

(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12月7日(07.12.2023)



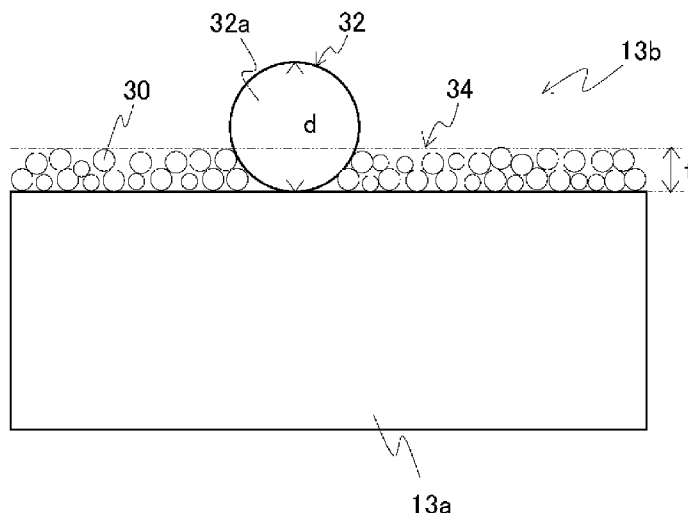
(10) 国際公開番号

WO 2023/234093 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 10/0566 (2010.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 10/0587 (2010.01) *H01M 50/46* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) *H01M 50/463* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018899
- (22) 国際出願日: 2023年5月22日(22.05.2023)
- (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 2022-088617 2022年5月31日(31.05.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP];
- 〒5708511 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福田 創太 (FUKUDA Sota). 笠松 真治 (KASAMATSU Shinji).
- (74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12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, 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,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery in which liquid permeability is improved and electrode plate deformation is suppressed. A non-aqueous electrolyte secondary battery according to one aspect of the present disclosure comprises an electrode body formed by winding a positive electrode and a negative electrode such that a separator is interposed therebetween; an electrolytic solution; and an outer can for accommodating the electrode body and the electrolytic solution. The separator has a base material layer and a filler layer formed at least on one surface of the base material layer. The filler layer contains inorganic particles and resin particles having a larger average particle diameter than the inorganic particles, and has protruding parts formed from the resin particles. The protruding parts protrude from the inorganic particle layer that is formed of the inorganic particle layer excluding the protruding parts of the filler layer.



WO 2023/234093 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, 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))

When the surface of the filler layer is observed by a scanning electron microscope, 10-35 resin particles forming the protruding parts are detected in a range of 100 μm \times 100 μm .

(57) 要約 : 極板変形を抑制しつつ、液浸透性が向上した非水電解質二次電池を提供する。本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する外装缶とを備え、セパレータは、基材層と、基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、フィラー層は、無機粒子と、無機粒子よりも平均粒径が大きい樹脂粒子とを含み、且つ、前記樹脂粒子によって形成された凸部を有し、凸部は、フィラー層のうち凸部を除く無機粒子層によって形成された無機粒子層から突出し、走査電子顕微鏡でフィラー層の表面を観察した場合に、100 μm \times 100 μm の領域に、凸部を形成する樹脂粒子が10個~35個検出される。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質二次電池が広く利用されている。非水電解質二次電池では、電解液を介して1対の極板（正極及び負極）の間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う。電極体において、正極及び負極はセパレータを挟んで対向しており、セパレータは、正極と負極を相互に隔離している。セパレータは、多孔質のポリオレフィン等からなる基材層の表面に、耐熱性向上を目的としたフィラー層を有する場合がある。

[0003] 特許文献1には、パウチ型の二次電池において、負極に対向するフィラー層に粒径の異なる2つのポリマーを含有させ、フィラー層の表面を不均一にする技術が開示されている。パウチ型の二次電池は柔軟性を有し、充放電における電極体の膨張収縮によって、変形する場合がある。特許文献1には、フィラー層の表面を不均一にすることで空隙が生じ、この空隙が充電時の負極の膨張を吸収することで、電極体の厚みの増加を抑制できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-501453号公報

発明の概要

[0005] ところで、電極体が金属製の外装体に收容された非水電解質二次電池では、充放電サイクルに伴って電極体が膨張した時に、外装体から電極体に圧力が加わり、極板が屈曲する極板変形が発生する場合がある。極板変形は、内部短絡の一因となりうるため、極板変形の抑制は重要な課題である。また、

セパレータは電解液を保持する機能を有し、二次電池の生産性向上の観点から、液浸透性の向上が求められる。特許文献1に開示された技術は、極板変形の抑制及び液浸透性の向上については検討しておらず、未だ改良の余地がある。

[0006] 本開示の目的は、極板変形を抑制しつつ、液浸透性が向上した非水電解質二次電池を提供することである。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、電極体及び電解液を収容する外装缶とを備え、セパレータは、基材層と、基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、フィラー層は、無機粒子と、無機粒子よりも平均粒径が大きい樹脂粒子とを含み、凸部は、フィラー層のうち凸部を除く無機粒子によって形成された無機粒子層から突出し、走査電子顕微鏡でフィラー層の表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、凸部を形成する樹脂粒子が10個～35個検出されることを特徴とする。

[0008] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、極板変形を抑制しつつ、液浸透性を向上させることができる。これにより、非水電解質二次電池の安全性及び生産性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の縦方向断面図である。

[図2]実施形態の一例であるセパレータの断面図である。

[図3]極板の変形の評価方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、電極体が円筒形の外装缶に収容された円筒形の二次電池を例示するが、外装缶は円筒形に限定されず、例えば、角形、コイン形等であってもよい。なお、以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本開示の理解を容易にするための例示であって、非水電解質二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる

。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0011] 図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池10の縦方向断面図である。図1に示す円筒形の二次電池10は、電極体14及び電解液（図示せず）が外装缶15に收容されている。なお、以下では、説明の便宜上、外装缶15の軸方向に沿った方向を「縦方向又は上下方向」とし、封口体16側を「上」、外装缶15の底部側を「下」として説明する。

[0012] 電解液の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は2種以上を混合して用いることができる。2種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジエチルカーボネート（DEC）等を用いることができる。エステル類として、酢酸メチル（MA）及びプロピオン酸メチル（MP）等の炭酸エステルを用いることが好ましい。非水溶媒は、これら溶媒の水素原子の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。ハロゲン置換体として、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）及びフルオロプロピオン酸メチル（FMP）等を用いることが好ましい。電解液の電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば0.5モル／リットル～2.0モル／リットルである。

[0013] 電極体14は、帯状の正極11及び帯状の負極12がセパレータ13を介して巻回された巻回型の構造を有する。正極11、負極12、及びセパレー

タ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。電極体14において、正極11、負極12、及びセパレータ13は、例えば、10回から30回巻回される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極12は、正極11よりも長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。セパレータ13は、正極11及び負極12よりも一回り大きな寸法で形成され、正極11を挟むように2枚配置される。正極11の長手方向略中央には溶接等により正極リード19が接続され、負極12の巻内側端部には溶接等により負極リード20が接続される。

[0014] 電極体14の上下には、絶縁板17、18がそれぞれ配置されている。図1に示す例では、正極リード19は、絶縁板17の貫通孔を通して封口体16側に延び、封口体16のフィルタ22の下面に溶接等で接続される。二次電池10では、フィルタ22と電氣的に接続された封口体16の天板であるキャップ26が正極端子となる。他方、負極リード20は、絶縁板18の貫通孔を通して外装缶15の底部側に延び、外装缶15の底部内面に溶接等で接続される。二次電池10では、外装缶15が負極端子となる。なお、負極リード20が巻外側端部に設置されている場合は、負極リード20は絶縁板18の外側を通して、外装缶15の底部側に延び、外装缶15の底部内面に溶接される。

[0015] 外装缶15は、上述の通り、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器である。外装缶15と封口体16の間にはガスケット27が設けられ、電池内部の密閉性及び外装缶15と封口体16の絶縁性が確保される。外装缶15には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体16を支持する溝入部21が形成されている。溝入部21は、外装缶15の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体16を支持する。封口体16は、溝入部21と、封口体16に対して加締められた外装缶15の開口端部とにより、外装缶15の上部に固定される。

[0016] 封口体16は、電極体14側から順に、フィルタ22、下弁体23、絶縁

部材 24、上弁体 25、及びキャップ 26 が積層された構造を有する。封口体 16 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 23 と上弁体 25 は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 24 が介在する。電池に異常が発生して内圧が上昇すると、下弁体 23 が上弁体 25 をキャップ 26 側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体 23 と上弁体 25 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 の開口部 26 a からガスが排出される。

[0017] 以下、電極体 14 を構成する正極 11、負極 12、及びセパレータ 13 について、特にセパレータ 13 について詳述する。

[0018] [正極]

正極 11 は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体の厚みは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ である。

[0019] 正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極合剤層の厚みは、例えば、正極集電体の片側で $10\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ である。正極合剤層は、例えば、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含む。正極は、例えば、正極集電体の両面に正極活物質、導電剤、結着剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0020] 正極合剤層に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni 等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属複合酸化物が例示できる。リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、

2. $0 \leq z \leq 2.3$) である。これらは、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0021] 非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物としては、 Li_xNiO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ (MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$) 等が例示できる。リチウムニッケル複合酸化物は、Niの含有率が高いほど、高容量になる。

[0022] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを有する。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極集電体の厚みは、例えば、 $5 \mu m \sim 30 \mu m$ である。

[0025] 負極合剤層は、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極合剤層の厚みは、例えば、負極集電体の片側で $10 \mu m \sim 150 \mu m$ である。負極合剤層は、例えば、負極活物質、及び結着剤を含む。負極は、例えば、負極集電体の両面に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0026] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。

[0027] 負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi含有化合物、又は $Li_{2y}SiO_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0028] Si含有化合物は電池の充放電による膨張収縮の割合が大きいので、負極12がSi含有化合物を含む場合は、極板変形が生じやすい。そのため、負極12がSi含有化合物を含む場合には、後述するセパレータ13の効果が顕著である。

[0029] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩(PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] [セパレータ]

セパレータ13は、正極11及び負極12を相互に隔離し、正極11と負極12とが接触して短絡が発生するのを抑制している。図2は、実施形態の一例であるセパレータ13の断面図である。図2に示す例においては、セパレータ13の上側には正極11が配置され、下側には負極12が配置される。

[0031] 図2に示すように、セパレータ13は、基材層13aと、基材層13aの少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層13bとを有する。本実施形

態においては、フィラー層13bが正極11に対向し、基材層13aが負極12に対向する。なお、この例に限定されず、フィラー層13bが負極12に対向し、基材層13aが正極11に対向してもよい。また、セパレータ13は、基材層13aの両面にフィラー層13bを有してもよい。

[0032] 基材層13aとしては、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔質シートが用いられる。多孔質シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布などが挙げられる。基材層13aの材質は、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンと α オレフィンとの共重合体等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、セルロース、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などが例示できる。基材層13aは、単層構造であってもよく、複層構造であってもよい。基材層13aの厚みは、好ましくは $3\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ である。

[0033] フィラー層13bは、無機粒子30と、無機粒子30よりも平均粒径が大きい樹脂粒子32とを含む。また、フィラー層13bは、樹脂粒子32によって形成された凸部32aを有し、凸部32aは、フィラー層13bのうち無機粒子30によってされた無機粒子層34から突出している。無機粒子層34は、無機粒子30が集合して形成された層であり、フィラー層13bのうち凸部32aを除く領域に形成されている。図2において、無機粒子30は、セパレータ13の厚み方向に略2段で積層されているが、この例に限定されず、無機粒子30は、セパレータ13の厚み方向に1段のみ存在してもよいし、2段以上で積層されていてもよい。

[0034] 図2に示すように、セパレータ13の厚み方向における樹脂粒子32の粒径dは、無機粒子層34の厚みtよりも大きい。これにより、凸部32aを形成する樹脂粒子32の上部が無機粒子層34から突出する。樹脂粒子32は、基材層13aに接触していてもよい。樹脂粒子32の断面は、円形状であってもよく、楕円形状であってもよい。

[0035] 樹脂粒子32の平均粒径(D50)は、無機粒子層34の厚みtよりも1

μm ～ $10\mu\text{m}$ 大きいことが好ましい。樹脂粒子32のD50と無機粒子層34の厚み t との差がこの範囲であれば、セパレータ13による極板変形抑制の効果及び液浸透性向上の効果がより顕著となる。無機粒子30のD50は、例えば、 $0.3\mu\text{m}$ ～ $0.8\mu\text{m}$ である。本明細書において、平均粒径(D50)は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。無機粒子の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック・ベル社製、MT300011)を用い、水を分散媒として測定できる。

[0036] 走査電子顕微鏡(SEM、例えば日立ハイテック社製のSU8220)でフィラー層13bの表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、凸部32aを形成する樹脂粒子32が10個～35個検出される。これにより、二次電池10を充放電した際の正極11及び負極12の膨張収縮によって生じる内部応力を緩和することができるので、極板変形を抑制することができる。ここで、極板変形とは、1対の極板(正極11及び負極12)の内の少なくとも一方が屈曲することをいう。

[0037] 検出される凸部32aを形成する樹脂粒子の個数が10個よりも少ないと、極板変形を抑制する効果が十分に発現しない。また、検出される凸部32aを形成する樹脂粒子32の個数が35個よりも多いと、液浸透性が十分に向上しない。

[0038] 凸部32aは、例えば、フィラー層13bの表面を1000倍に拡大して行うSEM観察により検出できる程度の大きさを有していればよい。フィラー層13bの表面のうち $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域を観察し、凸部32aを形成する樹脂粒子32の個数を数える。異なる3つの領域について観察を行い、各々で検出された個数の平均値を凸部32aを形成する樹脂粒子32の所定面積($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)当たりの個数とする。

[0039] 樹脂粒子32の材質としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルのようなエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステルからなるアクリル樹脂、アクリロニ

トリルのようなシアノ基含有エチレン性不飽和単量体からなる樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のようなエチレン性不飽和カルボン酸及びその塩からなる樹脂等が挙げられる。

[0040] 樹脂粒子32は、正極11との接着性を有し、二次電池10においては、樹脂粒子32は、正極に接着していることが好ましい。樹脂粒子32が正極11に接着することで、充放電によって電極体14が膨張した時に、電極体14の内部応力を抑制する効果がより顕著となる。樹脂粒子32は、例えば、電解液を保持した際に、正極11に対する接着性が発現する。

[0041] 無機粒子30としては、例えば、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子、金属炭化物粒子等が挙げられる。金属酸化物粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等が挙げられる。金属窒化物粒子としては、例えば、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等が挙げられる。金属フッ化物粒子としては、例えば、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等が挙げられる。金属炭化物粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。また、無機粒子30は、ゼオライト ($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、Mは金属元素、nはMの価数、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$) 等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) 等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$) 等の鈹物等でもよい。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] フィラー層13bは、さらにバインダーを含んでもよい。バインダーは、フィラーとしての無機粒子30及び樹脂粒子32について、個々のフィラー同士、及び、フィラーと基材層とを接着する機能を有する。バインダーは高分子材料であることが好ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系樹脂、ポリイミ

ド系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）等が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] フィラー層13bにおいて、無機粒子30の含有量を100質量部とした場合に、樹脂粒子32の含有量は、例えば、1質量部～10質量部であり、バインダーの含有量は、例えば、1質量部～10質量部である。

実施例

[0044] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0045] <実施例>

[正極の作製]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるアルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウムを用いた。100質量部の正極活物質と、1質量部のアセチレンブラック（AB）と、0.9質量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、当該正極合剤スラリーを厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延し、所定の極板サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極の長手方向の略中央部に、合剤層が存在せず集電体表面が露出した正極露出部を設け、アルミニウム製の正極リードを正極露出部に溶接した。

[0046] [負極の作製]

95質量部の黒鉛と、5質量部のSi酸化物（SiO）と、1質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、1質量部のスチレン-ブタジエンゴム（SBR）とを混合し、水を適量加えて、負極合剤スラリーを調製した。次に、当該負極合剤スラリーを厚み $8\mu\text{m}$ の銅箔からなる

帯状の負極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延し、所定の極板サイズに切断して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。負極の巻内側端部に、合剤層が存在せず集電体表面が露出した負極露出部を設け、ニッケル製の負極リードを負極露出部に溶接した。

[0047] [セパレータの作製]

基材層として、厚み $12\mu\text{m}$ のポリエチレン製の多孔質基材を用いた。平均粒径(D50)が $0.7\mu\text{m}$ の無機粒子としてのアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)粒子と、D50が $4\mu\text{m}$ の樹脂粒子としてのアクリル樹脂粒子と、アクリル酸エステル系バインダーエマルジョンとを、100:2:3の固形分質量比で混合した後、固形分濃度が10質量%となるように水を適量加えて分散液を調製した。この分散液を、基材層としての多孔質基材の表面の全域にマイクログラビアコータを用いて塗布した。その後、 50°C のオーブンで4時間加熱して塗膜を乾燥させ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からによって形成された厚み $3\mu\text{m}$ の無機粒子層の表面からアクリル樹脂粒子が突出した凸部を有するフィラー層を形成した。走査電子顕微鏡(株式会社日立ハイテク製、SU8220)を用いた観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)当たりの個数は、10個であった。

[0048] [電解液の調製]

エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒100質量部に、ビニレンカーボネート(VC)を5質量部添加し、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1.5モル/リットルの濃度で溶解することにより、電解液を調製した。

[0049] [二次電池の作製]

セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。このとき、セパレータのフィラー層が正極に対向するようにした。上記電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を外装缶内に収容した。負極リードを有底円筒形状の外装缶の底部に溶接し、正極リードを封口体にそれぞれ溶接した。外装缶内に電解液を注入した後、ガスケットを介し

て封口体により外装缶の開口部を封止し、60℃の恒温槽に15時間静置して非水電解質二次電池を作製した。作製した二次電池の容量は、4600mAhであった。

[0050] [液浸透性の評価]

上記の二次電池の作製における外装缶内に電解液を注入する際に、液浸透性の評価を行った。電解液を電池の開口部より注入してから、電極体の上部に残る電解液が、電極体へ浸透し、目視で消失するまでの時間を計測し、この時間を液浸透性の指標とした。

[0051] [極板変形の評価]

上記二次電池を、1380mA(0.3It)の定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで充電を行った後、4.2Vの定電圧で電流が92mA(0.02It)になるまで充電を行った。その後、4600mA(1.0It)の定電流で、電池電圧が2.7Vになるまで放電を行った。この充放電サイクルを、各サイクルの間に20分間の休止時間を挿入しつつ、500サイクル行った。500サイクル後の非水電解質二次電池を、1380mA(0.3It)の定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、4.2Vの定電圧で電流が92mA(0.02It)になるまで充電を行って充電状態とした。この充電状態の非水電解質二次電池を、X線CT装置(島津製作所社製、SMX-225CT FPD HR)を用いて電極体の巻回中心近傍の断面観察を行った。図3に示すように、角度 θ が150°以下となる極板(正極及び負極の少なくとも一方)の変形(屈曲)が確認された場合に極板変形有りと判定して極板変形を評価した。

[0052] <実施例2>

セパレータの作製において、 α -Al₂O₃粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を3質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積(100 μ m \times 100 μ m)当たりの個数は、18個であった。

[0053] <実施例3>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を6質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、35個であった。

[0054] <実施例4>

セパレータの作製において、D50が $4\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子に代えてD50が $6\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を5質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、25個であった。

[0055] <比較例1>

セパレータの作製において、D50が $4\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子に代えてD50が $6\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を3質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、5個であった。

[0056] <比較例2>

セパレータの作製において、D50が $4\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子に代えてD50が $1\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を2質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、8個であった。

[0057] <比較例3>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率を10質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、46個であった。

[0058] 実施例及び比較例に係る二次電池の評価結果を表1に記載する。液浸透性は、標準となるセパレータを使用した場合の時間を100とした相対値で示す。また、表1には、アクリル樹脂粒子のD50、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するアクリル樹脂粒子の混合比率、及び、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数を併せて記載する。

[0059] [表1]

	樹脂粒子		凸部を形成する樹脂粒子の個数 [個]	注液性	極板変形
	D50 [μm]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100質量部 に対する混合比率 [質量部]			
実施例1	4	2	10	94	無し
実施例2	4	3	18	92	無し
実施例3	4	6	35	93	無し
実施例4	6	5	25	92	無し
比較例1	6	3	5	95	有り
比較例2	1	2	8	100	有り
比較例3	4	10	46	105	無し

[0060] 実施例の二次電池は、極板変形が確認されず、液浸透性も良好である。一方、比較例1及び2の二次電池は極板変形が確認され、比較例3の二次電池は液浸透性が悪い。よって、凸部を形成する樹脂粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数が10個～35個となるように、フィラー層が樹脂粒子を含むことで、極板変形を抑制しつつ、液浸透性が向上することがわかる。

[0061] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成1：

正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、前記電極体及び前記電解液を収容する外装缶とを備える非水電解質二次電池であ

って、

前記セパレータは、基材層と、前記基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、

前記フィラー層は、無機粒子と、前記無機粒子よりも粒径が大きい樹脂粒子とを含み、且つ、樹脂粒子によって形成された凸部を有し、

凸部は、前記フィラー層のうち凸部を除く前記無機粒子によって形成された無機粒子層から突出し、

走査電子顕微鏡で前記フィラー層の表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、前記凸部を形成する前記樹脂粒子が10個～35個検出される、非水電解質二次電池。

構成2：

前記樹脂粒子の平均粒径は、前記無機粒子層の厚みよりも $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 大きい、構成1に記載の非水電解質二次電池。

構成3：

前記無機粒子は、前記基材層に接触している、構成1又は2に記載の非水電解質二次電池。

構成4：

前記樹脂粒子は、前記正極に接着している、構成1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

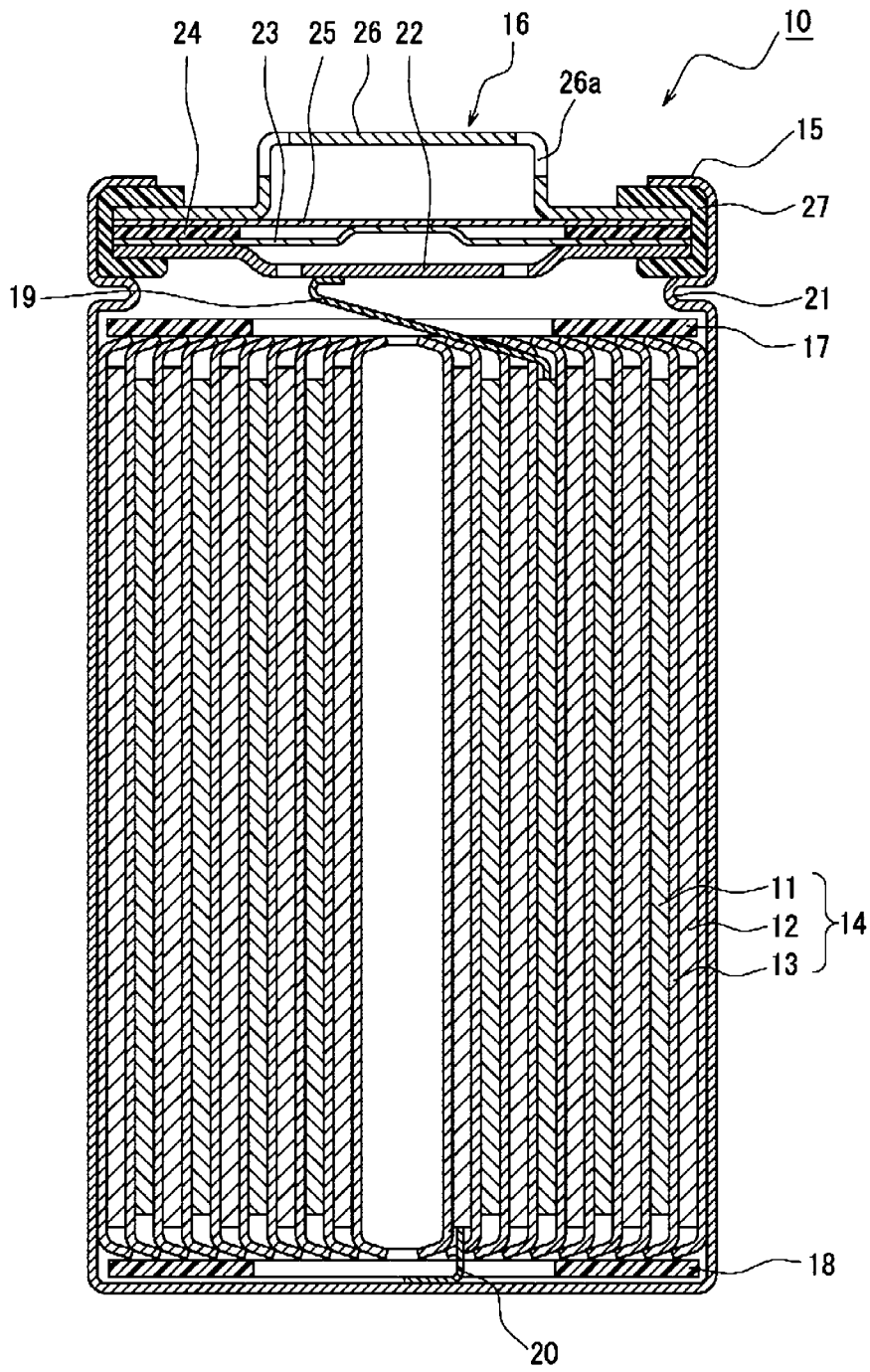
符号の説明

- [0062] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、13a 基材層、13b フィラー層、14 電極体、15 外装缶、16 封口体、17、18 絶縁板、19 正極リード、20 負極リード、21 溝入部、22 フィルタ、23 下弁体、24 絶縁部材、25 上弁体、26 キャップ、26a 開口部、27 ガスケット、30 無機粒子、32 樹脂粒子、34 無機粒子層

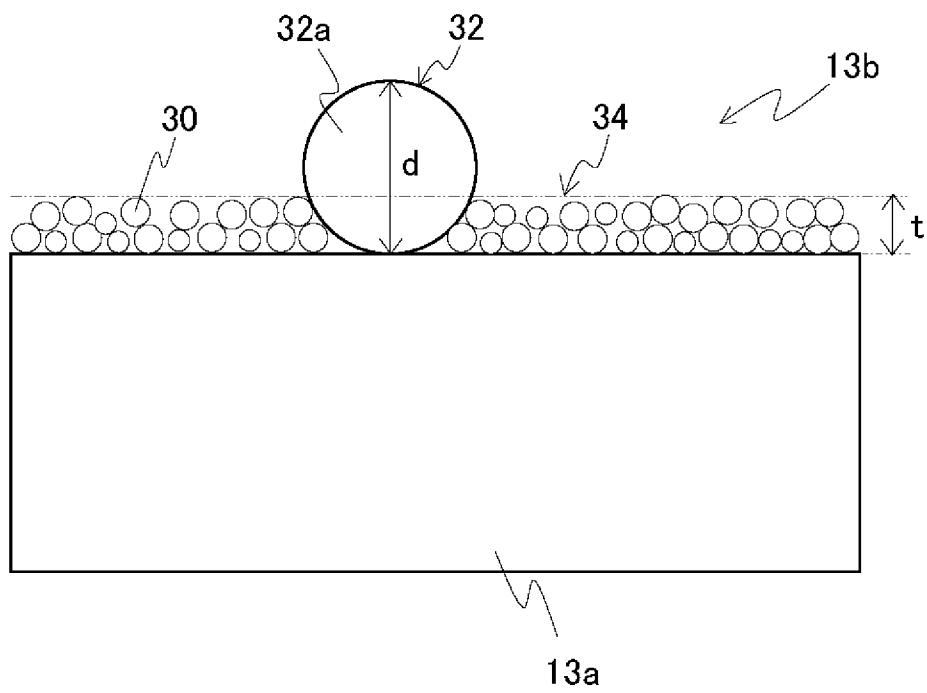
請求の範囲

- [請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電解液と、前記電極体及び前記電解液を収容する外装缶とを備える非水電解質二次電池であって、
- 前記セパレータは、基材層と、前記基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、
- 前記フィラー層は、無機粒子と、前記無機粒子よりも平均粒径が大きい樹脂粒子とを含み、且つ、前記樹脂粒子によって形成された凸部を有し、
- 前記凸部は、前記フィラー層のうち前記凸部を除く前記無機粒子によって形成された無機粒子層から突出し、
- 走査電子顕微鏡で前記フィラー層の表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域に、前記凸部を形成する前記樹脂粒子が10個～35個検出される、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記樹脂粒子の平均粒径は、前記無機粒子層の厚みよりも $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 大きい、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記無機粒子は、前記基材層に接触している、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記樹脂粒子は、前記正極に接着している、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

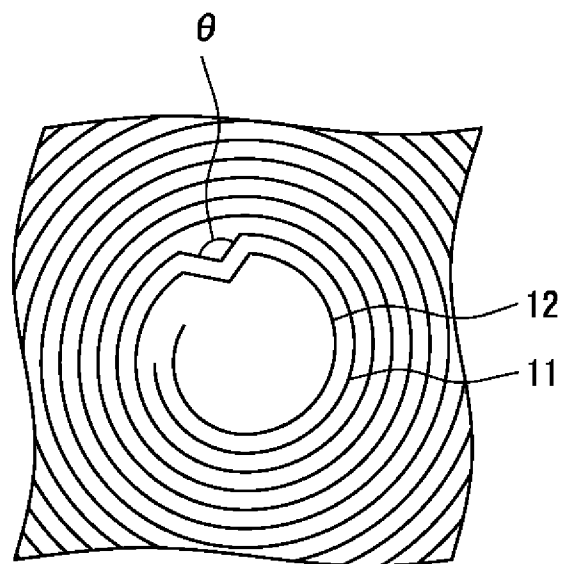
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>H01M 50/446</i>(2021.01)i; <i>H01M 10/0566</i>(2010.01)i; <i>H01M 10/0587</i>(2010.01)i; <i>H01M 50/434</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/443</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/451</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/46</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/463</i>(2021.01)i FI: H01M50/446; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443 B; H01M50/443 E; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463 A</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/446; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2021/161842 A1 (ZEON CORP.) 19 August 2021 (2021-08-19)	1-4
A	JP 2022-64377 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 April 2022 (2022-04-26)	1-4
A	WO 2014/083988 A1 (TEIJIN LTD.) 05 June 2014 (2014-06-05)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 31 July 2023		Date of mailing of the international search report 08 August 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/018899

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/161842 A1	19 August 2021	US 2023/0079279 A1 EP 4106046 A1 CN 115023854 A KR 10-2022-0140491 A	
JP 2022-64377 A	26 April 2022	(Family: none)	
WO 2014/083988 A1	05 June 2014	US 2015/0263325 A1 CN 104838519 A KR 10-2015-0091471 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/446(2021.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i FI: H01M50/446; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443 B; H01M50/443 E; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463 A</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M50/446; H01M10/0566; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463</p> <p>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</p> <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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/161842 A1（日本ゼオン株式会社）19.08.2021（2021-08-19）</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-64377 A（東レ株式会社）26.04.2022（2022-04-26）</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014/083988 A1（帝人株式会社）05.06.2014（2014-06-05）</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			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 2021/161842 A1（日本ゼオン株式会社）19.08.2021（2021-08-19）	1-4	A	JP 2022-64377 A（東レ株式会社）26.04.2022（2022-04-26）	1-4	A	WO 2014/083988 A1（帝人株式会社）05.06.2014（2014-06-05）	1-4
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 2021/161842 A1（日本ゼオン株式会社）19.08.2021（2021-08-19）	1-4												
A	JP 2022-64377 A（東レ株式会社）26.04.2022（2022-04-26）	1-4												
A	WO 2014/083988 A1（帝人株式会社）05.06.2014（2014-06-05）	1-4												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>31.07.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.08.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福井 晃三 4X 1192</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

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/JP2023/018899

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/161842	A1	19.08.2021	US	2023/0079279	A1	
				EP	4106046	A1	
				CN	115023854	A	
				KR	10-2022-0140491	A	
JP	2022-64377	A	26.04.2022	(ファミリーなし)			
WO	2014/083988	A1	05.06.2014	US	2015/0263325	A1	
				CN	104838519	A	
				KR	10-2015-0091471	A	