

ショットコーティング法による抗菌技術

片岡泰弘^{*1}、光松正人^{*1}、水野 潤^{*1}、星 幸二^{*2}

Anti-Bacterial Process Technique by Shot Coating Method

Yasuhiro KATAOKA^{*1}, Masato MITSUMATSU^{*1}, Jun MIZUNO^{*1} and Koji HOSHI^{*2}

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}

本研究では、ショットコーティング法により銀、銅などの抗菌粒子を建材表面に強固に均一凝着させる簡便で経済的な抗菌・抗カビ技術の開発に取り組んだ。その結果、①ショットコーティング法による抗菌処理は常温・常圧下で行うことができ、処理時間についても二丁掛けタイル（227mm×60mm）につき5秒間の噴射で銀、銅粒子の均一固着状態を得られた。②ショットコーティング面を定量分析した結果、銀濃度は3.7mass%、銅は2.2mass%であった。銀・銅の細菌・カビに対する最小発育阻止濃度（約0.1mass%）に比べてじゅうぶんな付着量であった。黄色ブドウ球菌を対象に抗菌力試験を行った結果、24時間後には、菌のほとんどを死滅させることができた。③ショットコーティング法による抗菌処理技術は、基材の選定が陶磁器から金属製品まで幅広く適用可能であった。

1. はじめに

快適で清潔な生活環境を求める現代社会の風潮や食品メーカーによる集団食中毒事件、感染性胃腸炎、院内感染などによる社会問題に対応して、様々な抗菌（抗カビ含む）製品が商品化されているが、中には効果の乏しい製品もある。その原因としては、抗菌剤の添加量不足、不均一分散、内部への埋入が考えられる。したがって、対策としては製品表面に抗菌剤を不均一分散させ、抗菌剤と細菌やカビを直接接触させて、抗菌効果を有効に発揮させることが必要である。

本研究では、これまで金属部品の耐久性向上に利用されてきたショットコーティング法を陶磁器分野へ応用して、銀、銅などの金属抗菌粒子を建材表面に均一に分散凝着させる簡便で経済的な抗菌技術の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 無機系抗菌剤の種類

無機系抗菌剤は耐熱性に優れ有機系のような揮発性もないことから¹⁾、その用途・市場規模は拡大している。無機系抗菌剤には、①二酸化チタンなど酸化物光触媒作用を利用したもの、②銀、銅、亜鉛などの金属イオンを利用したものに分類できる²⁾。これらの抗菌剤は、基材中に練り込んだり、高温焼成によるコーティングを経て抗菌製品に商品化される。前者の酸化物光触媒系は、抗菌・抗カビ以外にも防汚、脱臭などの幅広い効果があるが、その機能の発現には「光」（紫外線）が必要であり、

抗菌力は光量に左右される。他方、後者の金属イオンを利用したものは、空気中の水分により徐々にイオンとして溶出し抗菌作用を示すため、光が当たらない場所でも効果を発揮できる。本研究では内装用建材も抗菌処理の対象とするため、後者の金属イオンによる方法に着目し、特に抗菌力の強い銀と銅を使用した。

表1に銀イオン、銅イオンの細菌、カビに対する最小発育阻止濃度を示す²⁾。両イオンともに細菌、カビの両方に対して抗菌力を示すことが分かる。また、銀イオンと銅イオンとでは、抗菌作用に特徴があり、銀イオンはカビよりも細菌に対して、銅イオンは細菌よりもカビに対して優れた効果を発揮する。

表1 細菌、カビに対する銀イオン、銅イオンの最小発育阻止濃度（ppm）

	銀イオン 銅イオン	
細菌	大腸菌	0.78 400
	緑膿菌	0.78 400
	サルモネラ	0.78 400
	黄色ブドウ球菌	6.3 200
カビ	青カビ	800 200
	ケトミウム	800 200
	クラトスホリウム	800 200

図1に実験に用いた抗菌剤の電子顕微鏡像を示す。銀、銅は比重が比較的大きいので、粒径の大きな原料では、

^{*1}常滑窯業技術センター 応用技術室 ^{*2}常滑窯業技術センター 応用技術室(現常滑窯業技術センター 開発技術室)

ショットコーティング装置内での粉末流動性に支障をきたす。したがって、抗菌剤の粒径は 300 μ m までとした。また、今回用いた電解法で製造した金属粉末は、電子顕微鏡像に示すように一次粒子が凝集した形状であり、基材に高速衝突した衝撃で分解・分散することを期待して使用した。

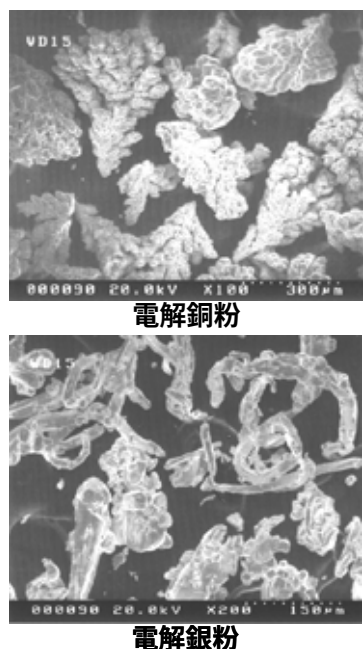


図1 抗菌剤の電子顕微鏡像

2.2 ショットコーティング法による抗菌処理

図2に重力式（吸込式）のショットコーティング装置の原理を示す。ショットコーティング装置は、コンプレッサーからの圧縮空気をノズルより噴出させた際に、ノズル内に生じた負圧により噴射粉末を吸い込み、ノズル内の高速気流で加速させて基材に高速噴射する装置である。

したがって、ショットコーティング装置はショットブラスト装置と同じ構造である。ショットブラストは、噴射粉末にセラミックスなどの硬質粒子を用いて脆弱なガラスなどの削食加工を目的とする。これに対して、噴射粉末に低硬度の金属や樹脂の粉末を用いた場合の基材への凝着現象を利用したコーティングがショットコーティング法と呼ばれる。

ショットコーティング法の特徴は以下のとおりである。

- (1) 常温・常圧下で処理可能であり、操作が簡単で処理時間が短く、ライン化に対応可能な処理速度である。
- (2) 熱源は必要とせず、圧縮空気を駆動源として使用するため、環境に優しく経済的である。
- (3) 必要な部位だけ繰り返し処理可能である。したがって、使用中の製品にも抗菌処理を施すことが可能である。
- (4) 基材が陶磁器などのセラミックス、ガラスから金属ま

で幅広く選定できる。

- (5) 加熱しないため熱に弱い基材でも変質することなく成膜できる。
- (6) 一度付着した粒子の上には、それ以上積層しにくいいため、膜厚は噴射粉末の粒径により制御できる。

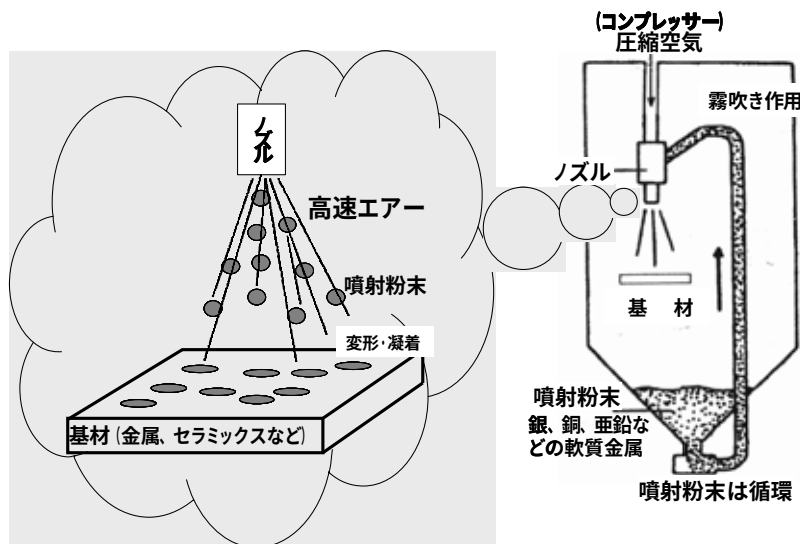


図2 ショットコーティング装置の原理

本研究では、このショットコーティング法により銀、銅などの抗菌粒子を建材表面に分散凝着させる技術の開発に取り組んだ。一般に、建材への噴射時間が長いと、抗菌粒子のじゅうぶんな付着量を期待できるが、凝着金属粉末が密集して表面を覆い、建材の意匠性が損なわれる。したがって、建材製品の意匠性と抗菌効果を両立できるように処理条件を選択する必要がある。

2.3 タイルへの抗菌処理と評価

せっ器質の二丁掛けタイル表面に銀または銅粉末のショットコーティングを行った。コーティング条件は、噴射圧力：0.4～0.6MPa、噴射角度：30°、タイルのサイズ：227×60×15mm、噴射時間：5～10 秒間／枚とした。これ以上の噴射時間では、目視による変化が現れた。コーティング処理面をエネルギー分散型X線分析装置で面分析し、銀、銅成分の付着状況を調べた。抗菌力の評価は、無機抗菌剤研究会において抗菌製品の抗菌力試験法に定められるフィルム密着法²⁾で実施した。

3. 実験結果

3.1 銀、銅粒子の分散状態

銀または銅粒子をショットコーティングしたタイル表面を面分析した結果を図3に示す。面分析像中の白点は銀、銅の高濃度の部位を示し、いずれも均一に分散していることが分かる。白点の大きさは 10 μ m 以下であり、出発原料の金属粒子が分解・分散して凝着したと考えら

れる。面分析像から定性・定量した結果、銀濃度は3.7mass%、銅は2.2mass%であった。これは抗菌効果を発揮できる付着量であることを抗菌力試験で確認した。

3.2 抗菌力試験

図4に銅粒子をショットコーティングした抗菌処理品の抗菌力試験結果を示す。試験は、(財)日本食品分析センターに依頼した。接種直後は 10^5 個を超える黄色ブドウ球菌が検出された。35℃・24時間培養後の抗菌未処理品にはほぼ同量の菌が残存していたが、抗菌処理品には黄色ブドウ球菌は検出されず、良好な殺菌効果を確認できた。

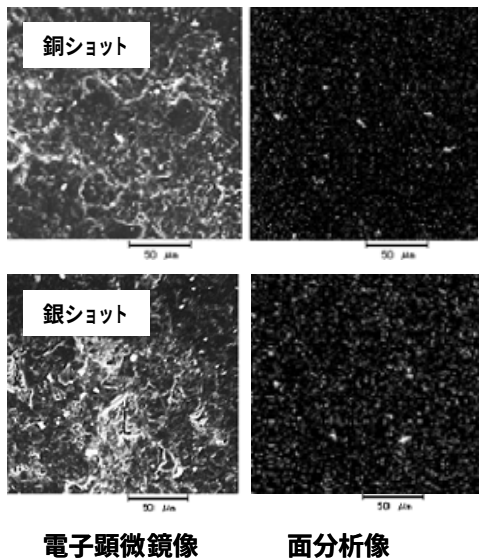


図3 ショットコーティング処理面の面分析結果

3.3 耐久性

噴射粉末の高速衝突・付着現象を利用したショットコーティング法では、熱履歴を経た化学的結合ではなく、主にアンカー効果または凝着効果で噴射粉末が付着していると考えられる（凝着効果：固体同士の接触面でお互いの表面の原子が及ぼし合う結合力により固体同士がくっつく現象）。したがって、抗菌処理面の付着粒子の密着性について検証を行った。

凝着粒子の密着性を機械的な方法で評価するのは難しいため、施釉タイルの釉層のはがれや亀裂などの密着性を評価するのに利用されるオートクレーブ試験を行った。オートクレーブ装置により抗菌試料に10気圧の圧力を1時間かけた後の試料表面を図5に示す。オートクレーブ試験後にも抗菌粒子（黒点）が付着していることが分かる。このことから、抗菌粒子の密着性については、通常の建材の使用状況下では維持され则认为られる。

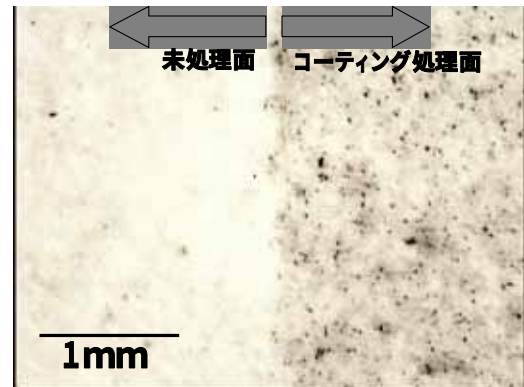


図5 抗菌処理面の耐久性（オートクレーブ試験後）

また、金属粒子では、耐食性についても考慮する必要がある。ショットコーティングした銀、銅粒子の耐食性については、内装タイルなど、屋内で使用する場合には銅でも十分であるが、湿度の高い空間あるいは屋外においては、耐食性に優れた銀の利用を推奨する。

3.4 抗菌処理例

近年夏場の暑さ対策として保水性建材が注目され、屋根、ルーフバルコニー、駐車場、庭等に敷設されている。

保水性建材は、建材に含ませた水の蒸発潜熱を利用して温度上昇を抑えているが、建材の吸水性が高いためにカビや藻などの発生が懸念される。そこで、本技術により抗菌処理を試みた例を図6に示す。未処理品と比べてショットコーティング処理品の色が濃く変化しているが、

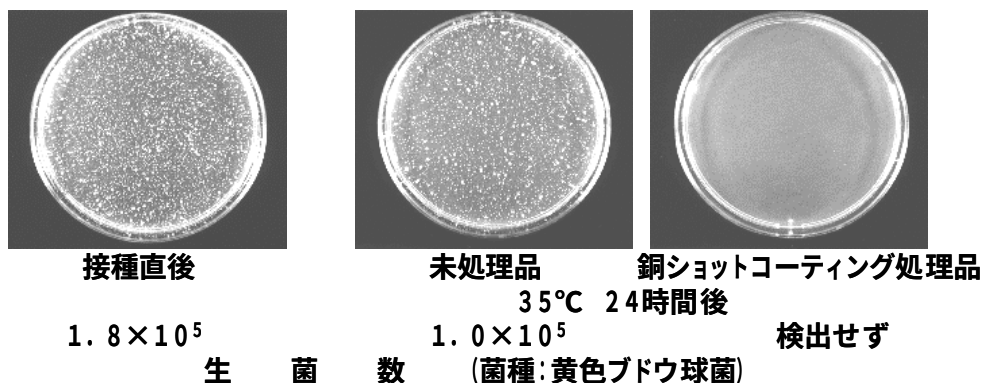


図4 抗菌力試験結果（検査機関：(財)日本食品分析センター）

これは建材原料中の石灰がショットコーティングの衝撃で除去されたためである。かえって建材の耐摩耗性が向上し、同時に抗カビ効果も付与できる。



図6 抗菌処理例（保水性建材）

本処理はまた陶磁器製品だけでなく金属製品にも適用可能なため、住宅関連では蛇口、ドアノブ、手すり、家電関連としては洗濯機や食器洗浄機の内面など身の回りの生活用品に幅広く適用できる。水道蛇口、ドアノブへの処理例を図7に示す。

4. 結び

本研究では、簡便で経済的なショットコーティング法により銀、銅などの金属粒子を建材表面に強固に均一凝



図7 抗菌処理例(金属製品)

着させる抗菌技術の開発に取り組んだ。その結果、①ショットコーティングによる抗菌処理は常温・常圧下でエアーを駆動源として低コストで行うことができた。処理時間についても二丁掛けタイルにつき5秒間の噴射で処理でき、建材の意匠性も保つことができた。②二丁掛けタイルに5秒噴射したショットコーティング処理面を定性・定量分析した結果、銀濃度は3.7mass%、銅は2.2mass%であった。黄色ブドウ球菌を対象に抗菌力試験を行った結果、24時間後にほとんどの菌を殺菌できた。③ショットコーティング法による抗菌処理は、基材の選定が陶磁器から金属製品まで幅広く適用可能であった。

文献

- 1) 西野，富岡，富田，小林：抗菌剤の科学，P70(1996) 工業調査会
- 2) 大谷，椿井，檜山ほか：多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術，アイピーシー，(1997)