

(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

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 6 日(06.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/178324 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 37/16 (2006.01) A23L 3/3463 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A23L 3/3571 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01) A23L 3/358 (2006.01)
A01N 63/00 (2006.01) A61L 2/18 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) B65B 55/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061554

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)

(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 2013-096384 2013 年 5 月 1 日(01.05.2013) JP

(71) 出願人 (日本についてのみ): 東洋製罐株式会社
(TOYO SEIKAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418640 東京
都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (日本を除く全ての指定国について): 東洋
製罐グループホールディングス株式会社(TOYO
SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒
1418627 東京都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番 1
号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小南 憲一(KOMINAMI, Kenichi); 〒
2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-7
O 東洋製罐株式会社テクニカル本部内
Kanagawa (JP). 岩下 健(IWASHITA, Takeshi); 〒
2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-7
O 東洋製罐株式会社テクニカル本部内
Kanagawa (JP). 原田 天章(HARADA, Takaaki); 〒

2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-7
O 東洋製罐株式会社テクニカル本部内
Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号
日本酒造会館 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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,
IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: CATALASE-CONTAINING AQUEOUS SOLUTION FOR BACTERICIDE FORMULATION AND DISINFECTANT
COMPOSITION LIQUID USING SAME

(54) 発明の名称: 殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液及びこれを用いてなる殺菌組成液

(57) Abstract: The purpose is to provide a catalase-containing aqueous solution for a bactericide formulation in which the
amount of chloride ions is reduced. A catalase-containing aqueous solution for mixing with a bactericide, characterized in that the
weight ratio of chloride ions in relation to catalase in the aqueous solution is 1 or less.

(57) 要約: 塩化物イオンが低減された殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を提供することである。殺菌
剤に配合するためのカタラーゼを含有する水溶液であって、水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオン
の重量割合が 1 以下であることを特徴とする殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。



WO 2014/178324 A1

明 細 書

発明の名称：

殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液及びこれを用いてなる殺菌組成液

技術分野

[0001] 本発明は、食品容器等の殺菌に用いられる殺菌剤に配合されるカタラーゼ含有水溶液に関するものであり、より詳細には、塩化物イオン濃度が低減されたカタラーゼ含有水溶液及びこれを用いて成る塩化物イオン濃度が低減された殺菌組成液に関する。

背景技術

[0002] 従来より、食品容器等の殺菌乃至滅菌に過酢酸系殺菌剤が用いられており、特に飲料等の無菌充填（アセプティック充填）においては、容器、内容物及び充填環境の全てを無菌とすることが重要であり、ボトルやキャップ等の容器の殺菌乃至滅菌に過酢酸系殺菌剤が使用されている（特許文献1等）。

このような過酢酸系殺菌剤は、過酢酸、酢酸、及び過酸化水素を主成分とし、これらは平衡状態で存在するが、過酸化水素の濃度が高いと、過酸化水素が容器に残留しやすくなり、殺菌後の無菌水による洗浄を充分行う必要が生じてくる。また、従来の方法よりも過酢酸の濃度を低く抑えたいという要望もある。

[0003] このような問題を解決するために、過酸化水素、ペルカルボン酸、及びカルボン酸から成る殺菌組成物中に、過酸化水素を分解可能なカタラーゼが20～250ppmの量で存在する殺菌組成物を用いた滅菌方法が提案されている（特許文献2）。

上記カタラーゼを配合して成る、過酸化水素、ペルカルボン酸、及びカルボン酸から成る殺菌組成物を使用してなる滅菌方法においては、カタラーゼにより過酸化水素が分解され、殺菌組成物中の過酸化水素濃度が低下することから、効率よく殺菌できると共に、過酸化水素濃度を管理することによって長期にわたって安定した殺菌能力を維持できるという利点がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－58744号公報

特許文献2：特表2011－517946号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前述のカタラーゼを配合してなる過酢酸系殺菌組成液を長期にわたり用いた場合、カタラーゼを配合しない過酢酸系殺菌組成液を用いた場合に比べ、殺菌装置におけるステンレス鋼から成る配管やタンク等に腐食が発生するおそれがあることが判明した。発明者等は、この腐食の原因がカタラーゼ含有水溶液中の塩化物イオンであることをつきとめたが、カタラーゼ含有水溶液中の塩化物イオンを低減すると、特に、長期間保管ができなくなるという新たな問題が生じた。この塩化物イオンについて調べた結果、カタラーゼ産生微生物の培養に用いられる培地に含まれる塩化ナトリウム等の無機塩や、カタラーゼ含有水溶液を安定的に長期間保管可能とするための保存料や緩衝剤として添加される塩化ナトリウム等から由来するものであることがわかった。

[0006] 従って本発明の目的は、殺菌剤に配合されても殺菌装置等の腐食のおそれがなく、長期保管が可能な塩化物イオン濃度が低減された殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を提供することである。

本発明の他の目的は、塩化物イオン濃度が低減され、殺菌装置等の腐食のおそれがない殺菌組成液を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、殺菌剤に配合するためのカタラーゼを含有する水溶液であって、水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下であることを特徴とする殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液が提供される。

本発明の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液においては、

1. 塩化物イオンが塩化ナトリウム由来であること、
 2. 保存料、特にデヒドロ酢酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム、ポリリジンの少なくとも1種が含有されていること、更にこれらに加えてエタノールが含有されていること、
 3. 加熱殺菌処理及び／又は濾過処理されていること、
 4. 保存料、特に上記4種の保存料の少なくとも1種が添加された後、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理されていること、
 5. 加熱殺菌処理及び／又は濾過処理された後、保存料、特に上記4種の保存料の少なくとも1種、更にこれらに加えてエタノールが添加されていること、
- が好適である。

本発明によればまた、上記殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を、過酢酸、酢酸、過酸化水素を含有する過酢酸系殺菌剤に配合して成る殺菌組成液が提供される。

本発明の殺菌組成液においては、塩化物イオン濃度が $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下であることが好適である。

発明の効果

[0008] 本発明のカタラーゼ含有水溶液においては、水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下に低減されているため、殺菌剤にそのまま添加しても、殺菌装置におけるステンレス鋼製の配管やタンク等の腐食の発生を有効に抑制できる。

また保存料となる塩化ナトリウムを低減することに伴い、カタラーゼ含有水溶液の保存性の低下が懸念されるが、特定の食品保存料の添加、或いは加熱殺菌処理及び／又は濾過処理に賦することによって、塩化物イオン濃度が低減された状態でカタラーゼ含有水溶液の保存性を向上することができる。

本発明のカタラーゼ含有水溶液を添加して成る殺菌組成液は、カタラーゼにより過酸化水素を効率よく分解することができ、長期にわたって安定した殺菌能力を維持できる。しかも、殺菌組成液中の塩化物イオン濃度が 10μ

g / ml 以下と著しく低いことから、殺菌装置の配管等の腐食のおそれがない。

また本発明のカタラーゼ含有水溶液に、特定の保存料を添加し、更にエタノールを配合することにより、長期間保存しても安定的なカタラーゼ活性を保持し得るカタラーゼ含有水溶液を提供することが可能になる。

[0009] 本発明のカタラーゼ含有水溶液が、ステンレス鋼に対して腐食のおそれがないことは後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、カタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下であるカタラーゼ含有水溶液中に浸漬されたステンレス試料は腐食が生じていないのに対して（実施例1～8）、カタラーゼ量に対する塩化物イオンの重量割合が1.5であるカタラーゼ含有水溶液では、腐食が発生している（比較例1）。

また、脱塩処理されたカタラーゼ含有水溶液に、特定の食品保存料を配合、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理、或いはこれらの両方を行った場合には（実施例9～24）、保存性向上のための処理を行わないカタラーゼ含有水溶液（比較例2）に比して、保存性が改善されていることが明らかである。

更に、本発明のカタラーゼ含有水溶液を配合した過酢酸系殺菌組成液は、優れた殺菌性を有すると共に、腐食発生が有効に抑制されているのに対して（実施例25～36）、カタラーゼ量に対する塩化物イオンの重量割合が1.2（比較例3）、の過酢酸系殺菌組成液は腐食が発生している。

更にまた、カタラーゼ含有水溶液に特定の食品保存料と共にエタノールを配合した場合には（実施例37～46, 50～52）、特定の食品保存料のみを配合しエタノールを配合しない場合（実施例9～16, 47～49）に比して、カタラーゼ活性が向上していることが明らかである。

発明を実施するための形態

[0010] （カタラーゼ含有水溶液）

一般にカタラーゼは、Bacillus属、Thermus属、Micrococcus属等の細菌、Hansennula属等の酵母、Aspergillus属等の糸状菌等の微生物の培養を用いて

製造され、培養終了後培養液から採取されたカタラーゼは、粗カタラーゼ液として可溶化された状態で得られる。必要により精製されたカタラーゼ液は安定的に長期間保管するために、エチルアルコール、塩化ナトリウム等の保存料やクエン酸ナトリウム等の緩衝剤が添加されたカタラーゼ含有水溶液として調製されている。

本発明においては、このような状態で提供されるカタラーゼ含有水溶液を広く使用することができるが、後述する過酢酸系殺菌組成液における酸性域で耐性を有するカタラーゼを含有する水溶液であることが重要であり、特に菌類由来のカタラーゼ、その中でも、*Aspergillus niger*由来のカタラーゼが含有された水溶液を好適に使用することができる。

[0011] また本発明で用いるカタラーゼ含有水溶液は、pHが4～11、特にpH5～7の範囲に調製されていることが好ましい。これによりカタラーゼの活性及び安定性が維持されると共に、後述する過酢酸系殺菌組成液のpHが2～5の範囲に調整されても、カタラーゼ含有水溶液を添加することによって過酸化水素を10分未満で35%以上分解可能な性能を発現することが可能になる。

このようなカタラーゼ含有水溶液として、これに限定されないが、レオネットF-35、レオネットFプラス（ナガセケムテック株式会社製）等の商業的に入手可能なカタラーゼ含有水溶液を用いることができる。

[0012] 本発明においては、このような状態で提供されるカタラーゼ含有水溶液の塩化物イオンを、カタラーゼに対する重量割合で1以下、特に0.5以下と、塩化物イオンの濃度を可及的にゼロに近いレベルになるように低減させることが重要な特徴である。

本発明において、カタラーゼ含有水溶液からの脱塩方法は、従来公知の脱塩方法によって行うことができ、例えば、これに限定されないが、透析法、限外濾過法（Ultrafiltration Membrane, UF膜処理）、ゲル濾過法等を利用することができる。操作性や生産性等の点から限外濾過法によって脱塩を行うことが特に望ましい。

[0013] 本発明においては、カタラーゼ含有水溶液の保存性を確保する場合には、脱塩処理後、特定の保存料を添加すること、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理を行うこと、或いはこれらの両方を行い、保存性を低下させる原因となる一般細菌或いは黴等の増殖を抑制或いは除去することが望ましい。

本発明で好適に用いることができる保存料は、塩分を含有しないことは勿論、食品添加物として認可され、更にカタラーゼの活性を低下させることなく、一般細菌及び黴の増殖を抑制し得るものであることが重要である。

このような保存料としては、これに限定されないが、ソルビン酸系保存料、安息香酸系保存料、パラオキシ安息香酸系保存料、プロピオン酸系保存料、デヒドロ酢酸系保存料、酒精系保存料、ビタミンB 1系保存料等を挙げることができ、中でもデヒドロ酢酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム、ポリリジンを好適に用いることができ、本発明においては、これらの少なくとも1種を、カタラーゼ含有水溶液に対して0.005～0.5重量%となるように添加することが望ましい。

[0014] また本発明においては、上記保存料と共に、エタノールを配合することが特に好ましい。すなわち、前述したとおり、エタノールを追加することで、保存中のカタラーゼ活性の保持性能を向上することが可能になり、カタラーゼ含有水溶液を長期間保存しても、カタラーゼ活性が低下することを有効に防止でき、カタラーゼ活性の安定性に優れたカタラーゼ含有水溶液を提供できる。

尚、エタノールは、カタラーゼ含有水溶液に対して1～10重量%、特に3～6重量%の範囲にあることが好適である。上記範囲よりもエタノールの量が少ない場合には、上記範囲ある場合に比してカタラーゼ活性の安定性の効果を充分得ることができず、その一方上記範囲よりもエタノールの量が多くてもカタラーゼ活性の安定性の効果に変わりはなく、コスト面を考慮しても、上述範囲内とすることが好適である。

[0015] また保存性を向上するために行う加熱殺菌処理は、脱塩処理後のカタラーゼ含有水溶液を50～70℃の温度で10～600秒間に加熱殺菌処理を行

うことが好適である。上記範囲よりも加熱温度が低い場合には、十分に滅菌することができず、その一方上記温度より加熱温度が高い場合には、カタラーゼの活性を保持できない。

また濾過処理は、カタラーゼ含有水溶液の保存性を低下させる原因となる細菌等を分離し、カタラーゼを分離しないものであることが重要であり、フィルター孔径が0.1～1.0 μm の範囲にある濾過装置を使用することが好適である。

これら加熱殺菌処理や濾過処理は、少なくとも一方を行えばよいが、両方行うことにより一般細菌或いは黴等の除去率を更に高めることが可能となる。

[0016] 保存料添加と、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理は、少なくとも一方を行えばよいが、両方行うことが保存性をより向上できるので好ましい。保存料添加と加熱殺菌処理及び／又は濾過処理の両方行う場合、何れを先に行ってもよいが、好適には加熱殺菌処理及び／又は濾過処理を先に行い、保存性を低下させる原因となる細菌等を除去した後、保存料を添加することが望ましい。

[0017] (過酢酸系殺菌組成液)

本発明のカタラーゼ含有水溶液は、過酢酸、酢酸、及び過酸化水素を主成分とし、これらが平衡状態で存在して成る過酢酸系殺菌剤に配合することにより、食品容器等の殺菌に用いられる殺菌組成液とすることができる。

カタラーゼ含有水溶液を配合する前の過酢酸系殺菌剤は、種々の濃度のものを原料として採用することができるが、好適には、過酢酸10～25重量%、酢酸20～40重量%、過酸化水素15～25重量%、残余の成分が水及び必要により配合される安定剤から成る過酢酸系殺菌剤を好適に用いることができる。このような過酢酸系殺菌剤としてはオキシペール100（日本パーオキサイド株式会社製：過酢酸10.2重量%、酢酸20.6重量%、過酸化水素17.2重量%）等が挙げられ、水で希釈して濃度調整した後使用する。

[0018] 過酢酸系殺菌剤においては、pHが5以上になると過酢酸が分解して濃度が低下して殺菌力が劣るようになってしまうことから、カタラーゼの活性を維持しつつ、過酢酸の殺菌効果を最も効果的に発揮するために、過酢酸系殺菌組成液のpHは2～5の範囲に維持することが好ましい。過酢酸系殺菌組成液のpHを上記範囲にするために用いるpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の従来公知のアルカリ性組成物を挙げることができる。

[0019] 本発明の過酢酸系殺菌組成液は、過酢酸、酢酸、及び過酸化水素が平衡状態で存在してなる原料の過酢酸系殺菌剤に、pH調整剤、水、及びカタラーゼ含有水溶液を加えることによって調製する。

調製方法は、水で希釈後に過酢酸の濃度が500～25000ppmになることを前提に、所望の過酢酸濃度を有する過酢酸系殺菌剤にpH調整剤を加えて混合し、pHを2～5の範囲に調整した後、カタラーゼが0.1～10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、特に0.1～3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度になるようにカタラーゼ含有水溶液を配合することによって調製することが好ましい。pH調整剤及びカタラーゼ含有水溶液の配合順序は、必ずしも上記順序に限定されないが、上記順序にすることによって、カタラーゼの活性を最大限保持することが可能になる。

[0020] 本発明の過酢酸系殺菌組成液は、脱塩処理に賦され、カタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下に低減されているカタラーゼ含有水溶液を用いているため、塩化物イオン濃度が10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下に低減されている。そのため、殺菌装置におけるステンレス鋼製の配管等の腐食を生じることがない。

本発明の過酢酸系殺菌組成液は、従来公知の過酢酸系殺菌剤を用いた殺菌方法に用いられていた方法と同様に使用することができる。

実施例

[0021] (カタラーゼ含有水溶液の調製)

カタラーゼとして、レオネットFプラス(ナガセケムテック株式会社製、カ

カタラーゼ濃度：4 mg/ml、塩化物イオン濃度：34 mg/ml)を使用し、UF膜（旭化成株式会社製：マイクロザUFモジュール、ACV-3010）にて脱塩処理を行い、塩化物イオン濃度を0 mg/mlにした。次いで、イオン交換水で希釈した後、塩化ナトリウムを配合して、表1～3及び5に示すカタラーゼ濃度、塩化物イオン濃度のカタラーゼ含有水溶液となるよう調製した。

表2、表3、表5に示す保存料は、前記カタラーゼ含有水溶液の調製において、イオン交換水で希釈した後、各表に示す濃度となるよう配合する。また、表3に示すカタラーゼ含有水溶液の処理は、65℃-1分加熱後直ぐに50℃に冷却を行う加熱殺菌処理、または、メルクミリポア社製ミリパック60フィルターユニット（フィルター孔径：0.45 μm）による濾過処理を行った。

[0022] （カタラーゼ含有殺菌組成液の調製）

殺菌組成液の調製方法は、殺菌組成液の原液として、過酢酸系殺菌剤 オキシペール100（日本パーオキサイド株式会社製：過酢酸10.2重量%、酢酸20.6重量%、過酸化水素17.2重量%）を用い、過酢酸濃度がおよそ1000 ppm、2000 ppm、3000 ppm、15000 ppmとなるようイオン交換水で希釈した。次いで、前述の方法によりカタラーゼ濃度4 mg/ml、塩化物イオン濃度0 mg/mlの濃度に調整したカタラーゼ含有水溶液と塩化ナトリウムを用い、過酢酸系殺菌組成液全体量に対してのカタラーゼ濃度、塩化物イオン濃度が表4に示す濃度となるようカタラーゼ含有水溶液を配合した。

尚、表4に記載した過酢酸濃度の数値は、上述した殺菌組成液のイオン交換水希釈の後、カタラーゼ含有水溶液を配合し、カタラーゼの反応が終了した時点での測定値である。

[0023] （カタラーゼ含有水溶液成分、殺菌組成液成分の測定方法）

1. カタラーゼ濃度

Invitrogen社製Nano Orange（登録商標）Protein Quantitation Kitを

用い、Experimental Protocolに従い、表1及び表4は調整後の濃度のまま、表2、表3及び表5調整後のカタラーゼ含有水溶液を1000倍に希釈して測定を行い、表1～5に示した。

2. 塩化物イオン濃度

DIONEX社製イオンクロマトグラフ：DX-320を用い、表1及び表4は調整後の濃度のまま、表2、表3及び表5は調整後のカタラーゼ含有水溶液を100倍に希釈し、次の条件で測定した。

[0024] カラム : AS11-HC (4×250mm)

ガードカラム : AG11-HC (4×50mm)

温度 : 35℃

溶離液 : KOH水溶液 (グラジエント)

0-8分 (1mmol/L)、

8-10分 (1-7mmol/L)、

10-19分 (7-14mmol/L)、

19-23分 (14-23mmol/L)、

23-28分 (23-45mmol/L)、

28-35分 (45mmol/L)

流速 : 1.1mL/分

注入量 : 25μL

検出器 : 電気伝導度 (サプレッサー使用)

サプレッサー : エクスターナルモード、170mA

[0025] 3. 過酢酸濃度

カタラーゼ含有水溶液を配合終了後、過マンガン酸カリウム-ヨウ素法によって測定した。すなわち、試料を硫酸酸性下で過マンガン酸カリウム滴定を行い、過酸化水素濃度を測定した後、ヨウ化カリウム及びデンプン指示薬を加えて、チオ硫酸ナトリウム滴定を行い、過酢酸濃度を測定した。

上述したカタラーゼ含有水溶液の反応終了時間については、過酢酸系殺菌組成液のカタラーゼ含有水溶液を配合後5分以降から5分おきに測定し、経

時測定における過酸化水素濃度の減少が見られなくなった時を反応終了として、過酢酸濃度とした。

4. 過酸化水素濃度

過酸化水素濃度は、過酢酸系殺菌剤にカタラーゼ含有水溶液を配合する前の濃度について記した。測定方法は、上述した3. 過酢酸濃度の通りである。

[0026] (評価方法)

1. 腐食の有無（腐食性評価）

殺菌装置配管として用いるSUSステンレスパイプ（直径4 cm、長さ10 cm）を調整後のカタラーゼ含有水溶液、もしくは調整後のカタラーゼ含有殺菌組成液に浸漬し、40℃で6ヶ月保存した後、評価を行った。尚、過酢酸濃度は経時で変化するため、過酢酸濃度が2800 ppm以下になった時点で上述の初期の過酢酸系殺菌組成液に取り替えて浸漬し直すことで、過酢酸量が2800～3000 ppmに維持した。

評価は、当該ステンレスパイプの内外面を目視で観察し、錆や孔食などの腐食がないものを○、錆や孔食などの腐食はないが変色があるものを△、腐食があるものを×とした。

[0027] 2. 保存料配合、カタラーゼ含有水溶液の処理による保存性評価

以下に記載するA～Dのカタラーゼ含有水溶液について、AとBの菌数増加の差及びCとDの菌数増加の差が10倍未満であるものを○、10倍以上のものを×として評価した。菌数の測定は、A～Dのカタラーゼ含有水溶液1 mlをそれぞれ標準寒天培地20 mlに混釈して35℃で48時間培養した後、菌数を測定した。結果を表2及び表3に示す。

A：脱塩処理を行った直後のカタラーゼ含有水溶液

（カタラーゼ濃度4.0 mg/ml、塩化物イオン濃度0.4 mg/ml、塩化物イオン濃度／カタラーゼ濃度＝0.1）

B：Aの脱塩処理後、30℃で1週間保存したカタラーゼ含有水溶液

C：Aの脱塩処理後、表2及び表3に示す保存料配合、加熱殺菌処理、濾

過処理を行った直後のカタラーゼ含有水溶液

D : Cの配合、各処理を行った後、30℃で1週間保存したカタラーゼ含有水溶液

[0028] 3. 殺菌効果

容器として500mlポリエチレンテレフタレートボトル（以下、ボトルと記す）を使用し、供試菌として*Bacillus cereus* ATCC 9139を用いて菌液を作成し、ボトル内面に10⁶cfu/ボトルとなるよう噴霧器から均一に吹き付けた後、ボトルを乾燥させて評価用ボトルを作製した。次いで、カタラーゼ反応終了直後の過酢酸系殺菌組成液を65℃に温度調節し、評価用ボトル内に噴霧し、8秒接触させた後、滅菌水を用いてボトル内面を洗浄し、洗浄に用いた滅菌水を標準寒天培地を用いてメンブレンフィルター法により生存菌数を計測した。初菌数及び生残菌数より、下記式より殺菌効果（D）を求めた。D値が6D以上の場合は殺菌効果が高く○、6D未満の場合は殺菌効果が低く×とした。尚、試験回数はn=3で実施し、平均生残菌数を生残菌数として殺菌効果を評価した。

$$D = \text{LOG} (N_0 / N)$$

式中、N₀は初菌数であり、Nは生残菌数である。

[0029] 4. エタノール配合による安定性評価

脱塩処理後に表2、表5に示す保存料を配合したカタラーゼ含有水溶液のカタラーゼ活性を、作成直後と25℃で3か月保存した後、とで比較した。

25℃-3か月保存後のカタラーゼ活性が、作成直後のカタラーゼ活性の90%以上を保持した場合を◎、80%以上を保持した場合を○、80%以上保持できなかった場合を×とした。

尚、カタラーゼ活性の測定方法は以下のとおりである。

（カタラーゼ活性測定方法）

30%過酸化水素水を50mMリン酸塩緩衝液（pH7）にて約800倍に希釈した過酸化水素基質を試験管に5ml入れ、30℃の恒温水槽で20分間保温しておき、測定に適した濃度まで希釈（希釈倍数n）したカタラー

ゼ含有水溶液を 1 m l 加えてよく振りまぜ、直ちに 30℃の恒温水槽に入れて反応を開始させる。反応開始から正確に 5 分後に 1 N 硫酸溶液 2 m l を加えて高温水槽から取り出し、よく振りまぜて反応を止める。次いで 10%ヨウ化カリウム溶液を 1 m l、1%モリブデン酸アンモニウム溶液を 1 滴及び指示薬として 0.5%デンプン試薬を 5 滴加え、この溶液を攪拌しながら、1/200 N チオ硫酸ナトリウム溶液（定量用）で滴定し、サンプルの滴定値 T_s を求めた。

また、ブランクの滴定値 T_0 は、前述した 1 N 硫酸溶液とカタラーゼ含有水溶液の順番を逆にし、前述と同様の操作により滴定して求めた。

カタラーゼ活性 ($U/m l$) は、以下の計算方法により求めた。

カタラーゼ活性 ($U/m l$) = $(T_0 - T_s) \times 2.5 \times n \times f / 5$ (分)

* 1/200 N チオ硫酸ナトリウム 1 m l = 2.5 μ M

過酸化水素

n : 希釈倍数

f = 1/200 N チオ硫酸ナトリウムのファクター

T_0 = ブランクの滴定値 (m l)

T_s = サンプルの滴定値 (m l)

[0030] 5. 総合評価

上記保存性評価が○で安定性評価が◎ならば、総合評価は◎であり、保存性評価が○で安定性評価が○ならば、総合評価は○であり、保存性評価又は安定性評価の何れか一方でも×ならば、総合評価×とした。

[0031] (実施例 1～8 及び比較例 1)

カタラーゼ含有水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合の違いによる殺菌装置配管等への腐食性について調べた。脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液を用い、表 1 に示すように、カタラーゼ濃度 1～10 μ g/m l に対して塩化物イオン濃度が 0～15 μ g/m l になるよう塩化ナトリウムを配合し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0032]

[表1]

	カタラーゼ含有水溶液			評価 腐食の有無
	カタラーゼ濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	塩化物イオン濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	カタラーゼ量： 塩化物イオン量	
実施例 1	10	0	1:0	○
2	10	1	1:0.1	○
3	10	5	1:0.5	○
4	10	10	1:1	△
5	1	0.5	1:0.5	○
6	1	1	1:1	○
7	5	2.5	1:0.5	○
8	5	5	1:1	○
比較例 1	10	15	1:1.5	×

[0033] (実施例 9 ～ 16)

脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液に保存料を配合した場合の保存性及び安定性について調べた。脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液をカタラーゼ濃度 4 mg/ml 、塩化物イオン濃度 0.4 mg/ml に調製した後、表 2 に示すように、デヒドロ酢酸ナトリウム 0.1 重量％、 0.4 重量％、パラオキシ安息香酸エステル 0.05 重量％、 0.3 重量％、安息香酸ナトリウム 0.05 重量％、 0.3 重量％、ポリリジン 0.005 重量％、 0.5 重量％をそれぞれ配合し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0034]

[表2]

	カタラーゼ含有水溶液						評価		
	カタラーゼ 濃度 (mg/ml)	塩化物イオン 濃度 (mg/ml)	保存料濃度 (wt%)				エタノール 濃度 (wt%)	保存性	安定性
			デヒドロ酢酸 ナトリウム	安息香酸エステル	パラオキシ 安息香酸	安息香酸 ナトリウム			
実施例 9			0.1	—	—	—	—	○	○
10			0.4	—	—	—	—	○	○
11			—	0.05	—	—	—	○	○
12	4	0.4	—	0.3	—	—	—	○	○
13			—	—	0.05	—	—	○	○
14			—	—	0.3	—	—	○	○
15			—	—	—	—	0.005	○	○
16			—	—	—	—	0.5	○	○

[0035] (実施例 17～24 及び比較例 2)

脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液に加熱殺菌処理及び／又は濾過処理を行った場合の保存性について調べた。脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液をカタラーゼ濃度 4 mg/ml、塩化物イオン濃度 0.4 mg/ml に調製した後、表 3 に示すように、保存料であるデヒドロ酢酸ナトリウムを 0 重量%、0.4 重量%を配合する前と後に、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理を行い、評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0036] [表3]

	カタラーゼ含有水溶液中の保存料			カタラーゼ含有水溶液の処理				評価
	カタラーゼ濃度 (mg/ml)	塩化物イオン濃度 (mg/ml)	デヒドロ酢酸ナトリウム濃度 (wt%)	加熱殺菌		ろ過		
				保存料添加前	保存料添加後	保存料添加前	保存料添加後	
実施例 17	4	0.4	0	○		-		○
18				-		○		○
19				○		○		○
20			0.3	-	-	-	-	○
21				○	-	-	-	○
22				-	○	-	-	○
23				-	-	○	-	○
24				-	-	-	○	○
比較例 2		0	-		-		×	

[0037] (実施例 25～36 及び比較例 3)

カタラーゼ含有水溶液を配合した殺菌組成液について、カタラーゼ含有水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合の違いによる殺菌装置配管等への腐食性及び殺菌効果について調べた。表 4 に示すように、過酢酸濃度を 1000～15000 ppm 程度、カタラーゼ含有水溶液の配合前の過酸化水素濃度を 1700～24000 ppm 程度になるよう調製した殺菌組成液に、殺菌組成液中のカタラーゼ濃度が 1～10 µg/ml、塩化物イオン濃度が 0～12 µg/ml になるように、脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液と塩化ナトリウムを配合し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0038]

[表4]

	過酢酸系殺菌液				評価	
	過酢酸濃度 (ppm)	過酸化水素濃度 (カタラーゼ配合前) (ppm)	カタラーゼ濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	塩化物イオン濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	腐食の有無	殺菌効果
実施例 25	1105	1790	10	10	Δ	$\bigcirc$
26			5	5	$\bigcirc$	$\bigcirc$
27			1	1	$\bigcirc$	$\bigcirc$
28			10	10	Δ	$\bigcirc$
29	2103	3480	5	5	$\bigcirc$	$\bigcirc$
30			1	1	$\bigcirc$	$\bigcirc$
31			10	10	Δ	$\bigcirc$
32	3047	4905	5	5	$\bigcirc$	$\bigcirc$
33			1	1	$\bigcirc$	$\bigcirc$
34			10	10	Δ	$\bigcirc$
35	15042	24586	5	5	$\bigcirc$	$\bigcirc$
36			1	1	$\bigcirc$	$\bigcirc$
比較例 3	3047	4905	10	12	$\times$	$\bigcirc$

[0039] (実施例 37～52)

脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液に保存料を配合した場合の保存性及び安定性について調べた。脱塩処理を行ったカタラーゼ含有水溶液をカタラーゼ濃度 4 mg/ml 、塩化物イオン濃度 0.4 mg/ml に調製した後、表5に示すように、デヒドロ酢酸ナトリウム 0.1 重量%、 0.4 重量%、パラオキシ安息香酸エステル 0.05 重量%、 0.3 重量%、安息香酸ナトリウム 0.05 重量%、 0.3 重量%、ポリリジン 0.005 重量%、 0.5 重量%をそれぞれ配合すると共に、エタノール 3 重量%、 5 重量%、 10 重量%を配合したカタラーゼ含有水溶液（実施例 37～46）、或いは、表5に示すように、デヒドロ酢酸ナトリウム 0.1 重量%、パラオキシ安息香酸エステル 0.05 重量%、安息香酸ナトリウム 0.05 重量%、ポリリジン 0.005 重量%を組み合わせで配合すると共に、エタノール 5 重量%の配合又は無配合のカタラーゼ含有水溶液（47～52）について評価を行った。結果を表5に示す。

[0040]

[表5]

	カタラーゼ含有水溶液						評価			
	カタラーゼ 濃度 (mg/ml)	塩化物イオン 濃度 (mg/ml)	保存料濃度 (wt%)				エタノール 濃度 (wt%)	保存性	安定性	総合
			デヒドロ酢酸 ナトリウム	パラオキシ 安息香酸エステル	安息香酸 ナトリウム	ポリリジン				
37	4	0.4	0.1	—	—	—	3	○	◎	◎
38			0.1	—	—	—	5	○	◎	◎
39			0.1	—	—	—	10	○	◎	◎
40			0.4	—	—	—	5	○	◎	◎
41			—	0.05	—	—	5	○	◎	◎
42			—	0.3	—	—	5	○	◎	◎
43			—	—	0.05	0.05	5	○	◎	◎
44			—	—	—	0.3	5	○	◎	◎
45			—	—	—	—	5	○	◎	◎
46			—	—	—	—	0.005 0.5	5	○	◎
47	4	0.4	0.1	0.05	—	—	—	○	○	○
48			0.1	0.05	0.05	—	—	○	○	○
49			0.1	0.05	0.05	0.005	—	○	○	○
50			0.1	0.05	—	—	5	○	◎	◎
51			0.1	0.05	0.05	—	5	○	◎	◎
52			0.1	0.05	0.05	0.005	5	○	◎	◎

産業上の利用可能性

[0041] 本発明のカタラーゼ含有水溶液は、水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下に低減されているため、ステンレス製の配管やタンク等の殺菌装置に用いられる殺菌剤に有効に利用できる。

また特定の食品保存料の添加、或いは加熱殺菌処理及び／又は濾過処理に賦することによって、塩化物イオンが低減された状態でカタラーゼ含有水溶液の保存性及び安定性が向上されているため、大量生産が可能であり、経済性に優れる。

更に本発明のカタラーゼ含有水溶液を添加して成る殺菌組成液は、カタラーゼにより過酸化水素を効率よく分解し、殺菌能力を維持できると共に、腐食の発生のおそれもないことから、経済性及び衛生性に優れ、大量生産される食品容器等の殺菌に好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 殺菌剤に配合するためのカタラーゼを含有する水溶液であって、水溶液中のカタラーゼに対する塩化物イオンの重量割合が1以下であることを特徴とする殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項2] 前記塩化物イオンが塩化ナトリウム由来である請求項1記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項3] 保存料を含有して成る請求項1又は2に記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項4] 請求項3記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理して成る殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項5] 請求項1又は2記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を、加熱殺菌処理及び／又は濾過処理して成る殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項6] 請求項5記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液に、保存料を配合して成る殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項7] 前記保存料が、デヒドロ酢酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム、ポリリジンの少なくとも1種である請求項3，4，6の何れかに記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項8] 更にエタノールを含有して成る請求項7記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液。
- [請求項9] 請求項1～8の何れかに記載の殺菌剤配合用カタラーゼ含有水溶液を、過酢酸、酢酸、過酸化水素を含有する過酢酸系殺菌剤に配合して成る殺菌組成液。
- [請求項10] 塩化物イオン濃度が $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下である請求項9記載の殺菌組成液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N37/16(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01N63/00(2006.01)i,
A01P3/00(2006.01)i, A23L3/3463(2006.01)i,
A23L3/3571(2006.01)i,
A23L3/358(2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i, B65B55/10(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N37/16, A01N25/02, A01N59/00, A01N63/00, A01P3/00, A23L3/3463, A23L3/3571,
A23L3/358, A61L2/18, B65B55/10

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-517946 A (Ecolab Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraphs [0014] to [0022] & US 2009/0269324 A1 & US 2009/0263539 A1 & US 2011/0274800 A1 & US 2012/0321510 A1 & US 2013/0022496 A1 & US 2013/0330313 A1 & US 2014/0134047 A1 & EP 2293693 A2 & WO 2009/127986 A2 & WO 2009/128049 A2	1-10
Y	JP 2009-269002 A (Organo Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0027] to [0035] (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2014 (29.05.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/33496 A1 (Morinaga Milk Industry Co., Ltd.), 08 July 1999 (08.07.1999), page 2, lines 26 to 28 & JP 4187181 B2 & US 6375809 B1 & EP 1043033 A1	1-10
Y	JP 64-011552 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 17 January 1989 (17.01.1989), page 2, upper right column, lines 10 to 15 (Family: none)	1-10
Y	JP 09-512040 A (Ecolab Inc.), 02 December 1997 (02.12.1997), page 27, lines 14 to 16 & JP 8-311495 A & US 6257253 B1 & US 6302968 B1 & EP 756620 A1 & WO 1995/028471 A1	4-7
Y	JP 2004-256408 A (Nagase Chemtex Corp.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; paragraph [0013] (Family: none)	7
P,X	WO 2014/020961 A1 (Toyo Seikan Group Holdings, Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0014] to [0018], [0020] to [0021] & JP 5413545 B1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A01N37/16(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01N63/00(2006.01)i,
A01P3/00(2006.01)i, A23L3/3463(2006.01)i, A23L3/3571(2006.01)i, A23L3/358(2006.01)i,
A61L2/18(2006.01)i, B65B55/10(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. A01N37/16, A01N25/02, A01N59/00, A01N63/00, A01P3/00, A23L3/3463, A23L3/3571, A23L3/358, A61L2/18,
B65B55/10

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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)

C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

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
Y	JP 2011-517946 A (イーコラブ インコーポレイティド) 2011.06.23, 特許請求の範囲, 段落 0014-0022 & US 2009/0269324 A1 & US 2009/0263539 A1 & US 2011/0274800 A1 & US 2012/0321510 A1 & US 2013/0022496 A1 & US 2013/0330313 A1 & US 2014/0134047 A1 & EP 2293693 A2 & WO 2009/127986 A2 & WO 2009/128049 A2	1-10
Y	JP 2009-269002 A (オルガノ株式会社) 2009.11.19, 段落 0027-0035 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.05.2014

国際調査報告の発送日

10.06.2014

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)

村守 宏文

4 H

9729

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

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	WO 99/33496 A1 (森永乳業株式会社) 1999.07.08, 第2頁第26-28行 & JP 4187181 B2 & US 6375809 B1 & EP 1043033 A1	1-10
Y	JP 64-011552 A (旭電化工業株式会社) 1989.01.17, 第2頁右上欄第10-15行 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 09-512040 A (エコラボ インコーポレイテッド) 1997.12.02, 第27頁第14-16行 & JP 8-311495 A & US 6257253 B1 & US 6302968 B1 & EP 756620 A1 & WO 1995/028471 A1	4-7
Y	JP 2004-256408 A (ナガセケムテックス株式会社) 2004.09.16, 特許請求の範囲, 段落 0013 (ファミリーなし)	7
P, X	WO 2014/020961 A1 (東洋製罐グループホールディングス株式会社) 2014.02.06, 特許請求の範囲, 段落 0014-0018, 0020-0021 & JP 5413545 B1	1-10