

(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
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199756 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/22 (2006.01) *C07C 211/13* (2006.01)
A61L 9/01 (2006.01) *C07C 243/28* (2006.01)
A61L 9/16 (2006.01) *C07C 279/00* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066890
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 7 日(07.06.2016)
- (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 2015-119588 2015 年 6 月 12 日(12.06.2015) JP
特願 2015-119682 2015 年 6 月 12 日(12.06.2015) 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 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 晃治(SUGIURA Koji); 〒4550026 愛
知県名古屋市中区昭和町 8 番地 東亜合成株式
会社内 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: KETONE-BASED GAS ADSORBENT, GAS ADSORBENT COMPOSITION, AND DEODORANT PROCESSED GOODS

(54) 発明の名称: ケトン系ガス吸着剤、ガス吸着剤組成物及び消臭性加工品

(57) Abstract: The ketone-based gas adsorbent according to the present invention is characterized by containing a primary amine compound. The primary amine compound is preferably at least one selected from the group consisting of hydrazide compounds, aminoguanidine compounds, and polyamines.

(57) 要約: 本発明のケトン系ガス吸着剤は、第一級アミン化合物を含むことを特徴とする。第一級アミン化合物は、ヒドラジド化合物、アミノグアニジン化合物及びポリアミンからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。



WO 2016/199756 A1

明 細 書

発明の名称：

ケトン系ガス吸着剤、ガス吸着剤組成物及び消臭性加工品

技術分野

[0001] 本発明は、ケトン系ガスを吸着する吸着剤及びそれを含むガス吸着剤組成物並びに消臭性加工品に関する。

背景技術

[0002] 近年、日常生活において臭気に対する関心が高まっており、不快臭又は悪臭を低減するために、室内置き型やスプレータイプの消臭製品が提案されている。また、壁紙、カーテン、カーペット、マット、ソファ、フィルター、衣類等に消臭効果を付与した様々な消臭製品も製品化されている。これらの消臭製品には、不快臭又は悪臭の種類によって、特定の吸着剤が用いられている。不快臭成分の1種であるケトンは、タバコの煙、体臭（汗臭、口臭等）、ペット臭、カビ臭、塗料臭、印刷臭等の各種の臭気に含まれている。特に、ジアセチル、2，3－ペンタンジオン、2，3－ヘキサジオン等は、中年男性特有の汗臭成分として知られており、アセトン、アセト酢酸、 β －ヒドロキシ酪酸等は、体臭成分として知られるケトン体であり、いずれも不快な臭気である。

[0003] 従来、不快臭又は悪臭の成分を低減するための吸着剤として、活性炭が多用されてきたが、活性炭は色調が黒色であることや、物理吸着性しか発揮しないことから、様々な用途において汎用的吸着剤としての使用は困難である。物理吸着の欠点は、ガス成分は何でも吸着することから、開放空間では悪臭以外のガスを吸着し続けることで直ぐに飽和してしまうことである。更に、吸着量が飽和したり環境温度が上がったりすると、一旦吸着したガスを放出するために悪臭源にもなることがあり、取り替えられる製品にしか使用することができない。そこで、化学吸着性を有する吸着剤が開発されている。

[0004] ケトン系ガスを化学吸着する吸着剤として、例えば、特許文献1には、ア

スコルビン酸脂肪酸エステル化合物を含有する体臭抑制剤が開示されている。特許文献2には、植物抽出物を含む生理臭消臭用組成物が開示されている。特許文献3には、酸化還元酵素、転移酵素、加水分解酵素、脱離酵素、異性化酵素及び合成酵素からなる群から選ばれる少なくとも2種の酵素（複合酵素）を担持した担体を含む吸着剤が開示されている。更に、特許文献4には、活性炭をイオン交換樹脂で被覆してなる脱臭剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-55124号公報

特許文献2：特開2001-198200号公報

特許文献3：特開2005-246374号公報

特許文献4：特開2011-254853号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、例えば、特許文献1に開示されたアスコルビン酸脂肪酸エステル化合物等の吸着剤は、ケトン系ガスの吸着効果が不十分であり、熱可塑性樹脂等と併用して樹脂成形品を得る際の耐熱性に関しても問題がある。一般に、十分な吸着効果を得るためには、吸着剤を多量に使用する必要があるが、吸着剤を多量に使用して樹脂成形品を得ようとする、着色や変色が生じ、吸着効果が低下する。

本発明の目的は、ケトン系ガスの化学吸着性能が高く、加工性及び耐熱性に優れるケトン系ガス吸着剤及びガス吸着剤組成物並びにケトン系ガスの化学吸着性能に優れた消臭性加工品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者が鋭意検討した結果、第一級アミン化合物を含むガス吸着剤が優れた吸着性能を有することを見出し、本発明を完成させた。

本発明は次の通りである。

1. 第一級アミン化合物を含むことを特徴とするケトン系ガス吸着剤。
2. 上記第一級アミン化合物が、ヒドラジド化合物、アミノグアニジン化合物及びポリアミンからなる群より選択される少なくとも1種である上記項1に記載のケトン系ガス吸着剤。
3. 上記アミノグアニジン化合物が、アミノグアニジン硫酸塩又はアミノグアニジン塩酸塩である上記項2に記載のケトン系ガス吸着剤。
4. 上記ケトン系ガス吸着剤は、上記第一級アミン化合物が、無機粉体に担持されてなる複合物である上記項1乃至3のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤。
5. 上記無機粉体が、ケイ酸塩化合物、4価金属リン酸塩化合物、シリカゲル及びゼオライトから選ばれた少なくとも1種である上記項4に記載のケトン系ガス吸着剤。
6. 上記無機粉体のBET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記項4又は5に記載のケトン系ガス吸着剤。
7. 上記第一級アミン化合物と上記無機粉体との質量比が5 : 95 ~ 60 : 40である上記項4乃至6のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤。
8. 上記項1乃至7のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤と、塩基性ガス吸着剤、硫黄系ガス吸着剤及び有機酸性ガス吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種のガス吸着剤とを含有することを特徴とするガス吸着剤組成物。
9. 上記項1乃至7のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤を含有することを特徴とする消臭性加工品。

発明の効果

[0008] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、ケトン系ガスを化学吸着し、ケトン系ガスを含む臭気に対して優れた消臭効果を有する。第一級アミン化合物が、ヒドラジド化合物、アミノグアニジン化合物又はポリアミンである場合には、特に、ケトンとシッフ反応しやすいため、消臭効果が特に優れる。また、本発明のケトン系ガス吸着剤は、紙、繊維、樹脂成形品等に塗布又は練り込み

加工が可能であり、加工性に優れている。更に、例えば、溶融混練工程及び成形工程を備える方法により、ケトン系ガス吸着剤を含む熱可塑性樹脂成形品からなる消臭性加工品を製造した場合にも、ケトン系ガスに対する消臭効果を有することから、本発明のケトン系ガス吸着剤は、耐熱性に優れる。

本発明のガス吸着剤組成物は、ケトン系ガス及び他のガスの消臭効果を有する。本発明のケトン系ガス吸着剤又はガス吸着剤組成物を用いて、優れた吸着性能を発揮する紙、不織布、繊維、樹脂成形品等の消臭性加工品（消臭製品）や、これらを与える塗料、スプレー材等を提供することができる。

本発明の消臭性加工品は、ケトン系ガスの雰囲気下に用いて、消臭することができるだけでなく、それ自体からケトン系ガスが発せられるのを抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明について、詳しく説明する。

[0010] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、第一級アミン化合物を含有することを特徴とする。本発明のケトン系ガス吸着剤は、第一級アミン化合物のみからなるものであってよいし、第一級アミン化合物と、他の材料とからなるものであってもよい。本発明のケトン系ガス吸着剤の外観は、固体であり、第一級アミン化合物が液体である場合、ケトン系ガス吸着剤は、第一級アミン化合物と、固体の他の材料とからなる複合物である。

本発明において、吸着の対象であるケトン系ガスは、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジエチルケトン、メチルアミルケトン、ジアセチル、アセトイン、2，3－ペンタンジオン、2，3－ヘキサンジオン等のケトンのガスである。

[0011] 上記第一級アミン化合物は、特に制限されないが、好ましくは、ケトンとシッフ反応する化合物である。本発明の実施にあたって、安全性、消臭効果、経済性等の観点から、好適な第一級アミン化合物は、ヒドラジド化合物、アミノグアニジン化合物及びポリアミンである。これらの化合物は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0012] 上記ヒドラジド化合物としては、分子中に1個のヒドラジド基を有するモノヒドラジド化合物、分子中に2個のヒドラジド基を有するジヒドラジド化合物、分子中に3個以上のヒドラジド基を有するポリヒドラジド化合物等が挙げられる。

本発明において、上記ヒドラジド化合物は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0013] 上記モノヒドラジド化合物としては、下記一般式(1)で表されるモノヒドラジド化合物等が挙げられる。



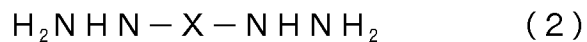
(式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、又は、置換基を有してもよいアリール基を示す。)

[0014] 上記一般式(1)において、 R^1 で示されるアルキル基は、炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基とすることができ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基等の炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、これらのうち、フェニル基が好ましい。また、アリール基の置換基としては、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基等の炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

[0015] 上記一般式(1)で表されるヒドラジド化合物としては、具体的には、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、*p*-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等が挙げられる。

[0016] 上記ジヒドラジド化合物としては、下記一般式(2)で表わされるジヒド

ラジド化合物等が挙げられる。



(式中、Xは、 $-\text{CO}-$ 基又は $-\text{CO}-\text{A}-\text{CO}-$ 基を示す。Aは、置換基を有してもよいアルキレン基、又は、置換基を有してもよいアリーレン基を示す。)

[0017] 上記一般式(2)において、Aで示されるアルキレン基は、炭素原子数1～20の2価の脂肪族炭化水素基とすることができ、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基等の炭素原子数1～12の直鎖状アルキレン基が好ましい。アルキレン基の置換基としては、ヒドロキシ基等が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等が挙げられ、これらのうち、フェニレン基及びナフチレン基が好ましい。アリーレン基の置換基としては、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基等の炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

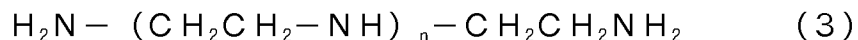
[0018] 上記一般式(2)で表されるジヒドラジド化合物としては、具体的には、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド等の2塩基酸ジヒドラジド等が挙げられる。これらのうち、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

[0019] 上記ポリヒドラジド化合物としては、ポリアクリル酸ヒドラジド等が挙げられる。

[0020] 本発明に係るヒドラジド化合物としては、ジヒドラジド化合物が好ましく、二塩基酸ジヒドラジドがより好ましく、アジピン酸ジヒドラジドが特に好ましい。

[0021] 上記アミノグアニジン化合物としては、アミノグアニジン硫酸塩、ジアミノグアニジン硫酸塩、アミノグアニジン塩酸塩、ジアミノグアニジン塩酸塩、トリアミノグアニジン塩酸塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いることができる。アミノグアニジン塩としては、アミノグアニジン硫酸塩及びアミノグアニジン塩酸塩が特に好ましい。

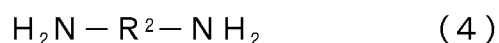
[0022] 上記ポリアミンは、分子内にアミノ基を2つ以上有し、少なくとも1つのアミノ基が第1級アミノ基であれば、特に限定されない。本発明において、上記ポリアミンの好ましい性状は、常温で液状である。本発明においては、分子内に第1級アミノ基を2つ以上有するポリアミンがより好ましい。炭素原子、水素原子及び窒素原子のみから構成され、炭素原子数が10以下の低級脂肪族ポリアミンが更に好ましい。例えば、以下の一般式(3)で表されるポリアミンは、常温で液体であることに加え、分解温度及び沸点が高く、ケトン系ガスとの反応性も高いために特に好ましい。



(式中、 n は0～3の整数である。)

上記一般式(3)で表されるポリアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びテトラエチレンペンタミンである。

また、本発明においては、下記一般式(4)で表されるポリアミンを用いることができる。



(式中、 R^2 は、炭素原子数が3以上の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基である。)

上記一般式(4)で表されるポリアミンとしては、トリメチレンジアミン

、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン等の低級脂肪族ポリアミンが挙げられる。

本発明において、上記ポリアミンは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いることができる。高沸点のトリエチレンテトラミン（沸点：278℃）及び／又はテトラエチレンペンタミン（沸点：330℃）を用いることによって、耐熱性を著しく向上させたガス吸収剤を提供することができる。

[0023] 上記のように、本発明に係る第一級アミン化合物は、固体又は液体の性状を有する。固体の場合、塊状、粉末状等とすることができる。また、液体の場合、他の材料の表面に付着させておくことが好ましい。

本発明において、ケトン系ガス吸着剤の好ましい態様は、第一級アミン化合物が無機粉体に担持されてなる複合物である。第一級アミン化合物と無機粉体との質量比は、好ましくは5：95～60：40、より好ましくは5：95～50：50、更に好ましくは5：95～40：60である。

[0024] 本発明で用いる無機粉体は、第一級アミン化合物と混合することができるものであれば、成分や形状に限定なく使用することができる。上記無機粉体としては、ケイ酸塩化合物、4価金属リン酸塩化合物、シリカゲル、ゼオライト、雲母、ハイドロタルサイト、セピオライト、アタパルジャイト、ベントナイト等が挙げられる。これらのうち、ケイ酸塩化合物、4価金属リン酸塩化合物、シリカゲル、雲母等が吸着性能を向上できるため好ましい。また、本発明においては、この無機粉体を、その濃度が5質量%となるように、精製水に分散させたときのpHが2.0～8.0の範囲に調整されたものが好ましく、pH調整前の無機粉体としては、雲母、ハイドロタルサイト、セピオライト、アタパルジャイト、ベントナイト、ゼオライトY型等が挙げられる。このpH調整に用いる酸は、好ましくは無機酸であり、より好ましくは硫酸又はリン酸である。

[0025] 上記ケイ酸塩化合物は、特に限定されないが、ケイ酸アルミニウム及びケイ酸マグネシウムが好ましい。本発明においては、耐水性の観点から、非晶

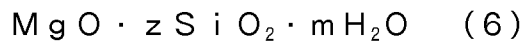
質ケイ酸アルミニウム及び非晶質ケイ酸マグネシウムがより好ましい。更に、第一級アミン化合物とからなる複合物の高温雰囲気下でのケトン吸着性能が高いことから、非晶質ケイ酸アルミニウムが特に好ましい。これらのケイ酸塩化合物は、天然物及び合成物のいずれでもよい。また、上記ケイ酸塩化合物は、その濃度が5質量%となるように、精製水に分散させたときのpHが2.0～8.0となる化合物であることが好ましい。

例えば、合成ケイ酸アルミニウムは、下記式(5)で表される。



(但し、式中、xは0.1～0.5であり、yは5～15であり、nは0.3～15である。)

また、ケイ酸マグネシウムは下記式(6)で表される。



(但し、式中、zは1以上の正数であり、より好ましくはzが1～20であり、且つ、mが0.1～20の正数であり、更に好ましくはzが1～15であり、且つ、mが0.3～10であり、特に好ましくはzが3～15であり、且つ、mが1～8である。)

[0026] 合成ケイ酸塩化合物は、例えば、アルミニウム塩又はマグネシウム塩の水溶液と、ケイ酸アルカリ金属塩の水溶液とを混合し、室温及び大気圧条件下で、必要に応じて酸もしくはアルカリを加えて、pHを約3～約7の条件に維持して共沈せしめ、これを、例えば、約40℃～約100℃で熟成し、もしくは熟成せずに共沈物を、水洗、脱水及び乾燥することにより得られたものとすることができる。

[0027] 合成ケイ酸アルミニウムを製造する場合、アルミニウムの水溶性塩及びケイ酸アルカリ金属塩の使用量は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が6以上、好ましくは6～50の範囲、より好ましくは8～15の範囲となるように選択する。

合成ケイ酸マグネシウムを製造する場合、マグネシウムの水溶性塩とケイ酸アルカリ金属塩との使用量は、 SiO_2/MgO のモル比が1以上、好まし

くは1～20の範囲、より好ましくは1～15の範囲となるように選択する。

[0028] また、合成ケイ酸塩化合物を製造する他の製造方法としては、例えば、シリカゾルに、アルミニウム又はマグネシウムの水溶性塩を加え、次いで、酸又はアルカリにより、系のpHを約3～7に維持して、十分に均一に混合し、更に、例えば、約40℃～約100℃程度に加温して、熟成し、その後、水洗、脱水及び乾燥する方法とすることができる。尚、熟成工程は、必ずしも必要ではない。また、シリカゾルとアルミニウム又はマグネシウムの水溶性塩の使用量は、上記SiO₂/Al₂O₃、SiO₂/MgOと同じように選択することができる。この製造方法の場合、非晶質ケイ酸アルミニウム又は非晶質ケイ酸マグネシウムを、各々、単独で合成するのではなく、アルミニウム及びマグネシウムの水溶性塩の混合水溶液から、両金属を含有した化合物を合成することもできる。

[0029] 上記4価金属リン酸塩化合物は、好ましくは、水に対して不溶性又は難溶性の4価金属リン酸塩化合物である。上記4価金属リン酸塩化合物の具体例としては、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸スズ等が挙げられる。これらの化合物には、α型結晶、β型結晶、γ型結晶、ナシコン型結晶等、種々の結晶系を有する結晶質のものと非晶質のものがあるが、いずれも使用することができる。本発明において、α型結晶質化合物は、耐水性が高く、また、第一級アミン化合物とからなる複合物の高温雰囲気下でのケトン系ガス吸着性能が高いため好ましい。また、上記4価金属リン酸塩化合物は、その濃度が5質量%となるように、精製水に分散させたときのpHが2.0～7.0となる化合物であることが好ましい。

[0030] 上記シリカゲルとしては、製造方法により表面積又は細孔径が調整された様々な特徴を有するものを使用することができる。シリカゲルの製造方法の一例としては、水ガラスに硫酸を添加して得られたゲルを水洗し、乾燥後粉碎する方法である。また、上記シリカゲルは、その濃度が5質量%となるように、精製水に分散させたときのpHが2.0～7.0となる化合物である

ことが好ましい。

[0031] 上記ゼオライトは、天然物及び合成物のいずれでもよい。ゼオライトの構造は多様であるが、公知のものはいずれのものも使用することができる。上記ゼオライトとしては、例えば、A型、X型、Y型、 α 型、 β 型、ZSM-5等が挙げられる。また、上記ゼオライトは、その濃度が5質量%となるように、精製水に分散させたときのpHが好ましくは2.0～9.0、より好ましくは2.0～8.0となる化合物であることが好ましい。分散液のpHが2.0～9.0の範囲外のものは、この範囲内に調整することが好ましい。

[0032] 上記無機粉体のBET比表面積は、好ましくは80 m²/g以上、より好ましくは100～700 m²/gである。

上記無機粉体の形状及び大きさは、特に限定されないが、平均粒径は、好ましくは0.1～20 μ m、より好ましくは1.0～10 μ mである。

[0033] 上記第一級アミン化合物を無機粉体に担持させる方法について説明する。無機粉体又はその分散液と、第一級アミン化合物又はその溶液若しくはその分散液とを混合し、その後、必要に応じて乾燥又は加熱することにより複合物を得ることができる。また、無機粉体を室温から60℃程度までの間の温度で攪拌しながら、これに第一級アミン化合物の溶液を滴下あるいは噴霧して添加し、その後、必要に応じて乾燥又は加熱することにより複合物を得ることもできる。無機粉体の分散液及び第一級アミン化合物の溶液は、水溶液であってよいし、アルコール等の有機溶媒の溶液であってもよいが、水溶液であることが好ましい。

ここで、無機粉体及び第一級アミン化合物の使用量の割合は、ケトン系ガスの吸着効果の観点から、以下の通りである。第一級アミン化合物の使用量は、無機粉末100質量部に対して、好ましくは5～200質量部、より好ましくは10～100質量部であり、更に好ましくは15～50質量部である。

[0034] 上記の製造方法において、乾燥を行う場合には、乾燥温度は、好ましくは

60℃～140℃、より好ましくは80℃～120℃であり、減圧下で行ってもよい。尚、乾燥工程の処理時間は、乾燥温度、処理量及び装置により最適な時間があるので、条件により設定すればよい。

[0035] 上記の乾燥工程の後、80℃～240℃で、好ましくは90℃～220℃で加熱処理を行うことにより、複合物からなるガス吸着剤の耐水性を向上させることができる。尚、第一級アミン化合物がアミノグアニジン塩酸塩を含む場合には、加熱温度は、好ましくは110℃～150℃、より好ましくは120℃～130℃である。また、加熱処理の処理時間は、乾燥温度、処理量及び装置により最適な時間があるので、条件により設定すればよい。本発明のケトン系ガス吸着剤を製造するにあたっては、乾燥工程と加熱処理とを合わせて行ってもよい。

[0036] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、上記のように、第一級アミン化合物のみからなるものであってよいし、第一級アミン化合物と、他の材料（無機粉体等）とからなる複合物であってもよい。いずれの場合も、粉末状であることが好ましく、平均粒径は、ケトン系ガスの吸着効果の観点から、好ましくは0.01～50μm、より好ましくは0.02～20μmである。

[0037] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、高温の雰囲気下でケトン系ガスの吸着性能が高いという特徴も有する。高温の雰囲気下での吸着性能とは、例えば、本発明のケトン系ガス吸着剤を含有する繊維や樹脂成形品等が加熱された際に、これらからのケトン系ガスの発生を抑制できることである。本発明のケトン系ガス吸着剤は、化学吸着によりケトン系ガスを吸着し、例えば、40℃～90℃においても吸着状態を保持することができる。そのため、一旦吸着したケトン系ガスは、放出されることはない。

[0038] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、活性炭、ゼオライト、各種植物抽出物等の、他のケトン系ガス吸着剤と併用することができる。

また、本発明のケトン系ガス吸着剤は、ケトン系ガス以外のガスを吸着する吸着剤と併用することもできる。

[0039] 本発明のガス吸着剤組成物（以下、「ガス吸着剤含有組成物」という）は

、上記本発明のケトン系ガス吸着剤と、塩基性ガス吸着剤、硫黄系ガス吸着剤及び有機酸性ガス吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種のガス吸着剤とを含有する。本発明のガス吸着剤含有組成物の性状は、特に限定されず、固体でも、液体でもよいが、組成物が、ケトン系ガス吸着剤と、塩基性ガス吸着剤、硫黄系ガス吸着剤及び有機酸性ガス吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種のガス吸着剤とからなる場合、好ましくは固体混合物である。

[0040] 上記塩基性ガス吸着剤は、アンモニア、トリメチルアミン等の塩基性ガスを吸着する吸着剤である。塩基性ガス吸着剤としては、水に対して不溶性又は難溶性の4価金属リン酸塩化合物が挙げられる。4価金属リン酸塩化合物の好ましい具体例としては、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、リン酸スズ等が挙げられる。これらの化合物には、 α 型結晶、 β 型結晶、 γ 型結晶、ナシコン型結晶等、種々の結晶系を有する結晶質のものと非晶質のものがある。

[0041] 上記硫黄系ガス吸着剤は、硫化水素、メチルメルカプタン等の硫黄系ガスを吸着する吸着剤である。上記硫黄系ガス吸着剤としては、銅、亜鉛及びマンガンから選ばれる少なくとも1種以上の金属のイオンを担持した4価金属リン酸塩化合物、酸化亜鉛、ケイ酸銅、ケイ酸亜鉛等が挙げられる。4価金属リン酸塩化合物に担持する金属イオンとしては、硫化水素等の吸着効果が高いことから、銅イオンが特に好ましい。

[0042] 金属イオンが担持された4価金属リン酸塩化合物を調製する場合には、4価金属リン酸塩化合物を、金属イオンの塩溶液に接触させ、イオン交換等により担持させればよい。金属イオンの担持量は、4価金属リン酸塩化合物のイオン交換容量内であれば、100%まで所望により自由に調整することができる。

また、酸化亜鉛、ケイ酸銅及びケイ酸亜鉛については、比表面積の大きいものが、吸着性能が高く好ましい。

[0043] また、上記有機酸性ガス吸着剤は、酢酸、イソ吉草酸、酪酸等を吸着する

吸着剤である。上記有機酸性ガス吸着剤としては、水和酸化ジルコニウム、水和酸化チタン等が挙げられる。

水和酸化ジルコニウムは、オキシ塩化ジルコニウム水溶液等のジルコニウム含有溶液を、水やアルカリ溶液で加水分解することにより作製することができる。尚、水和酸化ジルコニウムは、オキシ水酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム水和物等、いろいろな名称が使用されるが、これらは、いずれも同じ化合物である。

[0044] 本発明のガス吸着剤含有組成物において、ケトン系ガス吸着剤と、塩基性ガス吸着剤、硫黄系ガス吸着剤及び有機酸性ガス吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種のガス吸着剤との含有割合は、特に限定されないが、両者の合計を100%とした場合に、それぞれ、好ましくは40～90質量%及び10～60質量%、より好ましくは60～80質量%及び20～40質量%である。尚、第一アミン化合物の含有量の下限は、組成物の全体に対して、好ましくは5質量%、より好ましくは10質量%である。

[0045] 本発明のガス吸着剤含有組成物に含有されるガス吸着剤成分は、いずれも粉体状であることが好ましい。平均粒径は、ケトン系ガス等の吸着効果の観点から、好ましくは0.01～50 μ m、より好ましくは0.02～20 μ mである。また、上記平均粒径を有するガス吸着剤成分を含むガス吸着剤含有組成物は、粉体塗料及び液体塗料のいずれにも使用可能である。

[0046] 尚、使用目的により、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を粒状化してもよい。粒状体の製造方法は、従来、公知の、粉体を粒状化する方法を適用にすることができる。例えば、アルミナゾル、粘土等をバインダーとして用い、粒状体とする方法がある。粒径は、粒状体の硬さや、密度、粉砕強度等により様々に調整することができるが、取り扱いのし易さから、好ましくは0.1～3mmである。

また、サイズは限定されないが、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物がカプセルの中に収容された消臭製品とすることができる。

[0047] 本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物は、タバコ臭消臭、生活臭

消臭、体臭消臭、糞尿臭消臭、ゴミ臭消臭等に対して有効である。

[0048] 本発明において、粉末、顆粒若しくは粒状のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を、例えば、カートリッジに詰めて消臭製品とすることができる。

[0049] 本発明のガス吸着剤含有組成物は、上記ガス吸着剤成分に加えて、防腐剤、沈殿防止剤、pH調整剤、抗菌剤、香料、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤、着色剤、清澄剤、粘度調整剤、精油等の各種添加剤を含有することができる。

[0050] 上記防腐剤としては、安息香酸、ソルビン酸、プロピオン酸、デヒドロ酢酸及びその塩；パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸イソブチル等の有機酸エステル類；亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム等の無機塩類；ペクチン抽出物等の植物由来成分等が挙げられる。

[0051] 上記沈殿防止剤としては、二酸化ケイ素、ステアリン酸マグネシウム等からなる粉体；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の界面活性剤；キサンタンガム、ポリエチレングリコール等のゲル化剤等が挙げられる。

[0052] 上記pH調整剤としては、クエン酸、フマル酸、DL-リンゴ酸並びにその塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類；リン酸、リン酸二水素ナトリウム等のリン酸塩等が挙げられる。

[0053] 上記抗菌剤としては、銀系無機抗菌剤、トリクロロカルバニリド、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ハロカルバン、塩酸クロルヘキシジン、ジヒドロファルネソール、イソプロピルメチルフェノール等が挙げられる。

[0054] 本発明のガス吸着剤含有組成物は、ゲル化剤を含有することができる。このゲル化剤としては、カラギーナンやアルギン酸ナトリウム等の海藻多糖類；グアーガムやタマリンドシードガム等の種子多糖類；アラビアガムやトラガントガム等の植物樹液多糖類；キサンタンガムやジェランガム等の発酵多糖類；ゼラチン等の蛋白質；カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘

導体等が挙げられる。

[0055] 本発明のガス吸着剤含有組成物がゲル化剤を含有する場合、固体又は半固体の消臭製品とすることができる。

[0056] 本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を用いて、消臭性加工品の製造原料の1つとなるガス吸着剤含有分散液を調製することができる。このガス吸着剤含有分散液の製造方法としては、ガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を、そのまま分散媒に分散させる方法、分散剤を用いて分散媒に分散させる方法等が挙げられる。尚、本発明のガス吸着剤が複合物である場合には、第一級アミン化合物の分散液、及び、担体である無機粉体の分散液を調製した後、これらを混合する方法とすることができる。このとき用いるガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物の平均粒径は、再凝集が抑制され、分散性に優れることから、好ましくは0.01～50 μm である。このガス吸着剤含有分散液は、必要に応じて、消泡剤、防腐剤、粘度調整剤等を含有することができる。上記ガス吸着剤含有分散液を製造する場合、サンドミル、ディスパー、ボールミル等を用いることができる。

[0057] 上記分散媒は、水溶性及び親水性を有するものであれば、制限なく用いることができる。具体的には、プロトン性溶媒としては、水、アルコール（エタノール、グリセリン等）、アルキレングリコール等が挙げられる。また、非プロトン性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。プロトン性溶媒及び非プロトン性溶媒は、単独で用いてよいし、組み合わせて用いてもよい。上記分散媒としては、水及びアルコールが好ましく、より好ましくは水である。

[0058] 上記分散剤は、特に制限されない。上記分散剤としては、アルケニルコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、アルキルリン酸エステル塩、リン酸エステル系共重合体、ポリカルボン酸

型高分子界面活性剤等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、有機変性オルガノポリシロキサン等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第四アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルベタイン、アミドベタイン等のベタイン型両性界面活性剤；ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、トリエタノールアミン等のポリアミン等が挙げられる。上記分散剤を用いる場合、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] 上記分散剤としては、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基等の酸性官能基を有する分散剤が好ましい。この場合の分散剤は、界面活性効果を有してもよい。また、酸性官能基を有する分散剤と、非イオン形の分散剤とを併用してもよい。

[0060] 酸性官能基を有する分散剤としては、酸性官能基を含む共重合体がより好ましい。この共重合体の基本骨格は、エステル連鎖、ビニル連鎖、アクリル連鎖、エーテル連鎖、ウレタン連鎖等で構成されているものとすることができる。尚、分子中の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されている重合体であってもよい。これらのうち、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びアルキド樹脂が好ましく、特にアクリル樹脂及びポリエステル樹脂が好適である。上記重合体に含まれる酸性官能基としては、リン酸基が好ましい。この酸性官能基は、樹脂の分子中にランダムに配置されていてもよいが、ブロック又はグラフト構造により、酸性官能基が分子中の末端部分に配置されているものが好ましい。ガス吸着剤が吸着したときに、溶媒和による吸着剤の分散安定化構造をとり易いためである。カウンターカチオンとしては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。これらのうち、アルキルアンモニウム塩が特に好ましい。

[0061] 上記酸性官能基を有する分散剤の酸価は、好ましくは5～150mg KOH/g、より好ましくは30～130mg KOH/gである。分散剤の酸価が5～150mg KOH/gの範囲内であれば、分散剤が吸着剤粒子の表面によく吸着し、優れた分散安定性が得られる。

[0062] 上記酸性官能基を有する分散剤の重量平均分子量は、好ましくは800～100,000、より好ましくは800～10,000である。重量平均分子量が800～100,000の範囲内であれば、良好な分散効果が得られ、分散質の凝集や、分散液の粘度の上昇が生じることはない。

[0063] 上記酸性官能基を有する分散剤として、BYK-Chemie社製の「Disperbyk-110、170、180及び190」（商品名）、SERVODELDEN BV社製の「SER-AD FA192」（商品名）、ゼネカ カラーズ製の「ソルスパー3000、9000、13240、13940、17000、17240、17940、21000、24000、26000及び27000」（商品名）、共栄社化学社製の「フローレンG-700」（商品名）、味の素社製の「アジスパーPA111」（商品名）等の市販品を用いることができる。

[0064] 上記ガス吸着剤含有分散液の製造に用いる分散剤の使用量は、分散性の観点から、ガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物100質量部に対して、好ましくは0.1～15質量部、更に好ましくは0.5～12質量部であり、特に好ましくは1～10質量部である。

[0065] 上記消泡剤としては、破泡性、抑泡性及び脱泡性のいずれのものを用いてもよい。破泡性消泡剤としては、ポリシロキサン溶液を挙げることができる。

また、上記粘度調整剤としては、分散液の粘度を調整できるものであれば、特に限定されない。上記粘度調整剤としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系増粘剤；アラビアガム、トランガンガム、グアーガム等の天然多糖類；各種ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

[0066] 上記ガス吸着剤含有分散液における全てのガス吸着剤の固形分は、分散性の観点から、好ましくは1～60質量%、より好ましくは3～40質量%、

更に好ましくは5～25質量%である。固形分が1～60質量%のガス吸着剤含有分散液は、ハンドリング性がよく、スプレー材、ローション材、乳液等として用いることができ、化粧材等として好適である。また、後述のガス吸着剤含有加工液等の調製に好適である。

[0067] 上記ガス吸着剤含有分散液に、バインダーを配合することによって、基材等に塗工して消臭性加工品を得るための塗料組成物（液体塗料）であるガス吸着剤含有加工液を調製することができる。このバインダーは、特に限定されないが、例えば、アクリル系、ウレタン系等の繊維、この繊維を含むシート（不織布、織布等）、樹脂製のシート又は板等の表面処理に、一般的に使用されているバインダー（アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、飽和ポリエステル樹脂等）を用いることができる。バインダーは、いかなる機構により皮膜化するタイプでもよく、塗膜を硬化させる場合には、酸化重合型、湿気重合型、加熱硬化型、触媒硬化型、紫外線硬化型、ポリオール硬化型等とすることができる。バインダーは、バインダーと、分散液中のガス吸着剤成分の固形分との合計が、ガス吸着剤含有加工液に対し5～50質量%となるように用いることが好ましい。

また、ガス吸着剤含有加工液におけるガス吸着剤成分の固形分とバインダーとの含有割合は、基材等への接着性及びケトン系ガス等の吸着性の観点から、ガス吸着剤成分の固形分100質量部に対し、バインダーが10～300質量部であることが好ましい。バインダーの含有割合が10～300質量部であれば、繊維、不織布、シート等にガス吸着剤含有加工液を展着させる場合に、十分な固着力が得られ、ガス吸着剤成分が脱落することはない。また、ガス吸着剤成分がバインダーで覆われて吸着性能が低下することもない。

上記ガス吸着剤含有加工液は、原料成分を、例えば、ボールミル、ロールミル、ディスパーやミキサー等の一般的な装置を用いて、混合する方法により、容易に調製することができる。

[0068] 本発明において、上記ガス吸着剤含有加工液の塗布等による消臭性加工品としては、消臭繊維、消臭シート（消臭フィルムを含む）、消臭機能を有する衣料、消臭成形品（板、容器、蓋、筐体等）、消臭壁等が挙げられる。これらの消臭性加工品は、基材の表面に、ガス吸着剤含有加工液を塗布し、その後、乾燥することにより得られた皮膜を有するものである。

[0069] 消臭性シートの場合、加工前の原料シートは、特に限定されず、その材質は、用途等に応じたものとすることができ、樹脂、紙等の有機材料、無機材料、あるいはこれらの複合物とすることができる。原料シートの構成について、例えば、1面側から他面側への通気性は、特に限定されない。原料シートの好ましい具体例としては、和紙、合成紙、不織布、樹脂フィルム等が挙げられ、特に好ましい原料シートは、天然パルプ及び／又は合成パルプからなる紙である。天然パルプを使用すると、微細に枝分かれした繊維間にガス吸着剤粒子が挟まれやすく、実用的な担持体になり得る。一方、合成パルプは、耐薬品性に優れるという長所がある。天然パルプと合成パルプとを適当な割合で混合して使用すると、種々の特性を調整した紙を得ることができるが、一般に合成パルプの割合を多くすると、強度、耐水性、耐薬品性、耐油性等に優れた紙を得ることができ、一方、天然パルプの割合を多くすると、吸水性、ガス透過性、親水性、成形加工性、風合い等に優れた紙を得ることができる。

上記消臭性シートとしては、ガス吸着剤含有組成物に含まれたガス吸着剤成分が、原料シートの1面側から他面側への全体に渡って含まれるものであってよいし、1面側又は他面側の表面層に配されたものであってもよいし、表面層を除く内部に配されたものであってもよい。

[0070] 上記消臭性シートに含まれるガス吸着剤成分の担持量は、特に限定されない。一般に、ガス吸着剤成分の担持量を増やせば、消臭性を強力に発揮させ、長期間持続させることができるが、ある程度以上に担持させても、消臭効果に大きな差が生じない。従って、ガス吸着剤成分の担持量は、原料シート100質量部あたり、好ましくは0.1～10質量部である。

[0071] 上記消臭性シートは、例えば、化粧品用紙、医療用包装紙、食品用包装紙、電気機器用梱包紙、介護用紙製品、鮮度保持紙、紙製衣料、空気清浄フィルター、壁紙、ティッシュペーパー、トイレットペーパー等として用いることができる。

[0072] 上記ガス吸着剤含有加工液を用いて消臭性シートを製造する方法は、特に限定されない。例えば、ガス吸着剤含有加工液を、原紙又は繊維シートに塗布、浸漬又は吹き付け等を行うことができる。ガス吸着剤含有加工液を用いる場合、ガス吸着剤成分の担持量が、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度となるように塗工することが好ましい。

上記ガス吸着剤含有加工液を用いずに消臭性シートを製造する場合、原紙又は繊維シートに、本発明のガス吸着剤を構成する無機粉体を付着させた後、第一級アミン化合物の溶液をスプレーする等の方法、抄紙工程を、上記ガス吸着剤含有組成物及びパルプを含有するスラリーを用いて抄紙する等の方法を適用することができる。後者の場合、所定の割合でガス吸着剤含有組成物とパルプとを含むスラリーを調製した後、カチオン性又はアニオン性の凝集剤を、それぞれ、スラリーに対して5質量%以下で添加して、凝集体を生成させ、得られた凝集体を用いて、公知の方法によって抄紙化し、その後、これを、例えば、 $100^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ で乾燥させることにより、紙にガス吸着剤成分が担持された消臭シートを得ることができる。

[0073] 本発明の消臭性加工品は、皮膜によるもの以外の態様として、ガス吸着剤成分が基材と一体化したものであってもよい。即ち、ガス吸着剤成分が無機材料又は有機材料からなる基材の中に含まれる消臭製品を消臭性加工品として用いることができる。

[0074] 本発明の消臭性加工品は、好ましくは有機材料からなる基材を用いた樹脂成形品又は発泡成形品である。樹脂成形品を製造する場合には、成形材料として樹脂を含むガス吸着剤含有組成物が用いられる。この樹脂が熱可塑性樹脂である場合、ガス吸着剤含有組成物は、熱可塑性樹脂とガス吸着剤成分とを含む混合物であってよいし、溶融混練物であってよい。樹脂成形品は、

ガス吸着剤含有組成物を成形機に投入することにより製造することができる。尚、ガス吸着剤成分を高濃度で含むガス吸着剤含有組成物を用いてペレット状樹脂を調製した後、これを主樹脂と混合し、得られた混合物を成形機に投入することにより製造することもできる。尚、ガス吸着剤含有組成物は、物性を改善する等のために、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、増量剤等の添加剤を含有することもできる。上記の樹脂成形品又は発泡成形品を製造するための成型方法としては、射出成型、押出成型、インフレーション成型、真空成型、発泡成型等の、従来、公知の成型方法を適用することができる。

[0075] 上記有機材料を含む消臭性加工品としては、例えば、空気清浄器、冷蔵庫等の家電製品の筐体、ゴミ箱、水切り等の一般家庭用品、ポータブルトイレ等の介護用品、家具、寝具、消臭繊維、消臭シート（消臭フィルムを含む）、他の消臭成形品（板、容器、蓋、筐体等）、消臭壁等が挙げられる。

[0076] 本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を含有する消臭性加工品としては、消臭性繊維、消臭性塗料、消臭性シート及び消臭性樹脂成形品等が挙げられる。

本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を含有する消臭性繊維としては、衣類、肌着、ストッキング、靴下、布団、布団カバー、座布団、毛布、じゅうたん、カーテン、ソファ、カバー、シート、カーシート、カーマット及びエアフィルターをはじめとして、多くの繊維製品に使用できる。繊維製品への添加方法は、繊維製品の表面あるいは裏面にバインダーを用いて展着する方法や繊維樹脂に練り込む方法がある。また、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を含有する消臭性塗料は、建物の内壁、外壁及び鉄道車両の内壁等で使用できる。更に、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を含有する消臭性シートは、医療用包装紙、食品用包装紙、鮮度保持紙、紙製衣料、空気清浄フィルター、壁紙、ティッシュペーパー、トイレットペーパー、不織布、紙、フィルター、フィルム等として使用できる。

また、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物を含有する消臭性樹脂成形品としては、空気清浄器及び冷蔵庫等の家電製品、ゴミ箱及び水切り等の一般家庭用品、ポータブルトイレ等の各種介護用品、日常品等で使用できる。

[0077] 本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物及びこれを含む消臭性加工品は、下着、ストッキング、帽子等の衣類に、体臭、生理臭が付着した場合に、臭いが衣類から発生するのを防いだり、発生した臭いをマスキングする手段として使用することもできる。

[0078] また、本発明のガス吸着剤又はガス吸着剤含有組成物は、基材自身からケトン系ガスを発生する材料、例えば、合板、集成材、フローリング材、パーティクルボード、断熱材等の建材、フロアーカーペット、消音パット、クッション材、カーシート、ヘッドレスト、アームレスト、ドアトリム、成形天井、サンバイザー、リアパッケージトレイ、インストルメントパネル、ダッシュインシュレーター等に使用することにより、基材自身から揮発するケトン系ガスを低減することができる。

実施例

[0079] 以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。尚、「%」は質量%である。

[0080] 1. ガス吸着剤の評価方法

(1) メジアン粒径 (d₅₀)

吸着剤を、マルバーン社製レーザー回折式粒度分布測定装置「MS2000」(型式名)で測定し、メジアン粒径を体積基準で解析した。尚、粒度分布の含有率%は、この解析方法から全粒子中の体積%であるが、測定粉末の密度が一定であるので、質量%と同じ意味を持つ。

[0081] (2) BET比表面積

JIS Z8830「気体吸着による粉体(固体)の比表面積測定方法」(2001年改正版)により、BET比表面積を、堀場製作所社製連続流動式表面積計「SA-6200」(型式名)を用いて測定した。

[0082] (3) 吸着容量

吸着剤粉末 0.01 g をビニルアルコール系ポリマーフィルム製の 5 L 試験袋に入れ、ここに気化させたアセトン、メチルエチルケトン又はジアセチル（初期濃度 300 ppm）3 L を注入し、20℃で1時間保存後の試験袋中の残存ガス濃度をガス検知管で測定した。吸着容量は、試料 1 g あたりの吸着したガス容量で示した。

[0083] 2. ガス吸着剤の製造及び評価 (1)

実施例 1-1

白色のアミノグアニジン硫酸塩 3 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が 605 m²/g、平均粒径が 6 μm の非晶質ケイ酸アルミニウム粒子 10 g に噴霧した後、室温下で 20 分間混合した。尚、非晶質ケイ酸アルミニウム粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 6.5 であった。次いで、得られた噴霧物を 100℃で 60 時間真空加熱し、白色粉末約 13 g を得た。そして、この白色粉末からなる吸着剤のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0084] 実施例 1-2

白色のアジピン酸ジヒドラジド 2 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が 388 m²/g、平均粒径が 2 μm の ZSM 型ゼオライト粒子 10 g に噴霧した後、室温下で 20 分間混合した。尚、ゼオライト粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 8.0 であった。次いで、得られた噴霧物を 120℃で 32 時間加熱し、白色粉末約 12 g を得た。そして、この白色粉末からなる吸着剤のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0085] 実施例 1-3

白色のジエチレントリアミン 3 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が 218 m²/g、平均粒径が 12 μm のシリカゲル粒子 10 g に噴霧した後、室温下で 20 分間混合した。尚、シリカゲル粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 6.8 であった。次いで、

得られた噴霧物を 100℃で 55 時間加熱し、白色粉末約 13 g を得た。そして、この白色粉末からなる吸着剤のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0086] 実施例 1-4

こはく酸ジヒドラジド粉末のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0087] 比較例 1-1

白色のアスコルビン酸脂肪酸エステル 3 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が 218 m²/g、平均粒径が 12 μm のシリカゲル粒子 10 g に噴霧した後、室温下で 20 分間混合した。尚、シリカゲル粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 5.6 であった。次いで、得られた噴霧物を 100℃で 5 時間加熱し、白色粉末約 13 g を得た。そして、この白色粉末からなる吸着剤のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0088] 比較例 1-2

フタムラ化学製社製活性炭「太閤 CW350A」（商品名）のアセトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 1 に記載した。

[0089] [表1]

表1

	吸着容量 (mL/g)	
	アセトン	ジアセチル
実施例 1-1	13	15
実施例 1-2	20	20
実施例 1-3	12	15
実施例 1-4	7	11
比較例 1-1	4	4
比較例 1-2	5	7

[0090] 実施例 1-1～1-4 は比較例 1-1 及び 1-2 と比較して、ケトン系ガスの吸着容量が大きく吸着性能に優れることを確認した。

[0091] 3. 消臭加工布の製造及び評価

実施例 1－5

実施例 1－1 のガス吸着剤 1 g をアクリルバインダー 3 g と混合し、吸着剤含有液を得た。次いで、この吸着剤含有液を用いて、ポリエステル生地にガス吸着剤が 2 g / m² 付着するように浸漬加工した後、130℃で2分間乾燥し消臭加工布を得た。得られた消臭加工布を 10 cm × 10 cm に切断し、これを試験布とした。その後、ビニルアルコール系ポリマーフィルム製の 5 L 試験袋に、上記試験布を入れて密封し、50 ppm のジアセチルを含む空気 3 L を注入した。そして、20℃で2時間後の残存ガス濃度をガス検知管で測定した。その結果を表 2 に記載した。

[0092] 実施例 1－6

実施例 1－2 のガス吸着剤に代えた以外は、実施例 1－5 と同様にして消臭加工布を作製した。消臭試験結果を表 2 に記載した。

[0093] 実施例 1－7

実施例 1－3 のガス吸着剤に代えた以外は、実施例 1－5 と同様にして消臭加工布を作製した。消臭試験結果を表 2 に記載した。

[0094] 比較例 1－3

比較例 1－1 のガス吸着剤に代えた以外は、実施例 1－5 と同様にして消臭加工布を作製した。消臭試験結果を表 2 に記載した。

[0095] 比較例 1－4

比較例 1－2 のガス吸着剤に代えた以外は、実施例 1－5 と同様にして消臭加工布を作製した。消臭試験結果を表 2 に記載した。

[0096]

[表2]

表2	
	ジアセチル残存濃度 (ppm)
実施例1-5	<5
実施例1-6	<5
実施例1-7	<5
比較例1-3	36
比較例1-4	39

[0097] 表2から、実施例1-5～1-7は、比較例1-3及び1-4と比較して、ケトン系ガスの吸着効果が高く消臭性能に優れることが分かる。

[0098] 4. 消臭性樹脂成形品の製造及び評価

実施例1-8

実施例1-1のガス吸着剤20質量部、及び、サンアロマー社製ポリプロピレン樹脂「PC630A」（商品名）80質量部を混合し、この混合物を、押出成形機を用いて、温度190℃で溶融混練し、マスターバッチを作製した。その後、このマスターバッチ10質量部と、上記ポリプロピレン樹脂90質量部とを、射出成形機を用いて、成形温度190℃として、板状試験片（100mm×100mm×2mm）を得た。

次に、ビニルアルコール系ポリマーフィルム製の5L試験袋に、上記の板状試験片2枚を入れて密封した。そして、20ppmのジアセチルを含む空気3Lを注入した。これを、20℃で放置し、24時間後の試験袋内のジアセチル濃度を、ガス検知管を用いて測定した。尚、板状試験片を入れずに同じ方法を行って、試験袋内のジアセチル濃度を測定し、この測定値を100%とした場合の板状試験片によるガス吸着率を算出したところ、63%であった。

[0099] 比較例1-5

実施例1-1のガス吸着剤に代えて、アスコルビン酸脂肪酸エステル粉末

を用いた以外は、実施例 1 - 8 と同様にして、板状試験片の作製、及び、ガス吸着試験を行った。ガス吸着率は、5 %であった。

[0100] 以上より、本発明のガス吸着剤は、高い温度で加工して得られた成形品においても、ケトン系ガスの吸着効果を有し、耐熱性に優れることが分かる。

[0101] 5. ガス吸着剤の製造及び評価 (2)

実施例 2 - 1

白色のアミノグアニジン塩酸塩 1 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が $610 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $6 \mu\text{m}$ の非晶質ケイ酸アルミニウム粒子 10 g に噴霧した後、室温下で 10 分間混合した。尚、非晶質ケイ酸アルミニウム粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 6.5 であった。次いで、得られた噴霧物を 120°C で 50 時間加熱し、白色粉末約 11 g を得た。そして、この吸着剤のメチルエチルケトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 3 に記載した。

[0102] 実施例 2 - 2

アミノグアニジン塩酸塩 3 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $6 \mu\text{m}$ の MF I 型ゼオライト粒子 8 g に噴霧した後、室温下で 10 分間混合した。尚、ゼオライト粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 6.6 であった。次いで、得られた噴霧物を 140°C で 35 時間加熱し、白色粉末約 11 g を得た。そして、この吸着剤のメチルエチルケトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表 3 に記載した。

[0103] 実施例 2 - 3

アミノグアニジン塩酸塩 3 g をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が $89 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $12 \mu\text{m}$ のシリカゲル粒子 8 g に噴霧した後、室温下で 10 分間混合した。尚、シリカゲル粒子を 5 質量%で精製水に分散させた時の pH は 6.7 であった。次いで、得られた噴霧物を 130°C で 45 時間加熱し、白色粉末約 11 g を得た。そして、この吸着剤のメチルエチルケトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その

結果を表3に記載した。

[0104] 実施例2-4

アミノグアニジン塩酸塩粉末のメチルエチルケトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表3に記載した。

[0105] 比較例2-1

アスコルビン酸脂肪酸エステル3gをイオン交換水10mLに溶解した水溶液を、白色であり、比表面積が $189\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $12\text{ }\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子8gに噴霧した後、室温下で10分間混合した。尚、シリカゲル粒子を5質量%で精製水に分散させた時のpHは6.7であった。次いで、得られた噴霧物を 140°C で35時間加熱処理し、白色粉末約11gを得た。そして、この吸着剤のメチルエチルケトン又はジアセチルの吸着容量を測定した。その結果を表3に記載した。

[0106] 比較例2-2

フタムラ化学製社製活性炭「太閤CW350A」（商品名）のケトン系ガス吸着容量（メチルエチルケトン又はジアセチル）を測定した。その結果を表3に記載した。

[0107] [表3]

表3

	吸着容量 (mL/g)	
	メチルエチルケトン	ジアセチル
実施例2-1	13	15
実施例2-2	24	24
実施例2-3	19	19
実施例2-4	9	9
比較例2-1	4	4
比較例2-2	8	7

[0108] 表3から、実施例2-1～2-3は、比較例2-1及び2-2と比較して、ケトン系ガスの吸着容量が大きく吸着性能に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明のケトン系ガス吸着剤は、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセチル等のケトンに対する吸着性能が高い。また、このガス吸着剤の色調は白色であり、広く利用しやすい。更に、本発明のガス吸着剤が粉末である場合には、紙や繊維等の製品に塗布又は練り込み加工が可能であり、様々な消臭性加工品を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 第一級アミン化合物を含有することを特徴とするケトン系ガス吸着剤。
- [請求項2] 上記第一級アミン化合物が、ヒドラジド化合物、アミノグアニジン化合物及びポリアミンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項3] 上記アミノグアニジン化合物が、アミノグアニジン硫酸塩又はアミノグアニジン塩酸塩である請求項2に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項4] 上記ケトン系ガス吸着剤は、上記第一級アミン化合物が、無機粉体に担持されてなる複合物である請求項1乃至3のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項5] 上記無機粉体が、ケイ酸塩化合物、4価金属リン酸塩化合物、シリカゲル及びゼオライトから選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項6] 上記無機粉体のBET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項4又は5に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項7] 上記第一級アミン化合物と上記無機粉体との質量比が5 : 95 ~ 60 : 40である請求項4乃至6のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤と、塩基性ガス吸着剤、硫黄系ガス吸着剤及び有機酸性ガス吸着剤からなる群より選択される少なくとも1種のガス吸着剤とを含有することを特徴とするガス吸着剤組成物。
- [請求項9] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載のケトン系ガス吸着剤を含有することを特徴とする消臭性加工品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/22(2006.01)i, A61L9/01(2006.01)i, A61L9/16(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, C07C211/13(2006.01)n, C07C243/28(2006.01)n, C07C279/00(2006.01)n

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)

B01J20/22, A61L9/01, A61L9/16, B01D53/14, C07C211/13, C07C243/28, C07C279/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y	JP 11-099194 A (Japan Climate Systems Corp.), 13 April 1999 (13.04.1999), claims 1, 5, 7; paragraphs [0005], [0009], [0041], [0052], [0054] to [0056] (Family: none)	1-5, 7, 9 6, 8
Y	JP 2000-140633 A (Toagosei Co., Ltd.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims 1, 3; paragraphs [0004] to [0006], [0013], [0018] to [0019], [0024]; examples (Family: none)	1-9
Y	WO 2006/046611 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 04 May 2006 (04.05.2006), paragraphs [0010], [0012] to [0019], [0021] to [0027], [0033]; examples; claims & JP 4997974 B & CN 101222944 A	1-9

☒ 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

"T" 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
09 August 2016 (09.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/066890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-045071 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), claim 3; paragraphs [0012] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-201796 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claim 4; paragraphs [0001], [0008], [0010] (Family: none)	1-9
A	JP 11-047249 A (Toagosei Co., Ltd.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims; paragraphs [0006], [0008], [0013], [0016] to [0017] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J20/22(2006.01)i, A61L9/01(2006.01)i, A61L9/16(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, C07C211/13(2006.01)n, C07C243/28(2006.01)n, C07C279/00(2006.01)n

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））

Int.Cl. B01J20/22, A61L9/01, A61L9/16, B01D53/14, C07C211/13, C07C243/28, C07C279/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 11-099194 A（株式会社日本クライメイトシステムズ） 1999.04.13, [請求項1], [請求項5], [請求項7], [0005], [0009], [0041], [0052], [0054]－[0056] （ファミリーなし）	1-5, 7, 9 6, 8
Y	JP 2000-140633 A（東亜合成株式会社） 2000.05.23, [請求項1], [請求項3], [0004]－[0006], [0013], [0018]－[0019], [0024], 実施例 （ファミリーなし）	1-9

☑ 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矛盾するものではなく、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

09.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一朗

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3708

C (続き) . 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	WO 2006/046611 A1 (東亜合成株式会社) 2006.05.04, [0010], [0012]－[0019], [0021]－[0027], [0033], 実施例, 請求の範囲 & JP 4997974 B & CN 101222944 A	1-9
Y	JP 2006-045071 A (ダイキン工業株式会社) 2006.02.16, [請求項3], [0012]－[0015], 図1 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2005-201796 A (日立化成工業株式会社) 2005.07.28, [請求項4], [0001], [0008], [0010] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-047249 A (東亜合成株式会社) 1999.02.23, [特許請求の範囲], [0006], [0008], [0013], [0016]－[0017] (ファミリーなし)	1-9