

無機 / 有機ハイブリッド防カビ剤「カビノン」

機能製品研究所 高機能製品グループ 大野 康晴

1 はじめに

健康で快適な生活環境の充実が求められる中、抗菌・防カビに対してはニーズが定着し、必要不可欠なものとなってきている。特に防カビに関しては、その効果が消費者の目から見て容易に判別できるため、明確な効果の発現とその持続性が要求されている。

防カビ剤には有機系、無機系のものがある。このうち無機系は耐熱性や耐久性に優れる反面、カビに対する効果は弱く、現在でも有機系防カビ剤が市場の大半を占めている。

しかしながら、有機系防カビ剤は、熱、光（紫外線）により分解が起こりやすく、用途によっては使用できなかったり、効果を発現しないケースも少なくない。また、水や有機溶媒に溶出しやすく効果が持続しないことや、安全性に問題のあるものが少なくないなどの理由により、その使用範囲は限られる。

これら、無機系抗菌剤、有機系防カビ剤の問題点を改良した用途範囲の広い防カビ剤の開発が待ち望まれている。

2 カビノンとは

「カビノン」は、有機系防カビ剤を無機化合物とハイブリッド化することにより、従来の防カビ剤の持つ多くの弱点を大幅に改良した、「無機 / 有機ハイブリッド防カビ剤」である。

写真1にカビノン800の電子顕微鏡写真を示す。カビノンはインターカレーション¹⁾技術により、無機層状化合物の層間に有機系防カビ剤を担持させた、平均粒径約5 μmの粉末である。

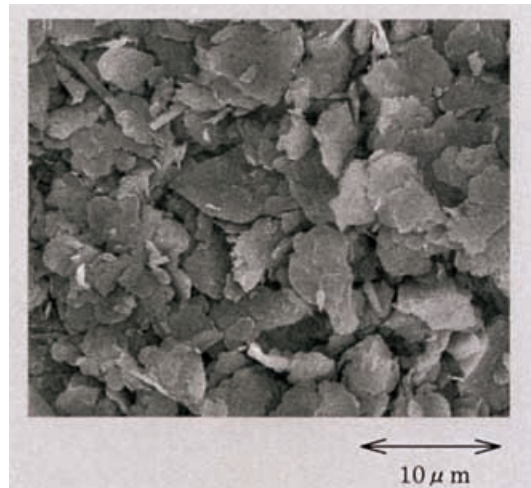


写真1 カビノン800の電子顕微鏡写真

インターカレーションとは無機層状化合物の層間へ、異質の分子や原子、イオンが入り込む現象を言う。図1にインターカレーションによるハイブリッド化のイメージを示すが、これにより有機系防カビ剤に、いくつかの機能（耐久性、徐放性など）を持たせることができた。

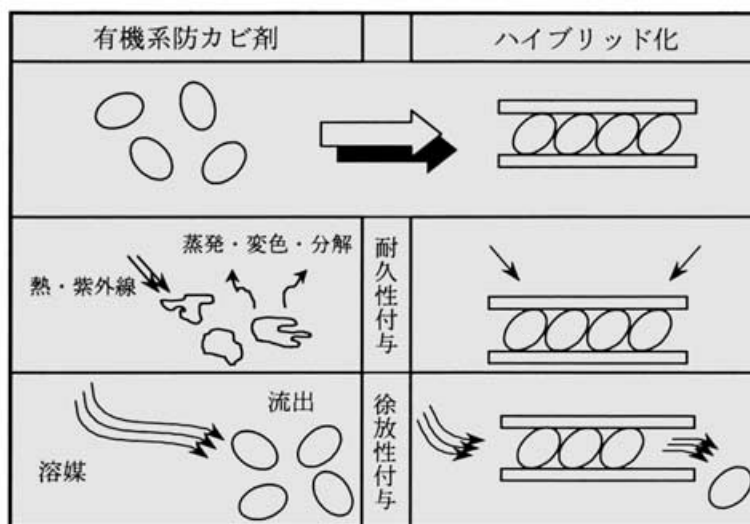


図1 ハイブリッド化による機能発現

3 カビノンの各種性能

3.1 物性・安全性

表1にカビノンのグレードと各種物性、安全性を併せて示した。カビノンには現在、防カビタイプの”カビノン800”と、防カビ&抗菌タイプの”カビノン900, 930V, 940”の4グレードがある。

一部のカビノンは刺激性を有するが、ポリプロピレン樹脂にカビノン800を1.5%添加して成形したプレートの人パッチテスト²⁾において、刺激性のないことが確認されており、実用レベルで安全なことを示している。

3.2 防カビ・抗菌性能

表2にカビノンのグレードと各種微生物に対する最小発育濃度(MIC)を示してある。カビノンはほとんどのカビに対して高い効果を示している。

また、防カビ&抗菌タイプは大腸菌などの細菌に対しても効果が高く、広範囲の微生物に対して有効である。

表1 カビノンの各種物性と安全性

	グレード	カビノン800	カビノン900	カビノン930V	カビノン940
物性・用途	外観	白色～淡黄色	白色	白色～淡黄色	淡黄色
	平均粒径	5 μ m	4 μ m	6.5 μ m	4 μ m
	耐熱温度*1	約280℃	約300℃	約280℃	約230℃
	効果	防カビ	抗菌・防カビ	抗菌・防カビ	抗菌・防カビ
	主な用途	成形品、フィルム	成形品、フィルム	成形品、焼付塗料	シーリング材、塗料
安全性	変異原性	陰性	陰性	陰性	陰性
	急性経口毒性 LD ₅₀ (ラット)	>2,000mg/kg	>2,000mg/kg	>2,000mg/kg	>2,000mg/kg
	皮膚一次刺激性 (ウサギ)	中等度刺激性*2	低刺激性	低刺激性	中等度刺激性

*1: PP樹脂に1%添加し、練り込み成形(30分間滞留)した時の着色開始温度。
*2: カビノン800を1.5%添加して成形したポリプロピレン樹脂は、人パッチテストにおいて刺激性は認められていません。

表2 各種微生物に対するカビノンの最小発育阻止濃度(MIC)

カビ	グレードとMIC(μ g/ml)			
	800	900	930V	940
・ <i>Aspergillus niger</i> (黒麹カビ)	<6.25	<6.25	<6.25	<6.25
・ <i>Chaetomium globosum</i> (ケタマカビ)	<6.25	<6.25	<6.25	<6.25
・ <i>Penicillium funiculosum</i> (青カビ)	<6.25	<6.25	<6.25	<6.25
・ <i>Penicillium citrinum</i> (青カビ)	<6.25	<6.25	<6.25	<6.25
・ <i>Cladosporium cladosporioides</i> (黒カビ)	<6.25	<6.25	<6.25	<6.25
・ <i>Aureobasidium pullulans</i> (黒色酵母様菌)	6.25	12.5	12.5	12.5
・ <i>Gliocladium virens</i> (ツチアオカビ)	50	100	100	25
・ <i>Rhizopus oryzae</i> (クモノスカビ)	100	200	200	200
細菌	800	900	930V	940
・ <i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	2000	500	500	500
・ <i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	62.5	125	125	125

※MIC: 当社分析値、試験方法: 寒天希釈法による

4 カビノンの特長

4.1 耐熱性

カビノンは複合化によって従来の有機系防カビ剤の弱点である耐熱性が大幅に改善されているため、高温での成形加工が可能である。

表3にカビノン及び代表的な有機系防カビ剤の加熱処理後の防カビ剤の残存率を示す。多くの有機系の防カビ剤は250℃までには蒸発や分解を起こしてしまっているが、カビノンはほとんどの有効成分が残っており、耐熱性の高いことを示している。300℃に加熱しても大半の有効成分は残っていた。

また、マスターバッチ化を想定し、ポリプロピレン樹脂にカビノンを20%添加して、220℃で5分間混練する試験においても樹脂（防カビ剤）の変色は起こらなかった。

表3 各温度における防カビ剤残存率

防カビ剤	200℃	250℃	300℃
カビノン800	>99%	98%	71%
カビノン900	>99%	97%	70%
イソチアゾリン系防カビ剤	81%	38%	22%
チアベンダゾール	>99%	93%	44%
ハロアルキルチオ系防カビ剤	93%	50%	0%

各種防カビ剤1.0gを1時間加熱した時の重量変化より計算

4.2 耐候性

カビノンは紫外線に対して安定なため、添加した材料が変色しにくい。

写真2にカビノン及びチアベンダゾールを添加したポリプロピレン樹脂に、紫外線を照射させたものを示す。カビノン添加樹脂は、未添加樹脂との色差はほとんどない。

一方、チアベンダゾールを添加した樹脂は、紫外線照射による変色が大きい。

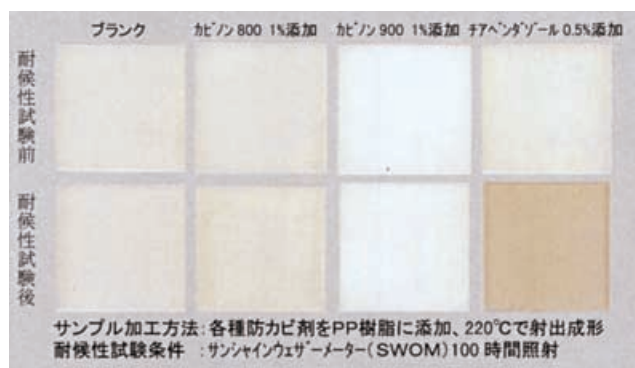


写真2 PP樹脂添加品の耐候性試験結果

4.3 持続性

4.3.1 樹脂中での長期安定性

カビノンは樹脂中からのブリードアウト現象³⁾による防カビ剤の目減りがないため、防カビ効果が長期持続する。

図2にカビノンなどを添加したポリエチレン樹脂中の防カビ剤量の変化を示してある。カビノンはハイブリッド化されているので、樹脂中の防カビ剤は安定に存在し、ほとんど減少しない。一方、有機系の防カビ剤を添加した樹脂では、90日放置後の樹脂中の防カビ剤量は、成形直後の50%以下に目減りしている。この原因は、有機系の防カビ剤と樹脂との相溶性が悪いためによるもので、有機系防カビ剤は成形後に樹脂表面に徐々に放出されてしまう。

写真3にカビノンなどを添加したポリエチレン樹脂の、成形直後と90日間放置後の防カビ試験（ハロー試験⁴⁾）結果を示す。成形直後は、それぞれ防カビ効果を発揮している。90日放置後はカビノン添加樹脂は防カビ効果が変化していないのに対し、有機系防カビ剤を添加した樹脂は防カビ効果が低下しているのがわかる。

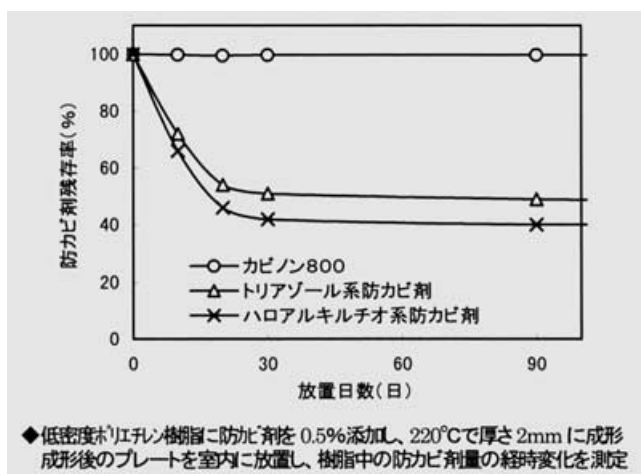


図2 樹脂中の防カビ剤量の経時変化

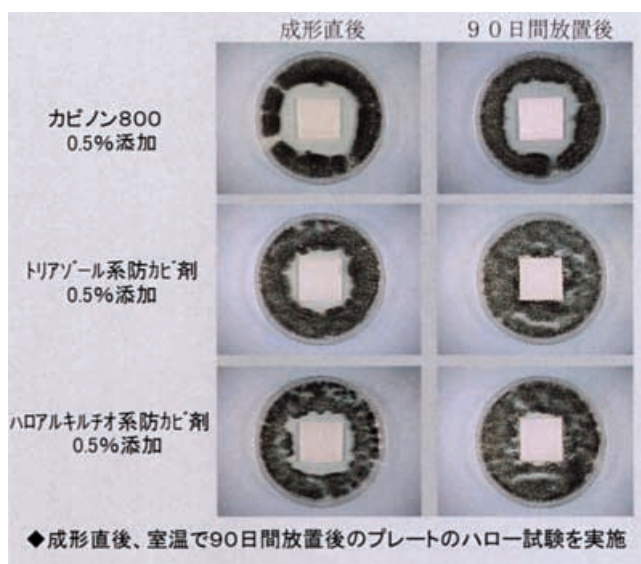


写真3 防カビ効果の経時変化

4.3.2 防カビ効果の持続性

カビノンはハイブリッド化により徐放効果を持たせてあり、また広範囲なpH領域で安定なため、防カビ効果が長時間持続する。

写真4に、カビノンなどを添加したポリプロピレン樹脂を、成形直後、60℃の温水中に浸した後、40℃での家庭用酸性洗浄剤での処理後に、それぞれカビ抵抗性試験を行った結果を示してある。

有機系防カビ剤を添加した樹脂は、処理後のカビに対する効果がほとんど無くなっているのに対し、カビノン800を添加した樹脂はどちらの処理後においても効果が持続しており、温水や薬品に対しても耐久性が高いことを示している。

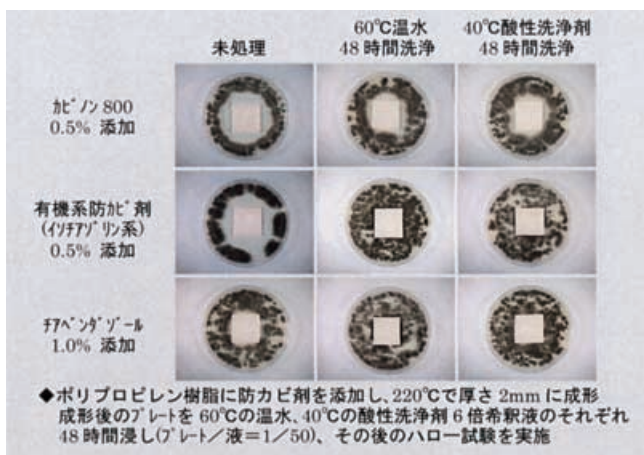


写真4 洗浄後の防カビ効果

5 カビノンの応用例

表4にカビノンの使用できる主な用途を示す。

カビノンは、前述の特長を有しているため、幅広い用途に使用可能である。特にプラスチック、粉体塗料などの加工時の耐熱性が要求される用途に有効である。また、ハイブリッド化による効果の持続性の大幅な改善により、長期にわたって効果が要求される用途へ使用することができる。

表4 カビノンの使用できる用途

繊維	衣類、寝具、保護具
日用品	台所用品、洗面用品、浴室用品、靴、靴中敷、スリッパ、トイレタリー
水処理	タンク、パイプ、チューブ、クーリングタワー
家電製品	エアコンフィルター、掃除機、冷蔵庫、洗濯機
ハウジング	壁紙、畳の下敷、カーテン、カーペット
建築・土木	塗料、シーリング材、モルタル、コンクリート、接着剤

5.1 水周り用成形品

写真5にPP樹脂にカビノンを添加して成形した湯おけの強制促進防カビ試験結果を示す。カビノン添加湯おけは2ヶ月経過

してもスポンジ上以外にはカビの発育が認められないのに対し、市販の防カビ湯おけは湯おけの内側全体にまでカビの発育が広がっている。

5.2 焼付塗料

写真6には焼付粉体塗料にカビノンを添加し、塗装したプレートのカビ抵抗性試験の結果を示した。粉体塗料では、防カビ剤が高温で長時間さらされるため、従来の有機系防カビ剤の使用は難しい。有機系防カビ剤の添加では防カビ効果は認められなかったが、カビノン800を0.5wt%添加することにより効果が確認されている。

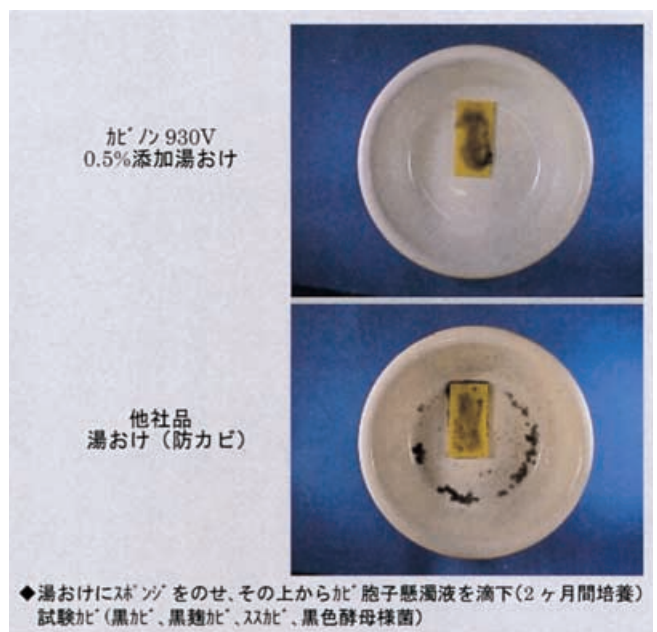


写真5 湯おけの強制促進防カビ試験

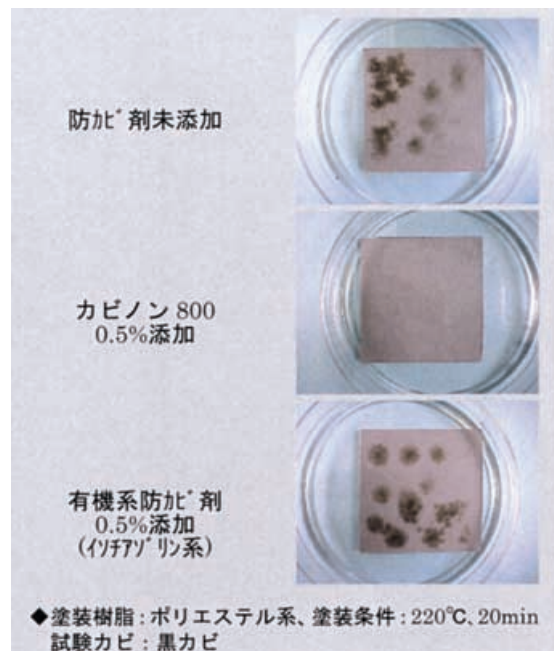


写真6 粉体塗料への応用例

5.3 シーリング材

写真7にはシリコンシーリング材にカビノンを添加した例を示してある。カビノン940は防カビ効果の持続性に格段に優れており、流水中に200時間浸しても防カビ効果は持続していた。

5.4 ABS樹脂などの成形品

写真8にはABS樹脂にカビノンを添加して成形したプレートのハロー試験の結果を示した。一般的に有機系防カビ剤はABSなどのブリードアウトし難い樹脂に対しては防カビ効果が発現し難い。それに対して、カビノンはABS樹脂に対しても効果を発現するという特長も持っている。

6 おわりに

無機/有機ハイブリッド防カビ剤カビノンについて紹介した。今後も微粒子化、防カビ剤の徐放性のコントロールなど更なる機能向上の検討を進めていきたい。

インターカレーションを利用した技術は、様々な分野への応用が可能である。また、インターカレーションにとどまらず、ハイブリッド化という観点から捕らえれば、さらに多くの技術が活用でき、無機/有機物質それぞれの特長を生かした材の開発が可能と考える。有機系防カビ剤の機能付与にとどまらず、他の機能製品の開発も進めていきたい。

引用文献

- 1) 山中 庄司, 服部 信, 表面, 54(1), Vol.19(No.2), 1981.
- 2) 白須 泰彦, 松岡 理 編, "新しい毒性試験と安全性の評価", 初版, 株式会社 ソフトサイエンス社(1975), p.458.
- 3) プラスチック大辞典編集委員会 編, "プラスチック大辞典", 初版, 工業調査会(1994), p.85.
- 4) 高鳥 浩介 著, "一目でわかる図説かび検査・操作マニュアル", 初版, 株式会社 テクノシステム(1991), p.350.

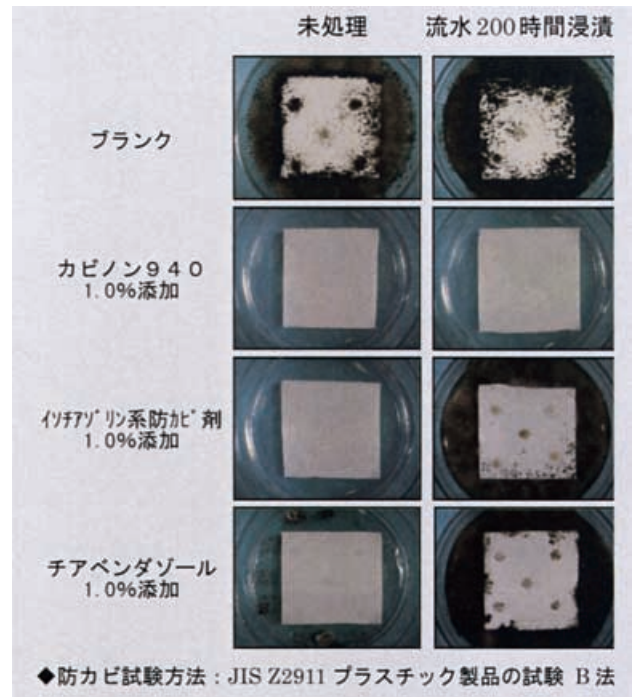


写真7 シリコンシーリング材への応用例

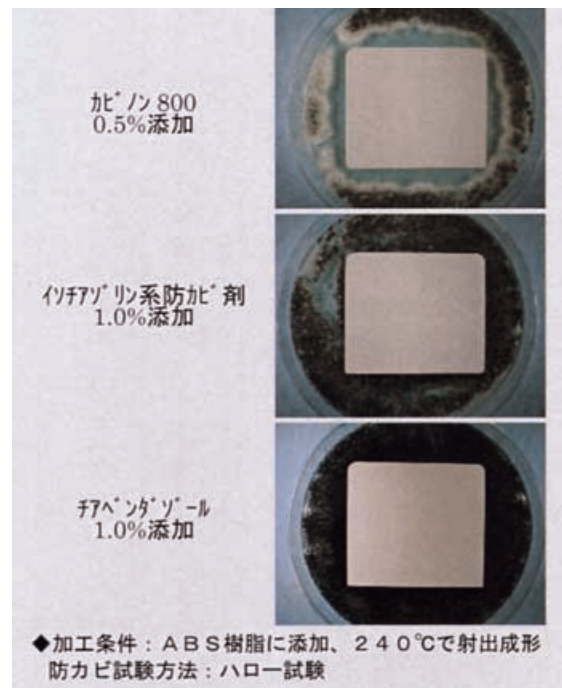


写真8 ABS樹脂への応用例