(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
2024年2月22日(22.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/038693 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/024782

(22) 国際出願日： 2023年7月4日(04.07.2023)

(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 2022-131247 2022年8月19日(19.08.2022) JP

(71) 出願人：パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者：古 味 慧 (**KOMI Satoshi**). 奥 野 幸穂(**OKUNO Yukiho**).

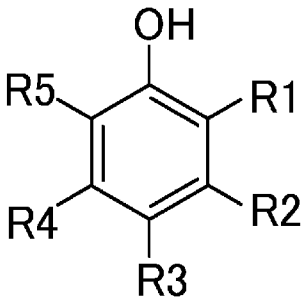
(74) 代理人：弁理士法人河崎特許事務所(**KAWASAKI & PARTNERS**)；〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE SLURRY FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称：リチウムイオン二次電池用の負極スラリー、リチウムイオン二次電池用の負極、およびリチウムイオン二次電池



(1)

(57) **Abstract:** A negative electrode slurry according to the present disclosure contains a negative electrode active material, a thickening agent, an antiseptic component and a solvent. The thickening agent contains a carboxymethyl cellulose salt. The solvent contains water. The antiseptic component contains a compound represented by formula (1). (In the formula, each one of R1 to R5 moieties independently represents a hydrogen atom or an alkoxy group; the total number of carbon atoms contained in the R1 to R5 moieties is 3 or less; at least two moieties among the R1 to R5 moieties are hydrogen atoms; and at least one moiety among the R1 to R5 moieties is an alkoxy group.)

(57) 要約：開示される負極スラリーは、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒とを含む。増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。溶媒は、水を含む。防腐成分は、以下の式（１）で表される化合物を含む。（Ｒ１～Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。Ｒ１～Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。Ｒ１～Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。Ｒ１～Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

WO 2024/038693 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用の負極スラリー、リチウムイオン二次電池用の負極、およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、リチウムイオン二次電池用の負極スラリー、リチウムイオン二次電池用の負極、およびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池用の負極は、通常、負極の材料を含むスラリー（負極スラリー）を用いて形成される。従来から、負極スラリーに関して様々な提案がなされている。

[0003] 特許文献１（特開平０５－０７４４６１号公報）は、水溶性増粘剤としてカルボキシメチルセルロースなどを用いることを開示している。

[0004] 特許文献２（特開２０２２－００２１６６号公報）は、「正極、負極、及びセパレータを含む電極体と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池の製造方法であって、前記負極の製造工程は、負極活物質と、カルボキシメチルセルロース及びその塩の少なくとも一方と、アルカノールアミンと、水とを含む負極合剤スラリーを調製する工程と、負極芯体の少なくとも一方の面に前記負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮して負極合剤層を形成する工程と、を含む、非水電解質二次電池の製造方法。」を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平０５－０７４４６１号公報

特許文献2：特開２０２２－００２１６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

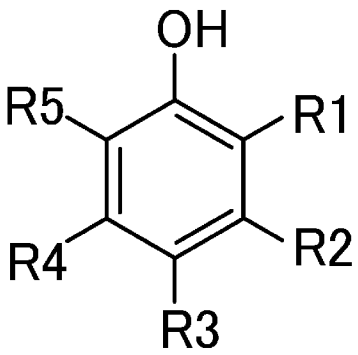
[0006] 負極スラリーの粘度が低下すると、スラリーに分散されている負極活物質が沈降する。そのため、負極スラリーの粘度の低下は、負極およびそれを用いる電池の特性の低下、ならびに電池の製造歩留まりの低下をもたらす。また、負極スラリーの粘度の低下は、負極スラリーの貯蔵性を悪くし、製造コストを増大させる。

[0007] このような状況において、本開示の目的の１つは、粘度の経時的な低下を抑制できる、リチウムイオン二次電池用の負極スラリーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一局面は、負極スラリーに関する。当該負極スラリーは、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒とを含むリチウムイオン二次電池用の負極スラリーであって、前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、前記溶媒は、水を含み、前記防腐成分は、以下の式（１）で表される化合物を含む。

[0009] [化1]



(1)

（前記Ｒ１～前記Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。前記Ｒ１～前記Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

[0010] 本開示の他の一局面は、負極に関する。当該負極は、リチウムイオン二次電池用の負極であって、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分とを含有する負

極合剤層を含み、前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、前記防腐成分は、上記の式（１）で表される化合物を含む。

[0011] 本開示の他の一局面は、本開示に係る負極を含むリチウムイオン二次電池に関する。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、粘度の経時的な低下を抑制できる負極スラリーが得られる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]実験例１の結果を示すグラフである。

[図3]実験例２の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下では、本開示に係る実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示に係る発明を実施できる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。この明細書において、「数値Ａ～数値Ｂ」という記載は、数値Ａおよび数値Ｂを含み、「数値Ａ以上で数値Ｂ以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。

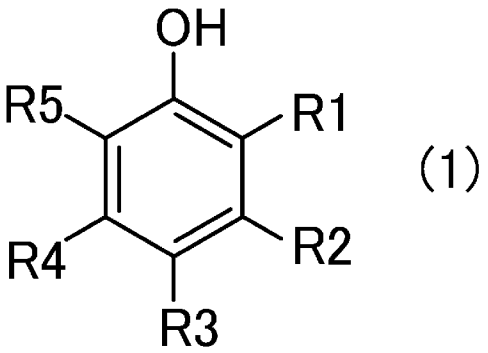
[0015] （リチウムイオン二次電池用の負極スラリー）

本実施形態に係る負極スラリーは、リチウムイオン二次電池用のスラリーである。本実施形態に係る負極スラリーを、以下では、「負極スラリー（Ｓ

）」または「スラリー（Ｓ）」と称する場合がある。スラリー（Ｓ）は、リチウムイオン二次電池の負極中の負極合剤層の形成に用いられる。

[0016] スラリー（Ｓ）は、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒（液媒体）とを含む。増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。溶媒は、水を含む。防腐成分は、以下の式（１）で表される化合物を含む。式（１）で表される化合物を、以下では、「化合物（１）」と称する場合がある。

[0017] [化2]



(1)

（Ｒ１～Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。Ｒ１～Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。Ｒ１～Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。Ｒ１～Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

[0018] 負極スラリーが防腐成分を含まない場合、バクテリア等の微生物によって、カルボキシメチルセルロース塩（以下では「ＣＭＣ塩」と称する場合がある）が分解されることがある。ＣＭＣ塩が分解されると、負極スラリーの粘度が低下し、負極スラリー中の負極活物質が沈降するという問題が生じる。しかし、本実施形態のスラリー（Ｓ）は、式（１）で表される化合物を防腐成分として含むため、微生物によるＣＭＣ塩の分解を抑制できる。その結果、粘度の経時的な低下を抑制でき、スラリー（Ｓ）中の負極活物質の沈降が抑制される。スラリー（Ｓ）を用いることによって、スラリー（Ｓ）を負極集電体上に塗布した時の塗布ムラを抑制することができる。そのため、スラリー（Ｓ）を用いることによって、特性が良好な電池を歩留まり良く製造す

ることが可能である。

[0019] 様々な防腐剤が存在しているが、電池の使用に適している防腐剤を見出すことは難しい。例えば、アミン系の防腐剤は、スラリーのｐＨが高くなる点で、ＣＭＣ塩の効果を低下させることがある。検討の結果、本願発明者らは、式（１）で表される化合物を防腐成分として用いることによって、高い効果が得られることを新たに見出した。本開示は、この新たな知見に基づく。

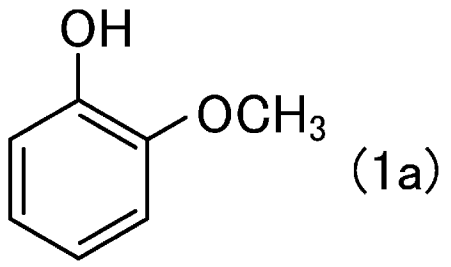
[0020] （式（１）で表される化合物）

以下では、式（１）で表される化合物を、「化合物（１）」と称する場合がある。式（１）において、アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、およびイソプロポキシ基が含まれる。

[0021] 化合物（１）の一例では、Ｒ１～Ｒ５のうち、３つは水素原子であり２つはアルコキシ基であってもよい。この場合、２つのアルコキシ基は、メトキシ基およびエトキシ基である。

[0022] 化合物（１）の一例では、Ｒ１～Ｒ５のうち、４つは水素原子であり１つはアルコキシ基である。この場合、アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、またはイソプロポキシ基である。例えば、式（１）で表される化合物（１）は、以下の式（１ａ）で表される２－メトキシフェノール（慣用名：グアイアコール）であってもよい。

[0023] [化3]



(1a)

[0024] 負極スラリー（Ｓ）において、式（１）で表される化合物（１）の含有率を０．１質量％以上とすることによって、特に高い効果が得られる。当該含有率は、０．２質量％以上であってもよい。当該含有率は、１．３質量％以下、または１．０質量％以下であってもよい。

[0025] なお、防腐成分は、化合物（１）以外の他の防腐成分を含んでもよい。他の防腐成分の例には、アルコールなどが含まれる。

[0026] （増粘剤）

増粘剤を用いることによって、スラリー（Ｓ）の粘度を適切な範囲に調整することができる。増粘剤であるカルボキシメチルセルロース塩（ＣＭＣ塩）の例には、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが含まれ、アンモニウム塩および／またはナトリウム塩であってもよい。ＣＭＣ塩は、一般的に、カルボキシル基の一部が中和された部分中和型の塩である。ＣＭＣ塩の重量平均分子量は特に限定されず、２０万～５０万の範囲にあってもよい。なお、スラリー（Ｓ）および負極合剤層は、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を含んでもよい。スラリー（Ｓ）に添加したＣＭＣ塩の一部は、ＣＭＣに変化してもよい。

[0027] スラリー（Ｓ）中のＣＭＣ塩の含有率は特に限定されず、スラリー（Ｓ）が所望の物性（例えば粘度）を有するように添加される。スラリー（Ｓ）中のＣＭＣ塩の含有率は、０．１質量％以上、または０．５質量％以上であってもよく、５．０質量％以下、または３．０質量％以下であってもよい。

[0028] スラリー（Ｓ）は、ＣＭＣ塩以外の他の増粘剤を含んでもよい。他の増粘剤の例には、公知の増粘剤が含まれ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドなどが含まれる。

[0029] スラリー（Ｓ）の粘度は、２０００ｍＰａ・ｓ以上または５０００ｍＰａ・ｓ以上であってもよく、２００００ｍＰａ・ｓ以下または１５０００ｍＰａ・ｓ以下であってもよい。粘度を２０００ｍＰａ・ｓ以上とすることによって、負極活物質の分散性を特に高めることができる。粘度を２００００ｍＰａ・ｓ以下とすることによって、スラリー（Ｓ）の塗布が容易になる。スラリー（Ｓ）は粘度の経時的な低下が小さい。そのため、スラリー（Ｓ）の作製時の粘度を上記範囲とすることによって、スラリー（Ｓ）を調製してから４８時間経過後（あるいは７２時間経過後）の粘度を、上記範囲とすることが可能である。

[0030] スラリー（Ｓ）の粘度は、ＢＭ回転式粘度計を用いて２５℃環境下にて回転数２０ｒｐｍ、ローター回転１分後に測定される値である。

[0031] スラリー（Ｓ）で用いらるＣＭＣ塩の増粘剤としての効果は、スラリー（Ｓ）のｐＨが５．０～１０．０の範囲で高くなり、スラリー（Ｓ）のｐＨが７．０～９．０の範囲で特に高くなる。上記の防腐成分を用いることによって、スラリー（Ｓ）のｐＨを上記範囲にすることが容易になる。スラリー（Ｓ）のｐＨは、５．０以上または７．０以上であってもよく、１０．０以下または９．０以下であってもよい。スラリー（Ｓ）のｐＨは、５．０～１０．０の範囲で（例えば７．０～９．０の範囲）にあってもよい。

[0032] （溶媒）

スラリー（Ｓ）において、負極活物質は溶媒中で分散している。溶媒は、水を含む。溶媒中の水の含有率は、通常、５０質量％以上であり、８０質量％以上、９０質量％以上、または９５質量％以上であってもよい。溶媒は、水のみで構成されてもよい。溶媒に用いられる水は、特に限定されず、超純水、純水、または工業用水を用いてもよく、日本産業規格（ＪＩＳ）のＡ１相当の水を使用してもよい。溶媒は、アルコール等の水溶性の有機溶媒などを含んでもよい。

[0033] スラリー（Ｓ）における溶媒の含有率は、３０質量％以上または４０質量％以上であってもよく、７０質量％以下６０質量％以下であってもよい。

[0034] （負極活物質）

負極活物質には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する物質が用いられる。負極活物質に特に限定はなく、リチウムイオン二次電池に用いられている公知の負極活物質を用いてもよい。負極活物質の例には、炭素系活物質、およびＳｉ系活物質が含まれる。炭素系活物質の例には、黒鉛が含まれる。黒鉛の例には、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（ＭＡＧ）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）等の人造黒鉛などが含まれる。黒鉛のメジアン径（体積基準）は、１８～２４μｍの範囲にあってもよい。Ｓｉ系活物質の例には、Ｓｉを含有する酸化

物相にＳｉ粒子が分散した構造を有する複合材料が含まれる。Ｓｉを含有する酸化物相の例には、酸化ケイ素（SiO_2）相や、Ｓｉと金属元素（Ｌｉなど）とを含有する複合酸化物相が含まれる。負極活物質として、炭素系活物質とＳｉ系活物質とを併用してもよい。

[0035] スラリー（Ｓ）における負極活物質の含有率は、３０質量％以上または４０質量％以上であってもよく、６０質量％以下または７０質量％以下であってもよい。

[0036] （その他の成分）

負極スラリー（Ｓ）は、上記の成分以外の他の成分を含んでもよい。他の成分は特に限定されず、リチウムイオン二次電池の公知の負極スラリーに用いられている成分を用いてもよい。例えば、スラリー（Ｓ）は、結着剤や導電材を含んでもよい。各成分はそれぞれ、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。導電材には、正極合剤層中の導電材として例示する材料を用いてもよい。

[0037] 結着剤の例には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系結着剤、ゴム系結着剤、アクリル系重合体、ビニル系重合体などが含まれる。フッ素系結着剤の例には、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）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。ゴム系結着剤の例には、アクリルゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルゴムなどが含まれる。ゴム系結着剤は、一般的に、水を分散媒とするディスパージョンの形態で供給される。スラリー中の結着剤の含有率は、０．１～５質量％の範囲（例えば０．５～３質量％）の範囲にあってもよい。

[0038] （負極スラリー（Ｓ）の製造方法）

スラリー（Ｓ）の製造方法に特に限定はなく、負極スラリーの公知の製造方法と同様の製造方法で製造できる。具体的には、負極合剤層の成分（負極活物質、増粘剤、防腐成分など）と溶媒とを混合することによって、スラリ

ー（Ｓ）を製造できる。上述したように、スラリー（Ｓ）は、負極活物質、増粘剤、および防腐成分以外の他の成分を含んでもよい。

[0039] 本開示は、リチウムイオン二次電池用の負極スラリーの製造方法を提供する。当該製造方法は、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒とを混合する工程を含む。負極活物質、増粘剤、防腐成分、および溶媒については上述したため、重複する説明を省略する。

[0040] スラリー（Ｓ）の材料の混合は、市販の分散装置を用いて行ってもよい。分散装置は、メディア方式の分散機であってもよく、例えば、ビーズミル、ボールミル、遊星式ボールミル、ニーダー、プラネタリーミキサー、ディスパーミキサーなどであってもよい。分散装置は、メディアレスの分散機であってもよく、例えばホモジナイザーであってもよい。

[0041] （負極およびその製造方法）

本実施形態に係る負極は、リチウムイオン二次電池用の負極である。当該負極は、負極活物質と、増粘剤と、防腐成分とを含有する負極合剤層を含む。増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。防腐成分は、上記の式（１）で表される化合物（１）を含む。

[0042] 本実施形態に係る負極の負極合剤層は、増粘剤と防腐成分とを含有するため、負極活物質が均一性よく分散されている。そのため、本実施形態に係る負極を用いることによって、特性が高い電池を歩留まり良く製造することができる。また、負極を形成した後もバクテリアなどの影響を抑制できるため、高い品質を維持できる。

[0043] 負極合剤層は、上述したスラリー（Ｓ）を用いて形成される。そのため、スラリー（Ｓ）に含まれる成分（溶媒以外の成分）は、負極合剤層に含まれる。負極合剤層に含まれる成分（負極活物質、増粘剤、および防腐成分など）については上述したため、重複する説明を省略する。通常、スラリー（Ｓ）に含まれる成分の比率は、そのまま、負極合剤層における成分の比率に反映される。ただし、負極合剤層中の各成分の含有率は、スラリー（Ｓ）中の各成分の含有率と比較して、除去される溶媒の量を反映して増加する。

[0044] 負極合剤層において、式（１）で表される化合物（１）の含有率を０．２質量％以上とすることによって、特に高い効果が得られる。当該含有率は、０．４質量％以上であってもよい。当該含有率は、２．６質量％以下、または２．０質量％以下であってもよい。

[0045] 負極は、負極集電体と負極集電体上に形成された負極合剤層とを含んでもよい。負極集電体は特に限定されず、リチウムイオン二次電池に用いられる公知の負極集電体を用いてもよい。負極集電体の例には、金属シート（例えば、金属箔、金属多孔質シートなど）が含まれる。負極集電体を構成する金属の例には、銅、ニッケル、およびそれらを含有する合金などが含まれる。

[0046] 負極合剤層の厚さは特に限定されない。負極集電体の片面のみに負極合剤層を形成する場合、負極合剤層の厚さは２０～１５０μｍの範囲にあってもよい。負極集電体の両面に負極合剤層を形成する場合、形成される２つの負極合剤層の合計の厚さは４０～３００μｍの範囲にあってもよい。

[0047] 上述したスラリー（Ｓ）を用いることを除いて負極の製造方法は特に限定されず、負極の公知の製造方法を適用してもよい。負極が負極集電体を含む場合、以下の工程（ｉ）～（iii）を含む製造方法で製造してもよい。工程（ｉ）は、スラリー（Ｓ）の材料を混合してスラリー（Ｓ）を調製する工程である。

[0048] 工程（ii）は、負極集電体にスラリー（Ｓ）を塗布して塗膜を形成する工程である。スラリー（Ｓ）を塗布する方法は特に限定されず、公知の塗布方法を適用してもよい。例えば、スリットダイコーター、リバースロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、およびディップコーターなどを用いることができる。

[0049] 工程（iii）は、塗膜から溶媒の少なくとも一部を除去する工程である。工程（iii）は、１００℃～２００℃の温度で１０分間～１時間、塗膜を乾燥させることによって行ってもよい。このようにして、負極集電体と負極集電体上に形成された合剤層とを含む積層体（負極）を形成できる。

[0050] 工程（iii）の後に、必要に応じて積層体を圧延してもよい。また、工程（

iii）の後に、必要に応じて、積層体の裁断や、積層体へのリードの接続などがなされてもよい。このようにして、負極を製造できる。

[0051] （リチウムイオン二次電池およびその製造方法）

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、本実施形態に係る負極を含む。そのため、高い特性を有し、歩留まり良く製造することが可能である。負極以外の構成要素は特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池の構成要素を用いてもよい。

[0052] リチウムイオン二次電池の負極以外の構成要素の例について以下に説明する。ただし、以下に例示する構成要素以外の構成要素を用いてもよい。

[0053] （正極）

正極は、正極合剤層を含む。正極は、正極集電体と、正極集電体上に配置された正極合剤層とを含んでもよい。正極は、公知の方法で形成してもよい。例えば、正極合剤層は、正極集電体に正極スラリーを塗布して乾燥および圧延することによって形成してもよい。正極スラリーを用いて正極合剤層を形成する方法には、負極スラリーを用いて負極合剤層を形成する方法として例示した方法を用いてもよい。

[0054] 正極合剤層は、正極活物質を含み、他の成分（導電材、結着剤、および増粘剤など）を含んでもよい。正極スラリーは、これらの成分と分散媒とを混合することによって形成できる。これらの成分および分散媒は特に限定されず、リチウムイオン二次電池の正極に用いられている公知の物質を用いてもよい。

[0055] 正極活物質の例には、オリビン型リチウム塩（$LiFePO_4$など）、カルコゲン化合物（二硫化チタン、二硫化モリブデン）、二酸化マンガン、リチウム含有複合金属酸化物などが含まれる。リチウム含有複合金属酸化物の例には、リチウムと遷移金属とを含む金属酸化物が含まれる。該金属酸化物中の遷移金属の一部は、異種元素によって置換されていてもよい。異種元素の例には、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂなどが含まれる。異種元素は、好ましくは、Ｍｎ

、Ａｌ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｇなどである。異種元素は、１種であってもよいし、２種以上であってもよい。

[0056] リチウム含有複合金属酸化物の例には、Li_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$、$LiMPO_4$、およびLi_2MPO_4Fなどが含まれる。各式中、Mは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｖ、およびＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を示す。これらの組成式において、ｘ＝０～１．２、ｙ＝０～０．９、ｚ＝２．０～２．３が満たされてもよい。

[0057] 導電材の例には、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属繊維などが含まれる。結着剤の例には、スラリー（Ｓ）の結着剤として例示した物質が含まれる。増粘剤の例には、カルボキシメチルセルロース塩などが含まれる。

[0058] 分散媒の例には、アミド類（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素など）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ケトン類（ジメチルアミン等のアミン類、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフランなど）、および、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）が含まれる。

[0059] （セパレータ）

セパレータは、正極と負極との間に配置される。セパレータは特に限定されず、リチウムイオン二次電池に用いられる公知のセパレータを用いてもよい。セパレータは、高分子材料からなる微多孔性フィルムであってもよい。高分子材料の例には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル（ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド）、セルロース（カルボキシメチルセ

ルロースやヒドロキシプロピルセルロース）、ポリ（メタ）アクリル酸、およびポリ（メタ）アクリル酸エステルなどが含まれる。これらの高分子材料は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。セパレータは、積層された複数の層を含んでもよい。

[0060] （電解質）

電解質には、非水電解質を用いることができ、リチウムイオン二次電池に用いられている公知の電解質を用いてもよい。電解質は、非水溶媒と電解質塩とを含む非水電解質であってもよい。電解質は、ゲル状ポリマーなどを用いたゲル状の電解質であってもよい。

[0061] 非水溶媒の例には、環状カーボネート、鎖状カーボネートなどが含まれる。環状カーボネートの例には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが含まれる。鎖状カーボネートの例には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどが含まれる。

[0062] 電解質塩の例には、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、および$LiC(SO_2CF_3)_3$などが含まれる。非水溶媒および電解質塩はそれぞれ、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] （その他）

リチウムイオン二次電池の形状に特に限定はなく、円筒形、角形、およびコイン形（ボタン形を含む）であってもよい。リチウムイオン二次電池のケースは、リチウムイオン二次電池の形状などに応じて選択される。ケースは、金属製であってもよいし、樹脂製であってもよい。正極と負極とセパレータとは電極群を構成する。電極群は、正極と負極とセパレータとを巻回することによって形成された巻回型であってもよい。あるいは、電極群は、正極と負極とセパレータとを積層することによって形成された積層型であってもよい。

[0064] 本実施形態に係る負極を用いることを除いて、リチウムイオン二次電池の製造方法は特に限定されない。リチウムイオン二次電池の公知の製造方法を利用して、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を製造してもよい。

[0065] 本開示は、リチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。当該製造方法は、上述したスラリー（Ｓ）の製造工程を含む。

[0066] 以下では、本開示に係るリチウムイオン二次電池の一例について、図面を参照して具体的に説明する。以下で説明する一例の構成要素には、上述した構成要素を適用できる。また、以下で説明する一例の構成要素は、上述した記載に基づいて変更できる。また、以下で説明する事項を、上記の実施形態に適用してもよい。また、以下で説明する一例において、本開示に係るリチウムイオン二次電池に必須ではない構成要素は省略してもよい。

[0067] 図１は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の断面図を模式的に示す断面図である。図１のリチウムイオン二次電池１０は、円筒形の電池である。二次電池１０は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に収容された巻回式の電極群１４および非水電解質（図示せず）とを含む。電池ケースは、ケース本体１５と、ケース本体１５の開口部を封口する封口体１６とを含む。ケース本体１５は、金属からなる有底円筒形のケースであり、段部２１を有する。ケース本体１５と封口体１６との間には、ガスケット２７が配置されている。ケース本体１５内において、電極群１４の両端部のそれぞれには、絶縁板１７および１８が配置されている。

[0068] 封口体１６は、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、およびキャップ２６を含む。絶縁部材２４を除く各部材は、互いに電気的に接続されている。

[0069] 電極群１４は、セパレータ１３が正極と負極との間に配置されるように、正極１１と負極１２とセパレータ１３とを巻回することによって形成されている。正極１１、負極１２、およびセパレータ１３はそれぞれ、帯状である。正極１１は、正極集電体と、正極集電体の両面に形成された正極合剤層とを含む。負極１２は、負極集電体と、負極集電体の両面に形成された負極合

剤層とを含む。負極１２は、本実施形態に係る上記負極である。負極１２は、負極スラリー（Ｓ）を用いて形成できる。

[0070] 正極リード１９の一端は正極１１に接続されており、他端はフィルタ２２に接続されている。すなわち、正極１１は、正極端子を兼ねるキャップ２６と電気的に接続されている。負極リード２０の一端は負極１２に接続されており、他端は負極端子を兼ねるケース本体１５と接続されている。

[0071] （付記）

上記の記載によって、以下の技術が開示される。

（技術１）

負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒とを含むリチウムイオン二次電池用の負極スラリーであって、

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記溶媒は、水を含み、

前記防腐成分は、上記式（１）（前記Ｒ１～前記Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。前記Ｒ１～前記Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

で表される化合物を含む、リチウムイオン二次電池用の負極スラリー。

（技術２）

前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、４つは水素原子であり１つはアルコキシ基である技術１に記載の負極スラリー。

（技術３）

前記式（１）で表される前記化合物は、２－メトキシフェノールである、技術１に記載の負極スラリー。

（技術４）

リチウムイオン二次電池用の負極であって、

負極活物質と、増粘剤と、防腐成分とを含有する負極合剤層を含み、

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記防腐成分は、上記式（１）（前記Ｒ１～前記Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。前記Ｒ１～前記Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

で表される化合物を含む、リチウムイオン二次電池用の負極。

（技術５）

前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、４つは水素原子であり１つはアルコキシ基である技術４に記載の負極。

（技術６）

前記式（１）で表される前記化合物は、２－メトキシフェノールである、技術４に記載の負極。

（技術７）

技術４～６のいずれか１つに記載の負極を含む、リチウムイオン二次電池。

実施例

[0072] 以下、実施例によって本開示をさらに詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されない。

[0073] （実験例１）

実験例１では、以下の手順で、リチウムイオン二次電池用の負極スラリーを作製し、評価した。

[0074] （スラリーＡ１）

まず、水、黒鉛粉末（負極活物質）、カルボキシメチルセルロースナトリウム（増粘剤）、および２－メトキシフェノール（防腐成分）の混合物をプラネタリーミキサーで１時間攪拌することによって、スラリーＡ１（リチウムイオン二次電池用の負極スラリー）を得た。カルボキシメチルセルロースナトリウムを、以下では「ＣＭＣ－Ｎａ」と称する場合がある。水、黒鉛粉

末、ＣＭＣ－Ｎａ、２－メトキシフェノールは、水：黒鉛粉末：ＣＭＣ－Ｎａ：２－メトキシフェノール＝５０．０：４９．５：０．４：０．１の質量比となるように混合した。

[0075] （スラリーＣ１）

防腐成分を添加しなかったことを除いて、スラリーＡ１の作製と同様の条件および方法で、スラリーＣ１を作製した。スラリーＣ１の作製では、水、黒鉛粉末、ＣＭＣ－Ｎａ、は、水：黒鉛粉末：ＣＭＣ－Ｎａ＝５０．０：４９．６：０．４の質量比となるように混合した。

[0076] （粘度の経時変化の測定）

上記の方法で得られた負極スラリーのそれぞれについて、以下の方法で粘度の経時変化を測定した。まず、負極スラリーに、菌を含む菌液を添加した。当該菌には、ＣＭＣ－Ｎａを分解する酵素を発生させる菌を用いた。次に、菌液添加後の負極スラリーを、内径５５ｍｍ、深さ１１５ｍｍの容器に入れ、恒温水槽中で２５±０．２℃に温度を維持した。その状態で、負極スラリーの粘度経時変化を測定した。粘度は、ＢＭ回転式粘度計（東機産業株式会社製の「ＴＶＢ－１５Ｍ」）を用いて測定した。粘度は、回転数２０ｒｐｍで、ローター回転１分後に測定した。

[0077] 測定結果を図２に示す。図２の縦軸は、初期の粘度を１００％としたときの相対値（維持率）である。維持率が高いほど、粘度の低下が小さいことを示す。

[0078] スラリーＡ１は、本実施形態に係るスラリー（Ｓ）である。スラリーＣ１は比較例のスラリーである。図２に示すように、スラリーＡ１は、粘度の経時的な低下がほとんどなかった。それに対して、スラリーＣ１は、時間の経過に伴って粘度が大きく低下した。

[0079] （実験例２）

実験例２では、負極スラリーのｐＨの影響を調べた。防腐成分を変えたことを除いて、実験例１のスラリーＡ１と同様の方法および条件で、スラリーＣ２を作製した。スラリーＣ２の作製では、防腐成分として、２－メトキシ

フェノールの代わりに、アルカリ系防腐剤である２－ヒドロキシメチルアミノエタノールを用いた。なお、負極スラリー中のアルカリ系防腐剤の含有率は０．２質量％とした。作製直後のスラリーＣ２のｐＨは、１０．２であった。

[0080] 得られたスラリーＣ２について、実験例１と同様の方法および条件で、粘度の経時変化を測定した。具体的には、実験例１と同様に、スラリーＣ２に菌液を添加した後、恒温槽中で保持し、粘度の経時変化を測定した。

[0081] スラリーＣ２の粘度の経時変化を図３に示す。図３には、実験例１のスラリーＡ１の結果も併せて示す。作製直後のスラリーＡ１のｐＨは７．０であった。なお、作製直後のスラリーＣ１のｐＨは、７．２であった。

[0082] 図３に示すように、スラリーＣ２は、作製直後から粘度が低かった。これは、ｐＨが１０を超えることによってＣＭＣ－Ｎａの効果が弱められたためであると考えられる。ＣＭＣ－Ｎａは、ｐＨが高い場合に解重合されている可能性がある。

産業上の利用可能性

[0083] 本開示は、リチウムイオン二次電池用の負極スラリー、リチウムイオン二次電池用の負極、およびリチウムイオン二次電池に利用できる。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0084] １０ ：リチウムイオン二次電池

１１ ：正極

１２ ：負極

１３ ：セパレータ

１４　：電極群

請求の範囲

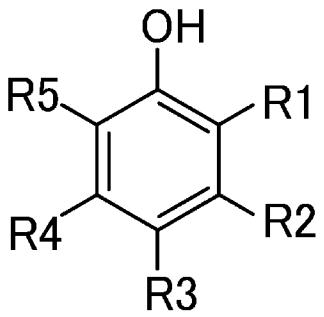
[請求項1] 負極活物質と、増粘剤と、防腐成分と、溶媒とを含むリチウムイオン二次電池用の負極スラリーであって、

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記溶媒は、水を含み、

前記防腐成分は、以下の式（１）

[化1]



(1)

（前記Ｒ１～前記Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。前記Ｒ１～前記Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

で表される化合物を含む、リチウムイオン二次電池用の負極スラリー。

[請求項2] 前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、４つは水素原子であり１つはアルコキシ基である請求項１に記載の負極スラリー。

[請求項3] 前記式（１）で表される前記化合物は、２－メトキシフェノールである、請求項１に記載の負極スラリー。

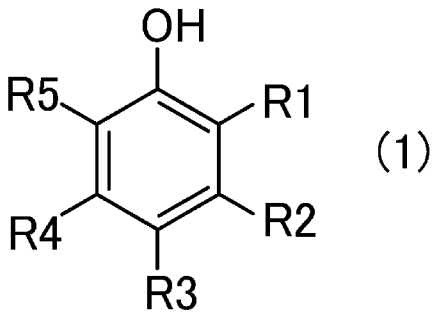
[請求項4] リチウムイオン二次電池用の負極であって、

負極活物質と、増粘剤と、防腐成分とを含有する負極合剤層を含み、

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記防腐成分は、以下の式（１）

[化2]



(1)

（前記Ｒ１～前記Ｒ５はそれぞれ独立に、水素原子またはアルコキシ基である。前記Ｒ１～前記Ｒ５に含まれる炭素数の合計は、３以下である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち少なくとも２つは水素原子である。前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、少なくとも１つはアルコキシ基である。）

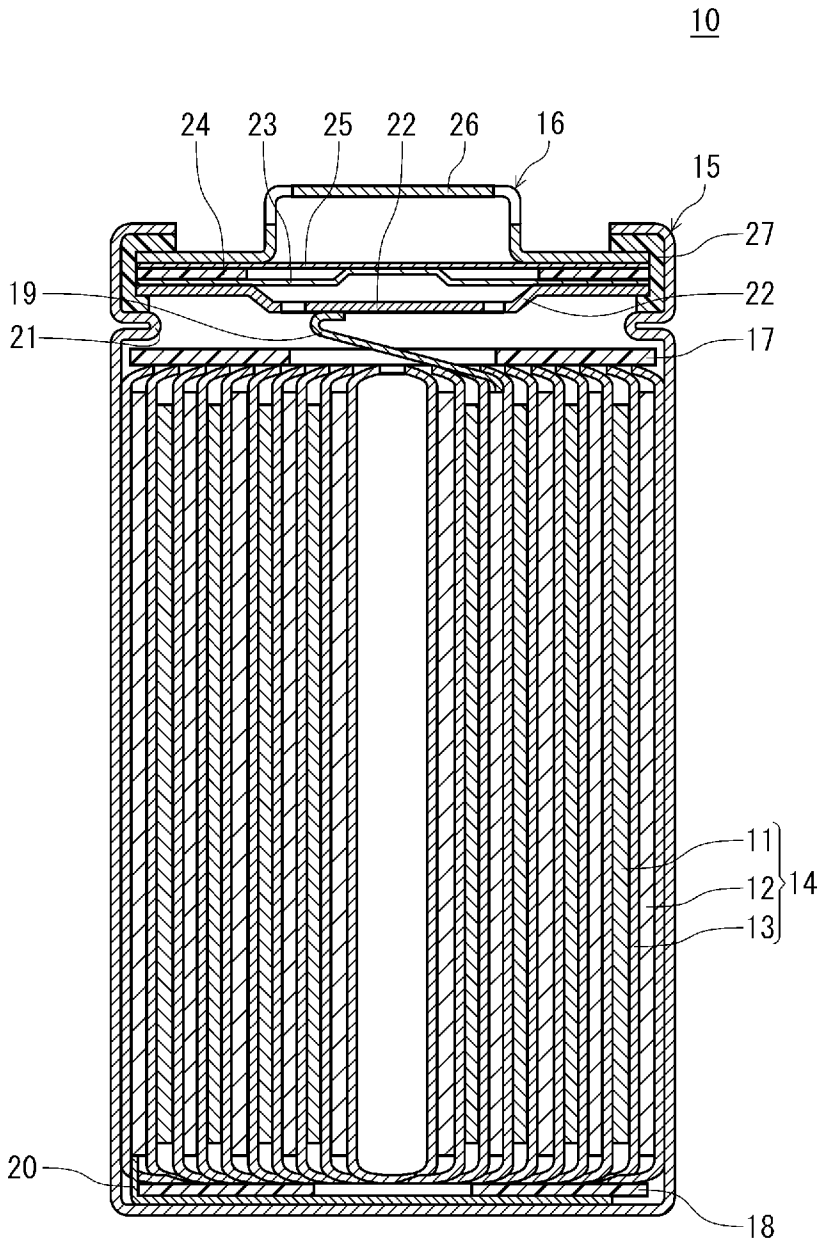
で表される化合物を含む、リチウムイオン二次電池用の負極。

[請求項5] 前記Ｒ１～前記Ｒ５のうち、４つは水素原子であり１つはアルコキシ基である請求項４に記載の負極。

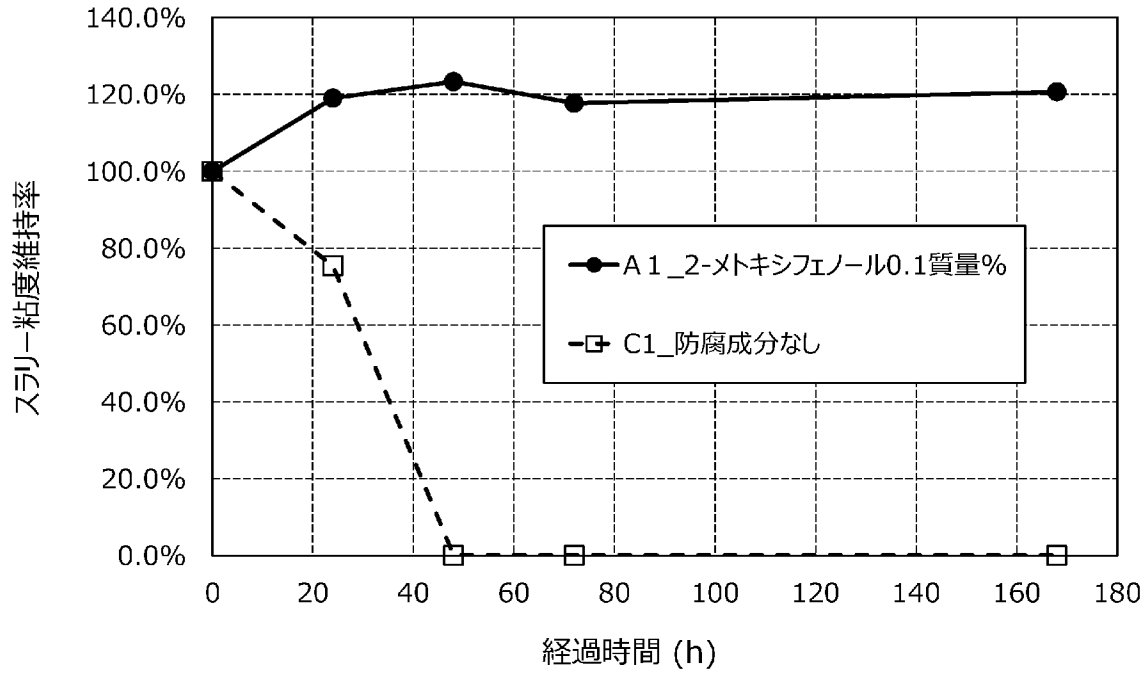
[請求項6] 前記式（１）で表される前記化合物は、２－メトキシフェノールである、請求項４に記載の負極。

[請求項7] 請求項４～６のいずれか１項に記載の負極を含む、リチウムイオン二次電池。

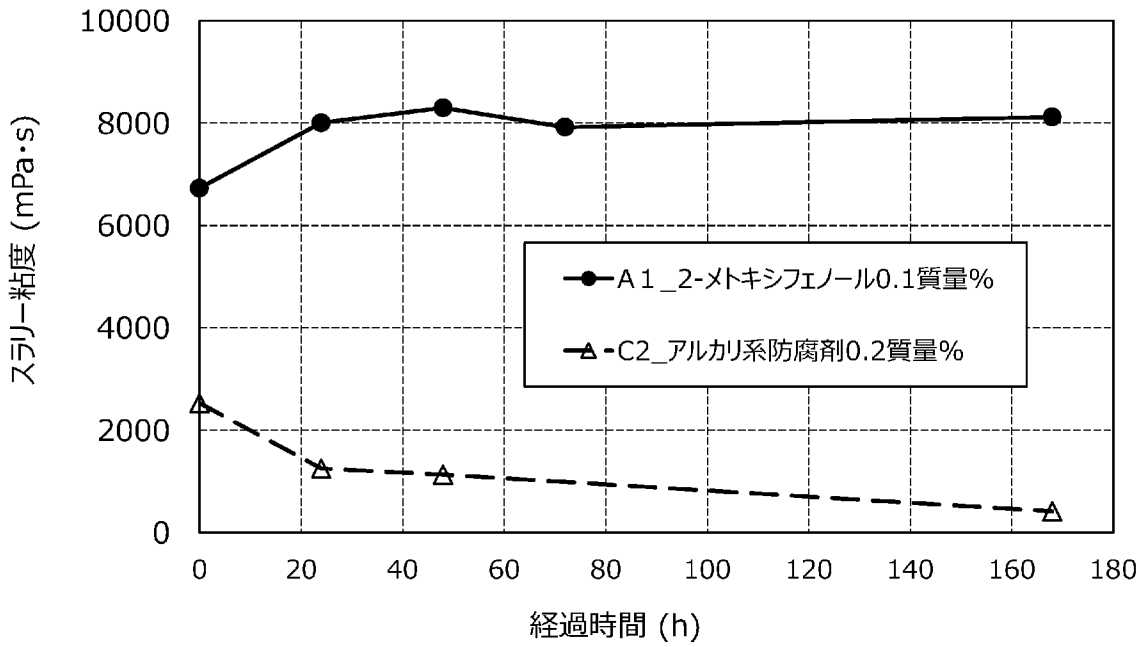
[図1]



[図2]


140.0%
120.0%
100.0%
80.0%
60.0%
40.0%
20.0%
0.0%
スラリー粘度維持率
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
経過時間 (h)
A１_2-メトキシフェノール0.1質量%
C1_防腐成分なし

[図3]


10000
8000
6000
4000
2000
0
スラリー粘度 (mPa･s)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
経過時間 (h)
A１_2-メトキシフェノール0.1質量%
C2_アルカリ系防腐剤0.2質量%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/024782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/139***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101937983 A (SHANGHAI BYD CO., LTD.) 05 January 2011 (2011-01-05) claim 1, example 1	1-7
Y	JP 2010-144044 A (LION CORP) 01 July 2010 (2010-07-01) example 10	1-2, 4-5, 7
Y	JP 49-036638 A (UBE INDUSTRIES) 05 April 1974 (1974-04-05) claims, p. 1, left column to right column, p. 2, lower left column to lower right column, example 1, table 1	1-7
Y	JP 48-091026 A (UBE INDUSTRIES) 27 November 1973 (1973-11-27) claims, p. 1, right column to left column, example 1	1-7
A	CN 103606703 A (JIANGSU TENPOWER LITHIUM CO., LTD.) 26 February 2014 (2014-02-26) entire text, all drawings	1-7

☐ 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
13 September 2023	**26 September 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/JP2023/024782

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 101937983 A	05 January 2011	(Family: none)	
JP 2010-144044 A	01 July 2010	(Family: none)	
JP 49-036638 A	05 April 1974	(Family: none)	
JP 48-091026 A	27 November 1973	(Family: none)	
CN 103606703 A	26 February 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/024782

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13

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））

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139

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	１９７１－２０２３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

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	CN 101937983 A (SHANGHAI BYD CO., LTD.) 05.01.2011 (2011-01-05) 請求項1, 実施例1	1-7
Y	JP 2010-144044 A (ライオン株式会社) 01.07.2010 (2010-07-01) 実施例10	1-2,4-5,7
Y	JP 49-036638 A (宇部興産株式会社) 05.04.1974 (1974-04-05) 特許請求の範囲, 第１頁左欄-右欄, 第2頁左下欄-右下欄, 実施例1, 第1表	1-7
Y	JP 48-091026 A (宇部興産株式会社) 27.11.1973 (1973-11-27) 特許請求の範囲, 第１頁右欄-左欄, 実施例1	1-7
A	CN 103606703 A (JIANGSU TENPOWER LITHIUM CO., LTD.) 26.02.2014 (2014-02-26) 全文全図	1-7

☐ 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
13.09.2023	26.09.2023

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）

鈴木　雅雄 4X 3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2023/024782

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	101937983	A	05.01.2011	（ファミリーなし）	
JP	2010-144044	A	01.07.2010	（ファミリーなし）	
JP	49-036638	A	05.04.1974	（ファミリーなし）	
JP	48-091026	A	27.11.1973	（ファミリーなし）	
CN	103606703	A	26.02.2014	（ファミリーなし）	