

(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
2021年8月12日(12.08.2021)



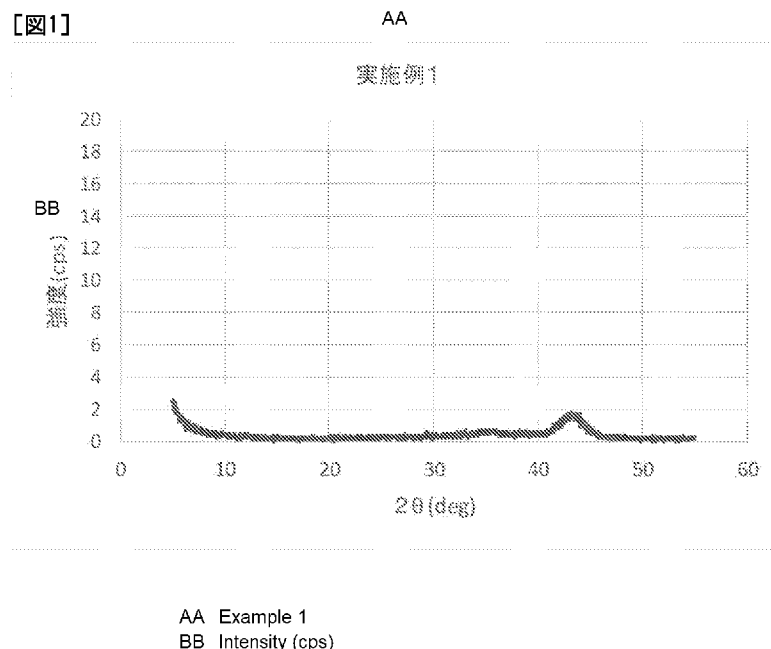
(10) 国際公開番号

WO 2021/157230 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/16 (2006.01) *D06M 11/45* (2006.01)
D06M 11/44 (2006.01) *A61L 9/01* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/047966
- (22) 国際出願日: 2020年12月22日(22.12.2020)
- (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 2020-017282 2020年2月4日(04.02.2020) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大野 康晴(**ONO, Yasuharu**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). ▲高▼村 光栄(**TAKAMURA, Mitsue**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** COMPOSITE OXIDE PARTICLE, DEODORANT, LAUNDRY COMPOSITION, DETERGENT COMPOSITION, FIBER ARTICLE AND RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 複合酸化物粒子、消臭剤、洗濯用組成物、洗浄剤組成物、繊維品及び樹脂成形品



(57) **Abstract:** A composite oxide particle that comprises a composite oxide represented by formula (1), shows a diffraction peak at a diffraction angle of approximately 43.2° in a powder X-ray diffraction diagram using CuKα rays, and has a crystallite size of 4.0 nm or less, said crystallite size being calculated by Scherrer equation depending on the line width of the diffraction peak. Formula (1): $M^{2+}_xM^{3+}_yO_z$ In formula (1): M^{2+} represents a divalent metal ion; M^{3+} represents a trivalent metal ion; x, y and z independently represent a positive number,



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, 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))

provided that $2x+3y=2z$; and the metal element constituting M^{2+} and the metal element constituting M^{3+} may be either of the same kind or different.

(57) 要約: 式(1)で表される複合酸化物を含み、Cu K α 線を使用した粉末X線回折図において回折角 43.2° 付近に回折ピークを示し、当該回折ピークの線幅からシェラーの式によって求めた結晶子サイズが 4.0 nm 以下である、複合酸化物粒子。式(1): $M^{2+}_x M^{3+}_y O_z$ 式(1)において、 M^{2+} は2価金属イオンであり、 M^{3+} は3価金属イオンであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ独立に正数であり、 $2x+3y=2z$ であり、 M^{2+} を構成する金属元素と M^{3+} を構成する金属元素とは、同じ種類の金属元素であってもよく、異なる種類の金属元素であってもよい。

明 細 書

発明の名称：

複合酸化物粒子、消臭剤、洗濯用組成物、洗浄剤組成物、繊維品及び樹脂成形品

技術分野

[0001] 本発明は、複合酸化物粒子、消臭剤、洗濯用組成物、洗浄剤組成物、繊維品及び樹脂成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、ハイドロタルサイト又はその焼成物が、陰イオン吸着剤、消臭剤、又はガス捕捉剤として使用されている。

例えば特許文献1には、ハイドロタルサイトの焼成物である酸化マグネシウム系固溶体を含有するハロゲン捕捉剤が開示されている。

例えば特許文献2には、粉末状核の表面にハイドロタルサイトを被覆したハイドロタルサイト被覆粉末、及び当該ハイドロタルサイト被覆粉末を含有する消臭剤が開示されている。

例えば特許文献3には、無機陽イオン交換体と無機陰イオン交換体とからなる消臭剤であって、無機陰イオン交換がハイドロタルサイト化合物の焼成物である消臭剤が開示されている。

例えば特許文献4には、ハイドロタルサイトの焼成物を低発塵性の材料に担持させた消臭シートが開示されている。

例えば特許文献5には、純水中に溶出するイオン性不純物の量が500 ppm以下であり且つ純水中に溶出する硫酸イオンの量が30 ppm以下である硫酸イオン無機捕捉剤、及び、当該硫酸イオン無機捕捉剤としてのハイドロタルサイト類化合物の焼成物が開示されている。

例えば特許文献6には、ハイドロタルサイト様物質と水とを少なくとも含む材料を前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体、及び当該ハイドロタルサイト様粒状体を備えた

液処理装置が開示されている。

例えば特許文献7には、粉末X線回折パターンにおいて $2\theta = 11.4^\circ \sim 11.7^\circ$ におけるピーク強度が3500 cps以上であり、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるハイドロタルサイト化合物、及び、当該ハイドロタルサイト化合物と無機陽イオン交換体とを含有する無機イオン捕捉剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特公平2-39304号公報
特許文献2：特開平3-153767号公報
特許文献3：特開平8-325830号公報
特許文献4：特開2000-342668号公報
特許文献5：国際公開第2007/077779号
特許文献6：国際公開第2008/059618号
特許文献7：国際公開第2008/136272号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] より快適な生活環境が求められる中で、より少量の使用でより短時間に消臭性能を示す消臭剤が求められている。また、臭いに限らず空気中や水道水中の汚染物質を除去する浄化剤が求められている。

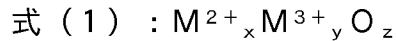
- [0005] 本開示の実施形態は、上記状況のもとになされた。

本開示の実施形態は、気体中、液体中又は固体中に含まれる臭い物質又は汚染物質の除去性能に優れる複合酸化物粒子、並びに、前記複合酸化物粒子を含む消臭剤、洗濯用組成物、洗浄剤組成物、繊維品及び樹脂成形品を提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

[0007] <1> 下記の式(1)で表される複合酸化物を含み、CuK α 線を使用した粉末X線回折図において回折角43.2°付近に回折ピークを示し、当該回折ピークの線幅からシェラーの式によって求めた結晶子サイズが4.0nm以下である、複合酸化物粒子。



式(1)において、M²⁺は2価金属イオンであり、M³⁺は3価金属イオンであり、x、y及びzはそれぞれ独立に正数であり、 $2x + 3y = 2z$ であり、M²⁺を構成する金属元素とM³⁺を構成する金属元素とは、同じ種類の金属元素であってもよく、異なる種類の金属元素であってもよい。

<2> 前記複合酸化物粒子0.5gに対して温度95℃の水50mLで20時間の溶出を行ったとき、溶出液の25℃における電気伝導率が200 μ S/cm以上1000 μ S/cm以下であり、且つ、溶出液の25℃におけるpHが9.5以上12.5以下である、<1>に記載の複合酸化物粒子。

<3> BET比表面積が150m²/g以上300m²/g以下である、<1>又は<2>に記載の複合酸化物粒子。

<4> 前記式(1)においてM²⁺がMg²⁺であり且つM³⁺がAl³⁺である、<1>~<3>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子。

<5> <1>~<4>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む消臭剤。

<6> <1>~<4>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む洗濯用組成物。

<7> <1>~<4>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む洗浄剤組成物。

<8> <1>~<4>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を繊維表面及び繊維間の少なくともいずれかに含む繊維品。

<9> <1>~<4>のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む樹脂成形品。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、気体中、液体中又は固体中に含まれる臭い物質又は汚染物質の除去性能に優れる複合酸化物粒子、並びに、前記複合酸化物粒子を含む消臭剤、洗濯用組成物、洗浄剤組成物、繊維品及び樹脂成形品が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1における複合酸化物粒子(1)の粉末X線回折図である。

[図2]実施例2における複合酸化物粒子(2)の粉末X線回折図である。

[図3]比較例1における複合酸化物粒子(3)の粉末X線回折図である。

[図4]比較例2におけるハイドロタルサイト粒子(4)の粉末X線回折図である。

[図5]比較例3におけるハイドロタルサイト粒子(5)の粉末X線回折図である。

[図6]比較例4におけるハイドロタルサイト粒子(6)の粉末X線回折図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本開示の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、実施形態の範囲を制限するものではない。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

本開示において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成

物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0011] <複合酸化物粒子>

本開示の複合酸化物粒子は、下記の式（１）で表される複合酸化物を含み、Cu K α 線を使用した粉末X線回折図において回折角 43.2° 付近に回折ピークを示し、当該回折ピークの線幅からシェラーの式によって求めた結晶子サイズが 4.0 nm 以下である。

[0012] 式（１）： $M^{2+}_x M^{3+}_y O_z$

式（１）において、 M^{2+} は2価金属イオンであり、 M^{3+} は3価金属イオンであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ独立に正数であり、 $2x + 3y = 2z$ であり、 M^{2+} を構成する金属元素と M^{3+} を構成する金属元素とは、同じ種類の金属元素であってもよく、異なる種類の金属元素であってもよい。

[0013] 複合酸化物粒子が、式（１）で表される複合酸化物を含み、Cu K α 線を使用した粉末X線回折図において回折角 43.2° 付近に回折ピークを示すことは、複合酸化物粒子の結晶構造がMgOあるいは Al_2O_3 と同様の構造であることを推定させる。詳細な機序は必ずしも明らかではないが、本開示の複合酸化物粒子は、上記の結晶構造かつ結晶子サイズが 4.0 nm 以下であることによって、物質を吸着する部位を多く有しており、気体中、液体中又は固体中に含まれる臭い物質又は汚染物質の除去性能に優れるものと推測される。

以下に、本開示の複合酸化物粒子の特徴を詳しく説明する。

[0014] 本開示の複合酸化物粒子の粒子形状に限定はなく、例えば、球形、楕円形

、板状、針状、不定形のいずれでもよい。

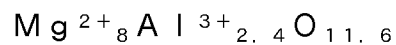
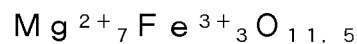
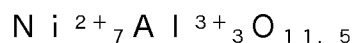
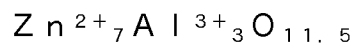
[0015] 本開示の複合酸化物粒子は、式（１）で表される複合酸化物を含む。複合酸化物粒子が式（１）で表される複合酸化物を含むことは、蛍光Ｘ線分析とＸ線回折分析とによって確認することができる。

[0016] 式（１）において M^{2+} としては、例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} が挙げられる。 M^{2+} としては、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Ni^{2+} からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、 Mg^{2+} 及び Zn^{2+} からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、 Mg^{2+} が更に好ましい。

式（１）において M^{3+} としては、例えば、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} が挙げられる。 M^{3+} としては、 Al^{3+} 及び Fe^{3+} からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、 Al^{3+} がより好ましい。

[0017] 式（１）において $x:y$ は、 $3:2 \sim 10:2$ が好ましく、より好ましくは $3, 6:2 \sim 9:2$ であり、更に好ましくは $4:2 \sim 8:2$ である。

[0018] 式（１）で表される複合酸化物としては、例えば下記が挙げられる。



[0019] 式（１）で表される複合酸化物としては、 $Mg^{2+x} Al^{3+y} O_z$ が好ましく、つまりマグネシウムアルミニウム複合酸化物が好ましい。中でも、 $Mg^{2+}_7 Al^{3+}_3 O_{11.5}$ がより好ましい形態である。

[0020] 本開示の複合酸化物粒子は、 $Cu K \alpha$ 線を使用した粉末Ｘ線回折図において回折角 43.2° 付近に回折ピークを示す。 43.2° 付近とは、 $43.2^\circ \pm 0.5^\circ$ の範囲（つまり、 $42.7^\circ \sim 43.7^\circ$ ）を意味する。

[0021] 本開示の複合酸化物粒子は、結晶子サイズが 4.0 nm 以下である。結晶

子サイズは、Cu K α 線を使用した粉末X線回折を行って求める。結晶子サイズは、Cu K α 線を使用した粉末X線回折図における回折角43.2°付近の回折ピークの線幅から、下記のシェラーの式によって求める。

[0022] シェラーの式： $C = K \lambda / B \cos \theta$

C：結晶子サイズ（nm）

K：シェラー定数（0.9）

λ ：X線の波長（Cu K α = 1.5418 Å = 0.15418 nm）

B：回折角43.2°付近の回折ピークの線幅（ラジアン）。線幅は、ピーク左右の変曲点の接線とベースラインとが交わる2点の幅である。

θ ：ブラッグ角（回折角2 θ の半分。2 θ は検体ごとの値であり43.2°付近の値である。）

[0023] 本開示の複合酸化物粒子の結晶子サイズは、臭い物質等の除去性能により優れる観点から、3.9 nm以下が好ましく、3.8 nm以下がより好ましい。

本開示の複合酸化物粒子の結晶子サイズは、結晶構造の安定性の観点から、3.0 nm以上が好ましく、3.3 nm以上がより好ましい。

[0024] 本開示の複合酸化物粒子は、式（1）で表される複合酸化物を構成している成分のほかにイオン性成分を含むことが好ましい。詳細な機序は必ずしも明らかではないが、当該イオン性成分を含む複合酸化物粒子は、当該イオン性成分と臭い物質又は汚染物質との反応が起こることによって、臭い物質又は汚染物質の除去性能をより効率的に発揮するものと推測される。

上記イオン性成分の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、OH⁻、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺等が挙げられる。上記イオン性成分の種類によって、本開示の複合酸化物粒子が吸着しやすい物質の種類が特定される。本開示の複合酸化物粒子に含まれる上記イオン性成分の種類は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0025] 本開示の複合酸化物粒子が上記イオン性成分を含んでいる場合、温度95℃の水で20時間の溶出を行ったとき、水に上記イオン性成分が溶出する。

この溶出液の電気伝導率及びpH (potential of hydrogen) を、複合酸化物粒子が含むイオン性成分の量及び性質の指標とすることができる。

[0026] 本開示の複合酸化物粒子は、複合酸化物粒子0.5gに対して温度95℃の水50mLで20時間の溶出を行ったとき、溶出液の25℃における電気伝導率が $200\mu\text{S}/\text{cm}$ ～ $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ であることが好ましい。

上記電気伝導率が $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上であることは、臭い物質等と反応し得るイオン性成分を比較的多く含んでいることを意味し、複合酸化物粒子が臭い物質等の除去性能により優れる。この観点から、上記電気伝導率は、より好ましくは $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上であり、更に好ましくは $400\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

上記電気伝導率が $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であると、複合酸化物粒子による皮膚刺激及び複合酸化物粒子が接触した物品（例えば繊維品）の損傷が発生しにくい。この観点から、上記電気伝導率は、より好ましくは $600\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、更に好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

[0027] 本開示の複合酸化物粒子は、複合酸化物粒子0.5gに対して温度95℃の水50mLで20時間の溶出を行ったとき、溶出液の25℃におけるpHがアルカリ性であることが好ましい。pHがアルカリ性であることは、複合酸化物粒子が含むイオン性成分が水中で塩基性であることを意味し、複合酸化物粒子が水中、空气中又は樹脂等の固体中で酸性の物質を吸着しやすいことを意味する。

溶出液の25℃におけるpHは、複合酸化物粒子が水中、空气中又は樹脂等の固体中で酸性の物質をより吸着しやすい観点から、9.5以上が好ましく、10.0以上がより好ましく、10.5以上が更に好ましい。

溶出液の25℃におけるpHは、複合酸化物粒子による皮膚刺激を抑制する観点及び複合酸化物粒子が接触した物品（例えば繊維品）の損傷を抑制する観点から、12.5以下が好ましく、12.0以下がより好ましく、11.5以下が更に好ましい。

[0028] 本開示の複合酸化物粒子の一次粒径及び二次粒径は、複合酸化物粒子の用

途によって選択することが望ましい。

本開示の複合酸化物粒子の平均一次粒径は、25 nm～200 nmが好ましく、50 nm～150 nmがより好ましく、75 nm～125 nmが更に好ましい。

本開示の複合酸化物粒子が二次粒子を形成している場合、平均二次粒径は、0.5 μm～100 μmが好ましく、1 μm～50 μmがより好ましく、5 μm～25 μmが更に好ましい。

本開示の複合酸化物粒子の平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡を用いて個数基準で求める。本開示の複合酸化物粒子の平均二次粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて体積基準で求める。

[0029] 本開示の複合酸化物粒子は、臭い物質等の除去性能により優れる観点から、BET比表面積が150 m²/g以上であることが好ましく、より好ましくは180 m²/g以上であり、更に好ましくは200 m²/g以上である。

本開示の複合酸化物粒子のBET比表面積は、複合酸化物粒子どうしの凝集を抑制する観点及び吸湿を抑制する観点から、300 m²/g以下が好ましい。

本開示の複合酸化物粒子のBET比表面積は、JIS Z8830:2013「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に従い、窒素ガスの吸着量を測定して求める。本開示の複合酸化物粒子が二次粒子を形成している場合は、二次粒子を形成しているまゝを試料にして上記の測定を行う。

[0030] <複合酸化物粒子の製造方法>

本開示の複合酸化物粒子の製造方法は、特に制限されない。本開示の複合酸化物粒子の製造方法の一形態として、ハイドロタルサイトを合成し、当該ハイドロタルサイトを焼成する製造方法が挙げられる。ハイドロタルサイトの組成としては、下記の式（2）が好ましい。

[0031] 式（2）： $M^{2+}_a M^{3+}_b (OH)_c A^{m-}_d \cdot nH_2O$

式（2）において、M²⁺は2価金属イオンであり、M³⁺は3価金属イオンであり、A^{m-}はm価の陰イオンであり、mは1、2又は3であり、a、b、c

及び d はそれぞれ独立に正数であり、 $2a + 3b - c - md = 0$ であり、 n は 0 又は正数であり、 M^{2+} を構成する金属元素と M^{3+} を構成する金属元素とは、同じ種類の金属元素であってもよく、異なる種類の金属元素であってもよい。

[0032] 式 (2) において M^{2+} としては、例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} が挙げられる。 M^{2+} としては、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Ni^{2+} からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、 Mg^{2+} 及び Zn^{2+} からなる群から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、 Mg^{2+} が更に好ましい。

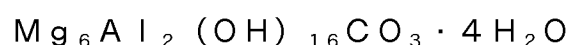
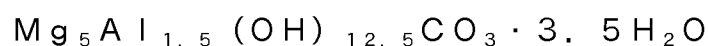
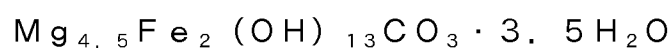
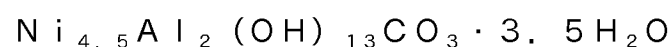
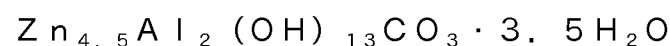
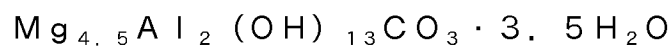
式 (2) において M^{3+} としては、例えば、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} が挙げられる。 M^{3+} としては、 Al^{3+} 及び Fe^{3+} からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、 Al^{3+} がより好ましい。

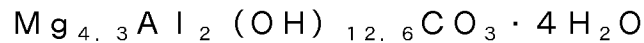
式 (2) において A^{m-} としては、例えば、炭酸イオン (CO_3^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、ハロゲン化物イオン (Cl^- 等)、リン酸イオン (PO_4^{3-}) が挙げられる。 A^{m-} としては、炭酸イオン (CO_3^{2-}) 又は硝酸イオン (NO_3^-) が好ましく、炭酸イオン (CO_3^{2-}) がより好ましい。

[0033] 式 (2) において $a : b$ は、 $3 : 2 \sim 10 : 2$ が好ましく、より好ましくは $3 : 6 : 2 \sim 9 : 2$ であり、更に好ましくは $4 : 2 \sim 8 : 2$ である。

式 (2) において c は、 $10 \sim 24$ が好ましく、より好ましくは $11 : 2 \sim 22$ であり、更に好ましくは $12 \sim 20$ である。

[0034] 式 (2) に当たるハイドロタルサイトとしては、例えば下記が挙げられる。





[0035] 式(2)で表されるハイドロタルサイトとしては、 $\text{Mg}_a \text{Al}_b (\text{OH})_c \text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ が好ましく、つまりマグネシウムアルミニウムハイドロタルサイトが好ましい。中でも、 $\text{Mg}_{4.5} \text{Al}_2 (\text{OH})_{13} \text{CO}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ がより好ましい形態である。

[0036] 式(2)で表されるハイドロタルサイトを合成し、当該ハイドロタルサイトを焼成する製造方法として、より具体的には下記の製造方法が挙げられる。

[0037] 金属塩水溶液とアルカリ性水溶液とを混合して2価金属イオンと3価金属イオンとを共沈させスラリーを得る工程(1)と、
前記スラリーからハイドロタルサイト粒子を得る工程(2)と、
前記ハイドロタルサイト粒子を焼成して複合酸化物粒子を得る工程(3)と、

を含む、複合酸化物粒子の製造方法。

上記製造方法は、工程(1)と工程(2)との間に、スラリーを加温してハイドロタルサイトの構造を成長させる工程(A)を含んでもよい。

[0038] 工程(1)は、例えば、金属塩水溶液とアルカリ性水溶液とを水に滴下することで実現される。金属塩水溶液に含まれている2価金属イオンと3価金属イオンとが、pHが上昇することによって共沈する。

[0039] 金属塩水溶液は、例えば、2価金属イオン源となる金属塩と3価金属イオン源となる金属塩とを水に溶解させて調製する。これら金属塩は、水に溶解する金属塩であれば種類は特に制限されず、式(2)を構成する M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{m-} の種類に合わせて選択する。

2価金属イオンが Mg^{2+} である場合、2価金属イオン源となる金属塩としては、例えば、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。

3価金属イオンが Al^{3+} である場合、3価金属イオン源となる金属塩としては、例えば、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、

水酸化アルミニウム等が挙げられる。

金属塩水溶液の2価金属イオン濃度と3価金属イオン濃度のバランスによって、式(2)のa及びbを制御し得る。

[0040] アルカリ性水溶液としては、水酸化アルカリ金属の水溶液が好ましく、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの水溶液がより好ましい。

アルカリ性水溶液には、式(2)の A^{m-} (m価の陰イオン)の種類に合わせて、そのイオン源となるアルカリ金属化合物を溶解させてもよい。当該アルカリ金属化合物としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等が挙げられる。

[0041] 金属塩水溶液とアルカリ性水溶液とを水に滴下する際、沈殿物の組成を一定にする観点から、両液同時に滴下を開始し、各液の滴下速度をそれぞれ一定にし、両液同時に滴下を終了することが好ましい。金属塩水溶液とアルカリ性水溶液とが水に滴下された反応系のpHは10～13程度が好ましく、より好ましくは10.5～12程度である。反応系は加温する必要はなく、反応系の温度は例えば20℃～40℃の範囲である。

[0042] 工程(2)は、例えば、スラリーから固形物を濾別すること、濾別した固形物を水洗すること、水洗した固形物を乾燥すること、及び、乾燥した固形物を粉碎して粒子化することによって実現される。水洗した固形物を乾燥することは、例えば、固形物を温度100℃～180℃の雰囲気置くことによって実現される。

[0043] 工程(A)は、例えば、スラリーを攪拌しながら、温度60℃～100℃の雰囲気に15分間～240分間保持することによって実現される。

上記の温度は、より好ましくは65℃～95℃であり、更に好ましくは70℃～90℃である。上記の保持時間は、より好ましくは20分間～120分間であり、更に好ましくは25分間～60分間である。

[0044] 工程(A)は、ハイドロタルサイトの構造を成長させる工程である。工程

(A)を行わない、又は、工程(A)を行う場合であっても上記の低温且つ短時間とすることによって、ハイドロタルサイトの構造成長を抑制し、焼成後の複合酸化物粒子の結晶子サイズを比較的小さくすることができる。

[0045] 工程(3)は、例えば、ハイドロタルサイト粒子を温度400℃～900℃の雰囲気(好ましくは温度500℃～700℃の雰囲気)に1時間～10時間保持することによって実現される。

[0046] 工程(3)を経ることによって、ハイドロタルサイト中の陰イオンに由来する化学物質(例えば、CO₂)が脱離し、式(1)で表される複合酸化物が形成されるとともに、粒子の比表面積が増大するものと推測される。

[0047] 工程(3)の後に、得られた焼成物を解砕又は粉碎する工程を行って、複合酸化物粒子の一次粒子径又は二次粒子径を調整してもよい。

[0048] <複合酸化物粒子の用途>

本開示の複合酸化物粒子は、気体中、液体中又は固体中に含まれる臭い物質又は汚染物質の除去性能に優れることにより、消臭剤、空気浄化剤、水浄化剤、土壌改良剤、繊維処理剤などの用途に好適である。本開示の複合酸化物粒子は、複合酸化物粒子単体で用いてもよく、各種の組成物に添加して用いてもよく、各種の成形物の表面に付着させて用いてもよい。

[0049] 本開示の複合酸化物粒子又は本開示の複合酸化物粒子を含む組成物を用いて繊維、繊維品又は繊維製品を後加工することにより、消臭性繊維、消臭性繊維品又は消臭性繊維製品を提供することができる。本開示の複合酸化物粒子又は本開示の複合酸化物粒子を含む組成物を樹脂成形品に添加することにより、消臭性樹脂成形品を提供することができる。これらについては、消臭剤の項目において詳述する。

[0050] 本開示の複合酸化物粒子の対象となる臭い物質又は汚染物質としては、例えば、酸性ガス、ハロゲンガス等が挙げられる。

[0051] <消臭剤>

本開示は、本開示の複合酸化物粒子を含む消臭剤を提供する。本開示の消臭剤は、少なくとも本開示の複合酸化物粒子を含む。本開示の消臭剤は、本

開示の複合酸化物粒子以外の他の成分をも含む組成物であってもよい。

[0052] 本開示の消臭剤は、臭い物質又は汚染物質を吸着する。本開示の消臭剤の吸着対象となる臭い物質又は汚染物質は、例えば酸性ガスであり、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸、二酸化炭素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硝酸、二酸化イオウ、二酸化窒素、硫化水素等のガスが挙げられる。本開示の消臭剤の吸着対象となる臭い物質又は汚染物質は、例えばハロゲンガスであり、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0053] 本開示の消臭剤の形状は、粒子、ペレット、ペースト、ジェル、分散液、懸濁液などのいずれでもよい。本開示の消臭剤の剤型は、粒剤、ペレット剤、塗布剤、スプレー剤、エアゾール剤、加熱蒸散剤などのいずれでもよい。本開示の消臭剤は、必要に応じて、水、溶剤、香料、着色剤、保存料、保湿剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、増粘剤、pH調整剤、バインダー、分散剤、界面活性剤、油剤、本開示の複合酸化物粒子以外のその他の消臭剤などから選択される成分を含む組成物であってもよい。本開示の消臭剤は、基材に担持させた複合材料であってもよい。

[0054] 本開示の消臭剤の使用形態として、各種の物品の表面に付着させ当該物品の表面において消臭性能を発揮させる形態が挙げられる。本開示の消臭剤を、各種の物品のコーティング用組成物として構成することは好ましい形態である。

[0055] 本開示の消臭剤を用いて繊維、繊維品又は繊維製品を後加工することにより、消臭性繊維、消臭性繊維品又は消臭性繊維製品を提供することができる。

[0056] 繊維、繊維品又は繊維製品の後加工に用いる消臭剤は、液体組成物（例えば、分散液、懸濁液）であることが好ましい。液体組成物は、バインダーを含んでもよく、各種の添加剤を含んでもよい。液体組成物に含まれる本開示の複合酸化物粒子の濃度は、複合酸化物粒子の分散が容易である観点又は液体組成物の保存性がよい観点から、0.5質量%～50質量%が好ましく、

1質量%～30質量%がより好ましい。液体組成物は、繊維、繊維品又は繊維製品の後加工に用いる際に、溶剤又は水で希釈してもよい。

[0057] 本開示の消臭剤を用いた繊維、繊維品又は繊維製品の後加工の方法は、特に限定されるものではない。本開示の消臭剤が液体組成物（例えば、分散液、懸濁液）である場合、後加工の方法としては、浸漬処理、プリント処理、吹き付け処理などが挙げられる。そして、後加工は、浸漬処理、プリント処理、吹き付け処理などの後に、消臭剤を含んだ繊維、繊維品又は繊維製品を乾燥することによって完了する。乾燥方法は、自然乾燥、熱風乾燥、真空乾燥などのいずれでもよい。乾燥方法は、消臭剤を繊維に定着させる観点から、熱を付与する乾燥方法が好ましく、例えば温度40℃～250℃（好ましくは温度50℃～180℃）の熱を、例えば1分間～5時間（好ましくは5分間～3時間）付与して被加工物を乾燥する。

[0058] 本開示の消臭剤の別の使用形態として、樹脂成形品の表面及び／又は内部に添加して消臭性能を発揮させる形態が挙げられる。つまり、本開示の消臭剤の樹脂成形品への添加によって、消臭性樹脂成形品が提供される。消臭性樹脂成形品を構成する樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂などが挙げられるが、これらの樹脂に限定されるものではない。

[0059] 本開示の消臭剤を樹脂成形品の表面及び／又は内部に添加する方法としては、例えば、樹脂と消臭剤とを混合し成形機に投入し成形する方法；消臭剤を高濃度に含有したペレット状樹脂を予め調製し、ペレット状樹脂を主樹脂と混合し成形する方法；が挙げられる。樹脂の成形には、射出成形、押出成形、インフレーション成形、真空成形、圧空成形、ブロー成形、発泡成形など、公知の樹脂成形方法が適用できる。樹脂には、必要に応じて、顔料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、防湿剤、増量剤、フィラーなどの添加剤を配合してもよい。

[0060] 本開示の消臭剤を含有する消臭性樹脂成形品は、消臭性能を必要とする各

種の物品に適用することができる。消臭性樹脂成形品としては、例えば、空気清浄器、冷蔵庫等の家電製品；ゴミ箱、水切りかご等の家庭用品；ポータブルトイレ等の介護用品；日用品；玩具；スポーツ用品；が挙げられる。

[0061] ＜洗濯用組成物＞

本開示は、本開示の複合酸化物粒子を含む洗濯用組成物を提供する。本開示の洗濯用組成物によれば、洗濯された物品の表面に複合酸化物粒子が付着し、洗濯された物品の表面において複合酸化物粒子が臭い物質又は汚染物質の除去性能を発揮し得る。また、本開示の洗濯用組成物によれば、物品の洗濯中に当該物品が有する臭い物質又は汚染物質を複合酸化物粒子が除去し得る。

[0062] 本開示の洗濯用組成物は、洗濯される物品の表面に本開示の複合酸化物粒子を付着させることを目的に構成されることが好ましい。本開示の洗濯用組成物の形状は、液体、粉末、ペレット、ペースト、ジェルなどのいずれでもよい。本開示の洗濯用組成物の剤型は、液剤、粉末剤、塗布剤、スプレー剤などのいずれでもよい。本開示の洗濯用組成物は、必要に応じて、界面活性剤、水、溶剤、香料、着色剤、保存料、保湿剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、増粘剤、pH調整剤、漂白剤、キレート剤、水溶性塩類、油剤、本開示の複合酸化物粒子以外のその他の消臭剤などから選択される成分を含んでもよい。

[0063] 本開示の洗濯用組成物による洗濯の対象となる物品としては、例えば、糸、布帛、織布、不織布、フェルト、編物、紙、天然皮革、合成皮革、毛皮、繊維製品（衣料、寝具、かばん、家具の張地、カーテン、床敷物、帆布、自動車内装品など）が挙げられる。

[0064] ＜洗浄剤組成物＞

本開示は、本開示の複合酸化物粒子を含む洗浄剤組成物を提供する。本開示の洗浄剤組成物を物品に接触させることで、物品が有する臭い物質又は汚染物質を本開示の複合酸化物が吸着して除去する。

[0065] 本開示の洗浄剤組成物の使用形態としては、本開示の洗浄剤組成物を添加した水又はその他の溶媒で物品を洗う；本開示の洗浄剤組成物を添加した水

又はその他の溶媒に物品を浸漬する；本開示の洗浄剤組成物を物品に塗布又は散布する；などが挙げられる。

[0066] 本開示の洗浄剤組成物の形状は、液体、粉末、ペレット、ペースト、ジェルなどのいずれでもよい。本開示の洗浄剤組成物の剤型は、液剤、粉末剤、塗布剤、スプレー剤などのいずれでもよい。本開示の洗浄剤組成物は、必要に応じて、界面活性剤、水、溶剤、香料、着色剤、保存料、保湿剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、増粘剤、pH調整剤、漂白剤、キレート剤、水溶性塩類、油剤、本開示の複合酸化物粒子以外のその他の消臭剤などから選択される成分を含んでもよい。

[0067] 本開示の洗浄剤組成物による洗浄の対象となる物品としては、例えば、糸、布帛、織布、不織布、フェルト、編物、紙、天然皮革、合成皮革、毛皮、繊維製品（衣料、寝具、かばん、家具の張地、カーテン、床敷物、帆布、自動車内装品など）、硬質物品（食器、調理器具、浴槽、便器など）が挙げられる。

[0068] <繊維品>

本開示は、本開示の複合酸化物粒子を繊維表面及び繊維間の少なくともいずれかに含む繊維品を提供する。繊維品としては、糸、布帛、織布、不織布、フェルト、編物、紙などが挙げられる。繊維品には繊維製品（衣料、寝具、かばん、家具の張地、カーテン、床敷物、帆布、自動車内装品など）が含まれる。繊維品の素材は、天然物であってもよく、人工物であってもよい。

[0069] 天然繊維の素材に特に制限はなく、植物繊維及び動物繊維のいずれも使用することができる。天然繊維の具体例としては、綿、麻等の植物繊維；絹、羊毛等の動物繊維；が挙げられる。

[0070] 人工繊維の素材に特に制限はなく、化学繊維はいずれも使用することができる。化学繊維の好ましい具体例としては、ポリウレタン、ポリエステル、ナイロン、レーヨン、アクリル樹脂、アラミド、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリエステル、ナイロン、アクリル樹脂及びポリエチレンからなる群から選ばれる少なくとも

1種が好ましい。化学繊維を構成する樹脂は、単独重合体であっても共重合体であってもよい。共重合体の場合、各共重合成分の重合割合に特に制限はない。

[0071] ポリウレタンは、一般的には、ポリマージオール及びジイソシアネートを出発物質とする重合体である。ポリウレタンの合成方法は、特に限定されるものではない。

[0072] ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0073] 繊維品に含まれる繊維は、1種でもよく、複数種でもよい。

[0074] 本開示の繊維品の製造方法としては、本開示の複合酸化物粒子又は当該複合酸化物粒子を含む組成物を繊維品に塗布又は散布する；本開示の複合酸化物粒子を含有する液体組成物に繊維品を浸漬する；本開示の複合酸化物粒子を添加した水又はその他の溶媒で繊維品を洗う；本開示の複合酸化物粒子を添加した染色組成物で繊維品を染色する；本開示の複合酸化物粒子又は当該複合酸化物粒子を含む組成物を添加した樹脂を用いて溶融紡糸する；などが挙げられる。

[0075] <樹脂成形品>

本開示は、本開示の複合酸化物粒子を表面及び内部の少なくともいずれかに含む樹脂成形品を提供する。樹脂成形品としては、家電製品、事務機器、医療機器、介護用品、日用品、玩具、スポーツ用品などが挙げられる。

[0076] 樹脂成形品を構成する樹脂の種類に特に制限はなく、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂が挙げられる。樹脂成形品には、顔料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、防湿剤、増量剤、フィラーなどの添加剤が含まれていてもよい。

[0077] 本開示の樹脂成形品の製造方法としては、本開示の複合酸化物粒子と樹脂

とを混合し成形機に投入し成形する方法；本開示の複合酸化物粒子を高濃度に含有したペレット状樹脂を予め調製し、ペレット状樹脂を主樹脂と混合し成形する方法；などが挙げられる。樹脂の成形には、射出成形、押出成形、インフレーション成形、真空成形、圧空成形、ブロー成形、発泡成形など、公知の樹脂成形方法が適用できる。

実施例

[0078] 以下、実施例により発明の実施形態を詳細に説明するが、発明の実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

[0079] <測定方法、評価方法>

検体に適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0080] [組成分析]

検体の組成は、蛍光X線分析、HCN分析、及びTG-DTAにより求めた。それぞれの分析方法は以下のとおりである。

[蛍光X線分析]

測定機器：リガク製、ZSX Primus II

測定条件及び測定元素：C～U（F，Cl，Br，Iに定角測定，BG 4 sec.，ピーク8 sec.）

分析径：20 mm

測定数：n 2で測定

試料処理：錠剤成形機を用い、試料をペレット状に加圧成形し、測定に供した。

解析ソフトウェア：ZSX version 7.49

モデル：バルク

[HCN分析]

測定機器：ヤナコCHNCORDER MT-5型

測定方法：試料2 mgを精秤し、上記測定機器により測定を行った。

[TG-DTA]

測定機器：日立ハイテクサイエンス製、TG/DTA 6300

測定方法：試料 7 ～ 8 m g をアルミニウム製サンプルパンに入れてセットし、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 600°C まで昇温し、室温～ 100°C までの減量を水分量（付着水）として、 100°C ～ 250°C までの減量を結晶水として求めた。

[0081] [粉末 X 線回折]

X 線回折装置は、BRUKER 社製「D8 ADVANCE」を使用した。Cu 封入型 X 線源を用い、印加電圧 40 kV 、電流値 40 mA で発生する $\text{Cu K}\alpha$ を用いて X 線回折図を得た。詳細な測定条件は下記のとおりである。

X 線源：封入型 X 線源（Cu 線源）， $0.4 \times 12\text{ mm}^2$ ，Long Fine Focus

定格： 2.2 kW

使用出力： $40\text{ kV}-40\text{ mA}$ （ 1.6 kW ）

ゴニオメーター半径： 280 mm

試料ステージ：Flip Stick__Twin__Twin-XE

測定範囲 2θ ： $5^{\circ} \sim 55^{\circ}$

ステップ幅： 0.02°

ステップ時間： $0.05\text{ 秒}/\text{ステップ}$

入射側ソラースリット： 2.5°

散乱防止スリット： 10.5 mm

曲率： 1.00

検出器：LYNXEYE XE

検出器スリット幅： 5.758 mm

検出器ウィンドウ幅： 2.9°

[0082] [結晶子サイズの算出]

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 における複合酸化物粒子については、粉末 X 線回折図から回折角 43.2° 付近の回折ピークの線幅を求め、シェラーの式によって結晶子サイズを求めた。

シェラーの式： $C = K \lambda / B \cos \theta$

C：結晶子サイズ（nm）

K：シェラー定数（0.9）

λ ：X線の波長（ $\text{Cu K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA} = 0.15418 \text{ nm}$ ）

B：回折角 43.2° 付近の回折ピークの線幅（ラジアン）。線幅は、ピーク左右の変曲点の接線とベースラインとが交わる2点の幅である。

θ ：ブラッグ角（回折角 2θ の半分。 2θ は検体ごとの値であり 43.2° 付近の値である。）

比較例2～4におけるハイドロタルサイト粒子については、粉末X線回折図から回折角 11.5° 付近の回折ピークの線幅を求め、シェラーの式によって結晶子サイズを求めた。算出方法は、実施例1及び2と同じである。

[0083] [平均粒径の測定]

走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、型番JSM-6330F）を用いて、個数基準の平均一次粒径（nm）を求めた。

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、型番MT3000）を用いて、体積基準の平均二次粒径（ μm ）を求めた。

[0084] [BET比表面積の測定]

ガス吸着量測定装置（Quantachrome社製、型番AUTOSORB-1）を用いて、JIS Z8830：2013「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に従い、窒素ガスの吸着量を測定し、BET法に基づき比表面積を求めた。

[0085] [溶出液の電気伝導率及びpHの測定]

試料0.5gを、容量100mLのポリプロピレン製の耐圧容器に入れた。そこに、水温 95°C のイオン交換水50mLを入れて、10秒間攪拌して懸濁させた。次いで、攪拌を止め、容器に蓋をして、容器の肩に千枚通しで直径1mm程度の穴を1つあけた。容器を 95°C の恒温槽に20時間置いた。次いで、容器を恒温槽から取り出し、内容物を室温に冷却し、孔径0.4

5 μm のメンブレンフィルターで内容物を濾別し、溶出液を得た。

JIS K0130:2008「電気伝導率測定方法通則」に従い、電気伝導率計（Eutech社製、型番CyberScan CON400）を用いて、溶出液の25℃における電気伝導率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を測定した。

JIS Z8802:2011「pH測定方法」に従い、ガラス電極式水素イオン濃度計（堀場製作所製、型番D-51）を用い、pH4標準液（フタル酸塩標準液）、pH7標準液（中性りん酸塩標準液）及びpH9標準液（ほう酸塩標準液）で校正して、溶出液の25℃におけるpHを測定した。

[0086] [酢酸ガスの吸着容量の測定]

以下の試験は、すべて室温（25℃ $\pm$ 3℃）で行った。

試料0.03gをビニルアルコール系ポリマーフィルム製の試験袋に入れ、ここに空気を3L注入し、さらに、試験袋内の気体中の酢酸濃度が1000ppmになるように酢酸を入れた。2時間放置し、次いで、試験袋内の気体中の酢酸濃度（ppm）をガス検知管で測定した。酢酸濃度の変化量から試料に吸着された酢酸量（mL）を算出し、吸着容量（mL/g）を求めた。

[0087] [酢酸ガス除去率の測定]

以下の試験は、すべて室温（25℃ $\pm$ 3℃）で行った。

試料0.01gをビニルアルコール系ポリマーフィルム製の試験袋に入れ、ここに空気を3L注入し、さらに、試験袋内の気体中の酢酸濃度が100ppmになるように酢酸を入れた。1時間放置し、次いで、試験袋内の気体中の酢酸濃度（ppm）をガス検知管で測定した。酢酸濃度の変化量から、除去率（%）＝{酢酸濃度の変化量（ppm） $\div$ 初期の酢酸濃度（ppm） $\times$ 100}を算出した。

[0088] <複合酸化物粒子の製造>

[実施例1]

396.4gの $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と144.9gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ とをイオン交換水に溶解して1Lとした（A液）。

120.0gのNaOHと24.38gのNa₂CO₃とをイオン交換水に溶解して1Lとした（B液）。

2Lフラスコにイオン交換水300mLを入れ、イオン交換水を攪拌しながら、A液0.59LとB液1.1Lとを滴下してスラリーを得た。A液とB液とは、同時に滴下を開始し、両液とも60分かけて滴下した。

スラリーに含まれる固形物を濾別し、水洗し、150℃で乾燥し、粉碎して、ハイドロタルサイト粒子（1）を得た。

ハイドロタルサイト粒子（1）を分析した結果、組成式はMg_{0.7}Al_{0.3}(OH)₂(CO₃)_{0.15}・0.55H₂O、BET比表面積は70.0m²/gであった。

ハイドロタルサイト粒子（1）を電気炉にて550℃で2時間焼成して、複合酸化物粒子（1）を得た。

[0089] [実施例2]

実施例1におけるスラリーの調製と同様にしてスラリーを得たのち、スラリーを80℃に加温し、30分間攪拌を維持した。次いで、スラリーに含まれる固形物を濾別し、水洗し、150℃で乾燥し、粉碎して、ハイドロタルサイト粒子（2）を得た。

ハイドロタルサイト粒子（2）を分析した結果、組成式はMg_{0.7}Al_{0.3}(OH)₂(CO₃)_{0.15}・0.55H₂O、BET比表面積は60.0m²/gであった。

ハイドロタルサイト粒子（2）を電気炉にて550℃で2時間焼成して、複合酸化物粒子（2）を得た。

[0090] [比較例1]

実施例1におけるスラリーの調製と同様にしてスラリーを得たのち、スラリーをオートクレーブに移し、170℃で6時間攪拌しながら維持した。オートクレーブから取り出して冷却後、スラリーに含まれる固形物を濾別し、水洗し、150℃で乾燥し、粉碎して、ハイドロタルサイト粒子（3）を得た。

ハイドロタルサイト粒子（３）を分析した結果、組成式は $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.55H_2O$ 、BET比表面積は $10.3 m^2/g$ であった。

ハイドロタルサイト粒子（３）を電気炉にて $550^{\circ}C$ で２時間焼成して、複合酸化物粒子（３）を得た。

[0091] [比較例２]

協和化学工業製のハイドロタルサイト「KW-500」を用意した。これをハイドロタルサイト粒子（４）という。

[0092] [比較例３]

協和化学工業製のハイドロタルサイト「KW-1000」を用意した。これをハイドロタルサイト粒子（５）という。

[0093] [比較例４]

協和化学工業製のハイドロタルサイト「DHT-4C」を用意した。これをハイドロタルサイト粒子（６）という。

[0094] 表１に各実施例及び各比較例の測定結果及び評価結果を示す。

図１～図６に、各実施例及び各比較例における複合酸化物粒子又はハイドロタルサイト粒子のCuK α 線を使用した粉末X線回折図を示す。

[0095]

率が99%を超えた。

[0097] 図1は、複合酸化物粒子(1)の粉末X線回折図である。複合酸化物粒子(1)は、 $2\theta = 43.2^\circ$ に最大ピークを示した。

図2は、複合酸化物粒子(2)の粉末X線回折図である。複合酸化物粒子(2)は、 $2\theta = 43.1^\circ$ に最大ピークを示した。

[0098] <複合酸化物粒子の使用形態例>

[洗濯液の準備]

「JAFET標準配合洗剤」(ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムを配合)を水3Lに対して4mLの割合で添加して洗濯液とした。これを40℃に加熱してポリエチレンテレフタレート(PET)不織布の洗濯に用いた。

[0099] [実施例11]

10cm四方(100cm²)に切り取ったPET不織布(旭化成製、エルトラスE01025)3枚を500mLビーカーに入れ、40℃に加熱した洗濯液300mLを投入した。そこへ実施例1において調製した複合酸化物粒子(1)を0.05g投入し、マグネチックスターラー及び長さ50mmの回転子を用いて500rpmで5分間攪拌した。次いで、洗濯液を捨て、温度25℃の水300mLを投入し、500rpmで5分間攪拌して濯いだ。次いで、水を捨て、軽く絞り、送風乾燥機を用いて温度80℃の風を10分間あて乾燥した。

[0100] 以下の試験は、すべて室温(25℃±3℃)で行った。

洗濯後のPET不織布1枚をビニルアルコール系ポリマーフィルム製の試験袋に入れ、酢酸ガス(初期濃度30ppm)を3L注入し、2時間後の試験袋中の残存ガス濃度をガス検知管で測定した。一般社団法人繊維評価技術協議会「SEKマーク繊維製品認証基準」の消臭性試験方法(検知管法)に従って、下記の式から臭気成分減少率を求めた。その結果を表2に示す。

$$\text{臭気成分減少率}(\%) = (S_0 - S_m) / S_0 \times 100$$

ここで、 S_0 は試験袋に試料を入れないとき(「空試験」という。)におけ

る2時間後の酢酸ガス濃度であり、 S_m は試験袋に試料を入れたときの2時間後の酢酸ガス濃度である。

[0101] [実施例12]

複合酸化物粒子(1)の代わりに実施例2において調製した複合酸化物粒子(2)を用いた以外は実施例11と同様にPET不織布を洗濯した。そして、洗濯後のPET不織布に対して実施例11と同様の消臭性能試験を行った。その結果を表2に示す。

[0102] [比較例11]

複合酸化物粒子(1)の代わりに実施例3において調製した複合酸化物粒子(3)を用いた以外は実施例11と同様にPET不織布を洗濯した。そして、洗濯後のPET不織布に対して実施例11と同様の消臭性能試験を行った。その結果を表2に示す。

[0103] [比較例12～14]

複合酸化物粒子(1)の代わりにハイドロタルサイト粒子(4)、ハイドロタルサイト粒子(5)又はハイドロタルサイト粒子(6)を用いた以外は実施例11と同様にそれぞれPET不織布を洗濯した。そして、洗濯後のPET不織布に対して実施例11と同様の消臭性能試験を行った。その結果を表2に示す。

[0104] [比較例15]

複合酸化物粒子(1)を使用せずに洗濯液のみで実施例11と同様にPET不織布を洗濯した。そして、洗濯後のPET不織布に対して実施例11と同様の消臭性能試験を行った。その結果を表2に示す。

[0105]

[表2]

	繊維品	洗濯液に添加した粒子	初期の 酢酸ガス濃度 ppm	2時間後の 酢酸ガス濃度 ppm	臭気成分 減少率 %
空試験	—	—	30	20	—
実施例11	PET不織布	複合酸化物粒子(1)	30	5	75
実施例12	PET不織布	複合酸化物粒子(2)	30	3	85
比較例11	PET不織布	複合酸化物粒子(3)	30	15	25
比較例12	PET不織布	ハイドロタルサイト粒子(4)	30	15	25
比較例13	PET不織布	ハイドロタルサイト粒子(5)	30	18	10
比較例14	PET不織布	ハイドロタルサイト粒子(6)	30	20	0
比較例15	PET不織布	—	30	20	0

[0106] 複合酸化物粒子(1)又は複合酸化物粒子(2)を添加した洗濯液で洗濯したPET不織布は、複合酸化物粒子(3)、ハイドロタルサイト粒子(4)、ハイドロタルサイト粒子(5)又はハイドロタルサイト粒子(6)を添

加した洗濯液で洗濯したPET不織布に比べて、2時間後の臭気成分減少率が高かった。

複合酸化物粒子（1）又は複合酸化物粒子（2）を添加した洗濯液で洗濯したPET不織布は、2時間後の臭気成分減少率が75%又は85%であり、酢酸に対して優れた消臭性能を示した。ちなみに、SEKマーク（一般社団法人繊維評価技術協議会が実施する認証制度である。）の認証基準は、消臭加工に係るSEKマークにおいて酢酸については臭気成分減少率70%以上である。

[0107] 本開示の複合酸化物粒子は、繊維、繊維品又は繊維製品の洗濯に供することによって、洗濯後の繊維、繊維品又は繊維製品に優れた消臭性能を付与することができる。

[0108] 2020年2月4日に出願された日本国出願番号第2020-017282号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

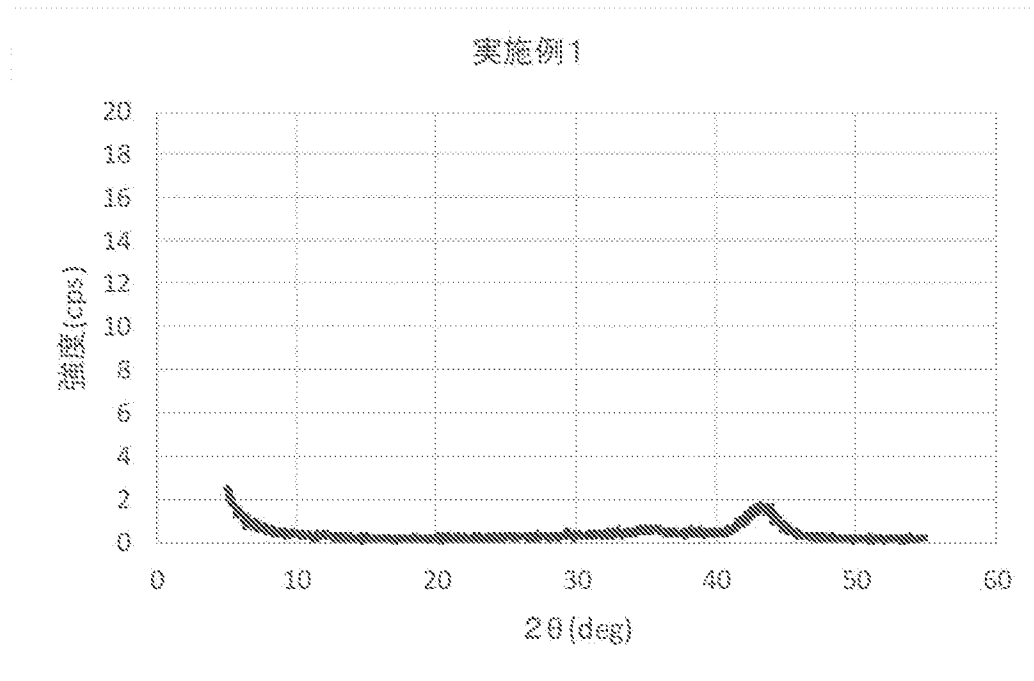
請求の範囲

- [請求項1] 下記の式（１）で表される複合酸化物を含み、
 Cu K α 線を使用した粉末X線回折図において回折角 43.2° 付近に回折ピークを示し、当該回折ピークの線幅からシェラーの式によって求めた結晶子サイズが 4.0 nm 以下である、
 複合酸化物粒子。
 式（１）： $M^{2+}_x M^{3+}_y O_z$
 式（１）において、 M^{2+} は2価金属イオンであり、 M^{3+} は3価金属イオンであり、 x 、 y 及び z はそれぞれ独立に正数であり、 $2x + 3y = 2z$ であり、 M^{2+} を構成する金属元素と M^{3+} を構成する金属元素とは、同じ種類の金属元素であってもよく、異なる種類の金属元素であってもよい。
- [請求項2] 前記複合酸化物粒子 0.5 g に対して温度 95°C の水 50 mL で 20 時間の溶出を行ったとき、溶出液の 25°C における電気伝導率が $200\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、且つ、溶出液の 25°C における pH が 9.5 以上 12.5 以下である、請求項1に記載の複合酸化物粒子。
- [請求項3] BET比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載の複合酸化物粒子。
- [請求項4] 前記式（１）において M^{2+} が Mg^{2+} であり且つ M^{3+} が Al^{3+} である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む消臭剤。
- [請求項6] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む洗濯用組成物。
- [請求項7] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を含む洗浄剤組成物。
- [請求項8] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の複合酸化物粒子を繊維

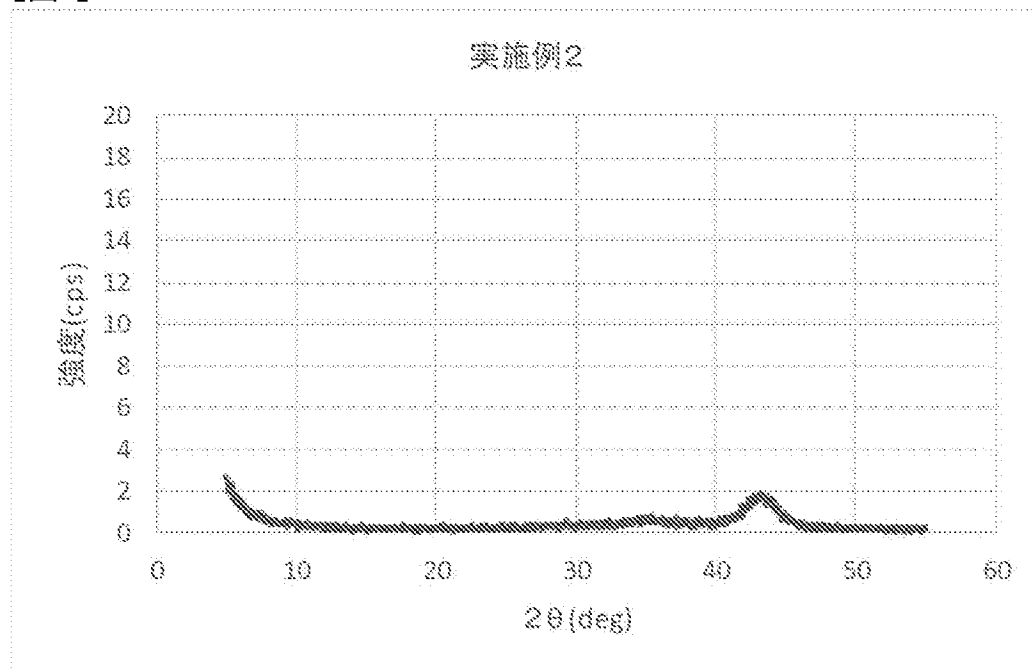
表面及び繊維間の少なくともいずれかに含む繊維品。

[請求項9] 請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の複合酸化物粒子を含む樹脂成形品。

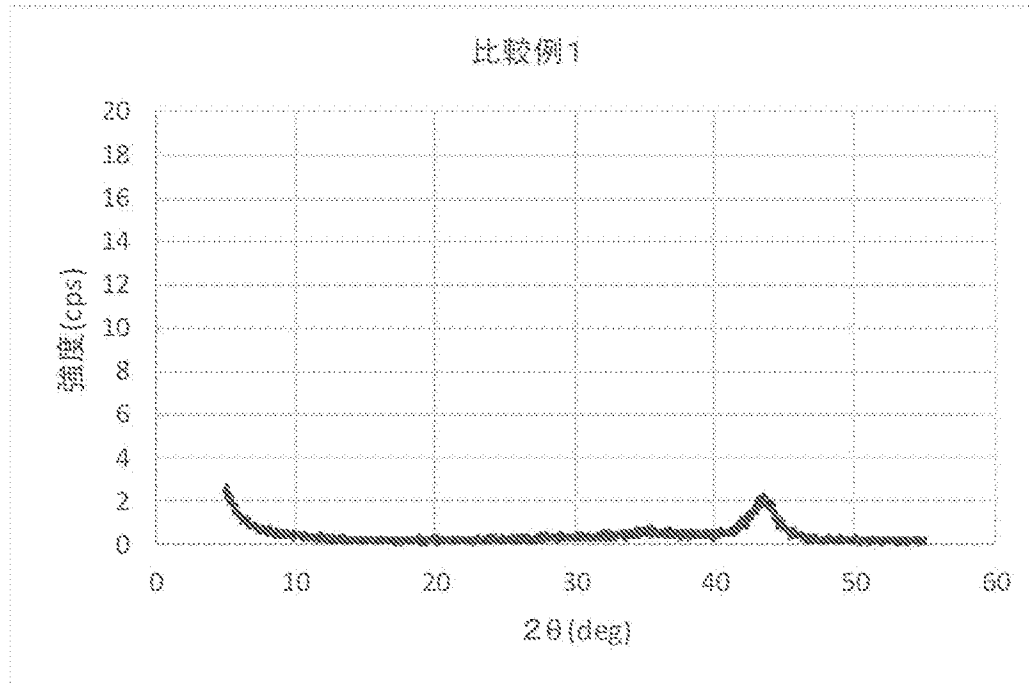
[図1]



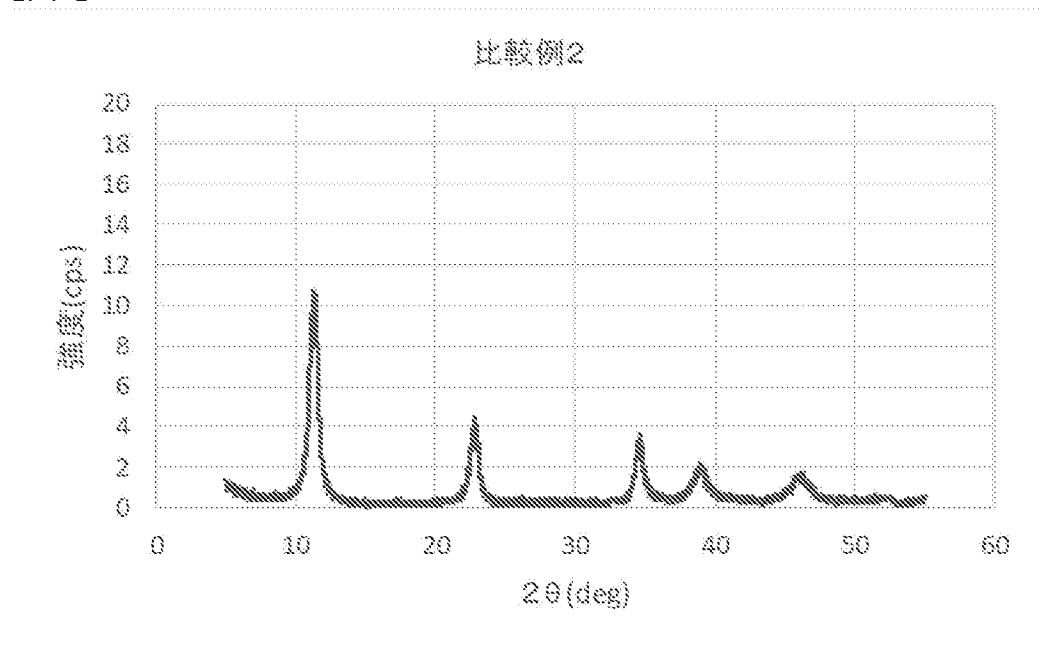
[図2]



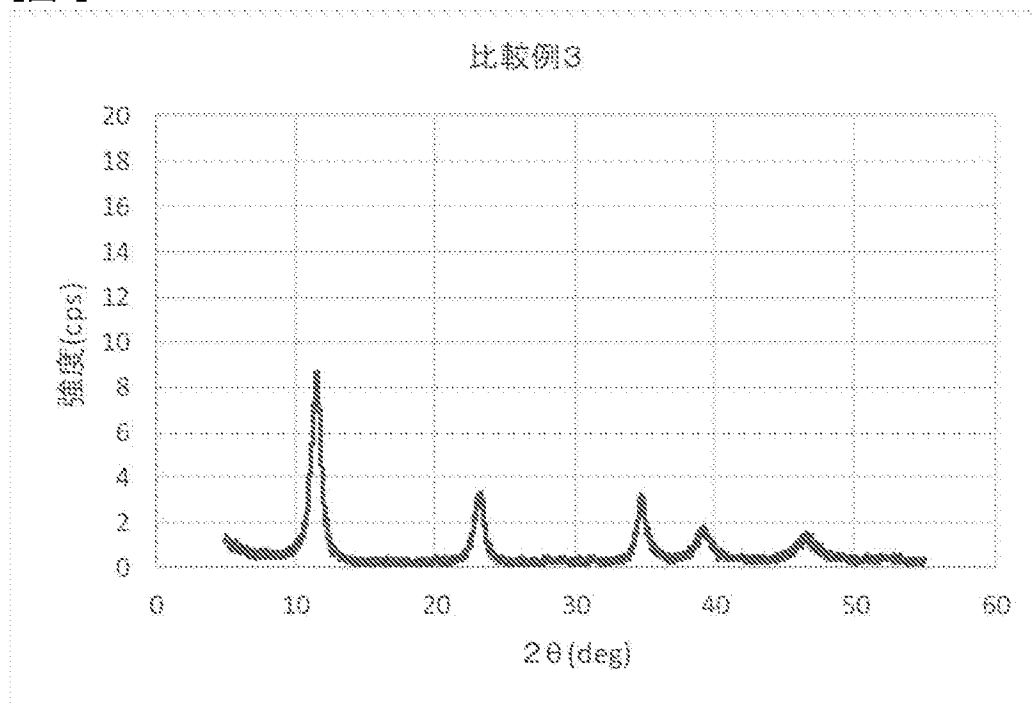
[図3]



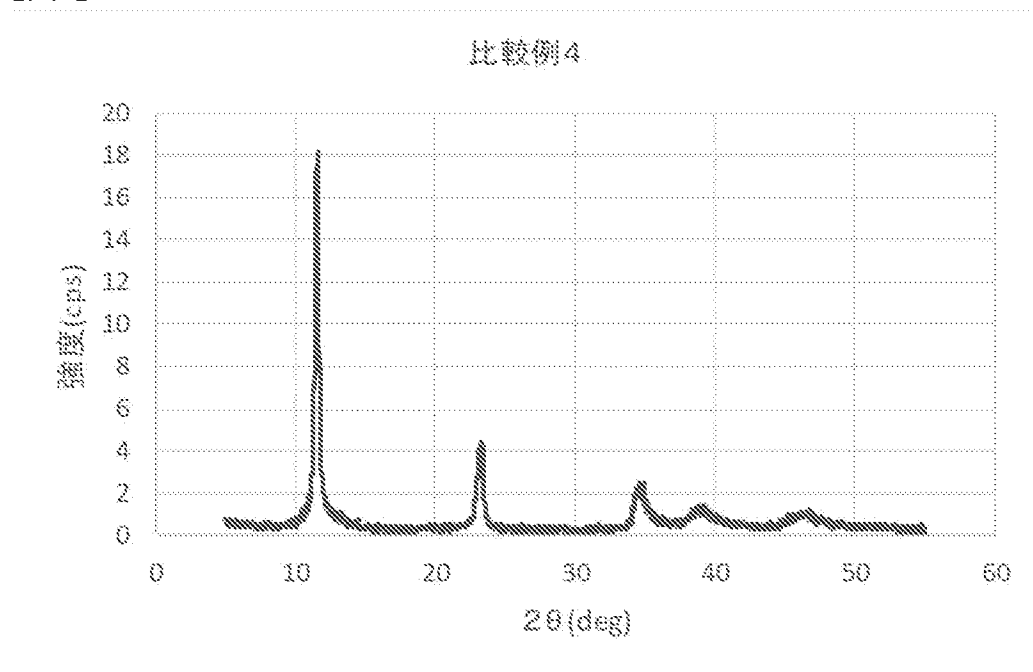
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/16(2006.01)i; D06M 11/44(2006.01)i; D06M 11/45(2006.01)i; A61L 9/01(2006.01)i

FI: C01F7/16; A61L9/01 B; D06M11/44; D06M11/45

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)

C01F7/16; D06M11/44; D06M11/45; A61L9/01

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
Y	JP 2017-119256 A (JDC CORPORATION) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, paragraphs [0020]-[0030], example 1	1-9
Y	JP 2009-173535 A (TODA KOGYO CORP.) 06 August 2009 (2009-08-06) claims, paragraphs [0020]-[0030], example 1	1-9
Y	US 2018/0162746 A1 (KRUMHANS�, James L.) 14 June 2018 (2018-06-14) claims, paragraph [0023]	1-9
Y	JP 2001-316329 A (LION CORP.) 13 November 2001 (2001-11-13) claims, paragraphs [0039]-[0043]	6, 7
Y	US 6602838 B1 (COCNIS DEUTSCHLAND CMBH & CO. KG) 05 August 2003 (2003-08-05) claims, paragraph [0011]	6, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
15 March 2021 (15.03.2021)

Date of mailing of the international search report
23 March 2021 (23.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/047966

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-119256 A	06 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 2009-173535 A	06 Aug. 2009	US 2010/0298133 A1 claims, paragraphs [0001], [0065] WO 2009/084208 A1 EP 2226308 A1 KR 10-2010-0108349 A	
US 2018/0162746 A1	14 Jun. 2018	(Family: none)	
JP 2001-316329 A	13 Nov. 2001	(Family: none)	
US 6602838 B1	05 Aug. 2003	WO 2000/002983 A1 DE 19830267 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 7/16(2006.01)i; D06M 11/44(2006.01)i; D06M 11/45(2006.01)i; A61L 9/01(2006.01)i FI: C01F7/16; A61L9/01 B; D06M11/44; D06M11/45										
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）） C01F7/16; D06M11/44; D06M11/45; A61L9/01										
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 <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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年									
日本国登録実用新案公報	1994-2021年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
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								
Y	JP 2017-119256 A（日本国土開発株式会社）06.07.2017（2017-07-06） 特許請求の範囲、[0020] - [0030]、実施例1	1-9								
Y	JP 2009-173535 A（戸田工業株式会社）06.08.2009（2009-08-06） 特許請求の範囲、[0020] - [0030]、実施例1	1-9								
Y	US 2018/0162746 A1（KRUMHANS, James L.）14.06.2018（2018-06-14） Claims, [0023]	1-9								
Y	JP 2001-316329 A（ライオン株式会社）13.11.2001（2001-11-13） 特許請求の範囲、[0039] - [0043]	6, 7								
Y	US 6602838 B1（COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG）05.08.2003（2003-08-05） Claims, [0011]	6, 7								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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										
国際調査を完了した日 15.03.2021		国際調査報告の発送日 23.03.2021								
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 小野 久子 4G 4035 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

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/JP2020/047966

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-119256	A	06.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-173535	A	06.08.2009	US 2010/0298133	A1
				Claims, [0001], [0065]	
				WO 2009/084208	A1
				EP 2226308	A1
				KR 10-2010-0108349	A
US	2018/0162746	A1	14.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	2001-316329	A	13.11.2001	(ファミリーなし)	
US	6602838	B1	05.08.2003	WO 2000/002983	A1
				DE 19830267	A1