

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-167202  
(P2006-167202A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 L 9/01 (2006.01)	A 6 1 L 9/01 X	4 C 0 7 6
A 6 1 K 9/06 (2006.01)	A 6 1 L 9/01 V	4 C 0 8 0
A 6 1 K 47/12 (2006.01)	A 6 1 K 9/06	
A 6 1 K 47/32 (2006.01)	A 6 1 K 47/12	
A 6 1 K 47/34 (2006.01)	A 6 1 K 47/32	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-364663 (P2004-364663)	(71) 出願人	000207584 大日本除蟲菊株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀 1 丁目 4 番 1 1 号
(22) 出願日	平成16年12月16日 (2004.12.16)	(72) 発明者	大島 務 千葉県市原市玉前西 2 丁目 5 番 1 号 大日本除蟲菊株式会 社内
		(72) 発明者	寺田 美穂 千葉県市原市玉前西 2 丁目 5 番 1 号 大日本除蟲菊株式会 社内
		(72) 発明者	菅本 和志 千葉県市原市玉前西 2 丁目 5 番 1 号 大日本除蟲菊株式会 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明ゲル状芳香剤

(57) 【要約】

【課題】ゲル化剤として汎用的なイソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミン類を用い、かつ、室温でのゲル化が可能で加熱による香料の劣化がなく、香り立ちが良好で、経時的にも微生物等によるゲルの劣化や黄変が抑制された透明ゲル状芳香剤の提供。

【課題の解決手段】香料ならびにこれの可溶化剤、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を 2 . 0 ~ 5 . 0 重量%、これの架橋剤としてのポリアミンを 0 . 1 0 ~ 0 . 7 0 重量%、有機酸及び/又は有機酸の塩を 0 . 1 ~ 2 . 0 重量%、及び水を含むとともに、前記イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩と前記ポリアミンの配合比が重量比で 1 0 0 : 4 ~ 1 0 0 : 2 5 であり、しかも pH が 5 ~ 7 に調整された組成物をゲル化せしめてなる透明ゲル状芳香剤。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

香料ならびにこれの可溶化剤、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を 2.0 ~ 5.0 重量%、これの架橋剤としてのポリアミンを 0.10 ~ 0.70 重量%、有機酸及び/又は有機酸の塩を 0.1 ~ 2.0 重量%、及び水を含有するとともに、前記イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩と前記ポリアミンの配合比が重量比で 100 : 4 ~ 100 : 25 であり、しかも pH が 5 ~ 7 に調整された組成物をゲル化せしめてなることを特徴とする透明ゲル状芳香剤。

## 【請求項 2】

有機酸及び/又は有機酸の塩が、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、及びこれらのナトリウム塩から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の透明ゲル状芳香剤。

## 【請求項 3】

香料の可溶化剤がノニオン系界面活性剤で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び/又はポリオキシエチレン硬化ヒマシ油から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の透明ゲル状芳香剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、室内用、トイレ用、下駄箱用、自動車用等の芳香剤に用いることができ、香り立ちが良好で、製造時に加熱の必要のない透明ゲル状芳香剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ゲル状芳香剤としては従来から、ゼラチンやカラギーナン、寒天など天然のゲル化剤を使用したゲル剤、ゲル状芳香剤が知られている。しかし、これらのゲル剤、ゲル状芳香剤は、製造時に加熱を必要とするため、香料の劣化を招く欠点を有しており、また、ゲルの透明性が悪かったり、微生物によって劣化しやすいなどの欠点を有していた。

## 【0003】

このような天然ゲル化剤を使用したときに、一般的に生じる問題を解決する手段として、天然ゲル化剤の代わりに合成のゲル化剤を使用することが考えられる。このような試みとして、例えば、特開昭 59 - 25753 号公報に、「アルコール類と界面活性剤を用いて香料を水に溶解させ、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体とポリエチレンポリアミンを用いてゲル化させる透明なゲル状芳香剤の製法」についての記載がある。しかしながら、この公報に記載のゲル化剤を記載どおりに配合すると、当初ゲル化は達成できるものの、経時的に離水や黄変が生じたり、あるいはゲル化剤が多すぎるために香りが弱まる場合があり芳香剤として満足のいくものではないことが判明した。

## 【0004】

イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩とポリアミン類が生ずるアンモニアの発生や黄変を抑えるために、特開平 7 - 126137 号公報には、シュウ酸エステル類を配合した組成物が記載されている。しかしながら、シュウ酸エステルを配合した場合、芳香剤が揮散し、残量が少なくなるにしたがい、ゲルが白濁し、透明性が悪くなるという問題がある。また、特開 2004 - 8497 号公報は、メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸共重合体とアンモニアとの反応生成物、ポリアミン類及び香料等を含む透明水性ゲル状芳香剤を開示する。この試みは、その明細書中に記載されているように、「従来のイソブチレン - 無水マレイン酸共重合体を用い、アンモニアの発生を抑えるために有機酸を配合した場合には、ゲルが得られない」との認識に基づくものであるが、前記メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸共重合体は汎用的なゲル化剤とは言いがたい。

【特許文献 1】特開昭 59 - 25753 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 126137 号公報

【特許文献3】特開2004-8497号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、ゲル化剤として汎用的なイソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミン類を用い、かつ、室温でのゲル化が可能で加熱による香料の劣化がなく、香り立ちが良好で、経時的にも微生物等によるゲルの劣化や黄変が抑制された透明ゲル状芳香剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。

(1) 香料ならびにこれの可溶化剤、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を2.0～5.0重量%、これの架橋剤としてのポリアミンを0.10～0.70重量%、有機酸及び/又は有機酸の塩を0.1～2.0重量%、及び水を含有するとともに、前記イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩と前記ポリアミンの配合比が重量比で100:4～100:25であり、しかもpHが5～7に調整された組成物をゲル化せしめてなる透明ゲル状芳香剤。

(2) 有機酸及び/又は有機酸の塩が、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、及びこれらのナトリウム塩から選ばれた1種又は2種以上である(1)記載の透明ゲル状芳香剤。

(3) 香料の可溶化剤がノニオン系界面活性剤で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び/又はポリオキシエチレン硬化ヒマシ油から選ばれた1種又は2種以上である(1)又は(2)記載の透明ゲル状芳香剤

【発明の効果】

【0007】

本発明の透明ゲル状芳香剤は、ゲル化剤として汎用的なイソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミン類を用い、かつ、室温でのゲル化が可能で加熱による香料の劣化がなく、香り立ちが良好で、経時的にも微生物等によるゲルの劣化や黄変が抑制されているので、その実用性は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明において使用されるイソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩は、分子量50000以上が好ましく、例えば商品名「イソバン104」や「イソバン110」(ともに(株)クラレ製)等の市販品をあげることができる。該イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩の配合量は、組成物全体量に対して2.0～5.0重量%の範囲に設定される。2.0重量%未満ではゲル化せず、一方5.0重量%を超えると、揮散残分が多くなり香り立ちが悪くなる。

【0009】

本発明において使用されるポリアミンは、前記イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩と架橋反応するものであれば特に限定されない。トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポチエチレンイミンなどがあげられ、例えば商品名「C-2」((株)クラレ製)等の市販品を用いることができる。該ポリアミンの配合量は、組成物全体量に対して0.10～0.70重量%であり、この範囲を外れると架橋反応がうまく進行しない。

【0010】

本発明では、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミンは重量比で100:4～100:25の比率で配合される必要がある。すなわち、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩100に対してポリアミンの配合量を4未満とすると好ましいゲルが得られず、一方、25を超えると経時的に離水を起こす。

【0011】

本発明において使用される香料やこれの可溶化剤は任意であるが、該可溶化剤としてノニ

10

20

30

40

50

オン系界面活性剤が好ましく、なかでも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び/又はポリオキシエチレン硬化ヒマシ油から選ばれた1種又は2種以上が好適である。前者の具体例としては、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどがあげられ、特にアルキル基の炭素数が10ないし12であるポリオキシエチレンアルキルエーテルがゲル化性能上好ましい。

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどの芳香族ノニオン系界面活性剤は、香料の可溶化能は悪くないものの環境ホルモンの問題を有している。

#### 【0012】

一方、アニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤は、香料の可溶化能が低く透明なゲルが得られない場合がある。界面活性剤の配合量を多くすれば透明なゲルの調製も可能であるが、香り立ちが悪くなったり、離水が起きたりするなどの懸念を有する。これに対して、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレン硬化ヒマシ油は、環境への負荷が少なく、透明性や香り立ちの良好なゲル状芳香剤を提供しえるものである。

10

なお、必要ならば、可溶化剤の補助成分として、前記アニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、あるいは、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類などの溶剤を若干量添加しても構わない。

#### 【0013】

本発明は、上記成分に、有機酸及び/又は有機酸の塩を0.1~2.0重量%、及び水を加え、得られた組成物のpHを5~7に調整したことを特徴とする。

20

有機酸及び/又は有機酸の塩としては、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、及びこれらのナトリウム塩から選ばれた1種又は2種以上が好適であり、ゲルの透明性の点でクエン酸が特に好ましい。

pHが5未満ではゲル化しないばかりか、香りの安定性が悪くなる。一方、pHが7を超えると経時的にゲルが黄変し、pHが8を超えるとゲル化が起こらない。

#### 【0014】

本発明の透明ゲル状芳香剤には、更に必要に応じて他の添加剤、例えば公知の消臭剤、酸化防止剤、防腐剤、紫外線吸収剤、色素等を配合することができる。

#### 【0015】

本発明の透明ゲル状芳香剤を調製するに際しては、室温において、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を水に溶解し、静置して気泡を抜いたあと、ポリアミンを添加し、次いで、別に混合した香料、可溶化剤、有機酸及び/又は有機酸の塩、その他の添加物を添加し、均一に攪拌後、容器に充填後、ゲル化せしめればよい。

30

#### 【0016】

特開2004-8497号公報によれば、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミンと有機酸の組み合わせは不適であったが、本発明は各成分の配合比と組成物の性状を種々検討し、その結果、特開2004-8497号公報の認識を覆すとともに、より実用的な透明ゲル状芳香剤の創製を成し得たものである。

そして、本発明の透明ゲル状芳香剤は、室温で製造可能で、透明性に優れ、香り立ちがよく、しかも経時的にもゲルの劣化や黄変が抑制されているので、室内用、トイレ用、下駄箱用、自動車用等の芳香消臭剤などとして極めて有用である。

40

#### 【0017】

以下実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0018】

表1および2に示す配合量にしたがい、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を攪拌しながらイオン交換水に完全に溶解させ、静置し、脱泡した。次にポリアミンを添加し、充分攪拌した。攪拌後、別容器にて混合した香料を含むその他の成分を添

50

加し、充分攪拌したあと、容器に充填し、ゲル化せしめることにより本発明の透明ゲル状芳香剤（実施例 1～3）を得た。

【0019】

これらの透明ゲル状芳香剤の香り立ちについて官能評価を行った。官能評価は評価点 5～1（5：非常に強い 4：強い 3：ちょうどよい 2：弱い 1：非常に弱い）の 5 段階で評価し、評価点の平均が 3 以上を、3 未満を×とした。

また、これらの透明ゲル状芳香剤を 40℃ に 3 ヶ月放置したときのゲルの安定性およびゲルの色の変化を目視にて評価した。結果を併せて表 1、表 2 に示した。

【0020】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩	5	3	3
イオン交換水	59.1	55.4	60.4
ポリアミン	0.4	—	—
ポリアミン	—	0.6	0.6
香料	5	5	5
ポリアミン	10	—	10
ポリアミン硬化油	—	1.5	—
クエン酸	0.5	1	—
乳酸	—	—	1
イオン交換水	20	20	20
pH	6.2	5.8	6.2
イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミンの重量比	100:8	100:20	100:20
ゲル化	○	○	○
香り立ち	○	○	○
安定性	○	○	○
黄変	○	○	○

10

20

【0021】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩	10	5	5	3
イオン交換水	54.2	59.6	59.7	60.2
ポリアミン	0.3	0.4	0.3	—
ポリアミン	—	—	—	0.8
香料	5	5	5	5
ポリアミン	10	10	10	10
クエン酸	0.5	—	—	1
イオン交換水	20	20	20	20
pH	5.9	7.3	8.1	6.3
イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩とポリアミンの重量比	100:3	100:8	100:6	100:27
ゲル化	○	○	×	○
香り立ち	×	○	—	○
安定性	○	○	—	×
黄変	○	×	—	○

30

40

【0022】

本発明の実施例 1～3 は、いずれも透明性を有し、香り立ちがよく、しかもゲルの安定性にすぐれたものであった。

これに対し、比較例 1 のように、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩を 5.0 重量% を超えて配合したものは香り立ちが悪かった。pH が 7 を超える比較例 2 は、透明性を有し香り立ちもよかったが、経時的に黄変が生じた。また、pH が 8 を超える比較例 3 はゲル化しなかった。更に、イソブチレン-無水マレイン酸共重合物とポリアミンの重量比が 100:27 の比較例 4 は、経時的に離水を起こし不適であった。

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明の透明ゲル状芳香剤は、芳香・消臭剤分野だけでなく、例えば、殺虫・殺ダニ剤、抗菌剤、忌避剤、虫よけ剤等の分野にも利用できる可能性がある。

50



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

A 6 1 K 47/34

Fターム(参考) 4C076 AA09 BB31 CC34 DD07E DD41 DD43 EE13P EE15P EE23F FF31  
FF35 FF52  
4C080 AA04 BB03 HH07 JJ09 MM12 NN14 NN22 QQ03