

(技術資料)

抗菌めっき“KENIFINE®”の新展開

New Evolution of KENIFINE® Antibacterial Metal Coating

漆原 亘*
Wataru Urushihara中山武典*(工博)
Dr. Takenori Nakayama

KENIFINE is a specialty electroplating technology which produces antibacterial, anti-mildew and anti-seaweed properties on stainless steel, steel, copper, brass metal and aluminum. This paper describes three new KENIFINE types: (1) type C: excellent discoloration resistance and antibacterial properties; (2) bistratal type: for plating on resin products; (3) powder type: for plastics and ceramics.

まえがき = 病原性大腸菌 O - 157 による食中毒や MRSA (メシチリン耐性黄色ブドウ球菌) による院内感染などが大きな社会問題となり、食品・医療分野を中心に抗菌製品のニーズが強まっている¹⁾。そのような社会情勢の中で、各種抗菌処理や抗菌製品の開発が活発におこなわれている²⁾。無機系の抗菌材料は、有機系材料に比べ、安全性、耐久性および抗菌効果の持続性が高いことから関心が高く、銀や銅、亜鉛など抗菌性を有する金属を表面に分散あるいは濃化させる処理を施した材料が数多く報告されている³⁾⁴⁾。

しかしながら、これら無機系抗菌材料の課題は、持続性と抗菌速効性が十分でない点である⁵⁾。抗菌評価規格であるフィルム密着法によると、無機系材料は抗菌効果を発揮するまでに 24 ~ 48 時間を必要とする。抗菌製品が用いられる実環境を考慮すると、より短時間で効果を発揮することが望まれている。

また近年、美観を損ねたり菌の温床となることから、かびや藻の生育を抑制する効果(いわゆる防かび性、防藻性)を有する材料のニーズも高まっているが、無機系抗菌材料は有機系と比べて、それらの効果がきわめて小さく、現在報告されている防かびあるいは防藻材料の多くは有機系である⁶⁾。

無機系材料の抗菌性や防かび性を効果的に発揮させるためには、溶出イオンの選択とその溶出量を適正範囲に制御することが肝要である⁷⁾。そして、従来の無機系抗菌材料と比べて格段に性能の優れる、抗菌めっき“KENIFINE®”を開発した。前報⁸⁾では、各種耐微生物特性について報告したが、本稿はさらに新展開として、耐変色性向上タイプ(Cタイプ)や樹脂への処理を可能とした二層タイプについて述べる。さらに現在検討中である、塗装や樹脂、セラミックスへの適用が可能な KENIFINE 粉末の特性について報告する。

1. KENIFINE の特長

KENIFINE は、ステンレス・鋼・銅・真鍮・アルミニウムなどの金属製品に、電気めっきによって抗菌性の高い特殊ニッケル合金皮膜を成膜する技術である。KENIFINE の特性を以下に要約する⁸⁾。

(1) 優れた抗菌速効性

ラボ試験(フィルム密着法)の結果、代表的な無機系抗菌材料の10倍以上のスピードで、評価に供した全ての病原菌に対し、抗菌性を発揮した。また各種実製品でのモニタリング試験により、菌の増加を抑制することがわかっている。

(2) 優れた防かび性、防藻性

各群のかび、藻の生育に対し、高い阻害効果を発揮した。また各種実製品でのモニタリング試験でも、かびや藻の生育の抑制効果が高いことがわかっている。

(3) 持続性

実製品のモニタリング試験によって、4年経過後も抗菌性などに変化がないことが確認された。また理論上は、皮膜が存在する限り、効果を発揮する。

(4) 暗所でも効果を発揮する

光触媒技術とは異なり、暗所でも同様の効果を発揮する。

(5) 高硬度、耐衝撃性

代表的な無機系抗菌材料に比べ、高硬度(HV500以上)で、きずが付きにくく、きずの中で菌やかびが繁殖することもない。

(6) 安全性

急性経口毒性試験や皮膚一次刺激性試験、ヒト皮膚貼付試験などで安全性を確認した。

*技術開発本部 材料研究所

2. KENIFINE の耐変色性改良 (Cタイプ)

2.1 KENIFINE Cタイプの特長

従来のKENIFINE皮膜(単層)は、通常の医療用消毒剤や工業用溶剤、食品用洗浄剤に対して変色しないが、強酸性、強アルカリ性の洗浄剤、塩素を多量に含有する洗浄剤、海水に対しては表面が酸化されるため変色する。変色しても抗菌性などは変化しないが、意匠性などを要求される外観製品への適用には難があった。

そこで、従来のKENIFINE(単層)での仕様(Aタイプ)の耐変色性の改良仕様(Cタイプ)を開発した。AタイプとCタイプの模式図を図1に示す。Cタイプは、KENIFINEの上に多孔質皮膜を処理した二層で、微細孔を通じて毛細管現象により抗菌イオンが表面に拡散し、保持されることによって抗菌性を有したまま、多孔質皮膜の効果で耐変色性を付与したものである。

Cタイプは、抗菌性と同等のメカニズムにより、それ以外の耐微生物特性も有している。

多孔質皮膜には現在検討中のものも含めると数種類あり、外観、機械的特性、処理コスト、設備などから最適な皮膜の選択が可能である。

2.2 KENIFINE Cタイプの抗菌性

試験は、濃度を調整した大腸菌(IFO13500)を各供試材に接種した後、フィルムで覆って30分で通常の評価(24~48h)より短時間保持し、平板希釈法により生菌数を測定して評価した。

図2に、抗菌試験としてフィルム密着法を用い、代表的な無機系抗菌材料とKENIFINEのAタイプ、Cタイプの評価結果を示す。この方法では、初期菌数の1%未

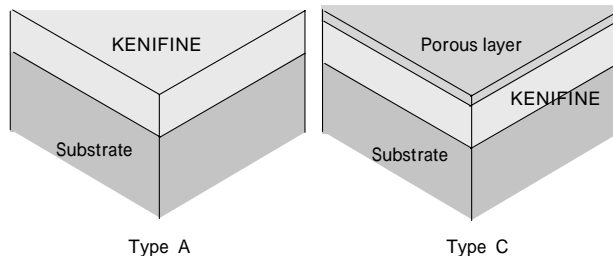


図1 KENIFINEの仕様模式図
Fig. 1 Scheme of two types of KENIFINE

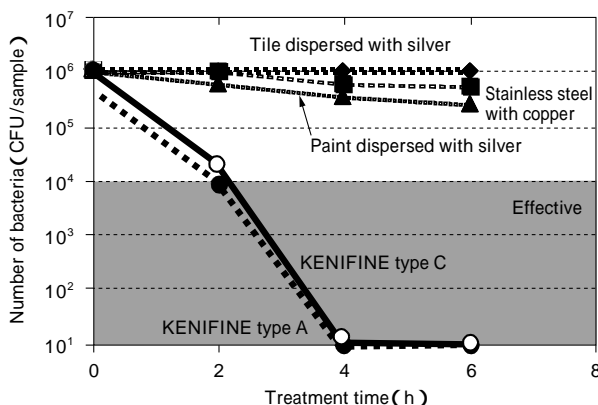


図2 KENIFINEの抗菌作用の実験室試験結果
Fig. 2 Results of antibacterial laboratory tests of KENIFINE

表1 KENIFINEの耐変色性試験結果(浸漬200h)

Table 1 Results of KENIFINE in discoloration test for 200 hours

Solution	Discoloration	
	Type A	Type C
5% salt water	D	N
Artificial sea water	D	N
1N-NaOH	N	N
1N-HCl	D	N
Undiluted sodium hypochlorite	D	N
Thinner for industrial use	N	N
Machine oil	N	N
Undiluted benzene	N	N
Undiluted alcohol	N	N
Undiluted formaldehyde	N	N
10%-acrinol solution	N	N
Benzethonium chloride solution	N	N
Chlorine detergent	D	N
Alkaline detergent	N	N
Washing cleanser for oil	D	N
Drying and finishing solution	D	N

D:Discolored, N:No discoloration

満に生菌数が減少すれば抗菌効果を有するとされるが、代表的な無機系抗菌材料では、本試験によれば6時間以下の短い時間では菌数は減少するものの、1%未満には達せず、十分な抗菌効果はえられない。それに対し、KENIFINE Cタイプは、Aタイプと同様に、2時間後には抗菌効果ありとされる初期菌数の1%未満に減少し、4時間後にはほとんど死滅した。すなわち、代表的な無機系抗菌材料よりも高い抗菌性を有することがわかる。

2.3 KENIFINE Cタイプの耐変色性

浸漬試験には、5cm角の試験板を用い、500mlの各種試験溶液に静止状態で200h浸漬した。耐変色性の調査には、色差計にて浸漬前後のサンプルの L^* , a^* , b^* を測定し、 $E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$ により色差を評価した。従来知見によれば $E < 3$ の場合、目視では色差を感じないとされているため、 $E < 3$ を耐変色性良好の指標とした。

表1に薬品や工業用溶剤、医療用消毒剤や食品用洗浄剤への浸漬試験による、KENIFINEのAタイプ、Cタイプの耐変色性調査結果を示す。写真1にその一例として、5%塩水での浸漬前後のKENIFINEのAタイプ、Cタイプの外観を示す。Aタイプでは、強酸性薬剤や海水、塩素イオンを多量に含有する洗浄剤に対しては変色を生じるが、Cタイプでは全ての試験溶液にて耐変色性良好であることがわかる。

3. 樹脂への複合KENIFINE処理技術

抗菌用途には樹脂製品も多いが、KENIFINEは電気めっき処理法を用いているため、絶縁性の樹脂に施工できない。しかし、図3に示すように、ABS樹脂を始めとする一部の樹脂については、無電解めっき技術によって金属で樹脂表面を被覆することで、KENIFINEが可能になった。樹脂とKENIFINEとの密着性は、金属部材の場合と同様に良好であり、さらに耐きずつき性などのKENIFINEの機械的特性を樹脂に付与することができる。

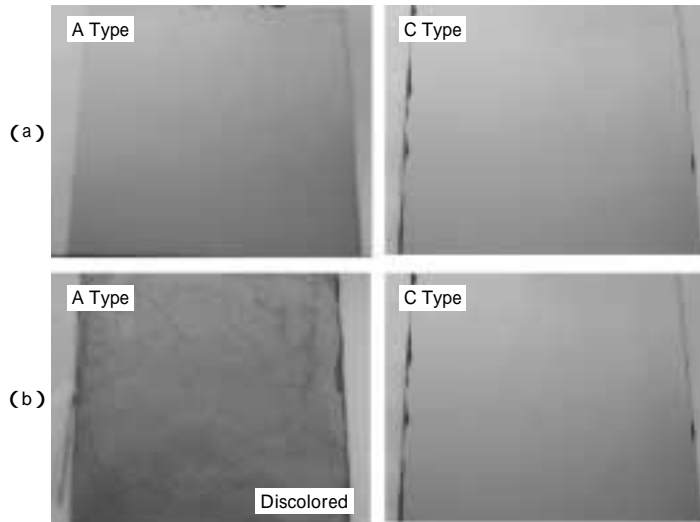


写真1 5%塩水浸漬200h前後のKENIFINEの外観
 Photo 1 Photograph of KENIFINE (a) before and (b) after immersion in salt water for 200 hrs

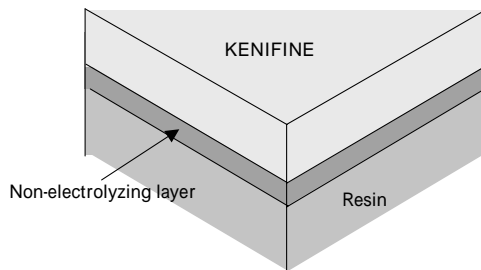


図3 樹脂上へのKENIFINEの模式図
 Fig. 3 Scheme of KENIFINE on resin

4. KENIFINE 処理技術のライセンス

現在、KENIFINE 技術は、全国各地のめっき設備を有するメーカーにライセンス供与している。写真2に、そのライセンス締結例として、佐和鍍金工業㈱での処理ライン外観を示す。ライセンス先のメリットとしては、以下の3点が挙げられる。

立上げ時間が短い

KENIFINE は、電気ニッケル合金めっきであり、ニッケルめっき技術を保有するめっきメーカーであれば、わずかな設備投資（場合によってはめっき浴の入替えのみ）で短期に設備を立上げ、生産できる。

めっき作業ノウハウの保有

めっき作業にはノウハウが多く、めっき受託加工メーカーの有する技術ノウハウと組み合わせることによって、より高レベルの製品が生産できる。

輸送コストの低減

処理設備拠点が多地域となることで、全国の顧客への輸送コスト低減が図れる。

5. 適用例

KENIFINE の適用例を写真3に示す。

抗菌用途

食品・衛生関連施設（厨房製品、食品製造機械など）



写真2 抗菌めっき処理ライン外観
 Photo 2 Photograph of anti-microbial electroplating equipment

医療・福祉関連施設（病棟、病室内設備など）

サニタリ設備（浴室、トイレなど）

防かび用途

電化製品（洗濯槽、乾燥機ドラム、エアコンなど）

防藻用途

船舶部品（船底、スクリューなど）

工業設備（導水管など）

6. KENIFINE 粉末の特性

6.1 KENIFINE 粉末の特長

KENIFINE 粉末は、KENIFINE のめっき技術を応用した特殊合金粉末である。最小1 μ mの粉末で、従来抗菌粉末より優れた抗菌性、防かび性を有する。現在、樹脂



(a) Pull of the food storage shelf



(b) Cargo for the meal service conveyance

写真 3 KENIFINE の適用例
Photo 3 Examples of application of KENIFINE

や塗料, セラミックスへの混合について検討を進めている。以下に, その一例を述べる。

6.2 KENIFINE 粉末の防かび性

KENIFINE 粉末の防かび性を, 黒麹かびの孢子懸濁液 2.0ml を 400ml の PD 培地に添加して培養原液とし, 所定濃度の各粉末を添加したものを 1 週間放置して, 目視で菌糸の生育が認められない最大粉末濃度で評価した。

図 4 に, KENIFINE 粉末と銀担持多孔質粉末, ニッケル粉末の防かび性試験結果を示す。ニッケル粉末や銀担持多孔質粉末では, 50mg/ml の添加で菌糸が生育したのに対し, KENIFINE 粉末では 1mg/ml 添加で菌糸の生育が認められないことがわかる。すなわち, 銀担持多孔質粉末の 50 倍以上の防かび性を有することが示唆された。

6.3 KENIFINE 粉末含有樹脂の抗菌性

図 5 に, KENIFINE 粉末を 5% 分散させたエポキシ樹脂の抗菌試験 (フィルム密着試験 4 時間放置後) の結果を示す。4 時間後, 抗菌効果ありとされる初期菌数の 1%

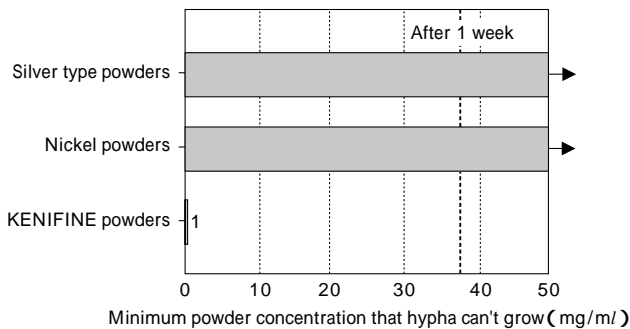


図 4 KENIFINE 粉末の防かび試験結果
Fig. 4 Results of anti-mildew test of KENIFINE powder

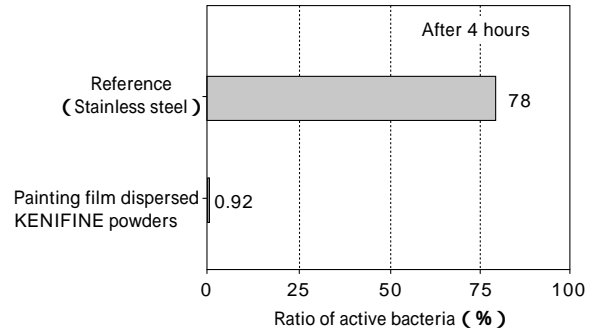


図 5 KENIFINE 粉末含有塗装の抗菌試験結果
Fig. 5 Results of antibacterial test of painting film dispersed KENIFINE powders

未満に減少した。KENIFINE 粉末は, 図 2 の KENIFINE めっきの抗菌性と比較すると, めっきよりは低い抗菌性であるが, 代表的な無機系抗菌材料よりも高い抗菌性を有することがわかる。

むすび = 当社で開発した抗菌めっき “KENIFINE[®]” の新展開について報告した。抗菌性, 防かび性や防藻性を有する材料は, 今後さらにニーズが高まっていくものと考えられる。KENIFINE はそれらの特性だけでなく, 耐変色性なども兼備した新しい技術である。今後, さらに様々な要求に応えることができるよう, 汎用性の高い技術に改善していきたい。

参考文献

- 1) 弓削治ほか: 抗菌のすべて /I. 実際編, (1997), p.29, 繊維社.
- 2) 富岡敏一: 防菌防黴, Vol.27, No.10 (1999), p.641.
- 3) 山本則幸ほか: 防菌防黴, Vol.26, No.10 (1998), p.581.
- 4) 西野敦ほか: 抗菌剤の科学, (1997), p.12, 工業調査会.
- 5) 安永龍哉: 金属, Vol.67, No.10 (1997), p.66.
- 6) 原川健: 高分子, Vol.49, No.3 (2000), p.133.
- 7) 漆原亘ほか: 日本防菌防黴学会第 27 回年次大会要旨集, (2000), p.44.
- 8) 漆原亘ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.2 (2000), p.34.