

特集記事 • 9

鉄鋼業を取り巻く独創的な発想に基づく 研究・技術開発

ニッケル系高機能抗菌めっき技術の開発

Development of Multi-functional, Anti-bacterial Nickel-plating Technology

(株) 神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所

牧野裕輝 Yuki Makino (株) 高秋化学 神戸オフィス 技術顧問 (元(株) 神戸製鋼所 研究首席) 中山武典 Takenori Nakayama

(1)

はじめに

人類はこれまで何度も細菌やウイルスによる感染症を経験しており、そのたびに多くの犠牲者を出してきた。2019年末頃より感染が拡大した新型コロナウイルス感染症(COVID-19)は、今なお世界中で猛威を振るっており、収束の兆しは見えない。2021年9月時点で世界の感染者数は2億人、死者数は450万人を超えている¹⁾。また経済に対する影響も甚大である。

感染症の流行を抑制する手段としてワクチン接種や治療薬 投与による抗体生成の他、外出制限やマスク着用、除菌作業 など人と病原体との接触頻度を減らす方法が挙げられる。前 者は感染抑制に対する効果は大きいものの、開発に時間がか かるため、その間に感染が広がる点が課題である。後者は即 座に一定の効果が得られるものの、人や経済への負荷が大き い点が課題である。

上記の課題に対し、除菌作業などの負荷を下げつつ、感染 症リスクを抑制するための手段として、病原菌を死滅または 増殖抑制する機能を素材表面に付与する技術が注目されてい る。鋼板への抗菌性付与については、表面処理によって抗菌 性皮膜を形成する方法と、鋼材そのものに抗菌能を有する元 素を含有させる方法が提案実施されている。表面処理による 抗菌性皮膜形成としては銀系材料や光触媒物質を配合添加 したコーティング技術、抗菌性鋼材としては合金元素として CuやAgを添加したステンレス鋼がこれまでに開発されてお り、ともに建築や厨房などの分野で適用されている。一方、 神戸製鋼所ではこれまでにニッケルの成分組織を制御するこ とで、優れた抗菌・抗ウイルス作用を発現することを見出し、 ニッケル系高機能抗菌めっき技術(以下抗菌めっきと略す) として開発実用化している。この抗菌めっきは従来の抗菌技 術に比べて、抗菌効果の即効性や持続性、防カビ性、防藻性 などに優れるなどの特長がある。ここでは抗菌めっきの特徴 および諸特性、そして開発に至った経緯を紹介する。



抗菌めっきの諸特性

2.1 概要

開発した抗菌めっきは成分組織制御により抗菌性、抗ウイルス性、防カビ性、防藻性などの各種微生物抑制効果に加え、効果の長期持続性や機械的特性を評価することで、実使用環境下においても十分な耐久性を有することを確認している^{2,3)}。以下に抗菌めっきの諸特性を示す。

2.2 抗菌性

抗菌めっきの大腸菌に対する抗菌性試験結果を図1に示す。 試験方法はフィルム密着法により行い、比較材として一般的 な抗菌材料である抗菌タイル、抗菌ステンレス、抗菌塗装材 を用いた。一般的に抗菌性の有無は菌液接種24時間後の菌数 減少率で評価を行うが、即効性の比較のために6時間後まで のデータを示した。この結果からも分かる通り、抗菌めっき は、2時間後には菌数が1%未満に達し、4時間後には検出限

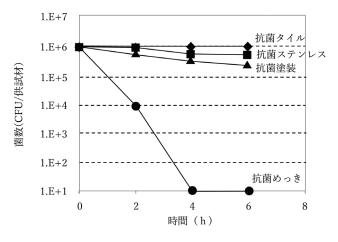


図1 抗菌めっきと一般抗菌材の大腸菌に対する抗菌性比較

760 60

界以下であった。比較材の抗菌タイル、抗菌ステンレス、抗菌塗装材と比べても高い抗菌性と即効性を有することが分かる。さらに、抗菌めっきは、広範囲の菌種に対する抗菌性を有する事が分かっており、これまでに表1に示した通り多くの細菌に対して抗菌作用を示すことを確認している。ポリエチレンを比較材として実施した抗菌試験結果の一部を図2に示す。ここではサルモネラ菌、O-157、黄色ブドウ球菌を用いた試験結果を示しており、抗菌めっきはどの菌種に対しても速やかに菌数が減少しており抗菌作用を発現することが分かる。

表1 抗菌めっきで抗菌作用が確認された菌種一覧

アグロバクテリウム	赤痢菌	放線菌
エンテロバクター	セラチア	ブドウ球菌
黄色ブドウ球菌	大腸菌	MRSA
化膿連鎖球菌	腸球菌	緑膿菌
ネズミチフス球菌	肺炎桿菌	淋菌
サルモネラ菌	O-157	レジオネラ菌
シトロバクター	ジェジュニ菌	ビブリオ
白癬菌(水虫菌)	枯草菌	フザリウム菌
カンジダアルビカンス	B 型連鎖球菌	など

2.3 抗ウイルス性

抗菌めっきは抗ウイルス性を有することが分かっており、新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)に対してもウイルス不活化効果があることが確認出来ている 4)。他にも SARS-CoV-2と同属のウイルスであるマウス肝炎ウイルスや牛コロナウイルスの他、インフルエンザウイルスA型H1N1、Q β ファージ、T4ファージ、ラムダファージなど、多くのウイルス種に対して抗ウイルス作用を発現することが確認出来ている。代表例としてマウス肝炎ウイルスに対するウイルス不活化試験の結果を図3に示す。ウイルスにはエンベロープと呼ばれる脂溶性の外膜を持つものと持たないものがあり、エンベロープを持たないウイルスの方がアルコール系消毒薬への抵抗性が強いと言われる。抗菌めっきはQ β ファージなどのエンベロープを持たないウイルスに対しても効果があることから、細胞構造に依らず抗ウイルス性を発現することが分かる。

2.4 防カビ性

抗菌めっきは一般的な抗菌素材にはない防カビ性を有する

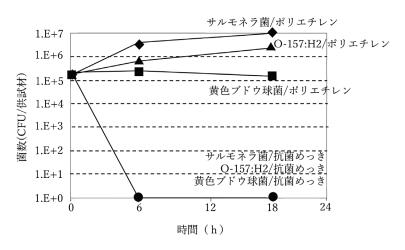


図2 種々菌種に対する抗菌めっきの抗菌性

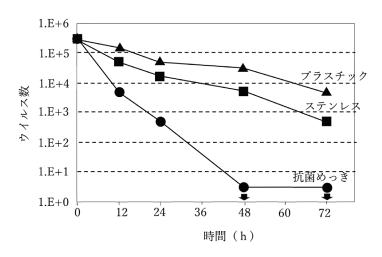


図3 抗菌めっきのマウス肝炎ウイルスに対する不活化効果

61 761

という特徴がある。抗菌めっきおよび一般的な抗菌素材である純銀板、純銅板、銀めっき板の黒カビに対するカビ抵抗性 試験の結果を表2に示す。評価方法はJIS Z 2911:2000に準拠している。その結果、純銀板、純銅板、銀めっき板では菌糸の発育が確認されたが、抗菌めっきではカビの菌糸の発育が見られなかったことから、同じ抗菌材料でも抗菌めっきは防カビ性に優れていることが分かる。他にも青カビ、クモノスカビ、ケトミウムなどのかびに対して防カビ効果の発現が確認されている。

2.5 防藻特性

抗菌めっきは防藻性も有することが確認出来でいる。発泡スチロール製の栽培パネル上における小松菜の水耕栽培において、抗菌めっき資材の設置有無で藻の発生度合いを比較することで検証を行った。その結果、抗菌めっき資材を設置した場合、藻の発生が大幅に抑制されることが分かった。画像解析による栽培パネル上の藻の発生面積の算出結果からも抗菌めっき資材には防藻効果があることを確認している。これまでにクロレラ、セネデスムス、オシラトリアラエテベランスなどの藻類で抑制効果が確認されている。

2.6 機械特性

抗菌加工品は実使用環境において引っ掻きや摩耗などのダメージを受けることで皮膜の損失により抗菌特性が失われる可能性がある。抗菌めっきでは各種機械特性評価により十分な耐久性を有することを確認している。皮膜硬度はビッカース硬さ試験にてHV約500を示しており、一般的な樹脂系塗膜の硬さがHV50以下⁵⁾であるのと比べると十分に高い硬度を有することが分かる。皮膜の密着性は1mm碁盤目のクロスカット試験にてテープ剥離がないことを確認しており十分な皮膜密着性を有することを確認している。更に、300℃サイクル熱処理後のクロスカット試験においても同様の結果が得られており、十分な耐熱衝撃性を有することが分かる。耐摩耗性は摺動摩耗試験にて確認しており、SUSJ2ボールを

表2 抗菌めっきと一般抗菌素材の防カビ性比較

試料		判定
抗菌素材	純銀板	(+)
	純銅板	(+)
抗菌性表面処理材	銀めっき板	(+)
	抗菌めっき	(-)

(-):カビの菌糸の発育を認めない

(+):わずかにカビの菌糸の発育を認める

(財)新潟県環境衛生研究所調べ(環研 K 第 569-1 号)

(株)高秋化学製造販売「抗菌プレート」 説明資料より引用

使った約9.8MPa×1万回往復による摩耗試験後においても、 抗菌めっきは抗菌皮膜を保持していることを確認している。

2.7 効果の持続性

抗菌めっきは長期にわたる抗菌持続性が検証されている。神戸製鋼所のカフェテリア内のトレースライド台に、抗菌めっき試験片を10年間放置した後、抗菌試験を実施することで効果の持続性検証を行った。この結果から抗菌めっきは実使用環境下において10年間以上の長期間にわたり抗菌性が持続することが明らかになっている。

2.8 安全性

過去に国内外で抗菌・抗ウイルス材や防カビ材による健康 被害が報告されており、新規の材料に対しては安全性の検証 を慎重に進める必要がある。抗菌めっきは抗菌製品技術協会 (SIAA)の自主規格⁶⁾などを参考に安全性の評価を行ってい る。ちなみに、雌雄ラットを用いた急性経口毒性試験におい て、LD50値は雌雄ともに2,000mg/kgを超えると判定され ている。また、ヒト皮膚貼付試験において、男性13名、女性 7名の計20名に対し、48時間閉塞貼付後の刺激症状発症率を 評価したところ、男女ともに0%であり、この結果から抗菌 めっきは刺激性なしの判定を受けている。

3

開発の経緯

3.1 開発のきっかけ

抗菌めっきの開発のきっかけは、1996年7月に大阪府堺市で発生した「病原性大腸菌O-157」による集団食中毒事件である。感染者約9,500人以上(内、3人死亡)という類例を見ない大規模な食中毒事件であったため、抗菌材料に対する関心が高まった。当時も抗菌金属として知られていた銀や銅などを使用した抗菌材料があったので、手始めにこれら既存の抗菌材料を集めてトイレや厨房にサンプル設置して菌数モニタリング試験を行ったところ、いずれも実環境条件では抗菌効果が認められないことがわかった。そこに注目して、新たな抗菌材料の研究開発に取り組み、独自のニッケル系めっきに行き着いた。

開発当初からニッケルは有力な素材の一つであったが、ニッケル系めっきに着目した理由として、本めっき皮膜が基本特性として高強度で化学的に安定な性質を持っており、各種分野でさまざまな部材に対して耐食性や耐摩耗性、意匠性などの表面機能を付与する表面処理として広く使用されていたことがある。これより、ニッケル系めっきにうまく抗菌性が付与できれば、耐久性に優れた抗菌性表面処理が実現するとともに、他の表面機能を兼備させることや安価に大量生産

できる可能性を秘めていたためである。ここで、開発した抗菌めっきのキーポイントとなる実環境条件(大気環境)における抗菌メカニズム(推定図)を図4に示す。抗菌めっきはニッケル系めっきの製造条件や皮膜の成分組織を適正制御することで実現したが、その技術内容はノウハウであることから非公開としている。

3.2 自社生産からの方針転換

開発の目途が付き、ラボレベルながら見本サンプルなども 出来るようになると、社内はもとより社外の顧客からも上々 の反応が寄せられたが、ここで大きな壁にぶつかった。素材 メーカーであるので、抗菌めっき素材の製造販売ビジネスの 立ち上げを目指したが、いつまでも社内ビジネスへの目途が 立たなかったのである。技術の高さが世間に伝わるようにな ると、見積もりやめっき試作の依頼があり、量産を求められ るのが商談の常である。しかし、めっきの製造ラインの設備 投資や人件費を含めると、めっき自体のコストが非常に高価 につく。また、専用めっきラインがなければいつまでたって も試作、量産もできない。商談を進めようにも話にならない。 苦難の日々が続いた。

そこで、自社生産による社内での事業化からめっき専門メーカーに技術移転 (ライセンス供与) する方針に大きく転換することにした。そして、この転換が現在のブレークスルーのきっかけとなる。めっき専門メーカーへの技術移転は、新たな設備投資が不要な上に、複数拠点での生産が可能となる (工場ロケーション分散により輸送コスト低減にもつながる) とともに、各ライセンシーの持ち味やノウハウと本めっき技術が融合し、ユニークでバラエティに富んだ製品作

- ① 空気中の水の分子が表面付着し水膜を形成
- ② 水膜の水と抗菌めっきが反応して抗菌物質 (活性酸素など)を生成
- ③ バクテリアが抗菌水膜と接触
- ④ バクテリアの活動を抑制 (⇒抗菌性発揮)

抗菌物質(活性酸素など)

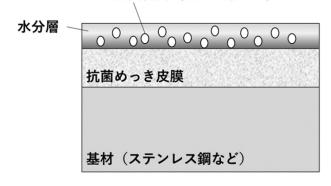


図4 抗菌めっきの大気環境における抗菌メカニズム(推定図)

りが可能になる。めっき専門メーカーとしても差別化が図られ、新たなビジネスの種になり、まさにライセンサーとライセンシーの間でウインウインの関係が構築できる。開発者としても自前で開発した技術が世の中に広まることにつながる。以上を受けて、2001年、抗菌めっきを技術導入したいというめっき専業メーカーが現れることを祈りつつ、自社生産からライセンスにシフトするという一か八かのマスコミ発表を行った。電話1本かかってこなかったら研究継続は断念する覚悟であったが、ライセンスを受けたいというめっき会社が続々現れて、待望のめっき製造拠点が誕生し、抗菌めっきが始まった。

3.3 利用技術の開発、普及活動

ライセンシーから抗菌めっきが出荷されるようになると、さまざまな顧客ニーズが集まるようになり、単一のめっき処理だけでは適用・展開に限界があることを痛感した。そこで、ライセンシーらとも連携して、抗菌めっきの利用技術の開発に取り組んだ。その結果、現在では、めっき処理として、標準仕様(めっきまま)に加えて、クロム仕様(耐食性、光沢性アップ)、ゴールド仕様(金色の豪華さを兼備)、特殊シルバー仕様(華麗な銀色の輝きを兼備)をラインアップするとともに、抗菌アルマイト処理や抗菌粉末、あるいは抗菌粉末の応用製品(塗料・スプレー、印刷加工、練り込みなど)の利用が可能になっている。このほかに、神戸製鋼所の機械事業部門において、ロールツーロールスパッタリングにより抗菌皮膜をフィルムに成膜する技術(透明性と抗菌性を兼備)なども開発された。

また、抗菌めっきの普及活動においては、機会ある毎に、 新商品開拓や新ビジネス立ち上げに意欲あるビジネスパート ナーの発掘にも努めた。その際に説明した抗菌めっきから始 まるビジネスプランを図5に示す。ちなみに、プラン1はメー カーを対象に自社製品に抗菌めっきを組み合わせて創出す る新商品ビジネス、プラン2は商社や店舗を対象に抗菌めっ き商品の販売ビジネス、プラン3は施工会社を対象に抗菌エ ンジニアリングビジネス、プラン4はめっき設備を保有する

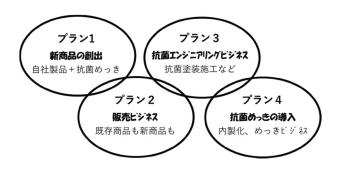


図5 抗菌めっきから始まるビジネスプラン

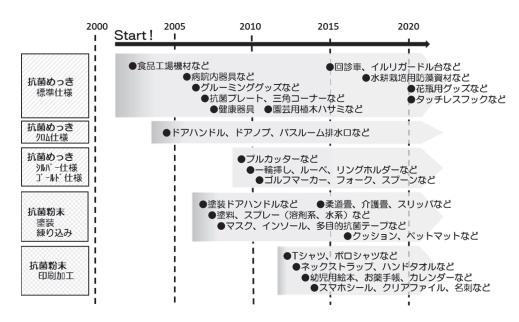


図6 高秋化学の取り組み例(抗菌めっきメニューと適用例の推移)

メーカーを対象に抗菌めっきの内製化あるいはめっきビジネス、というものである。プランの組み合わせは自由自在、神戸製鋼所が強力にサポートするという触れ込みで、プラン4以外はライセンス不要のため直ぐに始められるものである。

並行して、顧客やライセンシー、ビジネスパートナーらと も連携して、抗菌めっきの特性データ蓄積に取り組み、抗菌 めっきが多くの菌種に対して抗菌性を有するとともに、防カ ビ性、防藻性、抗ウイルス性、ヌメリ抑制特性などにも優れる ことがわかった。さらに、岩手大学や静岡県水産技術研究所、 大阪府立環境農林水産総合研究所などの公的研究機関とも共 同研究を実施して抗菌めっきの基礎データ収集、適用用途拡 大をはかった。ちなみに、岩手大学とは、新型コロナウイルス に先立って2003年~2004年頃に世界流行したSARS系コロ ナウイルスへの抗菌めっきの効能を確認したものである。静 岡県水産技術研究所とは、ニジマスなどの水産養殖設備にお ける器材の衛生管理を目的として抗菌めっきを利用する技術 を確立したもので、卵や用水の消毒に使われていた医薬品の 使用量を低減し、比較的安価で衛生管理を行うことが可能と なった。大阪府立環境農林水産総合研究所とは、農業分野に おける抗菌めっきの抗菌性や防藻性を検証し、水耕 (養液) 栽 培の衛生管理手段として有効であることを確認し、新たな防 藻資材を開発したものである。本製品の使用により、使用し ない場合と比較し、藻の発生面積が1/10以下となる。

以上の取り組みが実を結び、現在では、抗菌めっきが食品・ 厨房、建築・医療福祉、電機・空調、漁業、農業、アミューズ メント、アパレルなど、さまざまな分野に利用されるに至っ た。このように抗菌めっきが世の中に広まり、適用用途が拡 大してきた背景は、ライセンシーに負うところが大きい。一 例として、ライセンシーである高秋化学の取り組み(抗菌めっきメニューと適用例)を図6に示す。すなわち、結果として、餅は餅屋として、神戸製鋼所が独占的に事業化せず、めっきノウハウや顧客ニーズに精通しためっき専門メーカーに技術供与する道を選んだことが普及の鍵であったと思われる。



神戸製鋼所では引き続き、ライセンシーらとも連携して、 抗菌めっきの更なる高度化やデータ蓄積を進め、衛生環境の 改善や感染症リスクの低減に寄与することで、安全・安心な 社会の構築に繋げていく所存である。

参考文献

- 1)特設サイト 新型コロナウイルス, NHK, https://www3. nhk.or.jp/news/special/coronavirus/world-data/, (2021年9月2日閲覧).
- 2) 中山武典: 化学工学, 82 (2018) 3, 150.
- 3) 牧野裕輝, 中山武典: 抗ウイルス・抗菌製品開発, エヌ・ ティー・エス, (2021), 188.
- 4) 高機能抗菌めっき技術 KENIFINE™の新型コロナウイルスへの効果検証結果、神戸製鋼所、(プレスリリース 2021年2月10日).
- 5) 木下啓吾, 坪田実: 色材, 67 (1994) 7, 456.
- 6) 品質と安全に関する自主規格, 抗菌製品技術協議会, (2021年8月1日).

(2021年9月10日受付)

764 64