

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5009904号
(P5009904)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月8日 (2012. 6. 8)

(51) Int. Cl.		F I	
AO 1 N 25/34	(2006. 01)	AO 1 N 25/34	A
AO 1 N 37/10	(2006. 01)	AO 1 N 37/10	
AO 1 N 37/06	(2006. 01)	AO 1 N 37/06	
AO 1 N 63/02	(2006. 01)	AO 1 N 63/02	D
AO 1 N 65/00	(2009. 01)	AO 1 N 65/00	A

請求項の数 14 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-515062 (P2008-515062)	(73) 特許権者	500242786
(86) (22) 出願日	平成18年3月24日 (2006. 3. 24)		フラウンホファー ゲセルシャフト ツー
(65) 公表番号	特表2008-545761 (P2008-545761A)		ル フェールデルンク ダー アンゲヴァ
(43) 公表日	平成20年12月18日 (2008. 12. 18)		ンテン フォルシュング エー. ファオ.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/002701		ドイツ連邦共和国 80686 ミュンヘ
(87) 国際公開番号	W02006/133754		ン, ハンサシュトラーセ 27ツェー
(87) 国際公開日	平成18年12月21日 (2006. 12. 21)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成20年11月6日 (2008. 11. 6)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	102005027347.5	(74) 代理人	100096183
(32) 優先日	平成17年6月13日 (2005. 6. 13)		弁理士 石井 貞次
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節
		(74) 代理人	100125508
			弁理士 藤井 愛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌効果被覆を技術的表面の上に作製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抗菌性作用物質を放出する層を技術的表面の上に作製するための方法であって、下記のプロセス工程、即ち

- ポリ酢酸ビニル、保存剤として使用する抗菌効果物質又は抗菌効果物質の混合物、及び溶媒として使用するエタノール・水混合物、酢酸エチル又はアセトンから溶液を調製し、
- 溶液を技術的表面に塗布し、
- 技術的表面に塗布された溶液を乾燥して層を形成することを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

保存剤として安息香酸、ソルビン酸、ナタマイシン、バクテリオシン、植物抽出物又はこれらの混合物の少なくとも1種を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶液が活性調整剤として乳酸又はクエン酸を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

溶液が溶媒に対して 60 重量%以下のポリ酢酸ビニルを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

溶液が溶液に含まれるポリ酢酸ビニルに対して 40 重量%以下の保存剤を含むことを特

徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

溶液が溶液に含まれる保存剤に対して 5 重量%以下の活性調整剤を含むことを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

溶媒が混合比 80 : 20 ~ 100 : 0 重量%のエタノール・水混合物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

温度 20 ~ 50 で混合することによって溶液の調製を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

浸漬、プリント、ニス引き又は吹きつけ法により、もしくは刷毛、ブレード又は波形ロールにより、溶液を技術的表面に塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

技術的表面として食品保存手段、日用品又は医療分野で使われる手段の表面が使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

食品保存手段としてフィルム及び/又はプラスチック、紙、金属又は天然物質製の容器が使用されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

溶液を技術的表面に塗布する前に、技術的表面を電気分極することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

コロナ法によって電気分極を生じさせることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

表面に塗布した溶液の乾燥を 60 以下の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は抗菌効果被覆を技術的表面の上に作製するための方法に関する。本方法は食品又は包装材製造業で、特に腐敗しやすい食品の包装のために適用される。さらに表面区域を細菌、真菌、ウイルス、リケッチア又は病原菌による汚染から守ることが重要なすべての分野、例えば医療、製薬、生物学、日用品、家事又は繊維産業で本方法を使用することが可能である。

【背景技術】

【0002】

上記の類別の被覆は周知のように食品包装において、包装された食品を微生物、例えば細菌、真菌又はその他の病原菌の蔓延から守るために使用される。抗菌被覆付き包装材料を使用することによって、特に腐敗しやすい食品を高品質の状態ですべて長時間貯蔵することができる。さらに包装した食品の表面又は中に病原体が発生する危険が減少する。

40

【0003】

抗菌効果被覆は典型的にはマトリックス状に形成されたベース層とその中に組み込まれた作用又は阻害物質を有し、作用又は阻害物質は微生物と接触すれば、これを殺し、又はその増殖を阻止又は抑制する。現在、抗菌効果膜の基本的に 2 つの機能原理が知られている。

【0004】

第 1 の機能原理は、抗菌性作用及び阻害物質が揮発性、即ち気化しやすい性質を有し、初めはマトリックス状に形成されたベース層に組み込まれているが、時がたつにつれてマ

50

トリックス材料から放出されるのが特徴である。その結果被覆された表面の近辺区域に抗菌効果が生じるだけでなく、作用及び阻害物質はベース層から放出されることによって全包装容積に抗菌効果を発揮する。この機能原理に適した抗菌作用物質は、ヨーロッパ地域では使用できない(例えば二酸化塩素は毒性があるため、エタノールは不都合な官能的性質があるため)。

【0005】

第2の機能原理ははるかに広く普及しており、抗菌効果のある作用及び阻害物質がベース層から自力で逸出し得ないように、ベース層に立体的に固定されている。マトリックス状に形成された層材料に組み込まれた作用及び阻害物質の抗菌効果は、特に食品と抗菌被覆した表面との接触によって発揮される。その際作用及び阻害物質はマトリックス材料の表面を通して食品の表面に拡散することができるから、被覆の抗菌効果はおおむね拡散動力学によって決まる。

10

【0006】

抗菌被覆付き食品包装材による食品の包装に関連して、近年多数の作用及び阻害物質並びに放出機構が研究された。Innovative Food Science & Emerging Technologies 3(2002) 113-126所載のPaola Appendini及びJoseph H. Hotchkissの刊行物：'Review of antimicrobial food packaging'(抗菌性食品包装の概観)はその概観を伝えている。

【0007】

ところが抗菌効果被覆の作製のための従来周知の方法は、技術的に手数を掛けて製造しなければならず、従って高価であるか、又は使用される出発材料が十分な量で入手できず、又は出発材料及び/又は生じる製品材料が法的規定を満足しないという欠点がある。

20

【発明の開示】

【0008】

本発明の根底にあるのは、抗菌効果被覆を技術的表面に作製するための、技術的に簡単で、現行の法的義務を満足する、なるべく安価な方法を提示する課題である。本発明は特に食品包装並びに医療、製薬、生物学、日用品、家事又は繊維産業に関連し、微生物例えば細菌、真菌又は病原菌の生息を防止しなければならない技術的表面に抗菌効果被覆を作製するために適用されるものである。さらに本方法は慣用の設備で実施でき、従ってすでに使用中のコーティングシステムを活用することができるものである。

【0009】

発明の根底にある課題の解決策が請求項1に示されている。従属請求項及びその他の説明から発明思想の有利な特徴が明らかである。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明に基づく方法はおおむね3つのプロセス工程、即ち

a) 次の成分、即ちポリ酢酸ビニル、保存剤及び溶媒を完全に溶解した形で有する溶液の調製、

b) 技術的表面への溶液の塗布、

c) 表面に塗布した溶液の乾燥とともに抗菌効果層の形成を特徴とする。

40

【0011】

第1のプロセス工程で、ポリ酢酸ビニル、保存剤、溶媒の諸成分を有する溶液が調製される。溶媒として100%酢酸エチル又はとりわけエタノール/水混合比80:20~100:0重量%のエタノール・水混合物が使用される。エタノール・水混合物は技術的、生理的かつ環境適合溶媒として使用され、蒸発するが大部分が再び回収される。さらにアセトンも溶媒として適している。

【0012】

溶媒にまずポリ酢酸ビニルが加えられ、溶媒に完全に溶解される。ポリ酢酸ビニルは溶媒に簡単に溶け、ベース層としてそこに組み込まれる抗菌性作用又は阻害物質に対して非

50

常に優れた放出特性を有し、技術的表面に塗布した後に透明で柔軟なフィルム状ベース層を形成することから、作製される抗菌被覆のマトリックス状ベース層のための理想的な物質であることが判明した。溶液は溶媒の量に対して好ましくは60重量%以下のポリ酢酸ビニルを含む。

【0013】

続いて溶媒に保存剤が加えられる。保存剤は本来抗菌効果のある作用又は阻害物質に相当する。基本的に、本方法で使用できるこの種の作用又は阻害物質が多数知られている（Paola Appendini 及びJoseph H.Hotchkiss, Innovative Food Science & Emerging Technologies 3(2002) 115頁、表2を参照）。安息香酸、ソルビン酸、ナタマイシン、バクテリオシン（例えばナイシン又はペディオシン）、植物抽出物又はこれらの混合物が、特に適した作用又は阻害物質であることが判明した。特に安息香酸とソルビン酸は食品にも食品包装用プラスチックにも法律で許可されており、様々な微生物群、例えば細菌、酵母又は糸状菌に対して広範な抗菌スペクトルを有する。さらにこの2つの物質はポリ酢酸ビニルフィルムに高い濃度範囲まで溶け込んでおり、自身の結晶形成によりポリ酢酸ビニルフィルムの透明性に影響を及ぼすことはない。但し前述のように、食品法規で許可された他の周知の保存剤又はその混合物も使用することができる。溶媒、ポリ酢酸ビニル及び保存剤の諸成分を有する溶液は、溶液に含まれるポリ酢酸ビニルの量に対して40重量%以下の保存剤を含むことが好ましい。

10

【0014】

また、単数又は複数の保存剤が溶液に不離の形で存在するように、技術的表面及びその至近の周辺のpH値を調整する機能を有するいわゆる活性調整剤を溶液に加えてもよい。前述のように作用又は阻害物質に相当する保存剤は、不離状態でその抗菌効果を最もよく発揮することができる。意外なことに、活性調整剤としての乳酸又はクエン酸は安息香酸及び/又はソルビン酸と組み合わせて使用するのが特に適していることが判明した。溶液は、溶液に含まれる保存剤の量に対して5重量%以下の活性調整剤を含むことが好ましい。

20

【0015】

溶液の調製は、絶えず攪拌しつつ、場合によっては溶液の調製のために理想的な20～50の範囲の温度水準を保って行うことが好ましい。

【0016】

第2のプロセス工程では、混合され、場合によっては温度調整された溶液が技術的表面に塗布される。そのために技術的表面に液状媒質を適宜に塗布するために利用しうる原則としてすべての方法及び技術、例えば浸漬、プリント、ニス引き又は吹きつけ法並びに刷毛、ブレード又は波形ロールによる溶液の塗布が考えられる。溶液の塗布のために選ばれる技術は、被覆される表面の性状又は表面を有する物体の形状の種類による。例えばポリマーフィルム又は紙の被覆には慣用のニス引き法を使用できるが、カップ状の容器では吹きつけ法が好適である。

30

【0017】

とりわけ電氣的表面極性を有する技術的表面が表面と溶液の緊密な結合に適していることは、特に好都合であることが判明した。技術的表面の電気極性を電界によって発生又は変化することができる。溶液を塗布する前にコロナ放電によって技術的表面の電気分極を行うことが好ましい。

40

【0018】

第3のプロセス工程では技術的表面に塗布された溶液の乾燥が60以下の温度で行われる。乾燥によって溶媒が気化し、ポリ酢酸ビニルからなり、保存剤、即ち抗菌効果作用又は阻害物質が組み込まれたマトリックス状のベース層が形成される。

【0019】

こうして本発明に基づく方法によって抗菌効果被覆を技術的表面の上に作製することができる。抗菌効果被覆はベース層として単数又は複数の抗菌効果作用又は阻害物質を組み込んだポリ酢酸ビニルを有し、作用又は阻害物質は時がたつにつれてマトリックス材料か

50

ら放出される。そのために技術的表面として食品包装の表面、特にフィルム表面及び/又はプラスチック、紙、金属又は天然物質製の容器の表面が考えられる。さらに本発明に基づく被覆は医療、製薬、生物学、日用品、家事又は繊維産業の分野の、微生物例えば細菌、真菌又はその他の病原菌の生息を防止しようとする技術的表面にも適用される。

【0020】

また本発明に基づく方法によれば安価な、任意の量が入手可能な、食品法規で許可された出発物質を使用して、簡単な慣用の技術的手段で抗菌効果被覆を技術的表面に塗布することが可能である。

【0021】

次に下記の実施例に基づき、但し全般的発明思想を限定することなく、本発明を説明する。

【実施例】

【0022】

まず粉末状又は顆粒状で得られるポリ酢酸ビニル10gと、混合比95:5重量%のエタノール及び水の混合物からなる溶媒100gをかき混ぜ、30~40℃に熱して、ポリ酢酸ビニルが完全に溶解した形になるようにして透明な溶液を調製する。続いて溶液に含まれるポリ酢酸ビニルに対して10重量%のソルビン酸(保存剤)、即ち1gのソルビン酸及び溶液に含まれる保存剤の量に対して0.1重量%の乳酸、即ち0.001gの乳酸を溶液に加える。短時間の後に透明な溶液が生じる。次に溶液をポリオレフィンからなるベースフィルムに塗布し、ブレードでその表面に広げる。そのとき使用されるブレードに 20
応じて、塗布される溶液の40~100µmの層厚が生じる。塗布された溶液がベースフィルムによく付着するように、溶液の塗布の前にコロナ法によりベースフィルム表面に約40dyn/cm²の表面電圧を生じさせることが好ましい。特にここで使用されるポリオレフィンのベースフィルムの場合、これはフィルムと塗布された溶液との間の付着性の顕著な改善をもたらす。

【0023】

ベースフィルム上に移された溶液を次に50℃の温度で約5分間乾燥する。適用される乾燥法によっては、その他のパラメータ、例えば供給される空気量又は大気湿度を考慮しなければならない。乾燥工程中に温度限界として60℃の温度を超えてはならない。乾燥時にポリマーフィルム上に透明で柔軟な被覆が形成される。冷却の後にその抗菌効果を例 30
えば改良寒天拡散テストで検査することができる。このテストは4工程からなる。即ち

1. 無菌寒天層入りのペトリ皿を準備する、
2. 被覆区域と無被覆区域があるテストフィルムを寒天層の上に張る、
3. 試験病原菌を含む寒天をテストフィルムに塗布する、
4. 保温し、評価する。

【0024】

抗菌効果のある、即ち溶液で被覆したポリオレフィンフィルムは試験生物*Saccharomyces cerevisiae*(パン酵母)を使用した上記の寒天拡散テストで、テストフィルムの被覆した表面区域では微生物の生息が起こらないことを示す。グラム陽性及びグラム陰性菌、真菌及び微生物学のその他の領域の微生物に対しても、上記の方法で調製した被覆付きフィルムは阻害効果を示す。さらにその場合被検被覆は使用された保存剤の約20~40mg/m²を2日で放出することが、測定によって明らかになった。 40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 0 1 P 3/00	(2006.01)	A 0 1 P 3/00	
A 0 1 N 37/02	(2006.01)	A 0 1 N 37/02	
A 0 1 N 37/04	(2006.01)	A 0 1 N 37/04	
A 0 1 N 25/04	(2006.01)	A 0 1 N 25/04	1 0 3

(72)発明者 サンドマイアー, ディエター
 ドイツ連邦共和国 9 1 0 8 0 ウッテンロイス, マルコマニアヴェーク 1 0 アー

(72)発明者 ケンシュボック, エヴァ
 ドイツ連邦共和国 8 1 3 7 5 ミュンヘン, シュティフツボーゲン 7 5

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 特開昭63-297301(JP,A)
 特開昭50-142727(JP,A)
 国際公開第03/101196(WO,A1)
 特開2004-346291(JP,A)
 国際公開第2004/052961(WO,A1)
 特開2004-059912(JP,A)
 特表2003-529630(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A01N 25/00-65/48