

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4250753号  
(P4250753)

(45) 発行日 平成21年4月8日 (2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日 (2009.1.30)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 20/28 (2006.01)

A 6 2 B 23/02 (2006.01)

A 6 2 D 9/00 (2006.01)

C O 8 J 5/12 (2006.01)

C O 9 J 133/08 (2006.01)

B O 1 J 20/28 A

A 6 2 B 23/02

A 6 2 D 9/00

C O 8 J 5/12

C O 9 J 133/08

請求項の数 6 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平9-521327  
 (86) (22) 出願日 平成8年11月26日 (1996.11.26)  
 (65) 公表番号 特表2000-502281 (P2000-502281A)  
 (43) 公表日 平成12年2月29日 (2000.2.29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/018938  
 (87) 国際公開番号 W01997/020628  
 (87) 国際公開日 平成9年6月12日 (1997.6.12)  
 審査請求日 平成15年11月25日 (2003.11.25)  
 (31) 優先権主張番号 08/568,625  
 (32) 優先日 平成7年12月7日 (1995.12.7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セントポール, スリーエム セ  
 ンター

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 吉田 維夫

(74) 代理人

弁理士 戸田 利雄

(74) 代理人

弁理士 西山 雅也

(74) 代理人

弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤ポリマー微小粒子で結合された活性粒子からなる透過性の、形作られた構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感圧接着剤ポリマー微小粒子で互いに結合された活性粒子を含む流動物透過性複合材構造物。

【請求項 2】

前記接着剤ポリマー微小粒子のサイズが前記活性粒子のサイズよりも小さい、請求項 1 記載の構造物。

【請求項 3】

前記接着剤ポリマー微小粒子のサイズが 1 ~ 1000  $\mu$  m である、請求項 1 記載の構造物。

【請求項 4】

前記接着剤ポリマー微小粒子が、可撓性複合材構造物中で前記活性粒子を一体として接着するほど十分な量で前記活性粒子中に分布している、請求項 1 記載の構造物。

【請求項 5】

請求項 1 記載の構造物をフィルターとして有する空気清浄手段。

【請求項 6】

請求項 1 記載の構造物をフィルターとして有するレスピレータ。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ポリマー結合剤で結合された微細孔吸収吸着剤粒子を含有する透過性構造物に関する。別の態様において、本発明は、結合された微細孔吸収吸着剤粒子を含有する透過性ベッドまたはシートを含む、保護用顔面マスクまたはガスマスクなどのレスピレータに関する

。さらに別の態様において、本発明は感圧接着剤（PSA）ポリマーおよびその粒子またはビーズ、並びにPSAを製造する方法および使用する方法に関する。

多数の有用な製品および方法は、流動物から成分を吸収吸着（吸着または吸収）することにより、流動物と相互作用する活性な、または機能的な粒子材料を使用している。このような製品の例は、職場で吸い込まれる空気を清浄化する微細孔吸収吸着剤を含有する労働者用レスピレータである；他の例は水清浄化システム、触媒システム、ドラッグデリバリーシステムおよびイオン交換樹脂である。

吸収吸着特性を有する活性または機能的粒子である活性炭は、空気を濾過して、毒ガス、産業用化学物質、溶剤および有臭化合物等の種々の有毒蒸気から人を保護するために、広範に使用される。活性炭は、例えば石炭またはやし殻から誘導され、粉末、顆粒および形状作られた製品の形状に製造され得る。活性炭は、ガスマスクのように個別のキャニスターまたはパッドの中に使用される。市販の活性炭製品の重要な特性は、その粒子サイズ並びにその孔構造に関する特性を含む。（カーク・オスマー エンサイクロペディア オブ ケミカルテクノロジー（Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology）、第4版、ジョン・イー・ウィリー（John E. Wiley）およびサンズ（Sons）、1992年4巻「活性炭」、1015～1037ページ）

米国労働安全保健基準局（U.S. Occupational Safety and Health Administration）は、職場の危険に曝される可能性のある労働者のためのレスピレータの使用に関する「11項目の指令（Eleven Commandments）」を公布した（連邦規則29条、1910部.134（b）、最小限の呼吸保護計画に関する要件（Requirements of a minimal respirator program））。このような要件に準じて承認された市販のレスピレータ製品のいくつかは、例えば3M社（3M Company）の製品便覧70-0701-5436-7（535）BEおよび70-0701-5436-7（675）11並びにスコットアビエーション社（Scott Aviation Company）のH/S5666 8/93に記載されている。

米国特許第5,078,132号（ブラウン（Braun）ら）は、間隔をおいて配置された吸着剤顆粒を含有し、ポリウレタンの粒子を含む所与の接着性結合剤粒子により互いに結合された有孔結合構造物を備えるレスピレータについて記載している。米国特許第5,078,132号に参考文献として引用されている米国特許第4,061,807号（シェイラー（Shaller）ら）および同第4,664,683号（デゲン（Degen）ら）は、活性炭などの吸着剤顆粒または粒子の混合物から製造され、ポリアクリレートなどの所与の粒子状有機ポリマー結合剤により一体として結合されるか、または不動化された、自己持続または自己支持有孔吸着体について記載している。

活性炭に加えて、気体および液体流動物中の成分を分離し、この流動物を清浄化するために有用な他の有孔吸着剤構造物がある。他の有孔吸着構造物の例には、シリカゲル（最初は第一次世界大戦中にガスマスク中に使用されるために開発されたと思われる材料）および活性アルミナ（このようなガスマスク中のシリカゲルより優れていることが証明された）が挙げられる。他の吸収吸着剤は結晶アルミノシリケートまたはゼオライトおよびモレキュラーシーブ吸着剤（マクロ細孔小粒に形成される）である（ルスベン・ディー・エム（Ruthven D.M.）、吸着の原理と吸着方法（Principles of Adsorption and Adsorption Processes）、ジョン・ウィレイ・アンド・サンズ（John Wiley and Sons）、1～28ページ）。産業界における多数の吸着工程では、吸着剤は充填カラム内で流動層と接触される。粒子サイズ、流動速度およびベッド寸法のような変数が圧力低下に影響を与え、この工程の経済性に重要な影響を与える（ルスベン（Ruthven）、上記、206ページ）。

活性粒子も布に組み入れられ、活性粒子を含有するシートを形成している。米国特許第3,971,373号（ブローン（Braun））は、活性炭粒子などの粒子を添加したメルトブローン微小繊維ウェブを含む、自己支持的で、耐久性があり、可撓性で、適合性で

10

20

30

40

50

、圧力低下が小さく、有孔性のシート製品について記載している。米国特許第4,433,024号(エイアン(E i a n))および同第4,868,032号(エイアン(E i a n)ら)は、メルトブローン繊維および同繊維に分散させた吸収吸着剤粒子からなる繊維ウェブについて記載している。米国特許第4,677,019号(フォン ブルーシャー(v o n B l u c h e r))は、活性炭のような粒子とポリウレタン、ポリアクリレートまたはエラストマーなどの液状ポリマー結合剤との水性分散物をキャリア布に噴霧し、乾燥する方法について記載している。米国特許第4,904,343号(ギグリア(G i g l i a)ら)は、活性炭粒子と微小繊維化したアクリル繊維との水性懸濁物を使用して透過性布を製造するウェットレイド方法について記載している。活性粒子を使用する他の物品の例は、米国特許第5,124,177号(カスマルク ジュニア(K a s m a r k , J r)ら)、同第4,510,193号(ブルーシャー(B l u c h e r)ら)および同第4,296,166号(オギノ(O g i n o))に記載されている。

10

米国特許第4,000,236号(レッドファーン(R e d f a r n)ら)は、例えば水溶性ヒドロキシプロピルメチルセルロースまたは水不溶性ポリビニルホルマルのようなポリマーにより一体として結合された活性炭粒子の、集塊、結合され、好ましくは成形された塊を形成する方法について記載している。無作為に配置され、結合されていない炭素粒子の塊に溶剤(例えば、水)を透過させてから流しだすことにより、ポリマーを接着性にした。

米国特許第4,220,553号(クラウズ(K r a u s e))は、冷却液を濾過し、乾燥するための有孔ブロックを製造する方法について記載している。この方法は、フェノール樹脂結合剤およびポリウレタン樹脂結合剤の溶液と活性吸着剤との混合物をブロックに成形するステップと、アルカリガスをブロックに通して樹脂を硬化するステップと、空気をブロックに通すことにより気体を清浄化するステップと、ブロックを乾燥して結合剤のための溶剤を排除するステップに関係する。

20

水性媒体に懸濁させたポリマー小粒子は懸濁重合により調製され得る。(カーク・オスマー エンサイクロペディア オブ ケミカルテクノロジー(K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y)、第4版、ジョン・イー( J o h n E . ) & サンズ( S o n s )、1982年18巻、742~743ページ。)懸濁重合により製造される粒子は、一般に直径が約0.1~1mmの次数である。米国特許第3,691,140号(シルバー(S i l v e r))、同第4,166,152号(ベイカー(B a k e r)ら)、同第4,786,696号(ボネル(B o h n e l))、同第5,045,569号(デルガド(D e l a g a d o))、同第4,833,179号(ヤング(Y o u n g)ら)、同第4,952,650号(ヤング(Y o u n g)ら)、同第5,292,844号(ヤング(Y o u n g)ら)および5,374,698(ヤング(Y o u n g)ら)並びに公開されたPCT出願番号WO94/13751号は、懸濁重合方法により製造された本質的に粘着性または感圧接着剤アクリレートポリマーの粒子について記載している。

30

一態様において、本発明は、空気などの気体または蒸気を濾過して望ましくない気体成分を除去するために、例えばフィルター、マスクまたはレスピレータとして使用され得る、透過性で、自己支持的で、形作られた構造物を提供する。構造物は、活性粒子の塊中に分布された感圧接着剤ポリマー微小粒子で一体として結合された、例えば活性炭、シリカゲルまたはアルミナ顆粒などの吸収吸着剤のような活性な(または機能的な)粒子の塊または凝集体を含有する。結合剤は粒子の間、すなわち活性粒子と接着剤微小粒子との間に作用するので、結合剤は活性粒子上の接着剤の被覆となるではなく、両粒子の表面が非常に接近して局部または点で互いに触れ合う、または接触する局部結合または点接触となる。このように、結合された活性粒子の表面は、かなりまたは本質的に結合接着剤粒子に曝されているか、または結合接着剤粒子が存在せず、曝されている表面は複合材構造物中のほとんど全てのまたは本質的に全ての開いた隙間を規定し、複合材構造物を透過性にする。また、結合された構造物は、結合剤、すなわちP S Aポリマーの粘弾性または弾性のため、(強固ではなく)可撓性であり、そのため適合性である。P S Aポリマー微小粒子は

40

50

、好ましくはサイズが活性粒子より小さく、好ましくは、一体化され、可撓性で、自己支持的で、透過性で、微細孔を有する複合材構造物中で一体として粒子を接着するほどの少量で活性粒子中に分布または分散される。

本発明の透過性構造物の好ましい実施態様は、感圧接着剤、ポリアクリレートポリマー、固形微小ビーズなどの固形P S Aポリマー微小粒子により一体として結合された、活性炭またはアルミナなどの有孔吸着剤顆粒の塊の凝集体を含む、または該凝集体からなる、または本質的に該凝集体からなる可撓性シート形状であり、球形であってもよい。可撓性シートは折り曲げられた、または適合可能なカップ様形状に形成されることが可能で、オープンまたは有孔の不織繊維または織繊維シートの間に配置されることができ、この組み立て体は、人の口と鼻とを覆うように調整され、例えばベンゼンまたはトルエン溶剤のような気体の危険または毒性の物質で汚染された職場の空気を清浄化するため、例えばハーフマスク濾過手段またはレスピレータとして使用される。可撓性シートは、積層されて、例えば、チーズクロスなどのオープン織布または不織布のスクリムのような補強シートに形成されることも可能である。

別の態様において、本発明は空気清浄フィルターとして、円筒形状、ディスク形状または他の形作られた形状の上記透過性構造物を含有し、危険な気体または蒸気が存在する職場で働く労働者の呼吸保護となるキャニスター様レスピレータを含む。

本発明の別の態様において、活性粒子とP S Aポリマー微小粒子（好ましくは水性分散物）とを混合するステップと、（例えば、得られた混合物を成形することにより）形作るステップと、ハーフマスクレスピレータとして使用するためのシート状、または空気清浄用レスピレータのキャニスター内に挿入するため、または部屋もしくは空間の空気清浄装置などの空気清浄手段のフィルターとして、または流出油を清浄するために使用される粗紡もしくはブーム形状での油吸着手段として使用されるための円筒形状、ディスク形状もしくは他の形状などの好ましい形状に混合した粒子を（例えば、加熱もしくは乾燥することにより）結合するステップを含む、透過性構造物を製造する方法が提供される。

別の態様において、本発明は流動物を清浄化して、望ましくない成分を除去する方法を提供する。この方法は、上記の透過性複合材構造物に流動物を通すステップを含む。

さらに別の態様において、本発明は、新規P S Aアクリレートポリマーまたはポリアクリレート製品および例えば、微細孔吸着剤などの粒子を結合し、透過性で、形作られた構造物を形成するために有用である例えばビーズ形状の微小粒子を提供し、該P S Aポリマー製品、微小粒子および分散物を製造する方法および使用する方法を提供する。新規ポリアクリレートポリマー製品は、（a）金属カチオンを含有する安定作用のある改質剤懸濁物および（b）炭素原子数1乃至14の非第3級アルコールのアクリル酸エステル、極性モノマーおよび以下の重合可能な成分の少なくとも1つから誘導される繰り返し単位を含有するコポリマーを含有する：（ビニルネオ-アルキルエステルなどの）高級ビニルエステル、スチレンスルホン酸塩、多ビニルモノマーおよびアルキレンポリアルコキシスルホネート。非常に細かいサイズの、すなわち1乃至100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5乃至50  $\mu\text{m}$ の新規ポリアクリレートのP S A微小粒子または微小ビーズ（およびその水性懸濁物）およびモノマーおよび共重合可能な成分の懸濁重合によるこのような微小粒子またはビーズを製造する方法も提供される。

添付の図面において、

第1図は、均一に分布され、球形ビーズ形状の多数の小さいP S Aポリマー微小粒子により一体として結合された活性粒子または顆粒の塊を含有する、本発明の透過性構造物の代表的な部分をかなり拡大した平面略図を示したものである。

第2図は、空気などの気体から望ましくない気体成分を除去するために有用で、第1図に示される代表的な部分である透過性シート構造物が配置される、適合可能なオープンまたは有孔不織繊維ウェブを含有する形作られた積層形状の、本発明のレスピレータハーフマスクの正面図である。

第3図は、第2図の積層物の一部の立面の断面図である。

第4図は、本発明のカートリッジレスピレータの部分断面の正面等角図である。

第5図は、第4図に示されるカートリッジの断面図である。

第6図は、管状フィルターを形成する貫通管の周囲に巻かれたシート状の、本発明の透過性構造物の部分断面の組立分解等角図である。

第1図において、本発明の透過性構造物の一実施態様の代表的な部分は、一般に参照番号10で示され、一部の表面は接触しているかまたは点接触しているが、残りは間隔をおいて配置されている、例えば活性炭粒子などの吸収吸着剤のような活性（または機能性）粒子または顆粒の透過性塊または集合体を含有する。P S Aポリマービーズの本質的な粘着性および凝集性により、大多数の顆粒の表面に接着し、局部または点接触にて一体として顆粒を結合する、球形ビーズ形状のP S Aポリマー微小粒子または微小粒子13は、塊10の中の、隙間または空間12の間に分散され、顆粒11の表面により大部分規定される。顆粒11およびP S Aビーズ13の相対的サイズおよび量並びにそれらの分布は、構造物10が流動物に対して透過性であるほどであり、顆粒表面積のほとんど（例えば、75～99%）または本質的に全てがP S Aビーズにさらされていない場合、すなわちP S Aビーズにより覆われていない場合には重要である；このように、顆粒が吸収性または吸着性である場合には、顆粒の吸収吸着能は本質的に維持される。もっとも、第1図には各々が概ね均一なサイズおよび形状を有し、顆粒および/またはP S Aポリマー微小粒子またはビーズはサイズおよび形状が異なってもよい顆粒11およびP S Aポリマービーズを示す。

10

第2図および第3図に示す、本発明のフェイスマスクまたはレスピレータ20は、積層形状のマスク本体21を備え、マスクをつける人の鼻、頬、口および顎にマスクを保持するため傾斜をつけられた、またはマスク本体に取り付けられた弾性ヘッドバンド22を有する。アルミニウムなどの金属からなる柔軟な極軟バンド23により、マスクは形作られることができ、装着者の鼻への装着性を保持することができる。マスク本体21は、顔面からいくぶん間隔をおいて位置し、鼻梁、頬、口および顎を覆って心地よく締め付けないように接触するように、カップ形状を有する。本体21は、その形状を維持し、息を吸う際に壊れない程度に堅いが、快適な装着のために可撓性で弾力性である。第3図に示すように、マスク本体21は好ましくは、4つの層、すなわち第1（上流）の形状またはカバー層、以下に記載する透過性複合材構造物の気体濾過層25、繊維材料からなる粒子濾過層26およびレスピレータが装着されたとき、装着者の顔面に配置されることになる第2の形状層27を備える。望ましい場合には、別の粒子濾過層が気体濾過層の上流に配置されてもよい。濾過層25を除いたマスク10は、参考文献として本願明細書に記載されている米国特許第4,536,440号（ベルグ（Berg））に記載されている。前記3M社（3M Co.）の製品便覧70-0701-5436-7（535）BEもこのようなマスクについて記載しており（呼吸バルブを備えるものもある）、その繊維フィルター層は濾過層25と交換されてもよいし、または濾過層25と併用して使用されてもよい。濾過層25は、P S Aポリマー微小粒子で一体として結合された、例えば活性炭のような、活性粒子の複合材を含有する、第1図に示すような構造物を含有する。

20

30

本発明の複合材構造物は、紙の製造に使用されるものと同様のウェットレイド方法によりシートとして製造されてもよい。シートは、第1のステップが、P S Aポリマー微小粒子の水性懸濁物または分散物と活性粒子とを混合して、均一な懸濁物または分散物を形成するステップである方法により製造され得る。成分を容器に計り取り、容器に水を満たし、激しく振り混ぜることによりこの方法を少量で実施することができる。懸濁物が固化する前に、懸濁物を紙製のハンド・シート成形器等の容器に注ぐかまたは成形してもよく、その容器中で懸濁物は、成形器にすでに入れている水でさらに希釈され、混合され、スクリーン布材料で覆われていても、覆われていなくてもよい成形器のスクリーンを通して流出させる。得られた濡れた成形後のシートを次いで成形器のスクリーンから手で離脱させ、加圧して、または加圧しないで乾燥する。分散物をチーズクロス等などの担体布を通してメッシュスクリーンに濾過してもよい。得られた担体布と粒子の複合材シートとの積層物を次いでスクリーンから離脱して、乾燥してもよい。乾燥前にシートの厚さを種々の程度に圧迫して、複合材シートの透過性を調整してもよい。分散物は乾燥前に鋳型で成形

40

50

しても、押し出しても、または形作っても良い。複合材シートは担体布から離脱されても、取り付けられた担体布とともにフィルターとして使用されてもよい。複合材構造物が十分な濡れ強度を有する場合には、担体布は使用されなくてもよく、この場合には分散物はメッシュスクリーンを通して直接濾過され、得られた粒子シートは成形器スクリーンから離脱され、乾燥される。複合材構造物の強度は、レーヨンなどのスフと粒子とを混合することにより増加されることができる。端なしウェブまたは連続シートとして複合材構造物を製造するための大規模製造では、P S A ポリマー微小粒子と活性粒子との水性分散物を長網抄紙機型の製紙機のヘッドボックスに汲み入れ、そこからウェブを引き出し、乾燥し、望ましいサイズに切断してもよい。

第4図および第5図では、フィルター構成要素31、フィルター構成要素保持器32およびフェイスピース33を備えるレスピレータ30を示す。フィルター構成要素31は、例えば、P S A ポリマー微小ビーズで結合された活性炭を含有し、空気などの流動物から気体の不純物を除去することが可能な、第1図に示す、本発明の流動物透過性ディスク様構造物またはカートリッジ34を備える。繊維フィルター35はフィルター構成要素31の外側表面に配置され、流動物から粒子を除去することもできる。外側周辺部材またはリング36は、フィルター35の周辺部および透過性構造物34の周辺面を取り巻いて密封し、好ましくは内側上方および下方フランジ38aおよび38bをそれぞれ備える。スクリム43および44が吸収吸着フィルター34の流入面および流出面に配置されてもよく、フィルターの任意の結合されていない粒子を保持する助けをする。繊維フィルター35は、例えば荷電微小繊維の不織ウェブであってもよく、好ましくは荷電微小繊維化繊維のメルトブローン微小繊維または不織ウェブである。

第6図は、例えば動力ファン空気清浄レスピレータの放射状または管状フィルターとして有用な円筒形状51の本発明の透過性複合材構造物を示す。円筒物51は、貫通管状支持フレーム53の周囲に1層巻かれた、または複数回または複数層重ねた(例えば、2~4)矩形シートから製造される管状部材52を備える。示すように、巻かれたシートの対向端は接触し、長手方向のシーム54を形成し、好適な接着剤で密封されてもよい。管状部材52は、環状部材の端部に挿入され、好適な接着剤で密封される薄い環状ディスク形状のキャップ56および57で閉じられる。端部キャップ57には中心開口部58が設けられ、汚染された流動物供給物を環境から環状フィルター51を外側方向に通すことにより生じた濾過後の流動物を除去するための好適な管を挿入することができる。別の方法として、流動物供給物を開口部58に通し、内側からフィルター51を通して通過させるように濾過してもよい。

P S A ポリマー微小粒子(本発明の結合剤または結合性物質)で結合され得る「活性(または機能性)」粒子は、触媒およびイオン交換などの化学的性質、および/または高表面積、有孔性、相対的小サイズおよび形状などの物理的性質を含むいくつかの特性または性質に寄与するいくつかの行動または機能を実施するのに特に適する粒子または顆粒である。このような粒子材料の一小分類は、流動物中の成分と相互作用して、除去またはその組成を変化する粒子である。流動物中の成分は活性粒子上または活性粒子中に吸収吸着されてもよく、または活性化された粒子上に含有されてもよいし、含有されなくてもよい第2の成分と反応してもよい。このように、活性粒子は吸収吸着性であっても、触媒作用があっても、反応性であってもよい。活性粒子の例は、活性炭、化学的表面処理済み活性炭、アルミナ、シリカゲル、ペントナイト、カオリン、ケイソウ土、粉末ゼオライト(天然および合成)、イオン交換樹脂およびモレキュラーシーブなどの吸収吸着性微小粒子または顆粒、並びに触媒粒子および被包化薬剤、芳香剤または香料を含有する粒子などの非吸着粒子である。空気清浄システムの吸収吸着剤として作用するための好ましい粒子は、活性炭、化学的处理済み炭素およびアルミナ吸着性粒子である。使用され得る市販の活性炭の例は、クラレカーボン社(Kuraray Carbon Co., Ltd.)の製品便覧8712-1000に記載されている、Kuraray GGまたはGCなどの商品名Kurarayで販売されている。他の市販の製品はC E C A C A R B O N<sup>TM</sup>活性炭製品である。

10

20

30

40

50

「P S A ポリマー」は感圧接着剤の性質を有する、すなわち本質的に十分粘性であり、引張応力低下が十分であり、ガラス転移温度が十分に低く、使用温度（例えば、室温（23））にて、例えば指圧のような小さい圧力で接触することにより、ポリマーが物質としっかり結合することができ、微小粒子形状に製造することができる本質的に任意のポリマー、コポリマーまたはポリマーの配合物である。ポリマー（乾燥）は、このような結合を形成するために、水、溶剤または加熱による活性化を必要としない。微小粒子としてのこれらのP S A ポリマー（乾燥状態で）は、活性粒子と接着し、局部または点接触で一体として粒子を結合し、均一で、可撓性で自己支持的な複合材構造物を製造する。P S A は粒子形状であることにより、複合材構造物を調製する際に活性粒子に注ぐことなく、また活性粒子の表面を被覆することなく、活性粒子と結合することができる。粒子P S A は、室温にて本質的に粘着性であるため、この温度では自由流動することなく、望ましい分布を達成する方法により活性粒子の塊と混合させられる。

10

本発明に使用され得るP S A ポリマーは、天然ゴム、スチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンおよびスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマーなどのA-B-Aブロックコポリマー、ブチルゴム、ポリイソプレンおよび本明細書に参考文献として記載されている、サタス ディー (Satas, D) 編、感圧接着剤技法ハンドブック (Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology)、ファン ノストランド レインホルド (Van Nostrand Reinhold)、1989年、261、295、317~320、374~379、396~402ページおよびカーク-オスマー エンサイクロペディア オブ ポリマー サイエンス アンド エンジニアリング (Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、13巻、1988年、345~346ページに記載されているアクリル（またはアクリレート）P S A ポリマーを含む。P S A は本質的に粘性で、自己凝集することなしに取り扱うことが困難なので、例えばUllmann's Encyc. of Indus. Chem.、第5版、17巻、1991年、467~468ページ、VCH出版社、ニューヨーク、に記載されている、低温研磨および粉状化などのP S A の低温処理は、微小粒子サイズにし、活性粒子と混合するために必要である。本発明のP S A 結合剤または感圧接着剤アクリレートポリマー微小球またはビーズおよびその水性懸濁物は、参考文献として本明細書に全て引用されている、米国特許第3,691,140号（シルバー (Silver)）、同第4,166,152号（ベイカー (Baker)）ら）、同第4,786,696号（ボネル (Bohnel)）、同第5,045,569号（デルガド (Delgado)）、同第4,833,179号（ヤング (Young)）ら）、同第5,292,844号（ヤング (Young)）ら）、同第4,952,650号（ヤング (Young)）ら）および同第5,374,698号（ヤング (Young)）ら）、並びに公開PCT出願番号WO94, : 13751号に記載されるように、懸濁重合により調製され、水性懸濁物として使用され得る。

20

30

感圧接着剤アクリレートコポリマー微小粒子を製造するための好ましい懸濁重合は、ヤング (Young) らの特許に記載されているように実施される。この方法は、共重合可能なビニルまたはエチレン系不飽和モノマーとモノマーのフリーラジカル重合に必要な補助剤とを含有する水性反応混合物を重合させて、望ましいサイズおよび感圧接着剤的性質を有する微小粒子の水性懸濁物または分散物を製造するステップと、例えば重力濾過により得られた精製物の懸濁物を収集または回収するステップと、洗浄する背鞆射を含む。別の方法として、精製物の懸濁物は、本発明の透過性で、形作られた構造物を製造する際に（乾燥したときのビーズの本質的な粘性のため）このように使用され得る。重合反応混合物は、

40

(i) 炭素原子数1乃至14の非第3アルコールのアクリル酸エステルまたは混合物中のアルコールの平均炭素原子数が約4乃至12であるこのようなアルコールの混合物（このエステルの例はイソオクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、イソノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびピチルアクリレート）；

50

( i i ) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドまたは N - ビニルピロリドン ;

( i i i ) 選択的に、前記米国特許第 5 , 2 9 2 , 8 4 4 号に記載されているビニルアセテートであるが、好ましくは例えば式  $\text{CH}_2 = \text{CHOO} \text{CR}$  ( 式中、R は炭素数が少なくとも 2、例えば炭素数 2 乃至 12 である、プロピルなどの直鎖または分岐鎖アルキル基であるが、好ましくは例えば、ネオデシル、ネオノナデシル等のネオ - アルキル基ネオアルキル基で、このような呼吸ビニルエステルは、ガラス転移温度が少なくとも約 - 10 である ) の高級ビニルエステルで、このような高級エステルのうち最も単純なものはピバル酸エステルであり、高級ビニルエステルは前記米国特許第 5 , 2 9 2 , 8 4 4 に記載されているポリマー形成に使用されるビニルアセテートに代わって使用され得る ;

( i v ) メルカプタン、アルコールまたは四臭化炭素などの連鎖移動剤 ;

( v ) 2 , 2 ' - アゾビスブチロニトリルなどのフリーラジカル開始剤 ;

( v i ) ヤング ( Y o u n g ) らの特許に記載される、例えばポリビニルアルコールおよび親水性シリカなどの有機または無機懸濁剤 ;

( v i i ) アクリレート亜鉛、メタクリレート亜鉛または酸化亜鉛などの金属カチオンを含有する安定化改質剤懸濁物 ;

( v i i i ) 選択的に、例えばポリ ( 2 - スチリルエチルメタクリレート ) のような、米国特許第 3 , 7 8 6 , 1 1 6 号に記載されているものなどの高分子モノマー ;

( i x ) 選択的に、例えば、アクリルアキシベンゾフェノンなどの芳香族ケトンまたは例えば、アクリルオキシプロピルトリエトキシシランおよびメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシランのようなトリアルキルオキシシリルアルキル ( メタ ) アクリレートなどのエチレン系不飽和シランのような光重合可能な架橋剤などの共重合可能な架橋剤 ;

( x ) 選択的に、1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼンまたは 1 , 4 - ブタンジオールジアクリレートなどの共重合可能な多またはジビニルモノマー ;

( x i ) 選択的に、例えばノニル ( またはオクチル ) フェノキシポリ ( エチレンオキシ ) エタノール、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムまたはラウリルエーテル硫酸ナトリウムもしくはスルホン酸ナトリウムのような、前記米国特許第 5 , 3 7 4 , 6 9 8 号に記載されるものなどの界面活性剤または本明細書に参考として引用されている米国特許第 5 , 1 6 2 , 4 7 5 号に記載される、 - エチレン系不飽和ポリ ( アルキレンオキシ ) 硫酸塩 ( M a z o n S A M<sup>TM</sup> 2 1 1 として販売される市販製品 ) などの共重合可能な界面活性剤 ;

( x i i ) 選択的に、共重合可能なスチレンスルホン酸塩を含有してもよい。

モノマーを含有するプリミックスと懸濁剤を含有する水溶液とを混合するか、またはこのようなプリミックスと水溶性コモノマーおよび界面活性剤の水溶液とを合わせるか、または水層に代わる安定化改質剤懸濁物、水中油型懸濁物またはコポリマービーズの水性懸濁物および重合反応混合物の相対量の個々のモノマーおよび他の成分を添加するなどの、アクリレートポリマービーズを調製するための懸濁重合方法並びに重合反応条件に関するさらなる詳細は、簡潔にするために省くが、この詳細はヤング ( Y o u n g ) らの特許に記載されている。一般に、重合方法が、プリミックスと懸濁化剤を含有する水溶液とを混合する好ましい方法で実施される場合には、これらの材料の組成は表 1 に記載するようである。

10

20

30

40



表 1

|                                  | 総モノマー 100部あたりの量、部        |
|----------------------------------|--------------------------|
| アルキルアクリレートモノマー                   | 70乃至90、好ましくは80乃至97       |
| 極性モノマー                           | 1乃至10、好ましくは2乃至8          |
| 酢酸ビニルモノマー（使用される場合）               | 0.1乃至40、好ましくは2乃至30       |
| 高級ビニルエステルモノマー（使用される場合）、ピバル酸ビニルなど | 0.1乃至40、好ましくは2乃至30       |
| 安定化改質剤懸濁物                        | 0.5乃至30、好ましくは0.1乃至14     |
| 連鎖移動剤                            | 0.01乃至0.5、好ましくは0.03乃至0.1 |
| フリーラジカル開始剤                       | 0.05乃至1、好ましくは0.1乃至0.6    |
| 多ビニルモノマー（使用される場合）                | 0.01乃至1、好ましくは0.1乃至0.5    |
| 高分子モノマー（使用される場合）                 | 0.1乃至10、好ましくは1.0乃至5.0    |
| スチレンスルホン酸塩モノマー（使用される場合）          | 3乃至10、好ましくは4.0乃至8.0      |

本発明のPSA微小粒子の形状およびサイズは異なってもよいが、一般に微小粒子はサイズ、すなわち直径またはその最大径が1マイクロメートルより大きく、1000乃至2000マイクロメートルより大きい。非常に細かく小さい形状およびサイズは裸眼では容易には識別できないが、光学顕微鏡で観察できるので、それらは微小粒子と呼ばれる。

重合後のPSA微小粒子懸濁物の粒子の形状およびサイズは、重合方法により調整され得る。100マイクロメートルを越える粒子サイズは、米国特許第4,833,179号および同第4,952,650号に記載される懸濁重合方法により調製され得る。この方法では、臨界ミセル濃度(CMC)以下の濃度の界面活性剤が、懸濁物を安定させるために、無機懸濁剤と併用して使用される。使用される界面活性剤の量がCMCを上回る場合には、得られたビーズ懸濁物は一般に望ましくない乳濁物粒子、すなわち1マイクロメートルより小さい直径またはサイズの粒子が生じる。

本発明では、約10乃至約100マイクロメートルの粒子サイズのPSA懸濁物ビーズは、界面活性剤の組み合わせを使用し、他のモノマーとしてナトリウム塩などのスチレンスルホン酸塩を使用して、懸濁重合物中の粒子サイズを調整して、（乳濁物粒子をあまり形成することなく）調製され得ることが見いだされている。この方法では、CMCを上回る量の界面活性剤が使用されてもよい。例えば、懸濁重合方法により重合される調合物中に使用される総モノマーの100重量部あたり約3乃至10重量部の量のナトリウム塩が使用され得る。一般に、ナトリウム塩の量が3部以下の場合には、（1μmより小さい）乳濁物粒子が生成され、吸収吸着性粒子の結合剤としての使用されるとその吸収吸着性を低下することになる。また、このナトリウム塩の量が10部を越える場合には、得られたPSAポリマービーズは一般に十分に強く、活性粒子と効果的に結合できない。

サイズが約 1 乃至 10 マイクロメートルの P S A 懸濁物粒子は、懸濁重合方法による重合反応の前に、スチレンスルホン酸塩を含有する重合反応混合物を均質化し、C M C を越える量の界面活性剤を水溶液に添加することにより達成されうることもさらに見いだされている。均質化によりモノマー液滴サイズは約 10 マイクロメートル以下となり、例えば W a r r i n g <sup>TM</sup> 配合機中で実施されてもよい。

活性吸収吸着剤粒子サイズが小さいすぎる場合には、( P S A 微小粒子で結合される ) 粒子の間の隙間または空間は、一般に小さすぎて、流動物が複合材構造物の隙間を容易に通過できず、構造物の圧力低下が望ましくなく大きくなる。一方、粒子サイズが大きすぎる場合には、P S A 結合複合材構造物は、活性粒子と流動物環境との良好な相互作用を得るための、活性粒子の流動物との接触表面積が不十分となる。一般に、活性粒子の直径またはサイズは、複合材構造物の個々の用途に応じて、1000 マイクロメートル (  $\mu\text{m}$  ) 以上であってもよい。流動物が気体である、本発明の複合材構造物の多数の用途のためには、直径またはサイズが約 1 乃至 500  $\mu\text{m}$  である活性粒子が使用でき、約 100 乃至 250  $\mu\text{m}$  のものが好ましい。

P S A ポリマー微小粒子の最適な粒子サイズは、一部には ( i ) 混合される活性粒子のサイズおよび ( i i ) 複合材混合物を製造する際に使用される活性粒子と P S A ポリマー微小粒子との相対的な割合に依存する。P S A ポリマー微小粒子が、混合される選択された活性粒子に対して大きすぎる場合には、P S A は活性粒子表面を覆いすぎてしまい、活性粒子の活性または運用寿命を望ましくなく低下または停止してしまい、複合材構造物と十分に結合するために利用され得る P S A 粒子が少なくなってしまう。P S A ポリマー微小粒子が小さすぎる場合には、活性粒子を一体として結合する際に関係しない多数の粒子が活性粒子に接着し、その活性を低下する。複合材構造物の活性を最大にするためには、活性粒子の直径またはサイズは、P S A ポリマー微小粒子の直径またはサイズより好ましくは約 5 乃至 15 倍の大きく、さらに好ましくは約 10 乃至 12.5 倍大きい。このように、吸収吸着性複合材構造物で処理される流動物が気体であるとき、および活性粒子の直径またはサイズが 100 乃至 250 マイクロメートルであるとき、構造物中の P S A ポリマー微小粒子の好ましい直径またはサイズは、一般に約 8 乃至 25 マイクロメートルである。

複合材構造物中の活性吸収吸着剤粒子の割合が高すぎる場合には、複合材は一般に十分に結合されない。また、活性粒子の割合が低すぎる場合には、活性表面が P S A ポリマー粒子により覆われすぎ、複合材構造物は比較的活性が低くなる。活性吸収吸着剤粒子の割合が複合材構造物の 80 ~ 95 重量 % で、P S A ポリマー微小粒子の割合が複合材構造物の 5 ~ 20 重量 % であるとき、圧力低下、結合強度および運用寿命または活性などの、複合材構造物の性質の良好な均衡が達成されることが見いだされている。

本発明の複合材シートを製造するためのウェットレイド方法に使用されてもよい添加剤は、界面活性剤、分散剤および他の処理補助剤を含む。レーヨン短繊維などの無機または有機、合成または天然繊維粒子 ( または切り刻んだ繊維 ) を、活性粒子と P S A ポリマー微小粒子との混合物に添加して、レイドアップシートの濡れ強度が改良されることが望ましい。活性粒子の表面を処理して、酸性または塩基性の気体の化学的吸収吸着性を増加するために、添加剤を使用することもできる。

使用される本発明の複合材構造物の重要な性質は、構造物の透過性に依存する圧力低下である。上記のように、構造物の透過性は通常活性粒子および P S A 結合微小粒子の粒子サイズの選択により調整される。圧力低下は、シートを乾燥する前に、活性粒子と P S A ポリマー粒子とのスラリーを圧縮するなどの変数処理することにより調整され得る。複合材構造物のシートは、平方ヤードあたり 2 オンスの活性炭 ( すなわち約 64 g /  $\text{m}^2$  ) 程度の基本重量 ( b a s i s w e i g h t ( B W ) ) で製造されている。

複合材構造物の可撓性は、P S A ポリマー微小粒子結合剤のレオロジー性を調整することにより調整され得る。P S A ポリマー微小粒子またはビーズの懸濁物を製造するための重合反応に使用される共重合可能なビニルモノマーの望ましい組み合わせによりこれは達成され得る。ガラス転移温度が低く、軟らかく、粘性のポリマーを生ずるモノマーの割合を

10

20

30

40

50

増すと、活性粒子とともに使用されて、より可撓性の複合材構造物を製造するP S Aポリマー製品が得られる。しかしながら、P S Aポリマーが軟らかすぎる場合には、混合される活性粒子の表面から流れてしまう傾向があり、複合材構造物の活性を低下する。

好ましいP S Aポリマー微小粒子結合剤は、活性粒子の表面から過剰に流れないほど十分に堅いが、複合材構造物に望ましい可撓性を与えるほど軟らかく、構造物を一体として保持するほど粘性である結合剤である。P S Aポリマーの粘弾性のために、複合材調製中またはその有効寿命中にP S Aの弱冠の流動が生じることがある。P S Aポリマーが吸収吸着性活性粒子の表面を覆いすぎてしまうほどに流動する場合には、これらの粒子の有用な吸収吸着性は低下されることがある。P S Aが流動する量は、時間、温度、接着剤の化学的組成の関数である。P S Aの流動を阻止するために、化学的架橋法、物理的架橋法およびポリマー鎖硬化法を含むP S Aポリマーの粘弾性を改質するためのいくつかの方法が使用され得る。化学的架橋法を利用するためには、流動しない架橋網目構造を形成するために、例えば1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレートまたはジビニルベンゼンのような多ビニルモノマーなどの改質用モノマーをアクリレートP S Aモノマー重合反応混合物中に添加してもよい。このように使用される、例えば0.01乃至1重量パーセント、好ましくは0.1乃至0.5重量パーセントのこのような架橋モノマーの量は、架橋の程度を決定し、さらには流動するP S Aポリマーの量を決定する。

異なるポリマー鎖上の基との間に親和結合を作ることができる化学的官能基を有する高分子モノマーを重合反応混合物中に加えることにより、物理的架橋を形成することができる。アクリレートP S A形成に使用されて、このような物理的架橋を達成することができる改質性モノマーの分類は、接着剤コポリマーの一部となる、アクリレート末端またはメタクリレート末端高ガラス転移温度高分子である。使用され得る種々の有用な高分子モノマーおよびそれらの調製方法は、米国特許第3, 786, 166号(参考として本明細書に引用されている)に記載されている。特に有用な市販の高分子モノマーは、商品名Chemlink™ 4500で販売される2-ポリスチリルエチルメタクリレートである。これは $T_g$ が約90以上であり、分子量が約5000乃至25,000である。使用される場合には、高分子モノマーは、総モノマー100部あたり約0.1乃至10部の量が一般に使用され、重合反応混合物のモノマー含有ブリックスに添加される。

鎖硬化法は、改質用モノマーを使用して、P S Aコポリマーのガラス転移温度を上昇することに関係する。ガラス転移温度を上昇するアクリルモノマーの例は、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルアクリレートおよびエチルアクリレート等で、サタス(Satass)、上記、306~307ページに記載されている。しかしながら、好ましくはP S Aポリマーの望ましい物理的性質を得るために、重合可能なモノマーは、ビバル酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよび2-エチルヘキサン酸ビニルなどの高級ビニルエステルを含む。

流動しないP S Aポリマーを製造するための上記の技法を使用する際には、重合可能なモノマー混合物に添加される改質用モノマーの量は、複合材構造物の望ましいまたは期待される最大接触温度によって異なる。一般に、過剰に流れにくいP S Aは粘性が十分ではなく、従って活性粒子を望ましく結合することができない。一般に接触温度が高いと、流動を止めにくなり、接着剤の結合強度の補強が必要になる可能性が生じ、従って構造物を十分に結合するためにさらに多量のP S Aを必要とする。約110で乾燥される、ウェットレイドシート用の100乃至250  $\mu\text{m}$ の活性炭を結合するための好ましいP S A微小粒子の例は、前記のヤング(Young)らの特許に記載された重合方法で調製された、イソオクチルアクリレートから誘導されたコポリマー85重量%と、ビバル酸ビニルから誘導されたコポリマー10重量%と、メタクリル酸から誘導されたコポリマー5重量%のアクリルコポリマーである。このコポリマーはそれ自体が新規であると考えられ、本明細書に記載される活性粒子の結合剤として(水性懸濁物形状で、P S Aビーズは好ましくはサイズが25  $\mu\text{m}$ である)それを使用することに加えて、例えば米国特許第5, 292, 844号に記載される用途のように、押し出されて、テープ基材上に連続したP S Aフ

10

20

30

40

50

ィルムを形成してもよい。

活性粒子として微小孔を有する吸着剤粒子を含有する、本発明の透過性複合材構造物の用途は、このような粒子が、空気および水清浄システム、防護服、脱臭フィルターまたは服、触媒システムおよびイオン交換システムに有用であることが周知の用途を含む。特に好ましい用途は、空気清浄レスピレータにおいて空気を清浄化するための吸収吸着剤として複合材構造物を使用することである。これらの吸収吸着剤が使用され得る毒ガスまたは蒸気には、有機物蒸気、(塩化水素、二酸化硫黄、塩素、硫化水素および二酸化塩素を含む)酸性ガス、アンモニア、メチルアミン、ホルムアルデヒド、水銀蒸気および放射性ヨウ素化合物を含む。

#### 実施例

10

本発明の目的および利点は以下の実施例において例示される。しかし、これらの実施例に記載される種々の物質および材料および相対量、性質、寸法、図、用途および記載される結果は本発明を不用意に限定すると解釈されるべきではない。

#### 実施例 1 ~ 5

5種の操作、すなわち実施例 1 ~ 5の各々において、レスピレータに使用される活性炭などの活性粒子の結合剤として本発明による有用な固形 P S A アクリレートコポリマー微小ビーズは、本明細書に上記した好ましい懸濁重合方法を使用し、前記米国特許第 4, 536, 440号に概ね記載される技法を使用することにより、調製された。

各操作において、懸濁重合反応は、冷却器、温度計、窒素流入口、電動攪拌器および温度調節付き加熱マントルを備えた 1 リッターのスプリットフラスコ中で実施された。反応フラスコには、先ず表 2 に記載した水性分散物の成分を添加し、58 に加熱した。このバッチの分散物を、攪拌して窒素させながら 1 時間この温度で維持し、フラスコから酸素を除去した。この時点で、活発に攪拌して (700 r p m) 十分に懸濁させながら、表 2 に記載した油層のプレミックス分をフラスコに添加した。結果として生ずる重合反応を、重合反応中窒素を混入させながら、続けた。発熱後、反応をさらに 2 時間 75 にて続け、次いで反応混合物を室温に冷却した。本発明の結合剤として有用な、得られた P S A ポリアクリレートポリマービーズのサイズを測定し、表 2 に記載する。

20

表 2

|                                | 実施例  |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 成分, グラム:                       |      |      |      |      |      |
| 水性分散物:                         |      |      |      |      |      |
| 水 (脱イオン化)                      | 610  | 610  | 695  | 610  | 610  |
| メタクリル酸                         | 20   | 25   | 20   | 25   | 25   |
| 酸化亜鉛                           | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| コロイド状シリカ <sup>a</sup>          | 4.4  | 2.5  | 4.4  | 2.5  | 2.5  |
| スチレンスルホン酸ナトリウム                 | 0    | 25   | 24   | 25   | 25   |
| ポリ (アルキレンオキシ) 硫酸塩 <sup>b</sup> | 0    | 0    | 3.1  | 0.32 | 1.1  |
| 油層:                            |      |      |      |      |      |
| アクリル酸イソオクチル                    | 432  | 445  | 432  | 445  | 445  |
| ポリスチリルマクマー <sup>c</sup>        | 13   | 0    | 13   | 0    | 0    |
| 酢酸ビニル                          | 0    | 30   | 0    | 30   | 30   |
| イソオクチルチオグリコレート                 | 0.25 | 0.46 | 0.25 | 0.46 | 0.46 |
| 2, 2'-アゾビスブチロニトリル <sup>d</sup> | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| ビーズサイズ, $\mu\text{m}$          | 160  | 180  | 20   | 70   | 20   |

<sup>a</sup> Nalcoag™ 1042 コロイド状シリカ

<sup>b</sup> Mazon SAM™ 211 界面活性剤、脱イオン水中の臨界ミセル濃度  
0.09%

<sup>c</sup> Chemlink™ 4500 ポリスチリルメタクリレートマクマー

<sup>d</sup> Vazo™ 64 開始剤

各操作の製品はポリマービーズの安定な懸濁物であった。水性分散物中に実施例 3 で使用される Mazon™ SAM 211 界面活性剤を添加した以外は実施例 1 と同様の比較操作において、得られたビーズは凝集した。

表 2 に示すように、スチレンスルホン酸ナトリウムおよび Mazon™ SAM 211 界面活性剤は、さらに小さい粒子サイズの P S A 微小粒子を得るために併用して使用され得る。

10回の操作、すなわち実施例6～15は、サイズが約20 $\mu$ mでその組成が異なる、(ピバル酸ビニルを含有するモノマーから誘導される)本発明の固形ポリアクリレートPSAポリマービーズの安定懸濁物バッチを製造するために、実施例1～5に使用される手順と装置を使用して実施された。このバッチのビーズを製造する際に使用される成分およびその分量を表3に記載する。

表 3

| 成分, グラム:                          | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                   | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |
| 水性分散物:                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 水 (脱イオン化)                         | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  | 610  |
| メタクリル酸                            | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   |
| 酸化亜鉛                              | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| コロイド状シリカ <sup>a</sup>             | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| スチレンスルホン酸ナトリウム                    | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   |
| ポリ (アルキレンオキシ) 硫酸塩 <sup>b</sup>    | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.1  |
| 油層, グラム:                          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| アクリル酸イソオクチル                       | 445  | 445  | 400  | 445  | 445  | 445  | 445  | 445  | 445  | 445  |
| 酢酸ビニル                             | 0    | 0    | 0    | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   |
| ピバル酸ビニル <sup>d</sup>              | 30   | 50   | 75   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| イソオクチルチオグリコレート                    | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン <sup>e</sup> | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 0    | 0    | 0    |
| 1, 6-ヘキサンジオールジ<br>アクリレート          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.25 | 0.50 | 0.75 |
| 2, 2-アゾビスブチロニトリル <sup>c</sup>     | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |

<sup>a</sup> Nalcoag<sup>TM</sup> 1042 コロイド状シリカ

<sup>b</sup> Mazon SAM<sup>TM</sup> 211 界面活性剤、

脱イオン水中の臨界ミセル濃度 0.09%

<sup>c</sup> Vazo<sup>TM</sup>64 開始剤

<sup>d</sup> Vynate<sup>TM</sup> NEO-5 モノマー

<sup>e</sup> Silane<sup>TM</sup>A174 改質剤

実施例 16 および 17

以下に記載する手順により、コモノマーとしてスチレンスルホン酸塩、および CMC を越える量の種々の界面活性剤を使用して、比較的小さい固形 P S A ポリマービーズ、すなわちサイズは約 7  $\mu$ m のビーズを調製した。

10

20

30

40

50

表 4 に記載した成分を使用して実施例 16 および 17 のビーズ懸濁物を調製するために、油層および水性分散物の混合物を Waring™ 配合機中で均質にし、重合反応のための水中油型分散物を形成した。各操作において、冷却器、温度計、窒素流入口、電動攪拌器および温度調整付き加熱マントルを備えた 2 リッターのスプリットフラスコ中で懸濁重合を実施した。反応フラスコに上記の均質にした分散物を添加し、活発に攪拌し (700 rpm)、窒素を混入させながら、58 に加熱した。このバッチは発熱した。発熱後、反応混合物を 75 にてさらに 2 時間維持し、室温に冷却して、ビーズの安定な懸濁物を生成した。

表 4

| 成分, グラム:              | 実施例  |      |
|-----------------------|------|------|
|                       | 16   | 17   |
| 水性分散物:                |      |      |
| 水 (脱イオン化)             | 610  | 610  |
| メタクリル酸                | 25   | 25   |
| 酸化亜鉛                  | 2.5  | 2.5  |
| コロイド状シリカ a            | 2.5  | 2.5  |
| スチレンスルホン酸ナトリウム        | 25   | 25   |
| ポリ(アルキレンオキシ)硫酸塩 b     | 1.1  | 0    |
| ドデシルベンゼンスルホン酸塩ナトリウム d | 0    | 1.1  |
| 油層, グラム:              |      |      |
| アクリル酸イソオクチル           | 445  | 445  |
| 酢酸ビニル                 | 30   | 30   |
| イソオクチルチオグリコレート        | 0.46 | 0.46 |
| 2, 2'-アゾビスブチロニトリル c   | 2.5  | 2.5  |

a Nalcoag™ 1042 コロイド状シリカ

b Mazon SAM™ 211 界面活性剤、脱イオン水中臨界ミセル濃度 0.09 %

c Vazo™ 64 開始剤

d Siponate™ DS-10 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤

#### 実施例 18

Kuraray™ GC 活性炭 200 g を、実施例 1 で記載したように調製した PSA ポリマービーズの懸濁物から得た濡れたビーズ (85 % 固形物) と混合した。混合物が振とうにより混合できるほど流動性になるまで、水を添加した。混合後過剰の水を濾して除去した。次いで混合物を 2 つの当量部に分割した。平鍋 (20 cm x 30 cm) の中に配置したチーズクロス上に、各部を手で広げた。次いで、別のチーズクロスで覆い、滑らかにしてから、ローラーで軽く押さえて、厚さ約 0.18 インチ (4.6 mm) のシートを形成した。次いで、110 のオープン中で終夜シートを乾燥した。PSA 結合炭素粒子を含有する、得られた透過性の吸収吸着シートは可撓性で、円筒物中に容易に丸めて納めることができた。



装着者の鼻と口を覆う、第2図に示すような人用レスピレータは、上記の吸収吸着シートから製造された。1つのレスピレータに1枚、2枚または3枚の可撓性吸収吸着シートを備えるレスピレータを製造した（各シートの重量は約30gであった）。1000ppm  $\text{CCl}_4$ を含有する空気を流速64リッター/分で用いた、標準的なNIOSH試験条件、30CFR11.162.8により、四塩化炭素負荷に対するレスピレータの運用寿命について3層構造物を試験した。この構造物について3試料を試験し、それらの運用寿命の平均は51.3分であった。この平均運用寿命並びに構造物試料の圧力低下測定値20mmH<sub>2</sub>Oを、NIOSHのガイドラインである、最低運用寿命50分および40mmH<sub>2</sub>Oを越えない圧力低下（85リッター/分で測定）と比較する。

#### 実施例19

Kuraray<sup>TM</sup> C G活性炭（16×35メッシュ）を使用する以外は同じPSAビーズを使用して実施例18に記載したように4枚の吸収吸着シートを調製した。乾燥後、シートを17.8cm×30.5cmに整えた。ホットメルト接着剤で短い側を糊付けし、71.1cmの長い帯上の材料を製造した。次いで、この帯状材料を刻みめをつけた直径4.4cmの管に巻き付けた。巻き付けた管の一方の端にアルミニウム製のディスク状の蓋を取り付け、エポキシ接着剤で密封した。もう一方の端は蓋を取り付けて密封したが、試験固定装置に取り付けられるように中心開口部を有した。この透過性の円筒形構造物を第6図に示す。85l/分における透過性構造物の圧力低下は3mmH<sub>2</sub>Oであった。特定の条件下で、しばりばめ用フェイスピース付きの動力による空気レスピレータについて透過性構造物を試験した。透過性構造物の運用寿命は115l/分で146分であった。

#### 実施例20～23

2種のメッシュサイズ80×325および40×140（100および250μm）の活性炭粒子の結合剤として、実施例3のものの組成を有するが、種々のサイズ（5、20および100μm）のPSAポリマー微小ビーズを使用して、本明細書に概ね記載したウェットレイド方法により、本発明の透過性吸収吸着性シートのセットを製造した。活性炭は表面積が約1200m<sup>2</sup>/g、孔の容積が0.72cc/g、ヨウ素数1200mg/g、平衡四塩化炭素吸着量が60重量%である。3.5cm/秒の速度で流れる気流をシートに通し、シートの両側の空気圧を測定して、その差すなわち圧力低下を測定することにより、このシートの圧力低下（気流抵抗）を（直径が5.5インチ（14cm）の円形の試験固定装置において）測定した。相対湿度50%で25の空気と混合して、50ppmの $\text{CCl}_4$ -空気流を得、シートの露出面（67cm<sup>2</sup>）に161l/分の流速であてて、顔面速度が4cm/秒となった $\text{CCl}_4$ 蒸気を透過蒸気として使用して、運用寿命も測定した。運用寿命は、シートの反対側の $\text{CCl}_4$ の濃度が10ppmに達する時間として定義された。表5は、実施例20～23の結果を要約する。

表 5

| 吸収吸着シート性状:                        | 実施例  |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
|                                   | 20   | 21   | 22   | 23   |
| 活性炭のサイズ, $\mu\text{m}$            | 250  | 100  | 250  | 100  |
| P S A ビーズサイズ, $\mu\text{m}$       | 20   | 20   | 20   | 20   |
| 活性炭の量, wt%                        | 90   | 90   | 95   | 95   |
| 活性炭に基づいた重量, $\text{g}/\text{m}^2$ | 115  | 115  | 115  | 15   |
| 活性炭粒子数に対する P S A の比               | 115  | 7.3  | 55   | 305  |
| P S A のサイズに対する活性炭の比               | 12.5 | 5    | 12.5 | 5    |
| 厚さ, mm                            | 0.40 | 0.28 | 0.66 | 0.54 |
| 密度, $\text{g}/\text{cm}^2$        | 0.32 | 0.46 | 0.13 | 0.14 |
| 圧力低下, mm/H <sub>2</sub> O:        |      |      |      |      |
| 1 層                               | 0.23 | 0.39 | 0.16 | 0.20 |
| 2 層                               | 0.49 | 1.35 | 0.35 | 0.96 |
| 3 層                               | 0.72 | 1.74 | 0.51 | 1.16 |
| 4 層                               | 0.98 | 2.70 | 0.70 | 1.42 |
| 運用寿命, 分:                          |      |      |      |      |
| 1 層                               | 3.4  | 4.9  | 5.0  | 4.4  |
| 2 層                               | 11.2 | 14.4 | 10.6 | 17.3 |
| 3 層                               | 19.3 | 24.8 | 22.3 | 23.9 |
| 4 層                               | 25.9 | 36.1 | 38.5 | 35.8 |

表 5 のデータは、吸収吸着剤シートの圧力低下の小ささは大きいサイズの活性炭粒子および / または少量の P S A の使用で達成されることを示す。5 および 10  $\mu\text{m}$  の P S A ビーズを使用して同様の複合材シートも製造した。これらの同じ重量パーセント値での 100  $\mu\text{m}$  の P S A ビーズおよび活性炭サイズで調製されたシートでは、おそらく P S A 粒子に対して炭素粒子の数の比が大きいために、炭素粒子は正常位置に保持されなかったのだろう。逆に、5  $\mu\text{m}$  の P S A 粒子を使用したとき、吸収吸着剤シートはかなり弱くて、壊れやすく、シート片が剥がれたペイントのように剥がれた。データは、P S A ビーズに対する活性炭粒子のサイズ比の良好な範囲は、約 5 乃至 50 で、特にこれらの実施例において示されるように 5 乃至 12.5 の範囲であったことを示す。

表 5 の実施例 20 乃至 23 の運用寿命データおよび圧力低下データの作図は、同様の重量の吸収吸着剤シートでは、圧力低下 (P D) に対する運用寿命 (S L) の比により示されるように、活性炭の粒子サイズが小さいと、圧力低下が大きい、粒子サイズの大きい活性炭は性能が良好であるので、粒子サイズは運用寿命にほとんど影響を与えないことを示している。また、P S A ビーズの使用量が少ないと、性能が高くなる (すなわち、高 S L / P D 比)。

#### 実施例 24 乃至 33

活性炭粒子を結合するための、実施例 6 ~ 15 の P S A ポリマービーズを使用して、ウェットレイド方法により本発明の透過性吸収吸着シートの別のセットも製造した。実施例 20 ~ 23 に使用された 250  $\mu\text{m}$  のサイズの活性炭を使用して、これらのシートを製造し、炭素重量 230  $\text{g}/\text{m}^2$  で、活性炭 95 重量 % のシートを製造した。このセットの吸収吸着剤シートの特性および性質を表 6 に記載する。

表 6 のデータは、P S A の調合を変えて、接着剤の流動量を低下し、それにより活性炭の

被覆率を低下して、複合材の効率を増すことができることを示す。接着剤が10% Vynate Neo-5モノマーを含有するとき、この複合材は、Vynate Neo-5モノマーを含有しない接着剤を使用して製造された同様のシートと比較して、SL/PDが85%以上良好になり、SL/BWが50以上良好になった。Vynate Neo-5モノマーはPSAポリマー骨格を堅くし、シートを乾燥中に流動させないと思われる。他のPSA改質剤である、Silane A174およびヘキサンジオールジアクリレートは、化学的架橋を形成することにより、接着剤の流動を防ぐと思われる。これらの架橋剤のなかでは、シランは、0.15重量%においてSL/PDが高かった。10重量% Vynate Neo-5モノマーと0.15重量%ヘキサンジオールジアクリレートとを併用しても、10重量% Vynate Neo-5モノマー自体を上回るいかなる改良も得られなかった。

表 6

|                           | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |  |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
|                           | 24   | 25   | 26   | 27   | 28   | 29   | 30   | 31   | 32   | 33   |  |  |
| PSAピーズ:                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |  |
| 原料実施例                     | 9    | 6    | 7    | 8    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |  |  |
| Vynate NEO-5 の量, wt%      | 0    | 6    | 10   | 15   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |  |  |
| Silane A 174 の量, wt%      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0    | 0    | 0    |  |  |
| ヘキサジオールジアクリレート<br>の量, wt% | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.05 | 0.10 | 0.15 |  |  |
| シート:                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |  |
| 圧力低下, mm H <sub>2</sub> O | 0.64 | 0.51 | 0.52 | 0.50 | 0.56 | 0.59 | 0.54 | 0.58 | 0.52 | 0.55 |  |  |
| 運用寿命, 分                   | 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 |  |  |
| 10xSL/BW                  | 9.8  | 11.3 | 14.9 | 10.1 | 10.3 | 7.3  | 12.0 | 7.4  | 6.0  | 9.6  |  |  |

実施例 3 4 および 3 5

アルミナ粒子、すなわちローン・ポーレンク社 (Rhone-Poulenc, Inc.) 製の「活性アルミナグレード D (Activated Alumina Grade D)」として購入可能な、平均サイズ約 250 μm の切削アルミナ (> 93.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

10

20

30

40

50

）の結合剤として、実施例 1 の P S A ビーズを 2 0 重量 % 使用して、本発明の吸収吸着剤シートのセットも製造した。このさらに別のセットの吸収吸着剤シートの特性および性質を表 7 に記載し、3 0 C F R 1 1 . 1 5 0 に記載した N I O S H 試験方法により、フッ素蒸気をシートにあてることによりシートの運用寿命を測定した。シートは N I O S H 試験の要件を満たした。

表 7

|  | 実 施 例 |      |
|--|-------|------|
|  | 34    | 35   |
| P S A ビーズサイズ, $\mu\text{m}$              | 100   | 20   |
| アルミナの重量に基づいた量, $\text{g}/\text{m}^2$     | 325   | 325  |
| シートの圧力低下, $\text{mm}/\text{H}_2\text{O}$ | 1.35  | 5.96 |
| シートの運用寿命, 二重層, min.                      | 42    | 101  |

## 実施例 3 6 ~ 3 8

長さ 1 . 3 c m 、 1 . 5 デニールのレーヨン繊維と、実施例 1 の P S A ポリマービーズと、サイズ 2 5 0  $\mu\text{m}$  の活性炭との混合物を使用したウェットレイド方法により吸収吸着シートのセットも製造した。このさらに別のセットの吸収吸着剤シートの特性および性質を表 8 に示す。複合材に繊維を添加することにより、スクリムを支える必要なしに、濡れた状態でこれらの実施例の繊維を取り扱うことができた。繊維含量を増すことにより、シートの密度は低下したが、圧力低下は変わらなかった。

表 8

|                                   | 実 施 例 |      |      |
|-----------------------------------|-------|------|------|
|                                   | 36    | 37   | 38   |
| 活 性 炭 の 量, $\text{g}/\text{m}^2$  | 160   | 160  | 160  |
| 活 性 炭 の 量, wt%                    | 85    | 85   | 85   |
| P S A ビーズの量, wt%                  | 5     | 7.5  | 10   |
| レーヨン繊維の量, wt%                     | 10    | 7.5  | 5    |
| シートの厚さ, mm                        | 0.75  | 0.71 | 0.62 |
| シートの圧力低下, mm $\text{H}_2\text{O}$ | 0.22  | 0.21 | 0.21 |
| シートの密度, $\text{g}/\text{cm}^3$    | 0.25  | 0.27 | 0.31 |

## 実施例 3 9 ~ 4 3

実施例 7 の P S A ポリマービーズおよび種々の量の活性炭を使用したウェットレイド方法により、別のセットの吸収吸着剤シートを製造した。シートの特性および性質を表 9 に示す。

表 9

|                                  | 実施例  |      |      |      |       |
|----------------------------------|------|------|------|------|-------|
|                                  | 39   | 40   | 41   | 42   | 43    |
| 活性炭の量,<br>wt%                    | 90   | 90   | 95   | 95   | 92.5  |
| 活性炭に基づいた重量,<br>g/m <sup>2</sup>  | 115  | 230  | 115  | 230  | 172.5 |
| シートの圧力低下,<br>mm/H <sub>2</sub> O | 0.14 | 0.39 | 0.14 | 0.40 | 0.30  |
| シートの運用寿命,<br>分.                  | 9    | 35   | 7    | 45   | 29    |
| SL/PD                            | 65   | 90   | 51   | 113  | 97    |
| 100 x SL/BW                      | 8    | 15   | 6    | 20   | 17    |

表9のデータは、接着剤の組成、接着剤の粒子サイズ、活性炭の粒子サイズおよび方法の条件を個々に組み合わせた場合に得られた優れた運用寿命と圧力低下特性を示している。シートは非常に可撓性で、ヤング係数は約1000Kpaであり、厚さは0.5乃至1.0mmで、炭素があまり損失することなく折り曲げられるほどの物理的強度を有した。

#### 実施例44

流出油を吸収吸着するために使用され、膨張性が焼クレー顆粒製品である「Ultrasonorb」として販売されるクレー吸収吸着剤を活性粒子として使用して、本発明の吸収吸着剤シートを製造した。これらのクレー顆粒200gを、水947gおよび実施例1に記載したように調製した水性PSAビーズ分散物(50%固形物)80gと混合した。得られた混合物を振とうして、PSAビーズを均質に分散した。次いで、混合物を濾過して、遊離水を除去した。顆粒とPSAビーズとを混合して得られた濡れたスラリーを、矩形ガラストレーに配置されたチーズクロスシート上に均一に広げた。トレーを110°のオーブンに配置し、終夜乾燥させた。シートの総乾燥重量は233gであった。

ASTM試験F726により、吸収吸着性についてこのシート試料を試験した。得られた試験データを表10に示す。2分浸漬-2分排出の順序を使用した。液状物として鉱物油を使用した。

表 10

| 試料  | シートの乾燥重量,<br>g | 吸収吸着された鉱物油の量,<br>g | 吸収吸着性の比, g/g |
|-----|----------------|--------------------|--------------|
| 44a | 52.8           | 54.7               | 1.0          |
| 44b | 54.0           | 53.7               | 1.0          |

データは、シートは自身の重量の油を吸収吸着することを示す。例えば、このシートは駐車した車から漏れた油を吸収吸着するために使用することができ、流出油にまかれた結合していない吸収吸着性顆粒よりも清掃がはるかにずっと便利であるだろう。

#### 実施例45

PSAポリマービーズの懸濁物を実施例1のように調製したが、ポリマー繰り返し単位は、重合反応混合物メタクリル酸に対して96%がイソオクチルアクリレートから誘導され、4%はメタクリル酸から誘導された。また、0.06%イソオクチルチオグリコレートを重合反応混合物に添加した；これはさらに柔軟で、可撓性のビーズを製造するために実施した。また、0.5% Santanox R 第3級フェノール抗酸化剤を添加した。得られたビーズは直径が約100ミクロンであった。本明細書に参考として引用されている米国特許第5,344,636号(アブラー(Abler))の実施例に記載されている

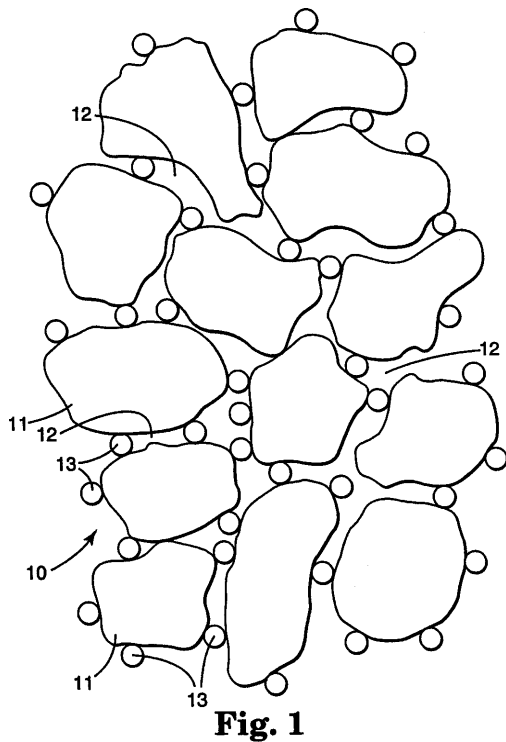
ように、Kuraray<sup>TM</sup>GC活性炭(250g)、30×70メッシュを順次酢酸亜鉛および炭酸カリウムに浸漬した。濡れたPSAビーズ50グラムを炭酸カリウム浸漬液に添加した。混合物を攪拌し、濾過し、乾燥するために2部に分割した。実施例18のようにシートを調製した。アブラー(Abler)の特許に記載された条件下で、HCNに対して各々62gの重量の2枚のシートからなる二重層を試験した。二重層については101.5分の運用寿命が得られた。

#### 実施例46

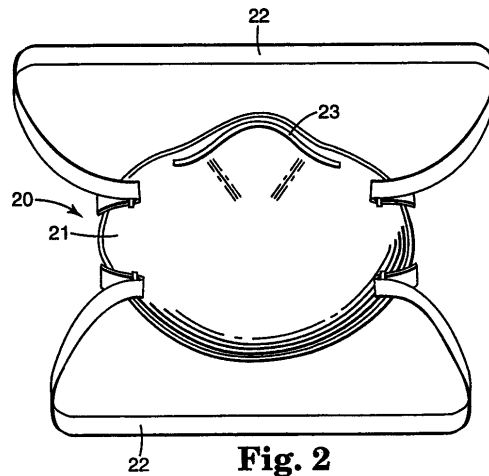
活性炭100グラムを、実施例1のように調製された水性PSAビーズ分散物(85重量%非揮発性固形物)20gと混合した。容易に振とうさせられ、混合できるまで、水を混合物に添加した。得られた混合物をチーズクロスで濾過し、ガラス板にのばし、110のオープンで終夜乾燥した。乾燥後、得られた複合材シートを自己支持シートとしてガラス板から離脱した。シート(100g)を小片に粉碎し、円筒形の鋳型3インチ×2インチ(7.5cm×5cm)に添加して、30分間圧縮した。30CFR11.162.8のNIOSH手順により、CCl<sub>4</sub>に対する有機蒸気フィルターとして、得られた一体とされた円筒形のPSA結合活性炭および同じ方法で製造された別の円筒形を試験した。1000ppmCCl<sub>4</sub>を32リッター/分で負荷したとき、2種の円筒物は運用寿命が約160分であった。吸収吸着データは、充填不良または通路不良を示さなかった。本発明の範囲および精神を逸脱することなく、本発明の種々の変形および変更を加えることは、当業者にあきらかである。

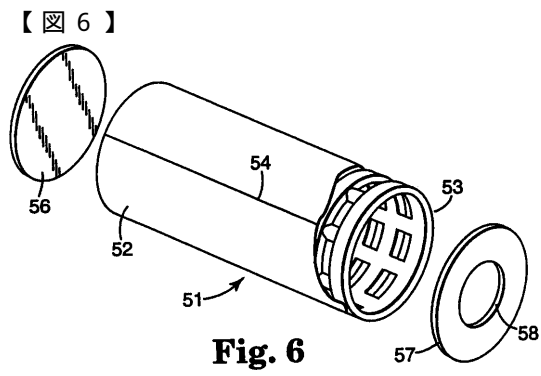
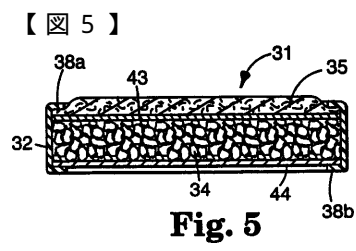
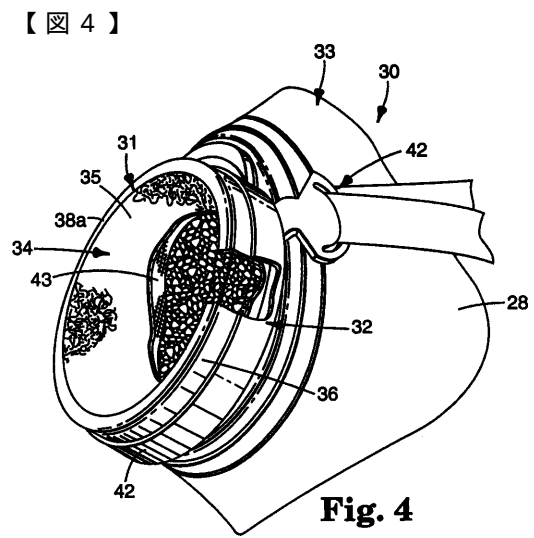
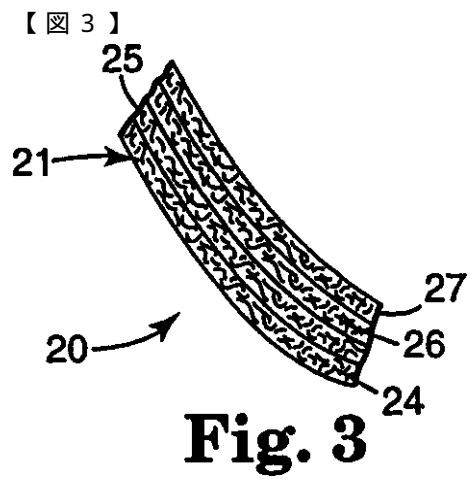
10

【図1】



【図2】







## フロントページの続き

- (72)発明者 センクス, レイモンド  
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
- (72)発明者 ユィン, チュン エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
- (72)発明者 バレット, レオナルド ダブリュ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
- (72)発明者 ルー, イン ユィ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開平07-310058(JP, A)  
国際公開第95/027014(WO, A1)  
特開平06-158006(JP, A)  
特開平04-173890(JP, A)  
特開昭62-053676(JP, A)  
特開昭60-238145(JP, A)  
特開昭58-189274(JP, A)  
特開昭51-019035(JP, A)  
特開平07-062007(JP, A)  
特開昭56-131611(JP, A)  
特開平07-025916(JP, A)  
特表平06-508166(JP, A)  
特開昭60-203683(JP, A)  
特表平05-503030(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F220/00 - 220/40, 216/04  
C09J133/00 - 133/26