

(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
2019年8月8日(08.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/151438 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 59/26 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/003481
- (22) 国際出願日: 2019年1月31日(31.01.2019)
- (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 2018-015167 2018年1月31日(31.01.2018) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 山本 拓矢 (YAMAMOTO Takuya); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 宮田 裕斗 (MIYATA Yuto); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** ADSORBENT FOR HEAVY WATER ADSORPTION AND METHOD FOR SEPARATING HEAVY WATER

(54) 発明の名称: 重水吸着用吸着剤及び重水の分離方法

(57) **Abstract:** An adsorbent for heavy water adsorption, which selectively adsorbs heavy water, and which contains an amylose.

(57) 要約: 重水を選択的に吸着する吸着剤であって、アミロースを含む、重水吸着用吸着剤。



WO 2019/151438 A1

明 細 書

発明の名称：重水吸着用吸着剤及び重水の分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、重水吸着用吸着剤及び重水の分離方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、 ^1H 及び ^{16}O で構成された軽水と、 ^1H 以外の水素同位体及び ^{16}O 以外の酸素同位体のうち少なくとも一つを有する重水と、を分離する方法は種々検討されている（非特許文献1を参照）。特許文献1には、水蒸気の遠心分離処理により、水蒸気からトリチウム水を分離する方法が開示されている。また、特許文献2には、噴射した液体の液滴を分級することで、同位体水を分離する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-080748号公報

特許文献2：特開2017-217601号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：レイモンド・L・マレー（Raymond L. Murray）著、杉本朝雄訳、「原子核工学」、丸善、1955年、p. 70-71

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来の分離方法は、蒸留装置等の大がかりな装置が必要であり、作業工程が複雑である等の課題があった。

[0006] 本発明は、重水を選択的に吸着することが可能な重水吸着用吸着剤、及び、吸着により容易に重水を分離することが可能な重水の分離方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の一側面は、重水を選択的に吸着する吸着剤であって、アミロースを含む、重水吸着用吸着剤に関する。
- [0008] 上記重水吸着用吸着剤は、軽水及び重水の混合物から、重水を選択的に吸着することができる。このため、上記重水吸着用吸着剤によれば、軽水及び重水の混合物から容易に重水を分離することができる。
- [0009] 一態様において、上記アミロースの重量平均分子量 M_w は、1000以上500000以下であってよい。
- [0010] 一態様において、上記アミロースの数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 (M_w/M_n) は、1.2以下であってよい。
- [0011] 一態様に係る重水吸着用吸着剤は、上記アミロースの凍結乾燥物を含むものであってよい。
- [0012] 一態様に係る重水吸着用吸着剤は、二重水素又は三重水素を有する重水を選択的に吸着するものであってよい。
- [0013] 本発明の他の一側面は、重水を含有する被処理液と上記重水吸着用吸着剤とを接触させて、上記重水の少なくとも一部を上記重水吸着用吸着剤に吸着させる吸着工程を含む、重水の分離方法に関する。
- [0014] 上記分離方法によれば、重水吸着用吸着剤に重水を吸着させることで、被処理液から容易に重水を分離することができる。
- [0015] 一態様において、上記被処理液は軽水を更に含有していてよい。
- [0016] 一態様において、上記重水は二重水素又は三重水素を有していてよい。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、重水を選択的に吸着することが可能な重水吸着用吸着剤、及び、吸着により容易に重水を分離することが可能な重水の分離方法が提供される。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。
- [0019] (重水吸着用吸着剤)

本実施形態に係る重水吸着用吸着剤は、アミロースを含んでいる。本実施

形態に係る重水吸着用吸着剤は、アミロースの重水に対する吸着能が、軽水に対する吸着能より高いため、重水を選択的に吸着することができる。

[0020] このような効果が奏される理由は必ずしも明らかではないが、重水が軽水に比べて、アミロースとより安定な水素結合を形成できるためと考えられる。

[0021] なお、本明細書中、「重水を選択的に吸着する」とは、例えば、軽水及び重水を1：1のモル比で含む被処理液と接触させたとき、軽水と比べて重水をより多く吸着できることを示す。

[0022] 本実施形態において、重水吸着用吸着剤は、二重水素 (^2H 、 D) 又は三重水素 (^3H 、 T) を有する重水を選択的に吸着するものであってよい。このような重水としては、 D_2O 、 HDO 、 HTO 、 DTO 、 T_2O が挙げられる。

[0023] アミロースは、天然由来のアミロースであってよく、酵素反応等により合成されたアミロースであってもよい。天然由来のアミロースとしては、例えば、植物由来のでんぷんから分離精製したもの等が挙げられる。

[0024] アミロースの重量平均分子量 M_w は特に限定されないが、例えば1000以上であってよく、2000以上であってよく、3000以上であってよく、4000以上であってよい。また、アミロースの重量平均分子量 M_w は、例えば500000以下であってよく、300000以下であってよく、200000以下であってよく、150000以下であってよい。

[0025] アミロースの分子量分布 M_w/M_n （数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比）は特に限定されないが、例えば1.2以下であってよく、1.1以下であってよい。このような分子量分布を有するアミロースは、例えば酵素反応により得ることができる。

[0026] なお、本明細書中、重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定される値を示す。

[0027] 重水吸着用吸着剤は、アミロースを乾燥処理した乾燥物を含むことが好ましく、アミロースを凍結乾燥した凍結乾燥物を含むことがより好ましい。上

記凍結乾燥物は、例えば、アミロースと水との混合物を凍結乾燥したものであってよく、当該水は軽水であっても重水であっても軽水と重水との混合物であってもよい。

[0028] 本実施形態において、アミロースの形状は特に限定されず、その用途等に応じて適宜変更してよい。例えば、アミロースは、フィルム状、繊維状、粒子状、スポンジ状、粉末状、中空糸状、カプセル状等の形状であってよい。

[0029] 本実施形態において、アミロースは結晶構造を有してよい。結晶構造としては、A型、B型、C型、V型等が挙げられ、これらのいずれの構造であってもよい。好適な一態様において、重水吸着用吸着剤は、B型の結晶構造を有するアミロースを含んでいてよい。

[0030] 本実施形態において、重水吸着用吸着剤はアミロースから構成されていてもよく、アミロース以外の他の成分を更に含んで構成されていてもよい。他の成分としては、例えば、アミロペクチン、グリコーゲン、グルコース、単糖、オリゴ糖、多糖等が挙げられる。

[0031] (重水の分離方法)

本実施形態に係る重水の分離方法は、重水を含有する被処理液と、上述の重水吸着用吸着剤とを接触させて、被処理液中の重水の少なくとも一部を重水吸着用吸着剤に吸着させる吸着工程を含む。

[0032] 被処理液は、重水及び軽水を含有してよい。本実施形態に係る分離方法によれば、重水及び軽水を含有する被処理液から、重水を選択的に重水吸着用吸着剤に吸着させ、分離することができる。

[0033] 被処理液は、有機溶剤を更に含有してよい。すなわち、本実施形態に係る分離方法によれば、有機溶剤中の水（軽水及び重水）から、重水を分離する方法であってよい。有機溶剤は、特に限定されず、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶剤、アセトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、ヘキサフル

オロイソプロパノール等の含フッ素系溶剤などであってよい。

[0034] 被処理液と重水吸着用吸着剤とを接触させる方法は特に限定されず、例えば、被処理液中に重水吸着用吸着剤を浸漬させる方法、重水吸着用吸着剤を含むフィルターに被処理液を通液する方法等が挙げられる。

[0035] 重水吸着用吸着剤と接触するときの被処理液の温度は、特に限定されず、例えば $-60\sim 70^{\circ}\text{C}$ であってよく、作業性が良好となる観点からは、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、重水吸着の選択性をより向上させる観点からは、被処理液の温度は高いことが好ましく、例えば $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0036] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0037] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0038] (実施例1)

重量平均分子量 M_w が4500の酵素合成アミロース(株式会社ピーエスバイオテック製、製品番号BAR-5K、 $M_w: 4500$ 、 $M_w/M_n: 1.06$)と軽水とを混合し、 90°C で1時間加熱攪拌して、アミロース溶液を得た。次いで、アミロース溶液を凍結乾燥し、重水吸着用吸着剤として用いた。

[0039] 軽水及び重水が1:1で飽和した Chloroform-d ($\geq 99.8\% \text{ atom D}$) 5 mLに対し、基準物質($\text{Methyl-d}_3\text{-p-anisate}$) 25 mgを溶解させた。この溶液を $700 \mu\text{L}$ 測りとり、 $^1\text{H NMR}$ 及び $^2\text{H NMR}$ を測定した。また、上記溶液を、事前に重水吸着用吸着剤20 mgを入れて乾燥させておいたシリンジバイアルに加え、1時間静置した。その後、上澄から $700 \mu\text{L}$ 測りとり、 $^1\text{H NMR}$ 及び $^2\text{H NMR}$ を測定した。その結果、重水吸着用吸着剤の添加後の上澄み液では、水分子中のD原子の含有割合が添加前の約14%に減少したのに対して、水分子中の

H原子の含有割合は添加前の約4.6%に減少した。なお、H原子及びD原子の含有割合の増減は、 ^1H NMR及び ^2H NMR中の基準物質由来のピーク面積を基準に計算した。この結果から、重水吸着用吸着剤が、軽水と比較して重水をより選択的に吸着していることが確認された。

[0040] (実施例2)

アミロースを、重量平均分子量 M_w が31200の酵素合成アミロース(株式会社ピーエスバイオテック製、製品番号BAR-30K、 M_w :31200、 M_w/M_n :1.01)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして重水吸着用吸着剤を得た。

[0041] 次いで、実施例1と同様にして吸着試験を行ったところ、重水吸着用吸着剤の添加後の上澄み液では、水分子中のD原子の含有割合が添加前の約8.9%に減少したのに対して、水分子中のH原子の含有割合は約3.6%に減少した。この結果から、重水吸着用吸着剤が、軽水と比較して重水をより選択的に吸着していることが確認された。

[0042] (実施例3)

アミロースを、重量平均分子量 M_w が97500の酵素合成アミロース(株式会社ピーエスバイオテック製、製品番号BAR-100K、 M_w :97500、 M_w/M_n :1.04)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして重水吸着用吸着剤を得た。

[0043] 次いで、実施例1と同様にして吸着試験を行ったところ、重水吸着用吸着剤の添加後の上澄み液では、水分子中のD原子の含有割合が添加前の約8.6%に減少したのに対して、水分子中のH原子の含有割合は約3.9%に減少した。この結果から、重水吸着用吸着剤が、軽水と比較して重水をより選択的に吸着していることが確認された。

[0044] また、重水を吸着させたアミロースを、重クロロホルムからデカンテーションにより分離し、重ジメチルスルホキシドに溶解させた。溶液の ^2H NMRを測定したところ、重ジメチルスルホキシド溶媒のみでは見られなかった重水に由来するシグナルが出現し、アミロース中に取り込まれていた重水が

重ジメチルスルホキシド溶媒中に放出されたことを確認した。

[0045] (実施例4)

馬鈴薯でんぷん（ナカライテスク製）と軽水を混合し、90℃で1時間加熱攪拌して、デンプン溶液を得た。得られたデンプン溶液を凍結乾燥したものを、重水吸着用吸着剤として用いた。

[0046] 次いで、実施例1と同様にして吸着試験を行ったところ、重水吸着用吸着剤の添加後の上澄み液では、水分子中のD原子の含有割合が添加前の約19%に減少したのに対して、水分子中のH原子の含有割合は添加前の約56%に減少した。この結果から、重水吸着用吸着剤が、軽水と比較して重水をより選択的に吸着していることが確認された。

[0047] (実施例5)

重量平均分子量Mwが4500の酵素合成アミロース（株式会社ピーエスバイオテック製、製品番号BAR-5K、Mw:4500、Mw/Mn:1.06）と軽水を混合し、90℃で1時間加熱攪拌して、アミロース溶液を得た。次いで、アミロース溶液を凍結乾燥したものを、重水吸着用吸着剤として用いた。

[0048] 軽水及び重水が1:1で飽和したTetrachloroethane-d₂ (≥99.5%atomD) 2.1mLに対し、基準物質(Methyl-d₃-p-anisate) 15mgを溶解させた。この溶液を700μL測りとり、事前に重水吸着用吸着剤10mgを入れて乾燥させておいたNMRチューブに加え、チューブの口を融かして封緘を行った。このサンプルに対して30℃から70℃まで温度を10℃ずつ上げながら¹H NMR及び²H NMRを測定した。その結果、温度上昇に伴い水分子中のH原子の濃度は上昇し、逆にD原子の濃度は減少する様子が観測された。具体的には、30℃では、水分子中のH原子の含有割合が添加前の約74%、D原子の含有割合が添加前の約36%であったのに対し、70℃では、H原子が約90%、D原子が約22%となった。このことから、アミロースによる重水の吸着は温度上昇に伴いその選択性を増すことが確認された。なお、H原子及びD

原子の含有割合の増減は、それぞれ ^1H NMR及び ^2H NMR中の基準物質由来のピーク面積を基準に計算した。

請求の範囲

- [請求項1] 重水を選択的に吸着する吸着剤であって、
アミロースを含む、重水吸着用吸着剤。
- [請求項2] 前記アミロースの重量平均分子量 M_w が、1000以上50000
0以下である、請求項1に記載の重水吸着用吸着剤。
- [請求項3] 前記アミロースの数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の
比 (M_w/M_n) が、1.2以下である、請求項1又は2に記載の重
水吸着用吸着剤。
- [請求項4] 前記アミロースの凍結乾燥物を含む、請求項1～3のいずれか一項
に記載の重水吸着用吸着剤。
- [請求項5] 二重水素又は三重水素を有する重水を選択的に吸着する、請求項1
～4のいずれか一項に記載の重水吸着用吸着剤。
- [請求項6] 重水を含有する被処理液と請求項1～5のいずれか一項に記載の重
水吸着用吸着剤とを接触させて、前記重水の少なくとも一部を前記重
水吸着用吸着剤に吸着させる吸着工程を含む、重水の分離方法。
- [請求項7] 前記被処理液が軽水を更に含有する、請求項6に記載の分離方法。
- [請求項8] 前記重水が二重水素又は三重水素を有する、請求項6又は7に記載
の分離方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/003481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D59/26 (2006.01) i, B01J20/24 (2006.01) i, B01J20/28 (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)

Int.Cl. B01D59/26, B01J20/24, B01J20/28, G21F9/12, G21F9/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

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.
X	JP 7-181294 A (HITACHI, LTD.) 21 July 1995, paragraphs [0010]-[0012] (Family: none)	1, 5-8
X	WO 2006/82968 A1 (EZAKI GLICO CO., LTD.) 10 August 2006, claims, paragraphs [0024]-[0028] & US 2008/0153695 A1, claims, paragraphs [0046]-[0057] & CN 101155636 A	1-5
X	宮田裕斗, 山本拓矢, 重水素効果を用いた単分散アミロースの特性 改変, 高分子学会予稿集 (CD-ROM), 2017, vol. 66, no. 2, (MIYATA, Yuto, YAMAMOTO, Takuya, Polymer Preprints, Japan (CD-ROM)), non-official translation (Characteristic modification of monodispersed amylose using deuterium effect)	1-3, 5-6, 8

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

20.02.2019

Date of mailing of the international search report

05.03.2019

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/JP2019/003481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-280466 A (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY) 20 November 2008 (Family: none)	1-8
A	JP 63-134055 A (SAPPORO BREWERIES LIMITED) 06 June 1988 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B01D59/26(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i, B01J20/28(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. B01D59/26, B01J20/24, B01J20/28, G21F9/12, G21F9/16

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 7-181294 A (株式会社日立製作所) 1995.07.21, [0010]-[0012] (ファミリーなし)	1, 5-8
X	WO 2006/82968 A1 (江崎グリコ株式会社) 2006.08.10, 特許請求の 範囲, [0024]-[0028] & US 2008/0153695 A1, Claims, [0046]-[0057] & CN 101155636 A	1-5
X	宮田裕斗, 山本拓矢, 重水素効果を用いた単分散アミロースの特性 改変, 高分子学会予稿集 (CD-ROM), 2017, Vol.66, No.2	1-3, 5-6, 8

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.02.2019	国際調査報告の発送日 05.03.2019
--------------------------	--------------------------

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) 関根 崇	4 Q	3 8 3 8
	電話番号 03-3581-1101 内線 3468		

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
A	JP 2008-280466 A (公立大学法人大阪府立大学) 2008. 11. 20, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 63-134055 A (サッポロビール株式会社) 1988. 06. 06, (ファミリーなし)	1-8