

技 術 論 文

接触菌対策用光触媒フィルムの検討 Development Study of Photocatalyst-Film for Contact Bacteria



技術開発センター
第二開発室 主任技師
朝長 昌紀
Masaki Tomonaga

技術開発センター
第二開発室 リーダー
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

要 旨

菌・ウイルスの接触感染対策に用いる光触媒フィルムの検討、開発を行った。
光学特性は全光線透過率 93.6%、ヘイズ 71.7%で透明度が高く、防眩性に優れたフィルムを開発した。また、塗膜硬度は鉛筆硬度試験で 2H であった。
抗菌性能は大腸菌 *Escherichia coli*(ATCC8739)に対して抗菌活性値>4.2(2000lx、3 時間)であり、市場に流通している抗菌フィルム(同条件で抗菌活性値 0~1.9)と比較して短時間で高い効果が得られるという結果であった。
今後、①抗菌・抗ウイルス性能評価の拡充②ラインナップ拡充に向けた低ヘイズ仕様の開発③生産性向上のための乾燥時間短縮④製品価値向上のための塗膜硬度向上に取り組み、製品化に繋げていきたい。

Abstract:

In this study, we report the examination results of the developed photocatalyst-film for contact bacteria and viruses control.

We have obtained a film with excellent anti-glare properties that the exterior shows highly transparent with total light transmission of 93.6% and haze of 71.7%. Also, the coating hardness of film is 2H by pencil hardness test.

The antimicrobial performance is >4.2 against *Escherichia coli* (ATCC8739), the results show that the film is highly effective in a shorter time compared to antimicrobial films available on the market (0 to 1.9 under the same conditions).

In the future, we intend to work on (1) expanded antimicrobial and antiviral performance evaluation, (2) development of low haze specifications, (3) shortening drying time, and (4) improving coating film hardness to bring the product to market.

1. 緒言

新型コロナウイルスの世界的流行を発端とし、抗菌や抗ウイルスに対する関心が高まっている。新型コロナウイルスの流行直後は新型コロナウイルスがエン

ベロープを持つ、すなわちエタノールによる消毒効果が期待できる、という情報以外はなく、消毒用エタノールが不足しその流通に混乱が生じた。その後、醸造用エタノールや食添用エタノールなど別用途の高濃

度エタノールの転用^り、新型コロナウイルスの不活化に有効な環境清拭用洗剤の選定^りなどにより落ち着きを取り戻したが、未知の菌やウイルスへの対応の難しさが浮き彫りになった。

一方で抗菌・抗ウイルス性能を有する光触媒のメカニズムは酸化分解によるものであり、分解対象の選択性がないため、菌・ウイルスの種類に関わらず効果を発揮し、未知の菌・ウイルスに対してもその効果が期待できる。

当社では光触媒の持つ性能、とりわけ消臭・除菌性能に着目し、空気清浄機や光除菌タイルを開発、販売してきた。それらの商品群は空間中に存在する菌・ウイルスへの対策用に設計されており、物を介した接触感染対策には必ずしも有効ではない。近年は人と人の接触機会を減らす動きやタッチパネルが普及していることもあり、接触感染対策製品を望まれる機会も多くなっている。

本稿では、接触感染対策に有用な、光触媒フィルムの検討、開発を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 基本構成

基本構成はベースフィルム+アンダーコート+光触媒コートとした。アンダーコートは光触媒層のベースフィルムへの密着、その他物性をフォローする構想である。ベースフィルムは汎用性の高いPETフィルムで、透明性が高く易接着処理がされているコスモシャイン（東洋紡製）を選定した。

2.2 アンダーコート

光触媒は酸化分解により作用するため、アンダーコートには高い耐久性、光触媒層及びPETフィルムへの親和性が要求される。そのためベース樹脂にはある程度可撓性があり、耐候性（耐久性）に優れるアクリルシリコン樹脂を選定した。このベース樹脂はエマルションタイプ（水系）であり、これに造膜助剤、耐傷性向上剤、濡れ剤、消泡剤、増粘安定剤を適宜添加し、アンダーコートを調製した。

2.3 光触媒コート

光触媒コートは水ベースのソリューションタイプを選定した。この光触媒コートは酸化チタンと抗菌金属を配合し、明所、暗所いずれでも抗菌性能を発揮するハイブリッドタイプである。これに濡れ性向上のため、界面活性剤を微量配合した。

2.4 外観及び光学特性

塗膜外観は目視及びレーザ顕微鏡 VK-X3000（キーエンス製）にて観察した。塗膜の光学特性はヘイズメーターHZ-V3（光源：D65、スガ試験機製）にて、全光線透過率、ヘイズを測定した。

2.5 塗膜硬度

塗膜の硬度は鉛筆硬度試験（JIS K5600-5-4 準拠）にて評価した。鉛筆はuni（MITSUBISHI PENCIL 製）、鉛筆硬度試験器（750g 荷重、オールグッド製）を使用した。試験はそれぞれの硬度にて3回繰り返し、2回以上塗膜にキズが生じる一つ手前の硬度を塗膜硬度とした。

2.6 抗菌性評価

塗膜の抗菌性はフィルム密着法（JIS R1752 準拠）にて評価した。無加工品として未処理 PET フィルム、光源には蛍光灯（FPL27EX-N、Panasonic 製）を使用し、照度計（LM-331、アズワン製）にて照度 2,000lx となるように調整して実施した。また、試験に使用した菌種は *Escherichia coli* (ATCC8739) で、菌数が 1.0×10^6 個～ 2.5×10^6 個となるように調製し、これを各試料に 0.15ml ずつ滴下後、PP フィルムをかぶせ、接触時間は 3 時間とした。規定時間経過後、SCDLP 培地（「ダイゴ」、塩谷エムエス製）10ml にて回収、生理食塩水を用いて 10 倍希釈系列を作成し、その各々を用いて評価用寒天培地を作成、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で約 24 時間培養した。培養後、観測したコロニー数から式(1)に従い抗菌活性値を算出した。

$$R = \log(B/A) - \log(C/A) = \log(B/C) \cdots (1)$$

ここで、

R：抗菌活性値

A：無加工品の接種直後の生菌数

B：無加工品の接種から規定時間経過後の生菌数

C：加工品の接種から規定時間経過後の生菌数

2.7 対照

対照として市場流通品から以下 3 品番を選定した。それぞれの特長を Table 1 に示す。抗菌・抗ウイルスフィルム市場において、光触媒フィルムは一般的ではないため、いずれも無機系抗菌剤を配合する製品である。

① 対照 A

銅系抗菌剤、高防眩タイプ

② 対照 B

銀系抗菌剤、親水性クリアタイプ

③ 対照 C

銅系抗菌剤、撥水クリアタイプ

Table 1 Specifications of comparisons

Test items	Comparison A	Comparison B	Comparison C
Total transmittance	90.5%	91.0%	89.0%
Haze	34.7%	5.0%	1.1%
Pencil hardness test	3H	2H	2H
Antibacterial material	Copper	Silver	Copper

3. 実験結果及び考察

3.1 塗布条件

アンダーコートはバーコーターNo.18（WET 膜厚約 40 μ m）で塗布した。光触媒コートはエアスプレーにて 1 m²あたり 15g（WET）となるように塗布した。

3.2 乾燥条件の検討

アンダーコートの乾燥条件としてはメイン樹脂の加熱特性データから、140℃で 20 分、強制乾燥させるのが望ましい。そのため、調製した下塗りを 140℃で 20 分強制乾燥したところ、樹脂の縮合が進行して表面が疎水化され、上塗りを塗布することが困難であった。これを改善するため、アンダーコート塗布後は 80℃で乾燥し、光触媒コート塗布後に 140℃で乾燥させることとした。アンダーコートの乾燥に伴う耐水性を確認したところ、15 分で十分な耐水性が得られたため、アンダーコートの乾燥条件は 80℃で 15 分とした。光触媒コートの乾燥には特別配慮すべき条件はなく、140℃であれば数分で十分であるため、アンダーコートの乾燥条件にあわせて 20 分、強制乾燥することとした。

アンダーコートを 80℃、15 分で乾燥させた後、光触媒コートを塗布し 140℃で 20 分強制乾燥したところ、フィルムに大きく反りが生じた。急激な温度変化を加えたため、塗膜表面の硬化が急速に進行した結果、生じたと推測される。これを改善するため、塗膜を予熱してから乾燥させる加熱条件を変更し、80℃で 5 分経過後、10 分程度で 140℃に昇温、20 分程度 140℃で保持した。この乾燥条件であれば反りもほとんど出ず、十分な硬度も得られたため、光触媒コートの乾燥条件とした。

3.3 塗膜の性能評価

塗膜の光学特性を Table 2 に示す。全光線透過率 93.6%、ヘイズ 71.7%であった。ベース樹脂と、配合しているフィラーの屈折率の差が大きく、塗膜中で透過光が拡散するためにヘイズの高いフィルムとなっている。

塗膜の硬度は鉛筆硬度 2H であった。ベース樹脂の鉛筆硬度（F～H）と比較すると向上しており、フィラーによる耐傷性向上が確認できた。

塗膜の全光線透過率、硬度は市場流通品と比較して遜色ない結果となっている。

Table 2 List of test product's specifications

Test items	Test product
Total transmittance	93.6%
Haze	71.7%
Pencil hardness test	2H

実際の塗膜外観を Fig.1 に示す。未処理フィルムと比較して、十分に透過しているにもかかわらず、蛍光灯の映り込み（反射）が見られない。



Fig.1 Test product appearance of visual observation
(left) test product (right) untreated film.

この塗膜外観の一部をレーザー顕微鏡にて観察した様子を Fig.2 に示す。2 つは同じ視野を異なる光源で観察した画像であり、左は同軸落射光源による正反射光の画像、右はリング光源による側射光の画像を並べている。前者からは表面に微細な凹凸が満遍なく広がっている様子が、後者からは反射光の映り込みが無くフィルム下の図柄がはっきりと見える様子が観察できる。Fig.3 の画像は試作品を切断し、その断面を観察したものである。PET 基材の上に均一にコーティングできているのが観察できる。尚、光触媒層はアンダーコートに比べて非常に薄いため、直接観察できているのはアンダーコートである。

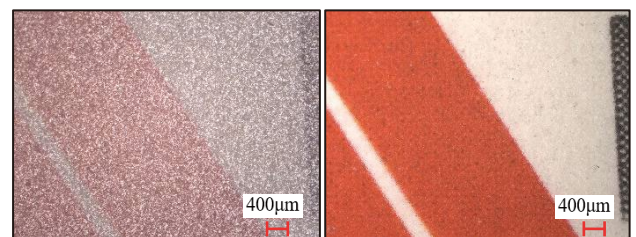


Fig.2 Test product appearance of CLSM
(left) coaxial lighting (right) ring lighting.

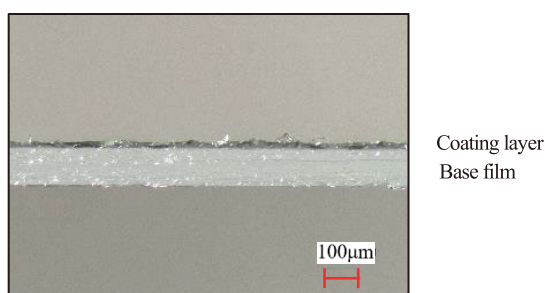


Fig.3 A test product cross section of CLSM.

3.4 抗菌性能評価

開発品及び市場品の抗菌性評価結果を Table 3 に示す。塗膜の抗菌性は明所、暗所とも検出限界未満（抗菌活性値はそれぞれ4.2以上、4.3以上）であった。市場品の抗菌活性値は0～1.9であり、開発品の方が効果は高い。通常の抗菌・抗ウイルス剤は樹脂等に練りこまれており、これが微量ずつ溶出して作用するため、樹脂の種類によっては薬剤の効果が表れ難く、特に硬質のプラスチックでその傾向が強い³⁾。開発品はフィルム表層に光触媒及び抗菌金属が高濃度に分布しているため、より短時間で高い効果を発揮したと推測される。

Table 3 Antibacterial activity value of comparisons

Items	Antibacterial activity value
Test Product	>4.2 (indoor light illumination) >4.3 (dark place)
Comparison A	0
Comparison B	1.5
Comparison C	1.9

4. 結論

高い抗菌性能を付与した防眩タイプの光触媒フィルムを開発できた。この光触媒フィルムは接触感染対策用途として一定の需要が見込まれるが、上市に向けて改善すべき点もいくつかある。具体的には以下を改善することを望まれる。

1) 抗菌・抗ウイルス性能評価の拡充

開発した光触媒フィルムは大腸菌をはじめとする一部菌・ウイルスに有効であることは判明しているが、より多くの種類に対して、定量的なデータが必要と考える。

2) 高透明タイプの設定

防眩タイプではショーケースなど中を見せたい場合に使用できず、用途が限定される。高透明タイプと防眩タイプの両方をラインナップすることで幅広い用途をカバーできる。

3) 乾燥時間の短縮

近年フィルム製造の現場では高速化が進んでおり、毎分数十 m～百 m 程度の速さで製造されて

いる。それと同様の設備で生産しようとする、乾燥時間がトータルで 50 分（下塗り 15 分、上塗り 35 分）かかるという開発品の現状はフィットしない。特殊な設備や条件の適用は生産コストに大きな負担となり、結果として製品価格にも影響を与える。膜厚の設定や詳細な雰囲気温度調整により、乾燥時間の短縮が望まれる。

4) 塗膜硬度の向上

市場にあるフィルム（手が触れる箇所に使用するもの）の耐傷性は鉛筆硬度試験で 2H のものも多いが、それ以上の耐傷性を持つ製品もある。実環境においては 2H のフィルムでも傷が目立つケースがあり、製品価値向上のためにはより高い鉛筆硬度が必要となる。

これらの課題解決に取り組み、より市場価値の高い、市場ニーズに応える製品へと繋げていきたい。

参考文献

- 1) 「新型コロナウイルス感染症の発生に伴う高濃度エタノール製品の使用について (改定(その2))」、厚生労働省医政局経済課他発 令和2年4月22日付事務連絡
- 2) 「新型コロナウイルスに対する代替消毒方法の有効性評価(最終報告)」、独立行政法人製品評価技術基盤機構 令和2年6月26日
- 3) 檜山：繊維製品消費科学 No.9(1999) 576