

(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
2020年1月16日(16.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/012972 A1

(51) 国際特許分類:

C08B 3/16 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08L 1/14 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C09J 101/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025622

(22) 国際出願日: 2019年6月27日(27.06.2019)

(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 2018-131038 2018年7月10日(10.07.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 松尾 由紀子 (**MATSUO, Yukiko**); 〒1088230 東京都港区港南2丁目18番1号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 橋爪 知弘 (**HASHIZUME, Tomohiro**); 〒1088230 東京都港区港南2丁目18番1号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 大村 雅也 (**OMURA, Masaya**); 〒1088230 東京都港区港南2丁目18番1号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (**PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE**); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (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, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, 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, 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, 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))

(54) **Title:** AROMATIC AND ALIPHATIC CELLULOSE ESTER MIXTURE, ADDITIVE USED IN POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND PRODUCTION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 芳香族脂肪族混合セルロースエステル、非水電解質二次電池正極用添加剤、非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池用正極の製造方法

(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide an electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery which has little environmental impact and which has excellent resistance to electrolytes. This aromatic and aliphatic cellulose ester mixture has a degree of substitution of aromatic acyl groups (DS_{Bz}) of 0.1 to 2.9, and a degree of substitution of saturated aliphatic acyl groups (DS_{St}) of 0.1 to 2.9.

(57) 要約: 本発明は、環境負荷が小さく、優れた耐電解質性を有する非水電解質二次電池の電極を提供することを目的とする。芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が 0.1 以上 2.9 以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が 0.1 以上 2.9 以下である、芳香族脂肪族混合セルロースエステル。

WO 2020/012972 A1

明 細 書

発明の名称：

芳香族脂肪族混合セルロースエステル、非水電解質二次電池正極用添加剤、非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池用正極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族脂肪族混合セルロースエステル、非水電解質二次電池正極用添加剤、非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池用正極の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末機器の駆動電源として、高いエネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池（非水系二次電池）が広く利用されている。前記モバイル端末機器は、高性能化、小型化及び軽量化が進められており、また、ハイブリッド自動車（HEV）や電動工具等にも非水電解質二次電池が用いられるようになってきていることから、非水電解質二次電池をより高容量化及び高出力化することが検討されている。また、非水電解質二次電池の高容量化及び高出力化に伴って、充放電の繰り返しによる電極の膨張及び収縮による電池特性の低下を抑制することも要求されている。

[0003] 電極の作製は、通常、活物質、導電助剤、バインダー及び有機溶媒等を合せ、分散してスラリー化し、集電体上に塗布し、乾燥固化することにより行われる。バインダーとしては、通常、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等の有機系フッ素化合物が使用される。また、特許文献1及び2には、フッ化ビニリデン系共重合体等の有機系フッ素化合物の使用について記載されている。しかし、これらのフッ素化合物は、自然環境下では分解性に劣り、環境負荷が大きい。このため、有機系フッ素化合物に代えて、環境負荷の小さいセルロース誘導体などの多糖類をバインダーとして用いることが検討されている。

[0004] 特許文献3には、「電流集電体と、前記電流集電体上に形成され、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを含む正極活物質組成物層と、を備えることを特徴とするリチウム二次電池用正極。」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許5797206号公報

特許文献2：特許6095654号公報

特許文献3：特開2004-349263号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非水電解質二次電池は、正極、負極、電解質、及びセパレータ等によって構成されるところ、従来のセルロース誘導体を含む電極は、耐電解質性が充分ではなく、電解質によって膨潤し、電池特性の低下につながった。

[0007] 本発明は、環境負荷が小さく、非水電解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する溶解性に優れると共に、優れた耐電解質性を有する非水電解質二次電池正極用添加剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第一は、芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が0.1以上2.9以下、及び脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が0.1以上2.9以下である、芳香族脂肪族混合セルロースエステルに関する。

[0009] 本発明の第二は、芳香族脂肪族混合セルロースエステルを含有し、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステルの芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が0.1以上2.9以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が0.1以上2.9以下である、非水電解質二次電池正極用添加剤に関する。

[0010] 本発明の第三は、前記非水電解質二次電池正極用添加剤を含有する、非水電解質二次電池用正極に関する。

[0011] 本発明の第四は、前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒を分散してスラリーを調製する工程と、前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程とを有する、非水電解質二次電池用正極の製造方法に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、環境負荷が小さく、非水電解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する溶解性に優れると共に、優れた耐電解質性を有する非水電解質二次電池正極用添加剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [芳香族脂肪族混合セルロースエステル]

本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルは、セルロースの水酸基の水素が芳香族アシル基及び飽和脂肪族アシル基で置換されたものをいい、本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルは、芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が 0.1 以上 2.9 以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{st}) が 0.1 以上 2.9 以下である。

[0014] 芳香族アシル基とは、無置換の芳香族環、並びに水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された芳香環を有するアシル基をいう。芳香族アシル基としては、例えば、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、及び4-メトキシベンゾイル基等が挙げられる。これらの中でも、ベンゾイル基が望ましい。

[0015] 飽和脂肪族アシル基とは、炭素数 14～20 の飽和脂肪族アシル基をいい、直鎖状又は分岐鎖状の何れであってもよい。飽和脂肪族アシル基としては、例えば、ミリストイル基、ペンタデカノイル基、パルミトイル基、ヘプタデカノイル基、ステアロイル基、イソステアロイル基、ノナデカノイル基、及びイコサノイル基等が挙げられる。これらの中でも、ステアロイル基が好ましい。

[0016] 本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルとしては、例えば、セルロースベンゾエートステアレートが挙げられる。

[0017] 本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルは、環境負荷が小さく、非水電解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する溶解性に優れると共に、優れた耐電解質性を有する。そのため、本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルを添加することにより、環境負荷が小さく、優れた耐電解質性を有する非水電解質二次電池用の正極を得ることができる。

[0018] 本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルの芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) は、0.1以上2.9以下であるところ、1.8以上2.8以下が好ましく、2.2以上2.7以下がより好ましい。また、飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) は、0.1以上2.9以下であるところ、0.15以上1.0以下が好ましく、0.2以上0.7以下がより好ましい。芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) 及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が上記範囲であることにより、非水電解質二次電池の電極の調製に用いられる有機溶媒、特に、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に対する溶解性に優れる。また、非水電解質二次電池に用いられ得る電解質、特に、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートに対する耐膨潤性、及び耐溶解性に優れる。

[0019] ここで、芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) とは、セルロースの繰り返し単位 (グルコピラノース単位) あたりの水酸基 (2位、3位、及び6位の水酸基) の水素原子を置換する芳香族アシル基の数 (平均値) を示す。また、飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) とは、セルロースの繰り返し単位 (グルコピラノース単位) あたりの水酸基 (2位、3位、及び6位の水酸基) の水素原子を置換する飽和脂肪族アシル基の数 (平均値) を示す。

[0020] 芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) 及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) は、以下の方法により測定することができる。ASTM: D-817-91に準ずる方法や、 ^{13}C -NMR、 1H -NMRにより測定できる。

[0021] 以下、セルロースベンゾエートステアレートの芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) 及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) を 1H -NMRにより定量する場合の条件の例を記載する。

[0022] 装置：J E O L J N M E C A - 5 0 0

温度：3 0 °C

溶媒：C D C l ₃

試料濃度：0. 8 w t %

計算：

芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) = $7\alpha / 5\beta$

飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) = $7\gamma / 35\beta$

α : 8. 1 ~ 6. 7 p p m の積分値

β : 5. 5 ~ 2. 7 p p m の積分値

γ : 2. 0 ~ 0. 4 p p m の積分値

[0023] また、本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルについて、セルロースの水酸基の水素が未置換の水酸基の数を、セルロースの繰返し単位（グルコピラノース単位）あたりの水酸基（2 位、3 位、及び 6 位の水酸基）の数（平均値）として示したものを DS_{OH} とする。本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルの DS_{OH} は、0 以上 2. 8 以下が好ましく、0 以上 1. 5 以下がより好ましく、0 以上 1. 0 以下がさらに好ましい。あまり水酸基の置換度が高くなると、非水電解質二次電池に用いられ得る電解質、特に、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等に溶解あるいは膨潤し、好ましくない影響を与えるためである。

[0024] 本開示の芳香族脂肪族混合セルロースエステルは、セルロースに、塩基触媒下、芳香族カルボン酸のハロゲン化物及び飽和脂肪族カルボン酸のハロゲン化物を順に反応させることにより調製できる。

[0025] [非水電解質二次電池正極用添加剤]

本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、芳香族脂肪族混合セルロースエステルを含有し、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステルの芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が 0. 1 以上 2. 9 以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が 0. 1 以上 2. 9 以下である。

[0026] 本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、環境負荷が小さく、非水電

解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する溶解性に優れると共に、優れた耐電解質性を有する。そのため、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤によれば、環境負荷が小さく、優れた耐電解質性を有する非水電解質二次電池用の正極を得ることができる。

[0027] 非水電解質二次電池とは、水溶液以外の電解質を用いた二次電池の総称であり、水溶液以外の電解質としては、有機電解液、ポリマーゲル電解質、固体電解質、ポリマー電解質、及び熔融塩電解質等が挙げられる。また、非水電解質二次電池としては、リチウムイオン電池及びリチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

[0028] 非水電解質二次電池は、少なくとも正極、負極、及び正極と負極との間に配置された電解質を備えることができる。

[0029] 非水電解質二次電池の電極（特に正極）の作製は、例えば、活物質、導電助剤、バインダー及び有機溶媒等を分散してスラリー化し、当該スラリーを集電体上に塗布し、乾燥固化して、塗膜を形成することにより行われるところ、当該有機溶媒として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エステル等のエステル系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒等が知られている。また、これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 芳香族脂肪族混合セルロースエステルの芳香族アシル基置換度（ DS_{Bz} ）は、0.1以上2.9以下であるところ、1.8以上2.8以下が好ましく、2.2以上2.7以下がより好ましい。また、飽和脂肪族アシル基置換度（ DS_{St} ）は、0.1以上2.9以下であるところ、0.15以上1.0以下が好ましく、0.2以上0.7以下がより好ましい。芳香族アシル基置換度（ DS_{Bz} ）及び飽和脂肪族アシル基置換度（ DS_{St} ）が上記範囲であることにより、非水電解質二次電池の電極の調製に用いられる有機溶媒、特に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に対する溶解性に優れる。また、非

水電解質二次電池に用いられ得る電解質、特に、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートに対する耐膨潤性、及び耐溶解性に優れる。

[0031] また、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤を電極に添加することにより、柔軟性が高く、電極塗膜と集電体との密着性に優れた電極を得ることができる。

[0032] 本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、活物質同士の結着性、及び塗膜と集電体との密着性を向上できるため、電極を構成するバインダーとして添加することが好ましい。バインダーとは、活物質同士の結着、または塗膜と集電体とを結着させ、導電ネットワーク構造を保つものである。

[0033] 本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、バインダーとして従来公知のP V D F（ポリフッ化ビニリデン）、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）等の有機系フッ素化合物と併用してもよい。

[0034] 本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、非水電解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する溶解性に優れることから、添加により電極の作製を容易とする。

[0035] [非水電解質二次電池用正極]

本開示の非水電解質二次電池用正極は、前記非水電解質二次電池正極用添加剤を含有するものである。本開示の非水電解質二次電池用正極は、環境負荷が小さく、優れた耐電解質性を有する。また、柔軟性が高く、電極塗膜と集電体との密着性にも優れる。

[0036] [非水電解質二次電池用正極の製造方法]

本開示の非水電解質二次電池用正極の製造方法は、前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒を分散してスラリーを調製する工程と、前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程とを有する。

[0037] （スラリーを調製する工程）

スラリーを調製する工程は、前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒を分散する。

[0038] 前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒を分散する方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用できる。前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒の添加順序も特に限定されるものではない。例えば、有機溶媒に対し、前記非水電解質二次電池正極用添加剤（例えば、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステル）、正極活物質、及び導電助剤を添加し、分散してスラリーを調製する方法；並びに、有機溶媒に対し、正極活物質を添加して分散し、導電助剤を添加して分散し、さらに、前記非水電解質二次電池正極用添加剤（例えば、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステル）を添加して分散することによりスラリーを調製する方法等が挙げられる。

[0039] 分散は、粉碎機や分級機を用いて行ってもよい。例えば、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル及び篩等が挙げられる。

[0040] ここで、スラリーとは、前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、及び導電助剤を有機溶媒に懸濁させた懸濁液をいい、当該スラリーには、前記非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質及び導電助剤の他、任意成分が含まれていてもよい。

[0041] （非水電解質二次電池正極用添加剤）

非水電解質二次電池正極用添加剤は、上記のとおり、芳香族脂肪族混合セルロースエステルを含有するものである。

[0042] 前記スラリーにおける非水電解質二次電池正極用添加剤の含有量は、有機溶媒を除く、スラリーの固形分全体に対して、0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.1質量%以上8質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上5質量%以下がさらに好ましい。

[0043] 非水電解質二次電池正極用添加剤は、上記のとおり、活物質同士の結着性、及び塗膜と集電体との密着性を向上できるため、非水電解質二次電池用正極のバインダーとして好適である。このとき、バインダーとして従来公知の

P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）等の有機系フッ素化合物と、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤とを併用してもよい。

[0044] また、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、電極を構成する材料の分散性を高めることもできるため、非水電解質二次電池用正極の分散剤として好適である。

[0045] 例えば、上記スラリーを調製する工程において、有機溶媒に対し、正極活物質を添加して分散し、導電助剤を添加して分散し、さらに、前記非水電解質二次電池正極用添加剤（例えば、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステル）を添加して分散することによりスラリーを調製する方法を用いる場合に、導電助剤に代えて、導電助剤、前記非水電解質二次電池正極用添加剤（例えば、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステル）及び少量の有機溶媒を分散したものを用いることができる。導電助剤は、活物質に比べて粒子径が小さく、分散性に乏しいため、予め前記非水電解質二次電池正極用添加剤（例えば、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステル）及び少量の有機溶媒と分散しておくことにより、得られるスラリー全体をより均一に分散できる。

[0046] （正極活物質）

正極活物質とは、二次電池において、充放電に直接関与する物質であって、正極に用いられるものをいう。

[0047] 正極活物質としては、例えば、リチウムイオン二次電池に使用されている従来公知のもの、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出可能とする、リチウム－遷移金属複合酸化物及びリチウム－遷移金属リン酸化合物等が挙げられる。リチウム－遷移金属複合酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 、及び LiNiO_2 等が、リチウム－遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 等が挙げられる。

[0048] 前記スラリーにおける正極活物質の含有量は、有機溶媒を除くスラリーの固形分全体に対して、70質量%以上99質量%以下が好ましく、80質量%以上99質量%以下がより好ましい。

[0049] (導電助剤)

導電助剤とは、活物質間の導電を補助する物質をいう。

[0050] 導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト、及び気相成長カーボン繊維等の導電性カーボンが挙げられる。これらの導電助剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] 前記スラリーにおける導電助剤の含有量は、有機溶媒を除く、スラリーの固形分全体に対して、1質量%以上25質量%以下が好ましく、1質量%以上20質量%以下がより好ましい。

[0052] (有機溶媒)

有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、及びキシレン等の芳香族系溶媒；ジメチルホルムアミド、及びジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；メチルエチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エステル等のエステル系溶媒；並びに、ヘキサン、及びシクロヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] また、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、上記のとおり、特に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に対する溶解性に優れる。したがって、スラリーの調製に用いられる有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が好適である。

[0054] 前記スラリーにおける有機溶媒の含有量は、有機溶媒を除く、スラリーの固形分を100質量部として、50質量部以上300質量部以下が好ましく、75質量部以上150質量部以下がより好ましい。

[0055] (任意成分)

スラリーには、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤及び有機溶媒の他、必要に応じて、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、及び増粘剤等の従来公知の任意成分が含まれていてもよい。

[0056] 分散剤としては、疎水性鎖と親水性基をもつ高分子化合物；硫酸塩、スル

ホン酸塩、リン酸塩等を有するアニオン性化合物；及びアミン等のカチオン性化合物等を用いることができる。具体的には、例えば、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチラール、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、及びポリビニルピロリドン等を用いることができる。

[0057] （前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程）

前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程において、スラリーを箔状の集電体に塗布する方法としては、従来公知のものを採用できる。スラリーを集電体に塗布する方法としては、バーコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、フローコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、及びインクジェット法等があげられる。

[0058] スラリーの塗布により形成される塗膜の厚み及び面積は特に限定されず、用途に応じて塗布量、塗布面積等を適宜調整して塗布すればよい。また、箔状の集電体の一方の面に塗布してよく、両面に塗布してもよい。塗布量としては、例えば、片面目付け量が 100 g/m^2 以上 500 g/m^2 以下であってよい。

[0059] 集電体を形成する材料としては、従来公知の材料を用いることができる。例えば、リチウムイオン二次電池の正極集電体として知られるアルミニウムを用いることが好ましい。なお、正極集電体として知られるアルミニウムを用いる場合、負極集電体としては、銅を用いることができる。また、正極集電体の厚みは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0060] （任意工程）

前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程の後、塗布したスラリーを乾燥してもよい。スラリーの乾燥により、主に有機溶媒等を除去して、箔状の集電体上に塗膜を定着させる。

[0061] 乾燥の条件（例えば、乾燥温度や所要時間）は、スラリーの固形分率、スラリーに含まれる材料、目的とする塗膜の厚み等に応じて適宜決定すればよ

い。スラリーに含まれる有機溶媒の引火温度を下回り、かつ集電体の酸化や変色が生じる温度を下回る温度が好ましい。例えば、有機溶媒として、N-メチルー2-ピロリドンを用い、集電体として、アルミニウムを用いる場合、乾燥温度は60℃以上130℃以下が好ましく、70℃以上110℃以下がより好ましい。

[0062] 乾燥方法としては、例えば、熱風装置、低湿風装置、真空装置、各種赤外線装置、電磁誘導装置、マイクロ波装置等の適当な乾燥装置や、送風機等の乾燥促進手段を単独または組み合わせて用いることができる。

[0063] また乾燥は複数回に分けて実施してもよく、例えば、集電体の一方の面に配置した場合は1回、両面に配置した場合は2回実施することが出来る。

[0064] 集電体上に形成される乾燥後の塗膜の厚みとしては、従来公知の厚みを採用できる。例えば、5 μ m以上200 μ m以下であってよい。

[0065] [非水電解質二次電池]

上記の非水電解質二次電池正極の製造方法により製造した非水電解質二次電池用正極を用いて、非水電解質二次電池を製造する場合、従来公知の方法により製造すればよい。

[0066] 少なくとも、非水電解質二次電池は、正極、負極、及び正極と負極との間に配置された電解質を備えることができる。非水電解質二次電池として、リチウムイオン二次電池を製造する場合、電解質（特に電解液）としては、例えば、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、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネート等のカーボネート類の有機溶媒を用いることができる。

[0067] 本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、これらのカーボネート類の有機溶媒、特に、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートにより膨潤しにくい。そのため、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤を含有する電極は、これらのカーボネート類の有機溶媒を電解質としても、耐電解質性、特に、耐膨潤性、及び耐溶解性に優れる。したがって、本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤を含有する電極により構成される非水電解質

二次電池は、充放電の繰り返しにより、電極の膨張及び収縮が繰り返されても、電池特性の低下を抑制することが期待される。

実施例

[0068] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

[0069] (実施例 A-1)

攪拌機、冷却管を備えた丸底フラスコに、セルロース 30 g、塩化ベンゾイル 156 g、ピリジン 300 g を入れ、室温で攪拌した。その後 100℃ に昇温し、置換度 (DS_{Bz}) が 2.55 になるように攪拌時間を調整した。

[0070] 得られた反応液にメタノール 1500 g を加えて、基白色固体の粗セルロースベンゾエートのウェットケーキを得た。

[0071] 得られたウェットケーキに、メタノールを加え、攪拌することにより洗浄し、脱液した。このメタノールによる洗浄操作をさらに 3 回繰り返した後、水で溶媒置換を行った。熱風乾燥機で乾燥させ、セルロースベンゾエート 65 g を得た。

[0072] 攪拌機、冷却管を備えた丸底フラスコに得られたセルロースベンゾエート ($DS_{Bz} = 2.55$)、塩化ステアリル 100 g、ピリジン 600 g、4-ジメチルアミノピリジン 2 g を入れ、80℃ で 5 時間攪拌した。

[0073] 得られた反応液にエタノール 2000 g を加えて、基白色固体の粗セルロースベンゾエートステアレートのウェットケーキを得た。

[0074] 得られたウェットケーキに、エタノールを加え、攪拌することにより洗浄し、脱液した。このエタノールによる洗浄操作をさらに 3 回繰り返した後、水で溶媒置換を行った。熱風乾燥機で乾燥させ、セルロースベンゾエートステアレート 75 g を得た。

[0075] 得られたセルロースベンゾエートステアレートについて、以下の方法で、ベンゾイル置換度 (DS_{Bz}) 及びステアロイル置換度 (DS_{St}) を測定し、また、耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性をそれぞれ評価した。結果は表 1 に示す。

[0076] (ベンゾイル置換度 (DS_{Bz}) 及びステアロイル置換度 (DS_{St}))

芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) 及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) を ^1H-NMR により以下の条件にて定量した。

装置: JEOL JNM ECA-500

温度: $30^{\circ}C$

溶媒: $CDCl_3$

試料濃度: 0.8 wt %

計算:

$$\text{芳香族アシル基置換度 } (DS_{Bz}) = 7\alpha / 5\beta$$

$$\text{飽和脂肪族アシル基置換度 } (DS_{St}) = 7\gamma / 35\beta$$

α : 8.1 ~ 6.7 ppm の積分値

β : 5.5 ~ 2.7 ppm の積分値

γ : 2.0 ~ 0.4 ppm の積分値

[0077] (耐電解質性)

サンプル濃度が約5質量%となるよう、容量9mlのサンプル管に、サンプルを約0.1g入れ、続いて、電解質として有機溶媒を約2g入れた。45°Cで一晩攪拌し、サンプル管内の様子を目視で観察した。有機溶媒としてエチレンカーボネートを用いた場合、及び有機溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた場合、それぞれについて耐電解質性の評価を行った。

[0078] 耐電解質性を以下の基準により評価した。

A: サンプルは、有機溶媒に溶解しない、膨潤も起こらず、粉状のままである。

B: サンプルは、有機溶媒に溶解しないが、膨潤がおきており、粉状は残っていない。

C: サンプルは、有機溶媒にほぼ溶解している。膨潤部分も無く、多少にごりがあるか、もしくは透明の溶液となっている。

[0079] (有機溶媒への溶解性)

サンプル濃度が約5質量%となるよう、容量9mlのサンプル管に、サン

プルを約0.1 g 入れ、続いて、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を約2 g 入れた。45℃で一晩攪拌し、サンプル管内の様子を目視で観察した。

[0080] 有機溶媒への溶解性を以下の基準により評価した。

A：サンプルは、有機溶媒に溶解しない、膨潤も起こらず、粉状のままである。

B：サンプルは、有機溶媒に溶解しないが、膨潤がおきており、粉状は残っていない。

C：サンプルは、有機溶媒にほぼ溶解している。膨潤部分も無く、多少にごりがあるか、もしくは透明の溶液となっている。

[0081] （比較例 A-1）

セルローストリアセテート（アセチル置換度：2.9、LT-35：（株）ダイセル製）について、上記の方法で耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性を評価した。結果は表1に示す。

[0082] （比較例 A-2）

セルロースジアセテート（アセチル置換度：2.4、L-30：（株）ダイセル製）について、上記の方法で耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性を評価した。結果は表1に示す。

[0083] （比較例 A-3）

メチルセルロース（メチル置換度：1.8、和光純薬工業（株）製）について、上記の方法で耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性を評価した。結果は表1に示す。

[0084] （比較例 A-4）

PVDF（ポリフッ化ビニリデン：KYNAR（登録商標）HSV900）について、上記の方法で耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性を評価した。結果は表1に示す。

[0085] （比較例 A-5）

PVDF（ポリフッ化ビニリデン：KYNAR（登録商標）HSV180

0) について、上記の方法で耐電解質性、及び電極の作製に用いる有機溶媒への溶解性を評価した。結果は表 1 に示す。

[0086] [表1]

	化合物	置換基	耐電解質性		有機溶媒への溶解性
			エチレンカーボネート	プロピレンカーボネート	NMP
実施例A-1	セルロースベンゾエートステアレート (NO-8-2)	$DS_{Bz}=2.55$ $DS_{st}=0.2$	A	A	C
比較例A-1	セルローストリアセテート	アセチル置換度 2.9	B	B	C
比較例A-2	セルロースジアセテート	アセチル置換度 2.4	B	B	C
比較例A-3	メチルセルロース	メチル置換度 1.8	B	B	C
比較例A-4	PVDF(Kyner HSV900)	—	B	B	C
比較例A-5	PVDF(Kyner HSV1800)	—	B	B	C

[0087] 表 1 に示すように、芳香族脂肪族混合セルロースエステル、及び本開示の非水電解質二次電池正極用添加剤は、非水電解質二次電池の電極の作製に用いられる有機溶媒に対する優れた溶解性を有すると共に、電解質に対しては溶解も膨潤もせず優れた耐電解質性を有する。

[0088] (実施例 B-1)

コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) (日本化学工業製、セルシード C5H) 100 質量部、カーボンブラック (電気化学工業製、デンカブラック) 2 質量部、実施例 A-1 により得られたセルロースベンゾエートステアレート 2 質量部を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリー (言い換えれば、スラリー状の正極合剤) を調製した。N-メチル-2-ピロリドンの添加量はセルロースベンゾエートステアレートのインヘレント粘度 (極限粘度) に応じて適宜調整し、合剤の粘度が、E 型粘度計を用いて、25℃、せん断速度 2 s^{-1} で測定を行った際、5000~30000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ となるよう調整した。N-メチル-2-ピロリドンの添加量は、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、カーボンブラック、及び実施例 A-1 により得られたセルロースベンゾエートステアレートの合計含量を 100 質量部に対し、12

O質量部となった。

[0089] 前記スラリー（言い換えれば、正極合剤）を、厚み $15\mu\text{m}$ のAl（アルミニウム）箔上にバーコーターで塗布し（バーコート法）、 110°C で30分熱風乾燥し、片面目付け量が $200\text{g}/\text{m}^2$ の片面塗工電極（正極）を作製した。得られた電極について、以下の方法で電極塗膜と集電体との密着性を評価した。結果は表2に示す。

[0090] （密着性：電極折り曲げ試験）

電極塗膜と集電体との密着性を以下の方法により評価した。電極を幅 25mm ×長さ 90mm の矩形に切って試験片とした。試験片を直径 10mm のステンレス棒に巻きつけ、目視にて電極の割れの有無を以下の基準により評価した。ひび割れまたは剥がれが少ないほど、電極が柔軟性が高く、電極塗膜と集電体との密着性に優れることを示す。

A：割れは認められなかった

B：表面にひびが認められた

C：割れが発生し、剥離が生じた

[0091] （実施例B-2）

コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）（日本化学工業製、セルシードC5H） 100 質量部、カーボンブラック（電気化学工業製、デンカブラック） 2 質量部、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（アルケマ（株）製） 2 質量部、及び実施例A-1により得られたセルロースベンゾエートステアレート 2 質量部を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリー（言い換えれば、スラリー状の正極合剤）を調製した。N-メチル-2-ピロリドンの添加量はフッ化ビニリデン系共重合体とセルロースベンゾエートステアレートのインヘレント粘度（極限粘度）に応じて適宜調整し、合剤の粘度が、E型粘度計を用いて、 25°C 、せん断速度 2s^{-1} で測定を行った際、 $5000\sim30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ となるよう調整した。N-メチル-2-ピロリドンの添加量は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合

体、及び実施例A-1により得られたセルロースベンゾエートステアレート
の合計含量を100質量部に対し、135質量部となった。

[0092] 前記スラリー（言い換えれば、正極合剤）を、厚み $15\mu\text{m}$ のAl（アルミニウム）箔上にバーコーターで塗布し（バーコート法）、 110°C で30分熱風乾燥し、片面目付け量が $200\text{g}/\text{m}^2$ の片面塗工電極（正極）を作製した。得られた電極について、上記の方法で電極塗膜と集電体との密着性を評価した。結果は表2に示す。

[0093] （実施例B-3）

平均一次粒径 14nm 、比表面積 $290\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック（CB）25質量部、実施例A-1により得られたセルロースベンゾエートステアレート3.75質量部、N-メチル2-ピロリドン（NMP）71.25質量部を混合し、体積 87ml の混合物を得た。この混合物に対して媒体粒子として直径が 0.25mm のジルコニアビーズを 87cm^3 使用し、サンドミルを用いてディスク回転周速 $10\text{m}/\text{秒}$ の速さで2時間、分散を行い、CBスラリーを得た。

[0094] このときのジルコニアビーズの媒体粒子数 N は、CBスラリー体積あたり約 $81500\text{個}/\text{ml}$ であった。また、このCBスラリーの平均粒径をレーザー回折散乱法により測定したところ、 202nm であった。

[0095] 次いで、このCBスラリー40質量部と、正極活物質としてコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）（日本化学工業製、セルシードC5H）を85質量部と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部とを、溶媒としてN-メチル2-ピロリドン（NMP）を用いて、固形分濃度が45質量%となるように混合し、直径が 0.25mm のジルコニアビーズを 87cm^3 使用し、サンドミルを用いてディスク回転周速 $7.5\text{m}/\text{秒}$ の速さで15分間、混合を行い、スラリー（言い換えれば、スラリー状の正極合剤）を調製した。

[0096] 前記スラリー（言い換えれば、正極合剤）を、厚み $15\mu\text{m}$ のAl（アルミニウム）箔上にバーコーターで塗布し（バーコート法）、 110°C で30分熱風乾燥し、片面目付け量が $200\text{g}/\text{m}^2$ の片面塗工電極（正極）を作製

した。得られた電極について、上記の方法で電極塗膜と集電体との密着性を評価した。結果は表 2 に示す。

[0097] (比較例 B-1)

実施例 B-2 と同様な方法で、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（アルケマ（株）製）2 質量部、及び実施例 A-1 により得られたセルロースベンゾエートステアレート 2 質量部を用いる代わりに、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（アルケマ（株）製）4 質量部を用いて片面塗工電極（正極）を作製した。得られた電極について、上記の方法で電極塗膜と集電体との密着性を評価した。結果は表 2 に示す。

[0098] (比較例 B-2)

実施例 B-2 と同様な方法で、セルロースベンゾエートステアレート 2 質量部を用いる代わりに、セルロースベンゾエート ($DS_{Bz} = 3.0$) 2 質量部を用いて片面塗工電極（正極）を作製した。得られた電極について、上記の方法で電極塗膜と集電体との密着性を評価した。結果は表 2 に示す。

[0099] [表2]

	添加剤	密着性
実施例B-1	実施例A-1	A
実施例B-2	実施例A-1	A
実施例B-3	実施例A-1	A
比較例B-1	-	B
比較例B-2	-	C

[0100] 表 2 に示すように、本開示の非水電解質二次電池用正極は、柔軟性が高く、電極塗膜と集電体との密着性に優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が 0.1 以上 2.9 以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が 0.1 以上 2.9 以下である、芳香族脂肪族混合セルロースエステル。
- [請求項2] 芳香族脂肪族混合セルロースエステルを含有し、前記芳香族脂肪族混合セルロースエステルの芳香族アシル基置換度 (DS_{Bz}) が 0.1 以上 2.9 以下、及び飽和脂肪族アシル基置換度 (DS_{St}) が 0.1 以上 2.9 以下である、非水電解質二次電池正極用添加剤。
- [請求項3] 請求項 2 に記載の非水電解質二次電池正極用添加剤を含有する、非水電解質二次電池用正極。
- [請求項4] 請求項 2 に記載の非水電解質二次電池正極用添加剤、正極活物質、導電助剤、及び有機溶媒を分散してスラリーを調製する工程と、前記スラリーを箔状の集電体上に塗布する工程とを有する、非水電解質二次電池用正極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08B3/16(2006.01)i, C08L1/14(2006.01)i, C09J101/14(2006.01)i,
H01M4/139(2010.01)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)

Int.Cl. C08B3/16, C08L1/14, C09J101/14, H01M4/139, H01M4/62

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-56713 A (FUJIFILM CORP.) 19 March 2009, table 1 (Family: none)	1
X	JP 2008-266559 A (FUJIFILM CORP.) 06 November 2008, tables 1-2 & US 2008/0241430 A1, tables 1-2 & KR 10-2008-0088427 A	1



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
04 September 2019 (04.09.2019)

Date of mailing of the international search report
17 September 2019 (17.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-163193 A (KANEKA CORP.) 17 July 2008, claims, paragraph [0070], table 1 (Family: none)	1
X	JP 2015-191864 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2015, claims, paragraph [0030], tables 1-2, examples & US 2017/0237115 A1, claims, paragraph [0075], tables 1-2, examples & WO 2015/147279 A1	1-4
A	JP 2000-100438 A (DICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07 April 2000, claims, paragraph [0012], examples (Family: none)	1-4
A	WO 2017/213156 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 14 December 2017, claims & EP 3471182 A1, claims & CN 109155414 A & KR 10-2019-0016021 A	1-4
A	JP 2004-349263 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 December 2004, claims & US 2004/0234851 A1, claims & KR 10-0612227 B1 & CN 1574427 A	1-4
A	JP 2017-203051 A (DAICEL CORPORATION) 16 November 2017, claims, paragraph [0016] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08B3/16(2006.01)i, C08L1/14(2006.01)i, C09J101/14(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. C08B3/16, C08L1/14, C09J101/14, H01M4/139, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAlus/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
X	JP 2009-56713 A (富士フイルム株式会社) 2009.03.19, 表1 (ファミリーなし)	1
X	JP 2008-266559 A (富士フイルム株式会社) 2008.11.06, 表1~2 & US 2008/0241430 A1, 表1~2 & KR 10-2008-0088427 A	1

☑ 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

04.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

神谷 昌克

4 P

8379

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
X	JP 2008-163193 A (株式会社カネカ) 2008.07.17, 特許請求の範囲, 段落[0070], 表 1 (ファミリーなし)	1
X	JP 2015-191864 A (富士フイルム株式会社) 2015.11.02, 特許請求の範囲, 段落[0030], 表 1 ~ 2, 実施例 & US 2017/0237115 A1, 特許請求の範囲, 段落[0075], 表 1 ~ 2, 実施例 & WO 2015/147279 A1	1-4
A	JP 2000-100438 A (ダイセル化学工業株式会社) 2000.04.07, 特許請求の範囲, 段落[0012], 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2017/213156 A1 (日本ゼオン株式会社) 2017.12.14, 請求の範囲 & EP 3471182 A1, 特許請求の範囲 & CN 109155414 A & KR 10-2019-0016021 A	1-4
A	JP 2004-349263 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲 & US 2004/0234851 A1, 特許請求の範囲 & KR 10-0612227 B1 & CN 1574427 A	1-4
A	JP 2017-203051 A (株式会社ダイセル) 2017.11.16, 特許請求の範囲, 段落[0016] (ファミリーなし)	1-4