・サザン公司制)、レオレート430(エレメンティス日本株式会社制)、ネオステッカーV-420(日华化学株式会社制)等。这样的碱增稠型丙烯酸系树脂通常作为树脂的乳化分散物市售,优选在乳化分散的状态下使用。

[0054] 上述单/二酯或其盐在水系的抗菌/抗病毒剂组合物中的含量没有特别限定。例

如,水系的抗菌/抗病毒剂组合物可以含有0.01质量%以上或0.02质量%以上的上述单/二酯或其盐,也可以含有50质量%以下或20质量%以下的上述单/二酯或其盐。另外,抗菌/抗病毒剂组合物用水等溶剂稀释使用时,稀释后的组合物可以含有0.001质量%以上、0.002质量%以上、0.01质量%以上、或0.02质量%以上的上述单/二酯或其盐,也可以含有5质量%以下或4质量%以下的上述单/二酯或其盐。

[0055] 1.2.2非水系的抗菌/抗病毒剂组合物中所含的适宜成分

(1) 固化成分

对各种结构体,使用上述的单/二酯或其盐用非水系处理时,可以与上述的单/二酯或其盐一起使用固化成分。换言之,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物既可以含有上述的单/二酯或其盐和固化成分,还可以任选含有溶剂(有机溶剂)。作为固化成分,可举出:后述的热固化成分、活性能量射线固化成分等。

[0056] (1-1) 热固化成分

热固性成分为选自热固性化合物和热固性树脂中的至少1种。热固性化合物是指通过加热而反应而具有固化特性的化合物,例如可举出:具有通过在聚合引发剂的存在下加热而聚合的聚合性官能团的预聚物等、通过在固化剂或交联剂的存在下加热而固化(交联)的热固性的单体或低聚物等。另外,所谓热固化树脂是指上述热固性化合物通过加热而聚合(固化)而成的树脂,例如可举出:上述具有聚合性官能团的预聚物聚合而成的聚合物等、上述热固性的单体或低聚物的固化物或半固化物等。另外,在上述具有聚合性官能团的预聚物中,具有聚合性官能团的单体热聚合而成的预聚物也可以不使用聚合引发剂而在原样的状态下作为热固化树脂使用。如上所述,“热固化成分”是包括上述热固性化合物和上述热固化树脂两者的概念。

[0057] 作为上述热固化树脂的制造方法,没有特别限制,例如可举出:

(I) 将具有聚合性官能团单体与其他单体共聚,或者在构成预聚物的聚合物链中导入聚合性官能团,制备上述具有聚合性官能团的预聚物,然后将该具有聚合性官能团的预聚物通过在聚合引发剂的存在下加热而聚合,形成聚合物方法

(II) 将具有聚合性官能团的单体通过在聚合引发剂的存在下加热而聚合,形成聚合物的方法

(III) 将热固性的单体或低聚物通过在固化剂或交联剂的存在下加热而固化(交联),得到上述热固性的单体或低聚物的固化物或半固化物的方法等。

[0058] 作为上述热固性化合物,例如可举出:具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物、环氧化合物、三聚氰胺化合物、酚化合物、氧杂环丁烷树脂、脲醛树脂、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶等。这些热固性化合物可以单独使用1种或并用2种以上。这些热固性化合物中,丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶也可以作为热固化树脂使用。另外,固化后的丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(即,这些热固化物)也可以作为热固化树脂使用。

[0059] 另外,从抗菌/抗病毒剂组合物的作业性的观点考虑,热固化成分优选在室温(25℃)下为液态。

[0060] (1-1-1) 具有可自由基聚合的碳-碳双键的化合物

具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物是指分子内具有碳-碳双键的化合物,是通过碳-碳双键发生反应而固化的化合物。在这样的具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物中,从硬度、耐磨性、耐热性等提高的观点考虑,优选1分子内具有2个以上自由基聚合性的碳-碳双键的化合物。

[0061] 作为具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物,例如可举出:聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有丙烯酰基的化合物;聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有烯丙基的化合物;具有马来酰亚胺基的化合物、热反应性单体等。

[0062] 以下,例示优选的具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物,但抗菌/抗病毒剂组合物中使用的具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物并不限于此。

[0063] (聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有丙烯酰基的化合物)

作为构成具有丙烯酰基的聚醚的聚醚,优选碳数3~6的有机基团通过醚键重复的聚醚。这样的具有丙烯酰基的聚醚可以通过聚醚多元醇与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应而得到。

[0064] 作为构成具有丙烯酰基的聚酯的聚酯,优选碳数3~6的有机基团通过酯键重复的聚酯。这样的具有丙烯酰基的聚酯可以通过聚酯多元醇与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应而得到。

[0065] 作为构成具有丙烯酰基的聚碳酸酯的聚碳酸酯,优选碳数3~6的有机基团通过碳酸酯键重复的聚碳酸酯。这样的具有丙烯酰基的聚碳酸酯可以通过聚碳酸酯多元醇与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应而得到。

[0066] 作为构成具有丙烯酰基的聚(甲基)丙烯酸酯的聚(甲基)丙烯酸酯,优选:(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯的共聚物、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与不具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯的共聚物、具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯与不具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯的共聚物等。这样的具有丙烯酰基的聚(甲基)丙烯酸酯可以通过——具有羧基的共聚物(例如,(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯的共聚物)与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯的反应、具有羟基的共聚物(例如,具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与不具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯的共聚物)与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应、或者具有缩水甘油基的共聚物(例如,具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯与不具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯的共聚物)与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应而得到。

[0067] 具有丙烯酰基的聚丁二烯可以通过——具有羧基的聚丁二烯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯的反应、具有羟基的聚丁二烯与(甲基)丙烯酸或其衍生物的反应、或者加成马来酸酐的聚丁二烯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应而得到。

[0068] 具有丙烯酰基的丁二烯-丙烯腈共聚物可以通过具有羧基的丁二烯-丙烯腈共聚物与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯的反应而得到。

[0069] (聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有烯丙基的化合物)

作为具有烯丙基的化合物,可举出:二烯丙基酯与二醇的反应产物等。作为上述二

烯丙基酯,可举出:二羧酸或其衍生物与烯丙醇的反应产物等,作为上述二羧酸,可举出:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸等。作为上述二醇,可举出:乙二醇、丙二醇、丁二醇等。

[0070] (具有马来酰亚胺基的化合物)

作为具有马来酰亚胺基的化合物,例如可举出: $N,N'$ -(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷等双马来酰亚胺化合物;二聚酸二胺与马来酸酐的反应产物;马来酰亚胺乙酸、马来酰亚胺己酸等马来酰亚胺化氨基酸与多元醇的反应产物等,其中,优选:二聚酸二胺与马来酸酐的反应产物;马来酰亚胺乙酸、马来酰亚胺己酸等马来酰亚胺化氨基酸与多元醇的反应产物。上述马来酰亚胺化氨基酸由马来酸酐与氨基乙酸或氨基己酸反应而得到。作为多元醇,优选聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚甲基丙烯酸酯多元醇。

[0071] (热反应性单体)

作为热反应性单体,例如可举出:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与二羧酸或其衍生物的反应产物即具有羧基的(甲基)丙烯酸酯。作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯等,作为上述二羧酸,例如可举出:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸等。这些具有羟基的(甲基)丙烯酸酯和二羧酸可以单独使用1种或并用2种以上。

[0072] 另外,还可以使用以下化合物作为热反应性单体:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、其他(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸锌、单(甲基)丙烯酸锌、二(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙基酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙基酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4-六氟丁基酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、 $N,N'$ -亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、 $N,N'$ -亚乙基双(甲基)丙烯酰胺、1,2-二(甲基)丙烯酰胺乙二醇、二(甲基)丙烯酰氧基甲基三环癸烷、 $N$ -(甲基)丙烯酰氧基乙基马来酰亚胺、 $N$ -(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、 $N$ -(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酰亚胺等(甲基)丙烯酸酯化合物; $N$ -乙

烯基-2-吡咯烷酮、苯乙烯衍生物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生物等乙烯基化合物。这些热反应性单体可以单独使用1种或并用2种以上。

#### [0073] (热自由基聚合引发剂)

作为上述具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物的热自由基聚合引发剂,没有特别限制,优选快速加热试验(将1g样品放在电热板上,以4℃/分钟升温时的分解开始温度)中的分解温度为40℃以上140℃以下的物质。当分解温度低于上述下限时,含有上述具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物和热自由基聚合引发剂的组合物在常温下的保存性有变差的倾向,另一方面,如果超过上述上限,则有固化时间变得极长的倾向。

[0074] 作为这样的热自由基聚合引发剂,具体而言,可举出:过氧化甲乙酮、过氧化甲基环己酮、过氧化乙酰乙酸甲酯、过氧化乙酰丙酮、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、叔丁基过氧化氢、对~~苯~~苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、叔己基过氧化氢、二枯基过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、 $\alpha$ , $\alpha'$ -双(叔丁基过氧化)二异丙基苯、过氧化叔丁基枯基、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己炔、过氧化异丁基、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化辛酰、过氧化月桂酰、过氧化肉桂酸、过氧化间甲苯酰、过氧化苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二-3-甲氧基丁基酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯、过氧化二碳酸二仲丁基酯、过氧化二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、 $\alpha$ , $\alpha'$ -双(新癸酰过氧化)二异丙基苯、过氧化新癸酸枯基酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧化新癸酸1-环己基-1-甲基乙基酯、过氧化新癸酸叔己基酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔己基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰过氧化)己烷、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧化-2-乙基己酸1-环己基-1-甲基乙基酯、过氧化-2-乙基己酸叔己基酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁基酯、过氧化异丁酸叔丁基酯、过氧化马来酸叔丁基酯、过氧化月桂酸叔丁基酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁基酯、过氧化-2-乙基己基单碳酸叔丁基酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰过氧化)己烷、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己基酯、过氧化间甲苯酰苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、过氧化烯丙基单碳酸叔丁酯、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮等。这些热自由基聚合引发剂可以单独使用1种或并用2种以上。

#### [0075] (1-1-2) 环氧化合物

环氧化合物是分子内具有1个以上缩水甘油基的化合物,是通过加热使缩水甘油基反应而形成三维网眼结构并固化的化合物。在这样的环氧化合物中,从显示充分的固化物特性的观点考虑,优选1分子中含有2个以上缩水甘油基的化合物。

[0076] 作为环氧化合物,没有特别限制,例如可举出:将双酚A、双酚F、双酚等双酚化合物或它们的衍生物、氢化双酚A、氢化双酚F、氢化双酚、环己烷二醇、环己烷二甲醇、环己烷二乙醇等具有脂环结构的二醇或它们的衍生物、丁二醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇等脂族二醇或它们的衍生物等环氧化而成的2官能化合物、具有三羟基苯基甲烷骨架、氨基苯酚

骨架等的3官能化合物、将苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、联苯芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂等环氧化而成的多官能环氧树脂等。另外,这样的环氧化合物优选单独或作为混合物在室温下为液态。由此,在室温下得到液态的抗菌/抗病毒剂组合物。予以说明,作为使二醇或其衍生物环氧化的方法,可举出:通过使二醇或其衍生物的2个羟基与表氯醇反应而变换为缩水甘油基醚而环氧化的方法等。另外,3官能以上的化合物也同样。

[0077] 另外,这样的环氧化合物也可以使用反应性的稀释剂稀释使用。作为反应性稀释剂,可举出:苯基缩水甘油基醚、叔丁基苯基缩水甘油基醚、甲酚基缩水甘油基醚等1官能的芳族缩水甘油基醚类、脂族缩水甘油基醚类等。

[0078] (环氧化合物的固化剂)

作为上述环氧化合物的固化剂,例如可举出:脂族胺、芳族胺、双氰胺、二酰肼化合物、酸酐、酚化合物等。作为上述二酰肼化合物,例如可举出:己二酸二酰肼、十二烷酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、对氧苯甲酸二酰肼等羧酸二酰肼。作为上述酸酐,可举出:邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、马来酸酐等。

[0079] 另外,作为上述环氧化合物的固化剂使用的酚化合物是1分子内具有2个以上酚性羟基的化合物。在1分子内仅具有1个酚性羟基的化合物的情况下,不能形成交联结构,固化物特性降低。另外,作为上述酚化合物,只要是1分子内具有2个以上酚性羟基的化合物即可,优选1分子内具有2个以上5个以下酚性羟基的化合物,更优选1分子内具有2个或3个酚性羟基的化合物。1分子内的酚性羟基数超过上述上限时,分子量变得过大,有抗菌/抗病毒剂组合物的粘度变得过高的倾向。作为这样的酚化合物,可举出:双酚F、双酚A、双酚S、四甲基双酚A、四甲基双酚F、四甲基双酚S、二羟基二苯基醚、二羟基二苯甲酮、四甲基双酚、亚乙基双酚、甲基亚乙基双(甲基苯酚)、亚环己基双酚、双酚等双酚类及其衍生物、三(羟基苯基)甲烷、三(羟基苯基)乙烷等3官能酚类及其衍生物、酚类与甲醛反应得到的苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等酚醛树脂及其衍生物等。

[0080] 进而,作为上述环氧化合物的固化促进剂,可举出:咪唑类、三苯基磷或四苯基磷的盐类、二氮杂双环十一碳烯等胺类化合物及其盐类等。这些固化促进剂中,优选2-甲基咪唑、2-乙基咪唑-2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-咪唑、2-甲基咪唑与2,4-二氨基-6-乙基三嗪的加成物等咪唑化合物,特别优选熔点为180℃以上的咪唑化合物。

[0081] (1-1-3) 三聚氰胺化合物

三聚氰胺化合物是三聚氰胺或其衍生物。作为三聚氰胺的衍生物,例如可举出:具有亚氨基或羟甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基等烷氧基甲基等官能团的衍生物。另外,还可举出:使具有羟甲基的三聚氰胺衍生物与低级醇反应而部分或完全醚化的化合物。作为这样的三聚氰胺化合物,具体可举出:单羟甲基三聚氰胺、二羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、四羟甲基三聚氰胺、五羟甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺等具有羟甲基的衍生物。

[0082] (1-1-4) 酚化合物

酚化合物是1分子内具有2个以上酚性羟基的化合物。作为本发明中使用的酚化合物,可举出:作为上述环氧化合物的固化剂而例示的酚化合物。

**[0083] (1-1-5) 氨基甲酸酯树脂**

氨基甲酸酯树脂是含有多元醇和多异氰酸酯的原料的反应产物,根据需要可以扩链。这样的氨基甲酸酯树脂优选具有羟基、氨基、亚氨基中的至少1种官能团的氨基甲酸酯树脂。这样的具有官能团的氨基甲酸酯树脂可以通过相对于多异氰酸酯以它们的合计量超过当量的量使用多元醇和扩链剂而得到。以下,说明氨基甲酸酯树脂的原料的各成分。

**[0084] (多元醇)**

多元醇是1分子中具有2个以上羟基的化合物。作为上述多元醇,没有特别限制,例如可举出:聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚烯烃多元醇、硅多元醇、脂族多元醇、脂环式多元醇、芳族系多元醇等。这些多元醇可以单独使用1种或并用2种以上。在这些多元醇中,从提高固化膜的耐候性、机械强度、耐磨性的观点考虑,优选聚碳酸酯多元醇。

**[0085]** 作为相对于多元醇总使用量的聚碳酸酯多元醇的使用量,从固化膜的硬度和耐候性良好的观点考虑,优选为25摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。

**[0086]** 作为聚醚多元醇,例如可举出:作为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷等碳数2~4的环氧烷的均聚物或共聚物(可以嵌段共聚,也可以无规共聚)的多元醇等。

**[0087]** 作为聚碳酸酯多元醇,例如可举出:由多元醇类与碳酸酯类的脱醇反应、脱酚反应等而得到的多元醇。作为多元醇类,例如可举出:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成物等。这些多元醇类可以单独使用1种或并用2种以上。作为碳酸酯类,例如可举出:碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯等。这些碳酸酯类可以单独使用1种或并用2种以上。另外,这样的由多元醇类和碳酸酯类的组合形成的聚碳酸酯多元醇可以单独使用1种或并用2种以上。

**[0088]** 作为聚酯多元醇,例如可举出:通过二元酸与上述多元醇类的缩聚反应而得到的聚酯多元醇。作为二元酸,例如可举出:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、琥珀酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己基二羧酸、马来酸、富马酸等。这些二元酸可以单独使用1种或并用2种以上。另外,这样的由二元酸和多元醇类的组合形成的聚酯多元醇可以单独使用1种或并用2种以上。

**[0089]** 作为聚醚酯多元醇,可举出:在上述聚酯多元醇上开环聚合环状醚而成的化合物、或将上述聚醚多元醇与上述二羧酸缩聚而成的化合物,其中,优选聚(聚四亚甲基醚)己二酸酯。

**[0090]** 聚烯烃多元醇是具有2个以上羟基的聚烯烃。上述聚烯烃多元醇可以单独使用1种或并用2种以上。作为上述聚烯烃多元醇,例如可举出:聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、和聚异戊二烯多元醇。

**[0091]** 硅多元醇是具有2个以上羟基的有机硅。上述硅多元醇可以单独使用1种或并用2种以上。作为硅多元醇,例如可举出:聚二甲基硅氧烷多元醇。

**[0092]** 作为脂族多元醇,例如可举出:乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊

二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、3,3-二羟甲基庚烷、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等。

[0093] 作为脂环式多元醇,可举出:环丙二醇、环丙烷二甲醇、环丙烷二乙醇、环丙烷二丙醇、环丙烷二丁醇、环戊二醇、环戊烷二甲醇、环戊烷二乙醇、环戊烷二丙醇、环戊烷二丁醇、环己烷二醇、环己烷二甲醇、环己烷二乙醇、环己烷二丙醇、环己烷二丁醇、环己烯二醇、环己烯二甲醇、环己烯二乙醇、环己烯二丙醇、环己烯二丁醇、环己二烯二醇、环己二烯二甲醇、环己二烯二乙醇、环己二烯二丙醇、环己二烯二丁醇、氢化双酚A、三环癸烷二醇、金刚烷基二醇等。

[0094] 在这些脂族多元醇或脂环式多元醇中,从得到固化膜的耐候性、机械强度提高的观点考虑,可举出:乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇等羟基间的碳数为1~4的多元醇;特别优选1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A等羟基夹着脂环式结构而存在于对称位置的脂环式多元醇。

[0095] 作为芳族系多元醇,可举出:双羟基乙氧基苯、对苯二甲酸双羟基乙酯、双酚-A等。

[0096] 另外,N-甲基二乙醇胺等二烷醇胺、季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、甘油、三羟甲基丙烷等也可以作为其他多元醇成分使用。

[0097] (多异氰酸酯)

多异氰酸酯是1分子中具有2个以上的异氰酸酯基和含异氰酸酯基的取代基中的一者或两者(也称为“异氰酸酯基类”)的化合物。多异氰酸酯可以单独使用1种或并用2种以上。另外,也可以是多异氰酸酯的多聚体(多异氰酸酯单体彼此反应的改性体)。进而,在一种多异氰酸酯中,异氰酸酯基类可以相同,也可以不同。另外,也可以是将多异氰酸酯的NCO基的一部分改性为氨基甲酸酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、噁唑啉、酰胺、酰亚胺、多元醇等的多异氰酸酯。此外,多核体也可以包括除此之外的异构体。

[0098] 作为含异氰酸酯基的取代基,例如可举出:含有1个以上的异氰酸酯基的碳数1~5的烷基、烯基或烷氧基。作为含异氰酸酯基的取代基的上述烷基等的碳数,优选为1~3。

[0099] 作为多异氰酸酯,例如可举出:脂族多异氰酸酯、具有脂环结构的多异氰酸酯、和芳族多异氰酸酯。

[0100] 脂族多异氰酸酯是具有脂族结构和与其结合的2个以上的异氰酸酯基类的化合物。从提高固化膜的耐候性且赋予弯曲性的观点考虑,优选脂族多异氰酸酯。作为脂族多异氰酸酯中的脂族结构,没有特别限定,优选碳数1~6的直链或支链的亚烷基。作为这样的脂族多异氰酸酯,例如可举出:亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、丙烯二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、以及将二聚酸的羧基转化为异氰酸酯基的二聚二异氰酸酯等脂族二异氰酸酯,以及三(异氰酸根合己基)异氰脲酸酯等脂族三异氰酸酯。其中,优选六亚甲基二异氰酸酯。

[0101] 从固化膜的机械强度、耐污染性的观点考虑,多异氰酸酯优选具有脂环式结构。具有脂环式结构的多异氰酸酯是具有脂环式结构和与其结合的2个以上的异氰酸酯基类的化合物。作为具有脂环式结构的多异氰酸酯中的脂环式结构,没有特别限定,优选碳数3~6的亚环烷基。作为具有脂环式结构的多异氰酸酯,例如可举出:双(异氰酸根合甲基)环己烷、

环己烷二异氰酸酯、双(异氰酸根合环己基)甲烷、双(异氰酸根合环己基)丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯(氢化TDI:)等具有脂环式结构的二异氰酸酯,以及三(异氰酸根合异佛尔酮)异氰脲酸酯等具有脂环式结构的三异氰酸酯。在这些具有脂环式结构的多异氰酸酯中,从提高固化膜的强度和密合性的观点、以及经时的着色少、可适用于需要透明性的材料的观点考虑,优选:双(异氰酸根合甲基)环己烷、环己烷二异氰酸酯、双(异氰酸根合环己基)甲烷、和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0102] 芳族多异氰酸酯是具有芳族结构和与其结合的2个以上的异氰酸酯基类的化合物。作为芳族多异氰酸酯中的芳族结构,没有特别限定,优选碳数6~13的2价芳族基团。作为这样的芳族多异氰酸酯,例如可举出:苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、苯二异氰酸酯、以及间四甲基苯二甲基二异氰酸酯、三嗪二异氰酸酯等芳族二异氰酸酯。在这些芳族多异氰酸酯中,从提高固化膜的机械强度的观点考虑,优选甲苯二异氰酸酯和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

#### [0103] (扩链剂)

扩链剂主要分类为具有2个以上羟基的化合物(短链多元醇)、具有2个以上氨基的化合物(多胺化合物)、水。其中,关于水,为了稳定地进行反应,优选尽可能降低。

[0104] 作为具有2个以上羟基的化合物,例如可举出:乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2-丁基-2-己基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂族二醇、环己烷二醇、双羟基甲基环己烷等脂环族二醇、苯二甲基二醇、双羟基乙氧基苯等具有芳环的二醇、甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷等三元醇;季戊四醇、二季戊四醇等具有4个以上羟基的醇等。

[0105] 作为具有2个以上氨基的化合物,例如可举出:2,4-或2,6-甲苯二胺、苯二甲基二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺等芳族二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,3-二氨基戊烷、2,2,4-或2,4,4-三甲基己二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺等脂族二胺、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、4,4'-二环己基甲烷二胺(氢化MDA)、亚异丙基环己基-4,4'-二胺、1,4-二氨基环己烷、1,3-双氨基甲基环己烷、三环癸烷二胺等脂环族二胺等。这些扩链剂可以单独使用1种或并用2种以上。

#### [0106] (链终止剂)

另外,为了控制氨基甲酸酯树脂的分子量,根据需要,可以使用具有1个活性氢基的链终止剂。在这样的链终止剂中,作为具有1个羟基作为活性氢基的链终止剂,可举出:乙醇、丙醇、丁醇、己醇等脂族单醇,另外,作为具有1个氨基的链终止剂,可举出:二乙胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺等脂族单胺。这些链终止剂可以单独使用1种或并用2种以上。

**[0107] (氨基甲酸酯树脂的制造方法)**

作为上述氨基甲酸酯树脂的制造方法没有特别限制,可以采用通常在实验/工业上使用的公知的方法。具体而言可举出:(1)使多元醇、多异氰酸酯及扩链剂一起反应的方法(一步法)、(2)首先使多元醇与多异氰酸酯反应来制备两端为异氰酸酯基的预聚物,然后使该预聚物与扩链剂反应的方法(两步法)。该两步法是经过以下工序的方法:通过预先使多元醇与1当量以上的多异氰酸酯反应,制备相当于氨基甲酸酯树脂的软段的两端用异氰酸酯基封端的中间体(预聚物)。通过预先制备预聚物后与扩链剂反应,具有容易调整软段部分的分子量、容易良好地进行软段和硬段的相分离、容易发挥作为氨基甲酸酯树脂的性能的特征。特别是,在扩链剂为二胺的情况下,与多元醇的羟基相比,与异氰酸酯基的反应速度大不相同,因此更优选通过两步法(预聚物法)来实施聚氨酯脲化。

**[0108] (一步法)**

所谓一步法,也称为一段法,是通过将多元醇、多异氰酸酯和扩链剂一起加入来进行反应的方法。一步法中的反应温度通常为0~250℃,但可以根据溶剂的量、所用原料的反应性、反应设备等适当设定。如果反应温度过低,则反应进行过慢,或者原料和聚合物的溶解性变低,因此有生产率降低的倾向,另一方面,如果反应温度过高,则有时会发生副反应或氨基甲酸酯树脂的分解。另外,反应也可以在减压下一边脱泡一边进行。进而,根据需要,可以添加催化剂、稳定剂等。作为催化剂,例如可举出:三乙胺、三丁胺、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、乙酸、磷酸、硫酸、盐酸、磺酸等,作为稳定剂,例如可举出:2,6-二丁基-4-甲基苯酚、硫代二丙酸二硬脂醇酯、二-β-萘基苯二胺、三(二壬基苯基)磷酸酯等。

**[0109] (两步法)**

两步法也称为预聚物法,是如下的方法:预先制造使多异氰酸酯与多元醇通常以反应当量比=1.0~10.00反应而成的预聚物,接着,向其中加入多异氰酸酯或多元醇、胺等具有活性氢的化合物,从而通过两步进行反应。特别是如下方法是有用的:使多元醇与当量以上的多异氰酸酯反应,制备含有两端异氰酸酯基的预聚物,接着,使其与作为扩链剂的短链二醇或二胺等相作用而得到氨基甲酸酯树脂的方法。

**[0110]** 通过两步法制造时,(1)可以不使用溶剂而直接使多异氰酸酯与多元醇反应来合成预聚物,直接与扩链剂相作用;(2)可以采用上述(1)的方法合成预聚物,接着将预聚物溶解于溶剂后,与扩链剂相作用;(3)可以使多异氰酸酯与多元醇在溶剂中反应而合成预聚物,直接在溶剂中与扩链剂相作用。另外,在上述(2)的方法中,既可以将扩链剂溶解于溶剂后与预聚物相作用,也可以在将预聚物溶解于溶剂的同时溶解扩链剂。

**[0111]** 两步法中的反应温度通常为0~250℃,但可以根据溶剂的量、所用原料的反应性、反应设备等适当设定。如果反应温度过低,则反应进行过慢,原料或聚合物的溶解性变低,因此有生产率降低的倾向,另一方面,如果反应温度过高,则有时会发生副反应或氨基甲酸酯树脂的分解。另外,反应也可以在减压下一边脱泡一边进行。进而,根据需要,可以添加催化剂、稳定剂等。作为催化剂,例如可举出:三乙胺、三丁胺、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、乙酸、磷酸、硫酸、盐酸、磺酸等,作为稳定剂,例如可举出:2,6-二丁基-4-甲基苯酚、硫代二丙酸二硬脂醇酯、二-β-萘基苯二胺、三(二壬基苯基)磷酸酯等。予以说明,在扩链剂为短链脂族胺等反应性高的物质的情况下,优选不添加催化剂而实施上述反应。

**[0112]** 在这样的氨基甲酸酯树脂的制造方法(一步法及两步法)中,为了调整粘度,可以

使用溶剂。溶剂可以单独使用1种或并用2种以上,可以使用公知的溶剂中的任一种。作为这样的溶剂,可举出:己烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、庚烷、壬烷、辛烷、异辛烷、癸烷等脂族系烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、枯烯、乙基苯等芳族系烃;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;乙醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚等醚系溶剂;环己酮、甲乙酮、二甲基酮、二乙基酮、二异丙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂。这些溶剂中,优选甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、甲乙酮和甲基异丁基酮。

#### [0113] (1-1-6) 优选的热固性化合物

抗菌/抗病毒剂组合物中含有的热固性化合物,在上述热固性化合物中,优选具有羟基、氨基、亚氨基中的至少1种官能团的热固性化合物,更优选具有上述官能团的氨基甲酸酯树脂、具有上述官能团的丙烯酸系树脂、具有上述官能团的聚酯树脂、具有上述官能团的乙烯-乙酸乙烯酯树脂、具有上述官能团的苯乙烯-丁二烯橡胶、具有上述官能团的环氧树脂,进一步优选具有羟基的氨基甲酸酯树脂、具有羟基的丙烯酸系树脂、具有羟基的聚酯树脂、具有羟基的乙烯-乙酸乙烯酯树脂、具有羟基的苯乙烯-丁二烯橡胶、具有羟基的环氧树脂,特别优选具有羟基的氨基甲酸酯树脂、具有羟基的丙烯酸系树脂、具有羟基的聚酯树脂、具有羟基的环氧树脂。另外,作为这样的具有官能团的热固性化合物的固化剂,可举出:多异氰酸酯单体、多异氰酸酯改性体、环氧化合物、三聚氰胺化合物、噁唑啉化合物等。

[0114] 作为具有羟基的热固性化合物的市售品,例如可举出:东丽-精细化工株式会社制的丙烯酸系树脂(商品名“コータックスLH-601”、“コータックスLH-591”)、三井化学株式会社制的丙烯酸系树脂(商品名“アルマテックス646”、“アルマテックス646SB”、“オレスターQ810”、“オレスターQ519”)、DIC公司制的丙烯酸系树脂(商品名“アルマテックスA-811”)、DIC公司制的聚酯树脂(商品名“バーノックD-161”)、和信化学工业株式会社制的氨基甲酸酯树脂(商品名“ポリウレックスエコV-HK500透明P液(主剂)”)等。

#### [0115] (1-1-7) 热固性化合物的固化剂

作为上述具有官能团的热固性化合物的固化剂,可举出:异氰酸酯系固化剂、环氧系固化剂、三聚氰胺系固化剂、噁唑啉系固化剂。

[0116] 上述异氰酸酯系固化剂是1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯。作为这样的异氰酸酯系固化剂,例如可举出:作为上述氨基甲酸酯树脂的原料例示的多异氰酸酯的单体和改性体,其中,优选脂族多异氰酸酯及其多聚体。这些多异氰酸酯可以单独使用1种或并用2种以上。

[0117] 上述环氧系固化剂是1分子中具有2个以上缩水甘油基的可交联的环氧化合物。作为这样的环氧系固化剂,可举出:作为上述环氧化合物例示的固化剂,其中,优选双酚A型液体环氧树脂、脂环式环氧化合物、三羟甲基丙烷聚缩水甘油基醚。

[0118] 作为上述双酚A型液体环氧树脂,只要是常温下为液态的树脂,就没有特别限制,也可以使用市售品。作为这样的市售品,例如可举出:EPICLON840、840-S、850、850-S、EXA-850CRP、850-LC(商品名,DIC公司制)、jER828EL、827(商品名,三菱化学株式会社制)、エポミックR-140P(商品名,三井化学株式会社制)。

[0119] 上述脂环式环氧化合物是分子内具有2个以上的环氧环烷基或环氧环烯基的化合物、或者分子内具有2个以上的至少1个环氧基与脂环单键键合的基团的化合物。作为这样

的脂环式环氧化合物,例如可举出:3',4'-环氧环己烯羧酸3,4-环氧环己烯甲基酯,3,4-环氧环己烷羧酸3',4'-环氧环己基甲基酯,3,4-环氧环己烷羧酸3,4-环氧环己基辛基酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间-二噁烷、己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯、乙烯基环己烯二噁烷、己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、3,4-环氧-6-甲基环己基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、亚甲基双(3,4-环氧环己烷)、二环戊二烯二环氧化物、乙二醇二(3,4-环氧环己基甲基)醚、双(3,4-环氧环己烷羧酸)亚乙基酯、1,2,8,9-二环氧柠檬烯、2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物、日本特开2008-214555号公报中记载的化合物。另外,作为上述脂环式环氧化合物,可以使用セロキサイド2021P、EHPE3150、EHPE3150CE、エポリドGT401(商品名,株式会社ダイセル制)等市售品。在这些脂环式环氧化合物中,从提高固化膜与部件的粘接性的观点考虑,优选2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物。

[0120] 作为三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚,例如可举出:三羟甲基丙烷二缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚及它们的混合物。另外,作为上述三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚,可以使用EX-321L(商品名,ナガセケムテックス株式会社制)等市售品。

[0121] 上述三聚氰胺系固化剂是三聚氰胺或其衍生物。作为这样的三聚氰胺系固化剂,例如可举出:作为上述三聚氰胺化合物例示的化合物。

[0122] 上述噁唑啉系固化剂是1分子中具有2个以上噁唑啉基的可交联的噁唑啉化合物。作为这样的噁唑啉系固化剂,例如可举出:含噁唑啉基单体的聚合物、含噁唑啉基单体与其他单体的共聚物等含噁唑啉基的聚合物。另外,作为上述噁唑啉系固化剂,可以使用“エポクロス”系列(商品名,日本催化剂株式会社制)等市售品。

[0123] 作为上述含噁唑啉基单体,例如可举出:2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4,4-二甲基-2-噁唑啉。这些含噁唑啉基单体可以单独使用1种或并用2种以上。

[0124] 作为上述其他单体,例如可举出:(甲基)丙烯酸烷基酯(烷基的碳数为1~14左右);丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、苯乙烯磺酸及其盐(钠盐、钾盐、铵盐、叔胺盐等)等不饱和羧酸类;丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈类;(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(烷基:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等)等不饱和酰胺类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基醚类;乙烯、丙烯等 $\alpha$ -烯烃类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯等含卤素的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和单体类;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和芳族单体。它们可以单独使用1种或并用2种以上。

[0125] (1-2) 活性能量射线固化成分

活性能量射线固化成分含有具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物,具有利用紫外线等活性能量射线在短时间内聚合固化的特性。作为这样的具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物,从容易形成三维网眼结构的观点考虑,优选1分子内具有2个以上自由基

聚合性的碳-碳双键的化合物。

[0126] 作为上述具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物,例如可举出:作为含有多元醇、多异氰酸酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的原料的反应产物的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物;活性能量射线反应性单体;聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有丙烯酰基的化合物;聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有烯丙基的化合物;具有马来酰亚胺基的化合物等。

[0127] (1-2-1) 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物

聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物是包含多元醇、多异氰酸酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的原料的反应产物。这样的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以单独使用1种或并用2种以上。以下,说明聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的原料的各成分。

[0128] (多元醇)

多元醇可以从作为热固化成分即氨基甲酸酯树脂中使用的多元醇所例示的多元醇中适当选择使用。对于优选的多元醇,可以与上述相同。

[0129] (多异氰酸酯)

多异氰酸酯可以从作为热固化成分即氨基甲酸酯树脂中使用的多异氰酸酯所例示的多异氰酸酯中适当选择使用。对于优选的多异氰酸酯,可以与上述相同

[0130] ((甲基)丙烯酸羟基烷基酯)

(甲基)丙烯酸羟基烷基酯是具有1个以上的羟基、1个以上的(甲基)丙烯酰基和碳数1~30的烃基的化合物。(甲基)丙烯酸羟基烷基酯可以单独使用1种或并用2种以上。

[0131] 作为上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,例如可举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己基酯、(甲基)丙烯酸环己烷二甲醇酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯与己内酯的加成反应产物、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯与己内酯的加成反应产物、缩水甘油基醚与(甲基)丙烯酸的加成反应产物、二醇的单(甲基)丙烯酸酯体、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。其中,从得到的固化膜的机械强度的观点考虑,特别优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯等(甲基)丙烯酰基与羟基之间具有碳数2~4的亚烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0132] (其他成分)

上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物在其原料中还可以含有其他成分。作为这些其他成分,例如可举出扩链剂。扩链剂可以从作为热固化成分的氨基甲酸酯树脂中使用的那些所例示的扩链剂中适当选择使用。

[0133] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物中的总异氰酸酯基的量和羟基及氨基等与异氰酸酯基反应的总官能团的量通常理论上为当摩尔,用摩尔%表示。

[0134] 即,关于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物中的上述多异氰酸酯、多元醇、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯及其他原料化合物的使用量,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物中的总异氰酸酯基的量和与其反应的总官能团的量为当摩尔或以相对于异氰酸酯基的官能团的摩尔%计为50摩尔%以上200摩尔%以下的量。

[0135] 在制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物时,相对于(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、具

有2个以上羟基的多元醇化合物、以及扩链剂等含有与异氰酸酯反应的官能团的化合物的总使用量, (甲基)丙烯酸羟基烷基酯的使用量通常为10摩尔%以上(优选为15摩尔%以上,更优选为25摩尔%以上),另外,通常为70摩尔%以下(优选为50摩尔%以下)。根据该比例,能够控制得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的分子量。随着(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的比例变多,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的分子量有变小的倾向,随着比例变少,分子量有变大的倾向。

[0136] 在聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物为含有扩链剂的反应产物的情况下,作为相对于多元醇与扩链剂结合而成的化合物的总使用量的多元醇的使用量,从液体稳定性提高的观点考虑,优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为95摩尔%以上。

[0137] (聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的制造方法)

聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过使上述多异氰酸酯与上述多元醇和上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯发生加成反应来制造。在此,当并用上述扩链剂等作为原料时,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过使上述多异氰酸酯与上述的除此以外的其他原料化合物发生加成反应来制造。这些加成反应可以用公知的任何方法进行。作为这样的方法,例如可举出以下的(i)~(iii)的方法。

(i) 使上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯以外的成分在异氰酸酯基过剩的条件下反应,得到异氰酸酯末端氨基甲酸酯预聚物,然后使该异氰酸酯末端氨基甲酸酯预聚物与上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯反应的预聚物法。

(ii) 同时一并添加全部成分使它们反应的一步法。

(iii) 预先使上述多异氰酸酯与上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯反应,合成分子中同时具有(甲基)丙烯酰基和异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯预聚物,然后使得到的预聚物与除其以外的原料成分反应的方法。

[0138] 其中,根据(i)的方法,上述氨基甲酸酯预聚物是使上述多异氰酸酯与上述多元醇发生氨基甲酸酯化反应而成的,上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物由于具有使末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物与上述(甲基)丙烯酸羟基烷基酯发生氨基甲酸酯化反应而成的结构,因此分子量可以控制,在两端可引入丙烯酰基。从这样的观点考虑,优选(i)的方法。

[0139] 在制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物时,为了调整粘度,可以使用溶剂。溶剂可以单独使用1种或并用2种以上,可以使用公知的溶剂中的任一种。作为这样的溶剂,可举出:己烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、庚烷、壬烷、辛烷、异辛烷、癸烷等脂族系烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、枯烯、乙基苯等芳族系烃;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;乙醚、二异丙基醚、甲基叔丁基醚等醚系溶剂;环己酮、甲乙酮、二甲基酮、二乙基酮、二异丙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂。这些溶剂中,优选甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮、甲乙酮和甲基异丁基酮。溶剂通常相对于100质量份活性能量射线固化性聚合物组合物,可以使用300质量份以下。

[0140] 在制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物时,从反应速度变高、制造效率提高的观点考虑,反应温度通常为20°C以上(优选40°C以上、更优选60°C以上)。另外,从不易发生 $\alpha$ -Hナート化反应等副反应的观点考虑,反应温度通常为120°C以下(优选为100°C以下)。另

外,在反应液中加入溶剂时,反应温度优选为该溶剂的沸点以下,在加入(甲基)丙烯酸酯时,从防止(甲基)丙烯酰基的从反应的观点考虑,反应温度优选为70℃以下。反应时间通常为5~20小时左右。

[0141] 作为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物制造时的加成反应催化剂,可以从可得到本发明效果的范围中选择,例如可举出:以月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二辛基锡、三(2-乙基己酸)铋、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、四(乙酰丙酮)钛、二辛氧基二辛酸钛、双(乙酰乙酸乙酯)二异丙氧基钛酸酯等为代表的公知的氨基甲酸酯聚合催化剂。加成反应催化剂可以单独使用1种或并用2种以上。这些加成反应催化剂中,从环境适应性、催化剂活性和保存稳定性的观点考虑,优选三(2-乙基己酸)铋。

[0142] 在制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物时,在反应液中加入(甲基)丙烯酰基的情况下,可以并用阻聚剂。作为这样的阻聚剂,例如可举出:对苯二酚、对苯二酚单乙醚、二丁羟基甲苯等苯酚类,吩噻嗪、二苯胺等胺类,二硫代氨基甲酸二丁酯、铜等铜盐、乙酸锰等锰盐、硝基化合物、亚硝基化合物等。阻聚剂可以单独使用1种或并用2种以上。这些阻聚剂中,优选酚类。

[0143] 另外,各原料成分的加入比与上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的组成基本上相同(优选相同)。

#### [0144] (1-2-2) 活性能量射线反应性单体

作为活性能量射线反应性单体,例如可举出:芳族乙烯基单体类、乙烯基酯单体类、乙烯基醚类、烯丙基化合物类、(甲基)丙烯酰胺类、及(甲基)丙烯酸酯类,具体而言,例如可举出:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯等芳族乙烯基系单体类;乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、己二酸二乙烯基酯等乙烯基酯单体类;乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等乙烯基醚类;邻苯二甲酸二烯丙基酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、烯丙基缩水甘油基醚等烯丙基化合物类;丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、亚甲基双丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸吗啉酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯等单官能(甲基)丙烯酸酯;以及二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯( $n=5\sim 14$ )、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯( $n=5\sim 14$ )、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯( $n=3\sim$

16)、二(甲基)丙烯酸聚(1-甲基丁二醇)酯( $n=5\sim 20$ )、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙基酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧丙基酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷聚氧乙基酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷聚氧丙基酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚F环氧二(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯。这些活性能量射线反应性单体可以单独使用1种或并用2种以上。

[0145] 在这些活性能量射线反应性单体中,在要求涂布性的用途中,优选(甲基)丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸三甲基环己基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯等分子内具有环结构的单官能(甲基)丙烯酸酯。另一方面,在要求得到的固化膜的机械强度的用途中,优选:二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0146] (1-2-3) 聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有丙烯酰基的化合物

聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有丙烯酰基化合物可以从作为上述热固化成分即具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物而使用的化合物所例示的化合物中适当选择使用。关于优选的化合物,可以与上述相同。

[0147] (1-2-4) 聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有烯丙基的化合物

聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯或丁二烯-丙烯腈共聚物中具有烯丙基的化合物可以从作为上述热固化成分即具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物而使用的化合物所例示的化合物中适当选择使用。关于优选的化合物,可以与上述相同。

[0148] (1-2-5) 具有马来酰亚胺基的化合物

具有马来酰亚胺基的化合物可以从作为上述热固化成分即具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物而使用的化合物所例示的化合物中适当选择使用。关于优选的化合物,可以与上述相同。

[0149] 作为活性能量射线固化成分,这些具有自由基聚合性的碳-碳双键的化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0150] (1-2-6) 优选的活性能量射线固化成分

特别是,从能够得到高硬度且弯曲性优异、进而对部件(结构体)的密合性良好的固化膜、另外能够进行组合物的广泛的粘度调整的观点考虑,优选含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、具有丙烯酰基的化合物、具有烯丙基的化合物和具有马来酰亚胺基的化合物中的1种或2种以上和活性能量射线反应性单体的固化成分。

[0151] 进而,在固化成分中,相对于该成分全体,以1质量%以上45质量%以下的比例含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、具有丙烯酰基的化合物、具有烯丙基的化合物和具有马来酰亚胺基的化合物中的1种或2种以上、且以55质量%以上99质量%以下的比例含有活性能量射线反应性单体。

[0152] (1-2-7) 活性能量射线聚合引发剂

在抗菌/抗病毒剂组合物中,主要为了提高通过紫外线、电子束等活性能量射线照射进行的聚合反应的开始效率等,优选还含有活性能量射线聚合引发剂。作为这样的活性能量射线聚合引发剂,一般使用具有通过光产生自由基的性质的化合物即光自由基聚合引发剂,可以使用公知的任何光自由基聚合引发剂。上述聚合引发剂可以单独使用1种或并用2种以上。

[0153] 作为光自由基聚合引发剂,例如可举出:二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4,4-双(二乙氨基)二苯甲酮、4-苄基二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、噻吨酮、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、氯噻吨酮、2-乙基蒽醌、叔丁基蒽醌、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、甲基苯甲酰基甲酸酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2,6-二甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮。

[0154] 其中,从固化速度快、能够充分增大交联密度的观点考虑,优选:二苯甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、和2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮,更优选1-羟基环己基苯基酮,2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮。

[0155] 另外,在抗菌/抗病毒剂组合物中,在同时含有自由基聚合性基团和具有环氧基等阳离子聚合性基团的化合物的情况下,作为聚合引发剂,也可以与上述光自由基聚合引发剂一起含有光阳离子聚合引发剂。光阳离子聚合引发剂也可以使用公知的任何一种。

[0156] 作为这些光聚合引发剂的含量,从不易发生引发剂分解物导致的机械强度的降低的观点考虑,相对于活性能量射线反应性成分的合计100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0157] (1-2-8) 光敏剂

另外,在抗菌/抗病毒剂组合物中,可以并用上述光自由基聚合引发剂和光敏剂。光敏剂可以以与聚合引发剂相同的目地使用。光敏剂可以单独使用1种或并用2种以上,可以使用公知的光敏剂中的任一种。作为这样的光敏剂,例如可举出:乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸戊酯、和4-二甲氨基苯乙酮。作为上述光敏剂的含量,从不易发生交联密度降低而引起的

机械强度降低的观点考虑,相对于活性能量射线反应性成分的合计100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0158] (2) 其他成分及成分含量

在非水系的抗菌/抗病毒剂组合物中,也可以使用各种材料作为其他添加剂。其他添加剂可以单独使用1种或并用2种以上。作为这样的其他添加剂,例如,除了抗氧化剂(例如2,6-二丁基-4-甲基苯酚(BHT)以外,还可举出:サンケミカル株式会社制的“CYANOX1790”、BASF日本公司制的“IRGANOX245”及“IRGANOX1010”、住友化学株式会社制的“Sumilizer GA-80”等市售品);光稳定剂(例如,BASF日本公司制的“TINUVIN622LD”及“TINUVIN765”、三共生命科技株式会社制的“SANOL LS-2626”及“SANOL LS-765”等市售品);紫外线吸收剂(例如,BASF日本公司制的“TINUVIN328”及“TINUVIN234”等市售品);有机硅化合物(例如,二甲基硅氧烷聚氧化烯共聚物等);添加型及反应型阻燃剂(例如,红磷、有机磷化合物、磷和含卤素的有机化合物、含溴或氯的有机化合物、多磷酸铵、氢氧化铝、氧化锑等);颜料(例如,二氧化钛等);染料;着色剂(例如,炭黑等);水解抑制剂(例如,碳二亚胺化合物等);填料类(例如,玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、云母、氧化锌、氧化钛、云母、滑石、高岭土、金属氧化物、金属纤维、铁、铅、金属粉、碳纤维、炭黑、石墨、碳纳米管、C60等富勒烯类、三聚氰胺、白土等);热稳定剂、耐指纹剂、表面亲水化剂、抗静电剂、增滑剂、增塑剂、脱模剂、消泡剂、流平剂、防沉降剂、表面活性剂、触变性赋予剂、润滑剂、阻燃助剂、阻聚剂、填充剂、硅烷偶联剂、油剂、柔软剂、交联剂、拒水拒油剂、防雾剂、触感赋予剂等改性剂类;色相调节剂等着色剂类;以及上述热固化成分以外的单体或/及其低聚物、催化剂、固化促进剂类等。作为这样的其他添加剂的含量,从不易发生交联密度降低引起的机械强度降低的观点考虑,相对于上述固化成分100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0159] 在非水系的抗菌/抗病毒剂组合物中,作为上述单/二酯或其盐的含量,没有特别的限制,但从固化膜的硬度降低少、能得到优异的抗病毒性的观点考虑,相对于上述固化成分100质量份,优选为0.1质量份以上50质量份以下,更优选0.2质量份以上且30质量份以下,特别优选0.5质量份以上且20质量份以下。

[0160] 在抗菌/抗病毒剂组合物中,根据用于形成涂膜的涂布方式,以调整粘度为目的,可以配合溶剂。溶剂可以单独使用1种或并用2种以上,可以使用公知的溶剂中的任一种。作为这样的溶剂,优选:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;异丙醇、异丁醇等醇类;二噁烷、四氢呋喃等醚类;己烷、环己烷等脂族或脂环式烃类;甲苯、二甲苯等芳族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;氯苯、三氯乙烯、四氯乙烯等卤代烃; $\gamma$ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等非质子性极性溶剂。溶剂通常相对于100质量份上述固化成分可以使用500质量份以下。另外,在配合了溶剂的抗菌/抗病毒剂组合物中,作为上述的单/二酯或其盐的浓度,没有特别限制,但相对于组合物全体,优选为0.01质量%以上30质量%以下,更优选为0.02质量%以上20质量%以下,特别优选为0.04质量%以上10质量%以下。

[0161] 抗菌/抗病毒剂组合物的粘度可以根据其用途和使用方式等适当调节,但从操作性、涂布性、成形性、立体造型性等的观点考虑,采用E型粘度计(转子1°34' × R24)在25℃下测定的粘度优选为10mPa·s以上,更优选为100mPa·s以上,另外,优选为100000mPa·s以

下,更优选为 $50000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。粘度的调节可以根据上述固化成分的含量、其他成分的种类和含量等适当调整。

[0162] 抗菌/抗病毒剂组合物可以通过混合单/二酯或其盐、上述固化成分、以及根据需要的固化剂、其他添加剂、溶剂来制备。作为混合方法没有特别限定,可举出:以往公知的混合、分散方法等。也可以使用均质搅拌机、分散机、双辊研磨机、三辊研磨机、珠磨机、球磨机、砂磨机(ball mill)、卵磨机、转筒筛、砂磨(sand grinder)、セグバリ磨碎机、行星式搅拌机、高速叶轮分散机、高速石磨机、高速冲击磨机、捏合机、均化器、超声波分散机等分散机。

[0163] 作为抗菌/抗病毒剂组合物的涂布方法,可以应用:棒涂法、涂布器、幕涂流动涂布法、辊涂法、喷雾法、凹版涂布法、逗号涂布法、逆辊式涂布法、唇式涂布法、模具涂布法、狭缝式涂布法、气刀涂布法、浸涂法等公知的方法,其中优选棒涂法和凹版涂布法。

#### [0164] 2. 抗菌/抗病毒性结构体及其制造方法

本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以作为用于对各种结构体至少赋予抗病毒性的处理剂使用。例如,通过使本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物与各种结构体接触,可以至少赋予该结构体抗病毒性。此时,抗菌/抗病毒剂组合物以处理液或涂料等液态形式使用。或者,也可以通过附着有本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物的各种结构体,擦拭其他各种结构体的表面。具体而言,例如,可以作为将抗菌/抗病毒剂组合物浸渍到基材等中的擦拭用片材使用。或者,可以通过本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物进行手指或器具等的消毒。此时,例如可以在喷雾瓶中填充抗菌/抗病毒剂组合物来使用。

[0165] 如上所述,可以使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物对各种结构体赋予抗病毒性。例如,本实施方式的抗菌/抗病毒性结构体具备基材和上述抗菌/抗病毒剂组合物。另外,本实施方式的抗菌/抗病毒性结构体的制造方法包括使上述抗菌/抗病毒剂组合物与基材接触。

#### [0166] 2.1 基材

作为构成结构体的基材,可举出各种材料。例如,基材可以是塑料、玻璃、金属、木材、涂装涂膜或合成皮革等。基材的形状没有特别限定,可以根据结构体的用途适当决定。

#### [0167] 2.2 水系处理

使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物对基材用水系进行处理时,抗菌/抗病毒剂组合物对基材的附着量没有特别限定。例如,抗菌/抗病毒剂(单/二酯或其盐)对基材的附着量可以为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上或 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上,可以为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下或 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。抗菌/抗病毒剂的附着量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,可得到更高的抗病毒效果。抗菌/抗病毒剂的附着量超过 $20\text{g}/\text{m}^2$ 时,抗菌/抗病毒剂的效果饱和,可能其以上的性能提高少。另外,当抗菌/抗病毒剂组合物含有水系聚氨酯树脂时,水系聚氨酯树脂对基材的附着量可以为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上或 $0.06\text{g}/\text{m}^2$ 以上,可以为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下或 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。水系聚氨酯树脂的附着量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,抗病毒剂的耐久性进一步提高。水系聚氨酯树脂的附着量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,可以使手感更加柔软。

[0168] 抗菌/抗病毒性结构体还可以具有其他添加剂等。作为这样的添加剂等,例如可举出:着色剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、柔软剂、交联剂或其他热塑性树脂等。

[0169] 使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物对基材用水系处理时,该抗菌/抗病毒剂组合物也可以如上所述由含有单/二酯或其盐和水系树脂的处理液(分散液)构成,此时,通过使该处理液与基材接触,可以在基材上附着抗菌/抗病毒剂组合物。例如,制成含有10~80重量%上述单/二酯或其盐的水系分散体或溶液、水/醇溶液或乳化液,将水系聚氨酯树脂制成固体成分(不挥发成分)为10~50重量%的水系分散体或乳化液,然后将它们用醇和/或水稀释至规定浓度,可以制成用于对基材赋予抗病毒性的处理液。

[0170] 处理液中的单/二酯或其盐的浓度(抗菌/抗病毒剂的有效成分浓度)例如可以为0.001质量%以上、0.002质量%以上、0.01质量%以上或0.02质量%以上,可以为5质量%以下或4质量%以下。当单/二酯或其盐的浓度为0.001质量%以上4质量%以下时,性能和成本的平衡优异。作为构成处理液的溶剂,可以使用水系溶剂(水或水与有机溶剂的混合物)。作为有机溶剂,例如可以使用乙醇、丙醇、丙酮、乙腈等。另外,处理液中水系树脂的浓度(树脂的有效成分浓度)例如可以为0.001质量%以上、0.005质量%以上、或0.1质量%以上,也可以为20质量%以下、或10质量%以下。当处理液中水系树脂的浓度(树脂的有效成分浓度)为0.001质量%以上且20质量%以下时,性能和成本的平衡优异。

[0171] 在任何情况下,首先用水系溶剂稀释上述的单/二酯或其盐以及水系聚氨酯树脂等至规定浓度,调制处理液。接着,使该处理液与基材接触,制造具有抗病毒性的结构体。

[0172] 作为使处理液与基材接触的方法,例如可举出:涂布法、喷雾法等。

[0173] 当用涂布法处理时,可以将抗菌/抗病毒剂组合物调整为具有适当的粘度,将组合物(处理液)涂布在基材上后使其干燥,将单/二酯或其盐固定在基材上。作为涂布方法,没有特别限定,例如可举出:凹版辊加工、喷雾加工、辊涂加工、喷雾印刷加工、转印印刷加工、丝网印刷加工等。

[0174] 用含有单/二酯或其盐和水系聚氨酯树脂等的处理液处理基材后,根据需要清洗,可以自然干燥,也可以加热干燥。在加热干燥的情况下,例如可以使用环式干燥机、网式干燥器、烤箱、加热装置等装置。赋予了含有单/二酯或其盐和水系聚氨酯树脂等的处理液的基材的干燥/热处理温度可以为80~190℃,优选为100~160℃。处理时间可以为30秒以上或1分钟以上、10分钟以下、或30分钟以下。

[0175] 另外,上述抗菌/抗病毒剂组合物可以为2液型。即,可以准备含有水系聚氨酯树脂的第1液和含有单/二酯或其盐的第2液,使一方的液体与基材接触后,再使另一方的液体与基材接触,由此制造抗病毒性结构体。此时,可以在基材的表面附着抗菌/抗病毒剂组合物。

### [0176] 2.3非水系处理

在使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物对基材用非水系处理时,处理后的结构体可以在其表面具备固化膜。以下,说明固化膜及具备该固化膜的结构体。

[0177] 固化膜是上述抗菌/抗病毒剂组合物的固化物,除了抗病毒性以外,还可以具备例如抗病毒速效性和透明性。这样的固化膜可以通过对由上述抗菌/抗病毒剂组合物形成的涂膜根据需要清洗后,实施固化处理而形成。固化处理可以根据固化成分来选择,例如可举出:利用自然干燥或加热干燥的热固化处理、利用活性能量射线的固化处理等。

#### [0178] 2.3.1热固化处理

加热干燥可以使用环式干燥机、网式干燥器、烤箱、加热装置等公知的加热干燥装置进行。

[0179] 作为自然干燥或加热干燥的处理温度,可以根据抗菌/抗病毒剂组合物中所含的上述热固化成分适当设定,优选为5~190℃,更优选为10~160℃。另外,关于自然干燥或加热干燥的处理时间,可以根据抗菌/抗病毒剂组合物中所含的上述热固化成分适当设定,优选30秒~24小时,更优选1~30分钟。

[0180] 作为固化膜的膜厚,可以根据目标用途适当决定,优选1μm以上,更优选3μm以上,特别优选5μm以上,另外,优选200μm以下,更优选100μm以下,特别优选50μm以下,最优选20μm以下。固化膜的膜厚低于上述下限时,有时固化后的外观性和功能性的表现不充分,另一方面,如果超过上述上限,有时内部固化性和三维加工适应性不充分。

[0181] 具有上述固化膜的结构体具有基材和由配置在上述基材表面的上述固化膜形成的层。该结构具有优异的抗病毒性。另外,在基材具有透明性的情况下,透明性也优异。

[0182] 在结构体中,由上述固化膜形成的层可以直接配置在上述基材的表面,也可以在由上述固化膜形成的层与上述基材之间进一步配置上述固化膜和上述基材以外的其他层。另外,在结构体中,也可以在由上述固化膜形成的层和上述基材构成的层叠体的外侧,进一步配置上述固化膜和上述基材以外的其他层。

[0183] 作为这样的具有固化膜的结构体的制造方法,例如可举出:

(1) 在上述基材上以未固化的状态层叠包含由抗菌/抗病毒剂组合物形成的涂膜的所有层,根据需要清洗后,通过自然干燥或加热干燥使其固化的方法。作为在未固化的状态下层叠多个层的方法,没有特别限制,可举出:在未固化的状态下形成下层后,在其上以未固化的状态形成上层的逐次涂布法;使用多个狭缝以未固化的状态同时形成2层以上的层的同时多层涂布法等公知的涂布方法。另外,在结构体具备由上述固化膜构成的层和其他层的情况(即,具备多个层的情况)下,也可以采用如下方法:(2) 在上述基材上以未固化的状态层叠下层,根据需要清洗后,通过自然干燥或加热干燥使其固化或半固化,再在其上以未固化的状态层叠上层,再次根据需要清洗后,通过自然干燥或加热干燥使其固化的方法;(3) 在离型膜或基膜上以未固化或半固化的状态形成各层,贴合这些层,根据需要清洗后,通过自然干燥或加热干燥使其固化的方法。在这些方法中,从层间密合性提高的观点考虑,优选采用上述方法(1)。

[0184] 作为制造具有固化膜的结构体时的上述抗菌/抗病毒剂组合物对上述基材的附着量,没有特别的限制,但从固化膜的硬度降低少、能够得到优异的抗病毒性的观点考虑,抗菌/抗病毒剂(单/二酯或其盐)对上述基材的附着量优选成为0.01g/m<sup>2</sup>以上50g/m<sup>2</sup>以下的量,更优选成为0.02g/m<sup>2</sup>以上25g/m<sup>2</sup>以下的量。另外,从能够得到兼具优异的抗病毒性、优异的透明性及对部件的密合性的固化膜的观点考虑,上述热固化成分对上述基材的附着量优选为0.05g/m<sup>2</sup>以上100g/m<sup>2</sup>以下,更优选为0.1g/m<sup>2</sup>以上50g/m<sup>2</sup>以下。

[0185] 2.3.2活性能量线固化处理

作为活性能量射线,可举出:红外线、可见光线、紫外线、X射线、电子射线、α射线、β射线、γ射线等。从装置成本和生产率的观点考虑,优选利用电子射线或紫外线,作为光源,适宜采用:电子射线照射装置、超高压水银灯、高压水银灯、中压水银灯、低压水银灯、金属卤化物灯、Ar激光、He-Cd激光、固体激光、氙灯、高频感应水银灯、太阳光等。

活性能量射线的照射量可以根据活性能量射线的种类适当设定,例如,在通过电子射线照射来固化的情况下,作为其照射量,优选为1~10Mrad。另外,紫外线照射时,其照

射量优选为 $50 \sim 1000 \text{mJ/cm}^2$ 。固化时的气氛可以是空气、氮气或氩气等非活性气体。另外，也可以在膜或玻璃与金属模具之间的密闭空间照射。

[0186] 作为利用活性能量线的固化膜的膜厚，可以根据目标用途适当决定，优选 $1\mu\text{m}$ 以上，更优选 $3\mu\text{m}$ 以上，特别优选 $5\mu\text{m}$ 以上，另外，优选为 $200\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下，特别优选为 $50\mu\text{m}$ 以下，最优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。固化膜的膜厚低于上述下限时，有时固化后的外观性和功能性的表现不充分，另一方面，固化膜的膜厚超过上述上限时，有时内部固化性和三维加工适应性不充分。

[0187] 结构体具备基材和配置在上述基材表面的由上述固化膜形成的层。该结构体具有优异的抗病毒性和抗病毒速效性。另外，在部件具有透明性的情况下，透明性也优异。

[0188] 在结构体中，由上述固化膜形成的层可以直接配置在上述基材的表面，也可以在由上述固化膜形成的层与上述基材之间进一步配置上述固化膜和上述基材以外的其他层。另外，在结构体中，也可以在由上述固化膜形成的层和上述基材构成的层叠体的外侧，进一步配置上述固化膜和上述基材以外的其他层。

[0189] 作为这样的具有利用活性能量射线的固化膜的结构体的制造方法，例如可举出：  
(1) 在上述基材上以未固化的状态层叠包含由上述抗菌/抗病毒剂组合物形成的涂膜的所有层后，照射活性能量射线使其固化的方法。作为在未固化的状态下层叠多个层的方法，没有特别限制，可举出：在未固化的状态下形成下层后，在其上以未固化的状态形成上层的逐次涂布法；使用多个狭缝以未固化的状态同时形成2层以上的层的同时多层涂布法等公知的涂布方法。另外，在结构体具备由上述固化膜构成的层和其他层的情况（即，具备多个层的情况）下，也可以采用如下方法：  
(2) 在上述基材上以未固化的状态层叠下层，照射活性能量射线使其固化或半固化后，在其上以未固化的状态层叠上层，再次照射活性能量射线使其固化的方法；  
(3) 在离型膜或基膜上以未固化或半固化的状态形成各层，贴合这些层，照射活性能量射线使其固化的方法。在这些方法中，从层间密合性提高的观点考虑，优选采用上述方法(1)。

[0190] 作为制造具有利用活性能量射线的固化膜的结构体时的上述抗菌/抗病毒剂组合物对上述基材的附着量，没有特别限制，从固化膜的硬度降低少、能够得到优异的抗病毒性的观点考虑，抗菌/抗病毒剂（单/二酯或其盐）对上述部件的附着量优选成为 $0.01\text{g/m}^2$ 以上 $20\text{g/m}^2$ 以下的量，更优选成为 $0.02\text{g/m}^2$ 以上 $10\text{g/m}^2$ 以下的量。另外，从能够得到兼具优异的抗病毒性、优异的透明性和对部件的密合性的固化膜的观点考虑，对上述基材的活性能量射线固化成分的附着量优选为 $0.05\text{g/m}^2$ 以上 $50\text{g/m}^2$ 以下，更优选为 $0.1\text{g/m}^2$ 以上 $20\text{g/m}^2$ 以下。

### [0191] 3. 抗菌/抗病毒性纤维制品及其制造方法

上述结构体也可以作为各种制品使用。如上所述，本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以通过各种方式利用，例如可以通过负载于可能与病毒接触的制品来使用。作为可负载抗菌/抗病毒剂组合物的制品，例如可举出：纤维制品、纤维制品以外的制品（例如，透气性片材、医疗用器具、壁材等内部装饰材料）。以下，作为结构体的一例，详细说明抗菌/抗病毒性纤维制品。

#### [0192] 3.1 纤维

在赋予抗病毒性的对象是纤维的情况下，该纤维的种类没有特别限定，可以是天

然纤维,也可以是化学纤维。作为纤维的具体例,可举出:棉、麻、丝、羊毛等天然纤维,人造丝、醋酸酯等半合成纤维,聚酰胺(尼龙等),聚酯、聚氨酯、聚丙烯等合成纤维,以及它们的复合纤维、混纺纤维。作为聚酰胺,可举出:尼龙6、尼龙6,6等。作为聚酯,可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乳酸等。纤维可以采用纱线、针织物(包括交织物)、机织物(包括交织物)、无纺布、地毯、纸、木材等形态。纤维可以是染色的。纤维也可以是在其表面实施了某种修饰处理的纤维。

#### [0193] 3.2附着量

抗菌/抗病毒剂组合物对纤维的附着量没有特别限定。例如,相对于纤维100质量份,抗菌/抗病毒剂(单/二酯或其盐)优选成为0.001~10质量份的附着量。低于下限时,有抗病毒效果降低的倾向。另一方面,超过上限时,抗病毒性的效果有饱和的倾向。

#### [0194] 3.3组合物中所含的其他成分

当应用于纤维制品时,抗菌/抗病毒剂组合物可包含水,也可以包含有机溶剂和水。另外,抗菌/抗病毒剂组合物可以含有酸成分、碱成分、螯合剂、防腐剂、三聚氰胺树脂、乙二醛树脂、异氰酸酯化合物、消泡剂、防水剂、柔软剂等。

#### [0195] 3.4抗菌/抗病毒性纤维制品的制造方法

抗菌/抗病毒性纤维制品的制造方法包括使上述抗菌/抗病毒剂组合物与赋予抗病毒性的纤维接触。作为使上述抗菌/抗病毒剂组合物与纤维接触的方法,没有特别限定。例如,可以通过使含有抗菌/抗病毒剂组合物的处理液(可以是溶液,也可以是分散液)与对象物接触,使该抗菌/抗病毒剂组合物附着在该对象物上。利用处理液进行处理的时机没有特别限定。

[0196] 处理液例如可以含有上述的单/二酯或其盐。另外,处理液也可以含有酸成分、碱成分、表面活性剂、螯合剂等其他成分。处理液的pH没有特别限定,例如可以为2以上8以下。在想要提高耐久性的情况下,通过在用含有抗菌/抗病毒剂组合物的处理液处理对象物的上述工序中包括并用三聚氰胺树脂、乙二醛树脂、异氰酸酯化合物等,使处理液附着在对象物上并对其进行加热的工序的方法,也可以处理对象物。

[0197] 作为用处理液处理作为对象物的纤维的方法的具体例,可举出:填塞处理、浸渍处理、涂布处理(例如,可以是选自喷雾处理、喷墨加工、泡加工和涂布处理等中的至少1种处理)等。此时的处理液的浓度和赋予后的热处理等处理条件,考虑其目的和性能等各种条件,适当调整即可。用处理液处理对象物后,为了除去多余的抗菌/抗病毒剂,可以进行水洗等清洗处理。另外,在处理液含有水的情况下,为了使处理液附着于对象物后除去水,可以进行干燥处理。作为干燥方法,没有特别限制,可以是干热法、湿热法的任一种。干燥温度和干燥时间没有特别限制,例如可以在室温~200℃下干燥10秒~数天。更优选在40~130℃下干燥20秒~60分钟。

#### [0198] 4.用途的补充

如上所述,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可用于各种领域。除了用于上述纤维以外,例如也可以用于以下领域。

[0199] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以广泛用于弹性体、涂料、粘接剂、地板材料、密封剂、医疗用材料、人造皮革、涂布剂等,在这些用途中可以表现出多种特性。特别是,在人造皮革、合成皮革、医疗用材料、地板材料、包衣剂等的用途中,如果使用本实施方式的

抗菌/抗病毒剂组合物,除了抗病毒性之外,由于耐摩擦性、耐粘连性优异,因此不易因搔痒等而引起伤痕,可赋予摩擦引起的劣化少的良好的表面特性。

[0200] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物也可适用于作为热塑性弹性体的用途。例如,可用于食品、医疗领域中使用的空压设备、涂装装置、分析设备、理化设备、定量泵、水处理设备、产业用机器人等中的管或软管类、螺旋管、消防软管等。另外,作为圆带、V形带、平带等带,可用于各种传动机构、纺织机械、包装机器、印刷机械等。并且,可用于鞋的鞋面和鞋底、联轴器、密封件、磁极连接头(pole joint)、衬套、齿轮、辊等机器部件,运动用品、休闲用品、表带等。另外,也可以用于油塞、齿轮箱、间隔件、底盘部件、内饰品、轮胎防滑链替代品等汽车部件。进而,可用于键盘膜、汽车用膜等膜、卷线、电缆护套、波纹管、输送带、柔性容器、粘合剂、合成皮革、浸渍制品、粘接剂等。

[0201] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可适用于乐器、佛龕、家具、化妆胶合板、体育用品等木材制品。另外,也可以用于汽车维修。

[0202] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物例如可适用于:塑料保险杠用涂料、可剥离涂料、磁带用涂布剂、地砖、地板材料、纸、木纹印刷膜等罩印清漆、木材用清漆、高加工用线圈涂层、光纤保护涂层、阻焊剂、金属印刷用顶涂层、蒸镀用底涂层、食品罐用白涂层等。

[0203] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物作为粘接剂,可适用于食品包装、靴、鞋、磁带粘合剂、化妆纸、木材、结构部件、液晶面板内部的OCR材料等。

[0204] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以有效地粘接:铁、铜、铝、铁素体、镀覆钢板等金属材料,丙烯酸系树脂、聚酯树脂、ABS树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、氯乙烯树脂等树脂材料,玻璃、陶瓷等无机材料。

[0205] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物作为粘合剂,可用于:磁记录介质、油墨、铸件、烧成砖、接枝材料、微囊、粒状肥料、粒状农药、聚合物水泥灰浆、树脂灰浆、橡胶片粘合剂、再生泡沫、玻璃纤维施胶剂等。

[0206] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物作为密封剂·填缝,可用于混凝土浇筑壁、诱发接缝、窗框周围、壁式PC接缝、ALC接缝、板类接缝、复合玻璃用密封剂、绝热窗框密封剂、汽车用密封剂等。

[0207] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以用作医疗用材料,作为血液适合材料,可用于管、导管、人造心脏、人造血管、人造阀等,另外,作为一次性材料,可用于导管、管、袋、手术用手套、人造肾灌注材料等。

[0208] 本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物可以用作UV固化型涂料、电子射线固化型涂料、柔性印刷版用的感光性树脂组合物、光固化型的光纤被覆材料组合物等的原料。

[0209] 在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中,在与上述的单/二酯或其盐一起使用水系树脂的情况下,该抗菌/抗病毒剂组合物特别适合用作对皮革(人造皮革、合成皮革)的抗病毒处理剂。另外,在本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物中,在与上述的单/二酯或其盐一起使用非水系树脂的情况下,优选用作可弯折的膜等柔性材料的涂布剂,例如能够有效地应用于:手机、监视器、平板等触摸面板等电子设备或眼镜镜片等光学设备。

[0210] 5. 抗菌/抗病毒剂组合物的病毒灭活方法

本公开的技术一个方面还包括抗菌/抗病毒剂组合物的病毒灭活方法。例如,本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物也可以在对医院等的各病房、浴室、厨房、厕所等的门把手,

床护栏、扶手等,地面、墙壁、天花板、排水口、浴槽、水槽、马桶、洗脸台等,以及食品工厂等各工厂的、厕所等中的门把手、扶手等,地面、墙壁、天花板、排水口、马桶、洗脸台等以及各种制造装置的表面实施病毒灭活处理的情况下使用。特别是对于医院等医疗机构和食品工厂中的高频手指接触面等中的使用是有用的。

[0211] 此时,抗菌/抗病毒剂组合物中可以配合螯合剂、防锈剂、消泡剂、防腐剂、表面活性剂、抗氧化剂、着色剂、除臭剂、芳香剂、酸成分、碱成分等。

[0212] 另外,此时,可以直接使用抗菌/抗病毒剂组合物,但也可以用水稀释该组合物,将其作为处理液使用。作为此时的水,可适宜使用自来水、井水、离子交换水或蒸馏水。此时,抗菌/抗病毒剂组合物中的单/二酯或其盐的浓度可以根据用途适当调整。

[0213] 使用本实施方式的抗菌/抗病毒剂组合物的病毒灭活化方法只要包括使该组合物与想要实施病毒灭活处理的器具等对象物接触的工序,就没有特别限定。可举出:在要处理的对象表面和设备等上使用具有喷嘴等的器具喷雾处理液、用处理液简单地湿润或浸渍要处理的对象表面和设备、浸渍在擦拭布等基体中用作清扫用物品、以及在设备的内部循环等。另外,处理时的温度没有特别限定,从抗病毒性、清洗性、经济性的观点考虑,优选为10~60℃,更优选为10~30℃。处理时间根据对象物的形状、大小、处理方法、处理条件而变化,没有特别限定。

#### 实施例

[0214] 以下,示出实施例进一步说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。

[0215] 1.对纤维的抗病毒处理

##### 1.1化合物A~C、E~K溶液的制备

在由下述表1所示的醇和磷酸酐(五氧化二磷)调节的磷酸烷基酯中添加水和下述表1所示的中和盐,调节成磷酸烷基酯盐为15质量%。在不能得到均匀液体的情况下,适当添加有机溶剂,调节成磷酸烷基酯盐为15质量%。烷基和盐的种类如下述表1所示。

[0216] 1.2化合物D的溶液的制备

在大八化学社制的MP-10(有效成分浓度100质量%)中添加水和下述表1所示的中和盐,调节成磷酸异癸酯钠盐为15质量%。

[0217] 1.3化合物L的溶液的制备

将花王社制的エマール2F-30(有效成分浓度30质量%)用水稀释至50%,使得有效成分浓度为15质量%。

[0218] 1.4化合物M的准备

使用东京化成工业株式会社制的Tween80(有效成分浓度100质量%)。

[0219]

[表 1]

化合物	醇		中和盐	烷基	盐	化合物名称
	种类	摩尔				
化合物 A	异癸醇	3	氢氧化钠	异癸基	钠	磷酸异癸酯钠
化合物 B	异癸醇	3	氢氧化钾	异癸基	钾	磷酸异癸酯钾
化合物 C	异癸醇	3	二乙醇胺	异癸基	二乙醇胺	磷酸异癸酯-二乙醇胺盐
化合物 D	-	-	氢氧化钠	异癸基	钠	磷酸异癸酯钠
化合物 E	异十三烷醇	3	氢氧化钾	异十三烷基	钾	磷酸异十三烷基酯钾
化合物 F	异十三烷醇	2.6	氢氧化钾	异十三烷基	钾	磷酸异十三烷基酯钾
化合物 G	2-己基-1-癸醇	3	氢氧化钾	十六烷基	钾	磷酸十六烷基酯钾
化合物 H	异硬脂醇	3	氢氧化钾	异硬脂基	钾	磷酸异硬脂基酯钾
化合物 I	异壬醇的 E02 摩尔加成物	3	氢氧化钾	异壬基	钾	磷酸聚氧乙烯(2)异壬基酯钾
化合物 J	正辛醇	3	氢氧化钾	辛基	钾	磷酸辛酯钾
化合物 K	正丁醇	3	氢氧化钾	丁基	钾	磷酸丁酯钾
化合物 L	-	-	-	-	-	十二烷基硫酸酯钠
化合物 M	-	-	-	-	-	聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯
化合物 N	异癸醇	3	三乙醇胺	异癸基	三乙醇胺	磷酸异癸酯-三乙醇胺盐

[0220] 1.5处理液的制备

将上述化合物A~M的各溶液用水稀释至下述表2所示的浓度,得到实施例1~18、比较例1~5的处理液。

#### [0221] 1.6处理条件

实施例1~13、比较例1~3:将聚酯针织物(单位面积重量 $120\text{g}/\text{m}^2$ ,株式会社染色社制)浸渍于上述各处理液中,以轧液率110%进行处理,然后在 $130^\circ\text{C}$ 下热处理2分钟,由此得到具有抗病毒性的纤维制品。

实施例14、15:将100%棉针织物(单位面积重量 $165\text{g}/\text{m}^2$ )浸渍在上述各处理液中,以轧液率90%进行处理,然后在 $130^\circ\text{C}$ 下热处理2分钟,由此得到具有抗病毒性的纤维制品。

实施例16:将100%羊毛织物(单位面积重量 $100\text{g}/\text{m}^2$ )浸渍在上述处理液中,以轧液率80%进行处理,然后在 $120^\circ\text{C}$ 下热处理1分钟,由此得到具有抗病毒性的纤维制品。

实施例17、比较例4:将100%聚丙烯无纺布(单位面积重量 $22\text{g}/\text{m}^2$ )浸渍于上述各处理液中,以轧液率100%进行处理,然后在 $100^\circ\text{C}$ 下热处理1分钟,由此得到具有抗病毒性的纤维制品。

实施例18、比较例5:将100%尼龙毛毡浸渍在上述各处理液中,以轧液率120%进行处理,然后在 $150^\circ\text{C}$ 下热处理4分钟,由此得到具有抗病毒性的纤维制品。

#### [0222] 1.7抗病毒性的评价方法

通过JIS L1922(2016)测定抗病毒活性值,评价纤维制品的抗病毒性能。作为所用病毒,使用A型流感病毒(H3N2)ATCC VR-1679。以抗病毒活性值 $=\log(V_a) - \log(V_c)$ 进行评价。 $\log(V_a)$ 是从病毒刚接种后的无加工样品中回收的病毒感染效价的常用对数值, $\log(V_c)$ 是从病毒作用2小时后的加工样品中回收的病毒感染效价的常用对数值。活性值越高,抗病毒性越优异。予以说明,根据JIS,抗病毒性的活性值为2.0以上的情况是有效的。但即使活性值在2.0以下,病毒也会减少。在本实施例中,即使活性值为1.4,也判定为具有抗病毒效果。

#### [0223] 1.8抗菌性评价方法

通过JIS L1902(2015)定量试验(8.2菌液吸收法),测定抗菌活性值,评价纤维制品的抗菌性能。作为使用菌,使用肺炎杆菌*Klebsiella pneumoniae* NBRC13277。活性值越高,抗菌性越优异。在本实施例中,当抗菌活性值为2.0以上时,判断为抗菌性良好。

#### [0224] 1.9评价结果

结果如下述表2所示。

[0225]

[表 2]

	实施例																	比较例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5
化合物 A 的溶液 g/L	10										3		3.5		6.5								
化合物 B 的溶液 g/L		10									3						30	25					
化合物 C 的溶液 g/L			10																				
化合物 D 的溶液 g/L				10										3.5									
化合物 E 的溶液 g/L					10							3											
化合物 F 的溶液 g/L						10																	
化合物 G 的溶液 g/L							10																
化合物 H 的溶液 g/L								10															
化合物 I 的溶液 g/L									10														
化合物 J 的溶液 g/L										10													
化合物 K 的溶液 g/L																			10				
化合物 L 的溶液 g/L																				10		30	25
化合物 M g/L																					1.5		
抗病毒活性值	>3.4	>3.4	>3.4	>3.4	>3.4	>3.4	>3.4	2.8	>3.4	1.6	>3.3	2.3	3.0	3.1	2.3	>3.3	>3.3	>3.5	0.3	0.8	0.2	0.3	0.1
抗菌活性值	4.8	4.5	-	4.0	4.7	-	4.2	3.7	4.1	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.1	0.1	-	-

[0226] 由表2所示的结果可知,使用具有碳数9~18的烷基的磷酸酯作为抗菌/抗病毒剂时,可赋予纤维制品优异的抗菌性和抗病毒性。另外,使用具有支链烷基的磷酸酯时,也能

赋予纤维制品优异的抗菌性和抗病毒性。另外,对于具有碳数8的烷基的磷酸酯,通过提高处理液中的磷酸酯的浓度,可赋予纤维制品优异的抗菌性和抗病毒性。

#### [0227] 2.对皮革的抗病毒处理

##### 2.1化合物A的溶液和化合物L的溶液的制备

与上述同样操作,得到化合物A(磷酸异癸酯钠)的溶液和化合物L(十二烷基硫酸酯钠)的溶液。

##### [0228] 2.2水系聚氨酯树脂的合成

本实施例中使用的水系聚氨酯树脂如下所述。予以说明,将以下的水系聚氨酯树脂调制成为该聚氨酯树脂的浓度为35质量%的乳化分散液(溶剂:水)后,然后将该乳化分散液在大气压下在20℃下静置12小时,也不会观察到分离或沉降。

[0229] 在具有搅拌机、回流冷却管、温度计和氮气吹入管的四口烧瓶中称量1,6-己二醇聚碳酸酯多元醇(分子量1000)251.9份、DMPA(二羟甲基丙酸)10.3份、1,4-BD(丁二醇)3.4份、作为溶剂的甲乙酮114.5份,均匀混合后,加入作为多异氰酸酯的HDI(六亚甲基二异氰酸酯)77.0份,在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 下反应180分钟,得到异氰酸酯基含量为1.68质量%的含有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物的甲乙酮溶液。然后在60℃下加入7.3份三乙胺进行中和反应。接着,缓慢加入水643.2份并搅拌,使上述含有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物乳化分散。在该乳化分散液中添加胍一水合物9.2份和将二亚乙基三胺1.9份溶解于水33.1份而成的多胺水溶液,在 $40 \pm 5^\circ\text{C}$ 下搅拌90分钟后,在减压下在40℃下进行脱溶剂(脱甲乙酮),得到量:1kg的不挥发成分为35%的水系聚氨酯树脂组合物。

##### [0230] 2.3水系丙烯酸系树脂的合成

本实施例中使用的丙烯酸系树脂如下所述。

[0231] 在具备温度计、搅拌机、滴加装置、回流冷却管及氮导入管的反应装置中,称量离子交换水28份,封入氮,使内温升温至80℃。然后,在保持该温度的同时,添加10%浓度的过硫酸铵水溶液2份,立即连续滴加4小时另行准备的如下所述制备的单体乳化物,进行乳液聚合。上述使用的单体乳化物通过在25份甲基丙烯酸甲酯和75份丙烯酸丁酯的单体混合物中混合4份聚氧乙烯烷基醚硫酸钠(花王株式会社制,商品名:ラテムルE-118B)和30份离子交换水进行乳化而制备。另外,在滴加该单体乳化物的同时,滴加5%浓度的过硫酸铵水溶液4份。滴加结束后,在80℃下熟化4小时,然后冷却至室温。最后,用氨水中和,

用水调节,得到不挥发成分为60%的水系丙烯酸系树脂组合物。

##### [0232] 2.4抗菌/抗病毒剂组合物的制备

将上述化合物A的溶液或化合物L的溶液、水系聚氨酯树脂组合物、水系丙烯酸系树脂组合物和其他添加剂等以下述表3所示的质量比混合,得到实施例1A、2A和比较例1A的抗菌/抗病毒剂组合物。

##### [0233] 2.5表层形成用水性聚氨酯树脂组合物的制备

将水系聚氨酯树脂、缩合型增稠剂和消泡剂以具有下述组成的方式进行调液,调液后,在25℃静置1天,得到表层形成用水性聚氨酯树脂组合物。得到的组合物的粘度为3200mPa·s(BM型粘度计,4号转子,60rpm)。

##### [0234] (表层形成用水性聚氨酯树脂组合物的组成)

エバファノールHA-107C(日华化学株式会社制,水性聚氨酯树脂)100g

ネオステッカーN(日华化学株式会社制, 缩合型增稠剂) 3g

NXH-6022(日华化学株式会社制, 消泡剂) 0.1g

#### [0235] 2.6表层的制作

在离型纸(朝日ロール株式会社, アサヒロールAR-148)上涂布表层形成用水性聚氨酯树脂组合物, 使干燥后的膜厚为 $30\mu\text{m}$ , 使用针拉幅机在 $80^\circ\text{C}$ 的温度下干燥2分钟, 然后在 $120^\circ\text{C}$ 的温度下在时间1分钟的条件干燥, 在离型纸上形成表层。接着, 在表层上涂布下述粘接剂, 使干燥后的厚度为 $50\mu\text{m}$ , 使用针拉幅机在 $80^\circ\text{C}$ 的温度下干燥1分钟, 再在 $110^\circ\text{C}$ 的温度下在时间1分钟的条件干燥。干燥后立即与作为基材的聚酯针织物贴合, 进而使用压延机在温度 $150^\circ\text{C}$ 和压力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下进行层压。然后, 在调整为温度 $45^\circ\text{C}$ 和湿度 $40\% \text{RH}$ 的条件的恒温恒湿器中进行2天的熟化, 剥离离型纸, 得到皮革状层叠体。

#### [0236] (粘合剂的组成)

エバファノールH0-38(日华化学株式会社制, 双液型水性聚氨酯树脂系粘合剂的主剂) 100g

バイヒジュール3100(住化バイエルウレタン株式会社制, 交联剂) 10g

ネオステッカーN(日华化学株式会社制, 缩合型增稠剂) 1g

#### [0237] 2.7抗菌/抗病毒剂组合物在皮革状层叠体上的固定化处理

在皮革状层叠体的表面均匀地涂布下述表3所示的各组合物至 $20\text{g}/\text{m}^2$ , 然后在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥2分钟, 进行抗菌/抗病毒剂组合物的固定化处理。

#### [0238] 2.8抗病毒性的评价方法

按照ISO21702:2019测定抗病毒活性值, 评价抗菌/抗病毒剂组合物的固定处理后的皮革状层叠体的抗病毒性能。作为使用病毒, 使用A型流感病毒(H3N2) ATCC VR-1679。抗病毒活性值 $R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0)$ 。U0是从刚接种后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/ $\text{cm}^2$ ), U<sub>t</sub>是从24小时后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/ $\text{cm}^2$ ), A<sub>t</sub>是从24小时后的加工处理的样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/ $\text{cm}^2$ )。活性值越高, 抗病毒性越优异。在本实施例中, 当抗病毒活性R为1.5以上时, 判断为抗病毒性良好。

#### [0239] 2.9抗菌性的评价方法

通过JIS Z2801:2010测定抗菌活性值, 评价抗菌/抗病毒剂组合物的固定处理后的皮革状层叠体的抗菌性能。使用金黄色葡萄球菌Staphylococcus aureus NBRC12732作为使用菌。活性值越高, 抗菌性越优异。在本实施例中, 当抗菌活性值为2.0以上时, 判断为抗菌性良好。

#### [0240] 2.10评价结果

结果如下述表3所示。

#### [0241] [表3]

		实施例 1A	实施例 2A	比较例 1A
化合物 A 的溶液	质量份	2.5	5	
化合物 L 的溶液	质量份			2.5
水系聚氨酯组合物	质量份	15	15	15
水系丙烯酸系组合物	质量份	15	15	15
氨基甲酸酯改性聚醚 (SN シックナー-603)	质量份	6	6	6
氨增稠型丙烯酸系树脂 (ネオステッカー-V-420)	质量份	1	1	1
25%氨水	质量份	0.24	0.24	0.24
水	质量份	55.46	52.96	55.46
溶剂 (丁基溶纤剂)	质量份	3	3	3
流平剂 (BYK DYNWET800N)	质量份	0.5	0.5	0.5
填料 (ACEMATT TS-100)	质量份	1	1	1
消泡剂 (フォームレックス 747)	质量份	0.3	0.3	0.3
合计	质量份	100	100	100
抗病毒活性值		2.1	3.9	0.9
抗菌活性值		3.5	4.2	0.8

[0242] 由表3所示的结果可知,用含有磷酸异癸酯的实施例1A和2A处理后的皮革状层叠体与代替磷酸异癸酯而用含有十二烷基硫酸酯的比较例1A处理后的皮革状层叠体相比,抗菌性和抗病毒性优异。

### [0243] 3. 抗病毒喷雾

#### 3.1 喷雾用组合物的制备

如下述表4所示,作为实施例1B和比较例1B的喷雾用组合物,分别准备化合物A(磷酸异癸酯钠)的溶液和化合物L(十二烷基硫酸酯钠)的溶液。

#### [0244] 3.2 喷雾处理方法

对100 $\mu\text{m}$ 厚的电晕处理的聚酯膜(东洋纺株式会社制的“コスモシャインA4160”)喷雾抗菌/抗病毒剂组合物(0.012g/cm<sup>2</sup>),测定自然干燥后的抗病毒性。另外,同样地,通过测定喷雾后用棉布擦拭的样品的抗病毒性来评价耐久性。

#### [0245] 3.3 抗病毒性的评价方法

按照ISO21702:2019测定抗病毒活性值,评价抗病毒剂组合物的固定处理后的皮革状层叠体的抗病毒性能。使用A型流感病毒(H3N2)ATCC VR-1679作为使用病毒。抗病毒活性值 $R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0)$ 。U<sub>0</sub>是从刚接种后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>),U<sub>t</sub>是从24小时后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>),A<sub>t</sub>是从24小时后的加工处理的样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>)。

#### [0246] 3.4 除菌性的评价

关于除菌性的评价,参考第17版日本药典的消毒法和除染法实施。以下实验在25℃的环境下进行。

##### [0247] 3.4.1 菌液的制备

使用金黄色葡萄球菌(菌株NBRC13276),如下制备菌液。

(1) 将规定菌在大豆酪蛋白消化物(Soybean Casein Digest)液体培养基中在37℃培养24小时。

(2) 培养后,用pH7.4的磷酸缓冲生理盐水调制成菌数为 $10^7 \sim 10^9$ CFU/ml,制成菌液。

#### [0248] 3.4.2除菌性的评价方法

在实施例1B或比较例1B的喷雾用组合物9.9mL中添加上述菌液0.1mL,作为悬浮液,接触1分钟。然后将1mL悬浮液快速投入到9mL中和液中进行灭活。这里,上述中和液是将LP稀释液“ダイゴ”(日本制药株式会社)6.5g(其中:酪蛋白胨0.22g,卵磷脂0.15g,聚山梨酯804.33g,纯化水1.8g)用pH7.2的磷酸缓冲生理盐水稀释为1L,在120℃在高压釜中处理20分钟而得到的。接着,用中和液阶段性地地进行10倍稀释,每稀释阶段取1mL到灭菌培养皿中,在预先保温到45℃以下的大豆酪蛋白消化物琼脂培养基中混合。在琼脂培养基冷却固化后,在37℃下培养24小时后,计数发育的菌落数,计算每mL悬浊液的活菌数。

[0249] 另外,用9.9mL生理盐水代替9.9mL实施例1B或比较例1B的喷雾用组合物,进行相同的操作,作为对照操作,计算对照操作后的残存活菌数与接触实施例1B或比较例1B的组合物后的残存活菌数的对数差,作为除菌性能的指标,对数差3以上为良好。

#### [0250] 3.5评估结果

结果如下述表4所示。表4所示的活性值越高,抗病毒性越优异。在本实施例中,当抗病毒活性R为1.5以上时,判断为抗病毒性良好。

#### [0251] [表4]

			实施例 1B	比较例 1B
组合物	化合物 A	%	0.3	
	化合物 L	%		0.3
	水		剩余	剩余
抗病毒性	喷雾、干燥后		>4.0	>3.4
	擦拭后		>4.0	0.2
除菌性能			6.3	1.2

[0252] 由表4所示的结果可知,含有磷酸异癸酯的实施例1B的组合物与代替磷酸异癸酯而含有十二烷基硫酸酯的比较例1B的组合物相比,具有优异的抗菌性(除菌性),且耐久抗病毒性(擦拭后的抗病毒性)也优异。

#### [0253] 4.使用活性能量固化性(UV固化性)树脂的非水系处理

##### 4.1化合物N的制备

在由上述表1所示的醇和磷酸酐(五氧化二磷)制备的磷酸烷基酯中,添加上述表1所示的中和盐,调节成磷酸烷基酯盐为100质量%。烷基或盐的种类如上述表1所示。

##### [0254] 4.2化合物O的准备

作为化合物O,准备花王社制的エマールO(有效成分 $\geq 97\%$ ,十二烷基硫酸钠)。

**[0255] 4.3聚氨基酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的准备**

在具备搅拌机、回流冷却管、温度计、氮气/氧气吹入管的四口烧瓶中,加入作为原料二醇的3-甲基-1,5-戊二醇和1,6-己二醇以9/1(摩尔比)使用的聚碳酸酯多元醇(株式会社クラレ制的“クラレ多元醇C-1090”,数均分子量:976,平均羟值:115mgKOH/g)62.8g、作为多异氰酸酯的异佛尔酮二异氰酸酯(エポニック日本公司制的“VESTANAT IPDI”,数均分子量:222)28.5g、甲乙酮23.6g、三(2-乙基己酸)铋0.009g,在80~90℃下使聚碳酸酯多元醇反应。反应结束通过测量NCO%确认。

**[0256] 4.4季戊四醇-三/四丙烯酸酯的准备**

使用东亚合成株式会社制的“アロニックス306”。

**[0257] 4.5光聚合引发剂的准备**

作为光聚合引发剂,使用羟基环己基苯基酮(BASF日本公司制的“Omnirad184”)。

**[0258] 4.6抗菌/抗病毒剂组合物的制备**

将作为抗菌/抗病毒剂的磷酸单/二酯、聚氨基酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、季戊四醇-三/四丙烯酸酯和光聚合引发剂以下述表5所示的配比量混合,再混合甲乙酮,制备有效成分量(催化剂和溶剂以外的成分量)为50质量%的抗菌/抗病毒剂组合物。予以说明,表5中所示的配比量是换算成各成分的固体成分含量的值。另外,光聚合引发剂的配比量是相对于上述有效成分100质量份成为5.3质量份的量。

**[0259] 4.7抗菌/抗病毒剂组合物在皮革状层叠体上的固定化处理**

在皮革状层叠体的表面均匀地涂布下述表5所示的各组合物,使其为20g/m<sup>2</sup>,然后在120℃下干燥2分钟,进行抗菌/抗病毒剂组合物的固定化处理。

**[0260] 4.8抗病毒性的评价方法**

按照ISO21702:2019测定抗病毒活性值,评价抗菌/抗病毒剂组合物的固定处理后的皮革状层叠体的抗病毒性能。使用A型流感病毒(H3N2)ATCC VR-1679作为使用病毒。抗病毒活性值 $R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0)$ 。U<sub>0</sub>是从刚接种后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>),U<sub>t</sub>是从24小时后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>),A<sub>t</sub>是从24小时后的加工处理的样品中回收的斑块数的平均常用对数(PFU/cm<sup>2</sup>)。活性值越高,抗病毒性越优异。在本实施例中,当抗病毒活性R为1.5以上时,判断为抗病毒性良好。

**[0261] 4.9抗菌性的评价方法**

通过JIS Z2801:2010测定抗菌活性值,评价抗菌/抗病毒剂组合物的固定处理后的皮革状层叠体的抗菌性能。使用金黄色葡萄球菌Staphylococcus aureus NBRC12732作为使用菌。活性值越高,抗菌性越优异。在本实施例中,当抗菌活性值为2.0以上时,判断为抗菌性良好。

**[0262] 4.10评价结果**

结果如下述表5所示。

**[0263] [表5]**

		比较例 1C	比较例 2C	实施例 1C
化合物 N	质量份			1.5
化合物 0	质量份		1.5	
聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物	质量份	12.8	12.8	12.8
季戊四醇三/四丙烯酸酯	质量份	36.0	36.0	36.0
羟基环己基苯基酮	质量份	2.7	2.7	2.7
甲乙酮	质量份	48.5	47.0	47.0
合计	质量份	100	100	100
抗病毒活性值		0.0	0.5	>3.3
抗菌活性值		0.0	0.5	4.8

[0264] 由表5所示的结果可知,含有磷酸异癸酯的实施例1C的组合物,与不含抗菌/抗病毒剂的比较例1C的组合物、以及代替磷酸异癸酯而含有十二烷基硫酸酯的比较例2C的组合物相比,能够向皮革状层叠体赋予优异的抗菌性和抗病毒性。

[0265] 5.使用热固化树脂的非水系处理

5.1化合物N的制备和化合物0的准备

与使用上述活性能量固化性(UV固化性)树脂的非水系处理同样操作,得到化合物N。另外,与上述同样地,作为化合物0,准备花王社制的エマール0(有效成分 $\geq 97\%$ ,十二烷基硫酸钠)。

[0266] 5.2不具有羟基的氨基甲酸酯树脂(1)的准备

使用漆型氨基甲酸酯树脂(DIC公司制的“バーノック16-411”,重均分子量:29796,玻璃化转变温度(Tg):20℃)。

[0267] 5.3具有羟基的氨基甲酸酯树脂(2)的准备

使用双液型聚氨酯树脂涂料用主剂(和信化学工业株式会社制的“ポリウレックスエコV-HK500透明P液”)。

[0268] 5.4含羟基的丙烯酸系树脂的准备

使用异氰酸酯固化型丙烯酸系树脂(DIC公司制的“アクリデックA-811”,不挥发成分:50%,羟值:14~20mgKOH/g,酸值:3~5mgKOH/g)。

[0269] 5.5含羟基的聚酯树脂的准备

使用异氰酸酯固化型聚酯树脂(DIC公司制的“バーノックD-161”,不挥发成分:100%,羟值:155~180mgKOH/g,酸值:最高4.5mgKOH/g)。

[0270] 5.6双液型聚氨酯树脂涂料用固化剂的准备

使用和信化学工业株式会社制的“ポリウレックスエコV-HK500フラットクリヤー(1:1用)D液”。

[0271] 5.7HDI系异氰脲酸酯型固化剂

使用异氰脲酸酯型六亚甲基二异氰酸酯(旭化成株式会社制的“デュラネートTPA-

100”，粘度：1350mPa·s/25℃）。

#### [0272] 5.8抗菌/抗病毒剂组合物的制备

将上述各成分以下述表6所示的配比量配合，进一步混合乙酸丁酯，制成有效分量（溶剂以外的分量）为45质量%的抗菌/抗病毒剂组合物。予以说明，表6中所示的配比量是换算成各成分的固体成分量的值。

#### [0273] 5.9抗菌/抗病毒剂组合物对聚酯膜的被覆处理

将得到的抗菌/抗病毒剂组合物涂布在100μm厚的电晕处理的聚酯膜（东洋纺株式会社制的“コスモシャインA4160”）上至固化膜厚为5μm，将得到的涂膜在80℃下加热12小时，得到在上述聚酯膜上具备固化膜的层叠体。

#### [0274] 5.10抗病毒性的评价方法

按照ISO21702:2019测定抗病毒活性值，评价用抗菌/抗病毒剂组合物进行被覆处理后的聚酯膜的抗病毒性能。使用A型流感病毒（H3N2）ATCC VR-1679作为使用病毒。抗病毒活性 $R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0)$ 。U<sub>0</sub>是从刚接种后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数（PFU/cm<sup>2</sup>），U<sub>t</sub>是从24小时后的未加工样品中回收的斑块数的平均常用对数（PFU/cm<sup>2</sup>），A<sub>t</sub>是从24小时后的加工处理的样品中回收的斑块数的平均常用对数（PFU/cm<sup>2</sup>）。

#### [0275] 5.11评价结果

结果如下述表6所示。表6所示的活性值越高，抗病毒性越优异。在本实施例中，当抗病毒活性R为1.5以上时，判断为抗病毒性良好。

#### [0276] [表6]

		实施例 1D	实施例 2D	实施例 3D	实施例 4D	比较例 1D
化合物 N	质量份	2.5	2.5	2.5	2.5	
化合物 O	质量份					2.5
氨基甲酸酯树脂 (1)	质量份	42.5				
氨基甲酸酯树脂 (2)	质量份		34			34
丙烯酸系树脂	质量份			31		
聚酯树脂	质量份				31	
双液型聚氨酯树脂涂料 用固化剂	质量份		8.5			8.5
HDI 系异氰尿酸酯型 固化剂	质量份			11.5	11.5	
合计	质量份	45	45	45	45	45
抗病毒活性值		>3.2	>3.2	>3.2	>3.2	0.8

[0277] 由表6所示的结果可知，含有磷酸异癸酯的实施例1D~4D的组合物与代替磷酸异癸酯而含有十二烷基硫酸酯的比较例1D的组合物相比，能够对聚酯膜赋予优异的抗病毒性。

#### [0278] 6. 总结

由以上实施例的结果可知，可以说以下的抗菌/抗病毒剂组合物与以往的抗菌/抗病毒剂组合物相比，能够表现出优异的抗病毒性。

[0279] 一种抗菌/抗病毒剂组合物，其包含具有碳数8~20的烷基的磷酸单酯或其盐（上

述通式(A))和具有碳数8~20的烷基的磷酸二酯或其盐(上述通式(B))中的至少一方。

[0280] 予以说明,通常,阴离子表面活性剂比阳离子表面活性剂具有皮肤刺激性低的倾向。在这一点上,本公开的抗菌/抗病毒剂组合物还具有皮肤刺激性低的优点。