(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 11 月 18 日(18.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/131664 A1

(51) 国際特許分類:
C01D 15/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057992

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 12 日(12.05.2010)

(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 2009-118232 2009 年 5 月 15 日(15.05.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊地　敦 (KIKUCHI Tsutomu) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 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, 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, 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, TH, 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, LR, 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 (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, 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**: HIGH PURITY LITHIUM CARBONATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 高純度炭酸リチウム及びその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a high purity lithium carbonate (A) which is obtained from a crude lithium carbonate (a) and has a Ca content of not more than 5 ppm and an Mg content of not more than 4 ppm. The high purity lithium carbonate can be obtained through a first step in which an aqueous lithium hydrogen carbonate solution is obtained by introducing carbon dioxide into an aqueous slurry that contains the crude lithium carbonate (a), a second step in which the pH of the aqueous lithium hydrogen carbonate solution is adjusted to 8.0 or more by addition of an alkaline compound, and then a chelating agent is added into the resulting solution, and a third step in which the aqueous lithium hydrogen carbonate solution obtained by the second step is heated so as to obtain an aqueous solution containing the lithium carbonate (A), and then the lithium carbonate (A) is obtained by solid-liquid separation.

(57) 要約:　粗製炭酸リチウム（ａ）から得られる高純度の炭酸リチウム（Ａ）であって、Ｃａ含有量が５ｐｐｍ以下であり、かつＭｇ含有量が４ｐｐｍ以下である高純度炭酸リチウムである。該炭酸リチウムは、粗製炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入して炭酸水素リチウム水溶液を得る第一工程、炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加してｐＨを８．０以上に調整した後、キレート剤を添加する第二工程、及び、第二工程により得られた炭酸水素リチウム水溶液を加熱処理して炭酸リチウム（Ａ）を含む水溶液を得た後、固液分離することにより炭酸リチウム（Ａ）を得る第三工程、を経ることにより得ることができる。

WO 2010/131664 A1

明　細　書

発明の名称 ： 高純度炭酸リチウム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粗製炭酸リチウムから得られる高純度炭酸リチウム及びその製造方法に関し、特に、電子材料、電池材料、光学材料等の原料として有用な高純度炭酸リチウム及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 炭酸リチウムは耐熱ガラス、光学ガラス等の配合剤、セラミック材料、携帯電話やノートパソコンのバッテリーに使用されているリチウムイオン二次電池の原料、電解質の材料、半導体レーザー等に使用されるニオブ酸リチウム単結晶やタンタル酸リチウム単結晶等の原料等、様々な用途に用いられている。

[0003] 炭酸リチウムに求められている特性は多様であり、用途により異なる。例えば、炭酸リチウムが上記の電子材料や電池材料、光学材料として用いられる場合は、不純物が多いと電気特性や光特性が低下するため、不純物の少ない高純度なものであることが求められている。具体的には、異種金属やその他の不純物含有量が数ｐｐｍレベル、更には１ｐｐｍ以下の高純度な炭酸リチウムが求められている。

[0004] 従来、このような高純度の炭酸リチウムの製造方法としては、水酸化リチウム水溶液に二酸化炭素を吹き込む方法や、前記水溶液から水酸化リチウムを再結晶化したのち、再溶解した水溶液に二酸化炭素を吹き込む方法、更に前記水溶液を炭酸ナトリウムなどの水溶性炭酸塩と反応させる方法等が知られている。

[0005] しかしながら、これらの方法は、反応が局部的に急速に進行する要素が強いために、生成する炭酸リチウムは微粒子となりやすく、さらにそれらが二次凝集するため、その内部に反応系の不純物を含有することにより純度の低下をきたす欠点がある。また、水酸化リチウムの再結晶を繰り返すことは工

程が長くなり製造コスト増の原因になる。

[0006] これらの方法に対して、急速な局部反応が抑えられた方法が提案され、中でも粗製炭酸リチウムから高純度の炭酸リチウムを製造する方法について、いくつか提案されている。例えば、粗製炭酸リチウムと二酸化炭素とを反応させて得られる重炭酸リチウムを含有する水溶液を精密濾過した後、該重炭酸リチウム水溶液を加熱処理して炭酸リチウムを析出させる方法（特許文献１）、粗製炭酸リチウムと二酸化炭素とを反応させて得られる重炭酸リチウムを含有する水溶液をイオン交換モジュール又はイオン選択性媒質で処理した後、該重炭酸リチウムを含有する水溶液を加熱処理して炭酸リチウムを析出させる方法（特許文献２、特許文献３）、粗製炭酸リチウム水性スラリーに二酸化炭素を導入し、炭酸リチウムと二酸化炭素が溶解した水溶液に水溶性有機溶媒を添加して炭酸リチウムを析出させる方法（特許文献４）等が提案されている。

[0007] しかしながら、上記文献に記載された発明では、原料の粗製炭酸リチウム由来のＮａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等の異種金属やその他の不純物の除去が不十分であったり、工業生産レベルの除去には手間がかかりすぎたりするという問題があった。

[0008] また、上記発明により得られた炭酸リチウムについて、後処理において精製を行う方法が考えられる。例えば特許文献５には、リチウム化合物を酸に溶解し、この溶液に共沈剤を加えた後、アルカリを添加して溶液のｐＨをアルカリ域に移行させ、この沈殿物を濾別することにより高純度のリチウム化合物を得る方法が提案されている。

[0009] しかしながらこの方法では、共沈剤としてインジウム、ビスマス又はランタンを用いており、これらが不純物として残存する恐れがある。さらには、粗製炭酸リチウムから炭酸リチウムを得た後、この方法で高純度の炭酸リチウムを精製したとしても、工程が煩雑になり工業的に不利である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭６２－２５２３１５号公報

特許文献2：特表２００２－５０５２４８号公報

特許文献3：特表２００１－５２５３１３号公報

特許文献4：特開平１１－３１０４１４号公報

特許文献5：特開平４－１９３７１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、前述した従来技術の欠点を解消することにより、高純度の炭酸リチウムを提供することにある。

[0012] 本発明の他の目的は、不純物含有量の多い粗製炭酸リチウムを出発原料として用いても、簡略な方法で高純度の炭酸リチウムを得るための製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、かかる実情に鑑み鋭意検討を行った結果、粗製炭酸リチウムを出発原料として使用し、該粗製炭酸リチウムと二酸化炭素とを水溶媒中で反応させた水溶液を、アルカリ領域のｐＨに調整してキレート処理した後、加熱処理することにより、異種金属やその他の不純物含有量が極めて低減された高純度炭酸リチウムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち本発明によれば、本発明（１）は、粗製炭酸リチウムから得られる高純度炭酸リチウムであって、Ｃａ含有量が５ｐｐｍ以下であり、かつＭｇ含有量が４ｐｐｍ以下である高純度炭酸リチウムを提供するものである。

[0015] また、本発明（２）は、粗製炭酸リチウム（ａ）から高純度炭酸リチウム（Ａ）を製造する方法であって、粗製炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入して炭酸水素リチウム水溶液を得る第一工程、炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加してｐＨを８．０以上に調整した後、キレート剤を添加する第二工程、及び、第二工程により得られた炭酸水素リチウム水溶液を加熱処理して炭酸リチウム（Ａ）を含む水溶液を得た

後、固液分離することにより炭酸リチウム（Ａ）を得る第三工程からなることを特徴とする高純度炭酸リチウムの製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0016] 本発明に係る高純度炭酸リチウムによれば、不純物、特にＣａやＭｇといった異種金属が低減されているので、特に、電子材料、電池材料、光学材料の原料として有用である。また、本発明に係る高純度炭酸リチウムの製造方法によれば、不純物含有量が多い粗製炭酸リチウムを出発原料として用いても、簡略な方法で不純物を低減することができるので、工業的に有利な方法で高純度炭酸リチウムを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

（高純度炭酸リチウム）

本発明における高純度炭酸リチウム（以下、炭酸リチウム（Ａ）とも記載する）は、凝集のない柱状結晶の炭酸リチウム（Ａ）であり、Ｃａ含有量が５ｐｐｍ以下、好ましくは３ｐｐｍ以下、かつＭｇ含有量が４ｐｐｍ以下、好ましくは２ｐｐｍ以下である。

[0018] その他の異種金属としては、例えば、Ｆｅ含有量が１ｐｐｍ以下、Ｓｉ含有量が５ｐｐｍ以下、ＡＩ含有量が３ｐｐｍ以下であることが好ましい。これらの不純物は少なければ少ないほど好ましい。

[0019] また、炭酸リチウム（Ａ）は、純度が９９．９９％以上、さらには９９．９９５％以上であることが好ましい。本発明における純度は差数法により求められるものである。本発明における差数法とは、次式（１）により炭酸リチウムの純度を求める方法である。

炭酸リチウム（％）＝１００－（不純物の総和） ・・・ （１）

[0020] なお、式（１）の不純物の総和とは、炭酸リチウムを乾燥処理および強熱処理することにより減量する不純物（主に水分、有機物等）は含まれない。乾燥処理は炭酸リチウムを１１０℃で２時間乾燥する処理である。強熱処理は、乾燥処理後の炭酸リチウムを５００℃で２時間加熱する処理である。す

なわち、本発明における純度は、乾燥処理および強熱処理に付した炭酸リチウム中の異種金属、硫酸根、ハロゲン元素、金属酸化物等を不純物の総和とし、式（１）により求められるものである。

[0021] さらに、走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）により求められる平均粒径が１～１５０μｍ、さらには２０～１００μｍであることが好ましい。これらの数値を満たすことで、例えば、電子材料や電池材料、光学材料の原料として好適に使用することができる。

[0022] 本発明における炭酸リチウム（Ａ）は、粗製炭酸リチウム（以下、炭酸リチウム（ａ）とも記載する）から得られるものである。本発明において炭酸リチウム（ａ）とは、異種金属やその他の不純物を含有するものであり、如何なる製造方法から得られるものであってもよく、市販品であってもよい。

[0023] 炭酸リチウム（ａ）に含まれる異種金属としては、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等から選ばれる一種又は二種以上の元素が挙げられる。該異種金属の含有量は０．１質量%以上、さらには０．５～１．５質量%であることが好ましい。該異種金属の中でも、特に、Ｃａ含有量は５０ｐｐｍ以上、さらには５０～２００ｐｐｍ、Ｍｇ含有量は２０ｐｐｍ以上、さらには２０～１００ｐｐｍであることが好ましい。

[0024] また、その他の不純物としては、硫酸根、ハロゲン元素、金属酸化物等を含有する。これらの不純物の含有量の合計は０．１～１．５質量%であることが好ましい。

[0025] これらの異種金属、不純物等を含有する本発明における炭酸リチウム（ａ）は、差数法による純度が９８%以上９９．９%未満であることが好ましい。安価な市販品として入手できる炭酸リチウム（ａ）は、通常、これらの物性値を満たす。

[0026] 本発明に係る高純度の炭酸リチウム（Ａ）は、粗製の炭酸リチウム（ａ）から得られるが、本発明においては、炭酸リチウム（ａ）と二酸化炭素とを水溶媒中で反応させて、炭酸水素リチウム水溶液とした後、該水溶液をアル

カリ領域のｐＨに調整してキレート処理したものを加熱分解することによって炭酸リチウム（Ａ）を得ることが好ましい。この過程を踏むことで、不純物が多く、安価な市販品の粗製炭酸リチウムからでも高純度品を得ることが可能となる。

[0027] かかる過程を踏むことにより得られる本発明の炭酸リチウム（Ａ）は、従来にない新規なものであり、高純度品であるため、様々な用途に使用することができる。特に、電子材料、電池材料、光学材料の原料として好適に使用することができる。

[0028] （高純度炭酸リチウムの製造方法）

次に、本発明に係る高純度炭酸リチウムの製造方法について説明する。

本発明における高純度の炭酸リチウム（Ａ）の製造方法は、粗製炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入して炭酸水素リチウム水溶液を得る第一工程と、該炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加してｐＨを８．０以上のアルカリ性領域に調整した後、キレート剤を添加する第二工程と、第二工程により得られた炭酸水素リチウム水溶液を加熱分解して炭酸リチウム（Ａ）を含む水溶液を得た後、固液分離することにより炭酸リチウム（Ａ）を得る第三工程と、からなる。

[0029] （第一工程）

本発明の第一工程は、粗製炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入して、炭酸水素リチウム水溶液を得る工程である。

[0030] 第一工程において使用する炭酸リチウム（ａ）は、異種金属やその他の不純物を含有するものであり、如何なる製造方法から得られるものであってもよく、市販品であってもよい。炭酸リチウム（ａ）の製造方法としては、例えば、リチウム含有かん水を蒸発・濃縮した溶液とソーダ灰との反応により得られるものが挙げられる。

[0031] 炭酸リチウム（ａ）に含まれる異種金属としては、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等から選ばれる一種又は二種以上の元素が挙げられる。該異種金属の含有量は０．１質量％以上

、さらには０．５～１．５質量%であることが好ましい。該異種金属の中でも、特に、Ｃａ含有量は５０ｐｐｍ以上、さらには５０～２００ｐｐｍ、Ｍｇ含有量は２０ｐｐｍ以上、さらには２０～１００ｐｐｍであることが好ましい。

[0032] また、その他の不純物としては、硫酸根、ハロゲン元素、金属酸化物等を含有する。これらの不純物の含有量の合計は０．１～１．５質量%であることが好ましい。

[0033] これらの異種金属、不純物等を含有する本発明における炭酸リチウム（ａ）は、差数法による純度が９８%以上９９．９%未満であることが好ましい。前記した製造方法により得られる炭酸リチウム（ａ）や、安価な市販品として入手できる炭酸リチウム（ａ）は、通常、これらの物性を満たす。

[0034] 第一工程において炭酸リチウム（ａ）を溶解する水は、特に限定されないが、不純物濃度の低いものを使用することが好ましい。例えば、逆浸透膜、限外濾過膜、イオン交換体等を通過させて、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}等のイオン性不純物を除去した純水を用いると、炭酸リチウム（ａ）を溶解する水に由来する不純物の混入を防止することができるため、特に好ましい。逆浸透膜、限外濾過膜又はイオン交換体等に通水される被処理水としては、例えば、工業用水、市水、河川水等の原水を凝集濾過装置及び活性炭等からなる前処理装置で処理し、原水中の懸濁物及び有機物の大半を除去したもの、あるいは、更に、イオン交換体を用いる純粋装置で処理されたもの等が用いられる。

[0035] 第一工程における炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーは、炭酸リチウムの飽和溶解度以上の濃度で水に分散させることによって調整する。炭酸リチウム（ａ）と水は、質量比で２：９８～８：９２、さらには３：９７～７：９３の割合で水性スラリーとすることが好ましい。この割合の水性スラリーとすることで、後述する二酸化炭素との反応により生成する炭酸水素リチウムの水に対する溶解度以上とすることができるため、反応効率が良くなる。

[0036] 第一工程においては、炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入する。この二酸化炭素は、一般的に市販されているものでよい。この二酸化炭素の純度は、９９％以上であることが好ましく、上限は経済性を勘案して決めればよい。

[0037] 二酸化炭素の導入による炭酸リチウム（ａ）との反応は次の反応式（２）

$$Li_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2LiHCO_3 \quad \cdots \quad (2)$$

により行われる。この反応を好適に進めるためには、高速攪拌等、効率的な気液接触設備により行うことが好ましい。

[0038] また、第一工程における反応条件は、より低温、高圧であるほど、炭酸リチウム（ａ）の溶解度が大きいため、溶解速度も速くなる。しかし、より低温下、高圧下で行う場合、装置に工夫を要し、設備的な負荷を考慮すると、経済性を勘案して実用的な条件、例えば常温、大気圧下で行うことが好ましい。具体的には、温度は４０℃以下、さらには３０℃以下、圧力は大気圧以上で反応させることが好ましい。

[0039] 第一工程における二酸化炭素の水性スラリーへの導入量は、炭酸リチウム（ａ）の炭酸水素化への反応系が平衡反応であるため、二酸化炭素の利用効率の点から決定することが好ましい。具体的には、使用する炭酸リチウム（ａ）１モルに対して１～１．５モルの量で導入することが好ましい。

[0040] 以上の条件により第一工程を実施することで、炭酸リチウム（ａ）と二酸化炭素が効率良く反応し、生成する炭酸水素リチウムが安定して水溶液中に存在することができる。

[0041] （第二工程）

本発明の第二工程は、第一工程で得られた炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加して、ｐＨをアルカリ性領域に調整した後、キレート剤を添加する工程である。

[0042] 第二工程においては、第一工程で得られた炭酸水素リチウム水溶液のｐＨをアルカリ性領域に調整するが、調整前の炭酸水素リチウム水溶液は通常、中性付近である。具体的には、ｐＨ７．０～８．０、さらにはｐＨ７．２～

７．８であることが好ましい。このｐＨから、炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加し、アルカリ性領域のｐＨとする。調整後のｐＨ値は、８．０以上、さらには８．０～１２．０であることが好ましい。この範囲であることで、不純物金属元素をキレート化した場合の安定度が良くなる。

[0043] 第二工程において使用するアルカリ性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物が挙げられる。具体的には、アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましく、これらの中、炭酸水素リチウム水溶液を効果的にアルカリ性領域に移行させ、Ｌｉ以外のアルカリ金属の混入を防ぐ点から水酸化リチウムが特に好ましい。

[0044] アルカリ性化合物の添加方法は、炭酸水素リチウム水溶液のｐＨを効率よく調整できる方法であれば、如何なる方法でも良い。例えば、アルカリ性化合物の水溶液を調製し、この水溶液を添加する方法が挙げられる。

[0045] 第二工程においては、アルカリ性領域に調整された炭酸水素リチウム水溶液に、キレート剤を添加することにより、さらに炭酸水素リチウム水溶液中のＮａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等の異種金属を低減させることができる。アルカリ性領域に調整した後にキレート剤を添加することによる精製操作を行う理由は、異種金属のうちＣａ、Ｍｇ、Ｆｅなどの金属が中性領域よりもアルカリ性領域でより安定な金属キレートを形成するためであり、本発明の特徴でもある。

[0046] 第二工程において使用するキレート剤は、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等の異種金属を低減させることのできるものであれば特に制限されない。例えば、アミノカルボン酸系であるエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）またはそのアミン塩、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、シクロヘキサンジアミン四酢酸（ＣｙＤＴＡ）、ホスホン酸系であるヒドロキシエチリデン二ホスホン酸（ＨＥＤＰ）等が挙げられる。これらの中、アミノカルボン酸系のキレート剤が標準的に使用されているため好ましく、さらに具体的には、ＥＤＴＡやＣｙＤＴＡ等が特に好ましい。

[0047] キレート剤の添加量は原料中に含有されている除去すべき不純物の当量以上を目安とし、前記した炭酸リチウム（ａ）に含まれる異種金属の量から決めることが好ましい。

[0048] 第二工程においては、炭酸水素リチウム水溶液を濾過して、不純成分、例えば異種金属の水酸化物などの水不溶分を除去することが好ましい。この濾過は第一工程の後、ｐＨ調整の後、又はキレート剤添加の後のいずれでも可能であるが、キレート剤による精製操作時に不純成分のない方が、精製の効率を上げることができるため、ｐＨ調整の後に行うことが好ましい。

[0049] 濾過方法は、炭酸水素リチウム水溶液中の水不溶分等の不純成分が除去できれば、如何なる方法でも良い。例えば、精密濾過、フィルタープレス、カートリッジフィルター等の方法を例示することができる。

[0050] （第三工程）

本発明の第三工程は、第二工程で得られた炭酸水素リチウム水溶液を加熱処理した後、固液分離することにより高純度炭酸リチウム（炭酸リチウム（Ａ））を得る工程である。

[0051] 加熱処理による炭酸水素リチウムの脱炭酸反応は、次の反応式（３）

$$2LiHCO_3 \rightarrow Li_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad \cdots \quad (3)$$

により行われる。この反応を好適に進めるためには、前記炭酸水素リチウム水溶液を４０℃以上、さらには５０℃以上、特に７０～９５℃で攪拌しながら加熱することが好ましい。この加熱により、前記水溶液中の炭酸水素リチウムの脱炭酸反応が促進される。炭酸水素リチウムの脱炭酸量は高温になるほど多くなるため、炭酸リチウム（Ａ）の収率も良くなる。

[0052] なお、脱炭酸に要する時間は、特に制限されるものではない。即ち、前記水溶液を昇温する場合、上記温度範囲まで昇温しきらない状態でも実質的に脱炭酸して炭酸リチウム（Ａ）が生じるため、脱炭酸に要する時間は適宜定めれば良いからである。また、加熱処理において、攪拌条件やその他の条件を適宜変化させることにより炭酸リチウム（Ａ）の粒子径をコントロールすることができる。

[0053] 第三工程における加熱処理で発生する二酸化炭素は回収し、第一工程の原料の二酸化炭素として再利用することができる。

[0054] 第三工程では、加熱処理終了後、生成した炭酸リチウム（Ａ）を固液分離して、所望により洗浄、乾燥して炭酸リチウム（Ａ）を得る。固液分離は常法により行うことができ、例えば、遠心分離機、フィルタープレス等により固形分を分離して固形物（ケーキ）を得る。この固形物は、通常、５～２０質量%の水分が含まれているが、この水分中には異種金属やその他の不純物が含まれているため、該固形物を清浄な水により洗浄することが好ましい。

[0055] 洗浄には炭酸リチウム（ａ）を溶解する水と同様のものを用いることができる。この洗浄は、固形物中に含まれる水分を置換できる程度でよく、例えば、固形物の重量に対して１～１０倍量の水を、固形物に一回または複数回接触させることにより実施することができる。水と固形物との接触は、固形物中の水分が置換でき、固形物中の炭酸リチウム（Ａ）が流失しない程度で行えばよく、例えば、流水中に固形物を曝す方法、水中に固形物を浸す方法等が挙げられる。

[0056] 乾燥は、外部からの不純物による汚染を防止できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、真空乾燥機、棚段加熱乾燥機等が好適である。この乾燥は、炭酸リチウム（Ａ）が変質しない程度の条件で実施すればよく、温度は１００～１５０℃、時間は１～５時間程度であることが好ましい。

[0057] 固液分離により得られる母液は、第一工程における炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーの調製に循環使用することができる。この母液は、飽和溶解度分の炭酸リチウムを含んでおり、これを回収利用することにより原料収率をより上げることができる。これは、本発明の反応が、原料からの不純物以外に、炭酸リチウムに対する異種塩類を含まないために可能となる。

[0058] 第三工程により得られる炭酸リチウム（Ａ）は、必要に応じて粉砕、分級することにより、一次粒子径が大きく、凝集していない高純度炭酸リチウムを得ることができる。この炭酸リチウム（Ａ）は、従来の炭酸リチウムと比

べて不純物量が著しく少なく、具体的には、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｎｉ及びＳｒ等の異種金属が少なく、特にＣａ含有量が５ｐｐｍ以下であり、Ｍｇ含有量が４ｐｐｍ以下である。また、純度は９９．９９質量%以上であり、粗製炭酸リチウムを出発原料として製造した高純度炭酸リチウムとしては、従来にない物性をもつものである。

[0059] 本発明における高純度炭酸リチウムは電子材料、電池材料、光学材料の原料として好適に用いることができ、またリチウムイオン二次電池の原料、電解質の材料、半導体レーザー等に使用されるニオブ酸リチウム単結晶やタンタル酸リチウム単結晶等の原料としても好適に用いることができる。

実施例

[0060] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されない。

（１）異種金属

ＩＣＰ発光分光分析装置（バリアン社製、ＬｉｂｅｒｔｙＳｅｒｉｅｓ ＩＩ）を用いて、ＩＣＰ発光分光分析法により測定し、異種金属の含有量を求めた。

（２）炭酸リチウムの純度

次式を用いて、差数法により求めた。

炭酸リチウム（%）＝１００－（不純物の総和）

本実施例、比較例における不純物は、表１に記載の異種金属（Ｃａ、Ｆｅ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ａｌ）である。

（３）ｐＨ

ｐＨメーター（（株）堀場製作所製　Ｄ－５１）により測定した。

[0061] 〔実施例１〕

＜第一工程＞

表１で示される不純物を含有する粗製炭酸リチウム（炭酸リチウム（ａ））５０質量部を、純水９５０質量部に添加し、スラリーを調製した。次いで、常圧下、攪拌しながらスラリーが透明になるまで二酸化炭素を導入して、

炭酸水素リチウム水溶液を得た。

＜第二工程＞

この炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物として水酸化リチウム１０質量部を添加して、ｐＨ８．６の炭酸水素リチウム水溶液とした後、減圧濾過により濾過し、得られた濾液にキレート剤としてエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）を０．２質量部添加して、第二工程における炭酸水素リチウム水溶液を得た。

＜第三工程＞

第二工程で得られた炭酸水素リチウム水溶液を、攪拌しながら９５℃まで昇温し、この温度で１時間加熱処理して脱炭酸し、高純度炭酸リチウム（炭酸リチウム（Ａ１））を含むスラリーとした。このスラリーを減圧濾過により固液分離し、固形物と母液を得た。得られた固形物を１２０℃に維持した恒温乾燥器（ヤマト科学株式会社製、風定温高温器ＤＫＮ４０２）で２時間乾燥させ、炭酸リチウム（Ａ１）４１質量部を得た。炭酸リチウム（Ａ１）の分析結果を表１に示す。

[0062] 〔実施例２〕

＜第一工程＞

表１に示される炭酸リチウム（ａ）３３質量部を、実施例１の第三工程の方法で得られた母液９６７質量部（炭酸リチウム溶解量１７質量部）に添加し、スラリーを調製したこと以外は実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

実施例１と同じ方法で行った。なお、水酸化リチウム添加後の炭酸水素リチウム水溶液のｐＨは８．６であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ａ２）は３７質量部であった。炭酸リチウム（Ａ２）の分析結果を表１に示す。

[0063] 〔実施例３〕

＜第一工程＞

実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

アルカリ性化合物として水酸化リチウム１０質量部、キレート剤としてＣｙＤＴＡを０．２質量部添加すること以外は、実施例１と同じ方法で行った。なお、水酸化リチウム添加後の炭酸水素リチウム水溶液のｐＨは８．６であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ａ３）は４０質量部であった。炭酸リチウム（Ａ３）の分析結果を表１に示す。

[0064] 〔実施例４〕

＜第一工程＞

実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

アルカリ性化合物として水酸化リチウム１０質量部、キレート剤としてＥＤＴＡのアミン塩（キレスト株式会社製、キレストＭ－５０）を１質量部添加すること以外は、実施例１と同じ方法で行った。なお、水酸化リチウム添加後の炭酸水素リチウム水溶液のｐＨは８．６であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ａ４）は４０質量部であった。炭酸リチウム（Ａ４）の分析結果を表１に示す。

[0065] 〔比較例１〕

＜第一工程＞

実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

アルカリ性化合物を加えないこと以外は実施例１と同じ方法で行った。なお、炭酸水素リチウム水溶液を濾過する前のｐＨは７．５であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ｂ１）は３２質量

部であった。炭酸リチウム（Ｂ１）の分析結果を表１に示す。

[0066] 〔比較例２〕

＜第一工程＞

実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

アルカリ性化合物及びキレート剤を加えないこと以外は、実施例１と同じ方法で行った。なお、炭酸水素リチウム水溶液を濾過する前のｐＨは７．５であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ｂ２）は３２質量部であった。炭酸リチウム（Ｂ２）の分析結果を表１に示す。

[0067] 〔比較例３〕

＜第一工程＞

実施例１と同じ方法で行った。

＜第二工程＞

キレート剤を加えないこと以外は、実施例１と同じ方法で行った。なお、水酸化リチウム添加後の炭酸水素リチウム水溶液のｐＨは８．６であった。

＜第三工程＞

実施例１と同じ方法で行った。得られた炭酸リチウム（Ｂ３）は４０質量部であった。炭酸リチウム（Ｂ３）の分析結果を表１に示す。

[0068]

[表1]

	炭酸リチウム	異種金属（ppm）					純度（%）	収量（質量部）	収率（%）	アルカリ性化合物	キレート剤	pH
		Ca	Fe	Si	Mg	Al						
原料	（a）	82	3	98	36	8.6	99.88					
実施例1	（A1）	0.3	0.3	3.3	1	0.5	99.999	41	69	水酸化リチウム	EDTA	8.6
実施例2	（A2）	1.3	0.4	2.7	1.2	0.8	99.999	37	89	水酸化リチウム	EDTA	8.6
実施例3	（A3）	1.9	0.5	4.5	1.2	0.5	99.999	40	68	水酸化リチウム	CyDTA	8.6
実施例4	（A4）	0.9	0.4	3.6	1.2	0.6	99.999	40	68	水酸化リチウム	EDTAのアミン塩	8.6
比較例1	（B1）	2.3	0.6	8.6	4.1	3.3	99.998	32	64	無	EDTA	7.5
比較例2	（B2）	112	2.9	18	10	9.1	99.984	32	64	無	無	7.5
比較例3	（B3）	52	0.4	5.1	4.5	0.7	99.993	40	68	水酸化リチウム	無	8.6

[0069] 表１に示す結果から明らかなように、実施例１～４で得られる炭酸リチウムは、比較例１～３で得られる炭酸リチウムと比べて、不純物含有量が低減され、高純度なものであることが判る。

請求の範囲

[請求項1] 粗製炭酸リチウム（ａ）から得られる高純度の炭酸リチウム（Ａ）であって、Ｃａ含有量が５ｐｐｍ以下であり、かつＭｇ含有量が４ｐｐｍ以下である高純度炭酸リチウム。

[請求項2] 純度が９９．９９％以上である請求項１に記載の高純度炭酸リチウム。

[請求項3] 粗製炭酸リチウム（ａ）と二酸化炭素とを水溶媒中で反応させて得られる炭酸水素リチウム水溶液を、アルカリ領域のｐＨに調整してキレート処理した後、加熱分解することにより得られる請求項１に記載の高純度炭酸リチウム。

[請求項4] 粗製炭酸リチウム（ａ）から高純度炭酸リチウム（Ａ）を製造する方法であって、

粗製炭酸リチウム（ａ）を含む水性スラリーに二酸化炭素を導入して炭酸水素リチウム水溶液を得る第一工程、

炭酸水素リチウム水溶液にアルカリ性化合物を添加してｐＨを８．０以上に調整した後、キレート剤を添加する第二工程、及び、

第二工程により得られた炭酸水素リチウム水溶液を加熱処理して炭酸リチウム（Ａ）を含む水溶液を得た後、固液分離することにより炭酸リチウム（Ａ）を得る第三工程、

からなることを特徴とする高純度炭酸リチウムの製造方法。

[請求項5] 第二工程におけるアルカリ性化合物が水酸化リチウムである請求項４に記載の高純度炭酸リチウムの製造方法。

[請求項6] 第二工程におけるキレート剤がエチレンジアミン四酢酸である請求項４又は５のいずれか一項に記載の高純度炭酸リチウムの製造方法。

[請求項7] 第三工程において固液分離により得られる母液を、第一工程における水性スラリーの溶媒として使用する請求項４～６のいずれか一項に記載の高純度炭酸リチウムの製造方法。

[請求項8] 高純度炭酸リチウムのＣａ含有量が５ｐｐｍ以下であり、かつＭｇ

含有量が４ｐｐｍ以下である請求項４～７のいずれか一項に記載の高純度炭酸リチウムの製造方法。

[請求項9] 高純度炭酸リチウムの純度が９９．９９%以上である請求項４～８のいずれか一項に記載の高純度炭酸リチウムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01D15/08(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)
C01D15/08

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 A	JP 2009-57278 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 19 March 2009 (19.03.2009), paragraphs [0061] to [0062], [0073], [0077], [0081], [0085] (Family: none)	1-3 4-9
X A	JP 2009-46390 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0081], [0084], [0087], [0091], [0094], [0096] (Family: none)	1-3 4-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 July, 2010 (15.07.10)	27 July, 2010 (27.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057992

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-196606 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), paragraphs [0080], [0083], [0086], [0090], [0093], [0095] (Family: none)	1-3 4-9
A	JP 2004-196607 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), paragraphs [0060] to [0061], [0072], [0076], [0080], [0084] (Family: none)	1-9
A	JP 11-31041 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 November 1999 (09.11.1999), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2002-505248 A (BASF AG.), 19 February 2002 (19.02.2002), entire text & US 6592832 B1 & WO 1999/044941 A1 & DE 19809420 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057992

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:

Since the invention in claim 1 are described in JP 2009-57278 A, JP 2009-46390 A, JP 2004-196606 A and JP 2004-196607 A, the invention is not novel and does not have a special technical matter. Consequently, the invention in claims 1 - 3 among the inventions in claims 1 - 9 is relevant to main invention, and therefore, two or more inventions are involved in this international application.

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７９９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01D15/08(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.　C01D15/08

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 A	JP 2009-57278 A (日本化学工業株式会社) 2009.03.19, 【００６１】～【００６２】、【００７３】、【００７７】、【００８１】、【００８５】(ファミリーなし)	１－３ ４－９
X A	JP 2009-46390 A (日本化学工業株式会社) 2009.03.05, 【００８１】、【００８４】、【００８７】、【００９１】、【００９４】、【００９６】(ファミリーなし)	１－３ ４－９

☑　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。

＊　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 １５．０７．２０１０	国際調査報告の発送日 ２７．０７．２０１０
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）　４Ｇ　９２６６ 廣野　知子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
X A	JP 2004-196606 A（日本化学工業株式会社）2004.07.15,【００８０】、【００８３】、【００８６】、【００９０】、【００９３】、【００９５】（ファミリーなし）	１－３ ４－９
A	JP 2004-196607 A（日本化学工業株式会社）2004.07.15,【００６０】～【００６１】、【００７２】、【００７６】、【００８０】、【００８４】（ファミリーなし）	１－９
A	JP 11-31041 A（三井化学株式会社）1999.11.09, 全文（ファミリーなし）	１－９
A	JP 2002-505248 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）2002.02.19, 全文 & US 6592832 B1 & WO 1999/044941 A1 & DE 19809420 A	１－９

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７９９２

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。

請求項１に係る発明は、JP 2009-57278 A 、JP 2009-46390 A、JP 2004-196606 A 、JP 2004-196607 A に記載されており、新規性がなく、特別な技術的事項を有なさい。したがって、請求項１－９に係る発明のうち、請求項１－３に係る発明が主発明であるから、この国際出願に二以上の発明がある。

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。