

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074720 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/04 (2006.01) C08F 222/02 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039824

(22) 国際出願日: 2022年10月26日(26.10.2022)

(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 2021-175460 2021年10月27日(27.10.2021) JP

(71) 出願人:住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA
CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵
庫 県 加 古 郡 播 磨 町 宮 西 3 4 6 番 地
の 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者:中後 翔平(CHUGO, Shohei); 〒6728076
兵 庫 県 姫 路 市 飾 磨 区 入 船 町 1 番 地 住 友 精 化
株 式 会 社 内 Hyogo (JP). 野口 真里(NOGUCHI,
Mari); 〒6728076 兵 庫 県 姫 路 市 飾 磨 区 入 船 町
1 番 地 住 友 精 化 株 式 会 社 内 Hyogo (JP). 林
叔 毅(HAYASHI, Yoshiki); 〒6728076 兵 庫 県 姫
路 市 飾 磨 区 入 船 町 1 番 地 住 友 精 化 株 式 会 社
内 Hyogo (JP). 中塚 昭男(NAKATSUKA, Akio);

〒6728076 兵 庫 県 姫 路 市 飾 磨 区 入 船 町 1 番
地 住 友 精 化 株 式 会 社 内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁 理 士 法 人 三 枝 国 際 特 許 事 務 所
(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大 阪 府
大 阪 市 中 央 区 道 修 町 1 - 7 - 1 北 浜
コ ニ シ ビ ル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, 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: CROSSLINKED POLYMER OF α,β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID COMPOUND AND USE OF
SAME

(54) 発明の名称: α , β -不飽和カルボン酸化合物の架橋重合体及びその用途

(57) Abstract: The present invention provides a crosslinked polymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid compound, the crosslinked polymer being capable of maintaining the viscosity for a long period of time even under strong alkaline conditions due to an alkaline electrolyte solution, thereby being capable of suppressing deterioration in the dispersibility of a negative electrode active material due to a viscosity decrease. Consequently, this crosslinked polymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid compound can be used as a thickening agent for alkaline battery electrodes. More specifically, the present invention provides a polymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid compound, the polymer being a crosslinked polymer obtained with use of a crosslinking agent, wherein a 0.5 mass% neutralized aqueous solution thereof has a yield stress of 20 Pa or more at 25 ° C; and if k is the coefficient of interaction as obtained by measurement of a neutralized aqueous solution of this crosslinked polymer having an initial concentration of 0.015 mass% with use of a dilution type Ubbelohde viscometer, k is 1.5 to 3.0.

(57) 要約: アルカリ電解液による強アルカリ条件下においても、長期間に渡って粘度維持が可能であり、従って粘度が低下することで陰極活物質の分散性が悪化することも抑制できる、アルカリ電池電極用増粘剤として利用可能な、 α , β -不飽和カルボン酸化合物架橋重合体が提供される。より具体的には、架橋剤により架橋された、 α , β -不飽和カルボン酸化合物の重合体であって、25℃における0.5質量%中和水溶液の降伏応力が20Pa以上であり、当該架橋重合体の初濃度0.015質量%中和水溶液を希釈型ウベローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数をkとしたとき、kが1.5~3.0である、架橋重合体が提供される。

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：

α ， β －不飽和カルボン酸化合物の架橋重合体及びその用途

技術分野

[0001] 本開示は、特定の α ， β －不飽和カルボン酸化合物の架橋重合体及びその用途等に関する。

背景技術

[0002] 従来、アルカリ電池の陰極には、ゲル化させたアルカリ電解液が用いられており、ここで用いる一般的なゲル化剤として、カルボキシメチルセルロースや架橋型ポリ（メタ）アクリル酸及びそれら塩類が知られている。これらゲル化剤は、その高粘性により、陰極活物質（例えば亜鉛粉末等）を均一に分散させ、沈降を抑制する役割を担っており、良好な電池性能を獲得するために必要である。加えて、外部からの衝撃に対し内部を守る耐衝撃性を高めることやゲルを調製する際の攪拌による空気泡の混入（泡噛み）を抑制することなども求められている。これらの要求を達成するために、曳糸性や粒子径を制御することで陰極活物質の分散性やゲル安定性を向上させた提案や、ゲル化剤に多価アルコール脂肪酸エステルを含有させることで泡噛みの抑制を達成した提案がされている。（特許文献1及び2）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開第2000-306589号公報

特許文献2：特開第2011-249232号公報

特許文献3：特許第4883844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、前記従来技術では、アルカリ電解液による強アルカリ条件下においては、長期間にわたる粘度維持が不十分であった。粘度が低下する

ことで陰極活物質の分散性が悪化し、比重の大きな陰極活物質が電極内で沈降し、電池の放電性能や寿命を低下させることになる。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、架橋剤により架橋された、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物の重合体であって、25℃における0.5質量%中和水溶液の降伏応力が20Pa以上であり、

当該架橋重合体の初濃度0.015質量%中和水溶液を希釈型ウペローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数を k としたとき、 k が1.5以上である、架橋重合体を、電極用増粘剤として用いることで、アルカリ電解液による強アルカリ条件下においても、長期間に渡って粘度維持が可能であり、従って粘度が低下することで陰極活物質の分散性が悪化することも抑制できる可能性を見いだした。当該知見に基づき、本発明者らは、さらに検討を重ねた。

[0006] 本開示は例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項1.

架橋剤により架橋された、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物の重合体であって、

25℃における0.5質量%中和水溶液の降伏応力が20Pa以上であり、当該架橋重合体の初濃度0.015質量%中和水溶液を希釈型ウペローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数を k としたとき、

k が1.5～3.0である、

架橋重合体。

項2.

α 、 β －不飽和カルボン酸化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である、項1に記載の架橋重合体。

項3.

架橋剤が、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物である、項1又は2

に記載の架橋重合体。

項4.

α , β -不飽和カルボン酸化合物100質量部に対して、架橋剤が0.15～2質量部の割合で重合した重合体である、項1～3のいずれかに記載の架橋重合体。

項5.

項1～4のいずれかに記載の架橋重合体を含むアルカリ電池電極用バインダー。

項6.

前記電極が負極である、項5に記載のバインダー。

項7.

項5又は6に記載のバインダーを用いたアルカリ電池電極。

項8.

項7に記載の電極を用いたアルカリ電池。

項9.

α , β -不飽和カルボン酸化合物及びエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を不活性溶媒中で、ラジカル重合触媒の存在下、40～48℃で反応させることを含み、

ここで、前記ラジカル重合触媒は、前記 α , β -不飽和カルボン酸化合物100質量部に対して、0.5～2質量部存在する、

架橋剤により架橋された、 α , β -不飽和カルボン酸化合物の重合体を製造する方法。

発明の効果

[0007] アルカリ電解液による強アルカリ条件下においても、長期間に渡って粘度維持が可能であり、従って粘度が低下することで陰極活物質の分散性が悪化することも抑制できる、アルカリ電池電極用増粘剤として利用可能な、 α , β -不飽和カルボン酸化合物架橋重合体が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示に包含される各実施形態について、さらに詳細に説明する。

本開示は、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物架橋重合体（すなわち、架橋剤により架橋された、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物の重合体）及びその製造方法、当該架橋重合体の用途、並びに当該架橋重合体を用いたアルカリ電池電極用増粘剤、更には当該増粘剤を用いた電極やアルカリ電池等を好ましく包含するが、これらに限定されるわけではなく、本開示は本明細書に開示され当業者が認識できる全てを包含する。

[0009] 本開示に包含される α 、 β －不飽和カルボン酸化合物架橋重合体（すなわち、架橋剤により架橋された、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物の重合体。架橋型 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物重合体ということもある。）は、当該架橋重合体の中和水溶液を希釈型ウベローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数（ k ）が、1.5以上（好ましくは1.5～3.0）の、架橋重合体である。当該架橋重合体を、本開示の架橋重合体ということがある。

[0010] 本開示の架橋重合体は、上記の通り、 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物から構成される重合体であり、架橋剤によって架橋されている。係る架橋重合体は、通常、ポリマー粒子の状態で親水性増粘剤として用いられる。このポリマー粒子が水、又は水を含む水性液に加えられたときに粒子状の膨潤ゲルが形成され、水性液が増粘する。本開示の架橋重合体を含む親水性増粘剤を本開示の増粘剤ということがある。

[0011] α 、 β －不飽和カルボン酸化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、あるいはこれらの塩等が挙げられる。塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸（すなわち、メタクリル酸及び／又はアクリル酸）又はその塩がより好ましい。 α 、 β －不飽和カルボン酸化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0012] また、架橋剤としては、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物が好ましい。より具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ

プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトール等のポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル；これらポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル；これらポリオールの2置換以上のアリルエーテル；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、ペンタエリスリトール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、ジエチレングリコールジアリルエーテル、及びポリアリルサッカロースがより好ましい。架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0013] 本開示の架橋重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸化合物100質量部に対して、架橋剤が0.15～2質量部程度の割合で重合した重合体であることが好ましい。当該範囲（0.15～2質量部）の上限又は下限は、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、又は1.9質量部であってもよい。例えば当該範囲は0.4～1.5質量部であってもよい。

[0014] 上述のように、本開示の架橋重合体は、当該架橋重合体の中和水溶液を希釈型ウベローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数（ k ）が、1.5以上（好ましくは1.5～3.0）である、架橋重合体である。より具体的には、本開示の架橋重合体は、当該架橋重合体の初濃度0.015質量%中和水溶液を希釈型ウベローデ粘度計で測定して得られる相互作用係数（ k ）が、1.5以上（好ましくは1.5～3.0）の値となる、架橋重合体である。当該範囲の上限又は下限は例えば1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、又は2.9であってもよい。当該範囲は例えば1.5～2.5であってもよい。

[0015] なお、架橋重合体溶液の固有粘度 $[\eta]$ 、及び相互作用係数 k は、より具体的には、次のようにして求められる。すなわち、J I S K-7367-1に従って、希釈型ウベローデ粘度計により溶液の流下時間 (t) 及び溶媒のみの流下時間 (t_0) を測定することで、以下の関係式により η_{sp} が求められる。 η_{sp} は比粘度 (溶質がその溶媒中で引き起こす粘度上昇の率を表す) である。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\rho t - \rho_0 t_0) / \rho_0 t_0 \div (t - t_0) / t_0 \quad (\rho_0: \text{溶媒粘度、} t_0: \text{溶媒の流下時間、} \rho: \text{溶液粘度、} t: \text{溶液の流下時間})$$

希釈しながら濃度を変えて4点以上 (例えば4、5、又は6点) 測定し、横軸に濃度 (c)、縦軸に (η_{sp} / c) をプロットすると、指数近似でMartin式:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] e^{k[\eta]c}$$

により $[\eta]$ と k が求められる (測定した値をプロットすると指数近似式がMartin式になる。濃度ゼロの外挿の切片が固有粘度 $[\eta]$ となる。)。なお、本明細書において特に断らない限り固有粘度 $[\eta]$ の単位は dl / g である。

[0016] 本開示の架橋重合体の中和水溶液を希釈型ウベローデ粘度計で測定して求められる固有粘度 $[\eta]$ は、10～25程度が好ましい。当該範囲の上限又は下限は、例えば、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、又は24であってもよい。例えば、当該範囲は11～24であってもよい。

[0017] また、固有濃度 $[\eta]$ と相互作用係数 k との積である $k[\eta]$ は、18～37程度が好ましく、19～36若しくは20～35程度がより好ましい。

[0018] また、上述のように、本開示の架橋重合体は、25℃における0.5質量%中和水溶液の降伏応力 (降伏値) が20Pa以上であり、また、20～200Paであることが好ましい。当該好ましい範囲の上限又は下限は例えば21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、60、70、80、90、

100、110、120、130、140、150、160、170、180、又は190Paであってもよい。例えば当該範囲は21～150Paであってもよい。

[0019] 降伏応力はレオメーターを用いて測定される。例えば、動的粘弾性解析装置（TAインスツルメントジャパン社のAR-2000ex）を用いて、60mm（直径）、4度のコーンを用いて測定される。より詳細には、せん断応力 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^3$ （Pa）の時の定常流粘度を、（1）Percentage tolerance 1.0、（2）consecutive within tolerance 3、（3）Maximum point time 10minという3つの条件を満たす定常状態の条件で測定することで、せん断応力に対する歪みが急激に変化するポイントを降伏値（降伏応力）（Pa）とする。

[0020] 当該測定に用いられる当該架橋重合体の中和水溶液は、上記の通り、当該重合体の0.5質量%中和水溶液である。例えば、次の様にして調製される。500mL容のビーカーにイオン交換水288.8gを入れ、ディスパーで毎分1500回転で攪拌しながら、 α 、 β -不飽和カルボン酸化合物架橋重合体1.5gを徐々に投入し、引き続き30分間攪拌した後、ディスパーを停止し、6質量%水酸化ナトリウム水溶液9.7gを加え、ハンドミキサーで30秒攪拌して、当該架橋重合体の0.5質量%中和水溶液を得る。

[0021] なお、pHが7（25℃でのpHメーター測定）である水溶液を中和水溶液とする。中和のためにpH調整剤を用いることができ、例えば上記のように水酸化ナトリウムが好適である。以下も同様である。

[0022] 本開示の架橋重合体は、また、0.5質量%中和水溶液を、BH型回転粘度計で測定したときの粘度が、25000～65000mPa・sであることが好ましい。当該範囲の上限又は下限は例えば、30000、35000、40000、45000、50000、55000、又は60000mPa・sであってもよい。当該範囲は例えば、30000～60000mPa・sであってもよい。なお、当該粘度の値は、BH型回転粘度計を用い、毎分20回転、温度25℃の条件下、60秒後に測定した粘度の値である。

- [0023] 本開示の架橋重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸化合物と架橋剤とを不活性溶媒中で、ラジカル重合触媒の存在下、特定温度で反応させることによって得ることができる。
- [0024] α 、 β -不飽和カルボン酸化合物の量は、不活性溶媒 100 容量部に対して、例えば 6～25 容量部程度が好ましく、より好ましくは 8～20 容量部、さらに好ましくは 8～15 容量部である。
- [0025] ラジカル重合触媒としては、特に限定されず、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、第三級ブチルハイドロパーオキシド等を挙げることができる。ラジカル重合触媒は 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、反応温度において好適に触媒能を発揮するという観点から 2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルが好適に用いられる。ラジカル重合触媒の量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸化合物 100 質量部に対して、0.5～2 質量部程度が好ましい。当該範囲の上限又は下限は例えば 0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、又は 1.9 質量部であってもよい。例えば当該範囲は 0.6～1.5 質量部であってもよい。当該量のラジカル重合触媒を用いて、下述する比較的低温で反応を行うことによって、上記相互作用係数 (k) が 1.5 以上（好ましくは 1.5～3.0）の、本開示の架橋重合体をより好ましく得ることができる。
- [0026] 不活性溶媒としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸化合物及び架橋剤を溶解するが、得られる α 、 β -不飽和カルボン酸化合物架橋重合体を溶解しない溶媒である。このような溶媒としては、より具体的には例えば、ノルマルペentan、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエ

チルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。中でも、反応温度において好適に触媒能を発揮するという観点からノルマルヘキサンが好ましい。

[0027] 反応させる際の雰囲気は、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。

[0028] 反応は、従来よりも比較的低温で行う。従来よりも比較的低温で反応させることにより、上記相互作用係数（ k ）が1.5以上の、本開示の架橋重合体を好ましく得ることができる。例えば、40～48℃程度で反応させることが好ましい。当該温度範囲の上限又は下限は例えば41、42、43、44、45、46、又は47℃であってもよい。例えば当該温度範囲は43～47℃であってもよい。なお、反応時間は、適宜設定することができ、好ましくは2～10時間程度、より好ましくは3～7時間程度である。重合は例えば沈殿重合により好ましく行うことができる。

[0029] 反応終了後、反応溶液を例えば80～130℃程度に加熱し、不活性溶媒を揮散除去することができる。これにより、白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体を得ることができる。

[0030] 上述の通り、本開示の架橋重合体は増粘剤（特に親水性増粘剤）として好ましく用いることができる。本開示は、本開示の架橋重合体を含有する増粘剤も好ましく包含する。本開示の架橋重合体は、例えばアルカリ電解液等の強アルカリ条件下においても、比較的長期間にわたり粘度が維持できることから、例えば当該条件下で使用されるアルカリ電池電極（特に負極）に用いるバインダーとして特に好適である。粘度低下による負極活物質の分散性の悪化を抑制することができるからである。本開示は、本開示の架橋重合体を含有するバインダー（本開示のバインダーということがある）も好ましく包含する。本開示のバインダーは、アルカリ電池電極（特に負極）用バインダーとして特に好ましく用いることができる。なお、アルカリ電池としては、例えばアルカリ乾電池やアルカリ蓄電池が挙げられる。

[0031] 本開示のバインダーにおける本開示の架橋重合体含有量は、適宜設定する

ことができ、例えば0.1～10質量%、好ましくは0.5～8質量%、より好ましくは1～5質量%が挙げられる。

[0032] 本開示のバインダーを、特にアルカリ電池電極（負極）バインダーとして用いる場合、本開示の架橋重合体の含有量は、適宜設定することができ、例えばアルカリ電池電極全量に対して0.5～3質量%程度が挙げられ、1～2質量%程度が好ましい。

[0033] なお、本開示は、本開示のバインダーが用いられたアルカリ電池電極（特に負極）や、当該電極が用いられたアルカリ電池も好ましく包含する。

[0034] 本明細書において「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of."）。また、本開示は、本明細書に説明した構成要件の任意の組み合わせを全て包含する。

[0035] また、上述した本開示の各実施形態について説明した各種特性（性質、構造、機能等）は、本開示に包含される主題を特定するにあたり、どのように組み合わせられてもよい。すなわち、本開示には、本明細書に記載される組み合わせ可能な各特性のあらゆる組み合わせからなる主題が全て包含される。

実施例

[0036] 以下、例を示して本開示の実施形態をより具体的に説明するが、本開示の実施形態は下記の例に限定されるものではない。

[0037] [架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体粒子の製造]

実施例 1

反応容器として、500 mL 容量の丸型セパラブルフラスコを準備し、アクリル酸45 g（43 mL）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.45 gを仕込み、さらに、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.50 gを溶解させたノルマルヘキサン溶液213 g（313 mL）を静かに添加した。溶液を仕込んだセパラブルフラスコを、攪拌機、温度計、窒素吹き込み用のガラス管および冷却管を取り付けた4つ口セパラブ

ルカバーに固定した。攪拌機には4枚の傾斜パドル翼と碇型の攪拌翼を取り付け、さらに傾斜パドル翼は長さの異なる羽を組み合わせた。

[0038] 反応容器に仕込んだ溶液を均一に攪拌、混合しながら、室温下にて、溶液中に窒素ガスを吹き込み、反応容器の上部空間および溶液中の脱酸素を行った。十分に脱酸素を行った後、窒素雰囲気下にて、溶液の内温を44～46℃に保持しながら、反応によって生じたスラリーを周速度0.075～0.175 m/minで攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、生成した白色スラリーを95～105℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、さらに120℃、4～5 mmHg、8時間減圧乾燥することにより、白色微粉末の、架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体44 gを得た。

[0039] 実施例2

実施例1において、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルを0.38 gとした以外は、実施例1と同様な操作を行い、白色微粉末の、架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体43 gを得た。

[0040] 比較例1

攪拌機、温度計、窒素吹込管および冷却管を備えた500 mL容の4つ口フラスコに、アクリル酸63 g (60 mL)、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.44 g、アゾビスイソブチロニトリル0.016 g、エチレンジクロライド375 g (300 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、70～75℃に保持して3時間反応させた。反応終了後、生成したスラリーを110℃に加熱して、エチレンジクロライドを留去し、白色微粉末の、架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体63 gを得た。

[0041] 比較例2

比較例1において、4つ口フラスコ内への仕込み組成をアクリル酸57.3 g (54.6 mL)、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.66 g、アゾビスイソブチロニトリル0.1 gおよびエチレンジクロライド5

25 g (420 mL) に、反応温度を 55～60℃に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、白色微粉末の、架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体 58 g を得た。

[0042] 〔架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体粒子の物性評価〕

(希釈型ウベローデ粘度計による測定)

また、架橋された α , β -不飽和カルボン酸化合物重合体粒子の 0.015 質量% 中和水溶液を調製した。より具体的には、500 mL 容のビーカーにイオン交換水 288.8 g を入れ、ディスパーで毎分 1500 回転で攪拌しながら、架橋されたカルボキシル基含有重合体粒子 1.5 g を徐々に投入した。引き続き 30 分間攪拌した後、ディスパーを停止し、6 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 9.7 g を加え、ハンドミキサーで 30 秒攪拌して、架橋されたカルボキシル基含有重合体粒子の 0.5 質量% 中和水溶液を得た。そして更に当該中和水溶液をイオン交換水で 0.015 質量% に希釈調製した。当該 0.015 質量% 中和水溶液を $25.0 \pm 0.01^\circ\text{C}$ の条件で希釈型ウベローデ粘度計により流下時間を測定した。希釈型ウベローデ粘度計は JIS K-7367-1 規定に従い、溶媒測定時に流下時間が 100～200 秒となったもの (旭製作所 2B (Cat, No. 4804-09)) を用いた。測定方法は JIS K-7367-1 規定に従い行った。より具体的には、まず 0.015 質量% 中和水溶液の流下時間を測定し、測定後そこにさらに規定量の溶媒 (水) を加えることで希釈し、流下時間を測定し、さらにこの操作を数回 (4～5 回程度) 繰り返し、各濃度の流下時間を測定した。各濃度における流下時間 (t) 及び溶媒のみの流下時間 (t_0) を用いると、以下の関係式により η_{sp} が求められる。 η_{sp} は比粘度 (溶質がその溶媒中で引き起こす粘度上昇の率を表す) である。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\rho t - \rho_0 t_0) / \rho_0 t_0 \div (t - t_0) / t_0$$
 (ρ_0 : 溶媒粘度、 t_0 : 溶媒の流下時間、 ρ : 溶液粘度、 t : 溶液の流下時間)

[0043] そして、横軸に濃度 (c)、縦軸に (η_{sp} / c) をプロットすると、指数近似で Martin 式:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] e^{k[\eta]c}$$

より $[\eta]$ と k が求められる（測定した値をプロットすると指数近似式がMartin式になる。濃度ゼロの外挿の切片が $[\eta]$ 固有粘度となる。）。 $[\eta]$ は固有粘度、 k は相互作用係数であり、 $k[\eta]$ はこれらの積である。なお、 $[\eta]$ の単位は dl/g である。

[0044] （降伏値測定）

動的粘弾性解析装置（レオメーター：TAインスツルメントジャパン社のAR-2000ex）を用いて、架橋された α 、 β -不飽和カルボン酸化合物重合体粒子0.5質量%中和水溶液の粘度を測定した。60mm（直径）、4度のコーンを用いて温度を25℃とし、せん断応力 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^3$ （Pa）の時の定常流粘度を、（1）Percentage tolerance 1.0、（2）consecutive within tolerance 3、（3）Maximum point time 10 minという3つの条件を満たす定常状態の条件で測定することで、せん断応力に対する歪みが急激に変化するポイントを降伏値（降伏応力）（Pa）とした。

[0045] （0.5質量%中和水溶液の粘度）

上記のようにして調製した、架橋された α 、 β -不飽和カルボン酸化合物重合体の0.5質量%中和水溶液について、No. 7のスピンデルを備えたBH型回転粘度計を用い、毎分20回転、温度25℃の条件下、60秒後の粘度を測定した。

[0046] （1.5質量%溶液（35%KOH aq.）の調製）

500mL容のビーカーに35質量%水酸化カリウム溶液197gを仕込み、4枚パドルの攪拌翼、毎分300回転で攪拌しながら、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子3.0gを徐々に添加した。引き続き3時間攪拌して、架橋された α 、 β -不飽和カルボン酸化合物重合体粒子の1.5質量%溶液（35%KOH aq.）を得た。

[0047] （亜鉛粉末の分散性評価）

500mL容のビーカーに、架橋された α 、 β -不飽和カルボン酸化合物

重合体粒子の 1.5 質量％溶液（35％KOH aq.）100g を仕込み、4 枚パドルの攪拌翼、毎分 200 回転で攪拌しながら、亜鉛粉末 180g を徐々に添加した。引き続き 15 分間攪拌することで、亜鉛粉末を分散させた架橋された α , β - 不飽和カルボン酸化合物重合体粒子の 1.5 質量％溶液（35％KOH aq.）を調製し、試験用のアルカリ電池のゲル状陰極とした。

[0048] 当該試験用のアルカリ電池のゲル状陰極を、50mL プラスチック製遠沈管に 40g 充填して、室温で 14 日間放置した。そして、試験用のアルカリ電池のゲル状陰極から離水した浮き水を含む内容物の全体の高さと、浮き水を除く試験用のアルカリ電池のゲル状陰極部分のみの高さとを、それぞれノギスで測定し、下記の式に基づいて亜鉛粉末の保持率を算出した。亜鉛粉末の保持率が 98％以上であれば、試験用のアルカリ電池のゲル状陰極からの離水が少なく、良好な分散性を有している（合格）と判断できる。

亜鉛粉末の保持率（％）＝ 試験用のアルカリ電池のゲル状陰極のみの高さ（mm）／全体の高さ（mm）× 100

[0049] 以上の結果について、表 1 にまとめて示す。なお、粘度は、BH 型回転粘度計を用いて測定した粘度である。

[0050] [表 1]

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
降伏応力[Pa]		28.4	22.4	9.8	15.4
ウペローデ粘度計	[η]	13.9	22.2	95.5	30.7
	k	1.52	1.54	0.96	1.23
	k[η]	21.1	34.3	91.4	37.6
粘度[mPa・s]		38800	56600	35600	51000
亜鉛粉末の保持率[%]		99	98	96	95
分散性の評価		合格	合格	不合格	不合格

請求の範囲

- [請求項1] 架橋剤により架橋された、 α ， β －不飽和カルボン酸化合物の重合体であって、
25℃における0.5質量%中和水溶液の降伏応力が20Pa以上であり、
当該架橋重合体の初濃度0.015質量%中和水溶液を希釈型ウペローデ粘度計で測定して求められる相互作用係数を k としたとき、
 k が1.5～3.0である、
架橋重合体。
- [請求項2] α ， β －不飽和カルボン酸化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の架橋重合体。
- [請求項3] 架橋剤が、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物である、請求項1に記載の架橋重合体。
- [請求項4] α ， β －不飽和カルボン酸化合物100質量部に対して、架橋剤が0.15～2質量部の割合で重合した重合体である、請求項1に記載の架橋重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の架橋重合体を含有するアルカリ電池電極用バインダー。
- [請求項6] 前記電極が負極である、請求項5に記載のバインダー。
- [請求項7] 請求項5に記載のバインダーを用いたアルカリ電池電極。
- [請求項8] 請求項7に記載の電極を用いたアルカリ電池。
- [請求項9] α ， β －不飽和カルボン酸化合物及びエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を不活性溶媒中で、ラジカル重合触媒の存在下、40～48℃で反応させることを含み、
ここで、前記ラジカル重合触媒は、前記 α ， β －不飽和カルボン酸化合物100質量部に対して、0.5～2質量部存在する、

架橋剤により架橋された、 α ， β －不飽和カルボン酸化合物の重合体を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/04(2006.01)i; **C08F 2/06**(2006.01)i; **C08F 222/02**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
 FI: C08F220/04; H01M4/62 C; C08F222/02; C08F2/06

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)

C08F220/04-220/06; C08F2/06-2/08; C08F222/02; H01M4/62

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	WO 2006/008905 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 26 January 2006 (2006-01-26) claims, paragraph [0045]	1-9
A	JP 63-275607 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 14 November 1988 (1988-11-14)	1-9
A	JP 63-295609 A (THE B F GOODRICH COMPANY) 02 December 1988 (1988-12-02)	1-9
A	JP 8-188602 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 23 July 1996 (1996-07-23)	1-9
A	JP 2016-530349 A (BASF SE) 29 September 2016 (2016-09-29)	1-9
A	JP 2003-261601 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 19 September 2003 (2003-09-19)	1-9
A	JP 2008-531628 A (STOCKHAUSEN GMBH) 14 August 2008 (2008-08-14)	1-9
A	JP 2017-103217 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 08 June 2017 (2017-06-08)	1-9
A	CN 110387013 A (SHANDONG AGRICULTURAL UNIVERSITY) 29 October 2019 (2019-10-29)	1-9

☒ 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

23 December 2022

Date of mailing of the international search report

10 January 2023

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039824

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101333260 A (TAIWAN FORMOSA PLASTICS CORP.) 31 December 2008 (2008-12-31)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2006/008905	A1	26 January 2006	US	2007/0197749	A1
				claims, paragraph [0050]		
				EP	1790668	A1
JP	63-275607	A	14 November 1988	(Family: none)		
JP	63-295609	A	02 December 1988	US	4758641	A
				EP	279892	A2
				PT	85207	A
				AU	7424887	A
				BR	8703136	A
				ZA	8704436	A
				IN	170759	A
				KR	10-1988-0010002	A
				CN	1037521	A
JP	8-188602	A	23 July 1996	US	5624967	A
				EP	686650	A1
				JP	2005-21704	A
JP	2016-530349	A	29 September 2016	US	2016/0152928	A1
				US	2016/0369209	A1
				US	2016/0369210	A1
				US	2019/0249116	A1
				WO	2015/000969	A2
				WO	2015/000970	A1
				WO	2015/000971	A1
				CA	2915717	A1
				CA	2915723	A1
				CA	2916807	A1
				CN	105358593	A
				KR	10-2016-0027198	A
				KR	10-2016-0030243	A
				KR	10-2016-0030244	A
				CN	105518038	A
				CN	105555817	A
				MX	2015017858	A
				MX	2015017872	A
				RU	2016103332	A
				RU	2016103333	A
				RU	2016103334	A
				BR	112015032804	A
				BR	112015032613	A
				BR	112015032997	A
				JP	2016-530350	A
				JP	2016-530351	A
JP	2003-261601	A	19 September 2003	US	2004/0110897	A1
				WO	2003/051415	A1
JP	2008-531628	A	14 August 2008	US	2009/0134357	A1
				WO	2006/092272	A2
				CN	101151237	A
				ZA	200707214	A
				BR	PI0607884	A
				TW	201242580	A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039824

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		TW 200643009 A	
		JP 2012-153717 A	
JP 2017-103217 A	08 June 2017	(Family: none)	
CN 110387013 A	29 October 2019	(Family: none)	
CN 101333260 A	31 December 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/04(2006.01)i; C08F 2/06(2006.01)i; C08F 222/02(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: C08F220/04; H01M4/62 C; C08F222/02; C08F2/06										
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）） C08F220/04-220/06; C08F2/06-2/08; C08F222/02; H01M4/62										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022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								
A	WO 2006/008905 A1（住友精化株式会社）26.01.2006（2006-01-26） 特許請求の範囲，段落0045	1-9								
A	JP 63-275607 A（三洋化成工業株式会社）14.11.1988（1988-11-14）	1-9								
A	JP 63-295609 A（ザ ビー・エフ・グツドリツチ カンパニー）02.12.1988（1988-12-02）	1-9								
A	JP 8-188602 A（株式会社日本触媒）23.07.1996（1996-07-23）	1-9								
A	JP 2016-530349 A（ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア）29.09.2016 （2016-09-29）	1-9								
A	JP 2003-261601 A（株式会社日本触媒）19.09.2003（2003-09-19）	1-9								
A	JP 2008-531628 A（シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）14.08.2008（2008-08-14）	1-9								
A	JP 2017-103217 A（三洋化成工業株式会社）08.06.2017（2017-06-08）	1-9								
A	CN 110387013 A（SHANDONG AGRICULTURAL UNIVERSITY）29.10.2019（2019-10-29）	1-9								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 23.12.2022		国際調査報告の発送日 10.01.2023								
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） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

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	CN 101333260 A (TAIWAN FORMOSA PLASTICS CORP.) 31.12.2008 (2008 - 12 - 31)	1-9

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/JP2022/039824

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2006/008905	A1	26.01.2006	US	2007/0197749	A1	
				特許請求の範囲, 段落0050			
				EP	1790668	A1	
JP	63-275607	A	14.11.1988	(ファミリーなし)			
JP	63-295609	A	02.12.1988	US	4758641	A	
				EP	279892	A2	
				PT	85207	A	
				AU	7424887	A	
				BR	8703136	A	
				ZA	8704436	A	
				IN	170759	A	
				KR	10-1988-0010002	A	
				CN	1037521	A	
JP	8-188602	A	23.07.1996	US	5624967	A	
				EP	686650	A1	
				JP	2005-21704	A	
JP	2016-530349	A	29.09.2016	US	2016/0152928	A1	
				US	2016/0369209	A1	
				US	2016/0369210	A1	
				US	2019/0249116	A1	
				WO	2015/000969	A2	
				WO	2015/000970	A1	
				WO	2015/000971	A1	
				CA	2915717	A1	
				CA	2915723	A1	
				CA	2916807	A1	
				CN	105358593	A	
				KR	10-2016-0027198	A	
				KR	10-2016-0030243	A	
				KR	10-2016-0030244	A	
				CN	105518038	A	
				CN	105555817	A	
				MX	2015017858	A	
				MX	2015017872	A	
				RU	2016103332	A	
				RU	2016103333	A	
				RU	2016103334	A	
				BR	112015032804	A	
				BR	112015032613	A	
				BR	112015032997	A	
				JP	2016-530350	A	
				JP	2016-530351	A	
JP	2003-261601	A	19.09.2003	US	2004/0110897	A1	
				WO	2003/051415	A1	
JP	2008-531628	A	14.08.2008	US	2009/0134357	A1	
				WO	2006/092272	A2	
				CN	101151237	A	
				ZA	200707214	A	
				BR	PI0607884	A	

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/JP2022/039824

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
				TW 201242580 A	
				TW 200643009 A	
				JP 2012-153717 A	
JP	2017-103217	A	08.06.2017	(ファミリーなし)	
CN	110387013	A	29.10.2019	(ファミリーなし)	
CN	101333260	A	31.12.2008	(ファミリーなし)	