

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212374
(P2002-212374A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 39/04		C 0 8 L 39/04	4 D 0 5 2
B 0 1 D 53/28		B 0 1 D 53/28	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	A 4 J 0 0 2
	20/30		
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-342191(P2001-342191)

(22) 出願日 平成13年11月7日(2001.11.7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-347123(P2000-347123)

(32) 優先日 平成12年11月14日(2000.11.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 岡村 一弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 増田 善彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸湿性組成物、吸湿剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた吸湿能力を有する潮解性物質と、該潮解性物質の潮解液を高度に吸収保持する吸液性樹脂の組み合わせからなり、吸湿時に液状化することがなく潮解液を高度に吸収保持し得る吸湿性組成物、および、その好ましい使用形態である吸湿剤およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の吸湿性組成物は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる。また、本発明の吸湿剤の一つは、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質を含む吸湿剤であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、前記固体状の潮解性物質と混合され、かつ、包装材で包装されていて、該包装材はその少なくとも一部が透湿性フィルムである、ことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】環状N-ビニラクトムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる、吸湿性組成物。

【請求項2】前記吸液性樹脂1重量部に対して下記計算式(1)から算出された量以下の固体状の潮解性物質を含んでなる、請求項1に記載の吸湿性組成物。

計算式(1):潮解性物質質量(重量部)=潮解性物質の潮解液濃度(重量%)×吸液性樹脂の吸液倍率(g/g)

【請求項3】環状N-ビニラクトムが、N-ビニル-2-ピロリドンである、請求項1または2に記載の吸湿性組成物。

【請求項4】吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニラクトムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、前記固体状の潮解性物質と混合され、かつ、包装材で包装されている、該包装材はその少なくとも一部が透湿性フィルムである、ことを特徴とする、吸湿剤。

【請求項5】吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤の製造方法であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニラクトムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、前記固体状の潮解性物質とを混合し、かつ、包装材で包装し、該包装材はその少なくとも一部が透湿性フィルムである、ことを特徴とする、吸湿剤の製造方法。

【請求項6】吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニラクトムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、かつ、前記固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に前記吸液性樹脂と接触するよう配置されてなる、ことを特徴とする、吸湿剤。

【請求項7】吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤の製造方法であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニラクトムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、かつ、前記固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に前記吸液性樹脂と接触するよう配置する、ことを特徴とする、吸湿剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸湿性組成物、吸湿剤および吸湿剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の潮解性物質はその優れた吸湿能力を利用した除湿剤、結露防止剤、乾燥剤あるいは調湿剤等の種々の用途に用いられている。しかし塩化カルシウム、塩化マグネシウム等は吸湿すると潮解して液状になるため、容器等が破損した場合に潮解液が漏洩して周囲を汚染する等の問題があった。そこで、該潮解液を増粘または吸液・ゲル化するなどして漏洩を防止する手段が検討されており、例えば、①ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダやポリアクリルアミド等の水溶性重合体を配合して増粘させ、液状になることを防止する方法(特開昭52-107042号、特開昭60-143819号、特開昭63-252524号公報)、②吸水性変性ポリエチレンオキサイド樹脂、架橋-化でんぷん、カチオン性吸水性樹脂やアクリルアミド-アクリル酸(塩)架橋共重合体等の吸水性樹脂を配合して、潮解液を吸液・ゲル化させることによって液状化を防止する方法(特開昭61-200835号、特開昭63-31522号、特開平3-127610号、特開平4-78415号、特開平11-221428号公報)等が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、該潮解液の漏洩を防止する手段としては、水溶性重合体や、吸水性樹脂を用いた方法が知られている。しかしながら、液状化を防止するために水溶性重合体を使用した場合、吸湿時に粘着性やべたつきが生じたり、潮解性物質の液状化を防止することができず、共に液状化してしまうおそれがあった。一方、液状化を防止するために吸水性樹脂を使用した場合にも以下のような問題があった。

【0004】吸水性樹脂は、大別するとアニオン性基含有タイプ、カチオン性基含有タイプおよびノニオン性基含有タイプの3種類がある。オムツ用等に使用されているアニオン性基含有吸水性樹脂や、カチオン性基含有吸水性樹脂を使用した場合、吸液倍率が低かったりあるいは吸液倍率が低下したりするため、潮解した塩化カルシウム等の高濃度の電解質含有水溶液を十分に吸液・保持することができないおそれがあった。その原因は、アニオン性もしくはカチオン性基含有吸水性樹脂の吸水能力が浸透圧に依存しているためと推定される。つまり、液の塩(イオン)濃度が高くなると吸水性樹脂中の塩(イオン)濃度との差(浸透圧差)がなくなり吸液倍率は低下するのである。特に塩化カルシウム等の潮解液は飽和水溶液に近いので、これら吸水性樹脂はほとんど吸液しなくなる。

【0005】ノニオン性基含有吸水性樹脂を使用した場合には、アニオン性もしくはカチオン性基含有吸水性樹脂よりも多量の高濃度電解質水溶液を吸液できるため、

種々検討がなされているが、未だその吸液能力では不十分であり、さらなる改良が期待されている。ノニオン性基含有吸水性樹脂の吸液能力はノニオン性親水性基の水溶液との親和力によるものであり、アニオン性、カチオン性吸水性樹脂に比べると吸液倍率が電解質の種類や濃度に左右されにくいとされている。しかし、種々のノニオン性基含有単量体の(共)重合体をもってしても飽和塩化カルシウム水溶液等の飽和濃度電解質含有水溶液を20倍以上吸液できるものは未だ見出されていなかった。比較例に示すポリエチレンオキサイド架橋体、N-ビニルアセトアミド架橋重合体、アクリルアミド架橋重合体等がその一例である。また、吸水性樹脂の飽和濃度領域における吸液能力に関する知見もほとんどなかった。

【0006】従って、本発明の目的は、優れた吸湿能力を有する潮解性物質と、該潮解性物質の潮解液を高度に吸収保持する吸液性樹脂の組み合わせからなり、吸湿時に液状化することがなく潮解液を高度に吸収保持し得る吸湿性組成物、および、その好ましい使用形態である吸湿剤およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体が、飽和塩化カルシウム水溶液等の高濃度多価金属塩含有水溶液を高度に吸液保持できることを見出した。かかる知見によると、上記諸目的は、潮解液の漏洩を防止する手段たる吸液性樹脂として、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂を用い、この吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを組み合わせることにより達成される。また、上記特定の吸液性樹脂が固体状の潮解性物質と混合され、少なくとも一部が透湿性フィルムである包装材により包装されることにより達成される。さらに、上記特定の吸液性樹脂と固体状の潮解性物質を、固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に前記吸液性樹脂と接触するよう配置されることにより達成される。

【0008】すなわち、本発明にかかる吸湿性組成物は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる。また、本発明にかかる吸湿剤は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、前記固体状の潮解性物質と混合され、かつ、

包装材で包装されていて、該包装材はその少なくとも一部が透湿性フィルムである、ことを特徴とする。

【0009】また、本発明にかかる吸湿剤の製造方法は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤の製造方法であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、前記固体状の潮解性物質とを混合し、かつ、包装材で包装し、該包装材はその少なくとも一部が透湿性フィルムである、ことを特徴とする。また、本発明にかかる吸湿剤は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、かつ、前記固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に前記吸液性樹脂と接触するよう配置されてなる、ことを特徴とする。

【0010】また、本発明にかかる吸湿剤の製造方法は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤の製造方法であって、前記吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上であり、かつ、前記固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に前記吸液性樹脂と接触するよう配置する、ことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる固体状の潮解性物質としては、種々のものがあるが、一例を挙げると、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。中でも塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムが好ましい。該固体状の潮解性物質と、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋(共)重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂との配合比率・使用比率は該吸液性樹脂の吸液能力、該潮解性物質の種類および使用する雰囲気条件等を考慮し適宜選択すればよい。

【0012】例えば、固体状の潮解性物質として無水塩化カルシウムを使用し、吸液性樹脂として飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が30g/gである樹脂を使用し、使用する雰囲気条件下で無水塩化カルシウムを吸湿潮解させたときにその潮解液の濃度が45重量%となる場合、該吸液性樹脂1重量部に対して該潮解性物質13.5重量部の割合で配合・使用すると、吸液性樹脂の

吸液能力を十分に発揮させることになるため好ましい。つまり、吸液性樹脂1重量部に対して下記計算式(1)から算出された量以下の固体状の潮解性物質を含んでなることが好ましいのである。

計算式(1): 潮解性物質質量(重量部) = 潮解性物質の潮解液濃度(重量%) × 吸液性樹脂の吸液倍率(g/g)

本発明で用いられる吸液性樹脂は、環状N-ピニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋(共)重合体であることが必要である。

【0013】該架橋(共)重合体を製造する際に用いる全単量体中(架橋性単量体を除く)の環状N-ピニルラクタムの割合は80mol%以上、好ましくは90mol%以上、より好ましくは100mol%である。80mol%より環状N-ピニルラクタムの割合が少ないと、耐塩性、すなわち高濃度多価金属塩含有水溶液に対する吸液能力が小さいものとなる。本発明で用いられる環状N-ピニルラクタムとしては、例えば、N-ピニル-2-ピロリドン、N-ピニルカプロラクタム等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら環状N-ピニルラクタムは、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。中でも、単量体および得られる吸液性樹脂の安全性の観点からN-ピニル-2-ピロリドンが特に好ましい。

【0014】環状N-ピニルラクタムと共重合する単量体としては、環状N-ピニルラクタムと相溶し共重合する不飽和単量体であれば特に制限なく使用することができる。該不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、ピニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、並びに、これら単量体のアルカリ金属塩やアンモニウム塩; N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、並びに、その四級化物; (メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリルアミド類、並びに、これら単量体の誘導體; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート; ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート; N-ピニルスクシンイミド等のN-ピニル単量

体; N-ピニルホルムアミド、N-ピニル-N-メチルホルムアミド、N-ピニルアセトアミド、N-ピニル-N-メチルアセトアミド等のN-ピニルアミド単量体; ビニルメチルエーテル; 等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらエチレン性不飽和単量体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0015】該架橋(共)重合体を得る方法としては、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、等、種々の方法を採用することができる。その前段で調製される水溶液中の単量体成分の濃度は25重量%以上、好ましくは25重量%以上で80重量%以下の範囲内である。単量体成分の濃度が25重量%未満では、架橋した吸液性樹脂が得られず、得られた樹脂は水などに溶解してしまう場合がある。また、架橋した吸液性樹脂が得られた場合でも、重合後のゲルを解砕することが困難となる。また、乾燥に長い時間を必要とし、乾燥中に樹脂が劣化してしまうことがある。一方、単量体成分の濃度が80重量%を超えると、重合の制御が困難となり、吸液性能に優れた吸液性樹脂が得られなくなることがある。

【0016】該架橋(共)重合体を得る場合、架橋剤の存在下に重合する方法、重合した後架橋処理する方法等を採用することができる。架橋剤の存在下に重合する場合、架橋剤の使用量は、重合条件や単量体成分の種類などにより適宜設定することができるが、単量体成分に対し、0.01~5mol%の範囲内であり、好ましくは0.03~1mol%の範囲内である。架橋剤の使用量が0.01mol%よりも少ないと、架橋(共)重合体得られず水に溶解してしまう恐れがある。5mol%よりも多いと分子鎖の広がりが必要以上に規制されて吸液性能が小さいものになってしまう。

【0017】環状N-ピニルラクタムを主成分とする単量体成分の重合を開始する手段としては、重合開始剤を添加する方法、UVを照射する方法、熱を加える方法、光開始剤存在下に光を照射する方法等を採用することができる。重合した後架橋処理する方法としては、例えば、①N-ピニルピロリドン系重合体にUVを照射する方法、②N-ピニルピロリドン系重合体に熱を加えて自己架橋させる方法、③N-ピニルピロリドン系重合体にラジカル発生剤を含有させた後、熱を加えて自己架橋させる方法、④N-ピニルラクタム系重合体にラジカル重合性架橋剤およびラジカル重合開始剤を含有させた後、加熱および/または光照射する方法等が挙げられる。

【0018】方法①~④において用いられるN-ピニルラクタム系重合体は、N-ピニルラクタム系単量体を含む単量体成分を、従来公知の重合方法、例えば、バルク重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、沈殿重合等を行なうことにより得ることができる。方法④において、得られたN-ピニルラクタム系重合体にラジカル重合開始

剤を含有させる方法としては特に制限はないが、例えば、N-ビニルラクタム系重合体を得た直後の反応液にラジカル重合開始剤を加えてもよいし、前記の反応液の代わりにビニルラクタム系重合体を乾燥し、粉体等の性状としたものを用いてもよい。

【0019】方法④で用いられるラジカル重合開始剤は、熱や光によってラジカル分子を発生するものであれば特に制限されず、前述したN-ビニルラクタム系重合体を得るための重合開始剤のうち、アゾ化合物、過酸化物、酸化還元型開始剤の他、ベンゾインエーテル等の光重合触媒を用いることができる。これらのうち、特に過酸化物は、より形状保持性の高い架橋体を生成するので好ましい。前述した以外の過酸化物の具体例としては、t-ブチルパーオキシピバレート、オクタノイルパーオキシド、サクシニックパーオキシド、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸等が挙げられるが、これらに限定されない。ラジカル重合開始剤の使用量については特に制限はないが、N-ビニルラクタム系重合体とラジカル重合性架橋剤の合計量に対して0.005~20重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましい。

【0020】方法④で用いられるラジカル重合性架橋剤としては、1分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であればよく、分子量や不飽和基以外の分子構造について限定されるものではない。ラジカル重合性架橋剤の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポ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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系架橋剤、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系架橋剤、N,N'-ジビニル-2-イミダゾリジノン、N,N'-1,4-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等のビニル系架橋剤、ジアリルアミン、トリアリルアミン、テトラアリロキシエタン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、アリルスルフィド、アリルジスルフィド、ジアリル尿素、トリメリット酸トリアリル、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルシュウ酸ナトリウム、フタル酸ジアリルやコハク酸ジアリル等の多塩基酸のジアリルエステル等のアリル系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤の中で

も、(メタ)アクリル系および(メタ)アクリルアミド系架橋剤は、ビニルラクタム系重合体との反応性が良好であり好ましい。

【0021】方法①~④でN-ビニルラクタム系重合体を架橋させる際に、組成物中に任意の溶媒を用いてもよい。この際の溶媒としては、N-ビニルラクタム系重合体を得るのに使用可能な溶媒を用いることができるが、組成物が均一溶解状態となるような溶媒を用いるのが好ましい。本発明の組成物から得られる架橋体は、幅広いpH領域の溶媒を吸液できることから、溶媒中に含まれる酸や塩基の種類や量に制限はない。方法①および④においてUVや光照射することにより架橋する場合、光重合開始剤や増感剤を使用しても良い。

【0022】方法①~④でN-ビニルラクタム系重合体を架橋する際にN-ビニルラクタム系重合体に必要に応じて単官能単量体、色素、芳香薬剤、充填材、緩衝剤、無機塩等を混合しても良い。方法②について詳述すると、N-ビニルラクタム系重合体を、オープン加熱等、従来公知の方法によって加熱することにより得られる。加熱条件は特に制限されるものではないが、例えば、150~250の温度で、1~120分間加熱することが好ましい。加熱温度が高すぎるか、あるいは加熱時間が長すぎると、得られる樹脂が着色することがあり、一方、加熱温度が低すぎるか、あるいは加熱時間が短すぎると、自己架橋が進行しにくく、架橋が不十分となる恐れがある。

【0023】方法③について詳述すると、N-ビニルラクタム系重合体にラジカル発生剤を含有させた後、オープン加熱等、従来公知の方法によって加熱することにより得られる。方法③で用いられるラジカル発生剤としては、熱によりラジカルを発生し得る化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アルキルパーオキシド、パーオキシケタール等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；等が挙げられる。加熱条件は特に制限されるものではないが、例えば、120~280の温度で、1~30分間加熱することが好ましい。加熱温度が高すぎるか、あるいは加熱時間が長すぎると、得られる樹脂が着色することがあり、一方、加熱温度が低すぎるか、あるいは加熱時間が短すぎると、自己架橋が進行しにくく、架橋が不十分となる恐れがある。

【0024】該架橋(共)重合体に含まれる可溶性成分量は、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がさらに好ましい。可溶性成分量が30重量%を超えると該可溶性成分が潮解液中に溶け出して吸液倍率が徐々に低下する恐れがある。このようにして得られた架橋(共)重合体は、25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上という、高濃度電解質水溶液に対する優れた吸液性を有するものとなる。該吸液性樹

脂と固体状の潮解性物質を含んでなる吸湿性組成物は、優れた吸湿性を有し、且つ吸湿しても液状化しないものとなる。

【0025】本発明の吸湿剤の製造方法は、固体状の潮解性物質と、環状N-ピニラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂を、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に、該吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする、吸湿剤の製造方法である。本発明の吸湿剤の製造方法において用いられる、固体状の潮解性物質、および、環状N-ピニラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂としては、前記吸湿性組成物において用られるものと同様のものをあげることができる。

【0026】該潮解性物質は、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に、該吸液性樹脂と接触するよう配置することが必要である。本発明の吸湿剤は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、環状N-ピニラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質とが混合され、透湿性フィルムで包装されてなる。

【0027】本発明の吸湿剤の製造方法の例としては、固体状の潮解性物質、および、環状N-ピニラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂を、混合した吸湿性組成物を透湿性フィルムで包装する。この製造方法を表す図を〔吸湿剤の例1〕として、図4に示した。また、本発明の別の吸湿剤は、吸液性樹脂と固体状の潮解性物質とを含む吸湿剤であって、固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に、環状N-ピニラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と接触するよう配置されてなる。

【0028】また、本発明の吸湿剤の製造方法の別の例としては、容器に吸液性樹脂を入れた後、穴あき板を設置し、該穴あき板の上に固体状の潮解性物質を配置する。その後、透湿性フィルムで容器に蓋をする。このようにして、該潮解性物質と該吸液性樹脂を配置し、吸湿剤を得る。このようにすることで、潮解性物質が潮解し、液状化すると、該潮解液が穴あき板の穴から流れ落ちて吸液性樹脂と接触し、吸液性樹脂が該潮解液を吸液ゲル化して液状化を防止する。また、このようにしておく、穴あき板上の潮解性物質が全て潮解液化してなく

なることで、吸湿能力がなくなったことが解る。この製造方法を表す図を〔吸湿剤の例2〕として、図5に示した。

【0029】

【実施例】本発明の実施例についてそれぞれ説明すれば以下のとおりであるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔製造例1〕まず、N-ビニル-2-ピロリドン(Mw:111.1)150.07重量部、トリアリルシアヌレート(Mw:249.27)(試薬/和光純薬工業株式会社製)0.168重量部、および脱イオン水346.58重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中では、単量体成分がN-ビニル-2-ピロリドンを100mol%含むものであり、単量体成分の濃度が30重量%となっており、架橋剤すなわちトリアリルシアヌレートを0.05mol%(単量体成分に対して)含むものとなっていた。

【0030】この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を50℃に調節した。ついで、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩(V-50/和光純薬工業株式会社製)の10重量%水溶液3.38重量部を添加して30秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。重合開始剤を添加してから3分後に重合が開始し、35分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は100℃であった。ピーク後20分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

【0031】このゲルをハサミでW3×D3×H3mm程度に細かく裁断し、120℃で3時間熱風乾燥(パーフェクトオープンPS-112/タバイ製)した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉碎機(サンプルミルSK-M10型/協立理工株式会社製)で粉碎して目開き1000μmおよび500μmの各篩で分級して、1000μmの篩を通過して500μmの篩に残る粒径を有する吸液性樹脂(1)を得た。

〔製造例2〕攪拌翼、モノマー供給槽、温度計、冷却管、および窒素ガス導入管を備えた1Lのフラスコに、水800gを入れ、窒素ガスを導入し、攪拌しながら、フラスコ内温が75℃になるように加熱した。このフラスコ内に、N-ビニルピロリドン200g、および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.06gを、60分間かけて系内に供給し、重合させた。同温度で2時間加熱した後、内温を90℃まで昇温し、さらに30分間加熱して重合を完了し、ポリビニルピロリドン水溶液を得た。得られたポリビニルピロリドン水溶液の不揮発分は19.9%であった。

【0032】得られたポリビニルピロリドン水溶液を120℃で1時間乾燥し、さらに粉碎してポリビニルピロ

リドン粉末を得た。得られたポリビニルピロリドン粉末を熱風乾燥機に入れて、200 で30分間加熱処理し、吸液性樹脂(2)を得た。

〔製造例3〕製造例2で得られたポリビニルピロリドン粉末を熱風乾燥機に入れて、180 で120分間加熱処理し、吸液性樹脂(3)を得た。

〔比較製造例1〕まず、40重量%アクリルアミド(Mw:71.04)水溶液(三井東圧化学株式会社製)177.6重量部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(Mw:154.17)(TRIAM-507/和光純薬工業株式会社製)の1.5重量%水溶液5.14重量部、および脱イオン水97.42重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中では、単量体成分がアクリルアミドを100mol%含むものであり、単量体成分の濃度が25重量%となっており、架橋剤すなわちN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.05mol%(単量体成分に対して)含むものとなっていた。

【0033】この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を25 に調節した。ついで、重合開始剤として過硫酸ナトリウム(試薬/片山化学工業株式会社製)の10重量%水溶液2.0重量部を添加し、次いでL-アスコルビン酸(試薬/和光純薬工業株式会社製)の1重量%水溶液2.0重量部を添加して30秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。L-アスコルビン酸水溶液を添加してから10分後に重合が開始し、44分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は85.5 であった。ピーク後20分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

【0034】このゲルをハサミでW3×D3×H3mm程度に細かく裁断し、120 で3時間熱風乾燥(パーフェクトオープンPS-112/タバイエスペック株式会社製)した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉碎機(サンプルミルSK-M10型/協立理工株式会社製)で粉碎して目開き1000μmおよび500μmの各篩で分級して、1000μmの篩を通過して500μmの篩上に残る粒径を有する比較吸液性樹脂(1)を得た。

〔比較製造例2〕まず、40重量%アクリルアミド(Mw:71.04)水溶液(三井東圧化学株式会社製)124.3重量部、100%アクリル酸(Mw:72.06)(株式会社日本触媒社製)21.6重量部、48重量%水酸化ナトリウム(Mw:40.0)水溶液(要薬品株式会社製)25.0重量部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(Mw:154.17)(TRIAM-507/和光純薬工業株式会社製)の1.5重量%水溶液10.28重量部、および脱イオン水74.59重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単

量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中では、単量体成分がアクリルアミドを70mol%およびアクリル酸ナトリウムを30mol%含むものであり、単量体成分の濃度が30重量%となっており、架橋剤すなわちN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.1mol%(単量体成分に対して)含むものとなっていた。

【0035】この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を20 に調節した。ついで、重合開始剤として過硫酸ナトリウム(試薬/片山化学工業株式会社製)の10重量%水溶液2.0重量部を添加し、次いでL-アスコルビン酸(試薬/和光純薬工業株式会社製)の1重量%水溶液2.0重量部を添加して30秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。L-アスコルビン酸水溶液を添加してから3分後に重合が開始し、44分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は100 であった。ピーク後20分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

20 【0036】このゲルをハサミでW3×D3×H3mm程度に細かく裁断し、160 で3時間熱風乾燥(パーフェクトオープンPS-112/タバイ製)した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉碎機(サンプルミルSK-M10型/協立理工株式会社製)で粉碎して目開き1000μmおよび500μmの各篩で分級して、1000μmの篩を通過して500μmの篩上に残る粒径を有する比較吸液性樹脂(2)を得た。

30 〔比較製造例3〕攪拌翼、モノマー供給槽、温度計、冷却管、および窒素ガス導入管を備えた1Lのフラスコに、水800gを入れ、窒素ガスを導入し、攪拌しながら、フラスコ内温が75 になるように加熱した。このフラスコ内に、N-ビニルピロリドン200g、および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.06gを、60分間かけて系内に供給し、重合させた。同温度で2時間加熱した後、内温を90 まで昇温し、さらに30分間加熱して重合を完了し、ポリビニルピロリドン水溶液を得た。得られたポリビニルピロリドン水溶液の不揮発分は19.9%であった。

40 【0037】得られたポリビニルピロリドン水溶液を120 で1時間乾燥し、さらに粉碎してポリビニルピロリドン粉末を得た。得られたポリビニルピロリドン粉末を熱風乾燥機に入れて、200 で60分間加熱処理し、比較吸液性樹脂(5)を得た。

〔比較製造例4〕比較製造例3で得られたポリビニルピロリドン粉末を熱風乾燥機に入れて、190 で120分間加熱処理し、比較吸液性樹脂(6)を得た。

〔吸液倍率測定方法〕

50 (飽和塩化カルシウム水溶液(被吸収液)の調製)無水塩化カルシウム120gと脱イオン水137.5gを入

れて冷却しながら攪拌溶解し、該水溶液の温度を25に調節し、その後3時間攪拌を続けた。若干塩化カルシウムが溶けずに残るためその上澄み液を被吸収液として使用した。

【0038】(吸液操作)5cm×5cmのヒートシール可能な不織布を2枚用意した。2枚を重ねた後端から1mmのところをヒートシールして4辺のうち3辺を接着して袋状にした。その中に0.3gの吸液性樹脂を入れた後ヒートシールして吸液性樹脂がこぼれ出ないようにした。内径6cm×深さ10cmのPP製容器に調製した飽和塩化カルシウム水溶液250gを入れた。その後吸液性樹脂の入った袋を浸漬して、スターラーチップを入れて密封し、スターラーで5時間攪拌した後、浸漬した吸液性樹脂入り袋を引き上げた。

【0039】(水切り操作)キッチンタオル(王子製紙製)を2枚きり取った。それぞれを4回折り6cm×6cmにした。そのうちの1枚をテーブルに置き、その上に引き上げた吸液性樹脂入り袋を乗せて、さらにその上にもう1枚の折ったキッチンタオルを乗せた。その上に20g/cm²の重りを乗せて20秒間水切りを行った。水切り後吸液性樹脂入り袋の重量を測定した。(W1g) 空試験として吸液性樹脂を入れずに同様の操作を行い袋の重量を測定した。(W2g)

吸液倍率(g/g) = (W1g - W2g) / 0.3g
〔吸湿状態の評価方法1〕図1に示すように、吸液性樹脂1重量部と塩化カルシウム9重量部を混合した吸湿性組成物が入ったピーカー(容器2)を、水の入った容器(容器1)内に入れて蓋をして密閉し、25に調節した恒温器内に入れた。

【0040】所定時間毎に吸湿性組成物の状態を観察した。

〔吸湿状態の評価方法2〕図2に示すように、塩化カルシウム9重量部と吸液性樹脂1重量部を容器内に配置した。即ち、容器に吸液性樹脂を入れた後、穴あき板を設置し、該穴あき板の上に固体状の塩化カルシウムを配置した。その後、透湿性フィルムで容器に蓋をした。この容器を25、相対湿度95%に調節した恒温恒湿器内に入れて所定時間毎に状態を観察した。その結果を表3に示した。

〔吸液速度測定方法〕容量100mlのピーカーに45重量%塩化カルシウム水溶液50gとスターラーチップ(長さ:4cm)とを入れ、攪拌しながら吸液性樹脂20gを添加し、ゲル化するまでの時間(秒)を測定した。その結果を〔参考表〕に示した。

【0041】〔実施例1~3〕製造例1~3で得た吸液性樹脂(1)~(3)の吸液倍率を所定濃度に調整した

塩化カルシウム水溶液にて測定した。その結果を〔表1〕および〔図3〕に示した。この結果から明らかなように、本発明の吸液性樹脂は塩化カルシウム(潮解性物質)が吸湿により潮解した液すなわち飽和濃度領域(この場合45重量%)での吸液倍率が格段に優れている。〔比較例1~6〕下記記載の吸液性樹脂について実施例1と同様に吸液倍率を測定した。その結果を〔表1〕および〔図3〕に示した。

10 【0042】比較吸液性樹脂(1):比較製造例1で得たポリアクリルアミド架橋重合体

比較吸液性樹脂(2):比較製造例2で得たアクリルアミド-アクリル酸Na架橋重合体

比較吸液性樹脂(3):N-ビニルアセトアミド架橋重合体(NA-010;昭和電工社製)

比較吸液性樹脂(4):ポリアクリル酸部分Na塩架橋重合体(アクアリックCA-W4;日本触媒製)

比較吸液性樹脂(5):比較製造例3で得たポリビニルピロリドンの後架橋体

20 比較吸液性樹脂(6):比較製造例4で得たポリビニルピロリドンの後架橋体

〔実施例4~6〕製造例1~3で得た吸液性樹脂(1)~(3)を先述した〔吸湿状態の評価方法1〕に基づいて評価した。その結果を〔表2〕に示した。〔表2〕から明らかなように、本発明の吸湿性組成物は潮解性物質が吸湿して潮解した液を完全に吸液保持しているため、潮解液は全く流動しなかった。

【0043】〔比較例7~13〕前記した比較吸液性樹脂(1)から(6)および比較水溶性樹脂(1)について実施例4~6と同様に評価した。その結果を〔表2〕に示した。

比較水溶性樹脂(1):ポリエチレンオキサイド(Mw=200,000)

〔実施例7~9〕製造例1~3で得た吸液性樹脂(1)~(3)を先述した〔吸湿状態の評価方法2〕に基づいて評価した。その結果を〔表3〕に示した。〔表3〕から明らかなように、本発明の吸湿性組成物は潮解性物質が吸湿して潮解した液を完全に吸液保持しているため、潮解液は全く流動しなかった。また、参考表(表4)に示すとおり吸液速度も比較吸液性樹脂よりも速いことが明らかとなった。

【0044】〔比較例14から20〕前記した比較吸液性樹脂(1)から(6)および比較水溶性樹脂(1)について実施例7~9と同様に評価した。その結果を〔表3〕に示した。

【0045】

【表1】

【表1】塩化カルシウム水溶液の各濃度での各吸液性樹脂の吸収倍率測定結果

		CaCl ₂ 水溶液濃度 (wt%)				
		10	20	30	40	45
	吸液性樹脂	吸液倍率 (g/g)				
実施例1	吸液性樹脂(1)	31	32	32	32	32
実施例2	吸液性樹脂(2)	21	21	20	20	20
実施例3	吸液性樹脂(3)	23	22	21	21	22
比較例1	比較吸液性樹脂(1)	18	24	22	3	2
比較例2	比較吸液性樹脂(2)	15	17	18	3	2
比較例3	比較吸液性樹脂(3)	32	35	31	8	2
比較例4	比較吸液性樹脂(4)	3	3	3	2	2
比較例5	比較吸液性樹脂(5)	8	8	8	8	8
比較例6	比較吸液性樹脂(6)	9	9	9	9	9

【0046】

* * 【表2】

【表2】吸湿状態の評価1の結果

	吸液性樹脂	評価結果	状態説明
実施例4	吸液性樹脂(1)	○	流動性なし。全てゲル化。
実施例5	吸液性樹脂(2)	○	流動性なし。全てゲル化。
実施例6	吸液性樹脂(3)	○	流動性なし。全てゲル化。
比較例7	比較吸液性樹脂 (1)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例8	比較吸液性樹脂 (2)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例9	比較吸液性樹脂 (3)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例10	比較吸液性樹脂 (4)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例11	比較吸液性樹脂 (5)	×	樹脂は少し膨潤している が、潮解液に分散している。
比較例12	比較吸液性樹脂 (6)	×	樹脂は少し膨潤している が、潮解液に分散している。
比較例13	比較水溶性樹脂 (1)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。

【0047】

40 【表3】

17
 【表3】吸湿状態の評価2の結果

	吸液性樹脂	評価結果	状態説明
実施例7	吸液性樹脂(1)	○	流動性なし。全てゲル化。
実施例8	吸液性樹脂(2)	○	流動性なし。全てゲル化。
実施例9	吸液性樹脂(3)	○	流動性なし。全てゲル化。
比較例14	比較吸液性樹脂 (1)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例15	比較吸液性樹脂 (2)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例16	比較吸液性樹脂 (3)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例17	比較吸液性樹脂 (4)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。
比較例18	比較吸液性樹脂 (5)	×	樹脂は少し膨潤している が、潮解液に分散している。
比較例19	比較吸液性樹脂 (6)	×	樹脂は少し膨潤している が、潮解液に分散している。
比較例20	比較水溶性樹脂 (1)	×	樹脂がほとんど膨潤せず。 潮解液に分散している。

【0048】

【表4】

【参考表】吸液速度測定結果

	吸液速度(秒)
吸液性樹脂(1)	600
比較吸液性樹脂(1)	>600
比較吸液性樹脂(2)	>600
比較吸液性樹脂(3)	>600
比較吸液性樹脂(4)	>600

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、高い吸湿能力を持つが潮解性である潮解性物質を含みながらも、該潮解液を高度に吸収できる吸液性樹脂による優れた潮解液保持能力を有する吸湿性組成物を提供することができる。本発明によれば、潮解性物質が吸湿・潮解して生成した潮解液を高度に吸収できる吸液性樹脂により優れた潮解液保持

能力を有するばかりでなく、潮解性物質が吸湿・潮解したこと、すなわち除湿能力がなくなったことを使用者が目で確認できる吸湿剤およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 吸湿状態の評価方法1を示す図である。

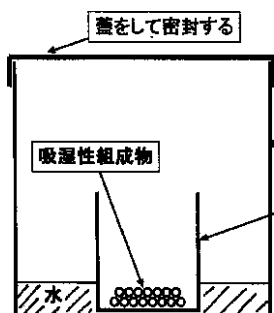
【図2】 吸湿状態の評価方法2を示す図である。

30 【図3】 X軸に塩化カルシウム水溶液の濃度(重量%)、Y軸に吸液倍率(g/g)をとり、塩化カルシウム水溶液濃度を变化させたときの各吸液性樹脂の吸液倍率を折れ線グラフにした図である。

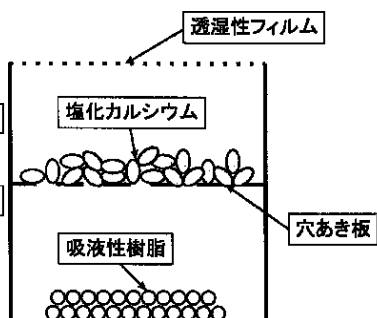
【図4】 固体状の潮解性物質と吸液性樹脂を混合した吸湿性組成物を透湿性フィルムで包装する、本発明の吸湿剤の製造方法を示す図である。

40 【図5】 穴明き板を用いて、固体状の潮解性物質と、吸液性樹脂を、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった時に、該吸液性樹脂と接触する状態で配置する、本発明の吸湿剤の製造方法を示す図である。

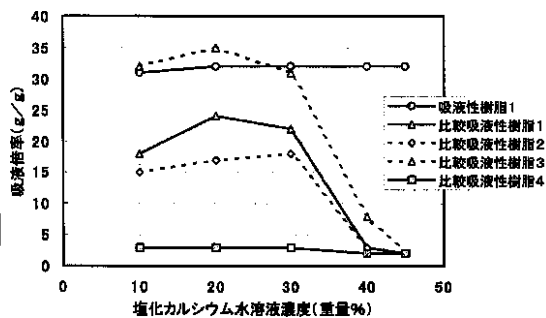
【図1】



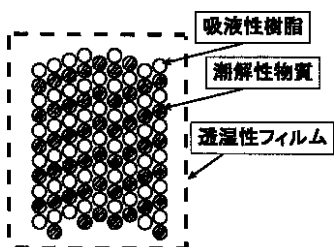
【図2】



【図3】

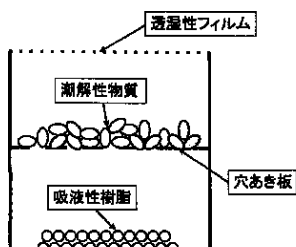


【図4】



【吸湿剤の例1】

【図5】



【吸湿剤の例2】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D052 AA09 CA03 CA06 GA04 GB00
 GB17 HA11 HA12 HA14 HA27
 4G066 AA36B AB05A AB12A AC33B
 AC35B BA12 BA20 BA36
 BA42 CA43 DA03 FA07 FA21
 4J002 BJ001 DD056 DD066 DD086
 DE056 DE086 DG046 GC00