

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2023-518588
(P2023-518588A)

(43)公表日 令和5年5月2日(2023.5.2)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 1 B	32/05	(2017.01)	C 0 1 B	32/05	4 G 0 7 2
H 0 1 M	4/587	(2010.01)	H 0 1 M	4/587	4 G 1 4 6
C 0 1 B	33/02	(2006.01)	C 0 1 B	33/02	5 H 0 5 0
				Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21)出願番号	特願2022-557946(P2022-557946)	(71)出願人	514194886
(86)(22)出願日	令和3年3月24日(2021.3.24)		エスジーエル・カーボン・エスイー
(85)翻訳文提出日	令和4年11月21日(2022.11.21)		ドイツ・6 5 2 0 1・ヴィースパーデン・
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/057539		ゼーンラインシュトラッセ・8
(87)国際公開番号	W02021/191259	(74)代理人	100108453
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)		弁理士 村山 靖彦
(31)優先権主張番号	102020203927.5	(74)代理人	100110364
(32)優先日	令和2年3月26日(2020.3.26)		弁理士 実広 信哉
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72)発明者	クリスティアン・シュライナー
			ドイツ・8 6 4 0 5・マイティンゲン・ヴ
			エルナー・フォン・ジーメンス・シュトラ
			ッセ・1 8

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素含有粒子の製造

(57)【要約】

開示されるのは、炭素含有粒状製品の製造方法であって、炭化性前駆体及び／又は炭素を含む原材料をガス中に分散させて反応領域に送り、反応領域において製品に含まれる炭素の少なくとも一部が形成されて、ガスは少なくとも反応領域においてパルス状に流れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素含有粒状製品を製造するための方法であって、炭化性前駆体及び／又は炭素を含有する原材料をガス中に分散させて反応領域に送り、該反応領域において前記炭素含有粒状製品に含まれる炭素の少なくとも一部を形成し、前記ガスが少なくとも前記反応領域においてパルス状に流れる、方法。

【請求項 2】

前記炭素含有粒状製品が電池のアノード材用である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記炭素含有粒状製品が、Li、Na、Al、Mg 及び Zn から選択された電荷キャリアについて 100 mAh/g 以上の比放電容量を有する、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記原材料の少なくとも一部が少なくとも前記炭素含有粒状製品になるまでは前記ガス中に連続的に分散したままとなり前記ガス中で反応するように前記ガスと該ガス中に分散した原材料が送られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記反応領域において前記炭化性前駆体の少なくとも一部が炭化して、前記炭素含有粒状製品に含有される炭素の少なくとも一部を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記原材料がサブミクロン材料前駆体、例えばサブミクロン粒子前駆体、及び／又はサブミクロン材料、例えばサブミクロン粒子を含むか、又は、サブミクロン材料前駆体及び／又はサブミクロン材料が前記ガス中に分散している、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記サブミクロン材料前駆体が反応してサブミクロン材料を形成する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記サブミクロン材料が請求項 3 に記載の電荷キャリア用の貯蔵材を備える、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記原材料が少なくとも部分的に液体である、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 10】

前記炭化性前駆体が、ピッチ、ビチューメン、重油、樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、炭水化物、リグニン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、又はこれらの混合物から選択され、及び／又は、前記原材料に含有される炭素が、コークス粒子、カーボンブラック粒子、グラファイト粒子、膨張グラファイト粒子、グラフェン、ミルド炭素繊維、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記原材料を分散させるガスが、不活性ガス成分、例えば He、Ar、又は N₂ を含む、請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 12】

前記ガスと該ガス中に分散した原材料が並流で送られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ガスと該ガス中に分散した原材料が対向流で送られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

炭素含有粒状製品、例えば、電池のアノード材であって、密度を比重で決定する際にキシレンが少なくとも部分的にアクセス不能なマトリクス領域を有し、同じ炭化粒状材料の粉砕サンプルよりも少なくとも 10% 低い比重決定密度を有し、 50

0. 35～1の範囲内の球形度 ϕ を有する炭素含有粒状製品。

【請求項15】

電池のアノードを製造するための、請求項14に記載の炭素含有粒状製品、又は請求項1から13のいずれか一項に記載の方法によって製造された炭素含有粒状製品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素含有粒状製品の製造方法、炭素含有粒状製品、電池のアノードを製造するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

特定の粒子がガス流中で目標通りに形成又は変更可能であることが知られている。この場合の材料はガス同伴であり、つまりキャリアガス中に分散している。

【0003】

特許文献1には、流動床反応器内の窒素ガス流中における炭素粒の合成が記載されている。この文献では、100℃で乾燥させた微結晶セルロースの粒が用いられている。時間をかけて温度を200℃から433℃に上昇させると、粒の質量が15.1gから3.9gに減少する。特許文献1の炭素粒は固体触媒用の担持構造体として機能するものとされている。

【0004】

例えば、非特許文献1に記載の粉体熱合成プロセスでは、パルス化ガス流を発生させ、ガス流を温度制御して、噴霧液体から液滴を発生させ、粉体の合成、乾燥及び熱処理を行い、最後に、冷却空気を用いて、合成を急停止させるか、熱処理を停止させる。フィルタを用いてガス流から粉体を分離する。そのプロセスは多種の原材料に適していると記載されている。噴霧焼結は、酸化セラミック、窒化セラミック、硫化セラミックの製造にとって理想的であり、また、酸化金属等の他の製品群の製造にも適している。これは、スピネル型、ペロブスカイト型、チタン酸塩型の混合酸化物の製造における利点を与える。燃料電池用の電池構成要素とカソード材の製造についても記載されている。

【0005】

特許文献2にも特定の粒子を製造するための方法と反応器が記載されている。その方法は、反応器内に少なくとも一種の原材料を導入するステップと、反応器の処理領域においてパルス化プロセスガス流で少なくとも一種の原材料を熱処理するステップと、粒子を形成するステップと、得られた粒子を反応器から排出するステップとを備える。その方法では、プロセスガス流の温度制御は、プロセスガス流のパルス化の発生及び管理とは分離されている。間接加熱は、その方法を医薬製造プロセスや食品産業の製造プロセスに適したものにするという利点を与える。

【0006】

特許文献3は膨張グラファイトの製造方法に関するものであり、パルス反応器内でのパルス化燃焼によって、インターカレートされたグラファイトを熱衝撃処理する。この文献のパルス反応器は燃焼室を含む。燃焼室に入った燃料と空気の混合物を点火すると急速に燃焼する。燃焼室に入れられる際に、インターカレートされたグラファイトは、分散体状で導入され、好ましくはノズルを用いて、微細に分散させて燃焼室又は下流の共振管に入れられ、分散媒体の急速脱水又は熱分解が行われる。この文献は、電池や燃料電池の導電部品としての得られた膨張グラファイトの使用にも関する。その膨張グラファイトの導電性がバッテリーの何処で用いられるものであるのかは特定されていない。

【0007】

特許文献4には、ポリアクリロニトリル硫黄複合材を含む電極活物質を用いるリチウム硫黄電池用の電極材の製造方法が記載されている。ポリアクリロニトリル硫黄複合材の粒子には少なくとも部分的に炭素修飾コーティングが施される。その方法では、硫黄とポリアクリロニトリルで形成された複合材に、炭素放出化合物を加えて炭素修飾コーティングが

10

20

30

40

50

施される。この場合、あらかじめ製造された硫黄アクリロニトリル複合材の懸濁液が炭化剤（例えば、クエン酸やグルコースの溶液）と共に、好ましくは200℃未満の温度で噴霧熱分解される。

【0008】

リチウムイオン電池のアノード材の製造に関しては、ガス中で粒子を目標通りにコーティングすることや、特定の方法ステップでガス中において粒子を炭化させることが試みられている。

【0009】

非特許文献2には、噴霧乾燥によってシリコンナノ粒子をポリビニルアルコール（PVA）でコーティングすることが記載されている。炭化の前に、PVAを架橋させるために、シリコン粒子を空気200℃で16時間にわたって特別に処理する。炭化は窒素中1050℃で行われる。得られたSi/C複合材は、Liイオン電池のアノード材に適したものとなる。

【0010】

非特許文献3にも同様の方法が記載されている。噴霧乾燥でシリコンナノ粒子をPVAでコーティングした後に、PVAでコーティングされたシリコンナノ粒子をポリアクリロニトリル（PAN）でコーティングする。次いで、PVAとPANでコーティングされたシリコンナノ粒子を空気に接触させて250℃で安定化させて、アルゴンに接触させて800℃で炭化させる。

【0011】

また、特許文献5に記載のプレ複合粒子の製造方法では、シリコン粒子と、一種以上の無酸素ポリマーと、一種以上の炭素修飾系の炭素添加剤と、一種以上の分散液との混合物を噴霧乾燥によって乾燥させる。噴霧乾燥で得られたプレ複合粒子の熱処理についても記載されている。これは、チューブ炉、回転チューブ炉又は流動床反応器内で400℃～1400℃で行われる。例えば、第一熱処理が含酸素雰囲気において300℃以下の温度で行われ、第二熱処理が不活性ガス雰囲気において300℃を超える温度で行われる。

【0012】

特許文献6に記載の方法では、まず、ジアミンとカルボン酸無水物からシリコンナノ粒子の表面上にポリイミド層を合成する。ポリイミド層の形成に用いられた溶媒（例えば、N，N'-ジメチルアセトアミド）を噴霧乾燥で除去する。次いで、噴霧乾燥物を3℃/分で600℃まで加熱し、その温度で1時間保持する。その生成物がアノードとして使用可能になるには、コーティングを損傷させないような粉碎と、グラファイト粉末との混合等の追加の方法ステップが必要である。

【0013】

特許文献7では、クエン酸を無水エタノールに溶解させ、NaOHを用いた特定の方法で前処理したシリコン粉体をその溶液に加え、超音波処理で攪拌し、その結果物である混合物を空气中400℃での噴霧熱分解によって反応させてシリコン炭素複合材を形成することが提案されている。

【0014】

この文献でアノード材の製造に関して記載されている方法は、後続の方法ステップにより所望のC-Si複合アノード材をもたらすものであるが、大量生産が、できないか又は多大な労力を要するものとなる。

【0015】

エレクトロモビリティの大幅な拡大に伴い、アノード材に対する電池容量の要求の増加を長期間満たすことができる高性能アノード材を特に効率的に製造する方法が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】独国特許出願公開第102006022866号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献2】独国特許出願公開第102018205152号明細書
【特許文献3】独国特許第10328342号明細書
【特許文献4】独国特許出願公開第102015219473号明細書
【特許文献5】国際公開第2017/148871号
【特許文献6】中国特許出願公開第106207142号明細書
【特許文献7】中国特許出願公開第106129371号明細書
【特許文献8】欧州特許出願公開第3746215号明細書

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】cfi/Ber. DKG 96 (2019) No. 11-12, pages D9-D12

10

【非特許文献2】Paireau et al., Electrochimica Acta, 2015, 174, pages 361-368

【非特許文献3】Li et al., Electrochemistry Communications, 2014, 49, pages 98-102

【非特許文献4】Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), Online version (2019-) created by S. J. Chalk, ISBN 0-9678550-9-8, <https://doi.org/10.1351/goldbook>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

20

本発明の目的は、均一に構成されたアノード材粒子の連続製造用の特に効率的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

この目的は、炭素含有粒状製品の製造方法であって、炭化性前駆体及び／又は炭素を含有する原材料をガス中に分散させて反応領域に送り、製品に含有される炭素の少なくとも一部を形成し、少なくとも反応領域内においてパルス状にガスを流す、製造方法によって達成される。

【0020】

パルス化の実際の意味は特許文献8に記載されている。炭素含有とは、あらゆる形態の炭素材を備えることを意味し得て、特に、非グラファイト状炭素系材料、アモルファスカーボン系材料、グラファイト状炭素系材料、及び／又はグラファイト（非膨張又は膨張形態のグラファイト）を備え得る。ここに記載の材料はIUPACで定められているものである。非特許文献4を参照。非グラファイト状炭素系材料については、この文献の「non-graphitic carbon」の項目を参照。同様に、アモルファスカーボン系材料については「amorphous carbon」、グラファイト状炭素系材料については「graphitic carbon」、グラファイトについては「graphite」を参照。

30

【0021】

本発明によると、原材料は炭化性前駆体及び／又は炭素を含有する。原材料に含有され得る炭素については、上述の製品に含有される炭素の説明が当てはまる。従って、炭素含有原材料は、上述のものと同一炭素材を含有し得る。

40

【0022】

原材料に含有される炭素は、好ましくは、コークス粒子、カーボンブラック粒子、グラファイト粒子、膨張グラファイト粒子、グラフェン、ミルド炭素繊維、カーボンナノチューブ、又は気相成長炭素繊維から選択され得る。このことは、製品に変換される材料の一部が既に炭化しているので、炭化が部分的でよいことを意味する。

【0023】

本願記載の炭化性前駆体は、N₂雰囲気中で加熱した際に10質量%以上、特に20質量%以上の原料歩留まりを有する前駆体である。これは、略1ミリリットルの前駆体を計量し、N₂雰囲気において1K/分の加熱率で900℃まで加熱し、N₂雰囲気中で更に10分

50

間にわたって900℃で保持することによって検査される。残留物を再度計量する。二回目の計量時の質量が、一回目の計量時の質量の10質量%以上であれば、原料歩留まりは10質量%以上である。残留物中の炭素の質量分率は、80質量%以上、例えば90質量%以上となり得る。炭化性前駆体は、好ましくは、ピッチ（例えば、コールタールピッチ、石油ピッチ）、ビチューメン、重油、樹脂（例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂）、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、炭水化物（例えば、糖類）、リグニン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、又はこれらの混合物から選択され得る。更に、ポリマーはコポリマーを含み得る。このことは、特に効率的に製品をもたらすが、その理由は、特に好ましい遊離体を用いられ、本発明に係る特に単純な方法を用いて多量に急速反応するからである。

10

【0024】

本発明によると、原材料はガス中に分散される。これは適切なインレットを介して行われ得る。特許文献2に記載のインレットが適して、特にノズルであって、例えば噴霧ノズルである。原材料はノズルを通して運ばれ、プロセス中で多数の小滴に分離されて、ガス中に分散される。当業者は、原材料の融点と粘度に応じて、ノズルを用いてガス流中に完全に分散させることができるように適切に原材料の温度を調節するものである。

【0025】

ガス中に分散した原材料は反応領域に送られる。分散材を反応領域に送るには基本的に異なる二種類の方法がある。ガスとその中に分散した材料は互いに対向流で送られ得る。そこで、反応領域は垂直に向いていることが好ましく、ガス中に分散した材料が、ガスの流れ方向に対向して反応領域の下方に沈む。そこで、粒子アウトレットは反応領域の下方に位置することが好ましい。粒子アウトレットにおいて、生成された粒子がロックシステムを介してシステムから取り出される。ガスとその中に分散した材料は互いに並流で送られてもよい。このことの効果は、ガスとその中に分散した材料を共にシステム中に送るが異なる温度領域と乱流領域に目標通りに通すことができるという点である。

20

【0026】

本発明によると、炭素含有製品の少なくとも一部が反応領域で形成される。このため、反応領域内のガス中に分散した材料の温度を、炭素が形成される温度に上昇させる。この場合、原材料に含有されている炭化性前駆体が炭素を形成する源として機能し得る。そして、炭化性前駆体の少なくとも一部が反応領域内で炭化して、そこから、製品に含有される炭素の少なくとも一部が形成される。炭素の少なくとも一部は、プロセスに追加の炭素源を加える必要無く、炭化性前駆体から直接生じる。これが好ましい理由は、液化性の炭化性前駆体を簡単に使用することができるからである。液化した前駆体はキャリア液体としても機能することができ、そのキャリア液体中に、原材料に含有されている固体成分（例えば、炭素や、後述のサブミクロン材（又はその前駆体））を分散させることができる。このような分散体をポンプを用いてインレットを介して連続的に送ることによって、特に効率的なプロセス管理を可能にすることができる。必要であれば、特定の炭化性前駆体を部分的に又は完全に溶解させることができる有機溶媒（例えば、キシレン）を加えて、前駆体を十分に液化させることができる。従って、原材料は少なくとも部分的に液体であることが好ましい。これは、ノズル（一材料ノズル、二材料ノズル、三材料ノズル、超音波ノズル、遠心力アトマイザ等）を用いて、ガスの層流又は乱流中に原材料を微細な小滴として分散させることができるので有利である。しかしながら、反応領域に供給される他の炭化性物質も、形成される炭素の源として機能することができ、例えば、炭化水素が挙げられ、後述するように、供給ガスの反応成分を形成することができる。

30

40

【0027】

ガスが反応領域内でパルス状で流れるため、反応領域の少なくとも一部において乱流が維持される。

【0028】

反応領域内に存在するガスとその中に分散した（原）材料の混合物の組成に応じて、製品に含有される少なくとも一部の炭素を反応領域で形成するのに必要な温度は多様なものと

50

なり得る。特定の炭化性前駆体（例えば、炭水化物）は極めて低温で反応して炭素残留物を形成することが周知である一方で、熱安定性の炭化性前駆体を炭化させるにはより極端な条件が必要となる。

【0029】

一般的に、ガス中に分散した材料は反応領域内において200℃以上、好ましくは400℃以上、より好ましくは600℃以上、例えば800℃以上の温度に加熱される。

【0030】

本発明に係る典型的なプロセス管理で得られる炭素含有粒状製品は、電池のアノード材に適している。従って、本発明は、電池のアノード用の炭素含有粒状製品の製造方法に関する。

【0031】

典型的には、炭素含有粒状製品は、Li、Na、Al、Mg、Znから選択された電荷キャリア（好ましくはLi）について100mAh/g以上の比放電容量を有する。

【0032】

放電容量は、電極を製造し、研究用ハーフセル（2016型ボタン電池）にしてMaccor 4000電池試験装置を用いて分析することによって決定される。電極の製造については、80質量部の炭素含有粒状製品を、8質量部のCMC（カルボキシメチルセルロース）バインダ（略700000g/mol、Acros社から市販）と、12質量部の導電性カーボンブラックSuper P（Imerys社から市販）と、脱イオン水と混合して、インクを形成する。水の量は、対象のインクの粘度を調節するため必要に応じて選択される。単位面積当たり所望の担持量となるように画定されるブレードギャップ高さを有するテーブルトップ型フィルムアプリータを用いて、インクを銅箔（粗く、厚さ20μm、Schlenk社から市販）上にコーティングする。コーティングの乾燥を制御して行い、2016型ボタン電池に適した円形電極板（直径14mm）を型抜きする（ボタン電池を構成するための機器と筐体部品は全てHohsen社から市販されている）。銅箔上の電極質量は計量によって決定され、そのため、銅の質量を電極板の質量から減算する。電極板を乾燥させて（真空中、>110℃）、対極としての型抜きリチウム箔（直径16mm、Alfa Aeser社から市販）、セパレータ（Whatmann社から市販されているGF/D）、及び電解質と共にアルゴン充填グローブボックスに入れて、ボタン電池（ハーフセル）を形成する。電解質（宇部興産製の混合済みのもの）は、以下の組成を有していた：エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（体積比1：1）中に分散させた1mol/Lのリチウムヘキサフルオロホスフェート+2%のビニレンカーボネート+10%のフルオロエチレンカーボネート。

【0033】

ハーフセル構造のリチウム対極を電位基準としても用いて電池試験装置（Maccor社のシリーズ4000）において電池の充放電（「サイクル」）を制御して行う。電池試験は以下の条件で行われる：フォーメーション（3サイクル） 充電0.1C CCで20mV、CVでC/100；放電0.1C CCで1.5V。（フォーメーション後の）サイクル 充電0.5C CCで20mV、CVでC/20；放電0.5C CCで1.5V（CC＝定電流、CV＝定電圧）。比放電容量は一回目のフォーメーションサイクルのものである。比放電容量を計算する際には、本発明に係る粒状製品の質量のみを考慮し、つまり、計量され減算された銅箔上の電極質量の80%のみを考慮する。

【0034】

原材料の少なくとも一部、特に好ましくは原材料の全部が、少なくとも炭素含有粒状製品になるまで、ガス中に連続的に分散したままでありガス中で反応するように、ガスとその中に分散した材料を例えばパルス方式で送ることが好ましい。その効果は、装置に関する費用を最小にして製造を特に高速で行うことができる点である。流体（又は流体のように振る舞う分散体）のみを送ればよく、固体等を取り扱う必要がない。ガスは、パルス状に流れる場合には、乱流の形成を促進するので、少なくとも炭素含有粒状製品になるまで、原材料の一部又は全部をガス中に連続的に分散したままにしてガス中で反応させることが

簡単になる。必要であれば、パルス状ガス流の周波数や振幅を最適化し得る。

【0035】

原材料は、好ましくは、サブミクロン材料（例えば、サブミクロン粒子）及び／又はサブミクロン材料前駆体（例えば、サブミクロン粒子前駆体）を含む。代わりに、サブミクロン材料前駆体（例えば、サブミクロン粒子前駆体）及び／又はサブミクロン材料（例えば、サブミクロン粒子）を直接ガス中に分散させ得る。これら二つの好ましい方法例は、サブミクロン材料炭素複合粒子、特にサブミクロン粒子炭素複合粒子の *in situ*（その場）形成を可能にする。

【0036】

シラン（例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 ）、ハロゲン含有シラン（例えば、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 、これらの混合物）、アルキルシラン、アルコキシシラン、同等のスズ化合物（スタンナン）が、サブミクロン材料前駆体（例えば、サブミクロン粒子前駆体）として使用可能である。特定の揮発性又はガス状の前駆体をガス中に直接分散させる場合、ガスとの均一な混合物が形成され、つまり、ガス中に分子状で分散する。

【0037】

原材料がサブミクロン材料又はその前駆体を含む場合、流体をガスに加えるだけでよく、二つのインレットを有する混合室中で特に簡単に行われる。原材料に含まれるサブミクロン材料は、サブミクロン材料炭素複合粒子の粒子マトリクス内に埋め込まれる傾向があり、粒子表面に濃縮しない。従って、サブミクロン材料炭素複合粒子は、これら二つの好ましい方法例で得られるものであり、サブミクロン材料は、炭素の内側及び／又は外側で目標通りに粒子、繊維及び／又は層状に存在し、例えば、細孔（開放細孔、閉じた局所的細孔）内に存在し、Cマトリクス（稠密、全体的に多孔質なマトリクス）に埋め込まれ、又は炭素表面に存在し得る。

【0038】

これら二つの好ましい方法例では、サブミクロン材料前駆体（例えば、サブミクロン粒子前駆体）がサブミクロン材料（サブミクロン粒子）に変換されることを理解されたい。サブミクロン粒子は、プロセスに追加する必要がなく、*in situ*で形成される。従って、この手法は非常に効率的である。また、サブミクロン材料又はナノ材料を備え、サブミクロン材料を別途加えたのでは得られない特性を有する複合材が得られる。この場合、原材料中に存在する粒子又はナノ粒子（例えば、銅、酸化銅、ニッケル等）は、サブミクロン材料前駆体をサブミクロン材料に変換する際の触媒及び／又は結晶化核として機能し、プロセスにおけるサブミクロン材料の目標通りの局所的な堆積を得ることができる。

【0039】

ここで、サブミクロン材料は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の平均サイズを有する材料を意味する。サブミクロン粒子は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の平均直径を有する粒子を意味する。これは、本発明に係る方法によって得られる粒子に対してSEM（走査型電子顕微鏡）で測定される。

【0040】

ここで、サブミクロン材料は、好ましくは $800\ \text{nm}$ 未満、特に好ましくは $500\ \text{nm}$ 未満、最も好ましくは $200\ \text{nm}$ 未満の平均サイズを有する材料を意味する。サブミクロン粒子は、好ましくは $800\ \text{nm}$ 未満、特に好ましくは $500\ \text{nm}$ 未満、最も好ましくは $200\ \text{nm}$ 未満の平均直径を有する粒子を意味する。サブミクロン材料は、好ましくは $10\ \text{nm}$ 超、より好ましくは $20\ \text{nm}$ 超、最も好ましくは $30\ \text{nm}$ 超の平均サイズを有する材料を意味する。サブミクロン粒子は、好ましくは $10\ \text{nm}$ 超、より好ましくは $20\ \text{nm}$ 超、最も好ましくは $30\ \text{nm}$ 超の平均直径を有する粒子を意味する。更に小さいサイズでは、構造や粒子が反応し過ぎるものとなるので、取り扱いが難しくなり得る。これらは比較的厚い表面層も有する。サイズと直径はSEMによって測定される。

【0041】

サブミクロン材料は、好ましくは、Li、Na、Al、Mg、Znから選択された電荷キャリア用の貯蔵材を備える。これは、純粋な炭素材と比較してイオン貯蔵容量を増やす効

10

20

30

40

50

果を有する。貯蔵材は、特に好ましくは、リチウム用の貯蔵材であり、例えば、シリコンとスズから選択される。一般的に、サブミクロンシリコン前駆体（例えば、サブミクロンシリコン粒子前駆体）やサブミクロンシリコン（例えば、サブミクロンシリコン粒子）が反応領域に送られる場合、反応領域内のガス分散材は、最大1600℃の温度に加熱される。シリコンが炭素と反応して炭化シリコンを形成する望ましくない反応は、処理時間を短時間に保つことによって大幅に防止されることが分かっている。

【0042】

原材料を分散させるガスが不活性ガス成分（例えば、He、Ar、N₂）を含むことが好ましく、30体積%以上、例えば50体積%以上で含まれ得る。このことの効果は、炭素の燃焼等の悪い副反応が抑制されるので、炭化性前駆体が熱分解して炭素を形成することが高収率で可能になることである。原材料が分散しているガス中の酸素分子（O₂）の割合は一般的に8体積%以下、特に5体積%以下、好ましくは2体積%以下、例えば、0.5体積%以下である。

【0043】

また、原材料が分散しているガスが反応性成分を含むことが好ましく、特に、プロセス条件下において気化可能なハロゲンやハロゲン含有化合物、炭化水素（例えば、メタン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン）、H₂、CO、CO₂、NH₃、H₂O、オゾンを含む。ガスの組成と反応領域の温度を正確に調節することによって、以下のような副化学反応を目標通りに制御することができる：

- 炭素堆積
- シリコン堆積
- 活性化（細孔の体積と表面積の増加）
- 還元
- 酸化架橋
- 金属不純物（灰）からの炭素の酸化クリーニング

【0044】

反応領域内においてガス中の反応性ガスの質量分率は典型的には減少する。このことの効果は、ガス流中に少なくとも一種の反応性成分を認めることによって、少なくとも一つの副反応の達成を評価することができる点である。

【0045】

好ましくは、少なくとも一部のガスを循環させて、少なくとも反応領域を複数回通るように流す。このことの効果は、不活性ガスがコスト要因であり、ガス流のリサイクルされない部分の複雑な浄化を省略することができるので、プロセスがより経済的になる点である。

【0046】

少なくとも反応領域内においてパルス状のガス流は、反応領域内に乱流をもたらす。特許文献2には、反応領域を流れる燃焼廃棄ガスが無くても、反応領域内にパルス状の流れを維持することについて詳細に記載されている。本発明に関するパルス状の流れの技術的な実践については、特許文献2が参照される。

【0047】

本発明に係る方法は、好ましくは、1Hz以上50000Hz以下、例えば、5000Hz以下の周波数でガスがパルス化されるようにして行われる。

【0048】

目標通りに制御して反応領域内に乱流をもたらすことができることは、後述のように多くの利点をもたらす。

【0049】

ガス中に分散した（原）材料は、例えば、0.1秒以内に10K以上、特に20K以上、好ましくは40K以上、特に好ましくは70K以上で急速加熱され得る。急速加熱によって、極めて均一な材料と温度分布を保証することもできる。このことは、最終的には、各粒子がほぼ同じ条件（反応条件、温度条件）を経ているという粒状製品をもたらす、つま

10

20

30

40

50

りは、特に均一に構成された粒状製品をもたらす。これは、電極材（例えば、アノード材）にとって重要であり、特にサブミクロン材料がシリコンやスズを備え、多量のリチウムをインターカレート可能なサブミクロン材料炭素複合粒子にとって重要である。この場合、特に均一な製造条件は電池の信頼性にとって極めて重要である。

【0050】

本発明に係る方法の特別な特徴は、気液固反応を目標通りにもたらしることができることができることである。例えば、

- 固体から気体への変換（ピッチ→熱分解気体）
- 液体から気体への変換（トルエン→蒸発）、及び／又は、
- あらゆるガス（例えば、結果物のガス）から固体への変換（熱分解ガス／ガス状トルエン→炭素）

が挙げられ、例えば、固体の炭化性前駆体及び／又は炭素から目標通りに反応性ガスが放出されるようになる。反応性ガスについては、炭素での分散材の *in situ*（その場）コーティングが可能となる。

【0051】

本発明に係る方法の更なる特別な特徴は、同等の分解反応と比較して、異常な急速加熱が、昇華し難い固体の昇華や、半揮発性液体の蒸発を促進することができる点である。結果としてのガスの一部が、ガス中に分散した材料上の炭素層の形成に寄与し得る。

【0052】

ガス中に分散した材料を反応領域に直接送る必要は無い。本発明は、原材料を前処理領域に最初に送る方法も含む。この場合、原材料は、例えば、重合化、架橋、及び／又は細孔形成によって前処理材料に変換される。その後、前処理材料が反応領域に送られ得る。このことは、粒子の構造や形態を炭化の前の部分的に定めることを可能にする。前処理領域における重合化及び／又は架橋は、照射、温度上昇、及び／又は、重合化や架橋反応の開始剤や触媒の供給によって行われ得る。細孔は、原材料の揮発性成分が気相になり結果物の細孔を介して残りの原材料から少なくとも部分的に抜けて行く温度に前処理領域の温度を上昇させることによって、形成され得る。揮発性成分は、例えば、アンモニア化合物や他のガス形成化学反応からの分解に起因するものともなり得る。このことの効果は、残りの原材料内の細孔がガスの反応性成分にとってアクセス可能となる点である。前処理の達成程度（例えば、細孔形成の程度、重合化の進行程度、架橋の進行程度）は直接的又は間接的に決定可能である。前処理の達成程度によって決定的なプロセスパラメータは、前処理が所望の程度まで達成されていない場合には調節され得る。原材料は0.1質量%以上の揮発性成分を備え得て、前処理領域に行き渡った圧力及び温度条件において沸騰又は分解する。このことの効果は、細孔が炭素材中に形成され、更に、反応性成分が形成される可能性があり、その反応性成分が高温において分解して炭素を形成する点である。

【0053】

反応領域から得られた粒子を更に処理し得る。本発明に係る更なる処理は、粒子の分離（例えば、篩を用いる）、その粒子を他の粒子と混合すること（他の粒子としては、例えば、グラファイト粒子が挙げられる）、及び／又は、その粒子をバインダと混合してアノード材ペーストを形成することを含み得る。本発明に係る方法の一発展例では、アノード材ペーストを導電体に適用して、電池のアノードを製造し得る。

【0054】

本発明に係る方法では、特定の炭素含有粒状製品を得ることができ、これは、本発明の更なる主題となる。

【0055】

従って、本発明は、炭素含有粒状製品、特に、電池のアノード材（例えば、サブミクロン材料-炭素複合粒子、ここでサブミクロン材料はシリコン又はスズを備える）にも関し、その製品は、密度を比重で決定する際にキシレンが少なくとも部分的にアクセス不能なマトリクス領域を有し、

その製品は、同じ炭化粒状材料の粉碎サンプルよりも少なくとも10%、好ましくは少な

10

20

30

40

50

くとも15%、特に少なくとも20%以上、特に好ましくは少なくとも25%低い比重決定密度を有し、

その製品は、0.35~1の範囲内、好ましくは0.55~1の範囲内、最も好ましくは0.85~1の範囲内の平均球形度 ϕ を有する。

【0056】

同じ炭化粒状材料の粉砕サンプルは、ボールミルを用いて粉末を粉砕することによって用意される。粉砕用ボール（例えば、鋼ボール）が既に入れている粉砕用容器に粉末を入れる。次いで、粉砕用容器を、適切な装置（例えば、回転ブロック）を用いて回転させる。粉砕後に、粉末を粉砕用容器から取り出して、キシレン比重測定を行う。粉砕は、平均粒子サイズ（ d_{50} ）が最初の粒子サイズの三分の一になるまで行われる。粒子サイズ（ d_{50} ）はレーザ回折法によって決定される。

10

【0057】

球形度 ϕ は、同じ体積の球の表面積／実際の物体の表面積の比である（Wade11の定義）。球形度は、例えば、従来のSEM記録から決定可能である。

【0058】

炭素含有粒状製品、特に電池のアノード材（例えば、サブミクロン材料-炭素複合粒子、ここで、サブミクロン材料がシリコン又はスズを備える）を、本発明に係る方法によって得ることができる。この場合、アノード材粒子は、その形状が良い近似でほぼ球となるように設けられ得る。従って、均一に構成されたアノード材粒子が得られる。

【0059】

本発明に係るサブミクロン材料-炭素複合粒子（サブミクロン材料はシリコン又はスズを備える）は、好ましくは、サブミクロン粒子炭素複合粒子であり、そのサブミクロン粒子はサブミクロンシリコン粒子とサブミクロンスズ粒子から選択される。このような本発明に係る粒状製品は、好ましくは以下の条件を満たす：

20

$$d_{50\text{sub}} \cdot (x_c / x_{\text{sub}}) > s$$

式中、

$d_{50\text{sub}}$ は、 μm 単位での平均サブミクロン粒子サイズであり、

x_c は、粒状製品の総質量における炭素の質量分率であり、

x_{sub} は、粒状製品の総質量におけるサブミクロン粒子の質量分率であり、

s は、安全パラメータであって、0.02、特に0.03、好ましくは0.04、特に好ましくは0.05である。

30

【0060】

例えば、 $d_{50\text{si}}$ が $0.01\mu\text{m}$ （ $=10\text{nm}$ ）の小さなサブミクロンシリコン粒子が存在する場合、上記不等式を満たすためには、炭素の割合がシリコンの割合の二倍以上でなければならない。 $d_{50\text{si}}$ が $0.03\mu\text{m}$ （ $=30\text{nm}$ ）の場合、炭素よりも僅かに多くシリコンが存在していれば、上記不等式は満たされる。

【0061】

粒状製品中の炭素とシリコンの割合が、上記条件に従うシリコン粒子サイズで合っている場合には、シリコン粒子サイズにかかわらずシリコンが炭素で被覆されることやシリコンが炭素中に埋め込まれることが常に十分に保証されるようにされる。この条件は、具体的には、特に大きな比表面積を有する小さなシリコン粒子を用いる場合に高い炭素質量分率を要する。しかしながら、小さな比表面積を有する大きなシリコン粒子を用いる場合には、低い炭素質量分率とすることもできる。このことは、シリコン粒子サイズにかかわらず、電解質がアクセス可能なシリコン表面積を可能な限り小さくすることを保証する。電解質がアクセス可能なシリコン表面積が小さいことは、より均一で少ないSEI形成をもたらし、また、アノードに対するより均一な電流密度分布をもたらし、最終的には電池をより信頼性のあるものにするとされる。また、シリコンの被覆やシリコンの埋め込みは、シリコ粒子が複合材から飛び出すことを抑制する。個々のシリコン粒子と集電体との間の電氣的接触は信頼性があるまとなる。連続的な電氣的接触のおかげで、粒子が、電池の充放電プロセスに良好に参与し、活性なまとなる。このことは、繰り返しの充放電に伴う

40

50

容量損失を軽減する。スズ粒子の場合にも同じことが当てはまる。

【0062】

炭素含有粒状製品、特に電池のアノード材（例えば、サブミクロン材料炭素複合粒子、ここで、サブミクロン材料はシリコン又はスズを含む）は、好ましくは、コアシェル粒子を含み、例えば、コアシェル複合粒子を含む。上述のように、本発明に係る方法では、炭素を気相から分離し得る。このことを用いて、特に、プロセス中において直接的に粒状製品をコーティングすることを組み込み、そのコーティングがコアシェル複合粒子のシェルを形成するという利点が得られる。

【0063】

本発明の更なる主題は、電池のアノードを製造するための、本発明に係る粒状製品や、本発明に係る方法によって得られた粒状製品の使用に関する。

【0064】

本発明は以下説明の図面に例示されるがこれらに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】本発明に係る方法を実行するためのシステムの図を示す。

【図2】本発明に係る方法を実行するためのシステムの図を示す。

【図3】本発明に係る方法を実行するためのシステムの図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0066】

電池のアノード材に適した炭素含有粒状製品を製造するための本発明に係る方法は、図1～図3に概略的に示されるシステムにおいて実行可能である。この場合、原材料（例えば、シリコンサブミクロン粒子とピッチとキシレンとを含有する分散体）を、貯蔵容器1からポンプ2とノズル（図示せず）を介して混合室3内に噴霧する。ピッチは炭化性前駆体である。キシレンの量は、原材料が少なくとも部分的に液体になり、ポンプで送るのに十分流動性となるように選択される。また、原材料は、炭素も含有し、例えば、分散させたグラファイト粒子及び／又は煤粒子も含有し得る。原材料は、ノズル5を介してガス中に分散され、パルス化ユニット4を介して混合室3内に送られる。ガスインレット5を介して供給されるガスは、例えば、窒素分子で主に構成され、反応性成分、例えば、炭化水素と、極少量の酸素分子を含み得る。ガス中に分散した原材料は、加熱ジャケットを備える反応器6内に位置する反応領域7に送られる。ガス中に分散した材料は反応領域7内で800℃～1400℃の温度に加熱され、ピッチが反応領域7において炭化されて、そこから、製品中に含有される炭素の少なくとも一部が形成される。パルス化ユニット4は、ガスが少なくとも反応領域7においてパルス状で流れ、例えば500Hzの周波数でパルス化される。パルス化ユニット4では、所望の周波数で交互に開閉する通路にわたって圧力勾配が維持されて、ガスが開いた通路を流れる際にはいつも圧力パルスの最大がガスの流れ方向における通路の直後に生じ、通路が閉じている際にはいつも圧力パルスの最小がガスの流れ方向における通路の直後に生じるようにする。このようにして発生させる圧力波が反応領域7を伝搬する。ガスとその中に分散した材料は、原材料がガス中に連続的に分散したままであり、ガス中で反応して炭素含有粒状製品を形成するようにして送られる。反応領域7から放出されたガスとその中に分散した粒状製品は、冷却ガスインレット8を介して供給される冷却ガスと共に冷却領域9内で混合されて、粒子分離器10に送られる。粒状製品は、粒子分離器から粒子アウトレット12を介して得られる。粒子分離器10内に送られた流れのガス状成分はガスアウトレット11を通過する。

【0067】

図2と図3に係るシステムでは、ガス中に分散した原材料は最初に前処理領域13を通過する。ガス中に分散した原材料は前処理領域3において100℃～300℃の温度に加熱される。この場合、少量の酸素分子がラジカル反応の開始剤として機能し得て、原材料の低揮発性有機成分の所望の架橋をもたらす。

【0068】

図3は、供給されたガスの全てをパルス化ユニット4に送る必要がないことを示し、パルス化ユニットが混合室3の上流に位置する必要もないことを示す。図示されている例では、二つのガスインレット5 A、5 Bのうち、一方のガスインレット5 Aが混合室3に直接繋がり、他方のガスインレット5 Bがパルス化ユニット4に直接繋がっている。

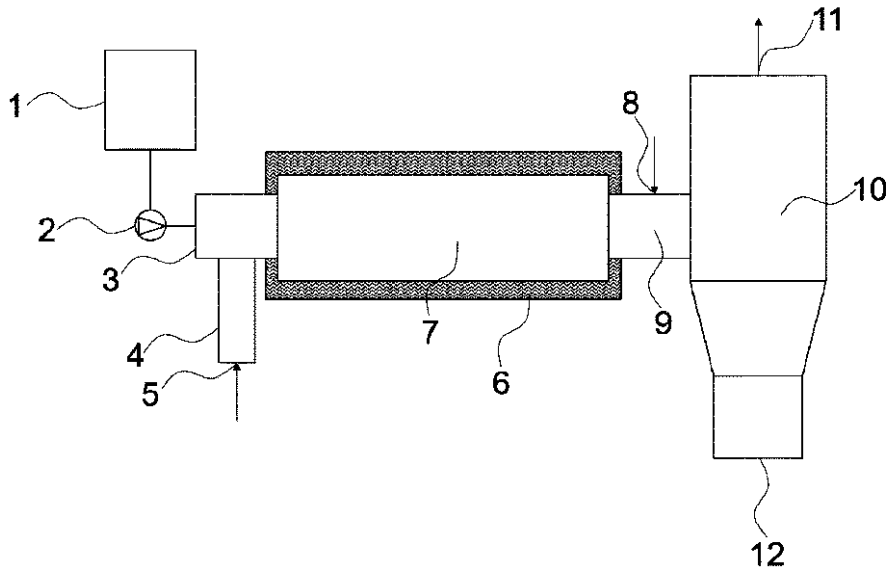
【符号の説明】

【0069】

- 1 貯蔵容器
- 2 ポンプ
- 3 混合室
- 4 パルス化ユニット
- 5、5 A、5 B ガスインレット
- 6 反応器
- 7 反応領域
- 8 冷却ガスインレット
- 9 冷却領域
- 10 粒子分離器
- 11 ガスアウトレット
- 12 粒子アウトレット
- 13 前処理領域

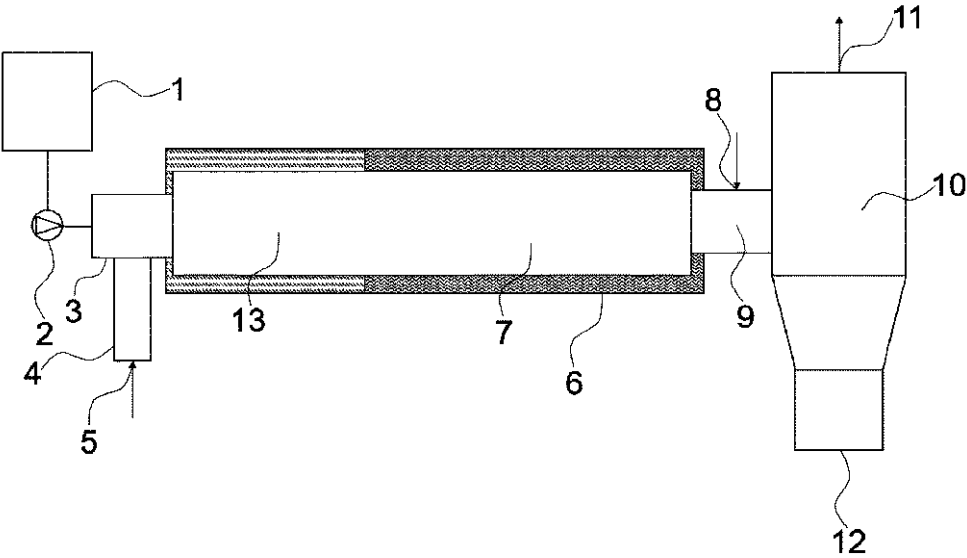
【図1】

Figur 1



【図 2】

Figur 2

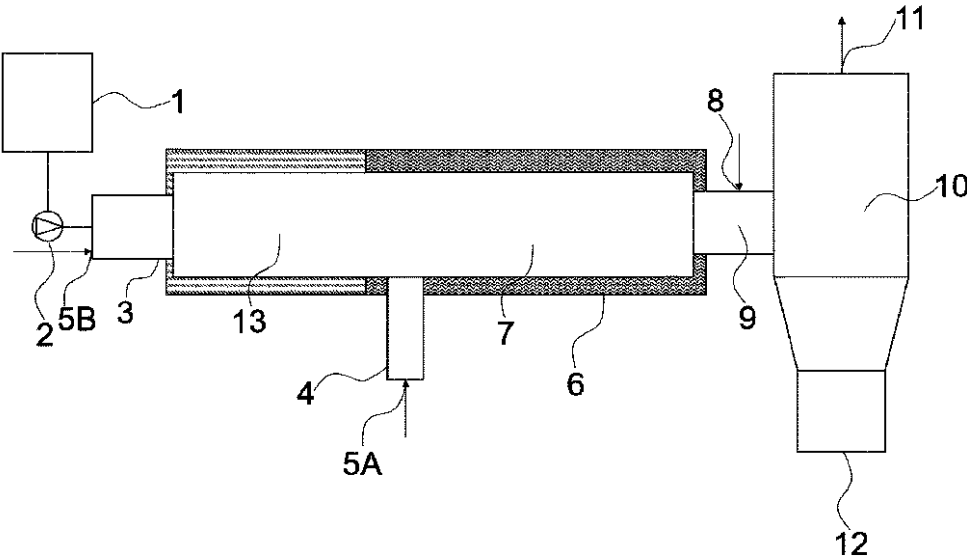


10

20

【図 3】

Figur 3



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2021/057539																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09C 1/44</i> (2006.01)i; <i>B01J 2/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 6/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 8/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 19/00</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/00</i> (2017.01)i; <i>C09C 3/06</i> (2006.01)i; <i>F23C 15/00</i> (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) C09C; B01J; C01B; F23C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>DE 10328342 B4 (GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 04 May 2006 (2006-05-04) cited in the application</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>claims 1-8 paragraphs [0021] - [0030]</td> <td>14,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 2905096 A2 (THIERRY PRÄZISIONSLACKIERTECHNIK GMBH [DE]) 12 August 2015 (2015-08-12) claims 1-10</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>paragraphs [0065] - [0069]</td> <td>2-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017140645 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 24 August 2017 (2017-08-24) claims 1-10 example 4 figure 2</td> <td>14,15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 102015006238 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 24 November 2016 (2016-11-24) the whole document</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 10328342 B4 (GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 04 May 2006 (2006-05-04) cited in the application	1-13	A	claims 1-8 paragraphs [0021] - [0030]	14,15	X	EP 2905096 A2 (THIERRY PRÄZISIONSLACKIERTECHNIK GMBH [DE]) 12 August 2015 (2015-08-12) claims 1-10	1	A	paragraphs [0065] - [0069]	2-13	X	WO 2017140645 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 24 August 2017 (2017-08-24) claims 1-10 example 4 figure 2	14,15	A	DE 102015006238 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 24 November 2016 (2016-11-24) the whole document	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	DE 10328342 B4 (GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 04 May 2006 (2006-05-04) cited in the application	1-13																					
A	claims 1-8 paragraphs [0021] - [0030]	14,15																					
X	EP 2905096 A2 (THIERRY PRÄZISIONSLACKIERTECHNIK GMBH [DE]) 12 August 2015 (2015-08-12) claims 1-10	1																					
A	paragraphs [0065] - [0069]	2-13																					
X	WO 2017140645 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 24 August 2017 (2017-08-24) claims 1-10 example 4 figure 2	14,15																					
A	DE 102015006238 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 24 November 2016 (2016-11-24) the whole document	1-15																					
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 27 May 2021		Date of mailing of the international search report 07 June 2021																					
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gerwann, Jochen Telephone No.																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/057539

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	10328342	B4	04 May 2006	AT	345315	T	15 December 2006
				DE	10328342	A1	20 January 2005
				EP	1491497	A1	29 December 2004
EP	2905096	A2	12 August 2015	CA	2945142	A1	15 October 2015
				EP	2905096	A2	12 August 2015
				JP	2017518864	A	13 July 2017
				KR	20160143757	A	14 December 2016
				SG	11201608238T	A	28 October 2016
				US	2015284534	A1	08 October 2015
				WO	2015157204	A1	15 October 2015
WO	2017140645	A1	24 August 2017	CN	108701809	A	23 October 2018
				DE	102016202458	A1	17 August 2017
				EP	3417499	A1	26 December 2018
				JP	6655729	B2	26 February 2020
				JP	2019511444	A	25 April 2019
				KR	20180101552	A	12 September 2018
				US	2020194778	A1	18 June 2020
				WO	2017140645	A1	24 August 2017
DE	102015006238	A1	24 November 2016	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/057539

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C09C1/44	B01J2/04
	C01B32/00	C09C3/06
		F23C15/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09C B01J C01B F23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 28 342 B4 (GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 4. Mai 2006 (2006-05-04) in der Anmeldung erwähnt	1-13
A	Ansprüche 1-8 Absätze [0021] - [0030]	14, 15
X	EP 2 905 096 A2 (THIERRY PRÄZISIONSLACKIERTECHNIK GMBH [DE]) 12. August 2015 (2015-08-12)	1
A	Ansprüche 1-10 Absätze [0065] - [0069]	2-13
X	WO 2017/140645 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 24. August 2017 (2017-08-24)	14, 15
	Ansprüche 1-10 Beispiel 4 Abbildung 2	
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Mai 2021		07/06/2021
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gerwann, Jochen

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (April 2005)

Seite 1 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/057539

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2015 006238 A1 (BÜCHNER HORST [DE]) 24. November 2016 (2016-11-24) das ganze Dokument -----	1-15

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/057539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10328342	B4	04-05-2006	AT 345315 T 15-12-2006
		DE 10328342 A1	20-01-2005
		EP 1491497 A1	29-12-2004

EP 2905096	A2	12-08-2015	CA 2945142 A1 15-10-2015
		EP 2905096 A2	12-08-2015
		JP 2017518864 A	13-07-2017
		KR 20160143757 A	14-12-2016
		SG 11201608238T A	28-10-2016
		US 2015284534 A1	08-10-2015
		WO 2015157204 A1	15-10-2015

WO 2017140645	A1	24-08-2017	CN 108701809 A 23-10-2018
		DE 102016202458 A1	17-08-2017
		EP 3417499 A1	26-12-2018
		JP 6655729 B2	26-02-2020
		JP 2019511444 A	25-04-2019
		KR 20180101552 A	12-09-2018
		US 2020194778 A1	18-06-2020
		WO 2017140645 A1	24-08-2017

DE 102015006238	A1	24-11-2016	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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

(72)発明者 クリスティアン・ナフォルクツ

ドイツ・86405・マイティンゲン・ヴェルナー・フォン・ジーメン・シュトラッセ・18

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 DD05 DD06 TT30 UU30

4G146 AA01 AA17 AB01 AD23 BA12 BA22 BA43 BB04 BC03 BC23

BC34B DA02 DA40

5H050 AA19 CB07 HA19