(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
2010 年 5 月 6 日(06.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/050116 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 6/22* (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004906

(22) 国際出願日: 2009 年 9 月 28 日(28.09.2009)

(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 2008-275966 2008 年 10 月 27 日(27.10.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本吉正 (MATSUMOTO, Yoshimasa) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 林博史 (HAYASHI, Hiroshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社知的所有権部 Kyoto (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, JP, 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, 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, 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 (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, 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**: THICKENING AGENT FOR ALKALINE BATTERY, AND ALKALINE BATTERY

(54) 発明の名称 : アルカリ電池用増粘剤及びアルカリ電池

(57) **Abstract**: Disclosed is a thickening agent for an alkaline battery which can maintain its discharge properties (discharge quantity and discharge time) satisfactorily for a long period and has excellent impact resistance. Also disclosed is an alkaline battery prepared by using the thickening agent. Specifically disclosed is a thickening agent for an alkaline battery, which comprises (A) a cross-linked polymer comprising, as essential constituent units, (a1) a water-soluble vinyl monomer and/or (a2) a vinyl monomer that can be hydrolyzed into the component (a1), (b) a hydrolyzable cross-linking agent that can be hydrolyzed under alkaline conditions, and (c) an unhydrolyzable cross-linking agent that cannot be hydrolyzed under alkaline conditions, wherein each of the contents of the components (b) and (c) is 0.05 to 1 wt% relative to the weight of the component (A). The thickening agent meets the following requirements (1) and (2): (1) the ratio of the weight of the component (b) to that of the component (c) (i.e., (b)/(c)) is 1.0 to 5.0; and (2) the viscosity of a specific solution (S1) is 25 to 100 Pa·s (at 25°C).

(57) 要約: 長期に亘る放電特性（放電量及び放電時間）の維持及び耐衝撃性に優れたアルカリ電池用増粘剤及びそれを用いたアルカリ電池を提供する。本発明は、水溶性ビニルモノマー（ａ１）及び／又は加水分解により（ａ１）となるビニルモノマー（ａ２）、アルカリ性で加水分解する加水分解性架橋剤（ｂ）並びにアルカリ性で加水分解しない非加水分解性架橋剤（ｃ）を必須構成単位とする架橋重合体（Ａ）を含んでなる増粘剤であって、（ｂ）及び（ｃ）のそれぞれの含有量が（Ａ）の重量に基づいて０．０５～１重量%であり、且つ下記の要件（１）及び（２）の要件を満たすアルカリ電池用増粘剤である。要件（１）：（ｂ）と（ｃ）との重量比（ｂ）／（ｃ）が、１．０～５．０であること。要件（２）：特定溶液（Ｓ１）の粘度（２５℃）が２５～１００Ｐａ・ｓであること。

WO 2010/050116 A1

明　細　書

発明の名称 ： アルカリ電池用増粘剤及びアルカリ電池

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ電池用増粘剤及びアルカリ電池に関する。更に詳しくは、アルカリ電池の負極（アルカリ電解液と亜鉛粉末を主として構成される）に用いられる増粘剤、及びそれを使用したアルカリ電池に関する。

背景技術

[0002] 従来より、アルカリ電池の負極には、高濃度のアルカリ電解液（高濃度の水酸化カリウム水溶液、必要により酸化亜鉛等を含有させたもの）と亜鉛粉末及び／又は亜鉛合金粉末等混合物が主として使用されている。アルカリ電解液中の亜鉛粉末の沈降防止、電池からの液漏れ防止及び電池の生産効率アップの観点から曳糸性を抑える目的で、ポリ（メタ）アクリル酸及びその塩類を架橋剤で不溶化した吸水性樹脂等を増粘剤として負極に添加したものが提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－３４３７９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、アルカリ電池は近年さらなる高性能化が要求されるようになり、これら吸水性樹脂の増粘剤を使用するアルカリ電池は、アルカリ電池の最も重要な特性である、長期に亘る放電特性（放電量及び放電時間）の維持及び耐衝撃性の点で必ずしも満足し得ない。さらにアルカリ電解液の曳糸性により生産効率アップの点でも満足し得ない。

そこで、本発明は長期に亘る放電特性の維持及び耐衝撃性に優れたアルカリ電池用増粘剤及びそれを用いたアルカリ電池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

[0005] 本発明は、水溶性ビニルモノマー（ａ１）及び／又は加水分解により（ａ１）となるビニルモノマー（ａ２）、アルカリ性で加水分解する加水分解性架橋剤（ｂ）並びにアルカリ性で加水分解しない非加水分解性架橋剤（ｃ）を必須構成単位とする架橋重合体（Ａ）を含んでなる増粘剤であって、（ｂ）及び（ｃ）のそれぞれの含有量が（Ａ）の重量に基づいて０．０５～１重量%であり、且つ下記の要件（１）及び（２）の要件を満たすアルカリ電池用増粘剤である。

要件（１）：（ｂ）と（ｃ）との重量比（ｂ）／（ｃ）が、１．０～５．０であること。

要件（２）：下記の溶液（Ｓ１）の粘度（２５℃）が２５～１００Ｐａ・ｓであること。

溶液（Ｓ１）：４０重量%水酸化カリウム水溶液９８重量部及びアルカリ電池用増粘剤２重量部を均一になるまで撹拌混合し、２５℃で２４時間放置した後の溶液。

発明の効果

[0006] 本発明の増粘剤及びそれを使用したアルカリ電池は次の効果を奏する。

（ｉ）アルカリ電池に使用した場合、少量でかつ長期間に亘って、放電の持続時間や耐衝撃性に極めて優れた電池を作成することができる。

（ｉｉ）電池１個あたりの電解液の充填量のバラツキが少ないため、大量生産時も均一な品質を有する電池を生産できる。

（ｉｉｉ）サイズが小さい電池においても、均一に且つ高速で負極材を充填することができるため、均一な品質を有する電池を生産できる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明において、水溶性ビニルモノマーとは、２５℃の水１００ｇに少なくとも１００ｇ溶解する性質を持つビニルモノマーを意味する。また、加水分解性とは、５０℃の水及び必要により触媒（酸又は塩基等）の作用により加水分解され水溶性になる性質を意味する。加水分解性ビニルモノマーの加

水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれでもよい。

水溶性ビニルモノマー（ａ１）及び加水分解により（ａ１）となるビニルモノマー（ａ２）としては特に限定がないが、例えば、特開２００５－０７５９８２号公報に記載のビニルモノマーが挙げられる。

これらのうち、放電特性の観点から、好ましくはアニオン性ビニルモノマー、次に好ましくは炭素数３～３０のビニル基含有カルボン酸（塩）、具体的には（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸及びこれらの塩等の不飽和モノカルボン酸（塩）；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸及びこれらの塩等の不飽和ジカルボン酸（塩）が挙げられる。更に好ましくは不飽和モノカルボン酸（塩）、最も好ましくはアクリル酸（塩）である。

[0008] なお、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味し、「アクリル酸（塩）」とは「アクリル酸」及び／又は「アクリル酸塩」を意味する。

塩としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム及びカリウム等）塩、アルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）塩又はアンモニウム（NH_4）塩等が含まれる。これらの塩のうち、放電特性の観点等から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、さらに好ましくはアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩である。

[0009] 架橋重合体（Ａ）に含まれる水溶性ビニルモノマー（ａ１）は未中和体であっても、中和体（塩）であっても構わないが、架橋重合体（Ａ）の粘着性低減や分散性改良、架橋重合体（Ａ）を製造する上での作業性の改良等の観点から、（ａ１）の一部あるいは全てが中和体（塩）であるのが好ましい。

[0010] （Ａ）に含まれる水溶性ビニルモノマー（ａ１）の中和を行う場合は、例えば、水酸化ナトリウム又はその水溶液を重合前のモノマー段階、あるいは重合後の含水ゲルに添加すれば良い。なお、後述するアルカリ性で加水分解しない架橋剤（ｃ）は水溶性が乏しいため、（ａ１）の中和度が高い状態で重合すると、所定量の（ｃ）を添加しても（ｃ）がモノマー水溶液から分離し所定の架橋が行えない場合があり、（ａ１）の中和度を０～３０モル％と

しておいて、（ｃ）も含有させて重合を行った後、必要により含水ゲルに水酸化ナトリウム又はその水溶液を添加して中和度を調整する方法がより好ましい。

（ａ１）として、アニオン性ビニルモノマー｛例えば、アクリル酸（塩）｝を使用する場合、アニオン性ビニルモノマーの最終的な中和度｛アニオン性ビニルモノマーのアニオン基及びアニオン塩基の合計モル数に基づく、アニオン塩基の含有量（モル%）｝は、３０～１００が好ましく、さらに好ましくは４０～９０、特に好ましくは５０～９０がより好ましい。この範囲であると、アルカリ電解液の耐衝撃性や放電特性がさらによくなる。なお、アニオン塩基とは中和されたアニオン基を意味する。

[0011] （ａ１）及び／又は（ａ２）は、それぞれ、単独で構成単位としてもよく、２種以上を構成単位としてもよい。

[0012] （ａ１）及び（ａ２）の両方を構成単位とする場合、これらのビニルモノマー単位のモル比｛（ａ１）／（ａ２）｝は、アルカリ電池の放電特性の観点から、７５／２５～９９／１が好ましく、さらに好ましくは８５／１５～９８／２、最も好ましくは９０／１０～９５／５である。

[0013] 本発明の架橋重合体（Ａ）は架橋剤を用いて架橋する。架橋剤としては、アルカリ性で加水分解する加水分解性架橋剤（ｂ）及びアルカリ性で加水分解しない非加水分解性架橋剤（ｃ）を併用する。

（ｂ）及び（ｃ）を併用することにより、増粘剤の粘度安定性がさらに向上し、アルカリ電解液の離漿を防止することできるため、長期間に亘る放電を維持することができる。また、負極材（アルカリ電解液と亜鉛粉末及び増粘剤）を電池へ充填する際に均一に注入する事ができ、電池１個あたりの電解液の注入量の偏りも小さくなるので好ましい。

なお、ここでアルカリ電解液の離漿とは、増粘剤とアルカリ電解液とのほぼ均一な混合状態を保持できず、増粘剤とアルカリ電解液とが分離してしまう現象である。

[0014] （ｂ）において「アルカリ性で加水分解する」とは、架橋重合体（Ａ）に

おいて（ｂ）に由来する単位が加水分解性結合を有することを意味する。増粘剤の粘度安定性の観点から、（ｂ）に由来する加水分解性結合が、室温で４０重量%水酸化カリウム水溶液中に増粘剤を１重量%添加し、１時間攪拌したときに５０重量%以上が分解するものが好ましい。

加水分解性結合は、架橋剤（ｂ）がもともと分子内に有する結合であってもよいし｛この場合の架橋剤を分子内に加水分解性結合を有する架橋剤（ｂ１）とする｝、架橋重合体（Ａ）を構成する他のモノマー｛（ａ１）及び／又は（ａ２）｝と架橋反応して生成する結合が加水分解するものであってもよい｛この場合の架橋剤を架橋反応して生成する結合が加水分解性の架橋剤（ｂ２）とする｝。加水分解性結合としてはエステル結合及びアミド結合等が挙げられる。

[0015] （ｂ１）としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ポリグリセリン（重合度３～１３）ポリアクリレート等の分子内に２～１０のエチレン性不飽和結合を有する共重合性の架橋剤が挙げられる。

[0016] （ｂ２）としては、多価グリシジル化合物（エチレングリコールジグリシジルエーテル等）、多価イソシアネート化合物（４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート等）、多価アミン化合物（エチレンジアミン等）及び多価アルコール化合物（グリセリン等）等に代表されるカルボン酸と反応する反応型架橋剤が挙げられる。反応型架橋剤は、(メタ)アクリル酸(塩)と反応してエステル結合又はアミド結合を形成することができる。

（ｂ）のうち、増粘剤の粘度安定性の観点から、好ましくはＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート及び多価グリシジル化合物、次にさらに好ましくは

Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びエチレングリコールジグリシジルエーテル、特に好ましくはＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

[0017] （ｂ２）を使用した場合は、（ｂ２）添加後、任意の段階で、好ましくは１００～２３０℃、より好ましくは１２０～１６０℃に加熱し架橋反応を進行させるのが一般的である。また、（ｂ２）は、所定量の範囲で２種以上、更には（ｂ１）と併用しても良い。

[0018] アルカリ性で加水分解しない非加水分解性架橋剤（ｃ）は、加水分解性結合を分子内に有さず、また、架橋反応により加水分解性結合を生成しない架橋剤である。（ｃ）としては、２個以上のビニルエーテル結合を有する架橋剤（ｃ１）及び２個以上のアリルエーテル結合を有する架橋剤（ｃ２）等が挙げられる。好ましくは、反応性等の観点から、（ｃ２）である。

[0019] （ｃ１）としては、エチレングリコールジビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル（重合度２～５）、ビスフェノールＡジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ソルビトールトリビニルエーテル及びポリグリセリン（重合度３～１３）ポリビニルエーテル等が挙げられる。

[0020] （ｃ２）としては、分子内にアリル基を２個有しかつ水酸基を含まない架橋剤（ｃ２１）、分子内にアリル基を２個有しかつ水酸基を１～５個有する架橋剤（ｃ２２）、分子内にアリル基を３～１０個有しかつ水酸基を有さない架橋剤（ｃ２３）、分子内にアリル基が３～１０個有しかつ水酸基を１～３個有する架橋剤（ｃ２４）等が挙げられる。

[0021] （ｃ２１）としては、ジアリルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジアリルエーテル、アルキレン（炭素数２～５）グリコールジアリル

エーテル、及びポリエチレングリコール（重量平均分子量：１００～４０００）ジアリルエーテル等が挙げられる。

（ｃ２２）としては、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル及びポリグリセリン（重合度２～５）ジアリルエーテル等が挙げられる。

（ｃ２３）としては、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル及びテトラアリルオキシエタン等が挙げられる。

（ｃ２４）としては、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールトリアリルエーテル及びポリグリセリン（重合度３～１３）ポリアリルエーテル等が挙げられる。

[0022] （ｃ）は２種以上を併用してもよい。

（ｃ）のうち、（ｃ２）が好ましく、さらに好ましくは（ｃ２２）及び（ｃ２４）、特に好ましく（ｃ２２）、最も好ましくはトリメチロールプロパンジアリルエーテル及びペンタエリスリトールジアリルエーテルである。これらの架橋剤を用いると、（ａ１）及び（ａ２）との相溶性が良く効率的な架橋が行えるので好ましい。

[0023] 本発明の架橋重合体（Ａ）中の（ｂ）の含有量は、（Ａ）に対して０．０５～１重量%であり、アルカリ電解液の離漿の防止及び長期に亘る放電特性の観点から、好ましくは０．１～０．８重量%、特に好ましくは０．１～０．５重量%である。

[0024] 架橋重合体（Ａ）中の（ｃ）の含有量は、（Ａ）に対して０．０５～１重量%であり、長期に亘る放電特性の観点から、好ましくは０．０５～０．５重量%、特に好ましくは０．０７～０．３重量%である。

[0025] 本発明のアルカリ電池用増粘剤は、下記（１）及び（２）の要件を満たすものである。 要件（１）：架橋重合体（Ａ）に含有される加水分解性架橋剤（ｂ）と非加水分解性架橋剤（ｃ）との重量比（ｂ）／（ｃ）が、１．０～５．０であること。

要件（２）：下記の配合物のゲル（ＧＡ）の粘度（２５℃）が２５～１００Ｐａ・ｓであること。

要件（１）は、電池の耐衝撃性の向上及び増粘剤を含むアルカリ電解液を電池に高速注入する際の、電池１個あたりの電解液の注入量の偏りを小さくするために必要な要件である。要件（２）は放電特性の向上に必要な要件である。

[0026] 要件（１）において、（Ａ）中の（ｂ）と（ｃ）との重量比（ｂ）／（ｃ）は、１．０～５．０であり、経時的な粘度変化の防止及びアルカリ電解液の離漿の観点から、好ましくは１．２～４．５、さらに好ましくは１．３～４．０である。（ｂ）／（ｃ）が、１．０未満ではアルカリ電解液の離漿が起こり、５．０を超えると電池への充填量のバラツキが大きくなる。

[0027] （ｂ）及び（ｃ）の合計含有量は、（Ａ）の重量に基づいて、好ましくは０．１～２重量%、さらに好ましくは０．１５～１．３重量%、特に好ましくは０．１７～０．８重量%である。この範囲であると、増粘剤の安定性が向上し、増粘剤を含むアルカリ電解液の粘度の長期安定性がさらに優れる。

[0028] 要件（２）において、溶液（Ｓ１）の粘度（２５℃）が２５～１００Ｐａ・ｓであり、アルカリ電池の放電特性及び電解液の電池への高速充填の観点から、好ましくは２７～９０Ｐａ・ｓ、特に好ましくは３０～８０Ｐａ・ｓである。１００Ｐａ・ｓを超えると電解液の電池への高速充填が悪くなり、２５Ｐａ・ｓ未満であるとアルカリ電池の放電特性が悪くなる。

[0029] 溶液（Ｓ１）は、４０重量%水酸化カリウム水溶液９８重量部及び増粘剤２重量部を均一になるまで撹拌混合して調製し、２５℃で２４時間放置した後のゲルである。

[0030] この溶液（Ｓ１）の粘度は以下の方法で測定する。

＜粘度の測定方法＞

ＪＩＳ７１１７－１：１９９９に準拠して測定する。デジタルＢ型粘度計（ＴＯＫＩＭＥＣ社製）を用いて、測定温度２５℃、ローターＮｏ．４、回転数３ｒｐｍで溶液（Ｓ１）の粘度を測定する。

[0031] 溶液（Ｓ１）の粘度を上記要件（２）の範囲への調整は（ｃ）の量の増減で行うことができる。粘度が高かった場合は、（ｃ）の量を増やし、粘度が低かった場合は、（ｃ）の量を減らす。

[0032] 本発明のアルカリ電池用増粘剤は、長期に渡る放電特性の観点から、さらに下記要件（３）を満たすことが好ましい。

要件（３）：下記の溶液（Ｓ２）の離漿率が１０重量%以下であること。

溶液（Ｓ２）：３５重量%水酸化カリウム水溶液１００重量部、アルカリ電池用増粘剤２重量部及び亜鉛粉末２００重量部を均一になるまで撹拌混合し、２５℃で２４時間放置した後の溶液。

本発明の増粘剤の離漿率は１０重量%以下が好ましく、更に好ましくは９重量%以下、特に好ましくは８重量%以下、最も好ましくは７重量%以下である。この範囲であると長期に渡る放電特性がさらに優れる。

[0033] なお、上記の離漿率は以下の方法で測定する。

＜離漿率の測定方法＞

溶液（Ｓ２）を、ＪＩＳ　Ｋ７２２３－１９９６に準拠して作製した、目開きが３２μｍ（４００メッシュ）のナイロンスクリーンからなるティーバッグの底部に７５．０ｇ入れ、このティーバッグをクリップでつり下げ静置して３０分間水切りを行った後、ティーバッグの水切り後の重量（Ｗ１）（ｇ）を測定する。また溶液（Ｓ２）を入れずにティーバッグのみで同様の操作を行い、水切り後のティーバッグの重量（Ｗ２）（ｇ）を測定する。下式により離漿率を算出する。

離漿率（重量%）＝［７５．０－（Ｗ１）＋（Ｗ２）］／７５．０

[0034] 次に、本発明の増粘剤の製造方法について説明する。

架橋重合体（Ａ）を得るための重合方法としては公知の重合方法が適用でき、たとえば、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、逆相懸濁重合又は乳化重合のいずれでもよい。

[0035] これらの重合方法のうち、好ましくは溶液重合、逆相懸濁重合及び乳化重合、特に好ましくは溶液重合及び逆相懸濁重合である。これらの重合には、

公知の重合開始剤、連鎖移動剤及び／又は溶媒等が使用できる。

最も好ましくは、（メタ）アクリル酸（塩）を主体とするモノマー水溶液に架橋剤（ｂ）及び架橋剤（ｃ）を添加溶解し重合する水溶液重合法；及び分散剤の存在下、疎水性有機溶媒（例えばヘキサン、トルエン、キシレン等）中に同様なモノマー水溶液等を分散・懸濁して重合するいわゆる逆相懸濁重合法である。これらの重合方法であると、放電特性及び耐衝撃性に優れた増粘剤を得ることができる。

[0036] （メタ）アクリル酸（塩）を水溶液重合法又は逆相懸濁重合法で重合する方法は、通常の方法で良く、例えばラジカル重合開始剤を用いて重合する方法、放射線、紫外線、電子線等を照射する方法が挙げられる。

[0037] ラジカル重合開始剤を用いる場合、この開始剤としては、アゾ化合物［アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリックアシッド）、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ハイドロクロライド等］、無機過酸化物［過酸化水素、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］、有機過酸化物［ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等］、レドックス開始剤［アルカリ金属塩の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、Ｌ－アスコルビン酸等の還元剤と、アルカリ金属塩の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水等の過酸化物の組み合わせ］等が挙げられる。これらは２種類以上を併用してもよい。

[0038] 重合温度は使用する開始剤の種類等によっても異なるが、好ましくは－１０℃～１００℃、より好ましくはポリマーの重合度をアップする観点から－１０℃～８０℃である。

開始剤の量に関しても、特に限定はないが、（ａ１）及び（ａ２）の合計重量に対して、ポリマーの重合度をアップする観点から、０．０００００１～３．０重量%が好ましく、更に好ましくは０．０００００１～０．５重量

%である。

[0039] 水溶液重合の場合、モノマー濃度（重量%）は、他の重合条件によっても種々異なるが、１０～４０重量%が好ましく、より好ましくは１０～３０重量%である。（メタ）アクリル酸（塩）は、重合濃度を高くすると重合反応と並行してモノマー自体の疑似架橋（自己架橋）が起こり易く、吸収量の低下やポリマーの平均重合度の低下を招き、また重合時の温度コントロールも行いづらくポリマーの平均重合度の低下やオリゴマー成分の増加を招きやすい。

重合時の溶存酸素量に関しては、ラジカル開始剤の添加量等にもよるが、０～２ｐｐｍが好ましく、より好ましくは０～０．５ｐｐｍである。これらの範囲であると、高重合度の架橋重合体（Ａ）を製造することができる。

[0040] 重合時の（メタ）アクリル酸の中和度は、所定量の加水分解性架橋剤（ｂ）及び非加水分解性架橋剤（ｃ）がモノマー水溶液に完全に溶解できるのであれば特に限定はないが、（ｂ）に比べて、（ｃ）は水溶性が乏しく、また特に（メタ）アクリル酸（塩）水溶液に対する溶解度は極めて低く所定量の（ｃ）を添加しても（ｃ）がモノマー水溶液から分離し所定の架橋が行えない場合があるので、重合時の（メタ）アクリル酸の中和度は、０～３０モル%で重合を行ない必要により重合後に更に中和するのが好ましく、未中和の状態で重合した後必要により重合後に中和するのがより好ましい。

また、（メタ）アクリル酸は、同一条件で重合を行った場合、中和度が低い方が重合度が上がりやすいため、ポリマーの重合度を大きくするためにも、中和度が低い状態で重合を行った方が好ましい。

[0041] 逆相懸濁重合法に関しては、ヘキサン、トルエン、キシレン等に代表される疎水性有機溶媒中で（メタ）アクリル酸（塩）の水溶液を、分散剤の存在下、懸濁・分散して重合する重合法である。この重合法における、モノマー水溶液中のモノマー濃度は１０～４０重量%が好ましく、より好ましくは１０～３０重量%である。この範囲であると、高重合度の架橋重合体（Ａ）を製造することができる。

[0042] 分散剤としては、ＨＬＢ（Ｈｙｄｒｏｐｈｉｌｅ－Ｌｉｐｏｐｈｉｌｅ Ｂａｌａｎｃｅ）が３～８のソルビタンモノステアリン酸エステル等のソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンモノステアリン酸エステル等のグリセリン脂肪酸エステル類及びショ糖ジステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル類等の界面活性剤；エチレン／アクリル酸共重合体のマレイン化物、エチレン／酢酸ビニル共重合体のマレイン化物、スチレンスルホン酸（塩）／スチレン共重合体等の高分子分散剤等が挙げられる。溶媒中でのモノマー水溶液の懸濁粒子の大きさを調整しやすく、必要とする粒子径の架橋重合体（Ａ）の含水ゲルを作成できる観点から高分子分散剤が好ましい。

[0043] 分散剤の添加量は、アルカリ電池の放電特性の観点から、疎水性有機溶媒の重量に対して、０．１～２０重量%が好ましく、より好ましくは０．５～１０重量%である。

逆相懸濁重合におけるモノマー水溶液と疎水性有機溶媒との重量比（Ｗ／Ｏ比）は、０．１～２．０が好ましく、０．３～１．０がより好ましい。これらの範囲であると、架橋重合体（Ａ）の粒子径がさらに調整しやすい。

[0044] 架橋重合体（Ａ）の製造において、架橋剤を使用しない以外は全く同じ条件で重合体を製造した場合のポリマーの平均重合度は、好ましくは５，０００～１，０００，０００、より好ましくは１０，０００～１，０００，０００である。

平均重合度が、５，０００以上となる条件で重合を行うと、適量の架橋剤を使用することにより増粘剤を添加した高濃度アルカリ水溶液の粘度低下及び／又は曳糸性の増大を防止することが出来る。上記平均重合度の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（ＧＰＣ法）にて行った。

[0045] 本発明において、水溶液重合又は逆相懸濁重合等により得た架橋重合体（Ａ）は、水を含むゲル（含水ゲル）として得られる。含水ゲルは、通常乾燥した後に増粘剤として使用する。

含水ゲルの乾燥方法に関しては、水溶液重合の場合、含水ゲルをミートチョッパーやカッター式の粗砕機でゲルをある程度細分化（細分化のレベルは

０．５～２０ｍｍ角程度）あるいはヌードル化し、必要により水酸化アルカリ金属等を添加して含水ゲルの中和を行った後、透気乾燥（パンチングメタルやスクリーン上に含水ゲルを積層し、強制的に５０～１５０℃の熱風を通気させて乾燥する等）や通気乾燥（含水ゲルを容器中に入れ、熱風を通気・循環させ乾燥、ロータリーキルンの様な機械で更にゲルを細分化しながら乾燥する）等の方法が挙げられる。これらの中で、透気乾燥が短時間で効率的な乾燥が行えるため好ましい。

一方、逆相懸濁重合の場合の含水ゲルの乾燥方法は、重合した含水ゲルと有機溶媒をデカンテーション等の方法で固液分離した後、減圧乾燥（減圧度；１００～５０，０００Ｐａ程度）又は通気乾燥を行うのが一般的である。

[0046] 含水ゲル乾燥時の乾燥温度は、使用する乾燥機や乾燥時間等により種々異なるが、好ましくは、５０～１５０℃、より好ましくは８０～１３０℃である。乾燥時間に関しても、使用する乾燥機の機種及び乾燥温度等により異なるが、好ましくは５～３００分、より好ましくは、５～１２０分である。

[0047] このようにして得られた架橋重合体（Ａ）の乾燥物は、必要により粉砕して粉末化する。粉砕方法は、通常の方法でよく、例えば衝撃粉砕機（ピンミル、カッターミル、スキレルミル、ＡＣＭパルペライザー等）や空気粉砕機（ジェット粉砕機等）で行うことができる。

[0048] 粉末化した架橋重合体（Ａ）は、必要により所望のスクリーンを備えたフルイ機（振動フルイ機、遠心フルイ機等）を用いて、所望の粒子径の乾燥粉末を採取することができる。尚、本発明において、乾燥後の任意の段階で、磁気を利用した除鉄機を用いて混入した鉄等の金属粉末を除去するのが好ましい。

[0049] 本発明の増粘剤をアルカリ電解液の増粘剤として適用できるアルカリ電池としては特に限定されず、通常のアルカリ電池、例えばＬＲ－２０（単１型アルカリ電池）、ＬＲ－６型（単３型アルカリ電池）に適用できる。アルカリ電池は、通常、外装缶の中に正極材、集電棒及び負極材が封入された構造を有し、正極材と負極材とはセパレーター等により分離されている。

[0050] 本発明の増粘剤のアルカリ電池への充填方法は、

（ａ）本発明の増粘剤、アルカリ電解液（例えば高濃度の水酸化カリウム水溶液、必要により酸化亜鉛などを含有する）、亜鉛粉末（及び／又は亜鉛合金粉末）及び必要により他の添加剤を事前混合し負極物質の混合物を作成し、電池の負極容器内にこれを充填して負極とする方法、

（ｂ）本発明の増粘剤及び亜鉛粉末（及び／又は亜鉛合金粉末）及び必要により他の添加剤を電池の負極容器内に充填した後、アルカリ電解液を充填し容器内で負極を生成する方法等を例示できる。

亜鉛粉末が電池の負極容器内に均一に分散できるため（ａ）の方法が好ましい。

増粘剤の添加量は、負極容器の構造、亜鉛粉末の粒径、及びアルカリ電解液の濃度によっても種々異なるが、アルカリ電解液に対して、０．５～１０重量%が好ましく、１．０～５．０重量%がより好ましい。添加量が上記範囲であると、アルカリ電解液の粘度が適度となり、亜鉛粉末の沈降を防止でき取り扱い性も容易である。

[0051] 本発明の増粘剤は架橋重合体（Ａ）以外に負極材の充填時の流動性の改善等を目的として、作業性や電池特性に問題が起こらない範囲で、必要により他の添加剤を含んでも良い。他の添加剤としては、ゲル化剤、耐振動衝撃性向上剤、放電特性向上剤等が挙げられる。

[0052] ゲル化剤としては、例えば、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）、天然ガム（グァーガム等）、架橋されていないポリ（メタ）アクリル酸（塩）、微架橋型のポリ（メタ）アクリル酸（塩）、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂等が挙げられる。これらの中で、微架橋型のポリ（メタ）アクリル酸（塩）等は、負極容器への負極材充填時の流動性を与えられるので好ましい。

ゲル化剤の粒子径は特に限定されないが、乾燥物の重量平均粒子径で０．１～１００μｍ、更には０．１～５０μｍであると好ましい。

[0053] ゲル化剤の添加方法は、本発明の増粘剤とゲル化剤とを予めドライブレン

ドした後亜鉛粉末及びアルカリ電解液等の他の負極物質とブレンドする方法、負極物質の混合物作成時に本発明の増粘剤とは別に添加し混合する方法、アルカリ電解液とゲル化剤を混合した後、本発明の増粘剤及び亜鉛粉末とを混合する方法等；が挙げられるが、必要により所定量の他の増粘剤を添加できる方法であればいずれでも良い。

[0054] 耐振動衝撃性向上剤としては、チタン、インジウム、スズ及びビスマスからなる群から選ばれる金属元素の酸化物、水酸化物及び硫化物等が挙げられる。放電特性向上剤としては、二酸化珪素、珪酸カリウムなどの公知の化合物が挙げられる。

[0055] 他の添加剤を含有する場合の含有量は、アルカリ電解液に対して、５．０重量%以下が好ましく、３．０重量%以下が更に好ましい。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、超純水は電気伝導率０．０６μＳ／ｃｍ以下の水、イオン交換水は電気伝導率１．０μＳ／ｃｍ以下の水を示す。

[0057] 実施例１

２リットルのビーカーに、アクリル酸２００ｇ、トリメチロールプロパントリアクリレート０．６ｇ（対アクリル酸０．３%）、トリメチロールプロパンジアリルエーテル０．３ｇ（対アクリル酸０．１５%）及びイオン交換水８００ｇを入れて撹拌混合してアクリル酸水溶液を調整し、８℃に冷却した。

アクリル酸水溶液を１．５リットルの断熱重合槽に入れ、水溶液に窒素を通じてアクリル酸水溶液中の溶存酸素量を０．１ｐｐｍ以下とした。この断熱重合層に、０．１%過酸化水素水４．０ｇ、０．１%Ｌ－アスコルビン酸水溶液４．０ｇ及び１０%２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ハイドロクロライド（和光純薬工業株式会社製、商品名：Ｖ－５０）水溶液１．０ｇを添加し、重合が開始するまで水溶液中への窒素通気を継続した。重合

が開始し、アクリル酸水溶液の粘度が上昇し始めたのを確認後、窒素通気を停止して６時間重合した。打点温度計でアクリル酸水溶液の温度を測定したところ、最高到達温度は、６３℃であった。

尚、上記重合を上記二種の架橋剤を除いた以外は同じ条件で重合したポリマーの平均重合度をＧＰＣを用いて測定したところ、ポリマーの平均重合度は約２８，０００であった。

ブロック状の架橋された含水ゲルを断熱重合槽から取り出し、小型ミートチョッパー（ローヤル社製）を用いてゲルを３～１０mmの太さのヌードル状になるように細分化した後、４０%水酸化ナトリウム（試薬特級）水溶液２２２ｇ（アクリル酸の中和度８０モル%相当）を加え含水ゲルを中和した。

中和した含水ゲルを、目開き８５０μmのＳＵＳ製のスクリーンの上に、厚さ５ｃｍで積層し、小型透気乾燥機（井上金属株式会社製）を用いて１２０℃の熱風を１時間含水ゲルに透気させて、含水ゲルを乾燥した。

乾燥物をクッキングミキサーを用いて粉砕し、フルイを用いて３２～５００μｍ（４００メッシュ～３０メッシュ）の粒径のものを採取し、本発明の増粘剤（１）を得た。

[0058] 実施例２

トリメチロールプロパントリアクリレートの量を０．８ｇ（対アクリル酸０．４%）、トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量を０．２ｇ（対アクリル酸０．１%）とした以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（２）を得た。

[0059] 実施例３

トリメチロールプロパントリアクリレートの量を０．５ｇ（対アクリル酸０．２５%）、トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量を０．４ｇ（対アクリル酸０．２%）とした以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（３）を得た。

[0060] 実施例４

トリメチロールプロパントリアクリレートに替えてＮ，Ｎ’ーメチレンビスアクリルアミドを用い、トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量を０．２ｇ（対アクリル酸０．１％）とした以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（４）を得た。

[0061] 実施例５

トリメチロールプロパンジアリルエーテル０．３ｇ（対アクリル酸０．１５％）に替えてペンタエリスリトールジアリルエーテル０．２ｇ（対アクリル酸０．１％）とした以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（５）を得た。

[0062] 実施例６

トリメチロールプロパントリアクリレートに替えてエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いた以外は、実施例５と同様にして、本発明の増粘剤（６）を得た。

[0063] 実施例７

トリメチロールプロパンジアリルエーテル０．３ｇ（対アクリル酸０．１５％）に替えてペンタエリスリトールトリアリルエーテル０．１６ｇ（対アクリル酸０．０８％）を用いた以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（７）を得た。

[0064] 実施例８

トリメチロールプロパントリアクリレートの量を０．４５ｇ（対アクリル酸０．２３％）とし、トリメチロールプロパンジアリルエーテル０．３ｇ（対アクリル酸０．１５％）に替えてテトラアリルオキシエタン０．１ｇ（対アクリル酸０．０５％）を用いた以外は、実施例１と同様にして、本発明の増粘剤（８）を得た。

[0065] 比較例１

市販のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ２４５０、ダイセル化学工業株式会社製）を比較用の増粘剤（Ｈ１）とした。

[0066] 比較例２

トリメチロールプロパントリアクリレートの量を０．６ｇ（対アクリル酸０．３%）、トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量を０．０４ｇ（対アクリル酸０．０２%）とした以外は、実施例１と同様にして、比較用の増粘剤（Ｈ２）を得た。

[0067] 比較例３

トリメチロールプロパントリアクリレートを使用しないで、トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量を０．７ｇ（対アクリル酸０．３５%）にした以外は、実施例１と同様にして、比較用の増粘剤（Ｈ３）を得た。

[0068] 比較例４

トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパンジアリルエーテルを使用しない以外は、実施例１と同様にして、比較の増粘剤（Ｈ４）を得た。

[0069] 実施例１～８で作成した増粘剤（１）～（８）及び比較例１～４で作成した比較の増粘剤（Ｈ１）～（Ｈ４）について、溶液（Ｓ１）の粘度及び溶液（Ｓ２）の離漿率を前述した方法で測定した。その結果を表１に示す。

[0070] [表1]

		増粘剤	(b)と(c)との重量比 (b)／(c)	溶液(S1)の粘度 (Pa･s)	溶液(S2)の離漿率 (%)
実施例	1	(1)	2.0	40	3.2
	2	(2)	4.0	35	3.8
	3	(3)	1.3	27	6.5
	4	(4)	3.0	40	3.5
	5	(5)	3.0	50	3.4
	6	(6)	3.0	60	2.4
	7	(7)	3.8	30	7.9
	8	(8)	4.5	27	4.8
比較例	1	(H1)	—	5	13.8
	2	(H2)	15	10	7.2
	3	(H3)	0.0	5	10.7
	4	(H5)	—	10	15.6

[0071] さらに、本発明の増粘剤（１）～（８）及び比較の増粘剤（Ｈ１）～（Ｈ４）を用いて、［１］亜鉛粉末の沈降性、［２］注入時間と注入量のバラツキ、［３］電池の持続時間及び［４］耐衝撃性を下記の方法で測定した。そ

の結果を表２に示す。

[0072] ［１］亜鉛粉末の沈降性

容量１リットルの２軸のニーダー（入江商会社製、品名：ＰＮＶ－１）に、３５％水酸化カリウム水溶液１５０ｇと重量平均粒径１２０μｍの亜鉛粉末（ＵＮＩＯＮ　ＭＩＮＩＥＲＥＳ．Ａ．製、品名：００４Ｆ（２）／６８）３００ｇ、増粘剤３．０ｇを添加し、５０ｒｐｍの回転速度で６０分間混合し、負極材を作成した。

作成した負極材５０ｇを、密閉可能な容量５０ｍｌのサンプル瓶（直径３４ｍｍ、高さ７７ｍｍ、ポリプロピレン製）に入れ、混合時に入った気泡を減圧下で脱泡した。

サンプル瓶を密閉し、４０℃の恒温槽で３０日間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）を用いて、サンプル瓶を３ｃｍの高さから３０回／ｍｉｎの割合で３００回タッピングして、亜鉛粉末の沈降を促進させた。タッピングを終了した後、亜鉛粉末の初期の位置（サンプル瓶中の負極ゲルの上端部の位置）から亜鉛粉末の最も沈降した距離（ｍｍ）を測定し、これを亜鉛粉末の沈降性（ｍｍ）とした。

[0073] ［２］注入時間と注入量のバラツキ

［１］と同様に作成した負極材をビーカーに移し、混合時に入った気泡を減圧下で脱泡した。脱泡した負極材を、注入口が２ｍｍの内径を有し、かつ０．１ｍｌ単位の目盛りを有する２０ｍｌの注射器内部に吸引した。

５ｍｌのサンプル瓶（内径１８ｍｍ、高さ４０ｍｍ）の口の高さから、注射器を２．０ｍｌ分圧縮して負極材をサンプル瓶に注入し、注射器の圧縮を終了した時点から、注射器注入口から負極材が完全に分離した時点までの時間（秒）をストップウオッチで測定した。同様な操作を計２０回繰り返してその平均値を注入時間（秒）とした。

サンプル瓶に注入された負極材の重量（２０回それぞれ）を測定し、注入量の標準偏差（σ）を算出して、注入量のバラツキとした。

[0074] ［３］電池の持続時間

［１］と同様に作成した負極材をビーカーに移し、混合時に入った気泡を減圧下で脱泡した。この負極材１５ｇを、ＬＲ－６型のモデル電池の負極容器内に注入し負極とし、モデル電池を作成した。

なお、ここで、モデル電池の負極以外の各部位の構成材料としては、収縮チューブの材質としてはポリエチレン、正極剤の材質としては電解二酸化マンガン５０重量部、アセチレンブラック５重量部及び濃度４０％水酸化カリウム水溶液１重量部からなる配合物、外装缶の材質としては、ニッケルメッキ鋼板、セパレーターの材質としては、ポリオレフィン、集電棒の材質としては、スズめっきした黄銅製の棒、ガスケットの材質としては、ポリオレフィン系樹脂、負極端子板の材質としては、ニッケルメッキ鋼板を用いた。

作成したモデル電池に、室温（２０～２５℃）で２Ωの外部抵抗を接続して、連続放電し、電圧が０．９Ｖに低下するまでの時間を電池の持続時間（ｈｏｕｒ）とした。

モデル電池作成後、６０℃の恒温槽で６０日間放置したモデル電池に関しても同様な操作を行い、電池の持続時間を測定した。

[0075] ［４］電池の耐衝撃性

上記と同様にして作成したモデル電池に、室温（２０～２５℃）で２Ωの外部抵抗を接続して連続放電しながら、モデル電池を１ｍの高さから木材上に１０回連続して落下させ、初回の落下前の電圧と１０回目の落下直後の電圧を測定し、下式により耐衝撃性（％）を算出した。

耐衝撃性（％）＝｛１０回目の落下直後の電圧（Ｖ）／初回の落下前の電圧（Ｖ）｝×１００

モデル電池作成後、６０℃の恒温槽で６０日間放置したモデル電池に関しても同様な操作を行い、耐衝撃性を求めた。

[0076]

[表2]

		増粘剤	亜鉛粉末の沈降性(mm)	注入時間(秒)	注入量のばらつきσ	持続時間(hr)		耐衝撃性(%)	
						作成直後	60℃×60日後	作成直後	60℃×60日後
実施例	1	(1)	2.5	0.2	0.02	20.2	19.6	96	94
	2	(2)	3.2	0.2	0.02	20.0	19.3	96	93
	3	(3)	3.5	0.1	0.02	19.7	19.2	94	91
	4	(4)	2.5	0.1	0.02	19.8	19.2	95	92
	5	(5)	1.7	0.2	0.02	20.1	19.4	96	92
	6	(6)	1.9	0.2	0.02	19.8	19.2	96	92
	7	(7)	4.1	0.1	0.02	19.8	19.2	94	90
	8	(8)	3.5	0.1	0.02	19.7	19.1	95	89
比較例	1	(H1)	50	4.5	0.25	12.2	10.8	15	8
	2	(H2)	10	4.5	0.24	17.4	15.7	91	87
	3	(H3)	5	1.0	0.09	18.7	17.6	87	84
	4	(H4)	20	4.6	0.28	15.3	10.6	30	26

[0077] 表２の結果から、亜鉛粉末の沈降性、注入時間、注入量のバラツキ、作成直後及び６０℃×６０日後の電池の持続時間、並びに作成直後及び６０℃×６０日後の電池の耐衝撃性の全ての項目において、本発明の増粘剤が優れることが分かる。

すなわち、本発明の増粘剤を用いたアルカリ電池は、耐衝撃性に優れ、放電特性の維持に優れる。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の増粘剤は、円筒状のアルカリ電池のみならず、アルカリボタン電池、酸化銀電池、ニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池等の一次及び二次アルカリ電池用としても有用である。また、本発明の増粘剤を用いたアルカリ電池は、耐衝撃性に優れ、放電特性の維持に優れ、粘度安定性に優れるため生産効率が向上したアルカリ電池として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性ビニルモノマー（ａ１）及び／又は加水分解により（ａ１）となるビニルモノマー（ａ２）、アルカリ性で加水分解する加水分解性架橋剤（ｂ）並びにアルカリ性で加水分解しない非加水分解性架橋剤（ｃ）を必須構成単位とする架橋重合体（Ａ）を含んでなる増粘剤であって、（ｂ）及び（ｃ）のそれぞれの含有量が（Ａ）の重量に基づいて０．０５～１重量%であり、且つ下記の要件（１）及び（２）の要件を満たすアルカリ電池用増粘剤。

要件（１）：（ｂ）と（ｃ）との重量比（ｂ）／（ｃ）が、１．０～５．０であること。

要件（２）：下記の溶液（Ｓ１）の粘度（２５℃）が２５～１００Ｐａ・ｓであること。

溶液（Ｓ１）：４０重量%水酸化カリウム水溶液９８重量部及びアルカリ電池用増粘剤２重量部を均一になるまで撹拌混合し、２５℃で２４時間放置した後の溶液。

[請求項2] （ｂ）が、エステル結合及び／又はアミド結合を有する化合物、またはエステル結合及び／又はアミド結合を形成し得る化合物である請求項１に記載のアルカリ電池用増粘剤。

[請求項3] （ｂ）がＮ，Ｎ’ーメチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート又はエチレングリコールジグリシジルエーテルである請求項１に記載のアルカリ電池用増粘剤。

[請求項4] （ｃ）が２～１０個のアリル基及び１～５個の水酸基を有する化合物である請求項１～３のいずれかに記載のアルカリ電池用増粘剤。

[請求項5] （ｃ）がトリメチロールプロパンジアリルエーテル又はペンタエリスリトールジアリルエーテルである請求項１～３のいずれかに記載のアルカリ電池用増粘剤。

[請求項6] さらに下記要件（３）を満たす請求項１～５のいずれかに記載のアルカリ電池用増粘剤。

要件（３）：下記の溶液（Ｓ２）の離漿率が１０重量%以下であること。

溶液（Ｓ２）：３５重量%水酸化カリウム水溶液１００重量部、アルカリ電池用増粘剤２重量部及び亜鉛粉末２００重量部を均一になるまで撹拌混合し、２５℃で２４時間放置した後の溶液。

[請求項7] 架橋重合体（Ａ）が溶液重合又は逆相懸濁重合で得られる請求項１～６のいずれかに記載のアルカリ電池用増粘剤。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載のアルカリ電池用増粘剤及び亜鉛粉末を含有してなるアルカリ電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M6/22(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)
H01M4/62, H01M4/06, H01M6/22

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 2008-34379 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), claim 1; paragraphs [0003], [0012], [0016], [0020] to [0021], [0024] to [0027], [0082] to [0083]; table 1 (Family: none)	1-8
X	WO 2006/006471 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), paragraphs [0004], [0007] to [0010], [0016], [0020], [0023], [0036] to [0037], [0046], [0051] to [0052], [0132]; table 1 & JP 2006-049306 A	1-8

☒ 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 26 November, 2009 (26.11.09)	Date of mailing of the international search report 08 December, 2009 (08.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004906

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 2000-306589 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 November 2000 (02.11.2000), paragraphs [0004], [0011] to [0012], [0027], [0035] & US 6667133 B1 & EP 1162676 A1 & WO 00/49670 A1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004906

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

A group of claimed inventions can be considered to comply with the requirement of unity of invention only when there is a special technical feature which so links the group of inventions as to form a single general inventive concept. The inventions of claims 1-8 are linked to one another only via a matter described in claim 1.

However, the matter is disclosed in prior art documents such as JP 2008-34379 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 14 February 2008 (14.02.2008) and WO 2006/006471 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 19 January 2006 (19.01.2006). Therefore, it is obvious that the matter cannot be regarded as a special technical feature.

Thus, among the inventions of claims 1-8, there is no special technical feature for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Consequently, the inventions of claims 1-8 do not comply with the requirement of unity of invention.

Next, examination is made on the number of inventions which are described in the claims of the present international application and are so linked to one another as to form a single general inventive concept, i.e., the invention number. It is considered that the claims of the present international application includes at least two groups of inventions which are grouped as follows based on the specific embodiments of the inventions described in the independent claims: claims 1-2 and 6-8; and claims 3-5.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００４９０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M6/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62, H01M4/06, H01M6/22

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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 2008-34379 A（三洋化成工業株式会社）2008.02.14, 【請求項1】,【0003】,【0012】,【0016】,【0020】-【0021】, 【0024】-【0027】,【0082】-【0083】,【表1】 （ファミリーなし）	1-8
X	WO 2006/006471 A1（三洋化成工業株式会社）2006.01.19, [0004], [0007]-[0010], [0016], [0020], [0023], [0036]-[0037], [0046], [0051]-[0052], [0132], [表1] & JP 2006-049306 A	1-8

☑　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 ２６．１１．２００９	国際調査報告の発送日 ０８．１２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　９３４７ 守安　太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 2000-306589 A（三洋化成工業株式会社）2000.11.02, 【0004】，【0011】-【0012】，【0027】，【0035】 & US 6667133 B1 & EP 1162676 A1 & WO 00/49670 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００４９０６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページに続く

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲 1-8 に記載されている発明は、請求の範囲 1 に記載の事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 2008-34379 A（三洋化成工業株式会社）2008.02.14 や、WO 2006/006471 A1（三洋化成工業株式会社）2006.01.19、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ないことは明らかである。

そうすると、請求の範囲 1-8 に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないから、請求の範囲 1-8 に記載されている一群の発明は発明の単一性の要件を満たしていない。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討すると、独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様から、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲 1-2,6-8 と 3-5 とに区分される少なくとも２つの発明が記載されているものと認められる。