

(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
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150902 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060932
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 21 日(21.06.2010)
- (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 2009-150759 2009 年 6 月 25 日(25.06.2009) JP
特願 2009-274310 2009 年 12 月 2 日(02.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村井弘(MURAI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5770816 大阪府東大阪市友井 5 - 3 - 3 4 Osaka (JP). 光武達雄(MITSUTAKE, Tatsuo) [JP/JP]; 〒5600021 大阪府豊中市本町 9 - 6 - 4 - 2 0 2 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3
- 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, BINDER FOR THE ELECTRODE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY EQUIPPED WITH THE ELECTRODE

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電極、該電極用バインダーおよび 該電極を有するリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: A binder for an electrode, which comprises a copolymer having a constituent unit derived from an α -olefin having 2 to 4 carbon atoms and a constituent unit derived from at least one component selected from the group consisting of vinyl chloride and a fatty acid vinyl; an electrode comprising the binder; and a lithium ion secondary battery equipped with the electrode.

(57) 要約: 炭素数 2 ~ 4 の α -オレフィンに由来する構造単位と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位とを含む共重合体を含有する電極用バインダー、該電極用バインダーを含有する電極および該電極を有するリチウムイオン二次電池。



WO 2010/150902 A1

明 細 書

リチウムイオン二次電池用電極、該電極用バインダーおよび
該電極を有するリチウムイオン二次電池

5

技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極、該電極用バインダーおよび該電極を有するリチウムイオン二次電池に関する。

10 背景技術

リチウムイオン二次電池は、貯蔵される積算電気量が大きいことから、近年、携帯機器、電力、自動車等の分野において、盛んに用いられている。リチウムイオン二次電池においては、その初期の積算電気量と充放電を繰り返した後の積算電気量とを比較すると、充放電を繰り返した後の積算電気量の低下が観測され、その原因の1つとして、電極の劣化が

15 挙げられている（財団法人電力中央研究所、電力中央研究所報告「リチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明－劣化機構とその診断法－ 研究報告：T O 1 0 3 3」、平成14年4月）。

20

かかる電極用バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）が知られている（季刊化学総説No. 49「新型電池の材料化学」、日本化学会編、137－142頁、2001年発行）。

発明の開示

本発明は、

25

〔1〕 炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位とを含む共重合体を含有する電極用バインダー；

〔2〕 炭素数2～4の α -オレフィンが、エチレンである〔1〕に記載の電極用バインダー；

〔3〕 さらに、増粘剤を含有する〔1〕または〔2〕に記載の電極用バインダー；

30

〔4〕 〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の電極用バインダーを含有する電極；

〔5〕 〔4〕に記載の電極を有するリチウムイオン二次電池；

〔6〕 電極用バインダーを製造するための、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位とを含む共重合体が水中に分散されているエマルションの使用；を提供するものである。

35

発明を実施するための最良の形態

本発明の電極用バインダーは、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位（以下、構造単位A1と略記する。）と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位（以下、構造単位A2と略記する。）を含む共重合体（以下、共重合体Aと略記する。）を含有する。

構造単位A1は、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位であり、炭素数2～4の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンが挙げられ、エチレンが好ましい。

共重合体Aは、二種以上の構造単位A1を含有することができる。

共重合体Aにおける構造単位A1の含有量は、共重合体A100重量部に対して、通常10～40重量部である。

構造単位A2は、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位であり、塩化ビニルのみに由来する構造単位であってもよいし、脂肪酸ビニルのみに由来する構造単位であってもよいし、塩化ビニルと脂肪酸ビニルに由来する構造単位であってもよい。好ましくは、塩化ビニルと脂肪酸ビニルに由来する構造単位である。構造単位A2は、二種以上の脂肪酸ビニルに由来する構造単位を含有することができる。

共重合体Aは、二種以上の構造単位A2を含有することができる。

共重合体Aにおける構造単位A2の含有量は、共重合体A100重量部に対して、通常60～90重量部である。

構造単位A2が、塩化ビニルに由来する構造単位と脂肪酸ビニルに由来する構造単位を含む場合、脂肪酸ビニルに由来する構造単位の含有量は、塩化ビニルに由来する構造単位と脂肪酸ビニルに由来する構造単位の合計量100重量部に対して、通常2～90重量部、好ましくは3～60重量部である。

脂肪酸ビニルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数2～16の脂肪酸のビニルエステルが挙げられ、炭素数2～4の脂肪酸のビニルエステルが好ましく、酢酸ビニルがより好ましい。

共重合体Aは、構造単位A1および構造単位A2に加えて、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ベンゼントリカルボン酸のトリアリルエステル、トリアリルイソシアネート等の α -オレフィン、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニル以外の付加重合可能な単量体に由来する構造単位を含有することができる。

α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル等の炭素数1～16のアルコールとアクリル酸とから導かれるアクリル酸アルキル；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタク

リル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等の炭素数1～16のアルコールとメタクリル酸とから導かれるメタクリル酸アルキル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジラウリル等の炭素数1～16のアルコールとマレイン酸とから導かれるマレイン酸ジアルキル；フ

5 マル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸ジラウリル等の炭素数1～16のアルコールとフマル酸とから導かれるフマル酸ジアルキル；および、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジヘキシル、イタコン酸ジオクチル、イタコン酸ジラウリル等の炭素数1～16のアルコールとイタコン酸とから導かれるイタコン酸ジアルキルが挙げられる。

10 共重合体Aにおける α -オレフィン、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニル以外の付加重合可能な単量体に由来する構造単位の含有量としては、共重合体A 100重量部に対して、通常0～85重量部である。

共重合体Aは、構造単位A1と、塩化ビニルに由来する構造単位と、脂肪酸ビニルに由来する構造単位とを含むことが好ましく、エチレンに由来する構造単位と、塩化ビニルに由来する構造単位と、酢酸ビニルに由来する構造単位とを含むことがより好ましい。

15

共重合体Aは、水中に分散され、例えば、エマルション（以下、エマルションAと記すことがある）の状態で、本発明の電極用バインダーとして用いられることが好ましい。共重合体Aを、水中に分散させるために、乳化剤を用いることが好ましい。

20 乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホサクシネート等のアニオン性界面活性剤；ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤；および、ヒドロキシエチルセル

25 ロース等の水溶性高分子が挙げられる。

エマルションAが乳化剤を含む場合、その含有量は、通常0.5～5重量%であり、好ましくは1～3重量%である。

エマルションAは、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ロンガリット（Rongalit）、塩化第1鉄等の還元剤、塩化ビニル、乳

30 化剤、水、および、必要に応じて付加重合可能な単量体を、耐圧反応器内に加え、次いで該反応器中の気体を窒素ガスで置換し、5～150気圧の加圧下に、 α -オレフィン、塩化ビニル、脂肪酸ビニル、および、必要に応じて付加重合可能な単量体を、該反応器内に、逐次加えるとともに、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の酸化剤の水溶液を、該反応器内に、逐次圧入しながら、10～80℃程度で、反応器内の混合物を攪拌する方法等を挙げることができる。

35

共重合体A中の塩化ビニルと α -オレフィンとの比率は、それぞれの使用量と分圧をコ

ントロールすることにより調整することができる。

本発明の電極用バインダーは、共重合体Aのみでもよいが、増粘剤や、エマルションAに含まれる乳化剤を含有することができ、増粘剤を含有することが好ましい。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチおよびカゼインが挙げられる。

本発明の電極用バインダーとして、予め、エマルションAと増粘剤とを混合させて得られたものを用いてもよいが、電極を作成する際に、活物質に、エマルションAと増粘剤とを別々に混合させてもよい。

本発明の電極は、前記電極用バインダーを含有し、例えば、乾電池、圧電素子用センサー、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池および燃料電池の電極として用いることができる。本発明の電極用バインダーは、負極用バインダーに好適である。

以下、リチウムイオン二次電池の負極を例にして、本発明の電極を説明する。

電極の製造方法としては、通常、集電体の上に、負極活物質、前記電極用バインダー等を含む混合物を成形する。具体的には、負極活物質、前記電極用バインダー等と水とを混合することにより得られるスラリーを、集電体に、ドクターブレード法等で塗布または浸漬し乾燥する方法；負極活物質、前記電極用バインダー等と水とを混合し、得られる混合物を混練し、成形し、乾燥して得られたシートを、集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレスおよび熱処理乾燥する方法；および、負極活物質、前記電極用バインダー等を含む混合物を、集電体上に成形した後、得られたシート状の成形物を一軸または多軸方向に延伸処理する方法；が挙げられる。

電極をシート状とする場合、その厚みは、通常、5～1000 μ m程度である。

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出することができる導電性を有したものであり、具体的には、SiO₂等の珪素酸化物、および、難黒鉛化炭素、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料が挙げられる。

集電体の材料としては、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金、ステンレス等の金属；炭素素材または活性炭繊維に、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛またはこれらの合金を、プラズマ溶射またはアーク溶射することによって形成されたもの；および、ゴムまたはスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）等の樹脂に導電剤を分散させて得られる導電性フィルムが挙げられる。

集電体の形状としては、箔状、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチング状、エンボス状およびこれらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板等）が挙げられる。

集電体表面にエッチング処理により凹凸を形成させてもよい。

電極における前記電極用バインダーの配合量としては、負極活物質 100 重量部に対して、通常 0.1～30 重量部程度、好ましくは 0.6～15 重量部程度である。ここで、
5 電極用バインダーの重量部”は、電極用バインダーから水を除いた成分（固形分）の重量部を意味し、JIS K-6828 に準じて測定することができる。

電極は、必要に応じて、導電剤を含有することができる。導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭等の導電性カーボン；天然黒鉛、熱膨張黒鉛、鱗状黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系導電剤；気相成長炭素繊維等の炭素繊維；アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金等の金属微粒子または金属繊維；酸化ルテニウム、酸化チタン等の導電性金属酸化物；および、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。

少量の使用により導電性が効果的に向上する点で、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックが好ましい。

15 電極における導電剤の配合量は、負極活物質 100 重量部に対して、例えば、0～50 重量部程度を挙げることができ、好ましくは、例えば、0～30 重量部程度を挙げることができる。

本発明の電極を有するリチウムイオン二次電池について以下に説明する。リチウムイオン二次電池とは、正極、セパレータ、電解液および負極を含み、正極および負極の両極において、リチウムの酸化および還元が行われ、電気エネルギーを貯蔵、放出する電池である。

リチウムイオン二次電池としては、負極が本発明の電極であり、正極がリチウム金属またはリチウムを含む金属酸化物を含む正極であるリチウムイオン二次電池が挙げられる。

25 正極は、通常、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な材料、導電材および結合剤を含む合剤を集電体上に担持したものである。

リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な材料の具体例としては、V、Mn、Fe、Co、Ni 等の遷移金属を少なくとも 1 種含むリチウム複合酸化物およびリチウム箔が挙げられる。中でも、平均放電電位が高いという点で、コバルト／リチウム複合酸化物やニッケルとニッケル以外の遷移金属またはアルミニウムを含有するリチウムとの複合酸化物などの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。なお、本明細書の炭素材料評価用のリチウムイオン二次電池の正極には、リチウム箔（リチウム金属）を用いた。

35 正極に含まれる結合剤としては、フッ素化合物の重合体が挙げられる。フッ素化合物としては、フッ素化 C1-C18 アルキル アクリレート；フッ素化 C1-C18 アルキル

メタクリレート；パーフルオロドデシル アクリレート、パーフルオロオクチル アクリレート、パーフルオロブチル アクリレート等のパーフルオロアルキル アクリレート；パーフルオロドデシル メタクリレート、パーフルオロオクチル メタクリレート、パーフルオロブチル メタクリレート等のパーフルオロアルキル メタクリレート；パーフルオロヘキシルエチル アクリレート、パーフルオロオクチルエチル アクリレート等のパーフルオロアルキル置換アルキル アクリレート；パーフルオロヘキシルエチル メタクリレート、パーフルオロオクチルエチル メタクリレート等のパーフルオロアルキル置換アルキル メタクリレート；パーフルオロドデシルオキシエチル アクリレート、パーフルオロデシルオキシエチル アクリレート等のパーフルオロアルコキシアルキル アクリレート；パーフルオロドデシルオキシエチル メタクリレート、パーフルオロデシルオキシエチル メタクリレート等のパーフルオロアルコキシアルキル メタクリレート；フッ素化C1-C18アルキル クロトネート；マレイン酸フッ素化C1-C18アルキル；フマル酸フッ素化C1-C18アルキル；イタコン酸フッ素化C1-C18アルキル；パーフルオロヘキシルエチレン等の1~17個のフッ素原子を有するフッ素化アルキル基を有するC2-C10オレフィン；および、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等の1~20個のフッ素原子を有し、該フッ素原子が二重結合炭素に結合したC2-C10オレフィンが挙げられる。

結合剤としては、エチレン性二重結合を含み、且つ、フッ素原子を含まない単量体の付加重合により製造される重合体も挙げられる。かかる単量体としては、メチル アクリレート、エチル アクリレート、ブチル アクリレート、イソブチル アクリレート、2-エチルヘキシル アクリレート、イソデシル アクリレート、ラウリル アクリレート、オクタデシル アクリレート等のC1-C22アルキル アクリレート；メチル メタクリレート、エチル メタクリレート、ブチル メタクリレート、イソブチル メタクリレート、2-エチルヘキシル メタクリレート、イソデシル メタクリレート、ラウリル メタクリレート、オクタデシル メタクリレート等のC1-C22アルキル メタクリレート；シクロヘキシル アクリレート等のC3-C22シクロアルキル アクリレート；シクロヘキシル メタクリレート等のC3-C22シクロアルキル メタクリレート；ベンジル アクリレート、フェニルエチル アクリレート等の芳香環を有するアクリレート；ベンジル メタクリレート、フェニルエチル メタクリレート等の芳香環を有するメタクリレート；2-ヒドロキシエチル アクリレート、2-ヒドロキシプロピル アクリレート、ジエチレングリコールモノエステル等のアクリル酸の、C2-C4アルキレングリコールまたはジ(C2-C4アルキレン)グリコール モノエステル；2-ヒドロキシエチル メタクリレート、2-ヒドロキシプロピル メタクリレート、ジエチレングリコールモノエステル等のメタクリル酸の、C2-C4アルキレングリコールまたはジ(C2-C4アルキレン)グリコール モノエステル；アクリル酸の(ポリ)グリセリンモノエステル((ポリ)グリセリンの重合度が1~4である)；メタクリル酸の(ポリ)グリセリンモノ

ノエステル（（ポリ）グリセリンの重合度が1～4である）；アクリル酸の（ポリ）エチレングリコールジエステル（（ポリ）エチレングリコールの重合度が1～100である）；メタクリル酸の（ポリ）エチレングリコールジエステル（（ポリ）エチレングリコールの重合度が1～100である）；アクリル酸の（ポリ）プロピレングリコールジエステル（（ポリ）プロピレングリコールの重合度が1～100である）；メタクリル酸の（ポリ）プロピレングリコールジエステル（（ポリ）プロピレングリコールの重合度が1～100である）；2, 2-ビス（4-ヒドロキシエチルフェニル）プロピル ジアクリレート；2, 2-ビス（4-ヒドロキシエチルフェニル）プロピル ジメタクリレート；トリメチロールプロパン トリアクリレート；トリメチロールプロパン トリメタクリレート；アクリルアミド、N-メチロール アクリルアミド、ジアセトン アクリルアミド等のアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、N-メチロール メタクリルアミド、ジアセトン メタクリルアミド等のメタクリルアミド系単量体；アクリロニトリル、2-シアノエチル アクリレート、2-シアノエチル アクリルアミド、メタクリロニトリル、2-シアノエチル メタクリレート等のシアノ基を有する単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ヒドロキシスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の炭素数4～12のアルカジエン等のジエン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクタン酸ビニル等のC2-C12カルボン酸のビニルエステル、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、オクタン酸アリル等のC2-C12カルボン酸のアリルエステル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、オクタン酸メタリル等のC2-C12カルボン酸のメタリルエステル等のカルボン酸アルケニル系単量体；グリシジル アクリレート、アリル グリシジル エーテル、グリシジル メタクリレート、メタリル グリシジル エーテル等のエポキシ基を有する単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ドデセン等のC2-C12モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を有する単量体；アクリル酸；メタクリル酸；および、ブタジエン、イソプレン等の共役二重結合を有する単量体が挙げられる。

さらに、付加重合により製造される重合体は、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等の複数の単量体からなる共重合体であってもよい。さらに、カルボン酸ビニルの重合体は、ポリビニルアルコール等のように、部分的または完全にケン化されていてもよい。

結合体はフッ素化合物とエチレン性二重結合を含み、フッ素原子を含まない単量体とからなる共重合体であってもよい。

正極に含まれる導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークスおよびカーボンブラックが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、人造黒鉛とカーボンブラックとの組み合わせ等の二種以上の導電材を組み合わせ用いてもよい。

本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解させて得られる非水電解液が挙げられる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 等が挙げられ、2種以上のリチウム塩の混合物を用いることもできる。中でも、フッ素原子を含むリチウム塩が好ましく、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチルー1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート；1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトン等のエステル；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド；3-メチルー2-オキサゾリドン等のカーバメート；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトン等の含硫黄溶媒、および上記有機溶媒に含フッ素置換基を導入したものが挙げられる。通常は、これらのうちの2種以上の混合溶媒が用いられる。

セパレータは、作用極と対極とを分離し、電解液を保持する役割を担うもので、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。

セパレータとしては、ビスコースレーヨンまたは天然セルロースから作られる抄紙；セルロースやポリエステル等の繊維から作られる混抄紙；電解紙；クラフト紙；マニラ紙；ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、ガラス繊維、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエステル、アラミド繊維、ポリブチレンテレフタレート不織布、パラ系全芳香族ポリアミド、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンとの共重合体、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂等の不織布または多孔質膜等が挙げられる。

セパレータとしては、シリカ等のセラミック粉末粒子と前記結合剤とからなる成形物であってもよい。該成形物は、通常、作用極および対極の両方と一体的に成形される。ポリエチレンやポリプロピレン等から形成されたセパレータは、その親水性を向上させるために、界面活性剤やシリカ粒子を含んでいてもよい。セパレータは、アセトン等の有機溶媒、ジブチルフタレート（DBP）等の可塑剤をさらに含有してもよい。

セパレータとして、プロトン伝導型ポリマーを用いてもよい。

中でも、電解紙、ビスコースレーヨンまたは天然セルロースから作られる抄紙、クラフト紙、マニラ紙、セルロースまたはポリエステル繊維から作られる混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、マニラ麻シートおよびガラス繊維シートが好ましい。

セパレータの孔径は、通常約0.01～約10 μ mである。セパレータの厚さは、通常約1～約300 μ m、好ましくは約5～約30 μ mである。

セパレータにおける細孔の割合が異なる複数のセパレータを積層したものであってもよい。ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるセパレータが特に好適である。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例中の”部”および”%”は、特に断らないかぎり重量基準を意味する。

[固形分]

固形分は、JIS K-6828に準じた方法で測定した。

[ガラス転移温度]

成分(B)のガラス転移温度([T_g]、単位:℃)は、示差走査熱量計(セイコーインスツル社製 Exstar 6000)を用いて、下記条件で示差走査熱量測定曲線を測定し、求めた。

<測定条件>

試料を、20℃から-100℃まで10℃/分で降温し、-100℃に到達した時点で、10℃/分で100℃まで昇温する。

[粘度]

エマルションの粘度(単位:mPa・s)はブルックフィールド粘度計を用い、25℃、60rpmの条件にて測定した。

エマルションの製造例1

耐圧容器に、水100部、塩化ビニル15部、アルカンサルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸ナトリウム0.8部、硫酸第一鉄七水和物0.02部および炭酸水素ナトリウム2部を含む混合物を加えた。次に、容器内の温度が50℃になるまで昇温した後、エチレンで6MPaまで加圧した。容器内に、8%ロングリット水溶液を、2部/時間の添加速度で、8%過硫酸ナトリウム水溶液を4部/時間の添加速度で、それぞれ添加し、重合を開

始させた。容器内の液温が上昇したことを確認した後、塩化ビニル 110 部およびアルカ
ンスルホン酸ナトリウム 20 部を 4 時間かけて添加するとともに、容器内の液温を 50℃、
圧力を 6 MPa に維持しながら、重合開始後 6 時間重合反応を行った。8% ロングリット
水溶液および 8% 過硫酸ナトリウム水溶液の添加は、重合反応終了まで継続した。その後、
5 容器を冷却した。未反応のエチレンガスを除去し、全構造単位 100 重量部に対して、塩
化ビニルに由来する構造単位 70 部およびエチレンに由来する構造単位 30 部を含むエチ
レンー塩化ビニル共重合体を含むエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は 5
0% であり、エマルジョンの粘度は 50 mPa・s であった。共重合体のガラス転移温度
は 5℃ であった。

エマルジョンの製造例 2

前記エマルジョンの製造例 1 において、塩化ビニル 110 部およびアルカンスルホン酸
ナトリウム 20 部に代えて、塩化ビニル 110 部、アルカンスルホン酸ナトリウム 20 部
および酢酸ビニル 5 部を用いた以外は、前記エマルジョンの製造例 1 と同様に実施して、
15 全構造単位 100 重量部に対して、塩化ビニルに由来する構造単位 69 部、エチレンに由
来する構造単位 28 部および酢酸ビニルに由来する構造単位 3 部を含むエチレンー塩化ビ
ニルー酢酸ビニル共重合体を含むエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は 5
1% であり、エマルジョンの粘度は 55 mPa・s であった。共重合体のガラス転移温度
は 5℃ であった。

エマルジョンの製造例 3

前記エマルジョンの製造例 2 において、エチレンで 6 MPa まで加圧することに代えて、
エチレンで 3.5 MPa まで加圧した以外は、前記エマルジョンの製造例 2 と同様に実施
して、全構造単位 100 重量部に対して、塩化ビニルに由来する構造単位 87 部、エチレ
ンに由来する構造単位 10 部および酢酸ビニルに由来する構造単位 3 部を含むエチレンー
25 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体を含むエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分
は 50% であり、エマルジョンの粘度は 50 mPa・s であった。共重合体のガラス転移
温度は 30℃ であった。

エマルジョンの製造例 4

水 170 部、けん化度 88 モル% のポリビニルアルコール 9 部、硫酸第一鉄七水和物 0.
005 部および酢酸 0.4 部を混合することにより得られた溶液と、酢酸ビニル 190 部
とを、耐圧容器に加えた。次に、容器内の温度が 60℃ になるまで昇温した後、エチレン
で 4.6 MPa まで加圧した。続いて、0.5% 過酸化水素水溶液 40 部と、6% エリソ
ルビン酸ナトリウム水溶液 8.3 部とを容器内に添加し、重合を行った。容器内の温度を
35 60℃ に維持し、反応混合物中の酢酸ビニルの濃度が 1% 以下になった時点で、容器を冷

却した。未反応のエチレンガスを除去し、全構造単位100重量部に対して、エチレンに由来する構造単位18部および酢酸ビニルに由来する構造単位82部を含むエチレンー酢酸ビニル共重合体を含むエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は55%であり、エマルジョンの粘度は1200 mPa・sであった。共重合体のガラス転移温度は0℃であ

5

エマルジョンの製造例5

水80部、ヒドロキシエチルセルロース1.5部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル1.4部、硫酸第一鉄七水和物0.002部、酢酸ナトリウム0.06部および酢酸0.1部を混合することにより得られた溶液と、酢酸ビニル30部とを、耐圧容器に加えた。次に、容器内の温度が50℃になるまで昇温した後、エチレンで5.0 MPaまで加圧した。容器内に、2.5%過硫酸ナトリウム水溶液を、1.1部/時間の添加速度で、9%エリソルビン酸ナトリウム水溶液を0.8部/時間の添加速度で、それぞれ添加し、重合を開始させた。容器内の液温が上昇したことを確認した後、酢酸ビニル70部を3時間かけて添加するとともに、容器内の液温を50℃に維持しながら、重合反応を行った。重合開始後5時間経過した時点で、前記過硫酸ナトリウム水溶液とエリソルビン酸ナトリウム水溶液の添加を止め、過硫酸ナトリウムとtert-ブチルヒドロパーオキシドとを含む水溶液（過硫酸ナトリウムの濃度2%、tert-ブチルヒドロパーオキシドの濃度3%）を6部/時間の添加速度で、添加し始めた。反応混合物中の酢酸ビニルの濃度が1%以下になった時点で、過硫酸ナトリウムとtert-ブチルヒドロパーオキシドとを含む水溶液の添加を止め、容器を冷却した。未反応のエチレンガスを除去し、エチレンに由来する構造単位20%および酢酸ビニルに由来する構造単位80%を含むエチレンー酢酸ビニル共重合体を含むエマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分は55%であり、エマルジョンの粘度は250 mPa・sであった。共重合体のガラス転移温度-5℃であった。

10

15

20

25

実施例1

（電極の製造例）

活物質として、平均粒径6 μmの黒鉛化メソフェース小球体（大阪ガス株式会社製 人造黒鉛 MCMB6-28）100部を用い、これに電極用バインダーとして、前記エマルジョンの製造例1で得られたエマルジョン5部（固形分）およびカルボキシメチルセルロース1部を加え、さらに水を加えて混合した。得られた混合物をドクターブレード法により厚さ20 μmの銅集電体上に塗布し、50℃で2時間乾燥した。得られた集電体を、直径1.45 cmの円形に切断した後、120℃、8時間真空乾燥して、電極を得た。得られた電極には、人造黒鉛およびエマルジョン中の固形分の混合物3.4 mgが塗布されていた。

30

35

(リチウムイオン二次電池の製造例)

CR2032型(IEC/JIS規格)のコインセルに、負極として、上記で得た電極を、正極としてリチウム箔を、セパレータとしてニッポン高度紙工業社製TF40-50を、電解液として濃度1.2モル/リットルの LiPF_6 /エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒を、それぞれ用いて組み立て、リチウムイオン二次電池を作製した。

(初期の積算電気量)

東洋システム(株)製TOSCAT-3100充放電評価装置を用い、上記で作製したリチウムイオン二次電池を、45℃、300mA/gで0.01Vまで充電し、300mA/gで3Vまで放電するサイクルを1回実施したところ、積算電気量は、283mAh/gであった。

(充放電を繰り返した後の積算電気量)

上記サイクルを300回繰り返した。300回目の放電時の積算電気量は、初期の積算電気量に対して90%であった。

実施例2

(電極の製造例)

実施例1の(電極の製造例)において、黒鉛化メソフェース小球体100部に代えて、平均粒径20 μm の球状人造黒鉛100部を用い、前記エマルションの製造例1で得られたエマルション5部(固形分)に代えて、前記エマルションの製造例2で得られたエマルション3部(固形分)を用いた以外は実施例1と同様に実施して、電極を得た。得られた電極には、人造黒鉛およびエマルション中の固形分の混合物15.7mgが塗布されていた。

(リチウムイオン二次電池の製造例)

CR2032型(IEC/JIS規格)のコインセルに、負極として、上記で得た電極を、正極としてリチウム箔を、セパレータとして住友化学株式会社製ペルヴィオ(登録商標)を、電解液として濃度1.0モル/リットルの LiPF_6 /エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒を、それぞれ用いて組み立て、リチウムイオン二次電池を作製した。

(初期の積算電気量)

東洋システム(株)製TOSCAT-3100充放電評価装置を用い、上記で作製したリチウムイオン二次電池を、25℃、175mA/gで0.005Vまで充電し、175mA/gで1.5Vまで放電するサイクルを1回実施したところ、積算電気量は、354mAh/gであった。

(充放電を繰り返した後の積算電気量)

上記サイクルを4回繰り返した。4回目の放電時の積算電気量は、初期の積算電気量に対して100%であった。

実施例3

- 5 実施例2の（電極の製造例）において、前記エマルションの製造例2で得られたエマルション3部（固形分）に代えて、前記エマルションの製造例3で得られたエマルション3部（固形分）を用いた以外は実施例2と同様に実施して、電極を得た。

得られた電極を用いて、実施例2の（リチウムイオン二次電池の製造例）と同様に実施して、リチウムイオン二次電池を作製した。

- 10 実施例2の（初期の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の初期の積算電気量を測定したところ、347mAh/gであった。実施例2の（充放電を繰り返した後の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の充放電サイクルを4回繰り返したところ、4回目の放電時の積算放電量は、初期の積算放電量に対して100%であった。

15

実施例4

実施例2の（電極の製造例）において、前記エマルションの製造例2で得られたエマルション3部（固形分）に代えて、前記エマルションの製造例4で得られたエマルション3部（固形分）を用いた以外は実施例2と同様に実施して、電極を得た。

- 20 得られた電極を用いて、実施例2の（リチウムイオン二次電池の製造例）と同様に実施して、リチウムイオン二次電池を作製した。

実施例2の（初期の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の初期の積算電気量を測定したところ、319mAh/gであった。実施例2の（充放電を繰り返した後の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の充放電

25 サイクルを4回繰り返したところ、4回目の放電時の積算放電量は、初期の積算放電量に対して98%であった。

実施例5

- 30 実施例2の（電極の製造例）において、前記エマルションの製造例2で得られたエマルション3部（固形分）に代えて、前記エマルションの製造例5で得られたエマルション3部（固形分）を用いた以外は実施例2と同様に実施して、電極を得た。

得られた電極を用いて、実施例2の（リチウムイオン二次電池の製造例）と同様に実施して、リチウムイオン二次電池を作製した。

- 35 実施例2の（初期の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の初期の積算電気量を測定したところ、301mAh/gであった。実施例2の（充放電を繰り返した後の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の充放電

サイクルを4回繰り返したところ、4回目の放電時の積算放電量は、初期の積算放電量に対して98%であった。

比較例1

- 5 実施例1の（電極の製造例）において、人造黒鉛（MCMB 6-28）に使用量を94部とし、前記エマルションの製造例1で得られたエマルション5部（固形分）およびカルボキシメチルセルロース1部に代えて、5重量%ポリフッ化ビニリデン／1-メチルー2-ピロリドン溶液を固形分換算で10部と、1-メチルー2-ピロリドンを加えた混合物を用いた以外は、実施例1と同様に実施して、電極を得た。

10

得られた電極を用いて、実施例1の（リチウムイオン二次電池の製造例）と同様に実施して、リチウムイオン二次電池を作製した。

- 15 実施例1の（初期の積算電気量）に記載の条件で、作製したリチウムイオン二次電池の充放電サイクルを1回実施した。積算電気量は、290mAh/gであった。実施例1と同様に、充放電サイクルを300回繰り返した。300回目の放電時の積算電気量は、初期の積算電気量に対して27%であった。

- 20 実施例からも分かるように、本発明の電極用バインダーを用いて作製した電極を有するリチウムイオン二次電池は、初期の積算電気量と比べて、充放電を繰り返した後の積算電気量の低下が抑制されており、本発明の電極用バインダーを用いることにより、リチウムイオン二次電池に好適な電極を作製することができる。

産業上の利用可能性

- 25 本発明の電極用バインダーを用いて作製された電極を有するリチウムイオン二次電池は、初期の積算電気量と比べて、充放電を繰り返した後の積算電気量の低下が抑制されているため、本発明の電極用バインダーは、リチウムイオン二次電池の電極作製用に好適である。

請 求 の 範 囲

5 1. 炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位とを含む共重合体を含有する電極用バインダー。

2. 炭素数2～4の α -オレフィンが、エチレンである請求項1に記載の電極用バインダー。

3. さらに、増粘剤を含有する請求項1または2に記載の電極用バインダー。

10 4. 請求項1～3のいずれかに記載の電極用バインダーを含有する電極。

5. 請求項4に記載の電極を有するリチウムイオン二次電池。

6. 電極用バインダーを製造するための、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位と、塩化ビニルおよび脂肪酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つに由来する構造単位とを含む共重合体が水中に分散されているエマルションの使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01G9/058(2006.01)n, H01M4/86(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, H01M4/139, H01G9/058, H01M4/86

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
E, X	JP 2010-170993 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1, 9, 10; paragraphs [0014], [0015], [0020] (Family: none)	1-6
X Y	JP 2008-204829 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 September 2008 (04.09.2008), claim 1; paragraphs [0009], [0021] to [0025] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 6
X Y	JP 5-159770 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 25 June 1993 (25.06.1993), paragraphs [0046] to [0047], [0051], [0066] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 6



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
10 August, 2010 (10.08.10)Date of mailing of the international search report
24 August, 2010 (24.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-238505 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 August 1999 (31.08.1999), claim 1; paragraphs [0026], [0028], [0030] & US 6436573 B1 & EP 982787 A1 & WO 1999/031747 A1 & CA 2281526 A & CN 1247640 A & CN 1507093 A	1-5 3, 6
X Y	JP 5-42779 B2 (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 29 June 1993 (29.06.1993), claims 1 to 3 (Family: none)	1-4 3, 6
X Y	JP 9-147849 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 June 1997 (06.06.1997), claims 1, 4; paragraphs [0023], [0024] (Family: none)	1-4, 6 3, 6
X Y	JP 9-330710 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), claims 1, 5 (Family: none)	1-4, 6 3, 6
X Y	JP 6-3735 B2 (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 January 1994 (12.01.1994), claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6 3, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060932

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order that a group of inventions set forth in claims comply with the requirement of unity of invention, it is required that a "special technical feature" for so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept is present.

A group of inventions set forth in claims 1 - 6 have a common technical feature in only the matter set forth in claim 1.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060932

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The matter set forth in claim 1 cannot be a "special technical feature" as said above, since a binder for an electrode containing an ethylene-vinyl acetate copolymer is described in the prior art documents such as JP 2008-204829 A (Mitsui Chemicals, Inc.) and others.

Consequently, the group of inventions set forth in claims 1 - 6 does not have the above-said "special technical feature", and therefore does not comply with the requirement of unity of invention. In conclusion, this international application is considered to involve two or more inventions.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01G9/058(2006.01)n, H01M4/86(2006.01)n

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. H01M4/62, H01M4/139, H01G9/058, H01M4/86

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
E, X	JP 2010-170993 A（住友化学株式会社）2010.08.05, 【請求項1】，【請求項9】，【請求項10】，【0014】，【0015】，【0020】 （ファミリーなし）	1-6
X Y	JP 2008-204829 A（三井化学株式会社）2008.09.04, 【請求項1】，【0009】，【0021】 - 【0025】 （ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3, 6

☒ 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 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 0

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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 Y	JP 5-159770 A (三菱油化株式会社) 1993. 06. 25, 【0046】 - 【0047】 , 【0051】 , 【0066】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 6
X Y	JP 11-238505 A (松下電器産業株式会社) 1999. 08. 31, 【請求項 1】 , 【0026】 , 【0028】 , 【0030】 & US 6436573 B1 & EP 982787 A1 & WO 1999/031747 A1 & CA 2281526 A & CN 1247640 A & CN 1507093 A	1-5 3, 6
X Y	JP 5-42779 B2 (日本電池株式会社) 1993. 06. 29, 特許請求の範囲第 1 項～第 3 項 (ファミリーなし)	1-4 3, 6
X Y	JP 9-147849 A (三洋電機株式会社) 1997. 06. 06, 【請求項 1】 , 【請求項 4】 , 【0023】 , 【0024】 (ファミリーなし)	1-4, 6 3, 6
X Y	JP 9-330710 A (新神戸電機株式会社) 1997. 12. 22, 【請求項 1】 , 【請求項 5】 (ファミリーなし)	1-4, 6 3, 6
X Y	JP 6-3735 B2 (凸版印刷株式会社) 1994. 01. 12, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6 3, 6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

ところで、請求の範囲の請求項1～6に記載された一群の発明は、請求項1に記載された事項のみを共通の技術的特徴としているが、請求項1に記載された事項は、先行技術文献であるJP 2008-204829 A(三井化学株式会社)等にエチレン・酢酸ビニル共重合体を含む電極用バインダーが記載されているため、上記「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲の請求項1～6に記載された一群の発明は、上記「特別な技術的特徴」を有していないから、発明の単一性の要件を満たしておらず、この国際出願には2以上の発明があると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。