

公告本

320640

951-2612TA

申請日期	84. 12. 8.
案 號	84113099
類 別	Invent Cl ⁶ 08F 7/22, B01J 7/22

A4
C4

320640

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	高吸放濕性微粒子及其製法
	英 文	HIGH MOISTURE ADSORPTIVE AND DESORPTIVE FINE PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、發明 人	姓 名	1. 田中孝二 2. 山本葉子
	國 籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 岡山縣岡山市益野町432-9 2. 岡山縣岡山市金岡東町3丁目1番10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本益克斯隆工業股份有限公司 (日本エクスラン工業株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪市北區堂島浜二丁目2番8號
	代 表 人 姓 名	三宅 隆

裝

訂

線

320640

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
1994年12月13日 特 願 平 6-333141 號

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明之背景

1. 本發明之領域

本發明乃有關能吸濕及放濕反覆可逆使用之吸放濕微粒子。

2. 以往技藝之說明

普通由空氣中除濕之方法是利用吸濕劑，如氯化鋰，氯化鈣，氯化鎂及五氧化二磷，雖然其可吸收大量的水，但因會潮解，所以也有些缺點。亦即吸濕後會變成液體，引起污染，不易模塑及再生。其他的吸濕劑（例如矽膠，沸石，硫酸鈉，活性礬土及活性炭）之共通缺點是吸濕量有限，吸濕速率低，且再生時須用高溫，如此就無法實用。此等吸濕劑做為添加劑時，會有困擾；亦即，因其顆粒較大，故會損害基材的物性及外觀。

本發明之扼要說明

本發明之目的乃提供能高吸濕及放濕性微粒子及其製法。本吸濕劑能吸收大量的濕氣，經乾燥可容易再生，且因顆粒直徑很小，故做為添加劑時不會減損基材的外觀及物性。

可達成前述本發明目的之本高吸濕及放濕性微粒子材料為交連丙烯酸酯聚合物，且由於有胍之交連，故氮含量增加1.0至15.0%重量，在其餘的部分酯基上接有1.0毫莫耳／克的鹽型羧基，而微粒子的直徑為10微米或以下。

本發明亦提供高吸濕及放濕性微粒子製法，係使丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

腈聚合物乳化液以胼處理，而在微粒子中引入交連鍵，故氮含量提升1.0至15.0%重量，然後進行水解，於剩餘的部分腈基中引入1.0毫莫耳／克的鹽形式之羧基，而在其餘的所有腈基引入醯胺基。

較佳體系之說明

本發明之產物乃微粒子形式之交連丙烯腈聚合物，其乃得自含40%重量以上，較佳為50%重量以上之丙烯腈(以下略為AN)之丙烯腈聚合物微粒子。本AN聚合物可為均聚物或和共聚單體所形成之共聚物。共聚單體包含鹵乙烯及偏二鹵乙烯；(甲基)丙烯酸酯；含磺酸之單體及其鹽(如甲基丙烯磺酸及對苯乙烯磺酸等)；含羧酸之單體及其鹽[如(甲基)丙烯酸及甲叉丁二酸等]；丙烯醯胺，苯乙烯及醋酸乙烯酯等。做為原料之AN聚合物微粒子典型上可依日本專利2207/1980所述之製法製備。但本發明之原料製法並不局限於該製法。

只要能使氮含量增加1.0至15.0%重量，則任何在AN聚合物微粒子中引入胼交連鍵之方法均可使用。工業上較佳的方法是在50-120℃以含6至80%胼之乳化液處理0.5至5小時。“氮含量之增加量”係指胼交連之AN聚合物微粒子之氮含量比做為原料之AN聚合物微粒子之氮含量多出來的氮含量。若氮含量之增加低於前述之範圍下限，則在其後欲引入羧基之水解步驟中，微粒子會溶於水中，而無法實現本發明之目的。若氮含量之增加超過前述之上限，則在其後的步驟中無法接上1.0毫莫耳／

五、發明說明(3)

克的羧基。氮含量之增加量(1.0至15.0%重量)乃隨著反應溫度，時間及反應物濃度而定，可利用實驗容易地測得。肼例如是鹽酸肼，硝酸肼及氫溴酸肼等。

依本發明之製法，肼交連後乃未反應之腓基實質上可利用水解而引入1.0毫莫耳／克鹽形式之羧基，而在其餘的腓基引入鹽胺基。本製法乃在例如鹼金屬氫氧化物或氨之鹼性水溶液或例如硝酸，硫酸及氫氯酸等之無機酸存在下，以熱處理進行之。依本發明，鹽形式之羧基量必須多於1.0毫莫耳／克。鹽形式之羧基量和反應條件(如溫度，濃度及時間)之關係可利用實驗容易地測定。偶而亦可使水解和交連同時發生。若以酸進行水解，則須將羧基轉成鹽之形式。

將羧基轉變成鹽形式之合適方法乃以下列各種鹽類之氫氧化物或鹽處理水解之乳化液。羧基之鹽乃得自鹼金屬(如鋰，鈉和鉀等)，鹼土金屬(如鈹，鎂，鈣和鋇等)，其他金屬(如銅，鋅，鋁，錳，銀，鐵，鈷及鎳等)，鈹和有機物(如胺等)之陽離子。若鹽形式羧基之量少於前述之下限，則所得產物不具有所欲之性能。亦可採用一種以上的鹽。

依本發明，微粒子之顆粒直徑必須小於10微米。欲達本發明之目的可有許多種途徑。典型的例子發表於日本專利2207/1980。若顆粒直徑大於10微米，則會導致吸濕速率變慢，做為添加劑時會使基材的外觀及物性變差，且容易自基材脫落。

五、發明說明(4)

如此可製得前述之微粒子，吸濕率大於20%，較佳為大於35%，且經乾燥後可容易地再生。吸濕率是利用下列例子中所述的方法測定。

以上尚未說明何以本發明之微粒子具有高度的吸濕及放濕性。具高吸放濕性之可能的理由是雖然材料為AN聚合物，但本微粒子實質上不含腓基，表示接在聚合物之側鏈已經由腓基水解所形成之鹽形式之羧基和胍反應而形成含氮之交連結構。此外，由鹽形式的羧基量雖可吸濕及放濕，但不足以促成高吸濕性，故可知交連結構對於吸濕性亦有貢獻。此外，吸濕後，微粒子並不黏，表示有高的交連度。

茲以實施例說明，若無特別說明，則例中份數及百分率係以重量計。

鹽形式之羧基量(毫莫耳/克)及吸濕率可依下述方法測定。

(1) 鹽形式之羧基量(毫莫耳/克)

精稱約1克重的完全乾燥的試樣，在稱過重的試樣中右入200克水。加熱至50℃後，加入1N氫氯酸，以調整溶液至pH2。依常法以0.1N氫氧化鈉求得滴定曲線。由此滴定曲線，可求出被羧基消耗之氫氧化鈉溶液量。以下列方程式計算羧基量：

$$\text{羧基量} = 0.1 \times Y/X$$

式中X係試樣之克數，

Y係被羧基消耗之氫氧化鈉溶液的厘米³體積。

五、發明說明(5)

不調整 pH，而重覆前述步驟。以下列方程式計算鹽形式之羧基量：

$$\text{鹽形式之羧基量} = \text{羧基量} - \text{羧酸量}$$

(2) 吸濕率

在 70℃ 的真空乾燥器中乾燥 12 小時的試樣，稱取約 5.0 克。使乾燥試樣在 20℃ 之濕度調節儀中放置 24 小時。稱取調節過之試樣重。吸濕率之算法如下：

$$\text{吸濕率}(\%) = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

式中 W1 係乾燥試樣重

W2 係調節過之試樣重。

例 1

在 2 升壓熱釜中加入 490 份丙烯腈，16 份對苯乙炔磺酸鈉及 1181 份水。加入做為聚合引發劑之雙-第三丁基化過氧，其量為單體全量的 0.5%。關閉壓熱釜，在 150℃ 攪拌進行聚合 23 分鐘。反應完畢後，繼續攪拌，直到反應產物冷卻至約 90℃。如此得微粒子(I)之水分散液，其平均顆粒直徑以光散射儀測定為 0.2 微米。

在微粒子(I)之水分散液中加入胼，其濃度為分散液之 35%。在 102℃ 保持 2.5 小時，引起交連。又在分散液中加入氫氧化鈉，其濃度為分散液之 10%。在 102℃ 保持 3 小時，引起水解。將反應產物倒入纖維素管中，然後放在自來水中 1 星期，進行滲析及脫鹽，可得微粒子

五、發明說明(6)

No.1之水分散液。

依表1中所示的不同條件，對微粒子(I)之水分散液做同樣的處理，如此得微粒子試樣No.2至12。在105℃乾燥後，測試微粒子No.1至No.12之性質，結果列於表1中。

更且，至於所有微粒子試樣，依後述例3記載之方法以評估吸濕性及放濕性，併記入表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表 1

微粒子 No.	以肝處理			以氫氧化鈉處理			氣含量 之增加 (%)	鈉鹽形式 之投基量 (毫克耳/克)	吸濕率	吸濕・放濕特性 吸濕率(%)			
	%	℃	小時	%	℃	小時				濕度	90% → 40%	40% → 90%	90% → 40%
實施例	1	35	102	2.5	10	102	3	3.7	4.5	45			
	2	80	102	3	10	102	3	8.2	1.2	27	41	19	43
	3	80	55	5	10	102	3	1.2	6.3	48	62	35	61
	4	7	120	5	10	102	3	2.4	5.4	47	60	33	61
	5	35	102	2.5	5	102	3	3.7	2.3	30	43	22	45
	6	35	102	2.5	10	102	0.5	3.7	2.9	35	47	23	48
	7	35	102	2.5	15	102	3	3.7	6.0	54	75	39	73
	8	35	102	2.5	10	75	3	3.7	1.3	22	39	17	38
	9	5	102	5	10	102	3	0.9	-*	-*	—	—	—
	10	35	45	5	10	102	3	0.9	-*	-*	—	—	—
	11	35	102	2.5	10	50	3	3.7	0.8	17	21	14	20
	12	80	125	5	10	102	3	15.2	0.2	18	22	16	21

*因試樣在水解時就溶解，故無法測定。

五、發明說明 (7)

A7
B7

五、發明說明(8)

由表1可知微粒子No.1至8試樣之吸濕性較佳。比較起來，對照例9(以低濃度的胍處理)及對照例10(在低溫以胍處理)因為氮含量增加不夠，故在水解時溶解，造成交連不足，故不能變成微粒子。試樣No.11(水解不足)及試樣No.12(由於過度交連而水解不足)之微粒子的吸濕性均不良。

例2

使例1所得的微粒子No.1之羧基轉變成H型。使30克水分散液浸在表2所示40℃之1升5%鹽之水溶液中5小時。接著倒入纖維素管中，放在自來水中一星期進行滲析和脫鹽，得No.13至16微粒子之水分散液。測定試樣之性質，結果列於表2中。

表2

微粒子 No.	鹽之種類	鹽形式之羧基量 (毫莫耳/克)	在65%相對濕度 下之吸濕率(%)
13	LiCl	4.4	44
14	CuSO ₄	4.5	25
15	CaSO ₄	4.5	31
16	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.4	22

五、發明說明(9)

由表2可知本例中鹽形式之微粒子亦具有良好的吸濕性。

例3

使1克例1所得之微粒子No.1在濕度調節儀(90%濕度)中放置24小時，然後在濕度調節儀(40%濕度)中放置1小時，重複此步驟共兩次。測定此微粒子之吸濕及放濕性能，結果列於表3中。

表3

溫度(%)	吸濕率(%)
90	57
↓	
40	29
↓	
90	56
↓	
40	29

由表3可知，由置放於90%高濕度環境移至40%低濕度環境，發現吸濕率大幅降低，即表示放濕，又再度置放至高濕度環境，則再度增高吸濕率，即表示吸濕。因而重複發現此種吸放濕性。

由表3可知本例之試樣吸濕性及放濕性均良好。比較起來市售的吸濕劑，例如二氧化矽及沸石，必須在高溫下才能再生。

例4

仿例1之步驟，但丙烯酸之用量由490份降為450份，並配用40份丙烯酸甲酯。得微粒子(II)之水分散液。

五、發明說明(10)

所得的微粒子平均直徑為0.2微米(以光散射儀測定)，氮含量增加3.4%，而且鹽形式之羧基量為4.5毫莫耳／克。在65%相對濕度下，試樣之吸濕率為44%。

例5

由具不同顆粒直徑之微粒子製備水分散液。(微粒子在65%相對濕度下之吸濕率為43-46%)。使各種水分散液和 Desmolac[®] 4125(住友拜耳氨基甲酸酯公司出品)混合，使得所得混合物中固體比為15/85。利用濕式法將混合物加工成薄膜。則得薄膜試樣編號1至6。測定薄膜試樣的抗張強度。結果列於表4中。對比較起見，製備不含微粒子之薄膜試樣No.7。結果亦列於表4中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

表 4

例	薄膜 試樣	平均顆粒直 徑(微米)	抗張強度 (牛頓/毫米 ²)	在65% 相對濕度 下之吸濕率(%)
實施例	1	0.2	30	7.9
	2	1.3	29	8.0
	3	6.1	27	7.9
	4	9.6	27	7.9
對照例	5	15.0	21	7.5
	6	20.5	15	7.4
參考例	7	-	30	1.4

表 4 顯示本例之薄膜試樣在 65% 相對濕度之吸濕率為 7-8%，而不含微粒子之薄膜試樣之吸濕率為 1.4%；可知微粒子對吸濕率之影響明顯。表中亦顯示薄膜試樣 No. 1 至 4（摻有本發明之微粒子）具有良好的吸濕性，且對於抗張強度沒有不良的影響，而對照例 5 及 6 則抗張強度差。此點表示平均顆粒直徑較大之微粒子不適合做為添加劑。

本發明重要的特色是具極細的顆粒直徑之高吸濕及放

五、發明說明(12)

濕性微粒子可依有利的方式量產。本發明之高吸濕及放濕性微粒子因為分子間有高度的交連，故吸濕後不呈黏性。此外，本微粒子經乾燥後，可容易地再生而重覆使用。因本微粒子之顆粒直徑很小，故添加於任何物質上時，不會減損該物質之物性及外觀。因此，本微粒子可應用於要求吸濕及放濕之各種領域中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

高吸放濕性微粒子及其製法)

本發明提供一種高吸濕及放濕性微粒子，其特徵為其材料為交連之丙烯腈聚合物，因以肼交連，故氮含量增加1.0-15.0%重量，並在其餘的部分腈基有引入1.0毫莫耳／克或以上的鹽型羧基，而該微粒子之顆粒直徑為10微米或以下，其中該鹽型羧基之鹽係選自Na、Li、Cu、Ca及Al。本微粒子之製法係以肼處理丙烯腈聚合物乳化液，故在丙烯腈聚合物中形成交連鍵，並使氮含量增加1.0至15.0%重量，然後使交連之丙烯腈聚合物進行水解，而在部分未交連之腈基引入1.0毫莫耳／克的鹽形式羧基，並在其餘的腈基中引入鹽胺基。

英文發明摘要(發明之名稱：HIGH MOISTURE ADSORPTIVE AND DESORPTIVE FINE PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

High moisture adsorptive and desorptive fine particles characterized in that said particles are of crosslinked acrylonitrile polymer and are 1.0-15.0% by weight of the increase in nitrogen content due to cross-linking by hydrazine, there being introduced salt type carboxyl groups in an amount of 1.0 mmol/g or more into a part of the remaining nitrile groups, and the particle diameter of said fine particles being 10 μ m or less, wherein the salt of said salt type carboxyl groups is selected from Na, Li, Cu, Ca and Al.

Said fine particles are prepared by treating an emulsion of acrylonitrile polymer with hydrazine so that crosslinks are formed in the acrylonitrile polymer and the nitrogen content increases by 1.0-15.0 wt% and then hydrolyzing the crosslinked acrylonitrile polymer so as to introduce more than 1.0 mmol/g of carboxyl groups in salt form into nitrile groups remaining uncrosslinked and to introduce amide groups to the rest of nitrile groups.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

86.8.-1

第 84113099 號「高吸放濕性微粒子及其製法」專利案

(86年 8月 1日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種高吸濕及放濕性微粒子，其特徵為其材料為交連之丙烯腈聚合物，因以腈交連，故氮含量增加 1.0-15.0%重量，並在其餘的部分腈基有引入 1.0 毫莫耳／克或以上的鹽型羧基，而該微粒子之顆粒直徑為 10 微米或以下，其中該鹽型羧基之鹽係選自 Na、Li、Cu、Ca 及 Al。
2. 一種高吸濕及放濕性微粒子之製法，其特徵係使丙烯腈聚合物之乳化液以腈處理，在微粒子中引入交連鍵，故氮含量增加 1.0 至 15.0% 重量，然後進行水解，致使在殘餘的部分腈基中引入 1.0 毫莫耳／克或以上的羧基，而在其餘的所有腈基引入醯胺基，該羧基係呈鹽形式，其中該鹽型羧基之鹽係選自 Na、Li、Cu、Ca 及 Al。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

取

訂