

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-532442  
(P2018-532442A)

(43) 公表日 平成30年11月8日(2018.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A62D 9/00 (2006.01)</b>	A62D 9/00	2E185
<b>B01J 20/06 (2006.01)</b>	B01J 20/06	B 4D012
<b>B01J 20/28 (2006.01)</b>	B01J 20/28	Z 4G002
<b>B01J 20/30 (2006.01)</b>	B01J 20/30	4G048
<b>B01D 53/04 (2006.01)</b>	B01D 53/04 110	4G066

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-506134 (P2018-506134)  
 (86) (22) 出願日 平成28年8月4日 (2016.8.4)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年3月9日 (2018.3.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/045514  
 (87) 国際公開番号 W02017/024116  
 (87) 国際公開日 平成29年2月9日 (2017.2.9)  
 (31) 優先権主張番号 62/201,691  
 (32) 優先日 平成27年8月6日 (2015.8.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 呼吸保護のための濾材

(57) 【要約】

呼吸保護フィルタは、濾過媒体を含む。当該濾過媒体は、1 ~ 4 nmの範囲の平均細孔径 (BJH法) と、少なくとも  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも  $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積 (BET) とを有する鉄ドーパ酸化マンガン材料を含む。

【選択図】 図1

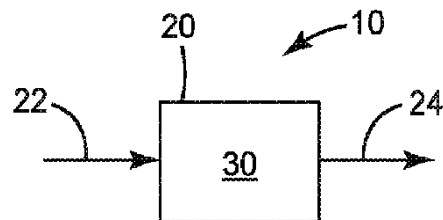


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

空気流入口及び空気流出口を有し、かつある量の濾過媒体を流体連通内及び前記空気流入口と前記空気流出口との間に収容する、ハウジングを備え、

前記濾過媒体が、 $1 \sim 4 \text{ nm}$ の範囲の平均細孔径（BJH法）と、少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積（BET）とを有する鉄ドーブ酸化マンガン材料を含む、呼吸保護フィルタ。

## 【請求項 2】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料が、周囲条件において、又は、大気圧かつ $-20 \sim 40$ かつ相対湿度 $5\% \sim 95\%$ において、前記濾過媒体を通過する空気流から有害ガスを除去することができる、請求項 1 に記載の呼吸保護フィルタ。

10

## 【請求項 3】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料が、マンガン：鉄のモル比が $95 : 5 \sim 70 : 30$ の範囲、又は好ましくは $80 : 20 \sim 85 : 15$ の範囲である化学反応から生成される、請求項 1 又は 2 に記載の呼吸保護フィルタ。

## 【請求項 4】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料が、米国標準ふるい系列で $12 \sim 50$ 又は $20 \sim 40$ の範囲のメッシュサイズを有する顆粒を画定する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の呼吸保護フィルタ。

## 【請求項 5】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料が、 $1.3 \text{ g} / \text{mL}$ 未満、若しくは $1 \text{ g} / \text{mL}$ 未満、若しくは $0.8 \text{ g} / \text{mL}$ 未満、若しくは $0.7 \text{ g} / \text{mL}$ 未満の見かけ密度又はかさ密度を有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の呼吸保護フィルタ。

20

## 【請求項 6】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料が、圧縮形成された顆粒の形態である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の呼吸保護フィルタ。

## 【請求項 7】

鉄（III）塩をマンガン（II）塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程と、

過マンガン酸塩溶液を前記水性塩混合物とブレンドし、湿潤状態の沈殿物を生成させる工程と、

前記沈殿物を分離し、かつ乾燥させ、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程と、を含む、方法。

30

## 【請求項 8】

前記方法が、全ての方法工程について $115$  以下である処理温度を有する、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ブレンドする工程が、 $20 \sim 30$  の範囲の処理温度を有する、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記組み合わせる工程が、マンガン（II）塩：鉄（III）塩のモル比を $95 : 5 \sim 70 : 30$ の範囲、又は好ましくは $80 : 20 \sim 85 : 15$ の範囲で組み合わせることを含む、請求項 7～9 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 11】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料を、米国標準ふるい系列で $12 \sim 50$ 若しくは $20 \sim 40$ の範囲のメッシュサイズを有する顆粒に顆粒化又は圧縮する工程を更に含む、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料を呼吸保護フィルタ中に配置する工程を更に含む、請求項 7～11 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 13】

鉄(II)塩をマンガン(II)塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程と、

pHが7~8の範囲であるシュウ酸アンモニウム溶液を調製する工程と、

前記シュウ酸アンモニウム溶液を前記水性塩混合物とブレンドし、湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させる工程と、

前記湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を乾燥させ、水を除去して乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させる工程と、

前記乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を200~250の範囲の温度で加熱し、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程と、

を含む、方法。

10

## 【請求項 14】

前記ブレンドする工程が超音波混合を含む、請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記組み合わせる工程が、マンガン(II)塩：鉄(II)塩のモル比を95：5~70：30の範囲、又は好ましくは80：20~85：15の範囲で組み合わせることを含む、請求項13又は14に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料を、米国標準ふるい系列で12~50若しくは20~40の範囲のメッシュサイズを有する顆粒に顆粒化又は圧縮する工程を更に含む、請求項13~15のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 17】

前記鉄ドーブ酸化マンガン材料を呼吸保護フィルタ中に配置する工程を更に含む、請求項13~16のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## [背景]

呼吸フィルタのカートリッジに用いられる吸着剤は、典型的には、活性炭をベースとしている。活性炭の特質は、高表面積及び有機蒸気を吸着する能力である。活性炭は、概して、アンモニア等の低沸点の極性化合物の吸着が不十分であるため、追加の材料を表面に加え、化学反応によってこれらの汚染物質を除去する。

30

## 【0002】

酸性ガス、アンモニア、シアン化物、又はアルデヒド等の有害ガスを濾過するため、含浸として知られるプロセスにおいて、特定の化学物質を活性炭に加える。例えば、ルイス酸遷移金属塩である塩化亜鉛を炭素に加え、アンモニア除去のための吸着剤を生成させる。任意の支持体(例えば、活性炭等)の含浸は、支持体の高表面積を損なうことなく、十分な量の反応性含浸剤を組み込むというバランスを必要とする。

## 【0003】

含浸剤材料を吸着剤構成成分として検討する際、毒性、適切な条件下での安定性、及び反応性等の因子が重要な特質となる。銅及び亜鉛をベースとする伝統的な炭素含浸剤は、多くの場合、2+酸化状態の酸化物であり、水溶液又はアンモニア溶液に可溶性Cu塩及び/若しくはZn塩で処理した活性炭の熱分解(約180~200)によって生成される。しかしながら、これらの無機酸化物が活性炭等の材料上で支持されない場合、それぞれは、通常、低多孔度及び低表面積の悪影響を被る。

40

## 【0004】

## [概要]

本開示は、呼吸保護のための濾材に関する。特に、当該濾材は、呼吸気流から有害ガスを除去することができる鉄ドーブ酸化マンガン材料等の、酸化マンガン材料である。当該鉄ドーブ酸化マンガン材料は、低温水系レドックス共沈法又はシュウ酸塩熱分解法のいずれ

50

れかを用い、調製することができる。

【0005】

一態様において、呼吸保護フィルタは、空気流入口及び空気流出口を有し、かつある量の濾過媒体を流体連通内及び空気流入口と空気流出口との間に収容する、ハウジングを備える。濾過媒体は、1～4 nmの範囲の平均細孔径（BJH法）と、少なくとも300 m<sup>2</sup>/g、又は少なくとも350 m<sup>2</sup>/g、又は少なくとも400 m<sup>2</sup>/gの表面積（BET）を有する、鉄ドーブ酸化マンガン材料を含む。

【0006】

更なる態様において、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる方法は、鉄（III）塩をマンガン（II）塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程と、過マンガン酸塩溶液をこの水性塩混合物とブレンドし、湿潤状態の沈殿物を生成させる工程と、を含む。次に、方法は、沈殿物を分離し、かつ乾燥させ、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程を含む。

10

【0007】

更なる態様において、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる方法は、鉄（II）塩をマンガン（II）塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程を含む。pHが7～8の範囲であるシュウ酸アンモニウム溶液を調製した後、シュウ酸アンモニウム溶液を水性塩混合物とブレンドし、湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させる。次に、方法は、湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を乾燥させ、水を除去して乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させた後、この乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を200～250の範囲の温度で加熱し、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程を含む。

20

【0008】

これら及び様々な他の特徴並びに利点は、以下の詳細な説明を読むことにより、明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

本開示は、本開示の様々な実施形態の以下の詳細な説明を、添付の図面と共に検討することにより、更に完全に理解することができる。

【図1】例示的な呼吸保護フィルタの概略図である。

30

【図2】例示的な方法のフロー図である。

【図3】別の例示的な方法のフロー図である。

【0010】

[ 詳細な説明 ]

以下の詳細な説明では、本明細書の一部を形成し、いくつかの具体的な実施形態を例示として示す添付の図面を参照する。本開示の範囲又は趣旨から逸脱することなく、他の実施形態が想定され、かつ実施され得ることを理解されたい。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味では解釈しないものとする。

【0011】

本明細書で用いる全ての科学用語及び技術用語は、特に明記しない限り、当該技術で通常用いられる意味を有する。本明細書で与えられる定義は、本明細書で頻繁に用いる特定の用語の理解を助けるためのものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。

40

【0012】

別途記載のない限り、本明細書及び特許請求の範囲で用いる特徴的なサイズ、量、及び物理的特性を表す全ての数字は、全ての場合において、用語「約」によって修飾されるものと理解されたい。したがって、別途記載のない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲において示される数値パラメータは、本明細書に開示される教示を利用する業者が所望する特性に応じて変わり得る近似値である。

【0013】

50

端点による数値範囲の記述には、その範囲内に含まれる全ての数（例えば 1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び 5 を含む）、並びにその範囲内の任意の範囲が含まれる。

【0014】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、内容から別の判断が明らかでない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。

【0015】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、用語「又は」は、内容から別の判断が明らかでない限り、「及び/又は」を含む意味で概して用いられる。

【0016】

本明細書で用いる場合、「有する (have)」、「有する (having)」、「含む (include)」、「含む (including)」、「含む (comprise)」、「含む (comprising)」等は、これらのオープンエンドの意味で用いられ、「含むが、限定されない」ことを概して意味する。「から本質的になる (consisting essentially of)」、「からなる (consisting of)」等は、「含む (comprising)」等に包含されるものと理解される。

【0017】

本開示は、呼吸保護のための濾材に関する。活性炭と同様に、遷移金属酸化物は、高表面積及び高多孔度を有し、かつ他の遷移金属をドーブし、有害ガスの吸着を潜在的に高めることができる。特に、本開示における濾材は、呼吸気流から有害ガスを除去することができる鉄ドーブ酸化マンガン材料等の、酸化マンガン材料である。鉄ドーブ酸化マンガン材料等の酸化マンガン材料は、1 ~ 4 nm の範囲の平均細孔径 (BJH法) と、少なくとも  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも  $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積 (BET) とを有する。当該鉄ドーブ酸化マンガン材料は、低温水系レドックス共沈法又はシュウ酸塩熱分解法のいずれかを用い、調製することができる。鉄ドーブ酸化マンガン材料は、米国標準ふるい系列で 12 ~ 50 の範囲のメッシュサイズに顆粒化される。次に、鉄ドーブ酸化マンガン材料は、呼吸保護フィルタエレメントに配置することができる。本開示内容は、これらに限定されるものではないが、下記に示した実施例の説明により、本開示の様々な態様の理解が得られるであろう。

【0018】

図 1 は、例示的な呼吸保護フィルタ 10 の概略図である。呼吸保護フィルタ 10 はハウジング 20 を含み、ハウジング 20 は、空気流入口 22 及び空気流出口 24 を有し、かつある量の濾過媒体 30 を流体連通内及び空気流入口 22 と空気流出口 24 との間に収容する。濾過媒体 30 は、鉄ドーブ酸化マンガン材料を含む。

【0019】

濾過媒体 30 は、例えば、活性炭等の 1 つ以上の別の種類の濾過材料を含み得る。多くの実施形態において、濾過媒体 30 は、自立型の顆粒鉄ドーブ酸化マンガン材料を含む。濾過媒体 30 は、少なくとも 20 重量%、又は少なくとも 30 重量%、又は少なくとも 50 重量% の自立型の顆粒鉄ドーブ酸化マンガン材料を含み得る。

【0020】

濾過媒体 30 は、本明細書に記載の鉄ドーブ酸化マンガン材料、又は酸化マンガン材料、又は鉄ドーブ酸化マンガン材料と酸化マンガン材料との組み合わせを含み得る。

【0021】

当該鉄ドーブ酸化マンガン材料又は酸化マンガン材料は、周囲条件において、又は、大気圧かつ -20 ~ 40 °C かつ相対湿度 5% ~ 95% において、濾過媒体 30 を通過する空気流から 1 種以上の有害ガスを除去することができる。これらの有害ガスとしては、二酸化硫黄、アンモニア、及びホルムアルデヒド蒸気等の、酸性ガス又は塩基性ガスの群からの例が挙げられる。

【0022】

本明細書に記載の鉄ドーブ酸化マンガン材料又は酸化マンガン材料は、1 ~ 4 nm、又は 1 ~ 3.5 nm、又は 1 ~ 3.0 nm の範囲の平均細孔径 (BJH法) と、少なくとも

10

20

30

40

50

300 m<sup>2</sup> / g、又は少なくとも350 m<sup>2</sup> / g、又は少なくとも400 m<sup>2</sup> / gの表面積(BET)とを有する。鉄ドーブ酸化マンガン材料は、マンガン：鉄のモル比が95：5～70：30の範囲、又は好ましくは85：15～80：20の範囲である化学反応から調製される。

#### 【0023】

多くの実施形態において、鉄ドーブ酸化マンガン材料又は酸化マンガン材料は顆粒化され、米国標準ふるい系列で12～50又は20～40の範囲のメッシュサイズを有する顆粒を画定する。任意の有用な顆粒化プロセスを利用することができる。多くの実施形態において、顆粒は、圧縮により、結合剤を用いずに形成される。多くの実施形態において、鉄ドーブ酸化マンガン顆粒又は酸化マンガン顆粒は、水分含量が10重量%未満、又は5重量%未満である。

10

#### 【0024】

多くの実施形態において、鉄ドーブ酸化マンガン材料粒子若しくは顆粒、又は酸化マンガン材料粒子若しくは顆粒は、見かけ密度又はかさ密度が、1.3 g/mL未満、又は1 g/mL未満、又は0.8 g/mL未満、又は0.7 g/mL未満であり得る。

#### 【0025】

図2は、例示的な方法100のフロー図である。この例示的な方法は、低温水系レドックス共沈法である。方法100は、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる。当該方法は、鉄(III)塩をマンガン(II)塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程(工程110)と、過マンガン酸塩溶液をこの水性塩混合物とブレンドし(工程120)、湿潤状態の沈殿物を生成させる工程と、を含む。次に、この方法は、沈殿物を分離し、かつ乾燥させ(工程140及び150)、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程(工程160)を含む。

20

#### 【0026】

水性塩混合物とブレンドした過マンガン酸塩溶液を、周囲温度において所定の時間攪拌する、又は、かき混ぜる場合がある(工程130)。所定の時間は、任意の有用な継続時間であり得る。多くの実施形態において、所定の時間は、少なくとも数時間～48時間、又は10時間～30時間、又は20～24時間である。沈殿物の分離(工程140)には、例えば、濾過、遠心分離及び洗浄等の、固体を液体から分離するための任意の有用な分離法が含まれ得る。

30

#### 【0027】

沈殿物の乾燥(工程150)は比較的低温で実施され、沈殿物から水を除去する。乾燥工程150は、沈殿物又は沈殿物の周囲の空気の温度を、100以上かつ150未満、若しくは125未満、若しくは120以下、若しくは115以下、又は100～110の範囲の温度まで上昇させ得る。多くの実施形態において、方法100は、全ての工程について、115以下又は110以下の処理温度を有する。多くの実施形態において、乾燥工程130、150は、湿潤状態の鉄ドーブ酸化マンガン材料から水又は湿気のみを除去する。

#### 【0028】

多くの実施形態において、方法100は、125未満、又は120未満、又は115未満の温度で実施される。特に、過マンガン酸塩溶液と水性塩混合物とのブレンド(工程120)及びこの混合物の攪拌工程130は、周囲温度、例えば20～30等で実施される。

40

#### 【0029】

当該方法は、水和鉄(III)塩をマンガン(II)塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程(工程110)を含み得る。多くの実施形態において、マンガン(II)塩は、水和マンガン(II)塩である。例示的な塩としては、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩等が挙げられる。水和マンガン(II)塩の例としては、酢酸マンガン(II)四水和物及び硫酸マンガン(II)一水和物が挙げられる。水和鉄(III)塩の例としては、硝酸鉄(III)九水和物及び硫酸鉄(III)五水和物が挙げられる。

50

## 【 0 0 3 0 】

前述の組み合わせる工程は、マンガン（I I）塩：鉄（I I I）塩のモル比を95：5～70：30の範囲、又は好ましくは80：20～85：15の範囲で組み合わせることを含み得る。多くの実施形態において、方法100は、鉄ドーブ酸化マンガン材料を、米国標準ふるい系列で12～50若しくは20～40の範囲のメッシュサイズを有する顆粒に顆粒化又は圧縮する工程（工程170）を更に含む場合がある。次に、鉄ドーブ酸化マンガン顆粒は、呼吸保護フィルタ中に配置され得る。

## 【 0 0 3 1 】

図3は、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる例示的な方法200のフロー図である。例示した方法は、シュウ酸塩熱分解法である。方法200は、水和鉄（I I）塩をマンガン（I I）塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程（工程210）を含む。次に、pHが7～8の範囲であるシュウ酸アンモニウム溶液を調製し（工程220）、シュウ酸アンモニウム溶液を水性塩混合物とブレンドし（工程230）、湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させる。次に、当該方法は、湿潤状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を乾燥させ（工程250）、水を除去して乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を生成させた（工程260）後、乾燥状態のシュウ酸Fe/Mn沈殿物を200～250の範囲の温度で加熱し（工程270）、鉄ドーブ酸化マンガン材料を生成させる工程（工程280）を含む。

## 【 0 0 3 2 】

シュウ酸アンモニウム溶液を水性塩混合物とブレンドした（工程230）後、ブレンドした混合物を超音波処理（超音波攪拌）する場合がある。超音波攪拌（工程240）は多くの驚くべき利点をもたらすことがあり、例えば、利点の中でもとりわけ、比較的より小さい粒径及びより狭い粒度分布をもたらすこと等がある。いくつかの実施形態において、超音波攪拌が実施されない場合がある。

## 【 0 0 3 3 】

ブレンドした溶液の水性塩混合物（工程230）を、周囲温度において所定の時間、例えば磁気攪拌等により、攪拌する場合がある（工程240）。所定の時間は、任意の有用な継続時間であり得る。多くの実施形態において、所定の時間は、少なくとも30分間～4時間、又は1時間～3時間、又は約2時間である。沈殿物の分離（工程250）には、例えば、濾過、遠心分離及び洗浄等の、固体を液体から分離するための任意の有用な分離法が含まれ得る。

## 【 0 0 3 4 】

沈殿物の乾燥（工程260）は比較的低温で実施され、沈殿物から水を除去する。乾燥工程260は、沈殿物又は沈殿物の周囲のガスの温度を、40以上かつ100未満、又は40～80の範囲、又は約60の温度まで上昇させ得る。乾燥状態の沈殿物は、水分含量が30重量%未満、又は25重量%未満、又は20重量%未満であり得る。

## 【 0 0 3 5 】

次に、乾燥状態の沈殿物（工程260より）を、二酸化炭素及び水を除去するのに十分な低温において、か焼する。か焼温度は200～250、又は220～240、又は約225であり、所定の時間は少なくとも1時間～12時間、又は3時間～8時間、又は約6時間である。いくつかの実施形態において、乾燥工程260及びか焼工程270を、上記の単一のか焼工程270にまとめる場合がある。

## 【 0 0 3 6 】

鉄ドーブ酸化マンガン材料（工程280）は、100～500nm又は200～300nmの範囲の均一なサイズを有し得る。

## 【 0 0 3 7 】

方法200は、水和鉄（I I）塩をマンガン（I I）塩と水中で組み合わせ、水性塩混合物を生成させる工程（工程210）を含み得る。多くの実施形態において、マンガン（I I）塩は、水和マンガン（I I）塩である。例示的な塩としては、硝酸塩、酢酸塩、及び硫酸塩等が挙げられる。水和鉄（I I）塩の例としては、硫酸鉄（I I）七水和物が挙

10

20

30

40

50

げられる。水和マンガン(II)塩の例としては、酢酸マンガン(II)四水和物及び硫酸マンガン(II)一水和物が挙げられる。

【0038】

上記の組み合わせる工程は、(マンガン(II)塩) : (鉄(II)塩)のモル比を95 : 5 ~ 70 : 30の範囲、又は好ましくは80 : 20 ~ 85 : 15の範囲で組み合わせることを含み得る。多くの実施形態において、方法200は、鉄ドーブ酸化マンガン材料を、例えば、米国標準ふるい系列で12 ~ 50若しくは20 ~ 40の範囲のメッシュサイズを有する顆粒に顆粒化又は圧縮する工程(工程290)を更に含む場合がある。次に、鉄ドーブ酸化マンガン顆粒は、呼吸保護フィルタ中に配置され得る。

【0039】

本開示の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例に列挙された特定の材料及びこれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものと解釈してはならない。

【実施例】

【0040】

実施例中の全ての部、百分率、比、その他は、特に明記しない限り、重量による。用いた溶媒及び他の試薬は、別途明記しない限り、Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri)から入手される。

【0041】

材料一覧

【表1】

表1. 材料一覧

化学名	供給元
酢酸マンガン(II)四水和物	Sigma-Aldrich
硫酸マンガン(II)一水和物	Alfa Aesar
過マンガン酸カリウム	Fisher Scientific
硝酸亜鉛六水和物	Sigma-Aldrich
硝酸銅(II)ヘミ(五水和物)	Sigma-Aldrich
硫酸銅(II)五水和物	Anachemia
パラホルムアルデヒド	TDI Chemicals
硝酸鉄(III)九水和物	Sigma-Aldrich
硫酸鉄(II)七水和物	Alfa Aesar
シュウ酸アンモニウム一水和物	Alfa Aesar
水酸化アンモニウム	BDH

【0042】

方法1の調製手順：実施例1~5。

ドーブした酸化マンガン試料は、完全な反応混合物中の金属のモル比に従って命名する。例えば、 $80\text{Mn}20\text{FeO}_x$ は、Mn含有試薬対Fe含有試薬を4 : 1のモル比で含有した反応混合物から得た材料を指す。

【0043】

調製は、 $\text{KMnO}_4$ と $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ との比が一定であったという点でモジュール方式であったが、反応混合物に添加した鉄のモル量は、変更した。

実施例1は100 : 0のMn : Feである

実施例2は90 : 10のMn : Feである

実施例3は85 : 15のMn : Feである

実施例4は80 : 20のMn : Feである

実施例5は75 : 25のMn : Feである。

【0044】

以下に実施例3の調製の代表的な手順を記載する：2Lの三角フラスコ中で、 $\text{KMnO}_4$  (19.0g、0.12mol)を脱イオン水200mLで処理し、混合物を磁気撹拌した。別のビーカー中で、 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (44.1g、0.18m

o 1) を脱イオン水 100 mL に溶解した。この桃色の溶液に  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (30.3 g、0.075 mol) を加え、褐色の溶液を生成させた。次に、この溶液を、過マンガン酸塩を含む三角フラスコに、最初の 50 mL をパスツールピペットによって加えた後、残りの 50 mL をゆっくり注いだ。混合物の粘度の上昇が観察され、攪拌の妨げとなったため、脱イオン水 200 mL を加え、効率的な攪拌を再開した。次いで溶液を放置し、22 時間磁気攪拌した。次に、暗色の沈殿物を吸引濾過により分離し、脱イオン水 300 mL で 4 回に分けて洗浄した。次に、洗浄した固体をパイレックスの皿に移し、100 で 20 時間乾燥させた。この後、スパーテルを用い、固体をより小さい断片に粉砕した後、110 で 1.5 時間又は水分含量が < 5 重量% となるまで再度乾燥した。次に、乾燥した固体を乳鉢及び乳棒により粉砕し、米国標準ふるい系列で 20 x 40 の顆粒にサイズを調整した。次に、残存する微粉を、13 mm のダイス及び Carver プレスを用い、70000 PSI の圧力を用い、ペレットに成形した。次に、ペレットを粉砕し、米国標準ふるい系列で 20 x 40 の顆粒にサイズを調整した。顆粒を再度脱イオン水で洗浄し (150 mL で 4 回に分けて)、100 で 3 時間乾燥した。実施例 4 - Cu 及び 4 - Zn は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用い、上記と同様に調製した。

10

## 【0045】

方法 2 の調製手順：実施例 6 ~ 8。

$\text{MnSO}_4 / \text{FeSO}_4$  混合溶液 (0.25 M) を、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を以下の Mn : Fe モル比で脱イオン水 400 mL に溶解して調製した：

20

実施例 6 は 100 : 0 の Mn : Fe である

実施例 7 は 90 : 10 の Mn : Fe である

実施例 8 は 80 : 20 の Mn : Fe である。

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 (0.25 M) を、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar) 14.2 g を脱イオン水 400 mL に溶解して調製した。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液の pH を、8 (体積) % の  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を用い、7 ~ 8 に調整した。Masterflex 蠕動ポンプを用い、得られた  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液を、 $\text{MnSO}_4 / \text{FeSO}_4$  溶液に、穏やかな超音波処理 (Branson Sonifier 450、20 W) を適用しながら、2 時間超の時間をかけ、ゆっくりと加えた。沈殿した固体の生成が、2 時間の間に観察された。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液の添加終了後、沈殿物を遠心分離により分離し、pH が約 7 に達するまで、脱イオン水で繰り返し洗浄した。次いで、生成物を、60 のオープン内において、空气中で終夜乾燥した。次に、乾燥したシュウ酸塩沈殿物を、乳鉢及び乳棒で粉砕し、225 で 6 時間、空气中で加熱し、最終粉末を得た。続いて、粉末を、17 mm のダイス及び液圧プレスを用い、8000 PSI の圧力を用い、ペレットに成形した。次に、ペレットを粉砕し、20 x 40 の顆粒にサイズを調整した。実施例 8 - Cu は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用い、更に、最終の加熱時間を 250 で 5 時間として、上記のように調製した。

30

## 【0046】

試験方法

管試験

40

管試験装置を破過試験に用いた。用いた試料管は、ベース付近に細かいステンレス鋼メッシュを有するポリ塩化ビニル (PVC) (内径 = 6.5 mm) で構成されている。これらの管に、規定容積の試験用濾材顆粒を充填し、下端部を硬質の表面に繰り返しタッピングし、一定の容積に充填する。試料管を、ultra-torr (Swagelok) 継手を用い、可撓性のテフロンチューブに連結する。次いで、所望の濃度のチャレンジガスを、垂直管を通し、管の上 (入口) 部分を経由して規定の流量で供給し、更に、管の下端 (出口) を通過して吸着床から流出する流出ガスを検出器に移し、分析する。

## 【0047】

二酸化硫黄破過試験：

市販供給業者から得た、又は、所定の実施例に従って調製した濾材顆粒の、容積 1.7

50

c c 相当の試料を、上で概説した管試験装置に移し、秤量した。肉眼で著しい容積の減少が観察されなくなるまで、濾材顆粒をタッピングした。次いで、Linde (Whitby, ON, Canada) の認定ガス混合物からの空気中に  $1000 \pm 10$  ppm の二酸化硫黄 ( $SO_2$ ) を含有する約  $200$  mL / 分の試験流に、管内の試料を暴露した。濾材顆粒の下流の空気を、MIRAN SapphIRe IR 携帯型空気分析器を用いる、又は、pH の変化 (Fortier et al. Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 3201 ~ 3207) によるいずれかにより、破過についてモニターした。破過時間は、試料の下流で  $20$  ppm の濃度が観察された時間と規定した。

**【0048】**

アンモニア破過試験：

市販供給業者から得た、又は、所定の実施例に従って調製した濾材顆粒の、容積  $1.7$  c c 相当の試料を、上で概説した管試験装置に移し、秤量した。肉眼で著しい容積の減少が観察されなくなるまで、濾材顆粒をタッピングした。次いで、Linde (Whitby, ON, Canada) の認定ガス混合物からの空気中に  $1000 \pm 10$  ppm のアンモニア ( $NH_3$ ) を含有する約  $200$  mL / 分の試験流に、管内の試料を暴露した。濾材顆粒の下流の空気を、MIRAN SapphIRe IR 携帯型空気分析器を用いる、又は、pH の変化 (Fortier et al. J. Coll. Interf. Sci. 2008, 320, 423 ~ 435) によるいずれかにより、破過についてモニターした。破過時間は、試料の下流で  $20$  ppm の濃度が観察された時間と規定した。

**【0049】**

ホルムアルデヒド破過試験：

用いた試料管は、ベース付近に ASTM A ガラスフリット ( $145 \sim 175 \mu m$ ) を有するガラス (内径 =  $9$  mm) で構成されている。これらの管に、容積  $0.9$  c c の試験用濾材顆粒を充填する。下端部を硬質の表面に繰り返しタッピングし、これらの試験用濾材顆粒を一定の容積に充填する。試料管を、ultra-torr (Swagelok) 継手を用い、可撓性のテフロンチューブに連結する。次に、所望の濃度のホルムアルデヒドを、垂直管を通し、管の上 (入口) 部分を経由して規定の流量で供給し、更に、管の下端 (出口) を通過して吸着床から流出する流出ガスを検出器に移す。この場合、出口のガス流は、メタナイザを用い、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 及びホルムアルデヒド ( $HCHO$ ) をメタン ( $CH_4$ ) に変換し、SRI ガスクロマトグラフ (GC) により分析した。フレームイオン化検出器 (FID) を用い、 $CO_2$  及び  $HCHO$  について固有の時間に通過するメタンを検出した。GC のカラムは  $30$  m、内径  $0.53$  mm の RT U - Bond (Restek) であった。次いで、パラホルムアルデヒド粉末を用いて調製したパラホルムアルデヒドの揮発試料からの空気中に  $250$  ppm の  $HCHO$  を含有する約  $250$  mL / 分の試験流に、管内の試料を暴露した。濾材顆粒の下流の空気を、SRI GC を用い、破過についてモニターした。破過時間は、試料の下流で  $1$  ppm の濃度が観察された時間と規定した。

**【0050】**

粉末 X 線回折：

Phillips PW1720 X 線発生装置を用い、電圧  $40$  kV かつ電流  $30$  mA で作動させ、粉末 X 線回折パターンを収集した。このシステムは、Cu K 放射線源 (波長 =  $1.54178$  ) 及び回折ビームモノクロメータを備えている。典型的な条件は、走査速度  $0.05$  ° / ステップ、及び滞留時間  $40$  秒 / ステップであった。試料を微粉に粉碎し、アルミニウム試料ホルダーに固定した。

**【0051】**

表面積及び細孔径の測定：

$N_2$  吸着等温線及び細孔径分布を、Micromeritics ASAP2010 を用い、 $77$  K で測定した。測定前に試料を  $150$  ° で  $2 \sim 3$  日間脱気し、残留水分を除去した。細孔径分布は、Micromeritics 提供のソフトウェア (ASAP 2010 V5.03C) を用い、BJH 法 ( $1 \sim 300$  nm) を用い、測定した。BJH 方

10

20

30

40

50

は既知の方法であり、E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373に記載されている。

【表2】

表2. 実施例1、3、4、6、及び8について選択された特性データ。

実施例	材料	方法	XRDによる相	BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BJH平均細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	BJH平均細孔径 (nm)
1	MnOx	1	非晶質MnOx	214	0.23	4.4
3	85Mn15FeOx	1	非晶質MnOx	348	0.23	3.1
4	80Mn20FeOx	1	非晶質MnOx	382	0.18	2.6
6	MnOx	2	非晶質MnOx	451	0.29	2.3
8	80Mn20FeOx	2	非晶質MnOx	487	0.30	2.3

10

## 【0052】

実施例1～8の試料に、上記の試験方法を用い、蒸気又はガスをチャレンジした。試験結果を下記の表3に、活性炭に銅化合物、モリブデン化合物及び硫酸塩を含浸させて調製したウエトラライトマルチガス吸着剤である市販のCalgon URCの試験結果と共に示す。

【表3】

表3. 破過試験結果

実施例 <sup>1,2,3</sup>	材料	方法	破過時間(分)		
			SO <sub>2</sub> (±10%)	NH <sub>3</sub> (±10%)	HCHO(±10%)
	Calgon URC <sup>4</sup>	N/A	83	113	306
	Carulite <sup>5</sup>	N/A	175	189	N <sup>6</sup>
1	MnOx	1	278	190	465
4-Cu	80Mn20CuOx	1	231	277	N
4-Zn	80Mn20ZnOx	1	213	273	N
2	90Mn10FeOx	1	221	203	N
3	85Mn15FeOx	1	365	535	495
4	80Mn20FeOx	1	358	503	506
5	75Mn25FeOx	1	289	523	N
6	MnOx	2	380	175	N
8-Cu	80Mn20CuOx	2	229	130	N
7	90Mn10FeOx	2	340	156	N
8	80Mn20FeOx	2	410	180	N

20

<sup>1</sup> 全ての濾材顆粒は、20×40メッシュサイズで試験した。

<sup>2</sup> 試料容積：1.7cc(SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>)、0.9cc(HCHO)

<sup>3</sup> 破過時間についての2～3回の試験の平均

<sup>4</sup> Calgon Carbon Company (Pittsburgh, PA, USA)より市販のCalgon URC(入手状態)。

<sup>5</sup> Carus Corporation (Peru, IL, USA)より市販のCarulite(入手状態で、20×40メッシュの顆粒にサイズを調整した)。

<sup>6</sup> Nは、試験が実施されなかったことを示す。

## 【0053】

方法2の調製手順：実施例9～10。

MnSO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub>混合溶液(0.25M)を、MnSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及びFeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oを以下のMn:Feのモル比で溶解して調製した：

実施例9は80:20のMn:Feである

実施例10は90:10のMn:Cuである

## 【0054】

実施例9は、磁気攪拌を用い、超音波処理(超音波混合)を用いずに調製した。MnSO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub>混合溶液(0.25M)及び(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(0.25M)溶液は、上記のように調製した。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液のpHを、8(体積)%のNH<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oを用い、約10に調整した。Masterflex蠕動ポンプを用い、得られた(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液を、MnSO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub>溶液に、激しく磁気攪拌しながら

30

40

50

、15時間の時間をかけ、ゆっくりと加えた。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液の添加終了後、沈殿物を濾過により分離し、pHが約7に達するまで、脱イオン水で繰り返し洗浄した。次いで、生成物を、60のオープン内において、空气中で終夜乾燥した。次に、乾燥したシュウ酸塩沈殿物を、乳鉢及び乳棒で粉砕し、225で6時間、空气中で加熱し、最終粉末を得た。続いて、粉末を、17mmのダイス及び液圧プレスを用い、8000PSIの圧力を用い、ペレットに成形した。次に、ペレットを粉砕し、20×40メッシュの顆粒にサイズを調整した。実施例10は、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oの代わりにCuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oを用い、更に、最終の加熱時間を250で5時間として、実施例9と同様に調製した。

【表4】

表4. 実施例9及び10について選択された特性データ。

実施例	材料	方法	XRDによる相	BET表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BJH平均細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	BJH平均細孔径 (nm)
9	80Mn20FeOx	2	非晶質MnOx	445	N <sup>1</sup>	N
10	90Mn10CuOx	2	非晶質MnOx	434	N	N

<sup>1</sup> Nは、試験が実施されなかったことを示す。

【表5】

表5. 破過試験結果

実施例 <sup>1, 2, 3</sup>	材料	方法	破過時間(分)		
			SO <sub>2</sub> (±10%)	NH <sub>3</sub> (±10%)	HCHO(±10%)
9	80Mn20FeOx	2	270	146	N <sup>4</sup>
10	90Mn10CuOx	2	295	150	N

<sup>1</sup> 全ての濾材顆粒は、20×40メッシュサイズで試験した。

<sup>2</sup> 試料容積：1.7cc(SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>)、0.9cc(HCHO)

<sup>3</sup> 破過時間についての2～3回の試験の平均

<sup>4</sup> Nは、試験が実施されなかったことを示す。

【0055】

このように、呼吸保護のための濾材の実施形態が開示されている。

【0056】

本明細書で言及した全ての参考文献及び刊行物は、これらが本開示に直接矛盾し得る場合を除き、これらの全容が参照により本開示に明示的に組み込まれる。具体的な実施形態を本明細書において例示し記述したが、様々な代替及び/又は等価の実施により、図示及び記述されている具体的な実施形態を、本開示の範囲を逸脱することなく置き換え可能であることが、当業者には理解されるであろう。本出願は、本明細書において論じられている具体的な実施形態のいかなる適合例又は変形例であっても包含することが意図される。したがって、本開示は、特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定されるものとする。開示された実施形態は例示目的で提示されており、限定を目的とするものではない。

10

20

30

【 図 1 】

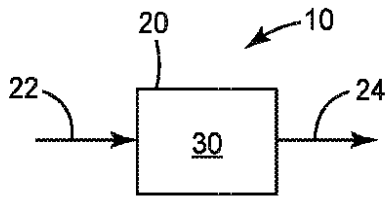


FIG. 1

【 図 2 】

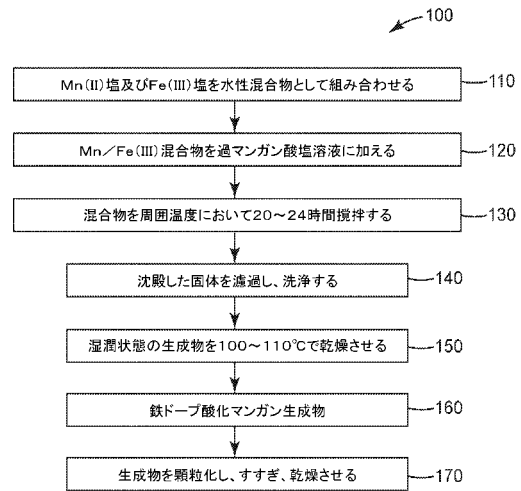


FIG. 2

【 図 3 】

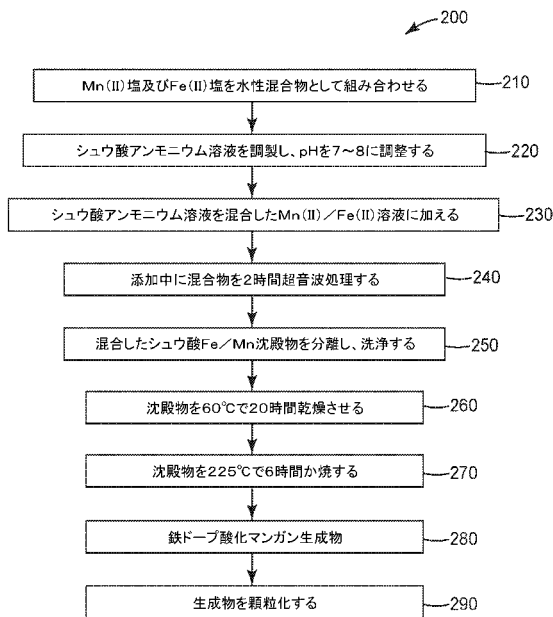


FIG. 3

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2016/045514
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01D53/02 A62B18/00 A62B19/00 B01J20/02 B01J20/28 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D A62B C01G B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2005/074380 A1 (BOREN RICHARD M [US] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) abstract; examples 1,2,4 paragraphs [0002], [0007], [0090], [0097], [0105], [0123], [0190], [0192], [0223], [0228] - [0235], [0257], [0258], [0261]; table 2 paragraph [0269] <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-6 7-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
16 January 2017		26/01/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Howe, Patrick

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/045514

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CIRLENE M. VASCONCELLOSA, MARIA L.A. GONÇALVESB, MARCELO M. PEREIRAB, NAKÉDIA M.F. CARVALHO: "Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SOx removal at FCC", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 498, 13 February 2015 (2015-02-13), pages 69-75, XP002762911, DOI: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030">http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030</a>	7-12
A	abstract page 70, paragraph 2.1	1-6, 13-17
X	US 2012/024799 A1 (CHEN HUIMIN [US] ET AL) 2 February 2012 (2012-02-02)	7-12
A	examples 9,10	1-6, 13-17
A	WO 2009/105406 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 27 August 2009 (2009-08-27) page 1, lines 25-30; figures 1,2 page 2, lines 18-25 page 10, line 12 - page 11, line 26 page 18, line 12 - page 20, line 11	1-17
A	US 2008/156194 A1 (WITHIAM MICHAEL C [US] ET AL) 3 July 2008 (2008-07-03) paragraphs [0010], [0012], [0014], [0029], [0033], [0038], [0043]; example 3	1-17
A	US 2012/111335 A1 (CROLL LISA M [CA] ET AL) 10 May 2012 (2012-05-10) abstract; figures 1,2; example 18 paragraphs [0011], [0012], [0026], [0027], [0029], [0032], [0052], [0059], [0060]	1-17
X	US 2007/086935 A1 (CHEN HUIMIN [US] ET AL) 19 April 2007 (2007-04-19)	7-12
A	abstract; examples 1,3,4 paragraphs [0003], [0007], [0008], [0044], [0046] - [0048]	1-6, 13-17
X	WO 2014/141198 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 18 September 2014 (2014-09-18)	7-11
A	page 19, line 31 - page 20, line 8	1-6, 12-17
A	US 3 671 606 A (MANNING HAROLD E) 20 June 1972 (1972-06-20) example 3	1-17
	----- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/045514

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/255283 A1 (SIDHESWARAN MEERA A [US] ET AL) 11 September 2014 (2014-09-11) abstract; figure 5; table 3 paragraphs [0003], [0008] - [0010], [0046] - [0052], [0068], [0070] -----	1-17
A	US 2004/106517 A1 (DLAMINI THULANI HUMPHREY [ZA] ET AL) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraphs [0001], [0060], [0075] -----	1-17
A	US 2004/152791 A1 (ZYL ANDRE JOHAN VAN [ZA] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) paragraphs [0001], [0005], [0007], [0009] - [0018], [0025] - [0028]; example 1 -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2016/045514

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2016/045514

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-6

Subject-matter of claim 1

---

2. claims: 7-12

Subject-matter of claim 7

---

3. claims: 13-17

Subject-matter of claim 13

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/045514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005074380	A1	07-04-2005	US 2005074380 A1 07-04-2005 US 2010059428 A1 11-03-2010
US 2012024799	A1	02-02-2012	US 2012024799 A1 02-02-2012 WO 2009055090 A1 30-04-2009
WO 2009105406	A2	27-08-2009	AU 2009215701 A1 27-08-2009 BR P10906008 A2 30-06-2015 CA 2714699 A1 27-08-2009 CN 101945691 A 12-01-2011 EP 2257358 A2 08-12-2010 JP 5384532 B2 08-01-2014 JP 2011517614 A 16-06-2011 KR 20100134582 A 23-12-2010 TW 200948473 A 01-12-2009 US 2009215618 A1 27-08-2009 US 2011171076 A1 14-07-2011 WO 2009105406 A2 27-08-2009
US 2008156194	A1	03-07-2008	US 2008156194 A1 03-07-2008 WO 2008082755 A1 10-07-2008
US 2012111335	A1	10-05-2012	BR 112013011415 A2 02-08-2016 CN 103201012 A 10-07-2013 EP 2637764 A1 18-09-2013 JP 2014502208 A 30-01-2014 KR 20130132465 A 04-12-2013 US 2012111335 A1 10-05-2012 US 2014045682 A1 13-02-2014 WO 2012064507 A1 18-05-2012
US 2007086935	A1	19-04-2007	CN 101370737 A 18-02-2009 CN 102531145 A 04-07-2012 EP 1954634 A1 13-08-2008 TW I359115 B 01-03-2012 US 2007086935 A1 19-04-2007 WO 2007047624 A1 26-04-2007
WO 2014141198	A1	18-09-2014	CN 105050711 A 11-11-2015 DE 112014001335 T5 26-11-2015 EP 2969188 A1 20-01-2016 GB 2532133 A 11-05-2016 JP 2016515922 A 02-06-2016 KR 20150129852 A 20-11-2015 US 2016346770 A1 01-12-2016 WO 2014141198 A1 18-09-2014
US 3671606	A	20-06-1972	NONE
US 2014255283	A1	11-09-2014	US 2014255283 A1 11-09-2014 WO 2012167280 A1 06-12-2012
US 2004106517	A1	03-06-2004	NONE
US 2004152791	A1	05-08-2004	NONE

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>A 6 2 B 19/02 (2006.01)</b>	A 6 2 B	19/02	
<b>C 0 1 G 49/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G	49/00	A
<b>C 0 1 G 45/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G	45/00	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス
2. テフロン

(72) 発明者 ランキン, マシュー エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

(72) 発明者 ダーン, ジェフリー アール.  
カナダ, ノヴァ スコシア ビー3エイチ 4アール2, ハリファックス, オックスフォード  
ストリート 1459

(72) 発明者 マ, シャウウェイ  
カナダ, ノヴァ スコシア ビー3エイチ 4アール2, ハリファックス, コバーク ロード  
6310

Fターム(参考) 2E185 AA07 CB13 CB18  
4D012 BA01 CA10 CB05 CG01  
4G002 AA06 AB02 AD04 AE05  
4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AE05 AE07 AE08  
4G066 AA26B AA27B AA47A AA53A AB07A AB23A BA09 BA25 BA26 BA33  
CA23 CA29 CA52 DA01 FA03 FA05 FA11 FA21 FA25 FA31  
FA34 FA37 FA38