

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5315549号
(P5315549)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1	
AO1N 59/16 (2006.01)	AO1N 59/16	A
AO1N 59/20 (2006.01)	AO1N 59/16	Z
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1N 59/20	Z
CO3C 17/36 (2006.01)	AO1P 3/00	
CO3C 17/34 (2006.01)	CO3C 17/36	

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-274998 (P2008-274998)	(73) 特許権者	304028346
(22) 出願日	平成20年10月27日(2008.10.27)		国立大学法人 香川大学
(65) 公開番号	特開2010-100584 (P2010-100584A)		香川県高松市幸町1番1号
(43) 公開日	平成22年5月6日(2010.5.6)	(74) 代理人	100139262
審査請求日	平成23年10月25日(2011.10.25)		弁理士 中嶋 和昭
		(72) 発明者	小川 一文
			香川県高松市林町2217番地20 国立 大学法人香川大学工学部内
		審査官	藤原 浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性抗菌防黴被膜及びその製造方法、並びにそれらを用いた製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の表面に化学結合した、フッ化炭素基を有する第1の膜物質、及び金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基を有する第2の膜物質が分子レベルで混合した状態で該基材の表面に形成する混合単分子膜と、前記配位結合基との間に形成される配位結合を介して前記混合被膜の表面に固定された抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンとを含むことを特徴とする防汚性抗菌防黴被膜。

【請求項2】

前記第1及び第2の膜物質が、アルコキシシリル基、ハロシリル基、チオール基、スルフィド基、及びカルボキシル基のいずれかと前記基材の表面との間の反応により形成された結合を介して前記基材の表面に固定されていることを特徴とする請求項1記載の防汚性抗菌防黴被膜。

【請求項3】

前記金属原子又は金属イオンが、Ag、Cu、Zn原子及びこれらの金属のイオンのいずれかであることを特徴とする請求項1及び2のいずれか1項記載の防汚性抗菌防黴被膜。

【請求項4】

前記基材が、建築物、自動車、船舶、航空機、列車、アパレル製品、宝飾品、及び装飾品のいずれかに使用される材料であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の防汚性抗菌防黴被膜。

【請求項5】

分子の一端に基材の表面と結合を形成する第1の表面結合基を、他端にフッ化炭素基をそれぞれ有する第1の膜化合物、及び分子の一端に基材の表面と結合を形成する第2の表面結合基を、他端に第1の反応性基をそれぞれ有する第3の膜化合物を該基材の表面と混合して反応させて、前記基材の表面に化学結合した前記第1及び第3の膜物質の混合単分子膜を形成する工程Cと、前記第1の反応性基と結合を形成する第2の反応性基及び金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基をそれぞれ有する分子を、前記第1及び第2の反応性基の反応により形成される結合を介して前記第3の膜物質に結合させ、前記第1及び第2の膜物質の混合単分子膜に変換する工程Dとからなり、分子の一端にフッ化炭素基を有する第1の膜物質、及び分子の一端に金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基を有する第2の膜物質の混合単分子膜を基材の表面に形成する工程Aと、

10

抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンと前記配位結合基との間で形成される配位結合を介して、該金属原子又は金属イオンを前記混合単分子膜の表面に固定する工程Bとを有することを特徴とする防汚性抗菌防黴被膜の製造方法。

【請求項6】

前記表面結合基が、アルコキシシリル基、ハロシリル基、チオール基、スルフィド基、及びカルボキシル基のいずれかであることを特徴とする請求項5記載の防汚性抗菌防黴被膜の製造方法。

【請求項7】

前記金属原子又は金属イオンが、Ag、Cu、Zn原子及びこれらの金属のイオンのいずれかであることを特徴とする請求項5又は6記載の防汚性抗菌防黴被膜の製造方法。

20

【請求項8】

前記基材が、建築物、自動車、船舶、航空機、列車、アパレル製品、宝飾品、及び装飾品のいずれかに使用される材料であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項記載の防汚性抗菌防黴被膜の製造方法。

【請求項9】

請求項1～4のいずれか1項記載の防汚性抗菌防黴被膜が表面に形成されていることを特徴とする製品。

【請求項10】

建築物、自動車、船舶、航空機、列車、アパレル製品、宝飾品、及び装飾品のいずれかであることを特徴とする請求項9記載の製品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防汚性抗菌防黴被膜及びその製造方法、並びにそれらを用いた製品に係り、更に詳細には耐久性が高く、安価に製造することができ、人体及び環境に対する安全性が高い透明な防汚性抗菌防黴被膜及びその製造方法、並びにそれらを用いた製品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の住環境の変化や高齢化の進展に伴う国民の衛生意識の向上を受けて、防菌防黴製品の需要が高まっている。住宅の気密性の向上に伴う結露やカビの発生、多発する病原性大腸菌、レジオネラ菌等による集団感染等の事情も、こうした傾向に拍車をかけている。

40

【0003】

防菌防黴製品の開発に当り、細菌及びカビを防除する活性と共に、抗菌防黴成分の安全性及び毒性についても考慮する必要がある。こうした観点から、毒性や環境汚染のおそれがなく活性の高い抗菌防黴剤として、天然物等の抗菌防黴活性を有する有機化合物、又はAg(銀)、Cu(銅)等の金属原子若しくはイオンが注目されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、フトモモ科ユウカリノキ植物枝葉、ショウガ科バンウコン植物根茎、シソ科マンシュウヒキオコシ植物地上部の全植物体、シソ科コガネヤナギ植物根茎

50

、サルオガセ科ナガサルオガセ植物全植物体、ウルシ科ランシンボク植物樹皮及び／又は枝葉ならびにキク科タイキギク植物全植物体の１種あるいは複数種の水抽出物と、塗料樹脂及び／又は塗付溶媒とを少なくとも含有する塗付用抗微生物性組成物が開示されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、少なくともコア層に積層される化粧層に、アパタイト系セラミックスに銀イオン等の抗菌性金属イオンを化学結合させた金属系無機抗菌剤が含有された化粧板が開示されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、NBR等の少なくとも一つの非シリコンゴム成分を含み、更に少なくとも一つの銀系無機抗菌剤を含み、最低 $0.075 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ の表面利用可能銀量を示すゴム物品が開示されている。

10

【 0 0 0 7 】

特許文献 4 には、アンモニア水の中に、粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の銀超微粒子と粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のセラミック微粒子を混入して、セラミック微粒子表面に銀超微粒子を付着保持せしめた溶液 A と、水の中にイソプロピルアルコールと水溶性ウレタン樹脂を混和した溶液 B を混合せしめた後、直ちにこれを金型内に塗布した後、該金型内に溶融した温度摂氏 380 度以上のプラスチック成型材を射出し、該成型熱でプラスチック成型材とが接触した部分に銀超微粒子を含むセラミック微粒子をプラスチック成型品の表面に保持する抗菌薄膜層を合成形成することを特徴とする表面に抗菌作用を有するプラスチック成型品とその製造方法が開示されている。

20

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2006 - 022075 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 100418 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 031485 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 007836 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献 1 に記載の塗付用抗微生物性組成物等の有機薬剤を塗布した防菌防黴製品は、使用を重ねることで効果が徐々に薄れていくため、耐久性が低い。また、特許文献 2 に記載の化粧板、特許文献 3 に記載のゴム物品、及び特許文献 4 に記載のプラスチック成型品は、金属イオン系の抗菌防黴成分が基材の表面又は内部に結合固定されており、抗菌防黴効果がより長期間持続するが、製造段階での基材への練りこみや高温での加熱を必要とする。そのため、製造コストが高い、応用範囲が狭い等の問題を有している。また、特許文献 1 ~ 4 のいずれにおいても、抗菌防黴効果と防汚性を兼ね備えるための手段及び方法については何ら記載されていない。

30

【 0 0 1 0 】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、耐久性が高く、安価に製造することができ、人体及び環境に対する安全性が高い透明な防汚性抗菌防黴被膜及びその製造方法、並びにそれらを用いた製品を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明の第 1 の態様は、基材の表面に化学結合した、フッ化炭素基を有する第 1 の膜物質、及び金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基を有する第 2 の膜物質が分子レベルで混合した状態で該基材の表面に形成する混合単分子膜と、前記配位結合基との間に形成される配位結合を介して前記混合被膜の表面に固定された抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンとを含むことを特徴とする防汚性抗菌防黴被膜を提供することにより、上記課題を解決するものである。

なお、「抗菌防黴性の金属原子又は金属イオン」とは、細菌類及び真菌類（カビ）等の微

50

生物の膜タンパク質及び酵素等の表面や活性中心等に存在するチオール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等の極性基と結合して変性や失活を引き起こし、それらの機能を阻害することや、細胞内に到達して酵素を失活させること等により、これらの微生物の増殖又は生存を防止することのできる任意の金属原子又はイオンをいう。

【 0 0 1 2 】

第 2 の膜物質の配位結合基に結合した抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンにより、人体に悪影響を及ぼすおそれのある細菌類及び真菌類の繁殖を抑制できる。さらに、フッ化炭素基を有する第 1 の膜物質により防汚性抗菌防黴被膜の表面エネルギーが低下するため、被膜の表面が清浄に保たれることに加え、細菌類及び真菌類の栄養源となる有機物の被膜の被膜表面への付着も抑制され、抗菌防黴効果をより高めることができる。

10

【 0 0 1 3 】

基材の表面に化学結合した第 1 及び第 2 の膜物質が形成する混合被膜は n m オーダーの薄膜であるため、防汚性抗菌防黴被膜は、基材の色調や風合いを損なわず、様々な基材に応用可能である。また、防汚性抗菌防黴被膜は、基材と共有結合しているため、耐久性に非常に優れている。さらに、成膜工程が非常に簡単であるため、防汚性抗菌防黴被膜は、低コストで製造することができると共に、下地基材の形状に依存しないで、且つ大面積の基材の表面にも容易に作製することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 1 の態様において、前記第 1 及び第 2 の膜物質が、アルコキシシリル基、ハロシリル基、チオール基、スルフィド基、及びカルボキシル基のいずれかと前記基材の表面との間の反応により形成された結合を介して前記基材の表面に固定されていてもよい。アルコキシシリル基及びハロシリル基は、ヒドロキシル基等の活性水素基を有する、金属、セラミックス、樹脂、繊維等からなる種々の基材の表面との縮合反応により共有結合を形成することができる。また、チオール基及びスルフィド基は、金等の貴金属或いは遷移金属からなる基材の表面に共有結合を形成することができる。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の第 2 の態様は、分子の一端に基材の表面と結合を形成する第 1 の表面結合基を、他端にフッ化炭素基をそれぞれ有する第 1 の膜化合物、及び分子の一端に基材の表面と結合を形成する第 2 の表面結合基を、他端に第 1 の反応性基をそれぞれ有する第 3 の膜化合物を該基材の表面と混合して反応させて、前記基材の表面に化学結合した前記第 1 及び第 3 の膜物質の混合単分子膜を形成する工程 C と、前記第 1 の反応性基と結合を形成する第 2 の反応性基及び金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基をそれぞれ有する分子を、前記第 1 及び第 2 の反応性基の反応により形成される結合を介して前記第 3 の膜物質に結合させ、前記第 1 及び第 2 の膜物質の混合単分子膜に変換する工程 D とからなり、分子の一端にフッ化炭素基を有する第 1 の膜物質、及び分子の一端に金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基を有する第 2 の膜物質の混合単分子膜を基材の表面に形成する工程 A と、抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンと前記配位結合基との間で形成される配位結合を介して、該金属原子又は金属イオンを前記混合単分子膜の表面に固定する工程 B とを有することを特徴とする防汚性抗菌防黴被膜の製造方法を提供することにより、上記課題を解決するものである。

30

40

【 0 0 1 6 】

基材の表面に化学結合した第 1 及び第 2 の膜物質の混合被膜は、膜厚が n m オーダーの薄膜であるため、本態様に係る防汚性抗菌防黴被膜の製造方法（以下「本方法」ともいう）により得られる防汚性抗菌防黴被膜は、基材の色調や風合いを損なわず、様々な基材に応用可能である。また、本方法により製造される防汚性抗菌防黴被膜は、基材と共有結合しているため、耐久性に非常に優れている。さらに、成膜工程が非常に簡単であるため、本方法は、低コストで実施することができると共に、大面積の基材の表面にも容易に防汚性抗菌防黴被膜を作製することができる。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の第 2 の態様において、前記工程 A が、分子の一端に基材の表面と結合を形

50

成する第1の表面結合基を、他端にフッ化炭素基をそれぞれ有する第1の膜化合物、及び分子の一端に基材の表面と結合を形成する第2の表面結合基（第1の表面結合基と同一であっても異なってもよい）を、他端に第1の反応性基をそれぞれ有する第3の膜化合物を該基材の表面と反応させて、前記基材の表面に化学結合した前記第1及び第3の膜物質の混合被膜を形成する工程Cと、前記第1の反応性基と結合を形成する第2の反応性基及び金属原子又は金属イオンと配位結合を形成する配位結合基をそれぞれ有する分子を、前記第1及び第2の反応性基の反応により形成される結合を介して前記第3の膜物質に結合させ、前記第1及び第2の膜物質の混合被膜に変換する工程Dとからなっている。このようにすることにより、表面結合基と配位結合基とをそれぞれ分子の両端に有する膜化合物よりも入手が容易で安価な原料を用いて防汚性抗菌防黴被膜を製造することができる。10

【0018】

本発明の第2の態様において、前記表面結合基が、アルコキシシリル基、ハロシリル基、チオール基、スルフィド基、及びカルボキシ基のいずれかであってもよい。アルコキシシリル基及びハロシリル基は、ヒドロキシ基等の活性水素基を有する、金属、セラミックス、樹脂、繊維等からなる種々の基材の表面との縮合反応により共有結合を形成することができる。また、チオール基及びスルフィド基は、金等の貴金属或いは遷移金属からなる基材の表面に共有結合を形成することができる。20

【0019】

本発明の第1及び第2の態様において、前記金属原子又は金属イオンが、Ag、Cu、Zn原子及びこれらの金属のイオンのいずれかであることが好ましい。これらの金属原子又は金属イオンは、高い抗菌防黴性を有すると共に、人体や環境に有害な影響を及ぼすことがないため、安全性の高い抗菌防黴剤として用いることができる。30

【0020】

本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様に係る防汚性抗菌防黴被膜が表面に形成されていることを特徴とする製品を提供することにより上記課題を解決するものである。

【0021】

本発明の第1～第3の態様において、前記基材又は物品が、建築物、自動車、船舶、航空機、列車、アパレル製品、宝飾品、及び装飾品のいずれか、又はそれらに使用される材料30

であってよい。これらの材料は、いずれも人体に接触することの多い物品に用いられるものであり、特に、建築物、自動車、船舶、航空機、及び列車については、公共の場で多くの人々が触れる機会が多い。したがって、防汚性、抗菌防黴性と安全性との両立が強く求められており、本発明を好適に適用することができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る防汚性抗菌防黴被膜及び防汚性抗菌防黴被膜の製造方法によると、種々の基材の表面に低コストで防汚性抗菌防黴被膜を形成することができ、高い防汚性、抗菌防黴性、耐久性、人体及び環境に対する安全性を併せ持つ防汚性抗菌防黴被膜及びその製造方法が提供される。また、防汚性抗菌防黴被膜の表面から抗菌防黴性を有する金属原子又はイオンが放出された後も、配位結合基は失われずに残っているため、金属原子又はイオンを再結合させることにより抗菌防黴性を何度でも回復することが可能であり、膜化合物の被膜が残存している限り半永久的に抗菌防黴性を発揮させることが可能である。40

【0023】

本発明に係る防汚性抗菌防黴被膜が表面に形成された製品は、高い防汚性、抗菌防黴性、耐久性、人体及び環境に対する安全性を併せ持つと共に、表面から抗菌防黴性を有する金属原子又はイオンが放出された後も、金属原子又はイオンを再結合させることにより抗菌防黴性を何度でも回復することが可能であり、膜物質の被膜が残存している限り半永久的に抗菌防黴性を発揮させることが可能である。50

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。なお、本明細書において、「膜化合物」及び「膜物質」という用語は、それぞれ、撥水撥油性の混合被膜を形成するための出発物質として使用される化合物、及び形成された撥水撥油性の混合被膜の構成成分を呼称するために使用される。

ここで、図1は本発明の第1の実施の形態に係る防汚性抗菌防黴被膜の断面構造を分子レベルまで拡大して模式的に表した説明図、図2は本発明の第2の実施形態に係る防汚性抗菌防黴被膜の製造方法において、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜を形成する工程を説明するために分子レベルまで拡大した概念図、図3は同防汚性抗菌防黴被膜の製造方法において、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する単分子膜を形成する工程を説明するために分子レベルまで拡大した概念図である。

10

【0025】

図1に示すように、防汚性抗菌防黴被膜10は、基材11の表面に化学結合した、フッ化炭素基（図1においては、その一例としてペンタデカフルオロデシル基を図示している。図2、3においても同様。）及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13（ペンタデカフルオロデシル基を有する第1の膜物質及びイミダゾリル基（配位結合基の一例）を有する第2の膜物質が分子レベルで混合した状態で基材11の表面に形成する混合被膜の一例）と、前記配位結合基との間に形成される配位結合を介して混合単分子膜13の表面に固定された銅イオン（抗菌防黴性の金属原子又は金属イオンの一例）とを含む。なお、図1では銅イオンに配位した2つのイミダゾリル基のみを図示しているが、実際には銅イオンに対し4つのイミダゾリル基が平面正形状に配位している。

20

【0026】

防汚性抗菌防黴被膜10は、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13を基材11の表面に形成する工程Aと、銅イオンとイミダゾリル基との間で形成される配位結合を介して、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13の表面に銅イオンを固定する工程Bとを有する防汚性抗菌防黴被膜の製造方法により製造することができる。

【0027】

工程Aは、分子の一端に基材11の表面と結合を形成する第1の表面結合基を、他端にフッ化炭素基をそれぞれ有するアルコキシシラン化合物（第1の膜化合物の一例）、及び分子の一端に基材11の表面と結合を形成するアルコキシシリル基（第2の表面反応基の一例）を、他端にエポキシ基（第1の反応性基の一例）をそれぞれ有するアルコキシシラン化合物（第3の膜化合物の一例）を基材11の表面と混合して反応させて、基材11の表面に化学結合したフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12（第1及び第3の膜物質の混合被膜の一例）を形成する工程C（図2）と、エポキシ基と結合を形成するアミノ基（第2の反応性基の一例）及び銅イオンと配位結合を形成するイミノ基（配位結合基の一例）をそれぞれ有する2-メチルイミダゾール（分子の一例）を、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12と反応させ、エポキシ基とアミノ基との反応により形成される結合を介して、エポキシ基を有する膜物質に2-メチルイミダゾールを結合させ、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12をフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13に変換する工程D（図3）とからなる。

30

40

【0028】

用いることができる基材11は、アルコキシシリル基と縮合反応し、共有結合を形成することができる活性水素基を表面に有する任意の材質のものをを用いることができる。なお、図2では活性水素基の一例としてヒドロキシル基を有する場合を図示しているが、アミノ基、チオール基（メルカプト基）、スルフィド基、カルボキシル基等であってもよい。基質11の材質としては、ガラス、セラミックス、ほうろう等の無機酸化物、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等の金属、樹脂、繊維、布帛等の有機材料が挙げられる。有機材料を用いる場合、ヒドロキシル基を有するセルロース等についてはそのまま用いることも

50

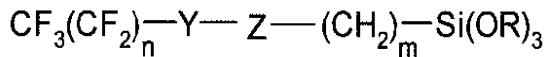
できるが、濃硝酸等による酸処理及びコロナ放電処理等により表面に活性水素基を形成させてもよく、或いはプラズマ処理等により活性水素基を有する分子をグラフトさせてもよい。

【0029】

フッ化炭素基を含むアルコキシシラン化合物としては、下記の一般式(化1)で表されるアルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0030】

【化1】



10

【0031】

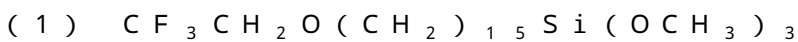
上式において、mは0~20の整数を、nは0~9の整数を、Rは炭素数1~4のアルキル基をそれぞれ表す。

また、Yは、 $(\text{CH}_2)_k$ (kは1~3の整数を表す)及び単結合のいずれかを表し、Zは、O(エーテル酸素)、COO、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、及び単結合のいずれかを表す。

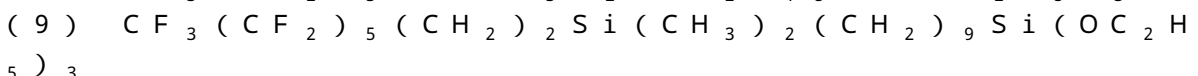
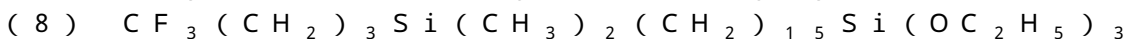
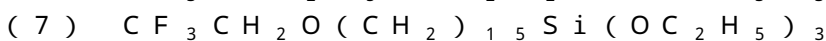
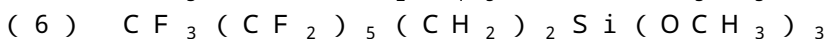
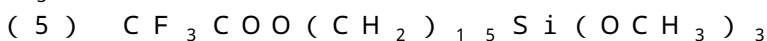
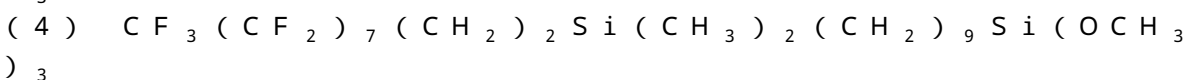
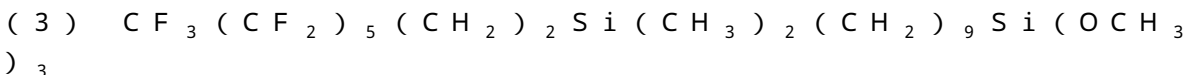
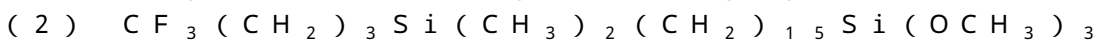
【0032】

工程Cにおいて用いることができるフッ化炭素基を含むハロシラン化合物としては、下記(1)~(12)に示す化合物が挙げられる。

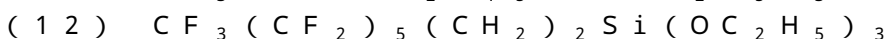
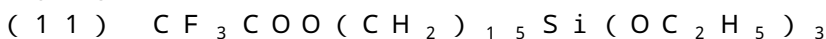
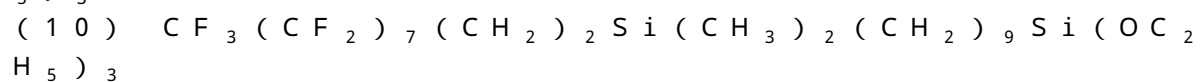
【0033】



20



30



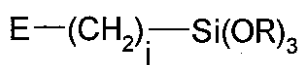
【0034】

エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物としては、直鎖状アルキレン基の両末端に、エポキシ基(オキシラン環)を含む官能基及びアルコキシシリル基をそれぞれ有し、下記の一般式(化2)で表されるアルコキシシラン化合物が好ましい。

【0035】

40

【化2】



【0036】

上式において、Eはエポキシ基を有する官能基を、jは3~20の整数を、Rは炭素数1~4のアルキル基をそれぞれ表す。

【0037】

工程Cにおいて用いることができるエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物の一例としては、下記(21)~(34)に示した化合物が挙げられる。

【0038】

50

- (21) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (22) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (23) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (24) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (25) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (26) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (27) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (28) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (29) $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (30) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (31) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (32) $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (33) $(\text{CH}_2\text{OCH})(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (34) $(\text{CH}_2\text{OCH})(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

10

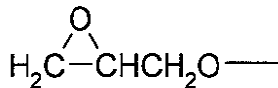
【0039】

ここで、 $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}$ -基は、化3で表される官能基(グリシジルオキシ基)を表し、 $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}$ -基は、化4で表される官能基(3,4-エポキシシクロヘキシル基)を表し、 (CH_2OCH) -基は、化5で表される官能基(エポキシ基、オキシラン基)を表す。

【0040】

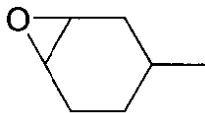
20

【化3】



【0041】

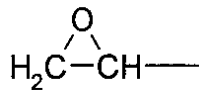
【化4】



30

【0042】

【化5】



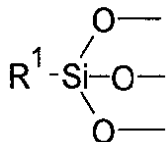
【0043】

アルコキシシラン化合物を含む溶液を基材11の表面に塗布し、室温の空气中で反応させると、アルコキシシリル基と基材11の表面のヒドロキシル基とが縮合反応を起こし、図2及び下記の化6で示されるような構造を有するエポキシ基を有する単分子膜12が形成される。なお、酸素原子から延びた3本の単結合は基材11の表面又は隣接するシラン化合物のケイ素(Si)原子と結合しており、そのうち少なくとも1本は基材11の表面の酸素原子と結合している。

40

【0044】

【化6】



【0045】

50

なお、式中 R^1 は、フッ化炭素基 $CF_3(CF_2)_n-Y-Z-(CH_2)_m$ （化1参照）及びエポキシ基を有する官能基を含む直鎖アルキレン基 $E-(CH_2)_j$ （化2参照）のいずれかを表す。

また、酸素原子から延びた3本の単結合は基材11の表面又は隣接するシラン化合物のケイ素(Si)原子と結合しており、そのうち少なくとも1本は基材11の表面の酸素原子と結合している。

【0046】

フッ化炭素基を有するアルコキシシラン化合物及びエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物の総濃度は、好ましくは0.5~3質量%である。

フッ化炭素基を有するアルコキシシラン化合物及びエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物のモル比は特に制限されず、基材11の種類及び用途、必要とされる防汚性と抗菌防黴性との兼ね合い、並びに用いられる膜化合物の種類等に応じて適宜選択することができる。

【0047】

また、溶液は、アルコキシシリル基と基材11の表面のヒドロキシル基との縮合反応を促進するための縮合触媒を含んでいてもよい。縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等の金属塩が利用可能である。

縮合触媒の添加量は、好ましくはアルコキシシラン化合物の0.2~5質量%であり、より好ましくは0.5~1質量%である。

【0048】

カルボン酸金属塩の具体例としては、酢酸第1スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第1スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄が挙げられる。

【0049】

カルボン酸エステル金属塩の具体例としては、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩が挙げられる。

カルボン酸金属塩ポリマーの具体例としては、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマーが挙げられる。

カルボン酸金属塩キレートの具体例としては、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレートが挙げられる。

【0050】

チタン酸エステルの具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネートが挙げられる。

チタン酸エステルキレートの具体例としては、ビス(アセチルアセトニル)ジ-プロピルチタネートが挙げられる。

【0051】

アルコキシシリル基は、水分の存在下で分解するので、反応は相対湿度45%以下の空気中で行うことが好ましい。なお、縮合反応は、基材11の表面に付着した油脂分や水分により阻害されるので、基材11をよく洗浄して乾燥することにより、これらの不純物を予め除去しておくことが好ましい。

縮合触媒として上述の金属塩のいずれかを用いた場合、室温における縮合反応の完了までに要する時間は2時間程度である。

【0052】

上述の金属塩の代わりに、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される1又は2以上の化合物を縮合触媒として用いた場合、反応時間を1/2~2/3程度まで短縮できる。

【0053】

10

20

30

40

50

あるいは、これらの化合物を助触媒として、上述の金属塩と混合（質量比 1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲で使用可能だが、1 : 1 前後が好ましい）して用いると、反応時間をさらに短縮できる。

【 0 0 5 4 】

例えば、縮合触媒として、ジブチルスズジアセテートの代わりにケチミン化合物であるジャパンエポキシレジン社の H 3 を用い、その他の条件は同一にして反応を行うと、反応時間を 1 時間程度にまで短縮できる。

【 0 0 5 5 】

さらに、縮合触媒として、ジャパンエポキシレジン社の H 3 とジブチルスズジアセレートとの混合物（混合比は 1 : 1）を用い、その他の条件は同一にしてエポキシ基を有する単分子膜 1 2 の製造を行うと、反応時間を 2 0 分程度に短縮できる。

10

【 0 0 5 6 】

なお、ここで用いることができるケチミン化合物は特に限定されるものではないが、例えば、2, 5, 8 - トリアザ - 1, 8 - ノナジエン、3, 11 - ジメチル - 4, 7, 10 - トリアザ - 3, 10 - トリデカジエン、2, 10 - ジメチル - 3, 6, 9 - トリアザ - 2, 9 - ウンデカジエン、2, 4, 12, 14 - テトラメチル - 5, 8, 11 - トリアザ - 4, 11 - ペンタデカジエン、2, 4, 15, 17 - テトラメチル - 5, 8, 11, 14 - テトラアザ - 4, 14 - オクタデカジエン、2, 4, 20, 22 - テトラメチル - 5, 12, 19 - トリアザ - 4, 19 - トリエイコサジエン等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

また、用いることができる有機酸としても特に限定されるものではないが、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、マロン酸等が挙げられる。

20

【 0 0 5 8 】

溶液の調製には、有機塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、シリコーン系溶媒、及びこれらの混合溶媒を用いることができる。アルコキシシラン化合物の加水分解を防止するために、乾燥剤又は蒸留により使用する溶媒から水分を除去しておくことが好ましい。また、溶媒の沸点は 5 0 ~ 2 5 0 であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

具体的に使用可能な溶媒としては、非水系の石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、ノナン、デカン、灯油、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。さらに、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、あるいはそれらの混合物を用いることもできる。

30

【 0 0 6 0 】

また、用いることができるフッ化炭素系溶媒としては、フロン系溶媒、フロリナート（米国 3 M 社製）、アフルード（旭硝子株式会社製）等がある。なお、これらは 1 種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら 2 種以上を組み合わせてもよい。さらに、ジクロロメタン、クロロホルム等の有機塩素系溶媒を添加してもよい。

【 0 0 6 1 】

反応終了後、溶媒で洗浄し、未反応物として表面に残った過剰なアルコキシシラン化合物及び縮合触媒を除去すると、図 2 に模式的に示すように、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜 1 2 が基材 1 1 の表面に形成される。

40

【 0 0 6 2 】

洗浄溶媒としては、アルコキシシラン化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができるが、安価であり、溶解性が高く、風乾により容易に除去することのできるジクロロメタン、クロロホルム、N - メチルピロリドン等が好ましい。洗浄効率を高めるために、超音波処理等を併せて行ってもよい。

【 0 0 6 3 】

表面結合基として、上記の (1) ~ (1 2) 及び (2 1) ~ (3 4) に示した化合物にお

50

いてアルコキシシリル基の代わりにハロシリル基を有するハロシラン化合物を用いてもよい。この場合において、縮合触媒及び助触媒が不要であること、アルコール系溶媒が使用できないこと、アルコキシシラン化合物より加水分解を受けやすいので、乾燥溶媒を用い、乾燥空气中（相対湿度30%以下）で反応を行う点において、アルコキシシラン化合物の場合と相違するが、それ以外の反応条件（ハロシラン化合物の濃度、反応時間等）については、アルコキシシラン化合物の場合と同様である。

【0064】

フッ化炭素基を有する膜化合物とエポキシ基を有する膜化合物の表面結合基は、互いに同一であってもよく、例えば、一方がアルコキシシリル基、他方がハロシリル基のように異なってもよい。この場合において、基材11の表面官能基に対する両者の反応性が異なるため、溶液中の両者の混合比と、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12中の両者の存在比とが必ずしも同一とならないことに注意が必要である。したがって、溶液中の両者の混合比とフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12中の両者の存在比との関係について事前に検討を行っておくことが好ましい。

【0065】

本実施形態では、基材11として、活性水素基を表面に有するものを用いた場合について説明したが、表面に活性水素基を有しない金（Au）や表面にAuメッキが施された基材の場合には、表面結合基として、チオール基、アルキルスルフィド基、及びトリアジンチオール基のいずれかを有する膜化合物を用いることができる。

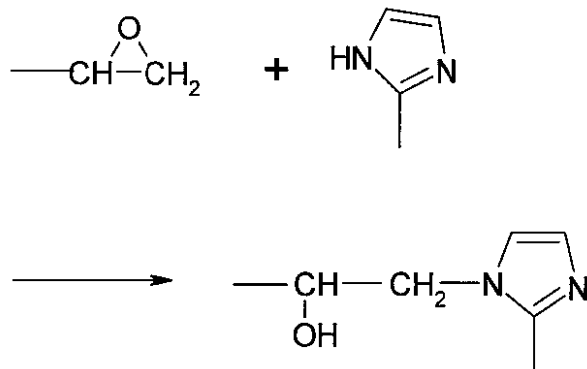
【0066】

工程Dでは、2-メチルイミダゾールを、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12と反応させ、エポキシ基と1-位のアミノ基との反応により形成される結合を介して2-メチルイミダゾールを結合させ、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13を形成する。

2-メチルイミダゾールはエポキシ基と反応するアミノ基を1-位に有しており、下記の化7に示すような架橋反応により結合を形成する。

【0067】

【化7】



【0068】

フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12上のエポキシ基と2-メチルイミダゾールとの反応は、2-メチルイミダゾールを溶解した溶液にフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12が固定された基材11を浸漬し、又はフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12上に2-メチルイミダゾールを溶解した溶液を塗布することにより、2-メチルイミダゾールとフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12とを接触させ、加熱することによって行うことができる。

【0069】

溶液の調製には、2-メチルイミダゾールを溶解することができ、基材11及びフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜12を溶解したり膨潤させたりすることのない任意の溶媒を用いることができる。価格、室温での揮発性及び毒性等を考慮すると、好ましい溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等

10

20

30

40

50

のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、これらの溶媒と水との混合溶媒が挙げられる。2 - メチルイミダゾールの濃度は、 $0.005 \text{ mol/L} \sim 0.1 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。

【0070】

加熱温度及び時間は、基材の種類、2 - メチルイミダゾール溶液の濃度等に応じて適宜調節されるが、例えば、それぞれ、 $80 \sim 100$ 、及び30分～24時間である。必要に応じて、より高温（例えば150）で数時間～数十時間加熱してもよい。

【0071】

反応終了後、溶媒で洗浄し、未反応物として表面に残った過剰な2 - メチルイミダゾールを除去すると、図3に模式的に示すようにイミダゾリル基を有する単分子膜13が得られる。

10

【0072】

洗浄溶媒としては、2 - メチルイミダゾールを溶解できる任意の溶媒を用いることができるが、安価であり、溶解性が高く、風乾により容易に除去することのできるジクロロメタン、クロロホルム、N - メチルピロリドン等が好ましい。洗浄効率を高めるために、超音波処理等を併せて行ってもよい。

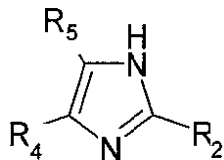
【0073】

本実施の形態においては、第2の反応性基及び配意結合基を有する分子として2 - メチルイミダゾールを用いたが、下記の化8で表される任意のイミダゾール誘導体を用いることができる。あるいは、イミダゾール - 金属錯体を用いてもよい。さらに、イミダゾール誘導体以外にも、例えば、ピロリル基やチエニル基等の、金属原子又は金属イオンと錯体を形成することができる官能基と、エポキシ基に対する反応性を有する官能基とを有する任意の分子を用いることができる。

20

【0074】

【化8】



30

【0075】

化8で表されるイミダゾール誘導体の具体例としては、下記(41)～(48)に示すものが挙げられる。

(41) 2 - メチルイミダゾール ($R_2 = \text{Me}$ 、 $R_4 = R_5 = \text{H}$)

(42) 2 - ウンデシルイミダゾール ($R_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $R_4 = R_5 = \text{H}$)

(43) 2 - ペンタデシルイミダゾール ($R_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 、 $R_4 = R_5 = \text{H}$)

(44) 2 - メチル - 4 - エチルイミダゾール ($R_2 = \text{Me}$ 、 $R_4 = \text{Et}$ 、 $R_5 = \text{H}$)

(45) 2 - フェニルイミダゾール ($R_2 = \text{Ph}$ 、 $R_4 = R_5 = \text{H}$)

(46) 2 - フェニル - 4 - エチルイミダゾール ($R_2 = \text{Ph}$ 、 $R_4 = \text{Et}$ 、 $R_5 = \text{H}$)

)

40

(47) 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール ($R_2 = \text{Ph}$ 、 $R_4 = \text{Me}$ 、 $R_5 = \text{CH}_2\text{OH}$)

(48) 2 - フェニル - 4, 5 - ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾール ($R_2 = \text{Ph}$ 、 $R_4 = R_5 = \text{CH}_2\text{OH}$)

なお、Me、Et、及びPhは、それぞれメチル基、エチル基、及びフェニル基を表す。

【0076】

工程Bでは、銅イオンとイミダゾリル基との間で形成される配位結合を介して、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜13の表面に銅イオンを固定することにより、防汚性抗菌防黴被膜10が得られる(図1参照)。

配位結合の形成は、銅塩を溶解した溶液にフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合

50

単分子膜 13 が固定された基材 11 を浸漬し、又はフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜 13 上に銅塩を溶解した溶液を塗布することにより、銅塩とフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜 13 とを接触させることによって行うことができる。配位結合の形成は室温で行うことができ、反応に要する時間は数十分～数時間程度である。

【0077】

溶液の調製には、銅塩を溶解することができ、基材 11 及びフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜 13 を溶解したり膨潤させたりすることのない任意の溶媒を用いることができるが、水が最も好ましい。銅塩としては、溶媒に可溶の任意の塩を用いることができ、溶媒として水を用いる場合における銅塩の具体例としては、塩化銅(II)、臭化銅(II)、硝酸銅(II)、硫酸銅(II)等が挙げられる。銅塩の濃度は、基材 11、用いられる塩の種類等に応じて適宜調節することができるが、例えば、0.01 mol/L ~ 0.1 mol/L である。

10

溶液には、pH を調整するために、水酸化アルカリ等の塩基を適宜添加してもよい。

【0078】

本実施形態では、抗菌防黴活性を有する金属原子又はイオンとして銅(II)イオンを用いたが、膜タンパク質及び酵素等の表面や活性中心等に存在するチオール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等の極性基と結合して変性や失活を引き起こすことによりそれらの機能を阻害することや、細胞内に到達して酵素を失活させる任意の金属原子又はイオンを用いることができる。他に用いることができる金属原子又はイオンとしては、銀、亜鉛の金属原子及びこれらのイオンが挙げられる。

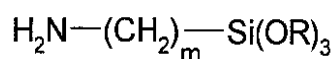
20

【0079】

本実施の形態においては、まず工程 C においてエポキシ基を有する単分子膜 12 を形成し、次いで工程 D において 2 - メチルイミダゾールとの反応により配位結合基を導入したが、配位結合基、すなわち、金属原子又は金属イオンと錯体を形成できる官能基を有するアルコキシシラン化合物を用いて、基材 11 の表面に直接配位結合基を有する膜化合物の混合被膜を形成させることもできる。この場合において、用いることができる膜化合物としては、直鎖状アルキレン基の一端にアミノ基を有し、下記の一般式(化9)で表されるアルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0080】

【化9】



30

【0081】

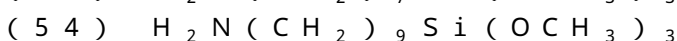
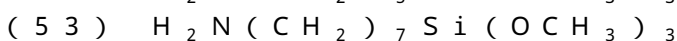
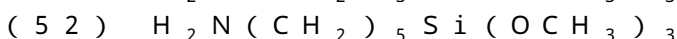
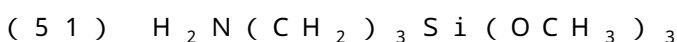
上式において、m は 3 ~ 20 の整数を、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基をそれぞれ表す。なお、エポキシ基は、アルコキシシリル基との副反応を避けるために、保護基によって保護されていてもよい。保護基は加水分解等により容易に除去できるものが好ましく、具体例としては、ケトンとアミノ基との反応により生成するケチミン誘導体、t - ブトキシカルボニル(t - B o c)基、ベンジルオキシカルボニル(Z)基等のカルバメート誘導体、フタルイミド誘導体等が挙げられる。

40

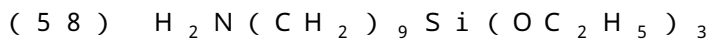
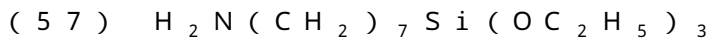
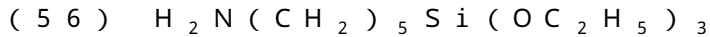
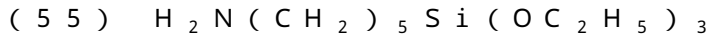
また、アミノ基は、化7に示したような1級アミン以外に2級アミンでもよく、アミノ基の代わりにピロール基、イミダゾリル基等のイミノ基を有する官能基を含むアルコキシシラン化合物を用いることができる。

この場合において、用いることができるアミノ基を有するアルコキシシラン化合物の一例としては、下記(51)~(58)に示した化合物が挙げられる。

【0082】



50



【0083】

縮合触媒のうち、スズ(Sn)塩を含む化合物は、アルコキシシラン誘導体に含まれるアミノ基と反応して沈殿を生成するため、縮合触媒として用いることができない。

したがって、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を用いる場合には、カルボン酸スズ塩、カルボン酸エステルスズ塩、カルボン酸スズ塩ポリマー、カルボン酸スズ塩キレートを除き、上述のものと同様の化合物を単独で又は2種類以上を混合して縮合触媒として用いることができる。

10

用いることのできる助触媒の種類及びそれらの組み合わせ、溶媒の種類、アルコキシシラン化合物、縮合触媒、及び助触媒の濃度、反応条件ならびに反応時間についてはエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を用いる場合と同様であるので、説明を省略する。

【0084】

本発明に係る防汚性抗菌防黴被膜10が表面に形成された製品としては、表面にヒドロキシル基等の活性水素基、又はチオール基、トリアジンチオール基等と結合を形成することができる金属を有する任意の物品又は物品の部品、部材又は一部等が挙げられる。製品の具体例としては、以下に示すようなものが挙げられる。なお、これらは単なる例示であり、これらに限定されるものでない。

20

(a) 刃物の例：

包丁、鋏、ナイフ、カッター、彫刻刀、剃刀、バリカン、鋸、カンナ、ノミ、錐、千枚通し、バイト、ドリルの刃、ミキサーの刃、ジューサーの刃、製粉機の刃、芝刈り機の刃、パンチ、押切り、ホッチキスの刃、缶切りの刃、又は手術用メス等。

【0085】

(b) 針の例：

鍼術用の針、縫い針、ミシン針、畳針、注射針、手術用針、又は安全ピン等。

【0086】

(c) 窯業製品の例：

陶磁器製、ガラス製、セラミックス製又はほうろうを含む製品等。例えば衛生陶磁器(例えば便器、洗面器、風呂等)、食器(例えば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等)、花器(水盤、植木鉢、一輪差し等)、水槽(養殖用水槽、鑑賞用水槽等)、化学実験器具(ビーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、バット、注射器)、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋、各種コンクリート製品。

30

【0087】

(d) 鏡の例：

手鏡、姿見鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡、自動車用鏡(バックミラー、サイドミラー)、ハーフミラー、ショーウィンドー用鏡、デパートの商品売り場の鏡等。

【0088】

40

(e) 成形用部材の例：

プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロール等。

【0089】

(f) 装飾品及び宝飾品の例：

腕時計、メガネフレームや真珠、真珠、ルビー、エメラルド、ガーネット、キャッツアイ、ダイヤモンド、トパーズ、ブラッドストーン、アクアマリン、サードニックス、トルコ石、瑪瑙、大理石、アメジスト、カメオ、オパール、水晶、ガラス等の宝石、更に白金、金、銀、銅、アルミ、チタン、スズ或いはそれらの合金やステンレス製の指輪、腕輪、ブ

50

ローチ、ネクタイピン、イヤリング、ネックレス等の貴金属装飾製品等。

【0090】

(g) 食品成形用型の例：

ケーキ焼成用型、クッキー焼成用型、パン焼成用型、チョコレート成形用型、ゼリー成形用型、アイスクリーム成形用型、オープン皿、製氷皿等。

【0091】

(h) 調理器具及び厨房設備の例：

鍋、釜、やかん、ポット、フライパン、ホットプレート、焼き物調理用網、油切り、タコ焼きプレート、流し台等。

【0092】

(i) 紙の例：グラビア紙、撥水撥油紙、ポスター紙、高級パンフレット紙

【0093】

(j) 樹脂の例：

ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、アラミド、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ABS樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド等

【0094】

(k) 家庭電化製品及び情報通信機器の例：

テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、オーディオ、CD、冷凍関係機器の冷蔵庫、冷凍庫、エアコン、ジュース、ミキサー、扇風機の羽根、照明器具、文字盤、ヘッドライナー、電話機、ファクシミリ、携帯電話、パーソナルコンピュータ及び周辺機器（例えば、キーボード、マウス）等。

【0095】

(l) スポーツ用品の例：

スキー、釣竿、棒高跳び用のポール、ボート、ヨット、ジェットスキー、サーフボード、ゴルフボール、ボーリングのボール、釣糸、魚網、釣り浮き等。

【0096】

(m) 乗り物部品に適用する例：

(1) ABS樹脂：ランプカバー、インストルメントパネル、内装部品、オートバイのプロテクター、(2) セルロースプラスチック：自動車のマーク、ハンドル(3) FRP(繊維強化樹脂)：外板バンパー、エンジンカバー、(4) フェノール樹脂：ブレーキ(5) ポリアセタール：ワイパーギヤ、ガスバルブ、キャブレター部品(6) ポリアミド：ラジエーターファン(7) ポリアリレート：方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング(8) ポリブチレンテレフタレート(PBT)：リヤエンド、フロントフェンダ(9) ポリアミノビスマレイミド：エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンションドライブシステム(10) メタクリル樹脂：ランプカバーレンズ、計器板とカバー、センターマーク(11) ポリプロピレン：バンパー(12) ポリフェニレンオキシド：ラジエーターグリル、ホイールキャップ(13) ポリウレタン：バンパー、フェンダー、インストルメントパネル、ファン(14) 不飽和ポリエステル樹脂：ボディ、燃料タンク、ヒーターハウジング、計器板

【0097】

(n) 事務用品の例：

万年筆、ボールペン、シャープペンシル、筆入れ、バインダー、机、椅子、本棚、ラック、電話台、物差し、製図用具等。

【0098】

(o) 建材の例：

屋根材、外壁材、内装材。屋根材として窯瓦、スレート瓦、トタン(亜鉛メッキ鉄板)等。外壁材としては木材(加工木材を含む)、モルタル、コンクリート、ケイカル板、窯業

10

20

30

40

50

系サイジング、金属系サイジング、レンガ、石材、プラスチック材料、アルミ等の金属材料等。内装材としては木材（加工木材を含む）、アルミ等の金属材料、プラスチック材料、紙、繊維等。

【0099】

(p) 石材の例：

花コウ岩、大理石、みかげ石等。例えば、建築物、建築材、芸術品、置物、風呂、墓石、記念碑、門柱、石垣、歩道の敷石等。

【0100】

(q) 楽器及び音響機器の例：

打楽器、弦楽器、鍵盤楽器、木管楽器、金管楽器等の楽器、及びマイクロホン、スピーカ等の音響機器等。具体的には、ドラム、シンバル等の打楽器、バイオリン、チェロ、ギター、琴等の弦楽器、ピアノ等の鍵盤楽器、フルート、クラリネット、尺八等の木管楽器、ホルン、トランペット等の金管楽器、及びマイクロホン、スピーカ、イヤホン等の音響機器。

10

【0101】

(r) 繊維製品の例：

いわゆるアパレル製品であり、一般の天然繊維製品、化学繊維、合成繊維製品、毛皮製品、皮革製品、紙製品も含む。具体的には、衣類、帽子、ネクタイ、靴、鞆、傘、レインコート、スポーツ衣類、壁用クロス、カーテン、ジュータン、家具、乗り物の内装、シート類、生理用品、紙おしめ、寝具、シーツ、漁網等。

20

【実施例】

【0102】

本発明の特徴及び作用効果を確認するために行った実施例について以下に説明する。

実施例1：防汚性抗菌防黴被膜の形成

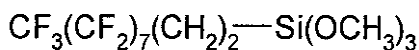
(1) フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜の形成

基材として用いた石英基板をクロロホルム、アセトン、及びエタノール中で順次超音波洗浄した。次いで、有機溶媒により洗浄を行なった石英基板にエキシマ洗浄処理を行なった。このようにして洗浄した石英基板を、ペンタデカフルオロデシルトリメトキシシラン（化10）及び11, 12 - エポキシドデシルトリメトキシシラン（化11）（EDDS）のトルエン溶液（各0.01mol/L）に2時間浸漬した。その後、石英基板を引き上げた後、トルエンですすぎ洗いし大気中で24時間放置した。

30

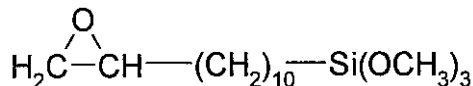
【0103】

【化10】



【0104】

【化11】



40

【0105】

(2) フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜の形成

上記(1)でフッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜を形成した石英基板を、2 - メチルイミダゾールのメタノール溶液（0.1mol/L）5mLを純水50mLで希釈することにより調製した溶液に浸漬して80℃で加熱しながら1時間放置した。基板を引き上げた後、マッフル炉により150℃で24時間加熱した。炉から取り出した後、クロロホルム、アセトン、エタノール中で順次超音波洗浄を行なった。このようにして、エポキシ基と2 - メチルイミダゾールのアミノ基とを反応させて、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜を形成した。

【0106】

50

(3) 防汚性抗菌防黴被膜の形成

上記(2)でフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜を形成した石英基板を、塩化銅(II) 0.1 mol/L水溶液10 mL、純水50 mL、及び水酸化ナトリウム 0.1 mol/L水溶液3 mLを混合して調製した溶液に浸漬して室温で2時間放置した。基板を引き上げた後乾燥することにより、銅(II)イオンがイミダゾリル基に配位結合した防汚性抗菌防黴被膜を得た。

【0107】

比較例：アルキル基を有する単分子膜の形成

膜化合物としてオクタデシルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を用いた以外は実施例1(1)と同様の手順により、石英基板の表面にアルキル基を有する単分子膜を形成した。

【0108】

実施例2：防汚性抗菌防黴被膜の評価

(1) 水滴接触角の測定

水滴接触角の評価は、自動接触角計CA-V P型(協和界面科学株式会社)により行った。水滴の滴下量は、3 μL で固定し、各サンプルにつき5点測定しその平均値と標準偏差により評価した。エキシマレーザー洗浄処理後の石英基板、エポキシ基を有する単分子膜を形成した石英基板、イミダゾリル基を有する単分子膜を形成した石英基板、イミダゾリル基を有する単分子膜に銅(II)イオン(Cu^{2+})を配位させ防汚性抗菌防黴被膜を形成した石英基板のそれぞれについて接触角を測定した。

【0109】

表1に、エキシマレーザー洗浄処理後の石英基板、エポキシ基を有する単分子膜を形成した石英基板、イミダゾリル基を有する単分子膜を形成した石英基板、イミダゾリル基を有する単分子膜に Cu^{2+} を配位させ防汚性抗菌防黴被膜を形成した石英基板の水滴接触角の測定結果を示す。

【0110】

【表1】

水滴接触角の測定結果(単位:度)

基材:石英基板	平均	標準偏差
エキシマレーザー洗浄処理後	4.1	0.8
フッ化炭素基及びエポキシ基を有する単分子膜の形成後	108.0	1.4
フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する単分子膜の形成後	106.2	1.6
Cu^{2+} の配位結合後	106.5	1.4

【0111】

エキシマレーザー洗浄処理後の石英基板は、4.1度と低い値を示した。これは有機物による汚れが除去され、ヒドロキシル基が表面に露出したことにより親水性が増大したためである。エポキシ基を有する単分子膜の形成後には、水滴接触角が増加した。これは、エポキシ基を有する単分子膜が石英基板上に形成されたことによる疎水性の増大によるものである。さらに、イミダゾリル基を有する単分子膜の形成後には、さらに水滴接触角の増加が見られた。これは、より疎水性の高いイミダゾリル基が結合したためであると考えられる。 Cu^{2+} を配位結合させると、水滴接触角のわずかな減少が観測されたが、これは、 Cu^{2+} の配位により、防汚性抗菌防黴被膜の表面の極性が増大したためと考えられる。

【0112】

(2) 赤外吸収スペクトルの測定

フッ化炭素基及びエポキシ基を有する単分子膜、フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する単分子膜、及びアルキル基を有する単分子膜を形成した石英基板の赤外吸収スペクトルの測定には、FT-IR Nicolet 8700を使用した。測定する基板を、FT-IR装置のサンプル室に入れ、10 L/minの流量で5時間窒素置換を行った。まず、単分子膜を形成していない石英基板をリファレンスとして測定後、単分子膜を形成した基板を測定し、両者の差スペクトルを得た。また、分光計に付属している偏光板を0~90度回転させた状態で測定することにより単分子膜の配向性を評価した。

【0113】

2-メチルイミダゾールとエポキシ基末端単分子膜との反応の確認は、イミダゾール環上のメチル基の吸収ピークで確認した。また、偏光板の角度と吸収強度との関係より、単分子膜の基板上における配向を確認した。具体的には、偏光板の角度が0度での吸収スペクトルが強い吸収を示す時は、単分子膜を形成する分子が基板上で「寝て」いることを意味し、90度での吸収スペクトルが強いことを示す時は、分子が直立していることを意味する。

10

【0114】

実施例1(1)において作製したフッ化炭素基及びエポキシ基を有する単分子膜、及び比較例において作製したアルキル基を有する単分子膜が形成された石英基板における、 2925 cm^{-1} (CH_2 逆対称伸縮振動の吸収ピーク)及び 2850 cm^{-1} (対称伸縮振動の吸収ピーク)の吸光度の比は、前者が約1.0:2.0、後者が約1.0:1.7であった。これは、前者及び後者の単分子膜を形成する膜化合物におけるメチレン炭素数の比(それぞれ、10:21及び10:17)とほぼ等しく、前者において、エポキシ基とアルコキシシリル基との反応を起こすことなく、両者共に単分子膜を形成していることが確認された。

20

【0115】

また、フッ化炭素基及びエポキシ基を有する単分子膜、並びにフッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する単分子膜がそれぞれ形成された石英基板の赤外吸収スペクトルを比較すると、後者において、 2925 cm^{-1} 及び 2850 cm^{-1} の吸光度が前者に比べ共に増大し、 2960 cm^{-1} (CH逆対称伸縮振動ピーク)に新たなピークが観測された。これは、2-メチルイミダゾール中のメチル基に起因するものであると考えられる。このことから、エポキシ基末端単分子膜と2-メチルイミダゾールとの反応により、イミダゾリル基が単分子膜の表面に結合固定されていることが確認された。

30

【0116】

(3) 紫外-可視(UV-VIS)吸収スペクトルの測定

イミダゾリル基への Cu^{2+} の配位を確認するために、紫外可視分光光度計(V-530)を用いて防汚性抗菌防黴被膜を形成した石英基板のUV-VISスペクトルの測定を行った。リファレンスとしてイミダゾリル基を有する単分子膜が形成された基板を用い、差スペクトルを得た。なお、単分子膜における微小な吸光度変化を測定するために、イミダゾリル基を有する単分子膜及び防汚性抗菌防黴被膜がそれぞれ形成された石英基板4枚に割り、それらをジグに挟んで積層した状態で測定を行なった。

40

【0117】

250 nm ~ 260 nm に、 Cu^{2+} と2-メチルイミダゾールとの錯体に由来する吸収ピークが観測され、イミダゾリル基を有する単分子膜と Cu^{2+} が錯体を形成していることが確認された。また、検量線法により、防汚性抗菌防黴被膜に結合固定された Cu^{2+} の濃度を求めたところ、 $0.8 \times 10^{-6}\text{ M/cm}^2$ という値が得られた。

【0118】

(4) 抗菌試験

まず、使用する寒天培地(標準寒天培地、日水製薬株式会社)、及びシャーレをアルミホイルで包み、高温蒸気滅菌器(三洋電機メディカ M L S - 3750)にて121で15分間滅菌を行なった。次に、寒天培地を作製したシャーレ上に大腸菌(N B R C 330

50

1 Escherichia coli) を殖菌し、インキュベータ(三洋電機メディカ MCO-17ALC) 内にて、37 で30分間培養を行なった。次に、大腸菌が繁殖した寒天培地上に、抗菌防黴処理群として防汚性抗菌防黴被膜を形成した石英基板と、対照群として未処理の石英基板とをそれぞれ置いて、再びインキュベータ内で培養を行なった。培養は9日間行い、その期間中(培養開始から2日、8日、及び9日経過後)に抗菌防黴処理群及び対照群について、培地表面の大腸菌の生育状況を目視にて確認し、その経時変化より抗菌効果を測定した。目視確認は、石英基板を取り除いた状態で行った。

【0119】

抗菌防黴処理群及び対照群の両者について大腸菌の繁殖が確認できたが、対照群の方は寒天培地上で大腸菌がコロニーを形成しているのに対し、抗菌防黴処理群の方は寒天培地が全体的に白く濁った状態となっており、繁殖状態に違いが見られると共に、抗菌防黴処理群については、石英基板が載っていた部分のみ透明であった。このことから、抗菌防黴処理群において、防汚性抗菌防黴被膜と接触していた部分において大腸菌の増殖が抑制されていたこと、及びこのような抗菌防黴効果は、少なくとも9日間にわたり持続することが確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る防汚性抗菌防黴被膜の断面構造を分子レベルまで拡大して模式的に表した説明図である。

【図2】本発明の第2の実施形態に係る防汚性抗菌防黴被膜の製造方法において、エポキシ基を有する単分子膜を形成する工程を説明するために分子レベルまで拡大した概念図である。

20

【図3】同防汚性抗菌防黴被膜の製造方法において、イミダゾリル基を有する単分子膜を形成する工程を説明するために分子レベルまで拡大した概念図である。

【符号の説明】

【0121】

10：防汚性抗菌防黴被膜

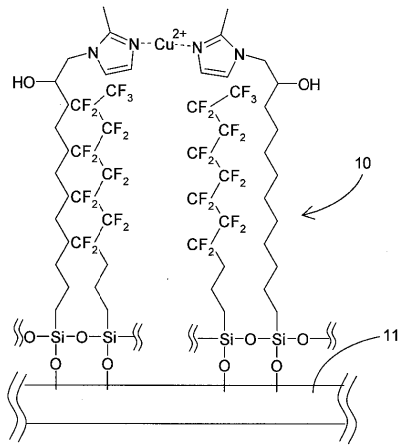
11：基材

12：フッ化炭素基及びエポキシ基を有する混合単分子膜

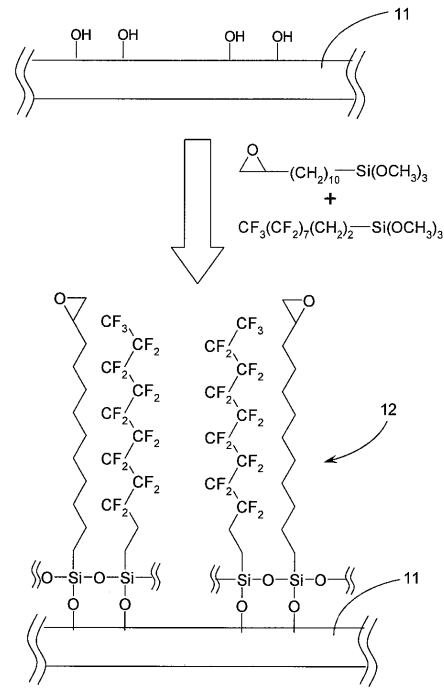
13：フッ化炭素基及びイミダゾリル基を有する混合単分子膜

30

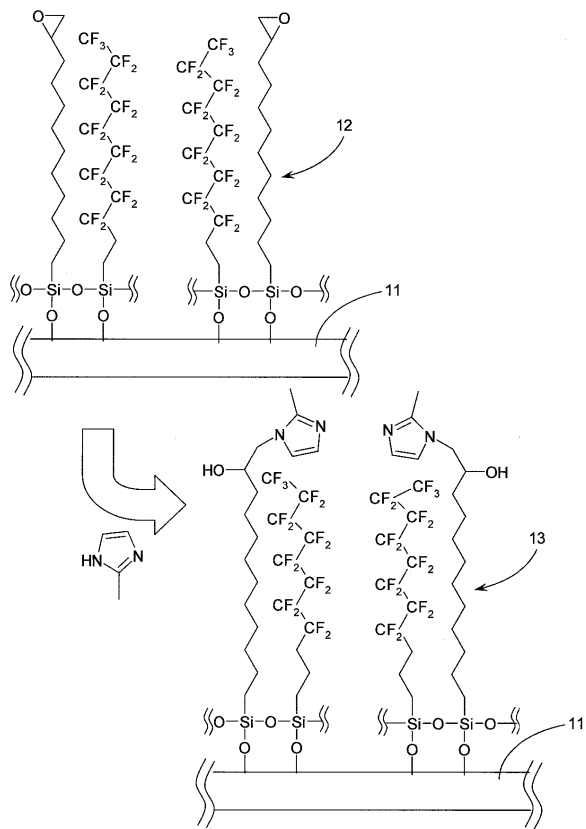
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 3 C 17/34 A

(56)参考文献 特開平07 - 097302 (JP, A)
特開平06 - 312477 (JP, A)
特開平09 - 208411 (JP, A)
特開2000 - 351938 (JP, A)
特開2002 - 338691 (JP, A)
特開2004 - 352742 (JP, A)
特表2004 - 512940 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 N 1 / 0 0 - 6 5 / 4 8
A 0 1 P 1 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4