

(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
2023年2月16日(16.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/017834 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 25/00 (2006.01) A61K 33/18 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A61K 47/02 (2006.01)
A01N 25/18 (2006.01) A61K 47/10 (2006.01)
A01N 59/12 (2006.01) A61K 47/36 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01) A61K 47/69 (2017.01)
A01P 3/00 (2006.01) A61P 17/00 (2006.01)
A61K 9/08 (2006.01) A61P 31/04 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01) A61P 31/10 (2006.01)
A61K 9/70 (2006.01) A61P 31/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030526

(22) 国際出願日: 2022年8月10日(10.08.2022)

(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 2021-131864 2021年8月13日(13.08.2021) JP

(71) 出願人: 国立大学法人山形大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YAMAGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9908560 山形県山形市小白川町1丁目4-12 Yamagata (JP). 伊勢化学工業株式会社 (ISE CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 矢野 成和 (YANO, Shigekazu); 〒9928510 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院 理工学研究科内 Yamagata (JP). 野々村 美宗 (NONOMURA, Yoshimune); 〒9928510 山形県米沢市城南四丁

目3-16 国立大学法人山形大学大学院 理工学研究科内 Yamagata (JP). 遠藤 昌敏 (ENDO, Masatoshi); 〒9928510 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院 理工学研究科内 Yamagata (JP). 寺田 千莉 (TERADA, Senri); 〒9928510 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内 Yamagata (JP). 佐藤 貴弘 (SATO, Takahiro); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 浅倉 聡 (ASAKURA, Satoshi); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 川本 裕之 (KAWAMOTO, Hiroyuki); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 柚木崎 航平 (YUKIZAKI, Kohei); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 塩川 和哉, 外 (SHIOKAWA, Kazuya et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目27番8号 セントラルビル8階 レガッタ国際特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: DISINFECTANT, DISINFECTANT FILM, AND DISINFECTANT BEADS

(54) 発明の名称: 消毒剤、消毒フィルム及び消毒ビーズ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a novel iodine-based disinfectant; and a disinfectant film and disinfectant beads both including such disinfectant. The disinfectant comprises a medium and, contained therein, 10 ppm or greater iodine and 0.05 w/v% or greater surfactant, wherein the surfactant is a nonionic surfactant. The disinfectant film comprises a binder resin and, contained therein, iodine and a surfactant, wherein the surfactant is a nonionic surfactant. The disinfectant beads comprise a binder resin and, contained therein, iodine and a surfactant, wherein the surfactant is a nonionic surfactant.

(57) 要約: 本発明は、新規なヨウ素系消毒剤、そのような消毒剤を含む消毒フィルム及び消毒ビーズを提供することを目的とする。本発明の消毒剤は、10 ppm以上のヨウ素、及び0.05 w/v%以上の界面活性剤を媒体中に含む消毒剤であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である。また、本発明の消毒フィルムは、ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である。さらに、本発明の消毒ビーズは、ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である。

WO 2023/017834 A1

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 消毒剤、消毒フィルム及び消毒ビーズ

技術分野

[0001] 本発明は、消毒剤、消毒フィルム及び消毒ビーズに関する。

背景技術

[0002] ヨウ素系の消毒剤として、ポビドンヨードを用いることが知られている。ポビドンヨードは、ポリビニルピロリドンとポリヨウ化物イオンとの複合体であり、ポビドンヨードを含む消毒剤は、10w/v%程度の濃度で製品として出荷されている。

[0003] 他のヨウ素系の消毒剤としては、ヨウ素及びヨウ化カリウムをエタノール中に含有するヨードチンキ、並びにヨウ素及びヨウ化カリウムをグリセリン中に含有する複方ヨード・グリセリンも挙げることができる。

[0004] ヨウ素を界面活性剤と共に含む消毒剤も知られており、例えば特許文献1では、ノニオン系界面活性剤とヨウ素とを含むコンタクトレンズ用の洗浄消毒剤を開示している。

[0005] また、特許文献2では、ヨウ素系殺菌成分、ヨウ化カリウム及び双性イオン化合物を含有する消毒剤を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-108897号公報

特許文献2：特開2017-066054号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、新規なヨウ素系消毒剤、そのような消毒剤を含む消毒フィルム及び消毒ビーズ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

[0008] 本発明者らは、以下の態様を有する本発明により、上記課題を解決できる

ことを見出した。

《態様 1》

10 ppm以上のヨウ素、及び0.05 w/v%以上の界面活性剤を媒体中に含む消毒剤であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒剤。

《態様 2》

前記ヨウ素を25 ppm以上500 ppm以下で含み、かつ前記界面活性剤を0.1 w/v%以上1.0 w/v%以下で含む、態様 1 に記載の消毒剤。

《態様 3》

前記ノニオン系界面活性剤のHLB値が、9.0以上である、態様 1 又は 2 に記載の消毒剤。

《態様 4》

前記ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレン付加型の界面活性剤である、態様 1～3 のいずれか一項に記載の消毒剤。

《態様 5》

前記媒体が、水系媒体である、態様 1～4 のいずれか一項に記載の消毒剤。

《態様 6》

ヨウ化物をさらに含み、前記ヨウ素の含有量に対する前記ヨウ化物の含有量の重量比が、30以下である、態様 1～5 のいずれか一項に記載の消毒剤。

《態様 7》

ヨウ素が10 ppm以上、かつ界面活性剤が0.05 w/v%以上となるように媒体中に混合することを含む、消毒剤の製造方法であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒剤の製造方法。

《態様 8》

ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノ

ニオン系界面活性剤である、消毒フィルム。

《態様 9》

前記バインダー樹脂が、水溶性ポリマーである、態様 8 に記載の消毒フィルム。

《態様 10》

前記バインダー樹脂が、アルギン酸もしくはその塩、ゲランガム、キサンタンガム、寒天、アガロース及びローカストビーンガムからなる群から選ばれるいずれか一種、またはそれらの混合物であり、ゲル化促進剤をさらに含有する、態様 8 又は 9 に記載の消毒フィルム。

《態様 11》

前記ゲル化促進剤が、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩からなる群から選ばれる 1 又は 2 種以上である、態様 10 に記載の消毒フィルム。

《態様 12》

ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ニオン系界面活性剤である、消毒ビーズ。

《態様 13》

基材と前記基材上の態様 8～11 のいずれか一項に記載の消毒フィルムとから構成され、あるいは基材と前記基材上又は前記基材中に含まれる態様 12 に記載の消毒ビーズとから構成される、消毒積層体。

《態様 14》

態様 10 又は 11 に記載の消毒フィルムの製造方法であって、バインダー樹脂、ヨウ素、界面活性剤、及びゲル化促進剤を水系媒体に溶解させ、得られた溶解物を型に投入し又は基材上に塗布し、その後乾燥する、消毒フィルムの製造方法。

《態様 15》

ヨウ素残量に応じて退色することで消毒効果の低下を検出する、態様 8～11 のいずれか一項に記載の消毒フィルム、態様 12 に記載の消毒ビーズ、

又は態様 1 3 に記載の消毒積層体の消毒効果の判別方法。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]図 1 は、実験 1 で製造した各消毒剤の吸光度試験の結果を示している。
- [図2]図 2 は、実験 2 で製造した各消毒剤の保存安定性の試験結果を示している。
- [図3]図 3 は、実験 3 で製造した各消毒剤の殺菌性能の試験結果を示している。
- [図4]図 4 は、実験 4 で製造した各消毒剤のウィルス不活化試験の結果を示している。
- [図5]図 5 は、実験 5 で製造した各消毒フィルム of ウィルス不活化試験の結果を示している。
- [図6]図 6 は、本発明の消毒フィルムの 1 つの例の実際の写真を示している。
- [図7]図 7 は、実験 6 で製造した Tween 20 を含む各消毒剤の吸光度試験及び殺菌性能試験の結果を示している。
- [図8]図 8 は、実験 6 で製造した Tween 60 を含む各消毒剤の吸光度試験及び殺菌性能試験の結果を示している。
- [図9]図 9 は、実験 6 で製造した PEG 及び／又は SDS を含む各消毒剤の吸光度試験の結果を示している。
- [図10]図 10 は、実験 7 で製造した Tween 80 を含む各消毒剤の保存安定性の試験結果を示している。
- [図11]図 11 は、実験 7 で製造したポリオキシエチレンアルキルエーテルを含む各消毒剤の保存安定性の試験結果を示している。
- [図12]図 12 は、本発明の消毒ビーズの 1 つの例の実際の写真を示している。

発明を実施するための形態

[0010] 《消毒剤》

本発明の消毒剤は、10 ppm 以上のヨウ素、及び 0.05 w/v % 以上の界面活性剤を媒体中に含む消毒剤であって、前記界面活性剤が、ノニオン

系界面活性剤である。なお、本明細書において、消毒剤中の成分の濃度及び含有量について言及している場合、それらは、消毒剤を製造するために添加したその成分の添加量を意味する。また、「ppm」の単位は、本明細書において「mg/L」を意味する。なお、消毒薬を製造するために添加したヨウ素は、例えば、95質量%以上がノニオン界面活性剤と後述のように複合体化することができる。本発明は、ヨウ素が10ppm以上、かつ界面活性剤が0.05w/v%以上となるように媒体中に混合することを含む、消毒剤の製造方法であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒剤の製造方法にも関する。本明細書において、「10ppm以上のヨウ素を含む」とは、10ppm以上となるように単体のヨウ素が添加されていることを意味しており、単体のヨウ素が添加された結果ヨウ素の形態が変化しても上記含有量は影響を受けない。また、後述するヨウ化物の添加量は、ヨウ素の添加量とは別に計算される。

[0011] 本発明者らは、消毒剤が一定以上の濃度でヨウ素と界面活性剤とを含む場合に、ヨウ素と界面活性剤とが複合化し、かつ複合化したままの状態、消毒作用を発揮できることを見出した。これは、遊離ヨウ素の有無によって消毒作用を得ていた従来技術に基づく、予想外であった。この消毒剤は、特にコロナウィルス、インフルエンザウィルス等のエンベロープを有するウィルスの不活化に非常に有効であることが分かった。すなわち、本発明の消毒剤は、遊離ヨウ素によるヨウ素カチオンによる殺菌作用だけではなく、ヨウ素と界面活性剤との複合体による消毒作用を得ることができる。

[0012] また、本発明の消毒剤のヨウ素と界面活性剤とが複合化した状態は、少なくとも比較的低い温度であれば、長期間安定して維持できることがわかった。ポビドンヨードは、通常の場合には希釈して用いられるが、これは、ポビドンヨードが高濃度である場合、ヨウ素がポビドンヨードから遊離しないため、むしろ消毒作用が低くなるためである。一方で、ポビドンヨードは、最初から希釈してしまうと、多くのヨウ素が遊離し昇華することで、殺菌成分であるヨウ素が減少することから長期間の保管ができないという課題がある

。それに対して、本発明の消毒剤は、使用直前で希釈する必要はなく、かつ長期間の保管も可能であるため、非常に有用である。

[0013] 〈ヨウ素〉

ヨウ素は、消毒剤の重量比で10ppm以上となるように、消毒剤に添加させることができる。媒体が水系媒体である場合には、ヨウ素の水溶性向上のためヨウ化物を添加した液とヨウ素とを混合することができる。

[0014] ヨウ素は、例えば10ppm以上、20ppm以上、40ppm以上、50ppm以上、80ppm以上、100ppm以上、150ppm以上、又は200ppm以上であってもよく、2000ppm以下、1000ppm以下、500ppm以下、300ppm以下、又は200ppm以下で消毒剤に含有させることができる。含有量は、10ppm以上2000ppm以下、40ppm以上500ppm以下、又は50ppm以上300ppm以下であってもよい。

[0015] ヨウ化物自体には消毒作用はないものの、ヨウ化物イオン濃度によって、ヨウ素の形態が遊離ヨウ素、三ヨウ化物イオン等に変化し、ヨウ素の形態は消毒性能に影響を与えうるため、ヨウ化物の量を調整して、消毒剤に混合することが好ましい。ヨウ化物の適切な添加量は、ヨウ素の添加量によって変わり、例えばヨウ素が10ppm程度である場合には、ヨウ化物を添加しなくてもよい。例えば、ヨウ素の含有量に対するヨウ化物の含有量の重量比は、0以上、0.1以上、1以上、3以上、5以上、又は7以上であってもよく、30以下、20以下、15以下、又は10以下であってもよい。この重量比は、例えば0以上30以下、1以上20以下、又は3以上15以下であってもよい。

[0016] ヨウ化物の種類としては、ヨウ化物イオンとイオン結合を形成するイオン化合物であれば、特に限定されない。例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化コバルト、ヨウ化ニッケル、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化

メチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0017] 〈界面活性剤－ノニオン系界面活性剤〉

本発明の消毒剤は、ノニオン系界面活性剤を含有することができる。本発明者らの検討によれば、ノニオン系界面活性剤とヨウ素とを一定以上の含有量で含有させることによって、これらを複合化できることが分かった。これらは複合化することによって、水中での吸光度に変化が生じ、通常のノニオン系界面活性剤のみの水溶液では、殺菌性能及び／又は消毒性能がないにも関わらず、ヨウ素と複合化させることによって、高い殺菌性能及び／又は消毒性能を消毒剤に提供できることが分かった。また、この高い殺菌性能及び／又は消毒性能は、ヨウ素のみを含む水溶液よりも高く、ヨウ素とノニオン系界面活性剤とが複合化することによる相乗効果によるものである。理論に拘束されないが、ポリヨウ化物イオンはノニオン系界面活性剤の親水部と電荷移動錯体を形成して安定し、また遊離ヨウ素は界面活性剤の疎水部と疎水性相互作用によりO/W型エマルジョンを形成して安定して分散すると考えられる。それにより、水中のヨウ素が、安定な状態を維持して高い殺菌性能及び／又は消毒性能と長時間の性能を維持した消毒剤を提供できると考えられる。

[0018] 好ましくは、本発明の消毒剤は、ノニオン系界面活性剤を臨界ミセル濃度以上で含有する。これによって、遊離ヨウ素をエマルジョン化して気化を防止できると考えられる。具体的には、本発明の消毒剤のノニオン系界面活性剤の含有量は、その種類にもよるが、0.05w/v%以上、0.08w/v%以上、0.10w/v%以上、0.30w/v%以上、0.50w/v%以上、又は0.80w/v%以上であってもよく、5.0w/v%以下、3.0w/v%以下、2.0w/v%以下、又は1.5w/v%以下であってもよい。その含有量は、0.05w/v%以上5.0w/v%以下、0.08w/v%以上3.0w/v%以下、又は0.30w/v%以上1.5w/v%以下であってもよい。このような範囲であれば、ヨウ素との複合化ができるため好ましい。界面活性剤の種類によっては含有量が高すぎると、添

加した単体のヨウ素由来の I_3^- が I^- に還元されてヨウ素と界面活性剤とが複合化しなくなる場合がある。

- [0019] ノニオン系界面活性剤に対するヨウ素の重量比は、0.001以上、0.005以上、0.01以上、又は0.05以上であってもよく、0.10以下、0.05以下、0.03以下、又は0.01以下であってもよい。この重量比は、例えば0.001以上0.10以下、又は0.005以上0.05以下であってもよい。
- [0020] ノニオン系界面活性剤の種類としては、ヨウ素と複合化して水中での吸光度に実質的な変化を与えることができれば、特に限定されない。例えば、ノニオン系界面活性剤としては、末端に水酸基を有する界面活性剤、例えばポリオキシアルキレン付加型の界面活性剤、特にポリオキシエチレン（POE）付加型の界面活性剤を用いることが好ましい。ポリオキシエチレン（POE）付加型の界面活性剤の中でも特に、エステル型又はエステルエーテル型のものが好ましい。例えば、ノニオン系界面活性剤としては、C1～C20アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、（ポリ）C1～C25アルキルフェノール、（ポリ）アリーラルキルフェノール、C1～C25アルキルナフトール、C1～C25アルコキシル化リン酸（塩）、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール、C1～C22脂肪族アミン、C1～C22脂肪族アミドなどにエチレンオキシド（EO）及び／又はプロピレンオキシド（PO）を2～300モル、5～100モル又は10～60モル付加縮合させたものや、C1～C25アルコキシル化リン酸（塩）などが挙げられる。
- [0021] ノニオン系界面活性剤のHLB値が、7.0以上、8.0以上、9.0以上、10.0以上、又は11.0以上であってもよく、20以下、18.0以下、16.0以下、又は15.0以下であってもよい。好ましくはHLB値が9.0以上である。HLB値が低すぎるとO/W型エマルジョンを形成しにくくなることでヨウ素と複合体を形成しなくなる点があり好ましくない。
- [0022] 〈媒体〉

本発明の消毒剤は、ヨウ素及び界面活性剤を媒体中に含む。媒体としては、特に限定されないが、液体又は固体であってもよく、例えばクリーム状、ゲル状等であってもよい。液体媒体としては、水及び水と混和性のある媒体を挙げることができ、例えば水、アルコール又はこれらの混合物であってもよい。また、アルコールとしては、エタノール、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の周知の媒体を挙げることができる。好ましくは水系溶媒である。

[0023] 本発明の消毒剤は、事前に媒体を所定より少なく調整した濃縮消毒薬を製作し、後から媒体を添加し濃度調整を行うことで所定濃度の消毒剤にすることができる。なお、調整に用いる媒体と濃度調整に用いる媒体は同一である必要はないが、混和しなければならない。本明細書に記載の各成分の含有量等の記載は、消毒剤使用時の各成分の含有量等に関する記載であり、これらを10倍～500倍等の範囲で濃縮した消毒剤を製造することもできる。

[0024] 〈その他の成分〉

本発明の消毒剤には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他の成分を配合することができる。例えば、薬効成分、上記以外の界面活性剤、消毒剤の調製に一般的に使用される希釈剤、粘度調整剤、グリセロール等の安定化剤、防腐剤、矯味剤（甘味料を含む）、矯臭剤（香料を含む）、着色料、ゼオライト等の単分散固体粒子等の各種添加剤を挙げることができる。

[0025] 本発明の消毒剤は、例えば消毒剤を使用したあとにヨウ素を消散させるためのヨウ素消散成分、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸等を含む必要がない。例えば、ヨウ素消散成分は、0.01w/v%以下、0.001w/v%以下、0.0005w/v%以下、又は0.0001w/v%以下とすることができ、全く含まなくてもよい。

[0026] 本発明の消毒剤は、ポリビニルピロリドンを含む必要がない。例えば、ポリビニルピロリドンは、0.01w/v%以下、0.001w/v%以下、0.0005w/v%以下、又は0.0001w/v%以下とすることができ、全く含まなくてもよい。

[0027] 本発明の消毒剤は、pHの安定化のためにpH緩衝剤、例えばホウ酸塩緩衝剤、リン酸塩緩衝剤、クエン酸塩緩衝剤、乳酸緩衝液等を含有していてもよい。消毒剤における緩衝剤の含有量は、消毒剤のpHを好適な範囲、例えば中性から弱酸性の範囲に安定化させることができれば特に限定されないが、例えば、0.02～3.0 w/v%、又は0.1～1.5 w/v%である。

[0028] 本発明の消毒剤は、静電反発力による分散安定性を高めるためにイオン性界面活性剤、例えばヨウ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等のカチオン系界面活性剤、N-アシルグルタミン酸塩、N-メチルーアシルタウリン塩等のアニオン系界面活性剤を含有していてもよい。消毒剤におけるイオン性界面活性剤の含有量は、エマルションのノニオン系界面活性剤に対するモル分量として0.1～50 mol/mol、又は3～20 mol/molである。

[0029] 《消毒フィルム》

本発明の消毒フィルムは、ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である。

[0030] 本発明者らは、ヨウ素及び界面活性剤を含むフィルムが、フィルムの状態でウイルスを不活化できることを見出した。抗菌性を有するフィルムは、従来技術においても存在していたが、このようなヨウ素系の消毒フィルムは、本発明者らが初めて見出した。本発明の消毒フィルムをボタン、タッチパネル等の表面に貼り付けることで、細菌やウイルスの拡散を防止することができるため、非常に有用である。また、本発明の消毒フィルムを傷口等に貼り付けることで細菌やウイルスへの感染も防止することができる。さらに、ヨウ素系の液体消毒剤の代わりに、例えば乳牛の乳房炎を防止するために用いられているヨウ素系の消毒剤の代わりに、本発明の消毒フィルムを乳牛の乳房に貼り付けることで、消毒の効果も長期間持続できる。

[0031] ヨウ素及び界面活性剤は、上記の消毒剤で用いられるものをそれぞれ用いることができる。ヨウ素及び界面活性剤のフィルム中の含有量も、消毒性を

提供できるのであれば特に限定されないが、上記の消毒剤に含まれる含有量を参照することができる。

[0032] 例えば、本発明のフィルムは、バインダー樹脂100質量部に対して、ノニオン界面活性剤を1質量部以上、5質量部以上、10質量部以上、20質量部以上、又は30質量部以上含んでいてもよく、200質量部以下、150質量部以下、100質量部以下、80質量部以下、又は60質量部以下で含んでいてもよい。例えば、本発明のフィルムは、バインダー樹脂100質量部に対して、ノニオン界面活性剤を、1質量部以上200質量部以下、又は20質量部以上80質量部以下で含んでいてもよい。なお、ノニオン系界面活性剤に対するヨウ素の重量比は、上記の本発明の消毒剤と同じとすることができる。

[0033] バインダー樹脂としては、本発明の有利な効果を提供でき、かつフィルム用のバインダー樹脂として使用できれば特に限定されないが、製造の容易さを考慮した場合には、水溶性ポリマーを挙げることができる。

[0034] 水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド類、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等の水溶性（メタ）アクリル系樹脂類、水溶性の酢酸ビニル系樹脂類及びこれらの塩、ゼラチン、並びに増粘多糖類を挙げることができる。増粘多糖類としては、ゲランガム、アルギン酸ナトリウム等のアルギン酸又はその塩、キサンタンガム、寒天、アガロース、ローカストビーンガム等の食品添加物系の多糖類を特に挙げることができる。

[0035] 水溶性ポリマーを使用する場合、上記の消毒剤に水溶性ポリマーを溶解し、これを乾燥させるだけで消毒フィルムを得ることができる。

[0036] 本発明の消毒フィルムは、水溶性ポリマーの種類等に応じて、ゲル化促進剤をさらに含有することができる。ゲル化促進剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩、例えばカルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩を挙げることができ、塩としては、有機塩又は無機塩を

挙げることができ、好ましくはハロゲン塩、例えば塩化物、フッ化物等を挙げることができる。

[0037] ゲル化促進剤を用いる場合、例えば、上記の消毒剤と水溶性ポリマーとを水系媒体に溶解し、これをシャーレ等の容器に均一に広げて入れて、その上にゲル化促進剤を含む水系媒体を重ねて広げる。そして、液相を乾燥等によって除去させて、フィルムを固化させることで、本発明のフィルムを製造することができる。

[0038] 本発明の消毒フィルムの含水量は、特に限定されないが、50 w/v%以下、10 w/v%以下、1 w/v%以下、又は0.1 w/v%以下とすることができ、全く含まなくてもよい。

[0039] 本発明の消毒フィルムの厚さは、特に限定されないが、1 μ m以上、5 μ m以上、10 μ m以上、30 μ m以上、50 μ m以上、100 μ m以上、500 μ m以上、又は1 mm以上とすることができ、また5 mm以下、3 mm以下、1 mm以下、500 μ m以下、300 μ m以下、100 μ m以下、50 μ m以下、又は30 μ m以下とすることができる。例えば、消毒フィルムの厚さは、1 μ m以上5 mm以下、30 μ m以上1 mm以下、又は100 μ m以上500 μ m以下であってもよい。

[0040] 本発明の消毒フィルムは、上記の消毒剤を作製し、それを型に投入し又は基材上に塗布し、その後に乾燥して、消毒積層体の1層として使用することができる。基材は気体や液体でなければ特に限定されない。例えば、紙、布、フィルム、発泡体、繊維、ガラス、ゴム等の形を保っている基材であってもよい。したがって、消毒積層体は、基材及び基材上の消毒フィルムを含む。この場合、消毒フィルムは、コーティングのような形態であってもよく、基材と接着剤等で接着された自立性のフィルムであってもよい。

[0041] 《消毒ビーズ》

本発明の消毒ビーズは、ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である。

[0042] 消毒ビーズも、上記の消毒フィルムと同様に、ビーズの状態でウイルスを

不活化でき、非常に有用である。これを基材に貼り付けて使用したり、容器に入れてそのまま使用したりすることも可能である。

[0043] ヨウ素、界面活性剤及びバインダー樹脂は、上記の消毒剤又は消毒フィルムで用いられるものをそれぞれ用いることができる。ヨウ素、界面活性剤及びバインダー樹脂のビーズ中の含有量も、消毒性を提供できるのであれば特に限定されないが、上記のフィルムに含まれる含有量を参照することができる。

[0044] 本発明のビーズの含水量は、特に限定されないが、50 w/v%以下、10 w/v%以下、1 w/v%以下、又は0.1 w/v%以下とすることができ、全く含まなくてもよい。

[0045] バインダー樹脂及びゲル化促進剤としても、上記のフィルムで使用できるものを用いることができる。

[0046] 消毒ビーズは、上記の消毒剤に水溶性ポリマーを溶解し、これを、ゲル化促進剤を含む水系媒体に滴下させることによって得ることができる。製造した直後は、ゲル状のビーズが得られるが、このゲル状ビーズの水分を除去しても、本発明のビーズではヨウ素と界面活性剤とが複合化しているため消毒性が失われない。

[0047] 本発明の消毒ビーズは、基材上又は基材中に存在させて、用いることができる。基材としては、上記の消毒積層体に用いられる基材を挙げることができる。消毒ビーズは、接着剤等で基材上に接着させてもよく、繊維基材等に含有させて用いることもできる。

[0048] 《消毒効果の判別検出方法》

本発明の消毒フィルム及び消毒ビーズは着色しており、特に薄い褐色を有している。これは消毒性能を有するヨウ素に由来するものであり、可視光に特有の吸光を有している。つまり、消毒フィルム及びそれを含む消毒積層体並びに消毒ビーズが退色することでそれらの消毒性能が低下したことを検出できる。検出方法はフィルム及びビーズの色を識別する検査方法であれば特に限定されない。例えば、目視による外観確認、分光光度計であってよい。

[0049] 本発明を以下の実施例でさらに具体的に説明をするが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例

[0050] 実験 1：ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートとヨウ素との複合化の実験

界面活性剤として、ノニオン系界面活性剤のポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (Tween 80) を水に様々な濃度で混合した。これに、ヨウ素が 20 ppm となるように、ヨウ素及びヨウ化カリウムを重量比で 1 : 8 の比率で混合して消毒剤を得た。

[0051] これらの消毒液の 270 nm ~ 500 nm の範囲の光吸収スペクトル (吸光度) を図 1 に示す。

[0052] 図 1 を参照すると、界面活性剤を 0.1 w/v % 以上含有すると、吸光度の上昇及びピークシフトが観察され、ヨウ素と界面活性剤による複合体が形成されていることが確認される。

[0053] 実験 2：消毒剤の安定性試験

界面活性剤を含まず、200 ppm のヨウ素を含有する消毒剤 (比較例 1) ; 1.0 w/v % の界面活性剤 (Tween 80) と 200 ppm のヨウ素を含有する消毒剤 (実施例 1) ; 安定剤として 5.0 w/v % のグリセロールと 200 ppm のヨウ素及びヨウ化カリウムを含有する消毒剤 (比較例 2) ; 実施例 1 の消毒剤に安定剤として 5.0 w/v % のグリセロールをさらに添加した消毒剤 (実施例 2) ; 及び有効な殺菌性を示す 200 ppm のヨウ素濃度まで希釈したポビドンヨードのうがい用消毒剤 (比較例 3) を調製した。

[0054] これらを蓋の開いた瓶に保管して、その保存安定性の試験を行った。具体的には、吸収スペクトルにおける 280 nm ~ 300 nm 付近のピークを経時観察した。各例の調製直後の吸光度を 100% とした場合に、ピークがどの程度減少したかを図 2 に示す。

[0055] 図 2 を参照すると、実施例 1 及び 2 の消毒剤は、約 30 日が経過しても、

吸光度が減少していないのに対して、比較例 1～3 の消毒剤は、数日～10 日程度で、吸光度のピークが失われていることが分かる。実際に、実施例 1 及び 2 の消毒剤は、約 30 日が経過しても色の変化がなかったのに対し、比較例 1～3 の消毒剤は、吸光度のピークが失われるにつれて無色になっていた。

[0056] 実験 3：消毒剤の殺菌性試験

界面活性剤として、界面活性剤 (T w e e n 8 0) を水に様々な濃度で混合し、そのそれぞれに様々な含有量でヨウ素及びヨウ化カリウムを添加して消毒剤を得た。

[0057] この消毒剤を用いて、シュードモナス細菌に対する殺菌性能を試験した。ここで、1 / 10 倍濃度の L B 液体培地をオートクレーブし、白金耳を用いて被験菌を植菌し、30℃、150 r p m で一晩振盪培養を行った。これを前培養液とした。1 / 5 倍濃度の L B 液体培地 (2.5 m L) をオートクレーブ処理したのちに、目的の終濃度になるよう調製したヨウ素-界面活性剤複合体溶液 (2.5 m L) を加えた。調整した培地に、前培養液 5 μ L を添加して、30℃、150 r p m で振盪培養を 1 日行った。培養の前後で濁度測定し、濁度増加から被験菌の増殖を調べた。

[0058] その結果を図 3 に示す。

[0059] 図 3 を参照すると、界面活性剤の含有量が高ければ、ヨウ素濃度は低くても高い殺菌性を占めることが分かる。また、ヨウ素が含まれていない場合と比較すると、界面活性剤の含有量が高いと濁度が高くなり、殺菌性が低くなっていることが分かる。これらの結果から、界面活性剤の含有量とヨウ素濃度との間に相乗効果があることが分かった。

[0060] 実験 4：消毒剤のウィルス不活化試験

界面活性剤として、1.0 w / v % の界面活性剤 (T w e e n 8 0) に様々な含有量でヨウ素及びヨウ化カリウムを添加して消毒剤を得た。

[0061] この消毒剤及び参考としてヨウ素及びヨウ化カリウムのみを含む水を用いて、バクテリオファージ Q β (Escherichia coli phage Q β :NBRC20012) 及

びバクテリオファージΦ6 (Pseudomonas syringae phage φ6:NBRC105899) にそれぞれ感染させた大腸菌あるいはシュードモナス細菌を用いてウィルスの不活化性能を試験した。それらを用いて、二重平板法によるプラーク計測によって、ウィルスの不活化試験を行った。なお、バクテリオファージQβは、エンベロープを持たないノロウイルス等のウィルスモデルとして用いることができ、バクテリオファージΦ6は、エンベロープを持つインフルエンザウイルス、コロナウイルス等のウィルスモデルとして用いることができる。

[0062] 具体的には、Escherichia coli NBRC13965とPseudomonas syringae NBRC14084を用いた。調製した702液体培地をオートクレーブ処理したものに、使用菌株のコロニーの一部を白金耳を用いて植菌し、30℃、150rpmで一晩振盪培養を行った。培地は、液体培地の他に上層寒天培地と下層寒天培地との2種類を使用した。上層寒天培地（軟寒天培地）は、寒天粉末0.7%を加えた702液体培地を試験管に4mlずつ分注し、アルミキャップをかぶせたのちオートクレーブ処理を行い、52℃のウォーターバスで15分ほど保温し使用した。下層寒天培地は、寒天粉末1.5%を加えた702液体培地をオートクレーブ処理後に深型のシャーレにまいた。

[0063] 次に、ファージ原液を10mMカリウムリン酸緩衝液（KPB）で10倍希釈したものに、消毒剤1mlを5分間作用させ、702液体培地9mlを加えることでヨウ素を不活化させた。KPBで10³倍、10⁴倍、10⁵倍、又は10⁶倍希釈のファージ希釈液となるよう調製し、これらファージ希釈液100μlと前培養菌液100μlを保温していた上層寒天培地に加え静かに攪拌後、室温に戻した下層寒天培地に均一になるよう流し込んだ。上向きにして1晩培養後にプラーク数を計測し、以下の式でファージ濃度（PFU）を計算した。

[0064] ファージ濃度（PFU/ml）＝

プラークの数×（希釈倍率×1,000（μl））／（ファージ希釈液の容量（μl））

[0065] ここで、PFU (Plaque Forming Unit) は、プラークを形成することのできたファージ粒子の数を表す。なお、ヨウ素-Tween 80 複合体溶液は、Tween 80 濃度が0、1%、ヨウ素濃度が0-200 ppmとなるよう調製した。培養温度はバクテリオファージQβを感染させた大腸菌が37℃、バクテリオファージφ6を感染させたシュードモナス細菌が25℃である。

[0066] バクテリオファージQβについての結果を、図4(a)に示し、バクテリオファージφ6についての結果を、図4(b)に示す。

[0067] 図4(a)を見ると、ヨウ素濃度を100 ppm以上含む消毒剤は、プラーク数を2桁以上減少させることができている。また、図4(b)を見ると、ヨウ素濃度を10 ppm以上含む消毒剤は、プラーク数を3桁以上減少させることができており、エンベロープを持つコロナウィルス等のウィルスに対して本発明の消毒剤が特に有効であることが分かった。

[0068] 実験5：消毒薬の抗微生物スペクトル

界面活性剤として、1.0 w/v%の界面活性剤(Tween 80)にヨウ素濃度を25 ppmを添加して実施例3を得た。参考として、界面活性剤を添加せずにヨウ素濃度25 ppmを添加した比較例4、1.0 w/v%の界面活性剤(Tween 80)にヨウ素を添加しない比較例5を得た。

[0069] これらの消毒薬を用いて、様々な細菌に対する殺菌試験を試験した。その結果を表1に示す。

[0070] [表1]

		比較例 4	比較例 5	実施例 3
グラム陰性菌	ブレブンディモナス・ディミヌタ	×	×	○
	大腸菌	×	×	○
グラム陽性菌	バチルス・メガテリウム	×	×	○
	表皮ブドウ球菌	×	×	○
	ロシウムシラギノサ	×	×	○
真菌	カンジタ・ヴィスワンタン	×	×	○
	出芽酵母	△	×	○

[0071] 上記表のうち、「○」は、消毒薬の代わりに水を用いたブランク試験に対して濁度が99.9%以上低く、且つ、検出下限以下であったことを意味している。「△」は水に対して濁度が90.0%~99.9%低かったことを意味している。「×」は水に対して濁度が90.0%以上低くならなかったことを意味している。

[0072] 表1を見ると、ヨウ素や界面活性剤のみの消毒薬では殺菌性が低い、又は見られなかったが、二つを複合体にすることで殺菌効果が相乗効果により大幅に向上している。また、この消毒薬は非常に広い抗微生物スペクトルを有していることが分かった。

[0073] 実験6：消毒剤を含む消毒フィルムの実験

水溶性ポリマーであるゲランガムを1w/v%、界面活性剤(Tween 80)を1.0w/v%、ヨウ素を200ppm及びヨウ化カリウムを水中で混合し、これらの水溶液を得た。この水溶液10mlをΦ90mmのガラスシャーレに投入し薄膜を形成した。さらに0.5質量%の塩化カルシウム溶液を重層して加え、固化させた。そして、5日間風乾させた水分を除去して実施例4のフィルムを形成した。また、ヨウ素を含めないこと以外は実施例4と同様にして、比較例6のフィルムを形成した。さらに、ヨウ素と界面活性剤とを含めないこと以外は実施例4と同様にして、比較例7のフィルムを形成した。

[0074] これらのフィルム上に、ウイルスを含む液を滴下して、約10分経過後にそのフィルムを洗い出して、その液でウイルスを大腸菌に感染させた。その後、上記実験4と同様にして、用いてウイルスの不活化性能を試験した。

[0075] 具体的には、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ のヨウ素フィルムにファージ原液 $10 \mu\text{l}$ をのせ、10分間放置した。その後、702液体培地10ml入り試験管をオートクレーブ処理したものにフィルムを入れ攪拌した。これを 10^3 倍ファージ希釈液とし、同様に702液体培地を用いて 10^4 倍と 10^5 倍ファージ希釈液を調製した。 $10^3 \sim 10^5$ ファージ希釈液をそれぞれ $100 \mu\text{l}$ と、前培養菌液 $100 \mu\text{l}$ とを、保温していた上層寒天培地に加え静かに攪拌後、室温

に戻した下層寒天培地に均一になるよう流し込んだ。1晩培養後にプラーク数を計測し、ファージ濃度（PFU）を計算した。

[0076] バクテリオファージQ β についての結果を、図5（a）に示し、バクテリオファージ ϕ 6についての結果を、図5（b）に示す。

[0077] 図5（a）を見ると、実施例4のフィルムは、プラーク数を1桁以上減少させることができている。また、図5（b）を見ると、実施例4のフィルムは、計測できる範囲でプラークが確認できず、プラーク数を少なくとも4桁以上減少させることができた。したがって、本発明の消毒フィルムは、ウィルスと接触するだけでウィルスを不活化できることが分かった。また、特に、本発明の消毒フィルムは、エンベロープを持つコロナウィルス等のウィルスに対して非常に有効であることが分かった。

[0078] 同様に、ゲランガムに代えて、アルギン酸ナトリウム及びポリアクリルアミドでも同様のフィルム化を行ったところ、これらのフィルムでも消毒性能があることが分かった。図6は、実施例4の1w/v%のゲランガムの代わりに、2w/v%のアルギン酸ナトリウムを用いて得られたフィルムの実際の写真を示す。

[0079] 実験7：様々な界面活性剤を含む消毒剤の実験

界面活性剤のポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（Tween 80、C18；1（n-9））を、他の界面活性剤に変更したこと以外は、上記実験1及び実験3と同様にして、界面活性剤とヨウ素との複合化とそれによる殺菌性能を試験した。

[0080] 図7に、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（Tween 20、C12）を含む消毒剤の結果を示し、図8に、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（Tween 60、C18）を含む消毒剤の結果を示す。それぞれにおいて、（a）は吸光度試験の結果であり、（b）は殺菌性能試験の結果である。

[0081] 図7及び図8を参照すると、これらの界面活性剤は、Tween 80と同様にヨウ素と複合化することができ、かつそれらを含む消毒剤は殺菌性能も

高いことがわかる。

[0082] 図9 (a) に、様々な分子量のポリエチレングリコール (PEG) を含む消毒剤の吸光度試験の結果を示し、図9 (b) に、アニオン系界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム (SDS) を含む消毒剤の吸光度試験の結果を示し、図9 (c) に、PEG及びSDSを含む消毒剤の吸光度試験の結果を示す。

[0083] 図9を参照すると、これらの物質を添加しても吸光度に実質的な差がなく、ヨウ素との複合化がされていないことが分かった。

[0084] さらに様々な界面活性剤を試験した結果をまとめると、以下の表のとおりとなった。

[0085] [表2]

	吸光度測定 (複合体形成)	殺菌性 相乗効果
アニオン系界面活性剤		
直鎖アルキル(C12-14)ベンゼンスルホン酸	×	A
分岐アルキル(C12-14)ベンゼンスルホン酸	×	C
カチオン系界面活性剤		
塩化オレイルビス(2-ヒドロキシエチル) メチルアンモニウム	○	B
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	○	B
両性界面活性剤		
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ウムベタイン	×	B
ノニオン系界面活性剤		
ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル	○	A
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	○	A
ポリオキシエチレンアルキルエーテル	△~○	A

[0086] 上記表のうち、「○」は、Tween 80等と同様に、吸光度が大きく変化をして複合化されている場合及び長時間の殺菌性を保持する場合、具体的には吸光度においてヨウ素に起因する350nmのピークトップの波長が1

0～20nm長波長側にシフトしている場合（図1の光吸収スペクトルにおいて、「1.0%」及び「0.1%」の例のようなシフトが観察される場合）を意味しており、「△」は、吸光度が変化をして複合化が示唆されている場合及び殺菌性を保持する場合、具体的には吸光度においてヨウ素に起因する350nmのピークトップの波長が1～10nm長波長側にシフトし、その半値幅が増加する場合（図1の光吸収スペクトルにおいて、「0.01%」の例のようなシフトが観察される場合）を意味しており、「×」は、吸光度が実質的に変化をしない場合及び殺菌性をほとんど保持しない場合を意味している。

[0087] 上記表のうち、「A」は界面活性剤単体の殺菌性がなく、ヨウ素単体に対して界面活性剤を入れることで殺菌性が向上している場合を意味しており、「B」はヨウ素単体、界面活性剤単体で殺菌性を示すものの、ヨウ素単体に対して殺菌性が同等以下である場合を意味しており、「C」は界面活性剤単体の殺菌性がなく、且つヨウ素単体に対して殺菌性が同等以下である場合を意味している。

[0088] この結果から分かるように、ノニオン系界面活性剤を用いた消毒剤については、長時間の殺菌性保持と高い殺菌性能を同時に示すことができた。また、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤については、界面活性剤自体にも殺菌性があるため、ヨウ素との相乗効果が明確ではなかった。

[0089] さらに、ポリオキシエチレンアルキルエーテルについて、HLBの違いによって、吸光度と殺菌性相乗効果にどのような影響が出るかを試験した。その結果を表3に示す。

[0090] [表3]

HLB値	吸光度測定 (複合体形成)	殺菌性 相乗効果
7.6	△	未実施
11.5	○	A
13.3	○	未実施
14.1	○	A

[0091] 表3の評価基準は、表2における評価基準と同一である。

[0092] この結果、HLB値が高い方が、複合体形成に伴う長時間の殺菌性保持と高い殺菌性能を同時に示すことが分かった。これは、HLB値が高いほうが、O/W型のエマルションを形成するのを促進するためであると考えられる。

[0093] 実験7：複合体の安定性の実験

様々な濃度の界面活性剤（Tween 80）水溶液に20 ppmのヨウ素を添加して消毒剤を得た。これを30℃で保管をして、350 nm付近のピークの吸光度変化を、経時観察した。

[0094] その結果を、図10に示す。

[0095] Tween 80が0%の場合において、7日目でヨウ素は揮発し、外観は透明になり吸光度が観察できなくなった。これに対して、Tween 80が1.0 w/v%又は2.0 w/v%の溶液では、外観は褐色を維持したまま逆に吸光度の上昇が観察された。これは溶液の水分が蒸発し、Tween 80が凝縮された際にヨウ素がTween 80に結合したままであり、ヨウ素の濃度が上昇したためだと考えられる。

[0096] 様々な濃度の界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル（C8：HLB 11.5）水溶液に20 ppmのヨウ素を添加して消毒剤を得た。これを30℃で保管をして、350 nm付近のピークの吸光度変化を、経時観察した。同様に、18℃で保管をした消毒剤についても観察をした。なお、界面活性剤を2.0 w/v%及び4.0 w/v%で含む界面活性剤については、30℃ではエマルションが形成され、光吸収スペクトルが測定しにくくなるため吸光度計を曇点以下の12℃に調整してから測定した。

[0097] 30℃で保管した場合の結果を図11（a）に示し、18℃で保管した場合の結果を図11（b）に示す。

[0098] 図11（a）を参照すると、図10のTween 80による消毒剤の吸光度と比較して、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを各濃度で含む消毒剤は、吸光度が非常に高く、曇点以上でヨウ素の結合量が非常に多いことが分

かった。一方で、7日目及び14日目になると吸光度は激減し、複合体が消失することが分かった。

[0099] 図11(b)を参照すると、18℃で保管をすれば、7日目及び14日目になっても吸光度は減少しておらず、むしろ初期状態から高くなっており、複合体が安定に存在していることが分かった。

[0100] Tween80が0%で1日目の褐色な消毒剤と7日目の外観が透明になった消毒剤、Tween80が1.0w/v%で1日目の褐色な消毒剤と7日目の褐色を維持した消毒剤を用いて実験3と同様の手順で殺菌性を評価した。その結果、褐色の消毒剤はいずれも高い殺菌性能を示したが、透明な消毒剤は殺菌性を全く示さなかった。

[0101] つまり、吸光度測定や目視による外観検査により定性・定量的に殺菌作用があることを検出することができる。これは消毒フィルムも同様の検出を行うことができる。

[0102] 実験8：消毒ビーズの実験

アルギン酸ナトリウムを2w/v%、界面活性剤(Tween80)を1.0w/v%、ヨウ素を200ppm及びヨウ化カリウムを水中で混合し、これらの水溶液を得た。この水溶液を、0.5質量%の塩化カルシウム溶液に滴下したところ、滴下した液滴のサイズに応じてゲル状のビーズが溶液中で形成された。

[0103] そのビーズを溶液中から分離して得られた消毒ビーズを図12に示す。図12の左側に示すビーズは、水分も含水率が高く、黄色い色をしていた。このビーズを、2ヶ月乾燥させて得られた乾燥ビーズを図12の右側に示す。このビーズは、含水率が非常に低く、乾燥前のビーズよりも色が濃くなっており、オレンジ色になっていた。

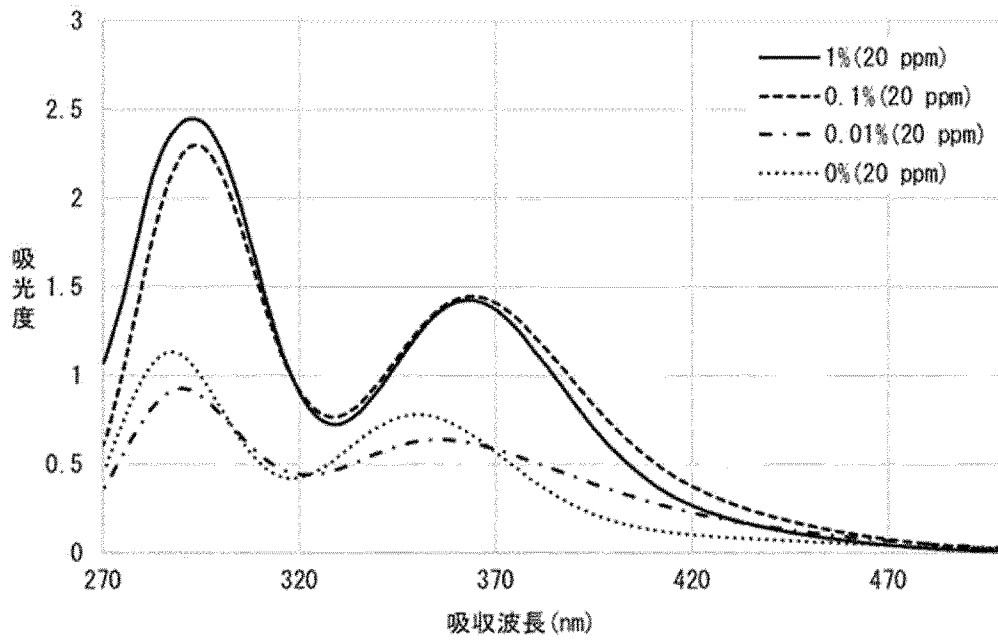
[0104] これらのビーズの消毒性能を確認したところ、図12の両方の形態において、消毒性能は上記の消毒フィルムのように十分に高いということを確認することができた。

請求の範囲

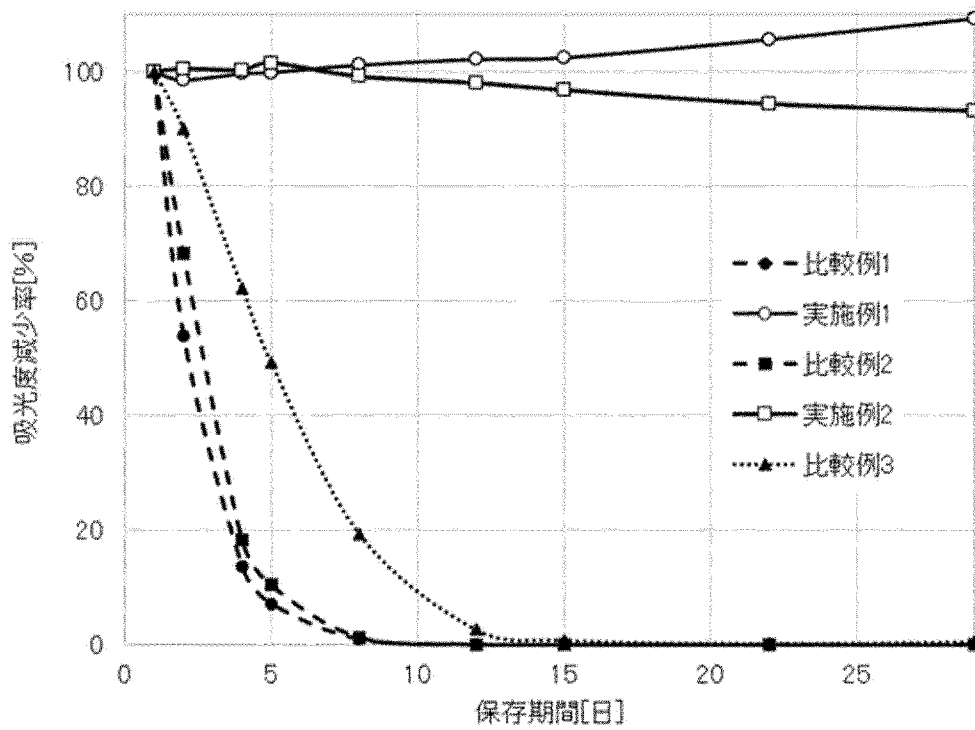
- [請求項1] 10 ppm以上のヨウ素、及び0.05 w/v%以上の界面活性剤を媒体中に含む消毒剤であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒剤。
- [請求項2] 前記ヨウ素を25 ppm以上500 ppm以下で含み、かつ前記界面活性剤を0.1 w/v%以上1.0 w/v%以下で含む、請求項1に記載の消毒剤。
- [請求項3] 前記ノニオン系界面活性剤のHLB値が、9.0以上である、請求項1又は2に記載の消毒剤。
- [請求項4] 前記ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレン付加型の界面活性剤である、請求項1～3のいずれか一項に記載の消毒剤。
- [請求項5] 前記媒体が、水系媒体である、請求項1～4のいずれか一項に記載の消毒剤。
- [請求項6] ヨウ化物をさらに含み、前記ヨウ素の含有量に対する前記ヨウ化物の含有量の重量比が、30以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の消毒剤。
- [請求項7] ヨウ素が10 ppm以上、かつ界面活性剤が0.05 w/v%以上となるように媒体中に混合することを含む、消毒剤の製造方法であって、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒剤の製造方法。
- [請求項8] ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒フィルム。
- [請求項9] 前記バインダー樹脂が、水溶性ポリマーである、請求項8に記載の消毒フィルム。
- [請求項10] 前記バインダー樹脂が、アルギン酸もしくはその塩、ゲランガム、キサントガム、寒天、アガロース及びローカストビーンガムからなる群から選ばれるいずれか一種、またはそれらの混合物であり、ゲル化促進剤をさらに含有する、請求項8又は9に記載の消毒フィルム。

- [請求項11] 前記ゲル化促進剤が、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩からなる群から選ばれる1又は2種以上である、請求項10に記載の消毒フィルム。
- [請求項12] ヨウ素及び界面活性剤をバインダー樹脂中に含み、前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である、消毒ビーズ。
- [請求項13] 基材と前記基材上の請求項8～11のいずれか一項に記載の消毒フィルムとから構成され、あるいは基材と前記基材上又は前記基材中に含まれる請求項12に記載の消毒ビーズとから構成される、消毒積層体。
- [請求項14] 請求項10又は11に記載の消毒フィルムの製造方法であって、バインダー樹脂、ヨウ素、界面活性剤、及びゲル化促進剤を水系媒体に溶解させ、得られた溶解物を型に投入し又は基材上に塗布し、その後乾燥する、消毒フィルムの製造方法。
- [請求項15] ヨウ素残量に応じて退色することで消毒効果の低下を検出する、請求項8～11のいずれか一項に記載の消毒フィルム、請求項12に記載の消毒ビーズ、又は請求項13に記載の消毒積層体の消毒効果の判別方法。

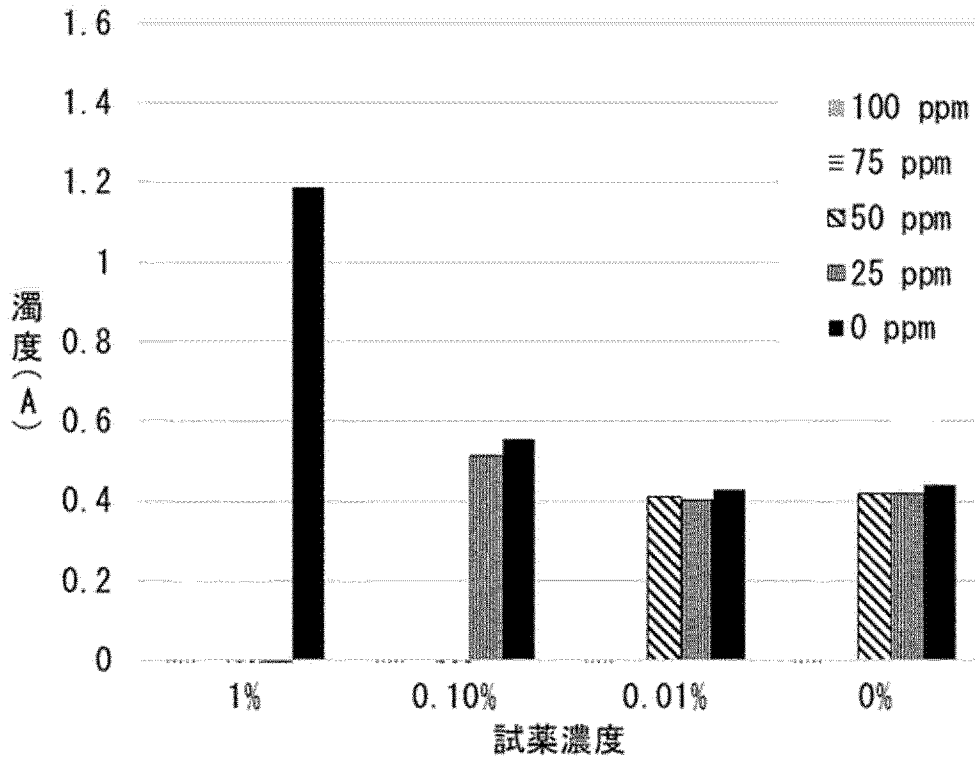
[図1]



[図2]

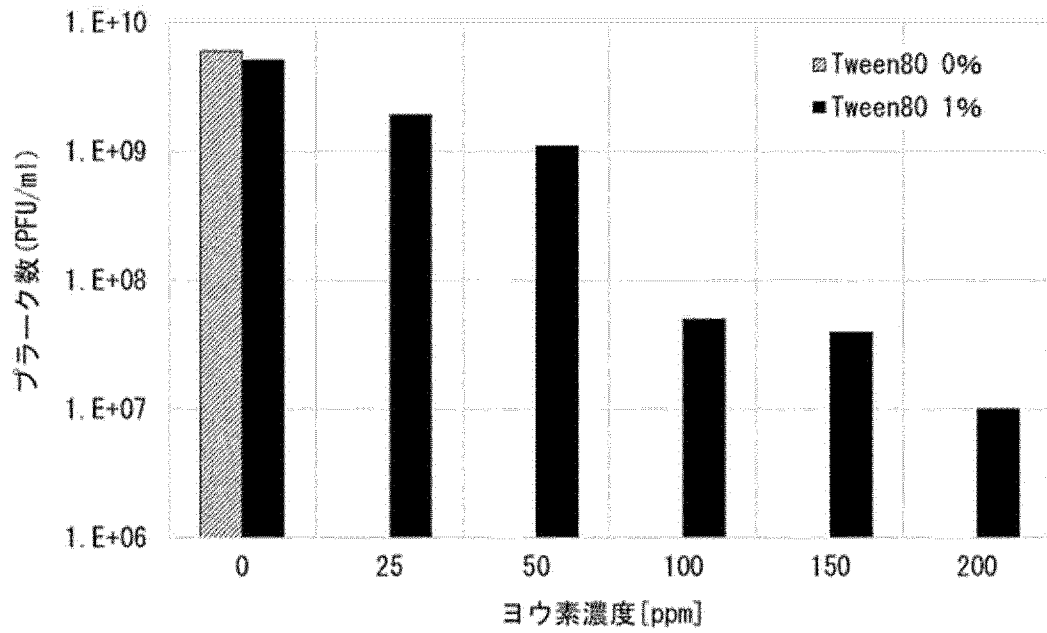


[図3]

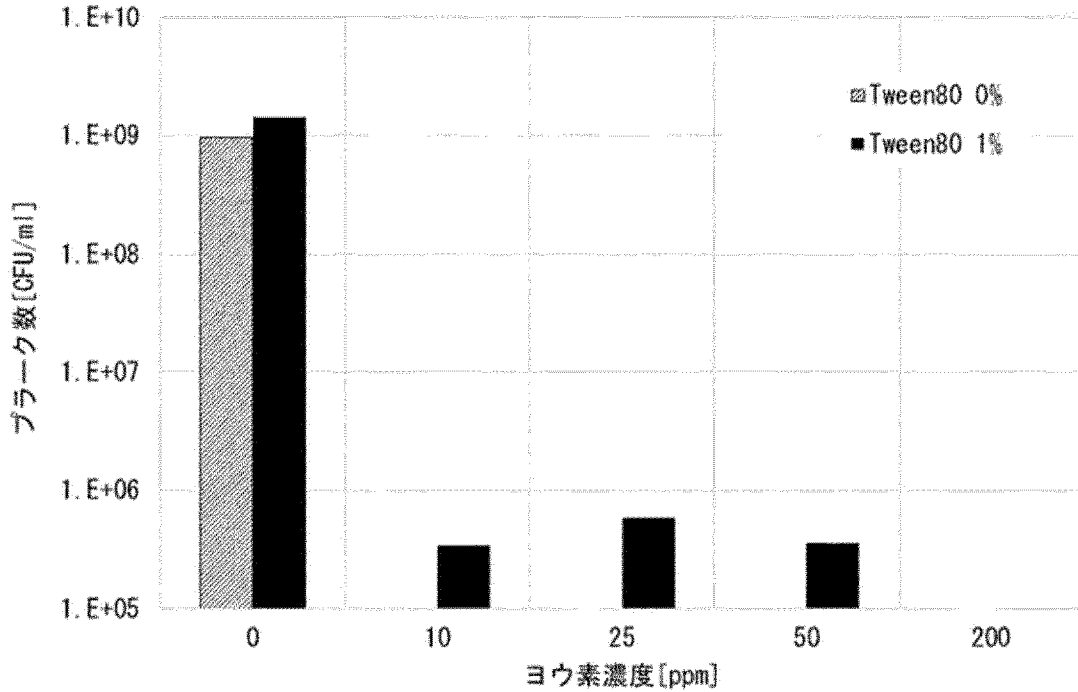


[図4]

(a)

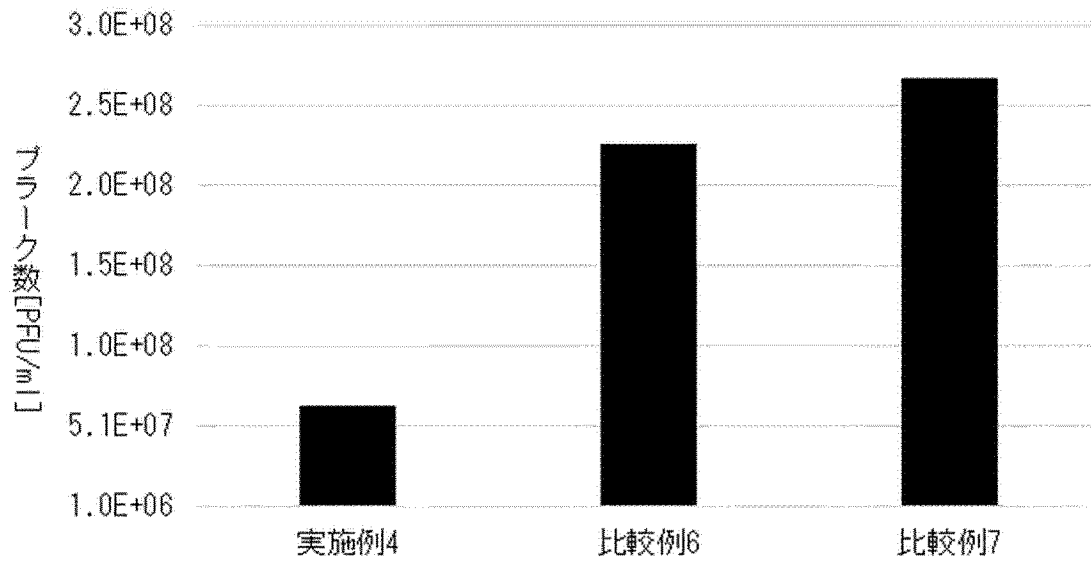


(b)

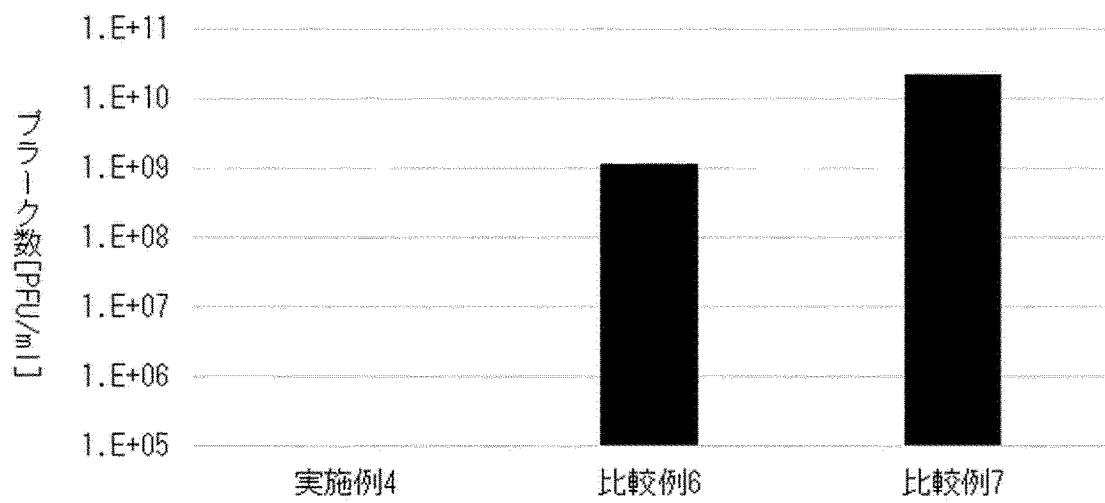


[図5]

(a)



(b)

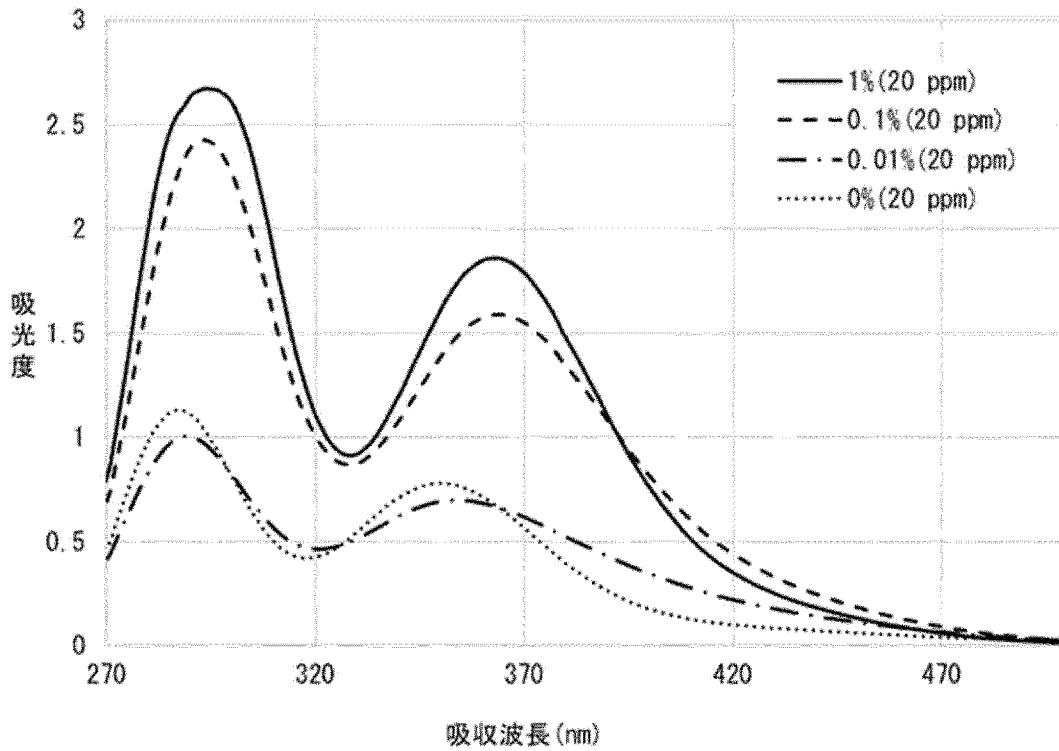


[図6]

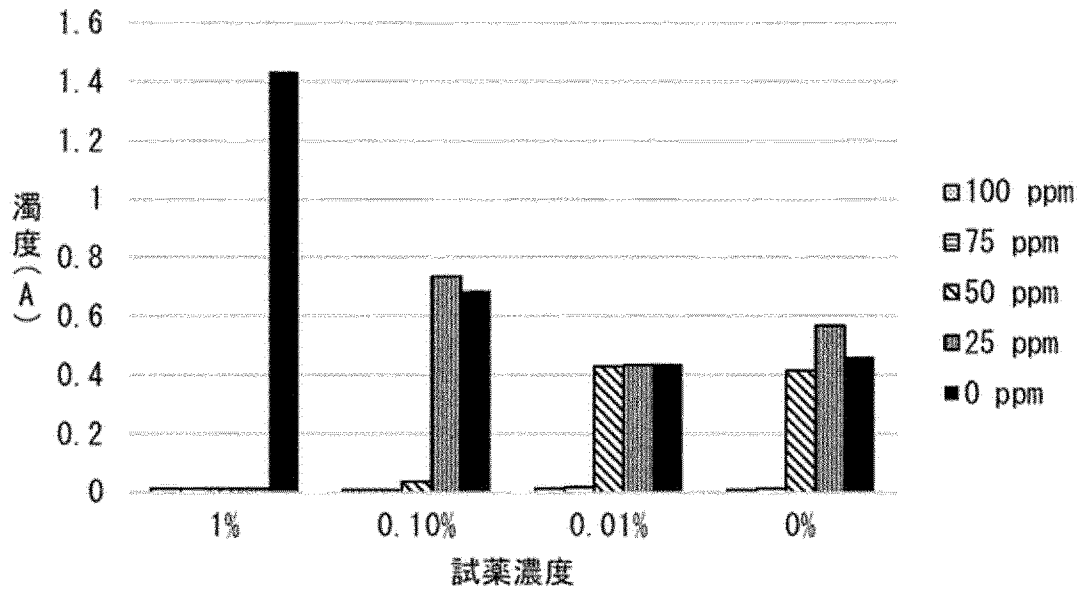


[図7]

(a)

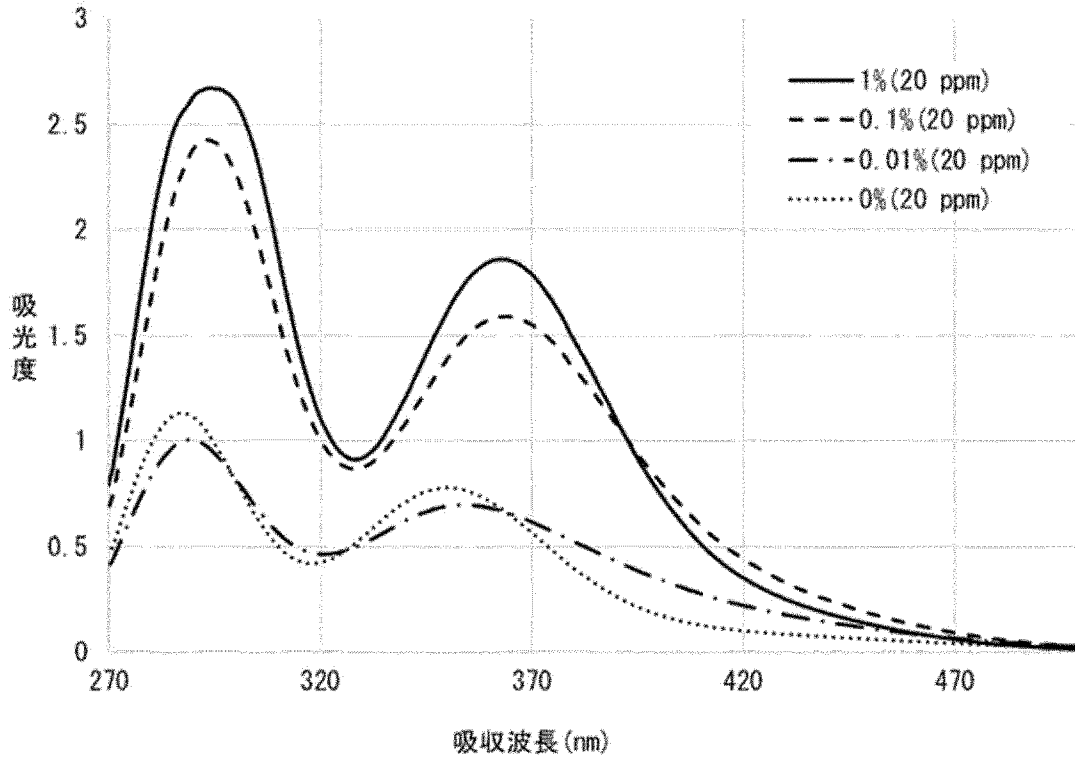


(b)

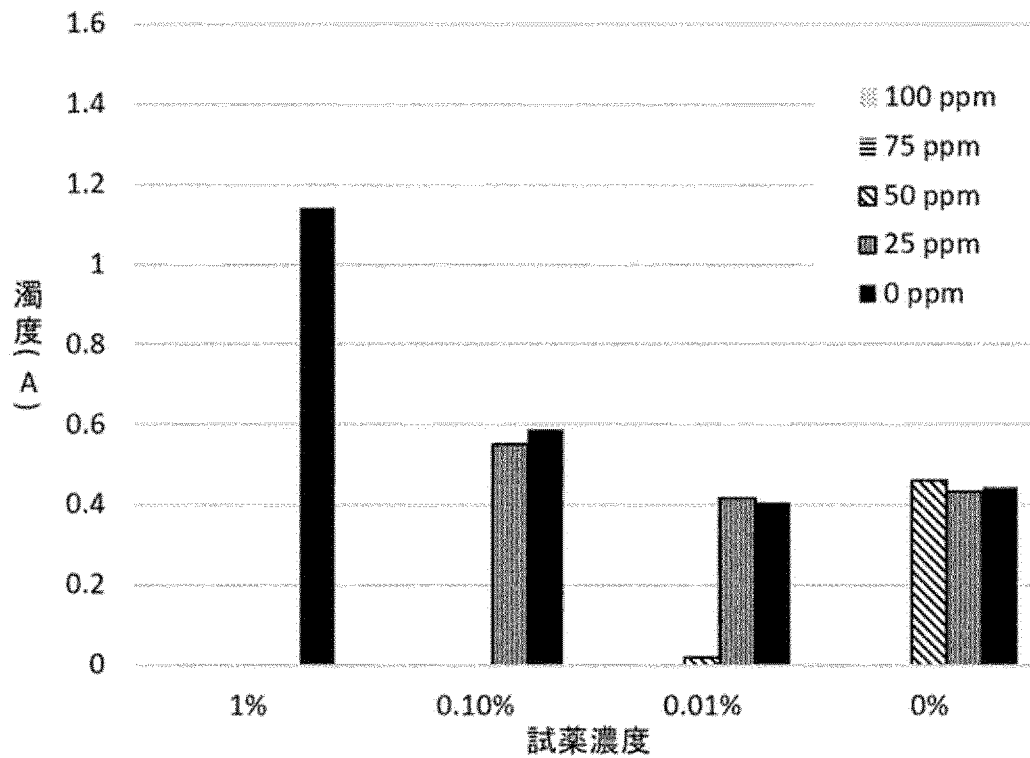


[図8]

(a)

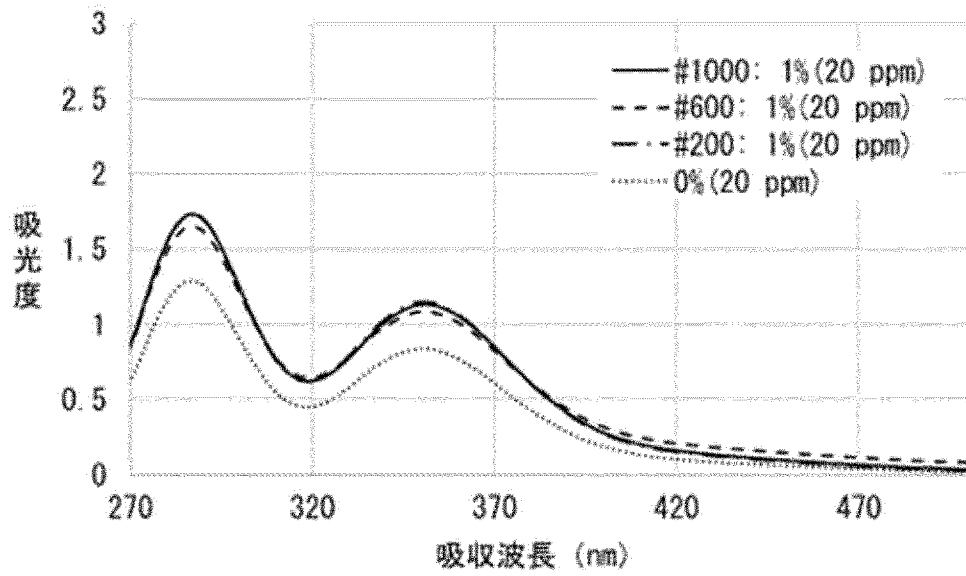


(b)

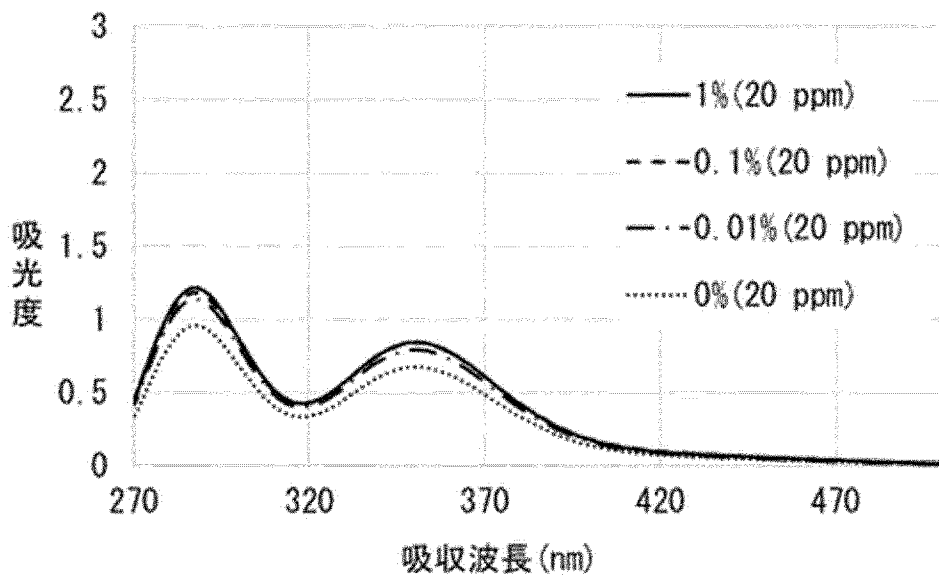


[図9]

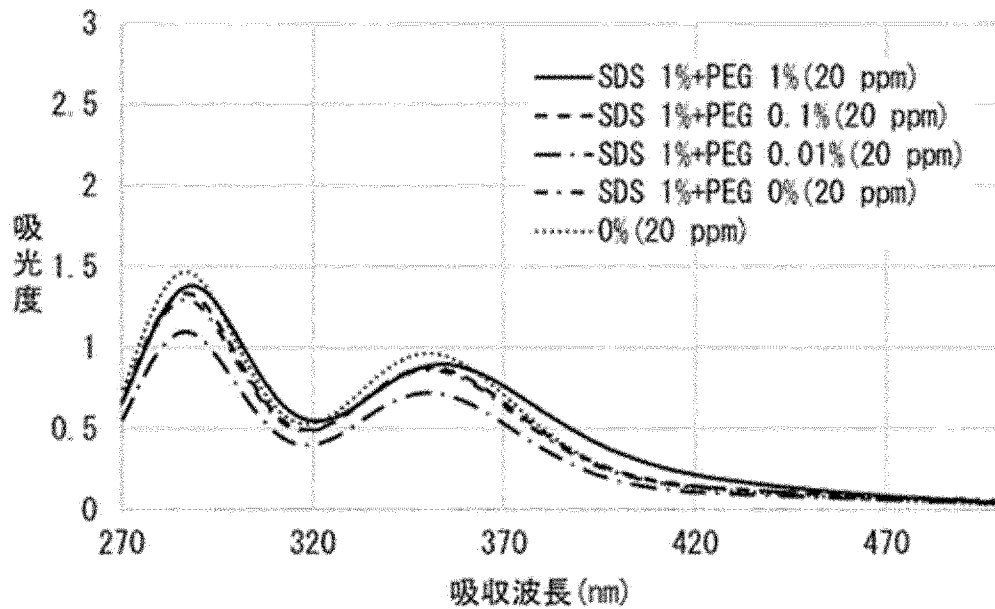
(a)



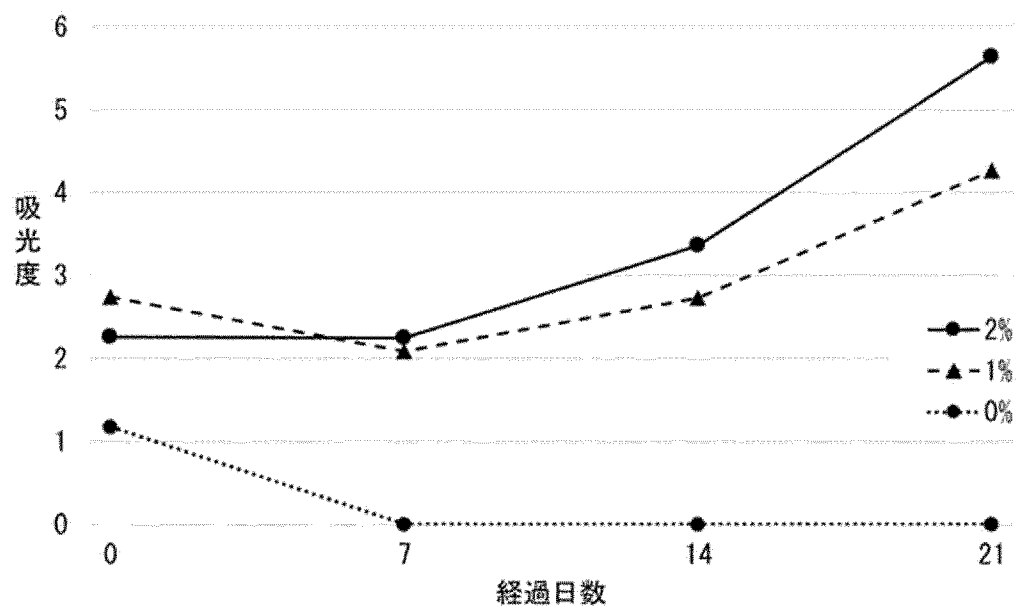
(b)



(c)

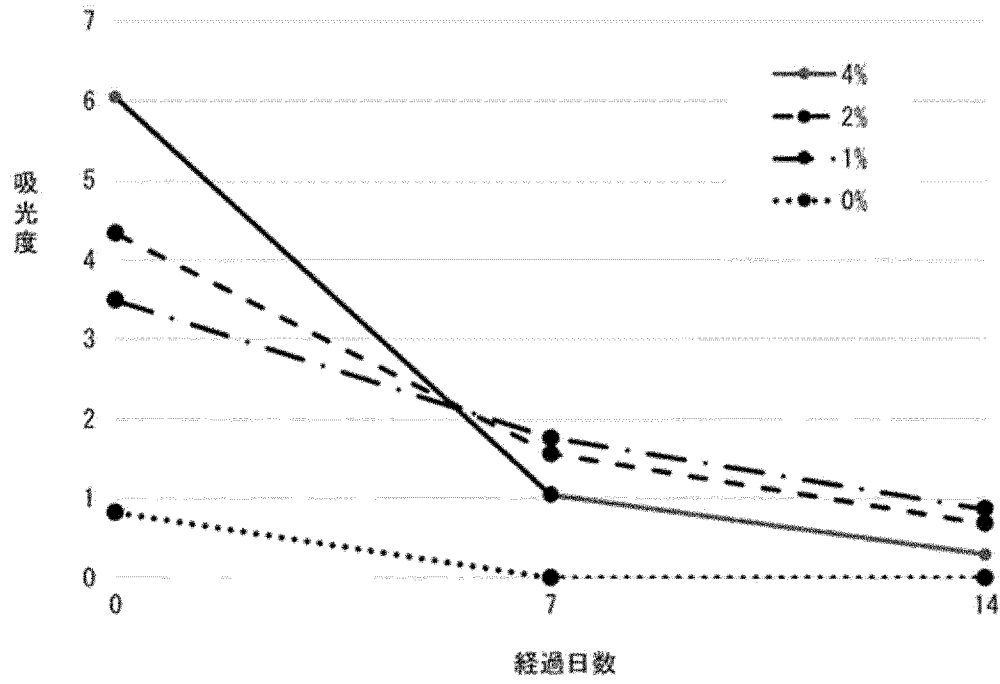


[図10]

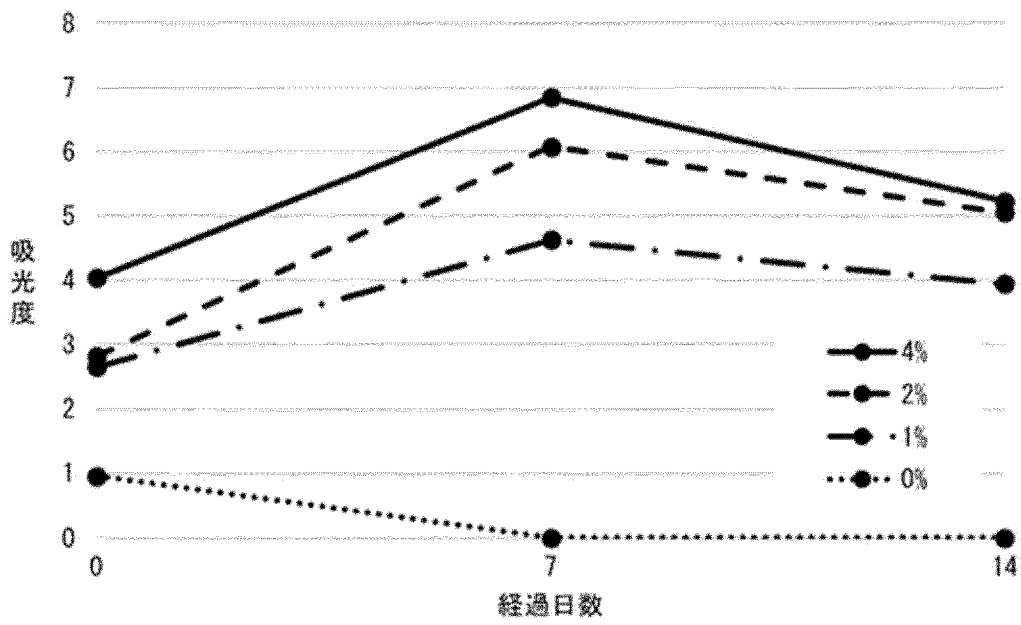


[図11]

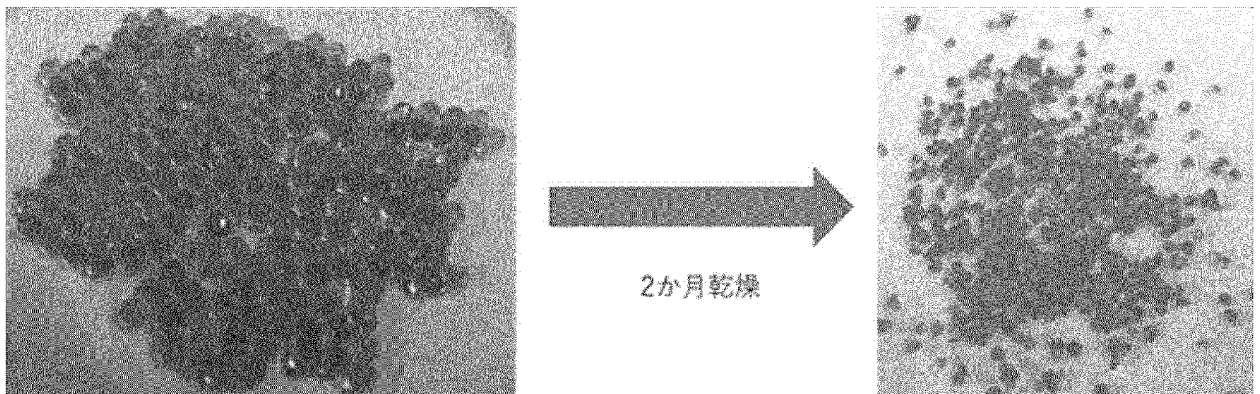
(a)



(b)



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>A01N 25/00</i>(2006.01)i; <i>A01N 25/02</i>(2006.01)i; <i>A01N 25/18</i>(2006.01)i; <i>A01N 59/12</i>(2006.01)i; <i>A01P 1/00</i>(2006.01)i; <i>A01P 3/00</i>(2006.01)i; <i>A61K 9/08</i>(2006.01)i; <i>A61K 9/14</i>(2006.01)i; <i>A61K 9/70</i>(2006.01)i; <i>A61K 33/18</i>(2006.01)i; <i>A61K 47/02</i>(2006.01)i; <i>A61K 47/10</i>(2006.01)i; <i>A61K 47/36</i>(2006.01)i; <i>A61K 47/69</i>(2017.01)i; <i>A61P 17/00</i>(2006.01)i; <i>A61P 31/04</i>(2006.01)i; <i>A61P 31/10</i>(2006.01)i; <i>A61P 31/12</i>(2006.01)i</p> <p>FI: A01N25/00 101; A01N59/12; A01P1/00; A01P3/00; A01N25/18 102B; A01N25/02; A61P17/00 101; A61P31/04; A61K33/18; A61P31/12; A61K9/08; A61K9/14; A61K9/70; A61K47/10; A61K47/36; A61K47/02; A61P31/10; A61K47/69</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
A01N25/00; A01N25/02; A01N25/18; A01N59/12; A01P1/00; A01P3/00; A61K9/08; A61K9/14; A61K9/70; A61K33/18; A61K47/02; A61K47/10; A61K47/36; A61K47/69; A61P17/00; A61P31/04; A61P31/10; A61P31/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-5206 A (KAO CORPORATION) 09 January 1992 (1992-01-09)	1-5, 7
A	claims, formulae, examples	6, 8-15
X	福安嗣昭他. ヨウ素の殺卵効果に及ぼす塩類および界面活性剤の影響. 日獣会誌. 1987, vol. 40, pp. 854-858, (FUKUYASU, Tsuguaki, ASHIDA, Kiyomi. Effects of Various Salts and Surface Active Agents on Ovicidal Activity of Iodine on Ascaris Eggs. Journal of the Japan Veterinary Medical Association.)	1-5, 7
A	p. 855, 2), table 2	6, 8-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
04 October 2022		01 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030526

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-290608 A (SUNSTAR INC.) 22 November 1989 (1989-11-22) claims, p. 4	1-7 8-15
X A	JP 2000-507217 A (WEST AGRO, INC.) 13 June 2000 (2000-06-13) claims, p. 7, lines 12, 13, table 2	1-7 8-15
X Y A	JP 11-137649 A (TOMEY TECHNOL CORP) 25 May 1999 (1999-05-25) claims, examples	1-5, 7 15 6, 8-14
X Y A	JP 10-108897 A (TOMEY TECHNOL CORP) 28 April 1998 (1998-04-28) claims, examples	1-7 15 8-14
X Y A	JP 2-59517 A (HERCON LABORATORIES CORPORATION) 28 February 1990 (1990-02-28) p. 9, table 1, example III	1-4, 7-8, 13 15 5-6, 9-12, 14
X Y A	JP 10-506916 A (WEST AGRO, INC.) 07 July 1998 (1998-07-07) claims, pp. 10-16	1, 3-11, 13-14 15 2, 12
X Y A	US 4017407 A (WEST LABORATORIES, INC.) 12 April 1977 (1977-04-12) claims, examples	1-7, 12-14 15 8-11
Y A	JP 2011-236190 A (NON-PROFIT ORGANIZATION ECO-*** KYUSHU) 24 November 2011 (2011-11-24) paragraph [0010], examples	15 1-14
A	JP 10-165960 A (TOMEY TECHNOL CORP) 23 June 1998 (1998-06-23) claims, examples	1-15
A	JP 2003-213022 A (TOMEY CORP.) 30 July 2003 (2003-07-30) claims, examples	1-15
A	JP 5-237171 A (BECTON, DICKINSON AND COMPANY) 17 September 1993 (1993-09-17) claims, examples	1-15
A	JP 2005-152404 A (TOMEY CORP.) 16 June 2005 (2005-06-16) claims, examples	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/030526

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-5206 A	09 January 1992	(Family: none)	
JP 1-290608 A	22 November 1989	(Family: none)	
JP 2000-507217 A	13 June 2000	US 5643608 A claims, table 2 WO 1997/031643 A1 EP 1011692 A NZ 331283 A CA 2246668 A AU 2249297 A AT 252907 T DK 1011692 T	
JP 11-137649 A	25 May 1999	US 6126706 A claims, examples EP 915151 A1	
JP 10-108897 A	28 April 1998	(Family: none)	
JP 2-59517 A	28 February 1990	(Family: none)	
JP 10-506916 A	07 July 1998	US 5529770 A claims, examples WO 1996/017615 A1 EP 799047 A4 AU 4130296 A CA 2206164 A DK 799047 T ES 2176348 T MX 9704224 A	
US 4017407 A	12 April 1977	US 3898326 A GB 1469854 A FR 2229427 A BE 814918 A CH 614858 A CA 1058072 A AR 202131 A AT 393774 A NL 7406477 A AU 6892374 A ES 426250 A CA 1022065 A IE 39260 B IL 44808 A ZA 7403038 A LU 70064 A BR 7403885 D IT 1012314 B AT A393774 A ZA 743038 B JP 50-35318 A	
JP 2011-236190 A	24 November 2011	(Family: none)	
JP 10-165960 A	23 June 1998	(Family: none)	
JP 2003-213022 A	30 July 2003	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/030526

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-237171 A	17 September 1993	US 5180061 A claims, examples	
		EP 531884 A1	
		AU 651483 B	
		ES 2104780 T	
		CA 2075795 A	
		AU 2106892 A	
<hr/>			
JP 2005-152404 A	16 June 2005	(Family: none)	
<hr/>			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>A01N 25/00(2006.01)i; A01N 25/02(2006.01)i; A01N 25/18(2006.01)i; A01N 59/12(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i; A01P 3/00(2006.01)i; A61K 9/08(2006.01)i; A61K 9/14(2006.01)i; A61K 9/70(2006.01)i; A61K 33/18(2006.01)i; A61K 47/02(2006.01)i; A61K 47/10(2006.01)i; A61K 47/36(2006.01)i; A61K 47/69(2017.01)i; A61P 17/00(2006.01)i; A61P 31/04(2006.01)i; A61P 31/10(2006.01)i; A61P 31/12(2006.01)i FI: A01N25/00 101; A01N59/12; A01P1/00; A01P3/00; A01N25/18 102B; A01N25/02; A61P17/00 101; A61P31/04; A61K33/18; A61P31/12; A61K9/08; A61K9/14; A61K9/70; A61K47/10; A61K47/36; A61K47/02; A61P31/10; A61K47/69</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>A01N25/00; A01N25/02; A01N25/18; A01N59/12; A01P1/00; A01P3/00; A61K9/08; A61K9/14; A61K9/70; A61K33/18; A61K47/02; A61K47/10; A61K47/36; A61K47/69; A61P17/00; A61P31/04; A61P31/10; A61P31/12</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 4-5206 A（花王株式会社）09.01.1992（1992-01-09） 特許請求の範囲、処方剤、実施例</td> <td>1-5,7 6,8-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>福安嗣昭 他，日獣会誌，1987，40，854～858 855頁2），表2</td> <td>1-5,7 6,8-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 1-290608 A（サンスター株式会社）22.11.1989（1989-11-22） 特許請求の範囲、4頁</td> <td>1-7 8-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリ “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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</p>			引用文献の カテゴリ*	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 A	JP 4-5206 A（花王株式会社）09.01.1992（1992-01-09） 特許請求の範囲、処方剤、実施例	1-5,7 6,8-15	X A	福安嗣昭 他，日獣会誌，1987，40，854～858 855頁2），表2	1-5,7 6,8-15	X A	JP 1-290608 A（サンスター株式会社）22.11.1989（1989-11-22） 特許請求の範囲、4頁	1-7 8-15
引用文献の カテゴリ*	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 A	JP 4-5206 A（花王株式会社）09.01.1992（1992-01-09） 特許請求の範囲、処方剤、実施例	1-5,7 6,8-15												
X A	福安嗣昭 他，日獣会誌，1987，40，854～858 855頁2），表2	1-5,7 6,8-15												
X A	JP 1-290608 A（サンスター株式会社）22.11.1989（1989-11-22） 特許請求の範囲、4頁	1-7 8-15												
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日													
04.10.2022	01.11.2022													
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）													
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	奥谷 暢子 4H 6118													
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

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 A	JP 2000-507217 A (ウエスト アグロ, アイエヌシー.) 13.06.2000 (2000 - 06 - 13) 特許請求の範囲、7頁12～13行、表2	1-7 8-15
X Y A	JP 11-137649 A (トーマテクノロジー株式会社) 25.05.1999 (1999 - 05 - 25) 特許請求の範囲、実施例	1-5,7 15 6,8-14
X Y A	JP 10-108897 A (トーマテクノロジー株式会社) 28.04.1998 (1998 - 04 - 28) 特許請求の範囲、実施例	1-7 15 8-14
X Y A	JP 2-59517 A (ヘルコン・ラボラトリース・コーポレーション) 28.02.1990 (1990 - 02 - 28) 9頁表1, 実施例 I I I	1-4,7-8,13 15 5-6,9-12,14
X Y A	JP 10-506916 A (ウエスト アグロ インコーポレイテッド) 07.07.1998 (1998 - 07 - 07) 特許請求の範囲、10頁～16頁	1,3-11,13-14 15 2,12
X Y A	US 4017407 A (WEST LABORATORIES, INC.) 12.04.1977 (1977 - 04 - 12) Claim, Examples	1-7,12-14 15 8-11
Y A	JP 2011-236190 A (特定非営利活動法人エコイクル九州) 24.11.2011 (2011 - 11 - 24) 段落0010、実施例	15 1-14
A	JP 10-165960 A (トーマテクノロジー株式会社) 23.06.1998 (1998 - 06 - 23) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 2003-213022 A (株式会社トーマ) 30.07.2003 (2003 - 07 - 30) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 5-237171 A (ベクトン・ディッキンソン・アンド・カンパニー) 17.09.1993 (1993 - 09 - 17) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 2005-152404 A (株式会社トーマ) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) 特許請求の範囲、実施例	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/030526

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 4-5206 A	09.01.1992	(ファミリーなし)	
JP 1-290608 A	22.11.1989	(ファミリーなし)	
JP 2000-507217 A	13.06.2000	US 5643608 A Claims, Table2 WO 1997/031643 A1 EP 1011692 A NZ 331283 A CA 2246668 A AU 2249297 A AT 252907 T DK 1011692 T	
JP 11-137649 A	25.05.1999	US 6126706 A Claims, Examples EP 915151 A1	
JP 10-108897 A	28.04.1998	(ファミリーなし)	
JP 2-59517 A	28.02.1990	(ファミリーなし)	
JP 10-506916 A	07.07.1998	US 5529770 A Claims, Examples WO 1996/017615 A1 EP 799047 A4 AU 4130296 A CA 2206164 A DK 799047 T ES 2176348 T MX 9704224 A	
US 4017407 A	12.04.1977	US 3898326 A GB 1469854 A FR 2229427 A BE 814918 A CH 614858 A CA 1058072 A AR 202131 A AT 393774 A NL 7406477 A AU 6892374 A ES 426250 A CA 1022065 A IE 39260 B IL 44808 A ZA 7403038 A LU 70064 A BR 7403885 D IT 1012314 B AT A393774 A ZA 743038 B JP 50-35318 A	
JP 2011-236190 A	24.11.2011	(ファミリーなし)	
JP 10-165960 A	23.06.1998	(ファミリーなし)	
JP 2003-213022 A	30.07.2003	(ファミリーなし)	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/030526

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5-237171 A	17.09.1993	US 5180061 A Claims, Examples	
		EP 531884 A1	
		AU 651483 B	
		ES 2104780 T	
		CA 2075795 A	
		AU 2106892 A	
JP 2005-152404 A	16.06.2005	(ファミリーなし)	