(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/121539 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 77/04 (2006.01) *C09D 177/04* (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051173

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 15 日(15.01.2016)

(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 2015-012087 2015 年 1 月 26 日(26.01.2015) JP

(71) 出願人: 国立大学法人高知大学(KOCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7808520 高知県高知市曙町２丁目５番１号 Kochi (JP). 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 芦内 誠(ASHIUCHI, Makoto); 〒7808520 高知県高知市曙町２丁目５番１号 国立大学法人高知大学内 Kochi (JP). 白馬 弘文(HAKUBA, Hirofumi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 柴谷 滋郎(SHIBATANI, Shigeo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 小林 久人(KOBAYASHI, Hisato); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (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, 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, ST, 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)）

WO 2016/121539 A1

(54) **Title**: COMPOSITION WITH RESISTANCE TO WATER AND ORGANIC SOLVENT

(54) 発明の名称 : 耐水耐有機溶媒性組成物

(57) **Abstract**: Antibacterial materials for application to hygienic equipment, etc. are strongly required to have not only water resistance but also resistance to organic solvents including lower alcohols and to have higher performance which makes the antibacterial activity last stably over a long period. It is also desired to create an environmentally friendly material having biodegradability. The composition according to the present invention is characterized by comprising poly-γ-glutamic acid and dequalinium.

(57) 要約: 衛生設備などへ使用する抗菌素材には、耐水性に加えて低級アルコールなどに対する有機溶媒耐性を有し、抗菌性を長期間、安定的に保つための高性能化が強く望まれる。さらには、生分解性を備えた環境調和型の素材の創出も望まれる。本発明に係る組成物は、ポリ－γ－グルタミン酸とデカリニウムを含むことを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 耐水耐有機溶媒性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐水性と耐有機溶媒性に優れる抗菌性組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、我が国での高齢化社会や世界的人口増加が見込まれる中、健康で安全な生活を過すためには、食品・医療などのライフサイエンス分野において、衛生環境の改善が求められている。介護現場や医療現場など、食品を扱う現場では、度々、食中毒やウイルス感染症が発生、蔓延することがあり、年々、従事者の衛生に対する関心が高まりつつある。このような背景の下、食中毒や感染症などの原因となる病原性の微生物を予防的に抑制する目的で、抗菌材料の高機能化が強く要望されている。

[0003] 一般的に、食品加工や医療の現場での使用設備への抗菌性の付与は、設備表面へ抗菌剤を噴霧、塗布することで実施されている。しかしながら、一般的な抗菌剤は、湿気や水などの外部環境によって抗菌成分が除々に劣化したり流失するため、抗菌効果が安定的に持続しないものが多い。

[0004] 抗菌材料に使用される抗菌剤は、無機系抗菌剤、有機系抗菌剤、天然系抗菌剤に大別される。無機系抗菌剤としては、銀、銅、亜鉛などの金属イオンが古くから知られている。特に銀イオンは、抗菌効果の持続性が高く耐熱性にも優れているので、プラスチック等に配合する際の成形加工に適している。しかし銀イオンは、真菌類に対する抑制効果が弱いことが欠点である。

[0005] 有機系抗菌剤としては、含窒素系抗菌剤、含硫黄系抗菌剤、含リン系抗菌剤などの化学合成品が挙げられ、建材、農薬、水産などの産業用資材に使用される。その中でも第四級アンモニウム塩は、より安全性が高いため、医療や食品などの衛生分野を中心に使用されている。しかし、これらの抗菌剤は高い水溶性を有するために基材への接着性が悪く、表面塗装、配合、複合化

が困難であり、無機系抗菌剤と比べて加工性が大きく劣るものである。即ち、基材へ有機系抗菌剤を配合しても、抗菌成分が水により溶出してしまい、抗菌性が持続しない。一方、キトサン、カテキン、ヒノキチオールといった天然系抗菌剤は高い安全性を有し、使用者に安心を与えるものであるが、化学合成品よりも製造コストが高く、耐熱性や加工性が悪い点でも依然として課題が残る。

[0006] 上記の問題を解決するため、基材へ第四級アンモニウム塩を固定化する技術が知られている。例えば特許文献１には、オクタデシルジメチル（３－トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライドを含む組成物が開示されている。当該発明は、ガラスやセルロースなど酸素官能基を含む基材に対し、オクタデシルジメチル（３－トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライドを固着させる技術である。即ち、分子中の３－トリエトキシシリル基が基材表面の酸素官能基と化学的に結合し、接着するものである。しかし、本化合物の対アニオンである塩化物イオンは、鉄を含有する基材に対して強い腐食性を示すため、防腐食性が課題となる。

[0007] かかる現状を鑑みると、抗菌材料としては、十分な抗菌性を有し、さらに、抗菌持続性が高く、人体への安全性、低環境負荷、簡便な加工性、低腐食性といった高機能化が望まれる。

[0008] 上記の問題を解決する抗菌剤として、特許文献２には、ポリ－γ－グルタミン酸イオンと第四級アンモニウムイオンから形成されるイオンコンプレックス（以下、「ＰＧＡＩＣ」と記載することもある）が記載されている。当該イオンコンプレックスは水に不溶性のポリマーであり、有機系抗菌剤と同等の抗菌性や安全性を有し、基材との接着性が高く、表面塗装、配合、複合化が可能であるため、加工性に優れるものである。また、腐食性を有するハロゲンを含まないため、低腐食性に優れた素材である。さらには、当該イオンコンプレックスは、それ自体、プラスチック、フィルム、繊維などへ成型可能な物性を有している。当該特許文献には、イオンコンプレックスから成形されたフィルムが、抗菌性をも有する材料としての有用性も有することが

記載されている。

[0009] 尚、ポリ－γ－グルタミン酸（以下、「ＰＧＡ」と記載することもある）は、微生物より産生されるバイオベースポリマーであり、グルタミン酸のα－アミノ基とγ－カルボキシ基がアミド結合で結ばれたポリアミノ酸である。ＰＧＡは納豆の糸引きの主成分として知られるようになったが、その魅力的な特性として、生分解性と接着性を兼ね備えている。さらには、化粧品に使用される天然保湿剤成分であり、皮膚への高い安全性を有している。

[0010] 特許文献３に記載のＰＧＡとヘキサデシルピリジニウム（以下、「ＨＤＰ$^+$」と記載することもある）から形成されるＰＧＡＩＣは、非共有結合であるイオン結合で形成されながらも、水不溶性である一方でアルコールに対する溶解性が高いため、ＰＧＡＩＣのアルコール溶液を基材へ噴霧または塗布することにより、基材表面上に抗菌性の高分子被膜を形成することが可能である。即ち、当該ＰＧＡＩＣを含有する高分子被膜は、基材との密着性と接着性が強く、さらに耐水性が高いため実用性を有している。一方、エタノールやイソプロピルアルコール等の低級アルコールは、食品加工現場での設備、医療現場での医療機器、医用器具、リネン、食器などの消毒剤や清拭剤として多用されている。これらの設備にて従来のＰＧＡＩＣを使用する場合、低級アルコールの影響によりＰＧＡＩＣが溶出して抗菌持続性が低下する可能性が懸念される。そのため、食品加工や医療の現場で使用される抗菌材料は、耐水性だけではなく、低級アルコール等の有機溶媒に対する耐久性をも備えねばならない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２０１１－９８９７６号公報

特許文献2：特開２０１０－２２２４９６号公報

特許文献3：特開２０１４－１２２２０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述したように、衛生設備などへ使用する抗菌素材には、耐水性に加えて低級アルコール等に対する有機溶媒耐性を有し、抗菌性を長期間、安定的に保つための高性能化が強く望まれる。さらには、生分解性を備えた環境調和型の素材の創出も望まれる。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、塩化デカリニウムと呼ばれる二頭型第四級アンモニウム塩とＰＧＡとで塩を形成することにより、水に対して不溶化するのみならず、おそらくはデカリニウムがＰＧＡ分子を架橋する作用も有することから、消毒などに用いられる低級アルコールなどの有機溶媒に対しても耐性を示すようになることを見出し、抗菌性新素材である「ＰＧＡデカリニウム」の開発に成功した。即ち、本発明に係るＰＧＡデカリニウムが耐水性のみならず低級アルコール等に対する耐有機溶媒性に優れ、さらには抗菌被膜基材などとして十分な抗菌作用を安定的に示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 以下、本発明を示す。

[0015] ［１］ ポリ－γ－グルタミン酸とデカリニウムを含むことを特徴とする組成物。

[0016] ［２］ ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸のうちＬ－グルタミン酸の占める割合が９０％以上である上記［１］に記載の組成物。

[0017] ［３］ ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸がＬ－グルタミン酸からなる上記［１］または［２］に記載の組成物。

[0018] ［４］ 水に不溶性である上記［１］～［３］のいずれかに記載の組成物。

[0019] ［５］ 有機溶媒に不溶性である上記［１］～［４］のいずれかに記載の組成物。

[0020] ［６］ 少なくともポリ－γ－グルタミン酸を含有する溶液、および、少なくともデカリニウムを含有する溶液とを含むことを特徴とするコーティン

グ剤。

[0021] ［７］ ポリ－γ－グルタミン酸を含む溶液を基材に塗布する工程、および、デカリニウムを含む溶液を基材に塗布する工程を含むことを特徴とするコーティング方法。

[0022] ［８］ ポリ－γ－グルタミン酸を含む溶液を基材に塗布した後、デカリニウムを含む溶液を基材に塗布する上記［７］に記載のコーティング方法。

[0023] ［９］ ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸のうちＬ－グルタミン酸の占める割合が９０％以上である上記［７］または［８］に記載のコーティング方法。

[0024] ［１０］ ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸がＬ－グルタミン酸からなる上記［７］または［８］に記載のコーティング方法。

発明の効果

[0025] 本発明に係る組成物は、水に対して不溶であり耐水性を示すのみならず、消毒剤などとして用いられる低級アルコール等に対する耐有機溶媒性も高い。さらには基材に対しても適度な接着特性を有することから基材表面への被膜形成が可能である。また、本発明組成物は、デカリニウム由来の優れた抗菌性を示す。即ち、本発明によって、耐久性の高い抗菌性被膜を基材表面に形成可能であることから、食品加工や医療の現場などで使用される抗菌材料として優れた特性を有しており、広範囲の産業分野で利用可能な材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図１は、本発明に係るＰＧＡデカリニウムの固体ＮＭＲ（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）のチャートである。

[図2]図２は、本発明に係るＰＧＡデカリニウムの示差走査熱量測定（ＤＳＣ）のチャートである。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明に係る組成物は、ポリ－γ－グルタミン酸（ＰＧＡ）とデカリニウムとを含むことを特徴とする。

[0028] ポリ－γ－グルタミン酸（ＰＧＡ）とは、グルタミン酸のα－アミノ基とγ－カルボキシ基とがアミド結合したポリアミノ酸である。ＰＧＡの種類は、特に制限されない。例えば、Ｌ－グルタミン酸のみからなるもの、Ｄ－グルタミン酸のみからなるもの、両方を含むものがあるが、何れも用いることができる。但し、一方の割合がより多い方が立体規則性に優れ、強度なども高くなり、また、よく乾燥すれば融点（約１５０℃）をも示す様になる。この融点は、イオンコンプレックスとすることで、より明確となる。さらに、Ｌ－グルタミン酸からなるものの方が生分解性に優れるので、Ｌ－グルタミン酸の含有割合が９０％以上であるＰＧＡを用いることが好ましく、実質的にＬ－グルタミン酸のみからなるものがより好ましい。ここで「実質的にＬ－グルタミン酸のみからなるＰＧＡ」とは、ラセミ化を伴わない条件で加水分解した場合、Ｌ－グルタミン酸のみが検出され、Ｄ－グルタミン酸が検出されないＰＧＡをいう。

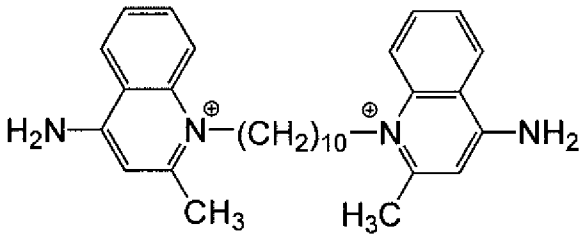
[0029] 使用するＰＧＡの分子サイズも特に制限されないが、平均分子質量で１０ｋＤ以上のものが好適である。一般的に、分子サイズが大きいほど強度などの性能が高くなる。一方、分子サイズが過剰に大きなＰＧＡは製造コストが大きく、また、製造が技術的に難しい場合もあるので、通常は１，０００ｋＤ以下とする。

[0030] ＰＧＡは、市販されているものがあればそれを用いてもよいし、別途製造してもよい。但し、通常の条件でグルタミン酸を重合するとポリ－α－グルタミン酸が得られるので、微生物を使って生合成させることが好ましい。ＰＧＡを生産する微生物としては、Ｂａｃｉｌｌｕｓ ｓｕｂｔｉｌｉｓ ｖａｒ． ｎａｔｔｏ（納豆菌）、Ｂａｃｉｌｌｕｓ ｓｕｂｔｉｌｉｓ ｓｕｂｓｐ． ｃｈｕｎｇｋｏｏｋｊａｎｇ（戦国醤菌）、Ｂａｃｉｌｌｕｓ ｍｅｇａｔｅｒｉｕｍ、Ｂａｃｉｌｌｕｓ ａｎｔｈｒａｃｉｓ、Ｂａｃｉｌｌｕｓ ｈａｌｏｄｕｒａｎｓ、Ｎａｔｒｉａｌｂａ ａｅｇｙｐｔｉａｃａ、Ｈｙｄｒａなどがある。分子サイズの大きいＰＧＡを製造できる微生物としては、枯草菌であるＢａｃｉｌｌｕｓ ｓｕｂｔｉｌｉｓや超好塩

古細菌であるＮａｔｒｉａｌｂａ　ａｅｇｙｐｔｉａｃａがある。この中でも、Ｌ－グルタミン酸のみからなるＰＧＡを生産する微生物であるＮａｔｒｉａｌｂａ　ａｅｇｙｔｉａｃａによって生産されたＰＧＡを用いることが好ましい。

[0031] 本発明に係る組成物に含まれるデカリニウムは、下記化学構造式を有し、口内炎や咽頭炎などの症状における消毒剤として、医療現場や家庭での使用実績のある抗菌剤である。

[0032] [化1]



[0033] 本発明に係る組成物において、ＰＧＡとデカリニウムがいかなる状態にあるかは必ずしも明らかではないが、ＰＧＡを構成するグルタミン酸のα－カルボキシ基とデカリニウムの第四級アンモニウムカチオンが静電結合していると考えられる。また、デカリニウムは分子内に２つの第四級アンモニウムカチオンを有することから、１分子のＰＧＡ鎖における２つのα－カルボキシ基と静電結合する可能性の他、２分子のＰＧＡ鎖間を架橋していると考えられる。その結果、本発明に係る組成物は、従来の非架橋ＰＧＡＩＣよりも化学的安定性が高く、水のみならず、低級アルコール等の有機溶媒に対しても不溶性や耐性を示すと考えられる。以下、本発明に係る組成物の主成分であるＰＧＡとデカリニウムの複合体を「ＰＧＡデカリニウム」という場合がある。

[0034] 本発明に係るＰＧＡデカリニウムにおいては、ＰＧＡを構成するグルタミン酸単位に対して半モルもしくは略半モルあるいは任意のモル比のデカリニウムを用いることができるが、過剰な親水性などＰＧＡの有する材料としての欠点を克服するために、デカリニウムにより十分に改質されているものが

好適である。より具体的には、ＰＧＡデカリニウムにおけるデカリニウムの割合が、ＰＧＡを構成するグルタミン酸単位に対して０．１倍モル以上であることが好ましく、０．２倍モル以上であることがより好ましく、０．３倍モル以上であることがさらに好ましく、０．４５倍モル以上であることがよりさらに好ましい。特に、ＰＧＡを構成するグルタミン酸単位に対して０．５倍モル以上のデカリニウムを含む完全架橋構造のものが好適である。上記割合の上限は特に制限されないが、同様の理由から１倍モル以下が好ましく、０．８倍モル以下がより好ましく、０．６倍モル以下がよりさらに好ましく、０．５５倍モル以下が特に好ましい。

[0035] 本発明に係る組成物は、溶媒中、ＰＧＡとデカリニウムの塩を混合するのみで、極めて容易に製造できる。

[0036] ここで使用する溶媒としては、水が好適である。原料であるＰＧＡを良好に溶解できるからであり、また、目的化合物であるＰＧＡデカリニウムは水に対して不溶性であることから、反応後における目的物の単離精製に好都合なためである。但し、メタノールやエタノールなどのアルコール系溶媒；ＴＨＦなどのエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒などの水溶性有機溶媒を反応液に添加してもよい。しかし、反応終了後におけるＰＧＡデカリニウムの分離を考慮すれば、溶媒としては水のみを用いることが好ましい。

[0037] 原料であるＰＧＡとしては、その塩を用いてもよい。当該塩としては、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩；カルシウム塩やマグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。また、塩を用いる場合であっても全てのカルボキシ基が塩となっている必要はなく、その一部のみが塩となっていてもよい。但し、アルカリ土類金属塩などの多価金属塩は、水に対する溶解性が低い場合があり得るので、好適にはＰＧＡのフリー体またはＰＧＡの一価金属塩を用いる。

[0038] 原料であるデカリニウムの塩は、通常、ハロゲン化物塩として存在する。よって、本発明においては、反応液へデカリニウムの塩を直接添加、或いは

当該塩を水溶媒に溶解した上で添加すればよい。デカリニウムの塩はＰＧＡを十分に改質するため、ＰＧＡに対して十分量用いることが好ましい。

[0039] 本発明のＰＧＡデカリニウムは水不溶性であることから、水溶媒から容易に分離できるため、反応液における各成分の濃度は特に制限されない。例えば、反応液におけるＰＧＡの濃度を０．５ｗ／ｖ％以上、１０ｗ／ｖ％以下程度、デカリニウムの濃度を１．０ｗ／ｖ％以上、１０ｗ／ｖ％以下程度とすることができる。

[0040] 反応液は、架橋構造の形成を促進するために適度に加熱することが好ましい。加熱温度は、例えば４０℃以上、８０℃以下程度とすることができる。反応時間は適宜調整すればよいが、通常、３０分間以上、２０時間以下程度とすることができる。

[0041] 本発明のＰＧＡデカリニウムは、水や有機溶媒に不溶であることから、濾過や遠心分離などにより水溶媒および有機溶媒から容易に分離することができる。また、分離したＰＧＡデカリニウムは、水または有機溶媒で洗浄することにより、過剰に用いたＰＧＡまたはデカリニウムの塩、その他の塩を除去することも可能である。また、水溶媒は、アセトンやエタノールなどで洗浄することにより簡便に除去できる。

[0042] 本発明のＰＧＡデカリニウムは、水と有機溶媒に対して優れた耐久性を有する。ここで示す有機溶媒は、メタノールやエタノールなどのC_{1-4}アルコール；ジエチルエーテルやＴＨＦなどのエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系有機溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系有機溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどのハロゲン系有機溶媒などが挙げられる。

[0043] 本発明のＰＧＡデカリニウムは、グラム陽性およびグラム陰性のいずれの細菌類に対しても優れた抗菌効果を発揮するのみならず、同時に真菌類に対しても優れた抗菌効果を示し、健康・衛生面で抗細菌性や抗真菌性が要求さ

れる分野で広範囲に利用することができる抗細菌剤および／または抗真菌剤として利用できる。

[0044] 本発明のＰＧＡデカリニウムが抗菌効果を示すグラム陽性細菌の例としては、Ｓｔａｐｈｙｌｏｃｏｃｃｕｓ属、Ｓｔｒｅｐｔｏｃｏｃｃｕｓ属、Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ属、Ｂａｃｉｌｌｕｓ属、Ｌｉｓｔｅｒｉａ属、Ｃｌｏｓｔｒｉｄｉｕｍ属、Ｌａｃｔｏｂａｃｉｌｌｕｓ属などが挙げられる。

[0045] 本発明のＰＧＡデカリニウムが抗菌効果を示すグラム陰性細菌の例としては、Ｅｓｃｈｅｒｉｃｈｉａ属、Ｐｓｅｕｄｏｍｏｎａｓ属、Ｓａｌｍｏｎｅｌｌａ属、Ｅｎｔｅｒｏｂａｃｔｅｒ属、Ｎｅｉｓｓｅｒｉａ属、Ｘａｎｔｈｏｍｏｎａｓ属、Ｓｅｒｒａｔｉａ属、Ｃａｍｐｙｌｏｂａｃｔｅｒ属などが挙げられる。

[0046] 本発明のＰＧＡデカリニウムが抗菌効果を示す真菌の例としては、Ａｂｓｉｄｉａ属、Ｍｕｃｏｒ属、Ｒｈｉｚｏｐｕｓ属などの接合菌門；Ａｓｐｅｒｇｉｌｌｕｓ属、Ｎｅｕｒｏｓｐｏｒａ属、Ｐｅｎｉｃｉｌｌｉｕｍ属、Ｔｒｉｃｈｏｄｅｒｍａ属、Ｎｅｏｓａｒｔｏｒｙａ属、Ｃａｎｄｉｄａ属、Ｐｉｃｈｉａ属、Ｓａｃｃｈａｒｏｍｙｃｅｓ属などの子嚢菌門；Ｔｒａｍｅｔｅｓ属、Ｃｒｙｐｔｏｃｏｃｃｕｓなどの担子菌門；Ａｌｔｅｒｎａｒｉａ属、Ｆｕｓａｒｉｕｍ属、Ｃｌａｄｏｓｐｏｒｉｕｍ属、Ｃｕｒｖｕｌａｒｉａ属、Ａｕｒｅｏｂａｓｉｄｉｕｍ属などの不完全菌類などが挙げられる。

[0047] 本発明のＰＧＡデカリニウムは、生分解性を示す上に、水溶性や過剰な吸水性を示さない。また、６０℃付近に明確な融点を有し、且つ融点と熱分解開始点（２６０℃付近）が十分に離れていることから加熱成形が可能である。よって、生分解性のプラスチック材料としても利用することが可能であり、従来の石油由来の化学合成材料にとって代わり得るものである。

[0048] 本発明のＰＧＡデカリニウムは、抗菌性材料の抗菌性有効成分として用いることもできる。本発明のＰＧＡデカリニウムを有効成分として含む抗菌性

材料の利用形態としては、高分子樹脂への粉体塗装、マスターバッチブレンドによる複合化などが挙げられる。

[0049] 本発明のＰＧＡデカリニウムを高分子樹脂に配合した抗菌材料として使用する場合、高分子樹脂の種類には特に制約はなく、樹脂組成物の用途などに応じて自由に選ぶことができる。使用し得る樹脂の具体例としては、例えば、塩化ビニル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エチレン系ポリマー、プロピレン系ポリマー、アミド系ポリマー、エチレン－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系ポリマー、スチレン系ポリマー、エステル系ポリマー、ナイロン系ポリマー、セルロース誘導体、カーボネート系ポリマー、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ビニルアルコール系ポリマー、ビニルエステル系ポリマー、合成ゴム、天然ゴムなどが挙げられる。樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤、充填剤、着色剤（染料、顔料など）、紫外線吸収剤などを適宜配合してもよい。

[0050] 上記の樹脂組成物は、その用途などに応じて種々の形態に加工することができる。例えば、本発明の樹脂組成物は、押出成形、射出成形、溶液流延法、紡糸法など、それ自体既知の樹脂加工法によって、フィルム状、シート状、板状、繊維状、立体状に成形することができる。例えば、内装材、床材、繊維製品、紙製品、家電製品などに利用することができる。

[0051] 本発明に係るポリ－γ－グルタミン酸とデカリニウムを含む組成物は、例えば、ポリ－γ－グルタミン酸を含む溶液を基材に塗布する工程、および、デカリニウムを含む溶液を基材に塗布する工程を含む方法により、基材上に抗菌性被膜として形成することが可能である。

[0052] 本発明に係る組成物を材料表面へコーティング加工する場合、レイヤー・バイ・レイヤー法（交互積層法）により加工することができる。即ち、少なくともＰＧＡを含有する溶液で材料表面をコーティングし、続いて、少なくともデカリニウムを含有する溶液をコーティングすることで、材料表面上で架橋型コンプレックスを形成させて加工することができる。本発明のＰＧＡデカリニウムは基材表面上に高分子被膜を形成し、また、水や有機溶剤に不

溶である上に、上記のとおり抗真菌性と抗細菌性を示す。よって、本発明のコーティング剤は、レイヤー・バイ・レイヤー法により、持続的な抗真菌性と抗細菌性の両方を示す塗膜や被膜を基材などに形成することが可能になる。即ち、本発明に係るコーティング剤は、少なくともポリ－γ－グルタミン酸を含有する溶液と、少なくともデカリニウムを含有する溶液とを別々に含む。本発明のＰＧＡデカリニウムは基材との接着性を有し、水や有機溶媒に不溶性を示すため、抗菌成分の溶出による消失がなく、持続性の高い抗菌剤として利用できる。

[0053] ＰＧＡデカリニウムは被膜中に０．１質量％以上含まれていることが好ましく、０．５質量％以上含まれていることがより好ましい。０．１質量％より少ないと抗菌効果が十分に発揮されない恐れがある。一方、上限は特に制限されず、１００質量％のＰＧＡデカリニウム、即ち実質的にＰＧＡデカリニウムのみで被膜を形成してもよい。

[0054] さらに、本発明のコーティング剤は、ＰＧＡ溶液およびデカリニウム溶液を交互に噴霧する抗真菌抗細菌用噴霧剤として使用することができる。具体的には、住居、病院、公共施設などにおける浴室、流し、衛生機器類などに直接噴霧塗布することにより、細菌やカビの発生を防止することができる。或いは、プラスチック射出成型機の金型内面に噴霧塗布することにより、成型されたプラスチックの表面に間接的に抗真菌剤を転写させ、長期間、壁面やプラスチック表面の細菌やカビの発生を防止することができる。

[0055] この場合、塗布しうる基材として、パルプ、セラミックス、金属、金属酸化物、プラスチック、ゴム類、鉱石類、木材などを挙げることができる。具体的には、セラミックスの例として、ガラス、陶磁器、セメント、耐火煉瓦、琺瑯などを挙げることができる。金属の例としては、鉄、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、金、銀、クロム、ゲルマニウム、モリブデン、ニッケル、鉛、白金、ケイ素、チタン、トリウム、タングステンのような単体金属や、炭素鋼、ニッケル鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅などの合金を挙げることができる。金属酸化

物の例としては、アルミナ、シリカ、マグネシア、トリア、ジルコニア、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛などを挙げることができる。プラスチックの例としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール等の汎用プラスチック；ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド等のエンジニアプラスチック；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂などを挙げることができる。鉱石類としては、大理石、花崗岩などを挙げることができる。

[0056] 本発明のＰＧＡデカリニウムを溶融紡糸法や荷電紡糸法などによって紡糸し、織編物または不織布などの繊維構造体として使用することができる。

[0057] 本願は、２０１５年１月２６日に出願された日本国特許出願第２０１５－１２０８７号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１５年１月２６日に出願された日本国特許出願第２０１５－１２０８７号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0058] 以下の実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

[0059] 実施例１： ＰＧＡデカリニウムの製造

超好塩古細菌ナトリアルバ・エジプチアキア（Ｎ．ａｅｇｙｐｔｉａｃａ）由来の平均分子量１０００ｋＤのポリ－γ－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム塩（以下、「ＰＧＡ」と略記する）を精製水に溶解し、２ｗ／ｖ％の溶液とした。当該溶液へ、ＰＧＡを構成するＬ－グルタミン酸のカルボキシ基のモル数に対して０．５倍モルの塩化デカリニウム（和光純薬工業社製，以下、「ＤＥＱ」と略記する）と精製水から８０℃で加温して作製した１ｗ／ｖ％ＤＥＱ水溶液を添加した。その後、６０℃で１時間攪拌した結果、水不溶性材料が生じた。

[0060] 得られた水不溶性材料を濾別回収した後、６０℃に加温した精製水で計３

回洗浄した。さらに９５％エタノールで洗浄することにより脱水した後、真空乾燥し、粉末としてＰＧＡデカリニウムを回収した。

[0061] ＰＧＡデカリニウムの生成は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ法（ＣＰ／ＭＡＳ法）により確認した。ＰＧＡデカリニウムの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。図１のＮＭＲスペクトルでは、ＰＧＡとデカリニウム由来の^{13}Ｃピークが観測され、ＰＧＡデカリニウムの形成が示唆された。また、示差走査熱量計（日立製作所社製「ＤＳＣ７０２０」）を用い、ＰＧＡデカリニウムのＤＳＣ測定を行った。その結果を図２に示す。図２のとおり、６０℃付近に、ＰＧＡ単独とＤＥＱ単独のＤＳＣチャートには見られない、ＰＧＡデカリニウムの溶融点が観測された。

[0062] 比較例１： 非架橋型ＰＧＡＩＣ（ＰＧＡ／ＨＤＰ）の製造

特開２０１０－２２２４９６号公報（特許文献２）を参考にして、非架橋型ＰＧＡＩＣ（ＰＧＡ／ＨＤＰ）を製造した。超好塩古細菌ナトリアルバ・エジプチアキア（Ｎ．ａｅｇｙｐｔｉａｃａ）由来の平均分子量１０００ｋＤのポリ－γ－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム塩（ＰＧＡ，４０ｇ）を精製水に溶解し、２ｗ／ｖ％の溶液とした。当該溶液へ、６０℃に保温したヘキサデシルピリジニウムブロマイド（ＨＤＰ）の０．２Ｍ水溶液（１５５１ｇ）を加えた。原料であるＰＧＡの水溶液から、ＨＤＰ添加直後に水不溶性材料が形成されることを確認した後、さらに６０℃で４時間保温した。得られた水不溶性材料を濾別回収した後、１０００ｍＬの精製水で計３回洗浄した。さらにアセトンで洗浄することにより脱水した後、真空乾燥し、粉末としてＰＧＡＩＣ（ＰＧＡ／ＨＤＰ，９３ｇ）を回収した。

[0063] 試験例１： ＰＧＡデカリニウムの耐溶媒耐性試験

上記実施例１で得られたＰＧＡデカリニウムの一般的な溶媒に対する耐久性試験を実施した。比較のため、上記比較例１で製造した非架橋ＰＧＡＩＣ（ＰＧＡ／ＨＤＰ）、および原料であるＰＧＡと塩化デカリニウム（ＤＥＱ）の溶解性も試験した。各固形試料が完全溶解した際に理論上１ｗｔ％になるように、水、エタノール、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、クロロホ

ルム、アセトン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、ヘキサンの各溶媒を加え、室温で２４時間以上攪拌した後の溶状を目視で判定した。溶解性試験の結果を表１に示す。

[0064] [表1]

化合物	水	ｴﾀﾉｰﾙ	DMSO	ｸﾛﾛﾎﾙﾑ	ｱｾﾄﾝ	NMP	DMAC	ﾍｷｻﾝ
塩化ﾃﾞｶﾘﾆｳﾑ単独（DEQ）	溶解	溶解	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ﾎﾟﾘｰγｰｸﾞﾙﾀﾐﾝ酸単独（PGA）	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
実施例1 架橋型PGAIC（PGAﾃﾞｶﾘﾆｳﾑ）	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
比較例1 非架橋型PGAIC（PGA/HDP）	不溶	溶解	不溶	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶

[0065] 表１に示す結果のとおり、本発明に係るＰＧＡデカリニウムは、水の他、一般的な化成プラスチック類の溶解に使用される極性有機溶媒や非極性有機溶媒に対し不溶性であり、高い安定性と耐水性および耐有機溶媒性を有していることが確認された。また、非架橋型のＰＧＡＩＣや原料（ＰＧＡ単独とＤＥＱ単独）と比較しても、有機溶媒耐性に優れていることも確認された。

[0066] 実施例２： ＰＧＡデカリニウムによる被膜加工紙の作製

ＰＧＡデカリニウムの被膜形成は、レイヤー・バイ・レイヤー法により実施した。具体的には、まず、超好塩古細菌ナトリアルバ・エジプチアキア（Ｎ．ａｅｇｙｐｔｉａｃａ）由来の平均分子量１０００ｋＤのポリ－γ－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム塩を精製水に溶解し、２ｗ／ｖ％のＰＧＡ水溶液とした。別途、塩化デカリニウム（ＤＥＱ）を精製水に８０℃で溶解し、１ｗ／ｖ％のＤＥＱ水溶液とした。上記ＰＧＡ水溶液（５００μＬ）に、１ｃｍ×１ｃｍに切断した市販のハンドタオル（日本製紙クレシア社製「クレシアＥＦハンドタオル」，ｎ＝８の平均重量：２．０ｍｇ）を室温で１０分間浸漬し、６０℃で１時間乾燥させた（浸漬乾燥後の平均重量増加量（ｎ＝８）：０．２６ｍｇ）。続いて、上記ＤＥＱ水溶液（４００μＬ）に８０℃で１分間浸漬させ、取り出した後、６０℃で１時間乾燥させた（浸漬乾燥後の平均重量増加量（ｎ＝８）：０．４７ｍｇ）。

[0067] 実施例３： ＰＧＡデカリニウムの被膜加工紙の抗菌性試験

抗菌性試験の指標菌として大腸菌ＪＭ１０９標準株を用いた。約10^8個の該指標菌体をＬＢ寒天培地（直径約９ｃｍ）の表面に塗布し、３７℃で最長１週間まで培養した。また、その中央には上記実施例２の被膜加工紙を載置し、かかる接着面と周囲に形成される生育阻止帯（ハロー）の有無から抗菌性を評価した（ＪＩＳ Ｌ１９０２に準拠）。比較のため、無処理のハンドタオル自体（表２中「なし」）、ＰＧＡ水溶液のみに浸漬したもの（表２中「ＰＧＡ」）、ＤＥＱ水溶液のみに浸漬したもの（表２中「ＤＥＱ」）、上記比較例１で作製したＰＧＡ／ＨＤＰのエタノール溶液に浸漬したもの（浸漬乾燥後の平均重量増加量（ｎ＝５）：０．６ｍｇ）を用いて同様に試験した。

[0068] また、以下の条件で各被膜加工紙の耐有機溶媒性を試験した。無処理のハンドタオルまたは各被膜加工紙の試料を、エタノール（１０ｍＬ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ，５ｍＬ）またはクロロホルム（５ｍＬ）に各試料を３０分間浸漬後、フレッシュな各溶媒の入った容器に移してさらに浸漬を続けるという工程を３回繰り返した。最後に乾熱器で浸漬溶媒を蒸発させ、実験試料を得た。得られた実験試料を用い、上記と同様にして抗菌性を評価した。結果を表２に示す。表２中、「＋」は抗菌性ありを示し、「－」は抗菌性なしを示し、「±」は生育阻止帯が僅かに認められたことを示す。

[0069] [表2]

被膜化に用いた材料	浸漬に用いた有機溶媒			
	なし	エタノール	DMSO	クロロホルム
なし	－	－	－	－
PGA	－	－	－	－
DEQ	＋	±	－	＋
PGAデカリニウム	＋	＋	＋	＋
PGA／HDP	＋	－	＋	－

[0070] 表２に示す結果のとおり、ＰＧＡデカリニウムによる被膜加工紙は、有機溶媒に暴露されても、抗菌性が安定的に維持されることが認められた。

請求の範囲

[請求項1] ポリ－γ－グルタミン酸とデカリニウムを含むことを特徴とする組成物。

[請求項2] ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸のうちＬ－グルタミン酸の占める割合が９０％以上である請求項１に記載の組成物。

[請求項3] ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸がＬ－グルタミン酸からなる請求項１または２に記載の組成物。

[請求項4] 水に不溶性である請求項１～３のいずれかに記載の組成物。

[請求項5] 有機溶媒に不溶性である請求項１～４のいずれかに記載の組成物。

[請求項6] 少なくともポリ－γ－グルタミン酸を含有する溶液、および、少なくともデカリニウムを含有する溶液とを含むことを特徴とするコーティング剤。

[請求項7] ポリ－γ－グルタミン酸を含む溶液を基材に塗布する工程、および、デカリニウムを含む溶液を基材に塗布する工程を含むことを特徴とするコーティング方法。

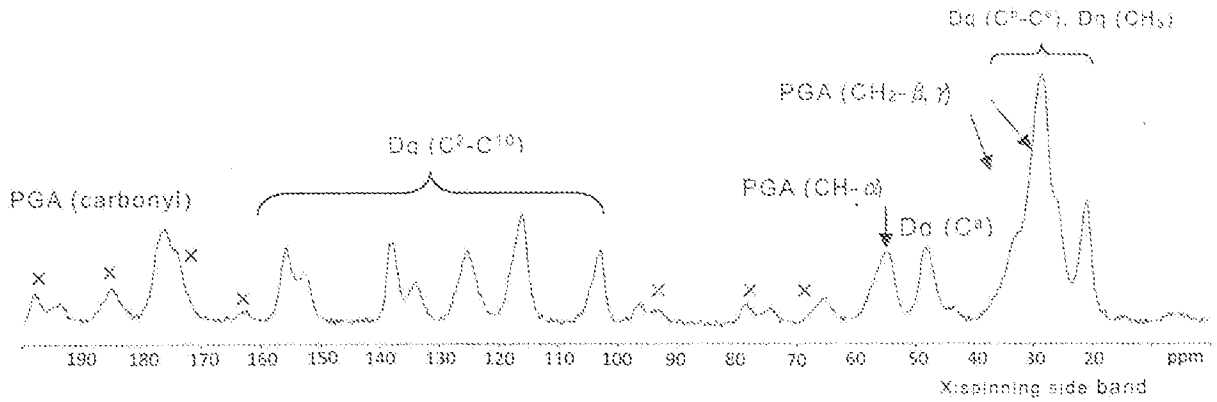
[請求項8] ポリ－γ－グルタミン酸を含む溶液を基材に塗布した後、デカリニウムを含む溶液を基材に塗布する請求項７に記載のコーティング方法。

[請求項9] ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸のうちＬ－グルタミン酸の占める割合が９０％以上である請求項７または８に記載のコーティング方法。

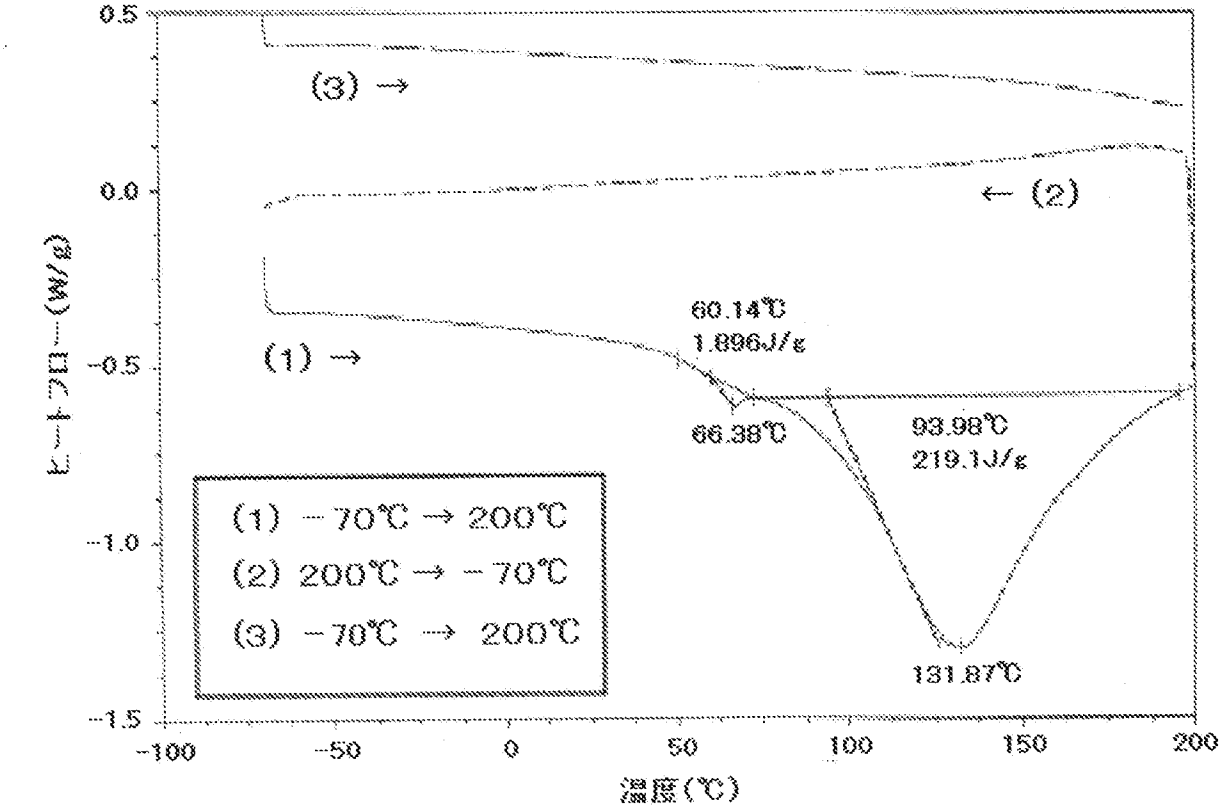
[請求項10] ポリ－γ－グルタミン酸を構成するグルタミン酸がＬ－グルタミン酸からなる請求項７または８に記載のコーティング方法。

WO 2016/121539 PCT/JP2016/051173

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/04(2006.01)i, *C08K5/19*(2006.01)i, *C09D177/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L, C08K5/19, C09D

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-201607 A (Lion Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0013], [0015], [0016] (Family: none)	1-5 1-10
Y	JP 2014-122203 A (Toyobo Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraph [0031]; examples (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	Date of mailing of the international search report
09 March 2016 (09.03.16)	05 April 2016 (05.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-29750 A (Imperial Chemical Industries Ltd.), 25 March 1975 (25.03.1975), claims; examples 11, 12; page 10, upper left column & US 3970755 A & GB 1460279 A claims; examples 11, 12 & DE 2422763 A & FR 2228431 A	1-10
A	JP 2010-222496 A (National University Corporation Kochi University), 07 October 2010 (07.10.2010), claims (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５１１７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/04(2006.01)i, C08K5/19(2006.01)i, C09D177/04(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.　C08L, C08K5/19, C09D

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 2012-201607 A (ライオン株式会社) 2012.10.22, 特許請求の範囲、[0013][0015][0016] (ファミリーなし)	１－５ １－１０
Y	JP 2014-122203 A (東洋紡株式会社) 2014.07.03, 特許請求の範囲,[0031],実施例 (ファミリーなし)	１－１０
Y	JP 50-29750 A (インペリヤル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド) 1975.03.25, 特許請求の範囲,実施例１１,実施例１２,１０頁左上欄 & US 3970755 A & GB 1460279 A(claims,example 11,12) &	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	国際調査報告の発送日
０９．０３．２０１６	０５．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９２７９
渡辺　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
	DE 2422763 A & FR 2228431 A	
Ａ	JP 2010-222496 A (国立大学法人高知大学) 2010.10.07, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０