

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「カーシート、カーエアコンフィルター等
自動車内装繊維製品の高機能抗菌化技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 6 月

委託者 北海道経済産業局
委託先 寿産業株式会社

目次

第一章.....	1
1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1－2 研究体制.....	1
1－3 成果概要.....	3
1－4 当該研究開発の連絡窓口.....	3
第二章 本論.....	4
①抗菌素材の安定品質技術の確立.....	4
②抗菌素材の粉砕技術の開発.....	6
②－1．凝集問題の解決.....	7
②－2．分級問題の解決.....	8
②－3．コンタミ問題の解決.....	9
③繊維と抗菌粉末の結合技術の開発.....	11
③－1．5 μ m の抗菌繊維を開発するための抗菌繊維の延伸装置の開発.....	11
③－2．抗菌不織布の開発.....	16
④試作品の性能評価.....	19
第三章 全体総括.....	24

第一章

1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(研究の背景)

自動車内装繊維製品の抗菌性に関して、高い抗菌性・防かび性、高耐久性、高持続性に対するニーズが高いカーシートやカーエアコンフィルターの抗菌化技術の主流は、銀系抗菌剤を活用する抗菌処理技術である。しかし、この銀系抗菌剤は酸化等により数ヶ月で抗菌効果が消失するほか、防かび性に欠ける等の課題を有しており、求められる抗菌効果が十分に得られていないのが現状であり、特に、自動車内装材は、長期間の使用を前提としていることから、少なくとも10年間は持続して高い抗菌効果を得ることができる新たな抗菌技術の開発が望まれている。

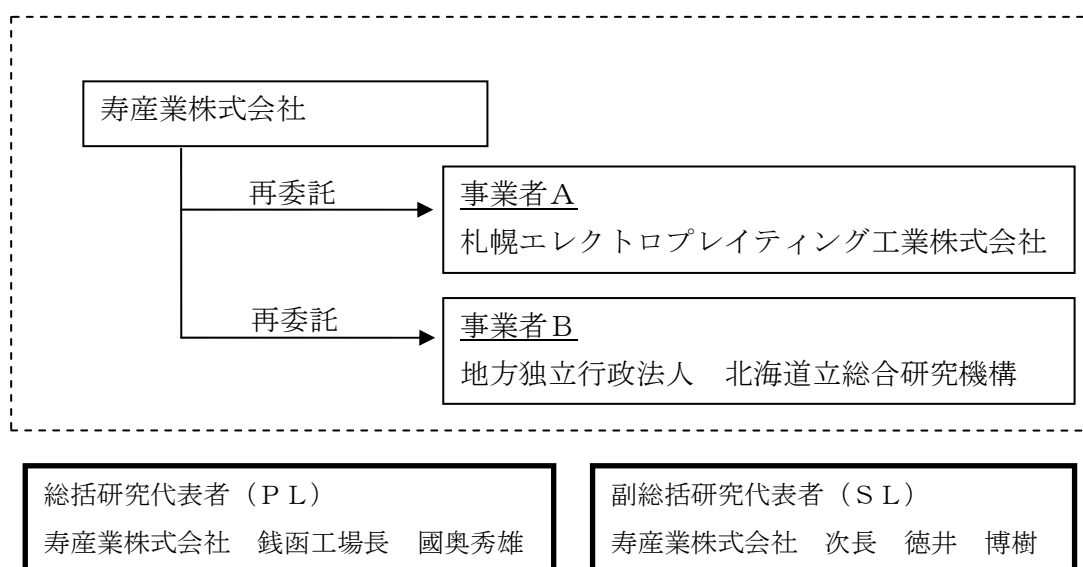
(研究目的及び目標)

本研究開発では特殊ニッケル合金の抗菌素材を粒径 $4\mu\text{m}$ 以下まで微細化した抗菌剤をカーシート繊維原材料に練り込み、またカーエアコンフィルターに付着させ、10年間以上の高い抗菌性・防かび性、高持続性を発揮する抗菌繊維の開発をする。微細化した表面積の大きい抗菌剤を露出状態で繊維に固着して抗菌性を付与させ、繊維の比表面積増大効果もたらし保温性と吸水性を増加させ、抗菌イオンを活性化する相乗効果を目指す。

抗菌剤の粒径を $4\mu\text{m}$ 以下まで微細化する技術及び、太さ $5\mu\text{m}$ 以下の抗菌繊維原糸を開発し、抗菌機能・防かび機能を有するカーシート、カーエアコンフィルターの試作を行う。

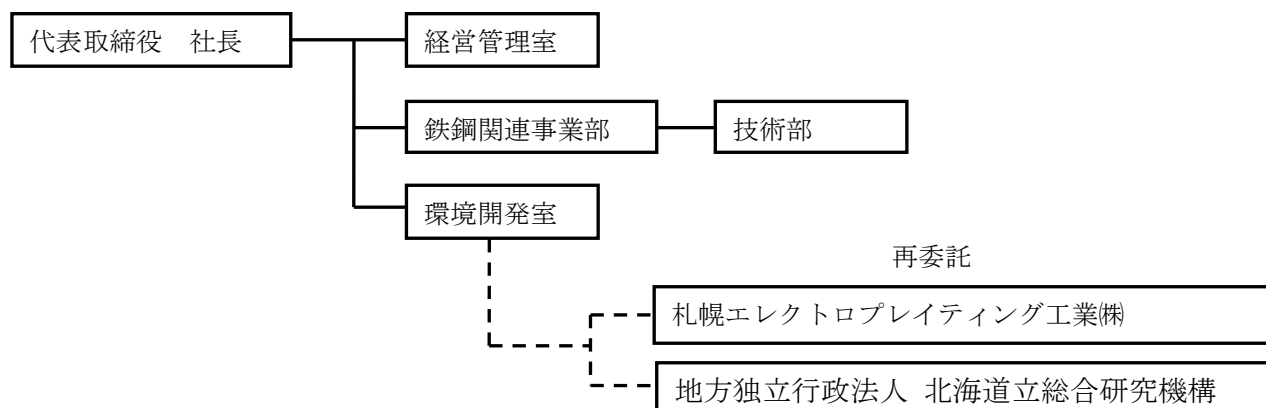
1－2 研究体制

1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

事業管理者 寿産業株式会社



3) 管理員及び研究員

【事業管理者】 寿産業株式会社

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
國奥 秀雄	銭函工場 工場長	⑤
池田 晴乙	環境開発室 銭函工場 係長	⑤
桂下 美智子	経営管理室 課長	⑤
成田 彩子	経営管理室	⑤

②研究員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
國奥 秀雄(再)	銭函工場 工場長	②③④
徳井 博樹	銭函工場 環境開発室 次長	②③④
松田 淳宏	銭函工場 環境開発室 課長	②③④
矢野 雅己	銭函工場 環境開発室 係長	②③④
池田 晴乙(再)	銭函工場 環境開発室 係長	②③④

【再委託先】 ※研究員のみ

札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
嶋村 清隆	代表取締役社長	①
杉本 廣志	代表取締役専務	①
相馬 道明	製造部	①

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
平野 繁樹	環境エネルギー部 エネルギー・環境G研究主任	②③
大市 貴志	材料技術部 高分子・セラミックス材料G研究主任	③
三津橋 浩行	環境エネルギー部 生物資源・分析応用G主査	②

1－3 成果概要

本事業では、前述の目標を実現する為に必要な課題に関して研究開発を行なった。しかし、いくつか新たな課題なども残ったが、最終的には自動車内装繊維製品の高機能抗菌化技術の開発として実用化の試金石となるものと推察する。

研究開発を行なった課題をまとめると以下のとおりとなる。

①抗菌素材の安定品質技術の確立

剥離用板の材料の選定・めっき処理工程・めっき条件の3点の研究開発・検討の結果、抗菌素材皮膜厚さ $2\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ の均一な薄膜を作成する技術の確立が図れた。

②抗菌素材の粉碎技術の開発

粉碎条件の選定、分級技術の技術開発より粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎技術の確立は図れたが、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎が可能となったことで、乾燥時における凝集問題が新たな課題として残った。

③繊維と抗菌粉末の結合技術の開発

抗菌剤をカーシート繊維原材料に練り込み、またカーエアコンフィルターに付着させ、高い抗菌性・防かび性、高持続性を発揮する抗菌繊維の開発を行った。微細化した表面積の大きい抗菌剤を露出状態で繊維に固着して抗菌性を付与させ、繊維を延伸処理することにより、7.5%の比表面積増大効果を得た。

④試作品の性能試験

今回 $5\mu\text{m}$ の繊維製作が出来なかった為、試作品の性能試験を抗菌不織布フィルターにおいて性能試験を行うこととした。性能試験は JIS 試験法に準拠し、水洗試験において抗菌剤の付着力を、抗菌性試験において、殺菌活性値、静菌活性値の結果を得た。

⑤研究開発の管理・運営

事業管理者である寿産業株式会社が、研究実施グループと緊密に連携を取って、当該研究開発の管理・運営を進める。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

寿産業株式会社 環境開発室 銭函工場 工場長

國奥 秀雄（くにおく ひでお）

TEL:0134-62-0123 FAX:0134-62-0121

E-MAIL: kunioku@kotobuki-sangyo.com

第二章 本論

①抗菌素材の安定品質技術の確立

次工程の粉碎効率を高めるため、抗菌素材皮膜厚さ $2\mu\text{m}\pm 1\mu\text{m}$ の均一な薄膜を作成する技術の確立を目標とする。

1. 剥離用板の材料選択

特殊ニッケル合金めっき浴は色々な材料（SUS、アルミ、鉄 等）にめっきが可能である。その上で抗菌皮膜の生成にあたり、めっき剥離、補修加工の容易性等を加味したうえでステンレス（SUS304）板を選択し、剥離しやすく、密着性を抑える処理を施した。

板のサイズは陽極に合わせ、また電気の集中を軽減させる為それぞれの角を丸くし皮膜が効率よく均一に生成されるかどうかの検証を試みた。



図1 めっき剥離板

2. めっき条件

- 1) 均一性を保ちながら剥離しやすいめっき技術の確立
- 2) 特殊ニッケル合金めっき浴：液濃度条件は浴範囲内に保持

電流密度を高く設定し時間を短く効率よく皮膜の生成を行った。しかしながら剥離しやすい表面処理を施しているため、めっき加工を行っている最中に剥離し、めっき液中に剥がれた皮膜が確認されたため、電流密度を高めてから下げていった。電流密度は一般的な $1.0\text{A}/\text{dm}^2 \sim 1.5\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲で行なった。めっき加工を行うと、主成分である硫酸ニッケルや塩化ニッケル、副成分であるほう酸やサッカリン他が不足していくので薬品の補給等が必要になるが、pHの変動に注意をしないといけない。pHの変化により膜厚の変化が起こることが確認でき、pHが低い時には薄く pHが高くなれば厚くなる結果も出た。したがって、pHをある条件範囲の下限あたりに設定し、同じ条件になる様に行なった。

めっき時間は12分～15分で目標の皮膜厚さになる。



図2 めっき形成状態の剥離板

＊検証結果

チタン白金めっき電極使用（陽極）を使用する事により補助陰極無しで均一性は保たれた。被めっき物のめっき厚さは、被めっき物の中心あたりと角付近では差がなかった。

目標値であった抗菌素材皮膜厚さ $2\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ の均一な薄膜を作成する技術の確立が図れた。

表 1 めっき条件

めっき条件	膜厚差
『検証 1』 通常めっき加工（陰極＜陽極板）	5
『検証 2』 陰極に対し陽極板を 1 対 1 で対面にする。	1
『検証 3』 陰極外周部に補助陰極を付ける。	0
『検証 4』 チタン白金めっき電極使用（陽極）	0



図 3 チタン白金めっき陽極

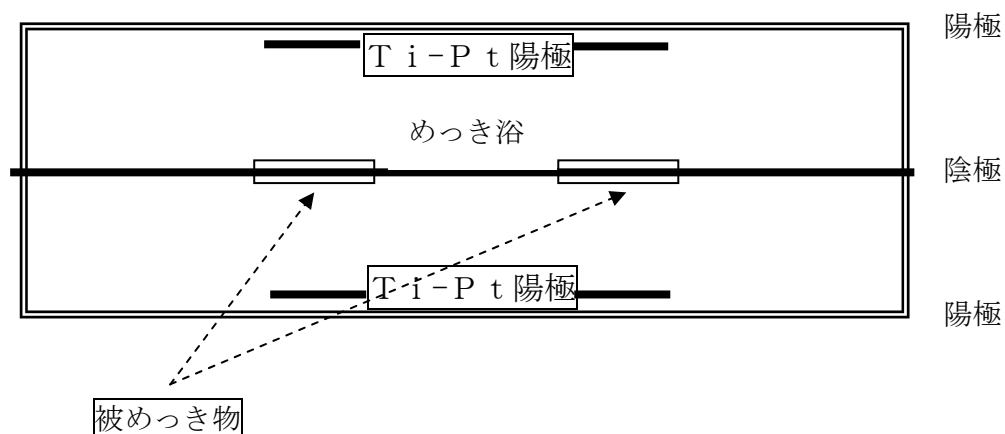


図 4 Ti-Pt 陽極を用いためっき手法

②抗菌素材の粉碎技術の開発

粉碎とは機械的、力学的な力を固体対象物に加え、対象物を微細化することにより細かな粒子を得る操作であり、微細化による新しい表面を生成する効果を持つ。粒子を極限まで細かくしていくと、それまでにない優れた特長が現れる一方で、粉碎物の種類によって異なるが、微粒子化には一般的に粒径 $3\mu\text{m}$ の壁があるといわれている。本開発の目標値である粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎物を得るため、粉碎機器の選定、粉碎条件の検討、さらにミクロン領域での分級技術の確立を図りながら開発を進め、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎物を得るにいたった。

しかしながら、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下までの粉碎が可能となったことで、新たな課題が生じた。それは、抗菌剤の粉を採取する際で行う乾燥処理で強固な乾燥凝集が生じることである。この凝集体を物理的に解砕し繊維原料となるマスターバッチの製造を試みたが、解砕が不十分で、凝集に起因する問題が発生し、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の乾燥微粒子作製については中断した。詳細は後述に記載する。粒径 $10\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 領域においても乾燥凝集は認められたが、粒径 $10\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ に比べ、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の乾燥凝集は非常に強力であるため、根本的な解決策を講じる必要があり、フリーズドライ乾燥、アルコール・アセトン置換乾燥の試験を行った。

図5、図6に本開発で使用した粉碎機を示した。どちらの方式も一般的には媒体ミルと呼ばれるもので、基本的な粉碎原理は、粉碎容器内に、ボールやビーズなどの媒体（以下メディアと称する）と粉碎するものを充填して、外部からの運動エネルギーを加え、粉碎容器内でメディア、粉碎物を高速で攪拌させ、粉碎物、粉碎容器内壁、メディアとの間で生じる、せん断力、圧縮力、摩擦力により粉碎するものである。図5に示す遊星ボールミルは、充填された容器を公転と自転の二つの遠心力が組合わされた強力な粉碎力を得て粉碎するものであり乾式と湿式がある。乾式とは水などの液体を使用しないものをいい、湿式とは水などの液体とともに粉碎するものである。一般に微細化するためには乾式に比べ湿式が有効であるとされている。また遠心力のみを利用しているため、メディアが小さくなると粉碎力が小さくなるため、メディアの大きさは最小で粒径 1mm 程度といわれている。なお、本開発でもメディア粒径は最小 1mm までとしている。図6に示すビーズミルは湿式の媒体ミルである。遊星ボールミル同様、粉碎容器内に水などの液体とともに 1mm 以下のビーズおよび粉碎するものを充填するが、外部からのエネルギーは攪拌ディスクによって強制的に攪拌されるため、重量の小さなビーズでも攪拌ディスクによって強力な粉碎力を付与することが出来る。

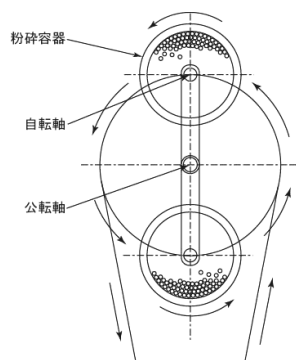


図5 遊星ボールミル

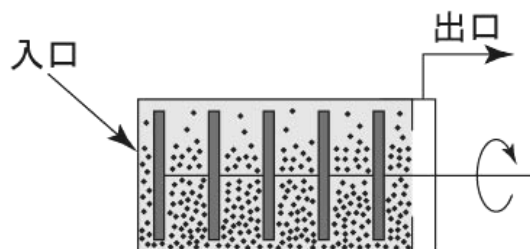


図6 ビーズミル

②－１．凝集問題の解決

粉碎処理を進めると、粒子は細分化すると同時に、細分化された粒子が何らかの相互作用によって集合した状態、いわゆる凝集と呼ばれる現象が一般的に見られる。湿式粉碎を行う際の抗菌剤の充填量、水分量、メディア径等の比率条件の最適化により湿式粉碎時には粉碎の停滞は認められず、凝集も認められなかったため、凝集抑制剤は使用しなかった。粒径 $4\mu\text{m}$ 以下までの粉碎を効率的に行うため、検討した結果、粉碎物の平均粒径が $5\mu\text{m}$ になるまでは遊星ボールミルを使用し、それ以下（粉碎物の粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ の場合）にはビーズミルを使用した。各工程を経て最終の粉碎条件で平均粒子径 $2\sim 3\mu\text{m}$ を得ることができた。

【ビーズミルによる粉碎結果】

本開発で使用したビーズミルはアイメックス社製 RMH-03 である。ビーズミルの粉碎性能を左右する機械的な因子として、攪拌ディスク形状、スラリー濃度、回転数、ビーズ充填量、ビーズ径などがあるが、本開発では攪拌ディスクはメーカ推奨のピン付きディスク、スラリー濃度は 10wt%、攪拌ディスクの回転数は 2675rpm、ビーズの充填量は 85% とし、粉碎性の比較要因としてジルコニア製のビーズ径を $\phi 0.5\text{mm}$ と $\phi 0.3\text{mm}$ についての比較結果について記載する。

【ビーズ径 0.5mm の粉碎結果】

図 7 は $\phi 0.5\text{mm}$ での粉碎限界を調査するため、開始原料の平均粒径が $6\mu\text{m}$ の原料を用いて、同条件で試験を行った結果を示す。粉碎時間を 180 分までで行ったが、粉碎が進まないことが認められる。

以上の結果より、 $\phi 0.5\text{mm}$ によるビーズミル粉碎では粉碎物の平均粒径 $5\mu\text{m}$ が粉碎限界であると判断した。平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の粉碎には、ビーズ径を $\phi 0.3\text{mm}$ まで小さくし、粉碎することが必要であると考えられる。

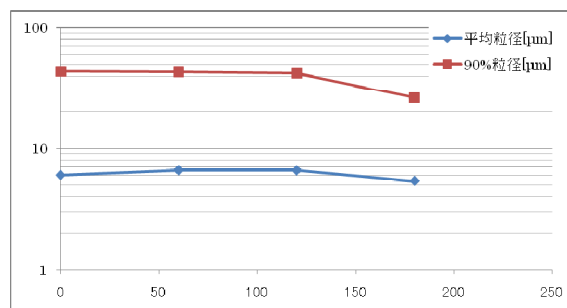


図 7 ビーズ径 $\phi 0.5\text{mm}$ における粉碎性

図 8 は $\phi 0.3\text{mm}$ によるビーズミルの試験結果である。原料は平均粒子径が約 $5\mu\text{m}$ のものを使用し、粉碎時間の経過による粒度を測定し、粉碎性を評価した。時間の経過とともに粉碎が進み、180 分後には平均粒径で $2\mu\text{m}$ 以下にまで粉碎が進んでいることが認められる。しかし 120 分、180 分を粉碎限界にあると判断した。120 分粉碎後の粒度分布を測定したところ、本開発の目標である平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以下が約 70% を占めていることが確認できた。この粉碎物に対して、液体サイクロンによる分級を行い、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎物を回収し抗菌繊維原料として採取した。また、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以上の粒子は再度粉碎・分級し、抗菌繊維原料として回収した。

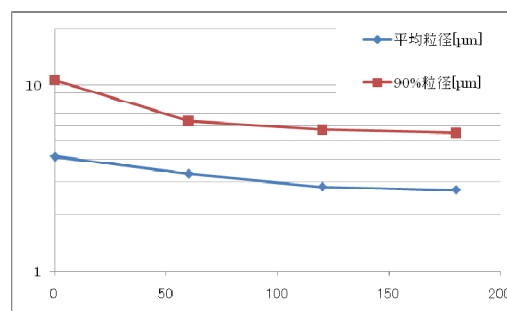


図 8 ビーズ径 $\phi 0.3\text{mm}$ による粉碎性

②- 2. 分級問題の解決

粉碎工程において平均粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ までの微細化することが可能となり、この中には粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子が約70%含有されていることが確認されている。現状では平均粒径 $2\mu\text{m}$ を粉碎限界と判断しているため、この状態から粒径 $4\mu\text{m}$ 以上と $4\mu\text{m}$ 以下に分級することで、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子は抗菌原料として、粒径 $4\mu\text{m}$ 以上の粒子は粉碎工程に戻すこととした。本開発では分級処理に液体サイクロンを使用した。図9にサイクロン分級システムを示す。まず粉碎物と水とのスラリー原液を原液タンクで均一に攪拌する。攪拌された原液スラリーはサイクロン送液ポンプでサイクロンに圧送され、サイクロン本体で分級処理される。分級された小さい粒径はトップノズルより、大きい粒子はボトムノズルより排出される。分級の原理は図10で示すようにサイクロン本体へスラリーを圧入すると、遠心力により粒子が外周方向を旋回し、粒子径の大きいものはボトムノズルへ導かれ排出される。一方中心部には圧入された方向とは逆の上昇気流が発生しており、粒子径の小さいものはこの流れに乗り、トップノズルへ排出される。

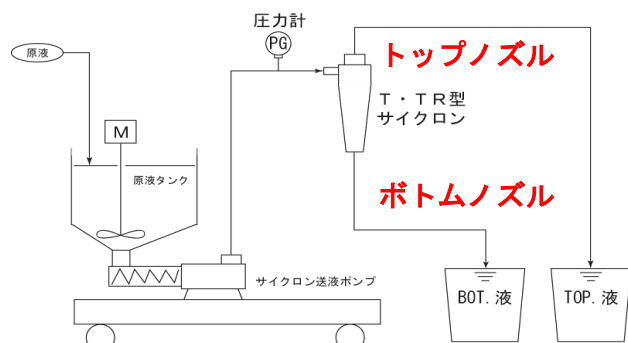


図9 サイクロン分級システム

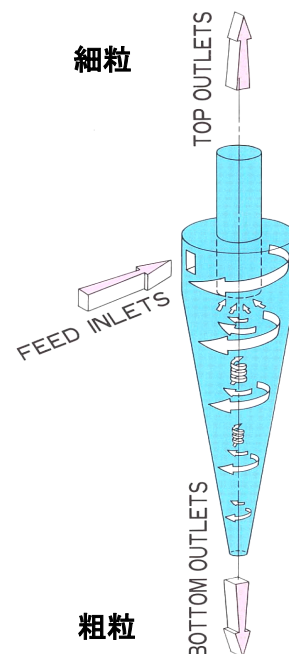


図10 サイクロン分級原理

液体サイクロンの分級条件は、スラリー濃度は5wt%、サイクロンへの流入圧力は0.4MPa、トップノズル径を5mmとし、ボトムノズル径の選定により分級点の操作を行った。ボトムノズル径を大きくすると、原料中の粗い粒子がボトム側に多く流出され、逆にボトムノズル径を小さくすると、原料中の粗い粒子がボトム側に少なく排出される事を利用して分級点を操作する。

分級試験に供した原液の平均粒子径は約 $3\mu\text{m}$ であり、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤は約70%含有している。この原料スラリーを用いて分級を行い、分級後の粒度分布の比較を行った。図11にサイクロン分級後の粒度分布測定結果を示す。

分級されたトップ液の粒度分布結果より平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子径であることが確認された。また、このときの回収率は67.5%であった。つまり原料中に70%含まれる平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤を分級により95%以上回収することが可能となった。

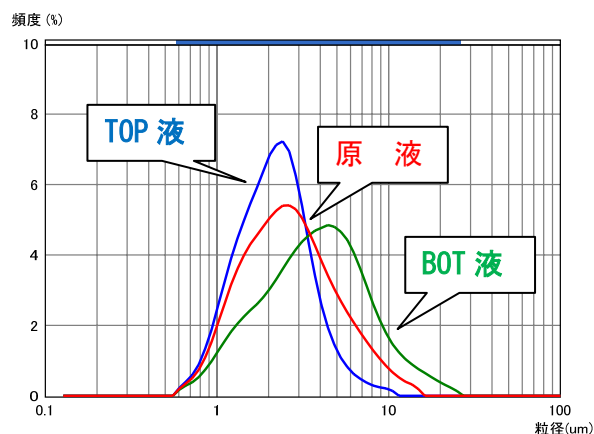


図11 分級後の粒度分布測定結果

②-3. コンタミ問題の解決

コンタミとはコンタミネーションの略語で異物の混入を意味する。

本開発で使用しているビーズミルはメディアにジルコニアを使用している。ジルコニアはセラミックスであり、コンタミ防止が求められる。そこでビーズミルに供した試験片に対してSEM-EDSによる元素分析を行った結果を図12に示す。抗菌剤の主成分であるニッケルは顕著に検出されたが、ジルコニアの主成分であるジルコニウムの検出は確認されなかった。よって今回の粉碎条件でのジルコニウムのコンタミは発生しなかった。

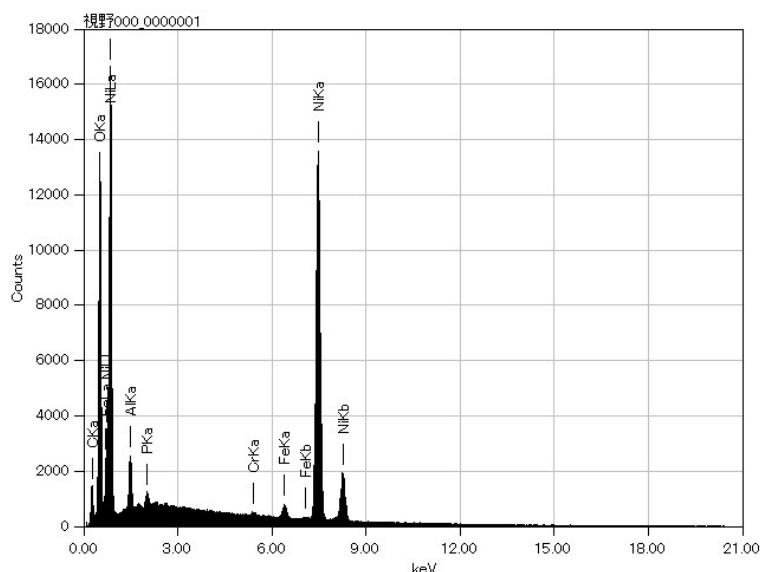


図12 SEM-EDS分析結果

【粒径4 μm 以下の粒子における新たな課題】

粒径4 μm 以下の抗菌剤を得ることは可能となったが、新たな課題が生じた。それは、湿式粉碎により得られた粒径4 μm 以下の抗菌剤を乾燥させる際に強固な凝集体となってしまうことである。平均粒径5 μm までの抗菌剤を乾燥させた場合、凝集することは判明していたが、粒径4 μm 以下の場合ほどの凝集力ではなかった。図13に乾燥状態の写真を示すが、ひび割れや塊状のものが目視できる。この凝集体を乾式の粉碎処理を行った結果、見た目には粉状になったが、図14に示すSEMによる拡大写真をみると、凝集体が数十 μm レベルで残っており、すべての凝集が解消されてはいなかった。



図13 粉碎、分級後の乾燥状態



図14 乾燥状態の電子顕微鏡写真

まずこの凝集現象の考察をした上で、根本的な解決策を講じる必要がある。水分を含んだスラリー状態では粒子同士は分散している。乾燥させると徐々に水分が減少し、水の表面張力のより粒子同士が集まり始める。完全に水分がなくなり乾燥状態では強固な凝集が生じるものと考えられる。したがって解決策の1つ目として分散した状態のまま、水分を除去する方法、2つ目は水よりも表面張力の小さな液体に置換し、乾燥させる方法などが考えられる。前者はフリーズドライ処理による乾燥、後者はアルコール・アセトン置換処理による乾燥する手法を試験した。

【フリーズドライ処理による乾燥】

図 15、16 にフリーズドライ処理後の電子顕微鏡写真を示す。図 15 おいて凝集したような塊状のものが確認される。さらに拡大すると、粒径 $50\mu\text{m}$ 程度の凝集体の存在が確認される。フリーズドライ処理により分散状態にある水と粉砕物が冷凍され、内部に分布する氷の部分のみが真空中で除去されるため、乾燥製品は、粉砕物の分散状態を維持して乾燥できる。凝集は通常の乾燥よりは弱い凝集であったため、衝撃などの物理的粉砕による解砕が可能ではないかと推察する。

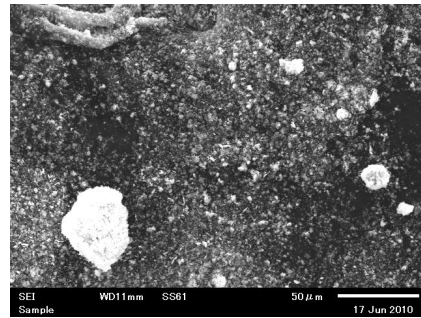
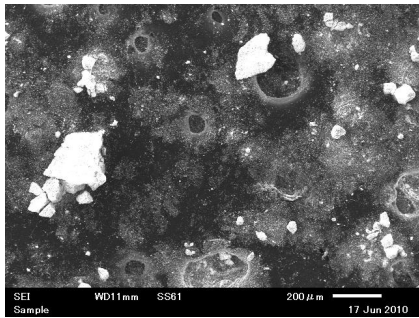


図 15 フリーズドライ処理品 SEM 画像 (低倍率) 図 16 フリーズドライ処理品 SEM 画像 (高倍率)

【アルコール・アセトン置換処理による乾燥】

アルコール・アセトン置換処理による乾燥は、水分を含んだスラリー状態から、最初に水とアルコールの置換処理を 3 回行い、その後アルコールとアセトンの置換を 3 回行い、これを常温で気化乾燥させるものである。

図 17、18 にアルコール・アセトン置換処理後の電子顕微鏡写真を示す。図 17 において凝集物は見られない。拡大すると多少の凝集物が確認できる (図 18) が、凝集抑制効果は非常に高い。

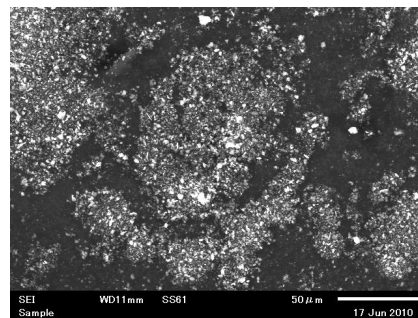
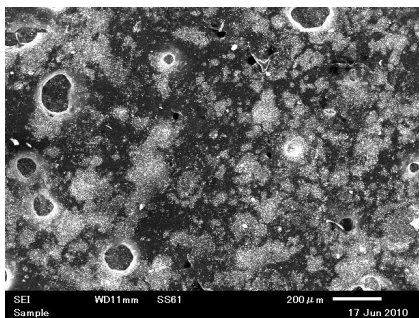


図 17 アルコール・アセトン置換処理品 SEM 画像 (低倍率) 図 18 アルコール・アセトン置換処理品 SEM 画像 (高倍率)

【乾燥凝集抑制へ向けた今後の対策】

目標は乾燥された状態で分散状態を維持した粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌粉末を製造することにある。

アルコール・アセトン置換は凝集を抑制する方法として非常に有効であったが、溶媒置換および乾燥のための多くの工程および高いランニングコストが発生する。一方フリーズドライは初期設備投資は必要なものの、工程数およびランニングコストは比較的安く抑えられるため、今後フリーズドライ方式を中心に凝集抑制を進める。

③繊維と抗菌粉末の結合技術の開発

③-1. 5 μ mの抗菌繊維を開発するための抗菌繊維の延伸装置の開発

今回粒径4 μ m以下の抗菌剤を、ポリエステル重量比換算で5%以上添加させることを目標として進めていたが、抗菌剤の凝集の問題・水分残留等の問題があり製作をすることができなかった。そのため、凝集の起こらない大きさである粒径25 μ m以下の抗菌剤を重量比換算1%でポリエステルに添加し抗菌原糸を製作した。その後延伸を行い抗菌効果の増大を図った。

【1】粒径4 μ m以下の抗菌剤をポリエステルに添加しマスターバッチの製作

抗菌剤などの微細粉末が練り込まれた繊維を紡糸する際、紡糸過程で直接粉末を練り込むのは困難なため、あらかじめ高濃度に樹脂へ練り込んだマスターバッチを作製し、紡糸過程で添加する方法がとられる。ここでは、粒径4 μ m以下の抗菌剤を高濃度でポリエステル樹脂に練り込んだマスターバッチの作製について検討を行った。

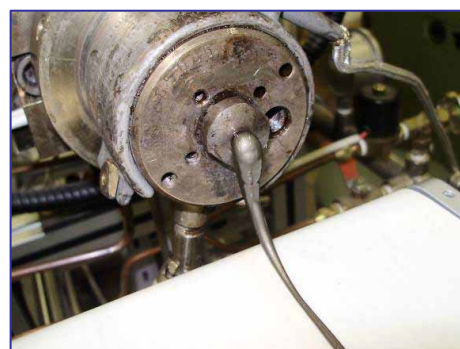
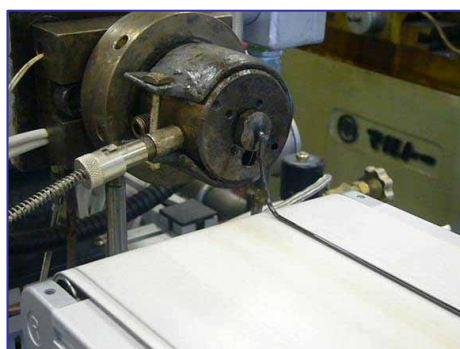
図19に、マスターバッチ成形に使用した二軸押出機(Brabender社製DSE 20、同方向回転、スクリー径:20mm、L/D:29、ベント無し)を示した。成形条件は、成形温度250℃、4mmのラウンドダイを用い、異物を取り除くためブレーカープレートとスクリーンメッシュ#200を使用した。抗菌剤微粉砕物の添加率は、10wt%とした。

粒径4 μ m以下の粉砕物およびPET樹脂を所定比率で混合し、水分の影響を取り除くため、熱風循環型乾燥機で150℃、4時間以上乾燥した後、押出機のホッパーに投入し直ちに成形した。



図19 マスターバッチ成形装置 二軸押出機(Brabender社製DSE 20)

図20に、押出機ノズル部から押し出されている溶融樹脂の様子を示した。正常な状態では、ストランドが均一な太さで押し出されるが、粒径4 μ m以下の粉砕物を添加するとノズル部からは断続的にガスが噴出し、溶融樹脂は連続的なストランドとならず、ペレットを成形出来なかった。そこで、ガス発生の原因究明のため粒径4 μ m以下の抗菌剤の熱分析を行った。



(1) 正常な状態

(2) ガスが噴出しストランドが膨らんだ状態

図20 押出機ノズル部から押し出されている溶融樹脂の様子

図 21 に、粒径 $4\mu\text{m}$ 以下に粉碎した抗菌剤の TG-DTA 曲線を示した。この時の昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。250 $^\circ\text{C}$ 付近から吸熱ピークを伴う重量減少が見られ、その後 280 $^\circ\text{C}$ 付近から重量増加に転じた。280 $^\circ\text{C}$ 以降では、吸・発熱ピークは見られなかった。抗菌剤は 300 $^\circ\text{C}$ 以上になると急激に酸化することが知られていることから、280 $^\circ\text{C}$ 付近からの重量増加は酸化によるものと推測される。測定し終えた試料を室内温度まで冷却した後、再度測定した結果を図 22 に示した。280 $^\circ\text{C}$ 付近からの重量増加は見られるものの、250 $^\circ\text{C}$ 付近からの吸熱ピークと重量減少が現れなかった。このため、図 21 で見られた重量減少は、何らかの成分が気化した不可逆の反応であると考えられる。

図 23 に、乾式粉碎した粒径 25 μm 以下の抗菌剤の TG-DTA 曲線を示した。再加熱の試料と同様に 280 $^\circ\text{C}$ 付近からの重量増加は見られるものの、250 $^\circ\text{C}$ 付近からの吸熱ピークと重量減少が現れなかった。

粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の粉碎と 25 μm 以下との粉碎条件の違いは、前者は湿式で後者は乾式であることのみである。以上の結果より、粉碎時に使用する水が容易に気化しない何らかの形態で粉体内に残留されていたと考えられる。また、マスターバッチ成形時の加工温度が 250 $^\circ\text{C}$ に達するため、押出機内で水分が気化し、ノズル部から噴出したと考えられる。

以上の結果から抗菌素材を粒径 $4\mu\text{m}$ 以下まで湿式粉碎した抗菌剤は、通常の乾燥では除去しきれない水分が残留していると同時に、乾燥時の凝集が認められた。したがって、完全に脱水させる熱処理と凝集を分散させる処方について再考する必要がある。

上記理由より、今回は粒径 25 μm 以下の抗菌剤をもちいてマスターバッチを製造した。

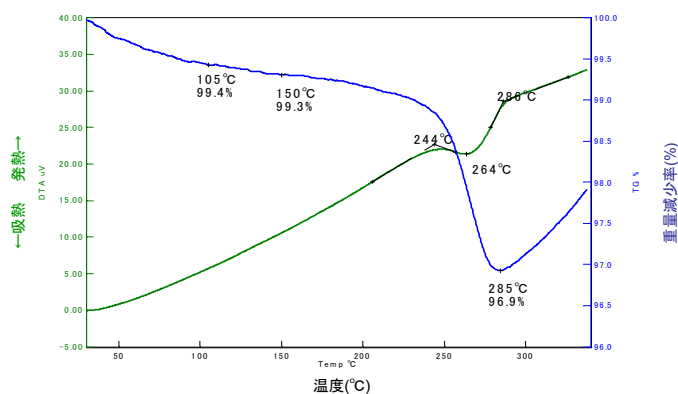


図 21 粒径 $4\mu\text{m}$ 以下粉碎品の TG-DTA 曲線

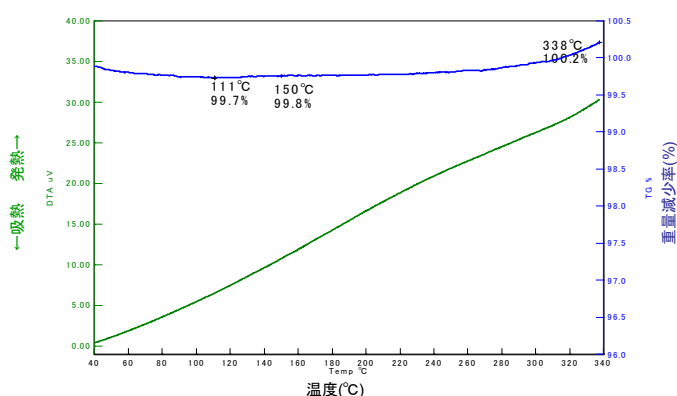


図 22 再加熱時の TG-DTA 曲線

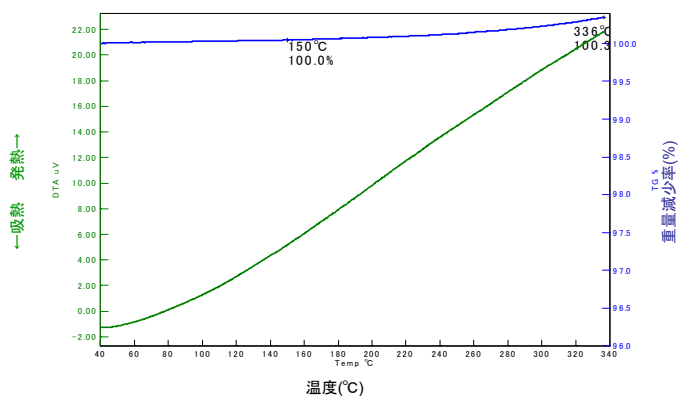


図 23 粒径 25 μm 以下粉碎品の TG-DTA 曲線



図 24 粒径 25 μm 以下の抗菌剤入りマスターバッチ

【2】 粒径 25 μm 抗菌剤入りマスターバッチによる、ポリエステル原糸の製作

乾燥工程での凝集と抗菌剤内部の水分が原因である為、今回湿式粉碎を行う前の乾式粉碎で生産のできる最小の大きさ 25 μm 以下でマスターバッチを製造した。

熔融紡糸に関しては、専門メーカーであるフジボウ小坂井工場に製作を依頼する。カーシート繊維とすることを目標としているので、マルチフィラメントにて製作をする。(110 デニール 144 フィラメント程度)

抗菌剤の添加量は目標値としてポリエステル重量比 5 %以上を掲げていたが、抗菌剤の粒径が 25 μm 以下と当初の計画より大きいことから、フジボウ小坂井より抗菌剤の添加量は 1%程度しか入らないとの判断より、今回 1 %の抗菌剤入り原糸を製作することとした。理由としては、添加する抗菌剤の大きさが大きくなると熔融紡糸装置の出口にある口金の手前で目詰まりを起こし原糸の生産ができないため、最適添加可能量を算出してもらった。

図 25、図 26 に粒径 25 μm 抗菌繊維入り原糸の顕微鏡写真

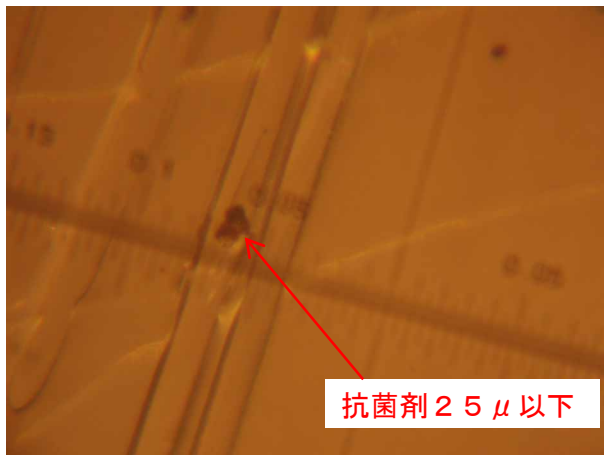


図 25 光学顕微鏡

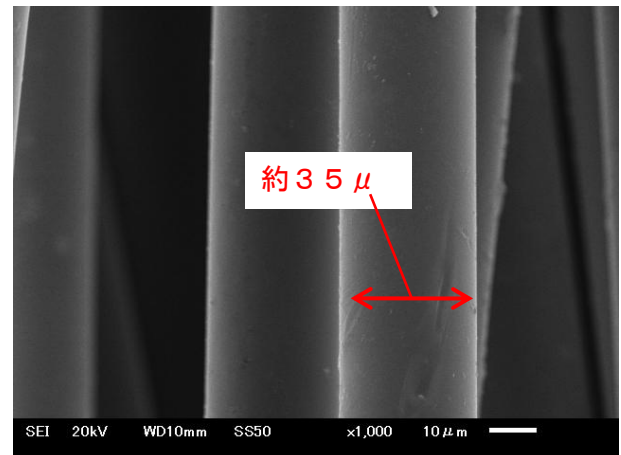


図 26 電子顕微鏡

【3】 抗菌剤入りポリエステル原糸の延伸

【3】－1．延伸装置の開発

抗菌剤入りポリエステル原糸を延伸するための装置を開発し製作を行う。

《延伸装置の開発条件の抽出》

- ・ ロール繰り出し装置、加熱装置、巻取り装置の 3 つの開発が必要。
- ・ 延伸速度を変化させて、最適な条件を出す為原糸の繰り出し速度を毎分 2m～25 m程度に制御する。
- ・ 加熱温度を変化させて、最適な条件を出す為に加熱板の温度を常温～180℃程度まで制御する必要がある。
- ・ 延伸倍率を 2～5 倍までの範囲で設定巻取り装置の巻取り速度を毎分 10m～130m程度に制御する必要がある。

《延伸装置の製作》

上記仕様にに基づき京都の(株)井元製作所にて延伸装置の製作を依頼した。

【3】－2．抗菌剤入り原糸の延伸

本研究で開発した延伸装置を用いて、粒径 $25\mu\text{m}$ 抗菌剤入りポリエステル原糸の延伸を行った。

《試験 1》延伸倍率と加熱温度の試験

	延伸倍率	加熱温度	延伸結果
1	2 倍	80℃	延伸可能
		110℃	延伸可能
		140℃	延伸可能
2	3 倍	80℃	伸ばすことはできるが糸が切断する
		110℃	延伸可能
		140℃	延伸可能
3	4 倍	80℃	糸切断の為中止
		110℃	糸切断の為中止
		140℃	伸ばすことはできるが糸が切断する
4	5 倍	80℃	糸切断の為中止
		110℃	糸切断の為中止
		140℃	糸切断の為中止

《試験 2》繰出し速度の試験

	繰出し速度	延伸結果
1	毎分 10m	延伸可能
2	毎分 15m	延伸可能
3	毎分 20m	延伸可能
4	毎分 25m	伸ばすことはできるが糸が切断する

〈結論〉

上記《試験 1》《試験 2》の結果から、今回の 2 次延伸の条件を

- ・ 延伸倍率 3 倍
- ・ 加熱温度 110℃
- ・ 繰出し速度毎分 20m

と決定して延伸を行った。図 27 に延伸後の顕微鏡写真を示す。

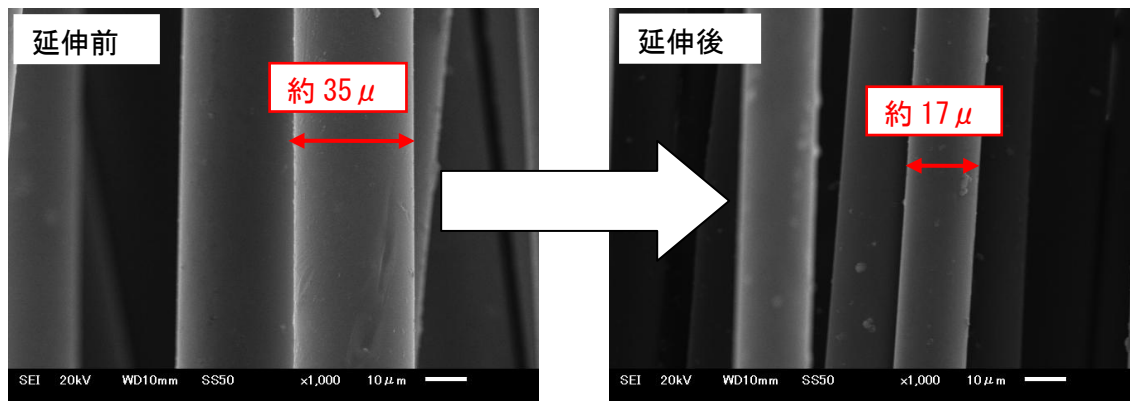


図 27 抗菌剤入り繊維の延伸前および延伸後の顕微鏡写真

【3】－3．延伸による抗菌剤の比表面積増大

【3】－2．の条件により、抗菌剤入り繊維を延伸し、抗菌剤の突出比表面積の増大を図った。図28に延伸前と延伸後の電子顕微鏡写真およびニッケルの面分析結果を示す。電子顕微鏡を撮影するにあたり、延伸前、延伸後で同じ場所の撮影が不可能である為、異倍率での撮影となったが、上記顕微鏡写真より延伸前の表面に飛び出ている抗菌剤は外側がポリエステルに覆われていることが分かる。延伸を行うことによって抗菌剤が表面より飛び出し、抗菌効果が増大されていることが推察される。電子顕微鏡のからの算出により延伸後の比表面積は約7.5%増加した。

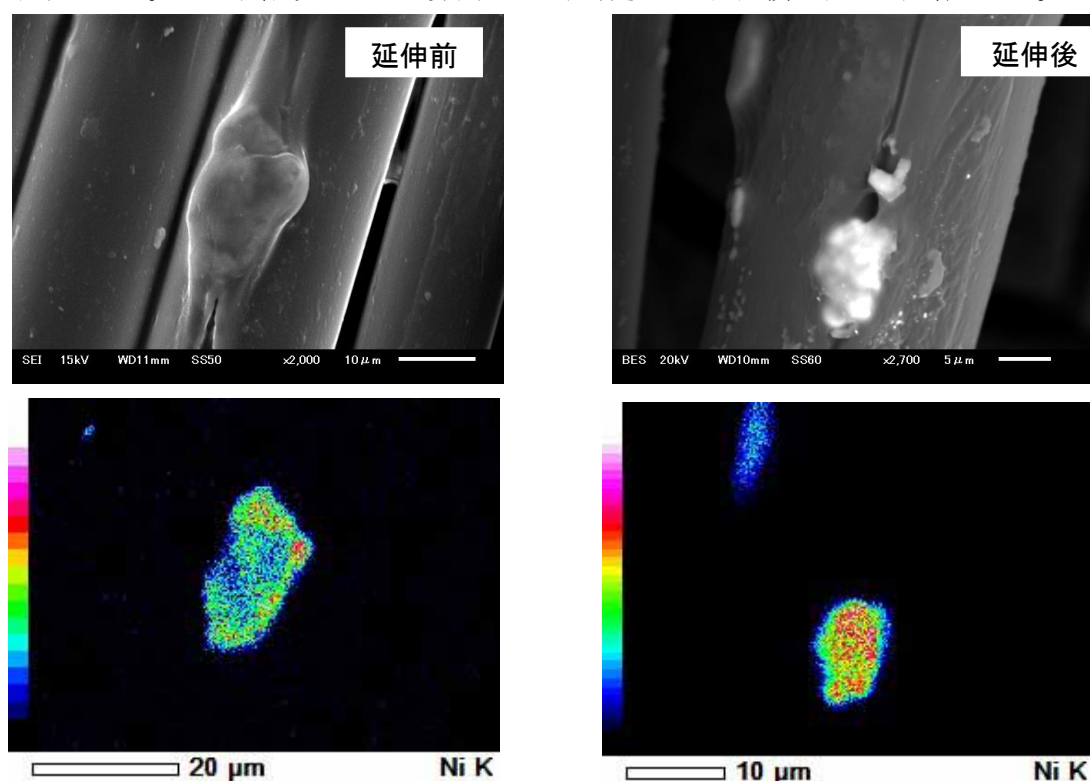


図28 延伸前および延伸後の顕微鏡写真およびニッケル面分析

なお、繊維表面より突出している部分にニッケルの面分析を行い、ニッケル成分が検出していることから、抗菌剤であることが証明される。

【3】－4．カーシートの試作

延伸を行うことによって抗菌剤が表面より飛び出した状態の抗菌繊維をカーシートに使う事が出来る平織りのサンプルを試験製造した。（図29）

平織りは、経糸（たていと）と緯糸（よこいと）を交互に浮き沈みさせて織る最も単純な織物組織であるが、大手自動車メーカーと取引している本研究開発の協力企業として参画している萱野織物㈱からの情報より、今日カーシート業界のカーシート地需要がモケットから平織りへと変化が進んでいるため、平織りシートを試作した。



図29 抗菌繊維を用いた平織りシート

③－２．抗菌不織布の開発

粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤を用いた抗菌不織布を開発するには抗菌剤を不織布に強固に付着させるバインダーが必要であり、バインダーの選定、バインダーと抗菌剤の不織布に対する固着強度と持続性について評価をする必要がある。評価方法は JIS L0217 基づいて抗菌試験を行う。

評価は④試作品の性能試験で提示。

○バインダーの選定は橋本一郎商店にアドバイスを受けシリコン系・アクリル系・ウレタン系のバインダーを抽出して抗菌剤付着試験を行った。下表を選定の参考とした。

種 類	特 徴
シリコン系	耐候性、対汚染性、透明性に優れるが、高温硬化性が悪い。
アクリル系	耐熱性、耐候性に優れ、耐油性が悪い。
ウレタン系	耐候性、耐久性、耐薬品性に優れ、耐水性がある。

○バインダー選定の必須条件として水溶性である事を第一条件とした。それは抗菌剤の最終粉碎は水を使っている為である。もし溶剤系を選定した場合乾燥した抗菌剤が必要となるため、抗菌剤を乾燥する事で発生する再凝集した抗菌剤を使用しない事を条件とした。

○試験用に使われるフィルターは集塵機能が中性能の不織布を採用。

メーカー名	種 類	特 徴
畑野産業支給品	P P	青と白の二重構造
畑野産業支給品	P E	厚手の不織布
エアプロダクツ	R9-610S-ST	厚手で通気性が良い不織布

○不織布に抗菌剤を付着させる際、バインダーの量が過剰であると、不織布と抗菌剤の固着性は高まるが、抗菌剤そのものを覆ってしまい、抗菌性が十分に発揮できない。そこで先にバインダーのみを不織布にコーティングして余分なバインダーを吸引してから、抗菌剤を付着乾燥することで、抗菌剤の露出面積を増加させ、抗菌性の向上を図る予定であったがバインダーをローラー等でコーティングした後に余分なバインダーを吸引し取り除くには強力な吸引力が必要であり、さらに吸引したバインダーが装置内で早い段階で乾燥硬化する構造上の問題点が明らかになった為、これに代わってバインダーと抗菌剤を混合してスプレーする「抗菌+バインダー混合噴霧」方式と初めにバインダーのみをスプレーした後で粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤をスラリー状態で散布する「バインダー噴霧後+抗菌散布」の2方式で試験をした。

抗菌剤は 1m^2 当たり抗菌皮膜重量の 10% ($3\text{g}/\text{m}^2$) を不織布に散布する。

又バインダーは、種類によって濃度と硬度がまちまちなので水を加えて噴霧出来る硬さに調整した。

固着強度を確認する為に「抗菌+バインダー混合噴霧」方式で試験を行った。



図 30 抗菌剤+バインダー混合噴霧試験

バインダー名	固着強度	混合性	作業性	臭気性	通気性	採用
シリコン系バインダー TF3500	△	○	×	○	○	×
シリコン系バインダー バインテックス S-200 L	△	○	×	○	○	×
アクリル系バインダー カチオン DDC	○	○	○	×	○	×
ウレタン系バインダー U-30NP	○	△	○	○	△	×
アクリル系バインダー BR1000HN	○	△	○	○	○	○

バインダー選定基準表

《試験結果》

○シリコン系バインダーTF3500

抗菌剤を直接混合すると急激に凝集する為初めに分散剤のシュワットA10と水を十分に混合させその後に抗菌剤を混合させる事で凝集を防ぐ事が出来るが分散剤+水+バインダーの調合に時間を要する為に作業性が悪い。又固着強度については、固着強度が弱く抗菌剤を強固にフィルターに付着させるには不適合なので「バインダー噴霧後抗菌散布」試験はせず不採用とした。

○シリコン系バインダーバインテックス S-200 L

抗菌剤を直接混合すると凝集する為初めに分散剤のシュワットA10と水を十分に混合させその後に抗菌剤を混合する。TF3500と同じように調合に時間を要する為に作業性が悪い。又固着強度が弱く抗菌剤を強固にフィルターに付着させるには不適合なので「バインダー噴霧後抗菌散布」試験はせず不採用とした。

○アクリル系バインダーカチオンDDC

固着強度、混合性、作業性、通気性、再凝集の問題はないが、バインダー独特の臭気があり乾燥してから一定時間放置して脱臭する必要がある、フィルターとして採用するには生産性が悪いと判断。又臭気は有機系のガスで強制乾燥した場合、爆発の危険があるとのメーカー回答より「バインダー噴霧後抗菌散布」試験はせず不採用とした。

○ウレタン系バインダーU-30NP

固着強度、混合性、作業性には問題ないが混合時に抗菌剤の再凝集が発生する。又浸透性が強く「抗菌バインダー混合噴霧」「バインダー噴霧後抗菌散布」両方法においてもバインダーが不織布の繊維内まで浸透付着する為通気・集塵性に問題が出ると考えられる。さらに耐水性がある事で抗菌剤がバインダーに入った場合、水分が抗菌剤と触れる事が出来ず抗菌機能が低下する事が考えられるので不採用とした。

○アクリル系バインダーBR1000HN

固着強度、混合性、作業性、臭気性、通気性に問題なく「抗菌バインダー混合噴霧」では抗菌剤とバインダーを混合した時再凝集が発生する事を確認。又通気試験用フィルターの抗菌剤固着を「バインダー噴霧後抗菌散布」で行った結果再凝集は見られなかった。以上の点から固着方法を「バインダー噴霧後抗菌散布」とし、本バインダーを最適抗菌固着剤として採用とした。

○エアプロダクツ（R9-610S-ST）アクリル系バインダーB R1000HN固着状態

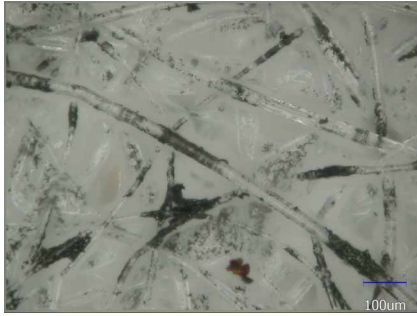


図 31 デジタル顕微鏡写真
バインダーが不織布繊維に固着している事が判る。

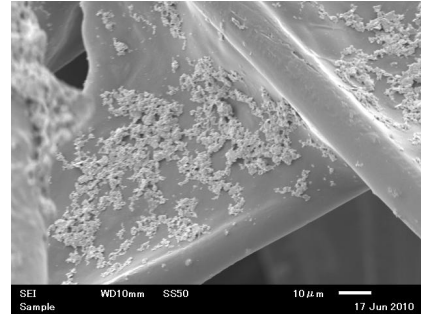


図 32 電子顕微鏡写真
分散性もよく、膜の上に固着している抗菌剤が粒径 $4\mu\text{m}$ 程度の大きさであると判断出来る。又再凝集についても見うけられない。

○抗菌剤固着後プリーツ加工した状態写真



図 33 PPフィルター
抗菌剤をアクリルバインダーで固着後に畑野産業がフィルター仕様用にプリーツ加工して性能には問題はないとの評価があった。（裏面と表面の状態）



図 34 PEフィルタ
抗菌剤をアクリルバインダーで固着後に畑野産業がフィルター仕様用にプリーツ加工して性能には問題はないとの評価があった。（裏面と表面の状態）

○通気試験用フィルターの抗菌剤固着後状態写真



図 35 バインダー噴霧後抗菌散布による抗菌剤固着状態



図 36 フィルター枠に組み込んだ状態

④試作品の性能評価

試作品の性能評価で次の試験を行った。

1. ニッケル合金粉末 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌テスト
2. 抗菌フィルターのフィルター性能試験
3. 抗菌フィルターの抗菌試験

1. ニッケル合金粉末 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌テスト

検 体 : ニッケル合金粉末 (粒径 $4\mu\text{m}$ 以下)

試験概要

シャーレに入れた普通ブイヨン培地 (NB) にニッケル合金粉末 (粒径 $4\mu\text{m}$ 以下) を所定量入れ、大腸菌を $100\mu\text{l}$ 接種し、静置状態で 24 時間、 35°C で保存した後、NB の濁りと生残菌数を測定することで、抗菌効果を確認した。

表 各試験区の培地、ニッケル合金、大腸菌の添加量

サンプル	A (0%)	B (1%)	C (0.5%)	D (0.1%)
NB	10ml	9.9ml	9.95ml	9.99ml
ニッケル合金粉末	0g	0.1g (1%)	0.05g (0.5%)	0.01g (0.1%)
大腸菌	$100\mu\text{l}$	$100\mu\text{l}$	$100\mu\text{l}$	$100\mu\text{l}$

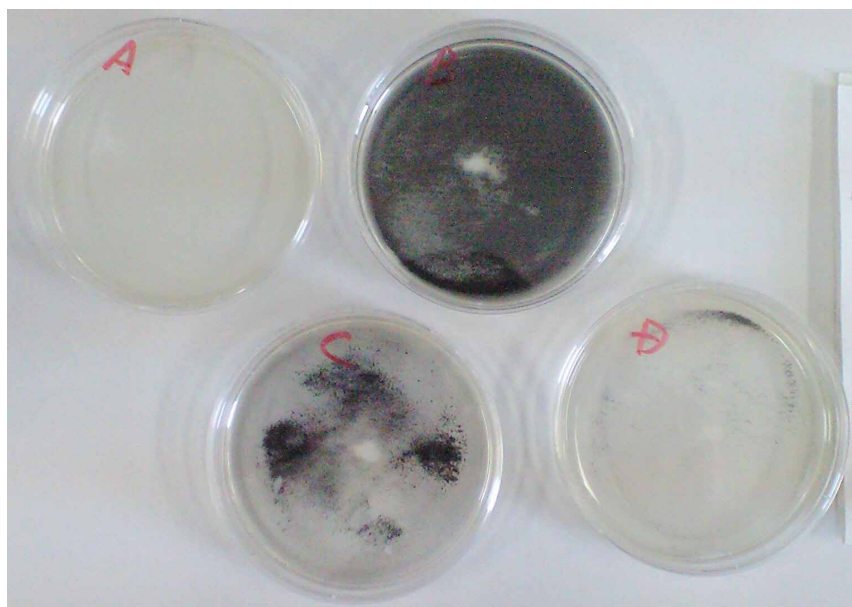


図 37 静置状態で 24 時間 35°C にて培養

試験結果

保存した菌液の濁り（増殖の有無）を目視にて確認するとともに、標準寒天培地に 0.1ml 塗抹して 24 時間培養した結果を次に示した。

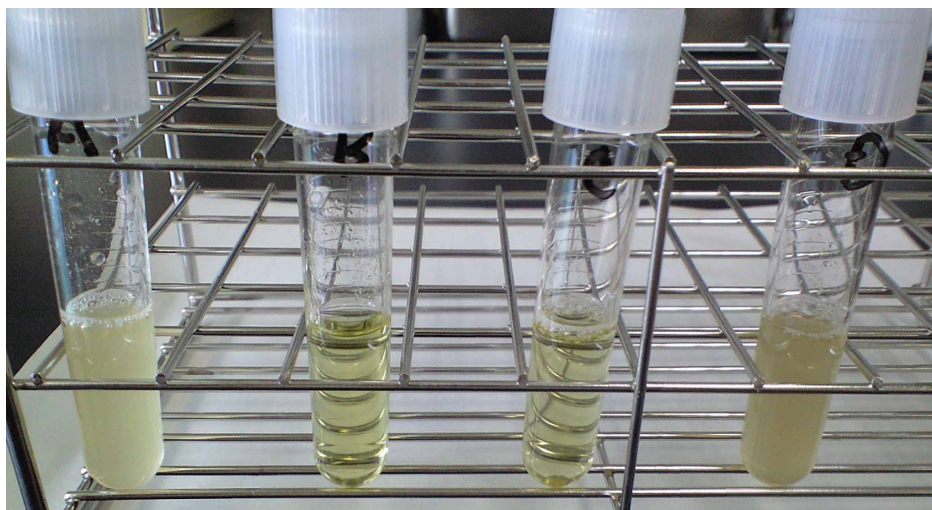


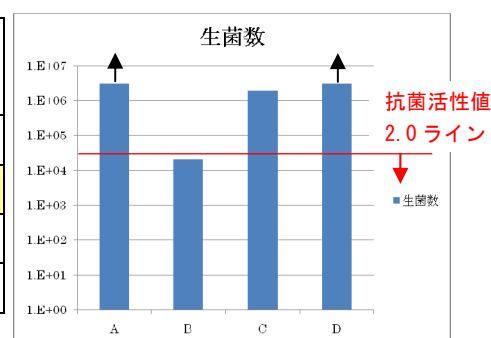
図 38 24 時間保存後、回収した菌液（左からサンプル A, B, C, D）

生菌数測定結果

希釈率 サンプル	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	菌数 (cfu/ml)	抗菌 活性値
A (0%)	UC	UC	UC	$>3.0 \times 10^6$	—
B (1%)	248	32	2	2.5×10^4	>2.1
C (0.5%)	UC	UC	191	1.9×10^6	0.2
D (0.1%)	UC	UC	UC	$>3.0 \times 10^6$	0

※UC : Un Countable → 計測不能

抗菌効果 : 抗菌活性値 2.0 以上で効果あり



サンプル C (0.5%)、B (1%) では、24 時間培養後には NB の濁りはなく大腸菌は増殖していなかったが、サンプル A (0%)、D (0.1%) は著しい濁りがあり大腸菌の増殖が確認できた。生残菌数の測定結果から、B は抗菌活性値が 2.0 以上で明確な抗菌効果が認められ、C は濁りが無く大腸菌が 10^6 レベルで生残していることから、0.5% の添加では大腸菌は増殖しない静菌的な増殖抑制効果があったと考えられた。

以上の結果より、粒径 $4 \mu\text{m}$ 以下のニッケル合金粉末は 1% 以上で抗菌効果が認められた。

2. 抗菌フィルターのフィルター性能試験

抗菌フィルターのフィルター性能試験を評価するため社団法人日本空気清浄協会に依頼した。

試験場所：社団法人日本空気清浄協会試験所

試験体 a. 通常フィルター（中性能フィルター）

b. ニッケル合金粉末付着不織布フィルター粒径 $4\mu\text{m}$ _10% ($3\text{g}/\text{m}^2$)

（以下「抗菌フィルター」という。）

a. の通常フィルターに抗菌めっき箔面積当たり重量に対して 10%相当 ($3\text{g}/\text{m}^2$) の粒径 $4\mu\text{m}$ 抗菌剤を付着したフィルター

a, b, とも、フィルター寸法: $610 \times 610 \times 150\text{mm}$ フィルター面積: 10m^2

試験項目：（１）圧力損失 （２）粒子捕集率

試験方法： JIS B 9908 換気用エアフィルタユニット・換気用電気集塵機の性能試験方法 形式 1 による

試験結果

試験結果より通常フィルターと抗菌フィルターの圧力損出と捕集率に大幅な違いが見られなかった。よって抗菌フィルターに付着しているバインダーと抗菌剤の影響はほぼ無いと判断した。

（１）圧力損失試験結果

試験体	通常フィルター	抗菌フィルター
風量 [m^3/min]	圧力損失 [Pa]	
16.0（定格 X0.50）	14.0	14.0
24.0（定格 X0.75）	25.0	25.0
32.0（定格:風速 5.3cm/秒）	40.0	39.0
40.0（定格 X1.25）	56.0	53.0

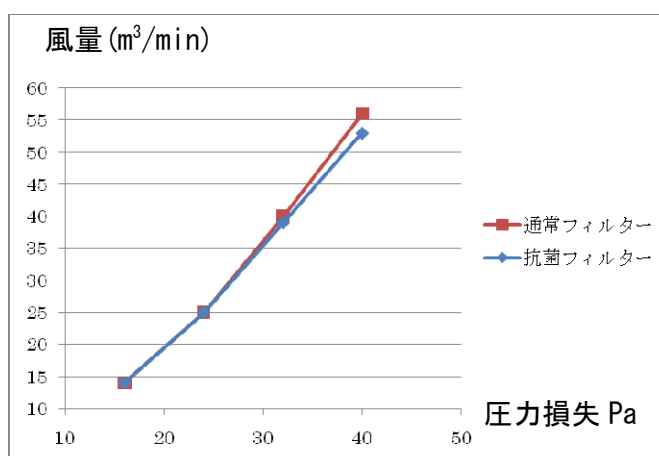


図 39 圧力損出

(2) 粒子捕集率試験結果

試験体	通常フィルター	抗菌フィルター
粒子捕集率 η [%]※1	52.5	52.0

試験条件

- ・試験風量：32.0[m³/min] (風速 5.3cm/秒)
- ・試験粒子：多分散 PA0 エアロゾル
- ・計測粒径範囲：0.2～0.3, 0.3～0.5[mm]
- ・光散乱式自動粒子計数器：KC-22B

※1 区分粒子捕集率 η_n は上流・下流 3 回ずつ測定し、その平均値を mL 当りの個数に換算した C_1 ・ C_2 を用いて次式より求めた。

$$\eta_n = (1 - C_2 / C_1) \times 100 [\%]$$

η_n : 区分粒子捕集率[%]
 C_1 : フィルター上流側平均エアゾル濃度[個/mL]
 C_2 : フィルター下流側平均エアゾル濃度[個/mL]

3. 抗菌フィルターの抗菌試験

抗菌フィルターの抗菌性を調べるため、財団法人日本紡績検査協会に抗菌性試験を依頼した。

試験依頼先：財団法人日本紡績検査協会

試験体：ニッケル合金粉末付着不織布フィルター粒径 4 μ m_10% (3g/m²) ※

(以下「抗菌フィルター」という。)

※ 粒径 4 μ m_10%は、抗菌めつき箔面積当たり重量に対して 10%相当 (3g/m²) の粒径 4 μ m 抗菌剤を付着

試験項目：抗菌性試験

試験菌株：黄色ぶどう球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC6538P

試験方法：JIS L1902:2008 定量試験 (菌液吸収法) による。

但し、洗濯方法は、JIS L0217 103 号の試験方法による。

(洗剤は JAFET 標準洗剤を使用)

生菌数の測定方法：混釈平板培養法

試験結果

試験結果より、洗濯試験によって抗菌剤の機能が低下せず、非常に高い抗菌性が証明された。

	生菌数	菌数 log	増殖数
増菌数[a]	2.2X10 ⁴	4.3	2.4
無加工布菌数(18 時間培養後) [b]	5.0X10 ⁶	6.7	

(無加工布は標準綿布を使用)

増殖値算出方法： $\log b - \log a$ (試験成立条件：増殖値 ≥ 1.0 であること)

各活性値の算出方法：殺菌活性値 $=\log a - \log c$

静菌活性値 $=(\log b - \log a) - (\log c - \log o)$

試料名		生菌数	菌数 log	殺菌活性値	静菌活性値
抗菌フィルター 洗濯 0 回	0 時間[o]	1.8X10 ⁴	4.3	3.0 以上	5.4 以上
	18 時間[c]	<20	1.3 以下		
抗菌フィルター 洗濯 10 回	0 時間[o]	2.1X10 ⁴	4.3	3.0 以上	5.4 以上
	18 時間[c]	<20	1.3 以下		

試験は抗菌剤付着面で行った。

殺菌活性値

社団法人繊維評価技術協議会で定められている基準で、接種直後の標準布の生菌数(a)を18時間培養後の加工布の生菌数(c)で除した値。殺菌活性値の対数値が0以上で効果があるとされている。

静菌活性値

社団法人繊維評価技術協議会で定められている基準で、18時間培養後の標準布の生菌数(b)を18時間培養後の加工布の生菌数(c)で除した値。対数値2.2以上で効果があるとされている。

考 察

上記3種類の性能試験を行った結果、粒径4 μ m以下のニッケル合金粉末は1%以上で抗菌効果が認められた。粒径4 μ m以下まで粉砕すると抗菌剤の比表面積が増大になり、少ない量で抗菌効果が発揮されたと考えられる。

今回使用したフィルターは中性能フィルターを使用しており、粒径0.3mmにおける捕集率は52.0%の結果になり、抗菌剤とバインダーによる捕集性能の影響は無かった。

捕集率を風速5.3cm/秒における粒径0.3mm粒子捕集率を99%以上に上げるには高密度フィルターをベースに抗菌剤を塗布することで、フィルター性能をクリア出来ると推測する。

また抗菌性能においては殺菌活性値の対数値が3.0以上、静菌活性値が5.4以上であり、固着する抗菌剤の量を減らしても、十分に抗菌性能を満たすと推測する。

今後は、適正な抗菌剤の固着量を調整して、また、JIS Z2911 かび抵抗性試験方法においてのかびに対する性能評価もする必要がある。

第三章 全体総括

1. 研究成果

「カーシート、カーエアコンフィルター等自動車内装繊維製品の高機能抗菌化技術の開発」において、抗菌皮膜粉碎目標をクリアした粒径 $4\mu\text{m}$ 以下のウェット粉碎の抗菌粉末が乾燥工程で再凝集という問題と、マスターバッチ製造時に水蒸気が発生するという新たな課題が発生した為同時に2つの課題を検討する事となった。

しかしながら最終段階での2つの新たな問題発生の為、抗菌繊維の試験製造はドライ粉碎で水蒸気が発生と再凝集の少ない粒径 $2.5\mu\text{m}$ の抗菌粉末を用いてマスターバッチを製造し抗菌繊維は出来たが、粉末自体が大きい為抗菌繊維は $1.5\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ の太さで重量比換算1%の抗菌粉末の練り込みであった。

抗菌フィルターにおいては、バインダーを2種類の「抗菌+バインダー混合噴霧」と「バインダー噴霧後抗菌散布」方法で検証し最適固着方法とバインダーを選定した。さらに抗菌固着後の圧力損失試験ではほとんど圧損が無く、又洗濯試験による抗菌機能についても低下せず高い抗菌性が証明された。

2. 今後の課題

製造された抗菌繊維の電子顕微鏡写真では、抗菌粉末が繊維表面に出ていることが明らかになり、更に粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌粉末での大腸菌による抗菌試験ではめっき皮膜面積重量に対して重量比1%で抗菌効果ありと結果が出た。この2つの事実より粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の抗菌粉末を用いた抗菌繊維が出来れば間違いなく抗菌効果のある繊維を創る事が出来る事が裏付けられた。よって乾燥時の再凝集と水蒸気発生を防ぐ2つの新たな課題を解決する事で目標の抗菌繊維開発が出来る。課題解決の目標として本年12月までに、新たな課題である再凝集とガスの発生を防ぐ対策を講じて、 $5\mu\text{m}$ の抗菌繊維の開発を終了させるのと平行して粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の抗菌微粉末の開発を推し進める。

又、今回選定したバインダーと固着方法を更に発展させコストダウンと分散性向上を図る対策を行う。具体的には、抗菌効果が発揮できる最低限度の量を確実にフィルターに分散固着する方法を開発する。