

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/178335

発行日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(43) 国際公開日 平成27年11月26日(2015.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 53/28 (2006.01)</b>	BO1D 53/28	4D052
<b>BO1D 53/26 (2006.01)</b>	BO1D 53/26 210	4G066
<b>BO1J 20/26 (2006.01)</b>	BO1J 20/26 A	4J100
<b>CO8F 8/44 (2006.01)</b>	CO8F 8/44	
<b>CO8F 8/12 (2006.01)</b>	CO8F 8/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

出願番号	特願2016-521086 (P2016-521086)	(71) 出願人	000003768 東洋製罐グループホールディングス株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/064155		
(22) 国際出願日	平成27年5月18日(2015.5.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-103529 (P2014-103529)		東京都品川区東五反田2丁目18番1号
(32) 優先日	平成26年5月19日(2014.5.19)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
		(72) 発明者	奥山 真平 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地 4 東洋製罐グループホールディングス株 式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸湿性粒子

## (57) 【要約】

本発明の吸湿性粒子は、カルボキシル基を  $6.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$  及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を  $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  含有する架橋重合体から成り、該カルボキシル基の80%以上がカリウム塩で中和されていることにより、優れた吸湿性及び吸湿速度を有し、高温条件下でも、優れた吸湿性能を有すると共に放湿が有効に防止されている。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カルボキシル基を  $6.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$  及びスルホン酸基及び / 又は塩型スルホン酸基を  $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  含有する架橋重合体から成る吸湿性粒子であって、該カルボキシル基の 80% 以上がカリウム塩で中和されていることを特徴とする吸湿性粒子。

**【請求項 2】**

平均一次粒子径が  $100 \text{ nm}$  以下である請求項 1 記載の吸湿性粒子。

**【請求項 3】**

加水分解によりカルボキシル基が得られる単量体とジビニルベンゼンを単量体組成として含む共重合体に、加水分解反応を経てカリウム塩型カルボキシル基を導入したものである請求項 1 又は 2 記載の吸湿性粒子。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は吸湿性粒子に関するものであり、より詳細には、優れた吸湿性及び吸湿速度を有すると共に、高温条件下でも吸湿性能に優れ、高温条件下での放湿が有効に防止された吸湿性粒子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来より空気中の湿気を除去する手段として種々の吸湿剤が提案されているが、吸湿量、吸湿速度、或いは吸放湿性等の特性にそれぞれ一長一短があり、用いる用途に応じて選択する必要がある。

20

例えば、塩化リチウムや塩化カルシウムなどは吸湿量が多く吸湿速度が速いという利点があるが、潮解性があるため吸湿後液状化してしまうという欠点があり、またシリカゲルやゼオライト等の吸湿剤は吸放湿性を有することから繰り返し使用できるという利点があるが、吸湿量が少なく、再生に高温を要すると共に、吸放湿の繰り返しにより破碎しやすく、更に樹脂との混合が困難であるという欠点がある。更に、ポリアクリル酸塩に代表される吸水性樹脂においては、吸水性能には優れているが吸湿性という観点からは充分満足するものではない。

30

**【0003】**

種々の吸湿剤の中でも、高い吸湿性及び放湿性を有し、且つその吸放湿速度に優れる吸湿剤として、カリウム塩型カルボキシル基を  $1.0 \sim 8.0 \text{ meq/g}$  含有し、且つジビニルベンゼンを共重合することにより得られる架橋構造を有するビニル系重合体からなる吸放湿性重合体（特許文献 1）や、極性基として塩型カルボキシル基を  $1.0 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ 、及びスルホン酸基及び / 又は塩型スルホン酸基を  $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  含有する架橋重合体からなる吸放湿性超微粒子であって、平均一次粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下であり、20、65% RH および 90% RH における飽和吸湿率がそれぞれ 20 重量% 以上及び 40 重量% 以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子（特許文献 2）が提案されている。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特許第 5190801 号公報

【特許文献 2】特許第 5203604 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、上記特許文献に開示された吸放湿性重合体或いは吸放湿性超微粒子は、近年、開発及び実用されている各種の電子デバイス、例えば有機エレクトロルミネセン

50

ス（有機EL）、太陽電池、タッチパネル、電子ペーパーなどの分野への使用には、未だ充分満足するものではなかった。

すなわち、有機ELなどでは、電荷のリークを嫌うため、その回路基板などを形成するプラスチック基材或いは回路基板を封止するフィルムなどのプラスチック基材に対して高い水分バリア性が要求されていることから、各種バリア性材料と共に吸湿剤も使用されている。これらの製品は、いずれも高温条件下での耐久性が要求されることから、高温条件下で高い放湿性能を発現する上記吸放湿性重合体或いは吸放湿性超微粒子では、前述した分野の製品に使用することは困難である。

#### 【0006】

従って本発明の目的は、優れた吸湿性及び吸湿速度を有すると共に、高温条件下でも吸湿性能に優れ、高温条件下での放湿が有効に防止された吸湿性粒子を提供することである。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明によれば、カルボキシル基を $6.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$ 及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ 含有する架橋重合体から成る吸湿性粒子であって、該カルボキシル基の80%以上がカリウム塩で中和されていることを特徴とする吸湿性粒子が提供される。

本発明の吸湿性粒子においては、

1. 平均一次粒子径が $100 \text{ nm}$ 以下であること、
  2. 加水分解によりカルボキシル基が得られる単量体とジビニルベンゼンを単量体組成として含む共重合体に、加水分解反応を経てカリウム塩型カルボキシル基を導入したものであること、
- が好適である。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の吸湿性粒子は、50%以上、特に70%以上の高温条件下においても優れた吸湿性能を発現でき、密閉容器内において、一旦捕捉した湿気を放出することが有効に抑制されている。また低湿度雰囲気でも優れた吸湿能力を有しており、極めて高い吸湿性能を有している。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

(吸湿性粒子)

本発明の吸湿性粒子は、カルボキシル基を $6.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$ 及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ 含有する架橋重合体から成る吸湿性粒子であって、該カルボキシル基の80%以上がカリウム塩で中和されていることが重要な特徴である。

本発明においては、吸湿性を発現させるための官能基であるカルボキシル基が $6.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$ 、特に $7.0 \sim 12.0 \text{ meq/g}$ の範囲にあることにより、優れた吸湿性及び吸湿速度を実現できると共に、このカルボキシル基の80%以上、特に85%以上が、カリウム塩で中和されていることにより、密閉容器内において、50%以上、特に70%の高温条件下でも吸湿可能であり、放湿を抑制することが可能になる。

40

すなわち、Li, Na, K, Rb, Cs等の一価のアルカリ金属塩型のカルボキシル基の吸湿性能は、吸湿サイト数と、水との相互作用強さを表わすクーロン力によって決定され、これらは金属のイオン半径に関係することから、カリウム塩型カルボキシル基は他の一価アルカリ金属塩型カルボキシル基に比して、吸湿サイト数及び水との相互作用の強さの両方をバランスよく兼ね備えており、優れた吸湿性能を有し、高温条件下でも密閉容器内の湿度を0%RHにすることが可能になる。

しかも本発明においては、このようなカリウム塩型カルボキシル基が、全カルボキシル基の80%以上、特に85%以上の量で存在することから、高温条件下での吸湿性能が顕

50

著に向上されている。尚、吸湿性の観点からは中和量は可及的に高いことが好適である。

【0010】

また本発明の吸湿性粒子を構成する共重合体は、上記カリウム塩型カルボキシル基と共に、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を0.1~2.0 meq/g含有することも重要である。スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を上記範囲で含有することにより、吸湿性に優れた微粒子を安定的に且つ分散性よく得ることが可能になる。スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量が、上記範囲よりも少ない場合には、微粒子を安定して得ることができず、その一方上記範囲よりも多い場合には、高い吸湿性を示すカリウム塩型カルボキシル基が相対的に少なくなり、吸湿性能が低下するおそれがある。

【0011】

本発明の吸湿性粒子のこのような作用効果は後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、カルボキシル基量、及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量が上記範囲内にある場合であっても、カリウム塩による中和量が80%未満の場合には、50

における密閉容器内の到達湿度が6.0%RH、70 における密閉容器内の到達湿度が6.8%RHであるのに対し(比較例3)、本発明の吸湿性粒子は50 における密閉容器内の到達湿度が0%RH、70 における密閉容器内の到達湿度が0%RHと顕著に吸湿性能が優れていることが分かる(実施例1~3)。また、カルボキシル基量、カルボキシル基の中和率、及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量が上記範囲内にある場合であっても、カルボキシル基の塩型がカリウム塩でない場合には、50 における密閉容器内の到達湿度が0.2%RH、70 における密閉容器内の到達湿度が0.6%RHと、高温環境下での放湿が抑制できていないことが分かる(比較例1)。

またスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量や中和率が上記範囲にある場合であっても、カルボキシル基量が6.0 meq/g未満である場合には、温度条件にかかわらず十分な吸湿能力を確保できず、カルボキシル基量が12.0 meq/gよりも多い場合には、吸湿性粒子の架橋が不十分になり、粒子の凝集が生じると共に、吸湿速度も遅くなってしまふ。更にカルボキシル基量及び中和率が上記範囲内にある場合であっても、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量が0.1 meq/g未満である場合には、吸湿性粒子を安定して形成することができず、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の量が2.0 meq/gよりも多い場合には、高い吸湿性を示すカリウム塩型カルボキシル基の量が相対的に少なくなり、吸湿性能が低下してしまふ。

【0012】

本発明の吸湿性粒子においては、平均一次粒子径(レーザ回折散乱法で測定した体積換算での平均一次粒子径 $D_{50}$ )が、100nm以下、特に80nm以下の球形状の微粒子であることが特に好ましい。すなわち、平均一次粒径が100nm以下であることにより、比表面積が大きいことから表面吸着量が大きくなると共に、粒子の中心部までの水分子の移動時間が短く、粒子中心部まで吸湿に寄与することができ、高い吸湿性を示すことができる。しかも、マトリックスに配合した場合にはマトリックスに対する分散性が極めて良好で、均一に分散させることができる。更にこのような微粒子であることにより、マトリックスの透明性を損なうことがなく、有機EL等の用途に好適に使用することが可能になる。

【0013】

(吸湿性粒子の調製)

本発明の吸湿性粒子は、前述した通り、カルボキシル基を6.0~12.0 meq/g及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を0.1~2.0 meq/g含有し、カルボキシル基の80%以上がカリウム塩で中和されていること、すなわちカリウム塩型カルボキシル基を4.8 meq/g以上、特に5.6 meq/g以上の量で含有する架橋重合体からなる。

カリウム塩型カルボキシル基の導入方法としては、これに限定されないが、(i)カリウム塩型カルボキシル基を有する単量体を単独重合するか又は共重合可能な他の単量体と

10

20

30

40

50

共重合することによって重合体を得る方法、(ii)カルボキシル基を有する重合体を得た後にカリウム塩型に変える方法、(iii)化学変性によりカルボキシル基を導入し、カリウム塩型に変える方法、或いは(iv)グラフト重合により上記(i)~(iii)の方法を行う方法、により行うことができる。

#### 【0014】

上記(i)のカリウム塩型カルボキシル基を有する単量体を重合してカリウム塩型カルボキシル基を導入する方法としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボキシル基を含有するビニル系単量体のカリウム塩型単量体の単独重合、或いは2種以上の該単量体からなる共重合、或いはこれらの単量体と共重合可能な他の単量体との共重合により、共重合体を得る方法が挙げられる。

10

また上記(ii)のカルボキシル基を有する重合体を得た後にカリウム塩型に変える方法としては、カルボキシル基を含有するビニル系単量体が、酸型あるいはカリウム塩型以外の他の塩型単量体である場合、上記と同様な方法により単独重合体、あるいは共重合体とした後、該重合体をカリウムイオンとイオン交換によりカリウム塩型とすることもできる。カルボキシル基を塩型にする方法としても特に限定はなく、水酸化カリウム水溶液、塩化カリウム水溶液等のカリウムイオンを大量に含む溶液を作用させてイオン交換を行う等の方法により行うことができる。

#### 【0015】

上記(iii)の化学変性によりカルボキシル基を導入する方法としては、例えば化学変性処理によりカルボキシル基に変性可能な官能基を有する単量体の単独重合体、或いは2種以上からなる共重合体、又は共重合可能な他の単量体との共重合体を重合し、得られた重合体を加水分解によってカルボキシル基に変性する方法があり、得られた状態がカリウム塩型でない場合は、変性されたカルボキシル基に上述したカリウム塩型にする方法が適用される。本発明においては特に、加水分解処理により重合体にカルボキシル基を導入した後、イオン交換してカリウム塩型に変える方法を好適に使用することができる。

20

このような方法をとることのできる単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基を有する単量体;アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等の誘導體であり、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ノルマルプロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ノルマルブチル、(メタ)アクリル酸ノルマルオクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート等のエステル化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の無水物、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、モノエチル(メタ)アクリルアミド、ノルマル-t-ブチル(メタ)アクリルアミド等のアミド化合物等が例示できる。

30

#### 【0016】

上記重合体の加水分解反応により塩型カルボキシル基を導入する方法についても特に限定はなく、既知の加水分解条件を利用することができる。例えば、上記単量体を重合して成る共重合体に、例えば水酸化カリウム等の塩基性水溶液を用い、カリウム塩型カルボキシル基を導入する方法、或いは水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの他の塩基性水溶液を用い、塩型カルボキシル基を導入した後、水酸化カリウム、塩化カリウムのカリウムイオンを大量に含有する溶液と混合又はイオン交換樹脂を作用させることにより、イオン交換によりカリウム塩型カルボキシル基を導入する方法、或いは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸、または蟻酸、酢酸等の有機酸と反応させ、カルボン酸基とした後、同様の方法でイオン交換を行い、カリウム塩型カルボキシル基を導入する方法が挙げられる。

40

尚、全カルボキシル基量の80%以上をカリウム塩で中和する条件としては、用いる単量体やカリウム化合物の種類や濃度、反応の温度及び時間等の条件の組合わせによって決定され、一概に規定できないが、例えば、カルボキシル基含有架橋共重合体としてアクリロニトリル及びジビニルベンゼンから成る共重合体を用いると共に、加水分解に水酸化カリウムを用いる場合には、90~96の反応温度で24~48時間反応を行うことが好適である。

50

## 【0017】

本発明の吸湿性粒子においては、高い吸湿速度を発現させると共に、吸湿時の膨潤による体積変化を抑制し、形状安定性を維持するという観点から、吸湿性粒子は架橋構造を有する架橋重合体から成ることが望ましい。架橋構造の導入方法については特に制限はないが、単量体を用いた重合段階で架橋性単量体を用いる方法、或いは重合体を得た後の化学的な後架橋による方法では、共有結合による強固な架橋構造を導入することができ、物理的或いは化学的変性を受けにくい架橋性粒子が得られるので好ましい。

単量体の重合段階で架橋性単量体を用いる方法では、前述したカルボキシル基を有する、或いはカルボキシル基に変性できる単量体を、下記の架橋性ビニル化合物を用い、これと共重合することにより共有結合に基づく架橋構造を有する架橋重合体を得ることができる。

単量体の重合段階で架橋性単量体を用いる方法に使用できる架橋性単量体としては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物を挙げることができる。中でもジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、メチレンビスアクリルアミドによる架橋構造は、これらを含含有してなる架橋重合体に施すカルボキシル基を導入するための加水分解等の際にも化学的に安定であるので望ましい。

## 【0018】

また後架橋による方法も特に限定はなく、例えば、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなるニトリル系重合体が含有するニトリル基と、ヒドラジン系化合物またはホルムアルデヒドを反応させる後架橋法を挙げることができる。中でもヒドラジン系化合物による方法は、酸、アルカリに対しても安定で、しかも形成される架橋構造自体が親水性であるので吸湿性の向上に寄与でき、また、重合体に付与した多孔質等の形態を保持することができる強固な架橋を導入できるといった点で極めて優れている。

ニトリル基を有するビニルモノマーとしては、特に限定はなく、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -フルオロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等を挙げることができ、中でも、単位重量当たりのニトリル基量が多く、経済性に優れたアクリロニトリルが最も好ましい。

## 【0019】

ヒドラジン系化合物との反応により架橋を導入する方法としては、目的とする架橋構造が得られる限りにおいては特に制限はなく、反応時のアクリロニトリル系重合体とヒドラジン系化合物の濃度、使用する溶媒、反応時間、反応温度など必要に応じて適宜選定することができる。尚、使用し得るヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラジン誘導体を挙げることができる。

## 【0020】

本発明の吸湿性粒子は、前述した通り、カリウム塩型カルボキシル基と共に、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有している。スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を含有することにより、吸湿性粒子を水系で安定的に得ることができると共に、親水性基であることから吸湿性にも優れている。尚、本発明に記載するスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基は、一置換硫酸エステル及びその塩( $-O-SO_3H$ (またはM:塩))を含む。

塩型スルホン酸基としては、スルホン酸基と塩構造を形成するものであれば特に限定はなく、例えばLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、

10

20

30

40

50

Ba等のアルカリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等のその他の金属、 $\text{NH}_4^+$ 、アミン化合物等の有機の陽イオン等を挙げることができる。なかでも、吸放湿速度の向上に特に効果のあるカリウム塩型カルボキシル基との共存が可能である、カリウム塩型がより好ましい。また、上記の塩を2種以上同時に用いることもできる。

#### 【0021】

スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基の導入方法としては、特に限定はなく、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有する単量体を共重合する方法、開始剤或いは連鎖移動剤よりポリマー末端にスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を導入する方法、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有する反応性乳化剤を用い、重合を行うことにより重合体中にスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を導入する方法などを挙げることができる。

10

#### 【0022】

スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有する単量体を共重合する方法に用いることのできる単量体としては、例えばビニルスルホン酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、スチレンスルホン酸(塩)、4-スルホブチル(メタ)アクリレートおよびその塩、メタリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、2-スルホエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

20

#### 【0023】

また、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基ラジカルを発生することのできる開始剤を用いて、開始剤末端として導入される方法等を挙げることができる。該開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩の熱分解型のもの；またレドックス系の開始剤としては、酸化剤としての過硫酸塩、過塩素酸塩、銀塩、銅塩、鉄(III)塩等と、還元剤としての亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、次亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、トリエタノールアミン、鉄(II)塩等との組み合わせのうちスルホン酸(塩)ラジカルを発生することのできるいずれかの任意の組み合わせの開始剤を挙げることができる。また、連鎖移動剤としては、チオグリコールスルホン酸(塩)を例示することができる。

#### 【0024】

また、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有する反応性乳化剤を用いる方法において、使用できる反応性乳化剤に特に限定はなく、例えば4-ノニル-2-(1-プロペニル)フェノキシポリエトキシエチルスルホン酸およびその塩、スルホ(塩)コハク酸アルキル-アルケニル-エステル、スルホ(塩)コハク酸アルキル-アリロキシ-(ヒドロキシ)プロピルエステル、アルキル-スルホ(塩)フェノキシ-(ヒドロキシ)プロピル(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

30

#### 【0025】

本発明の吸湿性粒子においては、上記範囲のカルボキシル基、カリウム塩型カルボン酸基、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を有する限り、カリウム塩型ではない塩型カルボン酸基、或いはアミノ基、リン酸基、塩型リン酸基、水酸基、ニトロ基、アルデヒド基、アミド基、ニトリル基、メルカプト基等の極性基を含有することもできる。

40

#### 【0026】

本発明の吸湿性粒子を得るために用いられる重合方法としては、これに限定されないが、例えば、乳化重合、沈殿重合、マイクロエマルジョン重合等の従来公知の微粒子を形成可能な重合方法を採用することができる。また重合の形態としては順相重合であっても逆相重合であっても構わない。

中でも、乳化剤、開始剤の種類、量などの選択の幅があり、よりさまざまな粒子状重合体を得ることのできる乳化重合によることが好適である。

また、逆相重合法による方法では、上記のようなカルボキシル基を有する単量体を直接重合し、吸湿性粒子を得ることができるので、プロセスを簡略化できるメリットがある。一方、加水分解によりカルボキシル基を導入できる官能基を有する単量体を用い、順相重

50

合法で重合を行い粒子とした後、加水分解により塩型カルボキシル基を導入する方法では、溶媒として水を用いるため取り扱いが容易で、環境にやさしいという利点がある。

【0027】

本発明の吸湿性粒子は、前述したように、(メタ)アクリル酸メチル等の加水分解によりカルボキシル基が得られる単量体と、ジビニルベンゼン等のこの単量体と共重合可能な架橋性単量体、及びスルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を導入可能な単量体を用いて架橋重合体を形成し、この架橋重合体を水酸化カリウムを用いて加水分解することにより、カリウム塩型カルボキシル基含有架橋重合体粒子を調製する方法、或いは、上記架橋重合体を形成した後、水酸化ナトリウムなどの他の塩基を用い、塩型カルボキシル基とした後、塩化カリウムなどのカリウムイオンを大量に含有する溶液と混合又はイオン交換樹脂を作用させてイオン交換することによりカリウム塩型カルボキシル基を導入する方法、或いは塩酸等の鉱酸と反応させカルボン酸基とした後、同様の方法にてイオン交換を行い、カリウム塩型カルボキシル基を有する架橋重合体粒子を調製する方法により製造することが特に好ましい。

10

【0028】

また、上記範囲のカルボキシル基、スルホン酸基及び/又は塩型スルホン酸基を含有する架橋共重合体として、架橋ポリアクリル酸Na微粒子(平均粒子径約70nm)がコロイド分散液(pH=10.4)の形で東洋紡株式会社よりタフチックHU-820Eの商品名で市販されている。この架橋ポリアクリル酸Na微粒子を、上記の方法にてイオン交換を行うことで、カリウム塩型カルボキシル基を有する架橋重合体粒子を調製することもできる。

20

【実施例】

【0029】

本発明の吸湿性粒子の優れた性能を、以下の実験例により説明する。

【0030】

<カルボキシル基の定量>

イオン交換樹脂(オルガノ製、アンバーライト200CT)を用いて、ポリアクリル酸Naの架橋物(東洋紡製、タフチックHU-820E、水分散品、固形分13重量%、平均粒径 $D_{50}$ :70nm)のナトリウム塩型カルボキシル基をカルボン酸基に変換し、カルボン酸基を有するポリアクリル酸Hの架橋物(水分散品、固形分13重量%、平均粒径 $D_{50}$ :62nm)を得た。

30

十分乾燥した上記カルボン酸基を有するポリアクリル酸Hの架橋物1.0gを精秤し(X(g))、これに200mlの水を加えた。次いで水酸化ナトリウムの0.1N水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボン酸基に消費された水酸化ナトリウム水溶液消費量(Y(ml))を求め、次式によって試料中に含まれるカルボキシル基量を算出した。

$$(\text{カルボキシル基量 } \text{meq/g}) = 0.1Y/X$$

【0031】

<スルホン酸基の定量>

上記ポリアクリル酸Hの架橋物を、燃焼イオンクロマトグラフィーにより硫黄濃度を定量し、その結果からスルホン酸基量を算出した。

40

【0032】

<到達湿度の評価>

吸湿性粒子の到達湿度を、以下のような方法で測定している。

140で1時間乾燥させた後、30-80%RH雰囲気下で、内容積85cm<sup>3</sup>の水分不透過性のスチール箔積層カップに、測定物0.5gとワイヤレス式温湿度計(ハイゲロクロン:KNラボラトリーズ製)を入れ、アルミ箔積層フィルム蓋で容器口部をヒートシールし、1日放置した。その後、30、50、70の各温度で、3時間ずつ放置し、その際の容器内の相対湿度を、各温度での到達湿度とした。

【0033】

50



## &lt; 実施例 1 &gt;

上記ポリアクリル酸 H の架橋物を、水酸化カリウムの 1 N 水溶液を用いて 80 % 中和することで、カリウム塩型カルボキシル基を有するポリアクリル酸 K の吸湿性粒子（水分散品、固形分 10 重量 %、平均粒径  $D_{50}$  : 70 nm、中和率 80 %）を得た。

【 0034 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

実施例 1 において、カリウム塩型カルボキシル基を有するポリアクリル酸 K の架橋物の中和率を 100 % にする以外は、実施例 1 と同様の方法でポリアクリル酸 K の吸湿性粒子を得た。

【 0035 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

アクリロニトリル 400 重量部、アクリル酸メチル 40 重量部、ジビニルベンゼン 100 重量部、p スチレンスルホン酸ソーダ 26 重量部及び水 1181 重量部を、2000 ml の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジ-tert ブチルパーオキサイドを単量体総量に対して 0.5 重量 % 添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて 160 の温度にて 10 分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却した後、重合物をオートクレーブから取り出し、微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体を得た。

【 0036 】

得られたエマルジョン状ポリアクリロニトリル系架橋重合体 165 重量部に、45 重量部の水酸化カリウムと 590 重量部の水を添加し、95 で 36 時間反応を行うことにより、ニトリル基およびメチルエステル基を加水分解しカルボン酸基に変換した。得られた加水分解後溶液は、セルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行うことにより、カリウム塩型カルボキシル基を有するポリアクリル酸 K の吸湿性粒子（水分散品、固形分 14 重量 %、平均粒径  $D_{50}$  : 80 nm、中和率 93 %）を得た。

【 0037 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

実施例 1 において、水酸化カリウムの 1 N 水溶液のかわりに、水酸化ナトリウムの 1 N 水溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法でポリアクリル酸 Na の吸湿性粒子を得た。

【 0038 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

実施例 1 において、水酸化カリウムの 1 N 水溶液のかわりに、水酸化リチウムの 1 N 水溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法でポリアクリル酸 Li の吸湿性粒子を得た。

【 0039 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

実施例 1 において、ポリアクリル酸 K の架橋物の中和率を 23 % にする以外は、実施例 1 と同様の方法でポリアクリル酸 K の吸湿性粒子を得た。

【 0040 】

## &lt; 評価試験 &gt;

上記で作製された吸湿性粒子について、前述した方法で各種特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

10

20

30

40

## 【表 1】

	全カルボキシル基量 (meq/g)	スルホン酸基量 (meq/g)	塩型	中和率 (%)	塩型カルボキシル基量 (meq/g)	平均粒子径 (nm)	到達湿度(30°C) (%RH)	到達湿度(50°C) (%RH)	到達湿度(70°C) (%RH)
実施例1	7.5	0.12	K	80	6.0	75	0.0	0.0	0.0
実施例2	7.5	0.12	K	100	7.5	75	0.0	0.0	0.0
実施例3	8.5	0.13	K	93	7.9	80	0.0	0.0	0.0
比較例1	7.5	0.12	Na	80	6.0	70	0.0	0.2	0.6
比較例2	7.5	0.12	Li	80	6.0	68	0.0	1.7	2.0
比較例3	7.5	0.12	K	23	1.7	65	5.6	6.0	6.8

10

20

30

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0041】

本発明の吸湿性粒子は、50以上の高温条件下でも優れた吸湿性能を発現可能であると共に、マトリックスに配合された場合の分散性及び透明性に優れていることから、高温耐久性が要求される有機ELパネル等の電子デバイスに使用されるバリア性フィルム等に有効に利用できる。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/064155
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B01D53/28(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08J3/12(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D53/26-53/28, B01J20/00-20/34, B82Y5/00-99/00, C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5203604 B2 (Japan Exlan Co., Ltd.), 05 June 2013 (05.06.2013), claims 1 to 2; paragraphs [0016], [0022], [0027] to [0031], [0035] to [0036], [0038] to [0042], [0078] to [0079] & WO 2005/090417 A1	1-3
A	JP 2009-506158 A (The Procter & Gamble Co.), 12 February 2009 (12.02.2009), claim 1; paragraphs [0025] to [0026], [0046] & US 2007/0049689 A1 & WO 2007/023466 A1 & EP 1757641 A1 & CN 101248110 A & MX 2008002257 A	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 June 2015 (25.06.15)		Date of mailing of the international search report 07 July 2015 (07.07.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5190801 B2 (Japan Exlan Co., Ltd.), 24 April 2013 (24.04.2013), claims 1 to 3; paragraphs [0008], [0020] to [0021], [0024] (Family: none)	1-3
A	JP 11-240959 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 September 1999 (07.09.1999), claims 1 to 2; paragraphs [0025], [0029] to [0031] (Family: none)	1-3
A	JP 5-178919 A (Sugai Chemical Industry Co., Ltd.), 20 July 1993 (20.07.1993), claims 1 to 4; paragraph [0008] (Family: none)	1-3
A	JP 2007-132614 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims 2 to 3; paragraphs [0017], [0022] to [0027], [0029] to [0030] (Family: none)	1-3
A	JP 2010-513576 A (Evonik Stockhausen GmbH), 30 April 2010 (30.04.2010), paragraph [0076] & US 2010/0075844 A1 & WO 2008/074456 A2 & DE 102006060156 A1 & CN 101220159 A & KR 10-2009-0091824 A & TW 200837084 A	1-3
A	JP 2008-511726 A (Absorbent Technologies, Inc.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0050] to [0051] & US 2006/0047068 A1 & WO 2006/026406 A2 & EP 1781709 A2 & CA 2576967 A1 & KR 10-2007-0051868 A & ZA 200508113 A & AU 2005280088 A1 & MX 2007002122 A	1-3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 4 1 5 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/28(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08J3/12(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/26-53/28, B01J20/00-20/34, B82Y5/00-99/00, C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 5203604 B2 (日本エクスラン工業株式会社) 2013.06.05, 請求項 1-2, [0016], [0022], [0027] - [0031], [0035] - [0036], [0038] - [0042], [0078] - [0079] & WO 2005/090417 A1	1-3	
A	JP 2009-506158 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2009.02.12, 請求項 1, [0025] - [0026], [0046] & US 2007/0049689 A1 & WO 2007/023466 A1 & EP 1757641 A1 & CN 101248110 A & MX 2008002257 A	1-3	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 25.06.2015		国際調査報告の発送日 07.07.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 池田 周士郎	4Q 5805
		電話番号 03-3581-1101 内線 3468	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 4 1 5 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5190801 B2 (日本エクスラン工業株式会社) 2013.04.24, 請求項 1-3, [0008], [0020] - [0021], [0024] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-240959 A (株式会社日本触媒) 1999.09.07, 請求項 1-2, [0025], [0029] - [0031] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 5-178919 A (スガイ化学工業株式会社) 1993.07.20, 請求項 1-4, [0008] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2007-132614 A (日本エクスラン工業株式会社) 2007.05.31, 請求項 2-3, [0017], [0022] - [0027], [0029] - [0030] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2010-513576 A (エフオニック ストックハウゼン ゲーエムベーハー) 2010.04.30, [0076] & US 2010/0075844 A1 & WO 2008/074456 A2 & DE 102006060156 A1 & CN 101220159 A & KR 10-2009-0091824 A & TW 200837084 A	1-3
A	JP 2008-511726 A (アブソーバント テクノロジー インコーポレイテッド) 2008.04.17, 請求項 1-5, [0050] - [0051] & US 2006/0047068 A1 & WO 2006/026406 A2 & EP 1781709 A2 & CA 2576967 A1 & KR 10-2007-0051868 A & ZA 200508113 A & AU 2005280088 A1 & MX 2007002122 A	1-3

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 小賦 雄介

東京都品川区東五反田2丁目18番1号 東洋製罐グループホールディングス株式会社内

(72)発明者 南郷 瞬也

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内

(72)発明者 川原 成

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4D052 AA08 CA02 GA04 GB12 GB13 GB17 HA27  
 4G066 AC14B AC17B AC31B AC33B BA09 BA20 CA43 DA03  
 4J100 AB07S AB16Q AL03R AM02P BA17H BA56S CA06 CA23 CA31 DA29  
 EA05 EA09 FA03 FA20 HA08 HA31 HA61 HB39 HE08 HE12  
 JA43

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。