

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3548728号

(P3548728)

(45) 発行日 平成16年7月28日(2004.7.28)

(24) 登録日 平成16年4月23日(2004.4.23)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

A O 1 N 59/16

A O 1 N 59/16

A

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/12

A O 1 N 25/30

A O 1 N 25/30

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-97408 (P2001-97408)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成13年3月29日(2001.3.29)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2002-293705 (P2002-293705A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成14年10月9日(2002.10.9)	(73) 特許権者	599067503
審査請求日	平成13年8月24日(2001.8.24)		特許キャピタル株式会社
			東京都新宿区余丁町14番4号 NH市ヶ谷ビル3階
		(74) 代理人	100071825
			弁理士 阿形 明
		(72) 発明者	中尾 幸道
			茨城県つくば市東1丁目1番 経済産業省産業技術総合研究所物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀系抗菌剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀コロイド粒子及びカチオン性界面活性剤を担持した無機質吸着剤からなる銀系抗菌剤。

【請求項2】

無機質吸着剤がゼオライト、ケイソウ土、タルク、シリカゲル、活性アルミナ、アロフェン及び粒状炭の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の銀系抗菌剤。

【請求項3】

銀の水溶性塩を溶かした水溶液に、カチオン性界面活性剤及び複合金属水素化物を加えて反応させることにより銀ヒドロゾルを形成させたのち、この中に無機質吸着剤粉末を加え、これに銀コロイド粒子を吸着させることを特徴とする銀系抗菌剤の製造方法。

【請求項4】

銀の水溶性塩が、硝酸銀、亜硝酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀及び硫酸銀の中から選ばれた少なくとも1種である請求項3記載の銀系抗菌剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な銀系抗菌剤及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

銀が殺菌力を有し、飲料水や食品の腐敗防止に有効であることは、以前から知られている

10

20

また、コロイド状銀についても、これが強力な殺菌作用を有し、人体に対する毒性が低いことから、治療薬、予防薬として用いられている。

【0003】

ところで、このコロイド状銀の製造方法としては、これまで銀塩水溶液に還元炎を吹き付ける方法、硝酸銀の希薄溶液を還元炎で還元する方法、酸化銀をタンニンの希薄溶液で処理する方法、酸化銀を水素ガスで還元する方法などが知られている。

【0004】

しかしながら、これらの方法で得られるコロイド状銀は、いずれも粒径50nm以上の比較的大きいコロイド粒子を形成するため、有効表面積が小さく、長時間にわたって使用している間に殺菌力が低下するのを免れない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、粒径が小さく、長期間にわたって使用しても抗菌力の低下が認められない銀コロイド粒子を有効成分とした銀系抗菌剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、微細な銀コロイド粒子の生成方法について種々研究を重ねた結果、銀の水溶性塩の水溶液にカチオン性界面活性剤と複合金属水素化物を加えて反応させると、微細な銀コロイド微粒子が安定した状態で得られること、及びこれをカチオン性界面活性剤とともに無機質吸着剤に担持させたものは、殺菌力が相乗的に増大し、しかも長期間にわたって安定した抗菌性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、銀コロイド粒子及びカチオン性界面活性剤を担持した無機質吸着剤からなる銀系抗菌剤、及び銀の水溶性塩を溶かした水溶液に、カチオン性界面活性剤及び複合金属水素化物を加えて反応させることにより銀ヒドロゾルを形成させたのち、この中に無機質吸着剤粉末を加え、これに銀コロイド粒子及びカチオン性界面活性剤を吸着させることを特徴とする銀系抗菌剤の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の抗菌剤は、銀コロイド粒子とカチオン性界面活性剤とを無機質吸着剤粉末に担持させたものである。

上記の銀コロイド粒子としては、粒径20nm以下の微粒状のものが好ましい。

【0009】

また、銀コロイド粒子と併用されるカチオン性界面活性剤としては、長鎖アルキルアンモニウム塩、例えばステアリルアンモニウムクロリド、オレイルアンモニウムクロリド、長鎖カルボン酸とアミンとの縮合物、例えばヤシ油脂肪酸とジエタノールアミンとの縮合物、長鎖アルキル第四級アンモニウム塩、例えばセチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリドなどがある。この場合、長鎖アルキル第四級アンモニウム塩を用いると殺菌力が向上するので有利である。

このカチオン性界面活性剤は、銀100質量部当り、10～2000質量部、好ましくは50～500質量部の範囲で用いられる。

【0010】

これらを担持させる無機質吸着剤としては、天然又は合成ゼオライト、ケイソウ土、タルク、シリカゲル、活性アルミナ、アロフェン又は粒状炭が好適である。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

この無機質吸着剤の使用量は、得られる銀系抗菌剤の使用目的に応じて、銀コロイド粒子の担持量が0.1～100mg/g、好ましくは1～50mg/gの範囲になるように適

10

20

30

40

50

宜選択される。

【0011】

次に、本発明方法によると、この銀系抗菌剤は、銀の水溶性塩を溶かした水溶液に、カチオン性界面活性剤及び複合金属水素化物を加えて反応させることにより銀ヒドロゾルを形成させたのち、この中に無機質吸着剤粉末を加え、これに銀コロイド粒子を吸着させることによって製造される。

【0012】

この際の銀コロイド粒子を生成させる原料としては、銀の水溶性塩が用いられるが、このような銀の水溶性塩としては、例えば硝酸銀  $AgNO_3$ 、亜硝酸銀  $AgNO_2$ 、塩素酸銀  $AgClO_3$ 、過塩素酸銀  $AgClO_4$ 、酢酸銀  $Ag(CH_3CO_2)$ 、硫酸銀  $Ag_2SO_4$  などを挙げることができる。そのほか  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  のような錯銀も用いることができる。

これらの銀の水溶性塩は、0.05 ~ 5 mM、好ましくは 0.1 ~ 2 mM の範囲の濃度で水に溶かし、水溶液として用いられる。

【0013】

次に、この銀の水溶性塩の水溶液に添加される複合金属水素化物としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム  $NaBH_4$ 、水素化ホウ素カリウム  $KBH_4$ 、水素化アルミニウムリチウム  $LiAlH_4$  など、各種反応において還元剤として慣用されているものを用いることができる。

これらは、銀の水溶性塩に基づき、2 ~ 50 倍モル量の範囲で用いられる。これよりも少ない量では、銀の還元が不十分になるし、またこれよりも多い量では後処理が厄介である。

【0014】

本発明方法においては、前記の銀の水溶性塩の水溶液にカチオン性界面活性剤及び複合金属水素化物を加えて反応させることにより、銀ヒドロゾルを生成させる。この反応は室温下、例えば 20 で十分に進行するが、所望ならば 30 ~ 60 に加熱して反応を促進することもできる。反応時間は、使用する各成分の種類や反応条件により変わるが、通常は 5 ~ 30 分の範囲である。反応が完了すると粒径 10 nm 以下の銀コロイド粒子を含む淡黄色ないし暗褐色の銀ヒドロゾルが得られる。

【0015】

次に、この銀ヒドロゾルに無機質吸着剤粉末を加え、5 ~ 30 分間かきまぜると、銀コロイド粒子がこれに吸着され、液は無色になる。

【0016】

このようにして得られた銀系抗菌剤は所望により球状、顆粒状、板状、ロッド状などに成形することもできる。

【0017】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0018】

実施例 1

0.05 mM - 硝酸銀水溶液 94 ml に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 10 mg を水 1 ml に溶かした水溶液と、0.2 mM - 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 5 ml とを、かきまぜながら順々に添加して反応させることにより、黄色透明な銀ヒドロゾル 100 ml を得た。電子顕微鏡観察により、このヒドロゾル中の銀コロイド粒子の平均粒径を測定したところ、約 10 nm であった。

次に、このようにして得た銀ヒドロゾルに、ゼオライト（日東粉化工業社製、製品名「SP#600」）5.4 g を加え、10 分間かきまぜたところ、ヒドロゾル中の銀コロイド粒子はすべてゼオライトに吸着され、無色透明の液となった。このゼオライトをろ別し、減圧乾燥することにより、銀含有量 0.1 質量% の銀系抗菌剤が淡黄色ゼオライト粉末と

10

20

30

40

50

して得られた。

【0019】

#### 実施例 2

1 mM - 硝酸銀水溶液 280 ml に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 200 mg を水 20 ml に溶かした水溶液と、4 mM - 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 100 ml とを、かきまぜながら順々に添加して反応させることにより、暗褐色透明な銀ヒドロゾル 400 ml を得た。電子顕微鏡観察により、このヒドロゾル中の銀コロイド粒子の平均粒径を測定したところ、約 8 nm であった。

次に、このようにして得た銀ヒドロゾルに、ケイソウ土（関東化学社製）5.4 g を加え、10 分間かきまぜたところ、ヒドロゾル中の銀コロイド粒子はすべてケイソウ土に吸着され、無色透明の液となった。このケイソウ土をろ別し、減圧乾燥することにより、銀含有量 2 質量% の銀系抗菌剤が黄褐色粉末として得られた。

10

【0020】

#### 実施例 3

0.1 mM - 硝酸銀水溶液 28 ml に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 20 mg を水 2 ml に溶かした水溶液と、0.4 mM - 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 10 ml とを、かきまぜながら順々に添加して反応させることにより、暗褐色透明な銀ヒドロゾル 40 ml を得た。電子顕微鏡観察により、このヒドロゾル中の銀コロイド粒子の平均粒径を測定したところ、約 15 nm であった。

次に、このようにして得た銀ヒドロゾルに、タルク（関東化学社製）5.4 g を加え、10 分間かきまぜたところ、ヒドロゾル中の銀コロイド粒子はすべてタルクに吸着され、無色透明の液となった。このタルクをろ別し、減圧乾燥することにより、銀含有量 0.2 質量% の銀系抗菌剤が淡黄色タルク粉末として得られた。

20

【0021】

#### 比較例 1

0.1 mM - 硝酸銀水溶液 28 ml に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20 mg を水 2 ml に溶かした水溶液と 0.4 mM - 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 10 ml とを、かきまぜながら順々に添加して反応させることにより、暗褐色透明な銀ヒドロゾル 40 ml を得た。

次に、このようにして得た銀ヒドロゾルに硫酸バリウム粉末（和光純薬社製）5.4 g を加え、10 分間かきまぜたところ、ヒドロゾル中の銀コロイド粒子はすべて硫酸バリウム粉末に吸着され、無色透明の液となった。この硫酸バリウム粉末をろ別し、減圧乾燥することにより、銀含有量 0.2 質量% の銀系抗菌剤が淡黄色粉末として得られた。

30

【0022】

#### 試験例 1

市販カゼイン・ソイ混合ペプトンブイヨン培地に、大腸菌 N I H J 株及び黄色ブドウ球菌 209 P 株を、2 cm 画線塗抹し、37 °C において 20 時間培養することにより、大腸菌 N I H J 株約  $10^9$  / ml 及び黄色ブドウ球菌 209 P 株約  $10^8$  / ml を含む測定用培地を調製する。

次に、前記実施例 1 ないし 3 及び比較例 1 で得られた銀系抗菌剤及び比較のためのステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 200 mg を、ケイソウ土（関東化学社製）5.4 g に担持させた試料（比較例 2）及び市販の銀コロイド製剤（比較例 3）について最小発育阻止濃度を測定した。その結果を表 1 に示す。

40

この表から分るように、カチオン性界面活性剤単独又は銀系抗菌剤とアニオン性界面活性剤との組合せを用いた場合には、抗菌性が劣る。

【0023】

【表 1】

サンプル No.	使用抗菌剤	銀含有量 (質量%)	最小発育阻止濃度 (ppm)	
			大腸菌	黄色ブドウ球菌
1	実施例 1	0.1	10000	10000
2	実施例 2	2.0	500	<250
3	実施例 3	0.2	10000	1000
4	比較例 1	0.2	20000	20000
5	比較例 2	0	20000<	<200
6	比較例 3	2.0	5000	5000

10

## 【0024】

## 試験例 2

実施例 1 ないし 3 の銀系抗菌剤を大気中において 1 か月間静置後、試験例 1 と同様の効力試験を行ったところ、その効力はほとんど低下しなかった。

次に比較のために市販の銀コロイド製剤を同様にして 1 か月静置したのち、効力試験を行ったところ、その効力は約 1 / 2 に低下していた。

## 【0025】

20

## 【発明の効果】

本発明方法によると、高い効力を有する安定な銀系抗菌剤を簡単に得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 三男

東京都中央区日本橋二丁目10番5号 第2SKビル9階 特許キャピタル株式会社内

(72)発明者 室 力

東京都中央区日本橋二丁目10番5号 第2SKビル9階 特許キャピタル株式会社内

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開昭62-121640(JP,A)

特開平03-278828(JP,A)

特開平10-085759(JP,A)

特開平4-300801(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

A01N 59/16

A01N 25/12

A01N 25/30