

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4083983号  
(P4083983)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 33/20	(2006.01)	CO1B 33/20	
AO1N 25/10	(2006.01)	AO1N 25/10	
AO1N 59/00	(2006.01)	AO1N 59/00	A
A23B 7/14	(2006.01)	A23B 7/14	
A23K 1/175	(2006.01)	A23K 1/175	

請求項の数 17 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-530096 (P2000-530096)	(73) 特許権者	595081275
(86) (22) 出願日	平成11年2月1日(1999.2.1)		サウスウエスト・リサーチ・インスティテュート
(65) 公表番号	特表2002-501872 (P2002-501872A)		アメリカ合衆国テキサス 78228-0510, サンアントニオ, ポストオフィス ドロワー 28510
(43) 公表日	平成14年1月22日(2002.1.22)	(73) 特許権者	399031263
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/002087		バーナード・テクノロジーズ・インコーポレイテッド
(87) 国際公開番号	W01999/039574		アメリカ合衆国 60611 イリノイ州 シカゴ、ノース・ミシガン・アベニュー 919番、スウィート1710
(87) 国際公開日	平成11年8月12日(1999.8.12)	(74) 代理人	100062144
審査請求日	平成14年7月30日(2002.7.30)		弁理士 青山 稜
(31) 優先権主張番号	60/074,003		
(32) 優先日	平成10年2月9日(1998.2.9)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/138,219		
(32) 優先日	平成10年8月21日(1998.8.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリケート含有粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無定形、準結晶性または結晶性の固溶体中に溶解されたアニオンを含んでなる粒子であって、このアニオンは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうることを特徴とするシリケート粒子。

【請求項2】

シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含むシリケート粒子を形成する工程を含んでなる方法によって製造されるシリケート粒子。

【請求項3】

結晶混入量が20%以下である無定形のシリケート全体に分散されたアニオンを含んでなるシリケート粒子であって、このアニオンは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる粒子。

【請求項4】

無定形、準結晶性または結晶性材料、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含むシリケート粒子を形成する工程を含んでなるシリケート粒子を製造する方法。

【請求項5】

シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から結晶混入量が20%以下である無定形のシリケート粒子を形成する工程を含んでなるシリケート粒子を製造する方法。

【請求項6】

無定形、準結晶性または結晶性シリケート固溶体中に溶解されているアニオン、および酸放出剤を含んでなる、ガスの徐放性放出用の粉末であって、

アニオンはヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができ、当該粉末は10%までの水を含み、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

10

【請求項7】

シリケート、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオン、および酸放出剤を含む相互侵入網目構造を含んでなる、ガスの徐放性放出用の粉末であって、

当該粉末は、10%までの水を含み、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

【請求項8】

シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア、

酸放出剤を含む第1層、および

コアと第1層との間の第2層を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末であって、

第2層はシリケートを含んでおり、コアおよび第1層および第2層は10%までの水を含み、第2層は水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

20

【請求項9】

シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア、および

コア外面の層を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末であって、

上記層は酸放出剤およびシリケートを含んでおり、コアおよび上記層は10%までの水を含み、上記層は水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

30

【請求項10】

ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、

シリケートおよび、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含む粒子を、溶媒と一緒に混合してスラリーを形成し、

このスラリーと、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩および酸放出剤とを一緒に混合して、固体含有懸濁液を形成し、

この固体含有懸濁液から粉末を形成することを含んでなること、並びに

上記粉末は10%までの水を含み、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる方法。

【請求項11】

ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、

亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価もしくは多価塩、酸放出剤、および、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンおよびシリケートを含む粒子を、溶媒と一緒に混合して、固体含有懸濁液を形成し、この固体含有懸濁液から粉末を形成することを含んでなること、並びに

上記粉末は10%までの水を含み、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる方法。

40

【請求項12】

ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、

シリケート、溶媒、酸放出剤、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重

50

炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩と一緒に混合して溶液を形成し、この溶液から粉末を形成することを含んでなる方法。

【請求項 1 3】

物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染または生化学的分解を遅延、停止、防止または制御するか、物質の呼吸を制御するか、物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかもしくは物質の鮮度を向上させるか、または生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、

物質の表面を、請求項6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、

この表面を湿分に暴露して、粉末から、殺生物剤ガス、生化学的分解抑制ガス、呼吸制御ガス、脱臭ガスもしくは臭気遮断ガスもしくは臭気中和ガスを、表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

10

【請求項 1 4】

物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御するか、物質の呼吸を制御するか、物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかもしくは物質の鮮度を向上させるか、または生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、

物質を、請求項6~9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して、当該粉末から、殺生物剤ガス、生化学的分解抑制ガス、呼吸制御ガス、脱臭ガスもしくは臭気遮断ガスもしくは臭気中和ガスを、表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

20

【請求項 1 5】

疎水性相と、パーコレーション剤および請求項6~9のいずれかに記載の粉末を含む親水性相とを含んでなる組成物であって、

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、粉末に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物。

【請求項 1 6】

ガスを徐放性放出する組成物を製造する方法であって、

パーコレーション剤と、請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の粉末とを混合して、粉末混合物を形成し、

30

粉末混合物を疎水性材料と混合してブレンドを形成し、

ブレンドを加熱して溶融物を形成し、

溶融物を冷却して組成物を形成することを含んでなること、並びに

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、ガス発生材料に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物である方法。

【請求項 1 7】

ガスを徐放性放出させる組成物を製造する方法であって、

パーコレーション剤および請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の粉末を混合して、粉末混合物を形成し、

40

粉末混合物を、溶融した疎水性材料と混合して溶融物を形成し、

溶融物を冷却して組成物を形成することを含んでなること、並びに

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、ガス発生材料に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物である方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、一般に、粒子、当該粒子を混和したガス徐放性放出用の粉末、および当該粒子を混和したガス徐放性放出用のフィルムまたは被膜のような生成物に関する。本発明は、

50

特に、二酸化塩素、二酸化硫黄、二酸化窒素、酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素、硫化水素、シアン化水素酸、一酸化二塩素または塩素のようなガスまたはガスの組み合わせを放出することによる微生物学的汚染（例えば、細菌、真菌、ウイルス、カビ孢子、藻類、および原虫）の遅延、制御、停止または防止；脱臭、鮮度の向上、および/または、化学走化性の遅延、防止または制御のための、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生するアニオンを含むシリケート粒子、および、このようなシリケート粒子を含んでなる粉末に関する。

#### 【0002】

二酸化塩素 ( $\text{ClO}_2$ ) は、優れた酸化剤であって、漂白剤、殺菌剤、くん蒸剤または脱臭剤として汎用されている。二酸化塩素は、1 ppm未満の濃度で、カビ孢子や細菌などの微生物学的汚染物質の細胞壁や細胞膜内に浸透して、細胞質内に入り、これら汚染物質を殺傷する。

10

#### 【0003】

二酸化塩素や亜塩素酸ナトリウムの食品包装中への混和を契機として、このような防腐剤の残留レベルが、ヒトに対し遺伝学的危険や発癌性の危険をもたらすか否かを検討するための研究がなされている。Meierらは、塩素、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウムおよび塩素酸ナトリウムのマウスへの経口投与による、染色体異常や精子頭部異常の誘発に対する亜慢性または急性作用について研究している(Environ. Mutagenesis, 7, 201 (1985))。反応性が非常に高い次亜塩素酸塩のみが、潜在的突然変異に対し、弱い陽性作用を示す。二酸化塩素や亜塩素酸ナトリウムを含め、他の化合物は、マウスの染色体異常を誘発せず、またマウス脊髄の核微小体の数を増加させない。Vilaginesらによれば、二酸化塩素は、次亜塩素酸塩や塩素とは異なって、比較的無害の作用を示し、これは、ハロメタンを形成できないためであるとしている(Proc. AWWA Disinfect. Semin., 24 pp. (1977); Chem. Abs. 93, 173513f)。Richardsonらの近年の報告によれば、二酸化塩素と水担持有機物質との反応に関する集中的研究(Environmental Protection Agency)によって、以上の観察事項が確認された(Environ. Sci. Technol., 28, 592 (1994))。

20

#### 【0004】

特開昭63/296,758, 63/274,434および57/168,977は、二酸化塩素を、不織布に包んだポリマー、セラミックビーズまたはケイ酸カルシウム各々中に混和した状態で含む脱臭剤を開示する。二酸化塩素を局所的殺菌用途のために形成するゲルが、開示される(Kenyonら, Am. J. Vet. Res., 45 (5), 1101 (1986))。二酸化塩素形成ゲルは、一般に、懸濁化亜塩素酸ナトリウム含有ゲルを乳酸含有ゲルに、二酸化塩素の時期尚早の放出を避けるため、使用の直前に混合することによって形成される。二酸化塩素放出ゲルは、食品の保存にも使用されている。

30

#### 【0005】

カプセル化法も、二酸化塩素源製造に採用されている。カナダ特許第959,238号に開示の二酸化塩素形成法によれば、ポリビニルアルコール中の乳酸および亜塩素酸ナトリウムを、別々にカプセル化し、次いでカプセルを水に混合して二酸化塩素を形成している。

#### 【0006】

Ticeらの米国特許第4,585,482号の開示によれば、互変性ポリ(ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸)またはポリ(酪酸-グリコール酸)を徐々に加水分解して、亜塩素酸ナトリウムから二酸化塩素を放出しうる酸を形成する。この方法では、多価アルコール保湿剤および水を無水ポリ酸またはポリ酸と共に、ナイロン被覆によってカプセル化している。亜塩素酸ナトリウムを、ナイロン壁からカプセル内に拡散した後、不浸透性ポリスチレン層をナイロンカプセル周囲にコアセルベーションする。カプセルの反応および適用には、溶媒が必要である。二酸化塩素の放出のためには、カプセルを表面に被覆することができる。このカプセルは、殺生物剤作用を数週間ないし数カ月間発揮しうると称しているが、二酸化塩素の放出は、カプセルの製造直後に開始される。カプセル製造に使用されるバッチ方法には、多数の化学反応および物理的方法が包含されるが、このうち、いくつかの方法は、その廃棄が、環境上、問題となる。

40

50

## 【0007】

酸固体と亜塩素酸固体とを混合して製造した直後に、二酸化塩素を放出する粉末が、開示されている。Lovelyの米国特許第3,591,515号は、酸含有粉末との混合によって二酸化塩素を放出する亜塩素酸塩含有粉末を開示する。Hartshornの米国特許第4,104,190号は、亜塩素酸ナトリウムと、クエン酸またはアジピン酸またはマレイン酸との固体混合物を圧縮して錠剤を形成することを開示する。Masonらの米国特許第4,547,381号および第4,689,169号は、混合物を周囲湿分に暴露することなく二酸化塩素を放出しうる、粉末化亜塩素酸ナトリウム、酸および不活性希釈剤の混合物を開示する。Ticeらの米国特許第4,585,482号は、亜塩素酸ナトリウムおよびポリ酢酸の固体混合物を開示する。

## 【0008】

Klatteらの米国特許第5,567,405号および第5,573,743号は、ゼオライトを水溶液に浸漬してアニオンをその表面に吸着させることによって、塩化ナトリウム、酸、亜硫酸ナトリウムまたは重亜硫酸ナトリウムを含浸したゼオライト結晶を記載している。二酸化塩素は、酸素を含む流体を、亜塩素酸塩含浸ゼオライトと酸含浸ゼオライトとの混合物を含む床を通過させることによって発生すると称している。

## 【0009】

Wellinghoffらは、酸放出剤を含む疎水性相および亜塩素酸アニオンを含む親水性相を含む複合体を開示する。この複合体は、湿分に暴露されるまで実質的に水およびガス（例えば、二酸化塩素）を含まない。一旦、湿分にさらされると、疎水性相中に酸とヒドロニウムイオンとが生成される。ヒドロニウムイオンは、親水性相に移動し、亜塩素酸アニオンと反応して複合体から二酸化塩素を発生する。複合体は、酸放出剤を含む疎水性コアと、コアの表面の亜塩素酸アニオンを含む粒子を含む粉末とすることができる。これらの複合体は、一般的に安全または不活性物質として認識されている物質または食品において用いられる物質のみからなり、それらのみを発生する。この複合体は、食品包装、および物質がヒトによって摂取または接触されうる他の用途に用いることができる。これらの複合体は、米国特許第5,360,609号、第5,631,300号、第5,650,446号、第5,668,185号、第5,695,814号、第5,705,092号および第5,707,739号に記載されている。二酸化硫黄、二酸化窒素、酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素、硫化水素、シアン化水素酸、一酸化二塩素または塩素のようなガスを放出するこのような複合体は、Wellinghoffらの米国特許出願第08/858,860号に記載されている。

## 【0010】

Wellinghoffらの米国特許出願第08/924,684号は、二酸化塩素の放出を最大にするように処方した複合体を開示し、その親水性材料は、-アミノエーテルと、エステルまたはアルコールと、亜塩素酸イミニウムと塩基との反応によって形成される亜塩素酸塩とを含む。亜塩素酸イミニウムは、亜塩素酸アニオンによる求核性攻撃に対して不安定である。しかしながら、亜塩素酸イミニウムは、塩基と反応すると、より安定な-アミノエーテル、エステルまたはアルコールおよび亜塩素酸塩が形成される。

## 【0011】

Wellinghoffらの米国特許第5,639,295号は、複合体が表面に適用されるまで、亜塩素酸塩供給源を省略することによってアミン含有複合体からの二酸化塩素の放出を最大にする方法を記載している。その適用後、複合体は、系内でアミンと反応して亜塩素酸イミニウムを形成するような二酸化塩素ガスに暴露するか、またはアミンと反応して亜塩素酸アニオンを形成するような二酸化塩素ガスに暴露する。次に、複合体は、湿分の存在下に活性化されて二酸化塩素を放出する。複合体は、処理、貯蔵および使用中に高温に暴露してから反応して亜塩素酸イミニウムを形成することができる。なぜなら、親水性材料は、このような温度で分解しうる亜塩素酸イミニウムまたは亜塩素酸アニオンを含んでいないからである。またこの方法は、複合体からの二酸化塩素の時期尚早の放出も防止している。

## 【0012】

Barenbergらの米国特許出願第08/724,907号およびWellington of fらの米国特許出願第08/858,860号は、食品、農作物、獣肉および他の材料上での細菌、真菌およびウイルス汚染およびカビの成長を遅延させるため、および織物のような材料および貯蔵空間を脱臭するためにWellington of fらによって開示されているような複合体を用いる多くの方法を記載している。

【0013】

Wellington of fらの米国特許出願第08/651,876号は、二酸化塩素を徐放性放出させる透明な組成物を開示する。

【0014】

Wellington of fらの米国特許出願第08/858,859号は、親水性コア、親水性コアの外面上の疎水性層、および疎水性層に接触している粒子を含む粉末を開示する。疎水性層は、酸放出剤を含む。粒子は、水と結合しうるような無水材料を含む。コア、粒子、および疎水性層は実質的に水を含まず、コアは、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

【0015】

使用に際し、容易に活性化して二酸化塩素や殺生物剤ガスや脱臭ガスの放出を開始することができる不活性な粉末が必要とされている。特に、殺生物剤ガス発生用のアニオンを除き、一般的に安全もしくは不活性物質であると認識されているような、食品中に使用可能な物質のみから構成され、反応しても、残留物がこのような安全な物質のみからなるような粉末は、食品の包装や、改良された雰囲気包装や、当該物質がヒトによって摂取または接触されうる他の用途のために、必要である。Wellington of fらの複合体は、効果的な殺生物剤であるが、より容易に製造することができ、ガス徐放性放出のためのさらなる制御または柔軟性を提供することができる殺生物剤組成物が必要である。

【0016】

(発明の開示)

本発明の目的としては、細菌、真菌、カビ、藻類、原虫類およびウイルスを除去するのに十分な濃度の二酸化塩素または他の殺生物剤ガスを放出する粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；生化学的分解を遅延、防止または制御し、呼吸を制御し、化学走化性を遅延、防止または制御し、鮮度を向上させ、または脱臭する濃度のガスを放出するような粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；活性化後、数カ月までこのような濃度のガスを放出する粉末またはパーコレーション網目構造（相互侵入網目構造）を提供し；湿分によって活性化された後、数分、数時間、数日、数週間または数ヶ月の期間、制御または徐放条件下にガスの放出を始める粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；既知の組成物と比較して、より優れたガス放出効率を有する粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；流動性を示し、適用前に他の成分と容易にブレンドすることができる粉末を提供し；多孔質表面を浸透しうる粉末を提供し；粉末の構造によってその値が決められる臨界湿度が達成されるまでガス放出が開始しないように、カビおよび細菌の成長を促進するような高い温度および湿度レベルに応じ、反応して二酸化塩素または他のガスの放出速度を上昇させるような、粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；殺生物剤ガスの発生のためのアニオンを除いて、ヒトとの接触が許容されている物質のみを含むような粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；臭気のない粉末またはパーコレーション網目構造を提供し；二酸化塩素または他の殺生物剤ガスの除法放出を提供するために幾つかの反応または物理的プロセスを必要とする粉末を製造するための方法を提供し；熱分解することなく粉末の高温での処理および適用を許容する方法を提供し；適用費用を最小にするために比較的費用のかからない出発材料を利用する方法を提供し；および二酸化塩素放出粉末を製造するための大部分の従来の方法と比較して、製造の危険性および廃棄処理の必要性を低減させる方法を提供することである。

【0017】

本発明は、無定形、準結晶性または結晶性固溶体中に溶解されたアニオンを含んでなる粒子に関する。そのアニオンはヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる

10

20

30

40

50

。

【0018】

粒子は、無定形、準結晶性または結晶性材料、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびその溶液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含む粒子を形成する工程を含んでなる方法によって製造される。

【0019】

本発明は、実質的に無定形のシリケート全体に分散されたアニオンを含んでなるシリケート粒子にも関する。そのアニオンはヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる。

10

【0020】

シリケート粒子は、シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびその溶液から実質的に無定形シリケート粒子を形成する工程を含んでなる方法によって製造される。

【0021】

本発明は、また、無定形、準結晶性または結晶性固溶体中に溶解されているアニオン、および酸放出剤を含んでなる、ガスの徐放性放出用の粉末にも関する。アニオンはヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる。粉末は実質的に水を含まず酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

20

【0022】

本発明のもう一つの態様は、ガスの徐放性放出用の、相互侵入網目構造を含む粉末に関する。相互侵入網目構造は、シリケート、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオン、および酸放出剤を含む。粉末は実質的に水を含まず酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

【0023】

本発明のもう一つの態様は、シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア；酸放出剤を含む第1層；およびコアと第1層との間の第2層；を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末に関する。第2層はシリケートを含む。コアおよび第1層および第2層は実質的に水を含まない。第2層は実質的に水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

30

【0024】

本発明は、また、シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア；およびコアの外面上の層；を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末にも関する。その層は酸放出剤およびシリケートを含む。コアおよびその層は実質的に水を含まず、その層は実質的に水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

【0025】

本発明のもう一つの態様は、疎水性相；およびパーコレーション剤（浸透剤）および前記の任意の粉末のようなガス発生剤を含む親水性相を含んでなる組成物に関する。この組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む共連続網状組織または不連続網状組織である。通路は、ガス発生材料に湿分を送りガスを発生および放出させることができる。

40

【0026】

粉末は、シリケートおよび、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含む粒子を、溶媒と混合してスラリーを形成し、そのスラリーと亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩および酸放出剤とを混合して固体含有懸濁液を形成し、その固体含有懸濁液から粉末を形成することによって製造される。この粉末は実質的に水を含まず、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

50

## 【 0 0 2 7 】

本発明の粉末を製造するためのもう一つの方法は、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩、酸放出剤、および、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンとシリケートとを含む粒子を、溶媒と混合して固体含有懸濁液を形成する工程、およびその固体含有懸濁液から粉末を形成する工程を含む。この粉末は実質的に水を含まず、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の粉末を製造するためのもう一つの方法は、シリケート、溶媒、酸放出剤、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびその溶液から粉末を形成する工程を含む。この粉末は実質的に水を含まず、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。

10

## 【 0 0 2 9 】

本発明のもう一つの態様は、ガスを徐放性放出する組成物を製造する方法であって、パーコレーション剤およびガス発生材料を混合して粉末混合物を形成し、粉末混合物を疎水性材料と混合してブレンドを形成し、ブレンドを加熱して溶融物を形成し、溶融物を冷却して組成物を形成する。この組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む共連続網状組織または不連続網状組織である。通路は、ガス発生材料に湿分を送りガスを発生および放出させることができる。

20

## 【 0 0 3 0 】

本発明のさらにもう一つの態様は、ガスを徐放性放出する組成物を製造する方法であって、パーコレーション剤およびガス発生材料を混合して粉末混合物を形成し、粉末混合物を溶融した疎水性材料と混合して溶融物を形成し、溶融物を冷却して組成物を形成するものに関する。この組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む共連続網状組織または不連続網状組織である。通路は、ガス発生材料に湿分を送りガスを発生および放出させることができる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のもう一つの態様は、物質表面、物質内または物質を包囲する雰囲気（大気）中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御する方法であって、物質の表面を前記粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して粉末から殺生物剤ガスを発生および表面を包囲する雰囲気中に放出させるものに関する。

30

## 【 0 0 3 2 】

本発明は、また、物質表面、物質内または物質を包囲する雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御する方法であって、物質を、前記粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して殺生物剤ガスを粉末から表面を包囲する雰囲気中に放出させるものにも関する。

## 【 0 0 3 3 】

本発明は、また、物質表面または物質内の生化学的分解を遅延、防止または制御する方法であって、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して生化学的分解抑制ガスを粉末から発生させ表面を包囲する雰囲気中に放出させるものにも関する。

40

## 【 0 0 3 4 】

本発明のもう一つの態様は、物質表面または物質内の生化学的分解を遅延、防止または制御する方法であって、物質を本発明の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して生化学的分解抑制ガスを粉末から物質を包囲する雰囲気中に放出させるものにも関する。

## 【 0 0 3 5 】

本発明のさらにもう一つの態様は、物質の呼吸を制御する方法であって、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して呼吸制御ガスを粉末から発生させ表面を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

## 【 0 0 3 6 】

50



本発明のもう一つの態様は、物質の呼吸を制御する方法であって、物質を本発明の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して呼吸制御ガスを粉末から物質を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

【0037】

本発明は、また、物質の表面または物質を包囲する雰囲気を脱臭するまたは物質の鮮度を向上させる方法であって、物質の表面を前記粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から発生させ表面を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

【0038】

本発明のさらにもう一つの態様は、物質の表面または物質を包囲する雰囲気を脱臭するまたは物質の鮮度を向上させる方法であって、物質を前記粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から物質を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

10

【0039】

本発明のもう一つの態様は、生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、物質の表面を前記粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して臭気遮断ガスまたは臭気中和ガスを粉末から発生させ表面を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

【0040】

本発明は、また、生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、物質を前記粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して臭気遮断ガスまたは臭気中和ガスを粉末から物質を包囲する雰囲気中に放出させるものである。

【0041】

本発明の他の目的および利点は、以下の詳細な記載から明らかにする。

20

【0042】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明によれば、ガスの発生のために用いられる亜塩素酸塩のようなアニオンは、噴霧乾燥工程によって無定形、準結晶性または結晶性の固溶体を含む粒子中に分散させることによって熱分解に対して安定化できることが判明した。粒子を約10重量%までの湿分レベルに乾燥すると、粒子は、水中に非常にゆっくり溶解でき、これにより、粒子の処理によってガス徐放性放出用の粉末を形成することができる。

【0043】

また、粒子を酸放出剤と混合することによって製造される種々の粉末は、湿分に暴露された後にガスを徐放性放出しうることも判明した。一般に、亜塩素酸イオン、重亜硫酸イオンおよび重炭酸イオンのようなアニオンは、代表的な処理温度で分解するのに対し、本発明の粉末は、アニオンがシリケートマトリックスのような固溶体中に安定化されているので、熱安定性を示すことができる。好適な態様によれば、粉末は、実質的に無定形のシリケートマトリックス中に均一に分散およびカプセル化されているアニオンを含み、このマトリックスは、当該マトリックスを酸放出剤から分離するような、実質的に不溶性のシリケート層によってカプセル化されている。別の態様によれば、粉末は、アニオン、実質的に不溶性のシリケートおよび酸放出剤を含んでなる、実質的に無定形の相互侵入網目構造を含む。アニオンの熱分解温度は、粉末中に混和すると、上昇するので、本発明の粉末は、アニオン自体を処理することに比し、比較的高温で処理することができ、ガスを徐放性放出することができる。粉末からのガスの放出は、所望により、当該粉末を、疎水性材料、分散剤、無水粒子、水溶性材料、水分解性材料または水膨張性材料で包囲することによって制御でき、粉末からのガスの放出は、湿分による活性化後に数分～数ヶ月、制御および遅延することができる。粉末は容易に製造されそのまま用いることができ、また、フィルム、接着剤、粒状ブレンド、粉末組成物および、錠剤などの形成品のような種々の最終製品中に組み込むことができる。粉末は、無臭にするために全体が無機材料からなることもできる。

30

40

【0044】

本発明の粒子

本発明の一つの態様によれば、粒子は、無定形、準結晶性または結晶性固溶体中に溶解さ

50

れたアニオンを含んでなる。このアニオンは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる。粒子は、無定形、準結晶性または結晶性固溶体とすることができる1または2以上の相を、この1または2以上の相に溶解されたアニオンと共に含む。これらの相において、溶解されたアニオンはランダムに分散されるか（例えば、固溶体の状態）、または、秩序正しい結晶性の格子中に分散されてアニオンが実質的に隣接していない状態になる。アニオンは、合金または他の結晶性固溶体の介在成分とすることができ、また、ガラスまたは他の無定形または準結晶性の固溶体中に溶解することができる。準結晶性固溶体は、通常、例えばx線回折パターンの反射の広がりによって証明されるような、結晶状態のある種の特徴を示す1または2以上の相を有する材料である。無定形、準結晶性または結晶性材料は、アニオンを材料中に溶解するために、アニオンを破壊する温度で加熱しなくてはならないようなゼオライトまたは他の材料ではない。好ましくは、この粒子は、実質的に無定形のシリケートを含んでなる。本発明の目的において、「実質的に無定形」というのは、結晶混入量が20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは2%以下であると定義される。

#### 【0045】

シリケート粒子は、好ましくは、アニオンが均一に分散またはカプセル化されている実質的に無定形のシリケートマトリックスの状態である。シリケート粒子は、通常、意図する用途に応じて、約0.1~約1000ミクロンの寸法であり、任意の固体形成工程、好ましくは噴霧乾燥によって可能な任意の寸法とすることができる。シリケート粒子は、中実または中空であり、通常、実質的に球状である。

#### 【0046】

本発明の一つの態様によれば、粒子は、不活性コアを含み、この不活性コアは、これを用いて例えば、粒子の密度および寸法を増加させることができるか粒子の発生および放出特性を変化または制御することができるか、または、粒子の活性化によってガス放出を開始する湿分を、変化または制御することができる。固溶体は、不活性コアに適用されて、その外面に層を形成する。不活性コアは、水、または水混和性有機材料の水溶液に不溶性であるような、クレー、セラミック、金属、ポリマーまたはゼオライト材料のような、いかなる多孔質または非多孔質粒子であってもよい。

#### 【0047】

当該分野で認識される問題は、約90 を超える温度に暴露したときに、亜塩素酸塩（クロライト）含有結晶性粒子中の亜塩素酸塩が、塩素酸アニオンと塩化物アニオンとに不均化反応することである。塩素酸アニオンと塩化物アニオンの形成は、粒子を含む粉末によって発生しうる二酸化塩素の量を低下させる。なぜなら、これらのアニオンは、酸またはヒドロニウムイオンの存在下に効果的に二酸化塩素を発生しないからである。このような不均化反応は、本発明のシリケート粒子を用いることによって最小にすることができる。シリケート粒子は、粒子を含む粉末から発生されうるガスの量を大幅に低下させることなく、220 までの温度で所定時間処理することができる。本発明の特定の理論に拘泥されないが、ヒドロニウムイオンと反応してガスを形成しうるアニオンは、当該アニオンをカプセル化する無定形シリケートマトリックス中に分散されているものと、考えらる。すなわち、無定形シリケートマトリックスにおいて、亜塩素酸アニオン相互の分子間相互反応を最小にできるので、亜塩素酸塩の不均化反応を回避することができる。このような亜塩素酸塩含有シリケート粒子は、亜塩素酸ナトリウムの分解温度を上回る温度において熱分解でき、これにより、粒子または当該粒子を含む粉末の高温処理が可能になる。

#### 【0048】

好ましくは、各シリケート粒子は、約3重量%~約95重量%のシリケート、約1重量%~約30重量%の反応してガスを発生しうるアニオン、および約95重量%までの不活性コアを含む。より好ましくは、シリケート粒子は、約4重量%~約95重量%のシリケート、約1重量%~約15重量%の反応してガスを発生しうるアニオン、および約95重量%までの不活性コアを含む。

#### 【0049】

シリケート粒子は、酸放出剤を含む水性スラリーに粒子を添加してガス徐放性放出用の粉末を形成する場合のように、粒子をさらに処理する場合、溶液中へのアニオンの拡散を最小にするために、実質的に水を含まない。本発明の目的において、シリケート粒子中の水の量では、粒子から溶媒中へのアニオン移動のための経路を形成しないような場合、シリケート粒子は実質的に水を含まないものと言える。好ましくは、各シリケート粒子は、粒子から溶媒への拡散の経路を形成せずに、約10重量%まで、好ましくは約5重量%までの水を含むことができる。

【0050】

水、またはアルコール、アセトンまたはジメチルホルムアミドのような水混和性有機材料の水溶液中に可溶性であるような、いかなるシリケートも、本発明のシリケート粒子として用いることができる。好適なシリケートは、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、セスキケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、ボロシリケートおよびアルミノシリケートを含む。シリケート粒子中の $M_2O$ （ここで、Mはナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる）としてのアルカリ金属カチオンに対する $SiO_2$ としてのケイ素の比は、約2.5～約3.5、好ましくは約3.0～約3.5、より好ましくは約3.2である。好適に用いられる市販のシリケートは、銅化合物のようなさらなる塩および添加剤を含むことができる。

【0051】

シリケート粒子は、ヒドロニウムイオンと反応してガスを形成するアニオンも含む。アニオンは、通常、当該アニオンと対イオンとの塩によって提供される。好適な塩は、亜塩素酸アルカリ金属、亜塩素酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜塩素酸塩、重亜硫酸アルカリ金属、重亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜硫酸塩、硫化アルカリ金属、硫化アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫化物、重炭酸アルカリ金属、重炭酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重炭酸塩、炭酸アルカリ金属、炭酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの炭酸塩、アルカリ金属硫化水素化物、アルカリ土類金属硫化水素化物、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫化水素化物、亜硝酸アルカリ金属、亜硝酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜硝酸塩、次亜塩素酸アルカリ金属、次亜塩素酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの次亜塩素酸塩、シアン化アルカリ金属、シアン化アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのシアン化物塩である。好ましい塩は、亜塩素酸、重亜硫酸、亜硫酸、硫化物、硫化水素化物、重炭酸、炭酸、次亜塩素酸、亜硝酸酸またはシアン化物のナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウムまたはアンモニウム塩を含む。Textone (Vulcan Corp.製)のような、使用に適している市販の亜塩素酸塩および他の塩は、ガスへの転化を触媒するために錫化合物のようなさらなる塩および添加物を含むことができる。

【0052】

シリケート粒子は、所望により、塩基または充填剤を含む。塩基は、粒子からのガスの放出を、酸放出層から粒子中に拡散するヒドロニウムイオンまたは粒子のアニオン富含有領域中に相互拡散して塩を形成するヒドロニウムイオン反応性のことによって制御する。塩基が欠乏した場合、過剰のヒドロニウムイオンが粒子中のアニオンと反応してガスを形成する。充填剤は、ヒドロニウムイオンの拡散へのバリアを形成することによってガスの放

10

20

30

40

50

出を制御する。コア中の塩基または充填剤の量は、ガスが粒子から放出されるまでの時間を変えるために調節することができる。例えば、塩基または充填剤の濃度は、ガス放出の長時間の遅延が望まれる場合、上昇させることができる。シリケート粒子は、粒子中に亜塩素酸アニオンが存在する場合、粒子または粒子を含む粉末の製造中に亜塩素酸塩を安定化させるために、好ましくは、塩基または充填剤を含む。

#### 【0053】

ヒドロニウムイオン反応性の任意の塩基、または任意の充填剤をシリケート粒子に組み込むことができる。好適な塩基または充填剤は、限定はされないが、重炭酸リチウム、ナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属重炭酸塩、炭酸リチウム、ナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属重炭酸塩、炭酸マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属炭酸塩、重炭酸アンモニウムのような、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重炭酸塩、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの炭酸塩、水酸化リチウム、ナトリウムまたはカリウムのような水酸化アルカリ金属、水酸化カルシウムまたはマグネシウムのような水酸化アルカリ土類金属、水酸化アンモニウムのような、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのヒドロキシド塩、二塩基または三塩基リン酸塩のようなアルカリ金属リン酸塩、リン酸二カルシウムまたは三カルシウムのようなアルカリ土類金属リン酸塩、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのリン酸塩、硫酸ナトリウムまたはカリウムのような硫酸アルカリ金属、硫酸カルシウムまたはマグネシウムのような硫酸アルカリ土類金属、硫酸アンモニウムのような、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫酸塩、スルホン化ナトリウムのようなスルホン化アルカリ金属、スルホン化アルカリ土類金属、または遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのスルホン酸塩、ホウ砂のようなホウ酸アルカリ金属、オルトホウ酸マグネシウムのようなホウ酸アルカリ土類金属、または遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのホウ酸塩を含む。

#### 【0054】

##### 本発明の粉末

粒子を組み込んだ種々の粉末を本発明によって製造することができる。被覆粒子を含む粉末を図1a～図8bに示す。これらの粉末は、酸放出層、および、好適には、ガスの発生および放出を遅延または制御しうる被膜または無水粒子によって包囲されている粒子コアを含む。相互侵入網目構造の一部として粒子を含む粉末を、図9a～図10bに示す。これらの粉末は、シリケート、アニオンおよび酸放出剤、および、好適には、ガスの発生および放出を遅延させることができる被膜または無水粒子を含んでなる相互侵入網目構造を含む。単相固溶体または相互侵入網目構造を含んでなる粉末は、粒子を組み込むことなく製造することもできる。

#### 【0055】

##### 被覆シリケート粒子の粉末

図1aに示す本発明の一つの態様によれば、粉末は、コア12の外表面16上に酸放出層14を有するコア12を含む複数の粒子10を含んでなる。コア12は、前記のような粒子を含む。層14は、シリケートおよび酸放出剤を含む。好ましくは、コアは、実質的に無定形のシリケートを含み、層14中のシリケートは実質的に水を含まない。層14は、好ましくは連続的で実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層14を有する粒子10は、許容できるガス徐放性放出を提供する。

#### 【0056】

図2aは、実質的に水不溶性のシリケートを含む層18がコア12と酸放出層20との間にあって粒子22を形成している、本発明のより好ましい態様を説明する。層18は、粉末の製造に用いられる溶液中へのアニオンの拡散を最小にして、ガスの発生に必要なアニオンの損失を最小にする。層20は、酸放出剤を含む。層18および20は、好ましくは

10

20

30

40

50

連続的で実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 18 および 20 を有する粒子 22 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

【0057】

粒子 10 および 22 は、図 1 b および図 2 b に示すように、層 14 または 20 と接触する粒子 24 を含んで、粒子 26 および 28 をそれぞれ形成することもできる。粒子 24 は、水と結合しうるような無水材料を含む。本発明の目的において、無水材料は、吸着水または結晶水のような水を含まない。

【0058】

粉末 10、20、26 または 28 を、周囲の湿分に暴露させるかまたは水に接触させると、水は、酸放出層 14 または 20 中に拡散する。粉末が粒子 24 を含む場合、水は、粉末外面の粒子 24 に結合してから、層 14 または 20 中に拡散する。層 14 または層 20 中の酸放出剤は、酸、加水分解して酸放出剤になりうる物質（すなわち、層 14 または 20 中に拡散する水と反応して酸を形成する物質）、またはその混合物である。いずれの場合にも、層 14 または 20 中の酸放出剤は、層中に拡散する水中に溶解し、ヒドロニウムイオンおよび対イオンを形成する。この加水分解反応の反応生成物は、反応が進行して完了したときは、ヒドロニウムイオンと対イオンであり、反応が平衡状態の場合は、ヒドロニウムイオン、対イオン、酸および水である。図 2 a および図 2 b において、酸の加水分解から生じるヒドロニウムイオンは、層 20 から層 18 に拡散する。ヒドロニウムイオンは、層 14 または 18 からコア 12 中に拡散し、そこで、アニオンと反応してガスを発生する。ガスは、粉末から周囲雰囲気中に約 6 ヶ月間拡散して、粉末近くに位置する材料にその効果を示す。少なくとも約  $1.0 \times 10^{-6}$  g ガス /  $\text{cm}^3$  を少なくとも 1 日、1 週間、1 ヶ月または 6 ヶ月の期間放出する粉末を、脱臭、鮮度向上、化学走化性制御、昆虫侵襲の低減のような遅延または防止、生化学的分解制御、低下または防止、呼吸制御、および、物質上の細菌、カビ、真菌、藻類、原虫類およびウイルスのような微生物の成長の制御、遅延、停止または防止を含む種々の最終用途のために本発明の方法によって製造することができる。粉末は、通常、ガスを徐放性放出するが、粉末は、特定の最終用途に望まれる場合、1 日より短い期間中、ガスが放出されるように製造することができる。

【0059】

本発明の粉末は、図 3 a ~ 図 8 b に示すように、ガスの発生をさらに遅延するように製造することもできる。図 3 a において、図 1 a に示す粒子 10 は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層 30 によって囲まれて、粒子 32 を形成する。図 4 a において、図 2 a の粒子 22 は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層 30 によって囲まれて、粒子 34 を形成する。水溶性または水分解性材料で被覆された粒子 32 または 34 を湿分に暴露すると、水は、酸放出剤と接触する前に、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間、その材料を溶解または分解する。水膨張性材料で被覆された粒子 32 または 34 を湿分に暴露すると、水はその材料中に拡散し、酸放出剤と接触する前に、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間、その材料を拡張させる。疎水性材料による粒子 10 または 22 の被覆も、酸放出層中への水の拡散を、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間遅延させる。ガス放出は、十分な湿分が疎水性層 30 によって運ばれて、層 14 または 20 と 30 との間に相互拡散のための経路が形成されるまで、起こらない。水が酸放出層に入った後、ガス放出は、前記機構に従って生じる。層 14、18、20 および 30 は、好ましくは連続的で実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 14、18、20 または 30 を有する粒子 32 または 34 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

【0060】

図 3 b および図 4 b は、層 30 と接触して粒子 36 および 38 をそれぞれ形成している粒子を有する粒子 32 および 34 を示している。粒子 24 は、水と結合しうるような無水材料を含む。

【0061】

図 5 a は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層 30 がコア 12 の外

10

20

30

40

50

面 1 6 に接触する、本発明のもう一つの態様である粒子 4 0 を示している。酸放出層 1 4 は、層 3 0 の外面 4 2 に接触し、これにより層 3 0 は酸放出層 1 4 からコア 1 2 を分離し、コア中へのヒドロニウムイオンの拡散を遅延させる。コア 1 2 は、前記粒子を含み、酸放出層 1 4 は酸放出剤を含む。図 5 b において、図 5 a の粒子 4 0 は、粒子 2 4 と接触して粒子 4 4 を形成する。酸放出層 1 4 は、湿分に暴露すると、酸放出剤が加水分解され、酸およびヒドロニウムイオンを放出し、これらが酸放出層から層 3 0 に拡散する。ヒドロニウムイオンは、層 3 0 とコアとの間に相互拡散用の経路が形成されるのに十分なヒドロニウムイオンまたは湿分が層 3 0 中に存在するまで、コア 1 2 中に拡散しない。層 3 0 は、ヒドロニウムイオンのコア中への拡散を遅延させることによってガスの放出を制御して、前記コア中でのアニオンとの反応が遅延される。層 1 4 および 3 0 は、好ましくは連続的であり実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 1 4 および 3 0 を有する粒子 4 0 または 4 4 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

10

**【 0 0 6 2 】**

図 6 a は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層 3 0 が、実質的に水不溶性のシリケートを含む層 1 8 の外面 4 8 と接触している、粒子 4 6 を示す。酸放出層 2 0 は、層 3 0 の外面 4 2 に接触し、これにより層 3 0 は酸放出層 2 0 から被覆コアを分離し、ヒドロニウムイオンのコア中への拡散を遅延させる。図 6 b において、図 6 a の粒子 4 6 は、粒子 2 4 と接触して粒子 5 0 を形成する。酸放出層 2 0 は、酸放出剤を含み、粒子 2 4 は水と結合しうるような無水材料を含む。酸放出層 2 0 を湿分に暴露すると、酸放出剤は、加水分解して、酸およびヒドロニウムイオンが形成し、酸放出層 2 0 から層 3 0 に拡散する。ヒドロニウムイオンは、層 3 0 と層 1 8 との間に相互拡散用の経路が形成されるのに十分なヒドロニウムイオンまたは湿分が層 3 0 中に存在するまで、層 1 8 中に拡散しない。層 3 0 は、ヒドロニウムイオンの層 1 8 中への拡散を遅延させることによってガスの放出を制御して、前記コア中でのアニオンとの反応が遅延される。層 1 8、2 0 および 3 0 は、好ましくは連続的であり実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 1 8、2 0 および 3 0 を有する粒子 4 6 または 5 0 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

20

**【 0 0 6 3 】**

図 7 a に示す別の態様によれば、図 5 a に示す粒子は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む外層（外側層）3 0 によって囲まれて、粒子 5 2 を形成する。外層 3 0 は、層 1 4 と 3 0 との間に相互拡散用の経路を形成するのに十分な湿分が層 3 0 によって吸着されるまで、水の層 1 4 中への拡散を遅延させることによって、ガス放出を制御する。内層 3 0 も、層 3 0 とコア 1 2 との間に相互拡散用の経路を形成するのに十分なヒドロニウムイオンまたは湿分が層 3 0 中に存在するまで、ヒドロニウムイオンのコア 1 2 中への拡散を遅延させることによって、ガス放出を制御する。図 7 b において、図 7 a の粒子 5 2 は、粒子 2 4 と接触して粒子 5 4 を形成する。層 1 4 および 3 0 は、好ましくは連続的であり実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 1 4 および 3 0 を有する粒子 5 2 または 5 4 は許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

30

**【 0 0 6 4 】**

図 8 a に記載の別の態様によれば、図 6 a に示す粒子 4 6 は、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む外層 3 0 によって囲まれて、粒子 5 6 を形成する。外層 3 0 は、層 2 0 と層 3 0 との間に相互拡散用の経路を形成するのに十分な湿分が層 3 0 によって吸着されるまで、水の層 2 0 中への拡散を遅延させることによって、ガス放出を制御する。内層（内側層）3 0 も、層 3 0 と層 1 8 との間に相互拡散用の経路を形成するのに十分なヒドロニウムイオンまたは湿分が層 3 0 中に存在するまで、ヒドロニウムイオンの層 1 8 中への拡散を遅延させることによって、ガス放出を制御する。図 8 b において、図 8 a の粒子 5 6 は、粒子 2 4 と接触して粒子 5 8 を形成する。層 1 8、2 0 および 3 0 は、好ましくは連続的であり実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 1 8、2 0 および 3 0 を有する粒子 5 6 または 5 8 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。

40

50

## 【0065】

コア12は、シリケート粒子について前記したように、実質的に水を含まない。層14、18、20および30並びに粒子24は、粉末使用前のガス放出を避けるために、実質的に水を含まない。本発明の目的において、層14、18、20および30、および粒子24は、粉末中の水の量が、層14または20からコア12へのヒドロニウムイオンの移動の経路を形成しない場合、実質的に水を含まないものである。好ましくは、各層14、18、20および30、および、粒子10、22、32、34、36、38、40、44、46、50、52、54、56または58の外層に埋め込まれている粒子24は、合計約10重量%まで、より好ましくは約5重量%までの水を含むことができ、コア12と酸放出層14または20との間に相互拡散用の経路を形成しない。ごく少量の水が酸放出剤の一部を加水分解して、酸放出層中にヒドロニウムイオンを生成させることができる。しかしながら、ヒドロニウムイオンは、ヒドロニウムイオンの移動のために十分な水が存在するようにまで、コア中に拡散しない。

10

## 【0066】

本発明の粉末は、コア12と層14または20との間、または層14または20と粉末の外層との間に被覆(すなわち、さらなる層)を含むことができる。但し、当該被覆は、酸放出層14または20からコア12へのヒドロニウムイオンの拡散、または粉末からのガスの拡散を完全には妨げないものとする。不連続層が許容されるが、さらなる層は、好ましくは、連続的で実質的に均一である。粉末の粒径は、好ましくは、約0.1 $\mu$ ~約1mmである。

20

## 【0067】

相互侵入網目構造を含む粉末

図9aに示す本発明の別の態様によれば、粉末は、相互侵入網目構造62を含む複数の粒子60を含んでなる。相互侵入網目構造は、無定形、準結晶性または結晶性固溶体、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオン、および酸放出剤を含む。相互侵入網目構造を有する固溶体は、好ましくは、実質的に無定形材料である。好ましくは、実質的に水不溶性のシリケートは、ガスの発生に必要なアニオンの損失を最小にするため、粉末の製造に用いられる溶液中へのアニオンの拡散を最小にするように相互侵入網目構造を包囲する。これとは別の態様として、相互侵入網目構造を有する固溶体は、水溶性のシリケートを含むことができる。本発明の目的において、「相互侵入網目構造」は、少なくとも一つの相が位相幾何学的に1つの自由表面から他の表面に連続的であるような1または2以上の相を含んでなる材料の構造を意味する。粒子60は、中実(図示せず)または中空(図9a)であり、通常、実質的に球状である。粉末の粒径は、好ましくは、約0.1 $\mu$ ~約1mmである。

30

## 【0068】

粉末は、粒子60の外面に接触する粒子24または図9bに示すような粒子に埋め込まれる粒子24を含んで、粒子64を形成することもできる。粒子24は、水と結合しうるような無水材料を含む。

## 【0069】

粒子60または64は、周囲湿分に暴露される場合または水と接触する場合、水は相互侵入網目構造62中に拡散する。粒子64において、相互侵入網目構造62中に拡散する前に、粒子64の外面の粒子24に水が結合する。相互侵入網目構造中の酸放出剤は、酸そのもの、または加水分解によって酸となりうる物質(すなわち、相互侵入網目構造中に拡散する水と反応して酸を形成するような物質)、またはその混合物である。いずれの場合にも、相互侵入網目構造中の酸放出剤は、水中に溶解し、相互侵入網目構造中に拡散して、ヒドロニウムイオンと対イオンとを形成する。この加水分解反応の反応生成物は、反応が進行して完了したときは、ヒドロニウムイオンと対イオンであり、反応が平衡状態の場合は、ヒドロニウムイオン、対イオン、酸および水である。ヒドロニウムイオンは、相互侵入網目構造を通して拡散し、最後には、アニオンに接触反応してガスを発生させる。ガスは粒子60または64から周囲雰囲気中に約6ヶ月間まで拡散して、粉末近くに位置す

40

50

る材料にその効果を示す。少なくとも約  $1.0 \times 10^{-6}$  g ガス /  $\text{cm}^3$  を少なくとも 1 日、1 週間、1 ヶ月または 6 ヶ月の期間放出する粉末を、種々の最終用途のために本発明の方法によって製造することができる。粉末は、通常、ガスを徐放性放出するが、粉末は、特定の最終用途に望まれる場合、1 日より短い期間中、ガスが放出されるように製造することができる。

#### 【0070】

本発明の粉末は、ガスの発生をさらに遅延するように製造することもできる。粒子 60 は、図 10 a に示すように、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層 30 によって囲まれて、粒子 66 を形成する。水溶性または水分解性材料で被覆された粒子 60 を湿分に暴露すると、水は、酸放出剤と接触する前に、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間、その材料を溶解または分解する。水膨張性材料で被覆された粒子 60 を湿分に暴露すると、水は、その材料中に拡散し、酸放出剤と接触する前に、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間、その材料を拡張させる。疎水性材料による粒子 60 の被覆も、相互侵入網目構造中への水の拡散を、6 ヶ月まで、好ましくは数時間 ~ 1 ヶ月間遅延させる。ガス放出は、十分な湿分が疎水性層 30 によって運ばれて、相互侵入網目構造と層 30 との間に相互拡散用の経路が形成されるまで、起こらない。水が酸放出剤と接触した後、ガス放出は、前記機構に従って生じる。層 30 は、好ましくは連続的で実質的に均一であるが、種々の厚さの不連続層 30 を有する粒子 60 も、許容されるガスの徐放性放出を達成することができる。粒子 66 は、図 10 b に示すように、水と結合しうるような無水材料を含む粒子 24 と接触して、粒子 68 を形成することもできる。

#### 【0071】

粒子 24、60 および 64 ならびに層 30 は、粉末の使用前に、ガスの放出を避けるために、実質的に水を含まない。本発明の目的において、粒子 24、60 および 64 ならびに層 30 は、粉末中の水の量が、酸放出剤から相互侵入網目構造中のアニオンへのヒドロニウムイオン移動のための経路を形成しない場合、実質的に水を含まないものである。好ましくは、各粒子 60 または 64、層 30、および粒子の外層に埋め込まれている全粒子 24 は、約 10 重量%まで、より好ましくは約 5 重量%までの水を含むことができ、アニオンと、相互侵入網目構造中の酸放出剤との間に相互拡散用の経路を形成しない。ごく少量の水によって、酸放出剤の一部が加水分解して、相互侵入網目構造中に酸およびヒドロニウムイオンを生成させることができる。しかしながら、ヒドロニウムイオンは、ヒドロニウムイオンの移動のために十分な水が存在するようにまで、網目構造中に拡散しない。

#### 【0072】

##### 单相を含む粉末

本発明の別の態様によれば、单相の無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含んでなる粒子（図示せず）から粉末が製造される。好ましくは、固溶体は、水溶性シリケート、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオン、および酸放出剤を含む。

#### 【0073】

粉末は、粒子の外面に接触する無水材料または粒子中に埋め込まれる無水材料を含む粒子も含むことができる。無水材料は、水と結合することができる。

#### 【0074】

粉末が、周囲湿分に暴露される場合または水と接触する場合、水は单相中に拡散する。粉末が無水材料を含む場合、单相中に拡散する前に、粉末の外面の無水粒子に、水が結合することができる。单相中の酸放出剤は、酸そのもの、または加水分解によって酸となりうる物質（すなわち、单相中に拡散する水と反応して酸を形成する物質）、またはその混合物である。いずれの場合にも、单相中の酸放出剤は水中に溶解し、粉末中に拡散し、ヒドロニウムイオンと対イオンとを形成する。この加水分解反応の反応生成物は、反応が進行して完了したときは、ヒドロニウムイオンと対イオンであり、反応が平衡状態の場合は、ヒドロニウムイオン、対イオン、酸および水である。ヒドロニウムイオンは、单相を通して拡散し、最後には、アニオンに接触反応してガスを発生させる。ガスは粉末から周囲雰囲気中に約 6 ヶ月間まで拡散して、粉末近くに位置する材料にその効果を示す。少なくと



も約  $1.0 \times 10^{-6}$  g ガス /  $\text{cm}^3$  を少なくとも 1 日、1 週間、1 ヶ月または 6 ヶ月の期間放出する粉末を、前記した種々の最終用途のために本発明の方法によって製造することができる。粉末は、通常、ガスを徐放性放出するが、粉末は、特定の最終用途に望まれる場合、1 日より短い期間中、ガスが放出されるように製造することができる。

【0075】

この粉末は、ガスの発生をさらに遅延するように製造することもできる。粒子は、前記したように、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む層によって囲むことができる。

【0076】

粉末は、粉末の使用前に、ガスの放出を避けるために、実質的に水を含まない。本発明の目的において、粉末は、粉末中の水の量が、酸放出剤から単相中のアニオンへのヒドロニウムイオン移動のための経路を形成しない場合、実質的に水を含まないものである。好ましくは、各粉末粒子、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、および粒子の外層に埋め込まれている全粒子は、約 10 重量%まで、より好ましくは約 5 重量%までの水を含むことができ、アニオンと、単相中の酸放出剤との間に相互拡散用の経路を形成しない。少量の水が酸放出剤の一部を加水分解して、単相中に酸およびヒドロニウムイオンを生成させることができる。しかしながら、ヒドロニウムイオンは、ヒドロニウムイオンの移動のために十分な水が存在するようにまで、単相中に拡散しない。

【0077】

本発明の粉末からのガス放出速度、ガス放出を始めるための粉末の活性化、および放出速度態様は、次のような種々の方法で変化させることができる：粉末の温度変化、周囲湿分の変化、粉末中の酸放出剤の濃度変化、シリケートの濃度変化、疎水性材料の濃度変化、または水溶性、水分解性もしくは水膨張性材料の濃度の変化、粉末が一旦湿分に暴露されたときのガスの放出を制御するための乾燥剤または湿潤剤の添加、酸発生基の性質の変化による疎水性酸放出剤の疎水性の変化、粉末微小構造の変化、別の疎水性材料への置換、別の無水粒子への置換、亜鉛塩やマグネシウム塩やカルシウム塩やアルミニウム塩などの他の一価、二価もしくは多価塩への置換、粉末の処理方法の変化、または粉末製造際における成分の添加順序の変化。

【0078】

相対的割合

好ましくは、図 1 a または 1 b の粉末は、約 10 重量% ~ 約 30 重量%のコア、約 30 重量% ~ 約 90 重量%の酸放出層 14、および約 60 重量%までの粒子 24 を含む。より好ましくは、粉末は、約 15 重量% ~ 約 25 重量%のコア、約 50 重量% ~ 約 85 重量%の酸放出層、および約 35 重量%までの粒子を含む。酸放出剤に加えて、酸放出層 14 は、約 2 重量% ~ 約 20 重量%の実質的に不溶性のシリケート、好ましくは約 2 重量% ~ 約 15 重量%、より好ましくは、約 2 重量% ~ 約 10 重量%の実質的に不溶性のシリケートを含んでもよい。

【0079】

好ましくは、図 2 a または 2 b の粉末は、約 10 重量% ~ 約 30 重量%のコア、約 2 重量% ~ 約 70 重量%のシリケート含有層 18、約 20 重量% ~ 約 88 重量%の酸放出層 20、および約 60 重量%までの粒子 24 を含む。より好ましくは、粉末は、約 15 重量% ~ 約 25 重量%のコア、約 2 重量% ~ 約 65 重量%のシリケート含有層、約 25 重量% ~ 約 80 重量%の酸放出層、および約 50 重量%までの粒子を含む。

【0080】

図 3 a ~ 8 b の粉末は、好ましくは、約 10 重量% ~ 約 30 重量%のコア、約 2 重量% ~ 約 70 重量%のシリケート含有層 18、約 20 重量% ~ 約 88 重量%の酸放出層 14 または 20、約 60 重量%までの粒子 24、および約 50 重量%までの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む。

【0081】

より好ましくは、図 3 a および 5 a の粉末は、約 15 重量% ~ 約 25 重量%のコア、約 2

10

20

30

40

50

5重量%～約50重量%の酸放出層14、および約30重量%～約50重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を、層30中に含む。図3bおよび5bの粉末は、約15重量%～約25重量%のコア、約25重量%～約35重量%の酸放出層14、約20重量%～約50重量%の粒子24、および約10重量%～約35重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を層30中に含む。図4aおよび6aの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約2重量%～約15重量%のシリケート含有層18、約30重量%～約40重量%の酸放出層20、および約30重量%～約50重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を層30中に含む。図4bおよび6bの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約2重量%～約10重量%のシリケート含有層18、約25重量%～約35重量%の酸放出層20、約20重量%～約45重量%の粒子24、および約10重量%～約30重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を層30中に含む。図7aの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約25重量%～約35重量%の酸放出層14、および約10重量%～約50重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を各々層30中に含む。図7bの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約25重量%～約35重量%の酸放出層14、約15重量%～約40重量%の粒子24、および約10重量%～約35重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を各々層30中に含む。図8aの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約2重量%～約10重量%のシリケート含有層18、約25重量%～約35重量%の酸放出層20、および約10重量%～約45重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を各々層30中に含む。図8bの粉末は、好ましくは、約15重量%～約25重量%のコア、約2重量%～約10重量%のシリケート含有層18、約25重量%～約35重量%の酸放出層20、約15重量%～約40重量%の粒子24、および約10重量%～約30重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を各々層30中に含む。

#### 【0082】

酸放出層は、無機酸放出剤を含む場合、好ましくは、約30重量%～約100重量%の酸放出剤、および約70重量%までの硫酸塩のような不活性塩を含む。

#### 【0083】

酸放出層は、有機酸放出剤を含む場合、好ましくは、約50重量%～約100重量%の酸放出剤、約50重量%までの希釈剤、および約20重量%までの分散剤を含み、より好ましくは、約35重量%～約65重量%の酸放出剤、約35重量%～約45重量%の希釈剤、および約2重量%～約12重量%の分散剤を含む。

#### 【0084】

粉末が、一つの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層30を含む場合、この層30は、好ましくは、約10重量%～約100重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約80重量%までの希釈剤、および約20重量%までの分散剤を含み、より好ましくは、約40重量%～約90重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約2重量%～約50重量%の希釈剤、および約2重量%～約15重量%の分散剤を含む。

#### 【0085】

粉末が2つの層を含む場合、酸放出層からコアを分離している層30は、好ましくは、約10重量%～約100重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約80重量%までの希釈剤、および約20重量%までの分散剤を含み、より好ましくは、約40重量%～約90重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約2重量%～約50重量%の希釈剤、および約2重量%～約15重量%の分散剤を含む。外層30は、好ましくは、約10重量%～約100重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約80重量%までの希釈剤、および約20重量%までの分散剤を含み、より好ましくは、約40重量%～約90重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約2重量%～約50重量%の希釈剤、および約2重量%～約15重量%の分散剤を含む。

## 【0086】

好ましくは、粉末60または64は、約30重量%～約100重量%の相互侵入網目構造、約50重量%までの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、および約60重量%までの粒子24を含む。相互侵入網目構造は、好ましくは、約10重量%～約30重量%の、シリケートおよび、反応してガスを発生しうるアニオンを含む第1の相、約20重量%～約88重量%の、酸放出剤を含む第2の相、および約2重量%～約70重量%の、水不溶性シリケートからなる相互侵入網目構造上の被膜からなる。より好ましくは、粉末60または64は、約40重量%～約100重量%の相互侵入網目構造、約50重量%までの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、および約50重量%までの粒子24を含む。

10

## 【0087】

好ましくは、単相粒子から製造された粉末は、約30重量%～約100重量%の、シリケート、酸放出剤および、反応してガスを発生しうるアニオンを含む単相、約50重量%までの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、および約60重量%までの無水粒子を含む。より好ましくは、粉末は、約40重量%～約100重量%の単相、約50重量%までの疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、および約50重量%までの無水粒子を含む。

## 【0088】

粉末60もしくは64または単相粒子から製造された粉末が疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層30を含む場合、層30は、好ましくは、約10重量%～約100重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約80重量%までの希釈剤、および約20重量%までの分散剤を含み、より好ましくは、約40重量%～約90重量%の疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料、約2重量%～約50重量%の希釈剤、および約2重量%～約15重量%の分散剤を含む。

20

## 【0089】

発生され放出されるガス

粉末によって放出されるガスは、コア中のアニオンに依存する。ヒドロニウムイオンとアニオンとの反応によって形成される、いずれのガスも、粉末によって発生および放出することができる。ガスは、好ましくは、二酸化塩素、二酸化硫黄、硫化水素、シアン化水素酸、二酸化窒素、酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素、一酸化二塩素または塩素である。

30

## 【0090】

コアが亜塩素酸アニオンの供給源を含む場合、二酸化塩素が放出される。コア中に組み込むことができる好適な亜塩素酸アニオン源は、亜塩素酸ナトリウムまたは亜塩素酸カリウムのようなアルカリ金属亜塩素酸塩、亜塩素酸カルシウムのようなアルカリ土類金属亜塩素酸塩、または亜塩素酸アンモニウム、亜塩素酸トリアルキルアンモニウムおよび4級亜塩素酸アンモニウムのような遷移金属またはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンの亜塩素酸塩を含む。亜塩素酸ナトリウムのような好適な亜塩素酸アニオン源は、本発明の粒子および粉末に組み込まれる場合、約90℃を超える処理温度が好適であって、処理を比較的高い温度で実施することができる。二酸化塩素放出粉末を用いて、脱臭、鮮度向上、化学走化性を遅延、防止または制御、生化学的分解を遅延、防止または制御、または細菌、カビ、真菌、藻類、原虫類およびウイルスの成長を停止、遅延、制御または防止することができる。

40

## 【0091】

コアが重亜硫酸アニオンまたは亜硫酸アニオンを含む場合、二酸化硫黄が放出される。コアに組み込むことができる重亜硫酸源は、重亜硫酸ナトリウムまたは重亜硫酸カリウムのようなアルカリ金属重亜硫酸塩、重亜硫酸カルシウムのようなアルカリ土類金属重亜硫酸塩、遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの重亜硫酸塩を含む。このような重亜硫酸塩はコア中で解離して、重亜硫酸アニオンおよび場合により亜硫酸アニオンを形成する。二酸化硫黄ガス放出粉末を、食品の保存(例えば、農作物の褐変のような生化学的分解の抑制)、殺菌、および酵素触媒反応の抑制に用いること

50

ができる。この粉末は、アルミニウムまたは鉄粉末が用いて塩素と二酸化塩素との混合物から塩素を選択的にスクラビングするような、接触サイクルにおいて塩素ガス濃度を低下させるために用いることもできる。粉末は、この粉末を包装中に配置し次いで包装を密封して二酸化硫黄雰囲気包装内に形成することによって、改良された雰囲気包装において有用である。

**【 0 0 9 2 】**

硫化水素は、硫化水素または硫化物アニオンを含むコアから放出される。許容される硫化水素アニオンの供給源は、硫化水素ナトリウムまたは硫化水素カリウムのようなアルカリ金属硫化水素塩、硫化水素カルシウムのようなアルカリ土類金属硫化水素塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの硫化水素塩を含む。硫化物アニオン（硫黄アニオン）の許容される供給源は、硫化ナトリウムまたは硫化カリウムのようなアルカリ金属硫化物、硫化カルシウムのようなアルカリ土類金属硫化物、または遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの硫化物塩を含む。硫化水素ガス放出粉末は、還元剤または化学物質製造の際の硫黄源として、および重合抑制剤として用いることができる。

10

**【 0 0 9 3 】**

塩素ガスおよび一酸化二塩素は、次亜塩素酸アニオンを含むコアから放出される。次亜塩素酸アニオンの許容される供給源は、次亜塩素酸ナトリウムのようなアルカリ金属次亜塩素酸塩、次亜塩素酸カルシウムのようなアルカリ土類金属次亜塩素酸塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの次亜塩素酸塩を含む。塩素ガス発生粉末は、肉、魚および農作物の処理において、および殺虫剤として用いることができる。一酸化二塩素放出粉末は、殺生物剤として用いることができる。

20

**【 0 0 9 4 】**

シアン化物アニオンの供給源を含む場合、コアからシアン化水素酸が放出される。シアン化物アニオンの好適な供給源は、シアン化ナトリウムまたはシアン化カリウムのようなアルカリ金属シアン化物、シアン化カルシウムのようなアルカリ土類金属シアン化物、または遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンのシアン化物塩を含む。シアン化水素酸ガス放出粉末は、殺虫剤または殺鼠剤として用いることができる。

**【 0 0 9 5 】**

コアは、重炭酸または炭酸アニオンの供給源を含む場合、二酸化炭素ガスを放出する。コア中に組み込むことができる好適な重炭酸アニオン源は、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムまたは重炭酸リチウムのようなアルカリ金属重炭酸塩、アルカリ土類金属重炭酸塩、または、重炭酸アンモニウムのような、遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの重炭酸塩を含む。このような重炭酸塩は、コア中で分解して、重炭酸アニオンおよび場合により炭酸アニオンを形成しうる。二酸化炭素ガス放出粉末は、これを、温室で使い、土壌表面に適用して、植物周囲の空気を肥沃させることができる。また二酸化炭素放出粉末は、この粉末を包装内に配置し次いで包装を密封して包装内に二酸化炭素雰囲気を形成し、これにより、改良された雰囲気包装において用いることもできる。この包装を用いて、農作物の呼吸を制御したり、貯蔵または移植の間に花または他の植物を切断したり、食品の生化学的分解を遅延、防止または制御することができる。

30

40

**【 0 0 9 6 】**

亜硝酸アニオンの供給源を含む場合、コアから二酸化窒素および酸化窒素が放出される。亜硝酸アニオンの好適な供給源は、亜硝酸ナトリウムまたは亜硝酸カリウムのようなアルカリ金属亜硝酸塩、亜硝酸カルシウムのようなアルカリ土類金属亜硝酸塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化された1級、2級、3級もしくは4級アミンの亜硝酸塩を含む。二酸化窒素または酸化窒素ガス放出粉末は、生物材料の生物適合性を向上させたり、改良された雰囲気包装のために用いることができる。

**【 0 0 9 7 】**

50

ある場合には、2種またはそれ以上の異なるアニオンを含む粉末が、ガスの放出の制御において有効である。粉末は、シリケート粒子から製造でき、これは、例えば、亜塩素酸塩および重亜硫酸塩を溶媒およびシリケートと混合して溶液を形成し、この溶液を噴霧乾燥して製造することができる。シリケート粒子または粉末の製造に際し、二酸化塩素および二酸化硫黄が放出される場合、二酸化硫黄は、二酸化塩素を亜塩素酸塩に還元し、二酸化塩素の放出を制御することができる。シリケート粒子中に、重亜硫酸アニオンを存在させると、貯蔵中、シリケート粒子または粉末からの二酸化塩素の放出を遅延して、芳香剤のような粉末添加剤との二酸化塩素の反応を避けることにも寄与する。2種またはそれ以上の異なるアニオンを含む粉末は、異なる目的のために異なる速度で2種またはそれ以上の異なるガスも放出することができる。例えば、重亜硫酸および亜塩素酸アニオンを含む粉末は、食品保存のために二酸化硫黄を、および脱臭、鮮度向上、化学走化性制御または微生物制御のために二酸化塩素を放出することができる。

10

【0098】

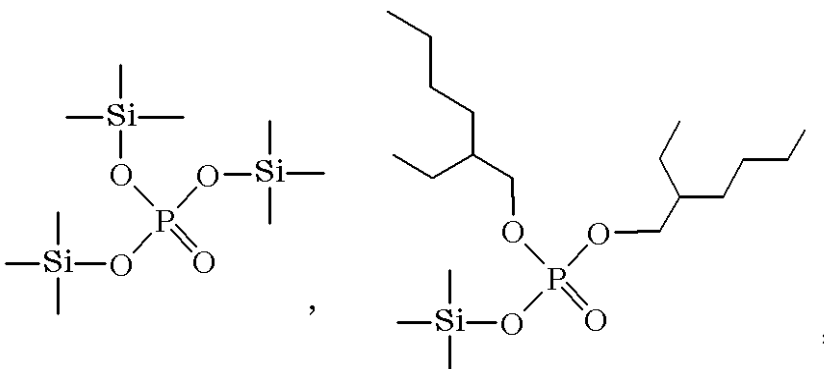
成分酸放出剤

本発明によれば、周囲湿分によって加水分解できかつ粒子に付着できるか、粒子に適用される被覆中に組み込むことができるか、アニオンおよび、無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含む相互侵入網目構造中に組み込むことができるか、または、アニオンを含む単相無定形、準結晶性または結晶性固溶体中に組み込むことができれば、いずれの酸放出剤も使用できる。好ましくは、酸放出剤は、湿分の不存在下にコアまたは固溶体と反応せず、環境中に発散または抽出されない。好適な酸放出剤は、カルボン酸、エステル、無水物、ハロゲン化アシル、リン酸、リン酸エステル、リン酸トリアルキルシリルエステル、リン酸ジアルキル、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸塩化物、ホスホシリケート、ホスホケイ酸無水物；ソルビタンモノステアレートまたはソルビトールモノステアレートのようなポリ - ヒドロキシアルコールのカルボキシレート、およびホスホシロキサンを含む。このような酸放出剤の例は分解性ポリエステル、例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリアクリル酸およびそのコポリマーまたはブレンド、ポリ - ヒドロキシ酪酸エステル、ポリラクトン、および無水物、またはポリプロピレン、ポリエチレンもしくはポリスチレンにブレンドまたはグラフとしたリン酸エステル、または下記式で示されるリン酸トリメチルシリルエステルを含む：

20

30

【化1】



40

$$(R_2)_{4-n}Si(OR_1)_n \text{ または } CH_3SiOP(O)(OR)_2$$

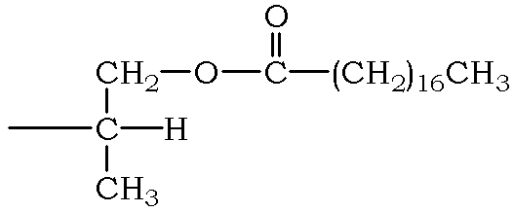
式中、Rは、非水素結合性基、アルキルまたはアリールであり、 $R_1$ および $R_2$ は、アルキル、アルコキシまたはアリールであり、 $n$ は1~4の整数である。加水分解性酸放出ポリマーまたはオリゴマーが好ましい。

【0099】

$C_2 \sim C_{27}$ 有機化合物のリン酸エステルとケイ酸エステルの反応生成物であるホスホケイ酸無水物のような線形または星状オリゴマー（例えば、脂質壁およびP-O-Siコアを有するミセル様分子）が、好ましい酸放出剤である。好ましいエステルのホスホリン酸無水物は下記式で示される：

50





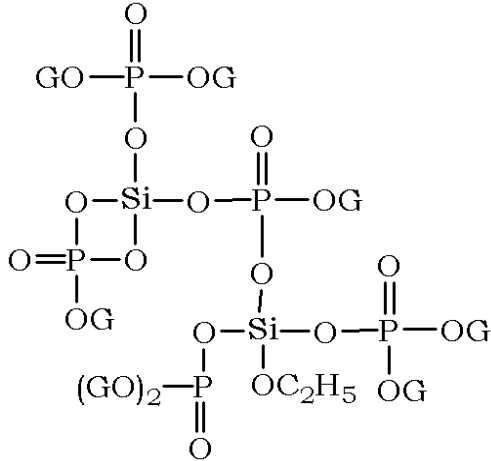
で示される。

【0100】

LPOSIまたはグリセロールモノステアレート酸放出口として知られている、好ましいグリセロール系エステルホスホケイ酸無水物は、下記式で示される：

10

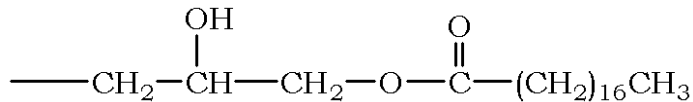
【化6】



20

式中、Gは

【化7】

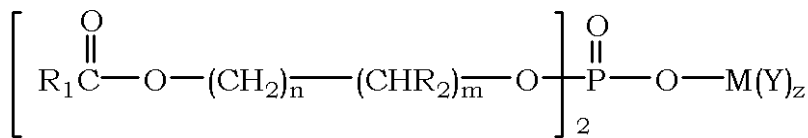
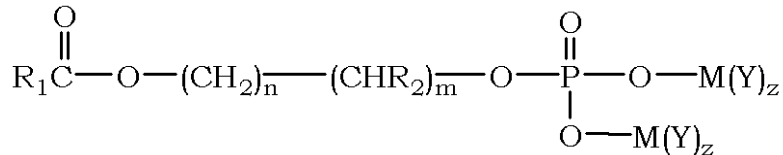


で示される：

30

他の好ましい酸放出剤は、下記式で示される：

【化8】



40

式中、M(Y)<sub>z</sub>は、オリゴマー基であり、Yは多官能酸化物構造の一部であり、Mは、チタン、アルミニウム、錫またはケイ素のようなIIIA、IVAまたはIVB群の元素であり、R<sub>1</sub>はアルキル基であり、R<sub>2</sub>はメチル、エチル、プロピル、メチルアミドまたはエチルアミド基である、mは0、1、2または3であり、nは0、1、2または3であり、zは2または3である。

【0101】

酸無水物は、好ましい酸放出剤でもあり、有機酸無水物、混合有機酸無水物、有機酸無水

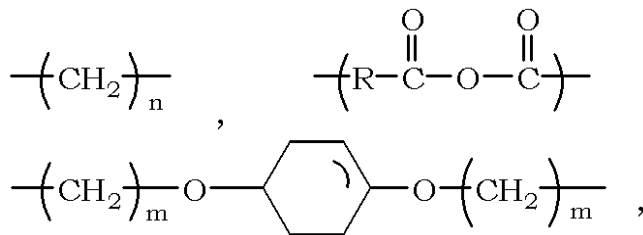
50

物または混合無機酸無水物のホモポリマー、および有機酸無水物または混合無機酸無水物と二重結合を含むモノマーとのコポリマーを含む。好ましい混合無機酸無水物は、リン-酸素-ケイ素結合を含む。好ましい無水物は、無水マレイン酸、無水メタクリル酸、無水酢酸、無水プロピオン酸または無水コハク酸、およびビニル、スチレンまたはアルケンのコポリマー、例えば無水マレイン酸-スチレンコポリマーまたは、これらと、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリスチレンのようなオレフィンとのグラフトコポリマーを含む。酸無水物と乳酸またはグリコール酸のエステルとのコポリマーは、迅速な初期ガス放出速度およびそれに続く遅い放出速度を提供することができる。

【0102】

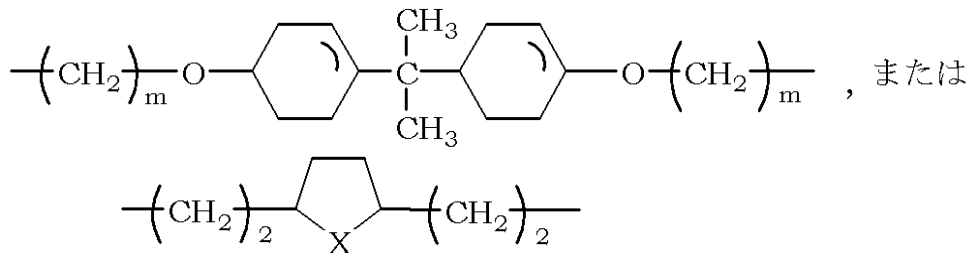
好ましい酸放出ポリマーは、その数平均重合度が約10～約10000、より好ましくは約50～約1000、最も好ましくは約100～約300であって、酸放出ポリマーを亜塩素酸アニオンおよび親水性材料と相溶化するために親水性オリゴマーと共重合された酸放出ポリマーを含む。好ましい酸放出ポリマーは、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ無水物またはポリアクリルアミドのような相溶化オリゴマー、および、乳酸、グリコール酸、または他の-ヒドロキシ酸のような酸またはこれらの酸混合物のコポリマーである。好ましいポリ無水物は下記式で示される：

【化9】



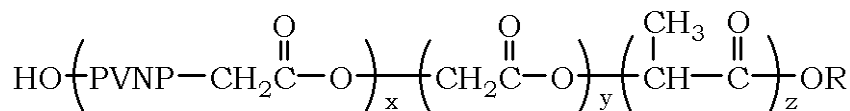
ここで、Rは下記式のものを表す：

【化10】



上記式中、mは1または2、nは4～12の整数、XはOまたはN-CH<sub>3</sub>を表す。特に好ましい酸放出ポリマーは、ポリビニルピロリドン、乳酸およびグリコール酸のターポリマーである。ターポリマーの乳酸、グリコール酸およびポリビニルピロリドン部分は、各々、数平均重合度が好ましくは約1～約5000、より好ましくは約5～約50、最も好ましくは約10～約30である。最も好ましい酸放出ポリマーは下記式で示される：

【化11】



上記式中、PVNPは下記式で示され：

【化12】

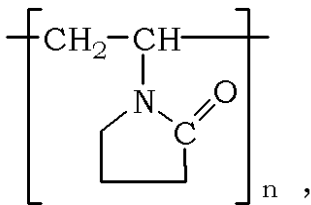
10

20

30

40





上記式中、Rは、低級アルキル基または低級アルキルエステル、nは、5～500、xは1～5000、yは0～5000、およびzは0～5000であるが、yまたはzのいずれかが少なくとも1でなくてはならない。Rは、好ましくはメチル基、nは、好ましくは5～100、x、yおよびzは、好ましくは1～1000である。ターポリマー中の乳酸、グリコール酸およびポリビニルピロリドンの最適の割合は、組成物の所望の用途に要求される接着性、剛性または他の特性に基づいて選択される。ポリマー分野の当業者は、組成物の所望の特性を得るためにコポリマー中の乳酸、グリコール酸およびポリビニルピロリドンの割合を最適化する方法を知っている。

10

#### 【0103】

ポリリン酸塩のような無機酸放出剤は、有機酸放出剤を含む粉末と比較して、優れたガス放出効率を有する無臭粉末を形成するので、最も好ましい酸放出剤である。好適な無機酸放出剤は、ポリリン酸テトラアルキルアンモニウム、一塩基性リン酸カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、ポリメタリン酸カリウム ( $(\text{KPO}_3)_x$ 、ここでxは3～50)、メタリン酸ナトリウム、ホウリン酸塩、アルミノリン酸塩、シリコホスフェート、ポリリン酸ナトリウム、例えば、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム ( $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )、リン酸ナトリウムカリウム ( $\text{NaKHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、および亜鉛のような加水分解性金属カチオンを含む塩を含む。好ましいメタリン酸ナトリウムは、式： $(\text{NaPO}_3)_n$ で示され、環式分子の場合、nは3～10であり、ポリリン酸塩鎖の場合、nは3～50である。

20

#### 【0104】

好ましいホスホケイ酸無水物酸放出口は、通常、多価アルコールのカルボン酸エステルを溶解し、五酸化リンを溶解物中に混合し、次に、ケイ酸塩またはシランを溶解物に混入し、得られる酸放出口を冷却固化することによって製造される。多価アルコールのカルボン酸エステルは、好ましくは、例えば、プロピレングリコールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、またはグリセロールジステアレートのようなアルキレングリコールカルボキシレートを含む、グリセロールエステルまたはグリコールエステルである。プロピレングリコールモノステアレートは、酸放出口または粉末を製造する際、または粉末をポリマーフィルムまたは最終生成物としての他の材料に組み込む際、過剰に起泡せずにノズルなどの液体輸送装備を閉塞させないので、最も好ましい。ジエチルリン酸モノステアールのような、シリケートまたはシランと反応して酸放出口中にP-O-SiまたはC(O)-O-Si結合を形成することができる物質を、五酸化リンの代わりに用いることができる。ジエチルリン酸モノステアールを用いてホスホケイ酸無水物酸放出口を製造する方法は、Ralph Iler著、「Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties in Biochemistry」, J. Wiley & Sons, N.Y., 297頁(1979年)に従って行うことができる。好ましいシリケートまたはシランは、オルトケイ酸テトラエチルのようなテトラアルコキシシラン、およびモノアルコキシシランを含む。酸放出口を製造する方法が、継続中のWcllinghoffらの1997年5月19日付願の「Compositions for Sustained Release of a Gas」と題する米国特許出願第08/858,860号、および1997年8月29日付願の「Powders Providing Controlled Sustained Release of a Gas」とダウする第08/921,357号に記載されており、この開示をもって本明細書の記載とする。

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

希釈剤

希釈剤は、酸放出層 1 4 もしくは 2 0 または相互侵入網目構造 6 2 中に含むことができる。希釈剤は、相互侵入網目構造 6 2 中に混和しうる疎水性材料や、コアまたは層 1 8 に適用すると、固化してコアまたは層 1 8 上に層を形成しうるような疎水性材料である。好ましい希釈剤は、マイクロワックス、パラフィンロウ；塩素化ロウまたはポリエチレンロウのような合成ロウ；アタクチックポリプロピレン、ポリオレフィンまたはポリエステルのようなポリマー；またはポリマーブレンド；コポリマー、ターポリマーまたはオリゴマーのような多成分ポリマー、そのポリマーアロイを含む。これらの希釈剤は、種々の供給源から市販されている。好ましく使用されるマイクロワックスは、ジョージア州ドラビルの Astor Wax Corp. から市販されている Astor wax マイクロワックスを含む。希釈剤は、好ましくは、酸放出剤が有機であるが疎水性ではない場合、酸放出層または相互侵入網目構造に組み込まれる。

10

## 【 0 1 0 6 】

分散剤

酸放出層 1 4 または 2 0 中の分散剤は、粉末製造中のシリケート粒子の凝集を最小にし、粉末からのガスの放出を制御し、シリケート粒子の表面反応性を低下させ、シリケート粒子を浸透する湿分を制御し、シリケート粒子と反応しないような、いずれかの物質であってもよい。親水性部分および疎水性部分を有する物質が好ましい。物質の親水性部分は、シリケート粒子の表面によって吸収することができる。物質の疎水性部分は、粒子を混合した際にシリケート粒子の凝集を最小にするような物質である。層 1 4 もしくは 2 0 または相互侵入網目構造に組み込むことができる好ましい分散剤は、2 2 0 以下の融点を有し、カルボキシレートのアミド、例えばアミドイソステアレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンコポリマー、アルキレンオキシドのポリマー、例えば、ポリグリコール、ポリオール、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール）、アルコキシポリアルキレングリコール、例えばメトキシポリエチレングリコール、三官能性ポリエチレングリコール、ポリ（エチレン - プロピレン）グリコール、金属性オリゴマーまたはポリマー性オレフィン性カルボン酸および/または脂肪酸、ポリエーテル、および金属カルボン酸塩、例えば、イソステアリン酸亜鉛、および誘導体（例えば、脂肪酸のようなカルボン酸）、それらのブレンドおよびコポリマーを含む。ポリリン酸ナトリウムのような一部の酸放出剤も分散剤として作用することができる。融点が 5 0 よりも高い分散剤が、酸放出剤との混合前に、シリケート粒子と混合されることが好ましい。好適なポリビニルピロリドンコポリマーは、G A F Corp. から市販されている、G a n e x V - 2 1 6 のような、ポリビニルピロリドンとヘキサデカンとのコポリマー、および G a n e x V - 2 2 0 のようなポリビニルピロリドンとエイコセンとのコポリマーを含む。

20

30

## 【 0 1 0 7 】

疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料

層 3 0 の疎水性材料は、コア 1 2、層 1 4、1 8 または 2 0、または粒子 6 0 に適用され、固化されてコア 1 2、層 1 4、1 8 または 2 0、または粒子 6 0 の上に層を形成しうるような、任意の疎水性材料である。好適な疎水性材料は、前記希釈剤である。

40

## 【 0 1 0 8 】

コア 1 2、層 1 4、1 8 または 2 0、または粒子 6 0 に適用され、固化されてコア 1 2、層 1 4、1 8 または 2 0、または粒子 6 0 の上に層を形成しうるような、任意の水溶性、水分解性または水膨張性の材料を、層 3 0 に用いることができる。好適な水溶性材料は、ソルビトール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール、および炭水化物、例えば、単糖類（例えば、グルコース、アロース、アルトロース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、エリスロース、スレオース、フコース、ラムノース、およびグルコサミド）、二糖類

50

(例えば、フルクトース、スクロース、マルトース、ラクトース)、多糖類(例えば、澱粉、変性澱粉、アガロース、グリコーゲン、セルロース、セルロース誘導体、およびキタン)、タンパク、および変性タンパク(例えば、大豆タンパク)を含む。好適な水分解性材料は、ポリ乳酸、ポリグリコール酸放出剤、グリセロールエーテル、ポリヒドロキシアルカン酸、糖脂質、グリセリド、リン脂質、ポリエステル、ポリエーテル、ポリソルベート、レクチン、ポリ尿素、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリヒドロキシアルキレート、ポリ無水物、ポリラクトン、ポリセバシン酸、リボソーム、脂肪酸、カルナウバロウ、およびブレンド、コポリマー、ターポリマー、またはそれらの誘導ポリマーを含む。本発明の水膨張性材料は、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、アガロース、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、タンパク、例えばゼラチン、寒天、アルブミンおよびコラーゲン、ヒドロキシプロリンポリマーまたはオリゴマー、親水性ポリアクリレート誘導体、ポリエチレンオキシドおよびその誘導体、カルボキシアルキルセルロースおよびその誘導体、ヒドロキシ化セルロース誘導体、アルギン酸およびその誘導体、アクリル系ポリマーおよびコポリマー、ガム、ポリアクリルアミド、澱粉グラフトコポリマー、アクリレートポリマー多糖類、ナトリウム澱粉グリコレート、およびインデン-、スチレン-、エチレン-、プロピレン-、ブチレン-、またはイソブチレン-無水マレイン酸コポリマーを含む。

10

#### 【0109】

##### 無水粒子

粉末26、28、36、38、44、50、54、58または64の外層中に埋め込まれた粒子24は、水と結合しうるような無水材料を含む。粒子は、酸放出剤の時期尚早の加水分解を最小にするために湿分スカベンジャーとして作用する。好適な無水材料は、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、湿分除去シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、クレー、例えばベントナイトおよびカオリン、過マンガン酸カリウム、モレキュラーシーブおよび酸素スカベンジャーを含む。無水粒子は、多くの製造会社から市販されている。無水粒子の粒径は、好ましくは、約0.1~300μである。

20

#### 【0110】

粉末は、香料のような従来からの成分、および糖、タルクおよび微小化粉末のような流動向上剤を含んでもよい。

30

#### 【0111】

##### 粒子を製造する方法

本発明の粒子は、無定形、準結晶性または結晶性材料、溶媒、亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩、またはシアン化物塩、および好適には、不活性コアを混合して溶液または懸濁液を形成し、この溶液または懸濁液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含む溶液を形成することによって製造される。

#### 【0112】

本発明のシリケート粒子は、シリケート、溶媒、亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩、またはシアン化物塩、および好適には、不活性コアを混合して溶液または懸濁液を形成し、この溶液または懸濁液から粒子を形成することによって製造される。

40

#### 【0113】

粒子は、好ましくは、溶液または懸濁液の噴霧乾燥によって形成されるが、粒子は、溶液または懸濁液と水混和性溶媒との混合、粒子の沈殿、および溶媒から粒子を分離するためのろ過のような他の溶媒蒸発技術によって形成することもできる。噴霧乾燥工程は、通常、迅速に行われる(例えば、30秒まで)。本発明は、以下の説明に限定されるものではないが、噴霧乾燥または溶液もしくは懸濁液を迅速蒸発する他の方法によって、アニオンが均一に分散されカプセル化されている、実質的に無定形のシリケートマトリックスのような固溶体から構成される中実または中空の球体が形成されるものと、考えられる。このような均一な分散処理およびカプセル化によって、粒子、および粒子を含む粉末の熱安定

50

性が向上される。シリケート粒子を含む粉末は、結晶性コアを含む粉末よりも多量にガスを放出するものと、考えられる。75～100%のガス放出効率が、本発明の粉末において代表的である。粒子は、乾燥雰囲気中に貯蔵される。

【0114】

溶液または懸濁液を製造するとき、超音波混合、高せん断力混合、または任意の従来の均質化方法を用いることができる。溶液または懸濁液を形成するために用いられる溶媒は、シリケートおよび塩を溶解しうる、いずれの液体であってもよく、例えば水または水混和性有機材料の水溶液が例示され、水混和性有機材料として、アルコール、アセトンもしくはジメチルホルムアミドが例示される。

【0115】

溶液または懸濁液が一旦形成されると、粒子は、従来からの噴霧乾燥工程のような当該分野で知られている任意の方法によって形成することができる。好適には、粒子は、次に、真空乾燥または、任意の従来法によって乾燥することができる。

【0116】

中空粒子の壁厚の変化は、プロセス条件（例えば、供給速度、滞留時間、空気流速、空気温度、ドライの流動方向、噴霧乾燥工程で用いられるノズルまたはアトマイザーのタイプなど）を変化させたり、供給材料の組成（供給溶液の粒径、固体濃度、粘度、表面張力、温度など）を変化させることによって、実施することができる。

【0117】

シリケート粒子の結晶度は、粒子製造に用いられるシリケートのタイプを変えることによって変えられる。

【0118】

水または、水混和性有機材料の水溶液中に可溶性であるいかなるシリケートも、本発明のシリケート粒子の製造に用いることができる。好適なシリケートは、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ホウケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩を含む。好適に使用されるこのようなシリケートの市販品は、通常、ナトリウムおよびカリウムカチオンを含む。シリケート粒子中の $M_2O$ （Mはナトリウムおよび/またはカリウム）としてのアルカリ金属カチオンに対する $SiO_2$ としてのケイ素の比は、約2.5～約3.5、好ましくは約3.0～約3.5、より好ましくは約3.2である。

【0119】

シリケート粒子の製造に用いられる好適な塩は、亜塩素酸アルカリ金属、亜塩素酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜塩素酸塩、重亜硫酸アルカリ金属、重亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜硫酸塩、硫化アルカリ金属、硫化アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫化物塩、重炭酸アルカリ金属、重炭酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重炭酸塩、炭酸アルカリ金属、炭酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの炭酸塩、アルカリ金属硫化水素塩、アルカリ土類金属硫化水素塩、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫化水素塩、亜硝酸アルカリ金属、亜硝酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの亜硝酸塩、次亜塩素酸アルカリ金属、次亜塩素酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの次亜塩素酸塩、シアン化アルカリ金属、シアン化アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのシアン化物塩を含む。好ましい塩は、亜塩素酸、重亜硫酸、亜硫酸、硫化物、硫化水素塩、重炭酸塩、重炭酸、次亜塩素酸、亜硝酸またはシアン酸のナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウムまたはアンモニウム塩を

10

20

30

40

50

含む。Textone (Vulcan Corp.製)のような、使用に適している市販品の亜塩素酸塩および他の塩は、ガスへの転化を触媒するために錫化合物のようなさらなる塩および添加物を含むことができる。

#### 【0120】

シリケート粒子を製造する際、溶液または懸濁液の形成において塩基または充填剤を用いることもできる。塩基は、酸放出層から粒子中に拡散するまたは粒子のアニオン富含有領域中に相互拡散して塩を形成しうるヒドロニウムイオン反応性のことによって粒子からのガスの放出を制御する。塩基が除去されると、過剰のヒドロニウムイオンが粒子中のアニオンと反応してガスを形成する。充填剤は、ヒドロニウムイオンの拡散へのバリアを形成することによってガスの放出を制御する。コア中の塩基または充填剤の量は、ガスが粒子から放出されるまでの時間を変えるために調節することができる。例えば、塩基または充填剤の濃度は、ガス放出の長時間の遅延が望まれる場合、上昇させることができる。シリケート粒子は、粒子中に亜塩素酸アニオンが存在する場合、粒子または粒子を含む粉末の製造中に亜塩素酸アニオンを安定化させるために、好ましくは、塩基または充填剤を含む。

10

#### 【0121】

ヒドロニウムイオン反応性の任意の塩基、または任意の充填剤をシリケート粒子に組み込むことができる。好適な塩基または充填剤は、次の物質を例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない：アルカリ金属重炭酸塩（例えば重炭酸リチウム、ナトリウムまたはカリウム）、アルカリ金属炭酸塩（例えば炭酸リチウム、ナトリウムまたはカリウム）、アルカリ土類金属重炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩（例えば炭酸マグネシウムまたはカルシウム）、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの重炭酸塩（例えば重炭酸アンモニウム）、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの炭酸塩、水酸化リチウム、ナトリウムまたはカリウムのような水酸化アルカリ金属、水酸化カルシウムまたはマグネシウムのような水酸化アルカリ土類金属、水酸化アンモニウムのような、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのヒドロキシド塩、二塩基または三塩基リン酸塩のようなアルカリ金属リン酸塩、リン酸二カルシウムまたは三カルシウムのようなアルカリ土類金属リン酸塩、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのリン酸塩、硫酸ナトリウムまたはカリウムのような硫酸アルカリ金属、硫酸カルシウムまたはマグネシウムのような硫酸アルカリ土類金属、硫酸アンモニウムのような、遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンの硫酸塩、スルホン化ナトリウムのようなスルホン化アルカリ金属、スルホン化アルカリ土類金属、または遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのスルホン酸塩、ホウ砂のようなホウ酸アルカリ金属、オルトホウ酸マグネシウムのようなホウ酸アルカリ土類金属、または遷移金属イオン、プロトン化された1級、2級もしくは3級アミン、または4級アミンのホウ酸塩を含む。

20

30

#### 【0122】

##### 粉末を製造する方法

図1aに示す粒子10または図9aに示す粒子60の粉末は、通常、前記シリケート粒子を溶媒と混合してスラリーを形成し、このスラリーを亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩、および酸放出剤と混合して固体含有懸濁液を形成し、この固体含有懸濁液から粉末を形成することによって製造される。

40

#### 【0123】

水溶性シリケートを含んでなる相互侵入網目構造を含む単相粒子または粉末から製造される粉末は、通常、シリケート、溶媒、酸放出剤、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成し、およびその溶液から粉末を形成することによって製造される。

50

## 【0124】

粒子10または粒子60の粉末を製造するもう一つの方法は、シリケート、溶媒、酸放出剤、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩、および所望により不活性コアを混合して溶液または懸濁液を形成すること、およびその溶液または懸濁液から粉末を形成することを含む。

## 【0125】

スラリーを製造するとき、超音波混合、高せん断力混合、または任意の従来の均質化方法を用いることができる。スラリーを形成するために用いられる溶媒は、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム塩などの一価、二価または多価塩を溶解しうる、いずれの液体であってもよく、例えば水または水混和性有機材料の水溶液が例示され、水混和性有機材料として、アルコール、アセトンもしくはジメチルホルムアミドが例示される。

10

## 【0126】

亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩および酸放出剤は、スラリーに同時に、または順次（すなわち、酸放出剤の前に、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩を添加する）添加して固体含有懸濁液を形成することができる。添加が同時の場合、不溶性シリケートおよび酸放出剤を含む層14が図1aに示すように形成されるか、または不溶性シリケートを含む相互侵入網目構造が図9aに示すように形成される。酸放出剤の前に、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩がスラリーに添加される場合、不溶性シリケートを含む層18がコアの周りに形成されるか、または不溶性シリケートを含む相互侵入網目構造が図9aに示すように形成される。酸放出層20は、層18の外面に接着して図2aに示すような粉末22を形成する。層14または18または相互侵入網目構造中のシリケートは、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩を、シリケート粒子中のシリケートと反応させることによって形成され、溶媒に実質的に不溶性であるが、水およびヒドロニウムイオンには透過性である。

20

## 【0127】

シリケート粒子中のシリケートと反応して層14または18または相互侵入網目構造中に不溶性シリケートを形成するようないずれの可溶性亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩も、粉末の形成のために用いることができる。好適な亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩は、コアと反応してケイ酸亜鉛、ケイ酸マグネシウム、三ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウムまたはケイ酸アルミニウムを形成する硫酸亜鉛、塩化亜鉛、塩化亜鉛アンモニウム、臭化亜鉛、塩化マグネシウムカルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムアンモニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムまたは硫酸アルミニウムナトリウムを含む。

30

## 【0128】

固体含有懸濁液は、一旦形成されると、例えば、ノズルまたは回転ディスクのような当該分野で既知の方法によって噴霧乾燥して粉末を形成することができる。代表的には、入口温度と出口温度は、約300～約350、および約100～約150にそれぞれ維持される。次に、粉末は、真空乾燥法などの常法によって乾燥することができる。図1bおよび2bに示すような、粒子26または28の粉末、または図9bに示す粒子64を含む徐放性粉末は、無水材料粒子を粒子10、22または60と混合し、焼結することによって、または乳化剤中に懸濁されている無水粒子で粉末を熱乾燥被覆することによって製造することができる。

40

## 【0129】

図3aおよび4aに示す粒子32または34の粉末、または図10aに示す粒子60を含む徐放性粉末は、粒子10、22または60を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料と混合して分散液を形成し、この分散液から、粉末を形成することによって製造

50

することができる。図3b、4bおよび10bに示す粒子36、38または68の粉末は、無水粒子を粒子32、34または60と混合し、焼結するか、または乳化剤中に懸濁されている無水粒子で粉末を熱乾燥被覆処理することによって製造することができる。

【0130】

図5aに示す粒子40の粉末は、通常、コア粒子を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む液体と混合してスラリーを形成し、このスラリーから被覆コア粒子を分離し、被覆コア粒子を乾燥し、被覆コア粒子を、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩および酸放出剤を含む溶液と混合して固体含有懸濁液を形成し、この固体含有懸濁液から粉末を形成することによって製造される。図5bに示す粒子44の粉末は、無水材料粒子を粉末と混合し、焼結することによって、または乳化剤中に懸濁された無水材料粒子で粉末を熱噴霧被覆処理することによって製造することができる。

10

【0131】

図6aに示す粒子46の粉末は、通常、コア粒子をシリケート溶液と混合して分散液を形成し、この分散液からカプセル化コア粒子を分離し、カプセル化コア粒子を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む液体と混合してスラリーを形成し、このスラリーから被覆コア粒子を分離し、被覆コア粒子を乾燥し、被覆コア粒子を、酸放出剤を含む溶液と混合して固体含有懸濁液を形成することによって製造される。図6bに示す粒子50の粉末は、無水材料粒子を粉末と混合し、焼結することによって、または乳化剤中に懸濁されている無水粒子で粉末を熱噴霧被覆処理することによって製造することができる。

20

【0132】

図7aおよび8aに示す粒子52または56の粉末は、粒子40または46を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む液体と混合して分散液を形成し、この分散液から粉末を形成することによって製造することができる。図7bおよび8bに示す粒子54または58の粉末は、無水粒子を粉末と混合し、焼結することによって、または乳化剤中に懸濁している無水粒子で粉末を熱噴霧被覆処理することによって製造することができる。

【0133】

本発明の粉末の形状は、粒径、固体濃度または成分の相対比、供給溶液の粘度、表面張力または温度、供給速度、滞留時間、空気流速、空気温度、ドライヤー中での流動方向、または当該分野で知られている噴霧乾燥工程において用いられるノズルまたはアトマイザーのタイプを変更することによって変えることができる。

30

【0134】

粒子10の粉末は、シリケート粒子を、酸放出剤およびシリケートを含む液体と混合して被覆粒子を形成し、被覆粒子を冷却し、冷却粒子を破碎して粉末を形成することによって製造することもできる。粒子22の粉末は、シリケート粒子を、シリケートを含む液体と混合し、冷却してから、酸放出剤を含む液体と混合することによって形成される。図1bおよび2bに示す粒子26または28の粉末は、無水粒子を被覆粒子と混合してから冷却することによって製造することができる。シリケート粒子は、溶融液体によって浸漬被覆処理するか、液体溶液によって噴霧被覆処理するか、または他の既知の方法によって被覆処理することができる。

40

【0135】

粒子10の粉末は、シリケート粒子を、酸放出剤およびシリケートを含む粒子と混合して粒子混合物を形成し、混合物を焼結して、生成物を形成し、生成物を冷却し、生成物を破碎して粉末を形成することによって製造することもできる。粒子22の粉末は、コア粒子をシリケート含有粒子と混合し、焼結してカプセル化コア粒子を形成し、カプセル化コア粒子を酸放出剤と混合して混合物を形成し、混合物を焼結して、生成物を形成し、生成物を冷却し、生成物を破碎して粉末を形成することによって得られる。粒子26または28の粉末は、無水粒子を生成物と混合し、焼結してから冷却することによって製造するこ

50

とができる。酸放出粒子、または酸放出剤を含む液体は、前記のような分散剤を含むこと  
によって、コア粒子の凝集を防止することができる。

【0136】

図3 aおよび4 aに示す粒子3 2または3 4の粉末は、前記粒子1 0または2 2を製造し、  
粒子1 0または2 2を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む液体と  
混合して被覆性生物を形成し、被覆生成物を冷却し、被覆生成物を破砕して粉末を形成す  
ることによって得ることができる。図3 bおよび4 bに示す粒子3 6または3 8の粉末は、  
無水粒子を被覆生成物と混合してから、冷却することによって製造することができる。

【0137】

粒子3 2または3 4の粉末は、粒子1 0または2 2を、疎水性、水溶性、水分解性または  
水膨張性の材料を含む粒子と混合して混合物を形成し、混合物を焼結して、生成物を形成  
し、生成物を冷却し、生成物を破砕して粉末を形成することによって得ることもできる。  
粒子3 6または3 8の粉末は、無水粒子を生成物と混合し、焼結してから冷却することによ  
って製造することができる。

10

【0138】

図5 aに示す粒子4 0の粉末は、コア粒子を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性  
の材料を含む粒子と混合して第1粒子混合物を形成し、第1粒子混合物を焼結して中間粒  
子を形成し、中間粒子を、酸放出剤およびシリケートを含む粒子と混合して、第2粒子混  
合物を形成し、第2粒子混合物を焼結して、生成物を形成し、生成物を冷却し、生成物を  
破砕して粉末を形成することによって製造することもできる。図6 aに示す粒子4 6の粉  
末は、コア粒子をシリケート粒子と混合し、焼結してから、前記したように、疎水性、水  
溶性、水分解性または水膨張性の材料と混合して第1粒子混合物を形成することによって  
製造される。図5 bおよび6 bに示す粒子4 4または4 8の粉末は、無水粒子を生成物と  
混合し、焼結してから冷却することによって製造することができる。

20

【0139】

粒子4 0の粉末は、コア粒子を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材料を含む  
液体と混合して被覆コア粒子を形成し、被覆コア粒子を冷却し、被覆コア粒子を破砕して  
コア粉末を形成し、コア粉末を、酸放出剤を含む液体と混合して被覆粒子を形成し、被覆  
粒子を冷却し、冷却された粒子を破砕して粉末を形成することによって製造することもで  
きる。粒子4 6の粉末は、コア粒子を、シリケートを含む液体と混合し、冷却および破砕  
してから、コア粒子を、前記したように、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材  
料を含む液体と混合して被覆コア粒子を形成することによって製造することもできる。粒  
子4 4または5 0の粉末は、無水粒子を被覆粒子と混合してから冷却することによって製  
造することができる。

30

【0140】

図7 aおよび8 aに示す粒子5 2または5 6の粉末は、前記したように粒子4 0また4 6  
を製造し、次に、粒子4 0または4 6を、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の材  
料を含む液体と混合して被覆生成物を形成し、被覆生成物を冷却し、被覆生成物を破砕し  
て粉末を形成することによって製造することができる。図7 bおよび8 bに示す粒子5 4  
または5 8の粉末は、無水粒子を被覆生成物と混合してから冷却することによって製造す  
ることができる。

40

【0141】

粒子5 2または5 6の粉末は、粒子4 0または4 6を、疎水性、水溶性、水分解性または  
水膨張性の材料を含む粒子と混合して混合物を形成し、混合物を焼結して、生成物を形成  
し、生成物を冷却し、生成物を破砕して粉末を形成することによって製造することもでき  
る。粒子5 4または5 8の粉末は、無水粒子を生成物と混合し、焼結してから冷却するこ  
とによって製造することができる。

【0142】

本発明の粉末は、前記方法によって、または、流動化のような従来の被覆方法によって製  
造することができる。流動化法において、被覆材料は、小さな直径のノズルを通過させて

50



流動床のチャンバーに入れることによってエアロゾル化され、そこで流動化コア粒子に衝突することができる。流動化コア粒子と接触したときに、被覆材料が固化すると粉末が形成される。次に、粒子を乾燥密閉容器によって包装することができる。粒子は、微粒化して粒径を小さくし、微粒子粉末を形成してから、包装することができる。本発明の粉末は、機械的ブレンド、機械的流動化ブレンド、および他の既知の粉末製造方法によって製造することもできる。

【0143】

無水の粒子、シリケート、および他の成分は従来法によって製造し、乾燥密閉容器に包装することができる、または種々の供給源から購入することができる。粒子および他の成分は、粉末製造工程において用いられるまでは、乾燥雰囲気中に貯蔵される。

10

【0144】

粉末は前記したように製造することができるが、シリケート粒子を、二酸化塩素の放出のために、ケイ酸ナトリウムおよび亜塩素酸アルカリ金属または亜塩素酸アルカリ土類金属を含む水溶液から形成することが好ましい。不溶性シリケートの形成に用いられる塩は、好ましくは、硫酸マグネシウムである。酸放出剤は、好ましくは、ヘキサメタリン酸ナトリウム(Calgon社からCalgon(登録商標)として市販されている)のようなポリリン酸塩である。有機酸放出剤がのぞましい場合、酸放出層は、好ましくは、マイクロワックス、オリゴマー希釈剤または低分子量ポリマー希釈剤、および、プロピレングリコールモノステアレートホスホケイ酸無水物酸放出口のような酸放出口を含む。層30は、好ましくは、ソルビトールを含む。無水粒子24は、好ましくは、硫酸ナトリウムまたは硫酸カルシウムである。

20

【0145】

粉末の用途は多数存在する。粉末は、湿分への暴露が可能である大部分の雰囲気中で用いることができる。粉末は、成形または焼結によって、固形物に形成することができる。粉末は、含浸、溶融可能、焼結、または他の方法で種々の材料の組み込んで、広範な最終用途のためのフィルム、繊維および被膜にすることができる。粉末は、特に、射出成形生成物、圧縮成形生成物、熱形成生成物または、キャストまたはブローフィルムのような押出成形生成物の製造において用いられる。粉末の熱安定性によって、射出成形法において用いることができる。

【0146】

本発明の粉末を組み込んだ、成形、熱形成または押出成形生成物

本発明の粉末は、粉末をパーコレーション剤に接触させて生成物中にパーコレーション網目構造を形成することによって、射出成形、圧縮成形、熱形成または押出成形生成物中に組み込まれ得ることが、判明した。パーコレーション網目構造は、湿分が生成物を包囲する雰囲気から、網目構造中のガス発生材料に移動するための通路を形成し、パーコレーション剤を用いないで形成した生成物と比較して、生成物の使用中に発生しうるガスの量が増加する。パーコレーション剤を用いないで形成した生成物は、通常、より湿分が通過しにくく、ガス発生材料に移動する湿分が少ないのでガスの放出量が少ない。

30

【0147】

本発明の目的において、「パーコレーション網目構造」は、少なくとも一つの疎水性相が位相幾何学的に1つの自由表面から他の表面に連続であるような1または2以上の相を含んでなる材料の構造を意味する。パーコレーション網目構造は、相互連続網目構造、不連続網目構造、または表面下網目構造とすることができる。「相互連続網目構造」は、全ての相が位相幾何学的に一方の自由表面から他の表面に連続しているパーコレーション網目構造である。「不連続網目構造」は、疎水性相のみが位相幾何学的に一方の自由表面から他の表面に連続しているパーコレーション網目構造である。「表面下網目構造」は、処理中に表面にスキンまたは被膜が形成するような、表面張力が72ダイン/cmよりも小さい表面(すなわち、疎水性表面)を有する、パーコレーション網目構造である。表面下網目構造は、コロナ放電によって処理して、網目構造の1または2以上の疎水性表面にヒドロキシル基を加え、疎水性表面を親水性表面に変える。

40

50

## 【 0 1 4 8 】

図 1 8 に示す相互連続網目構造 7 0 は、親水性相 7 2 および疎水性相 7 4 を含む。親水性相は、パーコレーション剤 7 6 およびガス放出材料 7 8 を含む。網目構造は、通路 8 0 を含み、これは、網目構造全体を通して伸びて、網目構造の表面 8 4 および 8 6 における開口部 8 2 を末端とする。この通路は、湿分が、網目構造周囲の雰囲気から、網目構造中のガス発生材料へ移動するような経路を形成する。このような通路は、湿分侵入の向上に必要であり、当該通路がなければ、湿分の侵入は、網目構造の疎水性相によって妨げられる。

## 【 0 1 4 9 】

図 1 9 に示す不連続網目構造 8 8 は、親水性相 7 2 および疎水性相 7 4 を含む。網目構造は、通路 8 0 を含み、これは、網目構造全体を通して伸びて、網目構造の表面 8 4 または 8 6 のいずれかにおける開口部 8 2 を末端とする。この通路は、湿分が、網目構造周囲の雰囲気から、網目構造中のガス発生材料へ移動するような、経路を形成する。

10

## 【 0 1 5 0 】

パーコレーション網目構造の疎水性相は、任意の疎水性ロウ、ポリマー、またはコポリマー、ターポリマーまたはオリゴマーのような多成分ポリマー、およびポリマーアロイ、またはそのブレンドを含む。好適な疎水性ロウは、マイクロワックス、パラフィンロウ、および、塩素化ロウまたはポリエチレンロウのような合成ロウを含む。好適なポリマーはポリオレフィン、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレン、塩化ポリビニル、ポリウレタン、メタロセンポリマー、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルアミド、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレン - メタクリレートコポリマー、およびポリアセタールを含む。

20

## 【 0 1 5 1 】

混和性を向上させるため、疎水性可塑剤を疎水性相中に存在させてもよい。例えば、疎水性材料として塩化ポリビニルが選択される場合、フタル酸ジオクチル可塑剤を含むことができる。ポリオレフィンが用いられる場合、疎水性可塑剤も好ましく含まれる。疎水性可塑剤が含まれる場合、親水性相を用いて相分離させ、1つの自由表面から他の表面に相幾何学的に連続している疎水性相を有する不連続網目構造を形成することができる。

## 【 0 1 5 2 】

親水性相は、パーコレーション剤およびガス発生材料を含む。パーコレーション剤は、ガス発生材料と直接接触すると、疎水性相とのパーコレーション網目構造を形成するが、ガス発生材料を時期尚早に活性化してガスを放出させることはないような、任意の親水性材料である。例えば、エチレングリコールおよびグリセリンは、湿分と同様にガス発生材料を活性化させるので、パーコレーション剤として用いることができない。本発明以前では、全ての親水性パーコレーション剤がガス発生材料のこのような時期尚早の活性化を引き起こすと考えられていた。しかしながら、多くの親水性材料が、ガス発生剤を活性化することなくパーコレーション剤として作用しうることが判明した。好適なパーコレーション剤は、有機湿潤剤、例えば、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）、エチレンビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ビニルピロリドン、N - メチルピロリドン、ポリビニルピロリジン、多糖類（例えば、グルコース、フルクトースおよびそのアルコール、およびマンニトールからなる多糖類）および、これらの誘導体、コポリマーまたは組み合わせ、無機湿潤剤、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属塩（例えば、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム）、超吸収性アクリレート樹脂、超吸収性デンプン、超吸収性樹脂、帯電防止剤、および処理助剤、例えば、可塑剤、潤滑剤、および起泡剤（例えば、界面活性剤）を含む。

30

40

## 【 0 1 5 3 】

親水性相中のガス発生材料は、本発明の粉末、または、継続中の米国特許出願第 0 8 / 8 5 8 , 8 6 0 号、第 0 8 / 8 5 8 , 8 5 9 号および第 0 8 / 6 5 1 , 8 7 6 号に記載されているような別の湿分活性化ガス放出粉末である。好適なガス放出粉末は、前記酸放出剤

50

を含む疎水性材料と、ヒドロニウムイオンと反応して前記ガスを発生しうるアニオンを含む親水性材料とを含んでなるものを含む。親水性材料および疎水性材料は隣接しており、実質的に水を含まず、親水性材料は、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。疎水性材料は、前記希釈剤、または、スクシニアミド、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、イソプロピルアクリルアミド-アクリルアミドまたはN-メチルホルムアミドのような可塑剤を含むこともできる。親水性材料は、全体が、ヒドロニウムイオンと反応してガスを形成するアニオンの供給源から構成しうるか、または、アニオン源を、アミン、アミドまたはアルコール、またはアミノ、アミドもしくはヒドロキシル基を含み水素結合密度が高い化合物のような別の親水性材料と組み合わせる。一つの態様によれば、親水性材料は、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含む粒子である。疎水性材料は、その表面に粒子を有する疎水性コアである。

10

**【0154】**

もう一つの好適なガス放出性粉末は、前記酸放出ポリマー、親水性材料、およびヒドロニウムイオンと反応して前記ガスを発生しうるアニオンを含む。組成物の各成分の粒径は、約1000を以下である。組成物は、実質的に水を含まず、酸放出ポリマーの加水分解後にガスを発生および放出することができる。アミド、アミン、または多価アルコールのような、アニオンおよび対イオンならびに酸放出ポリマーと共に溶液を形成するような、任意の親水性材料が許容できる。

**【0155】**

さらにもう一つの好適なガス放出粉末は、親水性コア、親水性コアの外面の疎水性層、および疎水性層と接触している粒子を含む。疎水性層は、前記のような酸放出剤を含み、マイクロワックス、パラフィンロウ、合成ロウ；アタクチックポリプロピレン、ポリオレフィンまたはポリエステルのようなポリマー；またはポリマーブレンド、コポリマーもしくはターポリマーのような多成分ポリマー、そのポリマーアロイを含む。粒子は、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、湿潤除去シリカゲル、アルミナ、ペントナイトおよびカオリンのようなクレー；過マンガン酸カリウム、モレキュラーシーブまたは酸素スカベンジャー塩を含む。コア、粒子、および疎水性層は実質的に水を含まず、コアは、酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる。粉末の親水性コアは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生するアニオンからなる塩、および対イオンを含む。

20

30

**【0156】**

好適には、疎水性材料および親水性材料に従来のフィルム形成添加剤を添加することができる。このような添加剤は、架橋剤、UV安定化剤、難燃剤、乳化剤および相溶化剤を含む。

**【0157】**

本発明のパーコレーション網目構造は、好ましくは、約0.05重量%~約50重量%のパーコレーション剤、約0.25重量%~約70重量%のガス発生材料、約20重量%~約99.7重量%の疎水性材料、および約50重量%までの疎水性可塑剤を含む。より好ましくは、パーコレーション網目構造は、約0.05重量%~約5重量%のパーコレーション剤、約0.5重量%~約50重量%のガス発生材料、約50重量%~約99.45重量%の疎水性材料、および約50重量%までの疎水性可塑剤を含む。パーコレーション剤が、ポリエチレングリコールのような有機湿潤剤である場合、パーコレーション網目構造は、好ましくは、約0.05重量%~約50重量%の有機湿潤剤、約0.25重量%~約50重量%のガス発生材料、約50重量%~約99.7重量%の疎水性材料、および約50重量%までの疎水性可塑剤を含み、より好ましくは、約0.05重量%~約30重量%の有機湿潤剤、約0.5重量%~約50重量%のガス発生材料、約50重量%~約75重量%の疎水性材料、および約50重量%までの疎水性可塑剤を含む。パーコレーション剤が、硫酸ナトリウム、塩化カルシウムまたは硫酸マグネシウムのような無機湿潤剤である場合、パーコレーション網目構造は、好ましくは、約15重量%~約50重量%の無機湿潤剤

40

50

、約 0.25 重量% ~ 約 50 重量% のガス発生材料、約 50 重量% ~ 約 84.75 重量% の疎水性材料、および約 50 重量% までの疎水性可塑剤を含み、より好ましくは、約 15 重量% ~ 約 30 重量% の無機湿潤剤、約 0.5 重量% ~ 約 50 重量% のガス発生材料、約 50 重量% ~ 約 75 重量% の疎水性材料、および約 50 重量% までの疎水性可塑剤を含む。パーコレーション網目構造を形成するために用いられる各成分の量は、生成物の意図する用途を考慮して当業者によって容易に選択することができる。

【0158】

パーコレーション網目構造は、任意の従来のポリマー処理方法によって得ることができる。例えば、パーコレーション剤と、ガス発生材料と、疎水性材料成分とからなる粉末を、ヘンシェルミキサー（流動ミキサーの一種）のようなミキサー内で一緒に混合し、約 200 を超えない温度で操作される押出機または成形装置に供給して溶融物が形成される。溶融物は、フィルムとしてキャスト押出成形し、振動コンベア上で乾燥風乾法を用いてペレットに形成するか、または従来の射出成形、熱形成または圧縮成形法によって所望の形状に形成することができる。疎水性可塑剤を、好適には、粉末混合物に添加して、溶融物の粘度を低下させ、疎水性材料とパーコレーション剤との混合相溶性を増加させることができる。パーコレーション剤は、溶融物を形成したときは、疎水性材料と混和性であるが、溶融物が固化すると親水性相から分離し、パーコレーション網目構造全体にガス発生材料を含む細い毛細管様通路が得られる。

【0159】

好適な態様によれば、パーコレーション剤およびガス発生材料の粉末は、ブレンドされ、その後、疎水性粉末が導入されてパーコレーション剤とガス発生材料との緊密な接触が確保される。混合物は、パーコレーション剤とガス発生材料とを混合して粉末混合物を形成し、粉末混合物を疎水性材料と混合してブレンドを形成し、ブレンドを加熱して溶融物を形成し、溶融物を冷却して、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造である組成物を形成することによって製造される。通路は、湿分をガス発生材料まで移動させてガスを発生および放出させることができる。

【0160】

もう一つの好適な態様によれば、パーコレーション剤およびガス発生材料の粉末と一緒に混合し、溶融疎水性材料に添加する。組成物は、パーコレーション剤とガス発生材料とを混合して粉末混合物を形成し、粉末混合物を溶融疎水性材料と混合して溶融物を形成し、溶融物を冷却して、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造である組成物を形成することによって製造することができる。通路は、湿分をガス発生材料まで移動させてガスを発生および放出させることができる。また、パーコレーション剤粉末を溶融している疎水性材料中に混入してから、ガス発生粉末を添加して溶融物を形成することもできる。

【0161】

パーコレーション網目構造は、既知のホットメルト、浸漬被覆、噴霧被覆、カーテンコート、乾燥口ウ、湿潤口ウおよび積層法を用いることによってフィルムとして表面に適用することができる。

【0162】

本発明の粉末の使用

ガス放出粉末を用いて、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して粉末から殺生物剤ガスを発生および表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御することができる。別の態様によれば、物質を、本発明の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して殺生物剤ガスを粉末から表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御することができる。

【0163】

ガス放出粉末を用いて、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して

粉末から生化学的分解抑制ガスを発生および表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質表面または物質内で微生物学的分解を遅延、防止または制御することができる。別の態様によれば、物質を、本発明の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して生化学的分解抑制ガスを粉末から表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質表面または物質内で生化学的分解を遅延、防止または制御することができる。この物質は、好ましくは、果実または野菜のような農作物、または他の食品である。食品は、好ましくは、生化学的分解または微生物学的汚染を遅延、防止または制御することによって食品の保存期間を延長させる改良された雰囲気包装中で、貯蔵または輸送される。

【0164】

ガス放出粉末を用いて、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して呼吸制御ガスを粉末から発生させ表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質の呼吸を制御することもできる。別の態様において、物質を本発明の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して呼吸制御ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることによって物質の呼吸を制御する。この物質は、好ましくは、果実、野菜、花、または他の植物である。食品および花の呼吸の制御は、通常、改良された雰囲気包装または選択的ガス透過包装中で食品または花を貯蔵および輸送することによって達成される。

10

【0165】

ガス放出粉末を用いて、物質の表面を前記粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から発生させ表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかまたは物質の鮮度を向上させることもできる。別の態様によれば、物質を粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることによって、物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかまたは物質の鮮度を向上させる。

20

【0166】

ガス放出粉末を用いて、物質の表面を本発明の粉末に暴露し、その表面を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から発生させ表面周囲の雰囲気中に放出させることによって、生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御することもできる。別の態様によれば、物質を粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して脱臭ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることによって、生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する。

30

【0167】

前記方法において、物質の表面または物質全体を、粉末で含浸または被覆処理することができ、粉末を物質と混合することができ、粉末をガス透過性容器内に封入することができ、または物質および粉末を容器内に封入することができる。粉末を容器内に封入する場合、容器は、気密密閉するか、または一部のガスが容器から漏れ出るように部分的に密閉することができる。

【0168】

例えば、二酸化塩素放出粉末は、食品、石鹸、洗濯洗剤、書類、衣類、塗料、種子類、医療器具、機器および装置、個人ケア製品、医療または生物学的廃棄物、運動靴、フィステル形成術用バッグ、履物、および廃棄物を貯蔵するために用いられる容器に含浸させることができる。粉末の小包、におい袋、「ティーバッグ」またはガス透過性容器は、貯蔵容器として使用でき、活性化時に二酸化塩素微小雰囲気を形成することができる。二酸化塩素放性出粉末は、紙またはポリマー材料（例えば、シャワーマット、靴底、インサートまたはインソール、包帯材、肉切断板、食品ラッパー、食品包装トレーまたは種子包）に含浸することができ；板紙容器または他の表面に適用されるロウまたは他のポリマー被膜中に組み込むことができ；包装フィルムのようなフィルムに組み込むことができ；水を滅菌するための多孔質部品に形成することができる；物質（土壌）の周囲に二酸化塩素の微小雰囲気を形成するために物質と混合することができるか；または他の粉末と混合して微生物を殺傷することができ、鮮度を上げることができるか、または脱臭することができる（例えば、足用粉末、浴用粉末、サポーターによる痒みの治療に用いられる粉末、カーペット

40

50

粉末のような軟質表面を治療するための粉末、湿分除去用の乾燥剤)。

【0169】

粉末は、バインダーまたは他の従来の打錠用材料と混合して、錠剤を形成することもでき、それは、使用時に水に溶解して、花の保存、表面殺菌、医療器具の殺菌、またはマウス洗浄のために二酸化塩素を放出することができる。

【0170】

悪臭中和のための脱臭に加えて、この粉末は、化学走化性(すなわち、生きている生物の化学物質への誘引)の遅延、防止または制御のために用いることができる。例えば、食品の臭気は、昆虫を食品に誘引することができる。食品が、臭気遮断ガスを放出する本発明の粉末に隣接している場合、食品から放出された臭気は昆虫が識別できないまたは感知できない。本発明の粉末は、食品から放出された臭気が減少または除去され、昆虫が食品に引き付けられないように、臭気中和ガスを放出させるために用いることもできる。

10

【0171】

粉末は、動物の飼料に特に好適に用いられる。製造および取り扱い中に、ニワトリ、ブタ、ネコ、イヌ、ウサギ、ラット、マウス等のような単胃動物の動物飼料は、動物に感染する細菌に汚染されることが多い。本発明の粉末を、食用タンパク被膜を含む食用成分から形成する場合、その生産の任意の段階において、飼料の輸送または貯蔵前、または飼料の使用前に、粉末を動物飼料に組み込むことができ、これにより飼料中の細菌が低減または除去される。制御された徐放性粉末は、このような単胃動物の腸に存在する細菌も減少させる。

20

【0172】

(実施例)

以下の実施例は、本発明の好ましい態様および有用性を記載するために提供され、添付の請求の範囲に記載されている以外は本発明を限定することを意図するものではない。

【0173】

実施例1：シリケート粒子の製造

ケイ酸ナトリウム水溶液( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比=固形分3.22;38.3%)50リットルを、機械的攪拌器を備えた容器に入れた。10%亜塩素酸ナトリウム水溶液20リットルを、激しい攪拌下に添加した。得られた溶液を、市販の噴霧乾燥装置において直ちに噴霧乾燥した。内部温度は350に設定し、出口温度は150に維持し、供給溶液の流速は、100ml/分とし、噴霧ガスを60:1の割合で供給溶液に送った。乾燥空気を、200kg空気/時間の速度で送った。このようにして製造したシリケート粒子を、真空オーブン(100/30Hg減圧)内で約4重量%を下回るまで乾燥し、乾燥雰囲気中に貯蔵した。

30

【0174】

この方法によって製造したシリケート粒子を図11に示す。この図は、種々の寸法の全般的に球状のシリケート粒子を表している。

【0175】

実施例2：三段階粉末製造プロセス

実施例1のシリケート粒子25kgを、50%硫酸マグネシウム七水和物( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )水溶液100リットル中にスラリー化した。次に、30%ポリリン酸ナトリウム( $(\text{NaPO}_3)_x$ )水溶液100リットルを、激しい攪拌下に添加した。得られたスラリーを、直ちに、市販の噴霧乾燥装置において噴霧乾燥した。入口温度は350に設定し、出口温度は150に維持し、供給溶液流速は100ml/分とし、噴霧ガスを60:1の割合で供給溶液に送った。乾燥空気を、空気200kg/時の速度で送った。生成物は、やや湿って(水分4~8%)おり、直ぐに真空オーブン(100/30Hg減圧)内で約1重量%を下回るまでさらに乾燥し、乾燥雰囲気中に貯蔵した。

40

【0176】

実施例3：二段階粉末製造プロセス

実施例1のシリケート粒子25kgを、20%硫酸マグネシウム七水和物( $\text{MgSO}_4 \cdot$

50

7 H<sub>2</sub>O) および 15% ポリリン酸ナトリウム ( (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> ) を含む水溶液 200 リットル中にスラリー化した。得られたスラリーを、直ちに、市販の噴霧乾燥装置において噴霧乾燥した。入口温度は 350 に設定し、出口温度は 150 に維持し、供給溶液流速は 100 ml / 分とし、噴霧ガスを 60 : 1 の割合で供給溶液に送った。乾燥空気を、空気 200 kg / 時の速度で送った。生成物は、やや湿って (水分 4 ~ 8%) おり、直ぐに真空オープン (100 / 30 Hg 減圧) 内で約 1 重量% を下回るまでさらに乾燥し、乾燥雰囲気中に貯蔵した。

【0177】

このプロセスによって製造された粉末を図 12 および 13 に示す。これらの顕微鏡写真は、種々の粒径を有する、ほぼ球状の粉末粒子を示す。多くの粉末粒子は、外観が滑らかであるか、または層状であって、その一部は中空である。

10

【0178】

図 14 および 15 は、粉末からの二酸化塩素放出速度を示す。図 14 に示すように、ほぼ室温および約 10 ~ 14% の相対湿度において最小量の二酸化塩素を放出した。図 16 は、相対湿度が約 60% を超えると、多量の放出が開始したことを示している。図 15 において、1 週間の制御された放出がほぼ室温および相対湿度 60 ~ 80% において示される。二酸化塩素放出速度は、温度および湿度の両方に依存する。

【0179】

図 17 は、粉末の x 線回折散乱パターンを示している。プロットは、粉末が実質的に無定形であることを示している。

20

【0180】

実施例 4 : 一段階粉末製造プロセス

ケイ酸ナトリウム水溶液 (SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O 比 = 固形分 3.22 ; 38.3%) 21.3 リットルを、機械的攪拌器を備えた容器に入れた。10% 亜塩素酸ナトリウム水溶液 20 リットルを、激しい攪拌下に添加した。次に、50% ポリリン酸ナトリウム ( (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> ) 水溶液を、激しい攪拌下に添加した。得られた溶液を、直ちに、実施例 2 に記載の条件下に、市販の噴霧乾燥装置において噴霧乾燥した。生成物は、通常やや湿って (水分 4 ~ 8%) おり、直ぐに真空オープン (100 / 30 Hg 減圧) 内で約 1 重量% を下回るまでさらに乾燥した。

【0181】

30

実施例 5 : パーコレーション網目構造製造プロセス

実施例 3 の粉末を研磨 (10 重量%) し、5 重量% のポリエチレングリコールおよび 85 重量% の Astorwax 8357 マイクロワックス (ジョージア州ドラビルの Astor Wax Corp. から市販) を用いて均質化した。ブレンドしたロウを、約 195 で溶融し、Waxmaster コーターを用いて Xerox (登録商標) 印刷紙に被覆した。次に、被覆紙を湿分に暴露した。湿分への暴露後の二酸化塩素の放出を、塩素試験片を用いて確認した。数時間後、ガスの放出は観察されなかった。しかしながら、約 12 時間後に紙は緑色に変色し、これにより、被覆からの二酸化塩素の放出がゆっくりであることがわかった。

【0182】

40

実施例 6 : パーコレーション網目構造の製造プロセス

実施例 3 の粉末を硫酸ナトリウムとブレンド (容量比 1 : 1) し、乾燥した。ブレンドを、溶融 Gulf パラフィンロウまたは溶融 Astor 3040 L マイクロワックスと、ブレンド / ロウの容量比 = 1 : 3 および 1 : 4 で混合した。容量比 1 : 3 の材料は、塩素試験片を用いて判明したように、湿分に暴露後に二酸化塩素を放出した。容量比 1 : 4 の材料は、二酸化塩素を放出しなかった。これにより、湿潤剤として無機塩基を含むパーコレーション網目構造は、ガス発生材料を活性化するには、当該網目構造中に、10 重量% を超える量の湿潤剤を必要とする。

【0183】

以下の文献の開示をもって本明細書の記載とする：米国特許第 5,360,609 号、第

50

5, 631, 300号、第5, 639, 295号、第5, 650, 446号、第5, 668, 185号、第5, 695, 814号、第5, 705, 092号および第5, 707, 739号、および米国特許出願第08/016, 904号、第08/724, 907号、第08/858, 859号、第08/858, 860号および第08/924, 684号。

【0184】

本発明の実施態様は、次の通りである。

1. 無定形、準結晶性または結晶性の固溶体中に溶解されたアニオンを含んでなる粒子であって、このアニオンは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうることを特徴とする粒子。

10

2. シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含むシリケート粒子を形成する工程を含んでなる方法によって製造されるシリケート粒子。

3. 実質的に無定形のシリケート全体に分散されたアニオンを含んでなるシリケート粒子であって、このアニオンは、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができる粒子。

4. 無定形、準結晶性または結晶性材料、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から無定形、準結晶性または結晶性固溶体を含む粒子を形成する工程を含んでなる粒子を製造する方法。

20

5. シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩を混合して溶液を形成する工程、およびこの溶液から実質的に無定形のシリケート粒子を形成する工程を含んでなるシリケート粒子を製造する方法。

6. 無定形、準結晶性または結晶性固溶体中に溶解されているアニオン、および酸放出剤を含んでなる、ガスの徐放性放出用の粉末であって、

アニオンはヒドロニウムイオンと反応してガスを発生することができ、当該粉末は実質的に水を含まず、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

30

7. シリケート、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオン、および酸放出剤を含む相互侵入網目構造を含んでなる、ガスの徐放性放出用の粉末であって、当該粉末は、実質的に水を含まず、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

8. シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア、

酸放出剤を含む第1層、および

コアと第1層との間の第2層を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末であって、

第2層はシリケートを含んでおり、コアおよび第1層および第2層は実質的に水を含まず、第2層は実質的に水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

40

9. シリケート、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含むコア、および

コア外面の層を含んでなるガスの徐放性放出用の粉末であって、

上記層は酸放出剤およびシリケートを含んでおり、コアおよび上記層は実質的に水を含まず、上記層は実質的に水不溶性であり、コアは酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる粉末。

10. ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、

シリケートおよび、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含む粒子を、溶媒と一緒に混合してスラリーを形成し、

50



このスラリーと、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価または多価塩および酸放出剤とを一緒に混合して、固体含有懸濁液を形成し、この固体含有懸濁液から粉末を形成することを含んでなること、並びに上記粉末は実質的に水を含まず、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる方法。

11. ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは他の一価、二価もしくは多価塩、酸放出剤、および、ヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンおよびシリケートを含む粒子を、溶媒と一緒に混合して、固体含有懸濁液を形成し、この固体含有懸濁液から粉末を形成することを含んでなること、並びに上記粉末は実質的に水を含まず、かつ酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる方法。

10

12. ガスを徐放性放出する粉末を製造する方法であって、シリケート、溶媒、酸放出剤、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、重炭酸塩、炭酸塩、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩またはシアン化物塩と一緒に混合して溶液を形成し、この溶液から粉末を形成することを含んでなる方法。

13. 物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、防止または制御する方法であって、

物質の表面を、前記6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して、粉末から殺生物剤ガスを発生および表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

20

14. 物質表面、物質内または物質周囲の雰囲気中の微生物学的汚染を遅延、停止、防止または制御する方法であって、

物質を、前記6~9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して、殺生物剤ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

15. 物質表面または物質内の生化学的分解を遅延、防止または制御する方法であって、物質の表面を前記6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して、生化学的分解抑制ガスを粉末から発生させ、表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

16. 物質表面または物質内の生化学的分解を遅延、防止または制御する方法であって、物質を前記6~9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して生化学的分解抑制ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

30

17. 物質の呼吸を制御する方法であって、

物質の表面を前記6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して、呼吸制御ガスを粉末から発生させ、表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

18. 物質の呼吸を制御する方法であって、

物質を前記6~9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して、呼吸制御ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

19. 物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかまたは物質の鮮度を向上させる方法であって、

40

物質の表面を前記6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して、脱臭ガスを粉末から発生させ、表面周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

20. 物質の表面または物質周囲の雰囲気を脱臭するかまたは物質の鮮度を向上させる方法であって、

物質を前記6~9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して、脱臭ガスを粉末から、物質周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

21. 生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、

物質の表面を前記6~9のいずれかに記載の粉末に暴露し、この表面を湿分に暴露して、臭気遮断ガスまたは臭気中和ガスを粉末から発生させ、表面周囲の雰囲気中に放出させるこ

50

とを含んでなる方法。

22．生物の物質への化学走化性誘引を遅延、防止または制御する方法であって、物質を前記6～9のいずれかに記載の粉末に隣接して配置し、この粉末を湿分に暴露して、臭気遮断ガスまたは臭気中和ガスを粉末から物質周囲の雰囲気中に放出させることを含んでなる方法。

23．疎水性相、およびパーコレーション剤およびガス発生材料を含む親水性相を含んでなる組成物であって、

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、ガス発生材料に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物。

10

24．疎水性相と、パーコレーション剤および前記6～9のいずれかに記載の粉末を含む親水性相とを含んでなる組成物であって、

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、粉末に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物。

25．ガスを徐放性放出する組成物を製造する方法であって、

パーコレーション剤と、ガス発生材料とを混合して、粉末混合物を形成し、

粉末混合物を疎水性材料と混合してブレンドを形成し、

ブレンドを加熱して熔融物を形成し、

熔融物を冷却して組成物を形成することを含んでなること、並びに

20

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、ガス発生材料に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物。

26．ガスを徐放性放出させる組成物を製造する方法であって、

パーコレーション剤およびガス発生材料を混合して、粉末混合物を形成し、

粉末混合物を、熔融した疎水性材料と混合して熔融物を形成し、

熔融物を冷却して組成物を形成することを含んでなること、並びに

当該組成物は、パーコレーション剤によって形成された通路を含む相互連続網目構造または不連続網目構造であり、この通路は、ガス発生材料に湿分を移動させて、ガスを発生および放出させようような組成物。

30

27．粒子は、中空または中実であり、実質的に球状である前記1または3記載の粒子。

28．粒子は、不活性コアを含む前記1または3記載の粒子。

29．粒子は、実質的に無定形である前記2記載の粒子。

30．粒子は、溶液の噴霧乾燥によって溶液から形成される前記2記載の粒子。

31．不活性コアを、シリケート、溶媒および塩と混合して懸濁液を形成し、この懸濁液からシリケート粒子を形成する前記2記載の粒子。

32．シリケートは、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、セスキケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、ホウケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩からなる群から選ばれる前記2、7、8または9のいずれかに記載の粒子または粉末。

33．溶媒は、水、または水混和性有機材料の水溶液である前記2記載の粒子。

40

34．前記溶液は、塩基を、シリケート、溶媒および塩と混合して形成し、

この塩基は、重炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、重炭酸アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンの重炭酸塩、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンの炭酸塩、

アルカリ金属ヒドロキシド、アルカリ土類金属ヒドロキシド、または遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンのヒドロキシド塩、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンのリン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、硫酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンの硫酸塩、ス

50

ルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオン、プロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンのスルホン酸塩、ホウ酸アルカリ金属塩、ホウ酸アルカリ土類金属塩、および遷移金属イオン、プロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンのホウ酸塩からなる群から選ばれる前記2記載の粒子。

35. 前記塩は、亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオン、プロトン化1級、2級、3級または4級アミンの亜塩素酸塩、重亜硫酸アルカリ金属、重亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化1級、2級、3級または4級アミンの重亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化1級、2級、3級または4級アミンの亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属塩、亜硫酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級または4級アミンの亜硫酸塩、硫化アルカリ金属、硫化アルカリ土類金属、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級または4級アミンの硫化物塩、アルカリ金属硫化水素塩、アルカリ土類金属硫化水素塩、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級または4級アミンの硫化水素塩、亜硝酸アルカリ金属塩、亜硝酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級もしくは4級アミンの亜硝酸塩、次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級または4級アミンの次亜塩素酸塩、シアン化アルカリ金属、シアン化アルカリ土類金属、または、遷移金属イオンまたはプロトン化1級、2級、3級または4級アミンのシアン化物塩である前記2記載の粒子。

10

36. 塩は、亜塩素酸、重亜硫酸、亜硫酸、硫化物、硫化水素化物、亜硝酸、次亜塩素酸またはシアン化物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩である前記2記載の粒子。

20

37. 粒子は、約10重量%の含水量まで乾燥される前記1~3のいずれかに記載の粒子。

38. 粒子中のケイ素/アルカリ金属カチオンの比率は、 $M_2O$  1モル (Mはナトリウム、カリウムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる。) 当たり、 $SiO_2$  約2.5~約3.5モルに相当する前記3記載の粒子。

39. アニオンは、亜塩素酸アニオン、重亜硫酸アニオン、亜硫酸アニオン、硫化物アニオン、シアン化物アニオン、亜硝酸アニオン、次亜塩素酸アニオンおよび硫化水素化物アニオンからなる群から選ばれる前記1、3、7、8または9のいずれかに記載の粒子または粉末。

30

40. ガスは、二酸化塩素、二酸化硫黄、硫化水素、シアン化水素酸、二酸化窒素、酸化窒素、一酸化二塩素または塩素である前記39記載の粒子または粉末。

41. 相互侵入網目構造は、実質的に無定形である前記7記載の粉末。

42. 相互侵入網目構造は、不活性コアの外面上の層である前記7記載の粉末。

43. シリケートは、実質的に水不溶性である前記7記載の粉末。

44. 酸放出剤は、ホスフェートである前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

45. ホスフェートは、ポリリン酸テトラアルキルアンモニウム、一塩基性リン酸カリウム、ポリメタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、リン酸ナトリウムカリウム、ホウリン酸塩、アルミノリン酸塩、シリコホスフェート、および加水分解性金属カチオンを含む塩からなる群から選ばれる前記44記載の粉末。

40

46. 酸放出剤は、酸放出性ロウ、酸放出性ポリマー、または酸放出性オリゴマーである前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

47. 酸放出剤は、カルボン酸、エステル、無水物、アシルハライド、リン酸、リン酸エステル、リン酸トリアルキルシリルエステル、リン酸ジアルキル、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸塩化物、ホスホケイ酸無水物またはホスホケイ酸塩を含む前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

48. 相互侵入網目構造は、マイクロワックス、パラフィンロウ、合成ロウ、ポリマーまたはオリゴマーを含む前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

50

49．さらに、相互侵入網目構造の外面上に疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層を含み、第1層または前記層、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層は、実質的に水を含まない前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

50．疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層は、マイクロワックス、パラフィンロウ、合成ロウ、ポリマー、ソルビトール、炭水化物、タンパク、グリセロールエステル、糖脂質、グリセリド、リン脂質、レクチン、リポソーム、脂肪酸、ロウ、アルギン酸またはガムを含む前記49記載の粉末。

51．相互侵入網目構造、第1層または前記層は、カルボキシレートのアミド、ポリビニルピロリドンコポリマー、酢酸ポリビニル、ポリアルケングリコール、ポリグリコール、ポリオール、アルコキシポリアルキレングリコール、金属性オレフィン系カルボン酸、オリゴマー性オレフィン系カルボン酸、コポリマー性オレフィン系カルボン酸、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、金属カルボン酸塩、金属ポリリン酸塩、およびその誘導体、ブレンドまたはコポリマーからなる群から選ばれる分散剤を含む前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

10

52．さらに、相互侵入網目構造、第1層または前記層と接触して粒子を含み、粒子は、実質的に水を含まず、水と結合しうるような無水材料を含んでいる前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

53．粒子は、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、湿分除去シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、ベントナイトクレー、カオリンクレー、過マンガン酸カリウム、モレキュラーシーブまたは酸素スカベンジャーを含む前記52記載の粉末。

20

54．さらに、疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層と接触する粒子を含み、この粒子は、実質的に水を含まず、かつ水と結合しうるような無水材料を含んでいる前記49記載の粉末。

55．当該粉末から、少なくとも約 $1.0 \times 10^{-6}$ モル/cm<sup>3</sup>のガスを、少なくとも1週間の期間、放出する前記7、8または9のいずれかに記載の粉末。

56．疎水性、水溶性、水分解性または水膨張性の層は、連続層である前記49記載の粉末。

57．コアは、実質的に無定形である前記8または9記載の粉末。

58．コアは、さらに、外面上にシリケートおよびアニオンを有する不活性粒子を含む前記8または9記載の粉末。

30

59．コア中のシリケートは、水または、水混和性有機材料の水溶液に可溶性である前記8または9記載の粉末。

60．コア中のシリケートは、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、セスキケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、ホウケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩からなる群から選ばれる前記59記載の粉末。

61．第2層または前記層中のシリケートは、ケイ酸マグネシウム、トリケイ酸マグネシウム、メタケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムまたはケイ酸亜鉛からなる群から選ばれる前記8または9記載の粉末。

62．第1層および第2層は、連続層である、または前記層は、連続層である前記8または9記載の粉末。

40

63．粉末は、固体含有懸濁液を噴霧乾燥することによって形成される前記10または11記載の方法。

64．粒子は、実質的に無定形である前記10または11記載の方法。

65．粒子は、さらに不活性コアを含む前記10または11記載の方法。

66．前記塩および酸放出剤を、同時にスラリーと混合する前記10記載の方法。

67．酸放出剤の添加前に、前記塩をスラリーと混合する前記10記載の方法。

68．粉末は、中空または中実であって、実質的に球状である前記10または11記載の方法。

69．粉末は、アニオン、実質的に水不溶性のシリケートおよび酸放出剤を含む多相また

50

は单相の相互侵入網目構造を含む前記 10 または 11 記載の方法。

70. シリケート、溶媒、および亜塩素酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、硫化水素塩、亜硝酸塩、次亜塩素酸塩、またはシアン化物塩を混合して粒子を含む溶液を形成し、この溶液から粒子を形成する前記 10 または 11 記載の方法。

71. シリケートは、ケイ酸アルカリ金属塩、ケイ酸アルカリ土類金属塩、および遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンのケイ酸塩からなる群から選ばれる前記 70 記載の方法。

72. 粒子は、亜塩素酸、重亜硫酸、亜硫酸、硫化物、硫化水素化物、亜硝酸、次亜塩素酸またはシアン化物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩を含む前記 70 記載の方法。

73. 前記溶液は、塩基を、シリケート、溶媒および塩と混合して形成し、この塩基は、重炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、重炭酸アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンの重炭酸塩、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンの炭酸塩、

アルカリ金属ヒドロキシド、アルカリ土類金属ヒドロキシド、または遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンのヒドロキシド塩、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンのリン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、硫酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンの硫酸塩、スルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオン、プロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンのスルホン酸塩、ホウ酸アルカリ金属塩、ホウ酸アルカリ土類金属塩、および遷移金属イオン、プロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンのホウ酸塩からなる群から選ばれる前記 70 記載の方法。

74. 前記塩は、亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオン、プロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの亜塩素酸塩、重亜硫酸アルカリ金属、重亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの重亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸アルカリ土類金属、遷移金属イオン、プロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属塩、亜硫酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの亜硫酸塩、硫化アルカリ金属、硫化アルカリ土類金属、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの硫化物塩、アルカリ金属硫化水素塩、アルカリ土類金属硫化水素塩、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの硫化水素塩、亜硝酸アルカリ金属塩、亜硝酸アルカリ土類金属塩、または遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級もしくは 4 級アミンの亜硝酸塩、次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンの次亜塩素酸塩、シアン化アルカリ金属、シアン化アルカリ土類金属、または、遷移金属イオンまたはプロトン化 1 級、2 級、3 級または 4 級アミンのシアン化物塩である前記 70 記載の方法。

75. 粉末からのガスの放出を遅延させるため、粉末を、疎水性材料、水溶性材料、水分分解性材料または水膨張性材料と混合し、冷却し、次いで破碎する前記 10 または 11 記載の方法。

76. 前記塩は、亜塩素酸、重亜硫酸、亜硫酸、硫化物、硫化水素化物、亜硝酸、次亜塩素酸またはシアン化物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩である前記 70 記載の方法。

77. 酸放出剤を粒子と混合する前に、この酸放出剤と、分散剤、疎水性材料、水溶性材料、水分分解性材料、または水膨張性材料とを混合する前記 10 または 11 記載の方法。

78. 粉末を、水と結合しうる無水材料を含む粒子と混合し、焼結し、冷却することからなり、その粒子は実質的に水を含まない前記 10 または 11 記載の方法。

79. 粉末からのガスの放出を遅延させるため、粉末を、疎水性材料、水溶性材料、水分

10

20

30

40

50

解性材料または水膨張性材料と混合し、冷却し、次いで破碎する前記 11 記載の方法。

80. 粉末を、水と結合しうる無水材料を含む粒子と混合し、次いで冷却することからなり、粒子は実質的に水を含まない前記 79 記載の方法。

81. 疎水性相は、ロウ、ポリマー、コポリマー、ターポリマー、オリゴマーもしくはポリマーアロイまたはそのブレンドである前記 23 記載の組成物。

82. パーコレーション剤は、湿潤剤、超吸収性アクリレート、超吸収性デンプン、超吸収性樹脂、帯電防止剤、可塑剤、潤滑剤または起泡剤である前記 23 記載の組成物。

83. ガス発生材料は、湿分への暴露によって、二酸化塩素、二酸化硫黄、硫化水素、シアン化水素酸、二酸化窒素、酸化窒素、一酸化二塩素または塩素を放出する粉末である前記 23 記載の組成物。

10

84. 粉末は、酸放出剤を含む疎水性材料；およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含む親水性材料を含んでおり、親水性材料および疎水性材料は隣接しており、実質的に水を含まず、親水性材料は酸放出剤の加水分解後にガスを発生および放出することができる前記 83 記載の組成物。

85. 粉末は、酸放出ポリマー、親水性材料、およびヒドロニウムイオンと反応してガスを発生しうるアニオンを含んでおり、

組成物の各成分は、約 1000 以下の粒径を有し、

当該組成物は実質的に水を含まず、かつ酸放出ポリマーの加水分解後にガスを発生および放出しうる前記 83 記載の組成物。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1 a】～

【図 10 b】：ガスを徐放性放出するための粒子の模式図。

【図 11】～

【図 13】：本発明のシリケート粒子および粉末の顕微鏡写真図。

【図 14】および

【図 15】：粉末組成物の二酸化塩素濃度および湿度を時間の関数としてプロットしたグラフ。

【図 16】：粉末組成物の二酸化塩素濃度および湿度を時間の関数としてプロットしたグラフ。

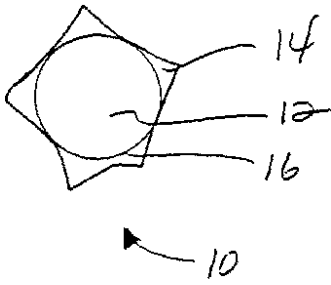
30

【図 17】：粉末組成物の x 線回折パターンをプロットしたグラフ。

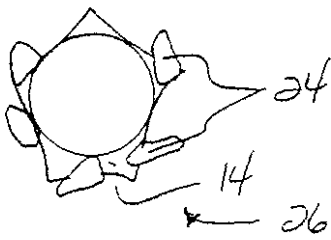
【図 18】：相互連続網目構造からなるフィルムの拡大断面図。

【図 19】：不連続網目構造からなるフィルムの拡大断面図。

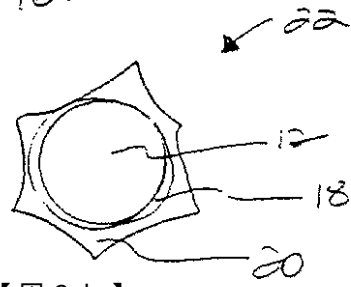
【図1 a】  
FIG. 1a



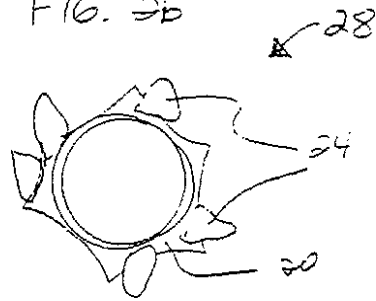
【図1 b】  
FIG. 1b



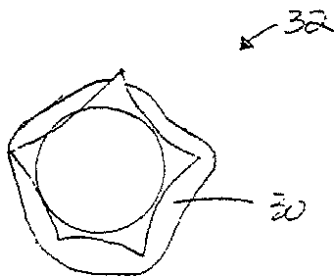
【図2 a】  
FIG. 2a



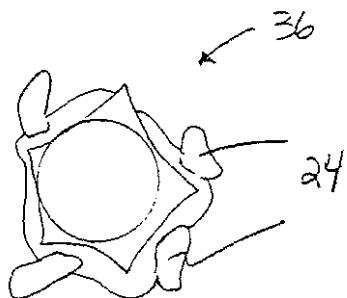
【図2 b】  
FIG. 2b



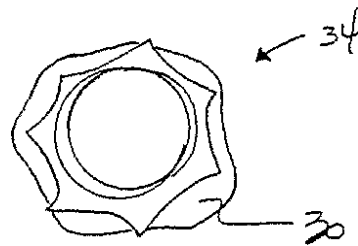
【図3 a】  
FIG. 3a



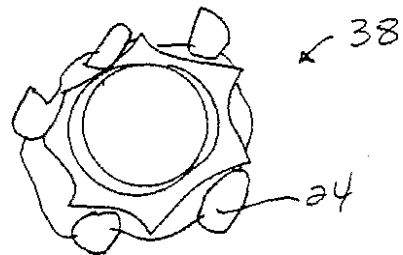
【図3 b】  
FIG. 3b



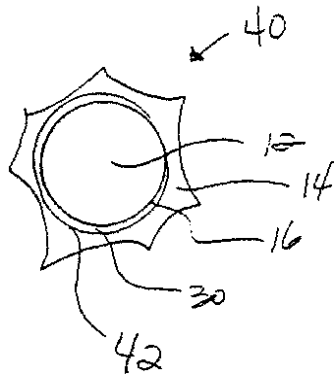
【図4 a】  
FIG. 4a



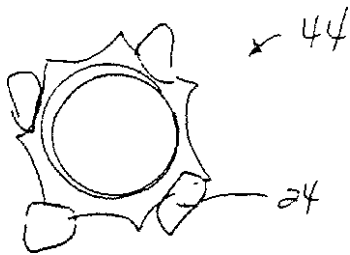
【図4 b】  
FIG. 4b



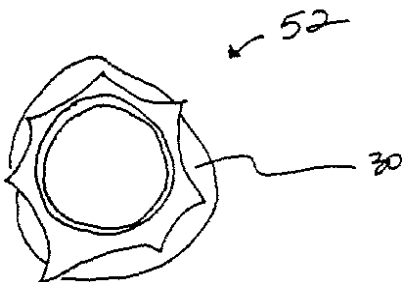
【図5a】  
FIG. 5a



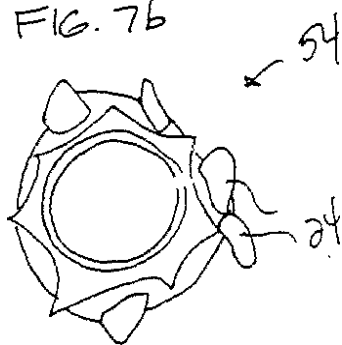
【図5b】  
FIG. 5b



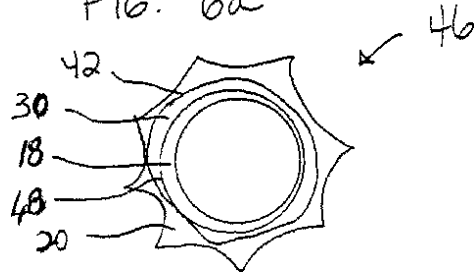
【図7a】  
FIG. 7a



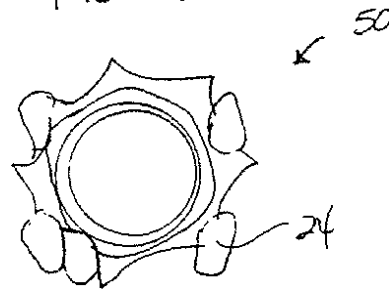
【図7b】  
FIG. 7b



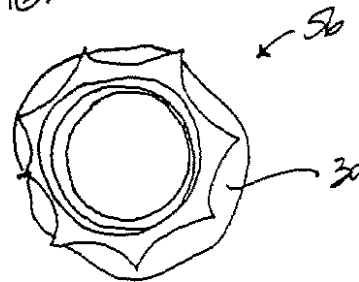
【図6a】  
FIG. 6a



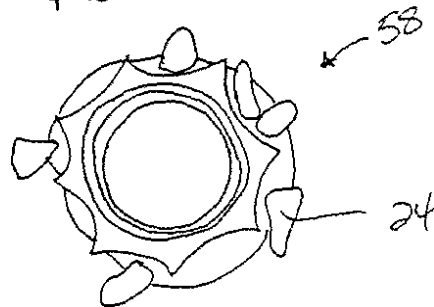
【図6b】  
FIG. 6b




【図8a】  
FIG. 8a

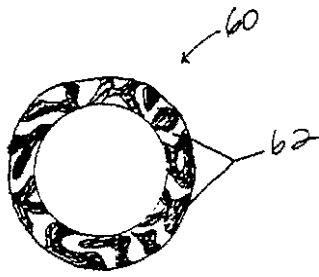



【図8b】  
FIG. 8b

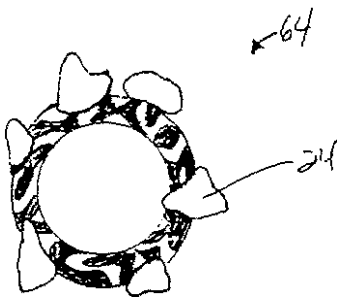





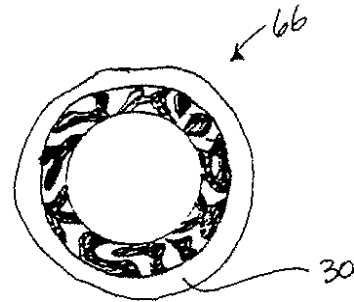
【 9 a】  
FIG. 9a




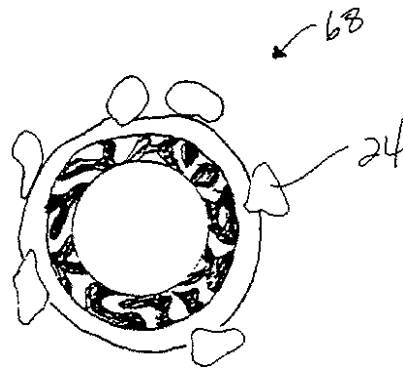
【 9 b】  
FIG. 9b




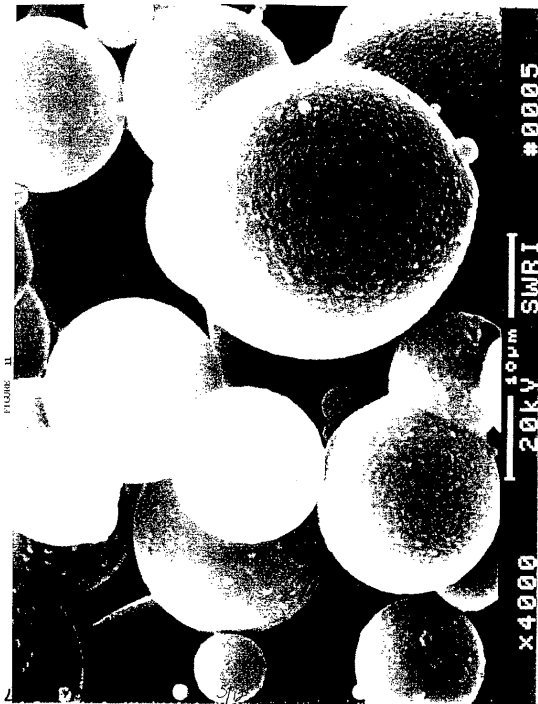
【 10 a】  
FIG. 10a




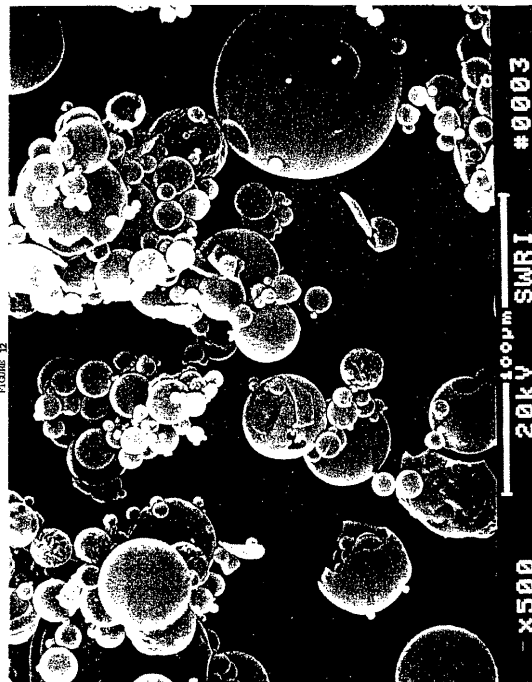
【 10 b】  
FIG. 10b



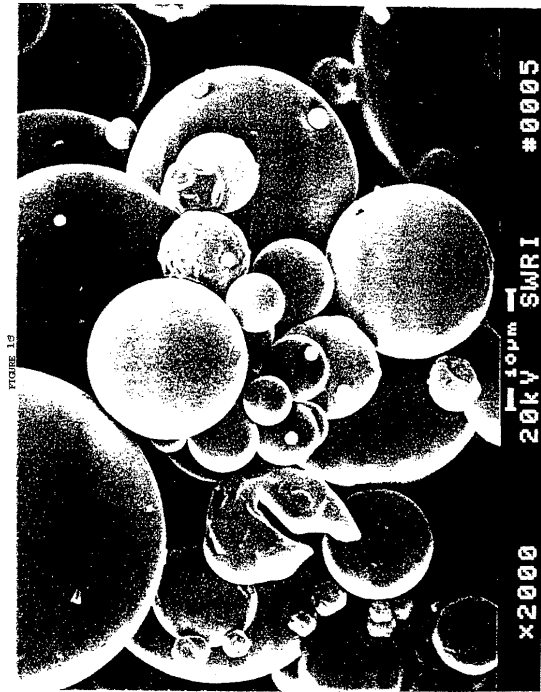
【 11】



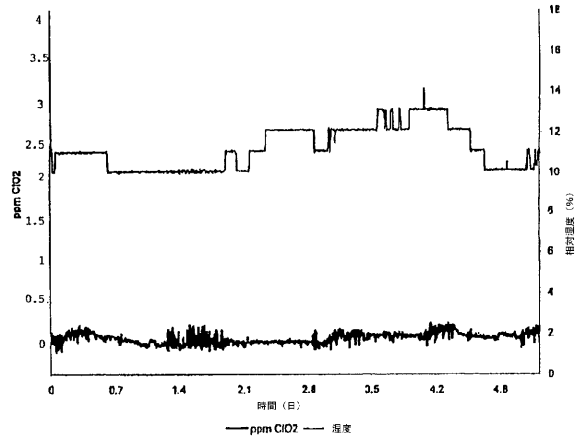
【 12】



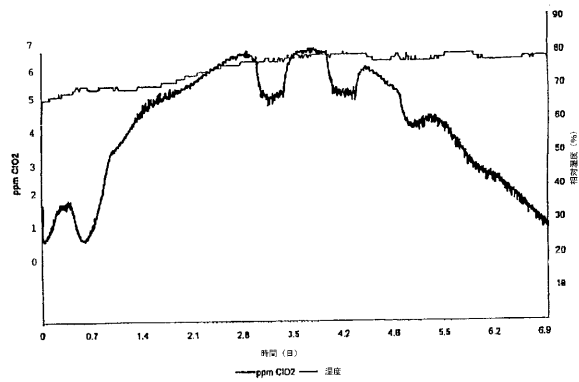
【 13 】



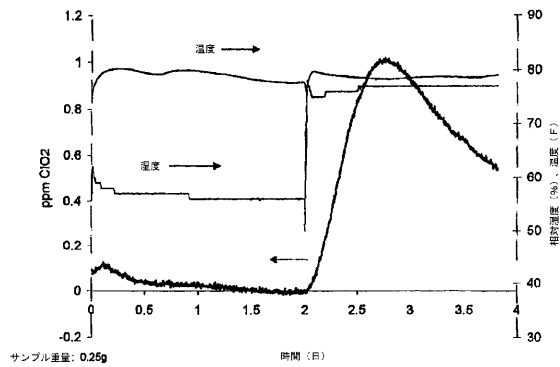
【 14 】



【 15 】

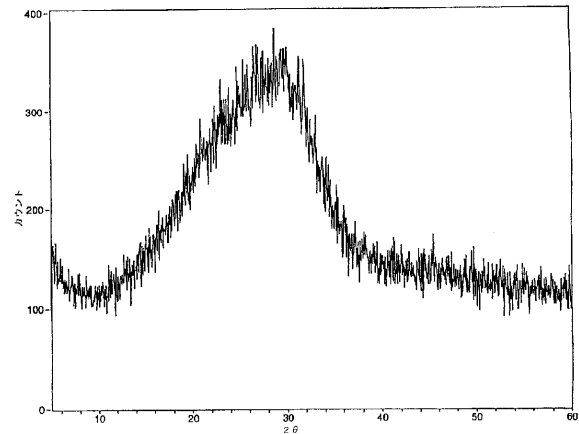


【 16 】

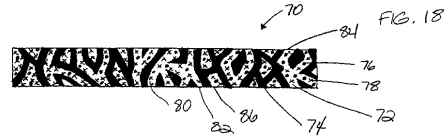


サンプル重量: 0.25g

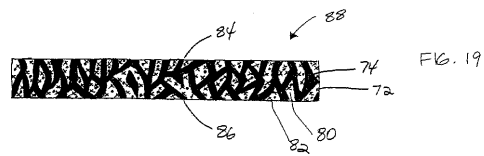
【 17 】



【 18 】



【 19 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 6 1 K 33/06	(2006.01)	A 6 1 K 33/06	
A 6 1 K 33/20	(2006.01)	A 6 1 K 33/20	
A 6 1 L 2/20	(2006.01)	A 6 1 L 2/20	Z
A 6 1 L 9/01	(2006.01)	A 6 1 L 9/01	E
A 6 1 L 9/015	(2006.01)	A 6 1 L 9/01	F
		A 6 1 L 9/015	

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 ステーブン・ティ・ウェリンホフ

アメリカ合衆国 7 8 2 2 8 - 0 5 1 0 テキサス州サン・アントニオ、ポスト・オフィス・ドロワー  
- 2 8 5 1 0、クレブラ・ロード 6 2 2 0 番

(72)発明者 ジョエル・ジェイ・カンパ

アメリカ合衆国 7 8 0 0 6 テキサス州ボーン、ディエツ・エルクホーン 8 9 7 9 番

(72)発明者 サムナー・エイ・パレンバーク

アメリカ合衆国 6 0 6 1 1 イリノイ州シカゴ、ノース・ミシガン・アベニュー 9 1 9 番、スイー  
ト 1 7 1 0

(72)発明者 ピーター・エヌ・グレイ

アメリカ合衆国 6 0 6 1 1 イリノイ州シカゴ、ノース・ミシガン・アベニュー 9 1 9 番、スイー  
ト 1 7 1 0

(72)発明者 マイケル・ディ・レラー

アメリカ合衆国 6 0 6 1 1 イリノイ州シカゴ、ノース・ミシガン・アベニュー 9 1 9 番、スイー  
ト 1 7 1 0

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭 5 7 - 1 6 8 9 7 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 8 - 1 4 0 3 1 2 ( J P , A )  
 特開昭 6 0 - 1 6 1 3 0 7 ( J P , A )  
 特開昭 6 3 - 2 9 6 7 5 8 ( J P , A )  
 特開昭 6 3 - 2 7 4 4 3 4 ( J P , A )  
 特開平 0 1 - 1 2 0 2 4 7 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 1 - 5 0 1 0 8 6 ( J P , A )  
 特公昭 4 8 - 0 3 2 0 7 9 ( J P , B 1 )  
 特開平 0 1 - 0 9 9 5 5 9 ( J P , A )  
 特開昭 5 8 - 1 6 1 9 0 4 ( J P , A )  
 特開昭 5 9 - 0 3 9 2 4 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 0 - 1 8 0 9 0 2 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 0 4 8 4 0 4 ( J P , A )  
 特開昭 6 4 - 0 7 1 8 0 4 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 3 2 4 0 1 1 ( J P , A )  
 国際公開第 9 6 / 0 3 9 2 9 6 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B33/20  
A01N25/10  
A01N59/00

A23B7/14

A23K1/175

A61K33/06

A61K33/20

A61L2/20

A61L9/01

A61L9/015

CAplus(STN)

JSTPlus(JDream2)

Science Direct

WPI