

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 A01N 47/48	A1	(11) 国際公開番号 WO95/17819 (43) 国際公開日 1995年7月6日(06.07.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02299 (22) 国際出願日 1994年12月28日(28.12.94) (30) 優先権データ 特願平5/337211 1993年12月28日(28.12.93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) レンゴー株式会社(RENGO CO., LTD.)(JP/JP) 〒553 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号 Osaka, (JP) 株式会社ミドリ十字 (THE GREEN CROSS CORPORATION)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区今橋一丁目3番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 藤田真夫(FUJITA, Masao)(JP/JP) 亀井清(KAMEI, Kiyoshi)(JP/JP) 河津希好子(KAWAZU, Kiyoko)(JP/JP) 広濱秀次(HIROHAMA, Shuji)(JP/JP) 〒916-06 福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1-8-10 レンゴー株式会社 福井研究所内 Fukui, (JP)		水上勇一(MIZUKAMI, Yuichi)(JP/JP) 関山泰司(SEKIYAMA, Yasushi)(JP/JP) 高田麻美(TAKATA, Asami)(JP/JP) 〒536 大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号 株式会社ミドリ十字 城東分室内 Osaka, (JP) 沼田章子(NUMATA, Shoko)(JP/JP) 〒549 大阪府大阪市阿倍野区桃ヶ池町2-13-5 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 高島一(TAKASHIMA, Hajime) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 湯木ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, NZ, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
(54) Title : CONTROLLED-RELEASE AIT PREPARATION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF (54) 発明の名称 AIT放出制御製剤、その製造方法およびその用途 (57) Abstract A controlled-release AIT (allyl isothiocyanate) preparation comprising AIT and shellac serving as a barrier against AIT release; the above preparation comprising a shellac containing AIT incorporated therein (an AIT-incorporating shellac); the above preparation wherein the AIT-incorporating shellac is in the form of plate, block or granule; the above preparation wherein the AIT-incorporating shellac has been adhered onto or mixed into a base material; the above preparation wherein the base material is one selected from among plastic plate, paper, non-woven fabric and woven fabric; and the above preparation wherein the AIT of the AIT-incorporating shellac is supported on a carrier. The AIT vapor release rate can be varied by appropriately selecting the chemical composition, preparation process and so forth of the AIT-incorporating shellac. Sustained release of AIT vapor for long is also possible. As the AIT-incorporating shellac can be easily worked into various forms, the AIT preparation can be provided in various forms. It is useful in various fields of food, packaging material, construction material and so forth as a functional material which is highly stable and has antimicrobial, antimold, freshness-retaining and insectproof properties.		

(57) 要約

イソチオシアン酸アリル (A I T) とシェラックとを含有し、シェラックが A I T 放出のバリアーになるように配されてなる A I T 放出制御製剤。A I T を取込んでなるシェラック (「A I T 取込シェラック」) を含む該製剤。「A I T 取込シェラック」が板状、ブロック状または粒体状等の剤、基材に付着、混入されてなる剤、上記基材がプラスチック板状体、紙、不織布および織布から選ばれるものである剤、及び「A I T 取込シェラック」における A I T が担体に担持されてなる A I T 放出制御製剤。該製剤の用途および製造方法。

当該 A I T 放出制御製剤は「A I T 取込シェラック」の組成、作成方法等を選択することにより、種々の A I T 蒸気放出速度を有するものとして作成できる。該製剤によれば長期にわたる A I T 蒸気の徐放的放出も可能。また「A I T 取込シェラック」は種々の形態に容易に加工できるので、種々の剤形の製剤が提供できる。本発明製剤は極めて安定で抗微生物性、防黴性、鮮度保持性、防虫性等を有する機能性製材として食品、包装材料、建築材料等の各種分野において有用。

情報としての用途のみ

P C T に基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁に P C T 加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明細書

A I T放出制御製剤、その製造方法およびその用途

〔技術分野〕

本発明は、イソチオシアン酸アリル（以下、A I Tという。）の蒸気の放出が容易に制御でき、持続徐放的放出が可能なA I T放出制御製剤、すなわちA I Tとシェラックとを含有し、シェラックがA I T放出のバリアーになるように配されてなるA I T放出制御製剤、その製造方法およびその用途に関する。

〔従来技術〕

ワサビ等の成分であるA I Tは、優れた殺菌・防菌・防黴作用等の抗微生物作用を有しており、また人体に有害作用を示さないことから、食品類などに対する殺菌剤などとしての有用性が注目されている。

A I Tはそれ自体特有の強い刺激臭を有しており、高濃度で使用した場合に食品などにその刺激臭が付着するなどといった問題点を有している。このため、できるかぎり少ない量で効果的に抗微生物作用を発揮させることが必要である。好都合にも、揮発性の高いA I Tから蒸発するA I T蒸気にもまた高い抗微生物効果が認められており、当該蒸気によれば少ない量で効果的に抗微生物作用を発揮させることができる。

しかしながら、A I Tの揮発性は極めて高いため、そのまま使用すると被抗微生物処理物を接触せしめる雰囲気ガス中のA I T蒸気の濃度は短時間で高くなり、その効果の持続性に欠け、また被抗微生物処理物への着臭、またA I T蒸気の被抗微生物処理物への浸透による悪影響の懸念がある。

そこで、A I Tが抗微生物剤として有効に使用されるために、A I T蒸気の放出速度が自由にコントロールされ、被抗微生物処理物が接触する雰囲気ガス中のA I T蒸気の濃度が、被抗微生物処理物もしくは処理方法に応じて自由に制御できる製剤の開発が待望されている。就中、雰囲気ガス中のA I T濃度を長時間にわたって所望の濃度に保ちうる製剤の開発が待望されている。

この要求を満たす抗微生物剤の形態としては、使用する系に応じて使いやすいものであるとともに、加工が容易なものが好ましい。かかる観点から、従来よりA

I Tを担体に担持させてA I T蒸気の放出速度を調節する形態のもの、A I TをA I T蒸気透過性のよいフィルムで包装してなるもの、またA I Tをサイクロデキストリン（以下、CDという。）で包接して揮発性を抑えて粉体状や粒体状にしたもの、該粉体状物等を樹脂に練込んでフィルム状に加工したもの、該粉体状物等を紙や不織布に抄き込んだり、コーティング加工した形態のもの、コアソルベーション法やスプレードライ法等の各種方法で、マイクロカプセル化して揮散性を抑えて粉体状や粒体状等にしたもの、および熱可塑性合成樹脂中に練込んでフィルム状もしくはシート状に加工したもの等が提案されている。

しかしながら、単にA I Tを担体に担持させた形態のものは、A I Tの強い揮発性を十分に抑制することができないばかりか、この担持物によると他の形態への加工が容易でない。またA I T蒸気透過性フィルムの場合は、A I T蒸気の放出速度がフィルムの厚みによって調節されるため放出速度の調節が制限され、また適用可能な系が限られてしまう。また、CD包接物はCD自体が高価であること、また一定の湿度以上の系でないとA I T蒸気は放出されず、逆に湿度が高すぎるとCDのA I T包接力が弱くなって急激にA I Tを放出してしまい、A I T蒸気の放出速度をコントロールできないという問題点がある。

また、A I Tのマイクロカプセル化は、製造工程でのA I T歩留りが極めて悪く量産が困難であるため工業的生産に適さないこと、またA I T蒸気の放出にはマイクロカプセル化物を外力を加えることにより破壊しなければならず、A I T蒸気の放出速度をコントロールできない等の問題がある。

さらに、A I Tの熱可塑性合成樹脂中への練込みもマイクロカプセル化と同様にA I Tの歩留りが極めて悪く工業的生産に適さない。また、A I Tは多くの合成樹脂を侵す性質を有しているため、かかる合成樹脂にA I Tを練込んで作ったシートまたはフィルムは膨潤しているか、もしくは経時的に膨潤してくるため実用的な材料として適さない。また、A I Tによって侵されない合成樹脂は、A I T蒸気不透過性ゆえにA I Tを練込んでもA I T蒸気をほとんど放出しないという欠点がある。

このように従来は、A I T蒸気の放出速度が自由にコントロールでき、かつ各

種の系に対応できる実用的なA I T放出制御製剤はなかった。

〔発明の開示〕

本発明者らは上記問題を鑑みて鋭意研究を重ねた結果、シェラックをA I T放出のバリアーとなるように配することにより、特にシェラックにA I Tを取り込ませることによってA I T蒸気の放出が容易に制御できることを見出し、さらにこれらを含む製剤が容易にかつ経済的に作成でき、また各種の剤型に調製することが容易であることを確認して本発明を完成した。

すなわち、本発明はA I Tとシェラックとを含有し、シェラックがA I T放出のバリアーとなるように配されてなるA I T放出制御製剤、および下記の特徴を有するA I T放出制御製剤を提供するものである。

- (1) A I Tを取り込んでなるシェラックを含むA I T放出制御製剤。
- (2) A I T 1重量部に対してシェラック1～1000重量部を含有するA I T放出制御製剤。
- (3) 100℃以下の温度で熔融したシェラックにA I Tを混合する工程を経て作成されるA I T放出制御製剤。
- (4) A I Tを取り込んでなるシェラックが板状、ブロック状、粒体状または粉末状であるA I T放出制御製剤。
- (5) A I Tを取り込んでなるシェラックが基材〔例えば、プラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織布、織布など〕に付着されてなるA I T放出制御製剤。
- (6) A I Tを取り込んでなるシェラックが基材〔例えば、プラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織布、織布など〕に混入されてなるA I T放出制御製剤。
- (7) A I Tを取り込んでなるシェラックにおけるA I Tが担体に担持された態様のものであるA I T放出制御製剤。

また本発明は、上記A I T放出制御製剤の抗微生物剤、防虫剤、食品等の防腐剤や鮮度保持剤または保存剤としての用途を提供するとともに、本発明のA I T放出制御製剤の製造方法を提供するものである。

〔図面の簡単な説明〕

図 1 は、実施例 1, 2, 5, 6, 9, 10 で調製した A I T 放出制御製剤および比較例 1, 2 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率を経時的に測定した結果を示すグラフである。なお、図中の符号 1～8 は下記のことを意味する。

1. 実施例 5 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
2. 実施例 1 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
3. 実施例 6 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
4. 実施例 2 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
5. 実施例 9 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
6. 実施例 10 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
7. 比較例 1 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率の経時的変化。
8. 比較例 2 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率の経時的変化。

図 2 は、実施例 2, 6, 10, 13, 18 で調製した A I T 放出制御製剤および比較例 3, 5 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率を経時的に測定した結果を示すグラフである。なお、図中の符号 9～15 は下記のことを意味する。

9. 実施例 18 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
10. 実施例 2 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
11. 実施例 13 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
12. 実施例 6 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
13. 実施例 10 で調製した A I T 放出制御製剤の A I T の残存率の経時的変化。
14. 比較例 3 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率の経時的変化。
15. 比較例 4 で調製した A I T 含有製剤の A I T の残存率の経時的変化。

〔発明の詳細な説明〕

以下、本発明の A I T 放出制御製剤、その製造方法およびその用途について説明する。

本発明で使用されるシェラックとは、ある種の豆科植物や桑科植物などに寄生するラックカイガラ虫が分泌する樹脂状物質であり、通常はこれを漂白、精製して使用される。その化学組成は未解明であるが、主成分はオキシカルボン酸がラ

クトンとして互いに結合した天然縮合生成物であると考えられている。

シェラックはそのまま使用してもよいが、本発明の目的に反しない範囲において、通常使用される各種の添加剤、例えば可塑剤、着色剤、密着防止剤、付着防止剤などを含んでもよい。

本発明で使用されるA I Tは天然由来のもの、合成によるもののいずれでもよい。さらにA I T 100%からなる単剤に限らず、A I T含有組成物でもよい。食品に使用する場合は、天然物由来のものをを用いることが好ましい。また、A I Tの合成法についても特に限定されない。

本発明のA I T放出制御製剤は、A I Tとシェラックを含有し、シェラックがA I T放出のバリアーとなるように配されてなること、具体的にはA I Tを取り込んでなるシェラック（以下、「A I T取込シェラック」ともいう。）を含有することを特徴とするものである。ここで、A I Tがシェラックに取り込まれた状態とは、A I Tの全面またはその一部がシェラックで覆われている状態を意味し、好適にはその全面がシェラックで覆われているものである。かかる態様の「A I T取込シェラック」において、A I Tはシェラック中に本来の揮発性が抑制された状態で存在しており、取り込まれたA I Tがシェラックを透過して放出されることにより、またA I T蒸気が固形のシェラックに形成された微細孔を通過することによりA I T蒸気の放出速度が制御される。

本発明のA I T放出制御製剤における「A I T取込シェラック」のA I Tとシェラックとの配合割合は、A I T蒸気の放出速度を制御する重要な要素となるものである。従って、かかる配合割合を適宜変更することにより、本発明のA I T放出制御製剤のA I T蒸気の放出速度を目的・用途に応じて所望の速度に調節することができる。一般に、A I T量およびA I T放出表面積が同一である「A I T取込シェラック」で比較した場合、シェラックに対するA I Tの配合割合が大きい程A I T蒸気放出速度が大きくなる。これはA I Tの配合割合の増加によりシェラック本来の構造緻密性が損なわれてA I T透過性が増加すること、また「A I T取込シェラック」部のA I T濃度と外部との濃度差が大きくなってA I T蒸気放出量が増加することに起因するものと考えられる。

本発明のA I T放出制御製剤の「A I T取込シェラック」部におけるシェラックとA I Tとの配合割合は、好適にはA I T 1重量部に対してシェラック1～1000重量部である。A I T 1重量部に対して、シェラックが1000重量部より大きい場合はA I T蒸気の放出速度が極めて小さくなり、またシェラックが1重量部より小さい場合はA I T蒸気の放出速度が極めて大きくなり徐放性が低下し、加えて「A I T取込シェラック」が柔らかくなる傾向にある。

また、この配合割合はA I T放出制御製剤の用途に応じて適宜選択される。例えば、A I T放出制御製剤を冷蔵庫の冷蔵室の抗菌、生鮮食品等の鮮度保持を目的として用いる場合はA I T放出量は微量であればよく、A I T 1重量部に対してシェラックが100～1000重量部であることが好ましい。また洋服ダンスにおいて防虫や防黴を目的に用いる場合または防黴壁紙や防虫シート・フィルターとして用いる場合は、A I T 1重量部に対してシェラックが1～50重量部であることが好ましい。

「A I T取込シェラック」において、シェラックは常温で固形状態にあり、その内部にA I Tが取り込まれている。シェラックに取り込まれて存在するA I Tの態様は特に限定されず、例えば液状（油液など）、A I Tを担体に担持させた粉末状または粒体状物の態様であってもよい。

ここで用いられる担体としてはA I Tを担持できるものであり、かつA I Tに対して反応性等の影響がないものであればいかなるものであってもよい。例えば、パルプ、紙、セルロース粒子、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、ケイ酸カルシウムなど通常使用される不活性担体が挙げられる。

本発明のA I T放出制御製剤の形態は特に限定されない。好ましくは次のような剤型が例示される。

- ①「A I T取込シェラック」自体よりなる製剤であって、例えばその形態が板状（フィルム状、シート状を含む）、ブロック状、粒体状または粉末状である製剤。
- ②「A I T取込シェラック」がプラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織布、織布などの基材に付着されてなる製剤。

③「A I T取込シェラック」、特に粉末状、粒体状の「A I T取込シェラック」がプラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織布、織布などの基材に混入されてなる製剤。

④上記①～③の製剤において、A I Tが担体に担持されたものである製剤。

次に上記例示の製剤について、説明する。

(a) ①の製剤

当該製剤、すなわち「A I T取込シェラック」の調製方法としては、有機溶媒に溶解したシェラックにA I Tを添加混合し、その後該溶解混合液から有機溶媒を蒸発等により除去する（脱溶媒）ことによってシェラックを固化・成形する方法（以下、溶媒法という）、または加熱溶融したシェラックにA I Tを添加混合し、その後該溶融混合液を冷却固化・成形する方法（以下、溶融法という）などが例示される。ここで、配合に用いるA I Tの態様は特に限定されず、液状（油液など）、担体に担持させた態様の粉末状、粒体状、A I T含有組成物などが挙げられる。

(i) 溶媒法

溶媒法は、シェラックを有機溶媒に溶解する工程を有するものであり、ここで用いられる有機溶媒としては、通常アルコール、好ましくはエタノールが例示される。

有機溶媒に溶解させるシェラックの濃度は、所望とする製剤のA I T蒸気の放出速度などに応じて適宜選択される。通常、溶解に使用する有機溶媒の量が少ない方が微細孔の少ないシェラック部が形成されるため、より徐放性とするためにはシェラックが比較的高濃度であることが好ましい。

一般に有機溶媒中のシェラック濃度が30重量%未満であると、A I Tの歩留りが悪くなり、また出来る「A I T取込シェラック」のA I T蒸気の放出速度は極めて早くなる傾向にある。従って、作業性が悪くならない範囲で極力高濃度で作成することが好ましい。一方、シェラックの濃度が60重量%を越えると粘度が高くなり、処理作業がしにくくなる傾向にある。よって、有機溶媒に溶解させるシェラックの好ましい濃度は30～60重量%であり、より好ましくは40～

60重量%である。また、かかる濃度範囲ならば「A I T取込シェラック」のA I T蒸気の放出速度に対する該濃度の変動による影響が少ない。

ついで、このシェラック溶解液にA I Tを液状のまま、または担体担持の状態で添加混合する。この際のA I Tとシェラックとの混合比率（重量比を意味する。以下、これを仕込みA I T／シェラック比という。）は、所望とするA I T蒸気の放出速度に応じた「A I T取込シェラック」のシェラックとA I Tとの配合割合及び工程中のA I Tの歩留り等を考慮して適宜選択されるが、通常0.2～200%、好ましくは3～80%である（A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラック0.5～500重量部、好ましくは1.25～33.4重量部である。）。より徐放性とするためにはA I Tの比率が低いほうが好ましい。一般に仕込みA I T／シェラック比が3%未満であるとA I T蒸気の放出速度は遅くなり、また80%を越えると作成する「A I T取込シェラック」が軟らかくなる傾向がある。特にそれらの傾向は、該比が0.2%未満もしくは200%より大きい程強くなる。

なお、得られた混合溶液から有機溶媒を除去する方法としては、一般には熱風乾燥や真空乾燥などが例示される。

(ii) 溶融法

溶融法は、シェラックを加熱溶融した後にA I Tを添加混合することを特徴とするものである。具体的にはシェラックを100℃以下、好ましくは70～100℃、より好ましくは80～90℃の温度で溶融させて、A I Tを液状のまま、または担体担持の状態でこれに投入し、冷却固化させることによって「A I T取込シェラック」を調製する。

溶融温度として100℃より高い温度を用いると、A I Tの歩留りが悪化し、できあがる「A I T取込シェラック」のA I T蒸気の放出速度が大きくなり、さらに表面もあばた状に汚くなる傾向がある。また、冷却固化はA I Tの歩留りが多くなるという理由から、できるだけ早く行うことが好ましい。

作成時における仕込みA I T／シェラック比は通常0.125～125%、好ましくは3～100%であり（A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラック0.8～800重量部、好ましくは1～33.4重量部である。）、A I Tの歩留

りおよび最終製品であるA I T放出制御製剤におけるシェラックとA I Tとの配合割合を考慮して、所望のA I T蒸気の放出速度などに応じて適宜選択される。

溶媒法の場合、シェラックはアルコールに高濃度で溶解するため、残留溶媒が少なくまたA I T歩留りが良い。一方溶融法の場合は、溶媒を使用しないため残留溶媒がなく、また溶媒を蒸発させる工程が不必要なためA I T歩留りがよいという長所がある。一般に、A I T量およびA I T放出表面積が同一の場合、溶媒法のほうが溶融法に比してA I T蒸気の放出速度が大きい「A I T取込シェラック」が作成できる傾向にある。これは溶媒法によると溶媒蒸発により沢山の微細孔ができるためであると考えられる。いずれの方法によっても各種形態への加工が容易であり、どちらの方法を用いるかはA I T放出制御製剤の使用目的、用途に応じて適宜選択することができる。好ましくは残留溶媒がない溶融法である。

粉体状、粒体状の製剤は、例えば板状またはブロック状等に成形された「A I T取込シェラック」を粉砕することにより、また有機溶媒に溶解もしくは熱溶融させたシェラックと液状のA I Tの組成物をノズルから吐出させることにより製造することができる。また、有機溶媒に溶解もしくは熱溶融させた液状のシェラックを用いてA I Tを担体に担持させた粉末状物や粒体状物をコーティング処理することによっても作成することができる。

(b) ②の製剤

当該製剤において、「A I T取込シェラック」が基材に付着した状態とは、基材の表面に「A I T取込シェラック」層が形成されてなる状態のみならず、基材中に「A I T取込シェラック」層が形成されてなる状態をも包含するものである。

かかる製剤は、例えば前述の溶媒法における有機溶媒に溶解したシェラックとA I Tの溶解混合液または溶融法における加熱溶融したシェラックとA I Tの溶融混合液を基材の表面に塗布することにより、また基材を該混合液に浸漬し、基材の隙間に該混合液を含浸せしめることにより作成できる。特に、塗布するタイプは小ロット生産が可能であり、品質も安定したものが得られる点で好ましい。

基材としては、「A I T取込シェラック」を付着しえるものであれば特に制限はなく、例えばプラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織

布および織布などが例示される。

プラスチック板状体（プラスチックフィルムまたはシート）としては、例えばセロハン、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル、ナイロン、塩化ビニルなどが挙げられる。かかるプラスチック板状体の厚みは特に限定されず、通常 $12\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である。

紙としては、洋紙、板紙などの汎用品が使用できる。

不織布を構成する繊維材質についても特に制限はなく、レーヨン、ポリプロピレン、ポリエステル、木材、木材パルプ、麻繊維などが例示される。織布としても特に制限はなく、公知の織布を使用することができる。

なお、「A I T取込シェラック」は、上記の如き基材との親和度が高い（付着性が高い）ため、基材上に薄く均一な膜を形成することができ、また塗着後、塗膜の離脱が少ない点で優れている。また、「A I T取込シェラック」に配合されるA I Tの態様は特に限定されず、液状（油状等）、担体に担持させた態様の粉末状物や粒体状物、A I T含有組成物等が例示される。

(c) ③の製剤

プラスチックフィルムまたはシート状の基材に「A I T取込シェラック」が混入されてなる製剤は、その基材の原料樹脂中に前述の溶媒法または熔融法等で作成される粉末状、粒体状の「A I T取込シェラック」を練込んだものをプラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）に成形することによって製造することができる。その際、A I Tとしては担体に担持されたA I Tのシェラック被覆物を使用してもよい。

紙、不織布、織布などの基材に「A I T取込シェラック」が混入されてなる製剤としては、紙、不織布、織布などを構成する繊維中に上記粉体状もしくは粒体状の「A I T取込シェラック」が練込まれているものが例示される。かかる態様の製剤は、例えば紙、不織布、織布などを構成する繊維、接着剤中にあらかじめ粉末状もしくは粒体状の「A I T取込シェラック」を練込んでおき、該繊維を用いて紙、不織布などを作成することによって調製できる。

本発明のA I T放出制御製剤によれば、A I T蒸気の放出速度を制御すること

ができ、その制御態様により徐放的・持続的に抗微生物作用、鮮度保持作用、防虫作用等を発揮させることができる。

本発明のA I T放出制御製剤から放出されるA I T蒸気の様は、「A I T取込シェラック」のシェラック部のA I T透過特性、及び該シェラック部に形成される微細孔の径および数等により変化し、これらの特性は「A I T取込シェラック」の作成方法および作成条件などにより調節することができる。従って、「A I T取込シェラック」の作成方法、作成条件およびA I Tの含有量を調節することにより、様々なA I T蒸気の放出速度を有する様々な態様のA I T放出制御製剤を作成することができる。

A I T透過特性等の調節要因となり得る「A I T取込シェラック」の作成条件としては、例えば、溶媒法においては、溶解させるシェラックの濃度、乾燥温度およびその時間など、溶融法においては、溶融温度、冷却温度およびその時間など、また両法共通の条件として「A I T取込シェラック」を作成する際の仕込みのA I T／シェラック比が挙げられる。通常「A I T取込シェラック」作成時の乾燥温度、溶融温度が高ければ形成される微細孔の有効径は大きく、A I T蒸気の放出速度が早くなる傾向にある。また、乾燥温度を低くして時間をかけて乾燥させることにより、緻密度の高いシェラック部が形成されるため、A I T蒸気の放出速度が遅くなる傾向にある。また、通常「A I T取込シェラック」におけるシェラックに対するA I Tの配合比、すなわち該「A I T取込シェラック」を作成する際の仕込みのA I T／シェラック比が大きい程A I T蒸気の放出速度が早くなり、A I T／シェラック比が小さい程A I T蒸気の放出速度が遅く、またA I T蒸気は持続的に放出される傾向にある。

本発明のA I T放出制御製剤のA I T蒸気の放出速度は、上記の様々な条件をかえることにより様々な所望の態様に調節することができる。これらの条件のうち、溶媒法においては有機溶媒に溶解させるシェラックの濃度は先述の通り30～60重量%、特に40～60重量%の範囲にあることが好ましく、また乾燥温度はA I T歩留りの観点から低温、好ましくは80℃程度であることが好ましい。また溶融法においては、溶融温度は先述の通り100℃以下であることが好まし

い。よって、本発明A I T放出制御製剤のA I T蒸気の放出速度は、これらの条件を一定にして「A I T取込シェラック」におけるシェラックに対するA I Tの配合比、即ち該「A I T取込シェラック」を作成する際の仕込みA I T／シェラック比を変えることによって調節することが好ましい。かかる方法によれば、広範囲にわたって様々なA I T蒸気の放出速度を有する多様のA I T放出制御製剤を簡便にかつ再現性よく作成できる。

なお、放出させるA I T蒸気の数値および量は、所望とする作用持続時間および用いる系内（被処理系）のA I T蒸気濃度との兼ね合いから適宜選択することができる。

本発明のA I T放出制御製剤は、抗微生物、防虫、鮮度保持、防腐または保存等を目的として用いることができる。すなわち、本発明のA I T放出制御製剤は、例えば好気性菌や嫌気性菌等に対する殺菌、静菌、防黴作用等、黴に対する殺黴、静黴、防黴作用等を有し、食品の他、有害微生物の増繁殖が問題となっている各種の物品に対する抗微生物剤として有用である。また、本発明のA I T放出制御製剤は食品等の腐敗や醗酵の防止および鮮度劣化の防止等の作用をも有しており、食品等の鮮度保持または腐敗の防止等に有効な保存剤として、また皮革製品、書籍および美術品（特に、古美術品）の保存剤として有用である。さらに、本発明のA I T放出制御製剤は、害虫を死滅もしくは忌避させる作用をも有しており、建材、農産物、衣料品等に対する防虫剤としても有用である。

抗微生物の対象となる微生物としては、例えばカビ、酵母等の真菌、ブドウ球菌、大腸菌、サルモネラ菌、ビブリオなどの細菌、胞子、藻、その他有害微生物が挙げられる。

本発明のA I T放出制御製剤を用いる処理対象物としては、有害微生物の増繁殖が問題となっている各種の物品、例えば畜産加工品、水産加工品、農産物、調理食品、食品加工物、飼料、包装材料、建築材料等、鮮度の劣化が問題となる農産物、生花、水産物等、および害虫による影響が問題となる建築材料、農産物、食品材料、衣料品等が挙げられる。

本発明のA I T放出制御製剤によれば、「A I T取込シェラック」の作成方法

およびシェラックに対するA I Tの配合割合などを選択することにより、A I T蒸気の放出速度を簡便にコントロールすることができるので、例えば長期にわたるA I T蒸気の徐放的放出も可能である。また、当該製剤の「A I T取込シェラック」部は種々の形態に容易に加工できるので、種々の剤形のA I T放出制御製剤を提供することができる。

さらに本発明のA I T放出制御製剤によれば、その使用系で必要とされる量のA I T蒸気だけを放出させることができるので、A I T蒸気による環境汚染および被処理物のダメージを最小限に抑えながら、少量のA I Tで長期間にわたって抗微生物作用、防虫作用、鮮度保持作用または保存作用などを有効に発揮させることができるため極めて実用的である。また本発明のA I T放出制御製剤はC D包接化合物と異なり、湿度による影響を殆ど受けないという利点がある。

本発明で用いられるシェラックは、従来から食品分野や医薬品分野において広く安全に使用されて来た天然樹脂であるから、本発明のA I T放出制御製剤は食品用などの用途に好適に使用しえる。さらにシェラックには、生分解性があり、環境問題が少ない。またシェラックは、アルコールに高濃度に溶解するので低温で乾燥可能であり蒸発させるアルコールの量も少なくて済み、「A I T取込みシェラック」製造時のA I Tの歩留りが良いという利点がある。さらに、シェラックは低温で溶融し、またA I Tの添加により流動化しやすいため、低温で「A I T取込みシェラック」の液が得られる。このことはA I Tの揮散の抑制およびA I T変質の抑制にもつながり、またA I T含量の多い「A I T取込みシェラック」の作成も容易であり、これによって適用範囲の拡大を図ることができる。また、熱硬化したシェラックは、水やアルコールをはじめとする有機溶媒に不溶であり、また軟化温度も高くなるため、本発明のA I T放出制御製剤を極めて安定にすることができる。

次に、本発明を実施例、比較例および実験例によって説明する。

なお、各実施例で作成されたA I T放出制御製剤のA I Tとシェラックとの配合割合は、シート、フィルム、紙及び不織布は1㎡あたりのものとして、粉末及び粒体状物は10 ccあたりのものとして、またブロック状物は1㎤のブロック10

個あたりのもの（即ち、A I T放出面積60 cm^2 ）として表す（以下、これを基準量ともいう。）。また、この値は3サンプルの平均値として表す。

実施例1

シェラック500g（脱色セラック：岐阜シェラック製、以下の実施例についても同じ）とエタノール400gとを混合して均一な溶液とし、その中に60gのA I Tを投入、混合して、A I Tとシェラックのエタノール溶液を作成した。仕込みA I T／シェラック比は12／100（A I T1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約8.33重量部）であった。当該溶液をマイヤーバーにて20 μm 厚さのポリプロピレンフィルム表面にコーティングして、50℃で5分間熱風乾燥を行って表面に「A I T取込シェラック」層を有するフィルムタイプのA I T放出制御製剤を作成した。

A I T放出制御製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが10.2g/ m^2 でA I Tが0.7g/ m^2 、すなわちA I T1重量部に対してシェラック約14.6重量部であった。また、A I Tの歩留りは57%であった。

実施例2

シェラック500gとエタノール400gとを混合して均一な溶液とし、その中に30gのA I Tを投入、混合して、A I Tとシェラックのエタノール溶液を作成した。この場合、仕込みA I T／シェラック比は6%（A I T1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約17重量部）であった。得られた溶液をマイヤーバーにて20 μm 厚さのポリプロピレンフィルム表面にコーティングして、その後50℃で5分間熱風乾燥を行って、表面に「A I T取込シェラック」層を有するフィルムタイプのA I T放出制御製剤を作成した。

該A I T放出制御製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが9.5g/ m^2 でA I Tが0.27g/ m^2 、すなわちA I T1重量部に対してシェラック約35重量部であった。また、A I Tの歩留りは47%であった。

実施例3

シェラック1000g、エタノール670g、A I Tを2.2g使用する以外は実施例1と同じ方法で、表面に「A I T取込シェラック」層を有するフィルムタ

イブのA I T放出制御製剤を作成した。

該A I T放出制御製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが $27\text{ g}/\text{m}^2$ でA I Tが $0.03\text{ g}/\text{m}^2$ 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック900重量部であった。

実施例 4

シェラック100 g、エタノール100 g、A I Tを160 g使用する以外は実施例1と同じ方法で、表面に「A I T取込シェラック」層を有するフィルムタイプのA I T放出制御製剤を作成した。

該A I T放出制御製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが $3.52\text{ g}/\text{m}^2$ でA I Tが $2.2\text{ g}/\text{m}^2$ 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック1.6重量部であった。

以上実施例1～4で作成したA I T放出制御製剤は、フィルムもしくはシートタイプの製剤として押入れ、洋服ダンスにおける防黴や防虫、靴の防黴、食品の抗菌や防腐を目的とする抗微生物剤、保存剤や防虫剤等、または花、果物、野菜等の鮮度保持剤等として好適に用いることができる。

実施例 5

実施例1で調製したA I Tとシェラックのエタノール溶液をマングルを用いてサーマルボンドタイプの坪量 $40\text{ g}/\text{m}^2$ のポリプロピレン不織布に含浸させ、その後 50°C で5分間熱風乾燥を行って、「A I T取込シェラック」層を有するA I T放出制御製剤を作成した。

該製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが $7.5\text{ g}/\text{m}^2$ でA I Tが $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック約15重量部であった。また、A I Tの歩留りは56%であった。

実施例 6

実施例2で調製したA I Tとシェラックのエタノール溶液をマングルを用いてサーマルボンドタイプの坪量 $40\text{ g}/\text{m}^2$ のポリプロピレン不織布に含浸させ、その後 50°C で5分間熱風乾燥を行って、「A I T取込シェラック」層を有するA I T放出制御製剤を作成した。

該製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが 7.7 g/m^2 でA I Tが 0.23 g/m^2 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック約33.5重量部であった。また、A I Tの歩留りは49%であった。

実施例 7

シェラック1000 g、エタノール700 g、A I Tを2.2 g使用する以外は実施例5と同じ方法を用いて、「A I T取込シェラック」層を有するA I T放出制御製剤を作成した。

該製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが 31.35 g/m^2 でA I Tが 0.033 g/m^2 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラックが950重量部であった。

実施例 8

シェラック100 g、エタノール100 g、A I Tを175 g使用する以外は実施例5と同じ方法を用いて、「A I T取込シェラック」層を有するA I T放出制御製剤を作成した。

該製剤の「A I T取込シェラック」層の組成は、シェラックが 3.13 g/m^2 でA I Tが 2.5 g/m^2 、すなわちA I T 1重量部に対してシェラックが約1.25重量部であった。

実施例5～8で作成された製剤は、不織布、紙タイプもしくはフィルム、シートタイプの製剤として押入れ、洋服ダンスにおける防黴や防虫、靴の防黴、食品の抗菌や防腐を目的とする抗微生物剤、保存剤や防虫剤等、または花、果物、野菜等の鮮度保持剤等として好適に用いることができる。

実施例 9

シェラック100 gをニーダーにて 100°C に加温しながら軟化溶解させ、これにA I Tを30 g投入し混合した。仕込みA I T/シェラック比は30% (A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約3.3重量部) であった。その後、加温を停止して室温で1昼夜放置して冷却してブロック状の「A I T取込シェラック」を得た。これを粉砕機にて粉砕し $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 径の粒体状のA I T放出制御製剤を作成した。

該製剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが 85 部で A I T が 15 部（シェラックが 2.55 g / 10 cc で A I T が 0.45 g / 10 cc）、すなわち A I T 1 重量部に対してシェラックが約 5.7 重量部であった。また A I T の歩留りは 60 % であった。

実施例 10

シェラック 100 g に対して A I T を 15 g 使用する以外は、全て実施例 9 と同じ操作を行い、0.5 ~ 1 m / m 径の粒体状の A I T 放出制御製剤を作成した。A I T とシェラックの軟化溶解物の仕込み A I T / シェラック比は 15 / 100（A I T 1 重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約 6.7 重量部）であった。得られた製剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが 91 部で A I T が 9 部（シェラックが 2.73 g / 10 cc で A I T が 0.27 g / 10 cc）、すなわち A I T 1 重量部に対してシェラックが約 10 重量部であった。また、A I T の歩留りは 66 % であった。

実施例 11

シェラック 300 g、A I T を 0.4 g 使用する以外は、全て実施例 9 と同じ操作を行い、0.5 ~ 1 m / m 径の粒体状の A I T 放出制御製剤を作成した。得られた製剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが 3 g / 10 cc で A I T が 0.003 g / 10 cc、すなわち A I T 1 重量部に対してシェラック 1000 重量部であった。

実施例 12

シェラック 50 g、A I T を 65 g 使用する以外は、全て実施例 9 と同じ操作を行い、0.5 ~ 1 m / m 径の粒体状の A I T 放出制御製剤を作成した。得られた製剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが 1.62 g / 10 cc で A I T が 1.54 g / 10 cc、すなわち A I T 1 重量部に対してシェラック約 1.1 重量部であった。

実施例 13

シェラック 300 g をニーダーにて 80 °C に加温しながら軟化溶解させ、これに A I T を 75 g 投入し混合した。仕込み A I T / シェラック比は 25 %（A I

T 1 重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは4重量部)であった。その後、加温を停止して室温で1昼夜放置して冷却してブロック状の「A I T 取込シェラック」を得た。これを粉砕機にて粉砕し0.5~1 m/m径の粒体状のA I T 放出制御剤を作成した。該剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが2.56 g/10 ccでA I T が0.44 g/10 cc、すなわちA I T 1 重量部に対してシェラックが約6重量部であった。

実施例 1 4

シェラック300 g、A I T を0.4 g使用する以外は、全て実施例13と同じ操作を行い、0.5~1 m/m径の粒体状のA I T 放出制御剤を作成した。得られた剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが2.72 g/10 ccでA I T が0.003 g/10 cc、すなわちA I T 1 重量部に対してシェラック約907重量部であった。

実施例 1 5

シェラック50 g、A I T を65 g使用する以外は、全て実施例13と同じ操作を行い、0.5~1 m/m径の粒体状のA I T 放出制御剤を作成した。該剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが1.51 g/10 ccでA I T が1.49 g/10 cc、すなわちA I T 1 重量部に対してシェラックが約1.01重量部であった。

実施例9~15のA I T 放出制御剤は、粒体状物として、もしくはさらに粉砕して粉末状に調製して、塗料、接着剤または樹脂などに混合させて抗微生物剤、防虫剤、鮮度保持剤、防腐剤または保存剤として好適に用いることができる。

実施例 1 6

シェラック100 gをニーダーにて100℃に加温しながら軟化溶解させ、これにあらかじめ30 gのA I T をA型ゼオライト粒子(東ソー株式会社製、平均粒径10 μ、以下同じ)60 gに担持させたものを投入し混合した。その後、加温を停止して室温で1昼夜放置して冷却してブロック状の「A I T 取込シェラック」を得た。これを粉砕機にて粉砕し0.5~1 m/m径の粒体状のA I T 放出制御剤を作成した。該剤の「A I T 取込シェラック」の組成は、シェラックが1.9

5 g / 10 ccでA I Tが0.38 g / 10 cc、ゼオライト1.17 g / 10 cc、すなわちA I T 1重量部に対してシェラックが約5.1重量部であった。

実施例 17

ニーダー中で押出ラミネート用低密度ポリエチレン樹脂（スミカセンL402、住友化学社製）100 gを250℃にて加熱溶融して、実施例13で作成した粒体状のA I T放出制御製剤40 gを投入し、速やかに混合した。これをホットメルトラボコーターCL2016（メルテックス社製）のメルター中に落下投入し、その後直ちに同機でサーマルボンドタイプの坪量40 g / m²のポリプロピレン不織布上にホットメルトコーティングを行った。得られた不織布のA I T含有量は0.55 g / m²であった。

実施例 18

シェラック300 gをニーダーにて80℃に加温しながら軟化溶融させ、これにA I Tを6.5 g投入し混合した。仕込みA I T / シェラック比は約2.2%（A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約46重量部）であった。その後、加温を停止して室温で1昼夜放置して冷却してブロック状の「A I T取込シェラック」を得た。これをナイフで1 cm³の形態に切り揃えてA I T放出制御製剤を作成した。該製剤10個におけるシェラックとA I Tとの配合割合は、シェラック11 g / 10個でA I T 0.22 g / 10個、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック50重量部であった。

実施例 19

A I Tの量を0.33 gとした以外は実施例18と同じ操作を行い、1 cm³ブロック状のA I T放出制御製剤を作成した。該製剤10個におけるシェラックとA I Tとの含有割合は、シェラック9.5 g / 10個でA I T 0.01 g / 10個、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック950重量部であった。

実施例 20

シェラック50 gをニーダーにて100℃に加温しながら軟化溶融させ、これにA I Tを50 g投入し混合した。仕込みA I T / シェラック比は100%（A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、シェラックは約1重量部）であった。

その後、加温を停止して室温で1昼夜放置して冷却してブロック状の「A I T 取込シェラック」を得た。これをナイフで1 cm³ の形態に切り揃えてA I T 放出制御製剤を作成した。該製剤10個におけるシェラックとA I T との配合割合は、シェラック5.54 g / 10個でA I T 5.1 g / 10個、すなわちA I T 1重量部に対してシェラック約1.09重量部であった。

比較例 1

ポリ塩化ビニリデン樹脂（以下、PVDCという。；商品名：サランレジンF 216、旭化成製）300 g とテトラヒドロフラン（THF）400 g を混合して、その中に40 g のA I T を投入してA I T とPVDCのTHF溶液を作成した。この場合の仕込みA I T / PVDC比は13 / 100（A I T 1重量部あたりの割合に換算すれば、PVDCが約7.7重量部）であった。その後の処理は、熱風乾燥を100℃で3分間行う以外は実施例1に記載した方法に準じて行い、ポリプロピレンフィルムの表面にA I T / PVDC層を有するフィルムタイプのA I T 含有製剤を作成した。コート層の組成は、PVDCが8.3 g / m² でA I T が0.02 g / m² すなわちA I T 1重量部に対してPVDCが約415重量部であった。また、A I T の歩留りは約2%であった。

比較例 2

混合するA I T の量を20 g とする以外は、全て比較例1に記載の方法を用いて、ポリプロピレンフィルムの表面に「A I T 取込PVDC」層を有するフィルムタイプのA I T 含有製剤を作成した。なお、A I T とPVDCのTHF溶液の仕込みA I T / PVDC比は6.7 / 100（A I T 1重量部当たりの割合に換算すれば、PVDCは約15重量部）であった。コート層の組成はPVDCが7.6 g / m² でA I T が0.03 g / m² 、すなわちA I T 1重量部に対してPVDCが約253重量部であった。また、A I T の歩留りは約3%であった。

比較例 3

混合するA I T の量を500 g とする以外は、全て比較例1に記載の方法を用いて、ポリプロピレンフィルムの表面に「A I T 取込PVDC」層を有するフィルムタイプのA I T 含有製剤を作成した。コート層の組成は、PVDCが8.5 g /

㎡でA I Tが0.21 g/㎡、すなわちA I T 1重量部に対してP V D Cが40重量部であった。

比較例 4

A型ゼオライト粒子950 gとA I T 50 gをニーダーに入れ、室温で混合してA I Tを担持したゼオライト粒子を得た。該粒子のA I T含有量は0.15 g/10 ccであった。

比較例 5

A型ゼオライト粒子50 gとA I T 50 gをニーダーに入れ、室温で混合してA I Tを担持したゼオライト粒子を得た。該粒子のA I T含有量は、1.05 g/10 ccであった。

実験例 1 A I Tの放出試験 (1)

実施例 1, 2, 5 及び 6 で調製したA I T放出制御製剤 (20 cm×30 cm) を3枚ずつ20℃65%RHの恒温恒湿に放置しておき、一定日数経過毎に各々から、10 cm×10 cmを切り出して、そのサンプル断片に含有されるA I Tをエタノールで抽出し、ガスクロマトグラフィーによる分析で残存A I T量を算出し、それぞれの平均値 (n=3) を求めた。

実施例 9, 10 で調製したA I T放出制御製剤は、1 gずつを放置しておき、一定日数経過毎に0.05 gずつを取り出して、A I Tをエタノールで抽出してガスクロマトグラフィーで残存A I T量を測定し、それぞれの平均値 (n=3) を求めた。比較例 1～2 で調製したA I T含有製剤については、10枚ずつサンプルを放置しておき、一定の日数経過毎にそのうちの各5枚について各々から10 cm×10 cm断片を切り出し、5枚分をまとめてエタノール抽出してA I T量を測定した。残りの5枚についても同様に操作して、2つの測定値の平均残存A I T量とした。この結果を図1に示す。

実験例 2 A I Tの放出試験 (2)

実施例 1～20、比較例 1、3～5 で調製したA I T放出制御製剤を25℃70%RHの恒温恒湿室に放置しておき、一定日数経過毎に各々から所定量のサンプルを採取し、そのサンプルに含有されるA I Tをエタノールで抽出し、ガスク

ロマトグラフィーによる分析で残存A I T量を算出し、それぞれの平均値 ($I_t = 3$) を求めた。各製剤 (基準量) の1日当たりのA I T放出量をA I T放出速度として表1及び表2に示す。これは所定量の各製剤の10日間での放出量から算出したものである。なお、放置しておくサンプルは、フィルム、不織布は20 cm × 30 cmのものを20枚ずつ吊るして放置しておき、粒体状のものは200 cc位をプラスチックのバッドの上に拡げて放置しておいた。

-表1-

実施例 No.	製剤タイプ	基準量当りの A I T量	基準量当りの シエラック量	A I T 1 重量部に 対するシエラック量	A I T 放出速度 (1 日, 基準量当りの放出量)
1	溶媒法・フィルム	0.70 g/m ²	10.20 g/m ²	14.6 重量部	0.028 g/m ² ・日
2	"	0.27	9.5	35.2	0.011
3	"	0.03	27.00	900.0	0.0005
4	"	2.20	3.52	1.6	0.10
5	溶媒法・不織布	0.50 g/m ²	7.50 g/m ²	15.0 重量部	0.038 g/m ² ・日
6	"	0.23	7.7	33.5	0.012
7	"	0.033	31.35	950.0	0.0006
8	"	2.50	3.13	1.25	0.15
9	熔融法・粒体 (100°C)	0.45g/10cc	2.55g/10cc	5.7 重量部	0.028 g/10cc・日
10		0.27	2.73	10.0	0.019
11		0.003	3.00	1000.0	8×10^{-5}
12		1.54	1.62	1.1	0.12
13	熔融法・粒体 (80°C)	0.44g/10cc	2.56g/10cc	5.8 重量部	0.019 g/10cc・日
14		0.003	2.72	906.7	6×10^{-5}
15		1.49	1.51	1.0	0.10

-表1 (続き) -

実施例 No.	製剤タイプ	基準量当りの A I T 量	基準量当りの シラック 量	A I T 1 重量部に 対するシラック 量	A I T 放出速度 (1 日, 基準量当りの放出量)
1 6	熔融法(100°C) 担体担持粒体	0.38g/10cc	1.95g/10cc	5.1 重量部	0.04 g/10cc・日
1 7	実施例13粒体を PE層でコーティング	0.55 g/ m ²			0.045 g/m ² ・日
1 8	熔融法・フロック (80°C)	0.22 g/10ヶ	11.0 g/10ヶ	50 重量部	0.001 g/10ヶ・日
1 9	"	0.01	9.5	950	3×10 ⁻⁴
2 0	熔融法・フロック (100°C)	5.1	5.54	1.09	0.16

-表2 -

比較例 No.	製剤タイプ	A I T 含有量	PVDC含有量	A I T / PVDC	A I T 放出速度 (1日, 基準量当りの放出量)
1	PVDCコート	0.02 g/m ²	8.3 g/m ²	415	2 ×10 ⁻⁶ g/m ² ・日
3	"	0.21 g/m ²	8.5	40	2.6×10 ⁻⁶ g/m ² ・日
4	セライト 担持	0.15 g/10cc			0.4 g/10cc/・日
5	"	1.05 g/10cc			0.6 g/10cc/・日

また、図2に製剤の基準量当たりのA I T量が大体同じである製剤（実施例2, 6, 10, 13及び18、比較例3及び4）についてA I T放出試験を行い、経日毎のA I T量の残存率（%）を比較した結果を示す。

これらの結果からわかるように、本発明のA I T放出制御製剤によるとA I Tの放出速度を制御することができ、所望の用途に応じて必要なA I T量を持続的に、また安定的に放出・供給することができる。

実験例 3 A I T 放出制御製剤の抗微生物剤としての効果

実施例 1 の A I T 放出制御製剤フィルムを総量 6 m g の A I T を含有するように切断して抗微生物剤として調製した。また、デソキシコレート寒天培地をいれたシャーレを準備して、培地表面に大腸菌の希釈液を塗布した物を被験材料とした。

弁当箱に被験材料（シャーレ）を置き、抗微生物剤を該シャーレの上に置き、弁当箱を施蓋後 2 5 °C 下で 2 4 時間培養した。

コントロールとして抗微生物剤を置かない被験材料で同様に実験を行った。培養から 2 4 時間後の結果を次表に示す。

被験材料	コロニーの形成
実施例 1 の A I T 放出制御製剤 コントロール	コロニーの形成を認めず 赤色のコロニーの形成を認める

実験例 4 A I T 放出制御製剤の防黴剤としての効果

① 畳敷き

実施例 6 で作成した A I T 放出制御製剤（不織布）を畳（大きさ 20 cm × 20 cm、岡山民芸品）と合板の間に敷き、高温多湿の場所に放置した。対照として未加工の不織布を使用しものを用意した。放置後、3 カ月後並びに 6 カ月後に黴の発生を観察した。

被験材料	3 カ月	6 カ月
実施例 の A I T 放出制御製剤 コントロール	— +（1 部分のみ）	— ++（全体）

—：黴の発生を認めず、+：黴の発生あり、++：黴の発生が激しい

② 台所防黴シート

流し台を想定し、合板を用いて箱（5 0 × 5 0 × 5 0 cm）を 2 個作成した。実

施例 5 で調製したシート状の A I T 放出制御製剤を底面に敷いたコントロールとして未加工の不織布を用いた。底面、各側面および天面に黴を P D A 培地の表面に塗布したシャーレを貼りつけて室温（25℃前後）高湿（約 95%）下で保存した。最長 2 カ月間、1 週間毎に黴の発育度合いを観察した。

	1 W	2 W	3 W	4 W	5 W	6 W	7 W	8 W
A I T 放出制御製剤	—	—	—	—	—	—	—	—
コントロール	—	±	+	+	++	++		

—：黴の発生を認めず、±：僅かに黴増殖、+：明らかなコロニーを形成

++：激しく増殖

なお、コントロールについては 7 週間以降は観察しなかった。

③塗料への練込み

実施例 15 で作成した粒体状の A I T 放出制御製剤をアクリル系の水性塗料に 1% の割合で混合したものを被験試料とした。黴抵抗性試験（JIS Z 2911）に準じて評価した。対照として無添加の塗料を用いた。

試 料	観察結果
A I T 放出制御製剤 無処理	試料片の周囲には全く黴を認めず 培地、試料片の全体に黴の発生を認める

実験例 4 A I T 放出制御製剤の防虫剤としての効果

シャーレにヤケヒョウダニを 10 匹入れ、通気性のある不織布で蓋を施した。容量約 20 l のデシケーター中に該シャーレ並びに実施例 16 で調製した粒体状の A I T 放出制御製剤 1 g を不織布で包装したものを入れた。対照としてヤケヒョウダニ入りシャーレのみを入れたデシケーターを準備した。24 時間後にそれぞれのヤケヒョウダニの生存を観察した。

試 料	観察結果
AIT 製剤処理	10匹中 2 匹が衰弱状態で生存しているのみだった。
無処理	10匹全てが激しく活動していた。

実験例 5 A I T放出制御製剤の鮮度保持剤としての効果

イチゴを2ケース（各30個入り）用意し、一方のケースは実施例1で作成したフィルムタイプのA I T放出制御製剤でケースごと包み、他方は未処理のポリプロピレンフィルムで同様に包んだ。これらを約20℃で保存してイチゴの変化を観察した。結果を下表に示す。

	3 日後	5 日後	7 日後
AIT 製剤フィルム	変化なし	変化なし	変化なし
無処理	萼部分が僅かに褐変	萼部分が全体に褐変	果実自身が軟化

請求の範囲

1. イソチオシアン酸アリルとシェラックとを含有し、シェラックがイソチオシアン酸アリル放出のバリアーとなるように配されてなるイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
2. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックを含むことを特徴とするイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
3. シェラックのイソチオシアン酸アリルの含有割合が、イソチオシアン酸アリル1重量部に対してシェラック1～1000重量部であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
4. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックが、100℃以下の温度で熔融したシェラックにイソチオシアン酸アリルを混合する工程を経て作成されることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
5. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックが板状、ブロック状、粉末状または粒体状であることを特徴とする請求の範囲第2～4項のいずれかに記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
6. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックが基材に付着されてなる請求の範囲第2～4項のいずれかに記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
7. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックが基材に混入されてなる請求の範囲第2～4項のいずれかに記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
8. 基材がプラスチック板状体（フィルムまたはシートを含む）、紙、不織布および織布から選ばれるものである請求の範囲第6項または第7項記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。
9. イソチオシアン酸アリルを取り込んでなるシェラックにおけるイソチオシアン酸アリルが担体に担持された態様のものである請求の範囲第2～8項のいずれかに記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。

10. イソチオシアン酸アリル放出制御製剤が抗微生物、防虫、防腐、鮮度保持および保存からなる群から選択されるいずれかの目的で用いられるものであることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれに記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤。

11. シェラックを100℃以下の温度にて溶融して、これにイソチオシアン酸アリルを配合する工程を有する請求の範囲第1項または第2項記載のイソチオシアン酸アリル放出制御製剤の製造方法。

図 1

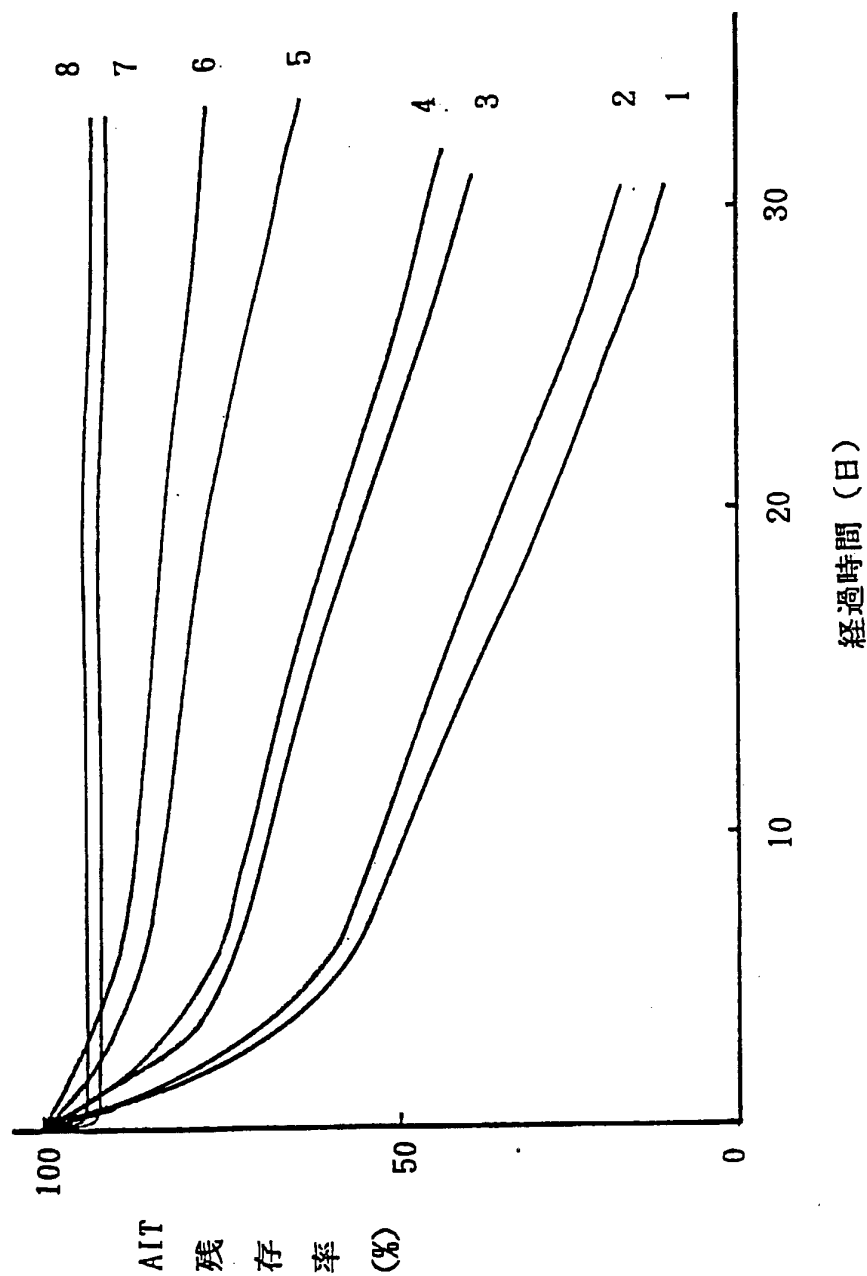
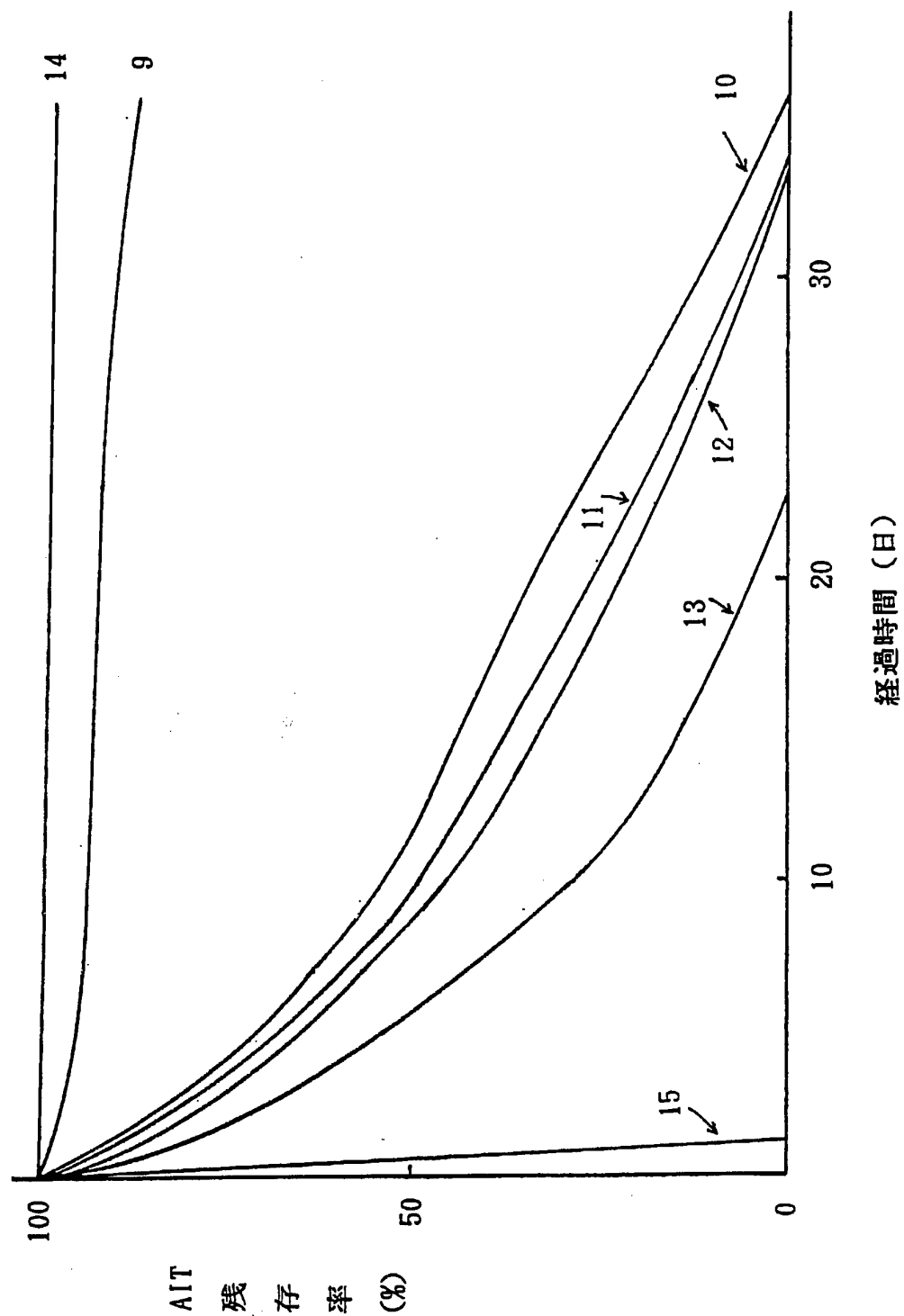


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ A01N47/48

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. Cl⁶ A01N47/48

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

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 3-200570 (Minato Sangyo K.K.), September 2, 1991 (02. 09. 91), Full descriptions & WO, A, 91/7093 & JP, A, 3-151864 & JP, A, 3-151972 & JP, A, 151975 & JP, A, 3-152273 & JP, A, 3-153607 & JP, A, 3-154688 & JP, A, 3-187370 & JP, A, 3-219857 & JP, A, 219846 & AU, A, 9066359 & EP, A, 452512 & CN, A, 1054347 & NZ, A, 236018 & AU, A, 9456422	1 - 11
Y	JP, A, 5-58805 (The Green Cross Corp.), March 9, 1993 (09. 03. 93), Full descriptions (Family: none)	1 - 11
Y	JP, A, 4-41438 (Shinichi Cho), February 12, 1992 (12. 02. 92), Full descriptions (Family: none)	1 - 11
E,Y	JP, A, 7-41402 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), February 10, 1995 (10. 02. 95),	1 - 11



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 document 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

April 10, 1995 (10. 04. 95)

Date of mailing of the international search report

May 2, 1995 (02. 05. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Full descriptions & EP, A, 582823 & AU, A, 9341589 & CA, A, 2098889	
Y	JP, A, 2-188507 (Imperial Chemical Industries PLC.), July 24, 1990 (24. 07. 90), Full descriptions & EP, A, 369613 & AU, A, 8944310 & BR, A, 8905843 & DK, A, 8905702 & CN, A, 1042639	1 - 11
Y	JP, A, 2-289186 (Imperial Chemical Industries PLC.), November 29, 1990 (29. 11. 90), Full descriptions & EP, A, 382382 & GB, A, 2228200 & AU, A, 9048960 & BR, A, 9000581 & ZA, A, 8900684	1 - 11
Y	JP, A, 56-86108 (Tsukiboshi Kasai K.K.), July 13, 1981 (13. 07. 81), Full descriptions (Family: none)	1 - 11
Y	JP, A, 56-118480 (Asahi Denka Kogyo K.K.), September 17, 1981 (17. 09. 81), Full descriptions (Family: none)	1 - 11
Y	JP, A, 62-56401 (Earth Chemical Co., Ltd.), March 12, 1987 (12. 03. 87), Full descriptions (Family: none)	1 - 11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ A 01N 47/48

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.⁶ A 01N 47/48

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

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

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, A, 3-200570 (ミナト産業株式会社), 2. 9月. 1991 (02. 09. 91), 全文 & WO, A, 91/7093 & JP, A, 3-151864 & JP, A, 3-151972 & JP, A, 151975 & JP, A, 3-152273 & JP, A, 3-153607 & JP, A, 3-154688 & JP, A, 3-187370 & JP, A, 3-219857 & JP, A, 219846 & AU, A, 9066359 & EP, A, 452512 & CN, A, 1054347 & NZ, A, 236018	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ 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、一般の技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、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

10. 04. 95

国際調査報告の発送日

02.05.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

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)

富 永 保

4 H 9 1 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

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
	& AU, A, 9456422	
Y	JP, A, 5-58805 (株式会社 ミドリ十字), 9. 3月. 1993 (09. 03. 93), 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, A, 4-41438 (長慎一), 12. 2月. 1992 (12. 02. 92), 全文 (ファミリーなし)	1-11
E, Y	JP, A, 7-41402 (住友化学工業株式会社), 10. 2月. 1995 (10. 02. 95), 全文 & EP, A, 582823 & AU, A, 9341589 & CA, A, 2098889	1-11
Y	JP, A, 2-188507 (インペリアル・ケミカル・インダスト リーズ・ピーエルシー), 24. 7月. 1990 (24. 07. 90), 全文 & EP, A, 369613 & AU, A, 8944310 & BR, A, 8905843 & DK, A, 8905702 & CN, A, 1042639	1-11
Y	JP, A, 2-289186 (インペリアル・ケミカル・インダスト リーズ・ピーエルシー), 29. 11月. 1990 (29. 11. 90), 全文 & EP, A, 382382 & GB, A, 2228200 & AU, A, 9048960 & BR, A, 9000581 & ZA, A, 8900684	1-11
Y	JP, A, 56-86108 (月星化成株式会社), 13. 7月. 1981 (13. 07. 81), 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, A, 56-118480 (旭電化工業株式会社), 17. 9月. 1981 (17. 09. 81), 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, A, 62-56401 (アース製薬株式会社), 12. 3月. 1987 (12. 03. 87), 全文 (ファミリーなし)	1-11