

(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  
2021年2月25日(25.02.2021)



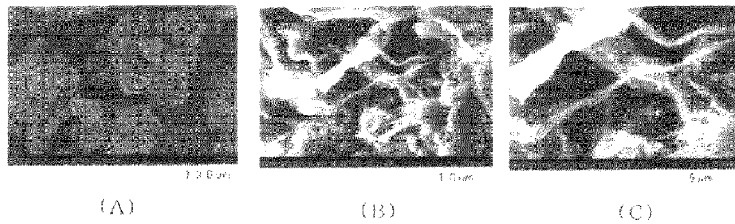
(10) 国際公開番号

WO 2021/033614 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 32/168 (2017.01) C08J 3/20 (2006.01)  
C08J 3/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/030741
- (22) 国際出願日: 2020年8月13日(13.08.2020)
- (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 2019-149429 2019年8月16日(16.08.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱商事株式会社 (MITSUBISHI CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008086 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 宏史 (YAMAMOTO Hirofumi); 〒1008086 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱商事株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 行孝, 外 (NAKAMURA Yukitaka et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, 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, IT, JO, 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, 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, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON-NANOTUBE-BLENDED AGGREGATES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing carbon-nanotube-blended aggregates comprises (1) a step for preparing an aqueous solution of a water-soluble polymer having a concentration of 0.005-3.0 mass%, (2) a step for impregnating carbon nanotubes with the aqueous solution of the water-soluble polymer in a proportion of 400-1000 parts by mass of per 100 parts by mass of carbon nanotubes to prepare a wet aggregate, (3) a step for shear crushing the wet aggregate to obtain aggregates of a crushed product, and (4) a step for drying the aggregates of the crushed product and obtaining carbon-nanotube-blended aggregates that include the water-soluble polymer.

(57) 要約: 本発明のカーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法は、(1) 0.005~3.0質量%の濃度を有する水溶性ポリマーの水溶液を準備する工程、(2) カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を400~1000質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸させて湿潤凝集物を調製する工程、(3) 前記湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得る工程、および(4) 前記破碎物の凝集物を乾燥し、前記水溶性ポリマーを含むカーボンナノチューブ配合凝集物を得る工程、を含む。

WO 2021/033614 A1

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：カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、カーボンナノチューブ（以下、CNTともいう。）は夢の次世代材料として注目され、帯電防止剤や導電性付与材としての使用はもちろん、タイヤ、キャパシタ、Li電池の導電助剤、繊維強化プラスチック等への活用に向けた用途開発が進められている。

[0003] CNTは直径が数nm～約500nmで、長さが10 $\mu$ m～1000 $\mu$ m程度であり、アスペクト比が大きく、チューブ状構造の炭素の結晶である。その種類は多岐にわたり、単層構造を有するシングルウォールCNT、多層構造を有するマルチウォールCNTの範疇に入る2層のダブルウォールCNT等がある。また、両端が封鎖されているものから、片末端だけが封鎖されているもの、両末端とも開いているものがあり、また、丸め方の構造にもアームチェア型等いくつか種類がある。

[0004] CNTの製造方法もアーク放電型、触媒気相製造法、レーザーアブレーション法やその他の方法があり、それぞれ一長一短がある。

[0005] 一般に、CNTは、種々の合成樹脂やゴム等の基材に配合されることで、基材に電気伝導性や高弾性、高強度、熱伝導性等を付与することが知られている。

[0006] しかしながら、CNTを使用するにあたっては、安全性に対する不安や、CNTがチューブ状で1本1本が絡み合っているためバラバラになり難く、分散性に欠けるとともに、飛散し易く、取り扱い性に欠ける等の課題がある。そのため「夢の素材」と期待された割には実用化が進んでいない。

[0007] CNTの安全性について、IARC（国際がん研究機関）が2014年に発表した見解によれば、殆どのCNTが「グループ3」（発がん性を有する

に分類できない)とされているが、今日においても一般ユーザーの間では、「だけどCNTは危険な素材である」との認識が強い。その理由の一つは、CNTがアスベストと同様な繊維状構造を形成していることや、嵩密度が1~5g/100ccと非常に低く、多量の空気を巻き込んでいるため飛散性が高く人への吸引リスクが大きいこと等が原因であると言われている。

[0008] 一般に、環境リスクは、化学物質などが環境を経由して、人の健康や動植物の生育、育成に悪影響を及ぼす可能性のことであり、概念的には、「リスク=有害性(毒性)×曝露量(摂取量)」で表され、明らかに有毒な素材でも曝露量が皆無であれば、その素材はほぼ安全で有ると言える。

[0009] 曝露量の低減物としては、包装時や輸送時、在庫時、実際の使用時等に粉化飛散せず、合成樹脂のマスターバッチやコンパウンドの混練や成形時等における分散工程では易分散を示す造粒物や凝集物が好ましい。また、粉化しない凝集物であれば当然嵩密度も高くなり、例えば合成樹脂等への混練工程において、貯蔵タンク内でのブリッジの発生防止や供給時の自動計量化が可能となり、輸送や在庫コストの低減化にもつながる等のメリットもある。

[0010] 製品の最終形態を球状粒子としている炭素系粉末としては、世界で1200万トン/年製造販売しているカーボンブラック(以下CBともいう。)がある。CBの嵩密度はCNTほどではないがかなり低いため、一般的には、水をバインダーとしたパン型造粒法、ドラム型造粒法、スクリー押し出し型造粒法、攪拌型造粒法、圧縮成型造粒法などの造粒方式が採用されている。CBは一次粒子が球状でしかも粒子が融着したストラクチャーを形成しかつ、粒子表面に酸素や水素等の官能基が存在し、バインダーとして機能する水との親和性もあり比較的容易に造粒することが可能である。

[0011] 環境への影響を考慮すると、CNTの凝集物や造粒物を製造する際の溶媒としても水を使用することが好ましい。しかしながら、CNTは、結晶構造が発達し表面官能基も少なく、さらに粉体凝集物内にCBよりも多くの空気を巻き込んでいること等から、水との親和性も悪く造粒化は容易ではなかった。そこで、水を溶媒として使用しながらCNTを均一に分散させる種々の

手法が従前検討されている。特許文献1では、アセトン等の有機溶媒にCNTを添加し、超音波分散を行うことにより分散させる方法が開示されている。

[0012] また、特許文献2には、ジアリルアミン系カチオン性ポリマー、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤からなる分散剤を用いて、CNTを水中に分散させる手法が開示されている。

[0013] しかしながら、特許文献1および特許文献2には、水を溶媒として使用した場合に得られるCNT配合凝集物の嵩密度や飛散性については何ら報告されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0014] 特許文献1：特開2000-086219号公報

特許文献2：特開2010-241668公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、水を分散媒として用い、嵩密度が高く飛散性の低いCNT配合凝集物を効率的に取得する方法を提供することを一つの目的としている。

[0016] 本発明者らは、今般、水溶性ポリマーを所定濃度で含有する水溶液をCNTに含浸させて湿潤凝集物とし、それを剪断破碎処理した後に乾燥することで、簡易かつ簡便に嵩密度が高く飛散性の低いCNT配合凝集物を効率的に取得しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

#### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明によるカーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法は、

(1) 0.005～3.0質量%の濃度を有する水溶性ポリマーの水溶液を準備する工程、

(2) カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を400～1000質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸

させて湿潤凝集物を調製する工程、

(3) 前記湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得る工程、および

(4) 前記破碎物の凝集物を乾燥し、前記水溶性ポリマーを含むカーボンナノチューブ配合凝集物を得る工程、

を含む。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、水を分散媒として用いながら嵩密度が高く飛散性の低いCNT配合凝集物を効率的に製造することができる。また、実質的に有機溶媒を使用することなくCNT配合凝集物を製造できることから、環境負荷を低減する上で有利である。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]例1で使用されたカーボンナノチューブ配合凝集物の製造装置の模式図である。

[図2]A～Cは、例1のCNT配合凝集物の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。A、BおよびCはそれぞれ、300倍、5000倍および12000倍のSEM画像である。

[図3]A～Cは、参考例1のCNT配合凝集物のSEM画像である。A、BおよびCはそれぞれ、300倍、5000倍および12000倍のSEM画像である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本発明の一実施形態によれば、CNT配合凝集物の製造方法は、先0.01～3.0質量%の濃度を有する水溶性ポリマーの水溶液を準備し(工程1)、カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を0.1～0.25質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸させて湿潤凝集物を調製し(工程2)、次いで、前記湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得たのち(工程3)、前記破碎物の凝集物を乾燥する(工程4)ことにより、CNT配合凝集物を得ることができる。以下、本発明によるCNT配合凝集物の製造方法を工程毎に詳細に説明する。

## [0021] [工程（１）：水溶性ポリマー水溶液の準備工程]

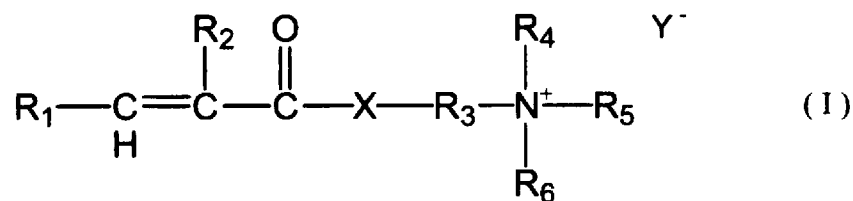
本発明の一実施形態において、上記工程（１）では、水溶性ポリマーの水溶液を準備する。水溶性ポリマーとしては、CNTを水中で分散安定化し得る限り特に限定されないが、好ましくは４級アンモニウム基等のカチオン性基を主鎖または側鎖に有するポリマーを使用することができる。

[0022] 本発明の一実施形態によれば、水溶性ポリマーとしてはジアルルアミン系カチオンポリマーを好適に使用することができる。ジアルルアミン系カチオンポリマーはジアルルアミンの塩酸塩、硫酸塩などの２級アミン塩のポリマー、ポリジアルルジアルキルアンモニウムクロライド、ポリジアルルジアルキルアンモニウムブロマイド等の４級アンモニウム塩のポリマー等が挙げられるが、これらのうち、４級アンモニウム塩のポリマーが好ましく、ジアルルジメチルアンモニウムクロイドのポリマーが特に好ましい。

[0023] また、本発明の別の実施態様によれば、水溶性ポリマーは、少なくとも１種の４級アンモニウム基を有するモノマーおよび少なくとも１種の４級アンモニウム基を有さない多官能性モノマーの重合により得られるコポリマーであってもよい。４級アンモニウム基を有するモノマーと多官能性モノマーに対する質量比は、好ましくは９０／１０～１０／９０であり、より好ましくは７５／２５～４０／６０であり、さらに好ましくは６０／４０～５０／５０である。

[0024] 水溶性ポリマーを構成するコポリマーの構成要素のうち、４級アンモニウム基を有するモノマーは、好ましくは、下記式（１）：

[化1]



（式（１）において、 $\text{R}_1$ は、 $\text{H}$ または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルであり、 $\text{R}_2$ は

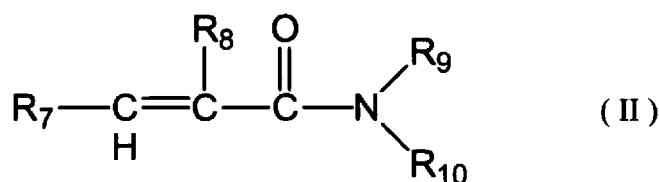
、Hまたはメチルであり、R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキレンであり、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、それぞれ独立にHまたはC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>-アルキルであり、Xは、-O-または-NH-であり、Yは、Cl、Br、I、硫酸水素塩またはメト硫酸塩である。)のモノマーから選択されてもよい。好ましい式(1)のモノマーとしては、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がそれぞれHであるか、または、R<sub>1</sub>がHでありR<sub>2</sub>がCH<sub>3</sub>または好ましくは同様にHである。

[0025] 特に好ましい式(1)のモノマーは、ジメチルアミノエチルアクリレートメトクロリド(DMA3\*MeCl)とも称される[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリドまたはジメチルアミノエチルメタクリレートメトクロリド(DMAEMA\*MeCl)とも称されるトリメチル-[2-(2-メチルプロパー-2-エノイルオキシ)エチル]アザニウムクロリドである。

[0026] 水溶性ポリマーを構成するコポリマーの構成要素のうち、少なくとも1種の4級アンモニウム基を有さない多官能性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、イタコン酸またはマレイン酸のメチルエステルまたはエチルエステル、アクリル酸エチルまたはアクリル酸メチル等が挙げられる。

[0027] また、一実施態様によれば、上記4級アンモニウム基を有さない多官能性モノマーは、好ましくは、下記式(11)：

[化2]



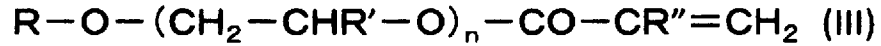
(式中、R<sub>7</sub>は、HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルであり、R<sub>8</sub>は、Hまたはメチルであり、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、互いに独立に、HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>-アルキルである)で表されるモノマーから選択される。

[0028] 上記式(11)のモノマーは、好ましくは、アクリルアミド、メタクリル

アミドまたはジアルキルアミノアクリルアミドである。

[0029] また、上記した多官能性モノマーにおいて、4級アンモニウム基を有さない多官能性モノマーとしては、下記式(III)：

[化3]



(式中、Rは、HまたはC<sub>6</sub>~C<sub>50</sub>-アルキルであり、R'は、HまたはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルであり、R''は、Hまたはメチルであり、

nは、0~100の整数である)で表される非アミン系モノマーでもよい。

[0030] 上記式(III)の非アミン系モノマーにおいて、Rは、好ましくはC<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルであり、より好ましくはC<sub>16</sub>~C<sub>22</sub>-アルキルであり、R'は、好ましくはHであり、nは、好ましくは3~50である。

[0031] 式(III)の非アミン系モノマーは、好ましくは、脂肪族アルコールエトキシレートまたはそのメタクリレートである。

[0032] 上記式(Ⅰ)、上記式(Ⅱ)、および上記式(III)のモノマーは各々、水溶性ポリマーを構成するコポリマー中において複数種を用いてもよい。したがって、例えば、上記式(III)のモノマーのR基は、C<sub>16</sub>およびC<sub>18</sub>など、異なる鎖長を有するモノマーがコポリマー中に存在してもよい。

[0033] 一実施態様によれば、水溶性ポリマーを構成するコポリマーは、好ましくは(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルと、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルおよびこれらの組み合わせから選択されるモノマー単位とから構成されるコポリマーである。より具体的には、上記コポリマーは、好ましくは(メタ)アクリル酸ジC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルアミノC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルと、(メタ)アクリル酸C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、および(メタ)アクリル酸モノヒドロキシC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルおよびこれらの組み合わせから選択されるモノマー単位して含んでなるコポリマーであり、より好ましくは(メタ)アクリル酸メチル・(メタ)アクリル酸ブチル・(メ

タ) アクリル酸ジメチルアミノエチルコポリマーであり、さらに好ましくはメタアクリル酸メチル・メタアクリル酸ブチル・メタアクリル酸ジメチルアミノエチルコポリマーである。このようなメタアクリル酸メチル・メタアクリル酸ブチル・メタアクリル酸ジメチルアミノエチルコポリマーとしては、市販のものを使用してもよく、例えば、オイドラギット（登録商標）E100（デグサ社）が挙げられる。

[0034] 上記した以外の水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン誘導体、カチオン化でんぷん、カチオン化グァーガム、変性ポリビニルアルコール、カチオン化ポリアクリルアミド、ポリアミドエピクロロヒドリン（PAE）、メラミン樹脂誘導体、ポリビニルアミンまたはその誘導体、ポリビニルピリジンまたはその誘導体、ポリアミン、ポリメタクリル酸エステル誘導体、ポリアクリル酸エステル誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム誘導体、ポリエチレンイミンまたはその誘導体、ポリダドマック、ポリアルキレンポリアミンまたはその誘導体、ポリアリルアミンまたはその誘導体等のカチオン基（1～4級アンモニウム塩等）を主鎖または側鎖に導入されたポリマー等が挙げられる。

[0035] 水溶性ポリマーの分子量は、水溶性ポリマーを含浸させるCNTの種類にもよるが、CNTを水中で分散安定化させる観点から、重量平均分子量が5000～100000程度であってもよい。また、湿潤凝集物とした後に剪断破碎して粒状物とした際の粒状物どうしの付着性（凝集性）の観点からは、重量平均分子量が8000～50000であることが好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法（GPC）法（ポリスチレン標準）により、定法に従って測定することができる。

[0036] 上記したような水溶性ポリマーの水溶液は、水溶性ポリマーを水に添加して溶解させることにより調製することができる。本発明の製造方法においては、水溶性ポリマーの水溶液中の水溶性ポリマー濃度を0.005～3.0質量%とする。水溶性ポリマー濃度が0.005質量%よりも低いと、CNT配合湿潤凝集物を調製する際にCNTに水が含浸されにくく、CNT配合

湿潤凝集物が得られない。一方、水溶性ポリマー濃度が3.0質量%よりも高いと、得られるCNT配合湿潤凝集物が硬くなりCNTが均一分散しにくくなる。好ましい水溶性ポリマー濃度は0.01~3.0質量%であり、0.1~2.5質量%であることがより好ましい。

[0037] 使用する水としては、CNT配合凝集物の品質の維持の観点から、不純物の少ない蒸留水やイオン交換水等の精製水、純水が用いることが好ましい。

[0038] [工程(2):湿潤凝集物の調製工程]

次いで、カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を700~950質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸させて湿潤凝集物を調製する。

[0039] 本発明において使用するCNTに特に制限はなく、単層構造を有するシングルウォールCNT、多層構造を有するマルチウォールCNTの範疇に入る2層のダブルウォールCNTなどいずれの形態であってもよい。また、CNTは製造方法により得られる形態が異なることが知られているが、本発明においては、アーク放電型、触媒気相製造法、レーザーアブレーション法、その他の方法を含め、いずれの製造方法により得られたものであってもよい。

[0040] 本発明のCNT配合凝集物の製造方法に使用される原料としてのCNTは、電氣的・機械的な特性や分散性等の物性の優位性を確保する観点から、繊維径は、好ましくは1nm~200nmであり、より好ましくは1nm~150nmであり、さらに好ましくは1nm~100nmである。

[0041] また、CNTの繊維長は、導電性や機械的特性、分散性の確保や繊維の切断の回避の観点から、好ましくは0.1 $\mu$ m~2000 $\mu$ mであり、より好ましくは0.1 $\mu$ m~1000 $\mu$ mであり、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m~500 $\mu$ mである。

[0042] CNTのアスペクト比としては、通常10~10000程度であり、六角網目状のグラファイトシートが円筒状をなした構造物が好適に用いられる。単層のCNT、多層のCNTいずれでもよく、最終の目的に応じて選択することができる。また、CNTの製造方法に関しても制限されるものではなく

、炭素含有ガスを触媒と接触させる熱分解法、炭素棒間にてアーク放電を発生させるアーク放電法、カーボンターゲットにレーザーを照射するレーザー蒸発法、金属微粒子の存在下で炭素源のガスを高温で反応させるCVD法、一酸化炭素を高圧下で分解するHiPco法等のいずれでもよい。また、金属原子をドーピングしたCNTでもよい。また、これらのCNTは、単独または複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 上記のようにして得られた水溶性ポリマーの水溶液をCNTに含浸させる方法としては、CNT集合体に水溶性ポリマーの水溶液を添加することにより行われる。水溶性ポリマーの水溶液の添加は、バッチ式により1工程で行ってもよく、複数工程に分けて行ってもよいが、CNT配合湿潤凝集物を簡易かつ簡便に製造する観点からは、スクリーコンベアを用いて連続的に実施することが好ましい。

[0044] 本発明の一実施態様によれば、スクリーコンベアでCNTを輸送しながら、スクリーコンベアの途中から水溶性ポリマーの水溶液を送液し、スクリーコンベア内でCNTと水溶性ポリマーの水溶液とを混合してもよい。この混合方法は、連続的にかつ効率的にCNTに水溶性ポリマーの水溶液を含浸させる上で好ましく、CNTが均一に分散した湿潤凝集物を得ることができる。スクリーコンベア内でCNTを輸送する速度は、特に限定されないが、例えば、0.25~1.0kg/minである。なお、水溶性ポリマーの水溶液の配合量については、後記する。

[0045] 湿潤凝集物の調製工程において、水溶性ポリマーの水溶液は、CNT100質量部に対して400~1000質量部の割合でCNTに添加される。水溶性ポリマーの水溶液の添加量が400質量部よりも少ないと、得られた湿潤凝集物中に、CNTが水溶性ポリマーの水溶液で含浸されていない箇所が存在するため、後の剪断破碎工程において、適度な粒状物が得られなくなる。一方、水溶性ポリマーの水溶液の添加量が1000質量部を超えると、CNTが水溶液を吸収しきれずスラリー状態になってしまい、後の剪断破碎工程において破碎できなくなる。好ましい水溶性ポリマー水溶液の添加量は5

00~950質量部であり、より好ましくは700~900質量部である。

[0046] CNTへの水溶性ポリマーの水溶液の含浸により得られた湿潤凝集物は、室温における含水量がCNT100質量部に対して600~980質量部であることが好ましく、より好ましくは700~900質量部である。湿潤凝集物の含水量を上記範囲とすることにより、剪断破碎工程において、所望の凝集物を得や易くなる。

[0047] スクリューコンベアを用いてCNTに水溶性ポリマーの水溶液を添加（含浸）する場合、その含浸に必要な時間は、通常、1~3分間程度であり、スクリーアの回転数により適宜調整することができる。

[0048] 上記したように、本発明においては、水溶性ポリマーの水溶液をCNTに含浸させて湿潤凝集物を調製するため、従来のような分散媒としての有機溶剤を使用する必要がない。そのため、使用した有機溶剤の回収装置等も不要となるため、簡易かつ簡便にCNT配合凝集物を製造することができる。なお、有機溶媒は使用しないことが好ましいが、使用を禁止するものではなく、水溶性ポリマーの溶液に少量であれば含まれていてもよい。

[0049] [工程（3）：湿潤凝集物の剪断破碎工程]

次いで、上記工程（2）において得られたCNT配合湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得る。破碎物の凝集物は、剪断破碎処理中に湿潤凝集物の破碎物が互いに接触して付着して生成するものであり、飛散性が低く、安全にCNT配合凝集物を整合する上で有利に利用することができる。

[0050] ここで、剪断破碎処理とは、剪断力を試料に加えて試料を微細化する処理をいう。剪断破碎に使用される装置としては、高速で回転する刃と固定されたカッティングヘッドの刃によって投入されたCNT配合湿潤凝集物が細分化されるものや、大きな相対速度を持つ2面のディスク間の間隙に起きるせん断力と衝撃を利用してCNT配合湿潤凝集物の剪断と高速攪拌を同時に行うような装置が挙げられる。剪断破碎に使用される具体的な装置としては、コミトロール、コロイドミル、電動ミル、マスコロイダー、フードプロセッサ、パルパーフィニッシャー、ロータリーカッターミル、マイクロマイスタ

一、ナノチョッパー等が挙げられ、好ましくはロータリーカッターミルであり、より好ましくは多段式のロータリーカッターミルである。多段式のロータリーカッターミルは、CNT配合湿潤凝集物の破砕物の粒度やその凝集物の生成率等を勘案して、刃の枚数を適宜変更して切断効率を調節する上で有利に利用することができる。

[0051] 剪断破砕処理における装置の運転条件は、特に限定されないが、効率的なCNT配合凝集物の生産の観点から設定することが好ましい。具体的には、剪断破砕処理時の装置中の温度は、例えば、20℃～90℃程度である。また、刃の回転速度は、350～600rpm程度、好ましくは500～600rpm程度である。

[0052] 剪断破砕処理工程は、1回行ってよく、2回以上繰り返し行ってよい。

[0053] [工程（4）：乾燥工程]

本発明の一実施態様によれば、工程（3）で得られた破砕物の凝集物を乾燥してカーボンナノチューブ配合凝集物を得る。

[0054] 乾燥方法は、特に限定されず、蒸気乾燥、真空乾燥、熱風乾燥等の方法で実施することができる。この際の温度としては、CNTを被覆する水溶性ポリマーの分解や変性を防止する観点から、蒸気乾燥器の場合は200℃以下、真空乾燥器の場合は150℃以下、熱風乾燥の場合は100℃以下が好ましい。また、乾燥機で乾燥する前に、バット等に造粒物を広げドラフト等で常温、自然乾燥させると後の工程が容易となる。

[0055] また、本発明の一実施態様によれば、カーボンナノチューブ配合凝集物の造粒をさらに実施してもよい。使用される造粒装置は、大きく分けて、横型のものと縦型のものがある。横型のものについては連続式のものが多く、1段または複数段のドラムで構成され攪拌ピンで造粒され、連続的にキルン式のドラム内で乾燥するものや、2軸で混練しつつ圧縮や乾燥をするものなど、種々のものがある。これらについては、その連続作業性によるコストメリットが大きく、汎用的な用途として多く用いられているため有用である。ま

た、縦型の場合、連続式のものとバッチ式のものに分けられる。連続式のものには、造粒工程と乾燥工程を同時に行うものもあり、大量生産に適したものである。また、バッチ式のものについては、造粒工程と乾燥工程を別々に行うものもあり、その途中において、造粒物を回収するためにろ過などを必要とするものもある。

[0056] なお、湿式では造粒と乾燥が行われるようになっているのが一般的である。代表的なものとして、流動層造粒装置、攪拌造粒装置、転動造粒装置、噴霧乾燥造粒装置等があげられるが、これらの装置については、それぞれの複合型等もある。また、気流乾燥装置をもちいる造粒方法や真空圧縮造粒法やフラッシング法などの方法も挙げられる。

[0057] 本発明の方法は、有機溶媒の除去工程等が必要なく、少ない工程で連続的に実施しうることから、CNT配合凝集物を効率的かつ迅速に製造する上で有利に利用することができる。

[0058] [CNT配合凝集物]

本発明の一実施態様によれば、上記方法により得られたCNT配合凝集物が提供される。一実施態様によれば、CNT配合凝集物の嵩密度は、好ましくは $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $0.15 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ である。

[0059] また、CNT配合凝集物の平均粒径は、好ましくは $0.3 \sim 2.5 \text{ mm}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ である。なお、平均粒径とは、CNT配合凝集物の顕微鏡観察により、ランダムに抽出した100個の凝集物のそれぞれについて粒径を算出し、平均した値をいうものとする。

[0060] また、CNT配合凝集物の空隙率は、好ましくは $10 \sim 35\%$ であり、より好ましくは $15 \sim 30\%$ であり、さら好ましくは $20 \sim 25\%$ である。

[0061] 本発明の製造方法により得られるCNT配合凝集物は、上記のように嵩密度が非常に高く、従って、例えば合成樹脂等への混練工程において、貯蔵タンク内でのブリッジの発生防止や供給時の自動計量化が可能となり、輸送や

在庫コストの低減化にもつながる等のメリットもある。

[0062] 本発明の要旨は以下のとおりである。

[1] カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法であって、

(1) 0.01～3.0質量%の濃度を有する水溶性ポリマーの水溶液を準備する工程、

(2) カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を400～1000質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸させて湿潤凝集物を調製する工程、

(3) 前記湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得る工程、および

(4) 前記破碎物の凝集物を乾燥する工程、

を含んでなる、カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法。

[2] 工程(1)の湿潤凝集物調製工程が、スクリーコンベアを用いて連続的に実施される、[1]に記載の方法。

[3] 前記湿潤凝集物は、室温における含水量がカーボンナノチューブ100質量部に対して680～980質量部である、[1]または[2]に記載の方法。

[4] 前記水溶性ポリマーがポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドである、[1]～[3]のいずれか一項に記載の方法。

[5] 工程(2)における剪断破碎処理が、カッターミルを用いて連続的に実施される、[1]～[4]のいずれか一項に記載の方法。

[6] 前記カッターミルが、多段式カッターミルである、[5]に記載の方法。

[7] 前記破碎物の平均粒径が0.5～2mmの範囲になるまで、湿潤凝集物の剪断破碎処理を行う、[1]～[6]のいずれか一項に記載の方法。

[8] 工程(4)の乾燥工程が、熱風乾燥により実施される、[1]～[7]のいずれか一項に記載の方法。

[9] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の嵩密度が、0.15～0.30g/cm<sup>3</sup>である、[1]～[8]のいずれか一項に記載の方法。

[10] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の平均粒径が、0.5～2.0mmである、[1]～[9]のいずれか一項に記載の方法。

[11] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の空隙率が、15～30%である、[1]～[10]のいずれか一項に記載の方法。

### 実施例

[0063] 以下本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] 以下の実験に使用したCNT（商品名：Knanos-100P, 100T, 210T, 300T、Kumoho株式会社製）の物性は、表1に示される通りであった。

[0065] [表1]

	物性(平均)
直径(nm)	8~15
長さ(μm)	27
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1000~2000
嵩密度(g/cc)	0.015~0.14
炭素含有量(質量%)	90以上

[0066] [実施例1]

図1に記載のCNT配合凝集物製造装置1を用いてCNT配合凝集物を製造した。まず、CNT500gを主原料用フィーダー2に投入し、水3500gに水溶性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体（商品名：FPA1000L、センカ株式会社製）4.37gを溶解した水溶性ポリマーの水溶液を分散媒用フィーダー3に投入した。

次に、スクリーミキサー4を作動させて、フィーダー2に投入したCNTを移送しながら、分散媒用フィーダー3から送液ポンプ5により配管を介して水溶性ポリマー水溶液をスクリーミキサー4内に送液した。このようにして、スクリーミキサー4内でCNTに水溶性ポリマーの水溶液を含浸させて、湿潤凝集物（水溶性ポリマー水溶液を含浸させたCNT）を得て、

カッターミル6内に連続的に供給した。

続いて、カッターミル6により湿潤凝集物を連続的に剪断破碎処理した。この際、破碎物は自己凝集し、粒状の破碎物の凝集物が生成した。得られた粒状の破碎物の凝集物を、乾燥装置7を用いて熱風乾燥することにより、CNT配合凝集物を得た。

[0067] 得られたCNT配合凝集物について、以下の手法により物性（嵩密度、空隙率、炭素含有率、粒径）を測定したところ、結果は表2に示される通りであった。また、電子顕微鏡によりCNT配合凝集物を観察したところ図2A～Cに示される通りであった。CNT配合凝集物において、CNT同士のバンドル凝集部位の形成は確認されなかった。

[0068]（嵩密度）

嵩密度は、JIS K 6219に規定されるカーボンブラックの嵩密度の測定法に準拠して求めた。

[0069]（炭素含有率）

炭素含有率は、JIS K 6218-2に準拠して測定された灰分（％）を100％から差し引くことにより求めた。

[0070]（粒径）

走査型電子顕微鏡（SEM）により、CNT配合凝集物の形態観察を実施した。観察は300倍のSEM画像を用いて、任意に100個のCNT配合凝集物の外径を計測し、その数平均値をもってCNT配合凝集物の平均粒径（mm）とした。

[0071] [表2]

	物性
嵩密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.15～0.30
炭素含有量(質量%)	90以上
平均粒径(mm)	1.4

[0072] [比較例1]

まず、80～90℃に加熱した有機溶剤キシレンに、非水溶性ポリマーで

あるポリエチレン（ハイワックス320P、三井化学社製）を溶解し、3重量%のポリエチレンを含む樹脂バインダー溶液を作成した。

[0073] 次に、CNT 50gと純水4950gを10Lのステンレス製丸型容器に入れホモジナイザー型攪拌機を用い6000rpmで30分処理し、分散液を得た。

[0074] 次に、攪拌機の羽根をパドル翼に変更し、1000rpmで分散液を攪拌しながら、上記樹脂バインダー溶液300gを均一速度で5分間滴下した。全て滴下後、得られた混合液を600rpmにて約5分間攪拌し、混合液中に粒状物を生成させた。

[0075] 次に、60mesh篩を用いて混合液から粒状物を分離した。得られた粒状物をドラフト内で常温にて約20時間自然乾燥し、さらに真空乾燥機を用いて90～110℃で加熱し、残存するキシレンと水が150℃1時間における加熱減量として0.5%以下になるまで乾燥して、CNT配合凝集物を得た。

なお、キシレンは、大気放散することは禁止されているため、真空系の冷却トラップにて全量を回収した。

[0076] 得られたCNT配合凝集物の物性（嵩密度、空隙率、CNT含有率、粒径）および製造速度は表3に示される通りであった。また、SEMによりCNT配合凝集物を観察したところ図3A～Cに示される通りであった。CNT同士のパンドル凝集部位の形成が確認された。

[0077] [表3]

	物性
嵩密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.2～0.5
炭素含有量(質量%)	90以上
平均粒径(mm)	1.8

[0078] 表2および表3の結果から、水溶性ポリマーを分散媒（水）に添加し、剪断破碎処理を行った実施例1では、比較例1と比較して、CNT高配合で嵩密度の高いCNT配合凝集物を短時間で効率的に連続して製造していること

がわかる。実施例1の方法では、有機溶媒を使用しないでCNT配合凝集物を製造していることから、環境負荷を低減する上で利用しうると考えられる。また、実施例1の方法では、CNTは閉鎖系内で飛散性の低い湿潤凝集物を製造しており、連続的に剪断破碎により迅速に嵩密度の高い凝集物を生成することから、CNTの飛散を防止することができ、安全に対するリスクを大幅に低減できる。

### 産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、水を分散媒として用いながら嵩密度が高く飛散性の低いCNT配合凝集物を効率的に製造することができる。本発明によれば、有機溶媒を実質的に使用することなくCNT配合凝集物を製造できることから、環境負荷を低減する上で有利である。

また、本発明によれば、CNT配合凝集物を取得する際の加工性・ハンドリング性等の作業性を著しく向上させ、大掛かりな設備を必要とせず製造工程も短縮できる。また、粒度分布も良好なCNT配合凝集物を低原価で量産できることから、工業生産上特に有利である。

### 符号の説明

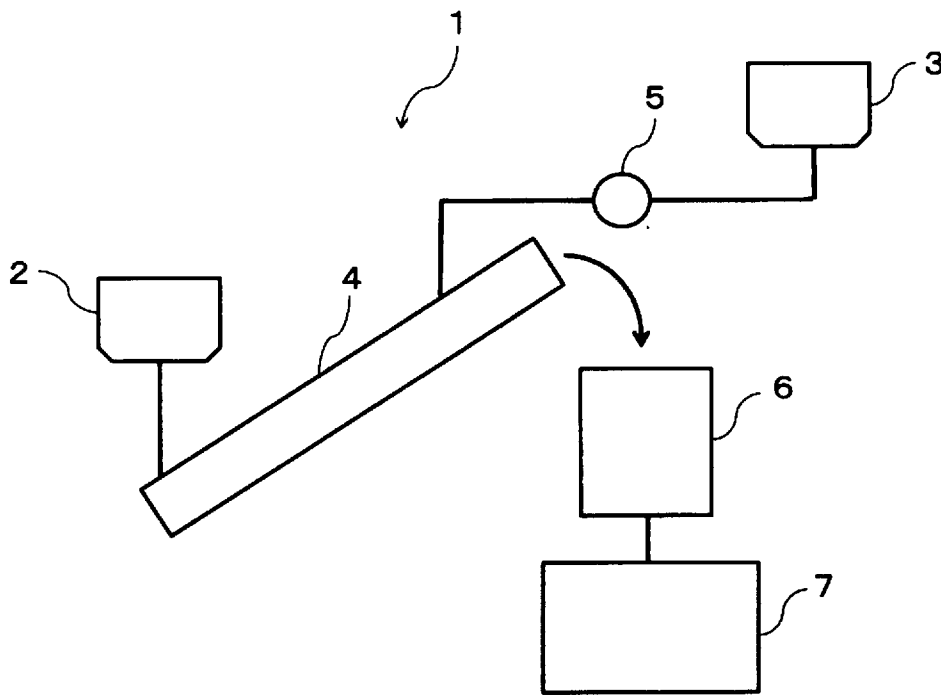
- [0080] 1 CNT配合凝集物製造装置  
2 主原料用フィーダー  
3 分散媒用フィーダー  
4 スクリューミキサー  
5 送液ポンプ  
6 カッターミル  
7 乾燥装置

## 請求の範囲

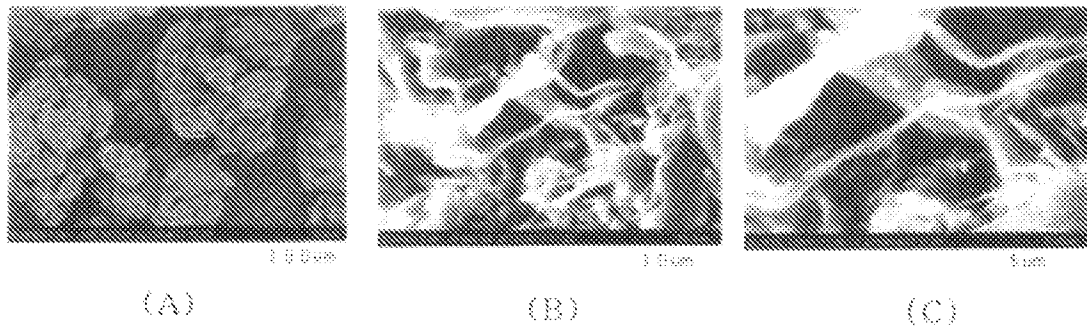
- [請求項1] (1) 0.005～3.0質量%の濃度を有する水溶性ポリマーの水溶液を準備する工程、
- (2) カーボンナノチューブ100質量部に対して、前記水溶性ポリマーの水溶液を400～1000質量部の割合で前記カーボンナノチューブに含浸させて湿潤凝集物を調製する工程、
- (3) 前記湿潤凝集物を剪断破碎して破碎物の凝集物を得る工程、および
- (4) 前記破碎物の凝集物を乾燥し、前記水溶性ポリマーを含むカーボンナノチューブ配合凝集物を得る工程、
- を含んでなる、カーボンナノチューブ配合凝集物の製造方法。
- [請求項2] 工程(1)の湿潤凝集物調製工程が、スクリーコンベアを用いて連続的に実施される、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記湿潤凝集物は、室温における含水量がカーボンナノチューブ100質量部に対して600～980質量部である、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記水溶性ポリマーが、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項5] 工程(2)における剪断破碎処理が、カッターミルを用いて連続的に実施される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項6] 前記カッターミルが、多段式カッターミルである、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 工程(4)の乾燥工程が、熱風乾燥により実施される、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項8] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の嵩密度が、0.15～0.30g/cm<sup>3</sup>である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項9] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の平均粒径が、0.5～2.0mmである、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

[請求項10] 前記カーボンナノチューブ配合凝集物の空隙率が、15～30%である、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

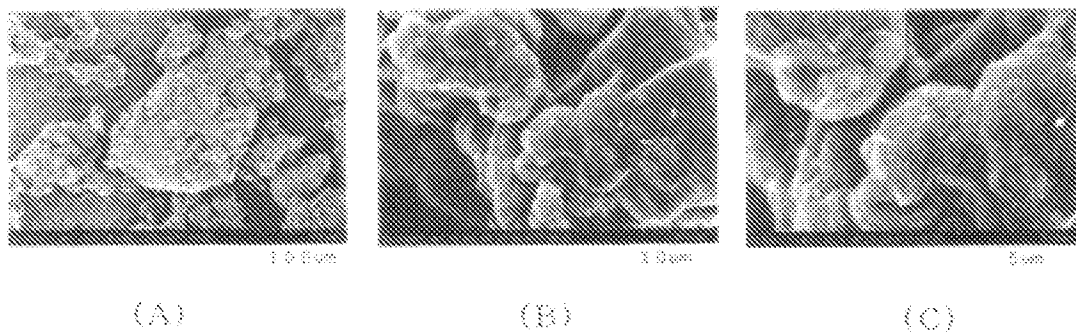
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/030741

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 32/168 (2017.01) i; C08J 3/16 (2006.01) i; C08J 3/20 (2006.01) i  
 FI: C01B32/168; C08J3/16; C08J3/20 A CER

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)  
 C01B32/168; C08J3/16; C08J3/20

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)

JSTPlus (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-531442 A (BEN-GURION UNIVERSITY OF THE NEGEV) 14 October 2004 (2004-10-14) entire text	1-10
A	JP 2004-506530 A (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 04 March 2004 (2004-03-04) entire text	1-10
A	JP 2012-500458 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 05 January 2012 (2012-01-05) entire text	1-10
A	JP 2011-523929 A (BIONEER CORPORATION) 25 August 2011 (2011-08-25) entire text	1-10
A	JP 2012-097133 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 24 May 2012 (2012-05-24) examples	1-10
P, X	JP 6714134 B1 (MITSUBISHI CORPORATION) 24 June 2020 (2020-06-24) 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

“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  
 12 October 2020 (12.10.2020)

Date of mailing of the international search report  
 27 October 2020 (27.10.2020)

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/JP2020/030741

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-531442 A	14 Oct. 2004	US 2004/0131859 A1 entire text WO 2002/076888 A1 EP 1373138 A	
JP 2004-506530 A	04 Mar. 2004	US 2002/0046872 A1 entire text WO 2002/016257 A2 EP 1313900 A	
JP 2012-500458 A	05 Jan. 2012	US 2011/0204296 A1 entire text WO 2010/020360 A1 EP 2328736 A CN 102131626 A	
JP 2011-523929 A	25 Aug. 2011	KR 10-2011-0050454 A US 2011/0081546 A1 entire text WO 2009/145393 A1 EP 2291324 A KR 10-2009-0123405 A CN 102046517 A	
JP 2012-097133 A	24 May 2012	(Family: none)	
JP 6714134 B1	24 Jun. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/168(2017.01)i; C08J 3/16(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i FI: C01B32/168; C08J3/16; C08J3/20 A CER		
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）） C01B32/168; C08J3/16; C08J3/20 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 - 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） JSTPlus (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-531442 A (ベン・グリオン、ユニバーシティ、オブ、ザ、ネジェブ) 14.10.2004 (2004 - 10 - 14) 全文	1-10
A	JP 2004-506530 A (ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ) 04.03.2004 (2004 - 03 - 04) 全文	1-10
A	JP 2012-500458 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 05.01.2012 (2012 - 01 - 05) 全文	1-10
A	JP 2011-523929 A (バイオニア コーポレーション) 25.08.2011 (2011 - 08 - 25) 全文	1-10
A	JP 2012-097133 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 24.05.2012 (2012 - 05 - 24) 実施例	1-10
P, X	JP 6714134 B1 (三菱商事株式会社) 24.06.2020 (2020 - 06 - 24) 特許請求の範囲	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “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	国際調査報告の発送日	
12.10.2020	27.10.2020	
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）  山口 俊樹 4G 5077  電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2020/030741

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2004-531442	A	14.10.2004	US	2004/0131859	A1	
				全文			
				WO	2002/076888	A1	
				EP	1373138	A	
JP	2004-506530	A	04.03.2004	US	2002/0046872	A1	
				全文			
				WO	2002/016257	A2	
				EP	1313900	A	
JP	2012-500458	A	05.01.2012	US	2011/0204296	A1	
				全文			
				WO	2010/020360	A1	
				EP	2328736	A	
				CN	102131626	A	
				KR	10-2011-0050454	A	
JP	2011-523929	A	25.08.2011	US	2011/0081546	A1	
				全文			
				WO	2009/145393	A1	
				EP	2291324	A	
				KR	10-2009-0123405	A	
				CN	102046517	A	
JP	2012-097133	A	24.05.2012	(ファミリーなし)			
JP	6714134	B1	24.06.2020	(ファミリーなし)			