

無機系消臭剤「ケスモン」

高機能材料研究所 第五研究グループ 蛭川 敏郎

1 はじめに

近年、消費者の快適な生活空間を求める声の高まりと共に、身の回りに存在する様々なにおいに対して、嫌悪感をもつ人が多くなってきた。当社が新たに開発した無機系消臭剤ケスモンは、アンモニア臭、ホルムアルデヒド臭、タバコ臭をはじめとする様々な悪臭を、短時間でしかも低濃度レベルまで消臭できる画期的な材料である。同時に安全性・耐熱性に優れ、微粒子粉末であるため樹脂やフィルムへの練込み加工、紙・不織布への後加工、塗料・インキへの添加等、多くの分野に様々な形態で使うことができる。

2 消臭剤とは

従来から種々の消臭剤が開発され市販されている。その中で消臭剤という言葉が、「芳香剤」、「防臭剤」、「脱臭剤」、「消臭剤」の区別なく使われるため、多くの消費者がその本当の意味を誤解しているものと思われる。以下にこの区別について簡単に説明する¹⁾。

「芳香剤」は不快臭を芳香でマスキングするほか、不快臭の性質を調和・改善させてにおいの質を感覚的に変えるものであって悪臭自体を消すものではない。

また、「防臭剤」は悪臭を直接消すのではなく、臭気発生要因を予め摘むことで消臭するものである。例えば、腐敗臭やカビ臭を抑えるために抗菌剤および防カビ剤を使用することがある。

これに対し、「脱臭剤」と「消臭剤」は大きな意味で両者とも悪臭を吸着すると考えて良いが、消臭機構が異なることにより消臭性能に差がある。「脱臭剤」は活性炭、シリカゲル、活性白土などの多孔質材料の細孔に悪臭が物理的に吸着することで消臭するものであり、悪臭そのものに変化はないのに対して、「消臭剤」は塩酸、リン酸、水酸化ナトリウム等を用いた酸・アルカリの中和作用や、酸化・還元作用などの化学反応を利用して悪臭を他の物質に変化させ除去するものである。

また、活性炭などの元来脱臭剤である材料を塩酸、リン酸などで処理し化学消臭効果を加えた添着活性炭は「消臭剤」の一種と考えることができる。

3 ケスモンの特徴

消臭剤を応用した商品市場では古くから活性炭などを利用した開発が行われていたが、数年前にタバコ消臭繊維が発表されてから一段と活発となった²⁾。これと前後して多くの消臭剤メーカーから有機系、無機系など様々な商品が開発されて

きたが、消臭性能（即効性、持続性）や繊維等へ消臭剤を添加し加工した場合の耐熱性、着色性、加工性などに問題を生じる材料が少なくなかった。

当社では無機材料をベースとした機能性材料の開発をしており、これまでに蓄積したイオン交換や有機・無機ハイブリットの技術・ノウハウを利用して、優れた消臭性と繊維、樹脂等への加工性をもった消臭剤『ケスモン』を開発した。

3.1 様々な悪臭に対応する『NS、TNSシリーズ』

ケスモンは化学反応により消臭するため、悪臭ガスの性質（塩基性、酸性、アルデヒド系、硫黄系）に対応した『NSシリーズ』がある。表1に代表的グレードを、図1にその消臭機構の模式図を示した。

アンモニア、トリメチルアミンなどの塩基性ガスは陽イオン交換能を有する『NS-10』とイオン結合することにより、また、酢酸、吉草酸などの酸性ガスは陰イオン交換能を有する『NS-70』、『NS-80E』とイオン結合することによりそれぞれ消臭される。

アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド系ガスはアミン系化合物と反応させシッフ塩とすることで消臭される。特定のアミン系化合物と多孔質のシリカ系材料をハイブリットさせたものが『NS-103』である。

硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄系ガスは、これらと反応性の高い金属イオンをその活性を保ったまま陽イオン交換能を有する材料に担持させた『NS-10C』、『NS-10Z』などで消臭される。

一般的に、臭気の問題は単一臭気よりも複合臭気として起こることが多い。ケスモンには複合臭気の代表的な例であるタバコ臭に対応した『TNSシリーズ』がある。これは、繊維業界のタバコ消臭性試験法で定められた消臭すべき悪臭（アセトアルデヒド、アンモニア、酢酸、硫化水素、ピリジン）³⁾を消臭するために、各種ケスモンをバランス良く配合したものである。

表1 各悪臭に対して有効なケスモン

グレード	塩基性ガス	酸性ガス	中性ガス		硫黄系ガス	
	アンモニア、ピリジン、トリメチルアミン	酢酸	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	硫化水素	メチルメルカプタン
NS-10	◎					
NS-10C		△			◎	◎
NS-10Z		△			○	
NS-10J		△			◎	○
NS-40M		△				○
NS-70		◎	△	○		
NS-80E		◎	△	○		
NS-103			◎	◎		
TNS-100	○	○	○	○	○	○
TNS-110	○	○	○	○	○	○
TNS-200	○	○	○	○	○	○

◎：推奨グレード

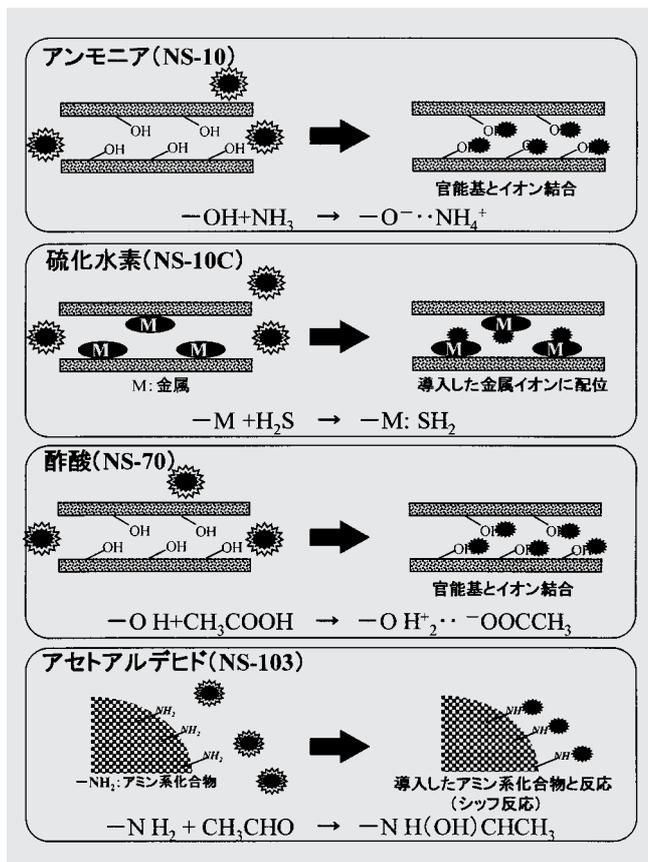


図1 ケスモンの消臭機構の模式図

3.2 消臭速度

消臭剤の実質的な性能を評価する上で最も重要な項目の1つに消臭速度(即効性)がある。臭気発生源からの拡散よりも消臭性能が劣れば十分な効果は得られない。図2にケスモン0.1gに所定濃度の悪臭ガス(1L)を注入した時の濃度変化を示した。ケスモンは数分で悪臭を完全に消臭することができ、活性炭などの物理吸着による脱臭剤に比べ優れた性能を示す。

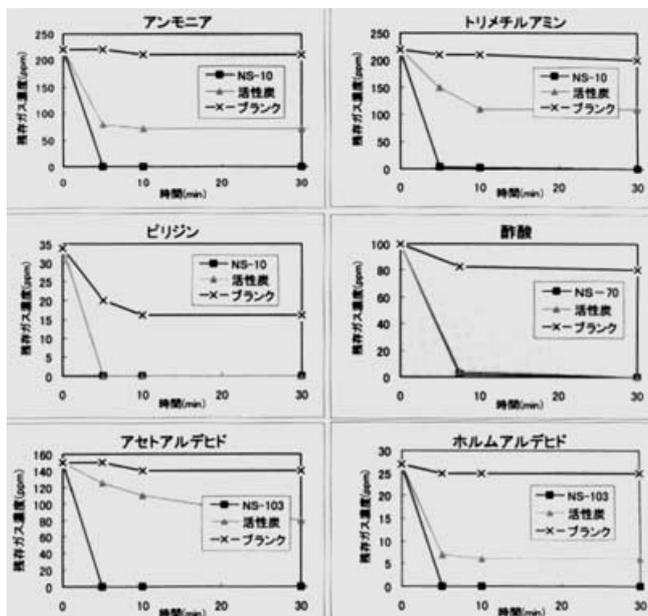


図2 ケスモンの消臭機構の模式図

3.3 消臭性能の持続性

消臭剤には消臭速度と共に効果の持続性が求められる。持続性は低濃度ガスの消臭試験を消臭性能が破過するまで繰り返し行ったときの消臭容量の大きさから判断することができる。ここで、高濃度ガスを用いた消臭試験での初期と吸着後のガス濃度の差から求めた消臭容量をもとに効果の持続性を判断していることをよく見かけるが、消臭機構が物理吸着である脱臭剤などは試験ガス濃度により吸着量が変化するため適切ではない。

10ppmのアンモニアガスを注入し1時間後の残存量を測定したのち、再びアンモニアガスを注入する繰り返し消臭試験を行った結果を図3に示した。活性炭は吸着量が小さく1回の吸着で破過してしまう。一方、『NS-10』とセピオライトはいずれもイオン交換体であり化学反応でアンモニアガスを消臭するが、『NS-10』の方がはるかにガス消臭容量が大きいことがわかる。

また、同様に10ppmのアセトアルデヒドガスを注入し1時間後の残存量を測定したのち、再びアセトアルデヒドガスを注入する繰り返し消臭試験を行った結果を図4に示した。『NS-103』は活性炭や他社消臭剤に比べてガス消臭容量が非常に大きいことがわかる。

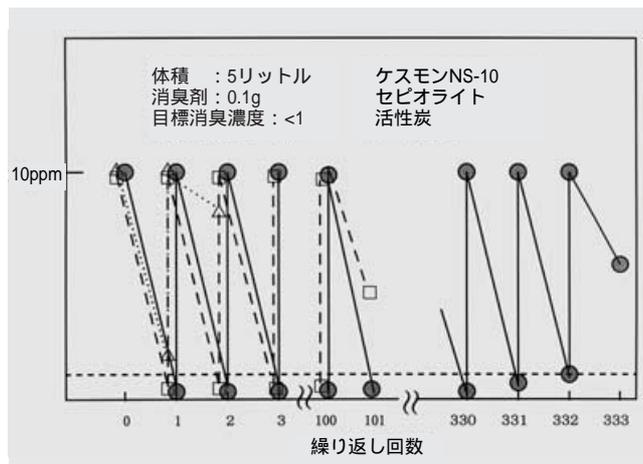


図3 アンモニア消臭性能の比較

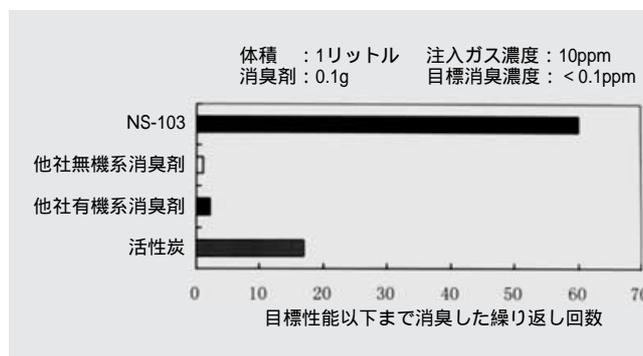


図4 アセトアルデヒド消臭性能の比較

3.4 消臭ガスの保持性能

活性炭のように物理吸着により悪臭を消臭する脱臭剤では、吸着した悪臭が外的要因（熱、摩擦）により放出したり、あるいは、吸着量が多くなると濃縮された悪臭が放出することがある。一方、ケスモンは化学反応による消臭剤であるため、一旦吸着した悪臭を簡単には放出しない。アンモニアガスを吸着した『NS - 10』、アセトアルデヒドガス、あるいはホルムアルデヒドを吸着した『NS - 103』を60℃で2時間保持した時に放出した悪臭ガス濃度の測定結果を表2、表3に示した。

表2 再放出試験結果（アンモニア）

	吸着試験	再放出試験	
NS-10	<0.2	<0.2	(ppm)
活性炭	1,300	300	

【吸着試験】

試料 : 0.1g
 雰囲気 : 2,000ppmアンモニアガス1L
 試験時間 : 2時間
 試験温度 : 25

【再放出試験】

試料 : 吸着試験後の試料
 雰囲気 : 空気1L
 試験時間 : 2時間
 試験温度 : 60

表3 再放出試験結果（アルデヒド系ガス）

	アセトアルデヒド		ホルムアルデヒド		(ppm)
	吸着試験	再放出試験	吸着試験	再放出試験	
NS-103	<1	<1	<0.1	<0.1	
活性炭	80	30	7	10	
他社無機系消臭剤	60	20	5	4	

【吸着試験】

試料 : 0.1g
 雰囲気 : 150ppmアセトアルデヒドガス1L又は
 40ppmホルムアルデヒドガス1L
 試験時間 : 2時間
 試験温度 : 25

【再放出試験】

試料 : 吸着試験後の試料
 雰囲気 : 空気1L
 試験時間 : 2時間
 試験温度 : 60

『NS - 10』はアンモニアガス吸着性、保持性に共に優れているのに対して、活性炭は初期アンモニア濃度2,000ppmが700ppmまで低下するが、アンモニアガスのない状態において再放出試験を行うと300ppmが検出される。これにより、吸着したアンモニアガスの約40%が放出されていることがわかる。

同様に、アセトアルデヒドガス、ホルムアルデヒドについても『NS - 103』は吸着性、保持性に共に優れているのに対して、活性炭は吸着したガスのうち約30%、他社無機系消臭剤はその約10%が放出されている。

3.5 耐熱性

ケスモンは無機系の消臭剤であるため、耐熱性に優れる。『NS - 10』、『NS - 10C』を所定温度で加熱した後、消臭容量を測定した結果を表4に示した。400℃まで消臭性能は維持されるため、あらゆる樹脂への添加が可能である。

表4 各温度での加熱したケスモンの消臭容量

試験ガス	アンモニア	硫化水素	
使用した消臭剤	NS-10	NS-10C	(mmol/g)
100℃	7.5	3.2	
200℃	7.5	3.2	
300℃	7.5	3.0	
400℃	7.5	2.3	
500℃	6.5	2.0	

『NS - 103』は活性基としてアミン系化合物を含むため、他グレードに比較して若干耐熱性が劣るが、220℃までは消臭性能の低下、色調の変化ともに僅かであり、PP、PE等の比較的成形温度が低い樹脂への添加が可能である。

図5に所定温度で10分間加熱した『NS - 103』のアセトアルデヒド消臭容量と、加熱前後での色調の変化を色差Eで示した。

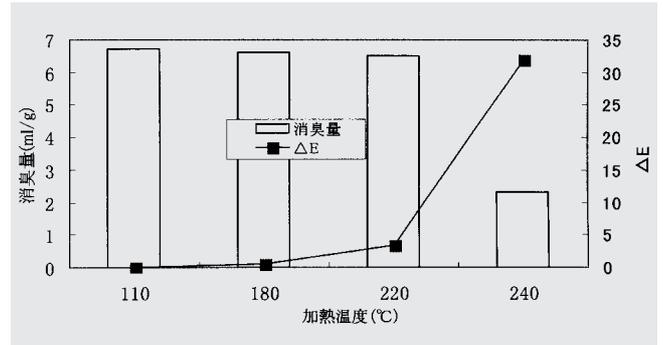


図5 NS-103加熱後の消臭性能と加熱前後の色調の変化

試験方法：

所定の温度で10分間加熱処理した『NS - 103』0.1gを1Lのテドラバッグに入れ、770ppmのアセトアルデヒドガスを1L注入し、1時間後の残存ガス濃度を測定し消臭量を算出した。また加熱前後の色彩(L, a, b)より、色差Eを求めた。

3.6 粒径

ケスモンはいずれも微粒子であるため（写真1、写真2）フィルム、塗料などへの加工が容易である。

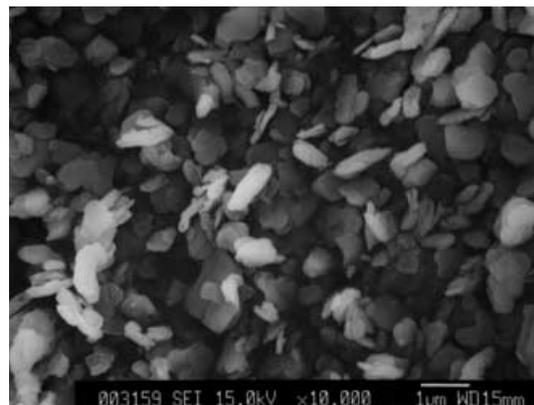


写真1 NS - 10のSEM

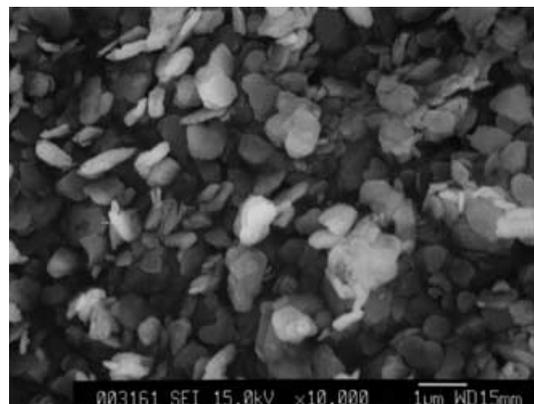


写真2 NS - 10CのSEM

4 応用例

以下に代表的な応用例について、具体的な加工方法と共に紹介する。

4.1 繊維への応用

ポリエステル樹脂に『NS - 10』を0.5%添加し2デニールの繊維に加工した。この時、糸切れ等はなく加工性は良好であった。この加工繊維1gを500ppmアンモニアガス1Lに添加してから2時間後の残存ガス濃度を検知管で測定した。その結果を表5に示した。『NS - 10』を添加することにより無添加繊維に比べ優れた消臭効果が得られた。

表5 「NS - 10」を添加したポリエステル繊維の消臭性評価結果

	アンモニア (初期濃度:500)	(ppm)
「NS-10」添加繊維	<0.2	
無添加繊維	180	

4.2 フィルムへの応用

ポリエチレン樹脂に『NS - 10』を1wt%練り込み、膜厚30μmのフィルムを作製した。加工フィルム1gを200ppmのアンモニアガス1Lに添加してから2時間後の残存ガス濃度を検知管で測定した。その結果を表6に示した。『NS - 10』を添加することにより無添加フィルムに比べ優れた消臭効果が得られた。

表6 「NS - 10」を添加したポリエチレンフィルムの消臭性評価結果

	アンモニア (初期濃度:200)	(ppm)
「NS-10」添加フィルム	<0.2	
無添加フィルム	160	

4.3 不織布への応用

ケスモンを不織布へ応用する場合には繊維に練り込むか、アクリル系、ウレタン系等のバインダーを用いて表面に添着させる方法(後加工)がある。ここでは、より一般的な後加工について注意点と具体例を述べる。

後加工では、ケスモンを水などに分散させ必要に応じて分散剤を添加した加工液に不織布をディッピングするが、この加工液のpHに最適域があり、誤ったpHでの使用は消臭性能が低下・消失するので注意が必要である。具体的には、塩基性ガス用消臭剤のアルカリ性領域での使用及び、酸性ガス用消臭剤の酸性領域で使用は避ける必要があり、アルデヒド用消臭剤は活性基にアミン系化合物を有するのでpH7~9程度の中性~弱アルカリ性領域で使用する必要がある。

以下にポリプロピレン不織布に『TNS - 110』を後加工した例を示す。純水100部に対して『TNS - 110』を5部、水溶性アクリルバインダー NS - 1200(東亜合成(株)製、pH7.9)10部を添加し良く分散させ加工液を調整し、消臭剤の添着量が0.5g/m²となるようにポリプロピレン不織布をディッピング

し、150℃で数分乾燥させた。この加工布3gを所定濃度の試験ガス1Lに添加してから2時間後の残存ガス濃度を検知管で測定した。その結果を表7に示した。『TNS - 110』を添加することにより無加工布に比べ優れた消臭効果が得られた。

表7 「TNS - 110」を添着したポリプロピレン不織布の消臭性評価結果

	アンモニア (初期濃度:40)	アセトアルデヒド (初期濃度:24)	硫化水素 (初期濃度:20)	酢酸 (初期濃度:70)	(ppm)
「TNS-110」添着布	<0.2	<0.2	<0.1	<1	
無加工布	5	18	12	6	

4.4 建材への応用

一般住宅には合板、壁紙などに接着剤が使用されているが、ここから揮発するホルムアルデヒドが原因とされるシックハウス症候群が大きな社会問題となっている。

以下に『NS - 103』を脱ホルムアルデヒドに応用した例を述べる。『NS - 103』を2wt%混合した水性塗料を100×50×5mmのパーティクルボード10枚に塗布し、これらを300mlの純水を入れた10Lのデシケーターに入れ、20℃で24時間静置したのち、純水に吸収されたホルムアルデヒドを測定した(試験方法:JIS A5908)。その結果を表8に示した。『NS - 103』を添加したものは、脱ホルムアルデヒドの効果が大きいことがわかる。

表8 「NS - 103」を添加したパーティクルボードの脱ホルムアルデヒド評価結果

	ホルムアルデヒド吸収量(μg/ml)
「NS-103」塗装板	<0.01
無塗装板	2.22

5 安全性

ケスモンは高い安全性を有している。一例として『NS - 10』、『NS - 10C』の安全性データを表9に示した。

表9 ケスモンの安全性

	NS-10	NS-10C
皮膚刺激性(P.I.I.)	弱い刺激性(P.I.I.=0.3)	弱い刺激性(P.I.I.=0)
急性経口毒性(LD ₅₀ :マウス)	>5,000mg/kg	>2,000mg/kg
変異原性	陰性	陰性
溶出試験 ¹⁾	適	適

1) 消臭剤を1%添加したポリプロピレン樹脂について、食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の第3のDの2合成樹脂製の器具又は容器包装によった。
区分:使用温度、100℃以下

6 形態

粉末状の他にケスモンをシリカゲルに担持した粒状消臭剤も用意している。粒径は2~5mm程度で任意に調整可能であり、そのままの形で生活空間の消臭などに用いることができる。

また、ケスモンをPP、PEなどの樹脂へ高濃度添加したマスターバッチ、及び溶剤系ペースト、水系ペーストなども作製可能である。

7 おわりに

無機系消臭剤ケスモンについて紹介した。上市してまだ日は浅いが消臭性能、加工性が高く評価され既にいくつかの用途で実際に使用されている。この背景には、空間消臭剤に芳香やマスキングでの消臭ではなく、臭気を完全に消す‘無臭’が求められてきているように、消費者の消臭に対する認識や嗜好が徐々に変化していることがあると思われる。

今後も快適な空間を提供するために、ニーズを的確にとらえた開発を進めていきたいと考えている。

引用文献

- 1) “昭和62年度消臭剤基礎調査”, (社) 臭気対策研究協会, 環境庁.
- 2) タバコ消臭剤・商品の現状と消臭剤・消臭製品の商品展開”, (社) 大阪ケミカルマーケティングセンター, P3 - 8 (1996).
- 3) 傍島光郎, 機能材料, 17 (1), P24-26 (1997).