

(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
2012年2月9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/018032 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 1/36 (2006.01) G01N 31/00 (2006.01)
G01N 21/73 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067718
- (22) 国際出願日: 2011年7月27日(27.07.2011)
- (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 2010-173443 2010年8月2日(02.08.2010) JP
特願 2010-269050 2010年12月2日(02.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 國政 誠也(KUNIMASA, Seiya) [JP/JP]; 〒5600013 大阪府豊中市上野東2-15-46 Osaka (JP). 田崎 誠(TASAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒7920009 愛媛県新居浜市星越町20-1 Ehime (JP). 山田 公美(YAMADA, Hiromi) [JP/JP]; 〒6530037 兵庫県神戸市長田区大橋町6-1-1-2404 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
- 33号住友化学知的財産センター株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING AMOUNT OF FREE BORIC ACID

(54) 発明の名称: 遊離ホウ酸の定量方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for determining the amount of the free boric acid present in a polymer composition comprising a polymer and free boric acid, the method comprising the following steps (A), (B), (C), and (D): (A) the step of pulverizing the polymer composition; (B) the step of mixing the polymer composition pulverized in the step (A) with a coordinating compound capable of forming a complex ion with free boric acid; (C) the step of removing the polymer from the mixture obtained in the step (B); and (D) the step of determining the amount of the boric acid contained in the mixture from which the polymer has been removed in the step (C).

(57) 要約: 下記工程 (A)、(B)、(C) および (D) を含む、高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物中の遊離ホウ酸の定量方法; (A) 高分子組成物を粉砕する工程、(B) 工程 (A) で粉砕された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程、(C) 工程 (B) で得られた混合物から高分子物質を除去する工程、(D) 工程 (C) で高分子物質が除去された混合物に含まれるホウ酸を定量する工程。



WO 2012/018032 A1

明 細 書

遊離ホウ酸の定量方法

5

技術分野

本発明は、遊離ホウ酸の定量方法に関する。

背景技術

- 10 偏光フィルムに含まれるホウ酸を定量する方法として、特開2009-104062号公報には、偏光フィルムをそのまま高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法により分析する方法が開示されている。

発明の開示

- 15 本発明は、
- [1] 下記工程（A）、（B）、（C）および（D）を含む、高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物中の遊離ホウ酸の定量方法；
- （A）高分子組成物を粉砕する工程、
- （B）工程（A）で粉砕された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位
- 20 性化合物とを混合する工程、
- （C）工程（B）で得られた混合物から高分子物質を除去する工程、
- （D）工程（C）で高分子物質が除去された混合物に含まれるホウ酸を定量する工程；
- [2] 遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物が、2個以上の水酸基を有するアルコール化合物である[1]に記載の方法；
- 25 [3] 2個以上の水酸基を有するアルコール化合物が、2個～6個の水酸基を有するアルコール化合物である[2]に記載の方法；
- [4] 2個以上の水酸基を有するアルコール化合物が、2-エチルー1, 3-ヘキサシジオールである[2]または[3]に記載の方法；
- [5] 工程（D）が、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法により、ホウ
- 30 酸を定量する工程である[1]～[4]のいずれかに記載の方法；
- [6] 高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物が、フィルム状の高分子組成物である[1]～[5]のいずれかに記載の方法；
- [7] 高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物が、積層体である[1]～[6]のいずれかに記載の方法；
- 35 [8] 高分子物質が、ポリビニルアルコールである[1]～[7]のいずれかに記載の方法；

〔９〕 工程（Ｂ）が、実質的に高分子物質を溶解しない有機溶媒の存在下で、粉碎された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程である〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の方法；

〔１０〕 工程（Ｂ）で得られた混合物が、実質的に水を含まない混合物である〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の方法；

〔１１〕 工程（Ａ）が、高分子組成物を凍結粉碎法により粉碎する工程である〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の方法；

〔１２〕 工程（Ａ）で粉碎された高分子組成物の累積粒度分布における粒径の小さい側からの累積９０％の粒径が、０．１～５００μmである〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の方法；を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物中の遊離ホウ酸の定量方法は、下記工程（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）を含む。

（Ａ）高分子組成物を粉碎する工程、

（Ｂ）工程（Ａ）で粉碎された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程、

（Ｃ）工程（Ｂ）で得られた混合物から高分子物質を除去する工程、

（Ｄ）工程（Ｃ）で、高分子物質が除去された混合物に含まれるホウ酸を定量する工程。

高分子組成物は、高分子物質と遊離ホウ酸とを含んでおり、さらに、高分子物質と架橋構造を形成しているホウ酸を含んでいることが好ましい。高分子組成物は、二種類以上の高分子物質を含んでもよい。”高分子物質と架橋構造を形成しているホウ酸を含む”とは、高分子物質が、ホウ酸またはホウ素含有基で架橋された構造を有していることである。以下、高分子物質と架橋構造を形成しているホウ酸を”架橋ホウ酸”と称することがある。本願明細書において、”遊離ホウ酸”とは、高分子組成物中に含まれるホウ酸のうち、架橋ホウ酸以外のものを意味し、高分子物質との結合を有していないホウ酸を含む。また、高分子組成物が、高分子物質をホウ酸で処理することにより得られたものである場合には、”遊離ホウ酸”は、高分子物質と反応していないホウ酸、つまり、”未反応のホウ酸”を含む。高分子組成物が、二種類以上の高分子物質を含む場合、そのうちの少なくとも一つの高分子物質と架橋構造を形成しているホウ酸を含んでいることが好ましい。

高分子物質としては、ポリビニルアルコール、ポリフェノール、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリメチルメタクリレートが挙げられ、水溶性高分子が好ましく、ポリビニルアルコールがより好ましい。

高分子物質は、ホモポリマーであってもよいし、二種以上のモノマーが共重合することにより得られる、ランダムコポリマーやブロックコポリマーであってもよい。また、かかるポリマー中の官能基が、部分的にエステル化等により、他の官能基に変換されていてもよい。かかるモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数2〜30の α -オレフィン；(メタ) アクリル酸またはその塩；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸tert-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル等の(メタ) アクリル酸エステル；(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトン(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、(メタ) アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、N-メチロール(メタ) アクリルアミドまたはその誘導体等の(メタ) アクリルアミド誘導体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエーテル等のビニルエーテル；(メタ) アクリロニトリル等のシアン化ビニル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；ビニルエチルカーボネート等のビニルカーボネート；3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、3,4-ジエトキシ-1-ブテン等のジヒドロキシブテン誘導体；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸またはその塩もしくはエステル；イタコン酸またはその塩もしくはエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；および、不飽和スルホン酸が挙げられる。

高分子組成物は、フィルム状であることが好ましい。

高分子組成物は、2以上のフィルム状の高分子物質を含む積層体であってもよい。積層体を形成するフィルム状の高分子物質としては、上記高分子物質に加え、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、(メタ) アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂（ノルボルネン系樹脂）、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。これらのフィルム状の高分子物質は、ハードコート処理、反射防止処理、スティッキング防止処理、拡散を目的とした処理、アンチグレアを目的とした処理等の各種処理を施したものであってもよい。かかる積層体は、さらにガラス基板や接着層を含んでもよい。

高分子組成物は、市販のものであってもよいし、公知の方法により製造されたものであってもよい。

工程（A）は、高分子組成物を粉砕する工程である。

5 高分子組成物を粉砕する方法としては、ボールミル、ミキサーミル、カッティングミル、乳鉢等を用いる粉砕法が挙げられる。高分子組成物を、凍結粉砕法により粉砕することが好ましい。凍結粉砕は、通常、凍結粉砕装置を用いて実施される。凍結粉砕法における凍結温度は、 0°C 以下が好ましく、 $-273^{\circ}\text{C}\sim-100^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましく、液体窒素温度（ -196°C ）付近が特に好ましい。

10 後述の工程（D）で得られるホウ酸の含有量のばらつきを小さくするために、不活性ガス雰囲気下で、高分子組成物を粉砕することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガスが好適である。凍結粉砕法により高分子組成物を粉砕する場合、窒素ガスを充満させたドライボックス中で、粉砕容器に高分子組成物と粉砕用ボールを入れ、該粉砕容器を密閉した後、ドライボックスから取り出し、大気中で凍結粉砕装置にセットし、粉砕操作を行った後、粉砕容器を窒素ガスが充満したドライボックス中に入れ、開封することが、広い作業スペースを要求しないという観点から好ましい。

15 かかる粉砕により得られる高分子組成物の累積粒度分布における粒径の小さい側からの累積90%の粒径（以下、“90%D”と記載することもある。）は、 $0.1\sim500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\sim300\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\sim100\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。粉砕された高分子組成物の累積粒度分布は、通常市販されている粒径測定装置を用いて測定することができる。

工程（B）は、工程（A）で粉砕された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程である。

25 遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物（以下、配位性化合物と略記する。）としては、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の2個以上の水酸基を有するアルコール化合物；メタノール；サリチル酸；およびクエン酸；が挙げられる。なかでも、水酸基を2以上有するアルコール化合物が好ましく、2個～6個の水酸基を有するアルコール化合物がより好ましく、2-エチル-1,3-ヘキサジオールが特に好ましい。ここで、“アルコール化合物”とは、アルコール性水酸基を有する化合物を意味する。

30 理論的には、高分子組成物に含まれる遊離ホウ酸1モルに対して、2モル以上の配位性化合物を用いればよいが、通常、高分子組成物中の遊離ホウ酸含量は分からないため、高分子組成物1質量部に対して、配位性化合物1質量部～50質量部を用いることが好ましい。

実質的に高分子物質を溶解しない有機溶媒の存在下で、粉砕された高分子組成物と、遊

離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合することが好ましい。有機溶媒の存在下で混合を実施することにより、後述の工程（C）において、高分子物質を容易に除去することができる。「実質的に高分子物質を溶解しない有機溶媒」とは、一般的に不溶とされる程度の量の高分子物質しか溶解しない有機溶媒を意味する。配位性化合物が液体である場合には、配位性化合物をかかると有機溶媒として用いることもできる。実質的に高分子物質を溶解しない有機溶媒は、高分子組成物中の高分子物質の種類等により異なり、高分子物質に応じて、適宜選択すればよい。例えば、高分子物質がポリビニルアルコールである場合は、ベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素溶媒が好適であり、クロロホルムがより好ましい。

有機溶媒を用いる場合のその使用量は、高分子物質1質量部に対して、通常10質量部～500質量部である。

高分子組成物と配位性化合物との混合方法は限定されない。混合温度の上限は、通常、用いる配位性化合物と有機溶媒のうちの沸点が低いものの沸点である。混合温度の下限は、通常、高分子組成物と配位性化合物とを混合することにより得られる混合物中で、配位性化合物が液体として存在し得る最低温度である。用いる配位性化合物、有機溶媒およびそれらの使用量によって、混合温度は異なるが、0℃～40℃の範囲が好ましい。

高分子組成物と配位性化合物とを混合することにより得られる混合物は、実質的に水を含まないことが好ましい。”実質的に水を含まない”とは、該混合物中の水分量が通常1%以下、好ましくは0.1%以下であることを意味する。該混合物が実質的に水を含まないと、遊離ホウ酸を選択的に定量しやすくなる傾向がある。

工程（C）は、工程（B）で得られた混合物から高分子物質を除去する工程である。

工程（B）で得られた混合物は、通常、高分子物質を含む固体と、錯イオン、すなわち、配位性化合物と遊離ホウ酸とを含む液体とからなり、工程（C）では、上記混合物から、上記固体を除去して、上記液体が得られる。上記固体の除去は、通常、濾過、デカンテーション等の通常の固液分離手段により実施され、濾過が好ましい。濾過に用いるフィルターは、粉碎された高分子組成物の粒子を通さない範囲であればよい。濾過温度は、0℃～40℃の範囲が好ましい。分離された固体を前記有機溶媒で洗浄してもよく、かかる洗浄により得られた洗浄液は、本工程（C）で得られた液体と混合してもよい。

工程（D）は、工程（C）で本高分子物質が除去された混合物に含まれるホウ酸を定量する工程である。

かかる混合物中のホウ酸を定量する方法としては、メチレンブルー吸光光度法、アゾメチンH吸光光度法、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、ICP質量分析法（以上、JIS K 0102参照）、中和滴定法、クルクミン-シュウ酸法（以上、日本分析化学会編「新実験科学講座9 分析化学」丸善、第1巻（1976）、p. 76～8

0 参照)、および、蛍光X線分析法(例えば、特開2007-334307号公報参照)が挙げられる。なかでも、ICP発光分光分析法が好ましい。

例えば、ICP発光分光分析法では、被検試料中のホウ素含量が得られ、分析されたホウ素は、通常、すべてホウ酸由来であるとみなし、得られたホウ素含量をホウ酸含量に換
5 算することにより、高分子組成物中の遊離ホウ酸の含有量が求められる。

本発明の方法によれば、高分子組成物中の遊離ホウ酸の含有量を測定することができる。特に、高分子組成物中に、高分子物質と架橋構造を形成しているホウ酸が含まれていても、遊離ホウ酸の含有量を選択的に測定することができる。

10 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

<粒径測定条件1>

装置：SALD-2000J(株式会社島津製作所製)

使用セル：回分セル

15 分散溶媒・分散剤：ヘキサン+10%スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム

分散方法：(スターラー攪拌+超音波照射)1分

屈折率：1.70-0.20i

測定開始時間：回分セル投入直後

20 <粒径測定条件2>

装置：MT-3300EX II(日機装株式会社製)

使用セル：ステンレスセル

分散溶媒・分散剤：なし(乾式)

屈折率：1.50

25 測定開始時間：セル投入直後

<ホウ酸の定量条件1>

装置：ICP発光分析装置 ICP S-8100(株式会社島津製作所製)

測定波長：B 249.773nm

30 検量線作成に用いた標準品：関東化学製原子吸光分析用ホウ素標準原液(1000ppm)

測定試料：濾液0.6g相当を量り取り、エタノールを加え、10mLの測定用試料溶液を調製した。

なお、分析されたホウ素は、全てホウ酸に由来するものと見なし、得られたホウ素含量をホウ酸含量に換算した。

35 <ホウ酸の定量条件2>

装置：ICP 発光分析装置 SPS5520(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会

社製)

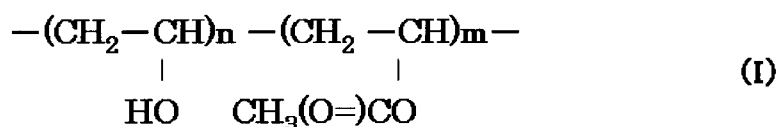
測定波長：B 249.678nm

検量線作成に用いた標準品：溶媒用混合標準液（500ppm）

分析されたホウ素は、全てホウ酸に由来するものと見なし、得られたホウ素含量をホウ酸含量に換算した。

<測定試料1>

測定試料1として、テレビ、パソコン、携帯電話等の各種液晶表示装置に用いられる偏光子を用いた。前記偏光子は、ポリビニルアルコール（PVA）フィルムを染色・一軸延伸することにより作製され、ホウ酸を含む水溶液にフィルムを浸漬して延伸を行い、架橋による耐水化処理が行われる。耐水化処理後には、水洗浄が行われる。ポリビニルアルコールの構造式は下記式（I）で示される。



<測定試料2>

測定試料2として、測定試料1より耐水化処理後の水洗浄を弱くした偏光子を用いた。

<測定試料3>

測定試料2の片面に、予めケン化処理が施されたトリアセチルセルロース製フィルム（KC8UX2M、コニカミノルタオプト（株）製、厚み：80μm）を、他方の面に、予めコロナ処理が施されたシクロオレフィン系樹脂フィルム（ゼオノアフィルム、（株）オプテス製、厚み：60μm）を、それぞれ、接着剤層を介して積層することにより、偏光板を作製した。作製した偏光板を、測定試料3とした。

<測定試料4>

測定試料1の片面に、予めケン化処理が施されたトリアセチルセルロース製フィルム（KC8UX2M、コニカミノルタオプト（株）製、厚み：80μm）を、他方の面に、予めケン化処理が施されたトリアセチルセルロース製フィルム（KC4FR-1、コニカミノルタオプト（株）製、厚み：42μm）を、それぞれ、接着剤層を介して積層することにより、偏光板を作製した。作製した偏光板を、測定試料4とした。

<測定試料5>

測定試料4の片面に、粘着剤層を設け、偏光板を作製した。作製した偏光板を、測定試料5とした。

実施例 1

測定試料 1 を、ハサミで約 1 cm 角に裁断したもの 50 mg を、鋼球とともに試料容器に入れた。その後、凍結粉碎装置 JFC-300（日本分析工業株式会社製）に、試料容器をセットし、冷媒として液体窒素を用いて、予冷 7 分、振動 5 分の条件で凍結粉碎を行った。粉碎された測定試料を室温で約 30 分放置した。得られた粉体の重量は 50 mg であった。この操作をもう一度行い、100 mg の粉碎された測定試料 1 を得た。粉碎された測定試料 1 の粒径を、上記<測定条件 1>で求めたところ、90%D は 47.8 μm であった。また、10%D は 3.36 μm であり、50%D は 14.0 μm であった。

100 mg の粉碎された測定試料 1 を、2-エチルー 1, 3-ヘキサジオール/クロロホルム（体積比：10/90）混合溶媒 3.5 mL と混合し、得られた混合物を、室温で 24 時間放置した。

得られた混合物を、孔径 0.2 μm のフィルターで濾過した。

得られた濾液中のホウ素を、上記<ホウ酸の定量条件 1>で分析したところ、ホウ素含量は 0.03 質量%であり、ホウ酸含量は 0.20 質量%であった。

粉碎された測定試料 1 と 2-エチルー 1, 3-ヘキサジオール/クロロホルム混合溶液とを混合することにより得られた混合物を観察したところ、測定試料 1 中の偏光子は、前記溶媒には実質的に溶解していなかった。したがって、架橋ホウ酸の上記混合溶媒中への溶出はほとんどないと考えられ、測定試料 1 中の遊離ホウ酸を選択的に定量できたといえる。

実施例 2

実施例 1 において、測定試料 1 をハサミで約 1 cm 角に裁断したものに代えて、測定試料 2 をハサミで約 2~5 mm 角に裁断したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に、凍結粉碎を行った。粉碎された測定試料 2 の粒径を上記<測定条件 2>で求めたところ、90%D は 26.0 μm であった。また、10%D は 1.32 μm であり、50%D は 5.39 μm であった。

粉碎された測定試料 2 を、実施例 1 と同様に、2-エチルー 1, 3-ヘキサジオール/クロロホルム混合溶液と混合し、得られた混合物を濾過し、濾液を得た。得られた濾液を上記<ホウ酸の定量条件 2>で分析したところ、ホウ素含量は 0.054 質量%であり、ホウ酸含量は 0.37 質量%であった。

実施例 1 および実施例 2 の結果から、耐水化処理後の水洗浄がより弱い測定試料 2 には、遊離ホウ酸がより多く残存していたことが分かる。

実施例 3

実施例 1 において、測定試料 1 をハサミで約 1 cm 角に裁断したものに代えて、測定試

料3をハサミで約2～5mm角に裁断したものをを用いた以外は、実施例1と同様に、凍結粉砕を行った。粉砕された測定試料3の粒径を上記<測定条件2>で求めたところ、90%Dは269 μ mであった。また、10%Dは22.6 μ mであり、50%Dは206 μ mであった。

- 5 粉砕された測定試料3を、実施例1と同様に、2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール／クロロホルム混合溶媒と混合し、得られた混合物を濾過し、濾液を得た。得られた濾液を上記<ハウ酸の定量条件2>で分析したところ、ハウ素含量は0.009質量%であり、ハウ酸含量は0.054質量%であった。

10 実施例3においても、測定試料中の偏光子は混合溶媒中に実質的に溶解しておらず、測定試料に含まれていた遊離ハウ酸を選択的に定量できたことが分かる。

実施例4

- 15 実施例1において、測定試料1をハサミで約1cm角に裁断したものに代えて、測定試料4をハサミで約2～5mm角に裁断したものをを用いた以外は、実施例1と同様に、凍結粉砕を行った。粉砕された測定試料4の粒径を上記<測定条件1>で求めたところ、90%Dは58.5 μ mであった。また、10%Dは1.32 μ mであり、50%Dは13.2 μ mであった。

- 20 粉砕された測定試料3を、実施例1と同様に、2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール／クロロホルム混合溶媒と混合し、得られた混合物を濾過し、濾液を得た。得られた濾液を上記<ハウ酸の定量条件2>で分析したところ、ハウ素含量は0.007質量%であり、ハウ酸含量は0.040質量%であった。

実施例4においても、測定試料中の偏光子は混合溶媒中に実質的に溶解しておらず、測定試料に含まれていた遊離ハウ酸を選択的に定量できたことが分かる。

25 実施例5

- 実施例1において、測定試料1をハサミで約1cm角に裁断したものに代えて、測定試料5をハサミで約2～5mm角に裁断したものをを用いた以外は、実施例1と同様に、凍結粉砕を行った。粉砕された測定試料5を、実施例1と同様に、2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール／クロロホルム混合溶媒と混合し、得られた混合物を濾過し、濾液を得た。得られた濾液を上記<ハウ酸の定量条件1>で分析したところ、ハウ素含量は0.006質量%であり、ハウ酸含量は0.034質量%であった。

実施例5においても、測定試料中の偏光子は混合溶媒中に実質的に溶解しておらず、測定試料に含まれていた遊離ハウ酸を選択的に定量できたことが分かる。

35 参考例1

測定試料1をハサミで2mm角に裁断したもの35mgと、2-エチルー1, 3-ヘキ

サンジオール／クロロホルム（体積比：10／90）混合溶媒3.5 mLとを混合し、得られた混合物を室温で168時間放置した。得られた混合物のうち溶液を上記＜ハウ酸の定量条件1＞で分析した。測定試料中のハウ素含量は0.01質量％未満（検出下限未満）であった。

- 5 参考例1の結果から、測定試料中の遊離ハウ素の定量には、測定試料の粉碎が必要であることが分かる。

参考例2

- 10 参考例1において、2-エチル-1,3-ヘキササンジオール／クロロホルム（体積比：10／90）混合溶媒に代えて、重水を用いた以外は、参考例1と同様に実施した。測定試料中のハウ素含量は1.5質量％であり、ハウ酸含量は8.7質量％であった。

参考例3

- 15 参考例2において、測定試料1と重水とを混合することにより得られた混合物を室温で168時間放置する代わりに、80℃で1時間放置した以外は、参考例1と同様に実施した。測定試料中のハウ素含量は3.9質量％であり、ハウ酸含量は2.2質量％であった。

- 20 参考例2および参考例3において、測定試料1と重水とを混合することにより得られた混合物を目視で確認したところ、測定試料の一部が、重水中に溶解していることが観測された。よって、参考例2および参考例3では、測定試料中の架橋ハウ酸が重水中に溶出しており、測定試料中の架橋ハウ酸と遊離ハウ酸とが区別されずに測定されたと言える。

産業上の利用可能性

- 25 本発明によれば、高分子組成物に含まれる遊離ハウ酸を選択的に定量できる。

請 求 の 範 囲

1. 下記工程 (A)、(B)、(C) および (D) を含む、高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物中の遊離ホウ酸の定量方法；
- 5 (A) 高分子組成物を粉砕する工程、
- (B) 工程 (A) で粉砕された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程、
- (C) 工程 (B) で得られた混合物から高分子物質を除去する工程、
- 10 (D) 工程 (C) で高分子物質が除去された混合物に含まれるホウ酸を定量する工程。
2. 遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物が、2 個以上の水酸基を有するアルコール化合物である請求項 1 に記載の方法。
3. 2 個以上の水酸基を有するアルコール化合物が、2 個～6 個の水酸基を有するアルコール化合物である請求項 2 に記載の方法。
- 15 4. 2 個以上の水酸基を有するアルコール化合物が、2-エチルー 1, 3-ヘキサジオールである請求項 2 に記載の方法。
5. 工程 (D) が、高周波誘導結合プラズマ (IPCD) 発光分光分析法により、ホウ酸を定量する工程である請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。
6. 高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物が、フィルム状の高分子組成物である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。
- 20 7. 高分子物質と遊離ホウ酸とを含む高分子組成物が、積層体である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。
8. 高分子物質が、ポリビニルアルコールである請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。
- 25 9. 工程 (B) が、実質的に高分子物質を溶解しない有機溶媒の存在下で、粉砕された高分子組成物と、遊離ホウ酸と錯イオンを形成し得る配位性化合物とを混合する工程である請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。
10. 工程 (B) で得られた混合物が、実質的に水を含まない混合物である請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。
- 30 11. 工程 (A) が、高分子組成物を凍結粉砕法により粉砕する工程である請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。
12. 工程 (A) で粉砕された高分子組成物の累積粒度分布における粒径の小さい側からの累積 90% の粒径が、0.1～500 μm である請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N1/36(2006.01)i, G01N21/73(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i

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)

G01N1/36, G01N21/73, G01N31/00, G01N31/22

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-104062 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraph [0068] (Family: none)	1-12
A	JP 2010-42676 A (Fujifilm Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraphs [0056], [0057] (Family: none)	1-12
A	JP 2003-294597 A (Tokuyama Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), paragraphs [0014], [0025] (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2011 (16.09.11)Date of mailing of the international search report
04 October, 2011 (04.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-257698 A (Tokuyama Corp.), 11 September 2002 (11.09.2002), paragraphs [0018], [0035] (Family: none)	1-12
A	JP 2002-5836 A (Rengo Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), paragraph [0023] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N1/36(2006.01)i, G01N21/73(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G01N1/36, G01N21/73, G01N31/00, G01N31/22

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

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
A	JP 2009-104062 A (住友化学株式会社) 2009.05.14, 【0 0 6 8】（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 2010-42676 A (富士フイルム株式会社) 2010.02.25, 【0 0 5 6】, 【0 0 5 7】（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 2003-294597 A (株式会社トクヤマ) 2003.10.15, 【0 0 1 4】, 【0 0 2 5】（ファミリーなし）	1 - 1 2

☒ 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

1 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

2 J

9 1 1 6

▲高▼見 重雄

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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
A	JP 2002-257698 A (株式会社トクヤマ) 2002. 09. 11, 【0 0 1 8】, 【0 0 3 5】 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2002-5836 A (レンゴー株式会社) 2002. 01. 09, 【0 0 2 3】 (フ ァミリーなし)	1 - 1 2