

(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10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/203722 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/14 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013899 (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).
- (22) 国際出願日: 2020年3月27日(27.03.2020)
- (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 2019-069053 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 濱 真央樹(HAMA, Maoki); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪府中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル 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, 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,

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** WATER-ABSORBING RESIN AND WATER-BLOCKING MATERIAL

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂及び止水材

(57) **Abstract:** Provided are: a water-absorbing resin which has excellent heat resistance even in the state of having absorbed water; and a water-blocking material including the water-absorbing resin. The water-absorbing resin according to the present invention has a structure formed by crosslinking a polymer of a water-soluble, ethylenically unsaturated monomer and has a gel-viscosity retention S shown by equation (I) of 0.5 or greater. (I) Gel-viscosity retention at high temperature $S = B/A$ (In equation (I), A indicates initial gel viscosity ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) and B indicates gel viscosity ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) after 10 days.)

(57) 要約: 吸水した状態であっても優れた耐熱性を有する吸水性樹脂及び該吸水性樹脂を備える止水材を提供する。本発明に係る吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体が架橋された構造を有し、下記式(1)高温下でのゲル粘度保持率 $S = B/A$ (1) (式(1)中、 A は初期のゲル粘度($\text{mPa} \cdot \text{s}$)、 B は10日経過後のゲル粘度($\text{mPa} \cdot \text{s}$)を示す)で表されるゲル粘度保持率 S の値が0.5以上である。

WO 2020/203722 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂及び止水材

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂及び止水材に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、優れた吸水能力を有しており、止水効果を発揮することができることから、止水性が求められる各種の用途に適用できることが知られている。例えば、吸水性樹脂は、光ケーブル、金属ケーブル等の通信用ケーブル及び電力ケーブル等に対する止水材として利用されている。

[0003] 特許文献1には、吸水性樹脂を含む吸水性シートを外装材に封入してなる止水材によって、吸水後に膨潤した吸水性樹脂のゲルをしみ出しにくくする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-147281号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の吸水樹脂を用いた止水材は耐熱性が十分でなかったことから、止水材が吸水した状態になった場合に（つまり、ゲル状態となった場合に）、電熱等により止水材の温度が上昇すると、止水材を構成する吸水性樹脂の分解が起こりやすく、これにより止水効果の低下が顕著に起こるという課題を有していた。特に、通信用ケーブル、電力ケーブル等のケーブルは、世界中のあらゆる環境下に設置されるものであるところ、止水材の耐熱性が低いと当然ながらケーブルの設置場所も気温が温和な地域に限られる。また、電力ケーブル使用時には導体が約90℃近くまで発熱する事が知られている。このような観点から、高温環境下におかれるケーブルに対して止水材として適用できる吸水性樹脂の開発が強く望まれていた。

[0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、吸水した状態であっても優れた耐熱性を有する吸水性樹脂及び該吸水性樹脂を備える止水材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の算出式で導き出されるゲル粘度の保持率を特定の範囲に調節することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、例えば、以下の項に記載の主題を包含する。

項 1

水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体が架橋された構造を有し、

下記式（１）

$$\text{高温下でのゲル粘度保持率 } S = B / A \quad (1)$$

（式（１）中、Aは初期のゲル粘度（mPa・s）、Bは１０日経過後のゲル粘度（mPa・s）を示す）

で表されるゲル粘度保持率Sの値が0.5以上である、吸水性樹脂。

項 2

前記重合体は、後架橋剤で架橋された構造を有する、項１に記載の吸水性樹脂。

項 3

項１又は２に記載の吸水性樹脂を備える、止水材。

発明の効果

[0009] 本発明に係る吸水性樹脂は、吸水後においても優れた耐熱性を有する。

また、本発明に係る止水材は、前記吸水性樹脂を構成要素として含むことから、吸水後においても優れた耐熱性を有する。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせること

ができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。また、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

[0011] 1. 吸水性樹脂

本発明の吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体が架橋された構造を有し、下記式（１）

$$\text{高温下でのゲル粘度保持率 } S = B / A \quad (1)$$

で表されるゲル粘度保持率 S の値が 0.5 以上である。ここで、式（１）中、 A は初期のゲル粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）、 B は 10 日経過後のゲル粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）を示す。特には、 A は、吸水性樹脂を水で 1000 倍に膨潤させた状態でのゲル粘度を示し、 B は当該 1000 倍に膨潤させた吸水性樹脂を所定の条件で加熱処理して 10 日経過した後のゲル粘度を示す。なお、本発明において、吸水性樹脂のゲル粘度保持率 S の測定方法は、後記実施例の項における「ゲル粘度保持率の測定方法」に記載の方法に従う。

前記（１）式において、「高温下」とは、 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ である環境下のことを意味する。

[0012] 本発明の吸水性樹脂は、ゲル粘度保持率 S の値が 0.5 以上、つまり、ゲル粘度保持率 S の値の下限値が 0.5 であることで、吸水性樹脂は、吸水後においても優れた耐熱性を有する。すなわち、吸水性樹脂が吸水した状態において高温環境下におかれたとしても、吸水性樹脂の分解及び劣化等が生じにくいので、高温環境下におかれても吸水した状態を維持しやすくなる。

[0013] 本発明の吸水性樹脂において、ゲル粘度保持率 S の値は、0.52 以上であることが好ましく、0.55 以上であることがより好ましく、0.60 以上であることが特に好ましい。また、本発明の吸水性樹脂において、ゲル粘度保持率 S の値の上限は特に限定されない。例えば、ゲル粘度保持率 S の値は 1.5 以下とすることができ、1.3 以下とすることがより好ましい。

[0014] 本発明の吸水性樹脂において、初期のゲル粘度、つまり、式（１）におけるAの値は、特に限定されない。例えば、吸水性樹脂の初期のゲル粘度は、吸水性樹脂が吸水後においても分解しにくく、優れた耐熱性を有しやすいという観点から、 $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上とすることができ、 $4500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。また、吸水性樹脂の初期のゲル粘度の上限は特に限定されない。例えば、吸水性樹脂の初期のゲル粘度Aは $20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とすることができ、好ましくは $15000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $13000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $9000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

[0015] 本発明の吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体（以下、単に重合体と称する場合がある）が架橋された構造を有する。重合体は、例えば、後記する内部架橋剤によって架橋された構造を有していてもよいし、あるいは、内部架橋剤に替えて又は内部架橋剤に加えて、後記する後架橋剤によって架橋された構造を有することもできる。重合体が後架橋剤で架橋された構造を有することにより、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度が高くなる。また、重合体を後架橋剤で架橋することにより、ゲル粘度保持率Sの値を0.5以上とし易くなる。

[0016] 本発明の吸水性樹脂において、重合体の内部に架橋構造を有している場合、この内部の架橋構造は、水溶性エチレン性不飽和単量体が重合する際に形成されるものである。この架橋構造の架橋密度は、水溶性不飽和単量体を重合させる際、上述した後架橋剤と同一又は別種の架橋剤の使用量に応じて調節することができる。本明細書では、重合体の内部の架橋に用いられる架橋剤を、後架橋剤と区別するため、内部架橋剤と称する。使用できる内部架橋剤の例については、後記「2. 吸水性樹脂の製造方法」の項で詳述する。

[0017] 水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、一般的な吸水性樹脂に使用され得る公知の単量体が広く適用され得る。

水溶性エチレン性不飽和単量体は、例えば、（メタ）アクリル酸（本明細書においては「アクリ」及び「メタクリ」を合わせて「（メタ）アクリ」と

表記する。以下同様）及びその塩；2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の非イオン性単量体；N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体及びその4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ（共重合させて）用いてもよい。なかでも、工業的に入手が容易である点から、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミドが好ましく、（メタ）アクリル酸及びその塩がより好ましい。

[0018] これらの水溶性エチレン性不飽和単量体として、アクリル酸及びその塩を用いる場合、アクリル酸及びその塩は、主となる水溶性エチレン性不飽和単量体として用いられ、水溶性エチレン性不飽和単量体の総モル数に対して70～100モル%用いられることが好ましい。

[0019] なお、上述の水溶性エチレン性不飽和単量体は、後記する逆相懸濁重合を行う際には、炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させるために水溶液にして用いてもよい。このような水溶液中における上述の単量体の濃度は特に限定はされないが、通常20質量%以上、飽和濃度以下とすればよく、25～90質量%が好ましく、30～85質量%がより好ましい。

[0020] 水溶性エチレン性不飽和単量体が（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されたものを用いてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。特にこれらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にし

て用いてもよい。上述のアルカリ性中和剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の中和度については、特に限定されない。得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸水性能を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等に問題が生じないようにするために、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度を、通常10～100モル%とすることが好ましく、30～80モル%とすることがより好ましい。

[0022] 本発明の吸水性樹脂において、後架橋剤の種類としては、例えば、吸水性樹脂に使用され得る公知の後架橋剤が広く適用され得る。後架橋剤は、反応性官能基を2個以上有する化合物を使用することができる。

後架橋剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N, N-ジ(β -ヒドロキシエチル)]アジプアミド等のヒドロキシアシルアミド化合物が挙げられる。これら

の中でも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールトリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が特に好ましい。これらの後架橋剤は、単独で使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0023] 本発明の吸水性樹脂は、必要に応じてキレート剤を含むことができる。吸水性樹脂がキレート剤を含むことで、ゲル粘度保持率Sの値が0.5以上になりやすく、吸水した状態における吸水性樹脂の耐熱性をより向上させることができる。

[0024] キレート剤の種類は特に限定されず、例えば、公知の金属キレート剤を広く使用することができる。吸水性樹脂の吸水後の耐熱性がいっそう向上しやすいという観点から、キレート剤は配位子を5以上有していることが好ましい。キレート剤が有する配位子の数の上限は、例えば、12、11、又は10とすることができる。

[0025] キレート剤の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸及びこれらの塩が挙げられる。キレート剤が塩の形態である場合、塩の種類は特に限定されず、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩、有機アミン塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。キレート剤は、配位子の全部又は一部が塩を形成することができる。キレート剤は、1種のみを使用することができ、あるいは、2種以上を併用することもできる。

[0026] 中でもキレート剤は、ジエチレントリアミン五酢酸及びその塩、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸及びその塩が好ましく用いられる。

[0027] 吸水性樹脂がキレート剤を含む場合、キレート剤の含有量は特に限定されない。例えば、ゲル粘度保持率Sの値が0.5以上になりやすく、吸水した

状態における吸水性樹脂の耐熱性が向上しやすいという観点から、吸水性樹脂100質量部に対するキレート剤の含有量が0.6～2.0質量部であることが好ましく、0.8～1.5質量部であることがより好ましい。

[0028] 吸水性樹脂がキレート剤を含む場合、吸水性樹脂にキレート剤を含有させる方法は特に限定されない。吸水性樹脂にキレート剤を含有させるための具体的な方法は、後記「2. 吸水性樹脂の製造方法」の項で詳述する。

[0029] 吸水性樹脂がキレート剤を含む場合、キレート剤の存在状態は特に限定されない。例えば、吸水性樹脂の内部にキレート剤が存在する態様、吸水性樹脂の表面にキレート剤が存在する態様、吸水性樹脂の表面及び内部にキレート剤が存在する態様、吸水性樹脂とキレート剤とが独立して存在する態様等が挙げられる。

[0030] 吸水性樹脂の生理食塩水に対する保水量は、25g/g以上、30g/g以上、又は35g/g以上であってよく、60g/g以下、55g/g以下、50g/g、又は45g/g以下であってもよい。保水量がこれら範囲内であると、吸水性樹脂を含む止水材の吸水量が大きくなる傾向、及び、止水材が吸水により速く大きく膨張し易くなる傾向がある。吸水性樹脂の生理食塩水に対する保水量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0031] 本発明の吸水性樹脂の中位粒子径は、例えば、10～800 μ mであり、好ましくは30～500 μ mであり、より好ましくは50～300 μ mであり、さらに好ましくは100～200 μ mである。

本発明の吸水性樹脂の形状は、例えば、球状、粉碎状、顆粒状、楕円球状、鱗片状、棒状、塊状等の種々の形状であってもよい。

[0032] 本発明の吸水性樹脂は、ゲル粘度保持率Sが0.5以上であることで、吸水後においても優れた耐熱性を有する。具体的に、本発明の吸水性樹脂を吸水した状態で高温になった場合であっても分解が起こりにくいため、吸水性樹脂が砂漠等の高温地帯におかれても分解が起こりにくいので、止水効果を長期にわたって持続することができる。

[0033] したがって、本発明の吸水性樹脂は各種用途に適しており、例えば、止水

材及び結露防止剤等の工業資材、保水剤及び土壌改良剤等の農園芸材料、紙おむつ及び生理用品等の衛生材料等の種々の分野に広く適用することができる。特に、本発明の吸水性樹脂は、高温地帯においても止水効果を長期に持続させることができることから、後記する止水材への使用に適している。

[0034] 2. 吸水性樹脂の製造方法

本発明の吸水性樹脂は、例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体を重合する工程（以下、「重合工程」）と、該重合体から水分を除去する工程（以下、「乾燥工程」）とを含む製造方法によって製造することができる。さらに、吸水性樹脂の製造方法は、前記重合工程及び前記乾燥工程に加えて、必要に応じて、キレート剤を添加する工程（以下、「キレート剤添加工程」）、及び、重合体を後架橋剤で処理する工程（以下、「後架橋工程」）からなる群より選ばれる1以上の工程を含むことができる。以下、前記重合工程及び前記乾燥工程を含む製造方法の一例について詳述する。

[0035] （重合工程）

重合工程は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合し、重合体を得る工程である。重合方法は特に限定されず、例えば、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、乳化重合法などを挙げることができる。製造工程の簡便さ及びゲル粘度保持率Sの値を0.5以上に調整しやすいことから、重合工程では逆相懸濁重合法を採用することが好ましい。

逆相懸濁重合とは、例えば、分散媒中、分散安定剤の存在下、前記分散媒に難溶性の単量体を懸濁させて重合させる方法である。

[0036] 逆相懸濁重合で用いられる分散媒として、炭化水素分散媒を用いることができる。炭化水素分散媒は、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；並びに、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。これらの分散媒のなかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、さらに安価であるため、n-ヘキサン、n-ヘプタン、及びシクロヘキサ

ンが好適に用いられる。これらの分散媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。分散媒として、例えば、混合溶剤として知られる、Exxsol Heptane（エクソンモービル社製：ヘプタン及びその異性体の炭化水素）やNappar 6（エクソンモービル社製：シクロヘキサン及びその異性体の炭化水素）などが使用できる。

[0037] 逆相懸濁重合で 사용할 ことができる水溶性エチレン性不飽和単量体は、前述の「1. 吸水性樹脂」の項で説明した水溶性エチレン性不飽和単量体と同様である。

[0038] 逆相懸濁重合では、必要に応じて増粘剤を使用できる。増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を用いることができる。

[0039] 逆相懸濁重合で使用する分散安定剤としては、界面活性剤を用いればよく、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸

エステル等を用いることができる。なかでも、単量体の分散安定性の面から、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が好ましい。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0040] 界面活性剤の使用量は、炭化水素分散媒中における、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.3～20質量部とされる。

[0041] また分散安定剤として、界面活性剤とともに高分子系分散剤を併用してもよい。使用できる高分子系分散剤としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。なかでも、単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体等が好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] 高分子系分散剤の使用量は、炭化水素分散媒中における、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得

るため、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.3～20質量部とされる。

[0043] 重合工程では、例えば、公知の重合開始剤を広く使用することができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、過酸化水素等の過酸化物類；並びに、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）2塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（*N*-フェニルアミジノ）プロパン〕2塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（*N*-アリルアミジノ）プロパン〕2塩酸塩、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）等のアゾ化合物等を挙げることができる。

ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、*L*-アスコルビン酸等の還元剤と併用して、レドックス重合開始剤とすることもできる。

[0044] 重合工程で使用するラジカル重合開始剤の使用量の下限値は、重合安定性の観点から、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.01ミリモルであることが好ましく、0.05ミリモルであることがより好ましい。また、ラジカル重合開始剤の上限値は、重合安定性の観点から、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、20ミリモルであることが好ましく、10ミリモルであることがより好ましい。ラジカル重合開始剤をこの範囲で使用するにより、吸水性樹脂の製造が容易になる。

[0045] 重合工程では、必要に応じて連鎖移動剤も使用できる。連鎖移動剤としては、次亜リン酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類等が例示される。

[0046] 重合工程では、必要に応じて内部架橋剤を使用することができる。これにより、重合工程で得られる重合体は、内部が内部架橋剤で架橋された構造を有し得る。

内部架橋剤としては、重合性不飽和基を2個以上有する化合物が挙げられる。内部架橋剤の具体例として、(ポリ)エチレングリコール〔本明細書において、例えば、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコール」を合わせて「(ポリ)エチレングリコール」と表記する。以下同様〕、(ポリ)プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及び(ポリ)グリセリン等のポリオール類のジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；前記のポリオールとマレイン酸及びフマル酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉；アリル化セルロース；ジアリルフタレート；N, N', N''-トリアリルイソシアヌレート；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0047] また、内部架橋剤として、前記重合性不飽和基を2個以上有する化合物の他、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら内部架橋剤は2種類以上を併用してもよい。これらの中では、低温での反応性に優れている観点から、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル及びN, N'-メチレンビスアクリルアミドが好ましい。

[0048] 内部架橋剤を使用する場合、その使用量は特に限定されず、吸水性樹脂の

製造の容易さから、内部架橋剤の下限値は、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルに対して、0.0001 ミリモルであることが好ましく、0.0005 ミリモルであることがより好ましく、0.001 ミリモルであることがさらに好ましく、0.01 ミリモルであることが特に好ましい。また、内部架橋剤の使用量の上限値は、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルに対して、5 ミリモルであることが好ましく、0.5 ミリモルであることがより好ましく、0.05 ミリモルであることがさらに好ましい。

[0049] 重合工程において、重合反応の温度は、ラジカル重合開始剤の種類及び使用量等に応じて適宜設定することができ、例えば、20～110℃とすればよく、好ましくは40～90℃とすることができる。反応時間は、例えば、0.1 時間以上4 時間以下で設定できる。

[0050] 逆相懸濁重合において、重合工程は、例えば、高分子分散安定剤が溶解した分散媒中に、必要に応じて中和処理した水溶性エチレン性不飽和単量体、増粘剤、ラジカル重合開始剤及び内部架橋剤を含む水溶液を加え、次いで、界面活性剤を加えることで、懸濁状態をつくりだして行うことができる。なお、各原料の添加する順序はこれに限定されない。

[0051] 重合工程では、水溶性エチレン性不飽和単量体が重合して重合体が生成する。例えば、逆相懸濁重合では水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体が分散したスラリーが得られる。内部架橋剤を使用した場合は、重合工程で得られる重合体は、内部架橋剤によって架橋された構造を有する。

[0052] 逆相懸濁重合は、1 段で行ってもよく、或いは、2 段以上の多段で行っても良い。

[0053] 2 段以上の逆相懸濁重合を行う場合には、上記した方法で1 段目の逆相懸濁重合を行った後、1 段目の重合工程で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加し混合して、1 段目と同様の方法で2 段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。2 段目以降の各段における逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の他に、ラジカル重合開始剤と、必要に応じて添加する内部架橋剤とを、2 段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添

加する水溶性エチレン性不飽和単量体の量を基準として、前述した水溶性エチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して、上記した方法と同様の条件で逆相懸濁重合を行えばよい。

[0054] なお、逆相懸濁重合を多段で行う場合、所望の吸水性樹脂の製造が容易になる観点から、逆相懸濁重合で使用した水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルあたり、重合開始剤の総量及び必要に応じて使用される内部架橋剤の使用量の総量はそれぞれ、上述した範囲内となるようにすることが好ましい。

[0055] (乾燥工程)

乾燥工程は、外部から熱等のエネルギーを重合体に加えることにより、上記重合工程で得られた重合体又は内部架橋剤で架橋された重合体から水分を除去する工程である。例えば、逆相懸濁重合の場合、乾燥工程では、上記重合工程で得られた重合体（含水ゲル）が炭化水素分散媒に分散した状態で共沸蒸留を行うことにより、重合体から水、炭化水素分散媒等を除去することができる。乾燥工程は常圧下でも減圧下で行ってもよく、乾燥効率を高めるため、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程が常圧の場合、乾燥温度は 70～250℃が好ましく、80～180℃がより好ましく、80～140℃が更に好ましく、90～130℃が特に好ましい。減圧下の場合においては、乾燥温度は40～160℃が好ましく、50～120℃がより好ましい。

[0056] 乾燥工程を実施することにより、重合体又は内部架橋剤で架橋された重合体の含水率を調整することができる。なお、乾燥工程は、後述する後架橋工程と同時に実施してもよい。

[0057] (後架橋工程)

後架橋工程は、前記重合工程で得られた重合体（内部架橋剤で架橋された重合体も含む）を後架橋剤で処理する工程である。

後架橋剤の種類としては前述の「1. 吸水性樹脂」の項で説明した後架橋剤と同様の種類を例示することができる。

[0058] 重合体を後架橋剤で処理する方法としては、例えば、後架橋剤と溶媒とを

混合して後架橋剤を含む処理液を調製し、この処理液と重合体とを接触させることで、重合体を後架橋剤で処理することができる。

[0059] 後架橋剤を含む処理液を調製するための溶媒は特に限定されず、例えば、後架橋剤の溶解性に優れる親水性有機溶媒を使用することができる。該溶媒としては、水その他、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよく、2種類以上を併用、又は水との混合溶媒として使用してもよい。

[0060] 前記処理液は、例えば、後架橋剤を溶媒に溶解させることで調製できる。後架橋剤と溶媒との混合割合は特に限定されず、例えば、溶媒100質量部あたり、後架橋剤を0.1～10質量部とすることができる。

[0061] 重合体と、前記処理液との接触は、例えば、重合体と、前記処理液とを適宜の方法で混合させることで行うことができる。例えば、重合体を容器内でそのまま又は上記の炭化水素分散媒中で攪拌しながら、処理液を添加する方法を採用することができる。

[0062] ゲル粘度保持率*S*の値を0.5以上に調整しやすい観点から、後架橋剤の使用量の下限値は、後架橋される重合体を構成する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.01ミリモルであることが好ましく、0.05ミリモルであることがより好ましく、0.1ミリモルであることがさらに好ましい。また、その上限値は、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、10ミリモルであることが好ましく、5ミリモルであることがより好ましく、2ミリモルであることがさらに好ましい。

[0063] 後架橋工程における反応温度（つまり、重合体を後架橋剤で処理する温度）は、50～250℃が好ましく、60～180℃がより好ましく、60～140℃がさらに好ましい。また、前記後架橋の反応時間（つまり、前記反

応温度にて重合体を後架橋剤で処理する時間)は、反応温度、後架橋剤の種類及び使用量等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、1～300分間、好ましくは5～200分間である。

[0064] 後架橋工程は、前記乾燥工程と同時又は前記乾燥工程の後に行うことが好ましい。

[0065] (キレート剤添加工程)

キレート剤添加工程は、吸水性樹脂にキレート剤を含有させるための工程である。キレート剤の種類としては前述の「1. 吸水性樹脂」の項で説明したキレート剤と同様の種類を例示することができる。

[0066] キレート剤添加工程は、例えば、前記乾燥工程の後に実施することができる、あるいは、キレート剤添加工程は、前記重合工程の中で実施することもできる。キレート剤添加工程を前記重合工程の中で実施する場合は、キレート剤は重合反応が進行する前に重合反応が行われる容器に添加してもよいし、重合反応が進行している途中に重合反応が行われる容器に添加してもよいし、あるいは、重合反応が終了後に添加してもよい。重合反応が終了後にキレート剤を添加することにより、上述した、吸水性樹脂の内部にキレート剤が存在する態様を実現することができ、重合反応が進行している途中にキレート剤を添加することにより、上述した、吸水性樹脂の表面及び内部にキレート剤が存在する態様を実現することができる。

[0067] また、吸水性樹脂の製造方法が前記後架橋工程を備える場合は、キレート剤添加工程は、前記乾燥工程の後であって、前記後架橋工程の前に実施してもよいし、前記後架橋工程の後に実施してもよい。

[0068] キレート剤を添加するにあたり、キレート剤は、例えば、水等の溶媒に溶解した溶液の状態で添加することができ、あるいは、溶媒を使用せずに、例えば、固形状態で添加することもできる。また、キレート剤が添加される重合体は、分散媒に分散した状態であってもよいし、あるいは、分散媒が除去されて粉体等の状態であってもよい。重合体が粉体の状態である場合は、キレート剤添加工程では、いわゆるドライブレンド法が採用され得る。

[0069] キレート剤添加工程において、キレート剤の使用量は特に限定されない。
例えば、ゲル粘度保持率Sの値が0.5以上になりやすく、吸水した状態における吸水性樹脂の耐熱性が向上しやすいという観点から、最終的に得られる吸水性樹脂100質量部に対するキレート剤の含有量が0.6～2.0質量部となるようにキレート剤を添加することが好ましく、0.8～1.5質量部キレート剤を添加することがより好ましい。

[0070] 以上のように、重合工程及び乾燥工程を備え、必要に応じてキレート剤添加工程及び／又は後架橋工程を備える製造方法により、本発明の吸水性樹脂を製造することができる。

[0071] なお、重合工程以降、得られる吸水性樹脂に諸性能を付与するために、目的に応じた添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、従来から吸水性樹脂に添加される種々の添加剤が挙げられ、例えば、無機粉末、界面活性剤、酸化剤、還元剤、ラジカル連鎖禁止剤、酸化防止剤、抗菌剤、消臭剤等が挙げられる。

[0072] 3. 止水材

本発明の止水材は、吸水性樹脂を備える限り、その構成は特に限定されず、例えば、公知の止水材と同様の構成とすることができる。止水材は吸水性樹脂単独で形成することができる。あるいは、吸水性樹脂と、ゴム及び／又は熱可塑性樹脂等との混合物を成形して止水材を形成することができる。また、吸水性樹脂を、不織布又は紙に保持させて止水材を形成することもできる。

[0073] 本発明の止水材は、種々の用途に適用することができ、例えば、光ケーブル、金属ケーブル等の通信用ケーブル及び電力ケーブル等の各種ケーブルに採用することができ、特に、地下及び海底で使用される電線ケーブル、地下及び海底で使用される光ファイバーケーブルに好適に採用できる。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼を 2 段で有する攪拌翼（フッ素樹脂を表面にコートされている）を備えた内径 100 mm の丸底円筒型セパラブルフラスコ（以下、丸底フラスコという）を準備した。丸底フラスコに石油系炭化水素分散媒として *n*-ヘプタン 700 mL を加え、界面活性剤としてソルビタンモノラウレート（日油社製、商品名ノニオン LP-20R；HLB 8.6）1.10 g を添加し、45℃まで昇温して界面活性剤の *n*-ヘプタン溶液を調製した。

[0075] 一方、内容積 300 mL のビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液として 80.5 質量% のアクリル酸水溶液 92 g（1.03 モル）を加えた。上記アクリル酸水溶液を氷水冷しながら、ビーカーに 20.9 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 147.7 g を滴下して、上記アクリル酸のうち 75 モル% の中和を行った。その後、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム 0.10 g（0.00037 モル）を加えて溶解し、水性液を調製した。

[0076] 次いで、前記界面活性剤の *n*-ヘプタン溶液に上記水性液の全量を丸底フラスコに添加し、攪拌機の回転数を 700 rpm として攪拌させつつ、該丸底フラスコ内を窒素で 30 分間置換した。この後、丸底フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して系内を昇温し、重合反応を 1 時間行い、重合工程を実施した。この重合工程により、丸底フラスコ内で含水ゲル状重合体を得た。次いで、この丸底フラスコを 120℃ の油浴に浸して、水と *n*-ヘプタンを共沸させることにより、*n*-ヘプタンを還流しながら 111.7 g の水を系外へ抜き出すことで、乾燥工程を実施した。

[0077] この乾燥工程の後、丸底フラスコに配位子数が 5 であるキレート剤として 45 質量% のジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム塩水溶液 2.04 g（0.0018 モル）を添加し、キレート剤添加工程を実施した。

[0078] このキレート剤添加工程の後、丸底フラスコに後架橋剤として 2 質量% のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 4.14 g（0.00048 モル）を添加した。次いで、丸底フラスコを加熱して、後架橋剤による処

理温度を80℃とし、この温度で2時間保持することで、後架橋工程を実施した。その後、丸底フラスコを120℃に加熱して、丸底フラスコ中のn-ヘプタンを120℃にて蒸発させることによって、顆粒状の吸水性樹脂粒子を89.2g得た。

[0079] [実施例2]

キレート剤として45質量%のジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム塩水溶液の代わりに、45質量%のジエチレントリアミン五酢酸・3ナトリウム塩水溶液2.04g(0.0020モル)としたこと以外は実施例1と同様の方法で顆粒状の吸水性樹脂粒子を89.2g得た。

[0080] [実施例3]

実施例1において、乾燥工程を実施した後、キレート剤添加工程を実施せずに後架橋工程を実施し、該後架橋工程の後に、丸底フラスコを120℃に加熱して、丸底フラスコ中のn-ヘプタンを120℃にて蒸発させることによって、後架橋剤で架橋された構造を有する重合体を得た。次いで、この重合体100質量部に対し、キレート剤としてジエチレントリアミン五酢酸1.0質量部をドライブレンドして、吸水性樹脂を得た。

[0081] [実施例4]

キレート剤として45質量%のジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム塩水溶液の代わりに、配位子数が10である31質量%のジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸・七ナトリウム塩水溶液2.97g(0.0013モル)としたこと以外は実施例1と同様の方法で顆粒状の吸水性樹脂粒子を89.2g得た。

[0082] [比較例1]

キレート剤としてジエチレントリアミン五酢酸の代わりに、エチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム塩を1.0質量部としたこと以外は実施例3と同様の方法で顆粒状の吸水性樹脂粒子を得た。

[0083] [比較例2]

キレート剤としてジエチレントリアミン五酢酸の代わりに、エチレンジア

ミン四酢酸を 1.0 質量部としたこと以外は実施例 3 と同様の方法で顆粒状の吸水性樹脂粒子を得た。

[0084] [ゲル粘度保持率の測定方法]

各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂を用いて、以下の方法でゲル粘度保持率を測定した。まず、2 L ビーカーに蒸留水 1500 g を加え、マグネチックスターラーバー（13 mm ϕ $\times$ 43 mm のリング無し）を使用し、600 rpm で攪拌した。この攪拌により生じる渦中に、吸水性樹脂 1.5 g を投入した後、1 時間攪拌させた。その後、200 メッシュの金網でろ過し、15 分間静置させた。これにより得られた膨潤ゲルのゲル粘度をすぐに測定し、「初期のゲル粘度」とした（本発明において、これを「初期のゲル粘度」と定義する）。この測定後の膨潤ゲル 250 g をすぐに外径 70 mm ϕ の 250 mL ガラス製耐熱瓶に入れ、 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機（ADVANTEC 社製、FV-320）内に静置させて 24 時間（1 日）ごとに膨潤ゲルの粘度を測定し、10 日経過後のゲル粘度の値（本発明において、これを「10 日経過後のゲル粘度」と定義する）を用いて下記式（1）により、ゲル粘度保持率 S を算出した。

$$\text{ゲル粘度保持率 } S = B / A \quad (1)$$

（式（1）中、A は初期のゲル粘度（mPa $\cdot$ s）、B は 10 日経過後のゲル粘度（mPa $\cdot$ s）を示す）

ゲル粘度は、膨潤ゲルの温度を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調整し、ビスメトロン（芝浦システム社 VS-H1 型、ローター No. 5、回転数 20 rpm）を用いて測定を行った。このゲル粘度測定では、内径 64 mm ϕ の 200 mL ガラスビーカーにゲルを 65 mm の高さまで入れた状態で行った。

[0085] [保水量の測定方法]

吸水性樹脂 2.0 g が入った綿袋（メンブロード 60 番、横 100 mm $\times$ 縦 200 mm）を 500 mL 容のビーカー内に置いた。吸水性樹脂の入った綿袋に 0.9 質量% 塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500 g をママコができないように一度に注ぎ込んだ。綿袋の上部を輪ゴムで縛り、綿袋を 3

0分静置することで吸水性樹脂を膨潤させた。30分経過後の綿袋を、遠心力が167Gとなるよう設定した脱水機（株式会社コクサン製、品番：H-122）を用いて1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_a （g）を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時の空質量 W_b （g）を測定し、以下の式から保水量を算出した。

$$\text{保水量 (g/g)} = [W_a - W_b] / 2.0$$

[0086] [中位粒子径の測定方法]

吸水性樹脂の中位粒子径は下記手順により測定した。すなわち、JIS標準篩を上から、目開き850 μm の篩、目開き500 μm の篩、目開き250 μm の篩、目開き180 μm の篩、目開き150 μm の篩、目開き106 μm の篩、目開き75 μm の篩、及び、受け皿の順に組み合わせた。組み合わせた最上の篩に、吸水性樹脂50gを入れ、ロータップ式振とう器（株式会社飯田製作所製）を用いてJIS Z 8815（1994）に準じて分級した。分級後、各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出し粒度分布を求めた。この粒度分布に関して粒子径の大きい方から順に篩上を積算することにより、篩の目開きと篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を中位粒子径として得た。

[0087] [表1]

実施例 ／比較例	保水量 (g/g)	中位粒子径 (μm)	初期のゲル粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	10日経過後の ゲル粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	ゲル粘度 保持率S
実施例1	4.0	170	5900	7160	1.21
実施例2	4.1	173	5260	6750	1.28
実施例3	4.0	172	5340	6900	1.29
実施例4	4.1	178	4990	2840	0.57
比較例1	3.9	175	5150	—	—
比較例2	4.0	171	5100	—	—

[0088] 表1は、各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の初期のゲル粘度Aの

値、10日経過後のゲル粘度Bの値、及び、ゲル粘度保持率Sの値を示している。

[0089] 表1から、実施例1～4で得られた吸水性樹脂は、ゲル粘度保持率Sは0.5を上回っていることがわかる。初期のゲル粘度Aの値の半分を下回るのに要した日数は、実施例1で得られた吸水性樹脂では17日(2810 mPa・s)、実施例2で得られた吸水性樹脂では18日(2510 mPa・s)、実施例3で得られた吸水性樹脂では17日(2480 mPa・s)、実施例4で得られた吸水性樹脂では11日(2100 mPa・s)であった。

[0090] これに対し、比較例1～2で得られた吸水性樹脂では、そもそも10日経過後のゲルは分解、劣化によって、ゲルの状態を保持することができなかった。比較例1では、4日経過後のゲル粘度が2020 mPa・s、比較例2では、4日経過後のゲル粘度が2380 mPa・sであった。つまり、初期のゲル粘度Aの値の半分を下回るのに要した日数は、比較例1及び比較例2で得られた吸水性樹脂いずれも4日であり、耐熱性が著しく悪いものであった。

[0091] 以上の結果から、実施例1～4で得られた吸水性樹脂は、吸水した状態であっても優れた耐熱性を有することが示され、高温化環境下にあっても長期にわたって止水効果を持続できるものであるといえる。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体が架橋された構造を有し、
下記式（１）
$$\text{高温下でのゲル粘度保持率 } S = B / A \quad (1)$$

（式（１）中、Aは初期のゲル粘度（mPa・s）、Bは10日経過後のゲル粘度（mPa・s）を示す）
で表されるゲル粘度保持率Sの値が0.5以上である、吸水性樹脂。
- [請求項2] 前記重合体は、後架橋剤で架橋された構造を有する、請求項1に記載の吸水性樹脂。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の吸水性樹脂を備える、止水材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F8/14 (2006.01) i, C09K3/10 (2006.01) i
FI: C08F8/14, C09K3/10 Z

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. C08F8/14, C09K3/10

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X A	JP 2003-206305 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 22 July 2003, claims, examples	1, 2 3
X	WO 2007/004529 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 11 January 2007, claims, examples, background art	1-3

☐ 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
01.06.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/013899

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-206305 A	22.07.2003	US 2005/0085604 A1 claims, examples WO 2003/059962 A1 EP 1466928 A1 CN 1615319 A KR 10-0957734 B1	
WO 2007/004529 A1	11.01.2007	US 2009/0118432 A1 claims, examples, background art EP 1900755 A1 CN 10121820 A KR 10-2008-0039398 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/14(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08F8/14; C09K3/10 Z														
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）） C08F8/14; C09K3/10														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
X	JP 2003-206305 A（住友精化株式会社）22.07.2003（2003 - 07 - 22） 特許請求の範囲, 実施例	1, 2												
A		3												
X	WO 2007/004529 A1（住友精化株式会社）11.01.2007（2007 - 01 - 11） 請求の範囲, 実施例, 背景技術	1-3												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.06.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/013899

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-206305	A	22.07.2003	US 2005/0085604 A1 特許請求の範囲, 実施例	
				WO 2003/059962 A1	
				EP 1466928 A1	
				CN 1615319 A	
				KR 10-0957734 B1	
WO	2007/004529	A1	11.01.2007	US 2009/0118432 A1 請求の範囲, 実施例, 背景技術	
				EP 1900755 A1	
				CN 101218260 A	
				KR 10-2008-0039398 A	