

令和元年12月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻823号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

DECEMBER
2019
Vol. 74

12

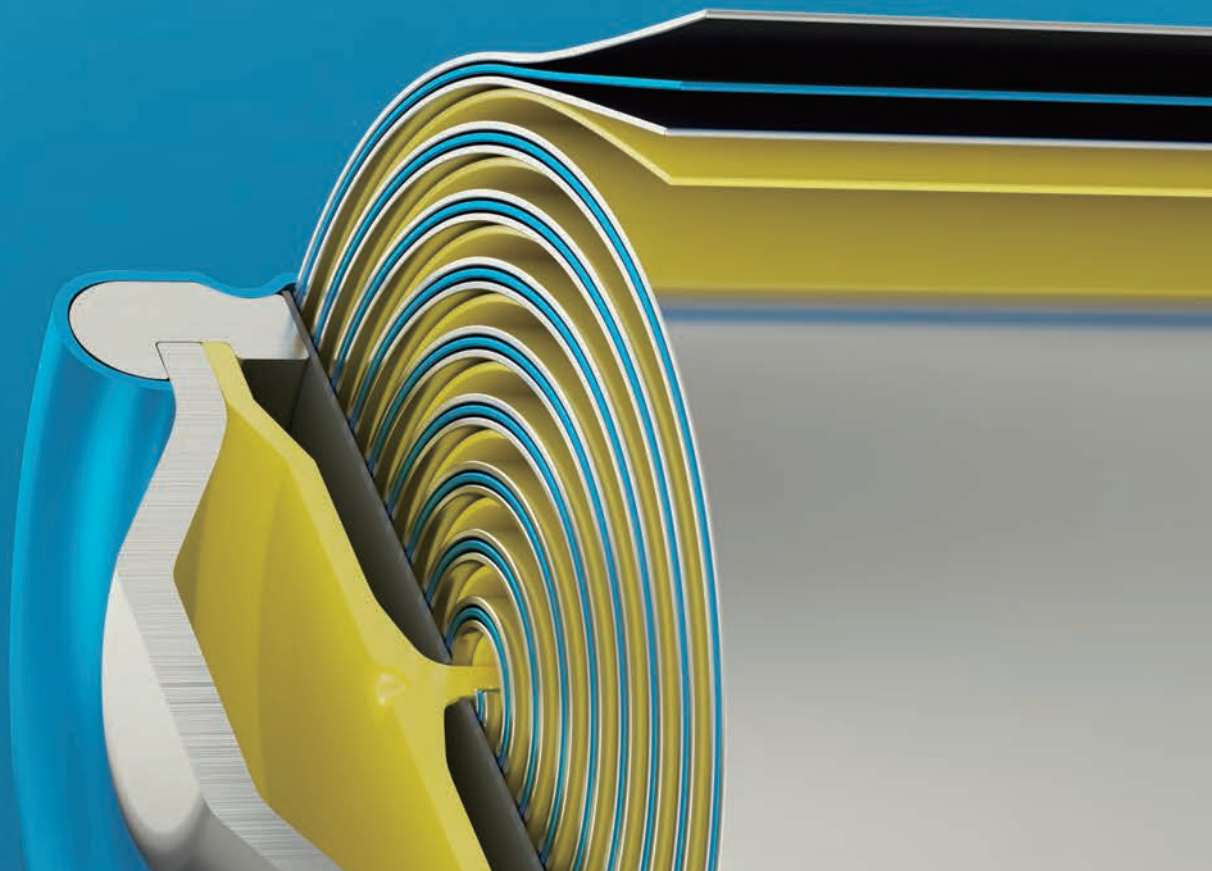
特別解説 • Special reviews

ノーベル賞を読み解く

2019年 化学賞, 物理学賞, 生理学・医学賞

吉野 彰 博士に訪れた 三つの発明の瞬間

IT社会を支える「リチウムイオン二次電池」



2019年ノーベル賞を読み解く 化学賞 Part 2

リチウムイオン二次電池関連特許

——広く強い権利を得るための戦い

中務 茂樹

特許業務法人せとうち国際特許事務所

PHOTO : maradaon 333/Shutterstock.com

2019年のノーベル化学賞の授賞テーマは、私たちにとって身近な「リチウムイオン電池の実用化」であった。本誌で「やさしいカガク特許講座」を連載中の中務先生が、特別解説に出張し受賞者と旭化成の吉野博士の特許戦略をやさしく解説する。

旭化成名誉フェローの吉野 彰博士が、John B. Goodenough 博士、M. Stanley Whittingham 博士とともに2019年のノーベル化学賞を受賞されました。おめでとうございます！ノーベル化学賞を受賞された3氏のブレークスルーの舞台裏では、それぞれの発明に対する特許出願がなされていました。そこで現在、本誌で「やさしいカガク特許講座」を連載している筆者が、今回はその特別版として受賞に関連する特許について解説していきます。以降に多くの請求項がでてきますが、その権利範囲がわかりにくければ、連載「やさしいカガク特

許講座」第9～11回（2019年9月号～11月号）の解説をご参照ください。

私事ですが、筆者は京都大学工学部化学系の出身で、吉野博士の15年後輩にあたります。また、特許事務所で働く前は、旭化成と同業の化学会社（クラレ）の研究所と知財部門で働いていました。したがって、これまでのノーベル賞受賞者のなかでも、最も身近な方が受賞されたように感じています。

共同受賞者の特許出願状況

(1) Whittingham 博士の特許出願

発明者の名前でアメリカ特許商標庁のウェブサイトで検索したところ、1970年代後半に当時 Whittingham 博士が所属していたエクソン（Exxon Research & Engineering Company）の名義で、電池関連の出願が10件程度登録されていました。その多くはリチウム金属を負極とし、二硫化チタンなどの金属カルコゲナイドを正極活物質として、リチウムイオンを正極活物質の層間に捕捉するものです。たとえば、アメリカ特許4,084,046号（1975年5月9日出願のアメリカ

アメリカ特許 4,084,046 号

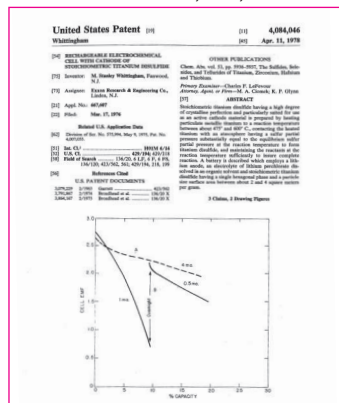


表1 Whittingham 博士の特許

原文	和訳
1. A rechargeable electrochemical cell, comprising: (a) a lithium metal anode; (b) an electrolyte containing lithium perchlorate dissolved in an organic solvent; and (c) a cathode made of substantially stoichiometric titanium disulfide active cathode material having a single hexagonal phase and a uniform particle size characterized by a surface area between about 2 and about 4 square meters per gram.	1. (a) リチウム金属の負極； (b) 過塩素酸リチウムが有機溶媒に溶解して含まれる電解液；及び (c) 六方晶の単一相を有し、表面積が1グラム当たり約2から約4平方メートルの均一な粒子サイズを有し、実質的に化学量論的な二硫化チタンの正極活物質からなる正極：を含む再充電可能な化学電池。

表2 Goodenough 博士の特許

原文	和訳
1. An ion conductor, of the formula $A_xM_yO_2$ and having the layers of the $\alpha\text{-NaCrO}_2$ structure, in which formula A is Li, Na or K; M is a transition metal; x is less than 1 and y is approximately equal to 1, the A^+ cation vacancies in the ion conductor having been created by A^+ cation extraction.	1. 式 $A_xM_yO_2$ を有しかつ $\alpha\text{-NaCrO}_2$ の層構造を有するイオン導電体であって；前記式中に、A は Li、Na 又は K であり、M は遷移金属であり、x は 1 より小さく、y はほぼ 1 に等しく；イオン導電体中の A^+ 陽イオン空格子点が A^+ 陽イオン抽出によってつくられている；イオン導電体。

カ出願の分割出願)の請求項 1 は表 1 のとおりです。

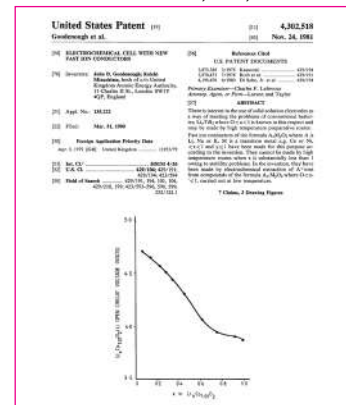
この特許はリチウムイオン二次電池に関するものですが、現在広く普及しているものとは構成が異なります。先駆的な発明であるほど、実用化される構成とは異なることが多いものです。学問的にはまさにノーベル賞級の発明であったといえますが、ビジネスツールとしての特許はそれほど働かなかったといえるでしょう。

(2) Goodenough 博士の特許出願

同様に、発明者の名前でアメリカ特許商標庁の検索サイトで検索したところ、1980 年ごろに Goodenough 博士と水島公一博士〔当時東京大学理学部物理学科助手、現東芝リサーチ・コンサルティングシニアフェロー〕との共同発明である正極活物質について 2 件の特許が登録されていました。そのうちアメリカ特許 4,302,518 号（1980 年 3 月 31 日出願）の請求項 1 を表 2 に示します。

表 2 に示す請求項 1 に記載のとおり、特定の結晶構造をもつアルカリ金属と遷移金属の複合酸化物からなるイオン導電体が権利化されています。そして、このイオン導電体を電極として用いる電池についての従属請求項も記載されていますが、イオン導電体でありさえすればよく、その用途は電池の活物質に限定されません。しかも、実用化された正極活

アメリカ特許 4,302,518 号



質である LiCoO_2 はもちろんのこと、Co 以外の遷移金属や Li 以外のアルカリ金属もカバーできる点で、回避しにくい広い権利であるといえるでしょう。ただし、リチウムイオン電池の売上が現在の 1/10 以下であった 2000 年には権利が消滅していますので、残念ながら莫大な利益が得られるタイミングを逸しています。事業化と普及に時間のかかる化学分野の発明においては、やむをえないことなのでしょう。

旭化成の特許出願状況

(1) 概 略

旭化成のホームページに掲載されている「吉野 彰プロフィール」の主要特許に記載されている日本特許 5 件を出願日順に並べたものが表 3 になります。

集電体、正・負極活物質、セパレーター、PTC サーミスタ素子と、目的も要素技術も大きく異なる出願がなされています（図 1）。これらの各発明に共通するのは、「実用的で高性能なリチウムイオン電池を得る」という 1 点のみであり、「商品化するために必要なことは要素技術にこだわらず何でもやる」という企業研究者の心意気が伝わってくるようです。このうち、正・負極活物質に関する出願②および③の状況に

表3 旭化成が出願したおもな日本特許

登録番号	出願日	発明の要旨
①特許第 2128922 号	1984.5.28	正極活物質として LiCoO_2 を用い、かつ正極集電体としてアルミニウム箔を用いた非水系二次電池。
②特許第 1989293 号	1986.5.8	正極活物質として複合酸化物を用い、負極活物質として特定の結晶性炭素質材料を用いた非水系二次電池。
③特許第 2668678 号	1986.11.8	正極活物質として LiCoO_2 を用い、負極活物質として②と重複しないカーボンを用いた非水系二次電池。
④特許第 2642206 号	1989.12.28	微細孔を有するポリエチレンフィルムセパレーターを用いる、インピーダンス値が特定の温度依存性を示す防爆型二次電池。
⑤特許第 3035677 号	1991.9.13	特定性能の PTC サーミスタ素子を装着した過充電防止安全素子付き二次電池。

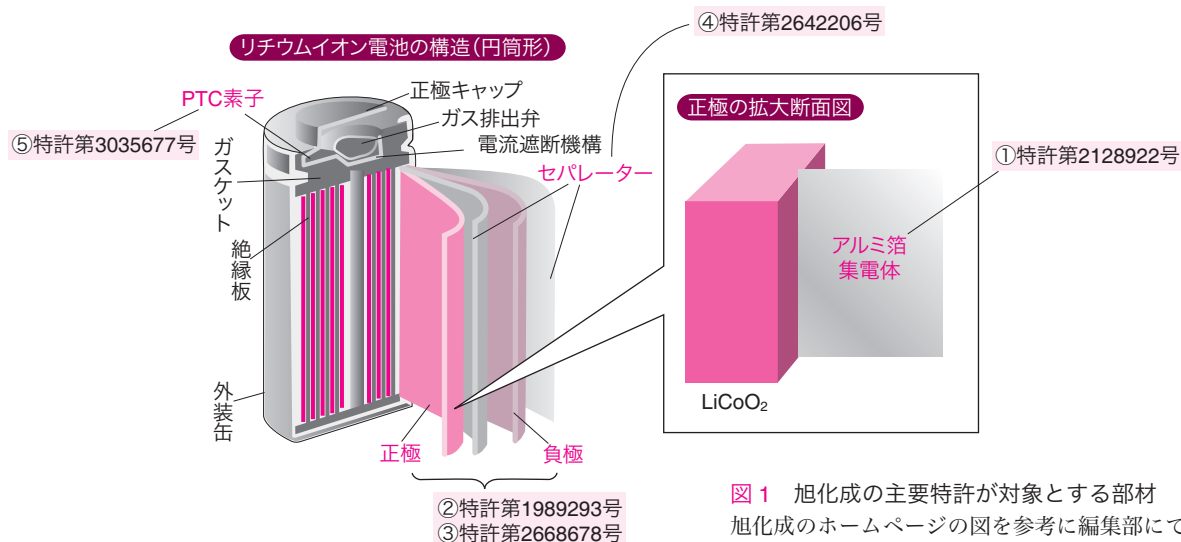


図1 旭化成の主要特許が対象とする部材
旭化成のホームページの図を参考に編集部にて作成

ついては、以下に詳しく説明します。

(2)特許第 1989293 号(表 3 ②)の出願戦略

1985 年に出願された 6 件の出願の優先権を主張し、これらを束ねてさらに新たな発明も追加した出願（特願昭 61-103785）を行っています。出願時の請求項 1 は以下のとおりでした。

「1. 構成要素として少なくとも、正、負電極、セパレーター、非水電解質からなる二次電池であって、下記Ⅰ及び／又は下記Ⅱを正、負いずれか一方の極の活物質として用いることを特徴とする二次電池。

1: 層状構造を有し、一般式



(但し A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、M は遷移金属であり、N は Al、In、Sn の群から選ばれた少なくとも一種を表わし、 x 、 y 、 z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)

で示される複合酸化物。

II : BET 法比表面積 A (m^2/g) が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつ X 線回折における結晶厚み L_c ($\text{\AA}$) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が下記条件 $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < L_c < 120$ $\rho - 189$ を満たす範囲にある炭素質材料の n-ドープ体。」

この請求項でミソとなるのは、下線を付した「及び／又は」という表現です。Ⅰだけを満足するものも、Ⅱだけを満足するものも、両方を満足するものも含まれ、広い権利を得ようとする意図が認められます。

審査においては、拒絶理由通知に対して請求項を補正することで特許性が認められ、出願公告(特公平 4-24831)されました。これに対し、ユアサコーポレーション、三菱油化、呉

羽化学工業、三菱瓦斯化学、大阪瓦斯、松下電器産業、三菱化成、三洋電機、三洋化成工業など、実に 13 者からの異議申立がなされ、拒絶査定されました。それに対して旭化成が拒絶査定不服審判を請求して補正することによってようやく特許されました。特許第 1989293 号の請求項は次頁に示すとおりであり、下線部が出願時からのおもな変更部分です。正極活物質を、機能的表現で限定した複合酸化物として広く囲み、負極活物質を比表面積、結晶厚みおよび真密度で規定さ

特公平 4-24831

[illegible]

れる特定の炭素質材料に限定した二次電池が特許されました。

「1. 正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する非水系二次電池であって、下記Ⅰを正電極の活物質として、下記Ⅱを負電極の活物質として用いることを特徴とする二次電池。

Ⅰ：充電によりリチウムイオンのデインターカレーションが起る複合酸化物。

Ⅱ：BET 法比表面積 A (m^2/g) が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつ X 線回折における結晶厚み L_c ($\text{\AA}$) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が条件 $1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ $120\rho - 227 < L_c < 120\rho - 189$ を満たす範囲にある炭素質材料。」

一方、拒絶査定不服審判請求の際に分割出願がなされ、原出願とは逆に、正極活物質Ⅰを特定の化学組成をもつものに限定し、負極活物質Ⅱを限定しない二次電池も特許されました(特許第 2704841 号)。その請求項 1 を以下に示します。

「1. 正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する二次電池であって、下記Ⅰを正電極の活物質として用いることを特徴とする二次電池。

Ⅰ：層状構造を有し、一般式



(但し A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、M は遷移金属であり、N は Al、In、Sn の群から選ばれた少なくとも一種を表わし、x、y、z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)で示される複合酸化物。」

また、上記分割出願と同時に、有機重合体をバインダーとして用いて特定の炭素質材料からなる活物質を集電体上に塗布する、二次電池電極の製造方法に関する別の分割出願も特許されています(特許第 2727301 号)。さらに本発明は、アメリカ、ヨーロッパなどの外国にも出願されていて、このうちアメリカ出願では登録(USP4,668,595)後 2 年以内に再審査できる制度を活用して、登録後に権利範囲を拡張しています(US.RE34,991)。以上の権利化状況のフローを図 2 に示します。旭化成はできるだけ広い権利を得るために、あの手この手を繰り返して権利化作業を進めたことがよくわかります。

(3) 特許第 2668678 号(表 3 ③)の出願戦略

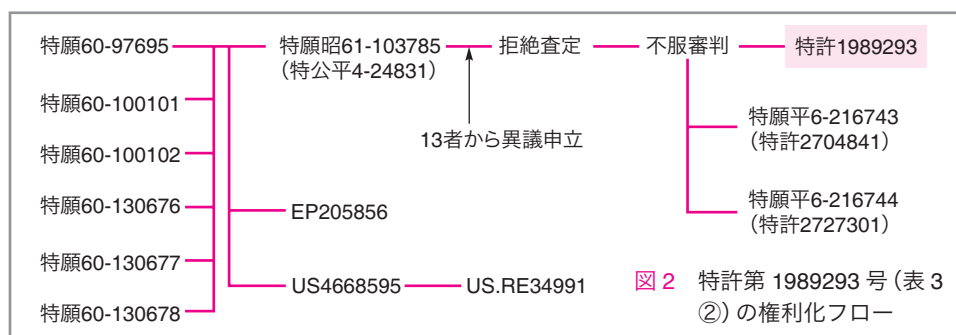
前項で説明した特願昭 61-103785 (表 3 ②) が公開されたのは 1987 年 4 月 25 日ですが、それが公開される前の 1986 年 11 月 8 日に特願昭 61-265840 (表 3 ③)が出願されました。出願時の請求項 1 は以下のとおりで、負極活物質を広く「カーボン」とし、特許第 1989293 号(表 3 ②)で限定しすぎたカーボンを広く取り直すことを目指したようです。

「1. 構成要素としてすくなくとも正極、負極、セパレーター、非水電解液からなる二次電池であって、正極として LiCoO_2 及び／又は LiNiO_2 を用い、負極としてカーボンを用いることを特徴とする二次電池。」

この出願の審査においては、拒絶理由通知に対して請求項を補正することで特許性が認められ、特許が登録(③特許第 2668678 号)されました。これに対し、日立マクセル、ユアサコーポレーション、三洋電機、松下電器産業、新神戸電機、富士写真フイルム、NEC モリエナジーなど 9 者からの異議申立がなされ、2 回の取消理由通知に対して訂正することによって特許が維持されました。維持された請求項 1 は以下のとおりで、下線部が出願時からのおこな変更部分です。

「1. 構成要素として少なくとも正極、負極、セパレーター、非水電解液からなり、3.9V 以上の起電力を有する二次電池であって、正極として、 LiCoO_2 を用い、負極としてカーボン (BET 法比表面積 A (m^2/g) が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつ X 線回折における結晶厚み L_c ($\text{\AA}$) と真密度 ρ (g/cm^3)) の値が条件 $1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ $120\rho - 227 < L_c < 120\rho - 189$ を満たす範囲にある炭素質材料及び置換もしくは非置換アセチレン重合体を炭素化して得られるものであって、かつ、水素/炭素の原子比が 0.15 未満であり、また、X 線広角回折から求めた(002)面の面間隔 d_{002} が $3.37\text{\AA}$ 以上であり、c 軸方向の結晶子の大きさが $8\text{\AA}$ 以上の擬黒鉛構造を有する炭素質材料を除く。)を用いることを特徴とする二次電池。」

ここで、補正で追加されたカッコ内の記載は、形式化する



特許第 2668678 号

(10) 日本特許庁 (J P)		(12) 特 許 公 報 (B 2)		(11) 特許番号 第2668678号	
(45) 発行日 平成9年(1997)10月27日		(46) 公開日 平成9年(1997)7月4日			
(51) Int. Cl. H 0 1 M 10/40 4/58	発明の名称 二次電池	(71) 特許権者 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区豊崎1丁目2番6号	(72) 発明者 吉野 彰 川崎市川崎区栄光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内	(73) 発明者 西村 雅彦 川崎市川崎区栄光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内	(74) 代理人 弁護士 豊田 義雄 審査官 森本 新子
(21) 出願番号 特願昭61-205840	(22) 出願日 昭和61年(1986)11月8日	(23) 公開番号 特開昭63-121292	(24) 公開日 昭和63年(1988)5月25日		
640 【発明の名称】 二次電池 1 近半、電子部品の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に高まっている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量化が実現されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られてきたのである。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケルカドミウム電池が用いられてきたが両者共に、小型軽量化という面で大きな問題を抱えている。かかる観点から、前述の二次電池が課題に注目されてきているが、未だ実用化に至っていない。その理由の一つは該二次電池に用いる電解液物質でイオン性、自己放電特性等の実用性を満足するものが見出されていない点にある。 一方、従来のニッケルカドミウム電池、鉛電池など本質的に異なる反応形式である層状化合物のインターカレーション、電子部品の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に高まっている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量化が実現されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られてきたのである。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケルカドミウム電池が用いられてきたが両者共に、小型軽量化という面で大きな問題を抱えている。かかる観点から、前述の二次電池が課題に注目されてきているが、未だ実用化に至っていない。その理由の一つは該二次電池に用いる電解液物質でイオン性、自己放電特性等の実用性を満足するものが見出されていない点にある。					

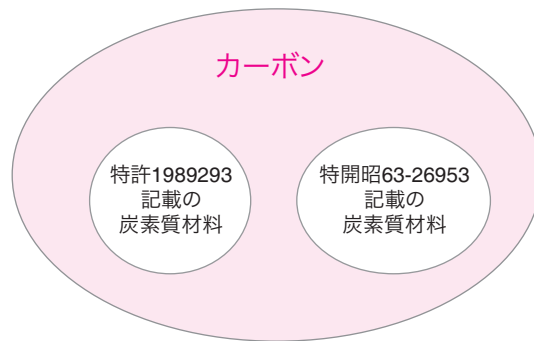


図 3 特許第 2668678 号 (表 3 ③) のカーボンの範囲

2128922 号 (表 3 ①) は 2004 年に権利満了し、最後に出願された第 3035677 号 (表 3 ⑤) も 2011 年には権利満了しました。特許出願時には、20 年後などはるか先の未来のように思うものですが、化学分野では、特許期間が満了するころに本格的に売れはじめることはよくあることです。したがって、事業的に重要な製品については、権利満了を意識して改良発明の特許出願を戦略的に行うことが、経営的観点からは最も重要なことだと思います。

と「炭素質材料 A 及び炭素質材料 B を除く」という構成になっています。すなわち、カーボン全般から炭素質材料 A および炭素質材料 B だけを除いたものがすべて含まれます。ここで、炭素質材料 A は、特許第 1989293 号 (表 3 ②) で特許された請求項 1 に記載されていた炭素質材料であり、炭素質材料 B は本件出願の数か月前に出願された三菱油化と東芝電池の共同出願 (特開昭 63-26953) に記載されていた炭素質材料です。いずれも本件出願時には未公開のものであり、それらだけをピンポイントで除くことによって図 3 に示す着色部分を権利化したのです。この手法はいわゆる「除くクレーム」といわれるもので、連載「やさしいカガク特許講座」第 3 回 (2019 年 3 月号) のコラムで解説しました。炭素材料 A は特許第 1989293 号 (表 3 ②) ですでにカバーされていますので、結果として正極活物質を LiCoO_2 とし、負極活物質を炭素質材料 B 以外のすべてのカーボンとする二次電池について独占権を得ることができました。

(4) 特許権の時間的限界

残念ながら、特許権は出願日から 20 年で消滅します。これは特許制度の本質的な要請であり、連載「やさしいカガク特許講座」第 1 回で解説したとおりです。さて、ここまで示してきた 5 件の旭化成特許のうち、最初に出願された第

ラグビーワールドカップに日本中が盛り上がっているさなかにこの原稿を書いています。研究開発のバックヤードで、特許出願の明細書を書き、拒絶理由通知に反論し、山のような異議申立てを排除し、拒絶査定不服審判を請求し、分割出願をし、少しでも強い権利を得ようとして戦い、結果として 2019 年のノーベル化学賞への道を下支えた旭化成の知財部門や特許事務所の人たちもまた、「ONE TEAM」だったのだと思うのです。