(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2005-137601
(P2005-137601A)
(43)公開日　平成17年6月2日(2005.6.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
A61L 9/01	A61L 9/01	K	4C080
C08K 5/16	C08K 5/16		4J002
C08L 101/00	C08L 101/00		

審査請求 未請求　請求項の数 14　ＯＬ　（全 34 頁）

(21)出願番号　特願2003-377506(P2003-377506)
(22)出願日　平成15年11月6日(2003.11.6)

(71)出願人　390006323
ポリプラスチックス株式会社
東京都港区港南二丁目１８番１号
(74)代理人　100090686
弁理士　鍬田　充生
(72)発明者　原科　初彦
静岡県富士市宮島９７３番地　ポリプラスチックス株式会社内

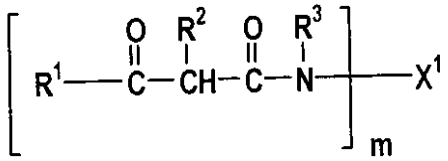
Ｆターム(参考)　4C080 AA06 BB02 CC02 HH05 JJ01 KK08 LL03 MM28 NN22

最終頁に続く

(54)【発明の名称】消臭剤及び消臭性樹脂組成物

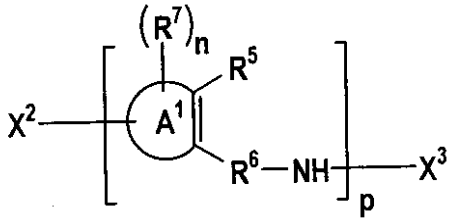
(57)【要約】
【課題】　アルデヒド臭を効率よく抑制するとともに、樹脂などに混合して用いても、樹脂の特性を損なうことなく、アルデヒドを確実に捕捉する。
【解決手段】　活性水素原子を有する特定の窒素含有化合物（アシルアシルアミド化合物、エナミン化合物、芳香族イミダゾロン化合物及びテトラゾール化合物から選択された少なくとも一種）で消臭剤を構成する。この消臭剤は、アルデヒド臭を効率よく消臭するのに有用である。前記消臭剤と、消臭助剤［塩基性窒素含有化合物、弱酸又はその金属塩、（水和）金属酸化物又は金属塩化物、アルコール類、ポリフェノール類、吸着性無機化合物］とを組み合わせて消臭剤組成物を構成してもよく、少なくとも前記消臭剤と樹脂と組み合わせて消臭性樹脂組成物として用いてもよい。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
活性水素原子を有する窒素含有化合物で構成され、アルデヒド臭を消臭するための消臭剤であって、前記窒素含有化合物が、下記の化合物（ａ）、（ｂ）、（ｃ）及び（ｄ）から選択された少なくとも一種である消臭剤。
（ａ）下記式(1)で表されるジケトン化合物、
【化１】



(1)

［式中、R^1は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、Ｎ，Ｎ－二置換アミノ基、又はアルコキシ基を示し、R^2は水素原子又はアルキル基を示し、R^3は水素原子、アルキル基又はポリマー残基を示し、X^1は炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、複素環基又はポリマー残基を示し、ｍは１～５００００の整数を示す。但し、R^3が水素原子であり、ｍが１である場合、X^1は炭素数３以上の炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、複素環基又はポリマー残基である］
（ｂ）下記式(2)で表されるエナミン化合物、
【化２】

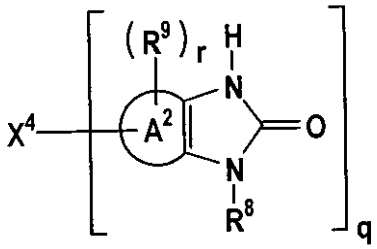


(2)

［式中、A^1は芳香族炭化水素環を示し、R^5はヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基又はＮ－モノ置換アミノ基を示し、R^6はアルキレン基、カルボニル基、スルホキシド基（－ＳＯ－）、又はスルホン基（$-SO_2-$）を示し、R^7は置換基を示す。X^2は水素原子、直接結合、アルキレン基、カルボニル基、エーテル基（－Ｏ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、スルホキシド基、又はスルホン基を示し、X^3は水素原子、１価又は多価の炭化水素基、１価又は多価の鎖状ヘテロ原子含有基、もしくは１価又は多価の複素環基を示す。X^3で表される炭化水素基又は複素環基は置換基を有していてもよい。ｎは０～３の整数を示し、ｐは１～６の整数を示す。X^2が水素原子の場合、X^3はｐ価基であり、X^2が直接結合又は二価基の場合、X^3は一価基であり、ｐは２である。但し、R^5がアミノ基のとき、X^3は炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、又は複素環基である］
（ｃ）芳香族イミダゾロン化合物、及び
（ｄ）テトラゾール化合物
【請求項２】
式(1)のジケトン化合物（ａ）において、R^1が、アルキル基であり、R^2及びR^3が水素原子であり、X^1が置換基を有していてもよいアリール又はアリーレン基であり、ｍは１～６の整数である請求項１記載の消臭剤。
【請求項３】
式(2)のエナミン化合物（ｂ）において、A^1がC_{6-10}芳香族炭化水素環であり、R^5がヒドロキシル基であり、R^6がメチレン基又はカルボニル基であり、X^2が水素原子であり、X^3がアリール基、アラルキル基、アリーレン基、又はベンゾイミダゾロンに対応する１価又は多価基であり、ｐが１～４の整数である請求項１記載の消臭剤。
【請求項４】
（ｃ）芳香族イミダゾロン化合物が、下記式(3) で表される化合物である請求項１記載

の消臭剤。

【化３】



(3)

（式中、A^2はC_{6-14}芳香族炭化水素環を示し、R^8は水素原子又は炭化水素基を示し、R^9は置換基を示し、X^4は水素原子、直接結合、又はｑ価の有機基を示し、ｑは１～３の整数を示し、ｒは０～３の整数を示す）

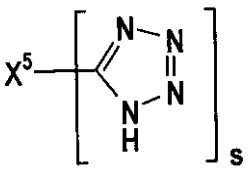
【請求項５】

式(3)において、環A^2がC_{6-10}芳香族炭化水素環であり、R^8が水素原子であり、ｑが１又は２であり、ｒが０又は１であり、R^9がアミノ基又はＮ－置換アミノ基であり、X^4が水素原子、直接結合、アルキレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホキシド基、又はスルホン基である請求項４記載の消臭剤。

【請求項６】

（ｄ）テトラゾール化合物が、下記式(4)で表される化合物又はその塩である請求項１記載の消臭剤。

【化４】



(4)

（式中、X^5は水素原子、直接結合、又はｓ価の有機基を示し、ｓは１以上の整数を示す）

【請求項７】

請求項１記載の消臭剤と、塩基性窒素含有化合物、弱酸又はその金属塩、（水和）金属酸化物、金属塩化物、アルコール類、ポリフェノール類、及び吸着性無機化合物から選択された少なくとも一種の消臭助剤とを含む消臭剤組成物。

【請求項８】

塩基性窒素含有化合物が、尿素類、アミノトリアジン類、グアニジン類、トリアゾール類、ピラゾロン類、ポリアミド類、有機カルボン酸ヒドラジド類、アミノ酸類、アミン類、及びアンモニウム化合物から選択された少なくとも一種である請求項７記載の消臭剤組成物。

【請求項９】

消臭剤１００重量部に対して、消臭助剤を０．０１～５０重量部含む請求項７記載の消臭剤組成物。

【請求項１０】

消臭助剤が、吸着性無機化合物、ポリビニルアルコール、及びシクロデキストリンから選択された少なくとも一種の担体を含んでおり、この担体に少なくとも消臭剤が担持されている請求項７記載の消臭剤組成物。

【請求項１１】

担体に対して、消臭剤と、前記担体とは異なる消臭助剤とが担持されている請求項１０記載の消臭剤組成物。

【請求項１２】

(i)請求項１記載の消臭剤、又は(ii)請求項１記載の消臭剤及び消臭助剤を含む消臭剤組成物と、樹脂とで構成されている消臭性樹脂組成物であって、前記消臭助剤が、塩基性窒素含有化合物、弱酸又はその金属塩、（水和）金属酸化物、金属塩化物、アルコール類、ポリフェノール類、及び吸着性無機化合物から選択された少なくとも一種である消臭性樹脂組成物。

【請求項１３】

樹脂が、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリウレタン系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項１２記載の樹脂組成物。

【請求項１４】

樹脂１００重量部に対して、消臭剤を０．０１～３０重量部含む請求項１２記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アルデヒド臭（特にホルムアルデヒド臭）を消臭するのに有用な消臭剤及び樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

アルデヒド、特にホルムアルデヒドは、樹脂（例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂など）の原料として住宅用建材、接着剤、コーティング剤や成形品などの種々の分野で使用されている。しかし、このような樹脂からは、ホルムアルデヒドが揮散し、刺激臭により生活環境や居住者の健康を損なうことが問題になっている。

【０００３】

アルデヒドの消臭剤としては、例えば、メラミン類、尿素類、アミノ酸類、多価アルコール類などが知られている。また、米国特許第５１６０６７９号明細書（特許文献１）では、ホルムアルデヒド捕捉剤として、アセト酢酸アミド、モノメチルアセト酢酸アミド、モノエチルアセト酢酸アミドなどが開示されている。特開平４－２９３４７４号公報（特許文献２）には、２－イミダゾリドン、４－メチル－２－イミダゾリドン、２－オキシ－ヘキサヒドロ－ピリミジン、２－オキシ－１，３－ジアゼパンなどの環状尿素誘導体が、アセトアルデヒドを除去することが開示されている。

【０００４】

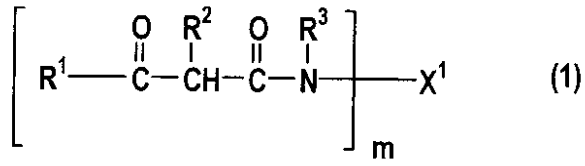
米国特許第５，１１２，６５２号明細書（特許文献３）では、アセトアセタミドがホルムアルデヒド捕捉剤として有効であることが開示されている。特表平９－５１１００７号公報（特許文献４）では、遊離ホルムアルデヒドを含むメラミン－ホルムアルデヒド樹脂分散液をアセトアセタミドやジシアンジアミドで処理して、分散液の粘着防止性を低下させることなく、遊離ホルムアルデヒド含量を低下できることが開示されている。欧州特許出願第４３８２８４Ａ１号公報（特許文献５）には、$CH_3COCH_2CONR_2R_3$（R_2及びR_3はＨ又は低級アルキルである）で表されるホルムアルデヒド捕捉剤が開示されている。欧州特許出願第３０２２８９号公報（特許文献６）には、シアンアセトアミド又はアセトアセタミドが遊離ホルムアルデヒドの発生を低減することが開示されている。

【０００５】

特開２０００－５１３３７号公報（特許文献７）には、活性メチレン化合物、非環式尿素類、環式尿素類、ベンゼン誘導体、グリコールウリル化合物などのスカベンジャー化合物を主成分とするホルムアルデヒド含有悪臭ガスの脱臭剤が開示されている。特開２００１－１４９４５６号公報（特許文献８）には、ヒドラジド類、アゾール類、アジン類などと金属化合物とを含むアルデヒド消臭剤組成物が開示されている。特開２００２－３０６５８２号公報（特許文献９）には、アミノ酸がアルデヒド類に対して優れた脱臭性能を有することが開示されている。

【０００６】
しかし、これらの従来のアルデヒド消臭剤は、アルデヒド発生の抑制性能や耐熱性が不十分で、アルデヒドを確実に捕捉、消臭できなかったり、揮発発散性や染出性（ブルーミング）が高い。
【０００７】
また、アルデヒドを生成する樹脂のうち、ポリアセタール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などの熱可塑性樹脂は、加熱溶融により成形（ペレット化も含む）し、さらに、生産性の点から、温度が高い状態で成形品（ペレットを含む）を梱包する場合が多い。このような場合、成形品の温度が高くなることによりアルデヒドが容易に生成する。
【特許文献１】米国特許第５１６０６７９号明細書
【特許文献２】特開平４－２９３４７４号公報
【特許文献３】米国特許第５，１１２，６５２号明細書
【特許文献４】特表平９－５１１００７号公報
【特許文献５】欧州特許出願第４３８２８４Ａ１号公報
【特許文献６】欧州特許出願第３０２２８９号公報
【特許文献７】特開２０００－５１３３７号公報
【特許文献８】特開２００１－１４９４５６号公報
【特許文献９】特開２００２－３０６５８２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
従って、本発明の目的は、アルデヒド臭を効率よく抑制できる消臭剤、消臭剤組成物及び消臭性樹脂組成物を提供することにある。
【０００９】
本発明の他の目的は、樹脂などに混合して用いても、樹脂の特性を損なうことなく、アルデヒドを確実に捕捉できる消臭剤、消臭剤組成物及び消臭性樹脂組成物を提供することにある。
【００１０】
本発明のさらに他の目的は、ブリードアウトや揮発発散を抑制して、長期に亘り、アルデヒドを捕捉又は消臭できる消臭剤、消臭剤組成物及び消臭性樹脂組成物を提供することにある。
【００１１】
本発明の別の目的は、アルデヒドを生成する樹脂に混合して用いることにより、樹脂からのアルデヒド発生を大幅に抑制できる消臭剤及び消臭剤組成物を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、活性水素原子を有する特定の窒素含有化合物が、アルデヒド消臭性に加えて、耐熱性（熱変色安定性）、非ブルーミング性、低揮発性を有し、樹脂と組合せて用いても高いアルデヒド消臭性を維持できることを見出し、本発明を完成した。
【００１３】
すなわち、本発明の消臭剤は、活性水素原子を有する窒素含有化合物で構成され、アルデヒド臭を消臭するための消臭剤であって、前記窒素含有化合物は、下記の化合物（ａ）、（ｂ）、（ｃ）及び（ｄ）から選択された少なくとも一種である。
【００１４】
（ａ）下記式(1)で表されるジケトン化合物（アシルアシルアミド化合物）、
【００１５】

【化１】



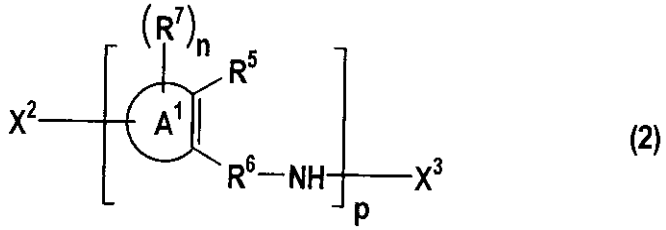
(1)

［式中、R^1は、炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基など）、Ｎ，Ｎ－二置換アミノ基（ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基など）、又はアルコキシ基を示し、R^2は水素原子又はアルキル基を示し、R^3は水素原子、アルキル基又はポリマー残基を示し、X^1は炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、複素環基、又はポリマー残基を示し、ｍは１～５００００の整数を示す。但し、R^3が水素原子であり、ｍが１である場合、X^1は炭素数３以上の炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、複素環基、又はポリマー残基である］

（ｂ）下記式(2)で表されるエナミン化合物、

【００１６】

【化２】



(2)

［式中、A^1は芳香族炭化水素環を示し、R^5はヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基又はＮ－モノ置換アミノ基を示し、R^6はアルキレン基（メチレン基など）、カルボニル基、スルホキシド基（－ＳＯ－）、又はスルホン基（－SO_2－）を示し、R^7は置換基を示す。X^2は水素原子、直接結合、アルキレン基、カルボニル基、エーテル基（－Ｏ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、スルホキシド基、又はスルホン基を示し、X^3は水素原子、１価又は多価の炭化水素基、１価又は多価の鎖状ヘテロ原子含有基、もしくは１価又は多価の複素環基を示す。X^3で表される炭化水素基又は複素環基は置換基を有していてもよい。ｎは０～３の整数を示し、ｐは１～６の整数を示す。X^2が水素原子の場合、X^3はｐ価基であり、X^2が直接結合又は二価基の場合、X^3は一価基であり、ｐは２である。但し、R^5がアミノ基のとき、X^3は炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、又は複素環基である］

（ｃ）芳香族イミダゾロン化合物

（ｄ）テトラゾール化合物

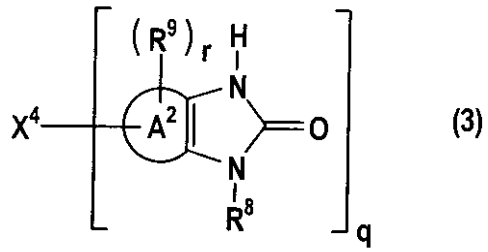
前記式(1)のジケトン化合物（ａ）において、R^1はアルキル基、R^2及びR^3は水素原子、X^1は置換基を有していてもよいアリール又はアリーレン基であってもよく、ｍは１～６の整数であってもよい。前記式(2)のエナミン化合物（ｂ）において、A^1はC_{6-10}芳香族炭化水素環、R^5はヒドロキシル基、R^6はメチレン基又はカルボニル基、X^2は水素原子、X^3はアリール基、アラルキル基、アリーレン基、又はベンゾイミダゾロンに対応する１価又は多価基であってもよく、ｐは１～４の整数であってもよい。

【００１７】

前記芳香族イミダゾロン化合物（ｃ）は、下記式(3)で表される化合物であってもよい。

【００１８】

【化３】



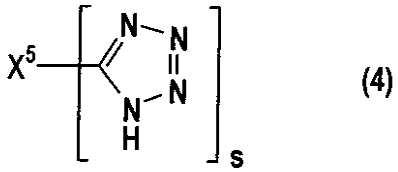
(3)

［式中、A^2は芳香族炭化水素環（C_{6-14}芳香族炭化水素環など）を示し、R^8は水素原子又は炭化水素基を示し、R^9は置換基（アミノ基又はＮ－置換アミノ基など）を示し、X^4は水素原子、直接結合、又はｑ価の有機基を示し、ｑは１～３の整数を示し、ｒは０～３の整数を示す］

前記テトラゾール化合物（ｄ）は、下記式(4)で表される化合物又はその塩であってもよい。

【００１９】

【化４】



(4)

（式中、X^5は水素原子、直接結合、又はｓ価の有機基を示し、ｓは１以上の整数を示す）

本発明の消臭剤組成物は、前記消臭剤と、塩基性窒素含有化合物、弱酸又はその金属塩、（水和）金属酸化物、金属塩化物、アルコール類、（ポリ）フェノール類、及び吸着性無機化合物から選択された少なくとも一種の消臭助剤とで構成できる。なお、前記塩基性窒素含有化合物は、尿素類、アミノトリアジン類、グアニジン類、トリアゾール類、ピラゾロン類、ポリアミド類、有機カルボン酸ヒドラジド類、アミノ酸類、アミン類、及びアンモニウム化合物から選択された少なくとも一種であってもよい。前記消臭助剤の割合は、消臭剤１００重量部に対して、０．０１～５０重量部程度であってもよい。前記消臭剤組成物において、消臭助剤が、吸着性無機化合物、ポリビニルアルコール、及びシクロデキストリンから選択された少なくとも一種の担体（固体担体）を含む場合、この担体に少なくとも前記消臭剤（前記消臭剤、及び前記担体とは異なる消臭助剤など）が担持されていてもよい。

【００２０】

本発明の消臭性樹脂組成物は、少なくとも前記消臭剤（例えば、前記消臭剤、又は前記消臭剤組成物など）と、樹脂とで構成できる。前記樹脂としては、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びポリウレタン系樹脂から選択された少なくとも一種などが挙げられる。樹脂組成物において、消臭剤の割合は、樹脂１００重量部に対して、０．０１～３０重量部程度であってもよい。

【発明の効果】

【００２１】

本発明の消臭剤は、特定の窒素含有化合物で構成されているので、アルデヒド臭を効率よく抑制できる。また、消臭剤や消臭剤組成物を樹脂などに混合して用いても、樹脂の特性を損なうことなく、アルデヒドを確実に捕捉できる。さらに、ブリードアウトや揮発発散を抑制して、長期に亘り、アルデヒドを捕捉又は消臭できる。また、消臭剤や消臭剤組成物を、アルデヒドを生成する樹脂に混合して用いると、樹脂からのアルデヒド発生を大

幅に抑制することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

［消臭剤］

本発明の消臭剤は、前記式(1)で表されるジケトン化合物、前記式(2)で表されるエナミン化合物、芳香族イミダゾロン化合物、及びテトラゾール化合物から選択された少なくとも一種の活性水素基を有する窒素含有化合物で構成されており、アルデヒド臭に対する高い消臭能を有する。

（ジケトン化合物）

前記式(1)において、R^1で表される炭化水素基としては、アルキル基（メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ｔ－ブチル基などの直鎖又は分岐C_{1-20}アルキル基など）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基などのC_{5-6}シクロアルキル基など）、アリール基（フェニル基などのC_{6-10}アリール基など）、アラルキル基（ベンジル基などのC_{6-10}アリール－C_{1-4}アルキル基など）が挙げられる。

【００２３】

また、R^1で表されるＮ，Ｎ－二置換アミノ基としては、ジアルキルアミノ基（ジメチルアミノ基などのジC_{1-6}アルキルアミノ基など）、ジアリールアミノ基（ジフェニルアミノ基などのジC_{6-10}アリールアミノ基など）、アルキルアリールアミノ基（メチルフェニルアミノ基などのC_{1-6}アルキル－C_{6-10}アリールアミノ基など）が挙げられる。R^1で表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ基などの直鎖又は分岐C_{1-6}アルコキシ基が挙げられる。

【００２４】

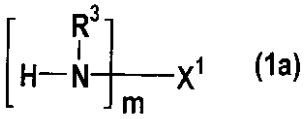
前記式(1)において、R^2及びR^3で表されるアルキル基としては、前記R^1の項で例示のアルキル基のうち、C_{1-4}アルキル基などが挙げられる。R^2及びR^3は、通常、水素原子であるのが好ましい。

【００２５】

なお、前記式(1)において、基X^1は、下記式(1a)で表される１級又は２級アミン化合物の残基である。このような基X^1としては、炭化水素基、ヘテロ原子含有基（鎖状ヘテロ原子含有基、複素環基など）、及びポリマー残基が挙げられる。基X^1は、ｍに対応して、一価基であってもよく多価基であってもよい。

【００２６】

【化５】



(1a)

（式中、R^3、X^1及びｍは前記に同じ）

X^1で表される炭化水素基のうち、一価基としては、前記R^1の項で例示の炭化水素基、例えば、C_{1-6}アルキル基、C_{5-6}シクロアルキル基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリール－C_{1-4}アルキル基などが挙げられる。また、二価の炭化水素基としては、一価の炭化水素基に対応する二価基、例えば、C_{1-6}アルキレン基、C_{5-6}シクロアルキレン基、C_{6-10}アリーレン基の他、ビシクロC_{6-14}アルキレン基（ノルボルネン－ジイル基など）、C_{5-6}シクロアルキレン－ジC_{1-6}アルキレン基（水添キシリレン基など）、C_{6-10}アリーレン－ジC_{1-6}アルキレン基（キシリレン基など）、ビスC_{6-10}アリーレン基［ビフェニレン基；ジフェニルメタン、２，２－ジフェニルプロパンなどのビスC_{6-10}アリール直鎖又は分岐C_{1-4}アルカン、ビスC_{6-10}アリール－ケトン（ジフェニルケトンなど）、ビスC_{6-10}アリールエーテル（ジフェニルエーテルなど）、ビスC_{6-10}アリールスルフィド（ジフェニルスルフィドなど）、ビスC_{6-10}アリールスルホキシド（ジフェニルスルホキシドなど）、ビスC_{6-10}アリールスルホン（ジフェニルスルホンなど）などのビスアリール化合物に対応する二価基など］などが挙げられる。３価以上の多価基としては、例えば、C_{1-}

$_{6}$アルカン、C_{5-6}シクロアルカン、C_{6-10}芳香族炭化水素環（ベンゼン環、ナフタレン環など）、ビスアリール環（ビフェニル、前記ビスアリール化合物）などの炭化水素に対応する多価基（３又は４価基など）が挙げられる。

【００２７】

X^1で表される鎖状ヘテロ原子含有基としては、例えば、下記式に対応する二価又は三価基、ポリ（C_{1-3}アルキレンアミン）に対応する多価基などの鎖状脂肪族窒素原子含有基などが挙げられる。

【００２８】

$Y^1-N(Y^2)-Y^3$

（式中、Y^1及びY^3は同一又は異なってC_{1-6}アルキル基、C_{5-6}シクロアルキル基、C_{6-10}アリール基又はC_{6-10}アリール－C_{1-4}アルキル基を示し、Y^2は水素原子、C_{1-6}アルキル基、C_{5-6}シクロアルキル基、C_{6-10}アリール基又はC_{6-10}アリール－C_{1-4}アルキル基を示す）

X^1で表される複素環基に対応する複素環としては、酸素、イオウ及び窒素原子から選択された少なくとも一種を、環を構成するヘテロ原子として有する５～８員複素環などが挙げられる。前記複素環としては、トリアジン環［１，３，５－トリアジン、１，２，３－トリアジン、１，２，４－トリアジン環（特に１，３，５－トリアジン環）；３，９－ビス［２－（２，４，６－トリアザフェニル）エチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンなどのテトラオキサスピロ環含有トリアジン環など］、トリアゾール環（１，２，４－トリアゾール環など）、イミダゾリン環類（イミダゾリン環、イミダゾロン環、ベンゾイミダゾロン環など）などの窒素含有環；テトラオキサスピロ環などの酸素含有環などが好ましい。

【００２９】

前記複素環において、前記式(1)における基－NR^3－に対する結合手は、窒素原子に有していてもよく、炭素原子上に有していてもよい。なお、ベンゾイミダゾロン環において、結合手はイミダゾロン環の窒素原子上に有していてもよいが、通常、ベンゼン環の３級炭素原子上に有している。

【００３０】

前記基X^1のうち、炭化水素基及び複素環基は、１つもしくは、同種又は異種の置換基を複数有していてもよい。前記置換基としては、メチル基などの直鎖又は分岐C_{1-6}アルキル基；シクロヘキシル基などのC_{5-6}シクロアルキル基；フェニル基などのC_{6-10}アリール基；ベンジル基などのC_{6-10}アリール－C_{1-4}アルキル基；オキソ基（＝Ｏ）；ヒドロキシル基；メトキシ基などのC_{1-6}アルコキシ基；カルボキシル基；メトキシカルボニル基などのC_{1-4}アルコキシ－カルボニル基；カルバモイル基又はＮ－置換カルバモイル基；アミノ基又はＮ－置換アミノ基［Ｎ－モノ又はＮ，Ｎ－ジC_{1-4}アルキルアミノ基；Ｎ－モノ又はＮ，Ｎ－ジアシルアミノ基（アセチルアミノ基などのＮ－モノ又はＮ，Ｎ－ジC_{2-6}脂肪族アシルアミノ基；２－ヒドロキシナフトイルアミノ基などのＮ－モノ又はＮ，Ｎ－（ジC_{6-10}アリール－カルボニル）アミノ基など）など］；スルホン酸基（－SO_3H）；スルフィナモイル基（スルファミド基）；ニトロ基；ハロゲン原子（塩素原子など）などが挙げられる。なお、これらの置換基のうち、カルボキシル基やスルホン酸基は、アルカリ金属（Ｎａ，Ｋなど）と塩を形成してもよい。

【００３１】

前記式(1)において、X^1としては、芳香族炭化水素環（特に、ベンゼン環）を含む炭化水素基（特に、アリール基、アリーレン基、ビスアリーレン基など）が好ましく、前記芳香族炭化水素環が前記例示の置換基を有していてもよい。

【００３２】

なお、R^3が水素原子であり、ｍが１であるとき、X^1は、炭素数３以上の炭化水素基、ヘテロ原子含有基（複素環基、鎖状ヘテロ原子含有基など）又はポリマー残基である。

【００３３】

X^1が炭化水素基であるアミン化合物(1a)としては、モノアミン［置換基（アルキル基

、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホン酸基、ニトロ基及び／又は塩素原子など）を有していてもよいC_{6-10}芳香族アミン（アニリンなど）、前記置換基を有していてもよいC_{5-6}シクロヘキシルアミン及びC_{1-6}アルキルアミンなど］、ポリアミン［鎖状脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC_{2-6}アルキレンジアミンなど）；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなどの脂肪族環状ジアミン；（メタ）フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタンなどの芳香族ジアミンなど］などが挙げられる。

【００３４】

X^1がヘテロ原子含有基であるアミン化合物(1a)としては、モノアミン（アミノピペリジン、アミノピリジンなどのアミノ基含有５又は６員複素環モノアミンなど）、ポリアミン［ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのジ乃至ペンタC_{2-4}アルキレントリ乃至ヘキサミンなどの鎖状脂肪族ポリアミン；Ｎ－アミノエチルピペラジン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンなどの脂肪族環状ポリアミン；メラミン、グアナミン、テトラオキサスピログアナミンなどの複数のアミノ基を有するトリアジン環類など］などが挙げられる。

【００３５】

前記アミン化合物(1a)は窒素原子に結合した活性水素原子（アミノ基又はイミノ基）を含有するポリマー（窒素原子含有ポリマー）であってもよく、この場合、式(1)においてX^1はポリマー残基（アミノ基を除いたポリマー残基）となる。前記窒素原子含有ポリマーとしては、例えば、ポリアミド系樹脂（末端アミノ基を有するポリアミド系樹脂、例えば、ナイロン６、ナイロン１２、ナイロンＭＸＤ６、ナイロン６－１２などのホモ又はコポリアミドなど）、アミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂など）、アミノ基含有ビニル系ポリマー（ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミドなど）、ポリアルキレンイミン（ポリエチレンイミンなど）などが挙げられる。これらのポリマーは、ホモポリマーであってもよく、コポリマー（共重合性モノマーとのコポリマーなど）であってもよい。

【００３６】

前記式(1)において、ｍはX^1の種類に応じて、１～５００００の整数、好ましくは１～３００００の整数、さらに好ましくは１～２００００の整数から選択できる。X^1が炭化水素基又はヘテロ原子含有基である場合、ｍは、例えば、１～４の整数、好ましくは１～３の整数、特に１又は２であってもよい。

【００３７】

前記式(1)において、好ましいR^1～R^3、X^1及びｍの組合せは以下の通りである。

【００３８】

R^1：アルキル基、例えば、直鎖又は分岐C_{1-4}アルキル基（特にC_{1-2}アルキル基）
R^2：水素原子
R^3：水素原子
X^1：C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリーレン基、ビスC_{6-10}アリーレン基
ｍ：１又は２

ジケトン化合物(1)の具体例としては、芳香族環を有するジケトン化合物（特にアセト酢酸の芳香族アミド化合物）、例えば、C_{6-10}アリールアシル酢酸アミド［フェニル基に置換基（C_{1-4}アルキル基、C_{1-4}アルコキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルバモイル基及び／又は塩素原子）を有していてもよいフェニルC_{2-6}アシル酢酸アミド（フェニルアセト酢酸アミド、フェニルｔ－ブチルカルボニル酢酸アミドなど）などのC_{6-10}アリールC_{2-6}酢酸アミドなど］；１，４－ビス（アセトアセトアミノ）ベンゼンなどのビス（アセトアセトアミノ）C_{6-10}芳香族炭化水素；４，４’－ビス（アセトアセトアミ

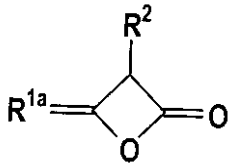
ノ）ビフェニル、３，３’５，５’－テトラメチル－４，４’－ビス（アセトアセトアミノ）ビフェニルなどのビス（アセトアセトアミノC_{6-10}アリール）類の他、５－アセトアセチルアミノベンゾイミダゾロンなどが挙げられる。

【００３９】

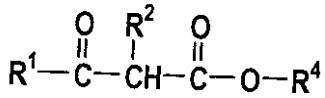
ジケトン化合物(1)は、前記アミン化合物(1a)と、ケテンダイマー化合物(1b)又はβ－ケト酸エステル化合物(1c)との反応により得ることができる。

【００４０】

【化６】



(1b)



(1c)

［式中、R^{1a}は、前記基R^1からα水素を除いた基を示し、R^4はC_{1-4}アルキル基（メチル、エチル基など）を示す。R^1～R^3は前記に同じ］

（式(2)で表されるエナミン化合物）

前記式(2)において、芳香族炭化水素環A^1としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン環などのC_{6-20}芳香族環；ビスC_{6-10}アリール類（ビフェニルなど）などが挙げられる。

【００４１】

前記式(2)において、R^5は、活性水素含有基であり、通常、ヘテロ原子（酸素原子、イオウ原子又は窒素原子）に結合した活性水素原子を含む基である。このような活性水素含有基には、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基及びＮ－モノ置換アミノ基が含まれる。前記Ｎ－モノ置換アミノ基としては、R^1の項で例示の炭化水素基類で置換されたＮ－モノ置換アミノ基が挙げられる。また、基R^5の活性水素含有基は、アルカリ金属（Ｎａ、Ｋなど）と塩を形成していてもよい。

【００４２】

前記式(2)において、R^6で表されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などの直鎖又は分岐C_{1-6}アルキレン基が挙げられる。R^6は、好ましくはカルボニル基又は直鎖又は分岐C_{1-4}アルキレン基（特にメチレン基）である。

【００４３】

R^7で表される置換基としては、前記X^1の項で例示の置換基が挙げられる。R^7はｎにより異なっていてもよい。

【００４４】

ｎは、好ましくは０～２の整数、さらに好ましくは０又は１である。

【００４５】

式(2)において、X^2で表されるアルキレン基としては、メチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン基などの直鎖又は分岐C_{1-6}アルキレン基が挙げられ、通常、直鎖又は分岐C_{1-4}アルキレン基であってもよい。

【００４６】

基X^3、及びｐは、基X^2の種類に応じて選択できる。基X^2が水素原子の場合、X^3はｐ価基であり、X^2が直接結合又は二価基の場合、X^3は一価基であり、ｐは２である。

【００４７】

前記X^3で表される炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基、及び複素環基としては、前記X^1の項で例示の一価又は多価の炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基及び複素環基が例示できる。好ましい基X^3は、アリール基、及びアラルキル基などの一価芳香族炭化水素基；アリーレン基、ビスアリーレン基（ビフェニレン基、前記ビスアリール化合物に対応す

る二価基など）などの多価（例えば、２～６価）の芳香族炭化水素基、ベンゾイミダゾロンなどの複素環に対応する多価基（例えば、２～４価基）などが挙げられる。なお、R^5がアミノ基のとき、X^3は炭化水素基、鎖状ヘテロ原子含有基又は複素環基である。

【００４８】

pは、好ましくは１～４の整数、さらに好ましくは１～３の整数、特に１又は２である。

【００４９】

X^3で表される炭化水素基又は複素環基は、１つもしくは同種又は異種の置換基を複数有していてもよい。置換基としては、前記X^1の項で例示の置換基の他、アセトアセチル基などのC_{2-6}アシル－C_{2-6}アシル基が挙げられる。好ましい置換基は、C_{1-4}アルキル基、C_{1-4}アルコキシ基、アセトアセチル基、ニトロ基、塩素原子などである。

【００５０】

なお、式(2)において、－（ＮＨ）$_p$－X^3はアミン化合物の残基であり、対応するアミン化合物X^3－（NH_2）$_p$としては、前記アミン化合物(1a)の項で例示のアミン化合物のうち、一級アミンが挙げられる。

【００５１】

A^1、R^5、R^6、X^2、X^3及びｐの組合せのうち、例えば、下記の組合せが好ましい。

【００５２】

A^1：C_{6-10}芳香族環（ベンゼン環、ナフタレン環など）

R^5：ヒドロキシル基

R^6：カルボニル基、C_{1-2}アルキレン基（特に、メチレン基）

X^2：水素原子

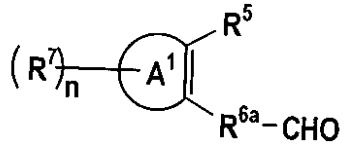
X^3：C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリール－直鎖又は分岐C_{1-4}アルキル基、アリーレン基［C_{6-10}アリーレン基、ビスC_{6-10}アリーレン基（ビフェニレン基、前記ビスアリール化合物に対応する二価基）］、ベンズイミダゾロン環に対応する１価又は２価基

ｐ：１又は２

前記エナミン化合物のうち、X^2が水素原子であり、R^6がアルキレン基である化合物は、例えば、特開昭５３－７３３００号公報、米国特許３，７５１，４７１号明細書に記載の方法などにより得ることができる。例えば、下記式(2a)アルデヒド化合物と、前記アミン化合物(X^3－（NH_2）$_p$)との反応により、エナミン化合物を得ることができる。なお、Ｎ，Ｎ’－ビス［（２－ヒドロキシナフチ－１－イル）メチル］－１，６－ジアミノヘキサンは、Ｎ，Ｎ’－ビス［２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ナフト－［１，２－ｅ］－［１，３］－オキサジン－２－イル］－１，６－ジアミノヘキサンの開環反応により得ることもできる。また、X^2が水素原子であり、R^6がアルキレン基であるエナミン化合物は、塩化水素アクセプターの存在下、α－クロロ－ｏ－トリルベンゾエートとヒドラジン水和物との反応により得ることもできる（米国特許３，２７８，５９６号明細書）。

【００５３】

【化７】



(2a)

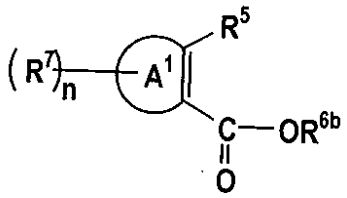
（式中、R^{6a}は直接結合、又はR^6のアルキレン基より炭素数が１つ少ないアルキレン基を示す。A^1、R^5、R^7及びｎは前記に同じ）

また、X^2が水素原子、R^6がカルボニル基であるエナミン化合物は、米国特許６，４０６，２９７号明細書に記載の方法などにより得ることができる。例えば、下記式(2b)で表

されるエステル化合物と、前記アミン化合物（$X^3-(NH_2)_p$）との反応により得ることができる。

【００５４】

【化８】



(2b)

［式中、R^{6b}は、C_{1-4}アルキル基（メチル基など）を示す。A^1、R^5、R^7及びｎは前記に同じ］

また、前記エナミン化合物のうち、例えば、A^1がナフタレン環であり、R^5がヒドロキシル基であり、R^6がカルボニル基であり、X^2が水素原子であり、ｐが１である化合物は、紀和化学工業（株）から、GrounderシリーズＰＨ、ＬＣ、ＩＴＲ、ＫＢ、ＯＬ、ＢＳ、ＣＬ、ＢＩ、ＡＳ、Ｄ、ＢＡ、Ｅ、ＢＧ及びＲＬなどとして入手可能である。

【００５５】

（芳香族イミダゾロン化合物）

芳香族イミダゾロン化合物としては、イミダゾロン環に芳香族炭化水素環が縮合した化合物が挙げられる。このような芳香族イミダゾロン化合物には、例えば、前記式(3)で表される化合物が含まれる。

【００５６】

前記イミダゾロン化合物において、イミダゾロン環に縮合した芳香族炭化水素環（式(3)においてはA^2で表される芳香族炭化水素環）としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン環などのC_{6-20}芳香族炭化水素環；ビフェニルなどが挙げられる。

【００５７】

R^8で表される炭化水素基としては、前記R^1の項で例示の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基）が挙げられる。

【００５８】

ｑは好ましくは１又は２、特に１である。

【００５９】

R^9で表される置換基としては、前記X^1の項で例示の置換基の他、Ｎ－置換アミノ基として、Ｎ－モノ又はジ（アセトアセチル）アミノ基などが挙げられる。これらの置換基のうち、アミノ基又はＮ－置換アミノ基（２－ヒドロキシナフトイルアミノ基などのＮ－アシルアミノ基；Ｎ－アセトアセチルアミノ基など）が好ましい。

【００６０】

置換基R^9の個数ｒは、好ましくは０～２の整数、さらに好ましくは０又は１である。R^9はｒによって異なっていてもよい。

【００６１】

X^4で表されるｑ価の有機基としては、前記X^1の項で例示の１価又は多価の炭化水素基（１～３価の炭化水素基など）の他、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホキシド基、スルホン基などの２価の有機基が挙げられる。好ましい基X^4には、水素原子、直接結合、アルキレン基（前記X^2で例示の直鎖又は分岐鎖C_{1-6}アルキレン基など）、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホキシド基、及びスルホン基が含まれる。

【００６２】

芳香族イミダゾロン化合物(3)において、A^2、R^8、R^9、ｑ及びX^4の組合せのうち、

下記の組合せが好ましい。

【００６３】

A^2：C_{6-14}芳香族炭化水素環（特にベンゼン環などのC_{6-10}芳香族炭化水素環）

R^8：水素原子

R^9：アミノ基又はＮ－置換アミノ基（Ｎ－アセトアセチルアミノ基など）

ｑ：１又は２

X^4：水素原子、直接結合、アルキレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホキシド基、又はスルホン基

芳香族イミダゾロン化合物(3)は、例えば、ｏ－位にアミノ基を有するｏ－アミノ芳香族化合物又はその誘導体と、活性カルボニル化合物（ホスゲン、尿素、エチレンカーボネートなどのカーボネート類、一酸化炭素など）により製造できる。

【００６４】

（テトラゾール化合物）

テトラゾール化合物には、５－テトラゾリル構造（５－１Ｈ－テトラゾリル基又は互変異性体の５－２Ｈ－テトラゾリル基）又はその塩構造を少なくとも部分構造単位として有する化合物である限り、特に制限されず、種々のテトラゾール化合物及びその塩が含まれる。

【００６５】

このようなテトラゾール化合物には、前記式(4)で表される化合物が含まれる。前記式(4)において、X^5で表されるｓ価の有機基としては、前記X^1と同様の有機基が挙げられる。また、X^5で表される有機基には、ビニレンなどのアルケニレン基、アラルキレン基などの炭化水素基；ヘテロ原子含有基（アミノ基；アルカノイルアミノ基；アリーロイルアミノ基；アゾ基；ウレイレン基；イミノ基；オキシアルキレン基；アルキレンジオキシ基；チオアルキレン基；スルホニルアルキレン基など）；ポリマー残基なども含まれる。

【００６６】

式(4)において、ｓは、１～１０の整数、好ましくは１～５の整数、さらに好ましくは１～３の整数であってもよい。また、X^5がポリマー残基の場合、ｓは１～１００００、好ましくは１０～１０００、さらに好ましくは１０～１００程度であってもよい。

【００６７】

ｓが１～１０程度であるテトラゾール化合物としては、例えば、テトラゾール、５位に置換基を有する置換１Ｈ－テトラゾール化合物（５－メチル－１Ｈ－テトラゾールなどの５－アルキル－１Ｈ－テトラゾール；５－シクロアルキル－１Ｈ－テトラゾール；５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールなどの５－アリール－１Ｈ－テトラゾール；５－ベンジル－１Ｈ－テトラゾールなどの５－アラルキル－１Ｈ－テトラゾールなど）、カルボン酸（５－１Ｈ－テトラゾイル）アミド（一価又は多価カルボン酸化合物と５－アミノ－１Ｈ－テトラゾールとの反応により得られる化合物、例えば、特開昭６０－４２３７１号公報、特開平８－３３３３５３号公報又は特開平８－３３７７７０号公報に記載の化合物など）、有機酸（５－１Ｈ－テトラゾイル）イミド（２つのカルボキシル基が隣接するジカルボン酸化合物と、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾールとの反応により得られる化合物、例えば、特開昭５３－１２８６４号公報に記載の化合物など）、ビステトラゾール化合物（２つのテトラゾリル基が直接結合した化合物、例えば、５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾール、１，５’－ビステトラゾール；２つのテトラゾリル基が連結基X^5で連結された化合物など）、前記連結基X^5で連結されたビステトラゾール化合物［例えば、炭化水素基で連結されたビステトラゾール化合物（特開昭５３－１２８６４号公報、特開昭５４－９６５５３号公報、米国特許第３４４２８２９号公報又は米国特許第３６１５６１６号公報などに記載の化合物など）、アゾ基で連結されたビステトラゾール化合物（アゾビス（５－１Ｈ－テトラゾール）など）、ウレイレン基で連結されたビステトラゾール化合物（米国特許第４９２１９６５号公報に記載の化合物など）、イミノ基で連結されたビステトラゾール化合物（ビス（５－１Ｈ－テトラゾイル）アミンなど）など］などの他、複数のテトラゾリル構造を有するポリテトラゾール化合物などが挙げられる。なお、前記置換１Ｈ－テト

ラゾール化合物における置換基としては、前記X^1の項で例示した炭化水素基及び複素環基の置換基の他、アシル基（アセチル基などのC_{2-6}アシル基など）、アシルオキシ基（アセトキシ基などのC_{2-6}アシルオキシ基など）、メルカプト基、ニトリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基などが挙げられる。なお、置換基のうち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。

【００６８】

ｓがポリマー残基であるポリテトラゾール化合物（前記テトラゾリル構造をポリマーの側鎖に有するポリテトラゾール化合物）としては、（メタ）アクリロニトリルの単独又は共重合体とアジ化金属塩から調製されるポリビニルテトラゾール化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの単独又は共重合体と５－アミノ－１Ｈ－テトラゾールから調製されるポリ（メタ）アクリル酸（ビス－１Ｈ－テトラゾイル）アミド化合物などが挙げられる。

【００６９】

テトラゾール化合物は、窒素含有化合物及び／又は金属との塩として用いてもよい。

【００７０】

テトラゾール化合物と窒素含有化合物との塩には、前記の１Ｈ－テトラゾール化合物と塩基性窒素含有化合物［例えば、アンモニア、アミノ化合物（ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、アニリン、フェニレンジアミン、ベンジルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど）、尿素化合物（尿素、ビウレット、ビウレア、エチレン尿素、アセチレン尿素、ヒダントイン、５，５－ジメチルヒダントイン、アラントインなど）、グアニジン化合物（グアニジン、アミノグアニジン、シアノグアニジン、クレアチニンなど）、アミノトリアジン化合物（メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アジポグアナミン、フタログアナミン、ＣＴＵ－グアナミン、２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾイル－１’－］エチル－ｓ－トリアジンなど）、ヒドラジン化合物（ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなど）、イミダゾール化合物（イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾールなど）など］との塩などが含まれる。このような窒素含有化合物との塩としては、例えば、特開平６－１５７４８４号公報、特開平６－１６６６７８号公報、特開平９－２７２７５２号公報、特開平１０－２９８１６８号公報、特開２０００－１５４０８５号公報、又は特開２００１－２９４４９７号公報などに記載の化合物などが挙げられる。

【００７１】

テトラゾール化合物と金属との塩には、前記１Ｈ－テトラゾール化合物と、金属［例えば、アルカリ金属（Ｋ、Ｎａなど）、アルカリ土類金属（Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａなど）、周期表１Ｂ族金属（Ｃｕ、Ａｇなど）、２Ｂ族金属（Ｚｎなど）、３Ｂ族金属（Ａｌなど）、４Ｂ族金属（Ｓｎ、Ｐｂなど）、８族金属（Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄなど）など］との塩が含まれる。また、テトラゾール化合物の金属塩には、多価金属（例えば、前記例示の金属のうち、２～４価の金属など）及びアニオンと、テトラゾール化合物とで構成される分子化合物も含まれる。金属塩としては、例えば、特開平５－５１４７６号公報、米国特許３８７３４７７号公報などに記載の化合物などが挙げられる。

【００７２】

テトラゾール化合物は、例えば、前駆体のニトリル化合物と、アジ化水素酸又はアジ化金属塩（アジ化ナトリウムなど）との反応により製造できる。さらに、得られたテトラゾール化合物と、窒素化合物又は金属と、必要により前記アニオンを生成する化合物との反応により、テトラゾール化合物の塩を得ることができる。

【００７３】

［消臭剤組成物］

本発明の消臭剤組成物は、前記消臭剤と消臭助剤とで構成されている。消臭剤と消臭助剤とを組合せて用いることにより、アルデヒドの発生を相乗的に抑制して、アルデヒド臭

を効率よく脱臭できる。

【００７４】

消臭助剤としては、塩基性窒素含有化合物(i)、弱酸又はその金属塩(ii)、金属化合物(iii)、アルコール類(iv)、ポリフェノール類(v)、吸着性無機化合物(vi)などが使用できる。消臭助剤は、単独で又は二種以上組合せて使用できる。なお、消臭助剤は、アルデヒドに対して反応性を有していてもよい。

【００７５】

(i)塩基性窒素含有化合物

塩基性窒素含有化合物としては、前記消臭剤を構成する活性水素原子を有する窒素含有化合物とは異なる窒素含有化合物を使用する。このような塩基性窒素含有化合物としては、低分子量化合物や高分子量化合物（窒素含有樹脂）、例えば、尿素誘導体（尿素類、アミノトリアジン類、グアニジン類など）、トリアゾール類、ピラゾロン類、ポリアミド類、ポリアミン類、有機カルボン酸ヒドラジド類、アミノ酸類、アミン類、アンモニウム化合物（有機カルボン酸アンモニウム類、無機アンモニウム化合物など）などが含まれる。これらの塩基性窒素含有化合物は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【００７６】

尿素類としては、特開２００２－２１２４３３号公報に記載の尿素化合物、例えば、非環状尿素化合物［尿素、アルキル基などの置換基が置換したＮ－置換尿素、非環状の尿素縮合体（ビウレット、ビウレアなどの尿素の多量体；メチレン二尿素、ホルム窒素などの尿素とアルデヒド化合物との縮合体など）、環状尿素化合物［環状モノウレイド、例えば、C_{1-10}アルキレン尿素（エチレン尿素、クロトニリデン尿素など）、アリーレン尿素（イメサチンなど）、ジカルボン酸のウレイド（パラバン酸、バルビツル酸、イソシアヌール酸、ウラミルなど）、β－アルデヒド酸のウレイド（ウラシル、チミン、ウラゾールなど）、α－オキシ酸のウレイド（ヒダントイン、５，５－ジメチルヒダントイン、アラントインなどのヒダントイン類など）；環状ジウレイド、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸、アセチレン尿素（グリコールウリル）、α－オキシ酸のジウレイド（１，１，－メチレンビス（５，５－ジメチルヒダントイン）など）、ｐ－ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド（アロキサンチン、プルプル酸など）など］などが例示できる。

【００７７】

前記アミノトリアジン類としては、アミノ基含有１，３，５－トリアジン類［メラミン、置換メラミン（２－メチルメラミンなどのアルキルメラミン；ＷＯ００／１７１７１号公報及び特開昭６１－２７１３４６号公報に記載のビスメラミン；グアニルメラミンなど）、メラミン縮合物（メラム、メレム、メロンなど）、メラミンの共縮合樹脂（メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、フェノール－メラミン樹脂、ベンゾグアナミン－メラミン樹脂、芳香族ポリアミン－メラミン樹脂など）などのメラミン又はその誘導体；アンメリン、アンメリドなどのシアヌール酸アミド類；グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、フタログアナミン、ＣＴＵ－グアナミン、ポリビニル－ｓ－トリアジンなどのグアナミン又はその誘導体など］、アミノ基含有１，２，３－トリアジン類（１，２，３－トリアジン、ベンゾ－１，２，３－トリアジンなど）及び１，２，４－トリアジン類などが挙げられる。なお、アミノ基はトリアジン環を構成する適当な部位（窒素原子及び炭素原子、特に、炭素原子）に置換していてもよい。アミノ基の個数は、特に制限されず、例えば、１～４個程度、好ましくは１～３個程度、さらに好ましくは２～３個程度である。前記アミノトリアジン類のうち、特に、アミノ基含有１，３，５－トリアジン類［メラミン、メラミン縮合物（特にメラム、メレム、メロンなど）など］が好ましい。

【００７８】

グアニジン類としては、特開２０００－３４４１７号公報に記載のグアニジン類、例えば、非環状グアニジン（グリコシアミン、グアノリン、グアニジン、シアノグアニジンなど）、環状グアニジン（グリコシアミジン、クレアチニンなどのグリコシアミジン類；オキサリルグアニジン、２，４－ジイミノパラバン酸などのオキサリルグアニジン又はその

構造と類似の環状グアニジンなど）；イミノ基置換ウラゾール化合物（イミノウラゾール、グアナジンなど）；イソシアヌール酸イミド類（イソアンメリド、イソアンメリンなど）；マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン；メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

【００７９】

トリアゾール類としては、１，２，４－トリアゾール類［１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－フェニルトリアゾールなど］、ベンゾトリアゾール類［１Ｈ－ベンゾトリアゾール、４－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾールなど］などが挙げられる。

【００８０】

ピラゾロン類としては、５－ピラゾロン類［３－メチル－５－ピラゾロン、１，３－ジメチル－５－ピラゾロン、１－フェニル－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（４－トリル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（３－スルホフェニル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（４－スルホフェニル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（３－スルホアミドフェニル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－フェニル－３－カルボキシ－５－ピラゾロン、１－フェニル－３－カルボエトキシ－５－ピラゾロン、１－（４－スルホフェニル）－３－カルボキシ－５－ピラゾロン、１－（４－スルホフェニル）－３－カルボエトキシ－５－ピラゾロンなど］が挙げられる。

【００８１】

前記ポリアミド類には、例えば、ナイロン３（ポリβ－アラニン）、ナイロン４６、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロンＭＸＤ６、ナイロン６－１０、ナイロン６－１１、ナイロン６－１２、ナイロン６－６６－６１０などの単独又は共重合ポリアミド；メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなどのポリアミド樹脂、（メタ）アクリルアミドの単独又は共重合体などが含まれる。なお、共重合体は、架橋体であってもよい。

【００８２】

有機カルボン酸ヒドラジド類としては、例えば、脂肪族カルボン酸ヒドラジド［ステアリン酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジドなどのC_{2-24}脂肪族（ポリ）カルボン酸の（ポリ）ヒドラジドなど］、芳香族ジカルボン酸ヒドラジド［安息香酸ヒドラジド、ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ベンゼントリカルボン酸トリヒドラジドなどの芳香族（ポリ）C_{7-16}カルボン酸の（ポリ）ヒドラジドなど］などが挙げられる。また、有機カルボン酸ヒドラジド類として、例えば、ＷＯ０１／６２３０９号公報に記載のヒドラジド類なども使用できる。

【００８３】

アミノ酸類としては、脂肪族アミノ酸［グリシン、アラニン、β－アラニン、γ－アミノ酪酸、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸、ヒドロキシアミノ酸（セリンなど）、イオウ原子含有アミノ酸（システインなど）、酸性アミノ酸（アスパラギン酸など）、塩基性アミノ酸（リシン、アルギニンなど）などのC_{2-20}脂肪族アミノ酸；フェニルアラニン、チロシンなどのC_{6-10}アリル基を有するC_{2-20}脂肪族アミノ酸など］、芳香族アミノ酸［アントラニル酸、ｏ，ｍ，ｐ－アミノ安息香酸などのC_{7-18}芳香族アミノ酸など］、複素環アミノ酸［プロリン、ヒドロキシプロリン、ヒスチジン、トリプトファンなど］及びこれらのアミノ酸の誘導体［酸性塩（塩酸塩など）、金属塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩など）、エステル誘導体、アミド誘導体、ヒドラジド誘導体など］が挙げられる。前記アミノ酸は、アミノ基及びカルボキシル基をそれぞれ複数個有していてもよい。

【００８４】

アミン類としては、例えば、脂肪族アミン［ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの

モノ乃至トリC_{1-4}アルキルアミン；メタノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどのモノ乃至トリス（ヒドロキシC_{1-4}アルキル）アミンなど］、芳香族アミン（ｏ，ｍ又はｐ－トルイジン、ｏ，ｍ又はｐ－フェニレンジアミンなどの芳香族第２級アミン又は第３級アミン）、ポリアミン（ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン又はこれらの共重合体など）、アミノ類（グルコサミン、ガラクトサミンなど）などが挙げられる。

【００８５】

アンモニウム化合物としては、例えば、ＷＯ０１／６２３０９号公報に記載のアンモニウム化合物が使用できる。

【００８６】

有機カルボン酸アンモニウム類としては、有機カルボン酸のアンモニウム塩、例えば、飽和脂肪族カルボン酸［酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などの飽和C_{1-34}モノカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの飽和C_{2-30}ジカルボン酸；これらのオキシ酸（乳酸、ヒドロキシ酪酸、１２－ヒドロキシステアリン酸など）など］や不飽和脂肪族カルボン酸［（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの不飽和C_{3-34}モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸などの不飽和C_{4-30}ジカルボン酸；これらのオキシ酸（プロピオール酸など）など］のアンモニウム塩などが例示できる。

【００８７】

無機アンモニウム化合物としては、無機酸のアンモニウム塩、例えば、ハロゲン化アンモニウム（フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウムなど）、硫酸アンモニウム（ペルオクソ一硫酸、硫酸、亜硫酸等の非縮合硫酸；ペルオクソ二硫酸やピロ硫酸等の縮合硫酸などの各種硫酸のアンモニウム塩など）、（ポリ）リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられる。無機アンモニウム化合物のうち、塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムが好ましい。

【００８８】

(ii)弱酸又はその金属塩

弱酸には、前記有機カルボン酸アンモニウム塩の項で例示の有機カルボン酸、硼酸（オルトホウ酸などの非縮合ホウ酸、四ホウ酸、無水ホウ酸などの縮合ホウ酸など）及び炭酸などが含まれる。

【００８９】

弱酸の金属塩には、例えば、ＷＯ０１／６２３０９号公報に記載の弱酸金属塩が含まれ、例えば、前記リン化合物の項で例示の金属（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属）との塩などが例示できる。弱酸金属塩のうち、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩が好ましい。

【００９０】

これらの弱酸又はその金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【００９１】

(iii)金属化合物

金属化合物には、金属酸化物、金属酸化物の水和物（金属水酸化物）、金属塩化物が含まれる。金属化合物は、無水物、含水物のいずれであってもよい。なお、本明細書中、金属酸化物及び金属水酸化物を合わせて（水和）金属酸化物と称する場合がある。

【００９２】

前記金属化合物を構成する金属としては、アルカリ金属（Ｋ、Ｎａなど）、アルカリ土類金属（Ｍｇ、Ｃａなど）、周期表第４Ａ族金属（Ｔｉ、Ｚｒなど）、周期表第６Ａ族金属（Ｍｏ、Ｗなど）、周期表第７Ａ族金属（Ｍｎなど）、周期表第８族金属（Ｆｅ、Ｎｉなど）、周期表第１Ｂ族金属（Ｃｕ、Ａｇなど）、周期表第２Ｂ族（Ｚｎなど）、周期表第３Ｂ族金属（Ａｌなど）、周期表第４Ｂ族金属（Ｓｎなど）などが挙げられる。金属化合物は、これらの金属を複数有する複合金属化合物（複合金属酸化物、複合金属塩化物など）であってもよい。前記金属のうち、特に、アルカリ土類金属が好ましい。

【００９３】

アルカリ土類金属化合物の具体例としては、（水和）酸化物（酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなど）、塩化物（塩化カルシウムなど）などが挙げられる。

【００９４】

これらの金属化合物は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【００９５】

(iv)アルコール類

前記アルコール類は、モノアルコール（ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどの飽和又は不飽和C_{4-24}脂肪族アルコール；シクロヘキシルアルコールなどの飽和又は不飽和C_{5-8}脂環族アルコールなど）であってもよいが、通常、多価アルコールを用いるのが好ましい。前記多価アルコールとしては、ジオール類［例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオールなどのC_{2-12}アルキレングリコール；ポリオキシC_{2-4}アルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど）；脂環族ジオール（例えば、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールＡなど）など］の他、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、（α－，β－，γ－，δ－，又はε－）シクロデキストリン、トレハロース、イノシトール、マルトース、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール及びその共重合体、ポリ－２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びその共重合体などの多価アルコールが例示できる。前記アルコール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【００９６】

前記アルコール類のうち、特に、ジエチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール；グリセリン、（ポリ）ペンタエリスリトール、ソルビトール、シクロデキストリン、トレハロース、ポリビニルアルコールなどの多価アルコールが好ましい。

【００９７】

(v)ポリフェノール類

ポリフェノール類としては、多価フェノール類、ビスフェノール類、カリックスアレーン、カテキン類（カテキン、エピカテキン、ガロカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレート、クェルセチン、ケムフェロール、ミリセチンなど；これらは、例えば「サンフラボンシリーズ（ＨＧ、Ｐなど）」として、太陽化学（株）から入手できる）、テアニン類、タンニン類、及びリグニン類などを例示できる。

【００９８】

多価フェノール類としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレンなどの二価フェノール類、ピロガロール、フロログルシンなどの三価フェノール類、フェノールリグニン、没食子酸などが挙げられる。

【００９９】

これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【０１００】

(vi)吸着性無機化合物

吸着性無機化合物には、多孔質担体などとして知られている無機系化合物が含まれる。このような吸着性無機化合物としては、例えば、多孔質無機酸化物［アルミニウム及び／又はケイ素酸化物、例えば、ゼオライト、シリカゲル、アルミナ、ベーマイト、セピオライト、リン酸金属塩（リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウムなど）、など］、パーライト、活性炭（鉱物系活性炭など）などが含まれる。前記ゼオライトは、合成ゼオライトであってもよく、天然ゼオライト（ホージャサイトなど）であってもよい。また、層状無機系化合物［天然又は合成粘土類［モンモリロナイト、ベントナイト、スメクタイト、サポナイト、バーミキュライト、カオリナイト、天然又は合成ハイドロタルサイト、層状リ

ン酸金属塩（リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸スズなど）など］など］も吸着性無機化合物に含まれる。これらの吸着性無機化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【０１０１】

消臭助剤の割合は、例えば、前記消臭剤１００重量部に対して、その種類に応じて、広い範囲、例えば、０．０１～１００００重量部程度から選択でき、例えば、０．０１～５０００重量部（例えば、０．０１～３０００重量部）、好ましくは、０．０５～２０００重量部（例えば、０．１～１５００重量部）、さらに好ましくは、０．５～１５００重量部（例えば、１．０～１０００重量部）程度であってもよい。

【０１０２】

なお、本発明の消臭剤組成物において、消臭助剤として、吸着性無機化合物、ポリビニルアルコール、（α－，β－，γ－，δ－又はε－）シクロデキストリンなどを用いる場合、前記消臭剤がこれらの消臭助剤（固体担体）に担持（例えば、吸着、インタカレート、包接など）されていてもよい。また、消臭剤組成物（通常、消臭剤と担体以外の消臭助剤とを含む）を前記担体に担持させて用いてもよい。このような担持組成物も本発明の消臭剤組成物に含まれる。

［消臭性樹脂組成物］

本発明の消臭性樹脂組成物は、前記消臭剤（又は消臭剤組成物）と樹脂とで構成されている。

【０１０３】

（樹脂）

前記樹脂としては、天然樹脂又は合成樹脂のいずれも使用でき、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂のいずれであってもよい。

【０１０４】

天然樹脂としては、例えば、ロジン、シェラック、ダンマル、デンプン及びそれらの誘導体などが例示できる。合成樹脂のうち、熱硬化性樹脂としては、例えば、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂など）、ケイ素樹脂などが例示できる。

【０１０５】

好ましい樹脂には、熱可塑性樹脂、例えば、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエーテル樹脂［ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイドなどのポリC_{2-6}アルキレンオキサイドなど）など］、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン（熱可塑性ポリスルホン、ポリ（エーテルスルホン）、ポリ（４，４′－ビスフェノールエーテルスルホンなど）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、セルロース誘導体（セルロースエステル、セルロイドなど）、エラストマー（ポリウレタンエラストマーなど）やゴム（天然ゴム、塩酸ゴムなど）やこれらのポリマーの構成成分を構成単位として含む共重合体などが含まれる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【０１０６】

なお、本発明の消臭剤及び消臭剤組成物は、アルデヒドの捕捉効果に優れるため、熱、光、酸素、酸やアルカリ、水などの作用によりアルデヒドを生成する樹脂などと組み合わせても、効率よくアルデヒドの発生を抑制できる。また、アルデヒドが発生しても効率よく脱臭できる。アルデヒドを生成する樹脂としては、ポリアセタール系樹脂（ポリアセタールホモポリマー又はコポリマーなど）、ポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなど）、フェノール樹脂（例えば、ノボラック型又はレゾール型フェノール樹脂など）、フラン樹脂、前記アミノ樹脂（アミノアルデヒド系樹脂

）などが挙げられる。

【０１０７】

樹脂は、成形性（例えば、フィルム成形能、射出成形性などの熱成形性）を有する樹脂が好ましく、直鎖状のみならず分岐鎖構造、架橋構造を有していてもよく、また、重合度、分岐度、共重合の状態（例えば、ランダム、ブロック、グラフトなど）および共重合組成割合などは特に制限されない。

【０１０８】

熱可塑性樹脂のうちオレフィン系樹脂には、例えば、エチレン、プロピレン、４－メチルペンテンなどのα－オレフィンの単独又は共重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体など）；前記α－オレフィンと共重合性単量体（塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル化合物、酢酸ビニル、アクリル系単量体など）との共重合体又はその誘導体（エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合体など）；ハロゲン含有オレフィン樹脂（塩素化ポリエチレンなど）などが含まれる。

【０１０９】

ハロゲン含有ビニル系樹脂には、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル単量体の単独又は共重合体（ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体など）；ハロゲン含有ビニル単量体と共重合性単量体［酢酸ビニル、スチレン系単量体、アクリル系単量体、無水マレイン酸などのビニル系単量体；ブタジエン、イソプレンなどのジエン系単量体］との共重合体（例えば、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－スチレン共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル－（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）などが含まれる。

【０１１０】

スチレン系樹脂には、例えば、芳香族ビニル単量体（スチレン、α－メチルスチレンなど）の単独又は共重合体（例えば、ポリスチレンなど）；芳香族ビニル単量体と共重合性単量体［（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体、無水マレイン酸など］との共重合体［例えば、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、（メタ）アクリル酸エステル－スチレン共重合体などのアクリル系単量体－スチレン共重合体など］；ゴム変性スチレン系共重合体［スチレンとエラストマー（ブタジエンゴム、アクリルゴムなど）又はマレイン酸との共重合体、例えば、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）など］などが含まれる。

【０１１１】

アクリル系樹脂には、例えば、ポリ（メタ）アクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸エチルなどのポリ（メタ）アクリル酸C_{1-10}アルキルエステル）などが含まれる。

【０１１２】

ポリエステル系樹脂には、例えば、ポリC_{2-6}アルキレンテレフタレート（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリC_{2-6}アルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなど）などのホモポリエステル；脂肪族ポリエステル［例えば、ポリヒドロキシブチレート、（Ｄ型、Ｌ型又はＤ／Ｌ型）ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリ（カプロラクトンブチルサクシネート）、ポリ（ブチレンサクシネート／アシペート）、ポリ（ブチルサクシネート／カーボネート）、ポリ（エチレンテレフタレート／サクシネート）、ポリ（ブチレンテレフタレート／サクシネート）、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）］；C_{2-6}アルキレンテレフタレート又はC_{2-6}アルキレンナフタレートを主たる繰り返し単位とするコポリエステル；ポリアリレート及びポリエステルエラストマーなどが含まれる。

【０１１３】

アミド系樹脂には、例えば、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド１１、ポリアミド１２、ポリアミド４６、ポリアミド６１０、ポリアミド６１２などのポリアミド、ポ

リアミドエラストマーなどが含まれる。ポリウレタン系樹脂には、例えば、ポリウレタン、ポリウレタンエラストマーなどが含まれる。

【０１１４】

前記樹脂のうち、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びポリウレタン系樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましい。

【０１１５】

上記樹脂は、固体の形態で使用してもよく、溶液（有機溶媒溶液、水溶液など）、分散体（水性エマルジョンなど）の形態で使用してもよい。

【０１１６】

本発明の消臭剤及び消臭剤組成物は、少量であってもアルデヒド（ホルムアルデヒドなど）を有効に捕捉して消臭できるとともに、樹脂との親和性も高い。そのため、樹脂組成物の特性を損なうことがなく、樹脂からのブリードアウトも防止でき、アルデヒド捕捉能又は消臭能を長時間に亘り維持できる。

【０１１７】

消臭剤の割合は、アルデヒド（ホルムアルデヒドなど）に対する捕捉能が発現する有効量であればよく、例えば、樹脂１００重量部に対して、０．００１～３０重量部（例えば、０．００１～２５重量部）、好ましくは０．００２～１５重量部、さらに好ましくは０．００５～１０重量部程度であり、０．０１～５重量部（例えば、０．０１～３重量部）程度であってもよく、アルデヒド臭を効果的に抑制することができる。

【０１１８】

樹脂組成物が、消臭助剤を含む場合、消臭助剤の割合は、アルデヒド（ホルムアルデヒドなど）に対する捕捉能が発現する有効量であればよく、例えば、樹脂１００重量部に対して、０．０００１～１０重量部（例えば、０．００１～１０重量部）、好ましくは０．００５～５重量部、さらに好ましくは０．０１～５重量部程度であり、０．０１～３重量部（例えば、０．０１～１重量部）程度であってもよい。

【０１１９】

上記樹脂組成物は、さらに、他の消臭剤（アンモニア、アミン化合物などの塩基性ガス消臭剤、ギ酸、酢酸などの酸性ガス消臭剤、硫化水素、メルカプタン化合物などのイオウ系ガス消臭剤など）、発泡剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐候（光）安定剤など）、可塑剤、強化剤、充填材、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤、滑剤、着色剤、防カビ剤、抗菌剤などを含有していてもよい。

【０１２０】

前記樹脂組成物は、消臭剤（又は消臭剤組成物）と樹脂と必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。

【０１２１】

前記樹脂組成物は、アルデヒド臭を効率よく消臭できるため、消臭性樹脂成形品などとして使用するのに有用である。すなわち、本発明は、前記消臭剤（又は消臭剤組成物）と前記樹脂とで構成された消臭性樹脂組成物で形成された成形体も含む。

【０１２２】

本発明の消臭剤（又は消臭剤組成物）や消臭性樹脂組成物（又は消臭性樹脂組成物で形成された成形体）は、(1)アルデヒド生成源に対して近接（接触、被覆又は包装など）させるか、又は(2)アルデヒド生成源に含有させて用いることにより、アルデヒド臭を効率よく消臭（アルデヒドを捕捉）できる。

【０１２３】

なお、アルデヒド生成源の種類は特に制限されず、例えば、アルデヒド類を生成する建材、家具、アルデヒド臭を生成する成分（たばこの喫煙源、アルデヒドを生成する樹脂など）などが含まれる。

【０１２４】

消臭剤、消臭剤組成物及び消臭性樹脂組成物の形態は、用途や使用形態に応じて、例え

ば、溶液、分散液、粉粒体などであってもよい。なお、溶液や分散液状の樹脂組成物は、塗料、印刷インキ、コーティング剤、接着剤、糊剤などであってもよい。

【０１２５】

上記アルデヒド生成源に近接させる方法(1)では、(i)消臭剤（消臭剤組成物又は消臭性樹脂組成物）を単独でアルデヒド生成源に近接させてもよく、(ii)消臭剤を基材（成形品を含む）などに適用して消臭性成形品を形成し、この成形品をアルデヒド生成源に近接させてもよい。

【０１２６】

前記使用形態(i)では、例えば、前記消臭剤を含有する溶液（又は分散液）を、アルデヒド生成源の少なくとも一部の表面に被覆又は塗布してもよく、前記溶液にアルデヒド発生源を含浸又は浸漬させてもよい。また、前記消臭剤を含む消臭性の層をラミネート法などによりアルデヒド生成源に積層してもよい。消臭性樹脂組成物で形成された成形品をアルデヒド生成源に近接させてもよい。前記消臭性樹脂組成物で形成される成形品の形態は、特に制限されず、例えば、粉粒体（ペレットなど）、繊維、フィルム（又はシート）、袋や容器（梱包材）などであってもよい。成形品のうち、粉粒体は、例えば、樹脂組成物の構成成分を押出機により混練して押出し、ペレット化又は溶融混合物を破砕することにより調製でき、繊維は、樹脂組成物のドープや溶融混合物をノズルから吐出させて必要により延伸することにより得ることができる。

【０１２７】

前記使用形態(ii)では、前記消臭剤を含有する溶液などを基材表面に被覆又は塗布したり、前記溶液に基材を含浸させたり、前記消臭性の層を基材にラミネートさせることにより基材に消臭性を付与することができ、得られた消臭性基材を必要により成形してアルデヒド生成源に近接させることができる。前記基材としては、例えば、紙や紙製品（壁紙など）、繊維や繊維製品（不織布、不織布製フィルタなど）、合成樹脂成形品（フィルムやシートなど）、木材及びその製品（化粧板、合板、パーティクルボードなどの建材など）、金属（金属板、金属箔など）、セラミックスなどが例示できる。基材は、多孔質であってもよい。

【０１２８】

上記方法(1)において、アルデヒド生成源自体を前記消臭剤でコーティングしたり、前記消臭剤を包装又は梱包材（包装紙、包装袋、容器など）に適用して、アルデヒド生成源を包装又は梱包すると、効率よくアルデヒド臭を消臭できる。例えば、前記梱包材で、温度が高い状態の熱可塑性樹脂（ポリアセタール樹脂ペレットなど）を梱包しても、アルデヒドを効率よく捕捉して、梱包により形成された空間内にアルデヒドが充満するのを防止できる。また、ペレットなどの消臭性樹脂組成物の成形品（消臭性粉粒体）を、アルデヒドを生成する樹脂（樹脂成形体や樹脂ペレットなど）と近接させても、生成源のごく近くに消臭剤を共存させることができるため、アルデヒド臭を効率よく消臭でき、アルデヒドの拡散を有効に防止できる。特に、アルデヒドを生成する樹脂ペレットとして、前記消臭性粉粒体と同系列の樹脂ペレットを用いると、消臭性粉粒体を分別又は除去することなくそのまま成形に供することもできる。

【０１２９】

前記消臭剤をアルデヒド生成源に含有させる方法(2)は、アルデヒド生成源が主にアルデヒドを生成する樹脂である場合に有効であり、樹脂や樹脂成形品からのアルデヒド生成を抑制することができる。この方法(2)では、消臭剤（消臭剤組成物又は消臭性樹脂組成物）とアルデヒドを生成する樹脂とを混合して樹脂組成物とし、さらに成形品などに成形してもよい。必要により、得られた樹脂組成物や成形品をアルデヒド生成源に近接（塗布又は被覆、共存など）させてもよい。

【０１３０】

方法(2)では、消臭剤（消臭剤組成物、又は消臭性樹脂組成物）を、アルデヒドを生成する樹脂と混合することにより、アルデヒドの生成自体が大幅に抑制された樹脂組成物を得ることができる。さらに、この樹脂組成物を用いると、用途に応じて、アルデヒドの発

生が抑制された種々の成形品を製造できる。

【産業上の利用可能性】

【０１３１】

本発明の消臭剤（消臭剤組成物）及び消臭性組成物は、アルデヒド生成源に近接させて用いる用途、例えば、包装材又は梱包材（紙、袋、容器など）、建材（壁紙、合板など）、フィルター（不織布フィルターなど）、樹脂ペレットなどの粉粒状成形品などの用途において有用である。

【実施例】

【０１３２】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【０１３３】

実施例１～４、６～３４、３６～４６、４８～５７、及び５９～７１

上口及び横口を備えたガラス製デシケーター（６Ｌ）に２０ｐｐｍのホルムアルデヒドガラスを満たした。表１～７に示した所定量のアルデヒド消臭剤、又は所定量のアルデヒド消臭剤と消臭助剤の粉体混合物（消臭剤組成物）をシャーレに入れ、前記デシケーターの中板に、３０℃で静置した。３時間静置した後、デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。結果を表１～７に示す。

【０１３４】

実施例５、３５、４７及び５８

表１及び４～６に示した所定量のアルデヒド消臭剤、又は所定量のアルデヒド消臭剤と消臭助剤との粉体混合物（消臭剤組成物）に蒸留水を加えて１０重量％の水溶液又は水懸濁液とし、この水懸濁液をポリエステル製不織布（１０ｃｍ×１０ｃｍ）に含浸させ、６０℃で乾燥して消臭剤（又は消臭剤組成物）含浸不織布を調製した。

【０１３５】

上口及び横口を備えたガラス製デシケーター（６Ｌ）に２０ｐｐｍのホルムアルデヒドガラスを満たし、このデシケーターの中板に、得られた消臭剤含浸不織布を３０℃にて静置した。３時間静置した後デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。測定結果を表１及び４～６に示す。

【０１３６】

比較例１

消臭剤も消臭助剤も用いない以外は、実施例１と同様の条件下、操作を行い、デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。結果を表８に示す。

【０１３７】

比較例２

消臭剤も消臭助剤も用いない以外は、実施例５と同様の条件下、操作を行い、デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。結果を表８に示す。

【０１３８】

比較例３

消臭剤に代えてＮ－アセトアセチルモルホリン粉体を用いる以外は、実施例１と同様に操作を行い、デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。なお、この例では、前記Ｎ－アセトアセチルモルホリン粉体の吸湿性が高いため、サンプル表面のべとつきが観察された。結果を表８に示す。

【０１３９】

比較例４

実施例５で使用した消臭剤及び消臭助剤に代えて、アセトアセトアミド及び酢酸カルシウムを用いる以外は、実施例５と同様に操作を行い、デシケーター内のホルムアルデヒドの残留濃度をガス検知管にて測定した。結果を表８に示す。

【０１４０】

なお、実施例５の消臭剤組成物含浸不織布は加熱乾燥処理によって変色は見られなかっ

たものの、この比較例４ではアセトアセトアミド含浸不織布は加熱乾燥処理により黄茶色に変色した。

【０１４１】

実施例及び比較例では以下の成分を用いた。

【０１４２】

［消臭剤　Ａ］

（Ａ－１）：１，６－ビス（アセトアセチルアミノ）ヘキサン

（Ａ－２）：１，３－ビス（アセトアセチルアミノメチル）ベンゼン

（Ａ－３）：アセトアセトアニリド

（Ａ－４）：アセトアセト－２－カルボキシアニリド

（Ａ－５）：４’－アセチルアミノアセトアセトアニリド

（Ａ－６）：２’，４’－ジメチルアセトアセトアニリド

（Ａ－７）：アセトアセト－４－スルファニル酸カリウム

（Ａ－８）：４’－カルバモイルアセトアセトアニリド

（Ａ－９）：アセトアセト－５－カルバモイル－２－メチルアニリド

（Ａ－１０）：１，４－ビス（アセトアセチルアミノ）ベンゼン

（Ａ－１１）：４，４’－ビス（アセトアセチルアミノ）－３，３’－ジメチルビフェニル

（Ａ－１２）：３－ヒドロキシ－２－ナフトアミド

（Ａ－１３）：３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸アニリド［Ｎａｐｈｔｈｏｌ　ＡＳ］

（Ａ－１４）：Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシベンジル）ヘキサメチレンジアミン

（Ａ－１５）：Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシベンジル）－４，４’－ジアミノジフェニルメタン

（Ａ－１６）：ベンゾイミダゾロン

（Ａ－１７）：５－アミノベンゾイミダゾロン

（Ａ－１８）：５－アセトアセチルアミノベンゾイミダゾロン

（Ａ－１９）：５－（３’－ヒドロキシ－２’－ナフトイルアミノ）ベンゾイミダゾロン

（Ａ－２０）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール

（Ａ－２１）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールの尿素塩

（Ａ－２２）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールのメラミン塩

（Ａ－２３）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールのベンゾグアナミン塩

（Ａ－２４）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのジアンモニウム塩

（Ａ－２５）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのピペラジン塩

（Ａ－２６）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのジグアナミン塩

（Ａ－２７）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールの尿素塩

（Ａ－２８）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのメラミン塩

（Ａ－２９）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのベンゾグアナミン塩

（Ａ－３０）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのカルシウム塩

（Ａ－３１）：アセトアセトアニリド５重量％を担持したセピオライト

（Ａ－３２）：３－ヒドロキシ－２－ナフトアミド５重量％を担持したセピオライト

（Ａ－３３）：ベンゾイミダゾロン５重量％／酢酸ナトリウム１重量％を担持したセピオライト

（Ａ－３４）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール５重量％を担持したセピオライト

（Ａ－３５）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール５重量％を担持したハイドロタルサイト

（Ａ－３６）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール２．５重量％／尿素２．５重量％を担持した多孔性シリカ

（Ａ－３７）：５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールのメラミン塩を５重量％担持した多孔性シリカ

（Ａ－３８）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのジアンモニウム塩を５重量％担持

した多孔性シリカ
（Ａ－３９）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのピペラジン塩を５重量％包接したγ－シクロデキストリン
（Ａ－４０）：５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾールのジグアナミン塩を５重量％担持したポリビニルアルコール。
【０１４３】
［比較例で用いた消臭剤　Ａ］
（Ａ－４１）：Ｎ－アセトアセチルモルホリン
（Ａ－４２）：アセトアセトアミド。
【０１４４】
［消臭助剤　Ｂ］
［弱酸又はその金属塩　Ｂ１］
（Ｂ１－１）：酢酸カルシウム
（Ｂ１－２）：炭酸カルシウム
（Ｂ１－３）：ホウ酸。
【０１４５】
［（水和）金属酸化物、金属塩化物　Ｂ２］
（Ｂ２－１）：酸化マグネシウム
（Ｂ２－２）：水酸化マグネシウム
（Ｂ２－３）：塩化カルシウム。
【０１４６】
［塩基性窒素化合物　Ｂ３］
（Ｂ３－１）：尿素
（Ｂ３－２）：メラミン
（Ｂ３－３）：ビウレア
（Ｂ３－４）：アラントイン
（Ｂ３－５）：アジピン酸ジヒドラジド
（Ｂ３－６）：ベンゾグアナミン。
【０１４７】
［アルコール類、フェノール類　Ｂ４］
（Ｂ４－１）：α－シクロデキストリン
（Ｂ４－２）：ポリフェノール［サンフラボンＨＧ、太陽化学（株）］。
【０１４８】

【表１】

表1

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
消臭剤A (g)		A-1 2.0	A-1 1.0	A-2 2.0	A-3 2.0	A-3 1.0	A-3 1.0	A-3 1.0	A-3 1.0	A-3 1.0	A-3 1.0	A-3 1.0
消臭助剤 (g)	B1	—	B1-1 0.1	—	—	B1-1 0.1	B1-1 0.1	B1-2 0.1	B1-3 0.1	—	—	—
	B2	—	—	—	—	—	—	—	—	B2-1 0.1	B2-2 0.1	B2-3 0.1
	B3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
枇杷ｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ残留濃度 (ppm)		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１４９】

【表２】

表２

		実施例												
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
消臭剤Ａ（ｇ）		A-3 0.5	A-3 0.5	A-3 1.0	A-3 1.0	A-4 2.0	A-5 2.0	A-6 2.0	A-7 2.0	A-8 2.0	A-9 2.0	A-10 2.0	A-11 2.0
消臭助剤（ｇ）	Ｂ1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ｂ2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ｂ3	B3-1 0.5	B3-2 0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ｂ4	—	—	B4-1 1.0	B4-2 1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
ホルムアルデヒド残留濃度（ｐｐｍ）		0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.05以下

【０１５０】

【表３】

表３

		実施例									
		24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
消臭剤Ａ（ｇ）		A-12 2.0	A-12 1.0	A-12 0.5	A-13 2.0	A-13 1.0	A-13 1.0	A-13 0.5	A-13 1.0	A-14 2.0	A-15 2.0
消臭助剤（ｇ）	B1	—	B1-1 0.1	—	—	B1-2 0.1	—	—	—	—	—
	B2	—	—	—	—	—	B2-1 0.1	—	—	—	—
	B3	—	—	B3-1 0.5	—	—	—	B3-1 0.5	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	—	B4-1 1.0	—	—
ホルムアルデヒド残留濃度（ppm）		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１５１】

【表４】

表4

		実施例										
		34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
消臭剤A (g)		A-16 2.0	A-16 1.0	A-16 1.0	A-16 1.0	A-16 1.0	A-17 2.0	A-18 2.0	A-18 1.0	A-18 1.0	A-18 1.0	A-19 1.0
消臭助剤 (g)	B1	—	B1-1 0.1	—	—	—	—	—	B1-1 0.1	—	—	—
	B2	—	—	B2-1 0.1	—	—	—	—	—	B2-1 0.1	—	—
	B3	—	—	—	B3-1 1.0	—	—	—	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—	B4-1 1.0	—	—	—	—	B4-1 1.0	—
ホルムアルデヒド残留濃度 (ppm)		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１５２】

【表５】

表5

		実施例										
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
消臭剤A (g)		A-20 2.0	A-20 1.0	A-20 1.0	A-20 0.6	A-20 0.5	A-20 0.6	A-20 1.0	A-21 0.6	A-22 0.5	A-23 1.0
消臭助剤 (g)	B1	—	B1-1 0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	B2	—	—	B2-1 0.1	—	—	—	—	—	—	
	B3	—	—	—	B3-3 0.4	B3-4 0.5	B3-5 0.4	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	B4-1 1.0	—	—	—
未処理ヒト残留濃度 (ppm)		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１５３】

【表６】

表6

		実施例									
		55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
消臭剤A (g)		A-24 1.0	A-25 1.0	A-26 1.0	A-27 1.0	A-28 1.0	A-29 1.0	A-30 0.5	A-31 5.0	A-32 5.0	A-33 5.0
消臭助剤 (g)	B1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B3	—	—	B3-1 0.5	—	—	—	B3-1 0.5	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
未処理ブランク残留濃度 (ppm)		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１５４】

【表７】

表７

		実施例						
		65	66	67	68	69	70	71
消臭剤 A (g)		A-34 5.0	A-35 5.0	A-36 5.0	A-37 5.0	A-38 5.0	A-39 5.0	A-40 5.0
消臭助剤 (g)	B1	—	—	—	—	—	—	—
	B2	—	—	—	—	—	—	—
	B3	—	—	—	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	—
ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ残留濃度 (ppm)		0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下

【０１５５】

【表８】

表８

		比較例			
		1	2	3	4
消臭剤 A (g)		—	—	A-41 2.0	A-42 1.0
消臭助剤 (g)	B1	—	—	—	B1-1 0.1
	B2	—	—	—	—
	B3	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—
ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ残留濃度 (ppm)		19	18	17	0.05 以下

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J002 AB021 AB031 AB041 AB052 AC011 AF011 AF021 AF031 BB001 BB021
BB031 BB061 BB071 BB081 BB111 BB121 BB151 BC021 BC031 BC041
BC061 BC071 BC091 BD001 BD031 BD041 BD081 BD091 BD101 BE021
BE022 BE061 BF021 BF051 BG031 BG041 BG051 BG061 BG091 BN151
CB001 CC031 CC131 CC161 CC181 CC191 CD001 CF031 CF051 CF061
CF071 CF081 CF181 CF191 CF211 CG011 CH021 CH071 CH091 CK021
CL001 CL012 CL022 CL031 CL032 CL052 CL071 CM041 CN011 CN031
CP031 DA037 DE047 DE057 DE067 DE077 DE087 DE097 DE107 DE117
DE137 DE147 DE287 DF007 DG047 DH047 DJ007 DJ017 DJ037 EC027
EC037 EC047 EC057 EC067 EG017 EG027 EG057 EJ017 EJ037 EN027
EN037 EN047 EN067 EN077 EN087 EN107 EN117 EP016 EP026 EP036
EQ027 ER006 ER027 ET017 EU106 EU116 EU117 EU127 EU167 EU187
FD202 FD206 FD207 GD05 GG02 GL00