

(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  
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204326 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 31/00 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012224
- (22) 国際出願日: 2024年3月27日(27.03.2024)
- (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 2023-057763 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: N O K株式会社(NOK CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門 1 丁  
目 1 2 番 1 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野口 友貴(NOBUUCHI, Yuki); 〒2510042  
神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 N  
O K 株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 大樹  
(KOBAYASHI, Taiki); 〒2510042 神奈川県藤沢  
市辻堂新町 4 - 3 - 1 N O K 株式会社内  
Kanagawa (JP). 青柳 裕一(AOYAGI, Yuichi);  
〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 -  
1 N O K 株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 弁理士法人旺知国際特許事務所  
(OHCHI INTERNATIONAL IP); 〒1130033 東  
京都文京区本郷 2 - 1 5 - 1 3 お茶の水  
ウィングビル 6 階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: HYDROGEN SULFIDE DETECTING AGENT

(54) 発明の名称: 硫化水素検知剤

|        | FF 比較例 A 1 | II 実施例 A 1      | FF 比較例 A 2 | II 実施例 A 2      |
|--------|------------|-----------------|------------|-----------------|
| AA ゴム種 | EPDM       | EPDM            | VMQ        | VMQ             |
| BB 呈色剤 | GG 銀粉      | GG 銀粉           | GG 銀粉      | GG 銀粉           |
| CC オイル | HH なし      | シリコーン<br>JJ オイル | HH なし      | シリコーン<br>JJ オイル |
| DD 試験前 |            |                 |            |                 |
| EE 試験後 |            |                 |            |                 |

AA Type of rubber  
BB Coloring agent  
CC Oil  
DD Before test  
EE After test  
FF Comparative example  
GG Silver powder  
HH None  
II Example  
JJ Silicone oil

(57) Abstract: This hydrogen sulfide detecting agent comprises: a polymeric material that serves as a base material; a coloring agent capable of developing color upon contacting hydrogen sulfide; and a color development accelerator capable of accelerating the development of the color of the coloring agent.

(57) 要約: 硫化水素検知剤は、基材である高分子材料と、硫化水素との接触により呈色する呈色剤と、呈色剤の呈色を促進する呈色促進剤とを含む。

[続葉有]

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称： 硫化水素検知剤

### 技術分野

[0001] 本開示は、硫化水素を検知する技術に関する。

### 背景技術

[0002] 硫化水素は人体に有害であり、また、金属や樹脂材料を腐食または劣化させる。したがって、硫化水素を検知することは重要である。硫化水素を検知する技術として、硫化水素が素子に接触することで電気特性や熱特性が変化することを応用したセンサーが使用されている。しかし、センサーを使用するためには電力の継続的な供給が必要である。

[0003] 一方、電力が不要なものとしては、硫化水素との接触により呈色する材料を用いることで硫化水素の有無を認知する技術がある。例えば特許文献1では、硫化水素と反応して呈色する金属化合物を高分子材料の基材に分散させたガス検知体が提案されている。また、特許文献2では、硫化水素のガスを透過する膜を利用することで、検知可能な硫化水素のガス濃度を膜の透過率に応じて制御できる方法が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表2020-508434号公報

特許文献2：特許第4133640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、特許文献1または特許文献2の技術によって低濃度の硫化水素を検知するためには、検知体自体の検知能を上げる必要がある。そのためには金属化合物を増量することが必要であり、結果的に検知体の製造のためのコストが増加することが考えられる。以上の事情を考慮して、本開示のひとつの態様は、呈色剤の含有率を抑制しながら、低濃度の硫化水素も検知するこ

とを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 以上の課題を解決するために、本開示のひとつの態様に係る硫化水素検知剤は、基材である高分子材料と、硫化水素との接触により呈色する呈色剤と、前記呈色剤の呈色を促進する呈色促進剤と、を含む。

### 図面の簡単な説明

[0007] [図1]試験Aにおける各サンプルの配合および呈色の前後の写真である。

[図2]試験Bにおける各サンプルの配合および呈色の前後の色差である。

### 発明を実施するための形態

[0008] 本開示のひとつの実施形態に係る硫化水素検知剤は、高分子材料を基材として、硫化水素との接触により呈色する呈色剤と、呈色剤の呈色を促進する呈色促進剤と、を含む。

[0009] 本実施形態の硫化水素検知剤は、硫化水素の存在の有無を判断するために利用される。例えば、固体電解質として硫化物を含む全固体電池が搭載された電気自動車において、全固体電池の近傍に本実施形態の硫化水素検知剤が配置される。硫化物を含む固体電解質が全固体電池から漏洩した場合に、硫化水素検知剤の呈色により硫化物の漏洩を検知できる。

[0010] 本実施形態の硫化水素検知剤による検知対象は、例えばガス状の硫化水素である。すなわち、本実施形態の硫化水素検知剤により、特定のガス（気体）が硫化水素を含むか否かを正確に検知できる。また、硫化水素検知剤の呈色の度合に応じて、特定のガスにおける硫化水素の濃度（当該ガスがどの程度の硫化水素を含むのか）も検知できる。なお、硫化水素検知剤による検知対象は、例えば水等の液体に溶解された硫化水素でもよい。

[0011] <呈色促進剤>

本実施形態の硫化水素検知剤が含有する呈色促進剤について説明する。

[0012] 本実施形態の硫化水素検知剤に接触した硫化水素の少なくとも一部は、硫化水素検知剤に含有された呈色促進剤に溶解する。呈色促進剤に溶解した硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）は電離し、電離後に呈色剤に反応すると本願発明者は推定し

ている。本実施形態の硫化水素検知剤によれば、硫化水素の多くが呈色促進剤に速やかに溶解するため、呈色剤の含有量が少なくても呈色し易いと本願発明者は考えている。なお、「呈色し易い」とは、硫化水素の濃度が低い状態でも呈色剤が高感度に呈色すること、または、硫化水素の接触により呈色剤が迅速に呈色することを含む。

[0013] 呈色促進剤の種類は特に限定されないが、例えば各種のオイルが呈色促進剤として例示される。基材を構成する高分子材料にオイルが添加されることで、基材に対する硫化水素の溶解または透過が促進され、結果的に基材内の呈色剤に硫化水素が接触し易い状態となる。したがって、硫化水素に対する溶解性が高いオイルが呈色促進剤として好適である。

[0014] 例えば、低分子のオイルが呈色促進剤として例示される。低分子のオイルは、例えば分子量が10000未満のオイルである。さらに好適には、分子量が5000以下（例えば1000以下）のオイルが呈色促進剤として例示される。

[0015] また、極性オイルが呈色促進剤として例示される。極性オイルは、分子内に電気的な極性の偏在がある油である。硫化水素は極性材料であるから、非極性の高分子材料で形成された基材と比較して、極性オイルに溶解し易い。したがって、極性オイルを呈色促進剤として利用した形態によれば、呈色剤による呈色を効果的に促進できる。

[0016] 呈色促進剤に利用されるオイルとしては、例えばシリコンオイル、エステルオイルまたはプロセスオイルが例示される。シリコンオイルは非極性オイルである。エステルオイルは極性オイルである。プロセスオイルは、極性オイルまたは非極性オイルである。呈色促進剤にシリコンオイル、エステルオイルまたはプロセスオイルが含有された形態によれば、呈色剤の含有量が少なくても呈色し易いことを、本願発明者は見出した。なお、複数の種類のオイルが呈色促進剤として利用されてもよい。例えば、シリコンオイル、エステルオイルおよびプロセスオイルから選択された2以上のオイルの混合物が、呈色促進剤として利用される。

[0017] 硫化水素検知剤における呈色促進剤の含有量は任意であるが、例えば、高分子材料 100 質量部に対し、呈色促進剤の含有量は 0.1 質量部以上 30 質量部以下である。高分子材料に対する呈色促進剤の含有量が多すぎると、製造過程において混練し難くなる。また、高分子材料に対する呈色促進剤の含有量が少なすぎると、呈色剤が呈色し難くなる。呈色促進剤の含有量が 0.1 質量部以上 30 質量部以下である形態によれば、製造過程における混練の容易化と、呈色剤の呈色し易さとを高い水準で両立できる。

[0018] <呈色剤>

本実施形態の硫化水素検知剤が含有する呈色剤について説明する。呈色剤は、硫化水素との接触により呈色する元素または化合物である。呈色剤の材料として、例えば、親銅元素もしくは親鉄元素またはこれらの化合物が例示される。

[0019] 親銅元素としては、例えば、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、銀、カドニウム、ランタン、スズ、アンチモン、テルル、水銀、タリウム、鉛、ビスマスまたはポロニウムが例示される。親鉄元素としては、例えば、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が例示される。

[0020] 呈色剤は、以上に例示した材料のなかでも、銀、銀化合物、銅、銅化合物、ニッケル、ニッケル化合物、コバルト、コバルト化合物、鉛、鉛化合物、鉄および鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つであることが好ましい。さらに好ましくは、呈色剤は、銀、銀化合物、鉛、鉛化合物、鉄および鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つからなる。以上の呈色剤を利用した硫化水素検知剤は、呈色剤の含有量が少なくとも呈色し易いことを、本願発明者は見出した。

[0021] なお、呈色剤は、粉状であることが好ましい。ただし、呈色剤の形態は任意である。

[0022] 硫化水素検知剤における呈色剤の含有量は任意であるが、例えば、高分子

材料 100 質量部に対し、呈色剤の含有量は 10 質量部以上 500 質量部以下である。高分子材料に対する呈色促進剤の含有量が多すぎると、製造過程において混練し難くなる。また、高分子材料に対する呈色促進剤の含有量が少なすぎると、呈色剤が呈色し難くなる。呈色剤の含有量が 10 質量部以上 500 質量部以下である形態によれば、製造過程における混練の容易化と、呈色剤の呈色し易さとを高い水準で両立できる。

[0023] <高分子材料>

本実施形態の硫化水素検知剤が含有する高分子材料について説明する。

[0024] 高分子材料の種類は特に限定されず、公知の高分子材料が任意に採用される。例えば、ジエン系ゴムおよびその水添物、オレフィン系ゴム、含ハロゲンゴム、シリコンゴム、含イオウゴム、フッ素ゴム等のゴム材料が、硫化水素検知剤の高分子材料として例示される。

[0025] ジエン系ゴムおよびその水添物としては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、エポキシ化天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）（高シスBRおよび低シスBR）、アクリルニトリルブタジエンゴム（NBR）、または水素化NBR、水素化SBR等が例示される。

[0026] オレフィン系ゴムとしては、エチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、無水マレイン酸変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-エチルアクリレート共重合体（変性EEA）、ブチルゴム（IIR）、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマーとの共重合体、アクリルゴム（ACM）、またはアイオノマー等が例示される。

[0027] 含ハロゲンゴムとしては、臭素化ブチルゴム（Br-IIR）や塩素化ブチルゴム（Cl-IIR）等のハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソモノオレフィン-p-アルキルスチレン共重合体（たとえば臭素化イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体（BIMS））、ハロゲン化イソブチレン-

イソプレン共重合ゴム、クロロプレンゴム（C R）、ヒドリンゴム（C H R）、クロロスルホン化ポリエチレン（C S M）、塩素化ポリエチレン（C M）、またはマレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M－C M）等が例示される。

[0028] シリコーンゴムとしては、メチルビニルシリコーンゴム（V M Q）、ジメチルシリコーンゴム、またはメチルフェニルビニルシリコーンゴム等が例示される。含イオウゴムとしては、ポリスルフィドゴム等が例示される。フッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン－プロピレン系ゴム、含フッ素シリコーン系ゴム、または含フッ素ホスファゼン系ゴム等が例示される。

[0029] なお、高分子材料は、エチレンプロピレンジエンゴム（E P D M）、シリコーンゴム、アクリルゴムおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0030] 本実施形態の硫化水素検知剤は、以上に例示した高分子材料、呈色剤、および呈色促進剤を含むが、その他の成分を含んでもよい。ただし、その他の成分の含有率は30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

## 実施例

### [0031] <試験A>

以下の配合で作成された複数のサンプル（実施例A1、A2、比較例A1、A2）について呈色の試験（以下「試験A」という）を実施した。具体的には、配合原料を十分に混練した後、円盤状に固めてサンプルとした。

### [0032] [実施例A1]

- ・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）…100質量部
- ・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）…3質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1  
30質量部

・呈色促進剤：シリコンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 1 質  
量部

[0033] [比較例 A 1]

・高分子材料：EPDMポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 100  
質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質  
量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1  
30質量部

[0034] すなわち、比較例 A 1 は、呈色促進剤（シリコンオイル）以外の材料は  
実施例 A 1 と共通するが、実施例 A 1 の呈色促進剤を含まないサンプルであ  
る。

[0035] [実施例 A 2]

・高分子材料：シリコンゴム（株式会社エス・アイ・アール製／QP1-25 BA  
SE JPN）… 100質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリ  
アルズ・ジャパン合同会社製／TC-8）… 2 質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1  
30質量部

・呈色促進剤：シリコンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 1 質  
量部

[0036] [比較例 A 2]

・高分子材料：シリコンゴム（株式会社エス・アイ・アール製／QP1-25 BA  
SE JPN）… 100質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリ  
アルズ・ジャパン合同会社製／TC-8）… 2 質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1  
30質量部

[0037] すなわち、比較例A2は、呈色促進剤（シリコンオイル）以外の材料は実施例A2と共通するが、実施例A2の呈色促進剤を含まないサンプルである。

[0038] ＜試験方法＞

試験機（山崎精機研究所社製、型番：GH-180）を用い、以下の試験条件にて硫化水素ガスを各サンプルに接触させ、変色の程度を観察した。

[試験条件]

・ガス種：硫化水素  
・濃度：5ppm  
・温度：25℃  
・湿度：75%  
・試験時間：24h

[0039] ＜試験Aの結果＞

硫化水素ガスに対する接触の前後における各サンプルの写真を図1に示す。図1に示すように、シリコンオイルを含む実施例A1および実施例A2は、シリコンオイルを含まない比較例A1および比較例A2と比較して、変色の程度が大きくなった。すなわち、本実施形態の硫化水素検知剤に相当する実施例A1および実施例A2はシリコンオイルを含有するため、シリコンオイルを含まない比較例A1および比較例A2と比較して、呈色の程度が高まったと考えられる。

[0040] ＜試験B＞

図2に例示された複数のサンプル（実施例B1～B8、比較例B1～B2）について呈色の試験（以下「試験B」という）を実施した。試験Aと同様、配合原料を十分に混練した後、円盤状に固めてサンプルとした。

[0041] [実施例B1]

・高分子材料：EPDMポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 100

## 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質量部

## 質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1

## 36 質量部

・呈色促進剤：シリコンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 1 質量部

## 質量部

## [0042] [実施例 B 2]

・高分子材料：EPDMポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 100

## 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質量部

## 質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 6

## 4 質量部

・呈色促進剤：シリコンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 1 質量部

## 質量部

[0043] すなわち、実施例 B 2 は、呈色剤の含有量を実施例 B 1 と比較して低減したサンプルである。

## [0044] [実施例 B 3]

・高分子材料：EPDMポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 100

## 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質量部

## 質量部

・呈色剤：銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1

## 36 質量部

・呈色促進剤：シリコンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 2 質量部

## 質量部

[0045] すなわち、実施例 B 3 は、呈色促進剤の含有量を実施例 B 1 と比較して増

加したサンプルである。

[0046] [実施例 B 4]

- ・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 1 0 0 質量部
- ・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミル D）… 3 質量部
- ・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 3 6 質量部
- ・呈色促進剤：プロセスオイル（出光興産株式会社製／PW-380）… 1 質量部

[0047] すなわち、実施例 B 4 は、呈色促進剤の種類を実施例 B 1 から変更したサンプルである。

[0048] [実施例 B 5]

- ・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 1 0 0 質量部
- ・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミル D）… 3 質量部
- ・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 3 6 質量部
- ・呈色促進剤：プロセスオイル（出光興産株式会社製／PW-380）… 2 質量部

[0049] すなわち、実施例 B 5 は、呈色促進剤の含有量を実施例 B 4 と比較して増加したサンプルである。

[0050] [実施例 B 6]

- ・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 1 0 0 質量部
- ・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミル D）… 3 質量部
- ・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 3 6 質量部

・呈色促進剤：エステルオイル（株式会社A D E K A製／TS-735）… 1 質量部

[0051] すなわち、実施例B 6は、呈色促進剤の種類を実施例B 1から変更したサンプルである。なお、実施例B 6におけるエステルオイルの分子量は約850である。

[0052] [実施例B 7]

・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 1 0 0 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質量部

・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 3 6 質量部

・呈色促進剤：エステルオイル（株式会社A D E K A製／TS-735）… 2 質量部

[0053] すなわち、実施例B 7は、呈色促進剤の含有量を実施例B 4と比較して増加したサンプルである。

[0054] [実施例B 8]

・高分子材料：シリコーンゴム（株式会社エス・アイ・アール製／QP1-25 BA SE JPN）… 1 0 0 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製／TC-8）… 2 質量部

・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 2 2 質量部

・呈色促進剤：シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製／TA-5）… 1 質量部

[0055] すなわち、実施例B 8は、高分子材料および架橋剤の種類と呈色剤の含有量とを、実施例B 1から変更したサンプルである。

[0056] [比較例B 1]

・高分子材料：E P D Mポリマー（三井化学株式会社製／EPT4045）… 1 0 0 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（日油株式会社製／パークミルD）… 3 質量部

・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 3 6 質量部

[0057] すなわち、比較例 B 1 は、実施例 B 1 から呈色促進剤を除外したサンプルである。

[0058] [比較例 B 2]

・高分子材料：シリコーンゴム（株式会社エス・アイ・アール製／QP1-25 BA SE JPN）… 1 0 0 質量部

・架橋剤：パーオキサイド架橋剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製／TC-8）… 2 質量部

・呈色剤：銀粉（D O W Aエレクトロニクス株式会社製／銀粉FA-2-3）… 1 2 2 質量部

[0059] すなわち、比較例 B 1 は、実施例 B 1 から呈色促進剤を除外したサンプルである。

[0060] 試験 A と同様の方法および条件により硫化水素ガスを各サンプルに接触させた。図 2 には、硫化水素ガスの接触の前後における各サンプルの色差  $\Delta E^*_{ab}$  が図示されている。色差  $\Delta E^*_{ab}$  の測定には、コニカミノルタジャパン株式会社製の色彩色差計（CR-400）を利用した。

[0061] 色差  $\Delta E^*_{ab}$  は、硫化水素ガスの接触前におけるサンプルの色度座標（ $L^*_1, a^*_1, b^*_1$ ）と、硫化水素ガスの接触後におけるサンプルの色度座標（ $L^*_2, a^*_2, b^*_2$ ）との距離である。色度座標（ $L^*_n, a^*_n, b^*_n$ ）（ $n = 1, 2$ ）は、 $L^*a^*b^*$  色空間における座標である。

[0062] 具体的には、色差  $\Delta E^*_{ab}$  は、以下の数式で表現される。

$$\Delta E^*_{ab} = \{ (L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2 \}^{1/2}$$

すなわち、色差  $\Delta E^*_{ab}$  が大きいほど、硫化水素ガスの接触の前後における

サンプルの色の変化が大きいと評価できる。

[0063] <試験Bの結果>

図2の通り、呈色促進剤を含む実施例B1およびB3～B7における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、呈色促進剤を含まない比較例B1における色差 $\Delta E^*_{ab}$ を上回る数値であった。同様に、実施例B8における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、比較例B2における色差 $\Delta E^*_{ab}$ を上回る数値であった。以上の結果から、呈色促進剤の添加により呈色の度合が増大することが確認できた。

[0064] 実施例B2における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、比較例B1における色差 $\Delta E^*_{ab}$ と同等の数値であった。ただし、実施例B2における呈色剤の含有量は、比較例B1における呈色剤の含有量の半分である。以上の結果から、呈色剤を減少（例えば半減）させた場合でも、呈色促進剤の添加により同等の呈色を維持できることが確認できた。

[0065] 実施例B1～B5における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、比較例B1における色差 $E^*_{ab}$ 以上であった。以上の結果から、シリコンオイルまたはプロセスオイルを呈色促進剤として添加することで、呈色の度合が増大することが確認できた。さらに、極性オイルであるエステルオイルを呈色促進剤として含有する実施例B6およびB7の色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、実施例B1～B5における色差 $\Delta E^*_{ab}$ を上回る数値であった。以上の結果から、極性オイルを呈色促進剤として利用することで、呈色の度合がさらに効果的に増大することが確認できた。

[0066] 実施例B7における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、呈色促進剤の含有量を実施例B7よりも減少させた実施例B6の色差 $\Delta E^*_{ab}$ を上回る数値であった。以上の結果から、呈色促進剤（特に極性オイル）の含有量を増加させることで、呈色の度合がさらに効果的に増大することが確認できた。

[0067] 実施例B8における色差 $\Delta E^*_{ab}$ は、比較例B2における色差 $E^*_{ab}$ を上回る数値であった。したがって、実施例B1～B7とは異なる種類の高分子材料（シリコンゴム）を基材に利用した場合でも、呈色促進剤の添加により呈色の度合が増大することが確認できた。

[0068] <付記>

以上に例示した形態から、例えば以下の構成が把握される。

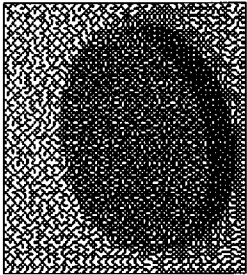
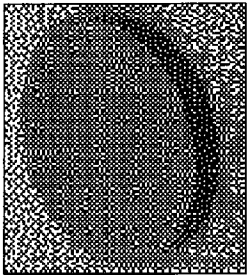
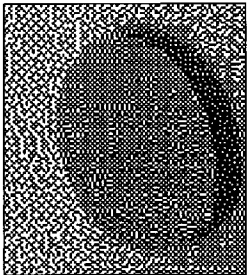
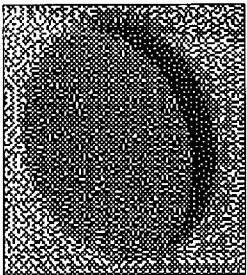
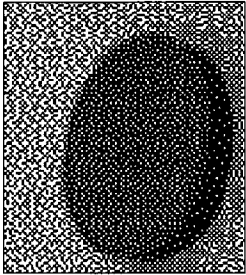
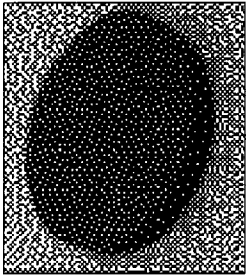
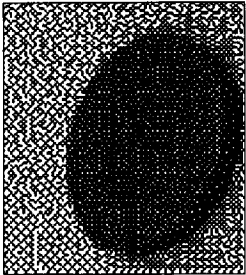
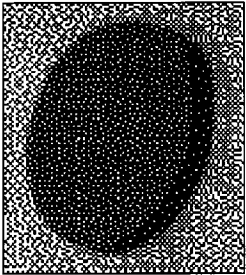
- [0069] 本開示のひとつの態様（態様１）に係る硫化水素検知剤は、基材である高分子材料と、硫化水素との接触により呈色する呈色剤と、前記呈色剤の呈色を促進する呈色促進剤とを含む。以上の態様によれば、硫化水素を高精度に検知できる。例えば、呈色剤の含有量を抑制しながら、低濃度の硫化水素も検知できる。
- [0070] 態様１の具体例（態様２）において、前記呈色剤は、銀、銀化合物、銅、銅化合物、ニッケル、ニッケル化合物、コバルト、コバルト化合物、鉛、鉛化合物、鉄および鉄化合物からなる群から選択される少なくとも１つからなる。
- [0071] 態様１または態様２の具体例（態様３）において、前記呈色促進剤は、オイルである。具体的な態様（態様４）において、前記呈色促進剤は、分子量５０００以下のオイルである。より好適な態様（態様５）において、前記呈色促進剤は、極性オイルである。態様３から態様５によれば、呈色剤による呈色を効果的に促進できる。
- [0072] 態様１から態様５の何れかの具体例として、例えば、呈色促進剤がシリコーンオイルを含む態様（態様６）、呈色促進剤がエステルオイルを含む態様（態様７）、または、呈色促進剤がプロセスオイルを含む態様（態様８）が例示される。なお、呈色促進剤は、複数種の材料（例えばオイル）の混合で構成されてもよい。
- [0073] 態様１から態様８の何れかの具体例（態様９）において、前記高分子材料１００質量部に対して、前記呈色剤の含有量は１０質量部以上５００質量部以下である。また、態様１から態様９の何れかの具体例（態様１０）において、前記高分子材料１００質量部に対して、前記呈色促進剤の含有量は０．１質量部以上３０質量部以下である。以上の態様によれば、製造過程における混練の容易化と、呈色剤の呈色し易さとを高い水準で両立できる。
- [0074] なお、態様１から態様８の何れかにおいて、呈色剤の含有量が１０質量部以上である形態、または、呈色促進剤の含有量が０．１質量部以上である形

態も想定される。以上の形態によれば、呈色剤または呈色促進剤が少ない形態と比較して、呈色剤の呈色し易さを維持できる。また、態様 1 から態様 8 の何れかにおいて、呈色剤の含有量が 5 0 0 質量部以下である形態、または、呈色促進剤の含有量が 3 0 質量部以下である形態も想定される。以上の態様によれば、呈色剤または呈色促進剤が多い形態と比較して、製造過程における材料の混練を容易化できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材である高分子材料と、  
硫化水素との接触により呈色する呈色剤と、  
前記呈色剤の呈色を促進する呈色促進剤と  
を含む硫化水素検知剤。
- [請求項2] 前記呈色剤は、銀、銀化合物、銅、銅化合物、ニッケル、ニッケル化合物、コバルト、コバルト化合物、鉛、鉛化合物、鉄および鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1つからなる  
請求項1の硫化水素検知剤。
- [請求項3] 前記呈色促進剤は、オイルである  
請求項1または請求項2の硫化水素検知剤。
- [請求項4] 前記呈色促進剤は、分子量5000以下のオイルである  
請求項3の硫化水素検知剤。
- [請求項5] 前記呈色促進剤は、極性オイルである  
請求項3または請求項4の硫化水素検知剤。
- [請求項6] 前記呈色促進剤は、シリコンオイルを含む  
請求項3の硫化水素検知剤。
- [請求項7] 前記呈色促進剤は、エステルオイルを含む  
請求項3の硫化水素検知剤。
- [請求項8] 前記呈色促進剤は、プロセスオイルを含む  
請求項3の硫化水素検知剤。
- [請求項9] 前記高分子材料100質量部に対し、  
前記呈色剤の含有量は、10質量部以上500質量部以下である  
請求項1の硫化水素検知剤。
- [請求項10] 前記高分子材料100質量部に対し、  
前記呈色促進剤の含有量は、0.1質量部以上30質量部以下である、  
請求項9の硫化水素検知剤。

[図1]

|     | 比較例 A 1                                                                              | 実施例 A 1                                                                             | 比較例 A 2                                                                            | 実施例 A 2                                                                            |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| ゴム種 | EPDM                                                                                 | EPDM                                                                                | VMQ                                                                                | VMQ                                                                                |
| 呈色剤 | 銀粉                                                                                   | 銀粉                                                                                  | 銀粉                                                                                 | 銀粉                                                                                 |
| オイル | なし                                                                                   | シリコーン<br>オイル                                                                        | なし                                                                                 | シリコーン<br>オイル                                                                       |
| 試験前 |   |   |   |   |
|     |  |  |  |  |
| 試験後 |                                                                                      |                                                                                     |                                                                                    |                                                                                    |

[図2]

|                             | 比較例<br>B1 | 実施例<br>B1 | 実施例<br>B2 | 実施例<br>B3 | 実施例<br>B4 | 実施例<br>B5 | 実施例<br>B6 | 実施例<br>B7 | 比較例<br>B2 | 実施例<br>B8 |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| EPDM<br>[EPT 4045H]         | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | —         | —         |
| 架橋剤<br>[ハークメルD]             | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | —         | —         |
| シリコンゴム<br>[QP1-25 BASE JPN] | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | 100       | 100       |
| 架橋剤<br>[TC-8(25B50%)]       | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | 2         | 2         |
| 銀粉<br>[FA-2-3]              | 136       | 136       | 64        | 136       | 136       | 136       | 136       | 136       | 122       | 122       |
| シリコンオイル<br>[TA-5]           | —         | 1         | 1         | 2         | —         | —         | —         | —         | —         | 1         |
| フッ素オイル<br>[PW-380]          | —         | —         | —         | —         | 1         | 2         | —         | —         | —         | —         |
| エステルオイル<br>[RS-735]         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | 1         | 2         | —         | —         |
| 色差                          | 26.1      | 28.6      | 26.1      | 28.3      | 29.2      | 26.7      | 37.9      | 40.6      | 22.3      | 25.9      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012224

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 31/00**(2006.01)i; **G01N 31/22**(2006.01)i

FI: G01N31/00 P; G01N31/22 121A

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)

G01N31/00; G01N31/22

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 1971-2024  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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         | WO 2021/256087 A1 (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 23 December 2021 (2021-12-23)<br>paragraphs [0014], [0016], [0022], examples | 1-2, 9-10             |
| A         |                                                                                                                                  | 3-8                   |
| X         | JP 2006-343282 A (RIKEN KEIKI CO., LTD.) 21 December 2006 (2006-12-21)<br>claims 1, 3, paragraphs [0006], [0009]                 | 1-2, 9-10             |
| A         | JP 49-46276 B1 (DKK CORP.) 09 December 1974 (1974-12-09)<br>table 1                                                              | 1-10                  |
| A         | JP 3-142359 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 18 June 1991 (1991-06-18)<br>claims                                       | 1-10                  |
| A         | JP 2005-37188 A (RIKEN KEIKI CO., LTD.) 10 February 2005 (2005-02-10)<br>claims                                                  | 1-10                  |



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  
“D” document cited by the applicant in the international application  
“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

03 June 2024

Date of mailing of the international search report

11 June 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2023/017823 A1 (THE UNIV OF KITAKYUSHU) 16 February 2023 (2023-02-16)<br>abstract           | 1-10                  |
| A         | JP 2003-121366 A (RIKEN KEIKI CO., LTD.) 23 April 2003 (2003-04-23)<br>abstract                | 1-10                  |
| A         | JP 58-99753 A (MDA SCIENTIFIC, INC.) 14 June 1983 (1983-06-14)<br>claims                       | 1-10                  |
| A         | JP 6-186166 A (RIKEN KEIKI CO., LTD.) 08 July 1994 (1994-07-08)<br>abstract                    | 1-10                  |
| A         | JP 4044702 B2 (DAIICHI PURE CHEMICALS CO., LTD.) 06 February 2008 (2008-02-06)<br>claims       | 1-10                  |
| A         | JP 2020-508434 A (NITTO DENKO CORPORATION) 19 March 2020 (2020-03-19)<br>claims                | 1-10                  |
| A         | US 2011/0033943 A1 (TOTAL S.A.) 10 February 2011 (2011-02-10)<br>claims                        | 1-10                  |
| A         | JP 2021-160975 A (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS LTD.) 11 October 2021<br>(2021-10-11)<br>abstract | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/012224**

| Patent document cited in search report |              |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|----|-----------------------------------|
| WO                                     | 2021/256087  | A1 | 23 December 2021                  | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2006-343282  | A  | 21 December 2006                  | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| JP                                     | 49-46276     | B1 | 09 December 1974                  | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| JP                                     | 3-142359     | A  | 18 June 1991                      | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2005-37188   | A  | 10 February 2005                  | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| WO                                     | 2023/017823  | A1 | 16 February 2023                  | JP                      | 2023-153800     | A  |                                   |
| JP                                     | 2003-121366  | A  | 23 April 2003                     | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| JP                                     | 58-99753     | A  | 14 June 1983                      | US                      | 4420567         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | claims                  |                 |    |                                   |
|                                        |              |    |                                   | GB                      | 2108662         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | DE                      | 3239092         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | CA                      | 1181330         | A  |                                   |
| JP                                     | 6-186166     | A  | 08 July 1994                      | US                      | 5397536         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | abstract                |                 |    |                                   |
| JP                                     | 4044702      | B2 | 06 February 2008                  | US                      | 6969613         | B1 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | claims                  |                 |    |                                   |
|                                        |              |    |                                   | WO                      | 2000/034771     | A1 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | EP                      | 1143244         | A1 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | TW                      | 546475          | B  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | CN                      | 1329720         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | KR                      | 10-0639059      | B1 |                                   |
| JP                                     | 2020-508434  | A  | 19 March 2020                     | US                      | 2020/0003697    | A1 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | claims                  |                 |    |                                   |
|                                        |              |    |                                   | WO                      | 2018/152430     | A1 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | CN                      | 110291234       | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | KR                      | 10-2019-0116300 | A  |                                   |
| US                                     | 2011/0033943 | A1 | 10 February 2011                  | US                      | 8986625         | B2 |                                   |
|                                        |              |    |                                   | GB                      | 2471428         | A  |                                   |
|                                        |              |    |                                   | WO                      | 2009/130559     | A1 |                                   |
| JP                                     | 2021-160975  | A  | 11 October 2021                   | (Family: none)          |                 |    |                                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01N 31/00(2006.01)i; G01N 31/22(2006.01)i

FI: G01N31/00 P; G01N31/22 121A

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））

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

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | WO 2021/256087 A1（三菱電機株式会社）23.12.2021（2021 - 12 - 23）<br>[0014][0016][0022]実施例   | 1-2, 9-10      |
| A               |                                                                                  | 3-8            |
| X               | JP 2006-343282 A（理研計器株式会社）21.12.2006（2006 - 12 - 21）<br>[請求項1][請求項3][0006][0009] | 1-2, 9-10      |
| A               | JP 49-46276 B1（電気化学計器株式会社）09.12.1974（1974 - 12 - 09）<br>票1                       | 1-10           |
| A               | JP 3-142359 A（新神戸電機株式会社）18.06.1991（1991 - 06 - 18）<br>特許請求の範囲                    | 1-10           |
| A               | JP 2005-37188 A（理研計器株式会社）10.02.2005（2005 - 02 - 10）<br>[特許請求の範囲]                 | 1-10           |
| A               | WO 2023/017823 A1（公立大学法人北九州市立大学）16.02.2023（2023 - 02 - 16）<br>要約                 | 1-10           |

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

“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

03.06.2024

国際調査報告の発送日

11.06.2024

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）

三木 隆 2J 3312

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

| C. 関連すると認められる文献 |                                                                                         |                |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A               | JP 2003-121366 A (理研計器株式会社) 23.04.2003 (2003 - 04 - 23)<br>[要約]                         | 1-10           |
| A               | JP 58-99753 A (エムディーエイ・サイエンティフィック・インコーポレーテッド)<br>14.06.1983 (1983 - 06 - 14)<br>特許請求の範囲 | 1-10           |
| A               | JP 6-186166 A (理研計器株式会社) 08.07.1994 (1994 - 07 - 08)<br>[要約]                            | 1-10           |
| A               | JP 4044702 B2 (第一化学薬品株式会社) 06.02.2008 (2008 - 02 - 06)<br>[特許請求の範囲]                     | 1-10           |
| A               | JP 2020-508434 A (日東電工株式会社) 19.03.2020 (2020 - 03 - 19)<br>[特許請求の範囲]                    | 1-10           |
| A               | US 2011/0033943 A1 (TOTAL S.A.) 10.02.2011 (2011 - 02 - 10)<br>Claims                   | 1-10           |
| A               | JP 2021-160975 A (東洋製罐グループホールディングス株式会社) 11.10.2021<br>(2021 - 10 - 11)<br>[要約]          | 1-10           |

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/JP2024/012224

| 引用文献 |              |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |                 |    | 公表日 |
|------|--------------|----|------------|-------------|-----------------|----|-----|
| WO   | 2021/256087  | A1 | 23.12.2021 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 2006-343282  | A  | 21.12.2006 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 49-46276     | B1 | 09.12.1974 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 3-142359     | A  | 18.06.1991 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 2005-37188   | A  | 10.02.2005 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| WO   | 2023/017823  | A1 | 16.02.2023 | JP          | 2023-153800     | A  |     |
| JP   | 2003-121366  | A  | 23.04.2003 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 58-99753     | A  | 14.06.1983 | US          | 4420567         | A  |     |
|      |              |    |            | Claims      |                 |    |     |
|      |              |    |            | GB          | 2108662         | A  |     |
|      |              |    |            | DE          | 3239092         | A  |     |
|      |              |    |            | CA          | 1181330         | A  |     |
| JP   | 6-186166     | A  | 08.07.1994 | US          | 5397536         | A  |     |
|      |              |    |            | Abstract    |                 |    |     |
| JP   | 4044702      | B2 | 06.02.2008 | US          | 6969613         | B1 |     |
|      |              |    |            | Claims      |                 |    |     |
|      |              |    |            | WO          | 2000/034771     | A1 |     |
|      |              |    |            | EP          | 1143244         | A1 |     |
|      |              |    |            | TW          | 546475          | B  |     |
|      |              |    |            | CN          | 1329720         | A  |     |
|      |              |    |            | KR          | 10-0639059      | B1 |     |
| JP   | 2020-508434  | A  | 19.03.2020 | US          | 2020/0003697    | A1 |     |
|      |              |    |            | Claims      |                 |    |     |
|      |              |    |            | WO          | 2018/152430     | A1 |     |
|      |              |    |            | CN          | 110291234       | A  |     |
|      |              |    |            | KR          | 10-2019-0116300 | A  |     |
| US   | 2011/0033943 | A1 | 10.02.2011 | US          | 8986625         | B2 |     |
|      |              |    |            | GB          | 2471428         | A  |     |
|      |              |    |            | WO          | 2009/130559     | A1 |     |
| JP   | 2021-160975  | A  | 11.10.2021 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |