(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-268283
(P2004-268283A)
(43)公開日　平成16年9月30日(2004.9.30)

(51)Int.Cl.⁷	F I		テーマコード（参考）
B32B 27/06	B32B 27/06		4C080
A61L 9/01	A61L 9/01	H	4D012
A61L 9/16	A61L 9/16	D	4F100
B01D 53/04	B01D 53/04	A	

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2003-58359 (P2003-58359)
(22)出願日　平成15年3月5日 (2003.3.5)

特許法第３０条第１項適用申請有り　２００２年９月８日　発行の「日経エコロジー２００２年１０月号　Ｎｏ．４０」に発表

(71)出願人　000241810
北越製紙株式会社
新潟県長岡市西蔵王３丁目５番１号
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(72)発明者　佐藤　正
新潟県長岡市西蔵王三丁目五番一号　北越製紙株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】気体分子の吸着機能を有するシート

(57)【要約】
【課題】特定の気体分子を選択的に除去し、かつ吸着材の脱落・飛散が全くなく、さらに後加工性、使用性に優れた気体吸着機能を有したシートの提供。
【解決手段】この課題は、分子インプリント法を利用して鋳型分子の認識部位が形成されているポリマーをシート面上に担持していることを特徴とする、気体分子吸着機能を有するシートによってかい解決される。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
分子インプリント法を利用して鋳型分子の認識部位が形成されているポリマーをシート面上に担持していることを特徴とする、気体分子吸着機能を有するシート。
【請求項２】
シートが紙、不織布、織布などの繊維状構造物であることを特徴とする、請求項１に記載のシート。
【請求項３】
繊維状構造物の主体繊維が極細ガラス繊維であることを特徴とする、請求項２記載のシート。
【請求項４】
シートが有機質フィルムであることを特徴とする、請求項１記載のシート。
【請求項５】
鋳型分子と結合可能な官能基を有するポリマー溶液と鋳型分子を混合して得られる混合溶液をシートに付着させた後、ポリマー皮膜を形成させ、次いで鋳型分子を除去し、ポリマー皮膜上に鋳型分子の認識部位を形成させたことを特徴とする、請求項１～４のいずれか一つに記載のシート。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、工業用クリーンルーム内で製造製品に影響を与えるガス、あるいはビル、住居、病院・検査施設等を始めとするあらゆる閉鎖居住空間において人間に嫌悪感を与える悪臭ガス、人間に健康被害を与えうるガスなど、問題となるガス（気体分子）を除去するために用いられるシートに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年の半導体の微細化、高集積化にともない、クリーンルーム中に浮遊する粒子状汚染物質だけでなく、気体状態で存在する分子状汚染物質についても問題視されてきている。分子状汚染物質も、粒子状汚染物質と同様にシリコンウエハ上に吸着して、製品歩留まりを低下させるという問題を引き起こすのである。シリコンウエハ上に吸着する分子状汚染物質の中でも、プラスチックの添加剤として用いられているフタル酸ジブチル（ＤＢＰ）やフタル酸ジオクチル（ＤＯＰ）等のフタル酸エステル類は、たとえその存在量が微量であっても、シリコンウエハ上に選択的に吸着することから、特に問題視されている。
【０００３】
また、ビル、住居、病院・検査施設等を始めとするあらゆる閉鎖居住空間で、シックビル症候群、シックハウス症候群、化学物質過敏症、内分泌撹乱物質によるホルモン異常などが近年問題となっており、その原因として建築材、家具、衣類、化粧品等から発生するガス状微量化学物質が挙げられている。さらに様々な悪臭物質に対する低減要望も市場ニーズとしてある。
【０００４】
従来、クリーンルーム中の分子状汚染物質や閉鎖居住空間のガス状微量化学物質や悪臭物質を除去するために、粉末状活性炭を担持させた濾材（例えば、特許文献１）や、イオン交換樹脂と活性炭の粉粒体を担持させた濾材（例えば、特許文献２）、紙支持体の少なくとも一方の面に光触媒分解能を有する酸化チタン層を担持させた紙（例えば、特許文献３）のような、吸着材、光触媒を利用したシート、濾材、エアフィルタが広く用いられている。
【０００５】
これら吸着材、光触媒は、空気中に存在するさまざまな気体分子を吸着あるいは分解するため、目的とする気体分子のみを重点的に除去することは非常に難しい。そのため、吸着材は、使用環境によっては目的以外の気体分子のみ吸着され、期待される性能を十分に発

揮することなく寿命が来てしまうことがある。また、酸化チタン光触媒は、気体成分によっては分解後、有毒な成分へと変化し新たな問題を引き起こす場合がある。
【０００６】
さらに、これら吸着材、光触媒は、粉体状であることが多く、加工時や使用時にシートから脱落・飛散することを防止するため、シート基材中あるいは基材上にバインダーで接着して担持させている場合が多い。しかし、必要な接着力を確保するには相当量のバインダーが必要であるが、バインダー量を増やすとバインダーに吸着材、光触媒が覆われて吸着・分解性能が低下する大きな問題がある。
【０００７】
エアフィルタとして使用する場合、粉末状吸着材は、それ自体に粒子状の浮遊粉塵を除去する能力はないため、これらを用いたケミカルフィルタとは別に浮遊粉塵を除去するエアフィルタを使用する必要がある。そこで、ケミカルフィルタに粒子除去機能を持たせる目的で、活性炭繊維やイオン交換繊維等の繊維状吸着材を利用した濾材（例えば、特許文献４および特許文献５）も提案されているが、繊維状吸着材の量を増やすと十分な粉塵除去性能が得られなくなる。また、仮に十分な粉塵除去性能を持たせることが可能であっても、これら繊維状吸着材を用いて特定の分子を重点的に除去することは、前述の粉末状吸着材の場合と同様に非常に難しい。
【０００８】
近年、特定の分子を選択的に捕捉する材料として、分子インプリント法を用いたポリマーが注目されており、特に液相中における選択的分子捕捉の例が多数提案されている（例えば、特許文献６）。しかし、これを気相中の気体分子捕捉に使用した例は殆んど無く、唯一、芳香物質を保持し悪臭物質を捕捉するポリマーが提案されている（特許文献７）。しかしこれは、粉体状のポリマーであって、吸着用材料、エアフィルタなど様々な用途へ展開していくには前出の脱落・飛散の問題が同様にあった。
【０００９】
一方、用途が多岐に渡る気体分子吸着用材料は、シート形状していることが大変都合良く、単板シートは押入れなどの隙間吸着剤、壁紙、カーテンなどに使用でき、また吸着面積を稼ぐためシートをジャバラに折るプリーツ加工をして使用する場合がある。さらに、シートをコルゲート加工するなどして、ハニカム状（蜂の巣状）に成型して使用する場合もある。
【００１０】
しかし、目的気体分子を選択的に除去し、かつ吸着材の脱落・飛散が全くなく、さらにシート形状をした気体分子吸着材料はこれまでに無く、この様な材料が求められている。
【００１１】
【特許文献１】特開２００１－３１７０００号公報
【００１２】
【特許文献２】特開２００２－２４８３０８号公報
【００１３】
【特許文献３】特開平８－１２０５９４号公報
【００１４】
【特許文献４】特開平１１－４７５５２号公報
【００１５】
【特許文献５】特開２００１－３００２１８号公報
【００１６】
【特許文献６】特開２０００－３４２９４３号公報
【００１７】
【特許文献７】特開平１１－２４０９１６号公報
【００１８】
【特許文献８】特開平１１－３１５１５０号公報
【００１９】

【発明が解決しようとする課題】
本発明が解決しようとする課題は、特定の気体分子を選択的に除去し、かつ吸着材の脱落・飛散が全くなく、さらに後加工性、使用性に優れた気体吸着機能を有したシートを提供することである。
【００２０】
【課題を解決するための手段】
本発明者はこの課題が、分子インプリント法を利用して鋳型分子の認識部位が形成されているポリマーをシート面上に担持していることを特徴とする、気体分子吸着機能を有するシートによって解決できることを見出した。ここで担持とは、ポリマーがシート面上に脱落・飛散なく強固に付着した状態を言う。
【００２１】
【発明の実施の形態】
本発明の有利な実施態様においては、　シートが紙、不織布、織布などの繊維状構造物、特に主体繊維が極細ガラス繊維である繊維状構造物または有機質フィルムである。
【００２２】
本発明を以下に更に詳細に説明する。
【００２３】
本発明における分子インプリント法は、ポリマーの組織化を利用した方法である。まず、鋳型分子と結合可能な官能基を有するポリマー樹脂溶液と鋳型分子を混合する。次に、この溶液から溶媒を除去することでポリマー皮膜を形成させる。この段階では、鋳型分子はポリマー皮膜中にポリマー中の官能基と結合した形で存在している。こうして得られたポリマー皮膜から鋳型分子を除去することで、ポリマー皮膜中に鋳型分子の認識部位が形成される。こうして鋳型分子を選択的に吸着除去可能なインプリントポリマー皮膜を得ることができる。
【００２４】
また、ポリマー皮膜の原材料モノマーからインプリントポリマー皮膜を形成させることも可能である。即ち、モノマーと鋳型分子を混合し、これを重合させポリマー皮膜を得る。鋳型分子を除去する工程は前述と同様である。
【００２５】
本発明は、気体分子の選択的吸着能を有したインプリントポリマー皮膜に、同時にバインダー機能を持たせて、インプリントポリマー皮膜を所定のシート基材中あるいは基材上に担持させたものである。これまでの吸着材は、それ自身バインダー機能を持っておらずシート基材から脱落・飛散するので別にバインダーが必要であり、これが吸着性能低下の原因であった。本発明のインプリントポリマー皮膜はこの様な問題が無く、全く新規のものである。
【００２６】
本発明で用いられるポリマー樹脂は、バインダーとして基材と接着する機能を持つものの中から選択される。また、バインダーとして機能すると同時に、水素結合やイオン結合などの相互作用によって鋳型分子と結合可能となるような官能基を、ポリマーの主鎖または側鎖として有している必要がある。これら官能基としては、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基等が挙げられる。ポリマー樹脂の種類としては、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、モノマーを原材料とする場合は、目的のポリマー皮膜を形成するために重合すべく、選択されたモノマーが用いられる。
【００２７】
捕捉対象である鋳型分子としては、クリーンルーム汚染物質であるフタル酸エステル、リン酸エステル、フェノール系化合物等や、その他、居住環境に存在しシックハウス症候群を引き起こすとして問題視されているホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等、捕捉目的に合わせて選ぶことができる。
【００２８】

また、所定のシート基材とは、紙、織布（織物）、不織布、フィルム等、上記ポリマー樹脂と接着可能なものであれば、自由に選択することが可能であり、後加工や使用時の目的・形状などの観点から選ばれる。フィルムであれば、前記ポリマー樹脂は基材表層にポリマー膜層を形成させる。先行技術で、インプリントポリマーをキャスト法でフィルム化した例がある（特許文献８；　特開平１１－３１５１５０号公報）が、この場合、ポリマー樹脂の選定段階で鋳型分子と結合可能なものが優先されるので、必ずしも後加工性や使用性に適合するものではなく、応用性、汎用性が乏しいものになってしまう。本発明のフィルムであれば、後加工性や使用性に適したフィルム基材を選べば良く、より応用性、汎用性を高くすることができる。フィルムの材質としては、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビフェニル、ポリエチレン、ポリプロピレンなど、本発明のポリマー樹脂と固着可能なあらゆる素材から選択できる。

【００２９】

また、紙、織布、不織布であれば、フィルム同様に基材表層のみに本発明のインプリントポリマー皮膜層を形成させる場合と、ポリマー樹脂を基材内部まで浸透させて基材全体にインプリントポリマー皮膜を形成させる場合とがある。後者の場合、インプリントポリマー皮膜をシート基材の主体繊維どうしの接着するバインダーとしても使用することが可能である。即ち、紙、不織布の主体繊維、例えば、有機化合繊や無機繊維はパルプのようにそれ自体に自己接着機能が無いものが多く、繊維間を結合させるバインダーを必要とするケースが多々あるが、本発明のインプリントポリマー皮膜はバインダー機能を有するため、他のバインダーを併用しないことが可能である。これは、繊維状エアフィルタ濾材には有効で、濾材本来の繊維部での浮遊粉塵除去だけでなく、バインダー皮膜部で目的気体分子を除去する特性を同時に兼ね備えた濾材をつくることが可能となる。

【００３０】

吸着特性の観点では、繊維状構造物の場合フィルムと異なり、繊維１本１本の表面積の総計で基材の比表面積が大きくなるので、基材全体にインプリントポリマー皮膜を形成させる方法であれば、各繊維上に皮膜層を形成させることができ、この結果、皮膜層の総表面積を大きくし気体分子吸着量を増加させることができる。

【００３１】

紙、織布、不織布など繊維構造体の主体繊維としては、無機繊維、天然繊維、有機合成繊維などの中から自由に選ぶことができ、特に極細ガラス繊維は繊維経が非常に細く、比表面積が大きいので、不織布の主体繊維として使用することはより効果的である。また、シートの通気性が低く濾過抵抗が少ないので、エアフィルタ用濾材の原材料としてはより好ましいものである。

【００３２】

本発明のシートの製造方法としては、特に限定はしないが、例えば、シート基材に鋳型分子とポリマー樹脂との混合溶液（以下、バインダー液と称する）をロール塗工処理、または浸漬、スプレー等の含浸処理を行う方法や、あるいは湿式抄造法で紙、不織布のシート形成をさせる場合、主体繊維を離解したスラリー中にバインダー液を添加してシート化する方法（内添法）が挙げられる。これらは、既存の設備でも十分製造可能である。モノマーと鋳型分子の混合液からスタートする場合は、塗工、含浸方法は前述と同じであるが、その後に重合工程が必要である。次工程のポリマー皮膜を形成させる方法としては、鋳型分子が揮発しない条件において溶媒を揮発させて乾燥皮膜を形成する方法、ポリマー樹脂の溶解度が低い溶媒に浸して相転移させて皮膜を形成する方法等が挙げられる。また、ポリマー皮膜中の鋳型分子を除去する方法としては、溶媒を用いて洗浄除去する方法、減圧や加熱などにより揮発除去する方法等が挙げられる。シート基材に対するインプリントポリマー皮膜の付着量は、同皮膜の吸着特性に応じて設計される。

【００３３】

本発明の気体分子吸着用シートは、先述のとおり、シート形状しているため加工性や使用勝手が良く、単板シートは押入れなどの隙間用吸着剤、吸着性能を有した壁紙、カーテンなどや、シートをプリーツ加工したり、ハニカム状に成型してエアフィルタ用途に使用す

ることができる。
【００３４】
【実施例】
次に、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。
【００３５】
実施例１：
平均繊維径０．６５μｍの極細ガラス繊維６０重量％、平均繊維径２．７０μｍの極細ガラス繊維３５重量％、平均繊維径６μｍのチョップドガラス繊維５重量％を、濃度０．５％、硫酸酸性ｐＨ２．５でパルパーで離解した。次いで、手抄装置を用いて抄紙して湿紙を得た。次に、水性ウレタン樹脂（商品名：ハイドランＡＰ－４０Ｆ、製造元：大日本インキ化学工業（株））と、鋳型分子となるフタル酸ジメチル（試薬一級、製造元：和光純薬工業（株）、以下ＤＭＰと略す）を有効成分重量比で１００／５となるように混合したバインダー液を湿紙に付与し、その後ドライヤーで５０℃×３０分間乾燥した。次に、この濾材をエタノールで洗浄し、ＤＭＰを除去した。こうして、目付重量７０ｇ／$ｍ^2$、バインダー付着量５．５重量％の濾材を得た。
【００３６】
比較例１：
平均繊維径０．６５μｍの極細ガラス繊維６０重量％、平均繊維径２．７０μｍの極細ガラス繊維３５重量％、平均繊維径６μｍのチョップドガラス繊維５重量％を、実施例１と同様にして抄紙し、得られた湿紙に、水性ウレタン樹脂（商品名：ハイドランＡＰ－４０Ｆ、製造元：大日本インキ化学工業（株））のみをバインダー液として付与し、ドライヤーで５０℃×３０分間乾燥した。その後、条件を同一にするために、実施例１と同様のエタノール洗浄を行い、目付重量７０ｇ／$ｍ^2$、バインダー付着量５．５重量％の濾材を得た。
【００３７】
得られた濾材の圧力損失、捕集効率の評価は、下記の方法によって行った。
【００３８】
圧力損失は、有効面積１００ｃ$ｍ^2$の濾材に面風速５．３ｃｍ／秒で通風した時の差圧を微差圧計を用いて測定した。
【００３９】
ＤＯＰ捕集効率は、ラスキンノズルで発生させた多分散ＤＯＰ粒子を含む空気を、有効面積１００ｃ$ｍ^2$の濾材に面風速５．３ｃｍ／秒で通過させた時のＤＯＰ捕集効率をレーザーパーティクルカウンターを用いて測定した。なお、対象粒径は０．３～０．４μｍとした。
【００４０】
吸着性能の評価は、まず、濾材とＤＭＰを密閉したデシケーター中に共存させ、２３℃×２時間静置してＤＭＰを気相吸着させた。次いで、濾材をＨｅ気流中で１００℃および２００℃で加熱して濾材からＤＭＰを脱着させ、これを捕集濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入してＤＭＰ脱着量を測定し、各温度における濾材１ｇあたりのＤＭＰ脱着量の比較を行った。
【００４１】
実施例１および比較例１の評価結果を表１に示す。
【００４２】
【表１】

	実施例1 （インプリント処理）	比較例1 （インプリント処理なし）
圧力損失 （Pa）	360	360
0．3−0．4μm DOP捕集効率 （%）	99．9990	99．9988
DMP脱着量（mg／g） （100℃加熱） （200℃加熱）	 4．2 6．6	 4．0 4．1

バインダーポリマーにインプリント処理を施した実施例１においては、ＤＯＰ捕集効率はインプリント処理を施していない比較例１と同様に高く、エアフィルタ用濾材として十分なレベルにある。

【００４３】

ＤＭＰ脱着量を比較すると、１００℃加熱においては、実施例１と比較例１ではほとんど差がない。一方、２００℃加熱においては、実施例１の方が脱着量が多い。この場合において、１００℃加熱での脱着量は、濾材表面に弱く吸着したＤＭＰの量であり、また、２００℃加熱での脱着量は、濾材表面に弱く吸着したＤＭＰの量と、インプリントによって形成されたＤＭＰ認識部位に強く吸着したＤＭＰの量の合計とみなすことができる。すなわち、実施例１で見られる１００℃加熱と２００℃加熱での脱着量の差２．４ｍｇ／ｇはＤＭＰ認識部位に強く吸着して取り込まれたＤＭＰ量を示しており、よって、インプリント法によってＤＭＰ認識部位が形成されていることを示している。

【００４４】

実施例２：

水性ウレタン樹脂（商品名：ハイドランＡＰ－４０Ｆ、製造元：大日本インキ化学工業（株））と、鋳型分子となるフタル酸ジメチル（試薬一級、製造元：和光純薬工業（株））を有効成分重量比で１００／５となるように混合した液を、ＰＥＴ樹脂フィルム（商品名：ルミラーＴ、製造元：東レ（株）、厚さ７５μｍ）に塗工量５ｇ／ｍ^2 となるように塗工し、その後ドライヤーで５０℃×３０分間乾燥した。次に、このフィルムをエタノールで洗浄し、ＤＭＰを除去し、塗工ＰＥＴフィルムを得た。

【００４５】

比較例２：

実施例１と同様にして、水性ウレタン樹脂（商品名：ハイドランＡＰ－４０Ｆ、製造元：大日本インキ化学工業（株））のみをＰＥＴ樹脂フィルム（商品名：ルミラーＴ、製造元：東レ（株）、厚さ７５μｍ）に塗工量５ｇ／ｍ^2 となるように塗工し、ドライヤーで５０℃×３０分間乾燥した。その後、条件を同一にするために、実施例２と同様のエタノールで洗浄し、塗工ＰＥＴフィルムを得た。

【００４６】

得られた塗工ＰＥＴフィルムについて、実施例１でおこなったのと同様にして吸着性能の評価を行い、フィルム１ｍ^2 あたりのＤＭＰ脱着量の比較を行った。

【００４７】

実施例２および比較例２の評価結果を表２に示す。

【００４８】

【表２】

	実施例2 (インプリント処理)	比較例2 (インプリント処理なし)
DMP脱着量 (mg／m^2) (100℃加熱) (200℃加熱)	 0. 24 0. 36	 0. 22 0. 22

実施例２においても、実施例１の場合と同様にして、ＤＭＰ認識部位が形成されたことを示す、２００℃で加熱した時と１００℃で加熱した時の脱着量の差が確認された。

【００４９】

【発明の効果】

以上の説明のとおり、本発明のシートによれば、特定の分子気体を選択的に除去し、かつ吸着材の脱落・飛散が全くなく、さらに後加工性、使用性に優れた気体分子吸着機能を有したシートを、またこれをエアフィルタに展開した場合、粉塵除去機能にさらに気体分子吸着機能を付加させたエアフィルタ濾材を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　楚山　智彦
新潟県長岡市西蔵王三丁目五番一号　北越製紙株式会社研究所内
(72)発明者　数森　康二
新潟県長岡市西蔵王三丁目五番一号　北越製紙株式会社研究所内
(72)発明者　小林　高臣
新潟県長岡市長峰町６０－７
(72)発明者　小野寺　崇
新潟県長岡市上富岡２－１９１５－５　富善荘１０２号室

Ｆターム(参考) 4C080 AA05 BB02 CC01 CC02 JJ06 LL20 MM22 QQ03
4D012 CA09 CA10 CB03 CG02 CK10
4F100 AK03E BA05 BA07 BA10A BA10E BA13 DC13E DG01B DG02B DG10A
DG15B DG15C DG15D DG17B GB15 GB23 JA13A JA13B JD14 JK01
JL12B YY00 YY00A YY00B