

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2009/136561 A1

(43) 国際公開日

2009年11月12日(12.11.2009)

PCT

- (51) 国際特許分類:  
**A01N 55/00** (2006.01) **A61Q 11/02** (2006.01)  
**A01N 25/30** (2006.01) **B32B 9/00** (2006.01)  
**A01P 3/00** (2006.01) **C11D 3/48** (2006.01)  
**A61K 8/41** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058229
- (22) 国際出願日: 2009年4月21日(21.04.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2008-123450 2008年5月9日(09.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 二川 浩樹 (NIKAWA, Hiroki) [JP/JP]; 〒7348553 広島県広島市南区霞一丁目2番3号 広島大学歯学部内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD OF FIXING ANTIBACTERIAL AGENT AND ARTICLE OBTAINED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 抗菌剤固定化方法および該方法により得られる物品

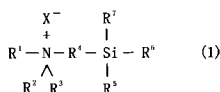
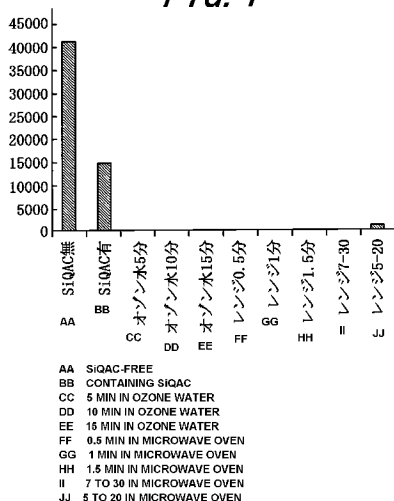


FIG. 1



(57) Abstract: Provided is a method of fixing an antibacterial agent whereby excellent antibacterial properties and sustention of the same can be imparted to articles comprising materials over a wide scope. A method of fixing an antibacterial agent characterized by comprising: subjecting the surface of an article to a surface-treatment whereby an oxygen-containing functional group is imparted thereto; and (a) treating the article by using an antibacterial composition which comprises a silicon-containing compound represented by general formula (1), wherein R1 represents a hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms, R2 and R3 may be either the same or different and each represents a lower hydrocarbon group, R4 represents a divalent lower hydrocarbon group, R5, R6 and R7 may be either the same or different and each represents a lower alkyl group or a lower alkoxy group, and X represents a halogen ion or an organic carboxyloxy ion, or treating the same with the above-described antibacterial composition followed by microwave irradiation at 1 to 10 GHz while allowing the antibacterial composition as described above to remain on the surface of the article.

(57) 要約: 幅広い材料からなる物品に優れた抗菌性能およびその持続性を付与することが可能な抗菌剤固定化方法を提供することを課題とする。本発明の抗菌剤固定化方法は、物品の表面に含酸素官能基を付与する表面処理を施した後、さらに該物品に(a)一般式(1)(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっていてもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっていてもよい低級アルキル基または低級アルコキシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシオンを示す)で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物をを用いた処理を施すか、前記抗菌剤組成物によって処理し、次いで該抗菌剤組成物を該物品の表面に残存させたまま、1~10GHzのマイクロ波照射処理を施すことを特徴とする。

WO 2009/136561 A1

## 明細書

【発明の名称】 抗菌剤固定化方法および該方法により得られる物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた抗菌性及び抗菌持続性を物品に付与することが可能なだけでなく、優れた洗浄性をも付与し得る抗菌剤固定化方法および該方法によって得られる物品に関する。

【背景技術】

【0002】

高齢化社会の到来により歯科材料、とくに義歯使用者が増大し義歯洗浄剤の使用量も増大しているが、様々な組成の義歯洗浄剤が使用されている。また、生活環境への衛生志向が向上し、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への衛生志向、抗菌志向が高まっている。

【0003】

これらに使用されている抗菌剤組成物を成分系で分類すると、過酸化剤、次亜塩素酸、酵素、酸、生薬、銀系無機抗菌剤又は消毒薬のいずれかを主要成分とし、あるいは二種以上を組み合わせた成分系に分類することができる。そして、同一の成分系に属する抗菌剤組成物においてもその具体的な組成は様々である。

【0004】

このように様々な抗菌剤組成物が使用されているのは、とくに義歯洗浄剤として用いられる場合には、抗菌剤組成物として洗浄性能と殺菌性能の両者の機能が要求されるので、それぞれの作用を発揮する成分を組み合わせることで抗菌剤組成物が構成されることが多いためである。

【0005】

このような要求に対し、例えば、特許文献1に、ラウリル硫酸ナトリウムは優れた洗浄性能及び発泡作用を有するのであるが、従来の義歯洗浄剤はその組み合わせ成分のためラウリル硫酸ナトリウムの効力が減殺されているという問題に対し、ラウリル硫酸ナトリウムの機能を妨げることがなく、さらに殺菌性能を向上させることができるラウリル硫酸ナトリウムと銀、銅、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する義歯洗浄剤が

開示されている。

#### 【0006】

特許文献2に、デンチャープラークの除去には酸性の義歯洗浄剤が好ましいが、義歯洗浄剤が酸性であると歯肉素材が変形や変色し、金属素材が黒変するおそれがあるために多くの洗浄剤が中性を呈するように調整され、義歯洗浄剤の洗浄性能が減殺されているという問題に対し、酸および過硫酸塩を含有する酸性速溶部と、過ホウ酸塩または過炭酸塩の少なくとも1種と炭酸塩を含有するアルカリ性徐溶部を有する粒状もしくは錠剤状の義歯洗浄剤であって、義歯洗浄水に配合されて該水の液性を低pHから高pHに変化させることのできる義歯洗浄剤が開示されている。

#### 【0007】

特許文献3には、オクタデシルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどの抗菌性物質を表面に固定化した抗菌性材料が開示され、義歯、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、ワイヤーなどの歯科用途に使用できることも開示されているが、これらの抗菌剤成分を含有する抗菌剤組成物そのものは開示されていない。

#### 【0008】

このような抗菌剤組成物の改良によって洗浄性能および殺菌性能が高められた抗菌剤が得られるようになった。しかしながら、従来の抗菌剤は、とくに義歯、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、歯科用ワイヤーなどの歯科材料を洗浄してきれいにしても、これらの歯科材料、とくに義歯を口腔内に装着して使用する間に義歯表面に再度デンチャープラークが形成されることを阻止することができないという問題があった。さらに、歯科材料の洗浄性能、とくに義歯洗浄性能を向上させた抗菌剤が求められている。また、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への抗菌用洗浄剤についても同じような抗菌性能、洗浄性能およびその持続性についての性能が求められている。

#### 【0009】

上記の問題点に鑑み、特許文献4は、洗浄性能および殺菌性能がより高く、また洗浄された被洗浄物品の抗菌性能、洗浄性能およびその持続性を改善することを目的とし、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、歯科用ワイヤーなどの歯科材

料、とくに義歯においては、口腔内に装着している間に義歯表面にデンチャープラークが再形成されるのを阻止することが可能な抗菌性能と洗浄性能をも兼ね備える洗浄剤組成物を提供することを目的とする。また、とくに義歯使用者に特別の負担や不快感を与えることなく義歯に容易に抗菌性能を付与することができる義歯洗浄剤組成物を提供することを目的としている。

#### 【0010】

さらに、特許文献4は、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への洗浄剤についても同様に抗菌性能、洗浄性能およびその持続性への要求に応えることのできる洗浄剤組成物を提供することを目的としている。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0011】

【特許文献1】 WO99/56714 A1号公報

【特許文献2】 特開2001-288062号公報

【特許文献3】 特開2004-209241号公報

【特許文献4】 特開2007-146134号公報

#### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

近年の生活環境への衛生志向の向上により、抗菌性洗浄剤を用いた洗浄においては、より幅広い材質からなる物品へのさらに優れた抗菌性能およびその持続性の付与が求められている。しかしながら、特許文献4に記載の洗浄剤組成物に含まれるケイ素含有化合物は、ガラス、セラミックス等の材料への結合性は高いものの、合成樹脂への結合性はあまり高くなく、合成樹脂製の物品への抗菌性能及びその持続性を付与する能力が充分なものではなかった。

#### 【0013】

そこで、本発明は、幅広い材料からなる物品に優れた抗菌性能およびその持続性を付与することが可能な抗菌剤固定化方法を提供することを目的とする。即ち、本発明で使用するケイ素含有化合物系抗菌剤の大きな特徴点は、被処理物品の表面に化学結合によ

って固着される点にある。このことについて以下に説明する。

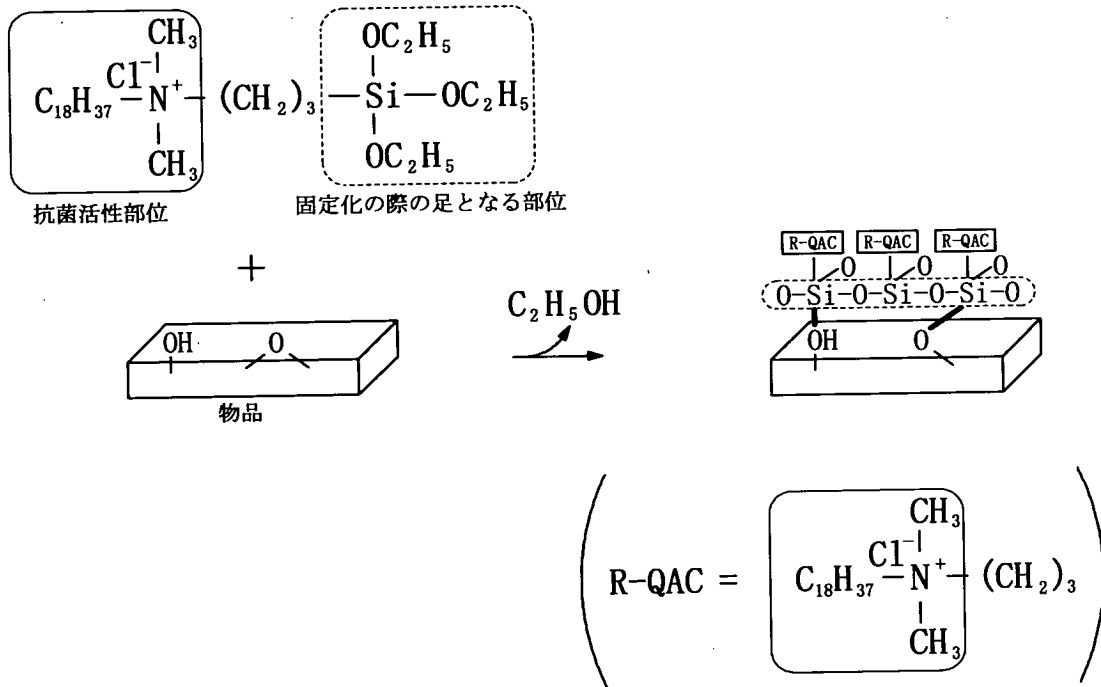
【0014】

下記の化学反応式は、本発明で使用するケイ素含有化合物の一例である (a) オクタデシルジメチル (3-トリエトキシシリルプロピル) アンモニウムクロライド (EtAC) を含む抗菌剤組成物を用いた固定化例を示している。即ち、EtACを被処理物品の表面に塗布すると、EtACの固定化の際の足となる部位である含酸素官能基 (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:エトキシ基) が被処理物品表面の含酸素官能基と反応してエタノールを放出するとともに酸素を介して共有結合する。これにより、被理物品表面にケイ素含有化合物 (a) 中の抗菌活性部位が堅固に固定化され、被理物品表面に強い抗菌性能と優れた持続性が付与されることとなる。

【0015】

【化1】

EtAC :



【0016】

しかしながら、ポリプロピレンやポリエチレン或いはアクリル樹脂等の表面に含酸素官能基が存在しないか、存在しても比率が小さい合成樹脂の場合には、抗菌機能を有するケイ素含有化合物が被処理物品の表面に固着しないか、固着率が極めて低くなり、固定化抗菌剤の機能が果たせなくなるという問題がある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、上記抗菌剤組成物を用いて処理を施す前に、物品の表面に含酸素官能基を付与する表面処理を施すことによって、該物品が合成樹脂からなる場合においても非常に優れた抗菌性能およびその持続性を付与できることを見出し、本発明を完成させた。

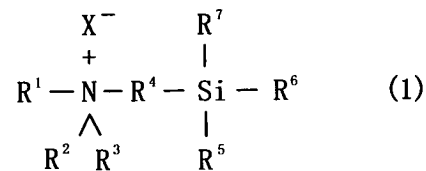
## 【0018】

すなわち、本発明の抗菌剤固定化方法は、物品の表面に含酸素官能基を付与する表面処理を施した後、さらに該物品に

(a) 一般式(1)

## 【0019】

## 【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R<sup>4</sup>は二価の低級炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物を用いた処理を施すことを特徴とする。

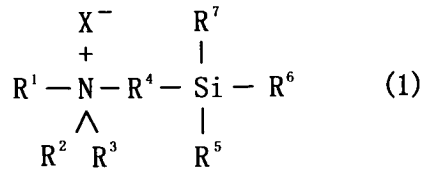
前記表面処理は、オゾン水処理または1～10GHzのマイクロ波照射処理であってもよい。

## 【0020】

また、本発明の抗菌剤固定化方法の他の態様は、物品を、(a)一般式(1)

## 【0021】

## 【化3】



(式中、R 1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R 2およびR 3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R 4は二価の低級炭化水素基を示し、R 5、R 6およびR 7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す) で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物を用いて処理し、次いで該抗菌剤組成物を該物品の表面に残存させたまま、1～10GHzのマイクロ波照射処理を施すことを特徴とする。

#### 【0022】

本発明の抗菌剤固定化方法の好適例において、前記抗菌剤組成物が、さらに、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、前記ケイ素化合物を除く)(b1)、非イオン界面活性剤(b2)および両イオン界面活性剤(b3)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含むのが望ましい。

#### 【0023】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)のR 1は炭素原子数10～25のアルキル基を示し、R 2およびR 3は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、R 4は炭素原子数1ないし6の低級アルキレン基を示し、R 5、R 6およびR 7は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基またはアルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンであるのが好ましい。

#### 【0024】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)が、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジエチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(2-トリメチルシリルエチル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジプロピル(4-トリメトキシシリルブチル)アンモニウム

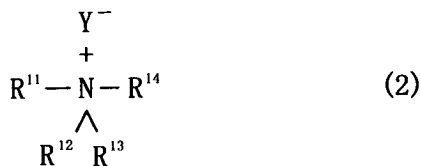
ムアセテート、オクタデシルジメチル（3-トリイソプロポキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル（3-トリエチルシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル（3-トリイソプロピルシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジイソプロピル（2-トリエトキシシリルエチル）アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムアセテートおよびペンタサデシルジメチル（3-トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライドからなる群から選ばれた少なくとも1種のケイ素含有化合物であるのが望ましい。

【0025】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記陽イオン界面活性剤（b1）が、下記一般式（2）

【0026】

【化4】



（式中、R11は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R12、R13およびR14は同一でも異なってもよい低級炭化水素基を示し、Yはハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオンを示す）で表される陽イオン界面活性剤（b11）であるのが望ましい。

【0027】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記一般式（2）で表される前記陽イオン界面活性剤（b11）のR11は炭素原子数10～25のアルキル基を示し、R12、R13およびR14は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、Yがハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオンであってもよい。

【0028】



本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記陽イオン界面活性剤 (b 1 1) が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリエチルアンモニウムブロマイド、トリデシルトリエチルアンモニウムプロマイド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリー $n$ -プロピルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリー $n$ -プロピルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリー $n$ -プロピルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリエチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリー $n$ -プロピルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれた少なくとも1種であるのが望ましい。

#### 【0029】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記陽イオン界面活性剤 (b 1) が、 $N$ -ココイル-アルギニンエチルエステルピリドンカルボン酸塩 (b 1 2) またはセチルピリジニウム塩 (b 1 3) であってもよい。

#### 【0030】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記非イオン界面活性剤 (b 2) が、ポリオキシエチレン単位および/またはポリオキシプロピレン単位を含有するポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸アミド、アルキルエーテル、アルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤であるのが望ましい。

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記非イオン界面活性剤 (b 2) は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートであるのが好ましい。

#### 【0031】

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記両イオン界面活性剤 (b 3) は、ベタイン系およびアミンオキサイド系からなる群から選ばれた少なくとも1種であ

るのが好ましい。

本発明の抗菌剤固定化方法の他の好適例において、前記両イオン界面活性剤 (b 3) は、ラウラミドプロピルジメチルアミンオキサイドまたはラウリルジメチルアミンオキサイドであるのが好ましい。

#### 【0032】

また、本発明の物品は、上記抗菌剤固定化方法によって、表面に抗菌剤が固定化されてなることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0033】

本発明によれば、従来は固定化が困難であった合成樹脂系物品等にも、ケイ素含有化合物の固定化が可能となるので、幅広い材料からなる物品に優れた抗菌性能およびその持続性を付与することができるという有利な効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】 抗菌剤固定化処理に加えてオゾン水処理または1～10GHzのマイクロ波照射処理を行った試験片と、抗菌剤固定化処理のみ行った試験片と、全く処理を行わなかった試験片との抗菌性能を比較したグラフである。

【図2】 オゾン水で0、1、3、5、10分間処理した後に抗菌剤固定化処理した試験片の抗菌性試験において、培養開始から12時間後の結果を示す図である。

【図3】 オゾン水で0、1、3、5、10分間処理した後に抗菌剤固定化処理した試験片の抗菌性試験において、培養開始から18時間後の結果を示す図である。

【図4】 オゾン水で0、1、3、5、10分間処理した後に抗菌剤固定化処理した試験片の抗菌性試験において、培養開始から36時間後の結果を示す図である。

【図5】 オゾン水で0、1、3、5、10分間処理した後に抗菌剤固定化処理した試験片の抗菌性試験において、培養開始から48時間後の結果を示す図である。

【図6】 オゾン水で0、1、3、5、10分間処理した後に抗菌剤固定化処理した試験片の抗菌性試験において、培養開始から1週間後の結果を示す図である。

【図7】 実施例3における各溶液を用いて抗菌剤固定化処理を施した試験片の抗菌性試験において、培養開始から33時間後の結果を示す図である。

【図8】 実施例3における各溶液を用いて抗菌剤固定化処理を施した試験片の抗菌性試

験において、培養開始から 45 時間後の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

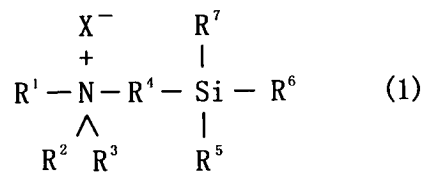
【0035】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の抗菌剤固定化方法は、物品の表面に含酸素官能基を付与する表面処理を施した後、さらに該物品に

(a) 一般式 (1)

【0036】

【化5】



【0037】

(式中、R 1 は炭素原子数 6 以上の炭化水素基を示し、R 2 および R 3 は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R 4 は二価の低級炭化水素基を示し、R 5、R 6 および R 7 は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、X はハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す) で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物を用いた処理を施すことを特徴とする。前記表面処理は、物品の表面に -O- や -OH のような含酸素官能基を付与する処理であればよく、具体的には、オゾン水処理または 1 ~ 10 GHz のマイクロ波照射処理が好適な処理として挙げられる。なお、本発明の抗菌剤固定化方法においては、被洗浄物品を、先に前記抗菌剤組成物によって処理し、次いで該抗菌剤組成物を該物品の表面に残存させたまま、1 ~ 10 GHz のマイクロ波照射による表面処理を施してもよく、同等の効果を得ることができる。

【0038】

上述したように、物品の表面をオゾン水処理または 1 ~ 10 GHz のマイクロ波照射処理等によって含酸素官能基を付与する表面処理を施した後に、上記抗菌剤組成物によって処理するか、又は物品の表面に上記抗菌剤組成物を塗布し、次いで該抗菌剤組成物を該物品の表面に残存させたまま、1 ~ 10 GHz のマイクロ波照射処理することによって、物品の表面に上記抗菌剤組成物に含まれる抗菌成分である上記ケイ素含有化合物

が結合しやすくなり、物品の表面に上記ケイ素含有化合物の膜がより良好に形成される結果、物品により優れた抗菌性能およびその持続性を付与することができる。

#### 【0039】

上記オゾン水による処理は、特に制限されないが、例えば適宜濃度を調整したオゾン水に物品を浸漬するか、又は物品にオゾン水を噴霧するか、もしくは塗布するなどして物品の表面をオゾン水に接触させることによって行うことができる。オゾン水による処理時間は、使用するオゾン水の濃度によって適宜変更することができ、例えば、オゾンの濃度が0.4~0.6ppmである場合、約5分間程度浸漬処理をすればよく、通常の数ppmの濃度のオゾン水の場合には単に噴霧して自然乾燥処理すれば、物品に十分な抗菌性能及びその持続性を付与することができる。

#### 【0040】

上記のような方法によって物品をオゾン水処理すると、炭化水素中の水素部分がラジカル化して含酸素官能基（—OHや—CHO等）が生成して、物品の表面に含酸素官能基を付与することとなり、上記抗菌剤組成物中の抗菌成分との反応性が向上することで、物品により高い抗菌性能及びその向上した持続性を付与することが考えられる。

#### 【0041】

また、上記1~10GHzのマイクロ波照射処理は、特に制限されないが、電子レンジによる処理であるのが望ましく、電子レンジ内に物品を設置し、該電子レンジによりマイクロ波を照射することによって行うことができる。ここで、電子レンジとは、「高周波の電磁波を当てて食品を加熱する調理用装置」であり、一般的に2.450GHzの波長のマイクロ波を照射して、食品を加熱する装置全般を含む。また、マイクロ波の照射方法としては、バッチ式、連続式のいずれの方法を用いてもよい。本発明に用いることができる電子レンジとしては、例えば、家庭用の電子レンジ、出力の高い業務用電子レンジ、工業用マイクロ波加速装置等を挙げることができる。なお、電子レンジの出力と処理時間について、上記抗菌剤組成物による処理を行う前には、出力700Wで30秒間処理することによって十分な効果を得ることができ、上記抗菌剤組成物による処理を行った後では、700Wでは20秒間、500Wでは30秒間で十分な効果を得ることができる。即ち、物品にマイクロ波を照射することにより、物品表面の原子が励起されて雰囲気中の酸素と反応して含酸素官能基を形成したり、或いはCH結合が切れて雰囲気中の酸素と反応して含酸素官能基を生成することになる。このようにして物品表面にマイク

ロ波を照射することによって含酸素官能基が生成されることになる。

#### 【0042】

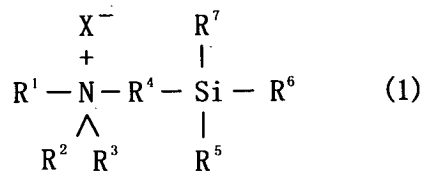
上述したオゾン水処理、1～10GHzのマイクロ波照射処理のいずれを用いても本発明の効果が得られるが、オゾン水処理であれば、処理対象となる物品が風呂などの大型のものでも容易に処理を行うことができ、製品を工場のラインで製造し、本発明の抗菌剤固定化方法を用いて製品に抗菌性能を付与する際に、ラインに組み込みやすい。1～10GHzのマイクロ波照射処理の場合には、電子レンジ処理を用いることができることから、家庭用電子レンジでも本発明の効果が得られ、家庭にて容易に本発明の抗菌剤固定化方法を実施可能であるという利点がある。

#### 【0043】

本発明の抗菌剤固定化方法に用いる上記抗菌剤組成物の構成成分について、以下に詳細に説明する。上記抗菌剤組成物に含まれる抗菌成分であるケイ素含有化合物(a)は一般式(1)

#### 【0044】

##### 【化6】



#### 【0045】

(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコキシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオン(有機カルボン酸イオン)を示す。)で表されるケイ素含有化合物である。上記抗菌剤組成物は、上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物を一種又は複数種含んでもよい。

#### 【0046】

さらに、上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)のうちで、好ましい態様は、上記一般式(1)のR1は炭素原子数10ないし25のアルキル基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を

示し、R 4は炭素原子数1ないし6の低級アルキレン基を示し、R 5、R 6およびR 7は同一または異なっているもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオン（有機カルボン酸イオン）であるケイ素含有化合物である。

**【0047】**

R 1の炭素原子数6以上の炭化水素基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ウンエイコシル基、ドエイコシル基、トリエイコシル基、テトラエイコシル基、ペンタエイコシル基などが例示できる。

**【0048】**

R 2およびR 3の同一または異なっているもよい低級炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘクシル基、フェニル基、トリル基などを例示することができる。

**【0049】**

R 4の低級アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基などを例示できる。

**【0050】**

R 5、R 6およびR 7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコシ基であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などを例示できる。

**【0051】**

Xとしては塩素イオン、臭素イオンなどのハロゲンイオン、メチルカルボニルオキシイオン（アセテートイオン）、エチルカルボニルオキシイオン（プロピオネートイオン）、フェニルカルボニルオキシイオン（ベンゾエートイオン）などの有機カルボニルオキシイオン（有機カルボン酸イオン）を例示することができる。

**【0052】**

ケイ素含有化合物（a）として具体的には、次の化合物を例示することができる。オクタデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オク

タデシルジメチル（3-トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジエチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル（2-トリメチルシリルエチル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジプロピル（4-トリメトキシシリルブチル）アンモニウムアセテート、オクタデシルジメチル（3-トリイソプロポキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル（3-トリエチルシリルプロピル）アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル（3-トリイソプロピルシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジイソプロピル（2-トリエトキシシリルエチル）アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムアセテートおよびペンタサデシルジメチル（3-トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド。

### 【0053】

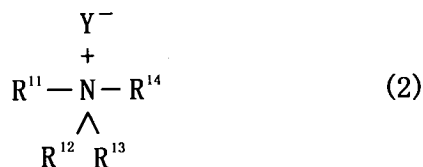
上記抗菌剤組成物は、上記ケイ素含有化合物の他にも、陽イオン界面活性剤（ただし、上記ケイ素含有化合物を除く）（b1）、非イオン界面活性剤（b2）および両イオン界面活性剤（b3）からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含有することができる。

### 【0054】

上記陽イオン界面活性剤（b）は、下記一般式（2）で表される陽イオン界面活性剤であり、ただし、上記ケイ素化合物（a）を除く陽イオン界面活性剤（b11）である。

### 【0055】

#### 【化7】



### 【0056】

（式中、R11は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R12、R13およびR14

4は同一でも異なってもよい低級炭化水素基を示す。)で表される陽イオン界面活性剤 (b 1 1)、N-ココイル-アルギニンエチルエステルピリドンカルボン酸塩 (b 1 2) または塩化セチルピリジニウムのようなセチルピリジニウム塩 (b 1 3) であることが好ましい。

#### 【0057】

さらに、上記一般式 (2) で表される陽イオン界面活性剤 (b 1 1) のうちでは、R 1 1は炭素原子数10ないし25のアルキル基を示し、R 1 2、R 1 3およびR 1 4は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、Yがハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオン (有機カルボン酸イオン) であることが好ましい。

#### 【0058】

上記一般式 (2) で表される陽イオン界面活性剤 (b 1 1) の炭素原子数6以上の炭化水素基R 1 1としては、上記ケイ素含有化合物 (a) の一般式 (1) のR 1として例示した炭素原子数6以上の炭化水素基を同様に例示することができる。

#### 【0059】

上記一般式 (2) で表される陽イオン界面活性剤 (b 1 1) のR 1 2、R 1 3およびR 1 4としては、上記ケイ素含有化合物 (a) の一般式 (1) のR 2およびR 3として例示した低級炭化水素基を同様に例示することができる。

#### 【0060】

上記一般式 (2) で表される陽イオン界面活性剤 (b 1 1) として具体的には、次の化合物を例示することができる。すなわち、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリエチルアンモニウムブロマイド、トリデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリー-n-プロピルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリー-n-プロピルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリー-n-プロピルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリエチルアンモニウムクロ



ライド、オクタデシルトリ- $n$ -プロピルアンモニウムクロライドなどを挙げることができ、とりわけヘキサデシルトリメチルアンモニウムは最も好適である。

#### 【0061】

上記非イオン界面活性剤 (b 2) は、ポリオキシエチレン単位または/ポリオキシプロピレン単位を含有するポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸アルコールアミド、脂肪酸アミド、アルキルエーテル、アルキルアミノオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンニルフェニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤である。

#### 【0062】

上記非イオン系界面活性剤 (b 2) として具体的には、ポリエチレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレン単位とポリオキシプロピレン単位の両方を含有するポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、ソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコールアミド、脂肪酸アミド、アルキルエーテル、アルキルアミノオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンニルフェニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤を例示できる。

#### 【0063】

より詳細には、非イオン性界面活性剤としては、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキイソステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；グリセリンモノオレート、グリセリンモノイソステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ジグリセリルモノオレート、デカグリセリルジイソステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビットモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビットテトラオレート等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルモノオレート、ポリオキシエチレングリセリルモノオレート等のポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンモノイソステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンジイソステアレート、ポリ

オキシエチレンジイソステアレート等のポリエチレングリコールジ脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（10E.O.）等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等が挙げられる。これらの中でもとりわけポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートは最も好適である。

#### 【0064】

上記両イオン界面活性剤（b3）としては、ベタイン系、アミノオキサイド系からなる群から選ばれた少なくとも1種がある。

#### 【0065】

具体的には、ベタイン系両イオン界面活性剤としては、例えば、ココ脂肪酸アミドプロピルカルボキシベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、イミダゾリウムベタインなどが挙げられる。これらの中でも、溶液中の抗菌成分である上記ケイ素含有化合物の安定性の観点から、ココ脂肪酸アミドプロピルカルボキシベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインが好ましい。

#### 【0066】

アミノオキサイド系両イオン界面活性剤としては、例えば、ラウラミドプロピルジメチルアミノオキサイド、ラウリルジメチルアミノオキサイドなどが挙げられる。これらの中でも、溶液中の抗菌成分である上記ケイ素含有化合物の安定性の観点から、これらラウラミドプロピルジメチルアミノオキサイド、ラウリルジメチルアミノオキサイドが好ましい。特に、上述したベタイン系及びアミノオキサイド系両イオン界面活性剤の中でも、溶液中での上記ケイ素含有化合物の長期間の安定性の観点から、ラウラミドプロピルジメチルアミノオキサイドが最も好ましい。

#### 【0067】

本発明に用いる上記抗菌剤組成物の溶媒としては、通常水溶液が採用されるが、上記ケイ素含有化合物（a）、陽イオン界面活性剤（b1）および／または非イオン界面活性剤（b2）および／または両イオン界面活性剤（b3）が溶解する限り、水とメタノール、エタノール、プロパノール、アセトンなどの親水性溶媒との混合溶媒として使用することができる。

#### 【0068】

上記抗菌剤組成物の有効成分としてケイ素含有化合物（a）を単独で含有して構成さ

れる場合には、抗菌剤組成物中のケイ素含有化合物（a）の含有量は通常 0.01～60 容量%、好ましくは 0.1～10 容量%である。洗浄作用、抗菌作用およびその持続性を充分に発揮するにはこの範囲にあることが好ましい。

#### 【0069】

上記抗菌剤組成物が有効成分としてケイ素含有化合物（a）および陽イオン界面活性剤（ただし、上記ケイ素含有化合物を除く）、非イオン界面活性剤及び両イオン界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の界面活性剤（b）を含有して構成される場合には、上記抗菌剤組成物中のケイ素含有化合物（a）の含有量は通常 0.01～40 容量%、好ましくは 0.1～10 容量%であり、界面活性剤（b）の含有量は通常 0.007～20 容量%であり、好ましくは 0.05～10 容量%であり、洗浄作用、抗菌作用およびその持続性を充分に発揮するにはこの範囲にあることが好ましい。

#### 【0070】

上述したオゾン水等の処理前及び処理後の物品の上記抗菌剤組成物による処理は、物品を上記抗菌剤組成物に浸漬するか、上記抗菌剤組成物を物品の表面に塗布もしくは噴霧するか、上記抗菌剤組成物によって物品の表面を数回洗い流す（洗浄する）か、又は物品の表面を上記抗菌剤組成物を染みこませた布等によって清拭することによって行うことができ、物品と上記抗菌剤組成物とが所定の時間接触できる方法であれば特に制限されない。また、これらの処理を行う時間も、上記抗菌剤組成物に含まれる抗菌成分が物品の表面と十分に反応することができる時間であればよく、適宜選択することができる。なお、物品の表面にオゾン水処理または 1～10 GHz のマイクロ波照射処理等の含酸素官能基を付与する表面処理を施した後に上記抗菌剤組成物による処理を行う場合には、上記抗菌剤組成物による処理を行った後に、上記抗菌剤組成物による処理を行った後に 1～10 GHz のマイクロ波照射処理を施す場合には、マイクロ波照射処理の後に、必要に応じて水洗するなどして物品の表面から抗菌剤組成物を除去してもよい。

#### 【0071】

本発明の抗菌剤固定化方法によって表面に抗菌剤が固定化されてなる物品としては、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、歯科用ワイヤーなどの歯科材料、食器、メガネ、流し、台所周り、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服など広範囲にわたる物品を挙げることができる。本発明の抗菌剤固定化方法によって処理された物品は、該物品が上記抗菌剤組成物に含ま

れる抗菌性ケイ素含有化合物が結合しにくい合成樹脂からなるものであっても、非常に優れた抗菌性能およびその持続性を有する。なお、物品を構成する材料は特に限定されず、本発明の抗菌剤固定化方法によれば、ガラス、陶器、セラミックス、金属、合成樹脂等、様々な材料であっても、優れた抗菌性能及びその持続性を付与することができる。

#### 【0072】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0073】

##### 実施例1

本実施例においては、抗菌剤組成物で抗菌剤固定化処理を施す前に、オゾン水またはマイクロ波照射（電子レンジ）によって前処理を行うことによって、抗菌剤が固定化された物品の抗菌性能およびその持続性においてどのような影響があるのか調査した。

#### 【0074】

##### （材料）

抗菌剤を固定化する物品として、アクリル板の 10×10×0.2mm の試料片を用いた。抗菌性試験に用いる細菌としては、カンジダ・アルビカンス (*C. albicans*) の菌株 GDH18 を用い、サブロー培地で 18 時間前培養後、超純水 (MQ 水) で  $1 \times 10^6$  個/mL に菌液を調整した。

#### 【0075】

##### （オゾン水処理）

1×1センチ角のアクリル板の試料片を、オゾンだっしゅ除菌名人（オゾントータルシステム株式会社製）により生成した 0.4~0.6ppm のオゾン水約 30 mL に 5、10、15 分間浸漬した後、濾紙にて水を切り、各試料片をオクタデシルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド (Si-QAC)（3%（容量/容量））とポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (PO)（1%（容量/容量））とを混合した水溶液に浸漬した後、水洗し、抗菌性試験のための試験片とした。

#### 【0076】

##### （マイクロ波照射処理：電子レンジ処理1）

1×1センチ角の亚克力板を、家庭用電子レンジ（出力 700W、ナショナル製、商品名：電子レンジ NE-EZ2、マイクロ波：2.450GHz）にて 30、60、90 秒間処理した後、直ちに、各サンプルを Si-QAC（3%（容量/容量））と PO（1%（容量/容量））との混合水溶液に浸漬した後、水洗し、抗菌性試験のための試験片とした。

#### 【0077】

（マイクロ波照射処理：電子レンジ処理2）

1×1センチ角の亚克力板を、Si-QAC（3%（容量/容量））とラウラミドプロピルジメチルアミンオキサイド（LAO）（1%（容量/容量））との混合水溶液に浸漬した後、すぐに家庭用電子レンジ 700W にて 30 秒間処理するか、又は 500W にて 20 秒間処理した後、ただちに水洗し、抗菌性試験のための試験片とした。

#### 【0078】

（抗菌性試験）

上記のようにして得られた各試験片表面に、予め  $1 \times 10^6$  個/mL に調整したカンジダ・アルビカンスの菌液を 25  $\mu$ L（2500 個）接種し、2 時間放置し、菌の沈降を待った。その後、pH 指示薬としてクロルフェノールレッドを含有するサブロー培地（フジ製薬社製 カンジダイエロー培地）を 1 mL 添加し、37°C で 48 時間培養を行った。次いで、各試験片表面に発育した菌から ATP を抽出し、定量を行った。ATP の抽出は、500  $\mu$ L の東亜電波工業株式会社製微生物用 ATP 抽出試薬 AF-2K1 に各試験片を 30 分間浸漬して行った。ATP 量の測定は、得られた抽出液をチューナーバイオシステム社製セルタイマーグローにセットして行った。

#### 【0079】

抗菌性試験の結果を図 1 に示す。なお、コントロールとして、オゾン水等による処理及び Si-QAC（1%（容量/容量）PO）溶液による処理を行っていないものと、Si-QAC 溶液による処理のみ行ったものを用いた。

#### 【0080】

図 1 の縦軸は 1 試料あたりの ATP 量（pmol）を示し、ATP 1pmol は約 100 個の菌に相当する。抗菌性試験の結果、オゾン水等による処理および Si-QAC 溶液による処理を行っていない（図 1 中の「Si-QAC 無」）場合、細菌は  $4 \times 10^6$  個に増殖したが、オゾン水等による処理なしで Si-QAC 溶液による処理のみ行った場合（図 1 中の「Si-QAC 有」）、約 3 分の 1 程度に増殖を抑えた。これに対して、前処理を行った各試験片では、オゾ

ン水等による処理なしで Si-QAC 溶液による処理を行った試験片よりも菌の増殖がさらに抑えられた。さらに詳細には、オゾン水処理を 5 分以上行った場合又は電子レンジ処理を 0.5 分間行った場合、菌の発育を全く認めなかった。

#### 【0081】

また、Si-QAC 溶液による処理前に電子レンジ処理を行った場合、Si-QAC+LAO 溶液に浸漬して 700W で 30 秒間照射の場合では全く菌の発育を認めなかった（図 1 中の「レンジ 7-30」）。同様に Si-QAC+LAO 溶液に浸漬して 500W で 20 秒間照射の場合では若干の菌の発育を認めたが、オゾン水等による処理および Si-QAC 溶液による処理を行っていない場合あるいは Si-QAC 溶液による処理のみの場合と比較して 10 倍以上高い抗菌効果を示した。

#### 【0082】

##### 実施例 2

本実施例では、オゾン水による前処理の時間と抗菌剤が固定化された物品の抗菌性能およびその持続性との関係について試験した。

#### 【0083】

##### (材料)

義歯床用アクリルレジン（（株）ジーシー製 商品名：アクロン MC）を通法通り重合し、10×10×0.2mm の試料片を作成した。なお、被験面は、ガラス圧界面とした。抗菌性試験に用いる細菌としては、カンジダ・アルビカンス (*C. albicans*) の菌株 GDH18 を用い、サブロー培地で 18 時間前培養後、超純水 (MQ 水) で  $1 \times 10^6$  個/mL に菌液を調整した。

#### 【0084】

##### (オゾン水処理)

試料片をオゾンだっしゅ除菌名人（オゾントータルシステム株式会社製）により生成した 0.4~0.6ppm のオゾン水約 30 mL に 0、1、3、5、10 分間浸漬した後、濾紙にて水を切り、各試料片を Si-QAC（3%（容量/容量））と PO（1%（容量/容量））との混合水溶液に浸漬した後、水洗し、抗菌性試験のための試験片とした。

#### 【0085】

##### (抗菌性試験)

各試験片表面に、 $1 \times 10^6$  個/mL に調整した菌液を 20  $\mu$ L（2000 個）接種し、2 時間放

置し、菌の沈降を待った。その後、pH 指示薬としてクロルフェノールレッドを含有するサブロー培地（フジ製薬社製 カンジダイエロー培地）を 1 mL 添加し、37°C で培養を行った。菌が増殖している場合、培地の pH が 6.0~4.5~3.0 になるため、培地の色が赤色 (6.0) からオレンジ色 (約 4.5) ~黄色 (約 3.0) に変化する。このような培地の色の変化を指標として、抗菌性の評価を行った。結果を図 2~5 に示す。図中、「未」は前処理及び Si-QAC 溶液による処理をしなかった未処理サンプルを示す。

#### 【0086】

図 2 は、培養開始から 12 時間後の結果を示す。図 2 中、未処理サンプルでは、培地が黄色になり、 $1 \times 10^8$  個/mL 以上に菌が増殖しているのに対してオゾン水で 0、1、3、5、10 分間処理した後に、Si-QAC と PO との混合溶液で処理した試験片では、全く菌の発育を認めなかった。ただし、1 分間処理のサンプルについてはオレンジ色を呈しており、 $1 \times 10^5$  個/mL のオーダーに菌が増殖している。

#### 【0087】

図 3 及び 4 は、培養開始から 18~36 時間後の結果を示す。図 3 及び 4 より、0、1、3 分間処理したサンプルでは、36 時間後に培地が黄色になり、 $1 \times 10^8$  個/mL 以上に菌が増殖していることが示され、初期に接種した 2000 個のうち、約 50-100 個が生存していたものと考えられる。これに対して、オゾン水で 5、10 分間処理後に Si-QAC 溶液による処理をした試料片では、18 時間後では全く菌の発育を認めなかったが、5 分間処理したものについては 36 時間後にオレンジ色を呈しており、数個程度の菌が残存していたものと考えられる。

#### 【0088】

図 5 は、培養開始から 48 時間後の結果を示し、図 6 は培養開始から 1 週間後の結果を示す。図 5 より、培養開始から 48 時間以降、各サンプルの状態はほぼ同じであるが、図 6 に示されるように、オゾン水で 10 分間処理した場合には、1 週間後でも菌の発育を全く認めず、接種した菌のすべてが殺滅されたと考えられる。

#### 【0089】

##### 実施例 3

本実施例では、オゾン水処理を行い、陽イオン界面活性剤または両イオン界面活性剤を含む抗菌剤組成物を用いることによって、物品の抗菌性能およびその持続性においてどのような影響があるのかを調査した。

**【0090】**

(材料)

抗菌剤を固定化する物品として、血球計算盤用カバーガラスを試験片として用いた。抗菌性試験に用いる細菌としては、カンジダ・アルビカンス (*C. albicans*) の菌株 GDH18 を用い、サブロー培地で 18 時間前培養後、超純水 (MQ 水) で  $1 \times 10^5$  個/mL に菌液を調整した。

**【0091】**

(オゾン水処理)

試料片を超純水およびオゾンだっしゅ除菌名人 (オゾントータルシステム株式会社製) により生成した 0.4~0.6ppm のオゾン水約 30 mL に 1 分間浸漬した後、濾紙にて水を切り、各試料片を、①: オクタデシルジメチル (3-トリエトキシシリルプロピル) アンモニウムクロライド (EtAC) (3% (容量/容量)) と LAO (1% (容量/容量)) との混合水溶液、②: EtAC (3% (容量/容量)) とラウリルジメチルアミノキサイド (Aromox) (1% (容量/容量)) との混合水溶液、③: EtAC (3% (容量/容量)) とヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (HD) (1% (容量/容量)) との混合水溶液、④: EtAC (3% (容量/容量)) とセチルピリジニウムクロライド (CPC) (1% (容量/容量)) との混合水溶液、⑤: EtAC (3% (容量/容量)) の 70% エタノール溶液、⑥: EtAC (3% (容量/容量)) の水溶液に各々 5 分間浸漬した後、取り出してすぐに水洗して余剰の抗菌化組成物を除去し、抗菌性試験のための試験片とした。

**【0092】**

なお、コントロールとして、超純水に浸漬した後に⑤: EtAC (3% (容量/容量)) の 70% エタノール溶液に 5 分間浸漬したものと、超純水に浸漬したのみのものの 2 種を用意した。

**【0093】**

各試験片表面に、 $1 \times 10^5$  個/mL に調製した菌液を 50  $\mu$ L (約 5000 個) 接種し、室温にて 2 時間放置し、菌の沈降を待った。その後、pH 指示薬としてクロルフェノールレッドを含有するサブロー培地 (フジ製薬社製 カンジダイエロー培地) を 5 mL 添加し、37°C で継続して培養を行った。菌が増殖している場合、培地の pH が 6.0~4.5~3.0 になるため、培地の色が赤色 (6.0) からオレンジ色 (約 4.5、増殖菌:  $1 \times 10^7$  個/mL 以



上) ~黄色 (約 3.0、増殖菌:  $1 \times 10^8$  個/mL 以上) に変化する。このような培地の色の変化を指標として、抗菌性の評価を行った。

#### 【0094】

培養開始から 24 時間後では、すべての条件において培地は赤色を呈し、いずれの溶液を用いた抗菌剤固定化処理によっても、接種後 24 時間は菌の発育抑制が充分可能であると考えられる。なお、抗菌剤固定化処理を行わなかったコントロール (超純水に浸漬したのみのもの) では、若干ながらオレンジ色に変化した。

#### 【0095】

培養開始から 33 時間後の結果を図 7 に示す。図 7 (および後述する図 8) 中における各溶液およびコントロールの表記は表 1 に示すとおりである。

#### 【0096】

【表 1】

	各溶液の種類	図 7~8 中での表示
①	EtAC+LAO	Etak+LAO
②	EtAC+Aromox	Etakアロモックス
③	EtAC+HD	Etak HD
④	EtAC+CPC	Etak CPC
⑤	EtACの70%エタノール溶液	Etak 70%Et.
⑥	EtAC水溶液	Etakのみ
コントロール	超純水に浸漬した後にEtAC処理	cont(上)
コントロール	超純水に浸漬したのみ	cont(下)

(注: Etakは、EtACの仮称である。)

#### 【0097】

実施例 3 では、EtAC による処理時間が室温で 5 分と非常に短時間であったため、オゾン水処理を施さなかったコントロールでは、抗菌性がほとんど認められなかったと考えられる。

#### 【0098】

予めオゾン水処理 (1 分) を施したサンプルでは、①: EtAC+LAO、③: EtAC+HD、④: EtAC+CPC、⑤: EtAC の 70%エタノール溶液による抗菌剤固定化処理により、ガラス表面で全く発育を認めず、非常に高い抗菌性が得られることが示唆された。これに対して、オゾン水処理を施しても⑥: Etac のみの場合や②: EtAC+Aromox では、抗菌作用効果がやや低く、33 時間で菌が  $0.5 \times 10^7$ /mL 程度まで増加していた。

#### 【0099】

培養開始から培養 45 時間後の結果を図 8 に示す。図 8 中における各溶液およびコントロールの表記は図 7 と同様、表 1 に示すとおりである。図 8 より、MQ 水浸漬後に Etak 処理したもの（「cont」上）と MQ 水浸漬のみのもの（「cont」下）では、黄色がさらに強くなっていることから、菌が  $1 \times 10^8$ /mL 以上に増加していると判断された。

#### 【0100】

予めオゾン水処理（1 分）を施したサンプルでは、①：EtAC+LAO、③：EtAC+HD、④：EtAC+CPC、⑤：EtAC の 70%エタノール溶液による抗菌剤固定化処理により、ガラス表面で全く菌の発育が認められず、非常に高い抗菌性が得られていた。これに対して、オゾン水処理を施しても⑥：Etac のみの場合や②：EtAC+Aromox では、抗菌作用効果がやや低く、45 時間で菌が  $1 \times 10^8$ /mL 程度まで増加していた。

なお、培養開始から 78 時間経過後の結果についても、図 8 に示す結果と同様の結果が得られた。

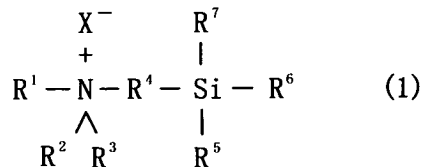
## 請求の範囲

## 【請求項 1】

物品の表面に含酸素官能基を付与する表面処理を施した後、さらに該物品に

(a) 一般式 (1)

## 【化 1】



(式中、R 1 は炭素原子数 6 以上の炭化水素基を示し、R 2 および R 3 は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R 4 は二価の低級炭化水素基を示し、R 5、R 6 および R 7 は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、X はハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す) で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物を用いた処理を施すことを特徴とする抗菌剤固定化方法。

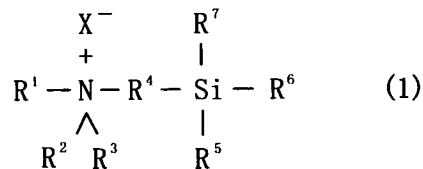
## 【請求項 2】

前記表面処理が、オゾン水処理または 1 ~ 10 GHz のマイクロ波照射処理であることを特徴とする請求項 1 に記載の抗菌剤固定化方法。

## 【請求項 3】

物品を、(a) 一般式 (1)

## 【化 2】



(式中、R 1 は炭素原子数 6 以上の炭化水素基を示し、R 2 および R 3 は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R 4 は二価の低級炭化水素基を示し、R 5、R 6 および R 7 は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、X はハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す) で表されるケイ素含有化合物を含む抗菌剤組成物を表面に付着させ、次いで該抗菌剤組成物を該物

品の表面に残存させたまま、1～10GHzのマイクロ波照射処理を施すことを特徴とする抗菌剤固定化方法。

**【請求項4】**

前記抗菌剤組成物が、さらに、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、前記ケイ素化合物を除く)(b1)、非イオン界面活性剤(b2)および両イオン界面活性剤(b3)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項5】**

前記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)のR1は炭素原子数10～25のアルキル基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、R4は炭素原子数1ないし6の低級アルキレン基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基またはアルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシオンであることを特徴とする請求項1～4項のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項6】**

前記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)が、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジエチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(2-トリメチルシリルエチル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジプロピル(4-トリメトキシシリルブチル)アンモニウムアセテート、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロポキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロピルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジイソプロピル(2-トリエトキシシリルエチル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムアセテートおよびペンタサデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドからなる群から選ば

れた少なくとも1種のケイ素含有化合物であることを特徴とする請求項1～5項のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

【請求項7】

前記陽イオン界面活性剤(b1)が、下記一般式(2)

【化3】



(式中、R11は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R12、R13およびR14は同一でも異なってもよい低級炭化水素基を示し、Yはハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオンを示す)で表される陽イオン界面活性剤(b11)であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

【請求項8】

前記一般式(2)で表される前記陽イオン界面活性剤(b11)のR11は炭素原子数10～25のアルキル基を示し、R12、R13およびR14は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、Yがハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオンであることを特徴とする請求項7に記載の抗菌剤固定化方法。

【請求項9】

前記陽イオン界面活性剤(b11)が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリエチルアンモニウムクロライド、トリデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリエチルアンモニウムクロラ

イドおよびオクタデシルトリ- $n$ -プロピルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項7または8に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項10】**

前記陽イオン界面活性剤 (b 1) が、N-ココイル-アルギニンエチルエステルピリドンカルボン酸塩 (b 1 2) またはセチルピリジニウム塩 (b 1 3) であることを特徴とする請求項4~6のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項11】**

前記非イオン界面活性剤 (b 2) が、ポリオキシエチレン単位および/またはポリオキシプロピレン単位を含有するポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸アミド、アルキルエーテル、アルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンニルフェニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項4~6のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項12】**

前記非イオン界面活性剤 (b 2) は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートであることを特徴とする請求項11に記載の抗菌剤固定化方法。

**【請求項13】**

前記両イオン界面活性剤 (b 3) は、ベタイン系およびアミンオキサイド系からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項3~7のいずれか1項に記載の抗菌剤固定化方法。

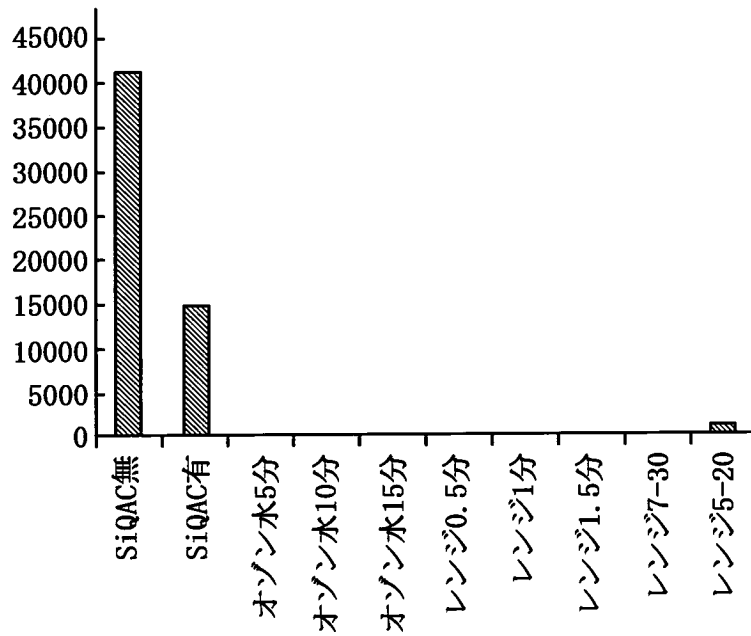
**【請求項14】**

前記両イオン界面活性剤 (b 3) は、ラウラミドプロピルジメチルアミンオキサイドまたはラウリルジメチルアミンオキサイドであることを特徴とする請求項13に記載の抗菌剤固定化方法。

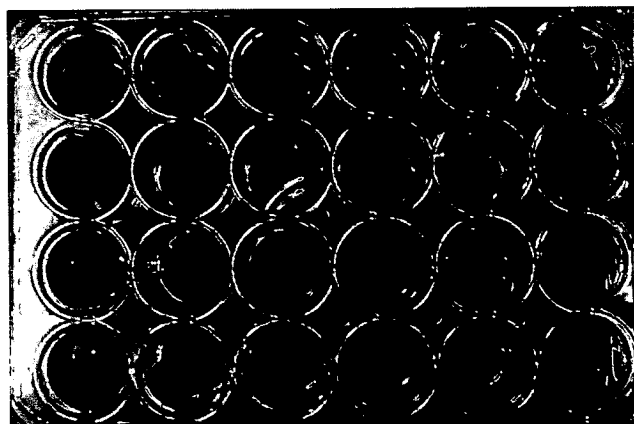
**【請求項15】**

請求項1~14のいずれか1項に記載された抗菌剤固定化方法によって、表面に抗菌剤が固定化されてなる物品。

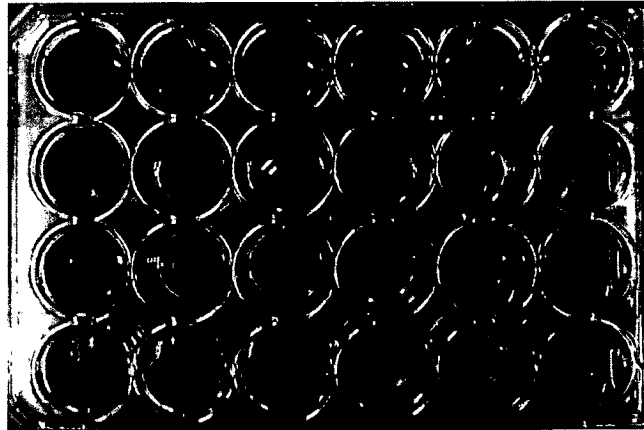
**FIG. 1**



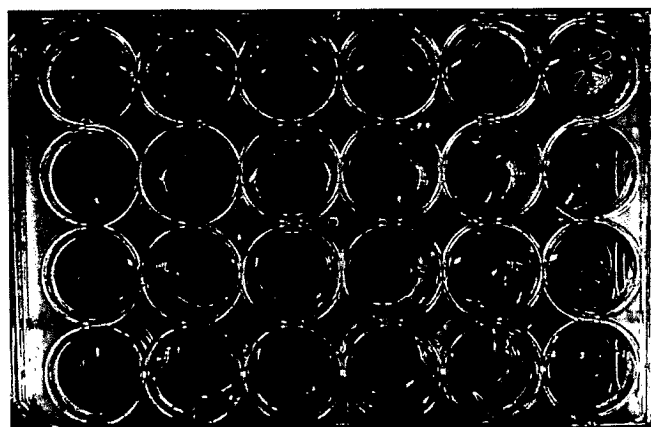
**FIG. 2**



*FIG. 3*

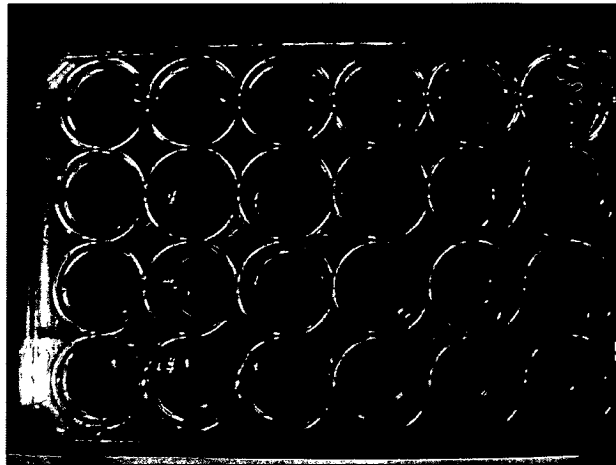


*FIG. 4*





*FIG. 5*



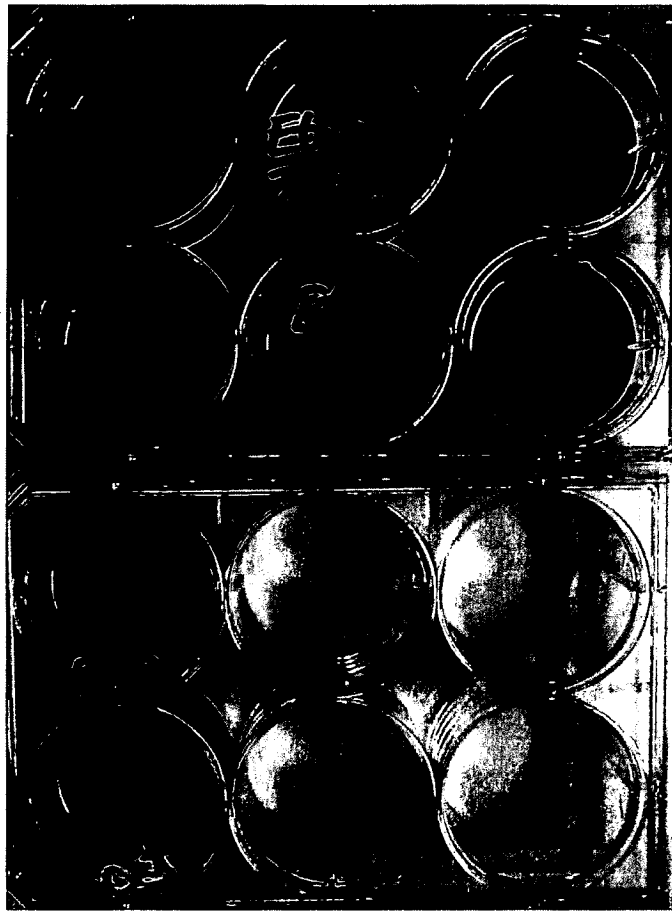
*FIG. 6*



*FIG. 7*



*FIG. 8*



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/058229

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
A01N55/00(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i, A61Q11/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C11D3/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A01N55/00, A01N25/30, A01P3/00, A61K8/41, A61Q11/02, B32B9/00, C11D3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/031775 A1 (ALEXIUM LTD.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims 1, 8; page 7, lines 1 to 13; example 2 & JP 2009-509053 A & EP 1924734 A & KR 10-2008-0059211 A & CN 101263257 A	1-3, 5, 6, 15 1, 2, 4, 7-14
Y A	JP 62-48601 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 03 March, 1987 (03.03.87), Page 1, lower right column, lines 8 to 12 (Family: none)	4, 10 1-3, 5-9, 11-15
Y A	JP 11-246310 A (Showa Co., Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claim 1 & US 6172029 B1 & GB 2334677 A & CN 1228917 A	4, 13, 14 1-3, 5-12, 15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 May, 2009 (22.05.09)	Date of mailing of the international search report 02 June, 2009 (02.06.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-146134 A (Hiroshima University), 14 June, 2007 (14.06.07), Claims 1 to 16; Par. Nos. [0071], [0072] (Family: none)	4, 7-12 1-3, 5, 6, 13-15
Y A	JP 2003-145669 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims 1, 10; Par. Nos. [0024] to [0026] (Family: none)	1, 2 3-15
X A	Hiroki NIKAWA, "Hoteibutsu no Kokin Coat-zai 'Nikabaiogado' -sono Koka to Tokucho ni Tsuite", Nippon Dental Review, 11 October, 2006 (11.12. 06), Vol.66, No.10, pages 103 to 110	15 1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. A01N55/00(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i, A61Q11/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C11D3/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. A01N55/00, A01N25/30, A01P3/00, A61K8/41, A61Q11/02, B32B9/00, C11D3/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/031775 A1 (ALEXIUM LIMITED) 2007.03.22, 請求項 1, 8, 第 7 頁第 1-13 行, 実施例 2 & JP 2009-509053 A & EP 1924734 A & KR 10-2008-0059211 A & CN 101263257 A	1-3, 5, 6, 15
Y		1, 2, 4, 7-14
Y	JP 62-48601 A (武田薬品工業株式会社) 1987.03.03, 第 1 頁右下欄 第 8-12 行 (ファミリーなし)	4, 10
A		1-3, 5-9, 11-15

C 欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 22.05.2009	国際調査報告の発送日 02.06.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今井 周一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 11-246310 A (ショーワ株式会社) 1999.09.14, 請求項 1 & US 6172029 B1 & GB 2334677 A & CN 1228917 A	4, 13, 14 1-3, 5-12, 15
Y A	JP 2007-146134 A (国立大学法人広島大学) 2007.06.14, 請求項 1-16, 段落【0071】, 【0072】 (ファミリーなし)	4, 7-12 1-3, 5, 6, 13-15
Y A	JP 2003-145669 A (松下電器産業株式会社) 2003.05.20, 請求項 1, 請求項 10, 段落【0024】 - 【0026】 (ファミリーなし)	1, 2 3-15
X A	二川浩樹, 補綴物の抗菌コート剤「ニカバイオガード」-その効果と特徴について, 日本歯科評論, 2006.10.11, 第66巻第10号, 第103-110頁	15 1-14