

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
B01J 20/28
A62B 23/02

(45) 공고일자 2005년05월17일
(11) 등록번호 10-0455611
(24) 등록일자 2004년10월26일

(21) 출원번호 10-1998-0704175
(22) 출원일자 1998년06월03일
번역문 제출일자 1998년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/018938
국제출원일자 1996년11월26일

(65) 공개번호 10-1999-0071890
(43) 공개일자 1999년09월27일
(87) 국제공개번호 WO 1997/20628
국제공개일자 1997년06월12일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장 08/568,625 1995년12월07일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 레이몬드 센커스
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427

청 엘. 영
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427

레오날드 더블유. 배럿
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427

잉 유 루
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 김성택
이상섭
김성기

심사관 : 양인수

(54) 감압접착성중합체미립자에의해결합된활성입자를포함하는투과성성형구조체

요약

본 발명은, 압감성 접착제(PSA) 중합체 미립자에 의해 서로 결합된 활성 미립자를 포함하는 유체 투과성 합성 구조체에 관한 것이다. PSA 중합체 미립자를 사용하여 활성 입자를 서로 결합시키면, 종전에 개발된 활성 결합 구조체와는 달리 가요성을 지닌에 따라 각종 형태에 맞게 정합될 수 있다. 성형 구조체는 각종 호흡기 내의 가스 필터로 사용할 수도 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 중합체 결합제에 의해 결합된 미공성 흡착제 입자를 포함하는 투과성 구조체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 결합된 미공성 흡착제 입자를 함유한 투과성 층(layer) 또는 시트를 구비하고 있는 호흡기(예, 보호 페이스(face) 또는 가스 마스크)에 관한 것이기도 하다. 본 발명은 또한 감압 접착성(PSA) 중합체 및 이 중합체로 이루어진 입자 또는 비드와, PSA의 제조 방법 및 사용 방법에 관한 것이기도 하다.

배경기술

많은 유용한 제품 및 방법에서는, 유체로부터 성분들을 흡착(또는 흡수)하는 방식으로 유체와 반응하는 활성 또는 작용성 입상 물질을 이용한다. 그러한 제품의 예로는, 작업장 내 공기를 정화시키는, 미공성 흡착제를 함유한 작업자용 호흡기를 들 수 있으며, 또다른 예로는 정수 시스템, 촉매 시스템, 약물 전달 시스템 및 이온 교환 수지가 있다.

흡착 특성을 가진 활성 또는 작용성 입자 형태의 활성 탄소는, 공기를 정화하여 독성 또는 유해 증기(예, 전쟁용 가스, 산업용 화학 물질, 용매 및 악취성 화합물)로부터 사람을 보호하는 용도로 널리 사용된다. 활성 탄소는, 예를 들어 목탄 또는 코코넛 껍질로부터 얻어지며, 분말, 과립 및 성형 제품의 형태로 제조할 수 있다. 이 활성 탄소가 가스 마스크에 사용될 경우에는 개별 캐니스터 또는 패드 형태로 사용된다. 시판되는 활성 탄소 제품의 중요한 특성은 이들의 입자 크기 및 기공 구조와 관련이 있다. (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4판, 존 이. 윌리 앤드 선즈, 1992, 4권, "활성 탄소", p.1015-1037] 참고.)

미국의 직업 안전 및 건강청에서는, 작업장의 유해물에 노출될 수 있는 작업자가 사용하는 호흡기와 관련하여 "11가지 강령"을 공포하였다(연방 법규 법전 29, 1910 편, 134(b), 최소 호흡기 프로그램에 대한 필요 조건), 그러한 필요 조건에 부합되는 것으로 입증된 몇몇 시판되는 호흡기 제품은, 예를 들어 3 엠사의 제품 잡지 70-0701-5436-7(535)BE 및 70-0701-5436-7(675)11과 스코트 애비에이션 컴퍼니의 H/S 5666 8/93에 기재되어 있다.

미국 특허 제5,078,132호(브라운 외 다수)에는, 특정의 접착제 입자(예, 폴리우레탄 입자)에 의해 흡착제 입자들이 서로 이격된 상태로 결합되어 있는 다공성 결합 구조체를 구비한 호흡기가 기재되어 있다. 미국 특허 제5,078,132호에 참고문헌으로서 인용된 미국 특허 제4,061,807호(세일러 외 다수) 및 제4,664,683호(테겐 외 다수)에는, 특정의 입상 유기 중합체 결합제(예, 아크릴)에 의해 서로 결합되거나 또는 고정되어 있는 흡착성 과립 또는 입자(예, 활성 탄소) 혼합물로 제조된 자립형 다공성 흡착제 또는 흡착 구조체가 기재되어 있다.

가스 및 액체 스트림 중의 성분들을 분리시키거나 또는 그러한 스트림을 정제시키는 데 유용한 것으로는 활성 탄소 이외에 다른 다공성 흡착 구조체도 있다. 다른 다공성 흡착 구조체의 예로는 실리카 겔(1차 대전 중에 가스 마스크에 사용하기 위한 용도로 처음 개발된 물질) 및 활성 알루미늄(이것은 전술한 가스 마스크중의 실리카 겔보다 우수한 것으로 입증됨)가 있다. 다른 흡착제로는 결정형 알루미늄실리케이트 또는 제올라이트 및 분자체 흡착제(다공성 펠렛형으로 제조됨)가 있다 (루트벤, 디.엠.의 문헌 [Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 존 윌리 앤드 선즈, 1984, pp. 1-28] 참고.)

많은 산업용 흡착법에서, 흡착제는 팩킹 칼럼 내의 유체 상과 접촉하게 된다. 이때 입자 크기, 유체 속도, 및 층의 크기와 같은 변수들은 압력 강하도에 영향을 미치며, 이 방법의 경제성 면에도 중요한 영향을 미친다(상기 루트벤의 문헌 p 206 참고.)

또한 활성 입자를 직물 내에 혼입시켜 이들 입자를 함유한 시트를 제조하기도 하였다. 미국 특허 제3,971,373호(브라운)에는, 입자(예, 활성 탄소 입자)가 부하된 용융 팽창된 미소 섬유로 이루어진 웹을 포함하는 자립성, 내구성, 가요성, 정합성, 낮은 압력 강하성 및 다공성을 가진 시트 제품이 기재되어 있다. 미국 특허 제4,433,024호(에이안) 및 제4,868,032호(에이안 외 다수)에는, 용융 팽창 섬유 및 이 섬유 내부에 분산된 흡착 입자를 포함하는 섬유 웹이 기재되어 있다. 미국 특허 제4,677,019호(존 블뤼허)에는, 입자(예, 활성 탄소)와 액상 중합체 결합제(예, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 탄성중합체)의 수성 현탁액을 캐리어 직물상에 분사한 후 건조시키는 방법이 기재되어 있다. 미국 특허 제4,904,343호(기글리아 외 다수)에는, 활성 탄소 입자의 수성 현탁액 및 피브릴화된 아크릴 섬유를 사용하여 투과성 직물을 제조하는 습식 퇴적법(wet-laid process)이 기재되어 있다. 활성 입자를 사용하여 제조한 제품의 다른 예는 미국 특허 제5,124,177호(카스마르크 2세 외 다수), 제4,510,193호(블뤼허 외 다수) 및 제4,296,166호(오기노)에 기재되어 있다.

미국 특허 제4,000,236호(레드관 외 다수)에는, 활성 탄소 입자들을 중합체(예, 수용성 히드록시 프로필 메틸 셀룰로즈 또는 수 불용성 폴리비닐 포르말)로 서로 결합시키므로써, 응집되고 결합된, 바람직하게는 성형된 괴상체(mass)를 형성시키는 방법이 기재되어 있다. 불규칙하게 흐트러진(loose) 탄소 입자 괴상체에 용매(예, 물)를 침투시킨 후 배출시키면 이 중합체가 접착성을 갖게 된다.

미국 특허 제4,220,553호(크라우스)에는, 냉장 유체를 여과하고 건조시키기 위한 다공성 블록을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법은, 페놀 수지 결합제 용액 및 폴리우레탄 수지 결합제 용액과 활성 흡착제의 혼합물을 블록 형태로 성형하는 단계, 이 블록에 알칼리성 가스를 통과시켜 수지를 경화시키는 단계, 이 블록에 공기를 통과시켜 가스를 정화시키는 단계, 및 블록을 가열하여 결합제용 용매를 제거하는 단계를 수반한다.

수성 매질 중에 현탁된 중합체 소립자는 현탁 중합법을 통해 제조할 수 있다. (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3판, 존 윌리 앤드 선즈사, 1982, 18권, pp. 742-743] 참고.) 현탁 중합법을 통해 제조된 입자는 통상적으로 직경이 약 0.1~1 mm이다. 미국 특허 제 3,691,140호(실버), 제4,166,152호(베이커 외 다수), 제4,786,696호(보넬), 제5,045,569호(텔가도), 제4,833,179호(영 외 다수), 제4,952,650호(영 외 다수), 제5,292,844호(영 외 다수), 및 제5,374,698호(영 외 다수) 및 공개된 PCT 특허 출원 WO94/13751에는 현탁 중합법을 통해 제조된 자체 점착성 또는 압감 점착성을 가진 아크릴레이트 중합체 입자가 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 예를 들어 가스 또는 증기(예, 공기) 중의 원치 않는 가스 성분을 제거하기 위해 이들을 여과하기 위한 필터, 마스크, 또는 호흡기로 사용될 수 있는 투과성의 자립형 성형 구조체를 제공한다. 이 구조체는, 활성(또는 작용성) 입자, 예를 들어 흡착제(예, 활성 탄소, 실리카겔 또는 알루미늄 입자)가, 이들 활성 입자의 과상체(mass) 중에 분산된 감압성 점착 중합체 미립자에 의해 서로 결합되어 형성한 과상체 또는 응집체를 포함한다. 이러한 결합은 입자, 즉 활성 입자와 점착제 미립자 사이에서 이루어지기 때문에, 활성 입자 상에 점착제를 코팅하여 결합시키는 방식보다는, 2개의 입자 표면을 스코트 또는 포인트 형으로 서로 밀착시키는 스코트 결합 또는 포인트 접촉 방식에 의해 결합이 이루어진다. 따라서, 결합된 활성 입자의 표면은 거의 노출되거나 또는 결합 점착제 입자를 포함하지 않으며, 활성 입자 표면이 노출됨에 따라 합성 구조체 내 거의 전체에 개방 간격이 형성되어 상기 구조가 투과성을 갖게 된다. 결합된 구조체는, 결합제(즉, PSA 중합체)가 가진 점탄성 또는 탄성으로 인해 가요성(강성보다는 가요성에 가까움)을 지니고, 결과적으로 정합성을 갖는다. PSA 중합체 미립자는 활성 입자보다 크기가 작은 것이 바람직하며, 자체 지지적이며 가요성인 투과성 및 미공성의 단일 합성 구조체 형태로 활성 입자들을 점착시키기에는 충분한 정도의 소량으로 활성 입자 중에 분산 또는 분포하는 것이 바람직하다.

본 발명의 투과성 구조체의 바람직한 실시 형태는, 다공성 흡착제 입자(예, 활성 탄소 또는 알루미늄) 덩어리가 고형(구형일 수 있음)의 PSA 중합체 미립자(예, 감압 점착성, 폴리아크릴레이트 중합체, 고형 미소 비드)에 의해 서로 결합되어 형성한 응집체를 주 구성 요소로 하는 가요성 시트 형태를 갖는다. 가요성 시트는, 개방형 또는 다공성의 부직 또는 직조 섬유 시트 사이에 삽입될 수 있는 점합형 또는 정합성 접 형태로 성형될 수 있으므로, 이들 조립체는 사람의 입 및 코 위에 착용하기 적합하며, 예를 들면 유해 가스 또는 독성 물질(예, 벤젠 또는 톨루엔 용제)로 오염된 작업장 내 공기를 정화시키기 위한 절반 마스크(half-mask)의 여과 수단 또는 호흡기로서 사용된다. 가요성 시트는 보강 시트, 예를 들면 개방형의 직조 또는 부직 섬유 스크림[예, 치즈클로스(cheesecloth)]에도 적층시킬 수 있다.

본 발명의 또다른 실시 형태는, 원통형, 원반형 또는 다른 형태의 전술한 투과성 구조체를 공기 정화 필터로서 구비함으로써 유해 가스 또는 증기가 함유된 작업장 내 작업자들의 호흡 기관을 보호하는 기능을 하는 캐니스터형 보호 호흡 장치이다.

본 발명의 또다른 실시 형태는, 활성 입자를 PSA 중합체 미립자(수성 분산액 형태가 바람직함)와 혼합하는 단계, 혼합된 미립자를 소정의 형태[예, 절반 마스크 호흡기에 사용하기 위한 시트 형태, 또는 원통형, 원반형, 또는 공기 정화 호흡기의 캐니스터 내로 삽입하기 위한 다른 형태, 또는 실내 또는 공간 내 공기 정화기와 같은 공기 정화 수단 내의 필터, 또는 얇은 지를 닦는 데 사용되는 로빙(roving) 또는 붐(booms) 형태의 흡유 수단으로 사용하기 위한 형태]로 성형하여 결합(예, 가열 또는 건조에 의해)시키는 단계를 포함하는 투과성 구조체의 제조방법이다.

본 발명의 또다른 실시 형태에서는, 유체를 정제하여 원치 않는 성분들을 제거하는 방법을 제공한다. 이 방법은 유체를 전술한 투과성 합성 구조체에 통과시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 또다른 실시 형태에서는, 예를 들어 입자(예, 미공성 흡착제)를 결합시켜 이들 입자로 구성된 투과성의 성형 구조체를 형성시키는 데 유용한 비드 형태의 신규 PSA 아크릴레이트 중합체 또는 폴리아크릴레이트 생성물 및 이들의 미립자와, 이들 PSA 중합체 생성물, 이들의 미립자 및 분산제의 제조 방법과 사용 방법을 제공한다. 본 발명의 신규 폴리아크릴레이트 중합체 생성물은, (a) 금속 양이온을 함유한 현탁액 안정화 변성제 및 (b) 1개 내지 14개의 탄소 원자를 함유한 비 3차 알코올의 아크릴산 에스테르, 극성 단량체, 및 고급 비닐 에스테르(예, 비닐네오 알킬 에스테르), 스티렌 설포네이트 염, 다중 비닐 단량체 및 알킬렌 폴리알콕시 설페이트 중에서 선택된 하나 이상의 공중합성 성분으로부터 유도된 반복 단위를 가진 공중합체를 포함한다. 본 발명은 또한, 신규 폴리아크릴레이트를 함유한 매우 미세한 크기, 즉 1 μm 내지 100 μm , 바람직하게는 5 μm 내지 50 μm 의 PSA 미립자 또는 미소 비드(및 이의 수성 현탁액), 및 상기 단량체와 공중합성 성분들을 현탁 중합시켜 전술한 상기 미립자 또는 비드를 제조하는 방법도 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 활성 입자 또는 과립의 과상체가 균일하게 분포된 보다 작은 다수개의 PSA 중합체 미립자(구상 비드 형태)에 의해 서로 결합되어 형성한 본 발명의 투과성 구조체의 대표부를 고배율로 확대한 개략 평면도이다.

도 2는, 가스(예, 공기)로부터 원치 않는 가스 성분들을 제거하는데 유용한 본 발명의 호흡기 절반 마스크의 정면 종단면도로서, 상기 절반 마스크는, 도 1에 대표부가 도시된 투과성 시트 구조체가 삽입되어 있는 정합성의 개방형 또는 다공성 부직 섬유 웹를 포함하는 성형 적층물 형태를 갖는다.

도 3은 도 2의 적층물의 일부에 대한 입면 단면도이다.

도 4는 본 발명의 카트리지 호흡기의 부분 단면에 대한 정면 및 입면의 등용적도이다.

도 5는 도 4에 도시된 카트리지의 단면도이다.

도 6은 튜브형 필터를 형성하는 천공판 둘레를 둘러싼 시트 형태의 본 발명의 투과성 구조체에 대한 부분 분해된 등용적도이다.

도 1에 있어, 본 발명의 투과성 구조체의 실시 형태의 대표부는 통상적으로 참고 번호 10으로 지칭되며, 활성(또는 작용성) 입자 또는 과립(11), 예를 들어 활성 탄소 입자와 같은 흡착제로 이루어진 투과성 과상체 또는 응집체를 포함하는데, 이들 입자의 일부 표면은 연속적으로 또는 지점별로 접촉하는 한편, 나머지 표면은 서로 이격되어 있다. 과립(11) 표면들 간의 간격 또는 공간(12)과 과상체(10) 중에는 구형 비드 형태의 PSA 중합체 미립자(들)(13)가 분산되어 있으며, 이들 미립자(13)는 과립(11) 표면의 상당 부분을 차지한다. 또한 상기 구형 비드 형태의 PSA 중합체 미립자(13)는 자체 점착성 또는 응집성을 지니기 때문에, 상당수의 활성 과립 표면에 접촉되어 스폿 또는 포인트 접촉 방식으로 상기 과립들을 결합시킨다. 과립(11)과 PSA 비드(13)의 상대적 크기 및 양과 이들의 분산 형태는, 구조체(10)가 유체를 통과시킬 수 있고, 과립(11) 표면의 거의 대부분(예, 75-99%)이 노출(즉, PSA 비드에 의해 덮이지 않은 상태)된 경우 과립(흡착성 또는 흡수성을 가진 과립)의 흡착능이 거의 그대로 유지될 정도로 정한다. 도 1에는 과립(11) 및 PSA 중합체 비드(13)가 각각 거의 균일한 크기 및 형태를 갖는 것으로 제시하였으나, 과립 및/또는 PSA 중합체 미립자 또는 비드의 크기 및 모양은 다양할 수 있다.

도 2 및 도 3에 도시된 본 발명의 얼굴 마스크 또는 호흡기(20)는 적층물 형태의 마스크 몸체(21)를 포함하며, 마스크를 착용한 사람의 코, 뺨, 입 및 턱 위에 마스크를 보유시키기 위해 마스크 몸체에 고정 또는 부착된 탄성 헤드 밴드(22)를 구비하고 있다. 금속(예, 알루미늄)으로 제조된 영구적 연성의 유연한 밴드(23)를 마스크에 설치하면, 상기 마스크를 착용자의 코 위에 원하는 고정 상태로 성형시켜 보유시킬 수 있다. 마스크 몸체(21)는 컵 형태로 되어 있어, 사람의 얼굴로부터 다소 떨어진 상태로 착용되고, 콧대 위, 뺨 전체, 입 위와, 턱 아래에 걸쳐 압력을 약하게 가하면서 편안하게 착용될 수 있다. 몸체(21)는, 흡입 과정동안 그 형태를 유지시켜 붕괴되는 것을 방지하기에 충분한 정도의 강성을 지니면서, 동시에 정합가능한 착용에 적합한 가요성과 탄성을 지닌다. 도 3에 도시된 바와 같이, 마스크 몸체(21)는 4 개의 층, 즉 제1(상류) 성형층 또는 커버층(24), 후술될 투과성 합성 구조체의 가스 여과층(25), 섬유 물질로 구성된 입자 여과층(26) 및 호흡기를 착용했을 때 착용자의 얼굴에 접하게 되는 제 2 성형층(27)으로 구성되는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 가스 여과층(25)의 상부에 또다른 입자 여과층을 배치할 수도 있다. 여과층(25)이 없는 마스크(10)는, 본문에 참고 인용된 미국 특허 제 4,536,440호(버그)에 기재되어 있다. 전술한 3층의 제품 잡지 제 70-0701-5436-7(535)BE에도 역시 그러한 마스크(이중 일부는 흡출 밸브를 구비하고 있음)가 기재되어 있으며, 이 마스크는 여과층(25) 대신 또는 이와 함께 섬유 필터층을 사용할 수 있다. 여과층(25)은 도 1에 도시된 것과 같은 구조를 포함하는데, 이 구조는 활성 입자(예, 활성 탄소)가 PSA 중합체 미립자에 의해 서로 결합되어 있는 합성체를 포함한다.

본 발명의 합성 구조체는, 제지 과정에 사용된 것과 유사한 습식 퇴적법을 통해 시트 형태로 제조할 수 있다. 이 시트는, PSA 중합체의 수성 분산액 또는 수성 현탁액을 활성 입자와 혼합하여 균일한 현탁액 또는 분산액을 형성하는 제 1 단계를 포함하는 방법을 통해 제조할 수 있다. 소량 제조시에는, 상기 성분들을 측량하여 용기에 넣고, 상기 용기를 물로 채운 후 강력히 교반함으로써 이 단계를 수행할 수 있다. 이어서, 생성된 현탁액이 침강하기 전에, 수동식 종이 시트 성형기의 용기 내에 상기 현탁액을 부어 성형한 후(이곳에서, 현탁액은 성형기 내에 이미 존재하는 물과 혼합되어 희석된다), 성형기의 스크린(이것은 스크린 천 재료로 덮여 있거나 또는 덮여 있지 않을 수도 있음)을 통해 배출시킬 수 있다. 이어서, 생성된 습한 성형 시트를 성형기의 스크린으로부터 손으로 꺼내어 가압하여 또는 압력을 가하지 않고 건조시킨다. 상기 현탁액(또는 분산액)은 또한 메쉬 스크린으로서 캐리어 직물(예, 치즈클로스 등)을 사용하여 여과할 수도 있다. 이어서 생성된 캐리어 직물과 미립자 합성 시트의 적층물을 스크린으로부터 꺼내어 건조시킬 수 있다. 건조시키기 전에 이 시트의 두께를 압착시킴으로써 합성 시트의 투과성을 조절할 수도 있다. 현탁액(또는 분산액)은 또한 주형 내에서 성형하여, 압출시키거나 또는 성형한 후 건조시킬 수 있다. 합성 시트는, 캐리어 직물로부터 제거하여 사용하거나 또는 캐리어 직물이 부착된 필터로서 사용할 수도 있다. 합성 구조체가 충분한 습윤 강도를 가진 경우에는 캐리어 직물이 필요치 않으며, 이러한 경우, 현탁액(또는 분산액)은 메쉬 스크린을 통해 직접 여과할 수 있고, 생성된 미립자 시트는 성형기의 스크린으로부터 꺼내어 건조시킨다. 상기 미립자 시트를 스테플 섬유(예, 레이온)와 혼합하면 합성 구조체의 강도가 향상될 수 있다. 합성 구조체를 연속 웹 또는 연속 시트 형태로 대량 제조하고자 하는 경우에는, PSA 중합체 미립자와 활성 입자의 수성 현탁액을 포드린니어형(fourdrinier type) 제지기의 헤드박스 내로 펌핑한 후, 상기 헤드 박스로부터 웹을 배출시켜 건조시킨 뒤 소정의 크기로 절단하여 제조할 수 있다.

도 4 및 도 5에는, 필터 부재(31), 필터 부재 지지체(32), 및 얼굴 피스(33)를 갖춘 호흡기(30)가 도시되어 있다. 필터 부재(31)는, 예를 들어 PSA 중합체 미소 비드에 의해 결합된 활성 탄소를 포함하는 본 발명의 유체 투과성의 원반형 구조체 또는 카트리지(34, 도 1에 도시)를 구비하고 있으므로 유체(예, 공기) 중의 가스 오염물을 제거할 수 있다. 섬유 필터(35)를 필터 부재(31)의 외면 상에 배치하여 유체 중의 미립자를 제거할 수도 있다. 외면 부재 또는 링(36)은 필터(35)의 둘레 및 투과성 구조체(34)의 둘레면을 둘러싸서 이를 봉합시키며, 각각 내부의 상부 및 하부 플랜지(38a, 38b)를 갖추고 있는 것이 바람직하다. 스크립(43, 44)을 흡착성 필터(34)의 유입면 및 배출면 상에 배치하여, 필터 중의 느슨하게 결합된 미립자가 그대로 유지되는 것을 도울 수 있다. 섬유 필터(35)는, 예를 들어 전기적 하전된 미소 섬유, 바람직하게는 용융 성형된 미소 섬유로 이루어진 부직 웹, 또는 전기적 하전된 피브릴 섬유로 이루어진 부직 웹으로 제조할 수도 있다.

도 6은, 예를 들어 전동 환풍기(fan), 공기 정화 호흡기 중의 방사형 또는 관형 필터로서 유용한 실린더(51) 형태의 본 발명의 투과성 합성 구조체를 도시한 것이다. 실린더(51)는, 천공된 관형 지지 틀(53) 주위에 장방형 시트를 1 층 또는 여러 층(예, 2 층 내지 4 층) 둘러싸서 제조한 관형 부재(52)를 포함한다. 도시된 바와 같이, 둘러싼 시트의 대향 테두리는 서로 인접하여 길이 방향의 이음새(54)를 형성할 수도 있으며, 이 이음새는 적당한 접착제에 의해 봉합될 수 있다. 관형 부재(52)는 얇은 원반 형태의 캡(56, 57)으로 밀폐되는데, 이 캡은 관형 부재의 단부 내에 삽입되어 적당한 접착제에 의해 적소에 접착될 수 있다. 단부 캡(56, 57)의 중앙에는 구멍(58)이 있으며, 이 구멍 내에는 적당한 튜브를 고정시켜, 외부 환경 중의 오염된 유체 공급물이 관형 필터(51)를 통과함에 따라 생성되는 여액을 이 튜브를 통해 제거해 낼 수 있다. 대안적으로는, 유체 공급물을 구멍(58) 내로 공급하여 이 필터(51)에 통과시킴으로써 이 유체를 여과시키는 데에도 이 구멍(58)을 사용할 수 있다.

PSA 중합체 미립자(본 발명의 결합제)에 의해 결합될 수 있는 "활성(또는 작용성 미립자)"는, 화학적 특성(예, 촉매 기능 및 이온 교환 기능) 및/또는 물리적 특성(예, 높은 표면적, 다공성, 비교적 작은 크기 및 형태)을 비롯한 일부 특성을 가지는 것에 기인할 수 있는 일부 작용 또는 기능을 수행하는 데 특별히 적합한 입자 또는 과립이다. 그러한 미립자 물질의 아류 중 하나는, 유체 중의 성분들과 상호 반응하여 이들을 제거하거나 또는 이들의 조성을 변경시키는 입자이다. 유체 중의 성분들은 활성 입자 위 또는 내에 흡착될 수 있거나, 또는 활성 입자 상에 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있는 제2 성분과 반응할 수도 있다. 따라서, 활성 입자는 흡착성, 촉매성, 또는 반응성을 가질 수도 있다. 활성 입자 물질의 예로는 흡착성 미립자 또는 과립[예, 활성 탄소, 화학적 표면 처리된 활성 탄소, 알루미나, 실리카겔, 벤토나이트, 카올린, 규조토, 제올라이트 분말(천연 및 합성), 이온 교환 수지 및 분자체] 및 비흡착성 미립자[예, 촉매 입자, 및 캡슐화된 약물, 방향제 또는 향료를 함유하는 입자]가 있다. 공기 정화 시스템 중의 흡착제로서 작용하는데 바람직한 입자는 활성 탄소, 화학 처리된 탄소 및 알루미나 흡착성 입자이다. 사용가능한 시판되는 활성 탄소의 예는 쿠라레이(Kuraray)라는 상표명으로 시판되는 것들로서, 예를 들면 쿠라레이 카본 컴패니, 리미티드의 제품 잡지 8712-1000에 기재된 Kuraray GG 또는 GC가 있다. 다른 시판 제품으로는 CECACARBON™ 활성 탄소 제품이 있다.

"PSA 중합체"는 주로, 감압 접착성 특성, 즉 사용 온도(예, 실온(23℃)) 하에 약한 압력(예, 손가락 압력)을 가했을 때 중합체가 기재와 견고한 결합을 형성하기에 충분한 고유 점착성, 충분한 손실 탄성율, 및 충분히 낮은 유리 전이 온도를 가지며 미립자 형태로 제조될 수 있는 중합체, 또는 중합체 배합물을 칭하는 것이다. 중합체(건설 중합체)는, 전술한 바와 같은 결합을 형성하는데 있어 물, 용매, 또는 열에 의해 활성화시킬 필요가 없다. 이러한 미립자(건설) 형태의 PSA 중합체는 활성 입자에 접착되어, 이들 활성 입자를 스폿 또는 포인트 접착 형태로 서로 결합시키므로써 가요성의 자립형 단일 합성 구조체를 형성한다. PSA가 미립자 형태를 가짐에 따라, 합성 구조체의 제조 과정동안 PSA가 활성 입자 상에서 유동하여 활성 입자 표면을 덮는 일이 없이 활성 입자에 PSA가 결합할 수 있다. 미립자 PSA는 실온에서 고유 점착성을 가지므로 실온에서 자유 유동성을 갖지 않으며, 따라서 원하는 분포를 이룰 수 있는 기술에 의해 활성 미립자 과상체와 혼합된다.

본 발명에 사용할 수 있는 PSA 중합체로는 천연 고무, 스티렌/부타디엔 공중합체, A-B-A 블록 공중합체(예, 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체), 부틸 고무, 폴리이소프렌 및 아크릴(또는 아크릴레이트) PSA 중합체가 있으며, 이들은 본문에 참고 인용된 사타스, 디.(Satas, D.)의 문헌 [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 반 노스트란드 라인홀드, 1989, pp. 261, 295, 317-320, 374-379, 396-402], 및 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 13권, 1988, pp. 345-346]에 기재되어 있다. PSA는 고유 점착성 및 이에 따른 자체 응집 경향을 지닌데 따라 취급이 어렵기 때문에, PSA를 미립자 형태로 하여 활성 입자와 혼합하기 위해서는, 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyc. of Indus. Chem., 5판, 17권, 1991, pp. 467-468, VCH 출판사, 뉴욕, 뉴욕]에 기재된 저온 분쇄법 및 분해법과 같은 PSA의 저온 가공법을 사용할 필요가 있다. 자체 점착성을 가지거나 또는 감압 접착성인 아크릴레이트 중합체의 미소구 또는 비드 및 이의 수성 현탁액 형태의 본 발명의 PSA 결합제는, 본문에 전문이 참고 인용된 미국 특허 제3,691,140(실버), 제4,166,152호(베이커 외 다수), 제4,786,696호(보벨), 제5,045,569호(텔가도), 제4,833,179호(영 외 다수), 제5,292,844호(영 외 다수), 제4,952,650호(영 외 다수), 및 제5,374,698호(영 외 다수) 및 공개된 PCT 특허출원 WO94/13751에 기재된 바와 같이 현탁 중합법을 통해 제조한 후 수성 현탁액 형태로 사용할 수 있다.

감압성 아크릴레이트 공중합체 미립자를 제조하는데 바람직한 현탁 중합법은 전술한 영(Young) 외 다수의 특허에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다. 이 방법은, 공중합성 비닐 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합에 필요한 보조제와 상기 단량체를 포함하는 수성 반응 혼합물을 중합시키므로써, 원하는 크기 및 감압성 접착 특성을 가진 미립자를 함유한 수성 현탁액 또는 분산액을 제조한 후, 예를 들어 증류 여과 및 세척 방식을 통해 생성된 현탁액을 회수하는 단계를 포함한다. 대안적으로 상기 생성된 현탁액은, 본 발명의 투과성 성형 구조체의 제조시 그대로 사용할 수 있다(이 현탁액은 건조시킬 경우 비드가 자체 점착성을 지니기 때문에 그대로 사용함). 중합 반응 혼합물은,

(i) 1개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 비 3차 알콜의 아크릴산 에스테르, 또는 그러한 알콜의 혼합물[이 혼합물 중의 알콜의 평균 탄소원자 수는 약 4 내지 12이고, 상기 에스테르의 예로는 이소옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 부틸 아크릴레이트가 있다],

(ii) 극성 단량체(예, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 또는 N-비닐피롤리돈),

(iii) 임의로, 상기 미국 특허 제5,292,844호에 기재된 비닐 아세테이트, 바람직하게는 예를 들어 식 $\text{CH}_2=\text{CHOO}(\text{CR})$ [식 중, R은 2개 이상(예, 2개 내지 12개)의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄의 알킬(예, 프로필), 바람직하게는 네오알킬기(예, 네오데실, 네오노나데실 등)]를 가진 고급 비닐 에스테르 [이들 고급 비닐 에스테르의 동중 중합체는 약 -10℃ 이상의 유리 전이 온도를 가지며, 그러한 고급 에스테르 중 가장 간단한 것은 비닐 피발레이트이며, 미국 특허 제5,292,844호에 기재된 중합체 제조 방법에 사용된 비닐 아세테이트 대신 고급 비닐 에스테르를 사용할 수 있다],

(iv) 쇠 전이제(예, 머캡탄, 알콜, 또는 사브로화탄소),

(v) 자유 라디칼 개시제(예, 2,2'-아조비스부티로니트릴),

(vi) 영(Young) 외 다수의 특허에 기재된 것과 같은 유기 또는 무기 현탁제(예, 폴리비닐 알콜 및 친수성 실리카),

(vii) 금속 양이온을 가진 현탁액 안정화 변성제(예, 아연 아크릴레이트, 아연 메타크릴레이트, 또는 산화아연),

(viii) 임의로, 미국 특허 제3,786,116호에 기재된 것과 같은 고분자 단량체[예, 폴리(2-스티릴에틸 메타크릴레이트)],

(ix) 임의로, 광중합성 가교 결합제[예, 방향족 케톤(예, 아크릴옥시벤조페논) 또는 에틸렌계 불포화 실란(예, 아크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 메타크릴옥시프로필 트리에톡시실란과 같은 트리아킬옥시실릴알킬(메트)아크릴레이트)]와 같은 공중합성 가교 결합제,

(x) 임의의 공중합성 다중 비닐 단량체 또는 디비닐 단량체(예, 1,6-헥사디올 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 또는 1,4-부탄디올 디아크릴레이트),

(xi) 임의로, 미국 특허 제5,374,698호에 기재된 것과 같은 계면활성제[예, 노닐(또는 옥틸) 페녹시 폴리(에틸렌옥시)에탄올, 나트륨 도데실벤젠 설포네이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 또는 나트륨 라우릴 에테르 설페이트 또는 설포네이트] 또는 공중합성 계면활성제[예, α, β -에틸렌계 불포화 폴리(알킬렌옥시)설페이트(본문에 참고 인용된 미국 특허 제5,162,475호에 기재된 상표명 Mazon SAMTM 211로 시판되는 제품)], 및

(xii) 임의의 공중합성 스티렌 설포네이트 염을 포함할 수 있다.

아크릴레이트 중합체 비드의 제조를 위한 현탁 중합법에 대한 추가의 세부사항, 예를 들어 단량체 함유 프리믹스를 현탁제를 함유한 수용액과 혼합하는 방법, 또는 상기 프리믹스를 수용성 공단량체 및 계면활성제로 구성된 수용액과 혼합하는 방법, 또는 공중합체 비드의 수상 수용액 현탁액 또는 공중합체 비드의 수상 현탁액에 현탁액 안정화 변성제를 첨가하는 방법, 및 중합 반응 혼합물 중의 구체적 단량체 및 다른 성분들의 상대적 양, 및 중합 반응 조건은 간략성을 위해 생략할 것이며, 이러한 세부 사항은 전술한 영(Young) 외 다수의 특허에 기재되어 있다. 통상적으로, 상기 프리믹스를 현탁제 함유 수용액과 혼합하는 바람직한 방법으로 중합 반응을 수행하는 경우, 이러한 물질의 조성은 하기 표 1에 제시한 바와 같다.

표 1.

	합량 (총 단량체 100부 당 부)
알킬 아크릴레이트 단량체	70 내지 98, 바람직하게는 80 내지 97
극성 단량체	1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8
비닐 아세테이트 단량체 (사용할 경우)	0.1 내지 40, 바람직하게는 2 내지 30
고급 비닐 에스테르 단량체 (사용할 경우, 예, 비닐 피발레이트)	0.1 내지 40, 바람직하게는 2 내지 30
현탁액 안정화 변성제	0.5 내지 30, 바람직하게는 0.1 내지 14
쇄 전이제	0.01 내지 0.5, 바람직하게는 0.03 내지 0.1
자유 라디칼 개시제	0.05 내지 1, 바람직하게는 0.1 내지 0.6
다중 비닐 단량체 (사용할 경우)	0.01 내지 1, 바람직하게는 0.1 내지 0.5
고분자량 단량체 (사용할 경우)	0.1 내지 10, 바람직하게는 1.0 내지 5.0
스티렌 설포네이트 염 단량체 (사용할 경우)	3 내지 10, 바람직하게는 4.0 내지 8.0

본 발명의 PSA 미립자의 모양 및 크기는 다양할 수 있으나, 통상적으로 미립자의 크기는 1 μm 이상이고, 최대 크기 또는 직경은 1000 μm 미만 내지 2000 μm 이다. 이들은 매우 미세하거나 또는 작은 형태 및 크기를 가지기 때문에 육안으로는 쉽게 식별할 수 없고 광학 현미경으로만 관측할 수 있으므로, 이들을 미립자로 칭한다.

현탁 중합된 PSA 미립자의 입자 크기 및 형태는 중합법을 통해 조절할 수 있다. 크기가 100 μm 를 초과하는 입자는, 미국 특허 제4,833,179호 및 제4,952,650호에 기재된 현탁 중합법을 통해 제조할 수 있다. 이 방법에서는, 임계 미셀 농도(CMC) 이하의 농도를 가진 계면 활성제를, 현탁액 안정화를 위해 사용되는 무기 현탁제와 병용할 수 있다. 계면활성제의 사용량이 CMC보다 많은 경우에는, 통상적으로 원치않는 에멀전 입자, 즉 직경 또는 크기가 1 μm 보다 작은 입자를 함유한 비드 현탁액이 생성될 것이다.

본 발명에서는, 현탁 중합법에서 계면 활성제를 배합하고 또다른 공단량체로서 스티렌 설포네이트 염(예, 나트륨 염)을 사용하여 입자 크기를 조절하면 입자 크기가 약 10 μm 내지 약 100 μm 인 PSA 현탁 비드를 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 이 방법에서는, 계면활성제를 CMC 보다 많은 양으로 사용할 수 있다. 나트륨 염은, 예를 들어 현탁 중합법에 의해 중합된 제

제 중에 사용된 총 단량체 100 중량부를 기준으로 하여 약 3 중량부 내지 10 중량부의 양으로 사용할 수 있다. 통상적으로, 나트륨 염의 양이 3 중량부 이하인 경우에는 에멀전 입자(크기가 1 μm 미만임)가 제조될 것이며, 이것을 흡착제 입자용 결합제로서 사용한 경우에는 입자의 흡착성이 저하될 것이다. 나트륨 염의 양이 10 중량부 이상인 경우에는, 생성된 PSA 중합체 비드가, 활성 입자를 효과적으로 결합시키기에는 너무 큰 강성을 갖게 될 것이다.

입자 크기가 약 1 μm 내지 10 μm 인 PSA 현탁액 입자는, 스티렌 설포네이트염을 포함하는 중합 반응 혼합물을 균질화시킨 후 이 수용액에 CMC보다 많은 양의 계면활성제를 첨가한 뒤, 현탁 중합법을 통해 중합시킴으로써 생성시킬 수 있다. 균질화 과정에 의하면 단량체 액적의 크기가 약 10 μm 이하로 되며, 이 과정은, 예를 들어 Waring™ 배합기 내에서 수행할 수도 있다.

흡착성 활성 입자의 크기가 너무 작은 경우에는, 활성 입자(PSA 미립자에 의해 결합된 활성 입자) 간의 간격 또는 공간이, 통상적으로 유체가 합성 구조체의 간격을 용이하게 통과하기에 너무 작게 형성될 것이며, 구조체 전체에 걸친 압력 강하도가 바람직하지 않을 정도로 높아질 수도 있다. 반면 활성 입자의 크기가 너무 큰 경우에는, PSA에 의해 결합된 합성 구조체에 있어, 활성 입자와 주변 유체 사이의 양호한 반응을 위해 유체에 노출되는 활성 입자의 표면적이 불충분할 수 있다. 통상적으로 활성 입자의 직경 또는 크기는 1000 μm 이상일 수 있으며, 이는 합성 구조체의 구체적 용도에 따라 좌우된다. 유체가 가스인 본 발명의 합성 구조체의 대다수 용도에서는, 직경이 약 1 μm 내지 500 μm 인 활성 입자를 사용할 수 있으며, 약 100 μm 내지 250 μm 인 것이 바람직하다.

PSA 중합체 미립자의 적정 입자 크기는, (i) 이 미립자와 혼합되는 활성 입자의 크기 및 (ii) 합성 구조체의 제조시 사용되는 PSA 중합체 미립자와 활성 입자의 상대적 비율에 의해 부분적으로 좌우될 수 있다. PSA 중합체 미립자가, 이것과 혼합하고자 선택된 활성 입자에 비해 너무 큰 경우에는, PSA가 활성 입자의 표면을 너무 많이 덮게 되므로 활성 입자의 활성 또는 수명이 바람직하지 않을 정도로 차단되거나 감소되고, 또는 합성 구조체를 충분히 결합시키는데 유용한 PSA 입자의 수가 너무 적어지게 된다. PSA 중합체 미립자가 너무 작은 경우에는, 이들 미립자(이들은 활성 입자를 서로 결합시키는 데에는 관여하지 않음)가 너무 많이 활성 입자에 부착되어 활성 입자의 활성을 저하시킬 수도 있다. 합성 구조체의 활성을 최대화시키기 위해서는, 활성 입자의 직경 또는 크기를 PSA 중합체 미립자의 직경 또는 크기보다 약 5 배 내지 15 배 더 크게 하는 것이 바람직하며, 약 10 배 내지 12.5 배 더 크게 하는 것이 더욱 바람직하다. 따라서, 흡착성 합성 구조체로 처리된 유체가 가스이고, 활성 입자의 직경 또는 크기가 100 μm 내지 250 μm 인 경우에는, 구조체 중에 존재하는 PSA 중합체 미립자의 바람직한 직경 또는 크기가 통상적으로 약 8 μm 내지 25 μm 이다.

합성 구조체 중의 흡착성 활성 입자 비율이 너무 높은 경우에는, 이 구조체가 통상적으로 충분히 결합하지 않게 된다. 활성 입자의 비율이 너무 낮은 경우에는, 활성 표면 중 너무 많은 부분이 PSA 중합체 입자에 의해 덮혀 합성 구조체가 비교적 낮은 활성을 띌 수도 있다. 활성 흡착제 입자의 비율이 합성 구조체의 80 중량% 내지 95 중량%이고, PSA 중합체 미립자의 비율이 합성 구조체의 5 중량% 내지 20 중량%인 경우에는, 합성 구조체의 특성들(예, 압력 강하도, 결합 강도, 및 유효 수명 또는 활성)이 양호하게 균형을 이룰 수 있는 것으로 밝혀진 바 있다.

본 발명의 합성 시트를 제조하기 위한 습식 퇴적법에 사용될 수 있는 첨가제로는 계면활성제, 분산제 및 다른 처리보조제가 있다. 퇴적된 시트의 습윤 강도를 향상시키기 위해서는, 무기 또는 유기, 합성 또는 천연 섬유(또는 절단 섬유), 예를 들어 레이온 스테이플을 활성 입자와 PSA 중합체 미립자의 혼합물에 첨가할 필요가 있다. 산성 또는 염기성 가스에 대한 화학적 흡착도를 향상시키기 위해서는 첨가제를 사용하여 활성 입자의 표면을 처리할 수도 있다.

본 발명의 합성 구조체를 사용할 때의 중요한 특성은 구조체 전체에 걸친 압력 강하도로서, 이 특성은 구조체의 투과성에 따라 좌우된다. 전술한 바와 같이, 구조체의 투과성은 대개 활성 입자 및 PSA 결합 미립자의 입자 크기에 의해 조절된다. 압력 강하도는, 활성 입자와 PSA 중합체 입자의 슬러리를 압착한 후 생성된 시트를 건조시키는 것과 같이 처리 과정을 조절함으로써 조절할 수도 있다. 시트 형태의 합성 구조체는, 1 평방 야드당 2 온스의 활성 탄소를 함유하는 기본 중량(BW)(또는 약 64 g/m²)을 갖도록 제조하였다.

합성 구조체의 가요성은, PSA 중합체 미립자 결합제의 유동 특성을 조절함으로써 조절할 수 있다. 이러한 조절은, PSA 중합체 미립자 또는 비드의 현탁액을 제조하기 위해 중합 반응에 사용된 공중합성 비닐 단량체를 소정 비율로 조합함으로써 이룰 수 있다. 유리 전이 온도가 보다 낮고 보다 큰 유연성 및 점착성을 가진 중합체를 제공하는 상기 단량체의 비율을 높이면, 활성 입자와 병용할 경우에 보다 큰 가요성의 합성 구조체를 제조할 수 있는 PSA 중합체 생성물이 제조된다. PSA 중합체의 유연성이 너무 큰 경우에는, 이 중합체와 혼합되는 활성 입자의 표면 상에서 이 중합체가 유동하게 되어 합성 구조체의 활성이 저하될 우려가 있다.

PSA 중합체 미립자 결합제로는, 활성 입자의 표면 상에서 과다하게 유동하지 않을 정도의 충분한 강성과 합성 구조체에 소정의 가요성을 부여하기에 충분한 연성, 및 합성 구조체를 함께 유지시키기 위해 충분한 점착성을 가진 물질이 바람직하다. PSA 중합체는 점탄성을 지니기 때문에, 합성 구조체의 제조 과정동안 또는 그 유효 수명 기간동안 PSA가 약간 유동할 수 있다. PSA 중합체가 유동하여 흡착성 활성 입자의 표면을 너무 많이 덮어버리는 경우에는, 활성 입자의 유용한 흡착 활성이 저하될 수 있다. PSA의 유동량은 시간, 온도, 및 점착제의 화학적 조성과 함수 관계에 있다. PSA의 유동을 막기 위한 방법으로는, PSA 중합체의 점탄성을 조절하는 몇 가지 방법, 예를 들어 화학적 가교 결합법, 물리적 가교 결합법, 및 중합체쇄의 경화법을 이용할 수 있다. 화학적 가교 결합법을 이용하는 경우에는, 다중 비닐 단량체(예, 1,6-헥사디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 또는 디비닐 벤젠)와 같은 변성 단량체를 아크릴레이트 PSA 단량체 중합 반응 혼합물에 혼입시켜, 유동이 방지되는 가교결합 망을 형성할 수 있다. 이러한 가교결합 단량체의 사용량(예, 0.01 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%)에 의해 가교결합도가 결정될 것이며, 이러한 가교결합도에 의해 PSA 중합체의 유동량이 결정될 것이다.

물리적 가교결합은, 다른 중합체쇄 상의 화학적 작용기들 사이에 결합 친화력을 발생시킬 수 있는 화학적 작용기를 포함한 고분자 단량체를 중합 반응 혼합물에 첨가함으로써 형성시킬 수 있다. 아크릴레이트 PSA 제제에 사용되어 그러한 물리적 가교결합을 형성할 수 있는 변성 단량체의 종류는, 유리 전이 온도가 높은 아크릴레이트 말단 또는 메타크릴레이트 말단의 고분자 단량체로서, 이 성분은 점착제 공중합체의 일부를 이루게 된다. 사용가능한 각종 유용한 고분자 단량체 및 그 제법은 미국 특허 제3,786,166호(본문에 참고 인용됨)에 기재되어 있다. 특히 유용한 시판되는 고분자 단량체는 상표명

ChemlinkTM 4500로 시판되는 2-폴리스티릴에틸메타크릴레이트이다. 이것의 T_g 는 약 90℃ 이상이며, 분자량은 약 5000 내지 25,000이다. 고분자 단량체를 사용할 경우에는, 총 단량체 100 부당 약 0.1 내지 10 부의 양을 중합 반응 혼합물의 단량체 함유 프리믹스에 첨가한다.

세 경화 과정은, 변성 단량체를 사용하여 PSA 공중합체의 유리 전이 온도를 상승시키는 과정을 수반한다. 유리 전이 온도를 상승시킬 수 있는 아크릴 단량체의 예로는 메틸 메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트 등이 있으며, 이것은 전술한 사타스(Satas)의 문헌 pp. 306~307에 기재되어 있다. 그러나, PSA 중합체의 원하는 물리적 특성을 얻기 위해 사용되는 중합성 단량체로는 고급 비닐 에스테르(예, 비닐 피발레이트, 비닐 네오노노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 2-에틸헥사놀레이트)가 바람직하다.

유동 저항성 PSA 중합체를 제조하기 위한 상기 기술을 사용할 경우, 중합성 단량체 혼합물 중에 함유되는 변성 단량체의 양은, 합성체 구조에 대한 소정의 또는 예상되는 최대 처리 온도에 따라 달라질 수 있다. 유동 저항성이 과다하게 높은 PSA는 통상적으로 점착성이 충분하지 않으므로, 활성 입자를 바람직하게 결합시킬 수 없다. 처리 온도가 보다 높은 경우에는 통상적으로 PSA의 유동 저항이 보다 높아야 하고, 또한 점착체의 결합 강도를 어느 정도 강화시킬 필요가 있으므로, 보다 많은 양의 PSA를 사용하여 구조체를 충분히 결합시킬 필요가 있다. 습식 퇴적 시트를 제조하는데 있어, 100 μm 내지 250 μm 의 활성 탄소를 결합시키는데 바람직한 PSA 미립자의 예는, 전술한 영(Young) 외 다수의 특허에 기술된 중합 방법을 통해 제조된 아크릴 공중합체로서, 이 공중합체의 85 중량%는 이소옥틸 아크릴레이트로 구성되고, 10 중량%는 비닐 피발레이트로 구성되며, 나머지 5 중량%는 메타크릴산으로 구성된다. 이 공중합체 자체는 신규한 것이며, 이 공중합체는, 전술한 바와 같이 활성 입자용 결합제로서 사용하는 방법(이 공중합체를 수성 현탁액 형태로 사용할 경우, PSA 비드의 크기는 8 μm 내지 25 μm 가 바람직함) 이외에도, 미국 특허 제5,292,844호에 기재된 용도와 같이 압출시켜 테이프 배킹 상의 연속 PSA 필름으로 형성시킬 수도 있다.

활성 입자로서 미공성 흡착제 입자를 함유한 본 발명의 투과성 합성 구조체의 용도로는, 공기 및 물 정화 시스템, 보호용 의복, 탈취용 필터 또는 가먼트, 촉매 시스템, 및 이온 교환 시스템 중에서 상기 미공성 흡착 입자가 유용하게 작용하는 용도를 들 수 있다. 특히 바람직한 용도는, 흡착제로서 합성 구조체를 사용하여 공기 정화 호흡기 중에서 공기를 정화시키는 용도이다. 이러한 흡착성 구조체를 사용할 수 있는 일부 독성 가스 또는 증기로는 유기 증기, 산 가스(예, 염화수소, 이산화황, 염소, 황화수소, 및 이산화염소), 암모니아, 메틸 아민, 포름알데히드, 수은 증기, 및 방사능 요오드 화합물이 있다.

실시예

본 발명의 목적 및 잇점은 하기 실시예에서 설명하거나 또는 예시할 것이다. 이들 실시예에 기재된 각종 물질과 재료, 및 이들의 상대량, 특성, 크기, 형태, 용도 및 결과에 의해 본 발명이 제한되어서는 안된다.

실시예 1 내지 5

5개의 다른 각 실험(실시예 1 내지 5)에서는, 전술한 바람직한 현탁 중합법 및 상기 미국 특허 제4,536,440호에 통상 기재된 기술을 사용하여, 본 발명에 있어 활성 입자(예, 호흡기 내에 사용된 활성 탄소)에 대한 결합제로서 유용한 고품의 PSA 아크릴레이트 공중합체 미소 비드를 제조하였다.

각 실험에서는, 응축기, 온도계, 질소 주입구, 모터 작동 교반기, 및 온도 제어 기능이 있는 가열 맨틀이 설치된 1 리터 들이 분할 플라스크에서 현탁 중합 반응을 수행하였다. 먼저 반응 플라스크에, 표 2A 및 표 2B에 제시된 수성 분산액의 성분들을 채워 넣은 후 58℃로 가열하였다. 1시간 동안 교반하고 질소로 세정하면서 분산액 배치를 이 온도로 유지시키고 플라스크 내의 산소를 제거하였다. 이 때 표 2B에 제시된 유상의 프리믹스 재료를 플라스크에 첨가하는 한편, 계속 강력히 교반(700 rpm)하브로써 양호한 현탁액을 얻었다. 중합 반응 전반에 걸쳐 질소로 세정하면서 중합 반응을 계속 수행하였다. 발열이 있는 후에는, 75℃에서 다시 2시간 동안 반응을 수행한 뒤 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 본 발명의 결합제로서 유용한 생성된 PSA 폴리아크릴레이트 중합체의 비드 크기를 측정하여 표 2B에 제시하였다.

표 2.

성분(g):	실시예				
	1	2	3	4	5
수성 분산액:					
물 (탈이온 수)	610	610	695	610	610
메타크릴산	20	25	20	25	25
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
콜로이드 실리카 ^a	4.4	2.5	4.4	2.5	2.5
나트륨 스티렌 설페이트	0	25	24	25	25
폴리(알킬렌옥시) 설페이트 ^b	0	0	3.1	0.32	1.1
유상:					
이소옥틸 아크릴 레이트	432	445	432	445	445
폴리스티릴 고분자 단량체 ^c	13	0	13	0	0
비닐 아세테이트	0	30	0	30	30
이소옥틸 티오글리콜레이트	0.25	0.46	0.25	0.46	0.46
2,2'-아조비스 부티로니트릴 ^d	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
비드 크기(μm)	160	180	20	70	20
^a Nalcoag TM 1042 콜로이드 실리카 ^b Mazon SAM TM 211 계면활성제(탈이온수 중의 임계 미셀 농도 0.09%) ^c Chemlink TM 4500 폴리스티릴 메타크릴레이트 고분자 단량체 ^d Vazo TM 64 개시제					

성분(g):	실시예				
	1	2	3	4	5
나트륨 스티렌 설포네이트	0	25	24	25	25
폴리(알킬렌옥시) 설페이트 ^b	0	0	3.1	0.32	1.1
유상:					
이소옥틸 아크릴 레이트	432	445	432	445	445
폴리스티릴 고분자 단량체 ^c	13	0	13	0	0
비닐 아세테이트	0	30	0	30	30
이소옥틸 티오글리콜레이트	0.25	0.46	0.25	0.46	0.46
2,2'-아조비스 부티로니트릴 ^d	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
비드 크기(μm)	160	180	20	70	20
^a Nalcoag™ 1042 콜로이드 실리카 ^b Mazon SAM™ 211 계면활성제(탈이온수 중의 임계 미셀 농도 0.09%) ^c Chemlink™ 4500 폴리스티릴 메타크릴레이트 고분자 단량체 ^d Vazo™ 64 개시제					

각 실험의 생성물은 중합체 비드의 안정한 현탁액이었다. 비교 실험에서는, 실시예 3에 사용된 Mazon™ SAM 211 계면활성제를 수성 분산액중에 혼입시킨 점을 제외하고는 실시예 1에서와 유사한 방식으로 생성 비드를 응고시켰다.

표 2A 및 표 2B에 제시된 바와 같이, 나트륨 스티렌 설포네이트 및 Mazon™ SAM 211 계면활성제를 병용하면 입자 크기가 보다 작은 PSA 미립자를 얻을 수 있다.

실시예 6 내지 15

실시예 1 내지 5에 사용된 방법 및 장치를 사용하여 10 개의 실험(실시예 6 내지 15)을 수행함으로써, 본 발명의 고품질 폴리아크릴레이트 PSA 중합체 비드(비닐 피발레이트를 함유한 단량체로 제조된 것으로서, 이것의 크기는 약 20 μm 이고 그 조성은 다양함)로 된 안정한 현탁액 배치를 제조하였다. 비드 배치를 제조하는데 사용된 성분 및 그 함량은 표 3A 및 표 3B에 제시한다.

표 3A.

성분(g)	실시예									
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
수성 분산액:										
물 (탈이온 수)	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610
메타크릴산	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
콜로이드 실리카 ^a	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
나트륨 스티렌 설포네이트	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
폴리(알킬렌옥시) 설페이트 ^b	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
유상 (g):										
이소옥틸 아크릴 레이트	445	445	400	445	445	445	445	445	445	445
비닐 아세테이트	0	0	0	30	30	30	30	30	30	30
비닐 피발레이트 ^c	30	50	75	0	0	0	0	0	0	0
이소옥틸 티오글리콜레이트	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
아크릴옥시 프로필 트리에톡시 실란 ^e	0	0	0	0	0.25	0.50	0.75	0	0	0

표 3B.

성분(g)	실시예									
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1,6-헥산 디올 디아크릴레이트	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0.50	0.75
2,2'-아조비스부티 로니트릴 ^c	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
^a Nalcoag™ 1042 콜로이드 실리카 ^b Mazon SAM™ 211 계면활성제(탈이온수 중의 임계 미셀 농도 0.09%) ^c Vazo™ 64 개시제 ^d Vynate™ NEO-5 단량체 ^e Silane™ A174 변성제										

실시예 16 및 17

전술한 방법에 따라, 공단량체인 스티렌 설포네이트 염 및 다른 종의 계면활성제를 CMC 보다 많은 양으로 사용하여 비교적 작은 고휘 PSA 중합체 비드, 즉 크기가 약 7 μ m인 비드를 제조하였다.

표 4에 제시된 성분들을 사용하여 실시예 16 및 17의 현탁액 비드를 제조하기 위해, 유상과 수성 분산액의 혼합물을 Waring™ 혼합기 내에서 균질화시켜 중합용의 수중유 분산액을 제조하였다. 이어서, 각 실험에 있어, 응축기, 온도계, 질소 주입구, 모터 작동 교반기, 및 온도가 제어되는 가열 맨틀이 설치된 2 리터 들이 분할 플라스크에서 현탁 중합반응을 수행하였다. 반응 플라스크에 상기 균질화된 분산액을 채워 넣은 후, 강력히 교반하고(700 rpm) 질소로 세정하면서 58℃로 가열하였다. 이어서 배치를 발열시켰다. 발열 후, 반응 혼합물을 다시 2 시간 동안 75℃로 유지시키고, 실온으로 냉각시키므로써 안정한 비드 현탁액을 제조하였다.

표 4.

	실시에	
	16	17
성분 (g)		
수성 분산액:		
물 (탈이온 수)	610	610
메타크릴산	25	25
산화아연	2.5	2.5
콜로이드 실리카 ^a	2.5	2.5
나트륨 스티렌 설포네이트	25	25
폴리(알킬렌옥시) 설페이트 ^b	1.1	0
나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 ^d	0	1.1
유상(g):		
이소옥틸 아크릴 레이트	445	445
비닐 아세테이트	30	30
이소옥틸 티오글리콜레이트	0.46	0.46
2,2'-아조비스 부티로니트릴 ^c	2.5	2.5
^a Nalcoag™ 1042 콜로이드 실리카		
^b Mazon SAM™ 211 계면활성제(탈이온수 중의 임계 미셀 농도 0.09%)		
^c Vazo™ 64 개시제		
^d Siponate™ DS-10 나트륨 도데실벤젠 설포네이트 계면활성제		

실시에 18

Kuraray™ GC 활성 탄소 200 g을, 실시에 1에 기재된 바와 같이 제조한 PSA 중합체 비드의 현탁액으로부터 얻은 습윤 비드(85%의 고형물 함량) 40 g과 혼합하였다. 이 혼합물이 교반에 의해 혼합되기에 충분한 유체가 될 때까지 물을 첨가하였다. 혼합 후 과량의 물을 제거하였다. 이어서, 이 혼합물을 2개의 동량부로 나누고, 각 부를 팬(20cm x 30cm) 중의 치즈 클로스 조각 상에 손으로 펴 발랐다. 이어서, 이것을 치즈클로스로 된 또다른 층으로 덮고 평탄하게 한 후, 롤링 작업을 통해 약간 압착시키므로써 두께가 약 0.18 인치(4.6 mm)인 시트를 제조하였다. 이 시트는 110℃의 오븐 내에서 밤새 건조시켰다. PSA에 의해 결합된 탄소 입자를 포함하는 생성된 투과성 흡착 시트는 가요성을 지닌에 따라, 실린더 형태로 용이하게 감을 수 있었다.

전술한 흡착성 시트를 사용하여, 착용자의 코와 입 위에 고정되는 도 2에 도시된 바와 같은 개인용 호흡기를 제조하였다. 이 호흡기는, 호흡기 1개당 가요성 흡착 시트를 각각 1 장, 2 장 또는 3 장 구비시켜 제조하였다(이들 시트는 1 장당 중량이 약 30 g임). 이어서 3 층으로 구성된 구조체에 대해 표준 NIOSH 시험 조건(30 CFR 11.162.8 참조)하에 1000 ppm의 CCl₄이 함유된 64 리터/분의 기류하에서 사염화 탄소에 대한 호흡기의 유효 수명을 시험하였다. 3개의 구조체 샘플을 시험한 결과, 이들 샘플의 평균 유효 수명은 51.3 분이었다. 이러한 평균 수명(51.3 분)과 구조체 샘플의 압력 강하도 측정치(20 mm H₂O)는, NIOSH 지침, 즉 50 분의 최소 수명과 40 mm H₂O의 압력 강하도(85 리터/분의 유속 하에 측정)와 비교할 수도 있다.

실시에 19

동일한 PSA 비드와 KurarayTM GG 활성 탄소(16x35 메쉬)를 사용하여 실시예 18에 기재된 바와 같이 4 개의 흡착성 시트를 제조하였다. 이 시트를 건조시킨 후 17.8 cm x 30.5 cm의 크기로 마름질하였다. 이어서, 짧은 쪽을 열 용융 접착제에 의해 서로 접착시켜 71.1 cm 길이의 조각으로 형성시켰다. 이 조각은, 4.4 cm 직경의 슬롯형 튜브 둘레에 감았다. 감긴 튜브의 한쪽 단부를 원반형 알루미늄 캡으로 막은 후 에폭시 접착제에 의해 밀봉시켰다. 나머지 단부도 역시 밀봉시켰으나, 이 단부에는 시험 장비에 부착할 수 있도록 중앙부에 구멍을 형성시켰다. 그러한 투과성 원통형 구조체는 도 6에 도시한다. 85 리터/분의 조건하에 투과성 구조체의 압력 강하도는 3 mm H₂O이었다. 밀착 고정되는 얼굴면이 구비된 전기 호흡기를 특정 조건에 맞춘 상태에서 이 투과성 구조체를 시험하였다. 투과성 구조체의 수명은 115 리터/분 하에 146 분이었다.

실시예 20 내지 23

2 종의 다른 메쉬 크기, 80 x 325 및 40 x 140(100 μ m 및 250 μ m)를 가진 활성 탄소 입자용 결합제로서, 실시예 3에서와 동일한 조성을 갖되 크기가 각기 다른(5 μ m, 20 μ m 및 100 μ m) PSA 중합체 미소 비드를 사용하여 본 발명의 투과성 흡착 시트 세트를 제조하였다. 활성 탄소는, 표면적이 약 1200 m²/g이고, 기공 부피가 0.72 cc/g이고, 요오드 가는 1200 mg/g이며, 평형 사염화탄소 흡착율은 60 중량%였다. 3.5 cm/초의 속도로 유동하는 기류를 시트에 통과시킨 후 시트 양면 상의 기압을 측정하여 그 압력차 또는 압력 강하도를 결정하는 방식으로, 시트의 압력 강하도(기류 저항)를 측정하였다(직경이 5.5 인치(14 cm)인 둥근 시험 장비로 측정). 50%의 상대 습도 하의 25°C 공기와 혼합된 CCl₄ 증기 (50 ppm의 CCl₄를 함유한 기류)를 투과 증기를, 시트의 노출 면(67 cm²)에 대해 16 리터/분의 유속 및 4 cm/초의 면 속도로 통과시키는 방식으로 유효 수명 역시 측정하였다. 유효 수명은, 시트의 노출되지 않은 면 중에 함유된 CCl₄ 농도가 10 ppm에 달하는 시점으로 정의된다. 표 5는 실시예 20 내지 실시예 23의 결과를 요약한 것이다.

표 5.

흡착성 시트의 특성	실시예			
	20	21	22	23
활성 탄소 크기(μ m)	250	100	250	100
PSA의 비드 크기(μ m)	20	20	20	20
활성 탄소 함량(중량%)	90	90	95	95
활성 탄소의 기본 중량(g/m ²)	115	115	115	15
PSA 대 활성 탄소의 입자 개수 비	115	7.3	55	305
활성 탄소 대 PSA의 크기 비	12.5	5	12.5	5
두께(mm)	0.40	0.28	0.66	0.54
밀도(g/cm ³)	0.32	0.46	0.13	0.14
압력 강하도(mm/H ₂ O) :				
1 층 구조체	0.23	0.39	0.16	0.20
2 층 구조체	0.49	1.35	0.35	0.96
3 층 구조체	0.72	1.74	0.51	1.16
4 층 구조체	0.98	2.70	0.70	1.42
유효 수명(분):				
1 층 구조체	3.4	4.9	5.0	4.4
2 층 구조체	11.2	14.4	10.6	17.3
3 층 구조체	19.3	24.8	22.3	23.9
4 층 구조체	25.9	36.1	38.5	35.8

표 5의 데이터에 의하면, 크기가 보다 큰 활성 탄소 입자를 사용하고/또는 PSA를 보다 적은 양으로 사용하면 흡착성 시트에 걸친 압력 강하도가 보다 낮다는 것을 알 수 있다. 5 μ m 및 100 μ m 크기의 PSA 비드를 사용하여도 역시 유사한 합성 시트가 제조되었다. 활성 탄소를 상기와 동일한 중량%와 크기로 사용하고, 100 μ m의 PSA 비드를 사용하여 제조한 시트에서는 탄소 입자가 적소에 잘 보유되지 않았는데, 이는 탄소 입자 대 PSA 입자의 비가 크기 때문인 것으로 추정된다. 역으로, 5 μ m의 PSA 입자를 사용하는 경우에는, 흡착성 시트가 매우 약하여 부서지기 쉬웠으며, 시트 조각이 칩핑(chipping) 페인트와 같이 벗겨졌다. 이러한 데이터에 의하면, 활성 탄소 입자 대 PSA 비드의 크기 비의 양호한 범위는 약 5 내지 50 이고, 특히 이 실시예에 제시된 바와 같이 5 내지 12.5임을 알 수 있다.

표 5에 제시된 실시예 20 내지 23의 유효 수명 대 압력 강하도 데이터의 구성을 살펴보면, 보다 작은 입자 크기를 가진 활성 탄소를 사용할 경우 유사한 중량의 흡착 시트에 비해 압력 강하도가 보다 높으나, 유효 수명은 입자 크기에 의해 덜 영향을 받으므로, 보다 큰 입자 크기를 가진 활성 탄소는 유효 수명(SL) 대 압력 강하도(PD)의 비로서 지시되는 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, PSA 비드를 소량 사용하면 보다 우수한 성능(즉, 보다 높은 SL/PD 비)을 제공할 수 있다.

실시예 24 내지 33

활성 탄소 입자를 결합시키기 위해 실시예 6 내지 15의 PSA 중합체 비드를 사용하여 습식 퇴적법에 의해 본 발명의 또 다른 투과성 흡착 시트도 제조하였다. 이들 시트는, 실시예 20 내지 23에 사용된 것과 동일한 활성 탄소(250 μm 의 크기)를 사용하여 제조하였으며, 탄소 기본 중량이 230 g/m²이 되고 활성 탄소 함량이 95 중량%가 되도록 제조하였다. 이 흡착 시트 세트의 특징 및 특성은 표 6에 제시한다.

표 6의 데이터에 의하면, PSA 제제를 조절하여 접착제의 유동량을 줄일 수 있고, 이로써 활성 탄소의 피복 면적을 줄여 합성체의 효율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 접착제가 10%의 Vynate Neo-5 단량체를 함유하는 경우, 이 합성체는 SL/PD 및 SL/BW가 각각 85% 이상 및 50% 이상으로서, Vynate Neo-5 단량체를 함유하지 않은 접착제를 사용하여 제조한 유사 시트에 비해 모두 우수하였다. Vynate Neo-5 단량체는, PSA 중합체 골격을 경화시켜 시트 건조 기간 동안 이들 중합체가 유동하는 것을 억제하는 것으로 나타났다. 다른 PSA 변성제, 즉 Silane A174 및 헥산 디올 디아크릴레이트는 화학적 가교결합을 형성함에 따라 접착제의 유동을 방지하는 것으로 나타났다. 이들 가교결합제 중에서도, 실란은 0.15 중량%의 함량하에 높은 SL/PD 비를 제공하였다. 10 중량%의 Vynate Neo-5 단량체와 0.15 중량%의 헥산 디올 디아크릴레이트를 함께 함유한 경우에는, 10 중량%의 Vynate Neo-5 단량체만을 함유한 경우에 비해 그다지 향상된 결과가 나타나지 않았다.

표 6.

	실시예									
	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
PSA 비드:										
원료 예	9	6	7	8	10	11	12	13	14	15
Vynate NEO-5 함량(중량%)	0	6	10	15	0	0	0	0	0	0
Silane A 174 함량(중량%)	0	0	0	0	0.05	0.10	0.15	0	0	0
헥산 디올 디아크릴레이트 함량(중량%)	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0.10	0.15
시트:										
압력 강하도(mmH ₂ O)	0.64	0.51	0.52	0.50	0.56	0.59	0.54	0.58	0.52	0.55
유효 수명(분)	22.5	26.0	34.2	23.2	23.6	16.7	27.6	17.0	13.9	22.1
SL/PD	35.1	51.0	65.8	46.4	42.1	28.3	51.1	29.3	26.7	40.2
10 x SL/BW	9.8	11.3	14.9	10.1	10.3	7.3	12.0	7.4	6.0	9.6

실시예 34 및 35

알루미나 입자, 즉 알루미나 분말(> 93.5% Al₂O₃)용 결합제로서, 론-폴렌사에서 "활성 알루미나 등급 D"로서 시판하는 실시예 1의 PSA 비드(평균 크기 약 250 μm)를 20 중량% 사용하여 습식 퇴적법을 통해 역시 본 발명의 흡착 시트를 제조하였다. 이 추가의 흡착 시트의 특징 및 특성은 표 7에 제시하였으며, 이 시트의 유효 수명은, 30 CFR 11.150에 기재된 NIOSH 시험법에 따라 이 시트에 대해 불화 수소 증기를 쏘이는 방식으로 측정하였다. 이 시트는 NIOSH 시험의 요구 조건에 부합되었다.

표 7.

	실시예	
	34	35
PSA 비드 크기(μm)	100	20
알루미나 기본 중량(g/m^3)	325	325
시트의 압력 강하도($\text{mm}/\text{H}_2\text{O}$)	1.35	5.96
이층 구조 시트의 유효 수명(분)	42	101

실시예 36 내지 38

1.3 cm 길이, 1.5 데니어의 레이온 섬유, 실시예 1의 PSA 중합체 비드, 및 활성 탄소(250 μm 크기)의 혼합물을 사용하여 습식 퇴적법을 통해 또다른 흡착 시트 세트를 제조하였다. 이 추가의 흡착 시트 세트의 특징 및 특성은 표 8에 제시한다. 이들 실시예의 합성 시트에는 섬유를 첨가하였기 때문에, 이들 시트는 지지 스크림을 사용하지 않고도 습윤 상태로 취급할 수 있었다. 섬유 함량을 높이면, 시트의 밀도가 저하되는 한편 압력 강하도는 일정하게 유지되었다.

표 8.

	실시예		
	36	37	38
활성 탄소의 기본 중량(g/m^3)	160	160	160
활성 탄소 함량(중량%)	85	85	85
PSA 비드 함량(중량%)	5	7.5	10
레이온 섬유의 함량(중량%)	10	7.5	5
시트 두께(mm)	0.75	0.71	0.62
시트의 압력 강하도(mmH_2O)	0.22	0.21	0.21
시트 밀도(g/cm^3)	0.25	0.27	0.31

실시예 39 내지 43

실시예 7의 PSA 중합체 및 각기 다른 양의 활성 탄소를 사용하여 습식 퇴적법에 의해 또다른 흡착 시트 세트를 제조하였다. 이 시트의 특성 및 특징은 표 9에 제시한다.

표 9.

	실시예				
	39	40	41	42	43
활성 탄소 함량(중량%)	90	90	95	95	92.5
활성 탄소의 기본 중량(g/m^3)	115	230	115	230	172.5
시트의 압력 강하도($\text{mm H}_2\text{O}$)	0.14	0.39	0.14	0.40	0.30
유효 수명(분)	9	35	7	45	29
SL/PD	65	90	51	113	97
100 x SL/BW	8	15	6	20	17

표 9의 데이터를 통해, 접착제의 조성, 접착제의 입자 크기, 활성 탄소의 입자 크기 및 처리 조건을 특정 조합하면 우수한 유효 수명 및 압력 강하 특성이 얻어짐을 알 수 있다. 이들 시트는 상당한 가요성을 지니고, 영 모듈러스가 약 1000 Kpa이고, 두께가 0.5 내지 1.0 mm이었으며, 탄소가 거의 손실되지 않고도 접힐 수 있는 충분한 물리적 강도를 가졌다.

실시예 44

엷지러진 기름을 흡착시키는 데 사용되는 점토 흡착제(팽창된 하소 점토 과립 제품인 "Ultrasorb"로서 시판)를 활성 입자로서 사용하여 본 발명의 흡착성 시트를 제조하였다. 이 점토 과립 200 g을 물 947 g 및 실시예 1에 기재된 바대로 제조한 PSA 비드 수성 분산액(50%의 고형물 함량)을 혼합하였다. 생성된 혼합물은 교반하여 PSA 비드가 균일하게 분산되도록 하였다. 이어서, 이 혼합물을 여과하여 유리 수를 제거하였다. 이로써 생성된 혼합 과립과 PSA 비드로 이루어진 습윤 슬러리는, 장방형 유리 트레이 내에 배치된 치즈클로스 시트 상에 균일하게 도포하였다. 이 트레이는 110°C의 오븐에 넣고 밤새 건조시켰다. 시트의 순수한 건조 중량은 233 g이었다.

이 시트의 샘플은 ASTM 시험 F726에 따라 흡착도에 대해 시험하였다. 산출된 시험 데이터는 표 10에 제시한다. 2 분 침지 및 2 분 배수 순서를 사용하였다. 액체로는 광유를 사용하였다.

표 10.

샘플	시트의 건조 중량(g)	흡착된 광유량(g)	흡착비(g/g)
44a	52.8	54.7	1.0
44b	54.0	53.7	1.0

이 데이터를 통해, 시트는 자체 중량 정도의 오일을 흡착한다는 점을 알 수 있다. 이 시트는, 예를 들어 주차된 차에서 흘러나온 오일을 흡착하는데 사용할 수 있으며, 누출된 오일 상에 뿌려진 흐트러진 흡착 과립에 비해 세정 작업을 훨씬 용이하게 수행할 수 있다.

실시예 45

실시예 1에서와 같이 PSA 중합체 비드 현탁액을 제조하되, 이 중합체의 반복 단위 중 96%는 이소옥틸아크릴레이트로부터 유도되고, 4%는 메타크릴산으로부터 유도된 것이었다. 또한, 0.06%의 이소옥틸티오글리콜레이트를 중합 반응 혼합물에 첨가함에 따라 보다 유연하고 가요성이 보다 큰 비드를 제조하였다. 또한, 0.5%의 Santanox R 3급 페놀 산화방지제도 첨가하였다. 생성된 비드는 직경이 약 100 마이크로미터였다. 이어서, 30 x 70 메쉬의 KurarayTMGC 활성 탄소(250 g)를, 본문에 참고 인용된 미국 특허 제5,344,636호(애블러)의 실시예 6에 기재된 바와 같이 아연 아세테이트 및 탄산 칼륨 중에 순서대로 침지시켰다. 탄산 칼륨 침지물에는 50g의 습윤 PSA 비드를 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고 여과한 후 2부로 나누어 건조시켰다. 시트는 실시예 18에 기재된 방식대로 제조하였다. 2층 구조로 된 2개의 시트(각 중량 62g)는 상기 '636호 특허에 기재된 조건 하에서 HCN에 대해 시험하였다. 2 층 구조의 경우 유효 수명은 101.5 분이였다.

실시예 46

활성 탄소 100 g을, 실시예 1에서와 같이 제조한 PSA 비드 수성 분산액 20 g(85 중량%의 비휘발성 고형물)과 혼합하였다. 이 혼합물이 용이하게 교반되고 혼합될 때까지 여기에 물을 첨가하였다. 생성된 혼합물은 치즈클로스를 통해 여과하고 유리판에 도포한 후 110°C의 오븐 내에서 밤새 건조시켰다. 건조시킨 후, 자체 지지 시트 형태의 합성 시트를 유리 판에서 꺼내었다. 이 시트(100 g)를 소편으로 분쇄하여 3 인치 x 2 인치(7.5 cm x 5 cm) 크기의 원통형 주형에 넣고 30 분동안 압착시켰다. PSA에 의해 결합된 활성 탄소로 이루어진 응집성 실린더, 및 동일한 방식으로 제조한 또다른 실린더를, NIOSH 방법 30 CFR 11.162.8에 따라 CCl₄에 대한 유기 증기 필터로서의 기능 면에서 시험하였다. 32 리터/분 하에 1000 ppm의 CCl₄로 처리했을 때, 2개 실린더의 유효 수명은 약 160 분이였다. 흡착 데이터로는, 충전도 또는 채널링(channeling) 기능이 저조할 것이라는 징후는 없었다.

본 발명은 그 영역 및 기술 사상으로로부터 벗어나지 않는 한 다양하게 변경 및 수정할 수 있음을 당업자들은 명백히 알 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

감압 접착성 중합체 미립자 및 이들에 의해 서로 결합된 활성 입자를 포함하는 투과성 합성 구조체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자가 활성 입자에 비해 크기가 작은 것이 특징인 구조체.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자의 크기가 1 μm 내지 1000 μm인 것이 특징인 구조체.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자가 가요성 합성 구조체 중의 활성 입자들을 서로 접착시키기에 충분한 양으로 활성 입자 중에 분산되어 있는 것이 특징인 구조체.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자가 고휘도 폴리아크릴레이트 비드인 것이 특징인 구조체.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자가, 1개 내지 14개의 탄소 원자를 함유한 비 3차 알코올의 아크릴산 에스테르와 극성 단량체로부터 유도된 것을 포함하는 반복 단위를 가진 공중합체로 제조된 것임이 특징인 구조체.

청구항 7.

제6항에 있어서, 반복 단위가 비닐 아세테이트로부터 유도된 것을 더 포함하는 것이 특징인 구조체.

청구항 8.

제6항에 있어서, 반복 단위가 식 $\text{CH}_2=\text{CHOCR}$ [식 중, R은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬임]의 고급 비닐 에스테르, 스티렌 설포네이트 염, 다중 비닐 단량체, 및 α, β -에틸렌계 불포화 폴리(알킬렌옥시)설포네이트 중 1 종 이상으로부터 유도된 것을 더 포함하는 것이 특징인 구조체.

청구항 9.

제6항에 있어서, 반복 단위가 식 $\text{CH}_2=\text{CHOCR}$ [식 중, R은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬임]의 비닐 에스테르 및 스티렌 설포네이트 염으로부터 유도된 것을 더 포함하는 것이 특징인 구조체.

청구항 10.

제1항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자가 이소옥틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 비닐 피발레이트, 및 스티렌 설포네이트의 나트륨 염으로부터 유도된 것을 포함하는 반복 단위를 가진 공중합체인 것이 특징인 구조체.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 활성 입자가 활성 탄소, 화학 처리된 활성 탄소, 알루미나 흡착제, 점토 흡착제, 또는 이들의 조합물인 것이 특징인 구조체.

청구항 12.

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유 입자를 더 포함하는 것이 특징인 구조체.

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 있어서, 시트 형태인 것이 특징인 구조체.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 있어서, 시트 형태이고, 보강 시트를 더 포함하는 것이 특징인 구조체.

청구항 15.

제1항 또는 제2항에 있어서, 원통형, 원반형 또는 컵 형태인 것이 특징인 구조체.

청구항 16.

제1항 또는 제2항의 구조체를 필터로서 구비하고 있는 공기 정화 수단.

청구항 17.

제1항 또는 제2항의 구조체를 필터로서 구비하고 있는 호흡기.

청구항 18.

활성 입자가 점토 흡착제를 포함하는 제1항 또는 제2항의 구조체를 구비하고 있는 흡유(oil sorbent) 수단.

청구항 19.

활성 입자를 감압 접착성 중합체 미립자와 혼합하는 단계, 및

생성된 미립자 혼합물을 제1항의 구조체 형태로 성형한 후 결합시키는 단계를 포함하는 제1항의 구조체의 제조 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 성형 단계는, 상기 혼합물을 주형하고 이 주형된 혼합물을 건조시키는 방식으로 수행하는 것이 특징인 방법.

청구항 21.

제19항에 있어서, 성형 단계는, 상기 혼합물을 기재 상에 코팅한 후, 생성된 코팅을 건조시켜 시트를 형성시키는 방식으로 수행하는 것이 특징인 방법.

청구항 22.

원치 않는 성분을 함유한 유체를 제1항 또는 제2항의 구조체에 통과시키는 것이 특징인 상기 유체의 정화 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 유체가 가스인 것이 특징인 방법.

청구항 24.

금속 양이온을 함유한 현탁액 안정화제 변성제와, 1개 내지 14개의 탄소 원자를 함유한 비 3차 알코올의 아크릴산 에스테르, 극성 단량체, 및 식 $\text{CH}_2=\text{CHOO}\text{CR}$ [식 중, R은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬임]의 고급 비닐 에스테르를 포함하는 공단량체와의 수성 혼합물을 현탁 중합시키는 것이 특징인 감압 접착성 중합체 미립자의 제조 방법,

청구항 25.

제24항에 있어서, 고급 비닐 에스테르가 비닐 피발레이트인 것이 특징인 방법.

청구항 26.

제24항 또는 제25항에 있어서, 수성 혼합물이 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 및 이들의 조합물로 구성된 군 중에서 선택된 다중 비닐 단량체를 더 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 27.

1개 내지 14개의 탄소원자를 함유한 비 3차 알콜의 아크릴산 에스테르, 극성 단량체, 스티렌 설포네이트 염, 및 임계 미셀 농도 보다 많은 양의 계면 활성제를 포함하는 수성 혼합물을 현탁 중합시키는 것이 특징인 감압 접착성 중합체 미립자의 제조 방법.

청구항 28.

제27항에 있어서, 수성 혼합물을 중합시키기 전에 균질화시키는 것이 특징인 방법.

청구항 29.

제27항 또는 제28항에 있어서, 수성 혼합물이 다중 비닐 단량체를 더 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 30.

제29항에 있어서, 다중 비닐 단량체가 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 및 이들의 조합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 31.

(a) 금속 양이온을 함유한 현탁액 안정화 변성제, 및

(b) 1개 내지 14개의 탄소 원자를 함유한 비 3차 알콜의 아크릴산 에스테르, 극성 단량체, 및 식 $\text{CH}_2=\text{CHOO}(\text{CR})$ [식 중, R은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬임]의 고급 비닐 에스테르로 제조된 공중합체

를 포함하는 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 32.

제31항에 있어서, 비닐 에스테르가 비닐 피발레이트인 것이 특징인 중합체 미립자.

청구항 33.

제31항에 있어서, 공중합체가 다중 비닐 단량체를 더 포함하는 성분들로 제조된 것이 특징인 중합체 미립자,

청구항 34.

제31항 내지 제33항 중 어느 하나의 항에 있어서, 크기가 1 μm 내지 1000 μm 인 것이 특징인 중합체 미립자.

청구항 35.

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항의 미립자를 함유하는 수성 분산액.

청구항 36.

제31항 내지 제33항 중 어느 하나의 항에 있어서, 크기가 5 μm 내지 50 μm 인 것이 특징인 중합체 미립자.

청구항 37.

제27항 또는 제28항의 방법에 의해 제조된, 크기가 10 μm 내지 100 μm 인 것이 특징인 감압 접착성 미립자.

청구항 38.

(a) 1개 내지 14개의 탄소 원자를 함유한 비 3차 알콜의 아크릴산 에스테르,

(b) 극성 단량체,

(c) 스티렌 설포네이트 염, 및

(d) 임계 미셀 농도보다 많은 양의 계면 활성제

를 포함하는 수성 혼합물을 현탁 중합시켜 제조할 수 있는 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 39.

제38항에 있어서, 크기가 1 μm 내지 100 μm 인 비드 형태인 것이 특징인 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 40.

제38항에 있어서, 크기가 1 μm 내지 10 μm 인 비드 형태인 것이 특징인 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 41.

제38항 내지 제40항 중 어느 하나의 항에 있어서, 수성 혼합물이 다중 비닐 단량체를 더 포함하는 것이 특징인 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 42.

제41항에 있어서, 다중 비닐 단량체가 1,6-헥사디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 및 이들의 조합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 특징인 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 43.

제38항 내지 제40항 중 어느 하나의 항에 있어서, 수성 혼합물이 식 $\text{CH}_2=\text{CHOCR}$ [식 중, R은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임]의 고급 비닐 에스테르를 더 포함하는 것이 특징인 감압 접착성 폴리아크릴레이트 중합체 미립자.

청구항 44.

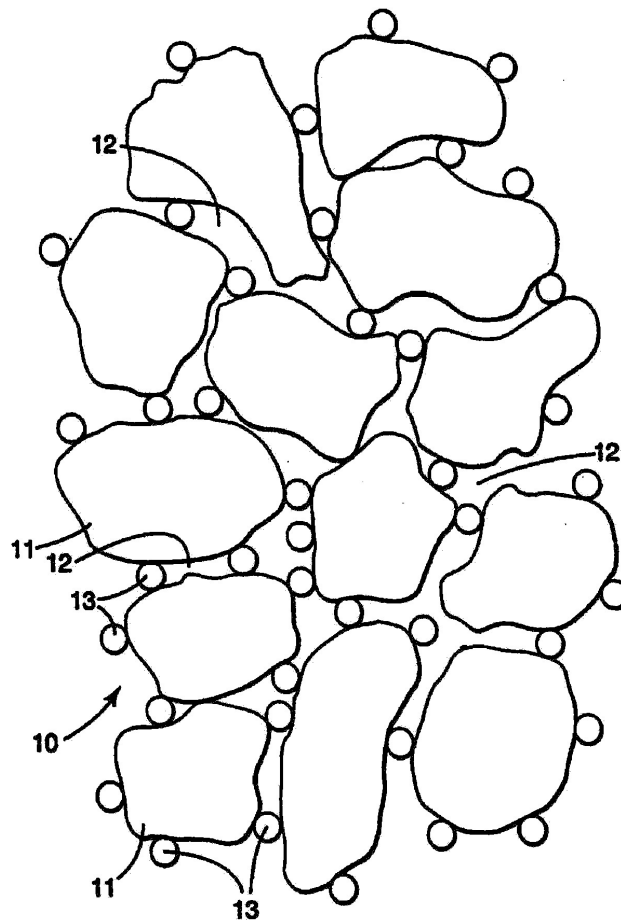
제1항에 있어서, 상기 활성 입자는, 이 활성 입자가 가요성 합성 구조체에서 함께 결합하기에 충분한 양으로 감압 접착성 중합체 미립자가 활성 입자 중에 분포하도록 감압 접착성 중합체 미립자와의 포인트 접촉 또는 스폿 결합에 의해 함께 결합한 미립자의 괴상체 또는 응집체 형태인 것인 투과성 합성 구조체,

청구항 45.

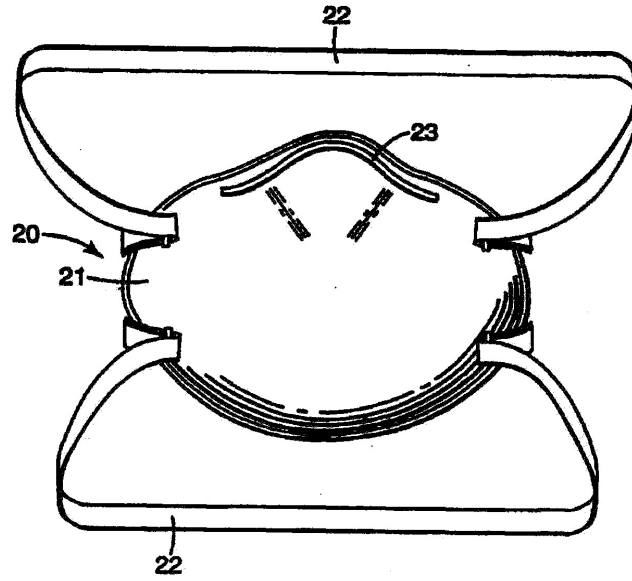
제44항에 있어서, 감압 접착성 중합체 미립자의 크기가 1 μm 내지 2000 μm 인 투과성 합성 구조체.

도면

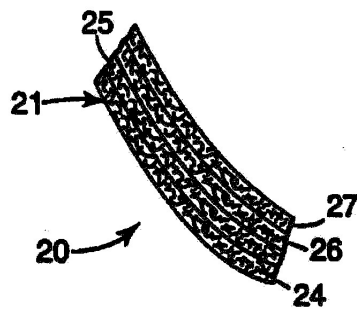
도면1



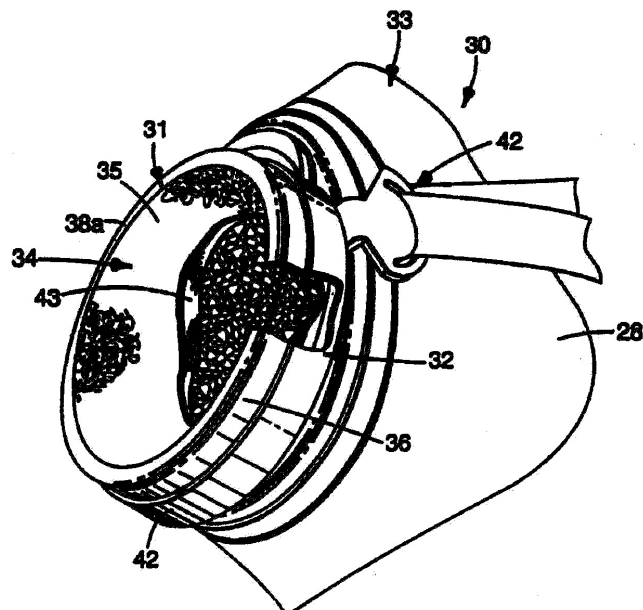
도면2



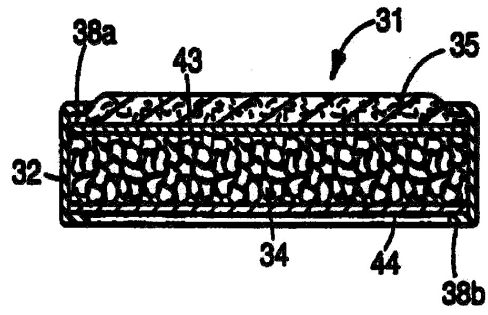
도면3



도면4



도면5



도면6

