

(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
2013 年 10 月 10 日(10.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/150754 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/06 (2006.01) *H01M 4/57* (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002166
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (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 2012-087330 2012 年 4 月 6 日(06.04.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 G S ユアサ(GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 岡本 直久(OKAMOTO, Naohisa); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (JP).
堤 誉雄(TSUTSUMI, Takao); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: FLOODED LEAD-ACID BATTERY

(54) 発明の名称: 液式鉛蓄電池

(57) Abstract: A flooded lead-acid battery which is equipped with a negative active material comprising spongy lead as a main component, a positive active material comprising lead dioxide as a main component, and a freely flowable electrolytic solution containing sulfuric acid, characterized in that the negative active material contains both at least one substance selected from the group consisting of carbon, cellulose ethers, polycarboxylic acids, and salts thereof and a water-soluble polymer comprising a bisphenol-based condensate having a sulfonic acid group, and that the positive active material contains antimony. The positive active material can be inhibited from becoming soft, and the negative active material can be inhibited from sulfating. The electrolytic solution becomes turbid very little.

(57) 要約: 海綿状鉛を主成分とする負極活物質と、二酸化鉛を主成分とする正極活物質と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えた液式鉛蓄電池において、負極活物質は、カーボンと、セルロースエーテル、ポリカルボン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一つの物質と、スルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子とを含有し、かつ正極活物質はアンチモンを含有することを特徴とする、液式鉛蓄電池。正極活物質の軟化と負極活物質のサルフェーションとを抑制でき、かつ電解液の濁りが少ない。



WO 2013/150754 A1

明 細 書

発明の名称：液式鉛蓄電池

技術分野

[0001] この発明は液式鉛蓄電池に関し、特に正極活物質の軟化の防止に関する。

背景技術

[0002] 液式鉛蓄電池を充電が不完全な状態で使用することにより、自動車のエネルギー効率を向上させることが行われている。例えばアイドリングストップ車では、停車の都度エンジンを停止することにより燃料消費量を小さくし、発進時に蓄電池からの電力でエンジンを起動する。このため蓄電池は充電不足の状態で使用される。アイドリングストップ車に限らず、エネルギー効率を向上させるため蓄電池への過充電を避け、しかも蓄電池から取り出す電力が増しているので、蓄電池は充電不足な状態に置かれることが多い。

[0003] 鉛蓄電池を充電不足の状態を使用する場合、還元が困難な硫酸鉛が負極活物質中に蓄積するため、耐久性が低下する。硫酸鉛の蓄積は、カーボンブラックを負極活物質に多量に含有させることにより抑制できることが知られている。

[0004] 液式鉛蓄電池の寿命因子の一つとして、正極活物質の軟化がある。正極活物質の軟化は、深い放電と充電を繰り返すことにより発生しやすい。この点に関して特許文献1（特開2010-67522）は、鉛粉と低鉛丹化率の鉛丹とアンチモン化合物とを用いて正極活物質を製造することを開示している。そして正極活物質中のアンチモン化合物が活物質結晶中に取り込まれることにより、正極活物質の軟化を抑制できることを開示している。

[0005] 特許文献2（特開2003-338285）は、鉛蓄電池の負極活物質にビスフェノール系縮合物とカーボンブラックとを含有させることにより、負極活物質のサルフェーションを抑制できることを開示している。ところで負極活物質に多量のカーボンブラックを含有させると、カーボンブラックが電解液中に流出し、電解液の液面が視認できなくなる。また液面センサを設けて液面レベル

を監視する場合でも、カーボンブラックにより液面センサが汚染され、液面レベルの検出が困難になる。すると鉛蓄電池への補水が難しくなる。しかしながら特許文献2は制御弁式の鉛蓄電池に適用することが好ましいとして、液面レベルの検出を検討していない。そして発明者の実験によると、負極活物質に例えばカーボンブラックを1.5mass%含有させると、電解液中のカーボンブラック濃度は60massppm程度となり、液面を視認できなかった。

[0006] 特許文献3（特開2010-123402）は、活性炭とカーボンブラックとカルボキシメチルセルロース（以下CMCという）とラテックスとを含有するスラリーを、負極活物質の表面に塗布することを開示している。しかしながら特許文献3は、鉛粉とカーボンブラックとCMCとを混合することは、検討していない。また発明者の実験によると、カーボンブラックとCMCとを鉛粉に混合した負極活物質では、CMCを含有しない場合に比べて、カーボンブラックの流出量を数分の1程度にできた。しかし電解液の濁りを十分に少なくすることはできなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-67522

特許文献2：特開2003-338285

特許文献3：特開2010-123402

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] この発明の課題は、正極活物質の軟化と負極活物質のサルフェーションとを抑制でき、さらに電解液の濁りが少ない液式鉛蓄電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

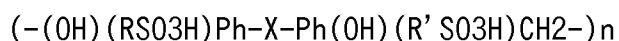
[0009] この発明は、海綿状鉛を主成分とする負極活物質と、二酸化鉛を主成分とする正極活物質と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えた液式鉛蓄電池

において、前記負極活物質は、カーボンとスルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子と、セルロースエーテル、ポリカルボン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一つの物質とを含有し、正極活物質はアンチモンを含有することを特徴とする。

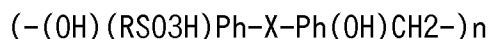
[0010] この明細書において、負極活物質中のカーボンブラック等の含有量は、負極活物質中の海綿状鉛を100mass%として示す。負極活物質が硫酸鉛を含有している場合、硫酸鉛を海綿状鉛に還元して海綿状鉛の量を定める。また正極活物質中のアンチモン含有量は金属アンチモンに換算し、化成済みの正極活物質の質量を基準として定める。なお正極活物質が硫酸鉛を含む場合は二酸化鉛に変換する。正極活物質を正極板から取り出して、水洗及び乾燥により水と硫酸とを除いて、正極活物質の質量を測定する。好ましくは、正極活物質は、化成済みの状態において、金属に換算してアンチモンを0.04 mass%以上0.25 mass%以下含有する。

負極活物質中の添加物の含有量は、例えば化成済みの段階での含有量である。化成は、塩基性硫酸鉛及び酸化鉛を、硫酸水溶液中で酸化することにより正極活物質の二酸化鉛とし、同じく硫酸水溶液中で還元することにより負極活物質の金属鉛とする、工程を意味する。

[0011] 負極活物質は、セルロースエーテル、ポリカルボン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一つの物質と、スルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子（以下単にビスフェノール系縮合物という）を含有する。ビスフェノール系縮合物は、



(1)



(2)

等の化学式で表され、XはS₀₂基、アルキル基等で、Xを含まずに2個のフェニル基が直接結合していても良い。(1),(2)ではビスフェノール系縮合物の主鎖にモノマー当たり2個のフェニル基が共に組み込まれているが、2個のフェ

ニル基の一方が主鎖に、他方が側鎖に組み込まれていても良い。さらにビスフェノールとフェノールスルホン酸ナトリウムとがモノマーに含まれていても良い。また上の例では、ホルムアルデヒドCH₂Oとの脱水縮合が用いられ、メチレン基 -CH₂-を介してモノマーが重合しているが、縮合反応の相手方は任意である。

[0012] XがSO₂基の場合がビスフェノールS、Xが -C(CH₃)₂- の場合がビスフェノールA、Xが -CH₂- の場合がビスフェノールFで、実施例ではビスフェノールSのものを用いるが、ビスフェノールA、ビスフェノールFのものを用いても結果は同等、また(1)式のタイプのものを用いても(2)式のタイプのもの等を用いても良い。ビスフェノール系縮合物の分子量は任意で、例えば4,000~250,000程度とし、分子量の影響は小さい。ビスフェノール系縮合物は、芳香族環を含む水溶性高分子である点で、負極活物質にしばしば添加されるリグニンスルホン酸と類似しているが、ビスフェノール系縮合物はカルボキシ基とエーテル基及びアルコール性水酸基を持たない点と、網状ではなく直鎖状の高分子である点でリグニンスルホン酸と異なる。

[0013] R, R' はメチレン基等の適宜のアルキル基であるが、アルキル基を介さずにスルホン酸基 -SO₃Hが直接フェニル基に結合していても良い。さらにスルホン酸基は重合体の水溶性を高めるための置換基で、スルホン酸基を持たないビスフェノールSとフェノールメチレンスルホン酸ナトリウム等との共重合体を用いても良い。また-SO₃H基の水素は、負極活物質中でNa⁺イオン等の適宜の陽イオン、特にアルカリ金属イオンにより置換されていても良い。さらに-RSO₃H基、-R' SO₃H基、-CH₂-基はフェニル基 (Ph) の -OH基に対して例えばオルソの位置にあり、ビスフェノールモノマーは脱水縮合の相手方である-CH₂-基を介して互いに接続されている。市販のビスフェノール系縮合物はモノマー当たり2個のスルホン酸基を有するものが多いが、モノマー当たりのスルホン酸基の数は任意である。

[0014] セルロースエーテルは水溶性の形態と水に不溶な形態との間で変化するので、例えばセルロースエーテルをNa塩等の水溶性塩として添加し、電解液中

のH⁺イオンと反応させることにより、水に不溶な酸型として負極活物質中に存在させることが好ましい。

ポリカルボン酸は、ポリアクリル酸 ($-(CH_2=CHCOOH)-n$)、ポリメタクリル酸 ($-(CHCH_3=CHCOOH)-n$)、ポリマレイン酸 ($-(CHCOOH=CHCOOH)-n$) 等の化合物で、Na塩等の水溶性塩として添加した場合でも、電解液中のH⁺イオンと反応させて水に不溶な酸型の形態で負極活物質中に存在させることが好ましい。またポリカルボン酸は他のオレフィンとの共重合体であっても良い。セルロースエーテル及びポリカルボン酸の含有量は酸型に換算して示す。

[0015] 好ましくは、負極活物質は、セルロースエーテル、またはポリカルボン酸から成る群の少なくとも一つの物質を含有し、化成済みの状態において、海綿状鉛100mass%当たりで、セルロースエーテルは0.01mass%以上0.25mass%以下、ポリカルボン酸は0.01mass%以上0.3mass%以下であり、ビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子を0.1mass%以上0.9mass%以下含有する。

セルロースエーテルとしては、CMC（カルボキシメチルセルロース）を用いることがより好ましい。ポリカルボン酸としては、ポリアクリル酸を用いることがより好ましい。

[0016] 正極活物質にアンチモンを含有させることにより、軟化を防止できる。

なお軟化の防止に有効で、かつ補水頻度の増加を抑制するため、電解液の減液速度を許容範囲内に留めることを考えると、正極活物質のアンチモンを含有量は、アンチモンを金属に換算して、化成済みの状態の正極活物質に対して、0.04 mass%以上0.25 mass%以下が好ましい。ところで発明者は、正極活物質の軟化は正極板の上部で著しく、中部と下部とでは軟化は緩やかに進行することを確認した。また負極板の中部と下部とではサルフェーションが進行していることが多かった。このことは、負極板の中部と下部でサルフェーションが進行するため、蓄電池の充放電は正負の極板の上部に集中し、これが正極板上部での活物質の軟化を促進することを示唆している。そこでこの発明では、化成済みの状態の負極活物質を基準として、海綿状鉛100mass%当たりでカーボンブラックを0.5mass%以上2.5mass%以下含有させ、サルフェ

ーションを防止する。そしてこの発明では、サルフェーションの抑制は負極の耐久性の向上と、正極活物質の軟化の防止の二重の意味を持つ。なお0.5mass%未満のカーボンブラックではサルフェーションの抑制には不十分で、2.5mass%を超えるカーボンブラックでは後述のように電解液の濁りが著しくなる。

また、正極活物質へのアンチモンの添加によって、負極からのガス発生が全面で均一になる。その結果、充放電の繰り返しにおける充電時のガス発生で促進されるカーボン流出も抑制され、さらには液濁りも抑制される。

なお電解液中のカーボンブラック濃度を3massppm以下にすると、液面レベルを容易に視認あるいは検出できる。

[0017] 電解液の濁りを防止するには、セルロースエーテル、あるいはポリカルボン酸を負極活物質に含有させることが有効である。そしてセルロースエーテル、あるいはポリカルボン酸に加えて、ビスフェノール系縮合物を加えると、電解液の濁りを特に少なくできる。なおビスフェノール系縮合物を単独で含有させても、カーボンブラックの流出は抑制できない。さらにビスフェノール系縮合物には、低温ハイレート放電性能を向上させる効果もある。そしてセルロースエーテルはアルカリ金属塩として添加するのが好ましい。ポリカルボン酸としてはポリアクリル酸が最も好ましく、同様に例えばアルカリ金属塩として添加する。ビスフェノール系縮合物を0.1mass%以上含有させることにより、カーボンブラックの流出を有効に抑制でき、0.9mass%を超えると電解液の濁りが増すと共に、低温ハイレート放電性能も低下する。セルロースエーテルもポリカルボン酸も0.01mass%未満では電解液の濁りを防止する効果が低く、セルロースエーテルは0.25mass%、ポリカルボン酸は0.3mass%を超えると回生充電受入性能が低下する。

発明の効果

[0018] 以上のようにすると、正極活物質の軟化を抑制すると共に、負極活物質のサルフェーションを抑制し、さらに電解液の濁りを少なくして、アイドリングストップ車等に適した液式鉛蓄電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例での負極活物質ペーストの製造工程図

[図2]実施例での正極活物質ペーストの製造工程図

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本願発明の最適実施例を示す。本願発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施例を適宜に変更できる。

実施例

[0021] 負極活物質ペーストの製造

図1に負極活物質ペーストの製造工程を示し、以下、負極活物質への添加物の量は化成済みの負極活物質での海綿状鉛100mass%当たりの含有量で示す。CMCのナトリウム塩あるいはポリアクリル酸を水に溶解または分散させ、次いでアセチレンブラックから成るカーボンブラックと練合した。CMCは、ナトリウム塩の形態で水に溶解させたが、カリウム塩、リチウム塩等でも良く、ポリアクリル酸に代えて、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸等を用いても良く、これらのポリマーをオレフィンとの共重合体とすることにより分子量当たりのカルボキシ基の数を減らしても良い。ポリカルボン酸は、酸として水に分散させたが、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等の形態で水に溶解させても良い。アセチレンブラックに代えてオイルファーネスブラック、ケッチェンブラック等の他のカーボンブラックを用いても良い。次いで、分散剤としてビスフェノールSの縮合物（分子量約100,000）と、海綿状鉛100mass%に対して例えば0.6mass%の硫酸Baと、海綿状鉛100mass%に対して補強剤として例えば0.1mass%の合成繊維とを加えて練合した。ビスフェノールS縮合物に変えて、ビスフェノールA縮合物を用いてもほぼ同等の結果が得られ、さらにビスフェノールS縮合物の分子量を10,000に変えても、結果は同等であった。また硫酸Ba及び合成繊維は加えなくても良い。以上のようにして得られたペーストをカーボンペーストと呼ぶ。

[0022] ボールミル法で製造した鉛粉と、防縮剤としてのリグニンスルホン酸（以

下单にリグニンという)を0.2mass%と、水と、硫酸とを、カーボンペーストに加えて練合し、負極活物質ペーストとした。鉛粉の種類及び製造方法は任意で、材料の練合の順序は任意であるが、鉛粉との練合前に、カーボンブラックとビスフェノール系縮合物と、CMCあるいはポリアクリル酸を予め練合しておくことが好ましい。

[0023] 上記の負極活物質に対する従来例及び比較例として、CMCもポリアクリル酸も加えないもの、ビスフェノール系縮合物を加えないもの、さらにビスフェノール系縮合物の代わりに、リグニンスルホン酸を用いたものを調製した。カーボンブラック量は0.3mass%から3mass%の範囲で、ビスフェノール系縮合物の量は0.05mass%から1.0mass%の範囲で、CMC及びポリアクリル酸の量は、0.005mass%から0.4mass%の範囲で変化させた。

[0024] 正極活物質ペーストの製造

図2に正極活物質ペーストの製造工程を示し、以下、添加物の量は化成済みの正極活物質100mass%当たりの含有量で示す。鉛粉100kgにSb2O3としてアンチモンを0.02mass%~0.30mass%加えると共に、水と、補強剤のアクリル繊維0.1mass%とを加えて練合し、硫酸を加えて再度練合することにより、正極活物質ペーストを調製した。アンチモンは硫酸アンチモン ($\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$) 等の形態で添加しても良い。

[0025] 鉛蓄電池の組立

負極活物質ペーストをPb-Ca-Sn合金系でエキスパンドタイプの負極格子に充填して負極板とした。負極板は幅が137mm、高さが115mm、厚さが1.3mmで、負極格子の組成、製法等は任意である。正極活物質ペーストをPb-Ca-Sn合金系でエキスパンドタイプの正極格子に充填して正極板とした。正極板は幅が137mm、高さが115mm、厚さが1.6mmで、正極格子の組成、製法等は任意である。なお正極格子にPb-Sb合金箔を貼り付ける等により、正極活物質以外の箇所にさらにアンチモンを含有させても良い。

[0026] 負極板と正極板とを35℃で熟成及び乾燥させ、負極板をポリエチレンセパレーターで包み、電解液の濁りと初期性能の評価用に、並列な2枚の正極板

と1枚の負極板とを、電槽内にセットした。また耐久性能の評価用に、並列な8枚の負極板と並列な7枚の正極板とを電槽内にセットした。電解液としての希硫酸（25℃での比重1.285）を電槽に注いだ後に電槽化成することにより、液式鉛蓄電池とした。

[0027] 電解液濁りの測定

電解液へ1massppmから300massppmの濃度でアセチレンブラックを分散させた標準試料を作成し、化成後30分での電解液の濁りの程度を標準試料の濁りの程度と比較し、各液式鉛蓄電池での電解液中のアセチレンブラック含有量を求めた。電解液中のカーボンブラック含有量が3massppmでは液面の視認に支障をきたさないが、6massppmを超えると視認が難しくなった。

[0028] 初期性能の測定

低温ハイレート放電性能として、室温が-15℃の環境で、37.5Aの放電電流により蓄電池の端子電圧が1.0Vまで低下するまでの時間（秒単位）を測定した。また回生充電受入性能として、充電状態が90%の蓄電池を室温が25℃の環境に置き、2.4Vの定電圧で最大12.5Aの充電電流により10秒間充電し、この間に蓄電池が受け入れた電気量（A・s単位）を測定した。なお初期性能は3個の蓄電池の結果の平均値で表す。

[0029] 耐久性能の測定

耐久性能の測定前に電槽化成後の電解液の濁りを測定した。

20Aで1時間の放電と5.15Aで4時間の充電から成るサイクルを4サイクル行う毎に、20Aで蓄電池の端子電圧が1.7Vに低下するまで放電する判定放電を行った。判定放電後に5Aで5時間の充電を行い、次いで20Aで1時間の放電と5.15Aで4時間の充電から成るサイクルを実行する。環境温度は40℃とし、判定放電での放電量が24Ahを下回ると寿命とした。なお耐久性能は3個の蓄電池の結果の平均値で表す。

[0030] 負極活物質の硫酸鉛蓄積速度

負極活物質のサルフェーションの状況を確認するため、寿命到達時点での負極に蓄積した硫酸鉛を測定し、サイクル数で除した硫酸鉛蓄積速度を算出

した。この結果、負極活物質が海綿状鉛100mass%に対し0.5mass%以上のカーボンプラックを含有する場合、硫酸鉛蓄積速度が小さく、サルフェーションは僅かで、0.3mass%のカーボンプラックを含有する場合、負極板の中部から下部に渡って硫酸鉛蓄積速度が大きく、サルフェーションが進行しやすくなることを確認した。

尚、硫酸鉛の測定は、電池から取り出した極板を水洗し、活物質が中性になってから乾燥した状態で、格子から活物質を全部取り出し、粉碎したものをサンプルとして行った。

[0031] CMCを用いた試験例

負極活物質にCMCナトリウム塩を加えた試験例の結果を表1、表2に示す。なおナトリウム塩の代わりに他の金属塩を含有させても良い。また表1での含有量の単位は負極活物質中の海綿状鉛を100mass%とするmass%あるいはmass ppmで、表2では化成済みの正極活物質を100mass%とするmass%である。

[0032]

[表1]

No.	処方						性能				
	導電剤		カーボン分散剤		バインダー		液濁り		初期		
	種	量	種	量	種	量	カーボン量 (ppm)	判定	低温ハイ レート (s)	回生受入 (A・s)	判定※
1	カーボンブラック	0.3%	-	-	-	-	2ppm	○	220	104	○
2	カーボンブラック	0.5%	-	-	-	-	5ppm	×	-	-	-
3	カーボンブラック	1.0%	-	-	-	-	12ppm	×	-	-	-
4	カーボンブラック	1.5%	-	-	-	-	60ppm	×	-	-	-
5	カーボンブラック	2.0%	-	-	-	-	300ppm	×	-	-	-
6	カーボンブラック	1.5%	-	-	CMC	0.1%	12ppm	×	-	-	-
7	カーボンブラック	1.5%	-	-	CMC	0.2%	10ppm	×	-	-	-
8	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.1%	CMC	0.2%	6ppm	×	160	80	×
9	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.3%	CMC	0.2%	6ppm	×	180	80	×
10	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.5%	CMC	0.2%	3ppm	○	220	80	×
11	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.5%	CMC	0.1%	3ppm	○	210	102	×
12	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.1%	CMC	0.1%	2ppm	○	200	120	○
13	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.3%	CMC	0.1%	2ppm	○	220	120	○
14	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	2ppm	○	240	120	○
15	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.7%	CMC	0.1%	2ppm	○	240	120	○
16	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.9%	CMC	0.1%	3ppm	○	240	115	○
17	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.01%	3ppm	○	240	108	○
18	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.05%	3ppm	○	240	120	○
19	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.2%	1ppm	○	240	104	○
20	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.25%	1ppm	○	240	104	○
21	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.3%	1ppm	○	240	100	×
22	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.005%	6ppm	×	230	120	○
23	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.4%	2ppm	○	230	95	×
24	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.05%	CMC	0.1%	6ppm	×	180	120	×
25	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	1.0%	CMC	0.1%	6ppm	×	240	115	○
26	カーボンブラック	0.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	2ppm	○	250	115	○
27	カーボンブラック	1.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	2ppm	○	240	120	○
28	カーボンブラック	2.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	3ppm	○	240	105	○
29	カーボンブラック	2.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	3ppm	○	240	105	○
30	カーボンブラック	3.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	6ppm	×	240	100	×
31	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	-	-	300ppm	×	-	-	-

※低温ハイレートは200s以上、回生受入は104A・s以上を合格判定とした。

[0033]

[表2]

	負極	正極	寿命サイクル数 ^{※1}	減液速度 ^{※2}	硫酸鉛蓄積速度 ^{※3}
従来例	表1 No.1 (カーボンブラック0.3%)	アンチモン 含有なし	150	1	1
比較例		アンチモン 0.02%含有	160	1.2	0.96
比較例		アンチモン 0.04%含有	165	1.2	0.97
比較例		アンチモン 0.10%含有	180	1.3	0.93
比較例		アンチモン 0.20%含有	190	1.5	0.93
比較例		アンチモン 0.25%含有	190	1.8	0.95
比較例		アンチモン 0.30%含有	200	2.5	0.93
比較例		アンチモン 含有なし	175	1.1	0.65
実施例	表1 No.14 (カーボンブラック1.5%)	アンチモン 0.02%含有	190	1.2	0.61
実施例		アンチモン 0.04%含有	210	1.2	0.63
実施例		アンチモン 0.07%含有	240	1.3	0.61
実施例		アンチモン 0.10%含有	270	1.4	0.56
実施例		アンチモン 0.15%含有	280	1.5	0.57
実施例		アンチモン 0.20%含有	260	1.6	0.62
実施例		アンチモン 0.25%含有	250	1.9	0.67
実施例		アンチモン 0.30%含有	225	2.5	0.70
実施例	表1 No.25 (カーボンブラック0.5%)	アンチモン 0.10%含有	210	1.4	0.65
実施例	表1 No.28 (カーボンブラック2.5%)	アンチモン 0.10%含有	270	1.4	0.58

※1 190以上を合格と判定した。

※2 従来例No.1セルの減液速度を1として比較。

※3 従来例No.1セルの負極硫酸鉛蓄積速度を1として比較。0.7以下を合格と判定した。

[0034] 表1は電解液の濁りと初期性能とを示し、0.01mass%以上0.25mass%のCMCと、0.1mass%以上0.9mass%以下のビスフェノール系縮合物との組み合わせにより、電解液の濁りを3massppm以下にできることが分かる。またこの組み合わせで、低温ハイレート放電性能を200s以上に、回生充電受入性能を104A・s以上にできることが分かる。過剰量のビスフェノール系縮合物は電解液の濁りを発生させ、0.1mass%未満のビスフェノール系縮合物では効果が小さい。さらにビスフェノール系縮合物には、低温ハイレート放電性能を向上させる効果もある。ビスフェノール系縮合物に代えて、硫酸バリウム等と共に硫酸リグニンを加えても電解液の濁りを小さくできるが、ビスフェノール系縮合物ほど有効ではなく、初期性能もビスフェノール系縮合物に劣る。

また、耐久性能を評価するセルにおいては、全セルとも液中のカーボンブラックは、3massppm以下であり液濁りの評価は十分であった。

[0035] 表2は耐久性能を寿命サイクル数で示すと共に、電解液の減液速度を示す。なお蓄電池の寿命は正極活物質上部の軟化により生じていた。そして負極活物質のカーボンブラック含有量が0.3mass%では負極活物質の中部から下部

でサルフェーションが進行し、カーボンブラック含有量が0.5mass%以上では負極活物質のサルフェーションは僅かであった。寿命サイクル数は、0.5mass%以上のカーボンブラックと0.04 mass%以上のアンチモンとの組み合わせで著しく向上するが、アンチモンを0.30 mass%含有させると減液速度が著しく大きくなった。なお表1に示したように、カーボンブラック含有量を3mass%とすると電解液の濁りが増加するので、カーボンブラック含有量は0.5mass%以上2.5mass%以下とする。

[0036] 充電が充分に行われにくい負極板の中部から下部ではサルフェーションが進行しやすい。負極のサルフェーションが進行すると、正極の向かい合った部分が充放電に寄与しにくくなり、充放電は正極の上部に集中する。従って正極活物質の軟化はサルフェーションにより加速され、正極活物質にアンチモンを含有させることの他に、負極活物質に0.5mass%以上のカーボンブラックを含有させることにより、正極活物質の軟化を効果的に防止できる。

[0037] ポリアクリル酸を用いた試験例

ポリアクリル酸を用いた際の結果を表3、表4に示す。結果はCMCを用いた場合と同様で、負極活物質へのCMCとポリアクリル酸の効果は同等である。単位は表1、表2の場合と同様である。

[0038]

[表3]

No.	処方						性能				
	導電剤		カーボン分散剤		バインダー		液濁り		初期		
	種	量	種	量	種	量	カーボン量 (ppm)	判定	低温ハイ レート (s)	回生受入 (A・s)	判定※
1	カーボンブラック	0.3%	-	-	-	-	2ppm	○	220	104	○
2	カーボンブラック	0.5%	-	-	-	-	5ppm	×	-	-	-
3	カーボンブラック	1.0%	-	-	-	-	12ppm	×	-	-	-
4	カーボンブラック	1.5%	-	-	-	-	60ppm	×	-	-	-
5	カーボンブラック	2.0%	-	-	-	-	300ppm	×	-	-	-
6	カーボンブラック	1.5%	-	-	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	12ppm	×	-	-	-
7	カーボンブラック	1.5%	-	-	ポリアクリル酸(及び増量)	0.2%	10ppm	×	-	-	-
8	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.1%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.2%	6ppm	×	160	80	×
9	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.3%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.2%	6ppm	×	180	80	×
10	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.2%	3ppm	○	210	80	×
11	カーボンブラック	1.5%	リグニン	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	3ppm	○	210	96	×
12	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.1%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	200	120	○
13	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.3%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	220	120	○
14	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	240	120	○
15	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.7%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	240	120	○
16	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.9%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	3ppm	○	240	115	○
17	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.01%	3ppm	○	240	120	○
18	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.05%	3ppm	○	240	120	○
19	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.2%	1ppm	○	240	108	○
20	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.3%	1ppm	○	240	104	○
21	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.005%	6ppm	×	230	120	○
22	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.4%	2ppm	○	230	95	×
23	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.05%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	6ppm	×	180	120	×
24	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	1.0%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	6ppm	×	240	115	○
25	カーボンブラック	0.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	250	110	○
26	カーボンブラック	1.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	2ppm	○	245	115	○
27	カーボンブラック	2.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	3ppm	○	240	110	○
28	カーボンブラック	2.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	3ppm	○	240	110	○
29	カーボンブラック	3.0%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及び増量)	0.1%	6ppm	×	225	105	○
30	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	-	-	60ppm	×	-	-	-

※低温ハイレートは200s以上、回生受入は104A・s以上を合格判定とした。

[0039]

[表4]

	負極	正極	寿命サイクル数 ^{※1}	減液速度 ^{※2}	硫酸鉛蓄積速度 ^{※3}
従来例	表3 No.1 (カーボンブラック0.3%)	アンチモン 含有なし	150	1	1
比較例		アンチモン 0.02%含有	160	1.2	0.96
比較例		アンチモン 0.04%含有	165	1.2	0.97
比較例		アンチモン 0.10%含有	180	1.3	0.93
比較例		アンチモン 0.20%含有	190	1.5	0.93
比較例		アンチモン 0.25%含有	190	1.8	0.95
比較例		アンチモン 0.30%含有	200	2.5	0.93
比較例		アンチモン 含有なし	175	1.1	0.67
実施例	表3 No.14 (カーボンブラック1.5%)	アンチモン 0.02%含有	190	1.2	0.65
実施例		アンチモン 0.04%含有	210	1.2	0.65
実施例		アンチモン 0.07%含有	235	1.3	0.62
実施例		アンチモン 0.10%含有	255	1.4	0.59
実施例		アンチモン 0.15%含有	270	1.5	0.59
実施例		アンチモン 0.20%含有	255	1.6	0.63
実施例		アンチモン 0.25%含有	245	1.9	0.68
実施例		アンチモン 0.30%含有	210	2.5	0.70
実施例	表3 No.25 (カーボンブラック0.5%)	アンチモン 0.10%含有	200	1.4	0.68
実施例	表3 No.28 (カーボンブラック2.5%)	アンチモン 0.10%含有	265	1.4	0.59

※1 190以上を合格と判定した。

※2 従来例No.1セルの減液速度を1として比較。

※3 従来例No.1セルの負極硫酸鉛蓄積速度を1として比較。0.7以下を合格と判定した。

[0040] セルロースエーテルとカルボン酸の効果を確認するため、バインダーを類似の水溶性高分子に変更した液式鉛蓄電池を試作した。カルボキシメチルセルロース (CMC) のNa塩、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリビニルアルコール (PVA)、あるいはヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸を水に溶解あるいは分散させた。この溶液あるいは分散液に、カーボンブラックの例としてのケッチェンブラックを加えて5分間練合し、次いでビスフェノール縮合物 (分子量100,000) と海綿状鉛100mass%に対して0.6mass%の硫酸バリウムとアクリル繊維0.1mass%を加え、10分間練合してカーボンペーストとした。カーボンペーストに鉛粉を加えて5分間練合し、海綿状鉛100mass%に対して0.2mass%のリグニンスルホン酸と水とを加えて練合し、硫酸を滴下した後に、さらに10分間練合した。

[0041] これらの負極活物質ペーストに対し、ペースト塊となることができるか否かと、負極格子に充填できるか否かを調査した。ペースト化と負極格子への充填とができるものについて、表1の各試料と同様にして液式鉛蓄電池を試作し、化成後30分程度で蓄電池から電解液を採取し、液濁りの程度からカー

ボン濃度を推定した。結果を表5に示す。スチレンブタジエンゴムではペースト化も充填もできず、ポリビニルアルコールではペースト化できるが充填できなかった。ヒドロキシエチルセルロースでは液濁りは60massppmで、液面の視認性に欠けた。

[0042] [表5]

バインダ選定実験の処方と結果

No.	処方								結果			
	導電剤		カーボン分散剤		バインダー		防縮剤		ペースト物性		電解液	
	種	量	種	量	種	量	種	量	ペースト化	充填性	カーボン量 (ppm)	液濁 判定
1	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	SBR	0.1%	リグニン	0.2%	×	×	—	—
2	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	PVA	0.1%	リグニン	0.2%	○	×	—	—
3	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ヒドロキシエチルセルロース	0.1%	リグニン	0.2%	○	○	60ppm	×
4	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	CMC	0.1%	リグニン	0.2%	○	○	2ppm	○
5	カーボンブラック	1.5%	ビスフェノール系縮合物	0.5%	ポリアクリル酸(及びその塩)	0.1%	リグニン	0.2%	○	○	2ppm	○

請求の範囲

- [請求項1] 海綿状鉛を主成分とする負極活物質と、二酸化鉛を主成分とする正極活物質と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えた液式鉛蓄電池において、
- 前記負極活物質は、カーボンと、セルロースエーテル、ポリカルボン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一つの物質と、スルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子とを含有し、
- 前記正極活物質はアンチモンを含有することを特徴とする、液式鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記正極活物質は、金属に換算してアンチモンを0.04 mass%以上含有することを特徴とする、請求項1の液式鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記正極活物質は、金属に換算してアンチモンを0.25 mass%以下含有することを特徴とする、請求項1の液式鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記正極活物質は、金属に換算してアンチモンを0.04 mass%以上0.25 mass%以下含有することを特徴とする、請求項1の液式鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記負極活物質は、前記セルロースエーテルまたは前記ポリカルボン酸から成る群の少なくとも一つの物質を含有し、前記海綿状鉛100mass%当たりで、セルロースエーテルは0.01mass%以上0.25mass%以下、ポリカルボン酸は0.01mass%以上0.3mass%以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかの液式鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記セルロースエーテルはカルボキシアルキルセルロースであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかの液式鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記ポリカルボン酸はポリアクリル酸であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかの液式鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記負極活物質は、前記海綿状鉛100mass%当たりで、前記ビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子を0.1mass%以上0.9mass%以下含

有することを特徴とする、請求項1～7のいずれかの液式鉛蓄電池。

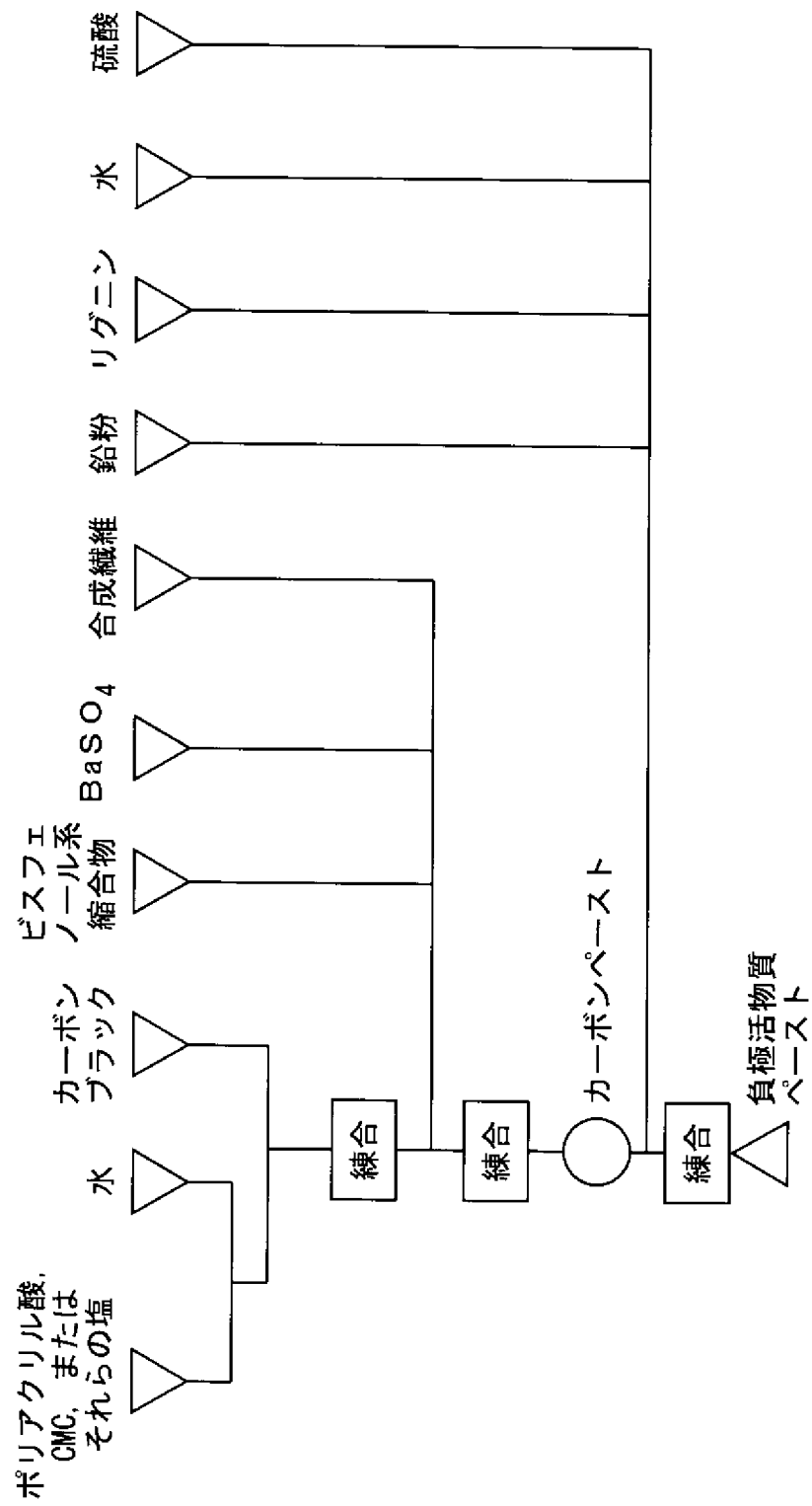
[請求項9] 前記カーボンはカーボンプラックであることを特徴とする、請求項1～8のいずれかの液式鉛蓄電池。

[請求項10] 前記負極活物質は、海綿状鉛100mass%当たりでカーボンを0.5mass%以上2.5mass%以下含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかの液式鉛蓄電池。

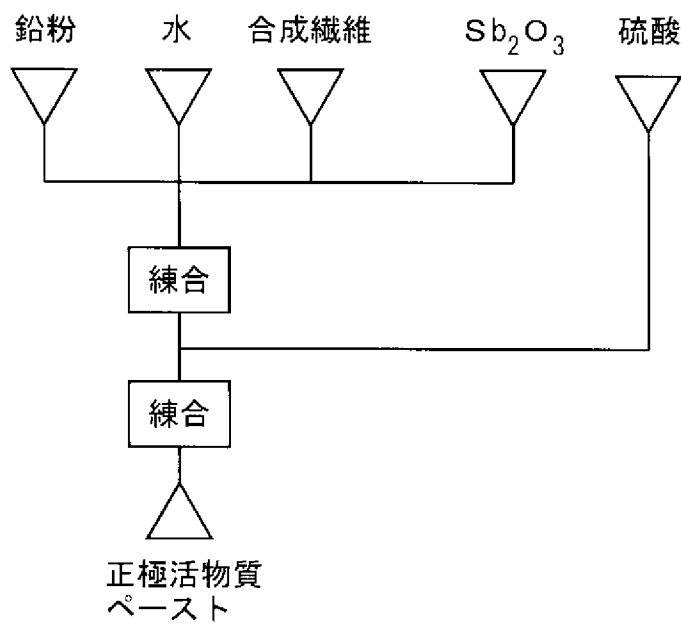
[請求項11] 前記電解液は、化成済みの状態において、カーボンプラック濃度が3massppm以下であることを特徴とする、請求項1～10のいずれかの液式鉛蓄電池。

[請求項12] アイドリングストップ車に用いることを特徴とする請求項1～11のいずれかの鉛蓄電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/06(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/57(2006.01)i, H01M4/62(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)

H01M10/06, H01M4/14, H01M4/57, H01M4/62

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
P, A	WO 2013/005733 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), (Family: none)	1-12
A	WO 2011/108056 A1 (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), & US 2013/0022860 A1 & EP 2544291 A & CN 102246343 A	1-12
A	JP 2010-67522 A (GS Yuasa Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), (Family: none)	1-12



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

14 May, 2013 (14.05.13)

Date of mailing of the international search report

28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002166

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-338285 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), (Family: none)	1-12
A	JP 4-229556 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 19 August 1992 (19.08.1992), (Family: none)	1-12
A	JP 2-201872 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 August 1990 (10.08.1990), (Family: none)	1-12

The effect specifically shown in the description is limited to that the examples where specific "carbon", "cellulose ether", and "polycarboxylic acid" were used are superior to specific comparative examples in inhibition of the turbidity of the electrolytic solution, which is one of the given problems that the invention is to solve.

Meanwhile, in view of the prior art, when some kinds of "carbon", for example, are used, substantially no release thereof into the electrolytic solution is detected (regardless of the presence or absence of "cellulose ether" or "polycarboxylic acid") and the problem itself cannot be present at all (for example, WO 2011/52438 A1, etc.). As the applicant itself shows in [0042] of the description, the problem cannot be considered to be solved with any "cellulose ether" (HEC is also nothing but a "cellulose ether"). Furthermore, it is hardly considered that the "polycarboxylic acid" that itself has no bonding properties, such as, for example, succinic acid or citric acid, is capable of overcoming the problem.

With respect to the "bisphenol-based condensate", (to begin with, it is unclear as to the range which the term "based" defines), the applicant itself excludes the use of any "condensate" ([0012], etc. of the description; the mere expression "condensate" does not mean a condensate which is limited to a linear one).

Consequently, the range of the inventions of claims in the present application is not supported by the statements in the description.

Therefore, a search was made for the part of the present invention in which the "carbon" is a so-called carbon black, e.g., acetylene black or Ketjen Black, the "cellulose ether" is CMC, the "polycarboxylic acid" is a polyacrylic acid, and the "bisphenol-based condensate" is a given linear condensate ([0011], etc. of the description).

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/06(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/57(2006.01)i, H01M4/62(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/06, H01M4/14, H01M4/57, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
P, A	WO 2013/005733 A1（株式会社G Sユアサ）2013.01.10,（ファミリーなし）	1-12
A	WO 2011/108056 A1（新神戸電機株式会社）2011.09.09, & US 2013/0022860 A1 & EP 2544291 A & CN 102246343 A	1-12
A	JP 2010-67522 A（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション）2010.03.25,（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

小川 知宏

4 X

3 3 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2003-338285 A (松下電器産業株式会社) 2003. 11. 28, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 4-229556 A (新神戸電機株式会社) 1992. 08. 19, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-201872 A (松下電器産業株式会社) 1990. 08. 10, (ファミリーなし)	1-12

本願明細書に具体的に示されるのは、本願所定の課題の一つである電解液の濁りの抑制の観点で、特定の「カーボン」「セルロースエーテル」「ポリカルボン酸」を用いた実施例が、特定の比較例に比して優れることのみである

一方、従来技術を参酌すれば、例えば「カーボン」の種類によっては（「セルロースエーテル」「ポリカルボン酸」の有無にかかわらず）電解液への流出がほぼ検出されずそもそも前記課題が存在し得ず（例えば WO 2011/52438 A1 等）、出願人自身が明細書[0042]で示すとおり、任意の「セルロースエーテル」によって前記課題が解決し得るとはいえず（HEC もまた「セルロースエーテル」に他ならない）、また例えばシュウ酸やクエン酸のような、それ自体結着性を有しないような「ポリカルボン酸」が前記課題を解決し得るとは到底認められない。

また、「ビスフェノール系縮合物」については、（そもそも『系』なる用語が示す範囲が明瞭でない上に）、出願人自身が任意の「縮合物」の使用を否定している（明細書[0012]等：単に「縮合物」とするのみでは、直鎖状のものに限定されない）。

したがって、本願請求項に係る発明の範囲は、明細書の記載に裏付けられたものではない。

よって調査は、本願発明のうち、「カーボン」がアセチレンブラック、ケッチェンブラック等の所謂カーボンブラックであり、「セルロースエーテル」がCMCであり、「ポリカルボン酸」がポリアクリル酸であり、「ビスフェノール系縮合物」が所定の直鎖状のもの（明細書[0011]等）である部分について行った。