

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3637892号
(P3637892)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

A 2 3 L 3/3526

A 2 3 L 3/3526

A O 1 N 25/10

A O 1 N 25/10

A O 1 N 37/44

A O 1 N 37/44

A 2 3 L 3/00

A 2 3 L 3/00 I O 1 A

B 6 5 D 65/02

B 6 5 D 65/02 E

請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-351078 (P2001-351078)
 (22) 出願日 平成13年11月16日 (2001.11.16)
 (65) 公開番号 特開2003-144116 (P2003-144116A)
 (43) 公開日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
 審査請求日 平成16年8月20日 (2004.8.20)

(73) 特許権者 000000066
 味の素株式会社
 東京都中央区京橋1丁目15番1号
 (72) 発明者 倉内 雅彦
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1
 味の素株式会社 ア
 ミノサイエンス研究所内
 (72) 発明者 古田 清敬
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1
 味の素株式会社 ア
 ミノサイエンス研究所内
 (72) 発明者 佐藤 弘之
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1
 味の素株式会社 ア
 ミノサイエンス研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性包材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を構成成分とする包材または中敷き。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌性、安全性に優れた包材および中敷きに関する。より詳細には、本発明は塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を構成成分とする包材および中敷きに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)等による感染の社会問題化を背景に様々な分野で新規な抗菌製品が数多く市場に出されてきた。包材や中敷きに於いても、これらが製品の安全性に影響するものであることを考えると、感染症予防の観点から抗菌性は重要な機能の一つと考えられる。

【0003】

抗菌性を付与した包材および中敷きに付いては非常に多くの技術が開示されており、特に、食品包材、食品用の中敷きの分野では、包装されるべき製品が直接口に入るものであることから、様々な開発の試みがなされている。そして、それらの大半は、合成樹脂系のフ

イルム素材に、例えば銀に代表される金属系の抗菌剤を練り込んだもの（特開平10-310671号公報他）や、イソチオシアン酸エステルに代表される有機系抗菌剤を塗布するかまたは練り込んだもの（特開平10-34791号公報他）で占められているが、合成樹脂系素材は生分解性の低さから、環境に対する悪影響が考えられ、必ずしも望ましいものではない。

一方、開示された技術の中には、少数ではあるが木や紙を含むセルロース系の素材を用いた包材および中敷きがあり、例えば、特開平03-898号公報には、長鎖アシルアミノ酸金属塩を付着させた抗菌性を有する紙が開示されている。また、特開平04-21614号公報には、土壌の水抽出物を布、紙等に付着させて得た生鮮食品等の鮮度維持用包装材料が開示されている。また、特開平07-205115号公報には、酸化銀を添加したガラスを微粉碎して得られた微細なガラス粒子を食品包装用木箱等の組織中に浸透させる木製品の抗菌処理方法が開示されている。また、特開平08-100395号公報には、銀を担持したセラミックスを抄込んでなる抗菌防黴性紙が開示されている。さらに、特開平09-191822号公報には、紙、布、不織布などの吸水性シートにワサビオイルまたはイソチオシアン酸アリルを塗ったシートを構成要素とする生鮮食品の保存材が開示されている。また、特開平10-1897号公報には、銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配してなる抗菌紙が開示されている。また、特開平10-25699号公報には、ソルビン酸カリウムを塗布する事により抗菌化した包装用原紙及び段ボールが開示されている。また、特開平10-280299号公報には、 ϵ -ポリリジンを紙に付着もしくは含浸させた抗菌紙が開示されている。さらに、特開平10-298898号公報には、繊維状キチンとパルプとが混合してなる抗菌紙が開示されている。また、特開2000-110099号公報には、表面に茶抽出物のカテキンと、孟宗竹抽出物のキノンを成分とする抗菌剤を塗工した食品用抗菌紙が開示されている。

【0004】

これらの包材および中敷きは、前述したようにセルロース系の素材を用いたもので、環境に与える影響を考慮するとこちらがより望ましいことは言うまでもない。しかしながら、開示されたこれらの方法に共通する問題点として、これらが何れも製品の一部に抗菌性を有する薬剤または金属を塗布、含浸等の手段により含有させたものであり、セルロース系の素材と抗菌剤の結合は緩く、そのため食品から滲出した液体による溶出、あるいは食品との摩擦による脱落の可能性がある。また、抗菌成分が金属の場合、焼却時に残滓となるという問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題点を有さない抗菌性、安全性に優れた包材および中敷きを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、包材または中敷き、もしくはそれらの一部を、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩で構成することにより、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を構成成分とする包材または中敷きである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩は、塩基性アミノ酸のカルボキシル基とセルロース分子中の水酸基の1部が共有結合（エステル結合）した構造のものである。このため、セルロースとアミノ酸は単なる付着ではなく、強固な化学結合を形成しており、例えば水分の非常に多い生鮮食品の包材に用いた場合でも、食品から滲出した液体による溶出、あるいは食品との摩擦による脱落がないと考えられる。また、エステル結合が切断された場合にも脱落する成分は、生体に対して無害のアミノ酸で

10

20

30

40

50

あるため、その安全性は極めて高いと考えられる。

塩基性アミノ酸セルロース部分エステルは、リジン、アルギニン、オルニチンまたはヒスチジン残基等を例示することができ、これらを混合したものを用いることもできる。

塩基性アミノ酸セルロース部分エステルの原料たるセルロースは、天然セルロースであっても再生セルロースであっても良い。またその形態は、天然セルロースの場合は粉末、繊維、布、不織布、木あるいは紙、再生セルロースの場合は粉末、繊維、布、不織布あるいはフィルムなどを挙げることができる。また、ここで使用されるセルロースは、通常の方法でアルカリ等で前処理されていても差し支えない。

塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩のエステル化置換度は、0.0001乃至3未満のものが用いられる。 10

本発明に用いる塩基性アミノ酸セルロース部分エステルの具体例としては、リジンセルロース部分エステル、アルギニンセルロース部分エステル、オルニチンセルロース部分エステルおよびヒスチジンセルロース部分エステル等を挙げることができる。

また、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルの塩としては、例えば酢酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、コハク酸塩、クエン酸塩、安息香酸塩、ピロリドンカルボン酸塩のような有機酸塩または塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩のような無機酸塩またはルイス酸塩等を挙げることができる。

【0008】

本発明に用いる塩基性アミノ酸セルロース部分エステルは、例えば以下の方法で製造することができる。即ち、セルロースを塩基性アミノ酸エステルを含有する処理剤液と接触させ、適宜脱液、乾燥する。次いで加熱処理を行い、その後、未反応の塩基性アミノ酸エステルを除くため、洗浄等の後処理を行う。さらに、加熱処理後の工程に於いて、任意の酸を用いることにより、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルを任意の塩とすることができる。 20

【0009】

前記処理剤液に用いる塩基性アミノ酸エステルとしては、具体的には炭素数1乃至6の低級アルキルエステルを挙げることができる。前記処理剤液には、該塩基性アミノ酸エステルを水、アルコールまたはこれらの混合物に、溶解または分散させたものが用いられる。塩基性アミノ酸エステルが塩酸、硫酸等の塩である場合には、必要に応じて塩基性アミノ酸エステルの10乃至200mol%の水酸化アルカリ等で中和してもよい。処理剤液中の塩基性アミノ酸エステルの含有割合は溶解、分散する範囲であれば任意である。この処理剤液にセルロースを浸漬し、必要に応じて適宜脱液した後、適宜風乾または加熱乾燥する。これを100乃至200、好ましくは120乃至180で10秒乃至100分間、好ましくは1乃至60分間加熱加工した後、洗浄、乾燥工程を経て塩基性アミノ酸部分セルロースエステルを得る。洗浄は、初めに水、次いで重曹等のアルカリ水溶液およびクエン酸等の有機酸水溶液、最後に水の順で行うが、一部を適宜省略することもできる。有機酸水溶液での洗浄時に、セルロースにエステル結合した塩基性アミノ酸は塩を形成するため、有機酸水溶液での洗浄を行った場合には、製品は塩基性アミノ酸セルロース部分エステル有機酸塩として得ることができる。 30 40

【0010】

本発明の包材または中敷きは、食品包材、特に、ハム・ソーセージ、蒲鉾、総菜、弁当、菓子等の加工食品の個装、内装、外装、中敷き等、または獣肉、鳥肉、魚肉、野菜、果物等の生鮮食品を包装する際の個装、内装、外装、中敷き等に用いることができる。

また、本発明の包材または中敷きは、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキン、生理用タンポン、パンティシート、汗取りパッド、母乳パッド、ウエットティッシュ等の衛生用品の包材または中敷き等に用いることができる。

さらに、本発明の包材または中敷きは、綿棒、救急絆創膏、サージカルドレッシング、医療用タンポン、医療用マスク、ガーゼ、包帯、医療用シート、医療用タオル、医療用ドレープ、術者用ガウン、患者衣、医療用キャップ、医療用エプロン、医療用カバー等の医療 50

用品の包材または中敷き等に用いることもできる。

【0011】

本発明の包材または中敷きは、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を、少なくとも製品の一部に配してなるものであればよく、他の部分は従来公知の構造を採用することもできる。たとえば、獣肉、鳥肉、魚肉、野菜、果物等の生鮮食品を包装する際の中敷きとして用いる場合には、食品から滲出した液体を吸収する吸収体の一部に塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を配しても良い。

なお、本発明にいう中敷きとは、内容物の下方に敷くもののほか、内容物の上方、側方、さらに内部に配するものも含み、また、内容物を上下、左右、前後に仕切るために用いるものも含まれる。

10

【0012】

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

<製造例1> L-リジンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布の製造

L-リジンメチルエステル2塩酸塩2.33g(10ミリモル)、をメタノール15mlに溶解し、これに2規定水酸化ナトリウム水溶液5mlを加え処理剤液とした。綿不織布(ハニロン株式会社製CX32)5.0gをこの処理剤液に浸漬し、1時間風乾した後、140℃で20分間加熱処理した。これを水洗し、さらに5%重曹水洗浄および水による濯ぎを3回、10%クエン酸水溶液洗浄および水による濯ぎを3回繰り返した後、脱水、

20

風乾しL-リジンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布を得た。
この不織布の一部を50℃で一夜真空乾燥した後、約0.5gを正確に秤量し、0.5N水酸化ナトリウム50ml中、室温で18時間攪拌しアルカリ加水分解した。繊維を濾別した後、アミノ酸分析機(日立製作所L-8500)を用いてL-リジンの定量を行った。その結果から試料1g当たりのL-リジンの結合量を算出したところ、0.105mmolであった。また、同じ検液中のクエン酸の定量をHPLCを用いて行った結果から試料1g当たりのクエン酸の結合量を算出したところ、0.190mmolであった。

【0013】

<製造例2> L-アルギニンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布の製造

製造例1のL-リジンメチルエステル2塩酸塩に代えてL-アルギニンメチルエステル2塩酸塩2.61g(10ミリモル)を使用して同様の実験を行った。実施例1と同様の方法で試料1g当たりのL-アルギニンおよびクエン酸の結合量を算出したところ、それぞれ0.109mmolおよび0.162mmolであった。

30

【0014】

<実施例1>

製造例1のL-リジンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布、製造例2のL-アルギニンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布および未加工の不織布を用いて生鮮食品用中敷きを作成した。

なお、獣肉、鳥肉または魚肉の包装を想定して、吸水性を比較したが、L-リジンおよびL-アルギニンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布を用いて作成した生鮮食品用中敷きと未加工の不織布を用いて作成した生鮮食品用中敷きとの間に吸水性の差はなかった。

40

【0015】

<試験例1>

これらの生鮮食品用中敷きから一辺約18mmの正方形の切片を作り、「JIS L 1902:1998「繊維製品の抗菌力試験方法」8.定量試験」に記載された手順に準じて、抗菌力試験を実施した。試験菌として黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538P)および肺炎桿菌(*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352)を使用した。各検体を高圧蒸気滅菌した後、Nutrient Broth培地に懸濁した一定量(約 2.5×10^4)の菌を接種し、37

50

にて18時間培養を行った後、それぞれの生菌数を測定した。

なお、J I S L 1902:1998の式としては、次のものが記載されている。

$F = M_b - M_a$ 、 $S = M_b - M_c$ 、 $L = M_a - M_c$ （但し、 F ：増殖値、 S ：静菌活性値、 L ：殺菌活性値、 M_a ：無加工試料の接種直後の生菌数（3試料の平均）の常用対数、 M_b ：無加工試料の18時間培養後の生菌数（3試料の平均）の常用対数值、 M_c ：加工試料の18時間培養後の生菌数（3試料の平均）の常用対数）。

これらより、増殖値、静菌活性値および殺菌活性値を算出した。

【0016】

【表1】

製造例1の不織布を用いて作成した生鮮食品用中敷きの抗菌力試験結果

10

試験菌種 (保存番号)	Staphylococcus aureus (ATCC 6538P)	Klebsiella pneumoniae (ATCC 4352)
摂取菌濃度 (個/ml)	2.5×10^4	2.5×10^4
18時間後の生菌数 (個/ml)	< 20	< 20
増殖値 (F)	2.8	3.3
静菌活性値 (S)	> 5.9	> 6.4
殺菌活性値 (L)	> 3.1	> 3.1

【0017】

【表2】

製造例2の不織布を用いて作成した生鮮食品用中敷きの抗菌力試験結果

20

試験菌種 (保存番号)	Staphylococcus aureus (ATCC 6538P)	Klebsiella pneumoniae (ATCC 4352)
摂取菌濃度 (個/ml)	2.5×10^4	2.5×10^4
18時間後の生菌数 (個/ml)	1.9×10^2	< 20
増殖値 (F)	2.8	3.3
静菌活性値 (S)	4.9	> 6.4
殺菌活性値 (L)	2.1	> 3.1

【0018】

これらの試験により、L-リジンおよびL-アルギニンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布を用いて作成した生鮮食品用中敷きが十分な抗菌性を示すことが確認された。

30

【0019】

< 試験例2 >

実施例1で作成したL-リジンセルロース部分エステルクエン酸塩不織布を用いた生鮮食品用中敷きの切片0.422gを10mlの水中、室温にて震盪することにより、溶出試験を行った。HPLCを用いて溶出された成分を分析した結果、切片1gに付いて1時間後に0.0098mmol、5時間後に0.0130mmolのL-リジンの溶出が認められた。L-リジン以外の溶出物は認められなかった。

【0020】

【発明の効果】

本発明により、塩基性アミノ酸セルロース部分エステルまたはその塩を構成成分とする、抗菌性、安全性に優れた包材および中敷きを提供することが可能となった。

40

フロントページの続き(51) Int.Cl.⁷

B 6 5 D 81/24

F I

B 6 5 D 81/24

Z

審査官 鈴木 恵理子

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

A23L 3/00

A23L 3/3526

A01N 25/10

A01N 37/44

BIOSIS(DIALOG)

CA(STN)