

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4625801号
(P4625801)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 31/22 (2006.01) GO 1 N 31/22 1 2 2
GO 1 N 31/00 (2006.01) GO 1 N 31/00 B

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-505884 (P2006-505884)	(73) 特許権者	501388205
(86) (22) 出願日	平成16年1月21日(2004.1.21)		イネオス シリカス リミテッド
(65) 公表番号	特表2006-520895 (P2006-520895A)		イギリス ダブリュエイ5 1エイビー
(43) 公表日	平成18年9月14日(2006.9.14)		チェシャー ウォリントン バンク キー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2004/000250	(74) 代理人	100064388
(87) 国際公開番号	W02004/083849		弁理士 浜野 孝雄
(87) 国際公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)	(74) 代理人	100088236
審査請求日	平成18年5月26日(2006.5.26)		弁理士 平井 輝一
(31) 優先権主張番号	0306278.3	(72) 発明者	モアトン, スティーブン
(32) 優先日	平成15年3月19日(2003.3.19)		イギリス国 チェシャー ダブリュエイ5
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		1 エッチワイ, ウオリントン, グレー ト サンキー, マリナ アベニュー 33
		審査官	白形 由美子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ基質の指示用乾燥剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性な指示薬として鉄の供給源と臭化物の供給源とを備えたシリカ基質材料を含有してなり、変色により20%以下の相対温度での湿度を指示するための指示用乾燥剤であって、鉄の供給源は、硫酸鉄(II)、塩化鉄(III)、硝酸鉄(III)、硫酸鉄(III)、硫酸アンモニウム鉄(II)、硫酸アンモニウム鉄(III)及び硫酸カリウム鉄(III)よりなる群から選んだ1種又はそれ以上の塩によって提供され、鉄の供給源は無水のシリカ基質材料の重量に関してFeとして算出して0.05~0.28重量%の量で存在し、臭化物の供給源は臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化亜鉛及び臭化アンモニウムよりなる群の1つ又はそれ以上から選ばれ、臭化物の供給源はBrとFeとの重量比が2.4~24.3であるような量で存在するものとし、該乾燥剤は銅を含有しないかまたは銅が存在するならば無水のシリカ基質材料に関して0.002重量%より少ない量で存在する、指示用乾燥剤。

【請求項 2】

鉄の供給源は1種又はそれ以上の鉄(III)塩である請求項1記載の乾燥剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリカ基質の指示用乾燥剤即ち除湿剤に関する。

【背景技術】

10

20

【0002】

塩化コバルトを指示薬とするシリカゲルは広範囲の用途に用いられており、例えばガス乾燥カラムにおける湿分の吸収を指示するのに用いられている。他の乾燥用途には変圧器のガス抜き、タンクのガス抜きに、エレクトロニクス及び電気通信系の保護に及び実験室のデシケータにシリカゲルの使用がある。大体4000トンの塩化コバルトを指示薬とするシリカゲルが地球規模で年々用いられると推定される。

【0003】

湿気の指示薬として用いるのにコバルト含有ゲルは米国特許第2460071号（塩化コバルトを開示）、米国特許第2460069号（臭化コバルトを開示）、米国特許第2460073号（ヨウ化コバルトを開示）、米国特許第2460074号（チオシアン酸コバルトを開示）、米国特許第2460065（硫酸コバルトを開示）及び米国特許第2460070号（リン酸コバルトを開示）に開示されている。

10

【0004】

指示薬のシリカゲルは加湿したシリカゲル又はシリカヒドロゲルに塩化コバルト溶液を含浸させて乾燥顆粒状の最終生成物を製造することにより現在は製造されており、該最終生成物は最低でも0.5%の塩化コバルトを含有し、色は青色であり、水を吸着した時には桃色に変化する。加湿したゲルは、含浸によりヒビ割れ（decrepitation）又は崩壊を回避するために蒸気相からの水で飽和されたシリカゲルである。塩化コバルト溶液を乾燥したゲルに直接添加するならば、ゲルの粒度は低減する。

20

【0005】

欧州の立法により塩化コバルトの危険分類は、工業用途における塩化コバルト指示薬のゲルの使用が、暴露限度を厳密に制御するのを確保するのにずっと緻密な調節を今や必要とするという結論故に、最近修正された（EECからの通知、15/12/98）。例えばガス／空気 乾燥用途で飽和が生じた時に指示するのに塩化コバルト指示薬のゲルに対する満足な代替品が入手し得ないならば、このゲルは使用者の下流側の過程に重大な関係（implications）例えば湿気ダメージによる腐食を有してしまう。

【0006】

シリカゲルに含浸させた時バナジウム化合物 VOCl_3 は湿分が増大するにつれて無色から、黄色、橙色、赤色、褐色への色の変化を与えることが次の参考文献により証明された：Belotserkovskaya等の「バナジウムで変性したシリカ及びゼオライトの指示薬特性」Zh. Prikl. Khim（レニングラード）、63（8）、1674～9；

30

Malygin, A.A.の「バナジウム含有シリカー湿分指示薬の合成及び物理化学特性の研究」Sb. Nauch. Tr. VNII Lyuminoforov 1 Osobo Chist, Veshchestv, 23, 24～8；及び

Malygin, A.A.の「バナジウム含有シリカゲルの特性の研究」、Zh. Prikl. Khim（レニングラード）、52（9）、2094～6。

【0007】

然しながら、 VOCl_3 は腐食性であって有毒であり、製造し且つ取扱うのが困難である。

【0008】

米国特許第2460072号及び米国特許第2460067号はまたそれぞれ塩化銅（II）及び臭化銅（II）の使用を開示しているが、該特許で用いたこれらの塩化銅、臭化銅の量は、ここに記載したシリカ基質の生成物が強力な毒性及び環境上の配慮の故に市販のシリカ基質の湿気指示薬に代る適当な候補とは考えられないことを意味する。

40

【0009】

塩化マグネシウムの如き可溶性塩化物の形で追加の塩化物を添加した、塩化銅を基質とする乾燥剤系（system）は国際特許出願公開WO 01/09601A1号に開示されている。可溶性の臭化物塩を銅塩に添加し且つシリカゲルに含浸させた別の乾燥剤系も開示されている（国際特許出願公開WO 2002/57772A）。これらの系は20%の相対湿度（R.H.）の付近で色が変わり、該湿度は塩化コバルト系がその色変化を受ける湿度と同様である。

【0010】

同様な湿度又はわずかに高い（20～30%）湿度で変色する別の乾燥剤系は鉄（III）特

50

に硫酸アンモニウム鉄（III）を基質とするものである（国際特許出願公開W0 00/65339号）。ゲルに配合したpH指示薬を用いる他の系も最近開示されている（韓国特許出願公開2002 015163A号及び中国特許出願公開1269507A号）。然しながら、これらの有機系には種々の欠点がある。これらの系は全て熱的に不安定であり、かくしてこれらを加熱により再生し得る回数を制限する。若干の系はpHを調節するのに硫酸を含有する。これは系と接触している金属が腐食するという障害を有する。若干の系は感光性であり、明るい光で退色する。

【0011】

最近の乾燥剤系は20%相対湿度付近の相対湿度で又はこれより大きい相対湿度で一般に変色する。多数の用途についてはこれは理想的である。然しながら、より低い湿度での変色が必要とされる用途には適当ではない。この例にはごく低い程度の湿分でさえ許容できない変圧器装置のガス抜きがあり得る。

10

【0012】

低い相対湿度で（20%以下のR.H.、例えば15%又はそれ以下のR.H.）顕著な変色を有する系について必要性がある。鉄基質の前記系はこれを達成し得ない。有機系が前記した欠点を有する以外に達成し得るかどうか不明である。銅系は所要の低い湿度で変色させ得るが、そうするためには尚且つ明白な変色を有するためには、銅系は比較的高濃度（例えば大体0.1%又はそれ以上）の銅を含有せねばならない。かかる濃度では銅の毒性が問題となる。より低濃度の銅では所望の湿度で変色を得られずあるいは銅系の色は明白でない。かかる銅系に伴う追加の問題はそれらが温度感作性であることである。所要の湿度で変色するこれらの銅基質の系はこれらを乾燥する温度に対してきわめて感作性であることが見出された。数十分の何度のみだけ異なる乾燥温度は淡い帯緑色から深黄緑色／褐色の色合いに亘るきわめて異なる色のゲルを生じる。かかる色の変化は製造及び再生に支障を生じる。より多くのハロゲン化物を添加することにより色を安定化しようと試みることは変色の%R.H.を余りにも高い値に移行するに過ぎない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、低い%の相対湿度で明白な変色を生ずることができしかも実質的に完全に銅を含有しない湿度指示系を提供することを求めるものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によると、指示用乾燥剤は鉄の供給源と臭化物の供給源とを備えた、例えばこれらを含浸させた、シリカ基質の材料を含有してなる。

【0015】

鉄及び臭化物の構成成分は乾燥剤（desiccant）の主要な活性指示薬系を成している。

【0016】

鉄の供給源は、無水のシリカ基質材料の重量に関してFeとして算出して0.01重量%から2.0重量%までの量で典型的には存在する。

【0017】

臭化物の供給源はBrとFeとの重量比が少なくとも0.1:1であるような量で存在し得る。

40

【0018】

本発明の乾燥剤は本質的に銅を含有しないのが通常であるが、例えば微量不純物程度の銅あるいは無水シリカ基質材料に関して0.002重量%以下の濃度で乾燥剤系中に人為的に導入した銅さえの場合によってはあり得る存在については排除されない。

【0019】

シリカ基質の材料は乾燥剤（desiccant）として作用し得る何れかの材料であり得る。典型的には、シリカゲルを該材料として用いるが、別形式のシリカも用い得る。シリカ基質の材料は通常利用し得る物理形の何れかを有し得る。特に、該物理形は不規則な顆粒又は大体球形のビーズ（球形又はビーズ状のシリカゲルと呼ぶことが多い）であり得る。

50

【0020】

特に有用なシリカゲルは、 $0.2\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ の対窒素細孔容積と $200\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積とを有する。かかるシリカゲルの平均粒度は $0.1\sim 8\text{mm}$ の範囲にあるのが通常である。

【0021】

鉄の供給源は通常鉄(III)塩である。典型的な塩には硫酸鉄(III)、塩化鉄(III)及び硝酸鉄(III)がある。複硫酸塩即ちミョウバン、硫酸アンモニウム鉄(III)及び硫酸カリウム鉄(III)を用いて最良の結果が得られた。別法として、鉄は鉄(II)の状態例えば硫酸アンモニウム鉄(II)として導入でき、この場合には含浸及び乾燥段階中に鉄(III)の状態に酸化するものである。鉄の供給源の量は、Feとして算出して無水シリカ基質材料の2.0重量%以下であるが、ずっと少量のFeを用いても優れた指示用乾燥剤が製造できる。Feの量は無水シリカ基質材料に関して $0.02\sim 1.0$ 重量%の範囲にあるのが好ましく、 $0.05\sim 0.3$ 重量%の範囲にあるのがより好ましい。

10

【0022】

臭化物の供給源は、シリカ基質材料中で臭素イオンの供給源として作用する何れかの材料であり得る。何れかの水溶性臭化物を用いることができ、臭化物の典型的な供給源には、アルカリ金属臭化物、アルカリ土類金属臭化物、遷移金属臭化物及び臭化アンモニウムがある。臭化物の好ましい供給源は臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化亜鉛及び臭化アンモニウムである。

20

【0023】

存在する臭化物の供給源の量は存在する鉄の供給源の量に関係し得る。BrとFeとの比率は重量で少なくとも $0.1:1$ でありしかも重量で $100:1$ までであり得る。BrとFeとの比率は重量で $0.5:1\sim 50:1$ の範囲にあるのがより通常であり、該比率は $1:1\sim 20:1$ の範囲にあるのが普通である。臭化物の量は鉄の量と同等であるか又はこれより多いのが通常であるが常ではない。

30

【0024】

本発明の乾燥剤は、使用者にシリカゲルを補充するか又は再活性化する必要性を指示するために、吸着した水の量が平衡相対湿度は $5\sim 15\%$ の範囲にあるようなものである時に、顕著な変色を生ずるように仕立てることができる。若干の乾燥剤用途については、異なる平衡相対湿度が好ましくあり、この場合にはBrとFeとの別の比率が異なる相対湿度で変色を生じるのに更に適当であり得る。

【0025】

本発明の指示用乾燥剤は、湿分の不在下での深いコハク色／褐色から約10%又はそれ以上の相対湿度を有する雰囲気と平衡している時の淡黄色までの変色を典型的には証明する。無水乾燥剤の色は存在する鉄の供給源の量とBrとFeとの比率とによって影響され得る。臭化物が存在すると、同じ量の鉄を含有するが臭化物を含有しない乾燥剤と対比する時には指示用乾燥剤の最初の乾燥色を強くするという驚くべき作用を有する。臭化物が存在するとまた、同じ量の鉄を含有するが臭化物を含有しない指示用乾燥剤と対比する時には、変色が生起する時点をより少ない%の相対湿度に移動させるという驚くべき作用を有する。

40

【0026】

本発明により指示用乾燥剤を製造する方法は、シリカ基質材料に鉄の供給源と臭化物の供給源とを含浸させることからなり、これによって無水シリカ基質材料中に無水シリカ基質材料の重量に関してFeとして算出して2.0重量%以下の量で鉄の供給源と、BrとFeとの重量比が少なくとも $0.1:1$ であるような量で臭化物の供給源とを導入することからなる。

【0027】

典型的な方法においては、指示用乾燥剤のシリカ基質材料例えばシリカゲルは、鉄塩の0.05重量%から鉄塩の飽和濃度までを含有する鉄(III)塩の溶液に対してシリカ基質材料を接触することにより、例えば鉄塩の溶液中に加湿した白色シリカゲルを浸漬することにより製造される。加湿したゲル(即ち水分が大体 $20\sim 30$ 重量%となるまでスチームの如

50

き湿分の供給源と接触させておいた前もって乾燥したシリカゲル)が好ましいが、乾燥ゲル又はヒドロゲルの使用も許容できる。乾燥ゲルを用いる時には、顆粒はヒビ入りし(de crepitate)、こうして生成物は元の生成物よりも小さい粒度を有するが、一般には粒度は乾燥剤として用いるに尚満足なものである。

【0028】

硫酸アンモニウム鉄(III)の如き典型的な鉄塩については、用いた溶液は0.1重量%から大体40重量%(25℃で飽和)までの範囲にあることができ、あるいは高温を用いるならばより高くあり得る。該溶液は25℃で1~20重量%の鉄塩例えば硫酸アンモニウム鉄(III)を含有するのが好ましい。より高濃度の鉄塩を用いると、シリカ基質の指示用乾燥剤を製造する処理時間を低減するのに役立つ。

10

【0029】

通常、シリカ基質材料を含浸するのに用いた鉄の供給源を含有する溶液はまた臭化物の供給源も含有する。臭化ナトリウムの如き臭化物の適当な供給源の溶解度は通常十分に濃厚な溶液を得るのに問題がないようなものであり、該溶液中の臭化物の供給源の濃度は達成すべき臭化物と鉄との所望の比率によって決定されるものである。

【0030】

典型的な方法においては、10分~10日間の期間、例えば1~30時間、典型的には2~12時間シリカ基質材料を前記溶液中に浸漬する。過剰の溶液を水切りし、ゲルは80℃~230℃で乾燥させることができ、するとゲルはその深いコハク色/褐色を発現する。

【0031】

この要領で乾燥した含浸済み生成物は、145℃で16時間加熱した後には通常10重量%以下の減量を有するものである。145℃での減量は2重量%以下であるのが好ましい。

20

【0032】

別法として、シリカ基質材料は米国特許第2,460,067号に記載される如く含浸体の少量の濃厚溶液と混合することにより含浸させ得る。典型的には、シリカゲルの如きシリカ基質材料を約15~30%の湿分に加湿し、次いで鉄(III)塩と臭化物の供給源との比較的濃厚な溶液を含浸させ、その際用いた溶液の量はシリカ上に所要の装填量を生成するのに丁度十分なものである。例えば、この方法を用いると、2.0gの硫酸アンモニウム鉄(III)12水和物と2.0gの臭化ナトリウムとを含有する溶液約14gを100gの加湿シリカゲル(17.2%の水分含有)に添加することにより、シリカ基質材料に基いて約0.27重量%のFeと1.8重量%の臭化物との装填を生成できる。生成したシリカゲルは大体7:1のBrとFeとの比率を含有する。

30

【0033】

シリカゲルに含浸体の別個溶液を順々に含浸させるのが時として都合がよい。シリカゲルを1種又は複数の溶液と混合させた後には、シリカゲルを典型的には80℃~230℃の範囲で前記の如く乾燥する。

【0034】

この第2の技術は、シリカゲルを溶液に含浸させた方法と対比すると、有利であり得る。何故ならば添加剤の濃度が加減するのにより容易であるからである。鉄の供給源と臭化物の供給源は、これらが溶液中に存在する割合で共通の溶液から必ずしも吸収されるものではない。それ故、1回分のシリカゲルを浸漬により含浸させた後には、浸漬溶液を再び用い得る前に浸漬溶液中の鉄供給源と臭化物供給源との濃度を調節することが通常必要である。この調節は少量の比較的濃厚な溶液を用いる別法では問題ではない。

40

【0035】

本発明により製造されたシリカ基質指示用乾燥剤は、これが約10~20%の相対湿度と平衡に近接した時深いコハク色又は褐色から淡黄色への強力な変色を示すことが見出された。乾燥剤を乾燥した時は変色は可逆性であり、それ故乾燥剤は少なくとも1回は再生でき、更なる使用のため何回も再生できることが多い。

【0036】

米国特許第2,460,067号に記載した臭化銅乾燥剤及び前記した別の銅基質系中の臭化銅

50

乾燥剤の若干とは対照的に、乾燥材料の色及び変色が生起する相対湿度は、該材料を乾燥する温度によって殆んど影響されない。別の色が好ましいならば、鉄と臭化物との量の調節及びこれら成分の比率の調節によってこれを容易に生成し得る。変色が生起する相対湿度はまたこれら成分の量及び比率を変化させることにより変更させ得る。

【0037】

本発明を次の実施例により例証するが、これに限定されるものではない。

【0038】

(実施例)

次の実施例において「加湿したシリカゲル」はINEOSシリカ社（旧名クロスフィールド社）から入手し得る、粒度2.5～6.0mmのソルブシル シリカゲルを意味し、これは細孔構造が水を保持する能力の70%以上の程度にまで水を含有するまで湿り空気又はスチームに暴露されていたものである。典型的には、かかるゲルは22～27重量%の水を含有する。

【0039】

指示用ゲルに伴う変色は、試料（典型的には約9～13 g）を一連のガラス管中に配置し且つ4 L/分の流速で7時間該試料に種々の相対湿度の空気を通送することにより測定された。生成物の色は、CIEイルミナントC及び2°の観察角度を用いて標準の白色板に対して検量したミノルタCR200色度計（Chromameter）を用いて測定した。結果はL*a*b*システムを用いて表わし、但しL*は明度（その数値が高ければ高い程、色合いはより明るくなる）を表わし、a*は赤色／緑色成分（正の値は赤色であり、負の値は緑色である）を表わし、b*は黄色／青色成分（正の値は黄色であり、負の値は青色である）を表わす。

【実施例1】

【0040】

100 g 量の加湿したシリカゲルを、種々の量の硫酸アンモニウム鉄（III）12水和物（鉄ミョウバン）と臭化マグネシウム6水和物とを含有する200mlの溶液に4時間1時間毎の間隔で温和に攪拌しながら浸漬した。次いで該溶液を傾シャシ、ゲルを水切りし、次いで145℃で16時間乾燥した。乾燥したゲルをその鉄含量及び臭化物含量について分析し、且つその色を一連の相対湿度に暴露した後に測定した。

【0041】

組成物を表1に示す。

【0042】

表1

組成物	溶液の組成		乾燥ゲルの組成		重量比 Br:Fe
	%鉄ミョウバン	%MgBr2.6H2O	%Fe	%Br	
1a	1	0	0.06	0	0
1b	1	10	0.05	0.85	17
1c	1	20	0.07	1.70	24.3
1d	3	0	0.09	0	0
1e	3	3	0.10	0.32	3.2
1f	3	20	0.13	2.04	15.7
1g	5	0	0.16	0	0
1h	5	3	0.17	0.40	2.4
1i	5	20	0.14	2.05	14.6
1j	10	0	0.20	0	0
1k	10	10	0.18	1.42	7.9
1l	10	20	0.23	2.57	11.2

表 1 に記載の指示用ゲルを、前記の如く種々の相対湿度（%R.H.）の空気流に暴露し、得られる色を測定し、以下の表 2 に記録した。

【 0 0 4 3 】

表 2

組成物	%R.H.	L*	a*	b*	色
1a	0	47.94	+4.36	+27.98	橙色
	10	48.34	+4.49	+26.71	橙色
	20	53.10	+2.73	+24.52	明橙色
	40	52.41	+1.48	+18.82	淡橙色
	80	61.14	+0.07	+13.96	淡黄色
1b	0	41.04	+19.58	+52.06	深橙色
	10	55.41	-2.61	+15.32	淡黄色
	20	57.41	-2.18	+13.59	淡黄色
	40	62.84	-0.91	+3.97	殆んど無色
	80	65.76	-1.25	+6.88	殆んど無色
1c	10	37.07	+19.92	+42.39	深橙色
	10	56.74	-3.73	+21.68	淡黄色
	20	60.79	-1.50	+9.56	ごく淡黄色
	40	63.83	-0.52	+4.70	殆んど無色
	80	63.80	-0.71	+7.39	殆んど無色
1d	0	47.40	+5.44	+32.56	橙色
	10	49.54	+5.17	+32.52	橙色
	20	50.57	+3.85	+31.64	明橙色
	40	55.66	-0.52	+12.21	淡黄色
	80	61.47	-0.66	+4.66	殆んど無色
1e	0	45.07	+13.26	+53.62	橙色
	10	46.38	+4.43	+35.32	明橙色
	20	57.72	+1.54	+31.80	淡橙色
	40	62.48	-1.12	+12.27	ごく淡橙色
	80	62.28	-1.12	+8.04	殆んど無色
1f	0	31.02	+21.53	+35.23	深橙色／褐色
	10	44.91	+2.29	+41.48	黄色
	20	55.67	-1.79	+20.92	黄色
	40	58.10	-0.75	+10.71	ごく淡黄色
	80	62.26	-0.45	+7.65	殆んど無色
1g	0	51.47	+6.48	+35.34	橙色
	10	48.26	+7.22	+35.46	橙色
	20	47.43	+5.75	+31.28	明橙色
	40	56.88	-0.14	+16.74	淡黄色
	80	63.02	-0.97	+8.55	殆んど無色
1h	0	39.02	+13.35	+40.90	橙色
	10	43.74	+7.59	+37.28	明橙色
	20	55.31	+2.16	+33.03	明橙色
	40	64.22	-1.72	+13.76	淡黄色

10

20

30

40

	80	70.03	-1.90	+10.36	殆んど無色
1i	0	28.02	+20.64	+27.64	褐色
	10	42.17	+7.37	+39.30	黄色／橙色
	20	49.36	+2.34	32.86	淡橙色
	40	62.13	+0.30	+20.23	淡黄色
	80	60.68	-0.29	+13.36	淡黄色
1j	0	46.19	+9.20	+41.14	橙色
	10	48.41	+9.25	+38.26	橙色
	20	50.12	+5.96	+37.94	明橙色
	40	51.38	+1.57	+25.68	淡橙色
	80	61.10	-1.35	+14.24	淡黄色
1k	0	26.91	+17.63	+21.98	深いコハク色／褐色
	10	32.78	+17.16	+31.36	コハク色
	20	48.16	+6.50	+36.98	橙色
	40	53.99	+1.37	+30.38	明橙色
	80	63.56	-2.83	+19.49	淡黄色
1l	0	24.25	+17.70	+19.23	褐色
	10	32.80	+16.06	+32.52	コハク色
	20	43.25	+10.11	+38.90	コハク色
	40	54.96	-0.97	+21.96	黄色
	80	60.91	-1.63	+18.86	明黄色

前記組成物1a、1d、1g及び1jは鉄を含有せず、こうして他の組成物に対する対照として役立つ。これらの対照は乾燥状態から湿った状態に進行すると色の徐々の退色を示す。臭化物を有する組成物は全て臭化物を含有しない組成物と比較すると乾燥時ずっと濃い色を有するが、臭化物を有する又は有しない全ての組成物は湿分に暴露した時淡黄色となるか又は殆んど無色となる。該組成物は臭化物を有しない組成物系よりずっと濃い色合いで開始するが同様な淡い加湿した色で終了するので、全体の変色は臭化物を含有するゲルではずっと劇的である。変色に従がう最良の変数（パラメーター）は a^* の値（赤色／緑色成分）である。何故ならばこれは最初のコハク色への主たる寄与変数であるからである。％相対湿度に対して a^* を描くと、臭化物を含有する組成物系については0％R.H.から10％～20％R.H.に進行すると a^* 値の突然の下降を示すが、臭化物を含有しない組成物については突然の下降を示さない。この作用は前記の組成物1e、1f、1h及び1iで特に明白である。これらの場合には、 a^* 値の下降は0と10％R.H.との間で特に急勾配であり、10％R.H.と20％R.H.の間ではずっと少なく、その後はごくわずかである。肉眼で見ると相対湿度が丁度10％に到達した時点で劇的な変色が得られる。この変色は0から10％R.H.へ、20％R.H.へ、40％R.H.へと進行するにつれて適度の安定した下傾を示すに過ぎない対照についての a^* 値と著しく異なる。

【実施例2】

【0044】

秤量した量の硫酸アンモニウム鉄（III）12水和物（鉄ミョウバン）と臭化マグネシウム6水和物とを5cm³の水に溶解し、24.5％の水を含有する加湿ゲル134gと混合し、次いで145℃で16時間乾燥した。得られた量を算出して、乾燥後には同様な程度の鉄を含有するが種々の量の臭化物を含有する100gの指示用ゲルを得た。分析により測定した組成物（％は乾燥生成物の重量％である）を以下の表3に示す。

【0045】

表3

組成物	%Fe	%Br	重量比 Br:Fe
2a	0.15	0	0
2b	0.18	0.49	2.7
2c	0.16	0.96	6

表 3 の指示用ゲルを種々の相対湿度（%R.H.）の空気流に前記の如く暴露し、得られる色を測定し、以下の表 4 に記録した。

【 0 0 4 6 】

表 4

組成物	%R.H.	L*	a*	b*	色
2a	0	63.08	+6.46	+49.76	明橙色
	10	67.56	+2.65	+50.06	黄色
	20	70.70	+2.14	+42.08	黄色
	40	75.15	-0.08	+22.30	淡黄色
	80	80.10	-1.66	+9.35	殆んど無色
2b	0	34.74	+16.60	+31.93	深橙色
	10	48.30	+0.90	+36.50	黄色
	20	53.77	+0.93	+33.18	黄色
	40	57.66	-1.64	+19.84	黄色
	80	66.23	-2.52	+12.62	淡黄色
2c	0	30.60	+17.66	+23.78	コハク色／褐色
	10	47.14	+4.69	+39.61	橙色
	20	52.89	+3.18	+37.47	橙色
	40	61.83	-2.52	+19.52	黄色
	80	65.95	-3.40	+14.43	淡黄色

前記の如く、臭化物を有する組成物は乾燥時にずっと黒ずんだ色を有し且つ臭化物を有しない組成物と比較すると 0 から 10%R.H. に進行するにつれてきわめて突然の退色を示した。

【実施例 3】

【 0 0 4 7 】

10% の臭化ナトリウムと 1 重量 % 又は 10 重量 % の硫酸アンモニウム鉄（III）12 水和物とを含有する 200ml の溶液に、100 g の加湿ゲルを 4 時間浸漬した。次いでゲルを乾燥し、実施例 1 の如く試験した。組成物 1a 及び 1j（前記した）は臭化物を含有しない対照として役立つ。

【 0 0 4 8 】

表 5

組成物	溶液の組成		乾燥ゲルの組成		重量比 Br:Fe
	%鉄ミョウバン	%NaBr	%Fe	%Br	
1a	1	0	0.06	0	0
3a	1	10	0.08	2.49	31.1
1j	10	0	0.20	0	0
3b	10	10	0.28	2.59	9.2

表 5 に挙げた指示用ゲルを種々の相対湿度（%R.H.）の空気流に前記の如く暴露し、得られる色を測定し、以下の表 6 に記録した。

【 0 0 4 9 】

表 6

組成物	%R.H.	L*	a*	b*	色
1a	0	47.94	+4.36	+27.98	橙色
	10	48.34	+4.49	+26.71	橙色
	20	53.10	+2.73	+24.52	明橙色
	40	52.41	+1.48	+18.82	淡橙色
	80	61.14	+0.07	+13.96	淡黄色
3a	0	42.92	+13.56	+46.89	コハク色
	10	43.46	+9.05	+46.25	橙色
	20	53.10	-0.18	+29.86	黄色
	40	60.74	-2.36	+16.82	淡黄色
	80	65.21	-1.59	+7.78	殆んど無色
1j	0	46.19	+9.20	+41.14	橙色
	10	48.41	+9.25	+38.26	橙色
	20	50.12	+5.96	+37.94	明橙色
	40	51.38	+1.57	+25.68	淡橙色
	80	61.10	-1.35	+14.24	淡黄色
3b	0	26.06	+18.12	+21.33	深褐色
	10	32.27	+19.69	+27.48	深コハク色
	20	47.10	+8.20	+42.58	橙色
	40	54.27	+3.12	+35.43	明橙色
	80	64.81	-2.41	+26.90	淡黄色

もう一度、臭化物含有ゲルの色は乾燥時に、臭化物なしの対応のゲルの色よりもずっと深い。鉄含量が低い臭化物ゲルの場合には、色が迅速に退色する傾向は、 a^* 値が0から10 %R.H. ~20 %R.H. に進行するにつれて即座に下降するので特に明白である。実施例1に見られる通り、約0.2%より高い鉄含量（前記の実施例3b）を有する臭化物含有ゲルは10 %R.H. 以上でのみ変色し始めるが、ゲルが変色する時は迅速で劇的である。

【実施例4】

【0050】

実施例2を反復するが、臭化マグネシウムの変わりに臭化ナトリウムを用い且つナトリウム塩の低い溶解度の故に5mlよりも約10mlの水を用いる。以下の表7は分析により測定した通りの乾燥ゲルの組成を与える。該組成物は全て、同様な鉄含量を有するが、一連の臭化物含量を包含する。

【0051】

表7

組成物	%Fe	%Br	重量比 Br:Fe
4a	0.25	0	0
4b	0.22	0.44	2.0
4c	0.23	1.74	7.6
4d	0.21	2.69	12.8

表7の指示用ゲルを種々の相対湿度（%R.H.）の空気流に前記の如く暴露し、得られる色を測定し、以下の表8に記録した。

【0052】

表8

組成物	%R.H.	L*	a*	b*	色
4a	0	52.22	+4.55	+36.36	橙色
	10	52.39	+2.85	+33.74	明橙色
	20	53.40	+1.64	+26.96	黄色
	40	59.20	-0.88	+14.73	淡黄色
	80	61.70	-1.74	+11.06	淡黄色
4b	0	44.72	+28.42	+43.38	深橙色
	10	58.66	+2.41	+49.50	明橙色
	20	72.66	-0.04	+52.10	黄色
	40	77.14	-2.28	+28.63	淡黄色
	80	82.26	-3.96	+23.68	ごく淡黄色
4c	0	33.34	+27.56	+29.60	深い帯赤コハク色
	10	48.68	+20.36	+48.09	深橙色
	20	68.78	+4.07	+60.30	橙色
	40	74.04	-2.45	+41.15	黄色
	80	78.30	-5.48	+39.34	黄色
4d	0	29.21	+25.60	+23.60	帯赤褐色
	10	41.77	+21.18	+40.54	深橙色
	20	63.66	+9.10	+63.19	橙色
	40	72.42	-0.57	+49.53	黄色
	80	76.64	-3.96	+49.86	黄色

大体0.2%より多い鉄含量を有するゲルについては先に見られる通り、前記実施例4c及び4dは10%の相対湿度に達した後まで退色し始めない。然しながら、この作用はまたBr：Feの比率によって影響される。低いBr：Fe比（2.0）を有する4bは迅速に退色し且つ大抵は10%R.H.以下で退色する。高いBr：Fe比（7.6）を有する実施例4cは10%R.H.で退色し始め、20%R.H.で殆んど完全に変色した。最高のBr：Fe比（12.8）を有する実施例4dはまた10%R.H.で退色し始めるが、尚20%R.H.で認め得る程のa*成分を有する。40%R.H.で完全に退色した。所与の鉄含量については、変色が生起する相対湿度はそれ故Br：Fe比を変更することにより或る程度まで影響されてしまう。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/057772 (WO, A1)

特開平07-017582 (JP, A)

特表2002-543383 (JP, A)

特開平07-072085 (JP, A)

実開昭59-007024 (JP, U)

特表2003-506681 (JP, A)

特開平01-153941 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/00 - G01N 31/22