

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/102068

発行日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)

(43) 国際公開日 平成27年7月9日 (2015. 7. 9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 20/26 (2006.01)	B01J 20/26 D	4G066
B01J 20/30 (2006.01)	B01J 20/30	4J032
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	5H029
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 N	
H01B 1/12 (2006.01)	H01B 1/12 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

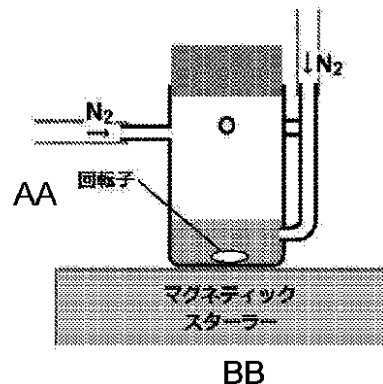
出願番号 特願2015-555866 (P2015-555866)	(71) 出願人 304021831 国立大学法人 千葉大学 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/080030	(74) 代理人 100121658 弁理士 高橋 昌義
(22) 国際出願日 平成26年11月13日 (2014. 11. 13)	(72) 発明者 星野 勝義 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内
(31) 優先権主張番号 特願2013-273722 (P2013-273722)	(72) 発明者 田川 麗央 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内
(32) 優先日 平成25年12月30日 (2013. 12. 30)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水材及びその製造方法。

(57) 【要約】

導電性を有する吸水材及びその製造方法を提供する。本発明の一観点にかかる吸水剤は、チオフェン重合体を含むことを特徴とする。またこの観点において、チオフェン重合体は、アルコキシチオフェン、アミノチオフェン、ヒドロキシチオフェン、及び、アルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものであることが好ましい。また、本発明の他の一観点にかかる吸水剤の製造方法は、酸化剤を用いてチオフェンを重合してチオフェン重合体を含む溶液とし、チオフェン重合体を含む溶液を乾燥させることを特徴とする。



AA Rotor
BB Magnetic stirrer

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

チオフェン重合体を含む吸水材

【請求項 2】

前記チオフェン重合体は、アルコキシチオフェン、アミノチオフェン、ヒドリキシチオフェン、及び、アルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項 1 記載の吸水材。

【請求項 3】

前記チオフェン重合体は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、酢酸イオン、水酸化物イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、チオシアン酸イオン、過マンガン酸イオン、リン酸イオン、リン酸二水素イオン、リン酸一水素イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、クエン酸イオン、ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン等の錯イオン、ポリスチレンスルホン酸等の高分子アニオンの少なくともいずれかがドーピングされたものである請求項 1 記載の吸水剤。

10

【請求項 4】

化学重合法により重合されたものである請求項 1 記載の吸水材。

【請求項 5】

酸化剤を用いてチオフェンを重合してチオフェン重合体を含む溶液とし、前記チオフェン重合体を含む溶液を乾燥させる吸水材の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、吸水材及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

吸水性ゲルは、紙おむつでよく知られており、水分を吸収してゲル化し、容易に廃棄できる形にすることのできる機能性ポリマーである。そして、その材料としては、ポリアクリル酸ナトリウムが主流となっている。ポリアクリル酸ナトリウムに関する公知の技術としては、例えば下記特許文献 1 に記載されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 11 - 170414 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、上記特許文献に記載されるようなポリアクリル酸ナトリウムは、絶縁体であり、導電性を有する用途には通常用いられない。

40

【0005】

そこで、本発明は、上記課題を鑑み、導電性を有する吸水材及びその製造方法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】**【0006】**

上記課題を解決する本発明の一観点に係る吸水材は、チオフェン重合体を含むことを特徴とする。

【0007】

また、本発明の他の一観点に係る吸水材の製造方法は、酸化剤を用いてチオフェンを重

50

合してチオフェン重合体を含む溶液とし、前記チオフェン重合体を含む溶液を乾燥させる工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

以上、本発明により、導電性を有する吸水材及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例において用いた重合セルの概略を示す図である。

【図2】塩化鉄(III)無水和物で重合して得られた重合体の写真図である。 10

【図3】塩化鉄(III)六水和物で重合して得られた重合体の写真図である。

【図4】塩化鉄(III)無水和物で重合して得られた重合体のSEM像を示す図である。

【図5】塩化鉄(III)六水和物で重合して得られた重合体のSEM像を示す図である。

【図6】塩化鉄(III)無水和物で重合して得られた重合体のゲル(蒸留水)の写真図である。

【図7】塩化鉄(III)六水和物で重合して得られた重合体のゲル(蒸留水)の写真図である。

【図8】塩化鉄(III)無水和物で重合して得られた重合体のゲル(生理食塩水)の写真図である。 20

【図9】塩化鉄(III)六水和物で重合して得られた重合体のゲル(生理食塩水)の写真図である。

【図10】ゲル作製時における容器とその組成を示す概略図である。

【図11】ゲルに対する電気伝導度測定の概略図を示す図である。

【図12】電気伝導度測定において用いた塩化鉄(III)無水和物で重合して得られた重合体の写真図である。

【図13】電気伝導度測定において用いた塩化鉄(III)六水和物で重合して得られた重合体の写真図である。

【図14】電気伝導度測定において用いた塩化鉄(III)無水和物の重合体の希釈水溶液の写真図である。 30

【図15】電気伝導度測定において用いた塩化鉄(III)六水和物で重合体の希釈水溶液の写真図である。

【図16】紫外可視吸収スペクトルの結果を示す図である。

【図17】赤外吸収スペクトルの結果を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

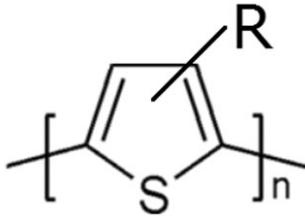
【0010】

以下、本発明の実施形態について、図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は多くの異なる形態による実施が可能であり、以下に示す実施形態、実施例の例示に限定されるものではない。 40

【0011】

本実施形態に係る吸水材は、チオフェン重合体を含むものである。ここで「チオフェン重合体」は、二以上のチオフェンが互いに結合して重合したものをいい、下記一般式で示される化合物である。

【化1】



【0012】

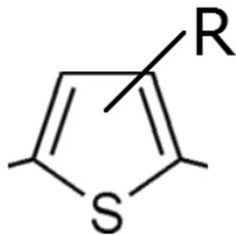
上記式において、Rは置換基であり、膜に金属光沢を付与できる限りにおいて限定されるわけではないが、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、シアノ基、又は、ハロゲンのいずれかであることが好ましい。また、Rは一つのチオフェン環に一つであっても、二つであってもよい。また、本実施形態に係るチオフェン重合体において、各チオフェンの上記Rは同じであっても異なってもよい。

10

【0013】

なお「チオフェン」は、上記の記載からも明らかなように、硫黄を含む複素環式化合物であって、下記一般式で示される化合物である。式中Rの定義は上記と同様である。

【化2】



20

【0014】

なお、上記式中Rがアルコキシ基である場合、限定されるわけではないが、炭素数は1以上8以下であることが好ましく、より具体的には、3-メトキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3-tert-ブトキシチオフェン、3-フェノキシチオフェン等を例示することができる。

30

【0015】

また、上記式中Rがアルキル基である場合、限定されるわけではないが、炭素数は1以上12以下であることが好ましく、より具体的には、3-メチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-ノニルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-ウンデシルチオフェン、3-ドデシルチオフェン、3-プロモ-4-メチルチオフェン、3-(2-エチルヘキシル)チオフェン等を例示することができる。

【0016】

また、上記式中Rがアミノ基である場合、3-アミノチオフェン、3,4-ジアミノチオフェン、3-メチルアミノチオフェン、3-ジメチルアミノチオフェン、3-チオフェンカルボキサミド、4-(チオフェン-3-イル)アニリン等を例示することができる。

40

【0017】

また本実施形態において、「チオフェン重合体」の分子量としては、吸水性を有するものである限りにおいて限定されるわけではないが、GPC測定法により求められる重量平均分子量の分布のピークが200以上30000以下の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは500以上10000以下の範囲内である。

【0018】

50

また本実施形態において、チオフェン重合体は、吸水性を有するものとする事ができる限りにおいて限定されるわけではないが、化学重合法によって重合されたものであることが好ましい。ここで「化学重合法」とは、酸化剤を用いて液相及び固相の少なくともいずれかにおいて行う重合をいう。

【0019】

本実施形態において、化学重合法によって得られたチオフェン重合体が吸水性を有する理由は、推測ではあるが、チオフェン重合体が網目構造を形成し、その網目構造に水分を保持することができるためであると考えられる。

【0020】

本実施形態における吸水材は、上記のチオフェン重合体を含み、このチオフェン重合体は空気中において非常に安定であり、長期間空気中に放置しても劣化が殆どなく、長期間にわたり吸水性を維持することができる。

【0021】

また、本実施形態に係る吸水材は、チオフェン重合体中において電子が非局在化することによって導電性を有する。この結果、本実施形態に係る吸水材は、リチウムイオン電池等の蓄電池、色素増感太陽電池等の光電池、エレクトロクロミック表示素子等の固体電解質として用いることができる。特に、後述の実施例において明らかとなるが、本実施形態に係る吸水材は十分なシート抵抗を備え、高い導電性を発揮することができる。

【0022】

ここで、本実施形態における吸水材の製造方法（以下単に「本方法」という。）について説明する。

【0023】

本方法は、酸化剤を用いてチオフェンを重合してチオフェン重合体を含む溶液とする工程を有する。すなわち、本実施形態では、化学重合を行い、チオフェン重合体を製造する。本方法において「チオフェン」及び得られる「チオフェン重合体」は、上記したものである。

【0024】

本工程において、酸化剤は、チオフェン重合体を製造することができる限りにおいて限定されず様々なものを使用することができるが、例えば第二鉄塩、第二銅塩、セリウム塩、ニクロム酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸アンモニウム、三フッ化ホウ素、臭素酸塩、過酸化水素、塩素、臭素及びヨウ素を挙げることができ、中でも第二鉄塩が好ましい。またこの場合において、この対となるイオンも適宜調整可能であって限定されるわけではなく、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、酢酸イオン、水酸化物イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、チオシアン酸イオン、過マンガン酸イオン、リン酸イオン、リン酸二水素イオン、リン酸一水素イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、クエン酸イオン、ヘキサシアノ鉄（II）酸イオン等の錯イオン、ポリスチレンスルホン酸等の高分子アニオンを挙げることができ、その中でも、塩化物イオンなどのハロゲン化物イオンを用いると、より高い吸水性を実現でき好ましい。高い吸水性を得ることができる理由は、推測の域であるが、第二鉄塩の対イオンがチオフェン重合体中にドーピングされるので、ハロゲン化物イオン等の高い親水性をもつイオンがドーピングされたチオフェン重合体も高い親水性を示し、その結果、吸水性も高くなると考えられる。

【0025】

また本工程において、重合は溶媒を用い、この溶媒中において行うことが好ましい。用いる溶媒は、上記酸化剤及びチオフェンを十分に溶解し効率的に重合させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、高い極性を有し、ある程度の揮発性を有する有機溶媒であることが好ましく、例えばアセトニトリル、ニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ニトロメタン、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、アニソール、クロロ

10

20

30

40

50

ホルム、酢酸エチル、ヘキサン、トリクロロエチレン、シクロヘキサノン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、エタノール、ブタノール、ピリジン、ジオキサン、及びこれらの混合物等を用いることができるが、アセトニトリル、ニトロメタン、
- ブチロラクトン、炭酸プロピレンはチオフェン重合体が可溶であり、より吸水性が高いものとなりやすく好ましい。

【0026】

なお本工程において、溶媒に対し用いるチオフェン、酸化剤の量は適宜調整可能であり限定されるわけではないが、溶媒の重量を1とした場合、チオフェンの重量は0.00007以上7以下であることが好ましく、より好ましくは0.0007以上0.7以下であり、(III)又は塩化鉄(III)六水和物の場合、重量は0.0006以上6以下であることが好ましく、より好ましくは0.006以上0.6以下である。

10

【0027】

また、本工程において、用いるチオフェンと酸化剤の比としてはチオフェンの重量を1とした場合、0.01以上1000以下であることが好ましく、0.1以上100以下であることがより好ましい。

【0028】

また本工程は、チオフェンと酸化剤を溶媒に一度に加えてもよいが、溶媒にチオフェンを加えた溶液と、酸化剤を溶媒に加えた溶液の二種類の溶液を別途作製し、これらを加え合わせることで重合反応を行わせても良い。

【0029】

また本工程により得るチオフェン重合体を含む溶液は、そのまま保存し、乾燥させることとしてもよいが、この溶液における溶媒を除去し、他の溶媒で洗浄した後乾燥させてチオフェン重合体粉末としておくことが好ましい。この場合において、用いる溶媒は、上記例示した溶媒と同様であり、重合において用いた溶媒と同じであっても良く、また異なっても良い。このようにすれば、重合反応において余剰に加えられ残留した単量体や酸化剤を除去することができ好ましい。ただし、酸化剤において上記塩化物イオン等のハロゲン化物イオンを含むものを用いた場合、上記重合体に安定的に結合されているため残り、吸水性を安定的に維持することができる。

20

【0030】

また、本実施形態に係るチオフェン重合体は、粉末の状態において、水を加えることで吸水させてゲル化することができる。吸水率としては、特に限定されないが、チオフェン重合体1gに対し300g程度水を吸収させることが可能である。

30

【0031】

また、本実施形態に係るチオフェン重合体は、ゲル化した後、攪拌することによって粘度の低い溶液状態にすることができ、静置することで再びゲル化させることができる。例えば、ゲル化した後、3日間経過したものを攪拌することで粘性が低下し溶液状態にすることができる。また、ゲル化した後、1ヶ月間経過したものを攪拌すると、粘度の低い溶液状態にすることができ、流動性をゲル化前の状態にもどすことができるが、溶液は細かいゲルと水の混合物となった。そして、さらに1日程度放置するとゲル状態となった。すなわち、水を吸収させてゲル化させた後、攪拌することで粘度の低い溶液状態とし、電解質を挿入したい狭い箇所に浸透させた後、静置することで、電子部品の狭い間隙等にゲル化した吸水材を配置することが可能となるといった利点もある。

40

【0032】

以上、本実施形態により、導電性を有する吸水材及びその製造方法を提供することができる。

【0033】

また、本発明による吸水材は電気導電性を有するものでもあり、イオンを含む電解液を安定的に保持し導電性を確保することができるといった利点もある。

【実施例】

【0034】

50

ここで、上記実施形態にかかる膜を実際に作製し、その効果を確認した。以下具体的に説明する。

【0035】

(試料1：塩化鉄(III)無水和物を用いた3-メトキシチオフエン重合体)

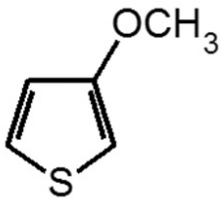
まず、塩化鉄(III)無水和物(FeCl_3 anhydrous)を用いて、3-メトキシチオフエン重合体の作製を行った。

【0036】

具体的には、まず、原料モノマーである下記式でしめす3-メトキシチオフエンのアセトニトリル溶液20ml(濃度0.1M)を調製し、図1で示すガラス製の重合セルに入れ、室温(22)で、マグネットスターラーを用いて400rpmの撹拌を行いながら窒素バブリングを30分間行った。

10

【化3】



【0037】

次に、酸化剤である塩化鉄(III)無水和物(FeCl_3 anhydrous)のアセトニトリル溶液20ml(濃度0.2M)を調製し、マグネティックスターラーを用いて400rpmの撹拌を行った。

20

【0038】

その後、上記作製した3-メトキシチオフエン溶液が入った重合セルに、手順2で作製した塩化鉄(III)無水和物溶液を加えて混合させた。混合溶液は速やかに濃紫色に変化した。

【0039】

その後、2時間放置し、重合を進行させた。

【0040】

その後、重合セル内の溶液および沈殿物をナスフラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて溶媒(アセトニトリル)を留去した。

30

【0041】

その後、ナスフラスコ内の固体をスパチュラでかき出し、ガラスろ過器(細孔径:5~10 μm)上でエタノールを用いて洗浄・吸引を行い、酸化剤やモノマーの除去を行った。

【0042】

そして、ろ過器上の残さを60、真空下で乾燥させ、3-メトキシチオフエン重合体粉末を0.0882g得た。なお、粉末は黒褐色を呈していた。この得られた粉末の写真を図2に示しておく。

【0043】

(試料2：塩化鉄(III)六水和物を用いた3-メトキシチオフエン重合体)

次に、上記試料1と同様であるが、塩化鉄(III)無水和物の代わりに塩化鉄(III)六水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用いた点異なる。

40

【0044】

この結果、上記試料1とほぼ同様であったが、二つの溶液を混合させた場合において、溶液色は速やかに濃青色に変化した。また、この手順において得られた3-メトキシチオフエン重合粉末は0.0857gであり、粉末は濃紺色であった。この得られた粉末の写真図を図3に示しておく。

【0045】

また、上記得られた試料1、2それぞれのSEM像についても観察を行った。この結果

50

を図 4、5 にそれぞれ示しておく。

【0046】

(蒸留水における吸水率測定)

上記作製した試料 1、2 を用い、3 - メトキシチオフェン重合体の吸水性を以下の手順で確認した。

【0047】

まず、重合体 5 mg を秤量し、ビンに入れた。

【0048】

次に、蒸留水 1.5 g をポリマーが入っているビンに加えた。なおその際、重合体が吸水によって膨潤する様子が観察された。

【0049】

その後、スパチュラで攪拌し、水と重合体を混合させた。

【0050】

その後、ビンにフタをし、1 日以上放置した。

【0051】

その後、ビン全体を逆さにして自立させ、重合体が蒸留水を保持できるかを確認し、ゲル状態となっていることを確認した。

【0052】

この結果、水の保持を確認できたため、それぞれの重合体は少なくとも 300 g / g の吸水率を持つことが確認できた。なお、この場合における各試料の写真を図 6、7 にそれぞれ示しておく。

【0053】

(食塩水における吸水率測定)

ここで、蒸留水と塩化ナトリウムを用いて食塩水に対する吸水性を以下の手順で確認した。

【0054】

まず、蒸留水と塩化ナトリウムを用いて 0.9 w / v % 食塩水 (生理食塩水) を調製した。

【0055】

次に、塩化鉄 (III) 無水和物で重合した重合体 (試料 1) 5 mg に対し 0.9 w / v % 食塩水 150 mg を加え、2 時間放置した。その後、ビン全体を逆さにして自立させ、重合体が食塩水を保持することを確認した。したがって、この重合体の 0.9 w / v % 食塩水に対する吸水率は少なくとも 30 g / g であるとした。ただし、この重合体 5 mg に食塩水 200 mg を加えた場合 (40 g / g)、ビンを逆さにしても重合体の形は崩れないものの、吸水しきれなかった水の存在が確認された。

【0056】

一方、塩化鉄 (III) 六水和物で重合した重合体 (試料 2) 5 mg に対し 0.9 w / v % 食塩水 100 mg を加えたところ、1 日間放置しても食塩水が保持できず、重合体の形は崩れてしまった。この結果それぞれの写真を図 8、9 に示しておく。

【0057】

(水を保持した重合体の電気伝導度測定)

またここで、下記の方法を用いて、水を保持した重合体の電気伝導度の測定を行った。試料には、上記作製した試料 1、2 をそれぞれ用いた。

【0058】

底面が 10 mm × 10 mm、深さが 2 ~ 3 mm のプラスチック製の容器を用意した。この容器は、使い捨ての光学測定用セルを超音波カッターで切断したものをを用いて作製したものである。図 10 にこの容器の概略を示しておく。

【0059】

そして、この容器に、重合体 (試料 1) 5 mg、蒸留水 0.2 ml を入れ、スパチュラで混合させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

次に、6時間放置し、容器を逆さにして重合体が固形化したことを確認した。

【 0 0 6 1 】

その後、抵抗率計（（株）三菱化学アナリテック ロレスタGP MCP-T600）を用い、四探針法で重合体中央部のシート抵抗を測定した。印加電圧は10Vとした。この場合の概略図を図11に示しておく。

【 0 0 6 2 】

そして、膨潤したポリマーの中央部に垂直に針を刺し、刺さった針の長さをポリマーの厚さとみなし、その厚さとシート抵抗の値から電気伝導度を算出した。

【 0 0 6 3 】

一方、上記手順を他の重合体（試料2）に対し、同様に行い、同様の手法により電気伝導度を算出した。この結果を下記表に示すとともに、図12、13に本測定において用いたそれぞれの重合体の写真図を示しておく。

【表1】

	厚さ(mm)	シート抵抗(Ω/sq)	導電率(S/cm)
無水塩化鉄で重合して得られた重合体	1.4	3.1×10^2	2.3×10^{-2}
塩化鉄六水和物で重合して得られた重合体	1.4	3.8×10^2	1.9×10^{-2}

【 0 0 6 4 】

（紫外可視（UV-Vis）吸収スペクトル）

ここで、上記試料1、2に対し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。以下具体的に説明する。

【 0 0 6 5 】

まず、上記試料1の重合体粉末5mgを秤量し、蒸留水2.5mlに溶解させ、この溶液40.6mgに、蒸留水16.2gをさらに加えて希釈水溶液を調製した。この希釈水溶液の写真図を図14に示しておく。

【 0 0 6 6 】

一方、上記試料2の重合体粉末5mgを秤量し、蒸留水2.5mlに溶解させ、この溶液45.1mgに、蒸留水18.0gを加えて希釈水溶液を調製した。この希釈水溶液の写真図を図15に示しておく。

【 0 0 6 7 】

そして、調製したそれぞれの希釈水溶液を石英セル（光路長1cm）に入れ、紫外可視分光光度計（（株）日立ハイテック 分光光度計U-3000）を用いて、それぞれの希釈用液のUV-Vis吸収スペクトル測定を行った。測定波長範囲は200~900nmとした。この測定の結果得られた吸収スペクトルを図16に示しておく。

【 0 0 6 8 】

（粉末における赤外吸収（FT-IR）スペクトル）

ここで、上記試料に対し、粉末における赤外吸収スペクトルを測定した。以下説明する。

【 0 0 6 9 】

試料1の重合体少量を、2つのKBrプレートで上下から挟み、圧力を加えて円形に成形させたサンプルを作製した。

【 0 0 7 0 】

そして、上記サンプルに対し、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光（株）FT/IR-410）を用いてFT-IRスペクトル測定を行った。バックグラウンドはサンプルをセットしていない状態（空気）でとり、測定時に積算を200回行った。

【 0 0 7 1 】

一方、上記と同様に、試料2の重合体少量についてもサンプルを作製し、赤外吸収スペクトル測定を行った。この結果を図17に示しておく。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

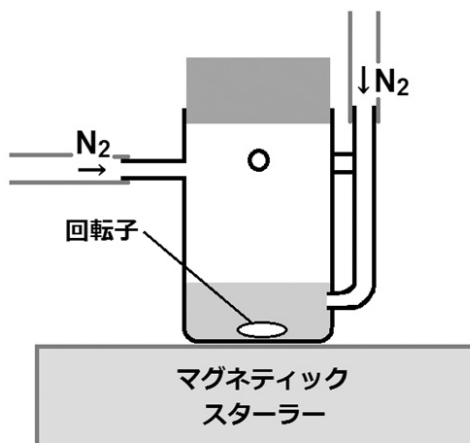
以上、本実施例により、本発明によって、導電性を有する吸水材及びその製造方法を提供することができることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明は、吸水材及びその製造方法として産業上の利用可能性がある。

【図1】



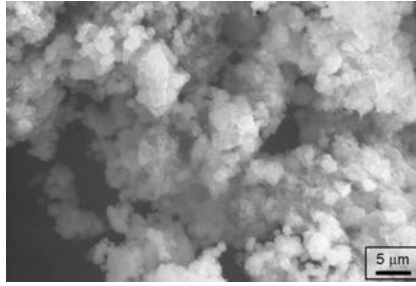
【図2】



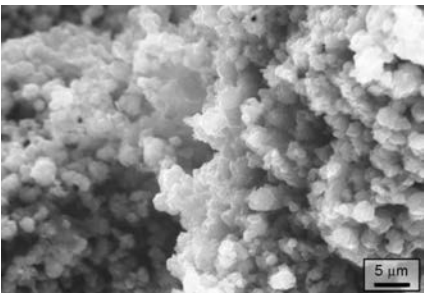
【 図 3 】



【 図 5 】



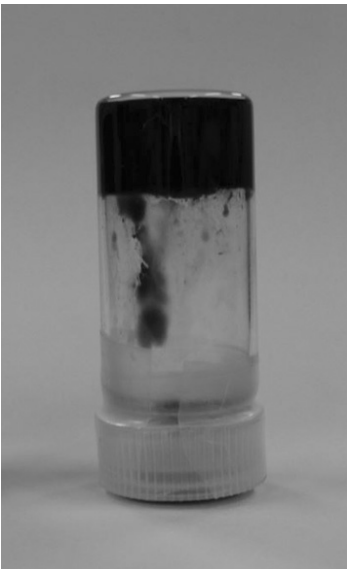
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 7 】



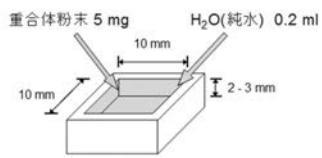
【 図 8 】



【 図 9 】

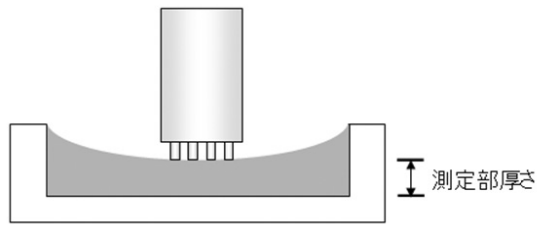


【 図 1 0 】

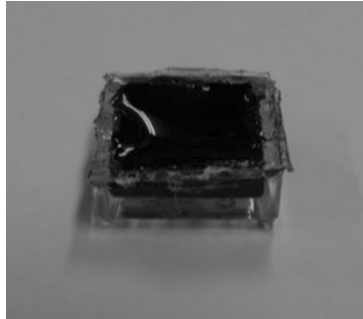


【 図 1 1 】

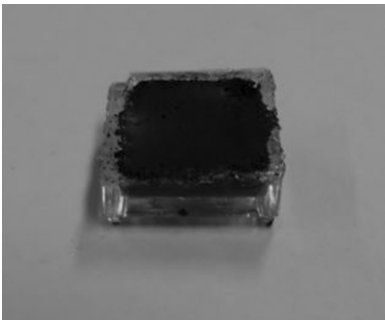
四探針法 (10 V)



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



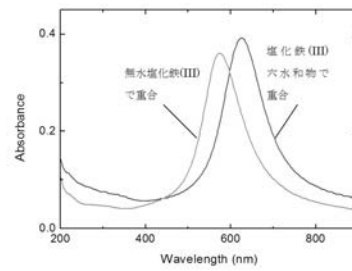
【 図 1 4 】



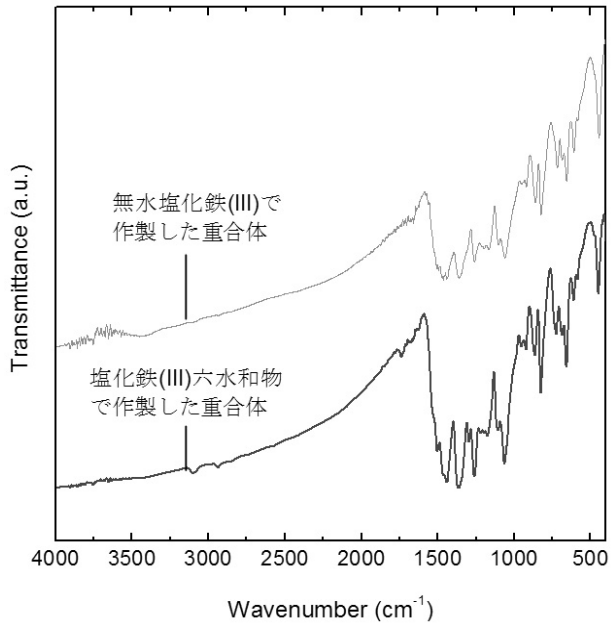
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/080030
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/26(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C09K3/00(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) B01J20/26, C08G61/12, C09K3/00 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-236834 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 16 October 1987 (16.10.1987), claims; page 1, lower left column, line 7 to page 3, lower left column, line 1; page 3, lower right column, line 17 to page 4, upper left column, line 13; page 4, lower right column, line 4 to page 5, lower left column, line 6 (Family: none)	1-5
A	KAERIYAMA et al., STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE DERIVATIVES, Synthetic Metals, 1989, Vol.28, pp.C611-C620	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 21 January 2015 (21.01.15)		Date of mailing of the international search report 03 February 2015 (03.02.15)
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/JP2014/080030

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/114810 A1 (Yamanashi TLO Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0007] to [0012] & JP 5167515 B2	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 8 0 0 3 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/26(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C09K3/00(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 (IPC)) Int.Cl. B01J20/26, C08G61/12, C09K3/00											
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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015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(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)											
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 62-236834 A (三菱油化株式会社) 1987. 10. 16, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第7行-第3頁左下欄第1行, 第3頁右下欄第17行-第4頁左上欄第13行, 第4頁右下欄第4行-第5頁左下欄第6行 (ファミリーなし)	1-5									
A	KAERIYAMA et al., STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE DERIVATIVES, Synthetic Metals, 1989, Vol. 28, pp. C611-C620	1-5									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 21. 01. 2015		国際調査報告の発送日 03. 02. 2015									
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) 橋本 憲一郎	4D 3031								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3421								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 8 0 0 3 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2008/114810 A1 (株式会社山梨ティー・エル・オー) 2008.09.25, [0007]-[0012] & JP 5167515 B2	1-5

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	Z
H 0 1 M 10/0565 (2010.01)	H 0 1 M	10/0565	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(72) 発明者 小林 誠

千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内

Fターム(参考) 4G066 AA32D AA39D AA41D AA43D AA45D AA47D AA50D AA51D AA53D AB05A
 AB06D AB07D AB15A AC14D AC31B AC31D AC33B BA20 BA36 BA38
 CA43 DA07 FA03 FA07 FA21 FA40
 4J032 BA03 BA04 BB01 BC03 CG01
 5H029 AJ01 AJ14 AM16 CJ02 CJ11

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。