

(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2004-8518

(P2004-8518A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61L 9/01

F I

A61L 9/01

B

テーマコード (参考)

4C080

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-166827 (P2002-166827)</p> <p>(22) 出願日 平成14年6月7日 (2002.6.7)</p>	<p>(71) 出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号</p> <p>(74) 代理人 100095832 弁理士 細田 芳徳</p> <p>(72) 発明者 播磨 和幸 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内</p> <p>(72) 発明者 小寺 孝範 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内</p> <p>(72) 発明者 服部 泰幸 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 消臭剤

(57) 【要約】

【課題】 広い消臭スペクトルを有しており、日常生活環境において発生する種々の原因物質に由来する悪臭の消臭を行うことができ、さらに身体にとって安全であり、しかも適用した際には良好な外観を呈する、淡色の、好ましくは白色のアルミノシリケート系消臭剤を提供すること。

【解決手段】 組成が  $aM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot bSiO_2 \cdot cR_mQ_n \cdot dH_2O$  (式中、MはNa、KおよびHからなる群より選ばれる1種以上であり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、aは0 < a ≤ 1、bは1 ≤ b ≤ 50、cは0 < c ≤ 2、dはd ≥ 0、mは1 ≤ m ≤ 2、nは1 ≤ n ≤ 2を満たす) であり、かつ比表面積が70 ~ 800 m<sup>2</sup> / gであるアルミノシリケート粒子からなる消臭剤、ならびに前記アルミノシリケート粒子にAg、Cu、Zn、FeおよびCeからなる群より選ばれる1種以上を担持させてなる消臭剤。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成が  $aM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot bSiO_2 \cdot cR_mQ_n \cdot dH_2O$  (式中、MはNa、KおよびHからなる群より選ばれる1種以上であり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、aは  $0 < a \leq 1$ 、bは  $1 \leq b \leq 50$ 、cは  $0 < c \leq 2$ 、dは  $d \geq 0$ 、mは  $1 \leq m \leq 2$ 、nは  $1 \leq n \leq 2$ を満たす)であり、かつ比表面積が  $70 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるアルミノシリケート粒子からなる消臭剤。

## 【請求項 2】

アルミノシリケート粒子の酸量が  $20 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ 以上である請求項 1 記載の消臭剤 10

## 【請求項 3】

アルミノシリケート粒子が、組成が  $wM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yR_mQ_n \cdot zH_2O$  (式中、MはNaおよび/またはKであり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、wは  $0.1 \leq w \leq 3$ 、xは  $0.2 \leq x \leq 6$ 、yは  $0 < y \leq 2$ 、zは  $z \geq 0$ 、mは  $1 \leq m \leq 2$ 、nは  $1 \leq n \leq 2$ を満たす)であり、かつ比表面積が  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であるアルミノシリケート粒子の酸処理により得られたものである請求項 1 または 2 記載の消臭剤。

## 【請求項 4】

アルミノシリケート粒子にAg、Cu、Zn、FeおよびCeからなる群より選ばれる1種以上を担持させてなる請求項 1 ~ 3 いずれか記載の消臭剤。 20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の消臭剤を含有してなる消臭用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミノシリケート系消臭剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年の生活環境の向上に伴い、悪臭除去のニーズが高まっている。悪臭としては、たとえば、アンモニアやアミンなどのアルカリ性臭、低級脂肪酸、メルカプタンなどの酸性臭、その他エステル、ケトン、アルデヒドなどの中性臭が挙げられ、これらの性質の異なる臭いを幅広く除去することが重要である。悪臭を除去する方法としては、マスキング法、オゾン酸化法、薬剤中和法、微生物分解法、吸着法等が知られている。 30

## 【0003】

しかしながら、上述の方法にはそれぞれ欠点がある。例えばマスキング法は本質的に悪臭を除去する方法とは言えず、オゾン酸化法はオゾンを取り扱うため、装置が大がかりになる。また、薬剤中和法は対象物質が中和可能な物質に限定されるため、対応できる悪臭に限りがあり、微生物分解法は即効性に欠ける。さらに、身体に適用した際の安全性にも問題がある。 40

## 【0004】

一方、吸着法は簡便で即効性のある消臭方法であり安全性も高い。吸着剤には活性炭が広く用いられている。しかし、活性炭はアンモニアに対する消臭能が低く、また黒色のため身体に適用した場合に衛生感を損なう恐れがある、といった欠点がある。白色の消臭剤としてはゼオライト、活性白土等があるが、その消臭能としては活性炭に及ぶものではない。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、広い消臭スペクトルを有しており 50

、日常生活環境において発生する種々の原因物質に由来する悪臭の消臭を行うことができ、さらに身体にとって安全であり、しかも適用した際には良好な外観を呈する、淡色の、好ましくは白色のアルミノシリケート系消臭剤を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の要旨は、

〔1〕 組成が  $aM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot bSiO_2 \cdot cR_mQ_n \cdot dH_2O$  (式中、MはNa、KおよびHからなる群より選ばれる1種以上であり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、aは  $0 < a \leq 1$ 、bは  $1 \leq b \leq 50$ 、cは  $0 < c \leq 2$ 、dは  $d \geq 0$ 、mは  $1 \leq m \leq 2$ 、nは  $1 \leq n \leq 2$ を満たす)であり、かつ比表面積が  $70 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるアルミノシリケート粒子からなる消臭剤、

10

〔2〕 アルミノシリケート粒子にAg、Cu、Zn、FeおよびCeからなる群より選ばれる1種以上を担持させてなる前記〔1〕記載の消臭剤、ならびに

〔3〕 前記〔1〕または〔2〕に記載の消臭剤を含有してなる消臭用組成物、に関する。

【0007】

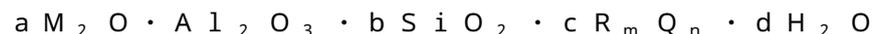
【発明の実施の形態】

本発明の消臭剤は、後述するような特定の組成ならびに性質を有するアルミノシリケート粒子からなることを1つの大きな特徴とする。かかる構成を有することから、広い消臭スペクトルを発揮しえ、種々の悪臭に対して良好な消臭効果を示しうる。また、淡色、好ましくは白色のアルミノシリケート粒子からなるものであるもので、身体にとって安全で、適用した際には良好な外観を呈する。

20

【0008】

本発明の消臭剤は、具体的には、以下の組成：



(式中、MはNa、KおよびHからなる群より選ばれる1種以上であり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、aは  $0 < a \leq 1$ 、bは  $1 \leq b \leq 50$ 、cは  $0 < c \leq 2$ 、dは  $d \geq 0$ 、mは  $1 \leq m \leq 2$ 、nは  $1 \leq n \leq 2$ を満たす)を有するアルミノシリケート粒子からなる。本発明の消臭剤は、実質的にかかるアルミノシリケート粒子そのものからなるため、構成成分である当該粒子の各種物性は、そのまま消臭剤の物性を示す。

30

【0009】

上記式中、Mは、高い消臭能の発現および経済性の観点から、好ましくはNaおよび/またはHである。なお、MがNaおよびHからなる場合、 $aM_2O$ は、 $a_1Na_2O \cdot a_2H_2O$  (ただし、 $a_1 + a_2 = a$ である)で表わされる。また、Rは、Mと同様の観点から、好ましくはNaである。Qは、粒子の形態制御の容易性の観点から、好ましくはCO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub>である。

【0010】

さらに、aは、アルカリ性悪臭ガスの消臭能を向上させるという観点から、好ましくは  $0 < a \leq 0.5$ であり、より好ましくは  $0 < a \leq 0.25$ である。bは、酸性悪臭ガスの消臭能を向上させるという観点から、好ましくは  $1 \leq b \leq 40$ であり、より好ましくは  $1 \leq b \leq 30$ である。cは、高い消臭能の発現という観点から、好ましくは  $0 < c \leq 1$ 、より好ましくは  $0 < c \leq 0.6$ 、さらに好ましくは  $0 < c \leq 0.3$ である。dはアルミノシリケート粒子に含まれる水の含有率(モル比)であり、アルミノシリケート粒子の存在形態、たとえば、粉末状、スラリー状などの形態によって変化する。mとnはRとQの組み合わせにより任意に決まる。

40

【0011】

また、当該アルミノシリケート粒子の比表面積は、適度な消臭速度および広い消臭スペク

50

トルを付与する観点から70～800 m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは80～600 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは100～500 m<sup>2</sup>/gである。比表面積は後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

【0012】

本発明のアルミノシリケート粒子はこのように比表面積が大きく、また酸点が多いという特徴を有する。かかる特徴は後述する本発明の消臭剤の原料として用いられるアルミノシリケート粒子（以下、原料アルミノシリケート粒子という）にはない点である。それゆえ、原料アルミノシリケート粒子と比較して消臭スペクトルが広く、高い消臭能が発揮されるという優れた効果が奏される。これは、原料アルミノシリケート粒子から当該アルミノシリケート粒子を製造する際の酸処理に伴う比表面積の増加、細孔容積の増加および酸点の増加によるものと推定される。

10

【0013】

また、当該アルミノシリケート粒子の酸量は、アルカリ性悪臭ガスの消臭能を向上させるという観点から、好ましくは20 meq/100g以上、より好ましくは100 meq/100g以上、さらに好ましくは170 meq/100g以上である。

【0014】

なお、本明細書において「酸量」とは、本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子の酸点の総量をいう。酸量は後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

【0015】

また、本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子の平均粒子径は、好ましくは1～500 μm、より好ましくは1～300 μm、さらに好ましくは1～100 μmである。かかる範囲内であれば、消臭速度および身体適用時の使用感の観点から好適である。なお、平均粒子径は、たとえば、レーザー/散乱式粒度分布測定装置（LA-920 堀場製作所製）を用いて屈折率1.16にて測定する。

20

【0016】

さらに、当該アルミノシリケート粒子の形態としては特に限定されるものではないが、身体に適用した際の使用感、あるいは任意の担体への添加、たとえば、紙、不織布等へ添着した際の歩留りの向上という観点から、針状、板状または柱状であるのが好ましい。当該アルミノシリケート粒子は非晶質であっても結晶質であってもよく特に限定はないが、製造条件によっては針状結晶、板状結晶、または柱状結晶の集合体として得られる。また、それらの結晶が集合して球状、テトラポッド状、塊状の集合体等を形成したものであってもよく、それらの二次凝集体でもよい。

30

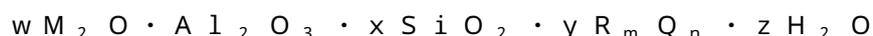
【0017】

なお、本明細書において、針状の形態とは、太さが500 nm以下で、長さが太さに対してアスペクト比で2.0以上のものをいい、板状の形態とは、厚さが300 nm以下で、板状径が厚みに対してアスペクト比で2.0以上のものをいい、柱状の形態とは、太さが50 nm以上で、長さが太さに対してアスペクト比で1.0以上2.0未満のものをいう。

【0018】

本発明に用いられるアルミノシリケート粒子は、組成が：

40



（式中、MはNaおよび/またはKであり、RはNa、K、CaおよびMgからなる群より選ばれる1種以上であり、QはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、OHおよびClからなる群より選ばれる1種以上であり、wは0.1 ≤ w ≤ 3、xは0.2 ≤ x ≤ 6、yは0 < y ≤ 2、zはz ≥ 0、mは1 ≤ m ≤ 2、nは1 ≤ n ≤ 2を満たす）である原料アルミノシリケート粒子を酸処理することにより得られたものであるのが望ましい。

【0019】

上記式中、Mは、好ましくはNaである。なお、MがNaおよびKからなる場合、wM<sub>2</sub>Oは、w<sub>1</sub>Na<sub>2</sub>O・w<sub>2</sub>K<sub>2</sub>O（ただし、w<sub>1</sub>+w<sub>2</sub>=wである）で表わされる。また、Rは、好ましくはNaである。Qは、好ましくはCO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub>である。さらに

50

、wは、好ましくは0.1  $w < 2.5$ であり、より好ましくは0.2  $w < 2$ である。xは、好ましくは0.2  $x < 5$ であり、より好ましくは0.5  $x < 4$ である。yは、好ましくは0  $< y < 1.8$ であり、より好ましくは0.2  $< y < 1.5$ である。zは、原料アルミノシリケート粒子の結晶中に含まれる水の含有率（モル比）である。原料アルミノシリケート粒子の比表面積は、粒子形態制御の容易性および合成時の高い収率の確保という観点から70 m<sup>2</sup> / g未満であり、好ましくは65 m<sup>2</sup> / g以下である。また、その平均粒子径としては、本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子と同程度であるのが好ましい。

#### 【0020】

さらに、原料アルミノシリケート粒子としては、それから得られる消臭剤としてのアルミノシリケート粒子の粒子の形態制御の容易性、高い消臭能の発現、特に酸性臭および中性臭に対する高い消臭能の発現という観点から、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 20-379、20-743、25-776、25-1499、25-1500、30-1170、31-1272、34-176、35-479、35-653、38-513、38-514、38-515および45-1373からなる群より選ばれる1種以上のカンクロナイト様のX線回折パターンを有するものが好ましい。

#### 【0021】

本発明に用いられる原料アルミノシリケート粒子を製造する方法には特に限定がないが、たとえば、アルミナ原料とシリカ原料をCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等の存在下、アルカリ溶液中で反応させる方法等が挙げられる。

#### 【0022】

アルミナ原料としては、たとえば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等が挙げられ、アルミン酸ナトリウムが好適である。シリカ原料としては、たとえば、ケイ砂、ケイ石、水ガラス、ケイ酸ナトリウム、シリカゾル等が挙げられ、水ガラスが好適である。あるいは、アルミナ原料およびシリカ原料の両者の原料となるものとして、たとえば、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、マイカ、タルク等の粘土鉱物およびムライト等のアルミノケイ酸塩鉱物を用いてもよい。

#### 【0023】

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の原料としては、たとえば、炭酸ガス、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムカリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられ、炭酸ナトリウムが好適である。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の原料としては、たとえば、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムカリウム等が挙げられ、硫酸、硫酸ナトリウムが好適である。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の原料としては、たとえば、硝酸、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられ、硝酸、硝酸ナトリウムが好適である。Cl<sup>-</sup>の原料としては、たとえば、塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられ、塩酸、塩化ナトリウムが好適である。

#### 【0024】

アルカリ溶液のアルカリとしては、たとえば、酸化ナトリウム、酸化カリウム等の酸化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムカリウム等の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩等が使用できる。所望により、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩；炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム等の炭酸水素塩等を使用してもよい。

#### 【0025】

本発明に用いられる原料アルミノシリケート粒子は、前記の各種化合物を所定の割合で配合し混合して反応させることにより得ることができる。配合の割合については、得られる所望の原料アルミノシリケート粒子の組成により、適宜決定される。好適には、原料アルミノシリケート粒子の原料となる成分の仕込み割合としては、各成分の構成元素に基づいて当該成分を M<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、R<sub>m</sub>Q<sub>n</sub>で表示した場合、M<sub>2</sub>O /

$\text{SiO}_2$  は好ましくは 0.01 ~ 100、より好ましくは 0.05 ~ 80 であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  は好ましくは 0.01 ~ 10、より好ましくは 0.05 ~ 8 であり、 $\text{R}_m\text{Q}_n / \text{SiO}_2$  は好ましくは 0.01 ~ 100、より好ましくは 0.05 ~ 80 であり、 $\text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$  は好ましくは 0.01 ~ 100、より好ましくは 0.05 ~ 80 であるのが望ましい。

【0026】

また、原料アルミノシリケート粒子を製造する際の反応温度は、原料アルミノシリケート粒子の結晶性を高め、形態を安定させる観点および反応容器への化学的、耐圧的負荷を低減させる観点から、好ましくは 15 ~ 300、より好ましくは 60 ~ 150、さらに好ましくは 80 ~ 130 である。反応時間は、結晶化反応を完全に行わせる観点から、2 時間以上 48 時間以下が好ましい。

【0027】

このようにして得られた原料アルミノシリケート粒子の固形分濃度は、0.1 ~ 50 重量 % であるのが好ましい。

【0028】

本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子は原料アルミノシリケート粒子を酸処理することにより得られるが、当該酸処理とは、原料アルミノシリケート粒子の空孔中に存在する  $\text{M}_2\text{O}$  および  $\text{R}_m\text{Q}_n$  を溶出させるのみならず、骨格を形成する  $\text{Al}$  も一部溶出させることにより、当該粒子の全部または一部を非晶質化して活性化を行うものであり、比表面積の増加、細孔容積の増加および酸点の増加を達成するという技術的な効果を有する。従って、原料アルミノシリケート粒子に比べ、本発明のアルミノシリケート粒子では消臭能が格段に向上することになる。なお、原料アルミノシリケート粒子の酸処理の程度はアルミノシリケート粒子が所望の性質を有するよう適宜調節すればよい。

【0029】

原料アルミノシリケート粒子の酸処理には、塩酸、硫酸、硝酸などの強酸を用いるのが好ましく、塩酸、硝酸を用いるのが特に好ましい。

【0030】

酸処理は、具体的には前記酸を含む水溶液を原料アルミノシリケート粒子に対し徐々に、あるいは一度に添加して、酸と当該粒子とを接触させることにより行う。添加速度は原料アルミノシリケート粒子 100 g に対して、好ましくは 0.01 ~ 100 mL / 分、より好ましくは 0.1 ~ 10 mL / 分である。

【0031】

酸処理の際には、原料アルミノシリケート粒子はスラリー状とするが、反応混合物（スラリー）の流動性を確保し、かつ酸処理の偏りを防止して処理効率を向上させる観点から、該混合物の固形分濃度としては、好ましくは 1 ~ 50 重量 % である。

【0032】

酸処理時の温度は、比表面積の向上および反応容器への化学的、圧力的負荷の軽減の観点から、好ましくは 60 ~ 150、より好ましくは 80 ~ 120 である。また、適宜攪拌しながら酸処理を行うのが好ましい。酸処理の時間としては、酸と原料アルミノシリケートを接触させてから、好ましくは 0.01 ~ 100 時間、より好ましくは 0.1 ~ 10 時間である。

【0033】

酸処理の際の原料アルミノシリケート粒子と酸との混合割合としては、当該アルミノシリケート粒子 100 g に対して酸が、好ましくは 0.3 ~ 3 mol 当量、より好ましくは 0.5 ~ 2.5 mol 当量、さらに好ましくは 0.9 ~ 2.1 mol 当量である。かかる割合の範囲内であれば、原料アルミノシリケート粒子が良好に非晶質化され、また当該粒子中のアルミニウムの水中への過剰な溶出が生じないため、増加した酸点の減少が見られず、酸処理後に得られるアルミノシリケート粒子からなる本発明の消臭剤の消臭能の低下が生じないため好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

酸処理後は、反応混合物を、たとえば、60～150 にて0.1～10時間程度、適宜熟成させるのが好ましい。次いで、スラリーを濾過、水洗して、余分なイオン成分を取り除く。濾過に使用する濾過器は特に限定されないが、たとえばヌッチェタイプ、フィルタープレスタイプ等の濾過器が使用できる。

**【0035】**

水洗後、得られたアルミノシリケート粒子は直ちに本発明の消臭剤として使用できるが、該消臭剤の使用形態に応じ、所望の処理を行ってもよい。使用形態としては、濾過ケーキ、スラリー、乾燥粉末等が挙げられる。使用形態は、消臭剤の用途や、消臭剤に対し任意に添加されるその他の成分との配合時の条件を勘案して選択すればよい。たとえば、乾燥粉末とする場合には、適宜、乾燥機を使用して得られたアルミノシリケート粒子を乾燥すればよい。使用しうる乾燥機は特に限定されないが、たとえば、送風乾燥機、真空乾燥機、噴霧乾燥機等が挙げられる。

10

**【0036】**

なお、原料アルミノシリケート粒子の酸処理の結果、その組成中、Mが一部Hに置換される場合があるため、原料アルミノシリケート粒子ではMがHである場合はないが、本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子ではMがHである場合が生ずる。また、酸処理により原料アルミノシリケート粒子の各成分の組成比(モル比)が幾分変化する。

**【0037】**

以上の方法により本発明の消臭剤が得られるが、抗菌性の付与、ならびに更にメルカプタン、硫化水素等の硫黄系臭の消臭能をいっそう向上させる観点から、当該消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子に対しAg、Cu、Zn、Fe、Ce等の金属、中でもそれらの具体的に例示する金属の1種以上をさらに担持させるのが好ましい。金属担持後のアルミノシリケート粒子からなる消臭剤中のそれらの金属の担持量としては、所望の効果の発現および経済性の観点より、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.1～10重量%である。なお、当該担持量は、蛍光X線測定法により測定することができる。

20

**【0038】**

金属を担持させる方法としては、たとえば、原料アルミノシリケート粒子の酸処理時に金属含有化合物を共存させイオン交換担持する方法や、作製した消臭剤の粉末を水に懸濁し、そこに金属含有化合物の水溶液を加えてイオン交換担持する方法等が挙げられる。その他、金属を担持させる方法として、含浸法や沈殿法などの一般的な金属担持法を挙げること

30

**【0039】**

前記金属含有化合物としては、所望の金属を含む水溶性金属含有化合物であれば特に限定されず、たとえば、所望の金属を含む硝酸塩、硫酸塩、塩化物などが挙げられる。

**【0040】**

なお、金属を担持させた場合、本発明の消臭剤を構成するアルミノシリケート粒子の組成中、Mが一部金属に置換されるため、金属をDで表わすと、金属担持後のアルミノシリケート粒子の組成では、 $aM_2O$ は、 $a_1'D_2O \cdot a_2'M_2O$  (ただし、 $a_1' + a_2' = a$ である)で表わされる。

**【0041】**

本発明の消臭剤は広い消臭スペクトルを有しており、たとえば、アンモニア、アミン、ピリジン等のアルカリ性臭、低級脂肪酸、メルカプタン等の酸性臭、その他エステル、ケトン、アルデヒド等の中性臭からなる悪臭に対し、優れた消臭効果を発揮する。

40

**【0042】**

また、本発明の消臭剤は、所望の用途に応じて、粉末状、顆粒状、ペレット状等、任意の粒状または成形体の形で使用することが出来る。粉末状であれば、身体に適用した際にざらつきがなく良好な使用感を有し、また顆粒状、ペレット状であれば、飛散などが抑制でき、ハンドリング性が良好となる。粒状または成形体への成形には、各種粘土、水ガラス等の無機質バインダー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、各種オイル、各種ワックス等の有機質バインダーを使用することが出来る。さらに、本発明の消臭

50

剤は、活性白土、活性炭、シリカゲル、ハイドロタルサイト、粘土鉱物、酸化チタン等の吸着剤、光触媒等と混合して用いることもできる。従って、本発明の一態様としては、本発明の消臭剤と、用途に応じて添加される上記するようなその他の成分とからなる消臭組成物が提供される。当該組成物における本発明の消臭剤の含有量としては好ましくは1～50重量%である。かかる組成物は、本発明の消臭剤と同様な優れた消臭能を有する。

【0043】

【実施例】

以下に、実施例および比較例で使用した、試料の物性測定方法をまとめて示す。

【0044】

比表面積測定法

測定にはフローソープ2300型(島津製作所製)を使用した。試料は0.1gとし、吸着ガスには $N_2 / He = 30 / 70$ (容積比)混合ガスを用いた。

【0045】

酸量測定法

試料0.5gを0.01mol/LのNaOH水溶液100mL中で1時間攪拌後、得られた試料懸濁液を遠心分離(1000rpm×5分)し、上澄み25mLを分取した。これを0.01mol/Lの $HNO_3$ で滴定して消費されたNaOH量を求め、得られた値をもとに試料の酸量を算出した。

【0046】

消臭能測定法

容量3Lのテドラーバッグ(三商器機社製)に試料を0.1g封入し、そこへ室温(25)にて濃度調整した悪臭ガスを3L充填した。所定の時間経過後、バッグ内の悪臭ガス濃度をガス検知管(ガステック株式会社製)により測定した。なお、悪臭ガス成分および悪臭ガス充填後から悪臭ガス濃度の測定までの時間(測定時間)は、それぞれ表1～4に示す。0分は初期濃度を示す。

【0047】

実施例1

水酸化ナトリウム103gをイオン交換水1000mLに溶解し、さらにアルミン酸ナトリウム溶液( $Na_2O = 19.8$ 重量%、 $Al_2O_3 = 25.9$ 重量%、 $H_2O = 54.3$ 重量%)157gを混合した溶液に、水ガラス( $Na_2O = 9.8$ 重量%、 $SiO_2 = 29.6$ 重量%、 $H_2O = 60.6$ 重量%)259gを1分間かけて投入し、100で2時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム32gをイオン交換水110mLに溶解した溶液と硝酸(61%)124gを混合した溶液を1分間かけて追加添加し、さらに100で10時間反応させた。反応後、生成したアルミノシリケート粒子を濾過洗浄し、105で12時間乾燥して原料アルミノシリケート粒子の粉末を得た。得られた原料アルミノシリケート粒子は、柱状及び針状結晶が集合してテトラポッド状に発達した形態を有していた。得られた原料アルミノシリケート粒子について、粉末X線回折装置[(株)リガク製、RINT2500]を用いてX線回折を行った結果、その回折パターンはJCPDS No. 38-513に相当していた。その組成は $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.3 SiO_2 \cdot 0.7 NaNO_3 \cdot 1.3 H_2O$ であった。また、比表面積は $10 m^2 / g$ であった。

【0048】

得られた原料アルミノシリケート粒子100gをイオン交換水900mLに懸濁し、100に保持した。攪拌下、61%硝酸を1mL/分の速度で120mL滴下し、120分間酸処理を行った。滴下後、100で1時間熟成し、スラリーを濾過、水洗し、105で12時間乾燥して白色のアルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は $250 m^2 / g$ 、酸量は $146 meq / 100 g$ 、組成は $0.07 Na_2O \cdot 0.93 H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5.30 SiO_2 \cdot 0.11 NaNO_3 \cdot 4.10 H_2O$ であった。

【0049】

10

20

30

40

50

表 1 にアンモニア、表 2 にイソ吉草酸、表 3 にピリジンの消臭能測定結果を示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 2

実施例 1 で用いた原料アルミノシリケート粒子 1 0 0 g をイオン交換水 9 0 0 m L に懸濁し、1 0 0 に保持した。攪拌下、6 1 % 硝酸を 1 m L / 分の速度で 9 0 m L 滴下し、9 0 分間酸処理を行った。滴下後、1 0 0 で 1 時間熟成し、スラリーを濾過、水洗し、1 0 5 で 1 2 時間乾燥して白色のアルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は 1 1 0 m<sup>2</sup> / g、酸量は 1 4 4 m e q / 1 0 0 g、組成は 0 . 1 9 N a<sub>2</sub> O · 0 . 8 1 H<sub>2</sub> O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 4 . 1 8 S i O<sub>2</sub> · 0 . 1 3 N a N O<sub>3</sub> · 3 . 1 4 H<sub>2</sub> O であった。

【 0 0 5 1 】

表 1 にアンモニア、表 2 にイソ吉草酸、表 3 にピリジンの消臭能測定結果を示す。

【 0 0 5 2 】

実施例 3

実施例 1 で用いた原料アルミノシリケート粒子 1 0 0 g をイオン交換水 9 0 0 m L に懸濁し、1 0 0 に保持した。攪拌下、6 1 % 硝酸を 1 m L / 分の速度で 1 5 0 m L 滴下し、1 5 0 分間酸処理を行った。滴下後、1 0 0 で 1 時間熟成し、スラリーを濾過、水洗し、1 0 5 で 1 2 時間乾燥して白色のアルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は 4 4 2 m<sup>2</sup> / g、酸量は 1 1 1 m e q / 1 0 0 g、組成は H<sub>2</sub> O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 2 0 . 5 0 S i O<sub>2</sub> · 0 . 2 2 N a N O<sub>3</sub> · 9 . 6 9 H<sub>2</sub> O であった。

【 0 0 5 3 】

表 1 にアンモニア、表 3 にピリジンの消臭能測定結果を示す。

【 0 0 5 4 】

実施例 4

実施例 1 で得たアルミノシリケート系消臭剤 1 0 0 g をイオン交換水 9 0 0 m L に懸濁し、1 0 0 に保持した。攪拌下、硝酸銀 1 . 5 5 g をイオン交換水 3 0 m L に溶解した硝酸銀水溶液を投入し、1 時間熟成した。その後、濾過、水洗し、1 0 5 で 1 2 時間乾燥して白色の銀担持アルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は 2 3 0 m<sup>2</sup> / g、酸量は 1 4 0 m e q / 1 0 0 g、組成は 0 . 0 2 A g<sub>2</sub> O · 0 . 0 2 N a<sub>2</sub> O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 5 . 3 0 S i O<sub>2</sub> · 0 . 1 1 N a N O<sub>3</sub> · 5 . 0 3 H<sub>2</sub> O であった。

【 0 0 5 5 】

表 4 にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。

【 0 0 5 6 】

実施例 5

水酸化ナトリウム 9 4 g をイオン交換水 1 0 0 0 m L に溶解し、さらに硝酸 ( 6 1 % ) 1 3 0 g とアルミン酸ナトリウム溶液 ( N a<sub>2</sub> O = 1 9 . 8 重量 %、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 2 5 . 9 重量 %、H<sub>2</sub> O = 5 4 . 3 重量 % ) 1 2 4 g を混合した溶液に、水ガラス ( N a<sub>2</sub> O = 9 . 8 重量 %、S i O<sub>2</sub> = 2 9 . 6 重量 %、H<sub>2</sub> O = 6 0 . 6 重量 % ) 1 2 7 g を 1 分間かけて投入し、1 0 0 で 8 時間反応させた。反応後、生成したアルミノシリケート粒子を濾過洗浄し、1 0 5 で 1 2 時間乾燥して原料アルミノシリケート粒子の粉末を得た。得られた原料アルミノシリケート粒子は針状結晶が集合した多孔質な球形形態を有していた。粉末 X 線回折装置 ( (株) リガク製、R I N T 2 5 0 0 ) を用いて X 線回折を行った結果、その回折パターンは J C P D S No . 3 8 - 5 1 3 に相当していた。その組成は N a<sub>2</sub> O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 2 . 3 S i O<sub>2</sub> · 0 . 7 N a N O<sub>3</sub> · 1 . 3 H<sub>2</sub> O であった。また、比表面積は 6 0 m<sup>2</sup> / g であった。

【 0 0 5 7 】

得られた原料アルミノシリケート粒子 1 0 0 g をイオン交換水 9 0 0 m L に懸濁し、1 0 0 に保持した。攪拌下、6 1 % 硝酸を 1 m L / 分の速度で 2 0 m L 滴下し、2 0 分間酸処理を行った。滴下後、1 0 0 で 1 時間熟成し、スラリーを濾過、水洗し、1 0 5 で 1 2 時間乾燥して白色のアルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は 1 1 5 m<sup>2</sup> / g、酸量は 5 5 m e q / 1 0 0 g、組成は 0 . 7 0 N a<sub>2</sub> O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 2 . 0 5 S i O

10

20

30

40

50

$2 \cdot 0 \cdot 36 \text{NaNO}_3 \cdot 1 \cdot 98 \text{H}_2\text{O}$ であった。

【0058】

表1にアンモニア、表3にピリジンの消臭能測定結果を示す。

【0059】

実施例6

実施例5で得たアルミノシリケート系消臭剤100gをイオン交換水900mLに懸濁し、100に保持した。攪拌下、硝酸銀1.55gをイオン交換水30mLに溶解した硝酸銀水溶液を投入し、1時間熟成した。その後、濾過、水洗し、105で12時間乾燥して白色の銀担持アルミノシリケート系消臭剤を得た。比表面積は $110 \text{m}^2/\text{g}$ 、酸量は $51 \text{meq}/100 \text{g}$ 、組成は $0.01 \text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.69 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.05 \text{SiO}_2 \cdot 0.36 \text{NaNO}_3 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$ であった。 10

【0060】

表4にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。

【0061】

比較例1

実施例1で調製した原料アルミノシリケート粒子の消臭能を測定した。表1にアンモニア、表2にイソ吉草酸、表3にピリジン、表4にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。

【0062】

比較例2

実施例5で調製した原料アルミノシリケート粒子の消臭能を測定した。表1にアンモニア、表2にイソ吉草酸、表3にピリジン、表4にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。 20

【0063】

比較例3

市販のゼオライト系脱臭剤の消臭能を測定した。当該脱臭剤の組成は $0.51 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.8 \text{SiO}_2 \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O}$ であった。表1にアンモニア、表2にイソ吉草酸、表3にピリジン、表4にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。

【0064】

比較例4

市販の活性炭の消臭能を測定した。表1にアンモニア、表2にイソ吉草酸、表3にピリジン、表4にエチルメルカプタンの消臭能測定結果を示す。 30

【0065】

表5に、実施例1～6および比較例1～4の消臭剤等にかかる各種物性をまとめて示す。

【0066】

【表1】

悪臭ガス成分：アンモニア（検知管 アンモニア用 3 M）

悪臭ガス濃度 (ppm)		測定時間		
		0分	20分	60分
実施例	1	1000	31	13
	2	1000	118	65
	3	1000	125	122
	5	1000	180	178
比較例	1	1000	1000	1000
	2	1000	950	924
	3	1000	727	727
	4	1000	793	732

\* 0分：初期濃度

10

20

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

悪臭ガス成分：イソ吉草酸（検知管 酢酸用 8 1）

悪臭ガス濃度 (ppm)		測定時間		
		0分	20分	60分
実施例	1	60	6	4
	2	60	7	4
比較例	1	60	50	50
	2	60	48	45
	3	60	20	12
	4	60	0	0

\* 0分：初期濃度

30

40

【 0 0 6 8 】

【 表 3 】

悪臭ガス成分：ピリジン（検知管 ピリジン用182）

悪臭ガス濃度 (ppm)		測定時間		
		0分	20分	60分
実施例	1	10	0	0
	2	10	0	0
	3	10	0	0
	5	10	0	0
比較例	1	10	10	10
	2	10	7	7
	3	10	7	7
	4	10	1	1

\* 0分：初期濃度

10

20

【0069】

【表4】

悪臭ガス成分：エチルメルカプタン（検知管 エチルメルカプタン用72）

悪臭ガス濃度 (ppm)		測定時間		
		0分	20分	60分
実施例	4	30	0	0
	6	30	0	0
比較例	1	30	10	10
	2	30	9	9
	3	30	10	10
	4	30	0	0

\* 0分：初期濃度

30

40

【0070】

【表5】

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	250	110	442	230	115	110	10	65	398	623
酸量 ( $\text{meq}/100\text{g}$ )	146	144	111	140	55	51	0	7	53	—
平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	7	5	7	7	15	15	5	15	4	51
外観	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	黒色
金属担持	なし	なし	なし	Ag	なし	Ag	なし	なし	なし	なし
状態	非晶質	一部 結晶質	非晶質	非晶質	一部 結晶質	一部 結晶質	結晶質	結晶質	非晶質	結晶質

10

## 【0071】

比較例1～3ではアルカリ性臭であるピリジンおよびアンモニア、ならびに酸性臭であるイソ吉草酸およびエチルメルカプタンに対する消臭効果が低かった。また、比較例4の活性炭ではアルカリ性臭に対する消臭効果が低かった。一方、実施例1～4の本発明の消臭剤では使用した悪臭ガス成分の全てに対して高い消臭効果が得られた。これらの結果から

20

## 【0072】

## 【発明の効果】

本発明の消臭剤は広い消臭スペクトルを有しており、日常生活環境において発生する種々の原因物質に由来する悪臭の消臭を効果的に行うことができる。また、身体にとって安全であり、しかも適用した際には良好な外観を呈する。

フロントページの続き

(72)発明者 隠岐 一雄

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4C080 AA05 BB02 CC02 CC07 CC08 HH05 JJ04 KK08 LL03 MM02  
NN01 NN03 NN06 QQ03