(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3562668号

(P3562668)

(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
A61L	9/01	A61L	9/01	H
A23G	3/30	A23G	3/30	
A61K	7/28	A61K	7/28	
A61K	7/32	A61K	7/32	
		A61L	9/01	P

請求項の数 1　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-212999
(22)出願日　平成7年7月31日(1995.7.31)
(65)公開番号　特開平9-38183
(43)公開日　平成9年2月10日(1997.2.10)
審査請求日　平成12年10月6日(2000.10.6)
審判番号　不服2003-20693(P2003-20693/J1)
審判請求日　平成15年10月24日(2003.10.24)

早期審理対象出願

(73)特許権者　000169466
高砂香料工業株式会社
東京都大田区蒲田五丁目３７番１号
(74)代理人　100100734
弁理士　江幡　敏夫
(72)発明者　根岸　紀
茨城県つくば市吾妻４丁目１０番地の３
１０２棟１０４号
(72)発明者　小澤　哲夫
茨城県つくば市吾妻１丁目１７番地の１
４０３棟３１２号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】消臭剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水酸基が酸化されてケトンとなる構造を持つ芳香環に直接結合されたフェノール性水酸基を２以上有するフェノール性化合物と、該フェノール性化合物をキノン構造を有する化合物に酸化する酵素とを少なくとも含有する消臭剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は消臭剤組成物に関し、さらに詳しくは口臭、冷蔵庫内の臭い、ペットや家畜に由来する臭い、工場内の臭い、あるいは工場廃液中の悪臭など、人にとって悪臭と感じられる環境の臭いを消去する為に使用する消臭剤組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

例えば、冷蔵庫内などの臭い、口臭、家畜の臭いなど、私たちの周りにはいろいろな臭いが存在し、その臭いが人に不快感を与えるため、その臭いを消去する工夫がいろいろとなされており、その消臭方法の一つとして、悪臭をもたらす原因である物質を吸着除去する方法が知られている。このような消臭用物質として、例えば、活性炭、カテキンを含有するお茶が知られている。

【０００３】

しかし、活性炭は微量な物質を十分に除去することができないうえに、食品など人の口内

にふくませるものには使用できず、さらに多量の物質を吸着した後の活性炭を廃棄すると地球環境の悪化を招く原因となるという、不都合さがある。その点、カテキン等の天然に存在する物質は地球環境に優しく、チューインガムなどに配合し、口臭を除去することが可能であるが、消臭効果の点では十分ではないという欠点がある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、消臭効果に優れ、地球環境に優しい消臭剤組成物を開発することが本発明の課題である。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カテキン類等のフェノール性化合物が消臭効果を有する点に着目し、鋭意研究した結果、これらの化合物にポリフェノールオキシダーゼを共存させると、消臭効果が驚くほど向上するという知見を得、遂に本発明に到達したものである。

【０００６】

即ち、フェノール性化合物の消臭作用は、それらの化合物がその環境中の酸素又は酸化酵素によって酸化されて反応性の高いキノン構造になり、それらがさらに悪臭物質と反応して消臭効果を奏するものと推定されるが、本発明においては、ポリフェノールオキシダーゼを積極的に共存させることにより、この自動酸化を促進させ、短時間で、しかも高い消臭率で悪臭を消去できると推定される。

【０００７】

以下、本発明を詳しく説明する。本発明は、水酸基が酸化されてケトンとなる構造を持つ芳香環に直接結合されたフェノール性水酸基を２以上有するフェノール性化合物と、該フェノール性化合物をキノン構造を有する化合物に酸化する酵素を少なくとも含有することを特徴とする消臭剤組成物である。

【０００８】

本発明の消臭剤組成物の一方の成分は、水酸基が酸化されてケトンとなる構造を持つ芳香環に直接結合されたフェノール性水酸基を２以上有するフェノール性化合物(以下、フェノール性化合物と略称することがある)であり、ここでいうフェノール性水酸基とは、ベンゼン等の芳香環に直接結合された水酸基を意味する。芳香環としては、水酸基が酸化されてケトンとなる構造を持つものであれば、どのようなものでもよいのであり、例えば、ベンゼン、ピリジン、チオフェン、ナフタレン、ビフェニル等が挙げられるが、ベンゼンがより好ましい。

【０００９】

フェノール性化合物としては、例えば、カテコール、４－メチルカテコール、５－メチルカテコール、レゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、５－メチル－レゾルシノール、ハイドロキノン等のジフェノール類；４，４'－ビフェニルジオール、３，４'－ビフェニルジオールなどのビフェニルジオール類；（＋）カテキン、（－）エピカテキン、（－）エピガロカテキン、エピカテキンガレートなどのカテキン類、ドーパ、ドーパミン、クロロゲン酸、コーヒー酸、パラクマル酸、チロシンなどのカテコール誘導体などを挙げることができる。なかでも、カテコール、カテキン類、及びクロロゲン酸が好ましく、特にカテキン類、クロロゲン酸が好ましい。これらの化合物は、２種類以上共存させてもよい。

【００１０】

本発明の消臭剤組成物のもう一方の成分であるフェノール性化合物を酸化する酵素は、上記フェノール性化合物をキノン構造を有する化合物に酸化する作用を有する酵素、あるいは当該作用と共に、フェノール性水酸基を付加させ、キノンに酸化させる作用を有する酵素を意味する。この作用を有する酵素であれば、どのようなものでもよいが、例えば、ポリフェノールオキシダーゼ、モノフェノールオキシダーゼ、過酸化水素を生成するオキシダーゼ及びパーオキシダーゼを挙げることができる。より具体的には、ラッカーゼ、チロシナーゼ、グルコースオキシダーゼ、パーオキシダーゼを好ましいものとして挙げること

ができる。これらの酵素も２種類以上共存させてもよい。
【００１１】
また、本発明では、上記作用を有するかぎり、前記酵素を含有する物質又は組成物も本発明のフェノール性化合物を酸化する酵素の範囲内のものである。その例として、前記酵素を含む植物からの抽出物、前記酵素を含む微生物からの抽出物、あるいはそれら抽出物を含む粉末、例えばアセトンパウダーを例示できる。前記酵素を含む植物としては、リンゴ、ナシ、ゴボウなどの果物や野菜が好ましく、同様な微生物としては、マッシュルームやイロガワリなどのハラタケ属やヤマドリタケ属のきのこが好ましい。
【００１２】
これら酵素は市販されたものを使用することができるが、本出願前公知の方法を用いて調製することもできる。
【００１３】
本発明の消臭剤組成物には、前記２成分の他に、担体、安定剤、増量剤など常用の配合剤が添加・配合されていてもよい。
【００１４】
本発明の消臭剤組成物は悪臭物質を除去することができるが、その悪臭物質の例としては、メルカプタン等の含硫黄化合物あるいはインドール、スカトール、アミン類その他の含窒素化合物がある。
【００１５】
【発明の実施の形態】
本発明の消臭剤組成物を用いて消臭するには、該組成物を悪臭物質存在下に、接触反応させることにより達成されるが、通常は反応を容易に進行させるために混合することが望ましい。この際、水を共存させると反応が円滑に進行し、有利である。
【００１６】
その際の温度は、酵素反応が進行する範囲内であればどのような温度でもよく、酵素の種類により異なるが、通常、室温で混合すると反応が速やかに進行し、好ましい。また、所要時間は、これまた酵素の種類及び使用量により異なるが、通常数分間から数十時間までで十分である。その他の条件は、前記酵素反応が進行する環境に設定されるものであれが、特に制限されるものではない。
【００１７】
【実施例】
以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。
【００１８】
参考例１
フェノール性化合物を酸化する酵素の一調製法として、アセトンパウダーの調製法を以下に示す。
植物あるいはきのこ（下記実施例のリンゴやゴボウ等）１００ｇに－２０℃のアセトン４００ｍｌを入れてミキサーで磨砕した後、吸引濾過した。残渣は５℃の８０％アセトン５００ｍｌで十分に洗浄し、さらにアセトンを除去後、凍結乾燥して粉末にしてアセトンパウダーを得た。
【００１９】
実施例１～６
３０ｍｌのバイアル瓶に下記表１記載の市販の酵素製品（SIGMA Chemical Co.製）、水１ｍｌ及び悪臭物質であるCH_3SNaの約１５％水溶液を２μｌ入れ、さらに表１記載の市販の基質（フェノール性化合物）２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを加え、手で振盪した。表１記載の時間、振盪あるいは放置すると反応液の色が変化した。このバイアル瓶内のガス１０ｍｌを検知管〔ガステック（株）〕に通して、ガス内に残存する悪臭物質の濃度を測定した。結果を表１に示す。
【００２０】
【表１】

	酵素		基質	反応時間	検知管	消臭率
	種類	添加量(ml)				
実施例１	チロシナーゼ*1	1	カテコール	10分以下	0	100
実施例２	同	1	(-)エピカテキン	3 時間	0	100
実施例３	同	1	クロロゲン酸	4.5時間	0	100
実施例４	同	1	ドーパ	1.5時間	0	100
実施例５	パーオキシダーゼ*2	0.4	カテコール	1.5時間	0	100
実施例６	グルコースオキシダーゼ*3と	0.2	グルコースとクロロゲン酸	10分以下	0	100
	パーオキシダーゼ	0.04				
比較例１	――	――	クロロゲン酸	4.5時間	４８	0

注）酵素の製品番号；＊１：Ｔ-7755、＊２：Ｐ-8125、＊３：Ｇ-6125
検知管の数値は検知管内の変色部の目盛り値である。

【００２１】

実施例８～１４

３０ｍｌのバイアル瓶に上記のようにして調製したアセトンパウダー１０ｍｇ及び水１ｍｌを入れて懸濁させておき、それにCH_3 ＳＮａの約１５％水溶液２μｌを入れ、さらに表２記載の市販の基質２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを加え、手で１０分間振盪した。ついで、バイアル瓶内のガス１０ｍｌを検知管〔ガステック（株）〕に通して、ガス内に残存する悪臭物質の濃度を測定するとともに、実際に臭いをかいだ。結果を表２に示す。

【００２２】

【表２】

	酵素（アセトンパウダー）	基質	検知管	消臭率（％）	官能
比較例２	――	――	45	0	悪臭あり
比較例３	リンゴ	――	50	0	同
比較例４	――	クロロゲン酸	47	0	同
実施例８	リンゴ	同	0	100	悪臭なし
実施例９	ゴボウ	同	0	100	同
比較例５	――	(-) エピカテキン	47	0	悪臭あり
実施例10	ナシ	同	0	100	悪臭なし
実施例11	ゴボウ	同	0	100	同
比較例６	――	インスタントコーヒー	53	0	悪臭あり
実施例12	ゴボウ	同	0	100	悪臭なし
実施例13	ナシ	同	25	52.8	悪臭ややあり
実施例14	マッシュルーム	カテコール*4	0	100	悪臭なし

注）＊４：基質は40mg

【００２３】
実施例１５
クロロゲン酸２ｍｇとゴボウのアセトンパウダー１０ｍｇとを含むチュウイングガム（Ａ）３ｇを用意した。一方、比較のためにクロロゲン酸２ｍｇを含むチュウイングガム（Ｂ）３ｇも用意した。
すりおろしたニンニク０．５ｇを被験者（Ａ）の口に５分間含ませ口の中に臭いをつけた後、口を水ですすいだ。上記チュウイングガム（Ａ）を１０分間噛んだ後、ポリエステル製の袋に口からの呼気を集め、袋内の臭いを評価した。被験者（Ｂ）に対しチュウイングガム（Ｂ）を噛ませる以外は、同様な操作を行った。その結果、被験者（Ａ）の呼気は殆ど臭が消えているが、被験者（Ｂ）の呼気にはニンニク臭が残っていた。

【００２４】
実施例１６
クロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌとゴボウのアセトンパウダー４０ｍｇとを用意した。一方、比較のためにクロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを用意した。
すりおろしたニンニク０．５ｇを被験者（Ｃ）の口に５分間含んで口の中に臭いをつけた後、口を水ですすいだ。引き続いて、上記クロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌとゴボウのアセトンパウダー４０ｍｇとを口に５分間含んだ。口腔内をすすいだ後、実施例１６と同様な操作で被験者（Ｃ）の呼気を集め、臭いを評価した。被験者（Ｄ）に対しクロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを噛ませる以外は、同様な操作を行った。その結果、被験者（Ｃ）の呼気は殆ど臭が消えているが、被験者（Ｄ）の呼気にはニンニク臭が残っていた。

【００２５】
実施例１７
３０ｍｌのバイアル瓶にリンゴのアセトンパウダー１０ｍｇ、水１ｍｌおよび家畜の糞尿から分離した液２０μｌを入れておき、さらにクロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを加えて手で１０分間振盪した。ついでバイアル瓶内のガスの臭いを実際にかいだ。比較のために、リンゴのアセトンパウダー１０ｍｇを欠いたもの、クロロゲン酸２ｍｇの水溶液０．５ｍｌを欠いたもの、両方とも欠いたものの３種を用意し、同様に操作してガスの臭いを実際にかいだ。結果を表３に示す。

【００２６】
【表３】

	クロロゲン酸	アセトンパウダー	官能評価
比較例７	無し	無し	アミン臭が強い 糞尿の臭いあり
比較例８	有り	無し	アミン臭が消えたが メルカプタン臭が強く残った
比較例９	無し	有り	アミン臭が消えたが メルカプタン臭が強く残った
実施例17	有り	有り	臭いが消えた

【００２７】
【発明の効果】
本発明の消臭剤組成物を用いる消臭方法は、消臭用基材であるフェノール性化合物をこれ

を酸化する酵素と共存させることにより、活性化して用いるため、短時間に反応が進行し、優れた消臭効果を奏する。本消臭剤組成物を口臭の消去に用いる場合、酵素として野菜やきのこなどの食物を用いることにより、極めて安全性の高い消臭方法となる。また、環境中の悪臭を消去する場合にも環境汚染の問題を起こすことがない。

フロントページの続き

合議体
審判長　多喜　鉄雄
審判官　岡田　和加子
審判官　西村　和美

(56)参考文献　特開昭６３－３０９２６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－５５５２（ＪＰ，Ａ）