

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6329166号
(P6329166)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO 1 B 33/18 (2006.01)	CO 1 B 33/18	C
GO 1 N 21/81 (2006.01)	GO 1 N 21/81	
CO 1 F 7/02 (2006.01)	CO 1 F 7/02	E

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2015-542771 (P2015-542771)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月14日 (2013.11.14)
 (65) 公表番号 特表2016-505478 (P2016-505478A)
 (43) 公表日 平成28年2月25日 (2016.2.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/070061
 (87) 國際公開番号 WO2014/078512
 (87) 國際公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)
 審査請求日 平成28年11月7日 (2016.11.7)
 (31) 優先権主張番号 61/726,251
 (32) 優先日 平成24年11月14日 (2012.11.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】調整可能な比色分析の湿度インジケータ

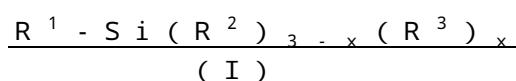
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、
 前記表面ヒドロキシル基とのシラノール結合を通して前記固体金属酸化物支持体に結合
 しているシリル含有化合物と、
 前記固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体と、を
 含み、

前記固体金属酸化物支持体は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物
 、又はこれらの組み合わせを含み、

前記シリル含有化合物が、下記式(I)又は(II)で表される化合物である、組成物
 。



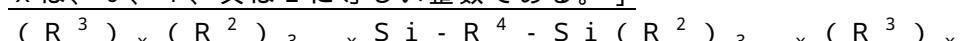
[式中、

R¹は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、ア
 ラルキル、又はアルカリール基であり、

各R²は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各R³は、独立して、非加水分解性基であり、

xは、0、1、又は2に等しい整数である。]



10

20

(II)[式中、

R⁴ は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、
各 R² は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、
各 R³ は、独立して、非加水分解性基であり、
x は、0、1、又は2に等しい整数である。]

【請求項 2】

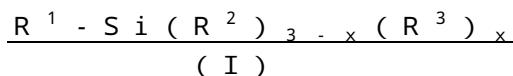
湿気表示組成物を含む、比色分析の相対湿度表示センサであって、
 前記湿気表示組成物は、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、
 前記表面ヒドロキシル基とのシラノール結合を通して前記固体金属酸化物支持体に結合 10
 しているシリル含有化合物と、

前記固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体と、を
 含み、

前記センサの光学スペクトルが、前記センサを配置する環境内の前記相対湿度に従って
 定量的に変化し、

前記固体金属酸化物支持体は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物
 、又はこれらの組み合わせを含み、

前記シリル含有化合物が、下記式(I)又は(II)で表される化合物である、センサ
 。



20

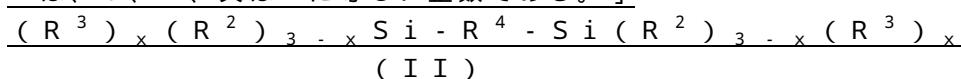
[式中、

R¹ は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、ア
 ラルキル、又はアルカリール基であり、

各 R² は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各 R³ は、独立して、非加水分解性基であり、

x は、0、1、又は2に等しい整数である。]

[式中、

30

R⁴ は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、

各 R² は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各 R³ は、独立して、非加水分解性基であり、

x は、0、1、又は2に等しい整数である。]

【請求項 3】

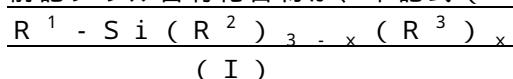
湿気表示組成物の比色応答を調整する方法であって、

固体金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基をシリル含有化合物と反応させることによ
 って、前記表面ヒドロキシル基を有する前記固体金属酸化物支持体の表面を修飾して、修
 饰固体金属酸化物支持体を作製することと、

前記修飾固体金属酸化物支持体にビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を結合させて、
 湿気表示組成物を作製することと、を含み、

前記固体金属酸化物支持体は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物
 、又はこれらの組み合わせを含み、

前記シリル含有化合物が、下記式(I)又は(II)で表される化合物である、方法。



40

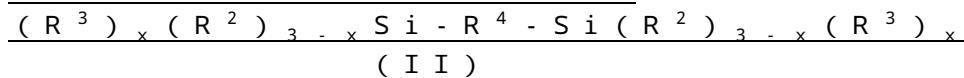
[式中、

R¹ は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、ア
 ラルキル、又はアルカリール基であり、

各 R² は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

50

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、
 \times は、0、1、又は2に等しい整数である。]



[式中、

R^4 は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、

各 R^2 は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

\times は、0、1、又は2に等しい整数である。]

【発明の詳細な説明】

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、シラン修飾固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を含む比色分析の湿気インジケータに関する。固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく湿気インジケータの比色応答を調整する方法も含まれる。

【0002】

20

[背景]

湿気インジケータは、例えばインジケータ近傍の湿気又は湿度の量を測定するために使用される。比色分析のインジケータは、湿気に曝露した際又は湿度によって、色を変化させる。現在市販されている比色分析の湿気インジケータは、コバルト含有化合物(例えば、 $CoCl_2$)に基づく。コバルトの潜在的な環境への悪影響及び費用により、コバルト化合物の代替品が現在探求されている。また、塩化鉄(II)、鉄(III)、又は銅塩を含むゲル支持体等の他の組成物も、湿気インジケータとして使用されてきたが、これらインジケータは、可視電磁スペクトルにおいて強い吸着を示さず、湿気表示色の変化を検出することが困難である場合が多い。

【0003】

更に、多くの比色分析の湿気インジケータは、1つ又は2つの特定の湿気のレベルでしか湿気を感知して色を変化させないので、各インジケータの用途は限られる。例えば、一部の比色分析の湿気インジケータは、相対湿度60%において色の変化を表す。湿気インジケータが用いられる幾つかの用途では、インジケータが、より高い又はより低いレベルの相対湿度に対して感受性であることが必要とされる。更に、無機塩を含む幾つかの組成物は、その塩が、系から容易に輸送され得るので、液体水接触に対して本質的に不安定である。

30

【0004】

[概要]

コバルトに基づかない経済的な比色分析の湿気インジケータが必要とされている。また、広範囲にわたる湿度のレベル、特に、相対湿度60%を超える相対湿度のレベルにわたって高度に視認できる色の変化を有し、湿度の変化と共に定性的に及び/又は定量的に変化し得、且つ系成分の液体水輸送の影響を受けにくい比色分析の湿気インジケータも必要とされている。

40

【0005】

本開示の1つの態様では、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、表面ヒドロキシル基とのシラノール結合を通して固体金属酸化物支持体に結合しているシリル含有化合物と、固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム(glyoxine))-遷移金属錯体と、を含む組成物を提供する。

【0006】

本開示の別の態様では、湿気表示組成物を含む、比色分析の相対湿度表示センサであって、湿気表示組成物は、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、表面ヒド

50

ロキシル基とのシラノール結合を通して固体金属酸化物支持体に結合しているシリル含有化合物と、固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体とを含み、センサの光学スペクトルが、センサを配置する環境内の相対湿度に従って定量的に変化する、センサを提供する。

【0007】

最後に、別の態様では、湿気表示組成物の比色応答を調整する方法であって、固体金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基をシリル含有化合物と反応させることによって、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体の表面を修飾して、シラン修飾固体金属酸化物支持体を作製することと、シラン修飾固体金属酸化物支持体にビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を結合させることとを含む、方法を提供する。

10

【0008】

本明細書における組成物、センサ、及び方法は、広範囲にわたる湿度のレベル、特に、相対湿度60%を超える相対湿度のレベルにわたって高度に視認できる色の変化を提供し得、組成物及びセンサの近傍の湿気の量を定性的及び/又は定量的に表示し得、且つ他の湿気表示組成物と同様に系成分の液体水輸送の影響を受けにくい。

【0009】

上記の概要は、本発明の全ての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】予備実施例P1についての時間に対する色相の変化のグラフである。

【図1B】予備実施例P1についての時間に対する相対湿度(パーセント)のグラフである。

【図2】実施例P1、1、2、及び3の組成物を用いて調製した様々なインジケータープ(実施例4、5、6、及び7)についての相対湿度(パーセント)に対する色相の変化のグラフである。

【図3】実施例P1、1、8、及び9の組成物を用いて調製した様々なインジケータープ(実施例4、5、10、及び11)についての相対湿度(パーセント)に対する色相の変化のグラフである。

30

【図4】実施例P1、1、3、及び8の組成物を用いて調製した様々なインジケータープを有するインジケータカード(実施例13)についての相対湿度(パーセント)に対する色相の変化のグラフである。

【0011】

【詳細な説明】

別途記載のない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される形状寸法、量、及び物理的特性を表わす全ての数字は、全ての場合において用語「約」により修飾されていると理解されるべきである。したがって、特に記載のない限り、上記の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、当業者が本明細書に開示される教示を用いて得ようとする所望の特性に応じて異なり得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

40

【0012】

本明細書において使用するとき、

「ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体」とは、遷移金属に錯化されている2つのグリオキシム部分を有する錯体を指し、本明細書に更に記載する通り、グリオキシム部分は、オルト位が水素に置換されているアルキル又は他の基を有してよい。

【0013】

「グリオキシム」とは、置換又は非置換オルトケトンの近接するジオキシムを指す。

50

【0014】

「色相」とは、0～360の値（中間の全ての数を含む）に及び、刺激を、赤色、緑色、及び青色と記載される刺激と同様の又は異なるものとして記載することができ、且つ本明細書で更に記載される既知の数学的技術を使用して計算することができる程度を指す。

【0015】

「湿度」及び「湿気」は、互換的に用いられる。

【0016】

「可視分光反射色強度変化」は、2つの色の状態の間で観察される差を指し、幾つかの実施形態では、色相の差として表され得る。

【0017】

「可視分光反射」とは、典型的に電磁スペクトルの近UV可視領域、即ち約350nm～約830nmにある反射の測定値を指し；特定の組成物の実際の反射スペクトルは、溶媒、溶媒和、薄い表面コーティングの干渉、及び温度等の他の環境パラメータにより影響を受け得ることが理解される。

【0018】

「光学スペクトル」とは、物体からの及び／又は物体を通る近可視及び可視波長における、反射及び／又は透過した電磁放射のスペクトルを指す。場合によっては、光学スペクトルの変化は、可視色の変化である。

【0019】

「遷移金属」は、21～30、39～48、72～80、及び104～112の原子数を有する任意の元素を指す。例示的な遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ロジウム、イリジウム、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0020】

特に規定のない限り、本明細書で使用するとき、全ての相対湿度値及び臨界相対湿度値は、それぞれ、室温（22～28）で測定したときの相対湿度及び臨界相対湿度を指す。

【0021】

現在市販されている湿度インジケータは、塩化コバルト（II）等の無機塩に依拠して、様々なレベルの相対湿度に曝露した際の色の強度変化によって視覚的表示を提供している。近年、塩化コバルト（II）は、環境への懸念により規制当局の監視下にある。湿度表示のためにコバルト塩を使用することの別の問題点は、色の強度変化（例えば、塩化コバルト（II）の場合、青からピンク）を確認すること、したがって、湿度曝露のレベルを決定することが困難である場合がある点である。更に、無機塩を含む幾つかの組成物は、その塩が、時に系から輸送されることがあるので、液体水接触に対して不安定であり得る。

【0022】

幾つかの比色分析の湿気インジケータは、インジケータが色を変化させる適用可能な範囲の相対湿度のレベルをシフトさせるために、無機吸湿性塩にごく近接して配置されることがある。しかし、吸湿性塩の使用は、典型的に、色の変化する点を相対湿度値70%未満等のより低い相対湿度値にシフトさせる。依然として、相対湿度60%超、更には70%超の相対湿度値等、より高い相対湿度値に色の変化する点を有する、比色分析の湿気インジケータが必要とされている。

【0023】

固体金属酸化物支持体と、その支持体に結合しているビス（グリオキシム）-遷移金属錯体とを含む組成物は、塩化コバルト（II）、及び比色分析の湿気又は湿度測定用の他の無機塩に基づく湿気インジケータの有用な代替品であり得る。組成物に応じて、固体金属酸化物支持体に結合しているビス（グリオキシム）-遷移金属錯体に基づく湿度センサは、センサが曝露される雰囲気の湿度のレベルを定量的に決定することができるよう構築し得る。また、このような湿度センサは、可逆的又は不可逆的湿度表示を提供するよう

10

20

30

40

50

に構築してもよい。しかし、固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく多くの湿気インジケータは、約60%の相対湿度で急激な色の変化を示す。固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく湿気インジケータの用途を拡大するために、急激な色の変化が生じる相対湿度は、広範囲の相対湿度にわたって調整可能でなければならない。

【0024】

シラン修飾固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく組成物及びセンサが本明細書で提供される。組成物及びセンサは、25で50%~90%の範囲の相対湿度等、広範囲の相対湿度条件にわたって湿気の定性的及び/又は定量的検出を提供することができる。また、様々なシランを用いて金属酸化物支持体を修飾することによって、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく湿気インジケータの比色応答を調整する方法が本明細書で提供される。

10

【0025】

固体金属酸化物支持体を含む組成物が提供される。固体金属酸化物支持体は、比較的無色(例えば、透明、白色等)であり得、発色団種に吸着又は結合することができる。幾つかの実施形態では、提供される固体金属酸化物支持体は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物、又はこれらの組み合わせを含む。好適な金属酸化物の非限定的な例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ランタニド(「希土類」)酸化物、及びこれらの混合物が挙げられる。また、金属酸化物支持体としては、MacKenzie et al., Materials Letters, 63, 230~232 (2009)に記載されているもの等、脱ヒドロキシル化粘土等の反応性固体アルミニシリケート源とアルカリケイ酸塩溶液との反応によって形成される無機ポリマー(ジオポリマー)を挙げることができる。幾つかの実施形態では、提供される固体金属酸化物支持体としては、アルミナ若しくはシリカゲル、ビーズ、又は固体支持体を挙げることができる。他の例示的な金属酸化物支持体としては、酸化ジルコニウムペレット及び酸化チタン(IV)ペレットが挙げられる。幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体は、ビーズ、ペレット、球体、顆粒、押出品、錠剤、ナノ粒子、繊維、ロッド、ニードル、織布、又は不織布を含んでよい。幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体は、コーティング及び自立フィルム等、フィルムの形態であつてもよい。

20

【0026】

シラン修飾固体金属酸化物支持体を含む組成物が本明細書に提供される。ヒドロキシル又は加水分解性基を有するシリル含有化合物は、金属酸化物の表面ヒドロキシル基と反応し、シリル含有化合物上のヒドロキシル又は加水分解性基を置換して、共有-Si-O-M-結合(Mは、金属又はSiである)を形成することができる。このシリル化を通して、金属酸化物の表面は、シリル含有基によって覆われ得る。修飾金属酸化物表面の特性は、シリル含有基の特徴を少なくとも部分的に反映する。

30

【0027】

固体金属酸化物支持体のシラン修飾は、様々な公知の方法で達成することができる。幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体は、シリル含有化合物と接触して、シラン修飾固体金属酸化物支持体を形成することができる。幾つかの実施形態では、金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基の約50%以下が、シリル含有化合物に結合している。幾つかの実施形態では、金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基の40%、30%、20%、又は10%以下が、シリル含有化合物に結合している。

40

【0028】

幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体を、シリル含有化合物及び酸を含む修飾組成物と混合する又は接触させる。シリル含有化合物は、一般的に、修飾組成物の総重量に基づいて、約0.01重量%~約10重量%(例えば、0.1重量%~10重量%、0.5重量%~5重量%、又は1重量%~3重量%)の範囲の量で修飾組成物中に存在する。酸は、有機酸又は無機酸であつてよい。例示的な有機酸としては、酢酸、クエン酸、及

50

びギ酸が挙げられる。例示的は無機酸としては、硫酸、塩酸、及びリン酸が挙げられる。酸は、一般的に、修飾組成物の総重量に基づいて、約0.005～10重量%（例えば、0.01～10重量%、又は0.05～5重量%）の量で修飾組成物中に含まれる。幾つかの実施形態では、修飾組成物は、更に水を含む。幾つかの実施形態では、水の量は、修飾組成物の総重量に基づいて、0.1重量%～99.9重量%（例えば、0.5重量%～95重量%、0.5重量%～90重量%等）である。

【0029】

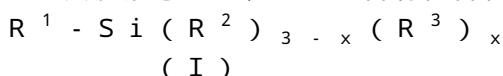
幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体を、シリル含有化合物及び溶媒を含む修飾組成物と混合する又は接触させる。シリル含有化合物は、一般的に、修飾組成物の約0.1重量%～約10重量%（例えば、0.05重量%～5重量%又は1重量%～3重量%）の範囲の量で修飾組成物中に存在する。一般に、溶媒は、有機溶媒である。例示的な溶媒としては、トルエン、アルコール（例えば、エタノール、イソプロパノール等）、テトラヒドロフラン、及び炭化水素溶媒（例えば、ヘキサン等）が挙げられる。溶媒は、一般的に、修飾組成物の総重量に基づいて、約0.5重量%～99.9重量%（例えば、1重量%～99.5重量%、90重量%～99重量%等）の量で修飾組成物中に含まれる。

【0030】

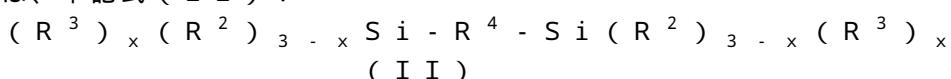
幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体及びシリル含有化合物は、高温のオーブン内で反応させてよい。オーブンの温度は、50～150（例えば、50～90、100～130、110～120等）の範囲であってよい。オーブンの反応時間は、10時間～20時間（例えば、12時間～18時間又は14時間～16時間）の範囲であってよい。幾つかの実施形態では、固体金属酸化物支持体及びシリル含有化合物は、蒸着を通して反応し得る。

【0031】

様々なシリル含有化合物を用いて、固体金属酸化物支持体を修飾することができる。幾つかの実施形態では、シリル含有化合物は、下記式（I）：



（式中、R¹は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリール基であり、各R²は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、各R³は、独立して、非加水分解性基であり、xは、0、1、又は2に等しい整数である）で表される化合物である。幾つかの実施形態では、シリル含有化合物は、下記式（II）：



（式中、R⁴は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、各R²は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、各R³は、独立して、非加水分解性基であり、xは、0、1、又は2に等しい整数である）で表される化合物である。

【0032】

幾つかの実施形態では、加水分解性基としては、アルコキシ、アリールオキシ、アシリオキシ、ハロ、-N(R⁵)₂、又は-NH-Si(R⁵)₃（式中、R⁵は、アルキルである）を挙げることができ、非加水分解性基としては、アルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリールを挙げることができる。幾つかの実施形態では、非加水分解性基は、アルキル、アリール、アラルキル又はアルカリールである。

【0033】

「加水分解性基」は、大気圧条件下でpH 1～10を有する水と反応し得るシリル基においてケイ素原子に結合している1つ以上の基を指す。加水分解性基は、多くの場合、それが反応したとき、ヒドロキシル基に変換される。ヒドロキシル基は、金属酸化物支持体の表面上におけるヒドロキシル基との反応等、更に反応することが多い。例示的な加水分解性基としては、アルコキシ、アシリオキシ、ハロ、-N(R⁵)₂、又は-NH-Si(R⁵)₃（式中、R⁵は、アルキルである）が挙げられるが、これらに限定されない

。

【0034】

「非加水分解性基」は、大気圧条件下でpH 1～10を有する水と反応し得るシリル基においてケイ素原子に結合している1つ以上の基を指す。これら基は、典型的に、金属酸化物支持体の表面上におけるヒドロキシリル基との反応等の反応を受けない。例示的な非加水分解性基としては、アルキル、アリール、アラルキル、及びアルカリールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

「アルキル」とは、アルカンのラジカルである一価の基を指す。アルキル基は、1～40個の炭素原子を有し得る。アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合10わせであってよい。アルキルが直鎖状であるとき、それは、1～40個の炭素原子、1～30個の炭素原子、1～20個の炭素原子、又は1～10個の炭素原子を有し得る。アルキルが分枝状又は環状であるとき、それは、3～40個の炭素原子、3～30個の炭素原子、3～20個の炭素原子、又は3～10個の炭素原子を有し得る。

【0036】

「アルキレン」とは、アルカンのラジカルである二価の基を指す。アルキレン基は、1～40個の炭素原子を有し得る。アルキレン基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合10わせであってよい。アルキレンが直鎖状であるとき、それは、1～40個の炭素原子、1～30個の炭素原子、1～20個の炭素原子、又は1～10個の炭素原子を有し得る。アルキレンが分枝状又は環状であるとき、それは、3～40個の炭素原子、3～30個の炭素原子、3～20個の炭素原子、又は3～10個の炭素原子を有し得る。

【0037】

「アリール」とは、芳香族炭素環式化合物のラジカルである一価の基を指す。アリール基は、少なくとも1つの芳香族炭素環を有し、芳香族炭素環に連結又は縮合している1～5個の任意の環を有し得る。更なる環は、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合10わせであってよい。アリール基は、通常、5～20個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、アリール基は、フェニルである。

【0038】

「アリーレン」とは、芳香族炭素環式化合物のラジカルである二価の基を指す。アリーレン基は、少なくとも1つの芳香族炭素環を有し、芳香族炭素環に連結又は縮合している1～5個の任意の環を有し得る。更なる環は、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合10わせであってよい。アリール基は、通常、5～20個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、アリーレンは、フェニレンである。

【0039】

「アルコキシ」とは、式：-OR（式中、Rは、上に定義したアルキルである）の一価の基を指す。幾つかの実施形態では、アルコキシは、メトキシ、エトキシ、又はプロポキシである。

【0040】

「フルオロアルキル」とは、少なくとも1つの水素原子がフルオロで置換されたアルキ40ルを指す。

【0041】

「アリールオキシ」は、式：-OAr（式中、Arはアリール基である）の一価の基を指す。

【0042】

「アシルオキシ」とは、式：-O(CO)Ra（式中、Raは、アルキル、アリール、アラルキル又はアルカリールである）の一価の基を指す。幾つかの実施形態では、アシルオキシは、-O(CO)CH₃（アセトキシ）である。

【0043】

「ハロ」とは、ハロゲン原子のラジカルである一価の基を指す。ハロは、フルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨードであってよい。幾つかの実施形態では、ハロは、クロロである50

。

【0044】

「アラルキル」とは、少なくとも1つのアリール基で置換されているアルキル基を指す。アラルキル基は、6~40個の炭素原子を含有する。アラルキル基は、多くの場合、1~20個の炭素原子を有するアルキル基と、5~20個の炭素原子を有するアリール基とを含有する。

【0045】

「アルカリール」とは、少なくとも1つのアルキル基で置換されているアリール基を指す。アラルキル基は、6~40個の炭素原子を含有する。アラルキル基は、多くの場合、5~20個の炭素原子を有するアリール基と、1~20個の炭素原子を有するアルキル基とを含有する。

10

【0046】

「アミノ」とは、式： $-N(R^6)$ （式中、 R^6 は、水素又はアルキルである）の一価の基を指す。

【0047】

特定のシリル含有化合物は、最終湿気表示組成物が急激な色の変化を受けるべき所望の相対湿度に基づいて選択してよい。シリル含有化合物の特徴（疎水性、親水性等）は、一般的に、最終湿気表示組成物が著しい色の変化を示す相対湿度に相関する。1つのシリル含有化合物又は2つ以上のシリル含有化合物の混合物を用いて、固体金属酸化物支持体を修飾したり、湿気表示組成物の色応答を調整したりすることができる。幾つかの実施形態では、シリル含有化合物は、疎水性であってよい。例えば、式(I)の疎水性化合物としては、基 R^1 に加えて任意の非加水分解性基 R^3 が疎水性である化合物が挙げられる。別の例として、式(II)の疎水性化合物としては、基 R^4 に加えて任意の非加水分解性基 R^3 が疎水性である化合物が挙げられる。

20

【0048】

固体金属酸化物支持体に結合し得る例示的なシリル含有化合物としては、アセトキシリメチルシラン、 t -ブチルジメチルクロロシラン、シクロヘキシリメチルジクロロシラン、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン、1,3-ジ- n -ブチルテトラメチルシラザン、ジエトキシジメチルシラン、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン、(ジメチルアミノ)トリメチルシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメチルジクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサンエチルジシラザン、ヘキシルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルジメチルクロロシラン、 n -オクタデシルトリクロロシラン、 n -オクチルトリクロロシラン、 n -オクチルトリエトキシシラン、 n -オクチルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、 n -ブロピルトリクロロシラン、 n -ブロピルトリエトキシシラン、 n -ブロピルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチルジメチルクロロシラン、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、及び1(トリエトキシシリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)-エタンが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0049】

シラン修飾固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体

40

50

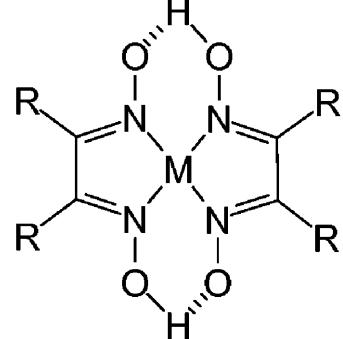
を含む組成物を本明細書に提供する。結合しているとは、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体と固体金属酸化物支持体との間に引力相互作用が存在することを意味する。引力相互作用としては、共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合、水素結合、ファンデルワールス力、静電気力、化学吸着、物理吸着、又はビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を固体金属酸化物支持体に引きつける他の任意の相互作用を挙げることができる。例えば、水不溶性であるか又はわずかに水溶性であるビス(グリオキシム)-遷移金属錯体が固体支持体に結合しているとき、それは、典型的に、水による順次又は持続的にすすぐことによって除去されない。幾つかの実施形態では、引力相互作用としては、水素結合が挙げられる。

【0050】

10

ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体は、遷移金属と錯体を形成する2つのグリオキシム部分を含む。ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体は、一般的に、下記式(I I I) :

【化1】



20

(I I I)

(式中、

Mは、遷移金属であり、

Rは、独立して、エチル及びメチル等のアルキル、フェニル等のアリール、チオフェニル等のチオアリール、並びにピペリジン及びモルホリン等の複素環基を含む群から選択される)で表される構造を有する。

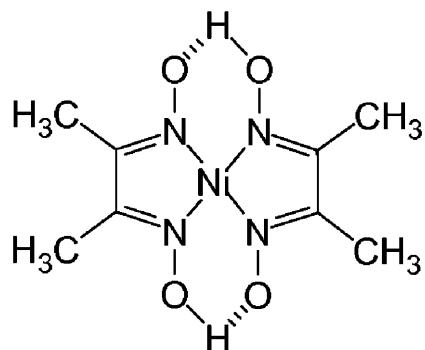
30

【0051】

一般的なグリオキシム部分としては、例えば、ジメチルグリオキシム及びジエチルグリオキシム等のジアルキルグリオキシムが挙げられる。提供される組成物においても有用であり得る一般的なグリオキシムとしては、ジフェニルグリオキシム及びビス(チオフェニル)グリオキシムが挙げられる。更に、モルホリン及びピペリジンをアンチ-クロログリオキシムと反応させて、モルホリングリオキシム及びピペリジングリオキシムを得た。遷移金属イオンは、グリオキシム種のヘテロ原子(例えば、窒素及び酸素)と錯化するので、2つのグリオキシム部分の遷移金属イオンと錯化する能力に干渉しない場合、グリオキシム分子上の他の置換基が有用な組成物であり得ることが想到される。錯化すると、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体は、典型的に、平面正方形構造を有する。幾つかの実施形態では、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体は、ジメチルグリオキシム等のグリオキシム部分と平面正方形配位の錯体を形成することが当業者に周知である、ロジウム、イリジウム、白金、パラジウム、金、ニッケル又は銅のイオンを含むことができる。湿気表示メディアで使用するための例示的なビス(グリオキシム)-遷移金属錯体は、ニッケルジメチルグリオキシムである。例示的なニッケルビス(ジメチルグリオキシム)錯体であるビス-(ジメチルグリオキシマト)ニッケル(I I)の構造は、以下の式(I V)に示される:

40

【化2】



10

(I V)

【0052】

本明細書に記載する組成物の色は、ヒトの目によって、又は分光計若しくは比色計等の測定装置を用いて、目視観測してよい。比色分析の湿気表示センサが曝露される湿気の量は、例えば、反射により分光的に測定することができる。提供される比色分析の湿気表示組成物は固体であるので、色の変化は、その固体の表面で光を反射させ、表面によって吸着される波長の強度損失を測定することにより測定することができる。幾つかの実施形態では、所定の波長における吸光度は、反射分光法用に構成された光学分光システムを用いて測定することができる。この測定に好適な例示的な光学分光システムは、Ocean Optics (Dunedin, FL) から入手可能なモデル Jaz - EL350 である。典型的に、反射強度を測定するときの参照スペクトルとして、白い紙片又は白い粉末からのスペクトルを使用することができる。

20

【0053】

幾つかの実施形態では、460 nm ~ 560 nm の波長範囲の可視分光反射強度及び色を色相として表すことができる。色相は、組成物を配置する環境内の湿気のレベルに定量的に関連し得、本明細書に更に記載する公知の数学的技術を使用して、測定された反射スペクトルを色相に変換することによって決定してもよい。幾つかの実施形態では、湿気表示組成物の色、色相、反射スペクトル、又は透過スペクトルは、湿気表示組成物を配置する環境内の湿気のレベル（湿度又は相対湿度）に定量的に関連する。定量的とは、460 nm ~ 560 nm の波長範囲での反射強度、及び色で表される色相番号が、湿度の量又は相対湿度に対して 1 対 1 の相関関係を有することを意味する。湿気表示組成物を配置する環境は、例えば、湿気表示組成物と接触している面積、体積、及び / 又は雰囲気を含む、湿気表示組成物の周囲の面積又は体積であり得る。幾つかの実施形態では、湿気表示組成物の色、色相、反射スペクトル、又は透過スペクトルは、環境中の湿気のレベル（湿度又は相対湿度）に直接関連する。直接関連するとは、その特性が、湿気表示組成物を配置する環境内の湿気のレベルに関する情報を与えることを意味する。この情報はおおよそのものであってもよく、又は湿気表示組成物を配置する環境内の湿気のレベルに定量的に関連してもよい。色を目視観測して湿気のレベルを決定する幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、様々な湿気条件で異なる色の変化を示す。例えば、湿気表示組成物は、25 % で、30 % の相対湿度では緑色に見え、70 % の相対湿度ではピンク色に見える等、2つの異なるレベルの相対湿度で2つの異なる色を示し得る。

30

【0054】

組成物は、密閉空間又は体積、及び密閉されていない空間又は体積の両方を含む、任意の環境又は空間で湿気表示組成物として使用することができる。例示的な環境としては、密閉容器、包装、部屋等が挙げられる。幾つかの実施形態では、環境内の温度及び圧力条件は均一である。幾つかの実施形態では、環境内の温度及び圧力条件は均一ではない。

40

【0055】

幾つかの実施形態では、本明細書に記載する組成物は、非シラン処理固体金属酸化物支

50

持体に結合しているビス（グリオキシム）-遷移金属錯体に基づく湿気表示組成物と比べて、広い相対湿度応答範囲を示すことができる。幾つかの実施形態では、本明細書に記載するg組成物は、25で相対湿度約50%～約90%の範囲の相対湿度において、色、色相、反射スペクトル、又は透過スペクトルを定量的に変化させる。幾つかの実施形態では、組成物は、25で相対湿度約60%～約80%の範囲の相対湿度において、色、反射スペクトル、又は透過スペクトルを定量的に変化させる。幾つかの実施形態では、組成物は、25で約50%、60%、70%、80%、及び90%の相対湿度において、色、反射スペクトル、又は透過スペクトルを定量的に変化させる。

【0056】

幾つかの実施形態では、比色分析の湿気表示組成物は、不可逆的であってよい。不可逆的とは、組成物を1セットの湿度条件に曝露したとき、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）に関連した元の値を有することを意味する。湿度条件のセットが変化したとき、組成物は、色を変化させて、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）に関連した異なる第2の値をもたらす。また、組成物が湿度条件の初期のセットに戻ったとき、光学スペクトル（又は色相、又は色）は、元の光学スペクトル（又は色相、又は色）には戻らない。

【0057】

幾つかの実施形態では、比色分析の湿気表示組成物は、可逆的であってよい。可逆的とは、組成物を1セットの湿度条件に曝露したとき、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）に関連した元の値を有することを意味する。湿度条件のセットが変化したとき、組成物は、色を変化させて、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）に関連した異なる第2の値をもたらし、最終的に、組成物が湿度条件の初期のセットに戻ったとき、組成物は再び変化し、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）に関連した第3の値をもたらす。得られた第3の値は、ほぼ元の値に戻る。幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、完全な可逆性を示す。このような可逆的湿気表示組成物は、湿度条件の初期のセットに再び曝露されたとき、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）の元の値に実質的に戻る。したがって、完全に可逆的な湿気表示組成物については、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）の第3の値は、特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）の元の値と実質的に等しい。他の実施形態では、湿気表示組成物は、部分的可逆性を示し、即ち、組成物が湿度条件の初期のセットに戻ったとき、得られる特定の光学スペクトル（又は色相、又は色）の第3の値は、第2の値よりも元の値に近い。例えば、固体金属酸化物支持体が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、又はこれらの組み合わせであり、ビス（グリオキシム）-遷移金属錯体が、ニッケル及び2つのジメチルグリオキシム部分を含む（式（II）に示す錯体）ときに、可逆的な湿気表示組成物を形成することができる。

【0058】

幾つかの実施形態では、色の変化は、ヒトの目で容易に検出可能である。これら実施形態では、ヒトの目は、色（又は色相）の元の値と第2の値との間の差、並びに色（又は色相）の第2の値と第3の値との間の差を検出することができる。したがって、幾つかの実施形態では、元の色相番号と第2の色相番号との間の差、又は第2の色相番号と第3の色相番号との間の差が、少なくとも15、幾つかの実施形態では、少なくとも30、幾つかの実施形態では、少なくとも60である。色相番号0～60、又は色相番号300～360等の幾つかの色の範囲においては、より小さな色相差をヒトの眼で検出可能である。色相番号60～300等の他の色の範囲においては、より大きな色相番号の差のみがヒトの眼で検出可能であり得る。色（又は色相）の元の値と第3の値との差は、もし存在する場合、必ずしもヒトの目によって検出可能ではない。

【0059】

上で識別された組成物を使用して、比色分析の湿気表示センサを構築することができる。湿気表示組成物は、他のメディア及び/又は格納デバイスと組み合わせて、マルチメディア構成体にしてもよい。例示的なマルチメディア構成体としては、緩く詰め込まれたインジケータ構成体（例えば、バイアル瓶に収容されている、管に詰め込まれている、又は

10

20

30

40

50

可撓性布地に包まれている粒子又は纖維)、緩い、詰め込まれていないインジケータ構成体(例えば、粒子装填ウェブ等、纖維ウェブ中において物理的に絡み合った湿気表示メディア)、多層構成体(例えば、様々な程度の流体透過性を有し得る追加の材料層の上若しくはその層間のインジケータフィルム、又は格納層の間に挟まれているインジケータ粒子若しくは纖維)、又は部分的に埋め込まれている若しくは封入されている構成体(例えば、接着剤でコーティングされたフィルム又は纖維等、部分的にポリマーに埋め込まれている粒子又は纖維;連結バルク形状、フィルム、又は纖維等の複合体)を挙げができる。また、幾つかの実施形態では、湿気表示メディア粒子又は纖維が、多孔質マトリクスに含有されていてもよい。幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、溶媒中に分散又は溶解していてもよい。

10

【0060】

幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、二次支持体に取り付けられ得る、その上に配置され得る、それに物理的に絡み得る、及び/又は埋め込まれ得る。二次支持体は、一次元(例えば、纖維)、二次元(例えば、紙、ガラス、又はポリマーフィルム等の平面基質)、及び三次元(例えば、纖維網目構造、スポンジ構造)であってもよい。湿気表示組成物は、二次支持体への混合物の物理的吸着によって、又は接着剤(感圧接着剤等)若しくは結合ポリマー(ポリビニルアルコール等)を使用して、二次支持体に取り付けることができる。幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、当該技術分野で公知の従来の方法に従って、カード及びテープの形態の湿気表示センサを作製するために、支持体又は担体材料上に配置され得る。例示的な支持体及び担体材料としては、紙、クラフト紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、又はこれら材料のいずれかの複合体から作製されるものが挙げられる。幾つかの実施形態では、配置された湿気表示組成物の反対側の支持体及び担体材料の面は、フルオロケミカル又はシリコーン等の剥離剤でコーティングされ得る。例示的なテープは、アクリル、ウレタン、及びシリコーンポリマーを含んでもよい。幾つかの実施形態では、センサは、湿気表示組成物が周囲環境と流体連通するよう構造化される。

20

【0061】

幾つかの実施形態では、組成物は、2つの二次支持体の間に挿入され得る。このような場合、二次支持体のうちの1つは、インジケータの色の変化を目視観測することができる程度に十分、可視的に透明であり得る。二次支持体のうちの少なくとも1つは、湿気表示組成物への湿気の移動を可能にするべきである。幾つかの実施形態では、両方の二次支持体が、粒子に対して不浸透性である。

30

【0062】

幾つかの実施形態では、組成物は、キャップを有する透明又は半透明のバイアル瓶又は容器内に収容され得る。キャップは、任意で、粒子に対して不浸透性であるが、フィルタを超える湿気の移動を可能にする、フィルタリング層を含んでよい。

【0063】

また、固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体に基づく湿気インジケータの比色応答を調整する方法も提供する。本方法は、固体金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基をシリル含有化合物と反応させることによって、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体の表面を修飾して、修飾固体金属酸化物支持体を作製する工程と、修飾固体金属酸化物支持体にビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を結合させて、湿気表示組成物を作製する工程とを含み得る。例示的な固体金属酸化物支持体、シリル含有化合物、及びビス(グリオキシム)-遷移金属錯体としては、本明細書に記載するものが挙げられる。固体金属酸化物支持体の表面ヒドロキシル基をシリル含有化合物と反応させることによって、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体の表面を修飾して、修飾固体金属酸化物支持体を作製するための例示的な方法としては、本明細書に記載するものが挙げられる。

40

【0064】

幾つかの実施形態では、湿気表示組成物は、シラン処理されていないことを除いて同じ

50

金属酸化物支持体に結合している同じビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を含む類似の湿気表示組成物について急激な色の変化が生じる相対湿度とは異なる相対湿度で、急激な色の変化を示す。(シラン処理されていないことを除いて同じ金属酸化物支持体に結合している同じビス(グリオキシム)-遷移金属錯体によって示される色又は光学スペクトルの変化に比べたときの)色又は光学スペクトルの変化のシフトは、用いられるシリル含有化合物の種類に依存する。一般的に、シリル含有化合物による金属酸化物支持体の修飾により、シラン処理されていないことを除いて同じ金属酸化物支持体に結合している同じビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を含む類似の湿気表示組成物よりも高い相対湿度で色又は光学スペクトルの変化を示す組成物が得られる。幾つかの実施形態では、シリル含有化合物による金属酸化物支持体の修飾は、典型的に、色の変化する点が、60%超の相対湿度値等、より高い相対湿度値にシフトする。

10

【0065】

湿気を検出する方法も提供される。本方法は、シラン修飾固体金属酸化物支持体と、その支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体とを含む組成物を提供することと、次いで、組成物を湿性雰囲気に曝露することとを含む。提供する方法は、組成物を湿性雰囲気に曝露した後に組成物の色を観察する及び/又は組成物の可視分光反射スペクトルを測定することを更に含む。

【0066】

以下は、本発明の態様に係るビス(グリオキシム)-遷移金属錯体及びそれを用いて作製される湿気インジケータの例示的な実施形態である。

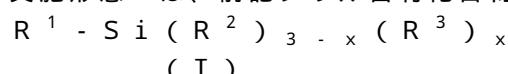
20

【0067】

実施形態1は、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、前記表面ヒドロキシル基とのシラノール結合を通して前記固体金属酸化物支持体に結合しているシリル含有化合物と、前記固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体とを含む組成物である。

【0068】

実施形態2は、前記シリル含有化合物が、下記式(I)：



(式中、

30

R^1 は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリールであり、

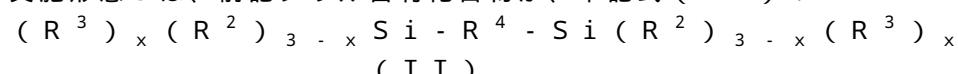
各 R^2 は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

x は、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態1に記載の組成物である。

【0069】

実施形態3は、前記シリル含有化合物が、下記式(II)：



40

(式中、

R^4 は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、

各 R^2 は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

x は、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態1に記載の組成物である。

【0070】

実施形態4は、前記加水分解性基が、アルコキシ、アリールオキシ、アシリルオキシ、ハロ、-N(R⁵)₂、又は-NH-Si(R⁵)₃(式中、R⁵は、アルキルである)である、実施形態2又は3に記載の組成物である。

50

【0071】

実施形態5は、前記非加水分解性基が、アルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリールである、実施形態2～4のいずれか1つに記載の組成物である。

【0072】

実施形態6は、前記シリル含有化合物が、ジエトキシジメチルシラン、ヘキサンエチルジシラザン、n-オクタデシルトリクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチルジメチルクロロシラン、及び(3-アミノプロピル)トリエトキシシランからなる群から選択される、実施形態1～5のいずれか1つに記載の組成物である。

【0073】

実施形態7は、前記支持体の表面ヒドロキシル基の約50%以下が、前記シリル含有化合物に結合している、実施形態1～6のいずれか1つに記載の組成物である。 10

【0074】

実施形態8は、前記固体金属酸化物支持体が、アルミニウム、ケイ素、又はこれらの組み合わせの酸化物を含む、実施形態1～7のいずれか1つに記載の組成物である。

【0075】

実施形態9は、前記固体金属酸化物が、ジルコニウム、チタン、又はこれらの組み合わせの酸化物を含む、実施形態1～8のいずれか1つに記載の組成物である。

【0076】

実施形態10は、前記ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体中の前記遷移金属が、ロジウム、イリジウム、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態1～9のいずれか1つに記載の組成物である。 20

【0077】

実施形態11は、前記ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体が、ビス(ジメチルグリオキシマト)-ニッケル(II)を含む、実施形態1～10のいずれか1つに記載の組成物である。

【0078】

実施形態12は、25で相対湿度約50%～約90%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態1～11のいずれか1つに記載の組成物である。

【0079】

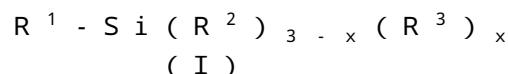
実施形態13は、25で相対湿度約60%～約80%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態1～12のいずれか1つに記載の組成物である。 30

【0080】

実施形態14は、湿気表示組成物を含む、比色分析の相対湿度表示センサであって、前記湿気表示組成物は、表面ヒドロキシル基を有する固体金属酸化物支持体と、前記表面ヒドロキシル基とのシラノール結合を通して前記固体金属酸化物支持体に結合しているシリル含有化合物と、前記固体金属酸化物支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体とを含み、前記センサの光学スペクトルが、前記センサを配置する環境内の相対湿度に従って定量的に変化する、センサである。 40

【0081】

実施形態15は、前記シリル含有化合物が、下記式(I)：



(式中、

R¹は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリール基であり、

各R²は、独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、

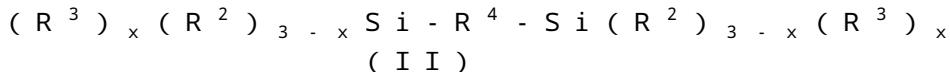
各R³は、独立して、非加水分解性基であり、

xは、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態14に 50

記載のセンサである。

【0082】

実施形態16は、前記シリル含有化合物が、下記式(II)：



(式中、

R^4 は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、

各 R^2 は、独立して、ヒドロキシリ又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

x は、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態14に記載のセンサである。 10

【0083】

実施形態17は、前記加水分解性基が、アルコキシ、アリールオキシ、アシリオキシ、ハロ、-N(R⁵)₂、又は-NH-Si(R⁵)₃(式中、R⁵は、アルキルである)である、実施形態15又は16に記載のセンサである。

【0084】

実施形態18は、前記非加水分解性基が、アルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリールである、実施形態15～17のいずれか1つに記載のセンサである。

【0085】

実施形態19は、前記支持体の表面ヒドロキシリ基の約50%以下が、前記シリル含有化合物に結合している、実施形態14～18のいずれか1つに記載のセンサである。 20

【0086】

実施形態20は、前記固体金属酸化物支持体が、アルミニウム、ケイ素、又はこれらの組み合わせの酸化物を含む、実施形態14～19のいずれか1つに記載のセンサである。

【0087】

実施形態21は、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体が、ビス(ジメチルグリオキシマト)-ニッケル(II)を含む、実施形態14～20のいずれか1つに記載のセンサである。

【0088】

実施形態22は、25で相対湿度約50%～約90%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態14～21のいずれか1つに記載のセンサである。 30

【0089】

実施形態23は、25で相対湿度約60%～約80%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態14～22のいずれか1つに記載のセンサである。

【0090】

実施形態24は、前記湿気表示組成物が、支持体上に沈着する、実施形態14～23のいずれか1つに記載のセンサである。

【0091】

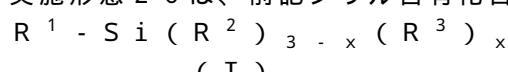
実施形態25は、湿気表示組成物の比色応答を調整する方法であって、

固体金属酸化物支持体の表面ヒドロキシリ基をシリル含有化合物と反応させることによって、前記表面ヒドロキシリ基を有する前記固体金属酸化物支持体の表面を修飾して、修飾固体金属酸化物支持体を作製することと、

前記修飾固体金属酸化物支持体にビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を結合させて、湿気表示組成物を作製することと、を含む、方法である。

【0092】

実施形態26は、前記シリル含有化合物が、下記式(I)：



(式中、

R^1 は、アルキル、フルオロアルキル、アミノ基で置換されたアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリール基であり、

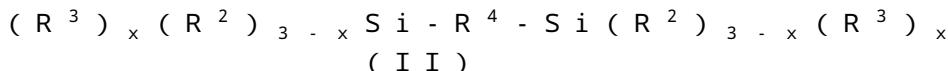
各 R^2 は、独立して、ヒドロキシリル又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

\times は、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態25に記載の方法である。

【0093】

実施形態27は、前記シリル含有化合物が、下記式(I1) :



(式中、

R^4 は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせであり、

各 R^2 は、独立して、ヒドロキシリル又は加水分解性基であり、

各 R^3 は、独立して、非加水分解性基であり、

\times は、0、1、又は2に等しい整数である)で表される化合物である、実施形態25に記載の方法である。

【0094】

実施形態28は、前記加水分解性基が、アルコキシ、アリールオキシ、アシリオキシ、ハロ、-N(R⁵)₂、又は-NH-Si(R⁵)₃(式中、R⁵は、アルキルである)である、実施形態26又は27に記載の方法である。 20

【0095】

実施形態29は、前記非加水分解性基が、アルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリールである、実施形態26~28のいずれか1つに記載の方法である。

【0096】

実施形態30は、前記支持体の表面ヒドロキシリル基の約50%以下が、前記シリル含有化合物に結合している、実施形態25~29のいずれか1つに記載の方法である。

【0097】

実施形態31は、前記固体金属酸化物支持体が、アルミニウム、ケイ素、又はこれらの組み合わせの酸化物を含む、実施形態25~30のいずれか1つに記載の方法である。 30

【0098】

実施形態32は、前記固体金属酸化物支持体が、ジルコニウム、チタン、又はこれらの組み合わせの酸化物を含む、実施形態25~31のいずれか1つに記載の方法である。

【0099】

実施形態33は、ビス(グリオキシム)-遷移金属錯体が、ビス(ジメチルグリオキシマト)-ニッケル(I1)を含む、実施形態25~32のいずれか1つに記載の方法である。

【0100】

実施形態34は、前記湿気表示組成物が、25で相対湿度約50%~約90%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態25~33のいずれか1つに記載の方法である。 40

【0101】

実施形態35は、前記湿気表示組成物が、25で相対湿度約60%~約80%の範囲の相対湿度にて、光学スペクトルを定量的に変化させる、実施形態25~34のいずれか1つに記載の方法である。

【0102】

実施形態36は、シラン修飾固体金属酸化物支持体及び前記支持体に結合しているビス(グリオキシム)-遷移金属錯体を含む組成物を提供する工程と、前記組成物を湿性雰囲気に曝露する工程と、前記湿性雰囲気内の湿気のレベルを決定する工程とを含む、湿気を検出する方法である。 50

【0103】

実施形態37は、前記湿気のレベルの決定が、前記組成物を湿性雰囲気に曝露した後に、前記組成物の色を目視観測することを含む、実施形態36に記載の方法である。

【0104】

実施形態38は、前記湿気のレベルの決定が、前記組成物を湿性雰囲気に曝露した後に、前記組成物の可視分光反射スペクトルを測定することを含む、実施形態36又は37に記載の方法である。

【0105】

実施形態39は、実施形態1～13のいずれか1つに記載の組成物を含む、比色分析の湿気表示カードである。

10

【0106】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0107】

全ての割合及び比は、特に明記されていない限り重量基準である。

【0108】

組成物は、これら実施例では、遷移金属／(ビス)グリオキシム／固体金属酸化物支持体(例えば、 Ni^{2+} ／ジメチルグリオキシム／ SiO_2 マイクロビーズ)として示される。金属酸化物支持体をシリル含有基で修飾したとき、組成物が、遷移金属／(ビス)グリオキシム／修飾剤-固体金属酸化物支持体(例えば、 Ni^{2+} ／ジメチルグリオキシム／DEDMs修飾 SiO_2 マイクロビーズ)として示されるように、修飾剤が含まれる。本明細書で使用するとき、「アルミナ球体」は、「アルミナビーズ」と称されることもある。用語「ビーズ」及び「マイクロビーズ」は、互換的に用いられる。

20

【0109】

これら実施例で使用されるとき、相対湿度のレベルの各変化は、特別の定めのない限り、10%ずつ増加する段階変化を示す。

【0110】

試験方法及び準備方法

30

湿度制御空気

試験アセンブリを使用して、加湿空気を加湿し混合チャンバに送達し、そこで、乾燥空気と混合し、実施例に詳述する%の相対湿度(%RH)の段階変化に制御された加湿空気を提供した。制御された湿度空気(%RH ± 1%)を試験チャンバに送達し、そこで、湿気表示組成物を試験した。

【0111】

加熱／冷却サーチュレータ(VWR製のモデル1160S)で、35.5又は29に制御した、500mLの三つ口水ジャケット付丸底フラスコ内で空気を加湿した。フラスコは、約250mLの蒸留水を収容していた。乾燥空気を流量計からの管を通してフラスコの入口に流し、水を蒸発させた。中間口に温度計を取り付けた。フラスコの出口を、管によって、混合チャンバとしての役割を果たす三つ口フラスコの入口に接続した。乾燥空気を混合チャンバに流し、試験のために所望の相対湿度になるまで湿気のある空気と混合した。次いで、加湿空気を試験チャンバに流した。ガス流量調節器(Matheson(Basking Ridge, NJ))を使用して、装置を通る空気の流れの流量を、約7.5リットル/分で制御した。系全体を通してTEFLON(商標)の管を用いた。湿度及び温度を、湿度計(iTHX-M湿度計、Omega Engineering Inc. (Stamford, CT))でモニタ及び記録した。測定された温度は、通常、約23 ± 0.7であった。

40

【0112】

チャンバを形成するために中心に2.5cm × 7.5cmの切り抜きを有する、2枚の

50

ゴムシート(約7.5cm×10cm×0.7cm)によって分離されている、2枚のガラスプレート(約7.5cm×10cm)を用いて試験チャンバを準備した。チャンバの一端におけるトップガラスプレート上の0.6cmの開口部を使用して、制御された湿度空気を試験チャンバに送達し、チャンバの他端における第2の0.6cmの開口部から湿度計に空気を流した。

【0113】

試験用のインジケータテープの調製

組成物(例えば、 Ni^{2+} /ジメチルグリオキシム / SiO_2 マイクロビーズ、 Ni^{2+} /ジメチルグリオキシム / DEDM 修飾 SiO_2 マイクロビーズ等)を、インジケータテープの形態で光電子的測定値について試験した。#1ワットマン濾紙の1cm×1cmの正方形片上に約20mgの湿気表示組成物を置くことによって、テープを調製した。湿気表示組成物を、透明な接着テープ(Scootch(登録商標)Premium Transparent Filmテープ600 Clear(3M Company St. Paul, MN))の1cm×3cmのストリップで覆い、紙の外縁をテープで密閉して湿気表示組成物を封入し、インジケータテープを形成した。取り扱いを容易にするために、テープの露出している接着部分をプラスチックフィルムで覆った。チャンバに流れ込む制御された湿度空気が、透過性濾紙を通して湿気表示組成物と接触するように、紙側がチャンバの内側の方に向き且つテープ側がトップガラスプレートに接触した状態で、トップゴムシート上の開口部を通してインジケータテープを吊るした。

【0114】

湿気表示組成物(ビーズ)の試験

湿気表示組成物(例えば、 Ni^{2+} /ジメチルグリオキシム / Al_2O_3 ビーズ、 Ni^{2+} /ジメチルグリオキシム / HDMS 修飾 Al_2O_3 ビーズ等)を、透明接着テープを用いることなく、試験チャンバ内の#1ワットマン濾紙とトップガラスプレートとの間に吊るした。1cm×4cmの紙片に切断し、ビーズを保持するように細工した濾紙を、試験チャンバのトップゴムシート上の開口部を通して吊るした。チャンバに流れ込む制御された湿度空気は、透過性濾紙を通して湿気表示組成物に接触していた。

【0115】

光電子的測定方法

湿気表示組成物の色の変化を分光システムを用いて観察した。反射光学プローブ(モデルQR400-7-UV-VIS、Ocean Optics(Dunedin, FL)から入手)の一端を光源(モデルHL-2000-FHSA、Ocean Optics)に接続し、他端を分光計(Jazz-EL350、Ocean Optics)に接続した。プローブを試験チャンバ内の湿気表示組成物の上方に配置して、反射スペクトルを測定した。白色アルミナマイクロビーズ(AG(商標)7、100~200メッシュマイクロビーズ、BioRad Laboratories)由来のスペクトルを反射強度の参照スペクトルとして測定した。スペクトルの波長範囲は、340.58nm~1031.1nmであった。各%RH試験条件について反射強度(%)対波長のプロットを作成した。

【0116】

得られた反射スペクトルを、以下の通り、色、即ち、RGB色空間に変換した。測定された反射スペクトルから、CIE 1931 2°標準観測者ファンクションに一致する色を用いて、国際照明委員会(又は「CIE」)XYZ色空間を構築した。CIE XYZ色空間を、National Television System Committee(NTSC)色空間色度座標($x_R = 0.67$, $y_R = 0.33$, $x_G = 0.21$, $y_G = 0.71$, $x_B = 0.14$, $y_B = 0.08$)を用いて、NTSC RGB空間に線形変換した。次いで、色の主要特性の1つである色相をRGB値から計算した。上に定義した通り、色相は、刺激が、赤、緑、及び青として説明される刺激と類似しているか又は異なると記載することができる度合いである。色は、0度~360度の色相環内の位置(色相)と相關させることができる。0度における色は、360度における色と等しい。

色が10度から350度に変化したとき、350度は、連続的な色の変化を示すために-10度(=350~360)として提示される。全ての数学的処理は、カスタマイズされたLABVIEWプログラム(National Instruments(Austin, Texas)から入手可能なソフトウェア)により行った。スペクトルから色相への変換は、既知の色相を有する色印刷紙からスペクトルを測定し、スペクトルから色相を算出し、スペクトルから得られた色相を色印刷紙の既知の色相と比較することにより確認した。スペクトルから得られた色相は、色印刷紙の既知の色相と一致していた。

【0117】

23 における制御された湿度のレベル及び対応する反射スペクトルを、10秒間毎に同時に取得した。反射スペクトルから得られた色相が特定の値で安定化した、即ち、それ以上変化しなくなった場合、段階的に次の湿度のレベルを適用した。 10

【0118】

材料

- ・酢酸 - BDH / VWR International (West Chester, PA) から入手した氷酢酸の希釈により調製した、酢酸の0.01M水溶液を指す。

- ・アルミナマイクロビーズ(Al_2O_3 マイクロビーズ) - 商品名AG7としてBio Rad Laboratories(Berkeley, CA)から市販されている中性非酸性アルミナマイクロビーズ(100~200メッシュ)を指す。

- ・アルミナ球体(Al_2O_3 球体又は「tonerde kugeln」) - 直径1.78mm及び表面積 $207\text{ m}^2/\text{g}$ であり、Sasol Germany GmbHから1.8/210球体として市販されているアルミナ球体を指す。 20

- ・APTS - Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手した(アミノプロピル)トリエトキシシランを指す。

- ・KOH水溶液 - BDH / VWR International (West Chester, PA) から入手した水酸化カリウム(KOH)を用いて調製した1M水酸化カリウム溶液を指す。

- ・塩基性ジメチルグリオキシム溶液 - 0.12gのジメチルグリオキシムと、11.56gのKOH水溶液と、28.32gの脱イオン水とを混合することによって調製した溶液を指す。

- ・DEDMs - Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手したジエトキシジメチルシランを指す。 30

- ・DI水 - 脱イオン水を指す。

- ・ジメチルグリオキシムは、Mallinckrodt (New York, NY) から入手した。

- ・HMDS - Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手したヘキサメチルジシラザンを指す。

- ・酢酸ニッケル溶液 - 脱イオン水に溶解している酢酸ニッケルの5重量パーセント(wt%)溶液を指す。酢酸ニッケル四水和物($\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)は、EM Science (Gibbstown, NJ) から入手した。OTS - Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手したn-オクタデシルトリクロロシランを指す。 40

- ・PFODMs - Lancaster (Pelham, NH) から入手した1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチルジメチルクロロシランを指す。

- ・トルエンは、EMD (Gibbstown, NJ) から入手した。

- ・シリカマイクロビーズ(SiO_2 マイクロビーズ) - 商品名SILICA GEL 60としてAlfa Aesar (Ward Hill, MA) から市販されている $500 \sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する150~230メッシュのシリカマイクロビーズを指す。

【0119】

予備実施例P1(Ni^{2+} / ジメチルグリオキシム / SiO_2 マイクロビーズ)

シリカマイクロビーズ(3.57g)をフラスコ内の酢酸ニッケル溶液(11.08g)に添加し、12分間かき混ぜてニッケルをシリカ基材の表面上に吸着/含浸させた。次いで、125mmのブフナー漏斗内の#5ワットマン濾紙で混合物を真空濾過し、D1水で2回洗浄した。マイクロビーズをバイアル瓶に入れ、塩基性ジメチルグリオキシム溶液(17.6g)を添加した。マイクロビーズの色は、白色からピンク色に速やかに変化し、上清はピンク色であった。固体を、数回D1水で洗浄及びデカントして、ニッケルジメチルグリオキシム残渣を除去した。溶液の表面上に形成されたニッケルジメチルグリオキシムの膜を取り除いた。次いで、洗浄及び濾過したマイクロビーズをガラスベトリ皿に移し、空气中で110°のオーブンにて1~2時間乾燥させた。乾燥したNi²⁺/ジメチルグリオキシム/SiO₂マイクロビーズは、緑-黄色であった。

10

【0120】

0%から90%まで10%ずつRHを増加させて、Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/SiO₂マイクロビーズについて、上記光電子的測定方法に従って反射スペクトルを測定した。30分間色相の変化がそれ以上検出されなくなるまで、各相対湿度のレベルでマイクロビーズを保持した。スペクトルから得られたデータを、図1Aに示す通り色相対時間(分)のグラフに変換し、図1Bに示す通り相対湿度(%)対時間のグラフと相関させた。

【0121】

実施例1-Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/DEDM斯修飾SiO₂マイクロビーズ
DEDM斯(0.53g)を酢酸溶液(25.07g)に添加して、約2.07重量%のDEDM斯を有するエマルションを形成した。エマルションをボステックスで混合し、約3分間かき混ぜたところ、無色透明な溶液になった。シリカマイクロビーズ(2.52g)を添加し、5分間手で混合し、次いで、D1水で3回洗浄及びデカントした。ブフナー漏斗にて#5ワットマン濾紙を通してビーズを真空濾過し、フィルタ上で数回更に洗浄した後、110°のオーブン内で10分間ガラスベトリ皿上にて乾燥させた。

20

【0122】

乾燥したマイクロビーズを室温に冷却し、次いで、5.08gの酢酸ニッケル溶液に10分間浸漬した。混合物の粘度は増大したが、手で混合可能であった。次いで、ビーズをD1水で3回洗浄及びデカントしてビーズの表面上の過剰な溶液を除去し、ブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、フィルタ上においてD1水で数回洗浄した。濡れた状態のビーズを大きなガラスジャーに移し、10.15gの塩基性ジメチルグリオキシム溶液を素早く添加し、60秒間混合した。次いで、ビーズを、D1水で数回十分に洗浄及びデカントした。濡れた状態のビーズを空气中で110°にて2時間、ガラスベトリ皿において乾燥させた。得られた乾燥Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/DEDM斯修飾SiO₂マイクロビーズは、薄黄色であった。

30

【0123】

実施例2(Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/PFODMS修飾SiO₂マイクロビーズ)

シリカマイクロビーズ(1.9956g)をPFODMSの1% v/vトルエン溶液4mLに浸漬し、5分間穏やかに振盪した。次いで、PFODMS修飾マイクロビーズをトルエン及びD1水ですすぎ、ブフナー漏斗において#1ワットマン濾紙で濾過した。ビーズを110°のオーブンで30分間乾燥させ、冷却したマイクロビーズをバイアル瓶に移した。

40

【0124】

酢酸ニッケル溶液(10.10g)をPFODMS修飾シリカマイクロビーズ(~1.39g)に添加した。溶液を添加した直後、ビーズは塊になり、溶液の表面に浮かび、速やかに緑色になった。混合物を手でかき混ぜたところ、ビーズは、バイアル瓶の底に沈降した。混合物をかき混ぜ、数回ボルテックスで混合し、次いで、10分間室温で放置し、次いで、デカントした。マイクロビーズをD1水で3回洗浄及びデカントし、次いで、漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過した。マイクロビーズをフィルタ上で再度洗浄

50

した。ビーズを慎重にバイアル瓶に移し、5.58 g の塩基性ジメチルグリオキシム溶液を添加した。固体が沈降した後、混合物をデカントし、固体を3回D I水で洗浄及びデカントして、残渣の大部分を除去した。マイクロビーズが底に沈降した後、紙タオルをバイアル瓶に挿入して、マイクロビーズの上方の水に浮かんでいる残りの残渣を除去した。次いで、マイクロビーズをブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、次いで、フィルタ上においてD I水で十分洗浄した。フィルタ漏斗における洗浄水の表面上の任意の残渣を表面から取り除いた。明るいピンク色のマイクロビーズをガラスベトリ皿に移し、空気中で110 °Cにて60分間乾燥させた。得られた乾燥Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/PFODMS修飾SiO₂マイクロビーズは、緑-黄色であった。

【0125】

10

実施例3(Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/OTS修飾SiO₂マイクロビーズ)
シリカマイクロビーズ(1.9983 g)をOTSの1% v/vトルエン溶液4 mLに浸漬し、5分間混合した後、トルエン及びD I水ですすいだ。処理したビーズを漏斗における#1ワットマン濾紙で濾過し、110 °Cで30分間乾燥させた。酢酸ニッケル溶液(5.09 g)をバイアル瓶内の乾燥したOTS修飾シリカマイクロビーズ(1.51 g)に添加し、混合物を10分間室温で混合した。ビーズを3回D I水で洗浄及びデカントして、塩基性ジメチルグリオキシム溶液(5.30 g)を直接、速やかに添加する前に、ビーズの表面上の過剰な溶液を除去した。混合物を60秒間混合した後、ビーズを数回洗浄/デカントして、残渣及びピンク色の溶液を除去した。次いで、混合物を#5ワットマン濾紙で真空濾過した。次いで、ビーズをガラスベトリ皿に移し、空気中で110 °Cにて60分間乾燥させた。得られたNi²⁺/ジメチルグリオキシム/OTS修飾SiO₂マイクロビーズは、緑-黄色であった。

20

【0126】

比較例1及び実施例4~6(インジケータテープ)

それぞれ、実施例P1及び実施例1~3の湿気表示組成物を用いて、上記の通り比較例1及び実施例4~6のインジケータテープを調製し、試験した。

【0127】

30

比較例1及び実施例4~6のインジケータテープについて反射スペクトルを測定し、光電子的測定方法において上記の通り色相に変換した。図2は、様々な相対湿度のレベルにおける未修飾シリカマイクロビーズ(比較例1)及び修飾シリカマイクロビーズ(実施例4~6; DE DMS修飾シリカ、OTS修飾シリカ、及びPFODMS修飾シリカ)の色相の変化を示す。未修飾シリカと比べて修飾シリカマイクロビーズでは、著しい色の変化を示す相対湿度がより高い%RHレベルにシフトした。

【0128】

表1は、反射スペクトルから得られた、RGBで表す色を示す。表1のデータは、DE DMS修飾、PFODMS修飾、及びOTS修飾シリカの著しい色の変化が、それぞれ、60~70%、70~80%、及び80%のRHレベルで生じたことを示す。表1は、修飾シリカの色の変化が、シリカ表面上の疎水性シリル基によって付与される疎水性に起因して、比較例1の未修飾シリカマイクロビーズ(実施例P1のビーズ)よりも高い%RHレベルにシフトできることを示す。

40

【0129】

【表1】

表1

実施例	インジケータ 組成物	様々な相対湿度における色								
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
CE1	Ex P1	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	黄	オレンジ- ピンク	ピンク	ピンク
4	Ex 1	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	ピンク	ピンク
5	Ex 2	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	オレンジ- ピンク	ピンク
6	Ex 3	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	緑-黄	黄	ピンク

10

【0130】

実施例7 (Ni²⁺ / ジメチルグリオキシム / APTS修飾SiO₂マイクロビーズ)
酢酸溶液(24.61g)をガラスバイアル瓶内のAPTS(0.75g)に添加したところ、直ぐに曇った溶液が形成された。1~2分間ボルテックスで混合した後、溶液の曇りが少なくなった。シリカマイクロビーズ(2.50g)を溶液に添加し、手及びボルテックスによって5分間混合した。次いで、ビーズを3回40mLのDI水で洗浄及びデカントし、次いで、ブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過した。マイクロビーズをフィルタ上において水で洗浄し、ガラスペトリ皿に移し、空気中で110のオーブン内にて10分間乾燥させた。冷却したマイクロビーズをバイアル瓶に回収した。

20

【0131】

酢酸ニッケル溶液(~10g)をAPTS修飾シリカゲル(~2.83g)に添加した。ビーズは速やかに緑色になり、手でかき混ぜた状態でバイアル瓶の底に沈降した。混合物をかき混ぜ、数回ボルテックスで混合し、次いで、10分間室温で放置した。ビーズを3回DI水で洗浄及びデカントした後、漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、次いで、フィルタ上においてDI水で更に洗浄した。次いで、ビーズをバイアル瓶に移し、10.76gの塩基性ジメチルグリオキシム溶液を添加した。ビーズは、直ぐに赤色に変化し、同時に、溶液中に赤色の残渣が形成された。溶液は、濃い色であるようには見えなかつた。マイクロビーズを3回DI水で洗浄及びデカントして、残渣の大部分を除去した。表面における任意の残渣を、マイクロビーズが沈降した後のバイアル瓶に挿入した紙タオルで除去した。次いで、固体をブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、フィルタ上において更なるDI水で十分洗浄した。浮いている/懸濁している残渣を、濾過中に洗浄の表面から取り除いた。次いで、ビーズを慎重にガラスペトリ皿に移し、110で60分間乾燥させ、バイアル瓶に回収した。乾燥Ni²⁺ / ジメチルグリオキシム / APTS修飾SiO₂マイクロビーズは、黄-緑色であった。

30

【0132】

実施例8 (Ni²⁺ / ジメチルグリオキシム / APTS - DEDMS修飾SiO₂マイクロビーズ)
0.50gのDEDMSと0.76gのAPTSとを混合することによって、透明な溶液を調製した。24.79gの酢酸を添加した直後に、曇った溶液が形成された。溶液は、3~4分間ボルテックスで混合した後、曇りが少なくなった。4倍の倍率のルーペでみたとき、得られた曇った溶液中には、知覚可能なエマルジョン滴は存在しなかつた。シリカマイクロビーズ(2.50g)を溶液に添加し、手及びボルテックスによって5分間混合した。次いで、マイクロビーズを40mLのDI水で3回洗浄及びデカントし、次いで、ブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、次いで、フィルタ上においてDI水で更に洗浄した。次いで、ビーズをガラスペトリ皿に移し、空気中で110のオーブン内で10分間乾燥させた。冷却したビーズをバイアル瓶に回収した。

40

【0133】

約10gの酢酸ニッケル溶液をDEDMS-APTS修飾シリカマイクロビーズ(~2.93g)に添加した。ビーズは、最初に塊になり、溶液の表面に浮かんだ。ボルテックスで混合した後、塊は壊れ、ビーズは、バラバラのまま、バイアル瓶の底に沈降した。混

50

合物をかき混ぜ、数回ボルテックスで混合し、次いで、10分間室温で沈降させた。次いで、ビーズを3回D I水で洗浄及びデカントし、次いで、ブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過し、次いで、フィルタ上においてD I水で更に洗浄した。マイクロビーズを慎重にバイアル瓶に移し、10.76gの塩基性ジメチルグリオキシム溶液を添加した。マイクロビーズは、直ぐに赤色に変化し、同時に溶液中で赤色の固体残渣が形成された。溶液は、濃い色であるように見えなかった。ビーズを3回D I水で洗浄及びデカントして、残渣の大部分を除去した。溶液中の残りの残渣を、マイクロビーズ上方の水に挿入した紙タオルで除去した。次いで、洗浄したマイクロビーズをガラスベトリ皿に移し、110で60分間乾燥させ、冷えたらバイアル瓶に回収した。乾燥Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/APTS-DEDMS修飾SiO₂マイクロビーズは、黄-緑色であった。

【0134】

実施例9～10（インジケータテープ）

それぞれ、実施例9及び10のために、実施例7及び8の湿気表示組成物を用いて上記の通りインジケータテープを調製した。上記の通り、比較例1並びに実施例4、9、及び10のインジケータテープの反射スペクトルを測定し、色相に変換した。図3は、比較例1並びに実施例4、9、及び10についてのRHの変化に伴う色相値の変化を示す。色相値の著しい変化が生じるRH値は、湿気表示組成物の著しい色の変化が生じる範囲と対応していた。APTS修飾湿気表示組成物（実施例9）についての著しい色の変化が生じるRHは、未修飾湿気表示組成物（比較例1）よりも低いRH値にシフトした。親水性及び疎水性シラン（それぞれ、APTS及びDEDMS）で修飾された湿気表示組成物の組み合わせから調製したインジケータテープ（実施例10）は、DEDMS修飾湿気表示組成物（実施例4）よりも高い湿度のレベルではそれほど変化を示さなかった。

【0135】

予備実施例P2（Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/Al₂O₃ビーズ）

アルミナ球体（20.08g）をガラスジャー内の酢酸ニッケル溶液（40.02g）に添加した。ジャーを室温で12時間回転させた。混合物をデカントし、次いで、125mmのブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙で真空濾過した。100mLのD I水を紙上のビーズに添加することによって、ビーズを2回洗浄した。次いで、ビーズを大きなガラスベトリ皿に移し、110のオープン内にて大きなガラスベトリ皿で15分間乾燥させた。

【0136】

オープンから取り出して20秒間以内に、温かい球体を塩基性ジメチルグリオキシム溶液（40.00g）に直接添加した。手で2分間混合した後、混合物を125mmのブフナー漏斗において#5ワットマン濾紙上にデカントした。混合物の残りを濾紙で真空濾過した。更に100mLのD I水を2回添加して、紙上のビーズを洗浄した。洗浄水の表面上の任意の残渣をティッシュで取り除いた。次いで、濃いピンクの均一な色のビーズをガラスベトリ皿に移し、空气中で110にて90分間乾燥させた（60分間乾燥させた後1回混合した）。乾燥Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/Al₂O₃ビーズ（18.90g）は、黄色～濃黄色であった。

【0137】

実施例11（Ni²⁺/ジメチルグリオキシム/H D M S修飾Al₂O₃ビーズ）

アルミナビーズ（3.11g）を空气中で1時間110のオープンで乾燥させた。ビーズを小さなポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ライナーカップに入れ、より小さなアルミナカップをそのライナーカップ内の球体上に置いた。H M D S（0.38g）をより小さなカップに添加し、PTFEの蓋をライナーカップ上に固定した。PTFEアセンブリを慎重にステンレススチール製オートクレーブ反応器（モデル4749General Purpose Acid Digestion Vessel、容量23mL、Parr Instruments）に入れ、それを固定し、110で保持されたオープン内に16時間入れた。次いで、開ける前に数時間、ドラフト内に反応器を放置して

10

20

30

40

50

室温に冷却した。ビーズをガラスベトリ皿に移し、空気中で 110 °C にて 5 分間加熱した。

【0138】

H D M S 修飾ビーズ (3.26 g) を約 14 分間 8.16 g の酢酸ニッケル溶液に浸漬した。次いで、ビーズを D I 水による洗浄 / デカントのサイクルによって十分に洗浄して、残留ニッケル溶液の大部分を除去した。塩基性ジメチルグリオキシム溶液 (5.10 g) を濡れた状態のビーズに添加し、混合物を 60 秒間混合した後、ビーズを数回 D I 水で十分に洗浄し、デカントして、ビーズ及び溶液の表面からピンク / 赤色の残渣を除去した。次いで、洗浄したビーズを空気中で 110 °C にて 2.5 時間乾燥させた。Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / H D M S 修飾 A₁₂O₃ ビーズは、緑 - 黄色であった。

10

【0139】

上記湿気表示組成物の試験に従って実施例 P 2 及び実施例 11 の湿気表示組成物の反射スペクトルを測定し、色相に変換した。図 4 は、50 ~ 60 % RH で生じた未修飾アルミナ湿気表示ビーズ (実施例 P 2) の著しい色相の変化を示す。Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / H M D S 修飾 A₁₂O₃ ビーズは、70 ~ 80 % RH において色相値の著しい変化を示した。

【0140】

実施例 13 (湿気表示カード)

モニタすべき相対湿度に曝露したときに色の変化を示すように選択した湿気表示組成物を用いて、湿気表示カードを調製した。概念を説明するために、以下の通り湿気表示組成物を用いて上記の通りインジケータテープを調製した: テープ I - Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / A P T S 修飾 SiO₂ マイクロビーズ (実施例 7) ; テープ I I - Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / SiO₂ マイクロビーズ (実施例 P 1) ; テープ I I I - Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / D E D M S 修飾 SiO₂ マイクロビーズ (実施例 1) ; 及びテープ I V - Ni²⁺ / デジメチルグリオキシム / O T S 修飾 SiO₂ マイクロビーズ (実施例 3)。テープが 10 % ずつ増大する 0 % ~ 90 % の同じ % RH レベルに同時に曝露されるように、試験チャンバ内でテープ I からテープ I V の順にインジケータテープを互いに隣接して配置して、アレイを形成した。まず、インジケータテープを 0 % RH に 30 分間曝露した。色の変化が生じなかったので、デジタルカメラ (Canon Power Shot SD 960 IS、マクロモード) を用いてデジタル画像を撮影し、% RH を次のレベルに増大させた。30 分間、インジケータテープのいずれにも色の変化が生じなかった場合、デジタル画像を撮影し、% RH を増大させた。色の変化が生じた場合、30 分間それ以上変化が観察されなくなるまで、その % RH レベルでインジケータテープを保持した。曝露期間は、30 分間 ~ 60 分間であった。各 % RH レベルで撮影したデジタル画像をマージして、様々な % RH における色の変化を示すためのアレイの画像を作製した。アレイは、表 2 に示す通り、それぞれ、テープ I ~ I V について 50 %、60 %、70 %、及び 80 % RH の湿度に対する曝露を比色的に示した。

20

【0141】

【表 2】

表 2

テープ	様々な相対湿度のレベルにおける色									
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
I	黄 - 緑	黄 - 緑	黄 - 緑	黄 - 緑	黄	黄	オレンジ - ピンク	オレンジ - ピンク	ピンク	ピンク
II	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	黄	オレンジ - ピンク	ピンク	ピンク	ピンク
III	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	黄	ピンク	ピンク	ピンク
IV	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	緑 - 黄	黄	ピンク	ピンク

30

【0142】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な改変及び変更が当業者に

40

50

は明らかとなるであろう。本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではない点、また、こうした実施例及び実施形態はあくまで例示を目的として示されるにすぎないのであって、本発明の範囲は本明細書において以下に記載する「特許請求の範囲」によってのみ限定されるものである点は理解すべきである。本開示で引用した全ての参考文献は、参照によってその全てが本明細書に組み込まれる。

【図 1 A】

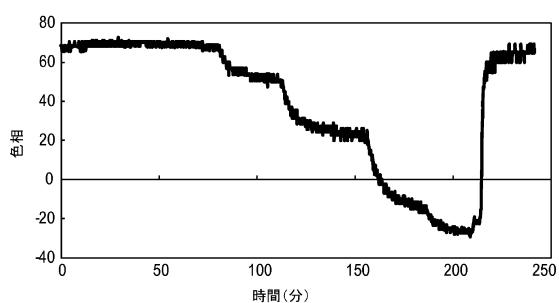


FIG. 1A

【図 1 B】

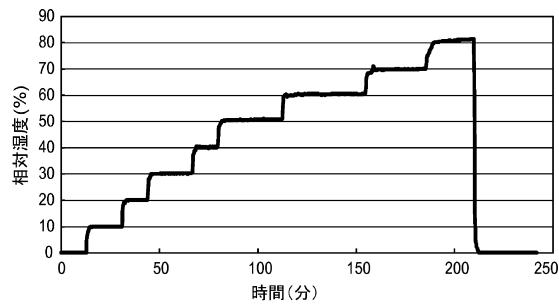


FIG. 1B

【図2】

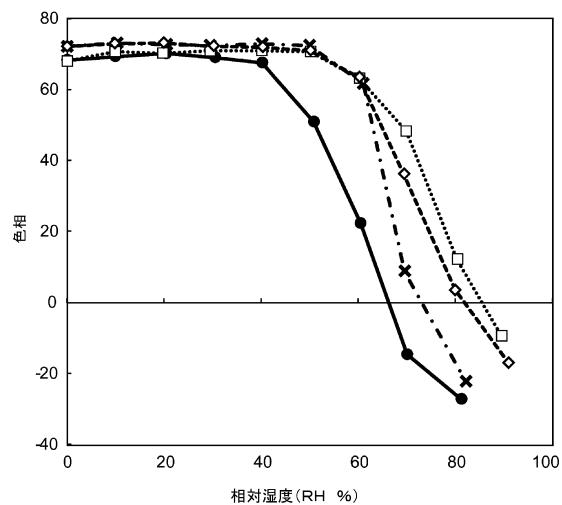


FIG. 2

【図3】

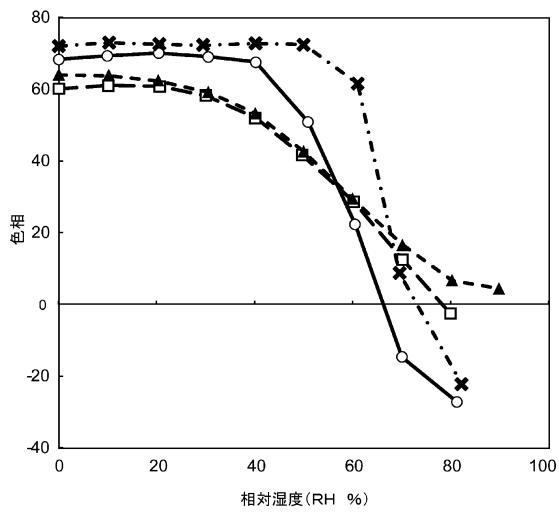


FIG. 3

【図4】

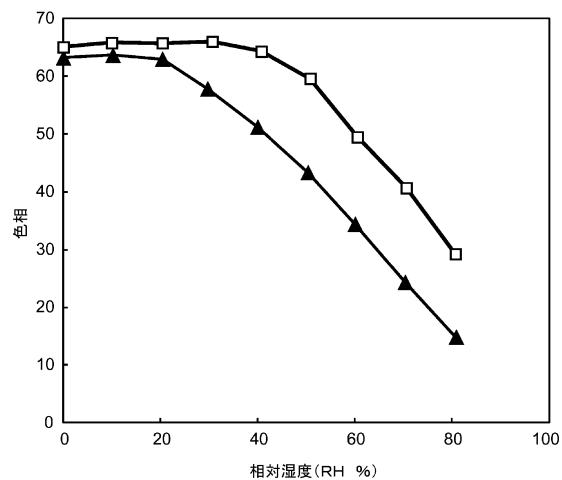


FIG. 4

フロントページの続き

(72)発明者 カン， ミュンチャン

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 ハジメ， エヴァン クーン ルン ユウジ

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

審査官 手島 理

(56)参考文献 國際公開第2004/099754 (WO, A1)

米国特許出願公開第2011/0076416 (US, A1)

米国特許出願公開第2008/0163673 (US, A1)

特開2007-322345 (JP, A)

欧州特許出願公開第1213583 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193

C01F 1/00 - 17/00

G01N 21/75 - 21/83