

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4357166号
(P4357166)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F 1

AO 1 N 25/12	(2006.01)	AO 1 N 25/12	1 O 1
AO 1 N 25/04	(2006.01)	AO 1 N 25/04	
AO 1 N 33/12	(2006.01)	AO 1 N 33/12	1 O 1
AO 1 N 59/16	(2006.01)	AO 1 N 59/16	A
AO 1 P 3/00	(2006.01)	AO 1 N 59/16	Z

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-305926 (P2002-305926)
 (22) 出願日 平成14年10月21日(2002.10.21)
 (65) 公開番号 特開2004-137241 (P2004-137241A)
 (43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)
 審査請求日 平成17年10月12日(2005.10.12)

(73) 特許権者 000190024
 日揮触媒化成株式会社
 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
 (74) 代理人 100094341
 弁理士 石田 政久
 (72) 発明者 田中 敦
 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触
 媒化成工業株式会社若松工場内

審査官 太田 千香子

(56) 参考文献 特開平08-104605 (JP, A)
 特開平09-241541 (JP, A)
 国際公開第98/049230 (WO,
 A1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌・防黴・防藻性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛又は銀を担持した平均粒子径が500nm以下のチタニア微粒子の分散液と、四級アンモニウム塩系防藻剤「スラオフ91」(武田薬品工業(株)製)または有機臭素系抗菌剤「スラオフAB」(武田薬品工業(株)製)から選ばれた少なくとも一種とを含有することを特徴とする抗菌・防黴・防藻性組成物。

【請求項2】

前記チタニア微粒子の固形分濃度が1.0重量%の該分散液の、波長500nmにおける光透過率が50%以上であることを特徴とする請求項1記載の抗菌・防黴・防藻性組成物。

【請求項3】

前記抗菌・防黴・防藻性組成物が、該組成物中に前記チタニア微粒子を0.001~25重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1または2記載の抗菌・防黴・防藻性組成物。

【請求項4】

前記請求項1から3のいずれか記載の抗菌・防黴・防藻性組成物を含有する塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌・防黴・防藻性組成物に関し、更に詳しくは、細菌類や黴類などの微生物や藻類の生育の防止に優れた効果を示し、工業素材や工業製品、ビルディング、冷凍冷蔵倉庫、家屋、マンション、クーリングタワーなどの建築物の内外装、架橋などの構造物表面の汚染などを抑制するのに適した抗菌・防黴・防藻性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、建築物などの表面では、クロロコッカス属、トレントポーリア属、ノストック属、クロレラ属などの藻類やアスペルギルス属、ペニシリウム属、クラドスポリウム属などの黴類が生育し、該藻類や黴類が建築物などの表面の美観を損ねたり、塗装された塗膜の劣化や亀裂を生じさせたりして建築物に悪影響を及ぼすことがあった。また、クーリングタワーなどでは、前述の藻類や黴類の生育により、配管が詰まったり、冷却効果が低下するという障害が起こることもあった。さらに、建物室内においては、細菌汚染により悪臭の発生や、病院、老人ホームなどでの病原菌感染等が社会問題となっている。

10

【0003】

従来、細菌類に対する抗菌作用を有する抗菌性金属成分は、黴類に対する防黴作用を有し、また、藻類に対しても防藻作用を有することが知られている（例えば、特許文献1参照）。一般に、細菌類に対する抗菌作用を有する抗菌剤と黴類に対する防黴作用を有する防黴剤とは同一物質が用いられることが多く、対象物が菌類の場合には抗菌剤と称し、対象物が黴類の場合には防黴剤と称することが多い。また、防藻剤についても、抗菌剤と同一物質が藻類に対しても防藻作用を有することから同一物質が用いられている。

20

【0004】

抗菌・防黴・防藻剤を大別すると、有機系と無機系に分類されるが、一般に使用される化合物には有機化合物が多い。抗菌性、防黴性などの効果を発揮する有機系抗菌剤としては、ピリジン系、トリアジン系、アルデヒド系、フェノール系、ピグアナイド系、ニトリル系、ハロゲン系、アニリド系、ジスルフィド系、チオカーバメート系、有機珪素四級アンモニウム塩系、四級アンモニウム塩系、アミノ酸系、有機金属系、アルコール系、カルボン酸系、エステル系などの合成有機系抗菌剤や、ヒノキチオール系、キトサン系などの天然有機系抗菌剤などが例示される。しかしながら、有機系抗菌・防黴・防藻剤は効果の持続性の点で充分でなく、その効果を長期間維持することが難しいという問題点を残している。

30

【0005】

一方、抗菌性、防黴性などの効果を発揮する無機系抗菌剤としては、特定のイオン交換容量を有するゼオライトの一定容量を銀イオンでイオン交換した抗菌剤（例えば、特許文献2参照）や抗菌性金属成分と該抗菌性金属成分以外の無機酸化物とから構成される微粒子が分散したコロイド溶液よりなる抗菌剤（例えば、特許文献3参照）などが挙げられる。しかしながら、前述のゼオライト系抗菌剤では、塗料に添加して使用した場合には担体が粉末であるため被塗布体の表面色調に悪影響を及ぼしたり、また、分散性が悪いために安定性に劣るといった問題点が指摘されている。

【0006】

更に、前述の有機系抗菌・防黴剤の効果の持続性を改良するために、有機系と無機系とを併用する方法として、有機系防かび剤と無機系抗菌剤とを配合したことを特徴とする防かび性シリコンゴム組成物が提案されており、無機系抗菌剤として銀などの抗菌性金属をゼオライト、シリカ、またはハイドロキシアパタイトなどのカルシウム化合物のセラミックスに担持したもの（例えば、特許文献4参照）が公知である。しかし、前記無機系抗菌剤はゼオライトなどの担体が粉末であることから、やはり該組成物が色調に悪影響を及ぼしたり、また、分散性が悪いために安定性に劣るなどの問題があった。

40

【0007】

【特許文献1】

特開平7-150075号公報

【特許文献2】

50

特開平 3 - 1 6 1 4 0 9 号公報

【特許文献 3】

特開平 7 - 3 3 1 6 号公報

【特許文献 4】

特開平 7 - 7 6 6 5 4 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前述の有機系抗菌・防黴・防藻剤は、抗菌・防黴・防藻効果が菌や黴などの種類によって異なり、また、長期間効果が持続しないという問題点を解決し、長期間にわたって高い抗菌・防黴・防藻効果を持続することができ、また、被処理物の表面色調等に及ぼす影響が無く、安定性に優れた抗菌・防黴・防藻性組成物を提供することにある。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、従来の有機系抗菌剤、有機系防黴剤または有機系防藻剤と、抗菌・防黴・防藻性作用を有する平均粒子径が 500 nm 以下の無機酸化物微粒子とを含有する抗菌・防黴・防藻性組成物が、これらを単独で使用した場合よりも優れた抗菌・防黴・防藻性作用を示すことを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明の第 1 は抗菌・防黴・防藻性組成物に関し、抗菌・防黴・防藻性作用を有する平均粒子径が 500 nm 以下の無機酸化物微粒子と、有機系抗菌剤、有機系防黴剤および有機系防藻剤から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。

20

本発明の第 2 は、前記無機酸化物微粒子が抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分と該金属成分以外の無機酸化物とから構成されることを特徴とする。

本発明の第 3 は、前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分が、銀、銅、亜鉛、鉛、錫、ビスマス、カドミウム、クロム、水銀、ニッケル、コバルトから選ばれた少なくとも一種の金属成分を含有することを特徴とする。

本発明の第 4 は、前記無機酸化物微粒子が水および/または有機溶媒の分散媒に分散した微粒子であることを特徴とする。

本発明の第 5 は、前記無機酸化物微粒子の固形分濃度が 1.0 重量%の該分散液(コロイド溶液)の、波長 500 nm における光透過率が 50%以上であることを特徴とする。

30

本発明の第 6 は、前記抗菌・防黴・防藻性組成物が、該組成物中に前記無機酸化物微粒子を 0.001 ~ 25 重量%の範囲で含有することを特徴とする。

本発明の第 7 は、前記有機系抗菌剤、前記有機系防黴剤または前記有機系防藻剤が、ピリジン系、トリアジン系、アルデヒド系、フェノール系、ピグアナイド系、ニトリル系、ハロゲン系、アニリド系、ジスルフィド系、チオカーバメート系、有機珪素四級アンモニウム塩系、四級アンモニウム塩系、アミノ酸系、有機金属系、アルコール系、カルボン酸系、エステル系、ヒノキチオール系、キトサン系から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。

本発明の第 8 は塗料組成物に関し、前記いずれかの抗菌・防黴・防藻性組成物を含有することを特徴とする。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について、詳細に説明する。

本発明において、抗菌・防黴・防藻性作用を有する無機酸化物微粒子は、平均粒子径が 500 nm 以下であることを要する。該無機酸化物微粒子の平均粒子径が 500 nm より大きい場合には、有機系抗菌剤、有機系防黴剤および有機系防藻剤から選ばれた少なくとも一種と混合した場合に分散性が悪く、所望の抗菌・防黴・防藻性効果が得られない。また、該無機酸化物微粒子の平均粒子径が 500 nm より大きくなると可視光の散乱が多くなるため、該微粒子を含有する抗菌・防黴・防藻性組成物および該組成物を含有する塗料組

50

成物から形成される塗膜の透明性が損なわれる。また、塗料組成物が有色である場合には、塗布して得られる被塗布体の表面色調が変色し、所望の色調の被塗布体を得られない。前記無機酸化物微粒子の平均粒子径は、好ましくは3 ~ 300 nm、特に5 ~ 250 nmの範囲にあることが望ましい。

また、前記無機酸化物微粒子の粒子径分布は、平均粒子径 \pm 30%の粒子径の範囲に占める割合が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であることが望ましい。

【0012】

本発明において抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分としては、銀、銅、亜鉛、鉛、錫、ビスマス、カドミウム、クロム、水銀、ニッケル、コバルトなどが例示され、特に、銀、銅、亜鉛から選択される1種以上の金属成分は、抗菌・防黴・防藻性作用、変色および人体に対する安全性などの観点から好ましい。

10

【0013】

前記無機酸化物微粒子は、水および/または有機溶媒に分散してコロイド溶液を構成する微粒子(コロイド粒子)であることが好ましい。さらに、該無機酸化物微粒子は、抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分と該金属成分以外の無機酸化物とから構成されるコロイド粒子であることが望ましい。

前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分以外の無機酸化物としては、一般に知られているコロイド溶液を構成する無機酸化物を挙げることができ、無機酸化物コロイド粒子としては、単一または複合酸化物コロイド粒子、あるいは、これらの混合物を用いることが可能である。

20

単一の無機酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 など例示され、複合酸化物としては、前記各酸化物と他の無機酸化物の複合酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ などを挙げることができる。

【0014】

前述の無機酸化物微粒子は抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分を、無機酸化物全量を基準として酸化物換算で0.01重量%以上含有することが望ましい。該金属成分の含有量が0.01重量%に満たない場合は抗菌・防黴・防藻性作用が十分に発現しないことがある。該金属成分量は、好ましくは0.01 ~ 50重量%、特に0.5 ~ 30重量%の範囲であることが望ましい。

30

【0015】

本発明において、前記無機酸化物微粒子の固形分濃度が1.0重量%の前記コロイド溶液の、波長500 nmにおける光透過率が50%以上であることが好ましい。ここで、光透過率とは、厚さ1 cmの水に於ける波長500 nmの光の透過率を100%とした場合に於いて、厚さ1 cmの固形分濃度が1.0重量%の無機酸化物コロイド溶液に於ける同波長光の透過率の相対値をいう。

無機酸化物コロイド溶液の前記光透過率が50%よりも小さい場合には、該コロイド溶液から調製した該抗菌・防黴・防藻性組成物を含有する塗料を樹脂成形物などの材料の表面に塗布した際に、形成される塗膜の透明性が低下することがある。また、特に繊維製品に抗菌・防黴・防藻性組成物を使用する場合には、製品の模様や色彩などが損なわれることがある。前記光透過率は好ましくは60%以上、特に70%以上であることが望ましい。

40

【0016】

前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する無機酸化物微粒子は、例えば、特開平9-38483号公報に記載の方法により製造することが出来る。即ち、前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分以外の無機酸化物コロイド粒子を分散質とするコロイド水溶液(以下、水性ゾルということもある)に、前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する金属成分の金属塩またはその水溶液及び陰イオン交換体を混合して、前記抗菌・防黴・防藻性作用を有する

50

金属成分を前記無機酸化物コロイド粒子に担持させる方法である。

【0017】

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物は、前述の無機酸化物微粒子と、有機系抗菌剤、有機系防黴剤および有機系防藻剤から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。該組成物中に含有される前記無機酸化物微粒子の量は0.001～25重量%の範囲であることが好ましい。該微粒子の含有量が0.001重量%より少ない場合には有機系抗菌剤、有機系防黴剤および有機系防藻剤のそれぞれ単独の場合と効果に差がなく、該微粒子を併用する効果が現れないことがある。また、該微粒子の含有量を25重量%より多くしても、該微粒子を併用する効果は25重量%含有量の場合と同じである。前記無機酸化物微粒子の含有量は、さらに好ましくは0.01～15重量%の範囲である。

10

【0018】

前記有機系抗菌剤、有機系防黴剤または有機系防藻剤としては、ピリジン系、トリアジン系、アルデヒド系、フェノール系、ビグアナイド系、ニトリル系、ハロゲン系、アニリド系、ジスルフィド系、チオカーバメート系、有機珪素四級アンモニウム塩系、四級アンモニウム塩系、アミノ酸系、有機金属系、アルコール系、カルボン酸系、エステル系、ヒノキチオール系、キトサン系のものが好適に使用される。

【0019】

ピリジン系としては、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホン)ピリジン、ビス(ピリジン-2-チオール-1-オキシド)亜鉛酸(ZPT)、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2,2-ジチオビスピリジン-1-オキシドなどが

20

例示され、トリアジン系としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-S-トリアジンなどが挙げられる。アルデヒド系としては、 α -プロモシナムアルデヒド(BCA)、ホルマリンなどが例示され、フェノール系としては、2,4,4-トリクロロ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル(トリクロサン)、3-メチル-4-イソプロピルフェノール(ビオゾール)、2-イソプロピル-5-メチルフェノール(チモール)、石炭酸などが例示される。ビグアナイド系としてはグルコン酸クロルヘキシジン(“ヒビテン”)などが、また、ニトリル系としては2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル(TPN)などが例示され、ハロゲン系としては3-ヨード-2-プロピルブチルカルバメート(IPBC)などが例示される。

30

【0020】

アニリド系としてはトリクロロカルバニリドなどが例示され、ジスルフィド系としてはテトラメチルチウラムジスルフィドなどが例示され、チオカーバメート系としてはソジウムN-メチルジチオカルバメート(カーバム)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などが、有機珪素四級アンモニウム塩系としてはオクタデシルジメチル(3-トリメトキシプロピル)アンモニウムクロライドなどが、四級アンモニウム塩系としては塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウムなどが例示される。

アミノ酸系としてはアルキルジアミノグリシン塩酸塩などが、また、有機金属系としては10,10-オキシビスフェノキシアルシン(OBPA、バイナジン)、オキシ8-ヒドロキシキノリン(オキシ銅)、アミノ酸金属石けんなどが例示される。

40

アルコール系としてはエタノール、プロパノールなどが、カルボン酸系としてはプロピオン酸などが例示され、エステル系としてはp-ヒドロキシ安息香酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、シヨ糖脂肪酸エステルなどが例示される。

また、台湾ヒノキ油、青森産ヒバ油などに含まれるヒノキチオールや、カニやエビの甲殻などに含まれるキトサンなども例示される。

【0021】

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物の形態としては、一般的製剤形態として複合剤、フロアブル剤、乳剤、水溶剤、ペレット剤、粉剤、スプレー、錠剤、除法剤、油剤、固定化剤などが挙げられる。

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物は、例えば、次に示すような繊維、樹脂、ゴム、その

50

他種々の対象および用途に適用することができる。

(1) 繊維への適用

各種の繊維に対して抗菌性、防黴性、防藻性を付与することができ、繊維としては、天然繊維（綿、羊毛、絹、麻、パルプなど）、半合成繊維（レーヨン、キュプラ、アセテートなど）、合成繊維（ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリフッ素など）、または、無機繊維（ガラス、セラミックスなど）を挙げることができる。これらの繊維に抗菌・防黴・防藻性を付与するには、繊維と本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物を接触させた後、水洗、乾燥する方法、あるいは、繊維に本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物をスプレーする方法など、公知の方法を採用する。

10

【0022】

抗菌・防黴・防藻性付与の対象となる繊維としては、原料繊維、中間繊維製品、および最終繊維製品のいずれもが対象となる。最終繊維製品としては、例えば、一般衣料品（ブラウス、スカート、ワイシャツ、ズボン、ドレス、セーター、カーディガン、エプロン、ユニホーム、パンツ、ストッキング、ソックス、パンティストッキング、ブラジャー、ガードル、和装品、足袋、芯地、帯芯地 など）、身回品（ハンカチ、スカーフ、帽子、手袋、時計バンド、カバン、手提げ袋、靴、履物、靴敷物など）、インテリア用品（カーテン、ブラインド、カーペット、マット、テーブルクロス、トイレタリー用品、カーシートカバーなど）、日用雑貨品（タオル、ふきん、モップ類、テント、寝袋、ぬいぐるみ、フィルター、ブラシなど）、寝具類（毛布、敷布、タオルケット、寝装カバー、布団側地、中綿など）、病院内で使用される製品（看護婦などが着用する白衣、手術用着衣、マスク、オムツ、オムツカバーなど）などが挙げられる。

20

【0023】

(2) 樹脂、ゴムへの適用

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、ゴムに抗菌・防黴・防藻性を付与することができる。

樹脂の種類としては、例えば、フェノール系樹脂、ユリア系樹脂、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ケイ素系樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリフッ化ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルホルマール系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、塩化ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、エチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース等の樹脂が挙げられる。また、ゴムの種類としては天然ゴム、イソプレン系ゴム、アクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、ブチル系ゴム、スチレン系ゴム、クロロプレン系ゴム、クロルヒドリン系ゴム、ポリオレフィン系ゴム、ウレタン系ゴム、多硫化ゴム、シリコン系ゴム、フッ素系ゴム、フロロシリコン系ゴム等のエラストマーやゴムが挙げられる。

30

【0024】

これらの樹脂またはゴムに抗菌・防黴・防藻性を付与するには、これらの原料に本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物を添加して抗菌・防黴・防藻性樹脂あるいは抗菌・防黴・防藻性ゴムを得る方法、マスターバッチ用樹脂に該抗菌・防黴・防藻性組成物を添加する方法、樹脂成形品と加温下に抗菌・防黴・防藻性組成物を接触させる方法、あるいは、樹脂成形品に抗菌・防黴・防藻性組成物を塗布する方法など、公知の方法により行うことができる。

40

【0025】

樹脂成形品としては、板、ロッド、パイプ、チューブ、フィルム、シート、容器、発砲体、その他各種の成型品または複合成型品が挙げられる。樹脂成形品の具体例としては、室内装備品（床材、壁材、便座、浴槽、洗面台、流し台、テーブル等）、美術品の保護ケー

50

ス、台所用品（茶碗、弁当箱、トレー、水筒等の樹脂製食器類、まな板、飲料容器、冷蔵庫内容器等）、身回用品（櫛、髭剃り道具、ブラシ、イヤホン、眼鏡のフレーム等）、育児用品（玩具等）、日用雑貨品（ごみ箱、塵取り器、一般容器等）、包材（ごみ袋、包装用フィルム等）、自動車内装品（ハンドル、シート等）、不特定多数の人が手に触れるもの（乗物の吊り革やその把持部、待合室の椅子やベンチ、手摺り、各種押しボタン、電話受話器、パチンコ台等）、医療関係用品（病院内食器類、注射器、聴診器、手術用手袋、点滴瓶、カテーテル、医療機器樹脂部品等）、文房具楽器類（ボールペン、鉛筆等）、電気・電化製品（冷蔵庫、皿洗浄機、洗濯機、掃除機、ファン、エアコン、テレビ、電子計算機、パソコン等）などが挙げられる。

【0026】

10

（3）その他の分野への適用

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物は、浄水器、プールの水などの水処理剤、漁網、架橋などのコンクリート建造物、鉄骨建材、家屋の建築材料、建具材（壁紙、襖、障子、畳等）、セラミックス類（タイル、陶器、磁器等）、革類製品（靴、靴、毛皮、サイフ、定期入れ等）、木製品（机、戸棚、タンス、床板、天井板、内装材等）、紙製品（ティッシュペーパー、ダンボール紙、紙コップ、紙皿等）、ガラス製品（花瓶、水槽等）、金属製品（サッシ、ケトル、カーエアコン等）、化粧品材料、猫砂などに抗菌・防黴・防藻性を付与することができる。

【0027】

本発明の塗料組成物は、前述の抗菌・防黴・防藻性組成物を含有する塗料組成物である。該塗料組成物は、通常の塗膜形成成分および溶剤とからなる塗料組成物に前述の抗菌・防黴・防藻性組成物を含有せしめたものである。塗料組成物中の前述の抗菌・防黴・防藻性組成物の含有量は0.1～20重量%の範囲が望ましい。

20

【0028】

また、本発明の塗料組成物は、公知の方法、例えば、スプレー、刷毛、ロール、ディッピング、などの塗装方法により基材の表面にコーティング、乾燥して、塗膜を形成させることができる。該塗料組成物から得られる塗膜は、耐候性、耐水性、耐久性に優れているため長期間にわたって抗菌・防黴・防藻性を有する他、防臭性、消臭性、防汚性などの効果を保持し、また、前記微粒子の粒子径が小さいため塗膜の透明性に優れ、基材の外観性に優れており、更に、密着性が阻害されることがない。

30

従って、該塗料組成物は、ビルディング、冷凍冷蔵倉庫、家屋、マンション、クーリングタワーなどの建築物の内外装、架橋などの構造物表面の塗装、船舶および車両などの内外装、農業用フィルム表面の塗装などの用途に広範囲に使用できる。

本発明の塗料組成物は、特に、家屋の外壁、窓枠、扉、雨戸、瓦、雨樋などの外装や、押入、トイレ、風呂場、台所などの内装、カーペット、カーテンなどの繊維材料、塩ビパイプなどの樹脂成型物表面、水槽などのガラス表面、コンクリート表面などの塗装に好適である。

【0029】

【発明の効果】

本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物および塗料組成物は、該組成物に含有される抗菌・防黴・防藻性を有する無機酸化物微粒子が平均粒子径500nm以下の微粒子であるため色調等への影響が無く、長期間にわたって抗菌性、防黴性、防藻性を有する他、防臭性、消臭性、防汚性などの効果を保持しているため、従来の有機系抗菌剤、有機系防黴剤および有機系防藻剤が使用される用途に好適に使用される。

40

【0030】

【実施例】

以下に実施例、比較例を示し具体的に本発明を説明するが、これらのものに本発明が限定されるものではない。

【0031】

実施例 1

50

13.7 gの硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) に水 2740 g を加えて、濃度 0.5 重量%の硝酸亜鉛水溶液を調製した。TiO₂ 濃度が 1 重量%のチタニアコロイド溶液 4.0 kg をビーカーに採取し、これを攪拌しながら 50 に加温した。この時のチタニアコロイド水溶液の pH は 7.9 であった。このチタニアコロイド水溶液に前記硝酸亜鉛水溶液を 10 g / 分の速度でペリスタポンプにて添加した。硝酸亜鉛溶液の添加でコロイド水溶液の pH が低下し始めたところで、陰イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製) を初めの pH 7.9 を維持するように少量ずつ添加し、全硝酸亜鉛水溶液の添加が終了するまで、この操作を継続した。陰イオン交換樹脂の全使用量は 239 g であり、また、コロイド水溶液の最終 pH は 8.1 であった。このコロイド水溶液を限外濾過膜装置で TiO₂ 重量に対して 200 倍の水で洗浄した後、濃縮して、固形分濃度 10 重量%の安定な亜鉛担持チタニア微粒子が分散したコロイド水溶液 (A) を得た。該コロイド水溶液 (A) の固形分中の ZnO の担持量は 10.0 重量%であった。なお、該コロイド水溶液に分散している微粒子の平均粒子径 D_p を超遠心式自動粒度分布測定装置 (CAPA-700) で測定したところ 8.0 nm であり、平均粒子径 ± 30% の粒子径範囲に占める割合は 82% であった。また、コロイド水溶液 (A) の光透過率は 75.8% であった。

次に、市販の四級アンモニウム塩系防藻剤、スラオフ 91 (武田薬品工業 (株) 製: 商品名) 100 重量部に、前述のコロイド水溶液 (A) 10 重量部を添加し、攪拌して、抗菌・防黴・防藻性組成物 (A-1) を調製した。

10

【0032】

実施例 2

実施例 1 において、硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) の代わりに、3.3 g の硝酸銀 AgNO₃ を用い、実施例 1 と同じ操作を行い、銀担持チタニア微粒子が分散したコロイド水溶液 (B) を調製した。該コロイド水溶液 (B) の固形分中の Ag₂O の担持量は 5.1 重量%であり、陰イオン交換樹脂の全使用量は 101.0 g であった。なお、該コロイド水溶液に分散している微粒子の平均粒子径 D_p を超遠心式自動粒度分布測定装置 (CAPA-700) で測定したところ 7.1 nm であり、平均粒子径 ± 30% の粒子径範囲に占める割合は 82% であった。また、コロイド水溶液 (B) の光透過率は 76.4% であった。

20

次に、市販の四級アンモニウム塩系防藻剤、スラオフ 91 (武田薬品工業 (株) 製: 商品名) 100 重量部に、前述のコロイド水溶液 (B) 10 重量部を添加し、攪拌して、抗菌・防黴・防藻性組成物 (B-1) を調製した。

30

【0033】

実施例 3

市販の有機臭素系抗菌剤、スラオフ AB (武田薬品工業 (株) 製: 商品名) 100 重量部に、前述の実施例 2 のコロイド水溶液 (B) 10 重量部を添加し、攪拌して、抗菌・防黴・防藻性組成物 (C-1) を調製した。

【0034】

比較例 1 ~ 4

市販の四級アンモニウム塩系防藻剤、スラオフ 91 (武田薬品工業 (株) 製: 商品名) 100 重量部に精製水 10 重量部を添加し、攪拌して防藻剤 (H-1) とした (比較例 1)

40

市販の有機臭素系抗菌剤、スラオフ AB (武田薬品工業 (株) 製: 商品名) 100 重量部に精製水 10 重量部を添加し、攪拌して抗菌剤 (H-2) とした (比較例 2)。

実施例 1 で調製したコロイド水溶液 (A) 10 重量部に精製水 100 重量部を添加し、攪拌して抗菌剤 (H-3) とした (比較例 3)。

実施例 2 で調製したコロイド水溶液 (B) 10 重量部に精製水 100 重量部を添加し、攪拌して抗菌剤 (H-4) とした (比較例 4)。

【0035】

実施例 4 (評価試験)

実施例 1 ~ 3 の抗菌・防黴・防藻性組成物 (A-1)、(B-1)、(C-1) および比

50

較例 1 ~ 4 の (H - 1)、(H - 2)、(H - 3)、(H - 4) を使用して、下記の試験方法で防藻、抗菌、防黴効果の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。なお、最小発育濃度評価は目視観察により藻類または細菌などの生育が阻止される最小発育濃度を評価した。

表 1 から本発明の抗菌・防黴・防藻性組成物は、藻や細菌の発育を防止する効果が顕著であることが分かる。

【 0 0 3 6 】

(1) 防藻試験方法

試験菌株には、*Euglella gracilis*, *Ulothrix variabilis*, *Oscillatoria neglecta* の 3 種の菌株を混合したものを使用した。

10

試験培地として C 寒天培地を用いた。これは、硝酸カルシウム四水和物、硝酸カリウム、ビタミン B₁₂、トリスアミノメタン、精製水などから調製された、前記 3 種の混合菌株に適した C 液体培地に、1.5% 寒天を加えたものである。

最小発育阻止濃度を測定する試験方法を採用した。この試験では、前記 C 寒天培地にそれぞれ 2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0、160 ppm 濃度になるように調整した検体を添加し、その上に試験藻類を白金線で接種後、温度 25 ± 1 で、14 日間、照度 2000 ~ 3000 lx の光照射下で培養した。

【 0 0 3 7 】

(2) 抗菌試験方法

試験菌株には、*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* の 3 種の菌株を混合したものを使用した。

20

試験培地として標準寒天培地（日水製薬（株）製）を用いた。これは、酵母エキス 2.5 g、ペプトン 5 g、およびブドウ糖 1 g を 1 L の精製水に溶解し、1.5% 寒天を加えたものである。

防藻試験と同様に、最小発育阻止濃度を測定する試験方法を採用し、標準寒天培地にそれぞれ 2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0、160 ppm 濃度になるように調整した検体を添加し、その上に試験細菌を白金線で接種後、温度 37 ± 1 で、3 日間培養した。

【 0 0 3 8 】

(3) 防黴試験方法

30

試験菌株には、*Aspergillus niger*, *Penicillium citrium*, *Cladosporium cladosporioides*, *Chaetomium globosum*, *Rhizopus stolonifer* の 5 種の菌株を混合したものを使用した。

試験培地としてポテトデキストロース寒天培地（日水製薬（株）製）を用いた。これは、ポテト 4.0 g およびブドウ糖 20 g を 1 L の精製水に溶解し、1.5% 寒天を加えたものである。

防藻試験と同様に、最小発育阻止濃度を測定する試験方法を採用し、ポテトデキストロース寒天培地にそれぞれ 2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0、160 ppm 濃度になるように調整した検体を添加し、その上に試験かび類を白金線で接種後、温度 28 ± 1 で、14 日間培養した。

40

【 0 0 3 9 】

【表 1】

組成物	検体の最小発育阻止濃度 (ppm)		
	藻類	細菌	黴類
実施例1 (A-1)	2.5	—	2.5
実施例2 (B-1)	2.5	—	2.5
実施例3 (C-1)	—	2.5	2.5
比較例1 (H-1)	10	—	10
比較例2 (H-2)	—	10	10
比較例3 (H-3)	>160	>160	>160
比較例4 (H-4)	>160	>160	>160

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 9 D 7/12 (2006.01)
C 0 9 D 201/00 (2006.01)

F I

A 0 1 P 3/00
C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 201/00

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A01N 43/78
A01N 43/80
A01N 47/18
A01N 59/16
A01N 59/20