

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7065089号

(P7065089)

(45)発行日 令和4年5月11日(2022.5.11)

(24)登録日 令和4年4月27日(2022.4.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 35/06 (2006.01)

C 0 8 L 35/06

B 0 1 D 53/14 (2006.01)

B 0 1 D 53/14 1 0 0

B 0 1 J 20/02 (2006.01)

B 0 1 J 20/02 C

B 0 1 J 20/26 (2006.01)

B 0 1 J 20/26 A

C 0 8 K 3/10 (2018.01)

C 0 8 K 3/10

請求項の数 5 (全37頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-525826(P2019-525826)

(86)(22)出願日 平成29年11月13日(2017.11.13)

(65)公表番号 特表2020-513434(P2020-513434
A)

(43)公表日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/061229

(87)国際公開番号 WO2018/089870

(87)国際公開日 平成30年5月17日(2018.5.17)

審査請求日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(31)優先権主張番号 62/421,584

(32)優先日 平成28年11月14日(2016.11.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 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 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒

(57)【特許請求の範囲】

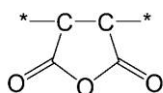
【請求項1】

バインダーと、

a) ポリマー材料であって、

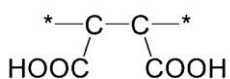
i) 15 ~ 65 wt % の、式 (I)、式 (II)、又はこれらの混合物の第1のモノマー
単位、

【化1】



(I)

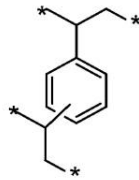
【化2】



(II)

ii) 30 ~ 85 wt % の、式 (III) の第2のモノマー単位、及び

【化 3】

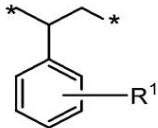


(I I I) 、及び

i i i) 0 ~ 4 0 w t % の、式 (I V) の第 3 のモノマー単位

10

【化 4】



(I V)

(式中、各 R^1 は、独立に、水素又はアルキル基であり、式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す) を含むポリマー材料、及び、

20

b) 前記ポリマー材料に組み込まれた二価金属であって、前記ポリマー材料 1 グラム当たり少なくとも 1 . 5 m m o l の量で存在する、二価金属を含む、金属含有ポリマー材料と、を含む複合顆粒。

【請求項 2】

前記ポリマー材料中に組み込まれる前記二価金属の量が、前記ポリマー材料 1 g 当たり 1 . 5 ~ 1 5 m m o l の範囲内である、請求項 1 に記載の複合顆粒。

【請求項 3】

前記バインダーが、ケイ酸塩を含む、請求項 1 に記載の複合顆粒。

【請求項 4】

30

塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法であって、

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合顆粒を準備することと、

前記複合顆粒を前記塩基性窒素含有化合物の蒸気に曝露することと、を含み、

前記塩基性窒素含有化合物が、前記複合顆粒中の前記金属含有ポリマー材料の前記二価金属と反応して、金属錯体を形成する、方法。

【請求項 5】

前記複合顆粒を前記塩基性窒素含有化合物に曝露すると、前記複合顆粒が色を変化させる、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

40

(関連出願の相互参照)

本出願は、2016 年 1 1 月 1 4 日に出願された米国特許仮出願第 6 2 / 4 2 1 5 8 4 号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 2】

[背景技術]

アンモニアは一般的に用いられる化学物質であり、様々な環境中に存在する。例えば、アンモニアは、幅広い化学反応で用いるための種々の製造所、無水アンモニアを肥料として使用する農場、若しくは動物の排泄物が存在するが換気が不十分なことがある農場、又はアンモニア含有洗浄剤を使用する職場及び家庭に存在する。

【 0 0 0 3】

50

アンモニア蒸気は重大な健康リスクをもたらし得る。例えば、米国では、労働安全衛生法（ＯＳＨＡ）によりアンモニア蒸気の曝露限度が８時間当たり２５ｐｐｍに設定されており、国立労働安全衛生研究所（ＮＩＯＳＨ）は近年、ＩＤＬＨ（直ちに生命や健康が害される）レベルを５００ｐｐｍから３００ｐｐｍに引き下げた。すなわち、３００ｐｐｍを超える濃度のアンモニア蒸気に３０分間曝露されると、死に至るか、又は健康に対する不可逆的損傷をもたらされる可能性がある。

【０００４】

アンモニアが広く使用されていること及びその潜在的な健康リスクの両方により、この化合物への曝露、及びアミンなどの他の揮発性窒素含有化合物への曝露を低減するために、様々な呼吸製品が開発されている。これらの呼吸製品は、典型的には、アンモニア又は揮発性アミンを捕捉し、それによってそれらを空気から除去することができる吸着剤を含有している。活性炭は、最も一般的に使用されている吸着剤である。活性炭はミクロ細孔性であり、揮発性有機化合物（ＶＯＣ）などの様々な化合物のための、物理吸着機構による優れた吸着剤である。物理吸着される化合物は、吸着はされるが、活性炭の表面と化学的に反応しない。

【０００５】

多くの揮発性有機化合物とは異なり、アンモニア及び揮発性アミンは、通常、物理吸着によって効率的に捕捉されない。物理吸着ではなく、アンモニア及び揮発性アミンは通常、化合物が吸着剤自体又は吸着剤に含浸されている化合物と化学的に反応する化学吸着によってより効率的に捕捉される。アンモニア及び揮発性アミンと反応することができる様々な物質を活性炭に含浸させるために、多くの努力がなされている。例えば、硫酸及びリン酸などの様々な鉱酸を活性炭に含浸させている。これらの含浸される鉱酸の高い腐食性により、これらの吸着剤の製造は困難である。これらの酸性含浸剤は、しばしば、金属塩化物又は金属酢酸塩などの金属塩と置き換えられる。金属塩を含浸させた活性炭の能力は、鉱酸を含浸させた活性炭に匹敵し得る。

【０００６】

揮発性の塩基性窒素含有化合物を捕捉するための材料及び方法が依然として必要とされている。

【０００７】

[発明の概要]

金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒、及び金属錯体含有ポリマー材料を含む複合顆粒が提供される。更に、揮発性の塩基性窒素含有化合物を捕捉するための金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒の使用法、及び水蒸気存在を検出するための亜鉛含有ポリマー材料を含む複合顆粒の使用法が提供される。

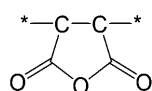
【０００８】

第１の態様では、バインダーと、a) ポリマー材料、及びb) ポリマー材料に組み込まれた二価金属であって、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも１０重量％（ｗｔ％）（又はポリマー材料１ｇ当たり少なくとも１．５ｍｍｏｌの二価金属）に等しい量で存在する、二価金属を含む、金属含有ポリマー材料と、を含む複合顆粒が提供される。

【０００９】

金属含有材料のポリマー材料は、ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー、部分加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー、又は完全加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマーである。特定の実施形態では、金属含有化合物のポリマー材料は、i) １５～６５ｗｔ％の、式（Ⅰ）の第１のモノマー単位、

【化１】



(Ⅰ)

10

20

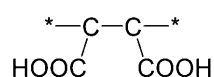
30

40

50

式 (I I) :

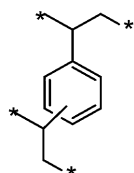
【化 2】



(I I)

又はこれらの混合物と、 i i) 30 ~ 85 w t % の、式 (I I I) の第 2 のモノマー単位

【化 3】

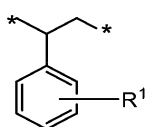


(I I I)

と、

i i i) 0 ~ 40 w t % (又は 5 ~ 40 w t %) の、式 (I V) の第 3 のモノマー単位

【化 4】



(I V)

(式中、各 R¹ は、独立に、水素又はアルキル基である)と、を含有する。式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。

【 0 0 1 0 】

第 2 の態様では、塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法が提供される。方法は、上述の金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒を準備することと、次いで金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒を塩基性窒素含有化合物に曝露させることと、を含む。塩基性窒素含有化合物は、複合顆粒中の金属含有ポリマー材料の二価金属と反応して、金属錯体を形成する。

【 0 0 1 1 】

第 3 の態様では、このような方法に従って調製された金属錯体含有複合顆粒が提供される。得られた顆粒は、バインダーと金属錯体含有ポリマー材料とを含み、金属錯体は、二価金属と少なくとも 1 種の塩基性窒素含有化合物との反応生成物を含む。

【 0 0 1 2 】

第 4 の態様では、水蒸気存在を検出する方法が提供される。方法は、上述の金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒を準備することと、二価金属が亜鉛である (すなわち、金属含有ポリマー材料は、亜鉛含有ポリマー材料である) ことと、次いで、亜鉛含有ポリマー材料を含む複合顆粒を水蒸気に曝露させることと、を含む。複合顆粒中の亜鉛含有ポリマー材料の色は、亜鉛含有ポリマー材料を水蒸気に曝露させた後に変わる。

【 0 0 1 3 】

用語「顆粒」は、小粒子を指す。典型的には、顆粒は、少なくとも 30 ミクロンの粒径 (すなわち、粒子の最大寸法であり、これは粒子が球状である場合の直径である) を有する。ある特定の実施形態では、顆粒の粒径は、少なくとも 100 ミクロンである。ある特定の実施形態では、顆粒の粒径は、最大 26000 ミクロン、又は最大 2500 ミクロンである。

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

用語「二価金属」は、+ 2 の酸化状態を有する金属を指す。二価金属は、典型的には、IUPAC 元素周期表の 2 族又は 6 ~ 12 族である。混乱を避けるために、2 族は最も軽い元素としてベリリウムを含み、6 族は最も軽い元素としてクロムを含み、7 族は最も軽い元素としてマンガンを含み、8 族は最も軽い元素として鉄を含み、9 族は最も軽い元素としてコバルトを含み、10 族は最も軽い元素としてニッケルを含み、11 族は最も軽い元素として銅を含み、12 族は最も軽い元素として亜鉛を含む。二価金属は、金属塩、金属錯体、又は金属酸化物などの形態であってもよい。

【0015】

用語「ポリマー」及び「ポリマー材料」は、区別なく使用され、1 つ以上のモノマーを反応させることによって形成された材料を指す。この用語は、ホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーなどを含む。同様に、用語「重合する」及び「重合すること」は、ホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーなどであり得るポリマー材料を製造するプロセスを指す。

10

【0016】

用語「モノマー混合物」は、重合性組成物の、モノマーを含む部分を指す。より詳細には、モノマー混合物は、少なくともジビニルベンゼン及び無水マレイン酸を含む。用語「重合性組成物」は、ポリマー材料を形成するために使用される、反応混合物に含まれる全ての材料を含む。重合性組成物には、例えば、モノマー混合物、有機溶媒、開始剤、及び他の任意選択の成分が含まれる。有機溶媒などの重合性組成物中の成分の一部は、化学反応を起こさない場合もあるが、化学反応及び形成して得られるポリマー材料に影響を与え得る。

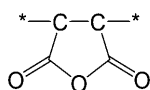
20

【0017】

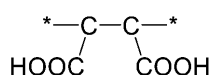
用語「ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料」は、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸、及び任意選択のスチレン型モノマーから誘導されるポリマー材料を指す。スチレン型モノマーは、ジビニルベンゼン中に不純物としてしばしば存在する。典型的には、ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料は、15 ~ 65 wt % の、無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位と、35 ~ 85 wt % の、ジビニルベンゼン又はジビニルベンゼンとスチレン型モノマーとの混合物から誘導されるモノマー単位と、を含有する。無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位は、式 (I)、式 (II)、又はこれらの混合物のモノマー単位であり得る。すなわち、これらのモノマー単位は、ポリマー材料が加水分解された程度に応じて、式 (I) にあるような無水物基又は式 (II) にあるような 2 つのカルボキシル基を有し得る。

30

【化 5】



(I)

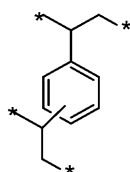


(II)

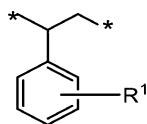
40

ジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位は、式 (III) で表され、スチレン型モノマーから誘導されるものは、式 (IV) で表される。

【化 6】



(I I I)



(I V)

(式中、各 R^1 は、独立に、水素又はアルキル基である) 式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。

【 0 0 1 8 】

ポリマー材料は、無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の形態に応じて、加水分解されていないか、部分的に加水分解されているか、又は完全に加水分解されていると考えられ得る。マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 9 0 ~ 1 0 0 w t % が式 (I) で表され、無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 0 ~ 1 0 w t % 未満が式 (I I) で表される場合、ポリマー材料は、「加水分解されていない」ということができる。無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 1 0 ~ 9 0 w t % が式 (I) で表され、無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 1 0 ~ 9 0 w t % が式 (I I) で表される場合、ポリマー材料は、「部分的に加水分解されたジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料」であるということができる。無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 0 ~ 1 0 w t % 未満が式 (I) で表され、無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の 9 0 % より高く 1 0 0 % までが式 (I I) で表される場合、ポリマー材料は、「完全に加水分解されたジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料」であるということができる。しかしながら、二価金属を組み込む前には加水分解されていない又は部分的に加水分解されている金属含有材料のポリマー材料が、二価金属を組み込む間にいくらか加水分解されることはよくある。すなわち、通常は水溶液中で行われる二価金属の組み込みにより、式 (I) のモノマー単位を有するポリマー材料は、いくらか加水分解され得る。二価金属の組み込みにより、未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料は部分加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料に変わる可能性があり、又は部分加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料が更に加水分解される可能性がある。

【 0 0 1 9 】

用語「スチレン型モノマー」は、スチレン、アルキル置換スチレン (例えばエチルスチレン)、又はこれらの混合物を指す。これらのモノマーは、ジビニルベンゼン中に不純物としてしばしば存在する。

【 0 0 2 0 】

用語「表面積」は、到達可能な細孔の内表面を含む、材料の表面の総面積を指す。表面積は、典型的には、ある範囲の相対圧力にわたって極低温条件下 (すなわち 7 7 ° K) の表面に吸着する、窒素又はアルゴンなどの不活性ガスの量を測定することによって得られる吸着等温線から計算される。用語「BET比表面積」は、典型的にはBET法 (Brunauer - Emmett - Teller法) を使用して 0 . 0 5 ~ 0 . 3 の相対圧力範囲にわたる不活性ガスの吸着等温線データから計算される、材料 1 g 当たりの表面積である。

【 0 0 2 1 】

本明細書において、用語「含む (comprises)」及びその変化形は、これらの用語が明細書及び特許請求の範囲に記載されている場合、限定的な意味を有するものではない。この

10

20

30

40

50

ような用語は、記載されたある 1 つの工程若しくは要素、又は複数の工程若しくは要素の群が包含されることを意味し、いかなる他の工程若しくは要素、又は複数の工程若しくは要素の群も排除されないことを意味するものと理解される。「からなる (consisting of)」とは、この語句「からなる」に続くいかなるものをも含み、これらに限定されることを意味する。したがって、語句「からなる」は、列挙された要素が必要又は必須であり、他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」とは、この語句の後に列挙されるいかなる要素をも含み、これらの列挙された要素に関して本開示で特定した機能若しくは作用に干渉又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。したがって、語句「から本質的になる」は、列挙された要素が必要又は必須であるが、他の要素は任意選択によるものであり、列挙された要素の機能若しくは作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて存在しても存在しなくてもよいことを示す。オープンエンドの用語（例えば、を含む及びその派生語）で本明細書に記載されている要素又は要素の組合せはいずれも、クローズエンドの用語（例えば、からなる及びその派生語）及び部分的にクローズエンドの用語（例えば、から本質的になる、及びその派生語）で更に記載されているものと見なされる。

10

【 0 0 2 2 】

本出願では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、例示のために具体例の使用が可能で、一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも 1 つの」と区別なく使用される。列挙が後続する「～のうちの少なくとも 1 つ (at least one of)」及び「～のうちの少なくとも 1 つを含む (comprises at least one of)」という語句は、列挙内の項目のうちのいずれか 1 つ、及び、列挙内の 2 つ以上の項目のいずれかの組合せを指す。

20

【 0 0 2 3 】

本明細書で使用する場合、用語「又は」は、内容がそうでない旨を特に明示しない限り、概して「及び / 又は」を含む通常の意味で使用される。

【 0 0 2 4 】

用語「及び / 又は」は、列挙された要素のうちの 1 つ若しくは全て、又は列挙された要素のうちのいずれかの 2 つ以上の組合せを意味する。

【 0 0 2 5 】

更に本明細書において、全ての数は用語「約」によって修飾されるものとみなされ、ある特定の実施形態において、好ましくは、用語「正確に」によって修飾されるものとみなされる。本明細書で使用する時、測定した量との関連において、用語「約 (about)」は、測定を行い、測定の目的及び使用される測定機器の精度に見合う水準の注意を払う当業者によって予測されるような測定量の変動を指す。本明細書において、「最大」数字（例えば、最大 50）は、その数（例えば、50）を含む。

30

【 0 0 2 6 】

また、本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数及びその端点を含む（例えば、1～5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 などを含む）。

【 0 0 2 7 】

本明細書において使用される場合、用語「室温」は、20 ～ 30 、又は 20 ～ 25 、又は 22 ～ 25 の温度を指す。

40

【 0 0 2 8 】

用語「の範囲内 (in the range)」又は「の範囲内 (within a range)」(及び類似の記載) は、その記載された範囲の端点を含む。

【 0 0 2 9 】

本明細書に開示の代替要素又は実施形態の群分けは、限定されるものと解釈すべきではない。各群のメンバーは、個々に、又は、その群の他のメンバー若しくはその群の中に見出される他の要素との任意の組合せで、言及及び特許請求することができる。便宜上及び / 又は特許性の理由から、群の 1 つ以上のメンバーが群に含まれ得るか、又は、群から削

50

除され得ることが見込まれる。任意のこのような包含又は削除が生じた場合、本明細書は、本明細書において改変された群を含むものとみなされ、したがって、添付の特許請求の範囲で用いられた全てのマーカッシュ群の記載内容を実現する。

【 0 0 3 0 】

ある基が本明細書に記載の式中に複数存在する場合、具体的に記載されているか否かに関わらず、各基は「独立に」選択される。例えば、式中に複数の Y 基が存在する場合、各 Y 基は独立に選択される。更に、これらの基内に含有される下位の基も独立に選択される。例えば、各 Y 基が R を含む場合、各 R もまた、独立に選択される。

【 0 0 3 1 】

「好ましい」及び「好ましくは」という言葉は、一定の状況下で一定の利益を提供できる、本開示の実施形態を指す。しかしながら、同一又は他の状況下では、他の請求項もまた好ましい場合がある。更に、1つ以上の好ましい請求項についての詳細な説明は、他の請求項が有用でないことを意味するのではなく、かつ他の請求項を本開示の範囲から除外することを意図するものでもない。

10

【 0 0 3 2 】

本明細書を通しての「一実施形態 (one embodiment)」、「実施形態 (an embodiment)」、「ある特定の実施形態 (certain embodiments)」、又は「いくつかの実施形態 (some embodiments)」などの言及は、実施形態に関して記載された特定の特徴、構成、組成、又は特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれていることを意味する。したがって、本明細書を通して様々な箇所にこのような語句が記載されている場合、必ずしも、本発明の同一の実施形態を指しているわけではない。更に、特定の特徴、構成、組成、又は特性は、1つ以上の実施形態において任意の好適な方法で組み合わせてもよい。

20

【 0 0 3 3 】

本開示の上記の概要は、本発明の各開示された実施形態又は全ての実施の記載を意図するものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願を通し、数箇所において、例の列挙を通して指針が提供されており、これらの例は、様々な組合せで用いることができる。いずれの場合にも、記載された列挙は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。したがって、本開示の範囲は、本明細書に記載の特定の例示的な構造に限定されるべきではなく、少なくとも特許請求の範囲の文言によって説明される構造、及びこれらの構造の同等物にまで拡大する。本明細書に代替物として明確に記載されている要素はいずれも、所望により、任意の組合せで、特許請求の範囲に明示的に含まれる場合がある、又は、特許請求の範囲から除外される場合がある。様々な理論及び可能な機構を本明細書で考察してきたが、いかなる場合であっても、このような考察は、特許請求可能な主題を限定するものではない。

30

【 0 0 3 4 】

[発明を実施するための形態]

本開示の複合顆粒は、バインダーと金属含有ポリマー材料とを含む。金属含有ポリマー材料は、a) ポリマー材料と、b) ポリマー材料に組み込まれた二価金属と、を含み、二価金属は、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも10重量% (wt%) (又はポリマー材料1 g 当たり少なくとも1.5 mmol の二価金属) に等しい量で存在する。このような材料は、吸着剤として有用である。

40

【 0 0 3 5 】

金属含有ポリマー吸着剤の製造は、単一の材料ブロックをもたらず加圧反応器の使用を要し得る。この材料のブロックは、次いで回転ミルを用いて微細粒子に分解かつ粉碎される。典型的なミルはスクリーンを含み、全ての粉碎粒子がスクリーンの孔のサイズよりも小さく維持されることにより粒径を制御するのを助ける。材料の粉碎及びミリングの間、かなりの量の微粒子が作製され、一部の濾過適用例では使用するには小さすぎる。例えば、粉碎されてミリング加工されるポリマー材料の3分の1程の量は、ある特定の濾過用途で使用するために小さくなりすぎることがある。

【 0 0 3 6 】

50

典型的には役に立たないこの微細物質を、バインダーを使用して使用可能なサイズのより大きな粒子に構築することができ、ポリマー材料の完全な使用を可能にし、それによって、吸着材料の製造の全体的なコストが低減される。

【 0 0 3 7 】

更に、吸着剤を含有する物品の製造プロセスの一部は、吸着剤を充填したウェブの作製、レスピレーターカートリッジの装填、並びにレスピレーターとレスピレーターカートリッジの超音波溶接など、吸着剤上で多少粗いことがある。より強靱な吸着剤を有することにより、不要な微細物質を生成することなく、これらのプロセスに耐える吸着剤の能力が向上する。バインダーを使用して金属含有ポリマー材料の微細物質から顆粒を製造することにより、バインダーを含有しない金属含有ポリマー材料の顆粒と比較して改善された靱性を有する複合顆粒をもたらすことができることが見出された。加えて、本開示の複合顆粒は、金属含有ポリマー材料の水又は塩基性窒素含有化合物を吸着する能力に、複合顆粒が吸着剤として有用でない程度にまで悪影響を及ぼすことなく、製造することができる。

10

【 0 0 3 8 】

複合顆粒のバインダーは、有機材料（例えば、カルボキシメチルセルロース）、無機材料（例えば、メタケイ酸ナトリウム）、又はこれらの組合せ（例えば、ステアリン酸マグネシウム）であり得る。

【 0 0 3 9 】

ある特定の実施形態では、バインダーは、複合顆粒の総重量に基づいて、少なくとも 1 w t %、少なくとも 2 w t %、少なくとも 5 w t % の量で複合顆粒中に存在する。ある特定の実施形態では、バインダーは、複合顆粒の総重量に基づいて、最大 3 0 w t %、最大 2 5 w t %、又は最大 2 0 w t % の量で複合顆粒中に存在する。

20

【 0 0 4 0 】

ある特定の実施形態では、金属含有ポリマー材料は、複合顆粒の総重量に基づいて、少なくとも 7 0 w t %、少なくとも 7 5 w t %、又は少なくとも 8 0 w t % の量で複合顆粒中に存在する。ある特定の実施形態では、金属含有ポリマー材料は、複合顆粒の総重量に基づいて最大 9 9 w t % の量で複合顆粒中に存在する。

【 0 0 4 1 】

このような複合顆粒は、塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法で 사용할 ことができる。塩基性窒素含有化合物は、複合顆粒中の金属含有ポリマー材料の二価金属と反応して、金属錯体を形成する。得られた顆粒は、バインダーと金属錯体含有ポリマー材料とを含み、金属錯体は、二価金属と少なくとも 1 種の塩基性窒素含有化合物との反応生成物を含む。

30

【 0 0 4 2 】

二価金属が亜鉛である場合、複合顆粒は、水蒸気 の存在を検出する方法で使用する ことができる。複合顆粒中の亜鉛含有ポリマー材料の色は、亜鉛含有ポリマー材料を水蒸気に曝露させた後に変わる。

【 0 0 4 3 】

金属含有ポリマー材料

金属含有ポリマー材料のポリマー材料には、未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー、部分加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー、又は完全加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマーが挙げられる。二価金属は、I U P A C 周期表の 2 族又は 6 族 ~ 1 2 族から選択される。金属含有ポリマー材料を使用して、1 5 0 g / m o l 以下の分子量を有する塩基性窒素含有化合物を捕捉することができる。この捕捉により、金属錯体含有ポリマー材料が形成される。複合顆粒中の金属含有ポリマー材料は多くの場合、塩基性窒素含有化合物に曝露した際に色が変わる。

40

【 0 0 4 4 】

更に、亜鉛含有ポリマー材料を、水蒸気を捕捉するために、又は水蒸気 の存在を示すために使用することができる。亜鉛含有ポリマー材料の色は、典型的には、水蒸気に曝露した際に変わる。

【 0 0 4 5 】

50

ポリマー材料は、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸、及び任意選択のスチレン型モノマーから調製される。次いで、得られた未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料を、二価金属で処理することができる。あるいは、未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料中の無水物基の全部又は任意の部分を加水分解剤で処理して、部分加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料又は完全加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料を調製することができ、これは、次いで、二価金属で処理する。

【 0 0 4 6 】

後で二価金属が組み込まれるポリマー材料は、典型的には多孔質である。より詳細には、ジビニルベンゼン架橋剤の量、無水マレイン酸の量、任意選択のスチレン型モノマーの量、及び未加水分解ポリマー材料を調製するために使用する有機溶媒を慎重に選択して、多孔質であるポリマー材料を調製する。多孔質材料は、それらの細孔の径に基づいて特徴付けることができる。用語「マイクロ細孔」は、2ナノメートル未満の直径を有する細孔を指す。用語「メソ細孔」は、2～50ナノメートルの範囲内の直径を有する細孔を指す。用語「マクロ細孔」は、50ナノメートル超の直径を有する細孔を指す。特に、ポリマー材料は、少なくとも二価金属を組み込む前は、通常、マイクロ細孔及び／又はメソ細孔の径範囲の細孔を有する。

【 0 0 4 7 】

ポリマー材料の多孔度は、極低温条件下での多孔質材料による窒素又はアルゴンなどの不活性ガスの吸着等温線から特徴付けることができる。吸着等温線は、典型的には、約10⁻⁶～約0.98の範囲内の複数の相対圧力における多孔質材料による不活性ガスの吸着率を測定することによって得られる。次に、比表面積（BET比表面積など）及び総細孔容積を計算するための様々な方法を使用して、等温線を分析する。未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料を合成するために使用される条件は、少なくとも15平方メートル／グラム（m²／g）、少なくとも20m²／g、少なくとも25m²／g、又は少なくとも50m²／gに等しいBET表面積を有する金属含有ポリマー材料を生成するように選択される。

【 0 0 4 8 】

未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料は、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、及び場合により存在するスチレン型モノマーのモノマー混合物から合成される。典型的には、ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料は、15～65wt%の無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位、及び35～85wt%のジビニルベンゼン又はジビニルベンゼンとスチレン型モノマーとの混合物から誘導されるモノマー単位を含有する。より詳細には、未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸を形成するために使用されるモノマー混合物は、典型的には、1) 15～65wt%の無水マレイン酸、2) 30～85wt%のジビニルベンゼン、及び3) 0～40wt%（又は5～40wt%）のスチレン型モノマーを含み、スチレン型モノマーは、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組合せである。各モノマーの量は、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づくものである。

【 0 0 4 9 】

未加水分解ポリマー材料を調製するためにモノマー混合物中で使用される無水マレイン酸の量は、ポリマー材料中に組み込むことができる二価金属の量に影響を与える。無水マレイン酸の量が少なすぎる（例えば、モノマー混合物中のモノマーの15wt%未満）場合、金属含有ポリマー材料中の二価金属の量は、塩基性窒素含有化合物を有効にかつ効率的に捕捉するには少なすぎる可能性がある。一方、無水マレイン酸の量が、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づいて65wt%又は60wt%を超える場合、ポリマー材料は十分に大きいBET比表面積を有さない可能性がある。BET比表面積が小さすぎれば、ポリマー材料は、適量の二価金属を組み込むために十分な多孔度を有さない可能性がある。

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態では、モノマー混合物中の無水マレイン酸の量は、少なくとも 15 wt %、少なくとも 20 wt %、少なくとも 25 wt %、少なくとも 30 wt %、少なくとも 35 wt %、又は少なくとも 40 wt % である。無水マレイン酸の量は、最大 65 wt %、最大 62 wt %、最大 61 wt %、最大 60 wt %、最大 55 wt %、最大 50 wt %、最大 45 wt %、又は最大 40 wt % であってもよい。例えば、この量は、15 ~ 65 wt %、15 ~ 60 wt %、20 ~ 60 wt %、25 ~ 60 wt %、30 ~ 60 wt %、35 ~ 60 wt %、40 ~ 60 wt %、15 ~ 55 wt %、15 ~ 50 wt %、15 ~ 45 wt %、20 ~ 50 wt %、20 ~ 45 wt %、25 ~ 50 wt %、又は 25 ~ 45 wt % の範囲内であってもよい。これらの量は、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づくものである。

10

【0051】

言い換えると、ポリマー材料は、15 ~ 65 wt % の無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位を含有する。無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位は、式 (I)、式 (II)、又は両方で表される。式 (I) 及び式 (II) の相対量は、起こった加水分解の程度に応じて変わり得る。無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位の量は、例えば、ポリマー材料の総重量に基づいて 15 ~ 60 wt %、20 ~ 60 wt %、25 ~ 60 wt %、30 ~ 60 wt %、35 ~ 60 wt %、40 ~ 60 wt %、15 ~ 55 wt %、15 ~ 50 wt %、15 ~ 45 wt %、20 ~ 50 wt %、20 ~ 45 wt %、25 ~ 50 wt %、又は 25 ~ 45 wt % の範囲内であってもよい。

【0052】

ジビニルベンゼン架橋剤の量は、それが加水分解されていないか、部分的に加水分解されているか、又は完全に加水分解されているかにかかわらず、ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料の BET 比表面積に強い影響を与え得る。ジビニルベンゼンは、高い架橋密度並びにマイクロ細孔及び/又はメソ細孔を有する硬質ポリマー材料の形成に寄与する。BET 比表面積は、モノマー混合物中のジビニルベンゼンの量の増加とともに増大する傾向がある。モノマー混合物中のジビニルベンゼンの量が 30 wt % 未満であれば、ポリマー材料が完全に加水分解されている場合は特に、ポリマー材料は十分に大きい BET 比表面積を有さない可能性がある。一方、ジビニルベンゼンの量が 85 wt % を超えれば、無水物及び/又はカルボン酸含量が、所望の量の二価金属を組み込むには不十分である可能性がある。

20

30

【0053】

いくつかの実施形態において、ジビニルベンゼンの量は、少なくとも 30 wt %、少なくとも 35 wt %、少なくとも 40 wt %、少なくとも 45 wt %、少なくとも 50 wt %、少なくとも 55 wt %、又は少なくとも 60 wt % である。ジビニルベンゼンの量は、最大 85 wt %、最大 80 wt %、最大 75 wt %、最大 70 wt %、又は最大 65 wt % であってもよい。例えば、ジビニルベンゼンは、30 ~ 85 wt %、30 ~ 80 wt %、30 ~ 75 wt %、30 ~ 70 wt %、30 ~ 60 wt %、30 ~ 55 wt %、30 ~ 50 wt %、40 ~ 80 wt %、50 ~ 80 wt %、40 ~ 75 wt %、50 ~ 75 wt %、又は 55 ~ 75 wt % の範囲内であってもよい。これらの量は、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づくものである。

40

【0054】

言い換えると、ポリマー材料は、30 ~ 85 wt % のジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位を含有する。ジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位の量は、例えば、30 ~ 80 wt %、30 ~ 75 wt %、30 ~ 70 wt %、30 ~ 60 wt %、30 ~ 55 wt %、30 ~ 50 wt %、40 ~ 80 wt %、50 ~ 80 wt %、40 ~ 75 wt %、50 ~ 75 wt %、又は 55 ~ 75 wt % の範囲内であってもよい。これらの量は、ポリマー材料の総重量に基づくものである。

【0055】

ジビニルベンゼンは、純粋な形態で得ることが困難な場合がある。例えば、ジビニルベンゼンは、55 wt % 程度の低い純度で市販されていることが多い。約 80 wt % を超える

50

純度でジビニルベンゼンを得るには高額な費用がかかる可能性がある。ジビニルベンゼンに伴う不純物は、典型的には、スチレン、アルキル置換スチレン（例えば、エチルスチレン）、又はこれらの混合物などのスチレン型モノマーである。このため、モノマー混合物中にはしばしば、ジビニルベンゼン及び無水マレイン酸と共にスチレン型モノマーが存在する。モノマー混合物は、典型的には、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づいて0～40wt%（又は5～40wt%）のスチレン型モノマーを含有する。スチレン型モノマーの含量が40wt%を超える場合、所望のBET比表面積を有するポリマー材料を提供するには、架橋密度が低すぎる可能性があり、かつ／又は架橋間距離が大きすぎる可能性がある。これは、ポリマー材料が完全に加水分解されている場合に特に当てはまる。架橋密度が低下するに従って、得られるポリマー材料の剛性は低くなり、多孔度は低くなる傾向がある。

10

【0056】

いくつかの実施形態では、スチレン型モノマーの量は、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、少なくとも5wt%、又は少なくとも10wt%である。スチレン型モノマーの量は、最大40wt%、最大35wt%、最大30wt%、又は最大25wt%であってもよい。例えば、モノマー混合物中のスチレン型モノマーの量は、0～40wt%、1～40wt%、5～40wt%、1～30wt%、5～30wt%、1～20wt%、5～20wt%、5～15wt%、10～40wt%、又は10～30wt%の範囲内であってもよい。これらの量は、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づくものである。

【0057】

20

言い換えると、ポリマー材料は、0～40wt%のスチレン型モノマーから誘導されるモノマー単位を含有し得る。例えば、量は、1～40wt%、5～40wt%、1～30wt%、5～30wt%、1～20wt%、5～20wt%、5～15wt%、10～40wt%、又は10～30wt%の範囲内であってもよい。これらの量は、ポリマー材料の総重量に基づくものである。

【0058】

全体として、モノマー混合物は、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づいて15～65wt%の無水マレイン酸、モノマー混合物中のモノマーの総重量に基づいて30～85wt%のジビニルベンゼン、及びモノマー混合物中のモノマーの総重量に基づいて0～40wt%（又は5～40wt%）のスチレン型モノマーを含む。他の実施形態では、モノマー混合物は、25～60wt%の無水マレイン酸、30～75wt%のジビニルベンゼン、及び1～30wt%のスチレン型モノマーを含有する。他の実施形態では、モノマー混合物は、30～60wt%の無水マレイン酸、30～60wt%のジビニルベンゼン、及び5～20wt%のスチレン型モノマーを含有する。更に他の実施形態では、モノマー混合物は、40～60wt%の無水マレイン酸、30～50wt%のジビニルベンゼン、及び5～15wt%のスチレン型モノマーを含有する。

30

【0059】

モノマー混合物は、典型的には、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、及びスチレン型モノマーから選択されるモノマーを少なくとも95wt%含む。例えば、モノマー混合物中のモノマーの少なくとも97wt%、少なくとも98wt%、少なくとも99wt%、少なくとも99.5wt%、又は少なくとも99.9wt%は、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、及びスチレン型モノマーから選択される。多くの実施形態において、モノマー混合物に意図的に添加されるモノマーは、無水マレイン酸及びジビニルベンゼンだけであり、任意の他のモノマー（スチレン型モノマーを含む）は、無水マレイン酸及びジビニルベンゼン中の不純物として存在する。

40

【0060】

すなわち、ポリマー材料は、典型的には、15～65wt%の無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位、30～85wt%のジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位、及び0～40wt%（又は5～40wt%）のスチレン型モノマーから誘導されるモノマー単位を含有する。他の実施形態では、ポリマー材料は、25～60wt%の無水マレイ

50

ン酸から誘導されるモノマー単位、30～75wt%のジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位、及び1～30wt%（又は10～30wt%）のスチレン型モノマーから誘導されるモノマー単位を含有する。他の実施形態では、ポリマー材料は、30～60wt%の無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位、30～65wt%のジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位、及び5～20wt%（又は10～20wt%）のスチレン型モノマーから誘導されるモノマー単位を含有する。更に他の実施形態では、ポリマー材料は、40～60wt%の無水マレイン酸から誘導されるモノマー単位、30～55wt%のジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位、及び5～20wt%（又は10～20wt%）のスチレン型モノマーから誘導されるモノマー単位を含有する。

【0061】

モノマー混合物に加えて、未加水分解ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料を形成するために使用される重合性組成物は、有機溶媒を含む。重合性組成物は、重合前には単一相である。換言すれば、重合前には、重合性組成物は懸濁液ではない。有機溶媒は、モノマー混合物中に含まれるモノマーを溶解し、ポリマー材料が形成し始めるときにこれを可溶化するように選択される。

【0062】

有機溶媒は、ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料が形成される際にポロゲンとして機能することができる。有機溶媒の選択は、BET比表面積、及び未加水分解ポリマー材料中に形成される細孔の径に大きく影響し得る。モノマー及び形成するポリマーの両方と混和性の有機溶媒を使用することにより、マイクロ細孔及びメソ細孔を有するポリマー材料が形成されやすくなる。モノマー及び形成するポリマーに好適な溶媒は、最終的なポリマー材料の多孔のより多くの部分をマイクロ細孔及びメソ細孔の形態にしやすい。

【0063】

モノマー及び形成するポリマー材料の両方を溶解することができる有機溶媒としては、これらに限定されないが、ケトン、エステル、アセトニトリル、及びこれらの混合物が挙げられる。得られる未加水分解ポリマー材料が少なくとも100m²/gに等しいBET比表面積を有するという条件で、これらの1種以上の有機溶媒と共に他の有機溶媒を添加することができる。好適なケトンの例としては、これらに限定されないが、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどのアルキルケトンが挙げられる。好適なエステルの例としては、これらに限定されないが、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、及び酢酸tert-ブチルなどの酢酸エステルが挙げられる。

【0064】

有機溶媒は、任意の所望の量で用いることができる。重合性組成物は、多くの場合、1～70wt%の範囲内の固形分率(%)を有する。固形分率が低すぎると、重合時間が望ましくなく長くなる場合がある。固形分率は、多くの場合、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、少なくとも5wt%、少なくとも10wt%、又は少なくとも15wt%である。しかしながら、固形分率が高すぎると、モノマーは有機溶媒と共に単一の相を形成しない。更に、固形分率を増加させると、より大きい径の細孔が形成されやすくなり、結果としてポリマー材料はより小さいBET比表面積を有しやすくなる。固形分率は、最大70wt%、最大65wt%、最大60wt%、最大50wt%、最大40wt%、最大30wt%、又は最大25wt%であり得る。例えば、固形分率は、5～70wt%、5～60wt%、10～60wt%、20～60wt%、又は25～50wt%の範囲内であってもよい。

【0065】

モノマー混合物及び有機溶媒に加えて、重合性組成物は、典型的には、フリーラジカル重合反応のための開始剤を含む。任意の好適なフリーラジカル開始剤を用いることができる。好適なフリーラジカル開始剤は、典型的には、重合性組成物に含まれるモノマーと混和性であるように選択される。いくつかの実施形態において、フリーラジカル開始剤は、室温よりも高い温度で活性化され得る熱開始剤である。他の実施形態において、フリーラジカル開始剤はレドックス開始剤である。重合反応はフリーラジカル反応であるため、重合

10

20

30

40

50

性組成物中の酸素の量を最小限に抑えることが望ましい。

【0066】

開始剤の種類及び量はいずれも重合速度に影響し得る。概して、開始剤の量を増やすとBET比表面積が小さくなる傾向があるが、開始剤の量が少なすぎるとモノマーからポリマー材料への高い変換率を得ることが困難になる場合がある。フリーラジカル開始剤は、典型的には、0.05～10wt%、0.05～8wt%、0.05～5wt%、0.1～10wt%、0.1～8wt%、0.1～5wt%、0.5～10wt%、0.5～8wt%、0.5～5wt%、1～10wt%、1～8wt%、又は1～5wt%の範囲内の量で存在する。wt%は、重合性組成物中のモノマーの総重量に基づくものである。

【0067】

好適な熱開始剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。アゾ化合物の例としては、これらに限定されないが、商標名VAZOでE. I. du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE)より市販されているもの、例えば、VAZO 64 (2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル))(AIBNと呼ばれることが多い)及びVAZO 52 (2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル))などが挙げられる。他のアゾ化合物は、Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond, VA)より市販されており、例えば、V-601 (ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート))、V-65 (2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル))、及びV-59 (2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))などである。有機過酸化物としては、これらに限定されないが、過酸化ベンゾイル(BPO)などのビス(1-オキソアリール)ペルオキシド、過酸化ラウロイルなどのビス(1-オキソアルキル)ペルオキシド、及び過酸化ジクミル又は過酸化ジ-tert-ブチルなどのジアルキルペルオキシド、並びにこれらの混合物が挙げられる。熱開始剤を活性化するために必要とされる温度はしばしば、25～160の範囲内、30～150の範囲内、40～150の範囲内、50～150の範囲内、50～120の範囲内、又は50～110の範囲内である。

【0068】

好適なレドックス開始剤としては、アリールスルフィン酸塩、トリアリールスルホニウム塩、又は酸化状態の金属、過酸化物、若しくは過硫酸塩と組み合わせたN, N-ジアルキルアニリン(例えば、N, N-ジメチルアニリン)が挙げられる。具体的なアリールスルフィン酸塩としては、テトラブチルアンモニウム4-エトキシカルボニルベンゼンスルフィネート、テトラブチルアンモニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルフィネート、及びテトラブチルアンモニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルフィネートなどのテトラアルキルアンモニウムアリールスルフィネートが挙げられる。具体的なトリアリールスルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムカチオンを有するもの、並びにPF₆⁻、AsF₆⁻、及びSbF₆⁻から選択されるアニオンを有するものが挙げられる。好適な金属イオンとしては、例えば、3族金属、遷移金属、及びランタニド金属のイオンが挙げられる。具体的な金属イオンとしては、これらに限定されないが、Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)、及びZn(II)が挙げられる。好適な過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどが挙げられる。好適な過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸テトラアルキルアンモニウム(例えば、過硫酸テトラブチルアンモニウム)などが挙げられる。

【0069】

重合性組成物は、典型的には、界面活性剤を含まない、又は、実質的に含まない。本明細書で用いる場合、界面活性剤に関して「実質的に含まない」という用語は、界面活性剤が重合性組成物に意図的に加えられておらず、存在し得る任意の界面活性剤は、重合性組成物の構成成分の1つに存在する不純物(例えば、有機溶媒中又はモノマーの1つに存在する不純物)によるものであるという意味である。重合性組成物は、典型的には、重合性組成物の総重量に基づいて0.5wt%未満、0.3wt%未満、0.2wt%未満、0.

10

20

30

40

50

1 w t % 未満、0 . 0 5 w t % 未満、又は 0 . 0 1 w t % 未満の界面活性剤を含有する。界面活性剤は多孔質材料中のマイクロ細孔及びメソ細孔への進入を制限しやすく、場合によってはこれらの細孔を塞ぎやすいため、これらの材料を含まないことが有利である。界面活性剤が存在することにより、金属含有ポリマー材料の低分子量の塩基性分子を吸着する能力が低減し得る。

【 0 0 7 0 】

重合性組成物がフリーラジカル開始剤の存在下で加熱されると、モノマー混合物中のモノマーの重合が起こる。モノマー混合物中の各モノマーの量のバランスをとることによって、かつ、モノマーの全て及び成長中のポリマー材料をその初期の形成段階において可溶化することができる有機溶媒を選択することによって、少なくとも $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい B E T 比表面積を有する未加水分解ポリマー材料を調製することができる。未加水分解ポリマーの B E T 比表面積は、少なくとも $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、少なくとも $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、少なくとも $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり得る。B E T 比表面積は、例えば、最大 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 若しくはそれ以上、最大 $900 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大 $750 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は最大 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすることができる。

【 0 0 7 1 】

大きい B E T 比表面積は、未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料中にマイクロ細孔及び / 又はメソ細孔が存在することに少なくとも部分的に起因し得る。未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料のアルゴン吸着等温線は、0 . 1 より低い相対圧力でかなりの吸着があることを示しており、これはマイクロ細孔が存在することを示唆している。約 0 . 9 5 までのより高い相対圧力で、吸着は増加する。この増大は、メソ細孔が広く分布していることを示すものである。いくつかの実施形態では、B E T 比表面積の少なくとも 20 % は、マイクロ細孔及び / 又はメソ細孔が存在することに起因し得る。マイクロ細孔及び / 又はメソ細孔の存在に起因し得る B E T 比表面積の比率は、少なくとも 25 %、少なくとも 30 %、少なくとも 40 %、少なくとも 50 %、又は少なくとも 60 % であり得る。いくつかの実施形態において、マイクロ細孔及び / 又はメソ細孔の存在に起因し得る B E T 比表面積の比率は、最大 90 % 若しくはそれ以上、最大 80 % 若しくはそれ以上、又は最大 75 % 若しくはそれ以上であり得る。

【 0 0 7 2 】

未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料は顆粒状であり、二価金属を組み込むために使用されるポリマー材料として直接使用して、金属含有ポリマー材料を形成することができる。あるいは、未加水分解ポリマー材料を加水分解剤で処理して、部分的に又は完全に加水分解されたジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料を生成することができる。加水分解剤は無水マレイン酸単位と反応して、2 個のカルボン酸基 (- C O O H 基) を形成する。無水マレイン酸単位の無水物基 (- (C O) - O - (C O) -) と反応できる任意の好適な加水分解剤を使用することができる。多くの実施形態において、加水分解剤は、水に溶解した塩基性物質などの塩基である。塩基性物質の 1 つの例は、水酸化ナトリウム (例えば、水酸化ナトリウムの水溶液) などのアルカリ金属水酸化物である。あるいは、加水分解剤は、高温 (例えば、室温より高温 ~ 沸点) においては水のみ、又はやや高温 (例えば、室温より高温 ~ 約 80) においては希酸であり得る。多くの実施形態において、好ましい加水分解剤は、アルカリ金属水酸化物などの塩基である。未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料を、水又はメタノールなどのアルコール中に溶解したアルカリ金属水酸化物の溶液と混合する。混合物を、数時間 (例えば、4 ~ 12 時間) にわたって 80 付近の温度で加熱する。次いで、加水分解されたポリマー材料を塩酸で処理して、全てのカルボン酸塩をカルボン酸基に変換することができる。

【 0 0 7 3 】

未加水分解、部分加水分解、又は完全加水分解無水物ポリマー材料中に存在するモノマー単位に関して言えば、ポリマー材料は、i) 15 ~ 65 w t % の、式 (I) :

10

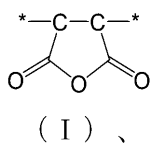
20

30

40

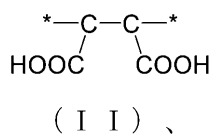
50

【化 7】



式 (I I) :

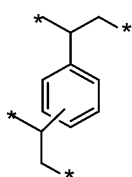
【化 8】



10

又はこれらの混合物の第 1 のモノマー単位と、 i i) 3 0 ~ 8 5 w t % の、式 (I I I) :

【化 9】



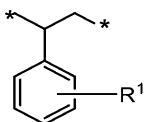
20

(I I I)

の第 2 のモノマー単位と、

i i i) 0 ~ 4 0 w t % (又は 5 ~ 4 0 w t %) の、式 (I V) :

【化 1 0】



(I V)

30

の第 3 のモノマー単位

(式中、各 R¹ は、独立に、水素又はアルキル基である) とを含有する。式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。

【 0 0 7 4】

式 (I) は、無水マレイン酸から誘導される未加水分解モノマー単位に相当する。この未加水分解モノマー単位は、無水物基 (- (C O) - O - (C O) -) を含む。式 (I I) は、無水マレイン酸から誘導される加水分解モノマー単位に相当する。加水分解モノマー単位は、無水物基ではなく 2 つのカルボン酸基 (- (C O) O H) を有する。式 (I I I) は、ジビニルベンゼンから誘導されるモノマー単位に相当する。芳香環と結合した 2 つのアルキレン基は、互いにメタ位又はパラ位であり得る。式 (I V) は、スチレン型モノマー単位に関するものである。各 R¹ 基は、独立に、水素又はアルキル基 (例えば、1 ~ 4 個の炭素原子又は 2 個の炭素原子を有するアルキル) である。多くの実施形態において、各 R¹ 基はエチルであり、式 (I V) のモノマー単位は、ジビニルベンゼン中にしばしば存在する不純物であるエチルスチレンから誘導される。R¹ 基は、芳香環に結合したアルキレン基に対してメタ位又はパラ位であることが多い。式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。第 1、第 2、及び第 3 のモノマー単位のそれぞれの量は、未加水分解ジビニルベンゼン / 無水マレイン酸ポリマー材料を形成するために使用される各モノマーの量に関して

40

50

前述したものと同一である。

【0075】

部分加水分解又は完全加水分解のいずれかであれば、ポリマー材料はカルボン酸基を含む。pHが十分に高い場合、ポリマー材料は負に帯電し得る。典型的には、ポリマー材料自体は正に帯電した基は一切有さない。

【0076】

加水分解（例えば、完全加水分解）ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料は、未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料より小さいBET比表面積を有する。無水物基の開環により、主鎖の立体配座の自由度は十分に大きくなり、多孔度は低下し得る。加えて、加水分解材料中のカルボン酸間の水素結合は、細孔への進入を制限するか又は妨げる可能性がある。加水分解ポリマー材料のBET比表面積は、多くの場合、未加水分解ポリマー材料のBET比表面積の約30～80%、30～60%、40～80%、又は40～60%である。この減少のため、多くの場合、可能な限り高いBET比表面積を有しながら、更に十分な無水マレイン酸単位を有して、二価金属の適切な組み込みを可能にする、未加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料を調製することが望ましい。

【0077】

加水分解（例えば、完全加水分解）ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料は典型的には、少なくとも50m²/g又は少なくとも100m²/gに等しいBET比表面積を有する。いくつかの実施形態では、BET比表面積は、少なくとも150m²/g、少なくとも175m²/g、少なくとも200m²/g、少なくとも225m²/g、少なくとも250m²/g、又は少なくとも300m²/gである。BET比表面積は、最大600m²/g若しくはそれ以上、最大500m²/g、又は最大400m²/gとすることができる。いくつかの実施形態では、BET比表面積は、50～600m²/gの範囲内、75～600m²/gの範囲内、100～600m²/gの範囲内、又は200～600m²/gの範囲内である。

【0078】

加水分解（例えば、完全加水分解）ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料のアルゴン吸着等温線は、0.1より低い相対圧力でいくらかの吸着があることを示しており、これはマイクロ細孔が存在することを示唆している。約0.95までのより高い相対圧力で、吸着は増加する。この増大は、メソ細孔が広く分布していることを示すものである。いくつかの実施形態では、BET比表面積の少なくとも20%は、マイクロ細孔及び/又はメソ細孔が存在することに起因し得る。マイクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在に起因し得るBET比表面積の比率は、少なくとも25%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、又は少なくとも60%であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロ細孔及び/又はメソ細孔が存在することに起因し得るBET比表面積の比率は、最大90%若しくはそれ以上、最大80%若しくはそれ以上、又は最大75%若しくはそれ以上であり得る。多くの実施形態において、BET比表面積は、主にメソ細孔の存在に起因し得る。

【0079】

ポリマー材料（すなわち、未加水分解、部分加水分解又は完全加水分解ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料）が形成された後、二価金属がポリマー材料中に組み込まれる。二価金属は、典型的には、水中に溶解した金属塩の溶液でポリマー材料を処理することによって組み込まれる。金属塩は、二価金属（すなわち、酸化状態+2の金属）であるカチオン及びアニオンを含有する。好適な金属イオン（二価金属）は、典型的には、周期表の2族又は6～12族から選択される。二価金属の例としては、クロム、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、カドミウム、鉄、マグネシウム、カルシウム、バリウム、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多くの実施形態において、二価金属は、例えば、クロム、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉄、又はこれらの混合物などの6～12族金属である。いくつかの特定の実施形態では、二価金属は、銅、コバ

10

20

30

40

50

ルト、亜鉛、又はニッケルである。いくつかの更により特定の実施形態では、二価金属は、亜鉛又は銅である。

【0080】

金属塩は、典型的には、水溶性のものから選択される。金属塩のアニオンは、多くの場合、ハロゲン化物イオン（例えば、塩化物イオン）、硝酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオン（例えば、酢酸イオン、ギ酸イオン、及びプロパン酸イオン）、又はハロゲン置換カルボン酸イオン（例えば、クロロ酢酸イオン、ジクロロ酢酸イオン、及びクロロ置換プロパン酸イオン）である。多くの実施形態において、アニオンは、塩化物イオン、酢酸イオン、又は硝酸イオンである。

【0081】

具体的な金属塩の例としては、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸鉄、酢酸マンガン、酢酸クロム、酢酸カドミウム、ギ酸亜鉛、ギ酸銅、ギ酸ニッケル、ギ酸コバルト、ギ酸鉄、ギ酸マンガン、ギ酸カドミウム、プロパン酸亜鉛、プロパン酸銅、プロパン酸ニッケル、プロパン酸コバルト、プロパン酸鉄、プロパン酸マンガン、プロパン酸カドミウム、クロロ酢酸亜鉛、クロロ酢酸銅、クロロ酢酸ニッケル、クロロ酢酸コバルト、クロロ酢酸鉄、クロロ酢酸マンガン、クロロ酢酸カドミウム、ジクロロ酢酸亜鉛、ジクロロ酢酸銅、ジクロロ酢酸ニッケル、ジクロロ酢酸コバルト、ジクロロ酢酸鉄、ジクロロ酢酸マンガン、ジクロロ酢酸カドミウム、塩化亜鉛、塩化銅、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化鉄、塩化マンガン、塩化カドミウム、塩化クロム、塩化マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸鉄、硫酸マンガン、硫酸カドミウム、硝酸亜鉛、硝酸銅、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、及び硝酸鉄などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

二価金属は、典型的には、水中に溶解した金属塩の溶液でポリマー材料を処理することによって組み込まれる。金属塩溶液の濃度は、多くの場合、 $0.1 \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲内である。いくつかの実施形態では、この濃度は、 $0.5 \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲内、 $1 \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲内、 $1 \sim 8 \text{ mol/L}$ の範囲内、 $2 \sim 8 \text{ mol/L}$ の範囲内、又は $3 \sim 6 \text{ mol/L}$ の範囲内である。得られる溶液を、ポリマー材料と混合する。金属塩の量は、典型的には、二価金属のモル数が、ポリマー材料中の無水物基、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ 基）、又はこれら両方のモル数と比較して過剰となるように添加される。

【0083】

ポリマー材料と金属塩溶液との混合時間は、多くの場合、最長1時間、最長2時間、最長4時間、最長8時間、最長16時間、最長24時間、又は最長48時間である。混合温度は、室温又はそれより高温であり得る。次いで、金属含有ポリマー材料を水から分離し、乾燥する。任意の好適な乾燥方法を使用することができる。いくつかの実施形態では、金属含有ポリマー材料を、 $80 \sim 120$ に設定したオープン中で真空乾燥する。未加水分解ポリマー材料又は部分加水分解ポリマー材料中への二価金属の組み込みプロセスにより、無水物基の少なくとも一部がいくらか加水分解する又は更に加水分解する可能性がある。

【0084】

いくつかの実施形態では、得られる金属含有ポリマー材料は、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも 10 wt\% の二価金属を含有する。二価金属の量は、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも 15 wt\% 、少なくとも 20 wt\% 、少なくとも 25 wt\% 、少なくとも 30 wt\% 、少なくとも 40 wt\% 、又は少なくとも 50 wt\% とすることができる。金属含有ポリマー材料は、最大 100 wt\% 又はそれ以上の二価金属を含むことができる（すなわち、二価金属の重量は、ポリマー材料の重量と等しいか、又はそれを超えてもよい）。例えば、この量は、ポリマー材料の総重量に基づいて最大 90 wt\% 、最大 80 wt\% 、最大 75 wt\% 、最大 70 wt\% 、最大 60 wt\% 、又は最大 50 wt\% であってもよい。例えば、この量は、多くの場合、 $10 \sim 100 \text{ wt\%}$ 、 $10 \sim 80 \text{ wt\%}$ 、 $10 \sim 60 \text{ wt\%}$ 、 $10 \sim 50 \text{ wt\%}$ 、 $10 \sim 40 \text{ wt\%}$ 、 $10 \sim 30 \text{ wt\%}$ 、 15

10

20

30

40

50

～ 60 wt %、15～50 wt %、15～40 wt %、15～30 wt %、20～60 wt %、20～50 wt %、20～40 wt %、又は20～30 wt %の範囲内である。

【0085】

他の実施形態では、又は言い換えると、得られる金属含有ポリマー材料は、ポリマー材料1 g当たり少なくとも1.5ミリモル(mmol)の二価金属を含有する。二価金属の量は、ポリマー材料1 g当たり少なくとも2.0 mmol、少なくとも2.25 mmol、少なくとも3.0 mmol、少なくとも3.75 mmol、少なくとも4.0 mmol、少なくとも4.5 mmol、少なくとも5 mmol、少なくとも6.0 mmol、少なくとも7 mmol、又は少なくとも7.5 mmolであり得る。金属含有ポリマー材料は、1 g当たり最大15 mmol又はそれ以上の二価金属を含むことができる。例えば、この量は、ポリマー材料1 g当たり最大14 mmol、最大13.5 mmol、最大13 mmol、最大12 mmol、最大11.25 mmol、最大11 mmol、最大10.5 mmol、最大10 mmol、最大9 mmol、最大8 mmol、又は最大7.5 mmolであってもよい。例えば、この量は、多くの場合、ポリマー材料1 g当たり1.5～15 mmol、1.5～12 mmol、1.5～9 mmol、1.5～7.5 mmol、1.5～6 mmol、1.5～4.5 mmol、2.25～9 mmol、2.25～7.5 mmol、2.25～6 mmol、2.25～5 mmol、2.25～4.5 mmol、3.0～9 mmol、3.0～7.5 mmol、3.0～6 mmol、又は3.0～4.5 mmolの範囲内である。

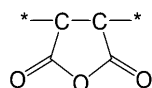
10

【0086】

要約すると、金属含有ポリマー材料は、a) ポリマー材料と、b) ポリマー材料の重量に基づいて少なくとも10 wt % (又はポリマー材料1 g当たり少なくとも1.5 mmol) に等しい量の、ポリマー材料中に組み込まれた(すなわち、吸着された)二価金属と、を含む。ポリマー材料は、i) 15～65 wt %の、式(I)：

20

【化11】

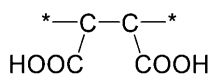


(I)、

30

式(II)：

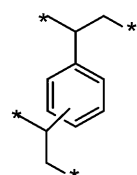
【化12】



(II)、

又はこれらの混合物の第1のモノマー単位と、ii) 30～85 wt %の、式(III)：

【化13】



(III)

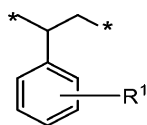
40

の第2のモノマー単位と、

iii) 0～40 wt % (又は5～40 wt %)の、式(IV)：

50

【化 1 4】



(I V)

の第 3 のモノマー単位

(式中、各 R^1 は、独立に、水素又はアルキル基である) とを含有する。式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。

10

【 0 0 8 7 】

いくつかの実施形態では、金属含有ポリマー材料は、酸塩基指示薬を更に含む。酸塩基呈色指示薬 (colorimetric indicator) (すなわち、酸性型から塩基性型に移行するとき色が変わる染料 (典型的には有機染料)) は、二価金属と同時に添加されることが多い。酸塩基呈色指示薬は、典型的には、吸着されている窒素含有化合物の塩基性度が、酸塩基呈色指示薬を酸性型から塩基性型に移行させるのに十分なものであるように選択される。

【 0 0 8 8 】

適切な酸塩基呈色指示薬の選択において更に考慮すべきこととして、二価金属の窒素含有化合物吸着能力の全て又はほとんど全てがなくなるまで酸塩基指示薬の色が変わらないように、二価金属よりも窒素含有化合物に対する親和性が十分に低い酸塩基指示薬を選択することが含まれる。すなわち、酸塩基呈色指示薬は、利用可能な二価金属原子の全部又は大部分の、窒素含有化合物の吸着能力がなくなったときに、第 1 の色から第 2 の色に変わるように選択される。その場合、色の変化は、ポリマー吸着剤が窒素含有化合物を吸着する能力の限度に達したか、又は限度に近いことを知らせる。本明細書において使用する場合、「限度に近い」という用語は、能力の限度の少なくとも 6 0 % 以上に達する (すなわち、利用可能な吸着サイトの少なくとも 6 0 % 以上が窒素含有化合物の吸着に使用されている) ことを意味する。例えば、少なくとも 7 0 % 、少なくとも 8 0 % 、少なくとも 9 0 % 、又は少なくとも 9 5 % の吸着サイトが、窒素含有化合物の吸着に使用されている。

20

【 0 0 8 9 】

酸塩基呈色指示薬の選択において最後に考慮すべきこととして、金属含有ポリマー材料の本来の色を考慮することが含まれる。一部の二価金属は、多孔質ポリマー材料中に組み込まれた場合、得られる金属含有ポリマー材料に色を付ける (すなわち、 $ZnCl_2$ 金属含有ポリマー材料はピンク色であり、 $CuCl_2$ 金属含有ポリマー材料は暗灰色 / 緑色であり、 $NiCl_2$ 金属含有ポリマー材料は黄褐色である) 。金属含有ポリマー材料自体の本来のものであり得る色の变化を考えて、酸性型から塩基性型への色の変化が明らかな酸塩基呈色指示薬を選択することが重要であり得る。呈色による指示に広範囲な色を利用可能にするために、また場合によっては、一部の金属含有ポリマー材料の色変化の感湿性を軽減するために、窒素含有化合物を吸着する際に本質的に色が変わる金属含有ポリマー材料であっても、酸塩基指示薬を添加することが有利であり得る。

30

【 0 0 9 0 】

酸塩基呈色指示薬の例としては、これらに限定されないが、メチルレッド、プロモキシレノールブルー、パラロザニリン、クリソイジン、チモールブルー、メチルイエロー、プロモフェニルブルー、コンゴレッド、メチルオレンジ、プロモクレゾールグリーン、アゾリトミン、プロモクレゾールパープル、プロモチモールブルー、フェノールレッド、ニュートラルレッド、ナフトールフタレイン、クレゾールレッド、フェノールフタレイン、及びチモールフタレインが挙げられる。酸塩基呈色指示薬は、任意の好適な方法を用いてポリマー吸着剤に加えることができる。いくつかの実施形態において、ポリマー吸着剤を、酸塩基呈色指示薬の溶液に少なくとも 1 0 分間、少なくとも 2 0 分間、少なくとも 3 0 分間、少なくとも 1 時間、少なくとも 2 時間、少なくとも 4 時間、又は少なくとも 8 時間浸

40

50

漬する。酸塩基呈色指示薬の溶液は、多くの場合、 $1 \sim 10 \text{ mg/mL}$ の濃度範囲である。多くの場合、約 0.5 g のポリマー吸着剤を、約 10 mL の溶液に浸漬する。

【0091】

ポリマー材料は加水分解されていなくても、部分的に加水分解されていても、又は完全に加水分解されていてもよいが、いくつかの用途では、完全加水分解ポリマー材料を使用することが好ましい場合がある。未加水分解又は部分加水分解ポリマー材料はいずれも時間とともに変化し得る（すなわち、性能特性を変え得る加水分解又は更なる加水分解を受けやすい）ため、加水分解ポリマー材料は、このような材料のいずれよりも安定して機能し得る。

【0092】

亜鉛含有、コバルト含有、ニッケル含有、及びマグネシウム含有ポリマー材料などを用いるいくつかの実施形態では、二価金属はイオン種として存在し得る。イオン型の二価金属では、金属種を含む結晶相は通常、X線回折を使用して金属含有ポリマー材料を分析した場合に検出することができない。銅含有ポリマー材料などを用いる他の実施形態では、二価金属は酸化物として存在し得る。金属酸化物では、結晶相は、X線回折を使用して金属含有ポリマー材料を分析した場合に検出することができる。

【0093】

赤外分光法を使用して分析した場合、二価金属が組み込まれた後のポリマー材料ではカルボニルピークのシフトが観察され得る。理論に束縛されるものではないが、二価金属は、ポリマー材料中のカルボキシル基又は無水物基と会合し得る（すなわち、金属はそれらと相互作用又は配位し得る）と考えられる。

【0094】

金属含有ポリマー材料の一部は有色であり得る。いくつかの有色である例としては、亜鉛（II）、銅（II）、及びニッケル（II）を含有するものが挙げられるが、これらに限定されない。亜鉛含有ポリマー材料は多くの場合、ピンク色であり、銅含有ポリマー材料は多くの場合、暗い灰みの緑色であり、ニッケル含有ポリマー材料は多くの場合、黄褐色である。

【0095】

金属含有ポリマー材料は典型的には、等しいポリマー材料より小さいBET比表面積を有する。二価金属はポリマー材料の細孔中に存在し、BET比表面積を減少させる。多くの実施形態において、BET表面積は、少なくとも $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0096】

バインダー

複合顆粒のバインダーは、有機材料、無機材料、又はこれらの組合せであり得る。

【0097】

ある特定の実施形態では、バインダーは、有機ポリマー材料を含む。ある特定の実施形態では、有機ポリマー材料は、高分子電解質材料を含む。ある特定の実施形態では、高分子電解質材料は、天然ポリマー又は変性天然ポリマーから誘導される。

【0098】

ある特定の実施形態では、高分子電解質材料は、ポリアミン、ポリアミド、ポリアルコール、多糖類、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート、フミン酸、タンパク質、塩化ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩、ポリアミン - 塩化ポリジアリルジメチルアンモニウムのブレンド、ポリ四級アミン、無機物 - ポリアミンのブレンド、及び無機塩化ポリジアリルジメチルアンモニウムのブレンド、カチオン性デンプン、カチオン性ポリメチルメタクリレート、ビニルイミダゾリウムメトクロライドとビニルピロリドンとのコポリマー、四級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリエチレンイミン、並びにこれらの組合せから選択される。ある特定の実施形態では、高分子電解質材料は、カチオン性デンプンを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

ある特定の実施形態では、バインダーは、金属水酸化物、金属酸化物、又はこれらの組合せを含む。ある特定の実施形態では、バインダーは、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、又は鉄（ポリ硫酸アルミニウム及びポリ塩化アルミニウムを含む）から誘導される金属酸化物又は水酸化物を含む。ある特定の実施形態では、バインダーは、ポリオルガノジルコネート、ポリオルガノアルミネート、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリシラザン、ポリカルボシラン、ポリボロシラン、ジルコニウムジメタクリレート、ジルコニウムテトラメタクリレート、ジルコニウム 2 - エチルヘキサノエート、ステアリン酸マグネシウム、アルミニウムブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、テトラメチルジシロキサン、トリストリメチルシリルホスフェート、トリストリメチルシロキシボロン、及びこれらの組合せから選択される材料を含む。

10

【 0 1 0 0 】

ある特定の実施形態では、バインダーは、ケイ酸塩（例えば、金属ケイ酸塩）を含む。ある特定の実施形態では、金属ケイ酸塩には、ケイ酸ナトリウム（例えば、メタケイ酸ナトリウム）、ケイ酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、及びこれらの組合せが挙げられる。ある特定の実施形態では、ケイ酸塩は、メタケイ酸ナトリウムである。

【 0 1 0 1 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、熱可塑性ポリマーが含まれる。ある特定の実施形態では、熱可塑性ポリマーは、例えば、ポリアミド（ナイロンなど）、ポリオレフィン（ポリエチレン（例えば、LDPE、LLDPE、HDPE）、他のポリオレフィンとのポリエチレンコポリマー、及びポリプロピレンなど）、ポリ塩化ビニル（可塑化及び非可塑化の両方）、フルオロカーボン樹脂（ポリテトラフルオロエチレンなど）、ポリスチレン、セルロース樹脂（酢酸酪酸セルロースなど）、アクリル系樹脂（ポリアクリレート及びポリメタクリレートなど）、スチレンコポリマー（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン又はアクリロニトリル - スチレンなど）、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、エチレン - 酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリオキシメチレン、ポリホルムアルデヒド、ポリアセタール、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリエーテルエーテルケトン、及びフェノール - ホルムアルデヒド樹脂（レゾール及びノボラックなど）、並びにこれらの組合せから選択される。

20

【 0 1 0 2 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、熱硬化性ポリマーが含まれる。ある特定の実施形態では、熱硬化性ポリマーは、ポリウレタン、シリコーン、フルオロシリコーン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド、及び尿素ホルムアルデヒドから選択される。

30

【 0 1 0 3 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、エラストマーが含まれる。ある特定の実施形態では、エラストマーは、天然ゴム、合成ゴム（スチレン - ブタジエンゴム、ポリクロロプレン（ネオプレン）、ニトリルゴム、ブチルゴムなど）、シリコーン、ポリウレタン、アルキル化クロロスルホン化ポリエチレン、ポリオレフィン、クロロスルホン化ポリエチレン、ペルフルオロエラストマー、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー、塩素化ポリエチレン、フルオロエラストマー、及びこれらの組合せから選択される。

40

【 0 1 0 4 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、天然由来のポリマーが含まれる。ある特定の実施形態では、天然由来のポリマーは、セルロース、コラーゲン、有機酸、及びこれらの組合せから選択される。ある特定の実施形態では、天然由来のポリマーは、生分解性ポリマーである。ある特定の実施形態では、生分解性ポリマーは、ポリエチレングリコール、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリラクチドグリコリドのコポリマー、セルロース、アルギン酸、海藻から単離されたカラギーナン、多糖類、ペクチン、キサンタン、デンプン、及びこれらの組合せから選択される。ある特定の実施形態では、生分解性ポリマーは、ポリエチレングリコール、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリラクチドグリコリド

50

のコポリマー、及びこれらの組合せから選択される。

【 0 1 0 5 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、導電性ポリマーが含まれる。ある特定の実施形態では、導電性ポリマーは、ドーピングされたポリアニリン及びポリチオフェンから選択される。

【 0 1 0 6 】

ある特定の実施形態では、バインダーには、ゲル化材料、吸収材料、又はこれらの組合せが含まれる。

【 0 1 0 7 】

ある特定の実施形態では、吸収性バインダー材料は、超吸収材料である。ある特定の実施形態では、超吸収材料は、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアルコール、ポリアミン、ポリエチレンオキシド、セルロース、キチン、ゼラチン、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸、海藻から単離されたカラギーナン、多糖類、ペクチン、キサンタン、塩化ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリビニルピリジン、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩、ポリ酢酸ビニル、ポリ乳酸、及びこれらの組合せから選択される。

10

【 0 1 0 8 】

複合顆粒の使用

複合顆粒を使用して、塩基性窒素含有化合物の蒸気を捕捉することができる。したがって、塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法が提供される。方法は、上述の金属含有ポリマー材料を含む複合顆粒を準備することと、次いで金属含有ポリマー材料を塩基性窒素含有化合物の蒸気に曝露させることと、を含む。金属錯体が形成される。金属錯体は、上述の二価金属と少なくとも1種の塩基性窒素含有化合物との反応生成物を含む。

20

【 0 1 0 9 】

二価金属と反応して金属錯体を形成する塩基性窒素含有化合物は、ルイス塩基、ブレンステッド-ローリー塩基、又は両方に分類され得る。好適な塩基性窒素含有化合物は、多くの場合、低分子量（例えば、 150 g/mol 以下）を有する。すなわち、塩基性窒素含有化合物は、室温において若しくは室温付近で揮発性であり得、又は使用条件下で揮発性であり得る。塩基性窒素含有化合物の例としては、アンモニア、ヒドラジン化合物、アミン化合物（例えば、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、アリールアミン）、及び窒素含有複素環式（飽和及び不飽和）化合物が挙げられるが、これらに限定されない。具体的な塩基性窒素含有化合物としては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ピリジン、ベンジルアミン、フェニルヒドラジン、エチレンジアミン、及び1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

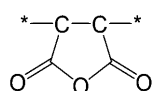
30

【 0 1 1 0 】

塩基性窒素含有化合物の蒸気に曝露させた後、複合顆粒中の金属含有ポリマー材料は、金属錯体含有ポリマー材料に変換される。金属錯体含有ポリマー材料は、a) ポリマー材料と、b) ポリマー材料中に組み込まれた（すなわち、吸着された）金属錯体と、を含む。ポリマー材料は、i) $15 \sim 65\text{ wt}\%$ の、式(I)：

40

【化15】

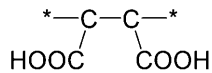


(I)、

式(II)：

50

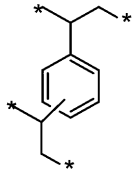
【化 1 6】



(I I) 、

又はこれらの混合物の第 1 のモノマー単位と、 i i) 3 0 ~ 8 5 w t % の、式 (I I I) :

【化 1 7】

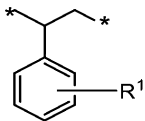


(I I I)

の第 2 のモノマー単位と、

i i i) 0 ~ 4 0 w t % (又は 5 ~ 4 0 w t %) の、式 (I V) :

【化 1 8】



(I V)

の第 3 のモノマー単位

(式中、各 R¹ は、独立に、水素又はアルキル基である)とを含有する。式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す。金属錯体は、二価金属と少なくとも 1 種の塩基性窒素含有化合物との反応生成物を含む。

【 0 1 1 1】

金属錯体含有ポリマー材料の多くの実施形態において、ポリマー材料に組み込まれた二価金属は、金属錯体に変換されないままである。すなわち、金属錯体含有ポリマー材料は、塩基性窒素含有化合物と錯体を形成していない二価金属と少なくとも 1 種の塩基性窒素含有化合物と錯体を形成している二価金属との混合物を含む。

【 0 1 1 2】

二価金属の総量 (塩基性窒素含有化合物と錯体を形成しているかないかにかかわらず) は、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも 1 0 w t % である。二価金属の総量は、ポリマー材料の総重量に基づいて少なくとも 2 0 w t %、少なくとも 2 5 w t %、少なくとも 3 0 w t %、少なくとも 4 0 w t %、又は少なくとも 5 0 w t % であり得る。この量は、最大 1 0 0 w t % 又はそれ以上であってもよい。例えば、この量は、ポリマー材料の総重量に基づいて最大 9 0 w t %、最大 8 0 w t %、最大 7 5 w t %、最大 7 0 w t %、最大 6 0 w t %、又は最大 5 0 w t % であってもよい。例えば、この量は、多くの場合、1 0 ~ 1 0 0 w t %、1 0 ~ 8 0 w t %、1 0 ~ 6 0 w t %、1 0 ~ 5 0 w t %、1 0 ~ 4 0 w t %、1 0 ~ 3 0 w t %、1 5 ~ 6 0 w t %、1 5 ~ 5 0 w t %、1 5 ~ 4 0 w t %、1 5 ~ 3 0 w t %、2 0 ~ 6 0 w t %、2 0 ~ 5 0 w t %、2 0 ~ 4 0 w t %、又は 2 0 ~ 3 0 w t % の範囲内である。

【 0 1 1 3】

言い換えると、二価金属の総量 (塩基性窒素含有化合物と錯体を形成しているかないかにかかわらず) は、ポリマー材料 1 g 当たり少なくとも 1 . 5 m m o l である。二価金属の総量は、ポリマー材料 1 g 当たり少なくとも 3 . 0 m m o l、少なくとも 3 . 7 5 m m

10

20

30

40

50

0.1、少なくとも4.5 mmol、少なくとも6 mmol、又は少なくとも7.5 mmolであり得る。二価金属の総量は、1 g当たり最大15 mmol又はそれ以上であってもよい。例えば、この量は、ポリマー材料1 g当たり最大13.5 mmol、最大12 mmol、最大11.25 mmol、最大10.5 mmol、最大9 mmol、又は最大7.5 mmolであってもよい。例えば、二価金属の総量は、ポリマー材料1 g当たり1.5 ~ 15 mmol、1.5 ~ 12 mmol、1.5 ~ 9 mmol、1.5 ~ 7.5 mmol、1.5 ~ 6 mmol、1.5 ~ 4.5 mmol、2.25 ~ 9 mmol、2.25 ~ 7.5 mmol、2.25 ~ 6 mmol、2.25 ~ 5 mmol、2.25 ~ 4.5 mmol、3.0 ~ 9 mmol、3.0 ~ 7.5 mmol、3.0 ~ 6 mmol、又は3.0 ~ 4.5 mmolの範囲内であり得る。

10

【0114】

金属含有ポリマー材料によって吸着される（例えば、錯体を形成する）塩基性窒素含有化合物の最大量は、ポリマー材料中に組み込まれる二価金属の量と関連する。吸着される塩基性窒素含有化合物の最大量は、多くの場合、複合顆粒1 g当たり少なくとも0.35ミリ当量（すなわち、複合顆粒1 g当たり吸着される塩基性窒素含有化合物は0.35ミリ当量）であり、最大10ミリ当量/g又は更に多くてもよい。多くの実施形態において、吸着される最大量は、少なくとも1ミリ当量/g、少なくとも2ミリ当量/g、又は少なくとも3ミリ当量/gである。吸着される量は、例えば、最大9ミリ当量/g、最大8ミリ当量/g、最大7ミリ当量/g、最大6ミリ当量/g、又は最大5ミリ当量/gであってもよい。

20

【0115】

金属含有ポリマー材料中の二価金属の量は、塩基性窒素含有化合物を吸着する能力を最大にするために重要な因子であるが、それを超えると能力が増え続けなくなる二価金属の上限量に達する。すなわち、ある点を超えると、より多くの二価金属を金属含有ポリマー材料中に組み込んでも、塩基性窒素含有化合物の能力は増加しない。組み込まれた二価金属の量が多すぎれば、ポリマー材料の表面は二価金属で飽和する可能性があり、二価金属のクラスター形成及び/又は層形成をもたらす場合がある。クラスター形成及び/又は層形成は、塩基性窒素含有化合物との配位（すなわち、錯体形成）に利用可能な二価金属の量を減少させ得る。したがって、ポリマー材料中に組み込まれる二価金属の量を最適化して、塩基性窒素含有化合物の最大吸着能力を得ることができる。

30

【0116】

ポリマー材料の多孔度もまた、金属含有材料が塩基性窒素含有化合物を吸着する能力に影響を及ぼす。典型的には、多孔度がより高い金属含有材料のポリマー材料では、官能基部位に非常に到達しやすい。より高い多孔度のポリマー材料では、おそらくポリマー材料中にメソ細孔及び/又はマイクロ細孔が存在するために、典型的にはより多量の二価金属が組み込まれる。より多量の二価金属を組み込むこと（少なくともクラスター形成及び/又は層形成が起こる点を超えて）により、塩基性窒素含有化合物が吸着するために利用可能な配位部位はより多くなる。ポリマー材料の多孔度及びBET比表面積は、ポリマー材料を調製するために使用する架橋の量（すなわち、ジビニルベンゼンの量）、並びにポリマー材料の形成中に存在する有機溶媒の種類（identity）及び量によって変えることができる。

40

【0117】

いくつかの実施形態では、金属含有ポリマー材料中の二価金属の一部のみが、塩基性窒素含有化合物と錯体を形成している。すなわち、最大量の塩基性窒素含有化合物は吸着されない。この状況では、ポリマー材料は、金属錯体と、塩基性窒素含有化合物と錯体を形成していない二価金属との両方を含有する。

【0118】

金属含有ポリマー材料上の塩基性窒素含有化合物を捕捉する（すなわち、吸着する）任意の方法を使用することができる。本方法を使用して、例えば、アンモニア又は別の塩基性窒素含有化合物への曝露があったかどうかを判定することができる。捕捉は、例えば、塩

50

基性窒素含有化合物の有無を検出するために使用されるセンサーコンポーネント内で起こり得る。より詳細には、金属含有ポリマー材料は、センサーコンポーネントの一部であり得る。センサーは、塩基性窒素含有化合物の検出が望ましい場所に配置することができる。

【0119】

いくつかの実施形態では、複合顆粒中の金属含有ポリマー材料中の二価金属が亜鉛、ニッケル、又は銅から選択される場合は特に、塩基性窒素含有化合物に曝露した際に色の変化が起こる。例えば、塩基性窒素含有化合物に曝露した際に、亜鉛含有ポリマー材料はピンク色から黄褐色に変わり、銅含有ポリマー材料は暗い灰みの緑色から青緑色に変わり、ニッケル含有ポリマー材料は黄褐色からオリーブグリーン色に変わる。この色の変化を使用して、塩基性窒素含有化合物に曝露したことを示すことができる。塩基性窒素含有化合物に曝露した後の色の強度は、曝露量に関連し得る。

10

【0120】

塩基性窒素含有化合物への曝露を検出する呈色法に加えて、他の分析技術を使用することもできる。例えば、金属含有ポリマー材料は、窒素含量について分析することができる。別の例として、塩基性窒素含有材料の存在は、熱重量分析によって検出してもよい（例えば、温度を上昇させながら、塩基性窒素含有化合物の重量減少を検出することができる）。

【0121】

塩基性窒素含有化合物を捕捉するのに有用であるだけでなく、亜鉛含有ポリマー材料は、水蒸気の存在（又はそれへの曝露）を検出するためにも使用することができる。方法は、上述の亜鉛含有ポリマー材料を準備することであって、二価金属はZn(II)であることと、次いで亜鉛含有ポリマー材料を水蒸気（空气中又は気体組成物中の水分など）に曝露させることと、を含む。亜鉛含有ポリマー材料の色は、水蒸気に曝露した後、ピンク色から黄褐色に変わる。亜鉛含有ポリマー材料は、乾燥剤における指示薬として使用することができる、又は一般に使用される発癌性の塩化コバルトの代わりに湿度インジケータカードにおいて使用することができる。吸着される水蒸気の最大量は、亜鉛含有ポリマー材料によって吸着することができる揮発性の塩基性窒素含有化合物の最大量と同等である。

20

【0122】

例示的な実施形態

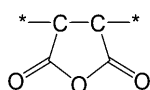
金属含有ポリマー材料及びバインダーを含む複合顆粒、塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法、金属錯体含有ポリマー材料及びバインダーを含む複合顆粒、並びに水蒸気の存在を検出する方法を対象とする、様々な実施形態が提供される。

30

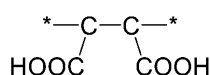
【0123】

実施形態1は、バインダーと金属含有ポリマー材料とを含む複合顆粒を対象とする。金属含有ポリマー材料は、ポリマー、及びポリマー材料に組み込まれた二価金属であって、ポリマー材料1グラム当たり1.5mmolに等しい又は少なくとも1.5mmol（又はポリマー材料の総重量に基づいて10wt%に等しい若しくは少なくとも10wt%）の量で存在する、二価金属を含む。ポリマーは、i) 15~65wt%の、式(I)、式(II)、又はこれらの混合物の第1のモノマー単位、

【化19】



(I)



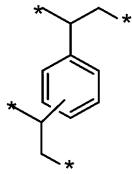
(II)

40

ii) 30~85wt%の、式(III)の第2のモノマー単位

50

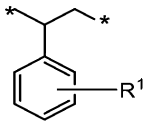
【化 2 0】



(I I I) 、

及び i i i) 0 ~ 4 0 w t % (又は 5 ~ 4 0 w t %) の、式 (I V) の第 3 のモノマー単位

【化 2 1】



(I V)

(式中、各 R^1 は、独立に、水素又はアルキル基であり、式 (I) ~ (I V) 中の各アスタリスク (*) は、ポリマー材料中の別のモノマー単位への、又は末端基への結合部位を示す) を含む。

【 0 1 2 4】

実施形態 2 は、ポリマー材料中に組み込まれる二価金属の量が、ポリマー材料 1 グラム当たり 1 . 5 ~ 1 5 m m o l の範囲内 (又はポリマー材料の重量に基づいて 1 0 ~ 1 0 0 w t % の範囲内) である、実施形態 1 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 2 5】

実施形態 3 は、二価金属が、I U P A C 元素周期表の 2 族又は 6 ~ 1 2 族の金属から選択される、実施形態 1 又は 2 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 2 6】

実施形態 4 は、二価金属が、I U P A C 元素周期表の 6 ~ 1 2 族の金属から選択される、実施形態 3 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 2 7】

実施形態 5 は、二価金属が、銅、コバルト、亜鉛、又はニッケルである、実施形態 4 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 2 8】

実施形態 6 は、二価金属が、亜鉛又は銅である、実施形態 5 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 2 9】

実施形態 7 は、二価金属が亜鉛である、実施形態 6 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 3 0】

実施形態 8 は、ポリマー材料が、i) 2 5 ~ 6 0 w t % の式 (I) 、式 (I I) 、又はこれらの混合物のモノマー単位、i i) 3 0 ~ 7 5 w t % の式 (I I I) のモノマー単位、及び i i i) 1 ~ 3 0 w t % (又は 1 0 ~ 3 0 w t %) の式 (I V) のモノマー単位を含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 3 1】

実施形態 9 は、ポリマー材料が、i) 3 0 ~ 6 0 w t % の式 (I) 、式 (I I) 、又はこれらの混合物のモノマー単位、i i) 3 0 ~ 6 5 w t % の式 (I I I) のモノマー単位、及び i i i) 5 ~ 2 0 w t % (又は 1 0 ~ 2 0 w t %) の式 (I V) のモノマー単位を含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 3 2】

実施形態 1 0 は、ポリマー材料が、i) 4 0 ~ 6 0 w t % の式 (I) 、式 (I I) 、又はこれらの混合物のモノマー単位、i i) 3 0 ~ 5 5 w t % の式 (I I I) のモノマー単位、及び i i i) 5 ~ 2 0 w t % (又は 1 0 ~ 2 0 w t %) の式 (I V) のモノマー単位を

10

20

30

40

50

含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【0133】

実施形態 11 は、金属含有ポリマー材料が、少なくとも $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 又は少なくとも $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい BET 比表面積を有する、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【0134】

実施形態 12 は、バインダーは、有機材料、無機材料、又はこれらの組合せを含む、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【0135】

実施形態 13 は、バインダーが有機ポリマー材料を含む、実施形態 12 に記載の複合顆粒である。

10

【0136】

実施形態 14 は、有機ポリマー材料が高分子電解質材料を含む、実施形態 13 に記載の複合顆粒である。

【0137】

実施形態 15 は、高分子電解質材料が天然ポリマー又は変性天然ポリマーから誘導される、実施形態 14 に記載の複合顆粒である。

【0138】

実施形態 16 は、高分子電解質材料が、ポリアミン、ポリアミド、ポリアルコール、多糖類、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート、フミン酸、タンパク質、塩化ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩、ポリアミン - 塩化ポリジアリルジメチルアンモニウムのブレンド、ポリ四級アミン、無機物 - ポリアミンのブレンド、及び無機塩化ポリジアリルジメチルアンモニウムのブレンド、カチオン性デンプン、カチオン性ポリメチルメタクリレート、ビニルイミダゾリウムメトクロライドとビニルピロリドンとのコポリマー、四級化ビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリエチレンイミン、並びにこれらの組合せから選択される、実施形態 15 に記載の複合顆粒である。

20

【0139】

実施形態 17 は、高分子電解質材料が、カチオン性デンプンを含む、実施形態 16 に記載の複合顆粒である。

30

【0140】

実施形態 18 は、バインダーが、ポリオルガノジルコネート、ポリオルガノアルミネート、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリシラザン、ポリカルボシラン、ポリボロシラン、ジルコニウムジメタクリレート、ジルコニウムテトラメタクリレート、ジルコニウム 2 - エチルヘキサノエート、ステアリン酸マグネシウム、アルミニウムブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、テトラメチルジシロキサン、トリストリメチルシリルホスフェート、トリストリメチルシロキシボロン又はこれらの組合せを含む、実施形態 12 に記載の複合顆粒である。

【0141】

実施形態 19 は、バインダーが、金属水酸化物、金属酸化物、又はこれらの組合せを含む、実施形態 12 に記載の複合顆粒である。

40

【0142】

実施形態 20 は、バインダーが、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、又は鉄（ポリ硫酸アルミニウム及びポリ塩化アルミニウムを含む）から誘導される金属酸化物又は水酸化物を含む、実施形態 19 に記載の複合顆粒である。

【0143】

実施形態 21 は、バインダーが、熱可塑性ポリマーを含む、実施形態 13 に記載の複合顆粒である。

【0144】

実施形態 22 は、熱可塑性ポリマーが、ポリアミド（ナイロンなど）、ポリオレフィン（

50

ポリエチレン（例えば、LDPE、LLDPE、HDPE）、他のポリオレフィンとのポリエチレンコポリマー、ポリプロピレンなど）、ポリ塩化ビニル（可塑化及び非可塑化の両方）、フルオロカーボン樹脂（ポリテトラフルオロエチレンなど）、ポリスチレン、セルロース樹脂（酢酸酪酸セルロースなど）、アクリル系樹脂（ポリアクリレート及びポリメタクリレートなど）、スチレンコポリマー（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン及びアクリロニトリル - スチレンなど）、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、エチレン - 酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリオキシメチレン、ポリホルムアルデヒド、ポリアセタール、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリエーテルエーテルケトン、及びフェノール - ホルムアルデヒド樹脂（レゾール及びノボラックなど）、並びにこれらの組合せから選択される、実施形態 2 1 に記載の複合顆粒である。

10

【0145】

実施形態 2 3 は、バインダーが、熱硬化性ポリマーを含む、実施形態 1 3 に記載の複合顆粒である。

【0146】

実施形態 2 4 は、熱硬化性ポリマーが、ポリウレタン、シリコン、フルオロシリコン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド、及び尿素ホルムアルデヒドから選択される、実施形態 2 3 に記載の複合顆粒である。

【0147】

実施形態 2 5 は、バインダーが、エラストマーを含む、実施形態 1 3 に記載の複合顆粒である。

20

【0148】

実施形態 2 6 は、エラストマーが、天然ゴム、合成ゴム（スチレン - ブタジエンゴム、ポリクロロプレン（ネオプレン）、ニトリルゴム、ブチルゴムなど）、シリコン、ポリウレタン、アルキル化クロロスルホン化ポリエチレン、ポリオレフィン、クロロスルホン化ポリエチレン、ペルフルオロエラストマー、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー、塩素化ポリエチレン、フルオロエラストマー、及びこれらの組合せから選択される、実施形態 2 5 に記載の複合顆粒である。

【0149】

実施形態 2 7 は、バインダーが、天然由来のポリマーを含む、実施形態 1 3 に記載の複合顆粒である。

30

【0150】

実施形態 2 8 は、天然由来のポリマーが、セルロース、コラーゲン、有機酸、及びこれらの組合せから選択される、実施形態 2 7 に記載の複合顆粒である。

【0151】

実施形態 2 9 は、天然由来のポリマーが、生分解性ポリマーである、実施形態 2 7 に記載の複合顆粒である。

【0152】

実施形態 3 0 は、生分解性ポリマーが、ポリエチレングリコール、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリラクチドグリコリドのコポリマー、セルロース、アルギン酸、海藻から単離されたカラギーナン、多糖類、ペクチン、キサンタン、デンプン、及びこれらの組合せから選択される、実施形態 2 9 に記載の複合顆粒である。

40

【0153】

実施形態 3 1 は、バインダーが、導電性ポリマーを含む、実施形態 1 3 に記載の複合顆粒である。

【0154】

実施形態 3 2 は、バインダーが、ゲル化材料、吸収材料、又はこれらの組合せを含む、実施形態 1 3 に記載の複合顆粒である。

【0155】

実施形態 3 3 は、吸収性バインダー材料が、超吸収材料である、実施形態 3 2 に記載の複合顆粒である。

50

【 0 1 5 6 】

実施形態 3 4 は、超吸収材料が、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアルコール、ポリアミン、ポリエチレンオキシド、セルロース、キチン、ゼラチン、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸、海藻から単離されたカラギーナン、多糖類、ペクチン、キサンタン、塩化ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリビニルピリジン、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩、ポリ酢酸ビニル、ポリ乳酸、及びこれらの組合せから選択される、実施形態 3 3 に記載の複合顆粒である。

【 0 1 5 7 】

実施形態 3 5 は、バインダーが、ケイ酸塩（例えば、金属ケイ酸塩）を含む、実施形態 1 2 に記載の複合顆粒である。ある特定の実施形態では、金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム（例えば、メタケイ酸ナトリウム）、ケイ酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、及びこれらの組合せが挙げられる。ある特定の実施形態では、金属ケイ酸塩には、メタケイ酸ナトリウムが含まれる。

10

【 0 1 5 8 】

実施形態 3 6 は、バインダーが、複合顆粒の総重量に基づいて少なくとも 1 w t % の量で存在する、実施形態 1 ~ 3 5 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 5 9 】

実施形態 3 7 は、バインダーが、複合顆粒の総重量に基づいて、最大 3 0 w t %、最大 2 5 w t %、又は最大 2 0 w t % の量で存在する、実施形態 1 ~ 3 6 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

20

【 0 1 6 0 】

実施形態 3 8 は、金属含有ポリマー材料が、複合顆粒の総重量に基づいて、少なくとも 7 0 w t %、少なくとも 7 5 w t %、又は少なくとも 8 0 w t % の量で存在する、実施形態 1 ~ 3 7 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 6 1 】

実施形態 3 9 は、金属含有ポリマー材料が、複合顆粒の総重量に基づいて最大 9 9 w t % の量で存在する、実施形態 1 ~ 3 8 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 6 2 】

実施形態 4 0 は、金属含有ポリマー材料が、酸塩基比色指示薬を更に含む、実施形態 1 ~ 3 9 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

30

【 0 1 6 3 】

実施形態 4 1 は、複合顆粒が、複合顆粒 1 グラム当たり少なくとも 0 . 3 5 ミリ当量の量（又は複合顆粒 1 グラム当たり 0 . 3 5 ~ 1 0 ミリ当量の範囲内の量）の塩基性窒素含有化合物を吸着する、実施形態 1 ~ 4 0 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒である。

【 0 1 6 4 】

実施形態 4 2 は、実施形態 1 ~ 4 1 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒を準備することと、複合顆粒を塩基性窒素含有化合物の蒸気に曝露することと、を含み、塩基性窒素含有化合物が、複合顆粒中の金属含有ポリマー材料の二価金属と反応して、金属錯体を形成する、塩基性窒素含有化合物を捕捉する方法である。

40

【 0 1 6 5 】

実施形態 4 3 は、複合顆粒を塩基性窒素含有化合物に曝露すると、複合顆粒が色を変化させる、実施形態 4 2 に記載の方法である。

【 0 1 6 6 】

実施形態 4 4 は、塩基性窒素含有化合物が、1 5 0 g / m o l 以下の分子量を有する、実施形態 4 2 又は 4 3 に記載の方法である。

【 0 1 6 7 】

実施形態 4 5 は、塩基性窒素含有化合物が、アンモニア、ヒドラジン化合物、アミン化合物、又は窒素含有複素環式化合物である、実施形態 4 2 ~ 4 4 のいずれか 1 つに記載の方法である。

50

【 0 1 6 8 】

実施形態 4 6 は、塩基性窒素含有化合物が、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ピリジン、ベンジルアミン、フェニルヒドラジン、エチレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、及びこれらの混合物から選択される、実施形態 4 5 に記載の方法である。

【 0 1 6 9 】

実施形態 4 7 は、塩基性窒素含有化合物が、複合顆粒 1 g 当たり少なくとも 0 . 3 5 ミリ当量に等しい量で吸着される、実施形態 4 2 ~ 4 6 のいずれか 1 つに記載の方法である。

10

【 0 1 7 0 】

実施形態 4 8 は、塩基性窒素含有化合物が、複合顆粒 1 g 当たり 0 . 3 5 ~ 1 0 ミリ当量の範囲内の量で吸着される、実施形態 4 2 ~ 4 7 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 1 7 1 】

実施形態 4 9 は、複合顆粒が、バインダーと金属錯体含有ポリマー材料とを含み、金属錯体が、二価金属と少なくとも 1 種の塩基性窒素含有化合物との反応生成物を含む、実施形態 4 2 ~ 4 8 のいずれか 1 つに記載の方法に従って調製された金属錯体含有複合顆粒を対象とする。

20

【 0 1 7 2 】

実施形態 5 0 は、金属錯体含有ポリマー材料が、金属錯体の形態ではない二価金属を更に含む、実施形態 4 9 に記載の金属錯体含有複合顆粒である。

【 0 1 7 3 】

実施形態 5 1 は、実施形態 1 ~ 4 1 のいずれか 1 つに記載の複合顆粒を準備することであって、二価金属が亜鉛である（すなわち、金属含有ポリマー材料が亜鉛含有ポリマー材料である）ことと、複合顆粒を水蒸気に曝露することと、を含み、複合顆粒中の亜鉛含有ポリマー材料が、亜鉛含有ポリマー材料を水蒸気に曝露させた後に変化する、水蒸気存在を検出する方法である。

【 0 1 7 4 】

実施形態 5 2 は、亜鉛含有ポリマー材料が、ポリマー材料の重量に基づいて 1 0 ~ 1 0 0 w t % の亜鉛（又はポリマー材料 1 g 当たり 1 . 5 ~ 1 5 m m o l の範囲内の亜鉛）を含む、実施形態 5 1 に記載の方法である。

30

【 実施例 】

【 0 1 7 5 】

これらの実施例は、単に例証を目的としたものであり、添付の特許請求の範囲を過度に限定することを意図するものではない。本開示の幅広い範囲を示す数値範囲及びパラメータは近似値であるにもかかわらず、具体的な実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告されている。しかしながら、いずれの数値にも、それらのそれぞれの試験測定値において見出される標準偏差から結果として必然的に生じる、ある特定の誤差が本質的に含まれる。最低でも、各数値パラメータは少なくとも、報告される有効桁の数に照らして通常の丸め技法を適用することにより解釈されるべきであるが、このことは特許請求の範囲の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではない。

40

【 0 1 7 6 】

別段の断りがない限り、実施例及び明細書のその他の部分における、全ての部、百分率、比などは重量によるものであり、実施例で用いた全ての試薬は、一般的な化学物質供給元、例えば、Sigma - Aldrich Company (Saint Louis , Missouri) などから入手したもの、若しくは入手可能なものであり、又は通常の方法によって合成することができる。

【 0 1 7 7 】

これらの略語：p p m = 百万分率、c m = センチメートル、m L = ミリリットル、L = リ

50

ットル、 g = グラム、 mg = ミリグラム、 min = 分、 h = 時間、 $^{\circ}C$ = 摂氏度、 p/p° = 相対圧力、 psi = 1 平方インチ、 mol = モル、 $mmol$ = ミリモル、 M = モル、及び $w t \%$ = 重量パーセント、 $ボンド/平方インチ = psi$ は、以下の実施例で使用される。

【0178】

使用材料：

材料及びそれらの供給元は、表 1 に列挙されたとおりであった。別段の指示がない限り、全ての材料は民間の供給元から購入し、受け取った状態で使用した。

【表 1】

表 1. 材料リスト

化学名	化学物質供給元
ジビニルベンゼン (DVB) (80%工業銘柄) (80wt%の DVB 及び 20wt%のステレン型モノマーを含有していた。) ポリマー材料を調製するために使用した DVB のモル数の計算では純度を考慮している。	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
無水マレイン酸 (MA)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
2, 2'-アゾビス (2,4-ジメチルペンタンニトリル) (VAZO 52)	E.I. du Pont Nemours (Wilmington, DE)
酢酸エチル (EtOAc)	EMD Millipore Corporation (Billerica, MA)
水酸化ナトリウム (NaOH)	EMD Millipore Corporation (Billerica, MA)
1M 塩化水素 (HCl)	Avantor Performance Materials (Centra Valley, PA)
塩化亜鉛 (II) ($ZnCl_2$)、無水物、98+%	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
METHOCEL E50 PVC、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (CMC)	Dow Chemical Company (Midland, MI)
ステアリン酸マグネシウム (MgSt)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
メタケイ酸ナトリウム (Na_2O_3Si)、無水物 -18メッシュ粒状	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)

【0179】

ガス吸着分析

Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA) 製の Accelerated Surface Area and Porosimetry (高効率比表面積/細孔分布測定) (ASAP) 2020 システムを使用して、多孔度及びガス吸着実験を行った。吸着質は、超高純度のものであった。以下は、例示されている材料内部の多孔度を特徴付けるために使用した典型的な方法である。Micromeritics の直径 1/2 インチ (1.3 cm) の試料管内で、ASAP 2020 の分析ポート上で超高真空下 (3 ~ 7 μmHg) で加熱することによって 50 ~ 250 mg の材料を脱気して、残留溶媒及び他の吸着質を除去した。未加水分解コポリマーの脱気手順は、150 で 2 時間だった。加水分解コポリマーの脱気手順は、80 で 2 時間だった。金属含有コポリマーの脱気手順は、150 で 3 時間だった。

【0180】

0.1 未満の p/p° での低圧の投入量 (5 cm^3/g)、及び 0.1 ~ 0.98 の範囲内の p/p° から線形的に間隔を空けた圧力点の圧力テーブルを用いて、未加水分解及び加水分解コポリマーの 77 K でのアルゴン吸着等温線を得た。金属含有コポリマーの 77 K でのアルゴン吸着等温線は、0.1 未満の p/p° での低圧の投入量 (2 cm^3/g)、及び 0.1 ~ 0.98 の範囲内の p/p° から線形的に間隔を空けた圧力点の圧力テーブルを用いて得た。全ての等温線のための方法に、以下の平衡化時間間隔：10 ~ 5 未満の p/p° で 90 秒、10 ~ 5 ~ 0.1 の範囲内の p/p° で 40 秒、及び 0.1 を超える p/p° で 20 秒を用いた。アルゴン吸着分析後、周囲温度及び 77 K の両方にてヘリウムを使用して、フリースペースを求めた。複数点 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 分析により、アルゴン吸着データから、BET 比表面積 ($SABE$

τ)を算出した。非線形密度汎関数理論(NLDFT)モデルにより炭素スリット細孔で77Kにおいてアルゴンを使用して、密度汎関数理論(DFT)分析によってアルゴン吸着データから見かけのマイクロ細孔分布を算出した。約0.98に等しい p/p° において吸着したアルゴンの総量から総細孔容積を算出した。BET、DFT及び総細孔容積分分析は、Micromeritics MicroActive Version 1.01ソフトウェアを使用して実施した。

【0181】

アンモニア容量試験

単純なフロースルー型の特注の送達システムを使用して、既知の濃度のアンモニアを測定用試料に送達した。送達システム全体にわたってステンレス鋼管を使用した。アンモニアは、窒素加圧ガスボンベ(Oxygen Service Company(St. Paul, MN))中の無水の1%(10,000ppm)検査済みアンモニアからシステムに送達した。デジタルマスフローコントローラ(DFC26という商標名でAalborg(Orangeburg, NY)から入手可能)シリーズを使用して、アンモニア/窒素流を追加の窒素で更に希釈して、1000ppmのアンモニア流を50mL/分の流量で試験管に送達した。Gilibrator-2一次気流校正装置(Sensidyne(St. Petersburg, FL))を各コントローラの出力口に設置することによって、デジタルマスフローコントローラを校正した。Gilibrator流量計を使用して、検量線を作成するために使用した各フローコントローラからの一定範囲のフローを測定した。これらの検量線を使用して、マスフローコントローラを、所望のアンモニア濃度を所望のガス流量で送達するように設定した。

【0182】

充填後の試験管内の層の厚さ(beddepth)が0.5cmになるまで、試験材料の篩分けした粒子を風袋重量を除いた試験管に加えることによって、試験材料のアンモニア除去容量を測定した。試験管の内径は、0.7cmであった。次いで、試験管中の試験材料の重量を量ることによって、試験材料の質量を測定した。次いで、試験管をシステムと直列につなぎ、1000ppmのアンモニア気流が試験材料を通して流れるようにした。試験管の下流側に、ガスクロマトグラフ計器(SRI 8610C、SRI Instruments(Torrance, CA))まで続く管材を接続した。アンモニア気流が試験材料を通過し始めた時点で、試験は開始したとみなし、タイマーを開始した。次いで、SRIガスクロマトグラフにより気流を定期的にサンプリングし、気流の試料を6フィート×1/8インチ×0.085インチ(1.83m×0.32cm×0.22cm)のAT鋼鉄製Alltech Chromosorb 103 80/100カラム(Alltech Associates, Grace Davidson Discovery Sciences(Bannockburn, IL))に通した。ガスクロマトグラフ装置は、流出物中のアンモニアを検出するための10.6eVランプ光イオン化(PID)検出器を備えていた。ガスクロマトグラフにより気流を20秒間サンプリングしたところアンモニア蒸気的良好に検出されたため、気流の試料を280秒間カラムを通過させ、その後、分析する次の気流の試料を引き込む前に気流の試料を60秒間流出させた。

【0183】

試験の前に、窒素加圧ガスボンベ(Oxygen Services Company(St. Paul, MN))中の検査済みの57ppmアンモニアを使用して、ガスクロマトグラフソフトウェアを校正した。この流出物によって生成された信号を使用して、ソフトウェアを50ppmアンモニアに設定した。試験材料の層を通過したアンモニア流出物が、50ppmに等しい信号を超える信号をPID検出器において生成したときに等しい時点を、アンモニア蒸気試験の終点と定義した。各試験材料の性能は、前述の試験を行いながら50ppmのブレイクスルーが観察されるまでの時間(分単位)として報告した。加えて、50ppmブレイクスルーまでのブレイクスループロットの曲線下面積を、この一定容積試験において使用された試験材料の既知の質量とともに使用して、最小二乗式の和を用いて各試験材料についてmmol/g容量を算出した。

【0184】

調製例 1

2 L の Parr ステンレス鋼製圧力容器中、177.11 g (1.09 mol) の DVB (80 wt % 純度、工業銘柄)、240.05 g (2.45 mol) の MA、及び 4.17 g (16.8 mmol) の VAZO 52 を 625.92 g の EtOAc に溶解した。重合性組成物は、EtOAc 中に固形分 40.0 wt % を有し、モノマー混合物 (34.0 wt % の DVB、57.5 wt % の MA、及び 8.5 wt % のスチレン型モノマー) 並びに 1 wt % の VAZO 52 (モノマーの総重量に基づく) を含有していた。重合性組成物を窒素で 15 分間泡立たせた。次いで、圧力容器を密封し、60 °C の水浴に入れた。重合性組成物をこの高温で 18 時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空濾過法により単離し、EtOAc で洗浄した。固体を 4 L 三角フラスコに入れ、このフラスコに 2.0 L の EtOAc を添加した。固体を EtOAc 中、室温で 1 時間静置した。真空濾過法により固体を再び単離し、EtOAc で洗浄した。固体を再び 4 L の三角フラスコに入れ、このフラスコに 2.0 L の EtOAc を添加した。固体を EtOAc 中で一晩静置した。真空濾過法により固体を再び単離し、EtOAc で洗浄した。次いで固体を 100 °C のバッチオーブン中で 18 時間乾燥した。アルゴン吸着によって測定した場合、この未加水分解ポリマー材料は、 $320.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の S A B E T 及び $0.250 \text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔容積 ($p/p^\circ = 0.977$) を有していた。

10

【0185】

調製例 2

調製例 1 に記載した未加水分解ポリマー材料を加水分解剤 (水酸化ナトリウム (NaOH)) で処理した。より詳細には、40.8 g (1.02 mol) の NaOH を、1 L の広口瓶中で 340 mL の脱イオン水に溶解した。この溶液に、IKA (Wilmington, NC) 製の 1.0 mm の篩網を備えた回転ミルを使用して製粉され、USA 標準試験用の 120 番及び 170 番のワイヤメッシュ篩 (ASTM E-11 標準; Hogentogler and Co., Inc. (Columbia, MD)) を利用して単離することによって、 120×170 のメッシュの粒径範囲に篩分けされた上記の未加水分解ポリマー材料 35.0 g を添加し、Meinzer II 篩振盪器 (CSC Scientific Company, Inc. (Fairfax, VA)) を 15 分間作動させて、その後分離材料を回収した。

20

30

【0186】

次いで広口瓶に蓋をし、広口瓶回転装置にセットした。この懸濁液を室温で 18 時間回転させた。固体を真空濾過法によって単離し、脱イオン水で洗浄した。固体を 1 L の広口瓶に戻し、測定した pH が約 1 になるように、1 M の水性塩化水素 (HCl) を広口瓶に添加した。広口瓶に蓋をし、広口瓶回転装置にセットし、室温で一晩回転させた。固体を再び真空濾過法により単離し、脱イオン水で洗浄した。次いで、固体を高真空下において、95 °C で 8 時間乾燥させた。

【0187】

次いで、この加水分解ポリマー材料を、塩化亜鉛 (II) (ZnCl_2) で処理した。より詳細には、224 g (1.64 mol) の ZnCl_2 を、1 L の広口瓶中の 274 mL の脱イオン水に溶解した。この溶液に、35 g の加水分解ポリマー材料を添加した。広口瓶に蓋をし、広口瓶回転装置にセットした。この懸濁液を室温で 18 時間、連続的に回転させた。亜鉛含有ポリマー材料を移す又は洗浄するための追加の脱イオン水を使用することなく、真空濾過法により固体を単離した。次いで、固体を高真空下において、95 °C で 18 時間乾燥させた。この乾燥亜鉛含有ポリマー材料の色は、ピンク色がかった紫色であった。アルゴン吸着によって測定した場合、この亜鉛含有ポリマー材料は、 $25.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の S A B E T 及び $0.060 \text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔容積 ($p/p^\circ = 0.95$) を有していた。

40

【0188】

(実施例 1 ~ 6)

50

20 mL のバイアル内で、調製例 2 で調製した亜鉛含有ポリマー材料 2.00 g を、以下の表 2 に列挙した種類及び量のバインダーと組み合わせることによって、実施例 1 ～ 6 の試料を調製した。

【表 2】

表 2. 実施例 1 ～ 6 のバインダーの種類及び量のリスト

実施例番号	バインダーの種類	バインダーの量 (wt%)	バインダーの量 (g)
1	METHOCEL E50 PVC (CMC)	5	0.10
2	METHOCEL E50 PVC (CMC)	10	0.20
3	ステアリン酸マグネシウム (MgSt)	5	0.10
4	ステアリン酸マグネシウム (MgSt)	10	0.20
5	メタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$)	5	0.10
6	メタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$)	10	0.20

【0189】

次いで、各試料を、Carver, Inc. (Wabash, IN) による 25 mm の内径のペレットダイに個別に添加した。次いで、ペレットダイを、Carver, Inc. (Wabash, IN) による 230 ポルトの温度コントローラを備えた卓上熱プレス model 4389 の 2 つの圧盤の間に配置した。次いで、卓上プレスを用いて、38,000 psi の圧力及び 100 の温度で 5 分間、試料 1 つずつを圧縮した。

【0190】

その後、試料を、卓上プレスを用いたペレットダイから排出した。排出したらすぐに、圧縮されたばかりの材料の鋭角を、IKA (Wilmington, NC) 製の 2.0 mm の篩網を備えた回転ミルを用いて破碎及び製粉した。次いで破碎材料を、USA 標準試験用の 40 番のワイヤメッシュ篩 (ASTM E-11 標準; Hogentogler and Co., Inc. (Columbia, MD)) を利用して篩分けして、サイズが 40 メッシュ以下である全ての材料を単離し、Meinzer II 篩振盪器 (CSC Scientific Company, Inc. (Fairfax, VA)) を 15 分間作動させて、その後分離材料を回収した。サイズが 40 メッシュ以下の材料を、新しい清潔な 20 mL のバイアルに回収した。表 3 は、篩分け後にどの程度の材料が回収されたか、及び実施例 1 ～ 6 についての収率を列記している。残っている微細な材料 (40 メッシュ超の材料) を、再度押圧してペレット状にして、すりつぶし、篩分けして、最終的にほぼ 100 % に近い複合顆粒を得ることができた。

【表 3】

表 3. 40 メッシュ以下の回収された材料及び実施例 1 ～ 6 についての収率のリスト

実施例番号	回収された 40 メッシュ未満 (g)	40 メッシュ未満の収率 (%)
1	1.02	60.0
2	1.27	62.2
3	0.77	41.2
4	0.63	30.7
5	0.85	43.8
6	0.86	40.6

【0191】

複合顆粒 (40 メッシュ未満の材料) を使用して、上記のようにアンモニア蒸気試験を行い、実施例 1 ～ 6 の複合顆粒のアンモニア容量を測定した。実施例 1 ～ 6 についての各試験で持続した時間 (分) 数及び算出された mmol / g の容量を表 4 で見出すことができる。

【表 4】

表4. 表形式のアンモニア流試験の結果

試料	バインダー	バインダー使用量 (wt%)	50ppmブレイクスルーまでの 時間(分)	容量 (mmol/g)
実施例1	METHOCEL E50 PVC (CMC)	5	164	1.98
実施例2	METHOCEL E50 PVC (CMC)	10	92	1.13
実施例3	ステアリン酸マグネシウム (MgSt)	5	205	2.63
実施例4	ステアリン酸マグネシウム (MgSt)	10	185	2.41
実施例5	メタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$)	5	175	2.04
実施例6	メタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$)	10	158	1.79

10

【0192】

本明細書に引用した特許、特許文献、及び刊行物の全開示は、それぞれが個別に組み込まれたかのごとく、それらの全体が参照により組み込まれる。本明細書の記載と、参照によって本明細書に組み込んだいずれかの文書の開示との間に何らかの矛盾又は不一致が存在する場合、本明細書の記載が優先するものとする。当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することのない、本開示に対する様々な改変及び変更が明らかとなるであろう。本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって不当に制限されることは意図していないこと、並びにそのような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本開示の範囲内の例示としてのみ提示されることを理解されたい。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 K 3/34 (2006.01)

C 0 8 K 3/34

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

C 0 8 J 3/12

A C E T

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 ウェンドランド, マイケル エス.

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 コービー, マイケル ダブリュー.

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 ファンスラー, デュアン ディー.

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 ランキン, マシュー エー.

カナダ, オンタリオ エヌ5 ヴィ 3アール6, ロンドン, オックスフォード ストリート イー
スト 1840

審査官 谷合 正光

(56)参考文献 国際公開第2015/095110(WO, A1)

特表2015-515625(JP, A)

特開昭63-196651(JP, A)

特開昭53-097987(JP, A)

特開平02-277555(JP, A)

特開2009-113034(JP, A)

特表2018-517024(JP, A)

特表2019-515780(JP, A)

特表2020-500694(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 35/06

B 0 1 D 53/14

B 0 1 J 20/02

B 0 1 J 20/26

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/34

C 0 8 J 3/12

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)