

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年12月31日 (31.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/001618 A1

- (51) 国際特許分類:
A61L 9/01 (2006.01) A61L 9/04 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01) C11B 9/00 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/058537
 - (22) 国際出願日: 2008年5月8日 (08.05.2008)
 - (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2007-164857 2007年6月22日 (22.06.2007) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エステー株式会社 (S.T. CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618540 東京都新宿区下落合 1-4-10 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成定 直幸 (NARISADA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1610033 東京都新宿区下落合 2-4-6 エステー株式会社 エステー R & D センター内 Tokyo (JP). 溝口 耕太郎 (MIZOGUCHI, Koutaro) [JP/JP]; 〒1610033 東京都新宿区下落合 2-4-6 エステー株式会社 エステー R & D センター内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人 小野国際特許事務所 (The Patent Corporate body of Ono & Co.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-13-1 水戸部ビル 4階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書



WO 2009/001618 A1

(54) Title: GEL-LIKE MEDICINAL AGENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ゲル状薬剤及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a gel-like medicinal agent which has excellent elasticity like a gelatin, can be determined clearly with respect to its end point of application, does not cause water syneresis, and hardly causes the gel destruction induced by the proliferation of bacteria. The medicinal agent comprises the following components (a) to (c): (a) a carrageenan component having a mixing ratio of κ -carrageenan to ι -carrageenan of 45:55 to 35:65; (b) a volatile medicinal agent; and (c) water.

(57) 要約: ゼラチンのような優れた弾力性を備え、薬剤の使用終点が明確に判別でき、さらに離水が生じることもなく、細菌の繁殖によるゲルの破壊が起きにくいゲル状薬剤を提供することを目的とする。該薬剤は、次の成分 (a) ないし (c); (a) κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの混合比率が45:55~35:65であるカラギーナン (b) 揮散性薬剤 (c) 水を含有することを特徴とするものである。

明 細 書

ゲル状薬剤及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゲル状薬剤に関し、詳しくは、ゼラチン様の弾力性を有し、また薬剤の使用終点を明確に表示することができ、さらに離水が少ないゲル状薬剤に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ゲル状である芳香剤や消臭剤等の薬剤が提案されている。このようなゲル状の薬剤に使用されるゲル化剤としては、安価であり、入手の容易性および取り扱いやすさから特にカラギーナンが多く用いられている(特許文献1ないし3参照)。

[0003] このカラギーナンには、 κ 型、 λ 型、 ι 型など様々なタイプがあるが、このうち κ 型がゲル状薬剤に最も利用されている。しかしながら、通常ゲル状の薬剤は終点を視認するために透明容器に収納するが、 κ -カラギーナンのみをゲル化剤として用いた場合は、ゲルが揮散性薬剤の揮散に伴い容器の形状と相似形に収縮していくため、容器外部からゲル体積の減少程度を正確に視認し難く、薬剤の使用終点が不明確になるという問題があった。さらに、 κ -カラギーナンのみを用いたゲルは離水が発生しやすい問題もあった。

[0004] 一方、最近では、ゼラチンをゲル化剤としたゲル状の薬剤が提案されている。(特許文献4)。このようなゼラチンを用いたゲルは、透明性が高く、ゼラチン特有の優れた弾力性を有するため、商品価値が高いものである。しかしながら、このゲルは、揮散に伴いゲルの表面にゼラチンの皮膜ができてしまうため芳香効果や消臭効果が低下したり、また離水が生じやすいという問題があった。更にはプロテアーゼを有する細菌が繁殖すると、ゼラチンの架橋構造を壊し、ゲルが溶けてしまう恐れがあった。

[0005] このような問題を解決するために、 κ 型と ι 型のカラギーナンの混合物を用いた技術が報告されており、例えば、疎水変性ポリエーテルと、 κ 型および ι 型のカラギーナンの混合物を併用したゲル状芳香剤組成物が開示されている(特許文献5および6)。しかしながら、この技術では疎水変性ポリエーテルを用いているため、ゼラチン様の弾力性が得られず、また、高さ方向に水平に収縮しないため薬剤の使用終点が

明確でないという問題があった。

[0006] また、 κ 型カラギーナンが50重量%以上で、特定のカルシウム含有率のカラギーナンを用いた水性ゲル状組成物が開示されている(特許文献7)。しかしながら、この技術では、透明性やゲルの弾力性において十分なものが得られなかった。

[0007] 特許文献1:特開昭62-41661号公報
特許文献2:特開昭63-43666号公報
特許文献3:特開昭63-260956号公報
特許文献4:特開平1-297484号公報
特許文献5:特開2001-279119号公報
特許文献6:特開2001-276203号公報
特許文献7:特開平10-226749号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] したがって、ゼラチンのような優れた弾力性を備え、薬剤の使用終点が明確に判別でき、さらに離水が生じることもなく、細菌の繁殖によるゲルの破壊が起きにくいゲル状薬剤の開発が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、ゲル化剤として κ -カラギーナンと ι -カラギーナンを特定の混合割合で用いた水性ゲルは、ゼラチンに非常に近い弾力性を有し、かつ離水も少ないものであり、さらにこのゲルは揮散性薬剤の揮散に伴って収縮する際に、幅方向の体積変化が小さく、主に高さ方向に収縮するため容器外部からでもゲルの収縮程度を正確に視認でき、これにより使用終点が明確になることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、次の成分(a)ないし(c)；

(a) κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの混合比率が45:55~35:65であるカラギーナン

(b) 揮散性薬剤

(c) 水

を含有することを特徴とするゲル状薬剤である。

発明の効果

[0011] 本発明のゲル状薬剤は、ゼラチンのような優れた弾力性を有し、また離水が生じにくいものである。さらに、揮散性薬剤の揮散に伴って、主に高さ方向にゲルの体積が収縮するため、ゲルの使用終点を明確に判別することができる。更にプロテアーゼを有する細菌の繁殖により、ゼラチンの架橋構造が破壊され、ゲルが溶けてしまう恐れがないものである。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明のゲル状薬剤は、ゲル化剤として κ -カラギーナンと ι -カラギーナンの2種類のカラギーナンを併用する。このうち、 κ -カラギーナンは、従来公知の方法で得ることができ、例えば、原料海藻の紅藻類としてミリン科(Solieriaceae)キリンサイ属(Eucheuma)のE.cottonii、またはスギノリ科(Gigartinaceae)ツノマタ属(Chondrus)のC.crispusを用いてゲルプレス法やアルコール沈殿法により得ることができる。

[0013] この κ -カラギーナンの窒素含有率やカルシウム含有率は特に限定されるものではないが、乾燥物での窒素含有率が0.01質量%以下、100g当たりのカルシウム含量が25mg以下の κ -カラギーナン(以下、「精製 κ -カラギーナン」という)を用いることが、透明性が高いゲルを形成できるために好ましい。このような精製 κ -カラギーナンを得る方法としては、例えば、原料海藻を水洗いし、90°C水酸化カリウム水溶液で抽出後、パーライト、珪藻土等のろ過助剤を用いてフィルターをプリコートし、ボデーフィードにパーライト、珪藻土を用いて圧力5barで濾過により精製し、次いでウルトラフィルターで圧力2barで濾過し、70質量%(以下、単に「%」と表す)のイソプロピルアルコール中に噴出して析出させ分離、乾燥する方法により製造することができる。

[0014] また、本発明で使用される ι -カラギーナンも従来公知の方法で得ることができ、例えば、原料海藻の紅藻類としてミリン科(Solieriaceae)キリンサイ属(Eucheuma)のE.spinosumを用いて、アルコール沈殿法により得ることができる。

[0015] この ι -カラギーナンの窒素含有率やカルシウム含有率も特に限定されるものではないが、乾燥物での窒素含有率が0.04質量%以下、100g当たりのカルシウム含

量が35mg以下の ι -カラギーナン(以下、「精製 ι -カラギーナン」という)を用いることが、透明性が高いゲルを形成できるために好ましい。このような精製 ι -カラギーナンを得る方法としては、例えば、原料海藻を水洗いし、90°C水酸化カリウム水溶液で抽出後、パーライト、珪藻土等のろ過助剤を用いてフィルターをプリコートし、ボデーフィードにパーライト、珪藻土を用いて圧力5barで濾過により精製し、次いでウルトラフィルターで圧力2barで濾過し、70%のイソプロピルアルコール中に噴出して析出させ分離、乾燥する方法により製造することができる。

[0016] 上記 κ -カラギーナンと ι -カラギーナンの混合割合は、45:55~35:65の範囲である。45:55よりも κ -カラギーナンの配合割合が多くなると形成されたゲルが硬くなりゼラチン様の弾力性が得られない。また、使用によりゲルが相似形に収縮する為、使用終点が不明確になる。一方35:65より κ -カラギーナンの配合割合が少ないとゲルが柔らかくなりすぎてゼラチン様の弾力性が得られない。

[0017] κ -カラギーナンと ι -カラギーナンの混合割合が45:55~35:65である混合物を得る方法としては、上記方法によって個別に得られた κ -カラギーナンと ι -カラギーナンとを、この割合で常法に従って混合してもよく、また、 κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの双方を含む紅藻類、例えば*Gigartina stellata*や*Chondrus crispus*等を原料海藻として用いて上記方法に従って製造し、得られた混合物に、前記混合割合となるように κ -カラギーナンまたは ι -カラギーナンを添加することによって得ることができる。

[0018] なお、本発明のゲル状薬剤には、本発明の効果を妨げない範囲で、他のタイプのカラギーナン、例えば λ -カラギーナン、 μ -カラギーナン、 θ -カラギーナン、 ν -カラギーナン、 ξ -カラギーナン、 π -カラギーナン等を含有していてもよい。

[0019] 成分(a)のカラギーナンのゲル状薬剤中の配合量は、通常0.1~10%であり、好ましくは0.5~5%、さらに好ましくは1~3%である。0.1%より少ない場合はゲル化せずゾル状となる場合があり、10%よりも多い場合は使用後の残渣量が多い為、使用終点が不明確になり、また水系溶媒への加熱溶解時の粘度が高くなり生産が困難となる場合がある。

[0020] 一方本発明のゲル状薬剤に含有せしめることのできる揮散性薬剤(成分(b))として

は、防虫剤、香料、消臭剤等を挙げることができる。

[0021] このうち防虫剤としては、エンペントリン、トランスフルスリン、アレスリン、フェントリン、メフトリン、プロフトリン等のピレスロイド系防虫剤、パラジクロロベンゼン、ナフタリン、樟脳、2-フェノキシエタノール等が例示でき、これらの1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0022] また香料としては、例えば、麝香、霊猫香、竜涎香等の動物性香料、アビエス油、アクジョン油、アルモンド油、アンゲリカルート油、ページル油、ベルガモット油、パーチ油、ボアバローズ油、カヤブチ油、ガナンガ油、カプシカム油、キャラウエー油、カルダモン油、カシア油、セロリー油、シナモン油、シトロネラ油、コニャック油、コリアンダー油、クミン油、樟脳油、ジル油、エストゴラン油、ユーカリ油、フェネル油、ガーリック油、ジンジャー油、グレープフルーツ油、ホップ油、レモン油、レモングラス油、ナツメグ油、マンダリン油、ハッカ油、オレンジ油、セージ油、スターアニス油、テレピン油等の植物性香料を挙げることができる。この香料として、合成香料又は抽出香料等の人工香料を用いることもでき、例えば、ピネン、リモネン等の炭化水素系香料、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール、メントール、ボルネオール、ベンジルアルコール、アニスアルコール、 β フェネチルアルコール等のアルコール系香料、アネトール、オイゲノール等のフェノール系香料、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、シトラール、シトロネラール、ベンズアルデヒド、シンナミックアルデヒド等のアルデヒド系香料、カルボン、メントン、樟脳、アセトフェノン、イオノン等のケトン系香料、 γ -ブチラクトン、クマリン、シネオール等のラクトン系香料、オクチルアセテート、ベンジルアセテート、シンナミルアセテート、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル等のエステル系香料等が挙げられる。さらに、上記香料の2種以上を混合した調合香料も使用することができる。

[0023] 更に、消臭剤としては、硫酸アルミニウム、塩化アンモニウム、ミョウバン、硫酸銅、硫化亜鉛等の無機酸の金属塩や、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸アルミニウム等の有機酸の金属塩、酸化チタンや酸化亜鉛等の金属酸化物、フラボノイド化合物や、カテキン、ポリフェノール等の植物抽出物またはその誘導体、シクロデキストリンまたはその誘導体、ゼオライト、活性炭等を挙げることができる。

- [0024] 成分(b)である揮散性薬剤のゲル状薬剤中の配合量は、特に限定されるものではないが、通常0.01~30%であり、好ましくは0.1~10%、さらに好ましくは1~10%である。揮散性薬剤の配合量が0.01%よりも少ないと薬剤の十分な効果を得られない場合があり、30%よりも多いと着色したり、透明性が劣ったり、またゲルを形成しなくなる場合がある。
- [0025] また本発明のゲル状薬剤は水を含有する(成分(c))。ゲル状薬剤中の水の含有量は、通常71.7~96.9%であり、好ましくは、75~90%である。
- [0026] 本発明のゲル状薬剤には、さらに必要により界面活性剤(成分(d))を配合することもできる。前記成分(b)である揮散性薬剤は、水性、油性のいずれであっても良いが、特に油性の薬剤を用いる場合は、この界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤としては、従来公知の、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のいずれをも用いることができ、これらの1種又は2種以上を混合して用いることができる。
- [0027] 界面活性剤のうち、アニオン系界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸石けん、石けん用素地、金属石けん、N-アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム(N-ココイル-N-メチルタウリンナトリウム)、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチル β -アラニンナトリウム液、ラウロイルメチルタウリンナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等の1種若しくは2種以上を混合して用いることができる。
- [0028] また、カチオン系界面活性剤としては、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等の1種又は2種以上を混合して用いることができる。
- [0029] 更にノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオ

キシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、第3級アミノキサイド等が挙げられる。このポリオキシエチレンアルキルエーテルはポリオキシエチレン鎖が3から18好ましくは7から12であり、アルキル鎖は直鎖または分岐のどちらでも良く、アルキル鎖長は8~22好ましくは12~14である。また、前記脂肪酸アルカノールアミドは、椰子油脂肪酸、ステアリン酸、ラウリン酸、のモノエタノールアミド、ジエタノールアミド等が挙げられ、第3級アミノキサイドとしては、ラウリルジメチルアミノキサイド、椰子油脂肪酸ジメチルアミノキサイド等が挙げられる。

[0030] 更にまた、両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン液、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等の1又は2種以上を混合して用いることができる。

[0031] 上記した成分(d)のうち、乳化・可溶化能が高く、ゲル強度の低下が少なく、離水の発生も少ない点でノニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。ノニオン系界面活性剤の中でも特に脂肪酸アルカノールアミド、第3級アミノキサイド等のアミン系界面活性剤が、特に好ましい。

[0032] 成分(d)である界面活性剤のゲル状薬剤中の配合量は、配合される油性成分の種類、量により適宜設定することができるが、通常0.01~30%であり、好ましくは0.1~20%、さらに好ましくは1~15%である。界面活性剤の配合量が0.01%より少ないと油性成分を分散もしくは可溶化できず、ゲルの安定性に影響を与える場合がある。また、30%より多いとゲル強度が低下ないしゲルを形成しなくなる場合がある。

[0033] 本発明のゲル状薬剤には、さらにゲル化促進剤(成分(e))を配合することができる。この成分(e)を用いることによって、ゲル強度を向上させ、またゲル融点を高くすることができるため、商品の保存状態や使用状態で高温になった場合でもゲルが溶けるのを防止できる。この成分(e)としては、たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩の1種若しくは2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、特に揮散時の透明性維持と使用時のゲル融点が最適となる点で塩化カリウム、塩化ナトリウム等の1価のアルカリ金属塩が好ましく、特に、透明性を維持しつつゲル融点を高める効果が高いため、塩

化カリウムが好ましい。

- [0034] 成分(e)であるゲル化促進剤の配合量は、特に限定されるものではないが、通常0.01%~0.5%、好ましくは0.1%~0.3%である。0.01%より少ない場合は、ゲル融点の向上効果がなく、比較的高温の場所や夏季にゲルが溶けてしまう場合があり、0.5%より多い場合は急激にゲル化し、均一なゲル生産が困難であり、更に離水が発生してしまう場合がある。
- [0035] さらにまた、本発明のゲル状薬剤は、本発明の効果を損なわない範囲内において、必要に応じて任意成分を配合することができる。このような任意成分としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系溶剤、プロピレングリコール、エチレングリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等の溶媒、ジェランガム等の他のゲル化剤、ローカストビーンガム等の増粘剤、防カビ剤、防菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、色素、効力増強剤、脱臭剤等が例示できる。
- [0036] 本発明のゲル状薬剤を製造する方法は、従来公知の方法により製造することができるが、特に次のような製造方法が、攪拌しやすく効率的に製造できるため好ましい。
- [0037] 70°C以上、好ましくは80°C以上に加熱した水中に、必要により溶媒に分散させた成分(a)のカラギーナン及び必要により成分(e)を加え攪拌する。この液に予め成分(c)に成分(b)および必要により成分(d)や、溶媒を加えて攪拌したものを添加、混合し十分攪拌した後適当な容器に充填、冷却して本発明のゲル状薬剤を得ることができる。
- [0038] このようにして作成した本発明のゲル状薬剤は、芳香剤、消臭剤、防虫剤等として、部屋、トイレ、押入れ、下駄箱、たんす、クローゼット、衣装ケース、車内等に設置し、空間に薬効を付与することができる。
- [0039] 次に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。

[0040] 製造例 1

精製 κ -カラギーナンの製造:

原料紅藻類としてミリン科 (Solieriaceae) キリンサイ属 (Eucheuma) の *E. cottonii* の原藻を天日で乾燥したもの 5.5t を用い、これを 10% 水酸化カリウム水溶液 25t 中に入れ、85~90°C で 90 分間抽出した。その後、得られた抽出溶液に、イオン交換水 20t およびボディーフィードとしてパーライト 300kg を添加し、これをパーライトでプリコートしたフィルターを用いて圧力 5bar で濾過した。得られたろ液 (50t) を、ウルトラフィルター (Advanced Membrane Technology 社製) を用い、圧力 2bar でろ過、濃縮した。得られた濃縮物 (25t) を 70 質量% のイソプロピルアルコール (25t) 中に噴出して析出させ、分離した後、85°C で乾燥して精製 κ -カラギーナン 1t を得た。この精製 κ -カラギーナンについて、下記方法により窒素含有量およびカルシウム含量を測定した。

[0041] 窒素含有量の測定:

窒素含有量は、ケルダール法により測定した窒素含有量を元に算出した。すなわち、試料 Sg をケルダール分解フラスコに採取し、分解促進剤として硫酸銅と硫酸カリウムの混合物 (1:9) を 10g と濃硫酸 15ml を入れ、透明になるまで加熱分解した。透明になってからもさらに 60 分間加熱した後放冷し、イオン交換水 100ml および 30% 水酸化ナトリウム 80ml を加え、過剰アルカリ下で加熱蒸留し、留液 150ml を採取した。採取した留液を、ブロムクレゾールグリーン・メチルレッド混合試薬を指示薬として用い、0.005mol/L 硫酸標準溶液で滴定した (Vml)。以下の計算式により窒素含有量を求めた。

[0042] [数1]

$$\text{窒素含有量 (\%)} = \frac{(V-B) \times F \times 0.00014}{S} \times 100$$

V : 本試験滴定量 (ml)

B : 空試験滴定量 (ml)

F : 0.005mol/L 硫酸標準溶液の力価

0.00014 : 0.005mol/L 硫酸標準溶液 1ml に対する窒素量 (g)

S : 試料採取量 (g)

[0043] カルシウム含量の測定:

試料2~6gをビーカーに採取し電気炉で5~6時間500°Cで灰化した。それに20%塩酸を加えた物を、ホットプレート上で蒸発固化させた。さらにこれに、20%塩酸を加えホットプレートで加温し、ろ紙NO. 5Aでろ過し、メスフラスコで定容した。IPC発光分析装置(分光光度計UV2450;島津製作所社製)を用いて波長317.933nmで測定しカルシウム含量を求めた。この結果窒素含有率は0.01%未満であり、100g当たりのカルシウム含量は、21.1mgであった。

[0044] 製造例2

精製 ι -カラギーナンの製造:

原料紅藻類として、ミリン科(Solieriaceae)キリンサイ属(Eucheuma)のE. spinosumの原藻を天日で乾燥させたもの5.5tを用い、これを10%水酸化カリウム水溶液25t中に入れ、85~90°Cで90分間抽出した。その後、得られた抽出溶液に、イオン交換水20tおよびボディーフィードとしてパーライト300kgを添加し、これをパーライトでプリコートしたフィルターを用い、圧力5barでろ過した。得られたろ液(50t)を、ウルトラフィルター(Advanced Membrane Technology社製)を用い、圧力2barでろ過、濃縮した。得られた濃縮物(25t)を70質量%のイソプロピルアルコール(25t)中に噴出して析出させ、分離した後、85°Cで乾燥して精製 ι -カラギーナン1tを得た。

[0045] 製造した精製 ι -カラギーナンについて、上記と同様の方法で窒素含有率カルシウム含有量を測定したところ、窒素含有率は、0.04%であり、100g当たりのカルシウム含量は31.2gであった。

[0046] 実施例1

製造例1で製造した精製 κ -カラギーナンと製造例2で製造した精製 ι -カラギーナン、通常のアルコール沈殿法で精製した κ -カラギーナン及び ι -カラギーナン、また通常のコールドプレス法で精製した κ -カラギーナンBK20P(タカラゲン社製)を用いて、下記表1の処方によりゲル状芳香剤を調製した(本発明品1ないし5)。これらについて透明度および弾力性を下記方法により評価した。なお通常の κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの窒素含有率、カルシウム含量はそれぞれ下記表2のとおりである。透明度および弾力性の結果を表3に示す。

[0047] 透明度の評価方法:

得られたゲル1kgを縦10cm×横10cm×高さ10cmの直方体のガラス容器にいれた。モニター10名により目視でゲル全体を見て下記基準により透明度を評価し、その平均値を求めた。

(基準)

完全に透明	5
ほぼ透明	4
僅かに濁りがある	3
やや濁っている	2
濁っている	1

[0048] 弾力性の評価方法:

得られたゲル状芳香剤について、特開平1-297484号公報実施例1に記載の方法に従って製造したゼラチンを用いたゲル状芳香剤を対照として、10名のパネラーに指で触ってもらいその弾力性について下記の基準で評価しその平均値を求めた。

(基準)

対照ゲルと同様の弾力性を有する	3
対照ゲルよりわずかに硬い／わずかにやわらかい	2
対照ゲルに比べ硬い／やわらかい	1
ゲルにならない	0

[0049] 比較例 1

下記表1の処方(比較品1ないし3)によりゲル状芳香剤を調製し、実施例1と同様にして透明度および弾力性を評価した。結果を表3に併せて示す。

[0050] [表1]

		本発明品					比較品			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
ゲル化剤	精製 κ -カラギーナン	1.0	1.0	1.0						
	精製 ι -カラギーナン	1.5	1.5	1.5						
	κ -カラギーナン(アルコール沈殿法)				1.0		2.5			1.25
	ι -カラギーナン(アルコール沈殿法)				1.5	1.5		2.5		1.25
	BK20P					1.0			2.5	
揮散性薬剤	シトラス香料 ^{※1}	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
溶媒	エタノール	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	プロピレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤	ラウリルジメチルアミノキサイド	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ホリキシエチレン(n=15)アルキル(C18)エーテル	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ホリキシエチレン(n=60)硬化ヒマシ油エーテル		2.5							
	ホリキシエチレン(n=20)ソルビタンモノラウレート		2.5							
	ブラウン SOL-1 ^{※2}			5.0						
水	イオン交換水	83	81.5	81.5	83	83	83	83	83	83

※1 高砂香料工業社製シトラス香料

※2 青木油脂工業社製：ノニオン系界面活性剤

[0051] [表2]

	窒素含有率 (%)	カルシウム含量 (mg/100g)
κ -カラギーナン (アルコール沈殿法)	0.02	38.3
ι -カラギーナン (アルコール沈殿法)	0.05	46.2
κ -カラギーナン (ゲルプレス法) BK20P	0.02	62.9

[0052] [表3]

	本発明品					比較品			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
透明度	4.5	4.5	4.5	4.0	3.5	4.0	4.0	3.0	4.0
弾力性	3	3	3	3	3	1	0	1	2

[0053] 実施例 2

80°C以上に加熱した水75g中に、カラギーナン(製造例1の精製κ-カラギーナン1.0gと製造例2の精製ι-カラギーナン1.5g混合物)の分散液(溶媒:エタノール3.0g、プロピレングリコール1.0g及び水4.0g)と、ゲル化促進剤として下記表4に示す配合量のアルカリ金属塩を添加し攪拌した。この溶液に、水に揮散性薬剤としてシトラス香料^{*1}3.0gと、界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)アルキル(C₁₈)エーテル4.5g及びラウリルジメチルアミノオキサイド1.5gを加えた混合液を添加、攪拌し更に水を加えて全量を100gとした。このものを縦50mm×横50mm×高さ80mmの上面開口のガラス製容器に充填し、冷却してゲル状芳香剤を得た。このゲル状芳香剤について、実施例1と同様の方法により透明度と弾力性を評価し、さらに下記方法によりゲル融点およびゲル強度について測定した。結果を表5に示す。

[0054] ゲル融点の測定:

溶解したゲル10gを、φ12mmの試験管に取り、これを斜めに寝かせて斜面状に固化させる。これを湯煎中に立て、上部のゲルが融解し始める温度をゲル融点として測定した。

[0055] ゲル強度の測定:

溶解したゲル40gを、φ30mm、深さ70mmのガラス容器に入れて蓋をし、室温まで冷却して固化させた。レオメーター(サン科学社製)によりゲルの破断強度を測定した。破断強度はφ10mmの円柱状の治具を用い、試料台の移動スピード30mm/min、室温25°Cの条件で行った。

[0056] [表4]

		本発明品					
		6	7	8	9	10	11
ゲル化 促進剤	KCl	0.01	0.1	0.3	0.5		
	CaCl ₂					0.01	0.1

[0057] [表5]

	本発明品					
	6	7	8	9	10	11
透明度	4.5	4.5	4.5	4.5	4.2	3.0
ゲルの弾力性	3	3	3	3	3	3
ゲル融点 (°C)	41	47	57	68	44	54
ゲル強度 (kg)	0.237	0.319	0.820	1.88	0.381	0.713

[0058] 以上の結果より本発明品はいずれもゲル融点が40°C以上で、強度も十分なものであった。またゼラチンに非常に近い弾力性を有し透明度も高いため、視覚性が良好であった。さらに、このゲルは使用に伴い高さ方向に収縮するため、使用終点も明確なものである。

[0059] 実施例 3

ゲル状忌避剤

エタノール10g及びプロピレングリコール1.0gに分散させた精製カラギーナン(製造例1で製造した精製κ-カラギーナン1.0gと製造例2で製造した精製ι-カラギーナン1.5gを混合した物)2.5gをゲル化促進剤としてのNaCl0.1gとともに80°C以上に加熱した水86.4g中に加え攪拌した。

[0060] この液に、揮散性薬剤としての忌避剤(リナロール1g、シトロネロール0.5g、シトロネロール0.5gの混合液)2.0gと、界面活性剤(ポリオキシエチレン(n=15)アルキル(C₁₈)エーテル2.0g及びラウリルジメチルアミンオキシド1.5g)3.5gとエタノール3.0gの混合液を加え、攪拌した。このものを、縦50mm×横50mm×高さ80mmの上面開口のポリプロピレン製容器に充填し、冷却してゲル状忌避剤を得た。

[0061] 得られたゲル状忌避剤は、透明であり、約2ヶ月間ユスリカ及びチョウバエに対し、忌避効果が認められた。また、使用期間中離水はなく2ヵ月後には明確な終点を示した。

[0062] 実施例 4

ゲル状防虫剤

エタノール10g及びプロピレングリコール1.0gに分散させた精製カラギーナン(製造例1で製造した精製κ-カラギーナン1.0gと製造例2で製造した精製ι-カラギ

ーナン1.5gを混合した物)2.5gをゲル化促進剤としてのKCl0.1gとともに80°C以上に加熱した水86.4g中に加え攪拌した。

[0063] この液に、水に揮散性薬剤としてのフェノキシエタノール2.0gと、界面活性剤(ポリオキシエチレン(n=15)アルキル(C₁₈)エーテル1.8g及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.2g)3gとエタノール3.0gの混合液を加え、攪拌した。このものを、縦50mm×横50mm×高さ80mmの上面開口のポリプロピレン製容器に充填し、冷却してゲル状防虫剤を得た。

[0064] 得られたゲル状防虫剤は、透明であり、約2ヶ月間イガ、コイガ等の衣類害虫に対して食害抑制効果が認められた。また、使用期間中離水はなく2ヵ月後には明確な終点を示した。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明のゲル状薬剤のゲルは、ゼラチンよりも安価なカラギーナンをゲル化剤として用いながら、ゼラチンのような優れた透明性と弾力性を有する視覚性に優れたものである。また、このゲルは高さ方向にゲルが収縮するため、使用終点を明確に判別することができる。

[0066] したがって、本発明のゲル状薬剤は、防虫剤、芳香剤、忌避剤、消臭剤等の揮散性薬剤を揮散させる薬剤として有利に利用し得るものである。

請求の範囲

- [1] 次の成分(a)ないし(c)
(a) κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの混合比率が45:55~35:65であるカラギーナン
(b)揮散性薬剤
(c)水
を含有することを特徴とするゲル状薬剤。
- [2] 成分(a)のゲル化剤の含有量が1~3質量%、成分(b)の揮散性薬剤の含有量が1~10質量%である請求項1記載のゲル状薬剤。
- [3] さらに次の成分(d)
(d)界面活性剤 1~15質量%
を含有してなる請求項1または2に記載のゲル状薬剤。
- [4] 成分(d)の界面活性剤が、脂肪酸アルカノールアミドおよび/または第3級アミノキサイドである請求項3に記載のゲル状薬剤。
- [5] さらに次の成分(e)
(e)ゲル化促進剤 0.01~0.5質量%
を含有してなる請求項1ないし4のいずれかの項に記載のゲル状薬剤。
- [6] 成分(e)のゲル化促進剤がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩である請求項5に記載のゲル状薬剤。
- [7] アルカリ金属塩が塩化カルウムである請求項6に記載のゲル状薬剤。
- [8] 成分(a)中の κ -カラギーナンが、乾燥物での窒素含有率が0.01質量%以下、100g当たりのカルシウム含量が25mg以下の精製 κ -カラギーナンである請求項1ないし7のいずれかの項に記載のゲル状薬剤。
- [9] 成分(a)中の ι -カラギーナンが、乾燥物での窒素含有率が0.04質量%以下、100g当たりのカルシウム含量が35mg以下の精製 ι -カラギーナンであることを特徴とする請求項1ないし8項のいずれかの項に記載のゲル状薬剤。
- [10] 70°C以上に加熱した水中に、成分(a)のカラギーナンを溶媒に分散させた分散液を添加し、次いで予め成分(b)の揮散性薬剤を溶解ないし分散させた水を添加して

混合した後、この混合液を容器に充填し、冷却することを特徴とするゲル状薬剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/058537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L9/01(2006.01) i, A01N25/04(2006.01) i, A61L9/04(2006.01) i, C11B9/00(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)

A61L9/01, A01N25/04, A61L9/04, C11B9/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamII), JMEDPLUS (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-36630 B1 (Airwick Industries Inc.), 14 September, 1972 (14.09.72), Claim 1; page 1, right column, line 28 to page 3, right column, line 27; page 4, right column, lines 1 to 28; examples 1 to 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 01-040542 A (Kobayashi Pharmaceutical Co., Ltd.), 10 February, 1989 (10.02.89), Claims 1 to 4; page 2, upper left column, lines 5 to 13; examples 1 to 4 & JP 2556332 B2	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
04 August, 2008 (04.08.08)Date of mailing of the international search report
19 August, 2008 (19.08.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/058537

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 54-160739 A (Dasukin Furanchaizu Kabushiki Kaisha), 19 December, 1979 (19.12.79), Claims 1 to 2; page 3, lower left column, line 4 to lower right column, line 5; table 1 & JP 86007830 B2	1-10
Y	JP 11-192296 A (Lion Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claim 1; Par. No. [0011] (Family: none)	1-10
Y	JP 10-226749 A (Lion Corp.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007], [0019] to [0020] (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/058537

It is unclear as to which the term "carrageenan of the component (a)" recited in claim 10 means, a mixture of κ -carrageenan and ι -carrageenan as recited in claim 1 or merely carrageenan. Therefore, claim 10 does not comply with the requirement of clearness under PCT Rule 6.

Such being the case, this international search was made based on the understanding that the term "carrageenan of the component (a)" recited in claim 10 means a mixture of κ -carrageenan and ι -carrageenan as recited in claim 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61L9/01(2006.01)i, A01N25/04(2006.01)i, A61L9/04(2006.01)i, C11B9/00(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. A61L9/01, A01N25/04, A61L9/04, C11B9/00			
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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(STN), JSTPlus(JDreamII), JMEDPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)			
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 請求の範囲の番号	
Y	JP 47-36630 B1 (エアウイツク・インダストリーズ・インコーポレイテッド) 1972.09.14, 請求項1, 第1頁右欄第28行-第3頁右欄第27行, 第4頁右欄第1-28行, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-10	
Y	JP 01-040542 A (小林製薬株式会社) 1989.02.10, 請求項1-4, 第2頁左上欄第5-13行, 実施例1-4 & JP 2556332 B2	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 04.08.2008		国際調査報告の発送日 19.08.2008	
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) 關 政立	4 P 3843
		電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

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 請求の範囲の番号
Y	JP 54-160739 A (ダスキンプランチャイズ株式会社) 1979. 12. 19, 請求項 1 - 2, 第 3 頁左下欄第 4 行 - 右下欄第 5 行, 第 1 表 & JP 86007830 B2	1-10
Y	JP 11-192296 A (ライオン株式会社) 1999. 07. 21, 請求項 1, 【0011】段落 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 10-226749 A (ライオン株式会社) 1998. 08. 25, 請求項 1 - 5, 【0007】段落、【0019】 - 【0020】段落 (ファミリーなし)	1-10

請求の範囲10に記載の「成分(a)のカラギーナン」が請求の範囲1に記載の κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの混合物をいうのか、単にカラギーナンをいうのか不明確である。したがって、請求の範囲10は、PCT第6条の意味における明確性を欠く。

この国際調査は、請求の範囲10に記載の「成分(a)のカラギーナン」が請求の範囲1に記載の κ -カラギーナン及び ι -カラギーナンの混合物であるものとして行った。