

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/039963 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/76 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031388

(22) 国際出願日: 2019年8月8日(08.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-157810 2018年8月24日(24.08.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社 MORESCO (MORESCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 Hyogo (JP). 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 島田 敏宏 (SHIMADA, Toshihiro); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 中長 偉文 (NAKACHO, Yoshifumi); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 MORESCO 内 Hyogo (JP). 西本 帆波 (NISHIMOTO, Honami); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 MORESCO 内 Hyogo (JP).

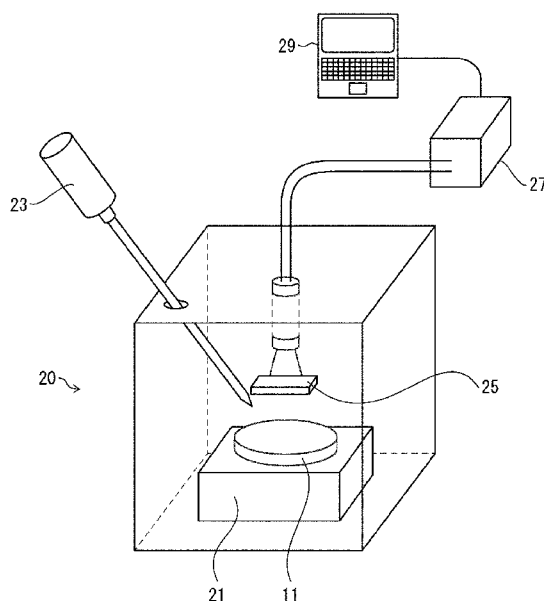
(74) 代理人: 特許業務法人 HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: MOISTURE DETECTION METHOD AND MOISTURE DETECTION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水分検出方法および水分検出系

[図1]



(57) Abstract: Provided are a moisture detection method and a moisture detection system that are capable of easily detecting moisture. A moisture detection method according to the present invention uses a moisture detection system which contains: a substance (A) that reacts with water to generate hydrogen peroxide; and a fluorescent substance (B) which is indirectly excited by hydrogen peroxide to emit light. Said moisture detection system may further include a substance (C) which reacts with hydrogen peroxide and in which a reaction product with the hydrogen peroxide excites the fluorescent substance (B) to cause the fluorescent substance (B) to emit light.

(57) 要約: 水分を簡便に検出することができる水分検出方法および水分検出系を提供する。本発明の水分検出方法では、(A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質、及び、(B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質を含有する水分検出系を用いる。当該水分検出系には、(C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質(B)を励起させて前記蛍光物質(B)を発光させる物質が更に含まれていてもよい。

[続葉有]

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：水分検出方法および水分検出系

技術分野

[0001] 本発明は、水分検出に用いられる水分検出系及びこれを用いた水分検出方法に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬディスプレイなどのフィルムデバイス用のバリア膜は、水蒸気透過度として $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度が要求されており、微量の水分を積算・検出することができる水分検出技術が求められている。

[0003] 従来、微量の水分を検出する方法として、光透過率や電気抵抗変化を見るカルシウム法が知られている。

[0004] また、有機ＥＬディスプレイなどのフィルムデバイス用のバリア膜（「バリアフィルム」ともいう）等の被測定膜からの極微量の透過成分を感度よく検出でき、正確に精度よく分析することを可能とする透過性処理方法として、被測定膜の透過成分に関する評価を行う透過性評価方法が知られている（特許文献１参照）。この方法は、被測定膜を透過した評価対象成分を採取するための採取工程と、採取した評価対象成分を吸着脱離基材に吸着固定する吸着固定工程と、評価対象成分を分析する分析工程とを有し、上記採取工程において、チャンバ内にて被測定膜を挟んで互いに向かい合う位置に２つの密封空間を形成し、両方の密封空間が等圧となるように、片方の密封空間に評価対象成分を、もう一方の密封空間に不活性ガスを供給し、両方の密封空間内の評価対象成分の分圧の差によって上記被測定膜を透過した評価対象成分を該不活性ガスが供給されている一方の密封空間に集め、上記吸着固定工程において、冷却されることで評価対象成分を吸着し、冷却が中止されるか或いは加熱されることで該評価対象成分を脱離する吸着脱離基材を用い、冷却した該吸着脱離基材に上記で採取した評価対象成分を拡散或いは気体の循環により移動させて該吸着脱離基材に評価対象成分を吸着固定し、該吸着脱

離基材を冷却した状態で真空排気した後、上記分析工程において、上記吸着脱離基材の冷却を中止するか或いは加熱することにより評価対象成分を脱離させて分析を行うことを特徴とする透過性評価方法である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4 7 5 9 0 9 6号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のカルシウム法は、測定に長時間を要するうえ、検出感度が十分でない場合があった。また、特許文献1に記載されている装置は、質量分析法の採用により微量な水蒸気の透過性を高感度で評価することはできるものの、質量分析装置や二重壁構造の採用など、装置の構成が複雑であり、水分を簡便に検出するという面において改善の余地があった。さらに従来の方法では、被検体において水分子が存在する位置を特定することはできなかった。

[0007] そこで本発明の目的は、水分を簡便に検出することができる、水分検出方法および当該水分検出方法に用いられる水分検出系を提供することにある。さらに本発明は、被検体における水分子の存在位置を特定することができる水分検出方法を提供することを目的とした。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、上記課題を解決するために、水分検出系からの発光を検出することにより、水分を検出する方法であって、

前記水分検出系は、

(A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質、及び、

(B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質を含有することを特徴としている。

[0009] また、本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、前記水分検出系が、

(C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質 (B) を励起させて前記蛍光物質 (B) を発光させる物質をさらに含有していてもよい。

[0010] また、本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、前記水分検出系が、樹脂を含有していてもよい。

[0011] また、本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、前記水分検出系が、有機溶剤を含有していてもよい。

[0012] 本発明の一実施形態に係る水分検出系は、上記課題を解決するために、(A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質、及び、

(B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質を含有することを特徴としている。

[0013] また本発明の一実施形態に係る水分検出系は、

(C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質 (B) を励起させて前記蛍光物質 (B) を発光させる物質をさらに含有するものであってもよい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、簡便に水分を検出することができる。水分検出系が水分に接触すると、水分検出系が発光するため、被検体における水分の有無を確認するだけでなく、水分の存在位置を特定することができる。よって、有機 EL ディスプレイなどのフィルムデバイス用のバリア膜などの水分透過試験などにおいて、本発明は好適に利用され得る。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例 1 4 で用いた発光検出装置を示す概略図である。

[図2]実施例 1 4 で用いた発光検出装置により観測された電流値の変化を示すグラフである。

[図3]実施例 1 5 で用いた試験体を示す概略図である。

[図4]実施例 1 5 で観察された試験体上の発光部位の画像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。但し、本発明は、記述した範囲内で種々の変形を加えた態様で実施できるものである。尚、本明細書において、「水」は、水及び水蒸気を含むものとする。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「X～Y」は、「X以上、Y以下」を意味する。

[0017] [1. 水分検出系]

本発明の一実施形態に係る水分検出系は、(A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質（「成分(A)」という）、及び、(B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質（「成分(B)」という）を含有することを特徴としている。また前記水分検出系は、(C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質(B)を励起させて前記蛍光物質(B)を発光させる物質（「成分(C)」という）を更に含有してもよい。

[0018] 上記成分(A)は、水と反応して過酸化水素を発生する物質であり、例えば、過炭酸ナトリウム、過酸化水素尿素、過酸化ナトリウム等を用いることができる。これらのうち、過炭酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)及び過酸化水素尿素が好ましい。換言すれば、上記成分(A)は、成分(A)に含まれる過酸化水素が水に置換されることで、過酸化水素を遊離する物質である。なお、成分(A)は、上記例示した物質の1種類からなるものに限定されず、2種類以上の物質を組み合わせ構成してもよい。

[0019] 上記成分(B)は、蛍光物質であり、好ましくは、過酸化水素によって間接的に励起されて発光する物質である。過酸化水素によって間接的に励起される蛍光物質とは、例えば後述の成分(C)のような他の物質を介して、励起されて発光する蛍光物質を意図する。

[0020] 上記成分(B)としては、従来、公知の蛍光物質、例えば、ナフタレン、ナフトキノン、アントラセン、アントラキノン、フェナントレン、テトラセン、ナフタセンジオン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、インドール、イソインドール、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ベンズ

イミダゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、フェナントリジン、キサンチン、キサントン、フラボン、クマリン等の骨格を含む物質、ルテニウムトリスピリジン錯体などの金属錯体、ユウロピウムATBT A錯体などの希土類化合物、マンガン活性化ケイ酸亜鉛等を用いることができる。なお、成分（B）は、上記例示した物質の1種類からなるものに限定されず、2種類以上の物質を組み合わせで構成してもよい。

[0021] 上記成分（C）は、過酸化水素と反応する化合物であって、過酸化水素との反応生成物が成分（B）を励起させて成分（B）を発光させる物質である。なお、成分（C）は1種類の物質に限られず、2種類以上の物質から構成される場合もあり得る。過酸化水素との反応生成物は、好ましくは、1, 2-ジオキセタンジオンである。

[0022] 過酸化水素との反応により1, 2-ジオキセタンジオンを生成させる化合物としては、シュウ酸ビス（2, 4-ジクロロフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリクロロフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 6-トリクロロフェニル）、シュウ酸ビス（ペンタクロロフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリクロロ-6-カルボペントキシフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリクロロ-6-カルボイソペントキシフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリクロロ-6-カルボベンゾキシフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリブロモフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 6-トリブロモフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4-ジブロモフェニル）、シュウ酸ビス（ペンタブロモフェニル）、シュウ酸ビス（2, 4, 5-トリブロモ-6-カルボヘキソキシフェニル）等のシュウ酸ジエステル；塩化オキサリル、テトラメチル-1, 2-ジオキセタン等が挙げられる。

[0023] 成分（A）は、好ましくは過炭酸ナトリウムである。成分（B）は、好ましくは1, 2-ジオキセタンジオン等によって励起されて発光する物質であり、より好ましくは、テトラセン骨格を含む化合物、即ち、テトラセン誘導体であり、特に好ましくは、ルブレンである。

[0024] 成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の好ましい割合は、明瞭な蛍光発光の観点から、以下のとおりである。

[0025] 上記成分（Ａ）の含有割合は、上記成分（Ｂ）の含有量を１質量部とした場合に、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは１０～２５質量部である。

[0026] 上記成分（Ｃ）の含有割合は、上記成分（Ｂ）の含有量を１質量部とした場合に、好ましくは１～５０質量部、より好ましくは２～２０質量部である。

[0027] 本発明の一実施形態において、更に十分な蛍光発光を得るために、水分検出系は、触媒を含有することが好ましい。この触媒としては、カルボン酸塩等が挙げられる。水分検出系に含まれる触媒は、１種のみであってよいし、２種以上であってもよい。

[0028] 本発明の一実施形態に係る水分検出系が触媒を含有する場合、その含有割合は、上記成分（Ｂ）の含有量を１質量部とした場合に、好ましくは０．０１～５質量部、より好ましくは０．０２～１質量部である。

[0029] カルボン酸塩は、好ましくは、一般式： $R-COOM$ 又は $(R-COO)_2$ （式中、 R は、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基であり、 M は１価又は２価の金属原子である）で表される化合物である。

[0030] カルボン酸塩としては、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸リチウム、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸アンモニウム等のサリチル酸塩；３－クロロサリチル酸ナトリウム、５－クロロサリチル酸ナトリウム、３－クロロサリチル酸リチウム、５－クロロサリチル酸リチウム、３－クロロサリチル酸マグネシウム等のクロロサリチル酸塩；３，５－ジクロロサリチル酸リチウム、３，５－ジクロロサリチル酸マグネシウム等のジクロロサリチル酸塩；３，５，６－トリクロロサリチル酸リチウム、３，５，６－トリクロロサリチル酸マグネシウム等のトリクロロサリチル酸塩；５－ブromoサリチル酸ナトリウム等のブromoサリチル酸塩；５－*tert*-ブチルサリチル酸リチウム、５－*tert*-ブチルサリチル酸マグネシウム

等のアルキルサリチル酸塩；安息香酸塩；2-クロロ安息香酸リチウム等のクロロ安息香酸塩；トリクロロ安息香酸塩；酢酸塩；トリフルオロ酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸塩；酢酸ルビジウム等が挙げられる。これらのうち、サリチル酸塩が好ましく、サリチル酸ナトリウムが特に好ましい。

[0031] 本発明の一実施形態において、水分検出系は、性状又は用途に応じて、任意で、水を含まない有機溶剤、バインダー（樹脂又はその前駆体）、単量体、重合開始剤、硬化助剤（架橋剤）、分散剤、担体等を更に含有することができる。

[0032] 本発明の一実施形態に係る水分検出系の形態は特に限定されるものではなく、各成分の混合物であっても、各成分が混合されていない非混合物であってもよい。また、上記水分検出系が混合物である場合は、固体混合物であってもよいし、液状混合物であってもよい。さらに、上記水分検出系は、基材の表面の少なくとも一部に固体混合物又は液状混合物の層が配された複合物であってもよい。尚、固体混合物は、各成分からなる混合物（混合粉末等）であってもよいし、所定形状を有する成形物であってもよい。後者の場合、液状混合物の固化等により得られたものであってもよい。上記のように、本発明の一実施形態に係る水分検出系は、固体混合物又は液状混合物とすることができるが、いずれも、主要成分等が均一に混合されたものであることが好ましい。

[0033] 混合粉末からなる水分検出系の場合、好ましい態様は、いずれも固体の主要成分等からなる混合物である。また、他の成分を含有する場合も、他の成分は、固体であることが好ましい。

[0034] 一方、成形物からなる水分検出系の場合、例えば、上記の混合粉末をプレス加工等にして得られた板等の成形物、樹脂又はその前駆体（重合性不飽和化合物からなる単量体、硬化性化合物等）の利用により形成されたフィルム等の成形物等とすることができる。尚、フィルム等の成形物は、基材の表面に接合されて複合物（後述の膜付き基材）を構成していてもよい。

- [0035] 上記固体混合物は、樹脂を含む物であってもよい。樹脂は、熱可塑性樹脂（熱可塑性エラストマーを含む）及び硬化樹脂のいずれでもよい。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂（ゴム強化ビニル系樹脂、水添スチレン系熱可塑性エラストマー等）、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等が挙げられる。硬化樹脂は、多官能（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂等に由来する架橋樹脂からなるものとすることができる。
- [0036] 上記固体混合物が樹脂を含む成形物である場合、発光性の観点から、この成形物において、主要成分は、成形物の表面近傍に存在することが好ましく、表面に露出していることが特に好ましい。
- [0037] 次に、上記水分検出系が液状混合物である場合、媒体の中に主要成分等が分散されたものであることが好ましい。尚、主要成分等の一部が媒体に溶解していてもよい。
- [0038] 上記媒体は、特に限定されず、単一成分からなるものであってよいし、複数成分からなるものであってよい。好ましい媒体は、有機溶剤であるが、重合性不飽和化合物からなる液体の単量体；多官能（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂等の硬化性化合物であってもよい。また、有機溶剤及び単量体からなる媒体、又は、有機溶剤及び硬化性化合物からなる媒体とすることもできる。
- [0039] 上記有機溶剤としては、炭化水素、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、カルボン酸等を用いることができる。
- [0040] 上記液状混合物の好ましい態様は、樹脂又はその前駆体、助剤等を含有する混合物であり得る。樹脂は、好ましくは、上記例示した熱可塑性樹脂（熱可塑性エラストマーを含む）であり得る。樹脂の前駆体は、好ましくは、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和酸、（メタ）アクリル酸エステル化合物、アミノ基を有する重合性不飽和化合物等の重合性不飽和化合物からなる単量体；多官能（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂等の硬化性化合物等であり得る。また助剤としては、例えば重

合開始剤、硬化助剤（架橋剤）、分散剤等が挙げられる。

[0041] 上記液状混合物の特に好ましい態様は、以下に例示される。

[0042] （１）主要成分（本明細書において「成分（Ａ）および成分（Ｂ）」、または「成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）」を意味する。）と、触媒と、有機溶剤とを含有する液状混合物

（２）主要成分と、触媒と、硬化性化合物とを含有する液状混合物

（３）主要成分と、触媒と、熱可塑性樹脂と、有機溶剤とを含有する液状混合物

（４）主要成分と、触媒と、単量体とを含有する液状混合物。

[0043] 上記（１）の液状混合物は、主要成分及び触媒が含まれた液状のまま用いることができる。また、この液状混合物を基材に塗布した後、乾燥等により有機溶剤を蒸発させることで、この液状混合物を、基材の表面に主要成分並びに触媒の混合物が添着された物品の形成に用いることもできる。

[0044] 上記（２）の液状混合物は、好ましくは、フィルム（膜）等の成形物を形成するために、更に重合開始剤又は硬化助剤（架橋剤）を含有する組成物である。このような液状混合物を、例えば、基材に塗布し、塗膜を硬化（室温硬化、熱硬化、光硬化等）させることができる。これにより、硬化性化合物の架橋により形成された硬化樹脂からなるマトリックスの中に、主要成分及び触媒が均一に分散されつつ含まれる膜付き基材（複合物）を得ることができる。また、このような液状混合物を、例えば、所定形状のキャビティを有する金型の中に充填し、加熱させることにより、硬化性化合物の架橋により形成された硬化樹脂からなるマトリックスの中に、主要成分及び触媒が均一に分散されつつ含まれる成形物を得ることができる。

[0045] 上記（３）の液状混合物は、好ましくは、フィルム（膜）等の成形物を形成するために、熱可塑性樹脂が有機溶剤に溶解されており、この溶液の中に、主要成分及び触媒が分散した組成物である。このような液状混合物を、例えば、基材に塗布し、塗膜を乾燥させると、熱可塑性樹脂からなるマトリックスの中に、主要成分及び触媒が均一に分散されつつ含まれる膜付き基材（

複合物)を得ることができる。

[0046] 上記(4)の液状混合物は、好ましくは、更に重合開始剤を含有する組成物である。このような液状混合物を、例えば、基材に塗布し、塗膜を乾燥させると、単量体の重合により形成された重合体からなるマトリックスの中に、主要成分及び触媒が均一に分散されつつ含まれる膜付き基材(複合物)を得ることができる。

[0047] 尚、上記の各態様で用いられる基材の構成材料は、有機材料及び無機材料のいずれでもよく、両方であってもよい。また、この基材は、フィルム状、板状、容器状、筒状、不定形状等とすることができ、その少なくとも一部において、1面側から他面側に通気性を有するものであってもよい。

[0048] 上記のように、本発明の一実施形態に係る水分検出系は、固体又は液状とすることができ、いずれの場合も、例えば、微小な水滴が水分検出系に接触するだけで、蛍光発光させることができる。

[0049] また、蛍光発光は、好ましくは遮光条件下、目視で確認したり、あるいは、フォトダイオード、光電子増倍管、高感度カメラ等の光検出器の利用により確認したりすることができる。尚、光検出器による発光の検出に際しては、電流検出装置を併用することができる。

[0050] 本発明の一実施形態において、水分検出系の好ましい構成として、例えば、過炭酸ナトリウム、テトラセン誘導体及びシュウ酸ジエステルを含有する水分検出系が挙げられる。そしてこの水分検出系と、水とが接触すると、まず、成分(A)である過炭酸ナトリウムに含まれる過酸化水素と水とが置換して過酸化水素が遊離される。そして、遊離した過酸化水素が成分(C)であるシュウ酸ジエステルと反応して得られた反応生成物、即ち、1,2-ジオキセタンジオン(但し、この反応生成物の安定性が低い場合には、その分解物)が成分(B)であるテトラセン誘導体を励起させることでこのテトラセン誘導体が蛍光発光する。この場合、1,2-ジオキセタンジオンは励起状態にあり、この励起エネルギーが成分(B)であるテトラセン誘導体を励起し、励起されたテトラセン誘導体が基底状態に戻る際に光を放出する。発

光色は、成分（Ｂ）の種類によるが、テトラセン誘導体がルブレンである場合、発光色は黄色である。

[0051] 上記のように、水分検出系と水とが接触すると、各種反応が進行するため、水分検出系の構成が変化することとなる。従って、水分検出系を使用する前に保存する場合は、水及び水蒸気が存在しない雰囲気下にて水分検出系は保存されるべきである。

[0052] 〔２．水分検出方法〕

本発明の一実施形態に係る水分検出方法では、〔１．水分検出系〕の項で説明した水分検出系を用い、水分検出系からの発光を検出することにより、水分を検出する方法である。水分検出系に関する説明は〔１．水分検出系〕の項で説明した通りであるので、本項では説明を省略する。

[0053] 本発明の一実施形態に係る水分検出方法では、水分検出系が水分と接触することにより発光するため、この発光を検出することによって、被検体に水分が含まれるか否かを検出することができる。また被検体上の発光部位を特定することができるため、被検体上のどの部位に水分が存在するのかを特定することができる。

[0054] 本発明の一実施形態に係る水分検出方法では、例えば、水分検出系を、被検体の種類又は構造により、固体混合物、液状混合物及び複合物（成分（Ａ）、（Ｂ）等を混合状態で表面に備える物品）の中から、適宜、選択して使用する。被検体は、特に限定されないが、水分を含むことがあらかじめ分かっている物品であっても、水分を含むかどうか不明の物品であってもよい。

[0055] 本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、例えばバリアフィルムの製品の評価に利用することが可能である。具体的には、作製されたバリアフィルムにおいて、一面側から他面側に気体（水蒸気）が透過する部分（開孔部、亀裂部）の有無を確認することができる。バリアフィルムの表面又は上方に水分検出系を載置または塗布した状態で、バリアフィルムの下面に水蒸気を吹き付けることにより、バリアフィルムに開孔部や亀裂部が存在すれば、そこを通過した水蒸気が水分検出系に含まれる主要成分と接触することになる

。これにより、開孔部や亀裂部上に存在する水分検出系が発光するため、バリアフィルムにおける開孔部や亀裂部の位置を特定することができるのである。

[0056] また本発明の一実施形態に係る水分検出方法は、バリアフィルムの製品評価の他、デバイス組立後の封止材の水分リーク箇所の検出に用いることもできる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0058] 本実施例において水分検出系の作製に用いた主要成分は、以下の成分（A）、（B）及び（C）からなるものである。成分（A）として過炭酸ナトリウムを、成分（B）としてルブレンを、成分（C）としてシュウ酸ビス（2，4，6-トリクロロフェニル）を、それぞれ、用いた。

[0059] 「1. 水分検出系の作製及び評価（1）」

<実施例1～5>

上記の主要成分と、触媒（サリチル酸ナトリウム）と、有機溶剤（メタノール、トルエン、アセトン、ヘキサン又はフタル酸ジメチル）とを、表1に記載の質量比で混合して、分散液からなる水分検出系を作製した。

[0060] その後、容器に入れた分散液（水分検出系）に、10質量部の水を添加し、振とうして混合液を得た。そして、暗室において、得られた混合液全体が発光する様子を観察した。その結果を表1に併記した。尚、発光観察の判定結果を、下記に基づいて示した。他の実施例についても同じである。

「3」：強い発光が確認された。

「2」：弱い発光が確認された。

「1」：微弱な発光が確認された。

[0061]

[表1]

表1

[質量部]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
成分(A)		13	13	13	13	13
成分(B)		1	1	1	1	1
成分(C)		3	3	3	3	3
触媒		1	1	1	1	1
有機溶媒	メタノール	333	-	-	-	-
	トルエン	-	500	-	-	-
	アセトン	-	-	500	-	-
	ヘキサン	-	-	-	333	-
	フタル酸ジメチル	-	-	-	-	333
発光観察結果		1	3	2	1	3

[0062] <実施例6～8>

上記の主要成分と、触媒（サリチル酸ナトリウム）と、紫外線硬化樹脂である、ダイセル・オルネクス社製アクリレート樹脂「IRR 214-K」（主成分：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート）、ダイセル・オルネクス社製アクリレート樹脂「EBECRYL 110」（主成分：エトキシ化フェニルアクリレート）又は新中村化学工業社製メタクリレート樹脂「NKエステル DCP」（主成分：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート）と、BASF社製カチオン系光重合開始剤「IRGACURE 184 A」とを、表2に記載の質量比で混合し、液状の水分検出系を作製した。尚、成分（A）、（B）及び（C）並びに触媒は、予め、所定量に秤量した後、混合し、粉碎させたものを用いた。

[0063] 次に、この水分検出系を離型フィルムの表面に塗布し、塗膜にメタルハライドランプを用いて紫外線を照射して硬化膜を形成させ、離型フィルムから剥離して、厚さ50 μ m程度の硬化フィルム（水分検出系）を作製した。

[0064] その後、硬化フィルム（水分検出系）の表面に水滴を垂らし、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表2に併記した。

[0065]

[表2]

表2

[質量部]

		実施例6	実施例7	実施例8
成分(A)		13	13	13
成分(B)		1	1	1
成分(C)		3	3	3
触媒		1	1	1
紫外線硬化樹脂	IRR214-K	166	-	-
	EBECRYL 110	-	166	-
	NK エステル DCP	-	-	166
カチオン系光重合開始剤		16	16	16
発光観察結果		1	1	2

[0066] <実施例 9>

熱可塑性樹脂であるクラレ社製メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体「LA2140」をトルエンに溶解させ、ポリマー溶液とした。その後、このポリマー溶液と、上記の主要成分と、触媒（サリチル酸ナトリウム）とを混合して、液状の水分検出系を作製した（表3参照）。尚、成分（A）、（B）及び（C）並びに触媒は、予め、所定量に秤量した後、混合し、粉碎させたものを用いた。

[0067] 次に、この水分検出系を離型フィルムの表面に塗布し、乾燥させて熱可塑性樹脂膜を形成させ、離型フィルムから剥離して、厚さ50 μ m程度の熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0068] その後、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に、10質量部の水を滴下し、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表3に併記した。

[0069] <実施例 10>

メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体に代えて、クラレ社製スチレン・エチレンプロピレン共重合体「セプトン2002」を用いた以外は、実施例9と同様にして、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0070] その後、実施例 9 と同様にして、この熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水を滴下し、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表 3 に併記した。

[0071] <実施例 1 1>

メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体に代えて、東ソー社製エチレン・酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 7 6 0」を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0072] その後、実施例 9 と同様にして、この熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水を滴下し、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表 3 に併記した。

[0073] <実施例 1 2>

メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体に代えて、クレイトンポリマー社製無水マレイン酸グラフトしたスチレン・エチレンブチレン共重合体「K r a t o n F G 1 9 2 4 G」を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0074] その後、実施例 9 と同様にして、この熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水を滴下し、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表 3 に併記した。

[0075] <実施例 1 3>

メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体に代えて、ネイチャーワークス社製ポリ乳酸「V e r c e t A - 1 0 0 0」を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0076] その後、実施例 9 と同様にして、この熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水を滴下し、暗室において、発光の様子を確認した。その結果を表 3 に併記した。

[0077]

[表3]

表3

[質量部]

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
成分(A)		13	13	13	13	13
成分(B)		1	1	1	1	1
成分(C)		3	3	3	3	3
触媒		1	1	1	1	1
有機溶媒	トルエン	166	333	500	1000	1333
熱可塑性樹脂	LA2140	166	—	—	—	—
	セプトン 2002	—	166	—	—	—
	ウルトラセン 760	—	—	166	—	—
	FG1924G	—	—	—	166	—
	A-1000	—	—	—	—	166
発光観察結果		3	2	3	2	3

[0078] [2. 水分検出系の作製及び評価(2)]

<実施例14>

熱可塑性樹脂であるクラレ社製メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体「LA2140」をトルエンに溶解させ、ポリマー溶液とした。その後、このポリマー溶液と、上記の主要成分と、触媒（サリチル酸ナトリウム）とを混合して、液状の水分検出系を作製した（表4参照）。尚、成分（A）、（B）及び（C）並びに触媒は、予め、所定量に秤量した後、混合し、粉碎させたものを用いた。

[0079] [表4]

表4

[質量部]

		実施例14
成分(A)		13
成分(B)		1
成分(C)		3
触媒		1
有機溶媒	トルエン	166
熱可塑性樹脂	LA2140	166

[0080] 次に、この水分検出系を離型フィルムの表面に塗布し、乾燥させて熱可塑

性樹脂膜を形成させ、離型フィルムを剥離して、厚さ50 μ m程度の熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）を作製した。

[0081] その後、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水滴を垂らし、図1に示す発光検出装置を用いて、以下の要領で、発光検出を行った。

[0082] 図1は発光検出装置20の概略図を示す。まず、発光検出装置20は、遮光された容器（図中、符号なし）の内部において、試料ステージ21の上に熱可塑性樹脂フィルムからなる水分検出系11を載置した。この状態で、水分検出系11の表面に、シリンジ23を用いて水（3質量部）を滴下させた。その後、感度波長が320～1100nmのフォトダイオード25に生じる電流の値を観測して、その変化により発光検出を行った。尚、水分検出系11とフォトダイオード25との間隔は約25mmとした。この発光検出装置20を用いた実験では、コンピューター29による測定開始の指示を行うと同時に電流値の測定を開始し、その100秒後に、シリンジ23から水滴を垂らして、電流値が変化するか否かを確認した。その結果を図2に示した。

[0083] 図2から、熱可塑性樹脂フィルム（水分検出系）の表面に水滴を垂らすと同時に、電流値の上昇が始まっており、水が接触してすぐに発光したことが分かる。

[0084] [3. 水分検出系の作製及び評価（3）]

<実施例15>

熱可塑性樹脂であるクラレ社製メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体「LA2140」をトルエンに溶解させ、ポリマー溶液とした。その後、このポリマー溶液を離型フィルムの表面に塗布し、乾燥させて熱可塑性樹脂膜を形成させ、離型フィルムから剥離して、厚さ50 μ m程度の熱可塑性樹脂フィルムを作製した。

[0085] 次いで、上記の主要成分と、触媒（サリチル酸ナトリウム）と、フタル酸ジメチルとを、表6に記載の量で用いて、混合し、分散液を作製した。尚、成分（A）、（B）及び（C）並びに触媒は、予め、所定量に秤量した後、

混合し、粉碎させたものを用いた。

[0086] その後、この分散液を、上記熱可塑性樹脂フィルムの上に塗布し、乾燥（フタル酸ジメチルの除去）を行って、複合フィルム（水分検出系）を得た。

[0087] [表5]

表5

[質量部]

		実施例15
成分(A)		13
成分(B)		1
成分(C)		3
触媒		1
有機溶媒	フタル酸ジメチル	33
	トルエン	166
熱可塑性樹脂	LA2140	166

[0088] 次に、上記複合フィルムからなる水分検出系13を用いて、図3に示す試験体30を作製した。即ち、ガラスからなる基板32の上に複合フィルム（水分検出系）13を載置した後、この複合フィルム（水分検出系）13の、上記主要成分及び触媒が添着された面に、星形状を有する開口部36を備える透明PETフィルム34を載置して試験体30を作製した。そして、この試験体30を、湿度80%の条件下で静置した直後から、暗室において、開口部を通して添着面の露出部が発光しているかどうかを観察した。その結果、図4に示すように、星形状の発光が確認された。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の水分検出系及びそれを用いた水分検出方法は、被検体における水分を簡便に検出することができるだけでなく、被検体上の水分を含む部位を特定することができる。このため、本発明はバリアフィルム等をはじめとする製品の水分透過試験などに利用することが可能である。

符号の説明

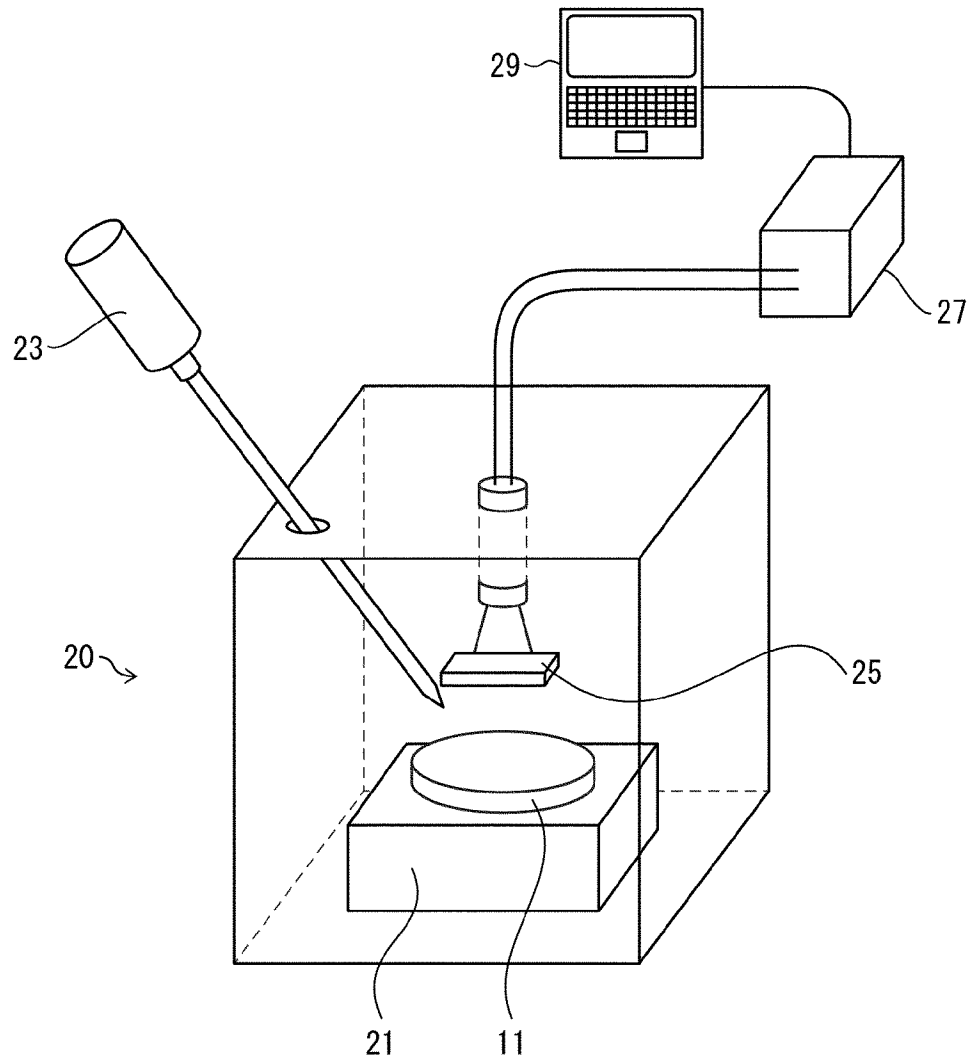
- [0090] 1 1 : 水分検出系（樹脂フィルム）
1 3 : 水分検出系（複合フィルム）
2 0 : 発光検出装置
2 1 : 試料ステージ
2 3 : シリンジ
2 5 : フォトダイオード
2 7 : ソースメーター
2 9 : コンピューター
3 0 : 試験体
3 2 : 基板
3 4 : 透明PETフィルム
3 6 : 星形状の開口部

請求の範囲

- [請求項1] 水分検出系からの発光を検出することにより、水分を検出する方法であって、
- 前記水分検出系は、
- (A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質、及び、
- (B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質を含有することを特徴とする水分検出方法。
- [請求項2] 前記水分検出系は、
- (C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質 (B) を励起させて前記蛍光物質 (B) を発光させる物質をさらに含有する、請求項 1 に記載の水分検出方法。
- [請求項3] 前記水分検出系は、樹脂を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の水分検出方法。
- [請求項4] 前記水分検出系は、有機溶剤を含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の水分検出方法。
- [請求項5] (A) 水と反応して過酸化水素を発生する物質、及び、
- (B) 過酸化水素によって間接的に励起されて発光する蛍光物質を含有することを特徴とする水分検出系。
- [請求項6] 前記水分検出系は、
- (C) 過酸化水素と反応し、前記過酸化水素との反応生成物が前記蛍光物質 (B) を励起させて前記蛍光物質 (B) を発光させる物質をさらに含有する、請求項 5 に記載の水分検出系。

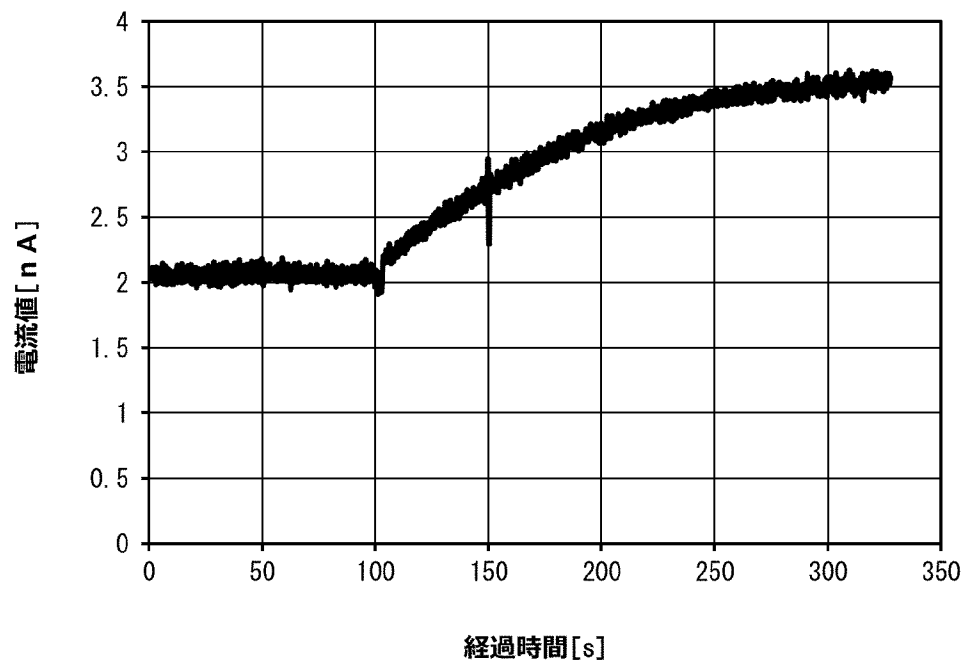
[図1]

図 1



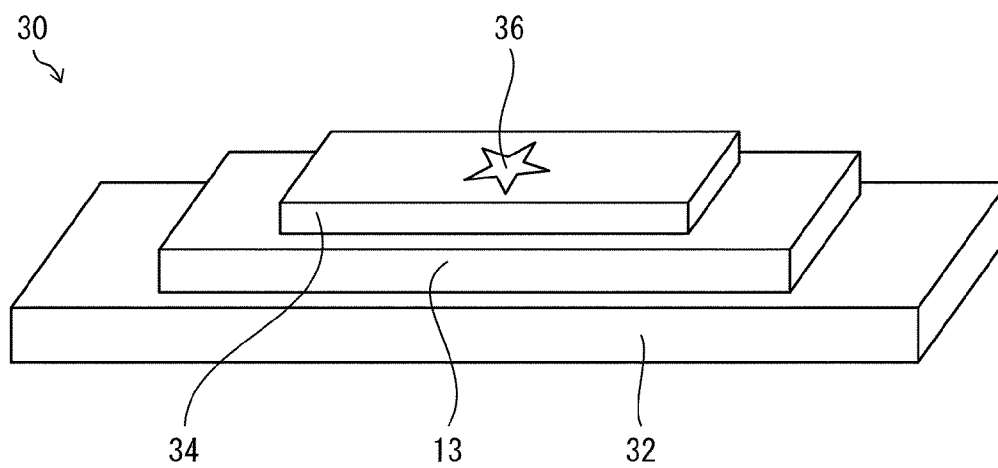
[図2]

図 2



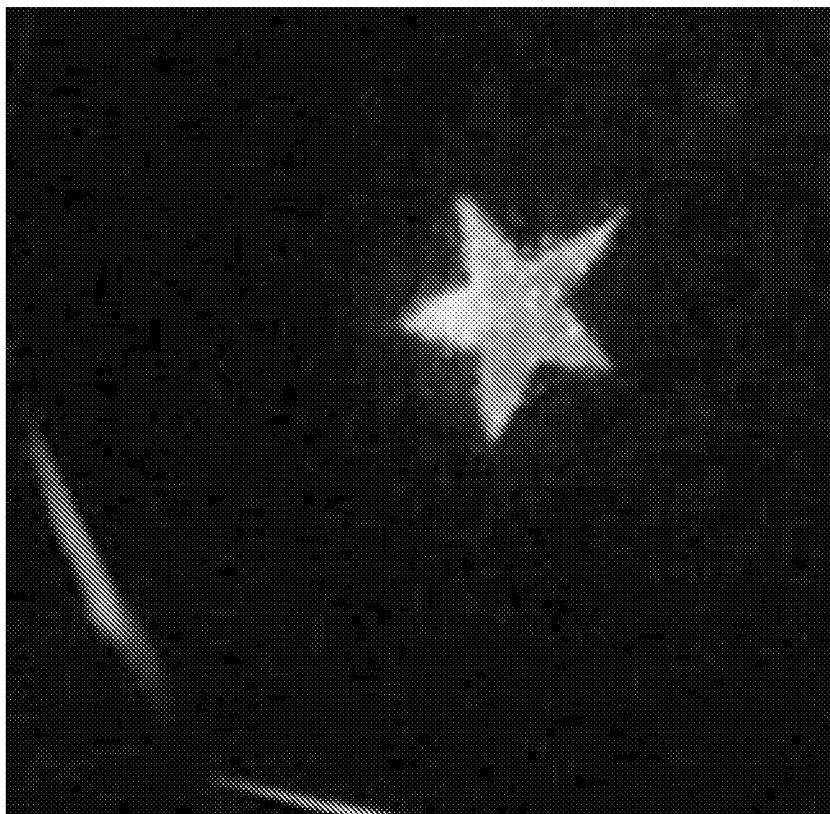
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N21/76(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G01N21/62-21/74, G01N21/76, G01N31/00-31/22, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), PubMed

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-327547 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 13 December 1996, claims 1, 6, paragraphs [0008], [0033] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-520465 A (LUMIGEN INC.) 07 September 2006, paragraph [0041] & US 2004/0166539 A1, paragraph [0043] & WO 2004/074810 A2 & EP 2305690 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17.09.2019	Date of mailing of the international search report 08.10.2019
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/JP2019/031388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-87728 A (PILOT INK CO., LTD.) 07 June 2018, paragraphs [0011], [0012] (Family: none)	3-4
Y	JP 2007-316058 A (KYODO PRINTING CO., LTD.) 06 December 2007, claim 3 & US 2009/0124497 A1, claim 3 & WO 2007/125953 A1 & EP 2012112 A1 & KR 10-2008-0110726 A & CN 101432617 A & TW 200804795 A	3-4
Y	JP 7-98279 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 11 April 1995, paragraph [0031] (Family: none)	3-4
A	JP 2010-215633 A (BAYER CORP.) 30 September 2010 & US 2002/0076823 A1 & WO 2000/009487 A1 & EP 1104405 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/76(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)n

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. G01N21/62-21/74, G01N21/76, G01N31/00-31/22, C09K11/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), PubMed

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
Y	JP 8-327547 A (大阪瓦斯株式会社) 1996. 12. 13, [請求項 1][請求項 6][0008][0033] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-520465 A (ルミゲン インク) 2006. 09. 07, [0041] & US 2004/0166539 A1, [0043] & WO 2004/074810 A2 & EP 2305690 A1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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

「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

「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

「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)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 2019

国際調査報告の発送日

08. 10. 2019

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)

伊藤 裕美

2W

1763

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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
Y	JP 2018-87728 A (パイロットインキ株式会社) 2018.06.07, [0011][0012] (ファミリーなし)	3-4
Y	JP 2007-316058 A (共同印刷株式会社) 2007.12.06, [請求項 3] & US 2009/0124497 A1, claim 3 & WO 2007/125953 A1 & EP 2012112 A1 & KR 10-2008-0110726 A & CN 101432617 A & TW 200804795 A	3-4
Y	JP 7-98279 A (凸版印刷株式会社) 1995.04.11, [0031] (ファミリーなし)	3-4
A	JP 2010-215633 A (バイエル・コーポレーション) 2010.09.30, & US 2002/0076823 A1 & WO 2000/009487 A1 & EP 1104405 A1	1-6