

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4312056号
(P4312056)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 L 9/12 (2006.01)

A 6 1 L 9/01 (2006.01)

A 6 1 L 9/12

A 6 1 L 9/01

H

A 6 1 L 9/01

J

A 6 1 L 9/01

R

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-563608 (P2003-563608)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月23日(2003.1.23)
 (65) 公表番号 特表2005-515844 (P2005-515844A)
 (43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/000641
 (87) 国際公開番号 W02003/063920
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日(2003.8.7)
 審査請求日 平成18年1月19日(2006.1.19)
 (31) 優先権主張番号 102 03 339.0
 (32) 優先日 平成14年1月29日(2002.1.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 102 11 165.0
 (32) 優先日 平成14年3月14日(2002.3.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 504286427
 エア エ デーエスアーエルエル
 A I R & D - S a r l
 フランス国 ロスハイム シュマン ド
 ラ フィッシュフッテ 12
 12, chemin de la Fi
 schhutte, F-67190 R
 osheim, France
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気中の悪臭物質の除去もしくは減少

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性基を有するマレイン酸化された又はエポキシ化された架橋ポリマーであり水を含有する液体で膨潤された連続気泡のスポンジ構造を有する架橋ポリマーからなることを特徴とする、空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 2】

前記連続気泡のスポンジ構造が水を 10 質量%まで含有する、請求項 1 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 3】

前記連続気泡のスポンジ構造が、さらにアルコールを含有する、請求項 1 又は 2 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

10

【請求項 4】

前記アルコールが、ポリプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールのいずれかである、請求項 3 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 5】

架橋ポリマーが、400を上回る分子量を有し、マレイン酸化された又はエポキシ化されたポリマー及び架橋剤としてのポリアミンの反応生成物である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 6】

前記ポリマーがポリジオレフィンである、請求項 5 記載の空気中の悪臭物質の除去、減

20

少、又はマスキング剤。

【請求項 7】

ポリジオレフィンがポリブタジエン又はポリデカジエンである、請求項 6 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 8】

さらに液状の活性な薬剤が架橋ポリマー上に吸着されてスポンジ状組成物を形成し、それにより活性な薬剤がスポンジ状組成物からゆっくりとかつ一様に放出されかつ蒸発し、ついで悪臭物質と反応するかもしくはこれをマスキングすることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 9】

前記の活性な薬剤がスポンジ状組成物中に 10 ~ 90 質量%の量で含まれている、請求項 8 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【請求項 10】

前記の活性な薬剤がアルデヒド、ケトン、アルコール、エステル、テルペン又は天然精油である、請求項 8 又は 9 記載の空気中の悪臭物質の除去、減少、又はマスキング剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気中の悪臭物質を除去するためもしくは減少させるための、連続気泡のスポンジ構造を有している吸着剤の使用に関する。

【0002】

ガス洗浄により空気中の悪臭物質を除去するためもしくは減少させるために、実地において多様な方法が使用されている。その幾つかは、大きな表面積を有する固体物質の、ガス状物質を吸着し、ひいてはより長期間に亘り結合する能力が利用される。こうして、例えば無機質担持材料、ペーパーウェブ及び活性炭がフィルター装入物質として、空気流及び排気流から揮発性不純物を除去するために使用される。

【0003】

他の原理は、粉末、吸い取り紙、吸収性ポリマー又は高多孔性の粘土グラニュールを、悪臭物質と反応することができるか又はこれらの物質をマスキングすることができる活性な薬剤で含浸することにある。汚染された空気により貫流又は溢流される場合に、これらはこれらの活性な薬剤を再びゆっくりと放出し、それによりその作用を展開することができる。

【0004】

ところで、悪臭物質を直接結合することができる並びに空気中の悪臭物質と反応するかもしくはこれらの物質をマスキングすることができる活性な薬剤を吸着及び脱着することができる、単純に製造可能で高度に有効な吸着剤を提供するという課題が本発明の基礎となっていた。

【0005】

この課題は、空気中の悪臭物質を除去するためもしくは減少させるための、親水性基を有している架橋されたマレイン酸化された又はエポキシ化されたポリマーの使用により解決され、前記ポリマーは液体で膨潤されており、かつこの液体と一緒に連続気泡のスポンジ構造を形成してあり、その際にスポンジ状組成物が水及び場合によりアルコールを含有している。

【0006】

マレイン酸化された又はエポキシ化された架橋ポリマーは、親水性基を有しているポリマーと架橋剤との架橋された反応生成物である。適している親水性基を有しているポリマーは、マレイン酸化された又はエポキシ化されたポリマー、例えば分子量 400 ~ 10000 を有するポリジエン、例えばポリブタジエン、ポリデカジエン及び不飽和脂肪酸、例えば大豆油と、無水マレイン酸との反応生成物、さらにオレフィン、例えばエチレンと無水マレイン酸とのコポリマー並びにエポキシ化されたポリブタジエンである。また炭水

10

20

30

40

50

化物、例えば架橋されたフルクトース及びデンプンもポリマーとして使用されることができる。好ましい架橋剤は、2又は3個のアミノ基を有するポリアミン、特にポリオキシアルキレンポリアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミン及びポリオキシプロピレントリアミンである。ポリアミンに加えて、尿素、ポリエチレンジイミン、エピクロロヒドリン、トリエチレングリコール並びに酸化亜鉛、酢酸亜鉛及び水酸化カルシウムが架橋剤として作用することができ、その際に、後者は2つの無水マレイン酸-基と共に安定な錯体を形成すると思われる。親水性基を有している好ましい架橋ポリマーの製造は、マレイン酸化されたもしくはエポキシ化されたポリマーとポリアミンとの縮合により、好ましくはアルコール性溶液中で、特にジプロピレングリコール中で、高められた温度、好ましくは40°~60°で行われる。ここでも、ポリマー対架橋剤の好ましいモル比は20:1~10:1、特に8:1~1:1である。1:1近くの低いモル比の場合に強い架橋が得られ、このことは、相対的に強靱かつ緻密なスポンジ状組成物をもたらす。縮合は、添加剤、例えば膨潤させる作用のある及び表面活性な液体、特に活性な薬剤の存在で実施される。親水性基として、特にポリオキシアルキレンポリアミンに由来している-CRHO-基、それに加えてマレイン酸化された架橋ポリマーの無水マレイン酸-基及びカルボキシル-基もしくは-NRCO-基、並びにエポキシ化された架橋ポリマーのエポキシ基もしくは-COH-CNRC-基が作用する。

【0007】

架橋ポリマーは表面活性な液体と一緒に、別の液体及び特に気体を吸着することができる、連続気泡のスポンジ構造を形成する。この構造はその際にその質量の4倍よりも多い、かなりの場合にそれどころか10倍よりも多い揮発性の異種物質を吸収することができる。架橋ポリマーは、細孔を有する三次元ネットワークを有し、このネットワーク中に揮発性の異種物質は吸い取られかつ吸着されるので、ポリマーはスポンジのように膨潤する。膨潤された状態で、三次元ネットワークは平均して1~1000nm³、好ましくは3~200nm³の体積を有する単位格子からなる。

【0008】

本発明による架橋ポリマーは直接にか又は間接的に、空気中の悪臭物質、例えばアンモニア、硫化水素、塩素、フェノール類、有機のアミノ-、硫黄-及びハロゲン化合物並びに揮発性の炭化水素を除去するためもしくは減少させるために使用される。

【0009】

本発明の第一の実施態様の場合に、架橋ポリマーは、空気から悪臭物質を吸着するため、ひいては除去するために直接使用される。その際に、ポリマーは既に液体で、水以外で、例えばパラフィン油、アルコール、グリコール又は表面活性な薬剤、例えばポリアルキレングリコール、好ましくはジプロピレングリコールで、ポリマーに対して5~1000質量%、特に50~500質量%の量でスポンジ状組成物へ膨潤されているべきである。ポリマーに対して0.5~5質量%の量の、吸着を促進する微細に分配された固体、例えばシリカゲル、酸化亜鉛又はケイ酸塩並びに防炎加工剤として糖及び/又は有機臭素化合物の添加も好都合である。

【0010】

また、ポリマーに対して2~400質量%の量で、悪臭物質と反応しかつそれと化学的に結合することができる固体又は液体、例えばアスコルビン酸、没食子酸、亜鉛グルコネート、乳酸カルシウム、サリチル酸ベンジル、シス-3-ヘキセンサリチレート、ブチルヒドロキシトルエン及びトコフェロールの添加が好ましい。

【0011】

挙げられた固体及び液体は、ポリマーの製造の際に既に添加されることができるか又は引き続いてこれらのポリマーと混合されることができる。

【0012】

空気から悪臭物質を除去するために、この空気を、例えば排気管又は煙突(Kamin)中でポリマー層又はポリマー粒子に通すことができる。これらのスポンジ状構造に基づいて、これらはフィルターとして直接作用させることもできる。0.5~500µmの直径を有

10

20

30

40

50

する微細な小滴の形で分配された液体中の乳濁液としてポリマーを表面上に噴霧することも可能であり、この表面を汚染された空気が通り過ぎていく。

【 0 0 1 3 】

架橋ポリマーは、悪臭物質を吸い取りかつ結合させるスポンジのようなそれらのネット状構造に基づいて作用する。特定の時間後に、その期間は単純な試験により算出されることができる、ポリマーは飽和しており；これらについて例えば酸浴中で再生されることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の第二の好ましい実施態様の場合に、架橋ポリマーに活性な薬剤が負荷され、かつこの薬剤とスポンジ状組成物を形成する。活性な薬剤は、それからゆっくりとかつ一様に放出され、ついで悪臭物質と反応することができるか、この物質を減少させるかもしくはマスキングすることができる。

10

【 0 0 1 5 】

活性な薬剤はたいいてい、悪臭物質と反応することができるか又は香料として不快な臭いを遮へいしかつマスキングする液体アルデヒド、アルコール、ケトン、テルペン又はエステルである。適している液体の例は、バニリン、オイゲノール、チモール、グラニオール、シトロネロール、ユーカリプトール、ジャスモナル(Jasmonal) H、リナノール(Linanol)、メントール、クマリン、シトラール、 α -ピネン、アルデヒド C 7 ~ C 1 2、酢酸ネリル、酢酸リナリル、ブチルヒドロキシトルエン及びサリチル酸ベンジルエステル、さらに天然精油、例えば樹脂油、並びにこれらの液体の混合物である。

20

【 0 0 1 6 】

好ましくは、活性な薬剤は重合又は縮合により架橋ポリマーを製造する際に出発物質に添加される。また架橋ポリマーを活性な薬剤に浸漬し、ひいては膨潤させることができる。活性な薬剤は、スポンジ状組成物中に、10 ~ 90 質量%、特に40 ~ 80 質量%の量で含まれているべきである。

【 0 0 1 7 】

ここでも、スポンジ状組成物は、添加剤、水以外、例えば防炎加工剤、例えば糖、アゾジカルボンアミド及び臭素化合物、さらにベーキング(Verbacken)を阻止するためのおがくず又は他の粉末、溶剤、例えばアルコール並びに活性な薬剤の放出を促進する昇華助剤を含有してよい。

30

【 0 0 1 8 】

スポンジ状組成物を製造する際の出発物質の典型的な組成は次のようである：

マレイン酸化されたポリマー： 14 - 30 質量%

架橋剤： 0 . 2 - 5 質量%

水： 10 質量% まで

防炎加工剤： 1 - 20 質量%

活性な薬剤： 残余

活性な薬剤が使用している架橋ポリマーと、極めてゆっくりと過ぎずかつ作用期間の間に一様にスポンジ状組成物から放出され、かつその作用が少なくとも3日間、好ましくは少なくとも1週間及び特に1ないし6ヶ月間に亘って保持するように調整されていることが本質的である。放出された活性な薬剤は、悪臭物質と気相中で反応することができ、かつその際に悪臭物質を空気から除去するかもしくは減少させることができる。例えば硫化水素又はアンモニア及びアルデヒドの間の、本来の化学反応に加えて、その際に静電力又はファンデルワールス力により結合することもでき、それにより臭気認知は少なくとも低下される。さらに、活性な薬剤は不快な臭いをマスキングすることもでき、及び/又は特別な香料組成物として不快な臭気を遮へいすることもでき、かつ香気を放つこと(Beduftung)を達成することもできる。使用目的に応じて、活性な薬剤を含有するスポンジ状組成物は、クラム(Kruemel)、チップ(Spaene)、グラニュール、球、ダイス、ストリップ又はプレートとして存在する。

40

【 0 0 1 9 】

50

もちろん、双方の実施態様は互いに組み合わせられることもできる。

【0020】

次の実地上の適用が可能である：

ゴミ捨て場の場合に、その上で悪臭を放つゴミもしくはヘドロ(Schlamm)は土壌で覆われている。スポンジ状組成物は例えばチップとしてゴミと混合され、その際に 1 m^2 当たり活性な薬剤 $10 \sim 100\text{ g}$ が利用される。

【0021】

動物飼育施設、畜舎、污水容器又は動物園において、その際にスポンジ状組成物はブロック、プレート、ストリップ又はクラムの形で格子又はネット上に置かれる(aufgelegt)。これらは天井に直接吊されることができが；しかし好ましくは複数の格子が相互に重なり合つか又は隣り合つか(Gestell)上に配置される。この枠は、空間中又は入口通気縦坑中に取り付けられる換気箱(Ventilationskasten)中に組み込まれることができる。この中で吸い込まれた新鮮空気は活性な薬剤の蒸発を引き起こす。

【0022】

密閉された空間中、例えば病院、老人ホーム及び特にホテル及びレストランの部屋、滞在空間、ホール、キッチン及びトイレ中。その際に、スポンジ状組成物はクラム、ストリップ、プレート又はブロックの形で空調縦坑中に直接に導入されることができが；しかし好ましくはこれらは格子又はネット上に置かれる。これらはまたしても相互に重なり合つか換気箱中の枠上に導入されることができ。

【0023】

公共交通機関、例えば鉄道 - 、市街電車 - 、地下鉄 - 車両、バス並びに海上乗り物及び飛行機において。ここでも、スポンジ状組成物はクラム、ストリップ、プレート又はブロックの形でネット又は格子上に置かれ、かつこれらは相互に重なり合つか交通機関の通気縦坑中へ導入される枠中に配置されることができ。

【0024】

地下鉄の駅において、そこでスポンジ状組成物は例えばプラットホームとレール領域との間の縁に取り付けられることができる。

【0025】

工業施設において、その際にスポンジ状組成物は排気煙突もしくは空気入口開口部中又は処理空気のための吹込装置へ取り付けられている。激しい汚染を考慮に入れるべきである場合(例えば加硫施設の場合に)又はポリマーマトリックスを傷つけうる高い温度を有する排気が生じる場合には、活性な薬剤は空間の中へ吹き込まれるか又は側面に取り付けられた取付部から減圧により吸い込まれることができ、そこで排気と混合し、かつ悪臭物質と反応することができる。

【0026】

強制換気が行われない場所でも、スポンジ状組成物は別個に取り付け可能で特殊に製造された換気機中で使用されることができ、これはついで流出している薬剤の様な分布の達成が努力される。

【0027】

実施例

例 1

マレイン酸化されたポリブタジエン 10 g (無水マレイン酸との液状のポリブタジエンからの反応生成物 - Revertex社のLITHENE) を、 50 でジプロピレングリコール 40 g と混合した(混合物 A)。ポリオキシプロピレンジアミン 3 g (MG 400) を室温でジプロピレングリコール 45 g と混合した(混合物 B)。混合物 A 及び B を平たい容器中で 40 で 15 min に亘って水 1 g 及びWacker社のSurfactant LRI 1 g (ポリプロピレングリコール 26% 、ポリエチレングリコール 40% 、ブチルエチルグリコール 26% 及び水素化ヒマシ油 8% からなる混合物)と一緒に攪拌した。

【0028】

得られた、スポンジ状に膨潤されたポリマーを、空気中の悪臭物質を減少させるための

10

20

30

40

50

フィルターとして直接使用した。

【 0 0 2 9 】

例 2

2 . 5 1 - 反応器中で、1 0 , 0 0 0 の M G を有するデンプン 1 0 0 g を水 3 0 0 m l 中に溶解させた。触媒として水素化ホウ素ナトリウム 1 g 、活性な薬剤としてアルデヒド 1 0 0 g 及びSurfactant LRI 2 0 g を攪拌導入した。室温で 2 0 0 rpm で 2 時間攪拌した後、架橋剤としてエピクロロヒドリン 3 0 m l を 1 0 0 rpm で攪拌しながら添加した。混合物はゲル化し、スポンジ状組成物が得られた。これをグラムへ粉碎し、デンプンを酵素的に分解し、ひいてはスポンジ状組成物の分解及び活性な薬剤の放出を促進するアミログルコシダーゼ 4 0 0 m g と混合した。グラムを土壌と混合し、ゴミ捨て場上に施与した。

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ロベール ヴェスト

フランス国 ロスハイム シュマン ド ラ フィッシュフッテ 1 2

審査官 樺澤 朝美

(56)参考文献 特表平 0 9 - 5 0 4 2 2 1 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 4 7 2 8 7 (J P , A)

国際公開第 0 0 / 2 4 4 3 4 (W O , A 1)

国際公開第 0 1 / 7 8 7 9 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A61L 9/00-9/22

C11B 9/00