

(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  
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145169 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/426 (2021.01)  
C08F 214/26 (2006.01) H01M 50/449 (2021.01)  
H01M 50/411 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039692

(22) 国際出願日: 2022年10月25日(25.10.2022)

(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 2022-010294 2022年1月26日(26.01.2022) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 福島 寛太 (Fukushima, Kanta); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 矢野 遼一 (YANO, Ryouichi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 井口 貴視 (IGUCHI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 浅野 和哉 (ASANO, Kazuya); 〒5308323 大阪府大阪市北

区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COMPOSITION, POLYMER AND MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 組成物、ポリマーおよび積層体

(57) Abstract: The present invention provides a composition for coating a separator for electrochemical devices, the composition containing a polymer that has a trifluoroethylene unit, wherein the content of the trifluoroethylene unit in the polymer is 57% by mole to 100% by mole relative to all monomer units. In cases where the polymer contains a monomer unit other than the trifluoroethylene unit, the monomer unit contains tetrafluoroethylene, or alternatively contains at least tetrafluoroethylene and at least one monomer ( $\alpha$ ) that is selected from the group consisting of fluorinated monomers (excluding trifluoroethylene and tetrafluoroethylene) and polar group-containing monomers.

(57) 要約: 電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、前記組成物が、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有し、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57~100モル%であり、前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合には、他の単量体が、テトラフルオロエチレン、または、テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体(ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く)および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体( $\alpha$ )と、を少なくとも含む、組成物を提供する。

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)）

## 明 細 書

発明の名称：組成物、ポリマーおよび積層体

### 技術分野

[0001] 本開示は、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物、電気化学デバイス用セパレータ、電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池、ポリマーおよび積層体に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、トリフルオロエチレン(VF3)とテトラフルオロエチレン(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)とをベースとした耐熱性が改良されたフッ素化コポリマーを、基板被覆材および/または超柔軟材料として利用することが記載されている。

[0003] 特許文献2には、(a)ポリオレフィン系のセパレータ膜基材と、及び(b)前記基材の表面および前記基材に存在する気孔部の一部よりなる群から選ばれた1種以上の領域に無機物粒子およびバインダー高分子の混合物で塗布された活性層とを含んでなる、有無機複合多孔性セパレータ膜であって、前記活性層は、バインダー高分子により無機物粒子同士が結び付き、無機物粒子同士の間隙により気孔構造が形成されたことを特徴とする、有無機複合多孔性セパレータ膜が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8-231645号公報  
特許文献2：特表2008-524824号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、セパレータを容易にコーティングすることができ、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、得られるセパレータの耐熱

収縮性を向上させることができる組成物を提供することを目的とする。

また、本開示では、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができる、セパレータの耐熱収縮性を向上させることができるポリマーを提供することを目的とする。

また、本開示では、高い生産性で製造することができ、耐電解液性に優れるコーティング層を備えており、耐熱収縮性に優れる積層体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

[0006] 本開示によれば、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、前記組成物が、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有し、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～100モル%であり、前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合には、他の単量体が、テトラフルオロエチレン、または、テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体（ $\alpha$ ）と、を少なくとも含む、組成物が提供される。

[0007] 本開示の組成物において、前記フッ素化単量体が、クロロトリフルオロエチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記極性基含有単量体が、（メタ）アクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、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、アクリロイロキシエチルコハク酸およびこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位のみを含有するポリマー、ならびに、トリ

フルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体 ( $\alpha$ ) 単位を含有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量が、全単量体単位に対して、90～100モル%であり、単量体 ( $\alpha$ ) 単位の含有量が、全単量体単位に対して、10～0モル%であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記ポリマーが、フッ化ビニリデン単位を含有しないことが好ましい。

本開示の組成物は、さらに、溶媒を含有することが好ましい。

[0008] また、本開示によれば、基材と、上記の組成物から形成されるコーティング層とを備える電気化学デバイス用セパレータが提供される。

[0009] 本開示の電気化学デバイス用セパレータにおいて、前記基材が、有機材料から形成されていることが好ましい。

[0010] また、本開示によれば、上記の電気化学デバイス用セパレータを備える電気化学デバイスが提供される。

[0011] また、本開示によれば、上記の電気化学デバイス用セパレータを備えるリチウムイオン二次電池が提供される。

[0012] また、本開示によれば、トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体 ( $\alpha$ ) 単位を含有し、単量体 ( $\alpha$ ) が、フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種であるポリマーが提供される。

[0013] 本開示のポリマーにおいて、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～99モル%であることが好ましい。

本開示のポリマーにおいて、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量が、全単量体単位に対して、

90～99.99モル%であり、単量体( $\alpha$ )単位の含有量が、全単量体単位に対して、10～0.01モルであることが好ましい。

[0014] また、本開示によれば、有機材料から形成される基材と、組成物から形成されるコーティング層とを備える積層体であって、前記組成物が、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有し、前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～100モル%であり、前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合には、他の単量体が、テトラフルオロエチレン、または、テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体(ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く)および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体( $\alpha$ )と、を少なくとも含む、積層体が提供される。

### 発明の効果

[0015] 本開示によれば、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、セパレータを容易にコーティングすることができ、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、得られるセパレータの耐熱収縮性を向上させることができる組成物を提供することができる。

また、本開示によれば、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、セパレータの耐熱収縮性を向上させることができるポリマーを提供することができる。

また、本開示によれば、高い生産性で製造することができ、耐電解液性に優れるコーティング層を備えており、耐熱収縮性に優れる積層体を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0017] リチウムイオン二次電池は、正極と負極との間に非水電解液を、要すればセパレータを介して配置するものが基本構造である。セパレータは、正極と

負極の間に介在して両極活物質の接触を防止するとともに、その空孔内に電解液を流通させることにより電極間のイオン伝導の通路を形成する。また、セパレータには、正極－負極間での短絡等の原因により電池内に異常電流が流れ、電流を遮断して、過大な電流を阻止する機能（シャットダウン機能）を有することが求められており、セパレータは通常の電池の使用温度を超えた場合に、微多孔膜を閉塞することによりシャットダウンする。

[0018] 従来、セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる微多孔性ポリオレフィンフィルム等の多孔質膜が一般的に使用されてきた。しかし、これらのポリオレフィン系多孔質膜は熱収縮性が高いことから、高温での寸法安定性が低いという問題があり、リチウムイオン二次電池の異常加熱によってセパレータ内の空孔が閉塞された後も電池の内部温度が上昇した場合には、セパレータが熱収縮および破損を起こして、内部短絡が起こり、発火等につながる危険性が懸念される。これら高温下での電池の安全性の向上のために、セパレータの耐熱収縮性の向上が求められている。

[0019] さらに、特許文献2に記載のように、セパレータをコーティングする技術を用いる場合には、容易にセパレータをコーティングすることができる技術であって、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液と接してもコーティングが膨潤したり溶解したりしないように、耐電解液性に優れるコーティングを形成できる技術が求められる。

[0020] 本発明者らが鋭意検討したところ、ポリマーの単量体組成を適切に選択すると、ポリマーが、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶媒に十分に溶解して、適度な粘度を有する組成物を調製できること、単量体組成が適切に選択されたポリマーを用いることにより、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、得られるセパレータの耐熱収縮性を向上させることができることを見出された。

[0021] すなわち、本開示の組成物は、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、特定の単量体組成を有するポリマーを含有しており、本開示の組成物を用いることによって、セパレータを容易にコー

ティングすることができ、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、得られるセパレータの耐熱収縮性を向上させることができる。

[0022] (ポリマー)

本開示の組成物は、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有する。

[0023] 上記ポリマーは、トリフルオロエチレン単位のみを含有するホモポリマーであってもよいし、トリフルオロエチレン単位およびトリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有するコポリマーであってもよい。本開示の組成物は、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを、1種または2種以上含有することができる。

[0024] 上記ポリマー中のトリフルオロエチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、57～100モル%であり、好ましくは60モル%以上であり、より好ましくは62モル%以上であり、さらに好ましくは65モル%以上であり、好ましくは99モル%以下であり、より好ましくは98モル%以下である。トリフルオロエチレン単位の含有量を62モル%以上、好ましくは65モル%以上とすることにより、セパレータの耐熱収縮性が一層向上する。

[0025] 上記ポリマー中の他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0～43モル%であり、より好ましくは40モル%以下であり、さらに好ましくは38モル%以下であり、特に好ましくは35モル%以下であり、より好ましくは1モル%以上であり、さらに好ましくは2モル%以上である。

[0026] 上記ポリマーが他の単量体単位を含有する場合の他の単量体は、フッ素化単量体であってもよいし、非フッ素化単量体であってもよい。本開示の組成物に用いるポリマーが他の単量体単位を含有する場合、他の単量体が、テトラフルオロエチレン、または、テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体（ $\alpha$ ）と、を少なくとも含む必要がある。このように、トリフルオロエチレン

単位とともに、他の単量体単位として、テトラフルオロエチレン（TFE）単位を含むポリマーを用いることにより、耐電解液性に一層優れるコーティングを形成することができ、得られるセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0027] ポリマーとしては、トリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位のみを含有するポリマー、ならびに、トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体（ $\alpha$ ）単位を含有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0028] 上記ポリマー中のテトラフルオロエチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0～43モル%であり、より好ましくは40モル%以下であり、さらに好ましくは38モル%以下であり、特に好ましくは35モル%以下であり、より好ましくは1モル%以上であり、さらに好ましくは2モル%以上である。

[0029] ポリマーがトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位を含有する場合、ポリマーのトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量が、全単量体単位に対して、90～100モル%であり、単量体（ $\alpha$ ）単位の含有量が、全単量体単位に対して、10～0モル%であることが好ましい。

[0030] トリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量は、より好ましくは90～99.99モル%であり、さらに好ましくは92モル%以上であり、特に好ましくは94モル%以上であり、さらに好ましくは99モル%以下であり、特に好ましくは98モル%以下である。

[0031] 単量体（ $\alpha$ ）単位の含有量は、より好ましくは10～0.01モルであり、さらに好ましくは8モル%以下であり、特に好ましくは6モル%以下であり、さらに好ましくは1モル%以上であり、特に好ましくは2モル%以上である。

[0032] フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）としては、たとえば、フッ化ビニリデン（VdF）、フッ化

ビニル、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、フルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、（パーフルオロアルキル）エチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよびトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンが挙げられる。

[0033] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、炭素数1～5のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルビニルエーテルが好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0034] フッ素化単量体としては、なかでも、VdF、CTFE、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、HFPおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、CTFE、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、HFPおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0035] フッ素化単量体は、極性基を有していても有していなくてもよい。フッ素化単量体として、極性基を有するフッ素化単量体を用いてもよい。

[0036] 上記ポリマー中のVdF単位の含有量は、耐電解液性に一層優れるコーティングを形成することができることから、少ないことが好ましい。上記ポリマー中のVdF単位の含有量としては、全単量体単位に対して、好ましくは40モル%未満であり、より好ましくは30モル%未満であり、さらに好ましくは20モル%未満であり、特に好ましくは10モル%未満であり、好ましくは0モル%以上であり、より好ましくは1モル%以上である。上記ポリマーが、VdF単位を含有しないことも好ましい。

[0037] 非フッ素化単量体としては、エチレン、プロピレン等の極性基を有しない非フッ素化単量体、極性基を有する非フッ素化単量体等が挙げられる。以下では、極性基を有するフッ素化単量体および極性基を有する非フッ素化単量体を、あわせて、極性基含有単量体ということがある。

[0038] 他の単量体として、極性基を有するものを用いると、ポリマーに極性基が

導入され、これによって、基材とコーティング層との優れた接着性が得られる。極性基としては、カルボニル基含有基、エポキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、アミノ基、アミド基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、カルボニル基含有基、エポキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボニル基含有基がさらに好ましい。上記ヒドロキシ基には、上記カルボニル基含有基の一部を構成するヒドロキシ基は含まれない。また、上記アミノ基とは、アンモニア、第一級または第二級アミンから水素を除去した1価の官能基である。

[0039] 上記カルボニル基含有基とは、カルボニル基 ( $-C(=O)-$ ) を有する官能基である。上記カルボニル基含有基としては、一般式： $-COOR$  ( $R$  は、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基またはカルボン酸無水物基が好ましく、一般式： $-COOR$  で表される基がより好ましい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。一般式： $-COOR$  で表される基として、具体的には、 $-COOCH_2CH_2OH$ 、 $-COOCH_2CH(CH_3)OH$ 、 $-COOCH(CH_3)CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ 等が挙げられる。一般式： $-COOR$  で表される基が、 $-COOH$ であるか、 $-COOH$ を含む場合、 $-COOH$ は、カルボン酸金属塩、カルボン酸アンモニウム塩等のカルボン酸塩であってもよい。

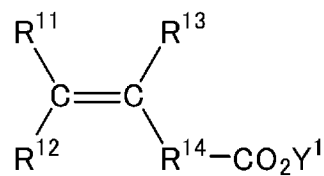
[0040] また、上記カルボニル基含有基としては、一般式： $-X-COOR$  ( $X$  は主鎖が原子数1~20で構成される分子量500以下の原子団であり、 $R$  は、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基であってもよい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。

[0041] 上記アミド基としては、一般式： $-CO-NRR'$  ( $R$ および $R'$  は、独

立に、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表す。)で表される基、または、一般式： $-\text{CO}-\text{NR}''-$  ( $\text{R}''$  は、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のフェニル基を表す。)で表される結合が好ましい。

[0042] 上記極性基含有単量体としては、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等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；メチリデンマロン酸ジメチル等のアルキリデンマロン酸エステル；ビニルカルボキシメチルエーテル、ビニルカルボキシエチルエーテル等のビニルカルボキシアルキルエーテル；2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート等のカルボキシアルキル(メタ)アクリレート；アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸等の(メタ)アクリロイルオキシアルキルジカルボン酸エステル；マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル等の不飽和二塩基酸のモノエステル；一般式(4)：

[化1]



(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、独立に、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を表す。 $\text{R}^{14}$ は、単結合または炭素数1～8の炭化水素基を表す。 $\text{Y}^1$ は、無機カチオンおよび/または有機カチオンを表す。)で表される単量体(4)；マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和二塩基酸；等が挙げられる。

[0043] ポリマーが含有し得る上記極性基含有単量体単位としては、一般式(4)で表される単量体(4)に基づく単位が好ましい。

- [0044] 一般式(4)において、 $Y^1$ は、無機カチオンおよび/または有機カチオンを表す。無機カチオンとしては、H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等のカチオンが挙げられる。有機カチオンとしては、 $NH_4$ 、 $NH_3R^{15}$ 、 $NH_2R^{15}_2$ 、 $NHR^{15}_3$ 、 $NR^{15}_4$  ( $R^{15}$ は、独立に、炭素数1~4のアルキル基を表す。)等のカチオンが挙げられる。 $Y^1$ としては、H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 $NH_4$ が好ましく、H、Li、Na、K、Mg、Al、 $NH_4$ がより好ましく、H、Li、Al、 $NH_4$ がさらに好ましく、Hが特に好ましい。なお、無機カチオンおよび有機カチオンの具体例は、便宜上、符号および価数を省略して記載している。
- [0045] 一般式(4)において、 $R^{11}$ ~ $R^{13}$ は、独立に、水素原子または炭素数1~8の炭化水素基を表す。上記炭化水素基は、1価の炭化水素基である。上記炭化水素基の炭素数は4以下が好ましい。上記炭化水素基としては、上記炭素数のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましく、 $R^{13}$ は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。
- [0046] 一般式(4)において、 $R^{14}$ は、単結合または炭素数1~8の炭化水素基を表す。上記炭化水素基は、2価の炭化水素基である。上記炭化水素基の炭素数は4以下が好ましい。上記炭化水素基としては、上記炭素数のアルキレン基、アルケニレン基等が挙げられ、なかでも、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、メチレン基がより好ましい。
- [0047] 単量体(4)としては、(メタ)アクリル酸およびその塩、ビニル酢酸(3-ブテン酸)およびその塩、3-ペンテン酸およびその塩、4-ペンテン酸およびその塩、3-ヘキセン酸およびその塩、4-ヘプテン酸およびその塩、ならびに、5-ヘキセン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0048] 上記ポリマーは、基材とコーティング層との優れた接着性が得られること



一般式 (3 a) : \* - L<sup>1</sup> -

(式中、\* - は、不飽和結合 (C R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> = C R<sup>7</sup> -) と結合する結合手であり、L<sup>1</sup> は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である。)

一般式 (3 b) : \* - CO - L<sup>2</sup> -

(式中、\* - は、不飽和結合 (C R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> = C R<sup>7</sup> -) と結合する結合手であり、L<sup>2</sup> は、炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基である。)

一般式 (3 c) : \* - O - L<sup>3</sup> -

(式中、\* - は、不飽和結合 (C R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> = C R<sup>7</sup> -) と結合する結合手であり、L<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基である。)

一般式 (3 d) : \* - COO - L<sup>4</sup> -

(式中、\* - は、不飽和結合 (C R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> = C R<sup>7</sup> -) と結合する結合手であり、L<sup>4</sup> は、炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基である。)

一般式 (3 e) : \* - COO - L<sup>5</sup> - OCO - L<sup>6</sup> -

(式中、\* - は、不飽和結合 (C R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> = C R<sup>7</sup> -) と結合する結合手であり、L<sup>5</sup> および L<sup>6</sup> は、独立に、アルキレン基であり、L<sup>5</sup> および L<sup>6</sup> の炭素数の合計が 2 ~ 16 である。)

[0055] 原子団としては、一般式 (3 a) で示される 2 価の基、一般式 (3 c) で示される 2 価の基、一般式 (3 d) で示される 2 価の基、および、一般式 (3 e) で示される 2 価の基からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (3 c) で示される 2 価の基、一般式 (3 d) で示される 2 価の基、および、一般式 (3 e) で示される 2 価の基からなる群より選択される少なくとも 1 種がより好ましい。

[0056] L<sup>1</sup> ~ L<sup>6</sup> としては、独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

[0057] R<sub>OH</sub> は、H または少なくとも 1 つの OH を含有する C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> の炭化水素基である。R<sub>OH</sub> としては、H が好ましい。R<sub>OH</sub> が H である場合に構成されるカルボキシル基 (-COOH) は、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、NH<sub>4</sub>

などのカチオンとともに塩を形成してもよい。

[0058] 単量体 (3) としては、(メタ) アクリル酸、ビニル酢酸 (3-ブテン酸)、3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、3-ヘキセン酸、4-ヘプテン酸、5-ヘキセン酸などの炭素数3~6の不飽和モノカルボン酸；ビニルカルボキシメチルエーテル、ビニルカルボキシエチルエーテルなどの炭素数3~6のビニルカルボキシアルキルエーテル；アクリロイルオキシエチルコハク酸カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート等の炭素数5~12のカルボキシアルキル(メタ)アクリレート；アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸など炭素数7~16の(メタ)アクリロイルオキシアルキルジカルボン酸エステル；これらの塩；などが挙げられる。

[0059] 単量体 (3) としては、なかでも、(メタ) アクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、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、アクリロイルオキシエチルコハク酸およびこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、(メタ) アクリル酸がより好ましい。

[0060] 上記ポリマー中の極性基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0.001~3.0モル%であり、より好ましくは2.0モル%以下であり、より好ましくは0.10モル%以上であり、さらに好ましくは0.50モル%以上である。

[0061] ポリマーとしては、特に、  
トリフルオロエチレンホモポリマー、  
トリフルオロエチレン/TFE共重合体、  
トリフルオロエチレン/TFE/HFP共重合体、  
トリフルオロエチレン/TFE/2,3,3,3-テトラフルオロプロペン  
共重合体、  
トリフルオロエチレン/TFE/CTFE共重合体、

トリフルオロエチレン／TFE／（メタ）アクリル酸共重合体、  
トリフルオロエチレン／TFE／3－ブテン酸共重合体、  
トリフルオロエチレン／TFE／4－ペンテン酸共重合体、  
トリフルオロエチレン／TFE／2－カルボキシエチルアクリレート共重合体、  
トリフルオロエチレン／TFE／アクリロイルオキシエチルコハク酸共重合体、  
トリフルオロエチレン／TFE／HFP／（メタ）アクリル酸共重合体  
などが挙げられる。

[0062] 本開示において、ポリマーの組成は、たとえば、 $^{19}\text{F}$ －NMR測定により測定できる。また、ポリマーが他の単量体単位として極性基含有単量体単位を含有する場合、極性基含有単量体単位の含有量は、たとえば、極性基がカルボン酸等の酸基である場合、酸基の酸－塩基滴定によって測定できる。

[0063] ポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、好ましくは10000～3000000であり、より好ましくは30000以上であり、さらに好ましくは50000以上であり、特に好ましくは200000以上であり、より好ましくは2400000以下であり、さらに好ましくは2200000以下であり、特に好ましくは2000000以下である。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。

[0064] ポリマーの数平均分子量（ポリスチレン換算）は、好ましくは7000～1500000であり、より好ましくは21000以上であり、さらに好ましくは35000以上であり、より好ましくは1400000以下であり、さらに好ましくは1200000以下であり、特に好ましくは1100000以下である。上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。

[0065] ポリマーの溶液粘度は、好ましくは10～4000 mPa・sであり、よ

り好ましくは50 mPa・s以上であり、さらに好ましくは100 mPa・s以上であり、特に好ましくは150 mPa・s以上であり、より好ましくは3000 mPa・s以下であり、さらに好ましくは2000 mPa・s以下であり、特に好ましくは1500 mPa・s以下であり、最も好ましくは700 mPa・s以下である。溶液粘度は、5質量%のポリマーを含有するN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液の粘度である。NMP溶液の粘度は、B型粘度計を用いて25℃で測定することができる。

[0066] ポリマーの融点は、好ましくは100~245℃であり、より好ましくは150℃以上であり、さらに好ましくは180℃以上であり、特に好ましくは195℃以上である。ポリマーの融点は、示差走査熱量測定(DSC)装置を用い、30℃から300℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後10℃/分で30℃まで降下させ、再度10℃/分の速度で300℃まで昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度として求めることができる。

[0067] 組成物中のポリマーの含有量は、組成物の質量に対して、好ましくは0.1~20質量%であり、より好ましくは1~15質量%であり、さらに好ましくは3~12質量%である。

[0068] ポリマーは、トリフルオロエチレン、および、要すれば他の単量体を反応器中で重合する製造方法により、好適に製造することができる。

[0069] 重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの方法が採用できるが、後処理の容易さ等の点から、懸濁重合、乳化重合が好ましい。

[0070] 重合温度は、特に限定されないが、重合速度および調温に要するコストの観点から、好ましくは0~95℃であり、より好ましくは15~95℃である。特に、懸濁重合における重合温度は、好ましくは15~45℃である。特に、乳化重合における重合温度は55~95℃である。

[0071] 重合圧力は、特に限定されないが、重合速度および反応器の耐圧の観点から、好ましくは0.3~1 MPa Gであり、より好ましくは0.4 MPa G以上であり、より好ましくは0.8 MPa G以下である。

[0072] 上記の重合においては、重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤および溶媒を使用することができ、それぞれ従来公知のものを使用することができる。上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0073] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえば、

ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類；

t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；

ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類；

などが代表的なものとしてあげられる。

[0074] ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類としては、 $[(RfCOO)-]_2$  (Rfは、パーフルオロアルキル基、 $\omega$ -ハイドロパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基)で表されるジアシルパーオキサイドが挙げられる。

[0075] ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類としては、たとえば、ジ( $\omega$ -ハイドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロパレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオ

ロヘプタノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロノナノイル) パーオキサイド、ジ ( $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル) パーオキサイド、ジ ( $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ ( $\omega$ -クロロテトラデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロデカフルオロヘプタノイル- $\omega$ -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル- $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ (ジクロロペンタフルオロブタノイル) パーオキサイド、ジ (トリクロロオクタフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル) パーオキサイド、ジ (ウンデカクロロトリアコンタフルオロドコサノイル) パーオキサイドなどが挙げられる。

[0076] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸等のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。サルファイト類のような還元剤を過酸化物に組み合わせて使用してもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1~20倍であってよい。

[0077] 重合方法としては、パーオキサイド重合開始剤の存在下に懸濁重合する方法、レドックス重合開始剤の存在下に乳化重合する方法が好ましい。パーオキサイド重合開始剤としては、上記した油溶性の過酸化物が挙げられる。レドックス重合開始剤としては、上記した過酸化物と還元剤との組み合わせが挙げられる。

[0078] 界面活性剤としては、公知の界面活性剤が使用でき、たとえば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が使用でき

る。なかでも、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましく、エーテル結合を含んでもよい（すなわち、炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい）、炭素数4～20の直鎖または分岐した含フッ素アニオン性界面活性剤がより好ましい。界面活性剤の添加量（対溶媒）は、好ましくは50～5000 ppmである。

[0079] 連鎖移動剤の存在下に重合することにより、得られるポリマーの溶液粘度、重量平均分子量などを適切に調整することができる。連鎖移動剤としては、たとえば、エタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0080] 連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤の連鎖移動定数の大きさにより変わらうが、通常、溶媒に対して0.01～20質量%である。

[0081] 溶媒としては、水、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。

[0082] 懸濁重合などの重合において、水に加えて、フッ素系溶媒を使用してもよい。フッ素系溶媒としては、 $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等のハイドロクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類；パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等のパーフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$

$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 等のハイドロフルオロカーボン類； $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 等の（ペルフルオロアルキル）アルキルエーテル類； $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 等のヒドロフルオロアルキルエーテル類等が挙げられ、なかでも、パーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素系溶媒の使用量は、懸濁性および経済性の面から、溶媒に対して10～100質量%が好ましい。

[0083] 懸濁重合においては、メチルセルロース、メトキシ化メチルセルロース、プロポキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等の懸濁剤を用いることができる。懸濁剤の添加量（対溶媒）は、好ましくは0.005～1.0質量%、より好ましくは0.01～0.4質量%である。

[0084] 懸濁重合に用いる重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（セカンダリーブチル）パーオキシカーボネート、イソブチリルパーオキサイド、ジ（クロロフルオロアシル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロアシル）パーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-アミルパーオキシピバレートなどが挙げられる。その使用量は、単量体合計量に対して0.1～5質量%であることが好ましい。重合開始剤の添加量を調整することにより、得られるポリマーの溶液粘度、重量平均分子量などを適切に調整することができる。

[0085] 懸濁重合において、酢酸エチル、酢酸メチル、アセトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、プロピオン酸エチル、四塩化炭素等の連鎖移動剤を添加して、得られる重合体の重合度を調節してもよい。その使用量は、通常は、単量体合計量に対して0.1～5質量%、好ましくは0.5～3質量%である。連鎖移動剤の添加量を調整することにより、得られるポリマーの溶液粘度、重量平均分子量な

どを適切に調整することができる。

[0086] 単量体の合計仕込量は、単量体合計量：水の質量比で1：1～1：10、好ましくは1：1～1：5である。

[0087] 重合終了後、重合反応によりポリマーを含む水性分散液が得られる場合は、水性分散液中に含まれるポリマーを凝析させ、洗浄し、乾燥することにより、ポリマーを回収できる。また、重合反応によりポリマーがスラリーとして得られる場合は、反応器からスラリーを取り出し、洗浄し、乾燥することにより、ポリマーを回収できる。乾燥することによりパウダーの形状でポリマーを回収できる。

[0088] (溶媒)

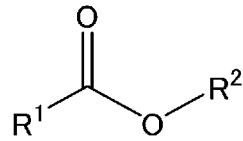
本開示の組成物は、さらに、溶媒を含有することが好ましい。

[0089] 溶媒としては、水または非水溶剤が挙げられる。非水溶剤としては、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；さらに、それらの混合溶剤等の低沸点の汎用有機溶剤を挙げることができる。本開示の組成物に用いるポリマーは、これらの溶剤にも良好な溶解性を示すので、本開示の組成物は調製が容易である。さらに、得られる組成物は、適度な粘度を有している。

[0090] また、溶媒として、一般式(1)で表されるエステル(1)および一般式(2)で表されるケトン(2)からなる群より選択される少なくとも1種を用いることもできる。

[0091] 一般式(1)：

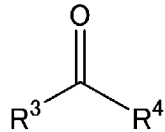
[化3]



(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、独立に、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族基、または、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ の芳香族基である。)

[0092] 一般式(2) :

[化4]



(式中、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、独立に、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族基、または、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ の芳香族基である。)

[0093] 一般式(1)における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、独立に、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族基、または、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ の芳香族基である。

[0094]  $\text{R}^1$ の脂肪族基の炭素数は、 $1\sim 10$ であり、好ましくは $2$ 以上であり、より好ましくは $3$ 以上であり、好ましくは $7$ 以下であり、より好ましくは $5$ 以下である。 $\text{R}^1$ の脂肪族基としては、アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

[0095]  $\text{R}^1$ の芳香族基の炭素数は、 $6\sim 10$ である。芳香族基の芳香族環の炭素原子に結合する水素原子は、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。置換基としては、メチル基などのアルキル基、塩素原子などのハロ基などが挙げられる。 $\text{R}^1$ の芳香族基としては、フェニル基またはベンジル基が好ましい。

[0096]  $\text{R}^1$ としては、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族基が好ましく、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ の直鎖状ま

たは分岐鎖状のアルケニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、イソプロペニル基、ブチル基またはペンチル基が好ましく、プロピル基、ブチル基またはペンチル基がより好ましい。これらの基は、直鎖状または分岐鎖状のいずれであってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

[0097]  $R^2$ の脂肪族基の炭素数は、1～10であり、好ましくは3以上であり、より好ましくは4以上であり、好ましくは8以下であり、より好ましくは6以下である。 $R^2$ の脂肪族基としては、アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

[0098]  $R^2$ の芳香族基の炭素数は、6～10である。芳香族基の芳香族環の炭素原子に結合する水素原子は、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。置換基としては、メチル基などのアルキル基、塩素原子などのハロ基などが挙げられる。 $R^2$ の芳香族基としては、フェニル基またはベンジル基が好ましい。

[0099]  $R^2$ としては、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族基が好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基またはヘキシル基が好ましく、ブチル基、ペンチル基またはヘキシル基がより好ましい。これらの基は、直鎖状または分岐鎖状のいずれであってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

[0100] 一般式(1)で表されるエステル(1)としては、酢酸エチル、酪酸エチル、メタクリル酸ブチル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸ブチル、酪酸ペンチル、ペンタン酸ペンチル、ヘキサン酸ペンチル、酪酸ヘキシル、ペンタン酸ヘキシルおよびヘキサン酸ヘキシルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、酪酸ブチルがより好ましい。

[0101] 一般式(2)における $R^3$ および $R^4$ は、独立に、H、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族基、または、 $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族基である。

- [0102]  $R^3$ および $R^4$ の脂肪族基の炭素数は、1～10であり、好ましくは3以下であり、より好ましくは2以下である。 $R^3$ の脂肪族基としては、アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。
- [0103]  $R^3$ および $R^4$ の芳香族基の炭素数は、6～10である。芳香族基の芳香族環の炭素原子に結合する水素原子は、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。置換基としては、メチル基などのアルキル基、塩素原子などのハロ基などが挙げられる。 $R^3$ および $R^4$ の芳香族基としては、フェニル基またはベンジル基が好ましい。
- [0104]  $R^3$ および $R^4$ としては、 $C_1$ ～ $C_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族基が好ましく、 $C_1$ ～ $C_{10}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基またはヘキシル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。これらの基は、直鎖状または分岐鎖状のいずれであってもよいが、直鎖状であることが好ましい。
- [0105] 一般式(2)で表されるケトン(2)としては、アセトンおよびメチルエチルケトンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0106] 本開示の組成物は、なかでも、組成物の安定性、塗工性に優れている点から、非水溶剤を含有することが好ましく、N-メチル-2-ピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンおよびメチルエチルケトンからなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、N-メチル-2-ピロリドンを含有することがより好ましい。
- [0107] (その他の成分)
- 本開示の組成物は、ポリマー以外の他の成分を含むことができる。他の成分としては、無機粒子、有機系粒子などが挙げられる。本開示の組成物の一実施形態においては、無機粒子を含有する。本開示の組成物の一実施形態においては、無機粒子および有機系粒子を含有する。
- [0108] 無機粒子としては、金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群よ

り選択される少なくとも1種が好ましい。本開示の組成物が無機粒子を含むことにより、セパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0109] ポリマーと無機粒子との含有割合は、質量比（（ポリマー）：（無機粒子））で好ましくは50：50～1：99であり、より好ましくは30：70～2：98であり、さらに好ましくは20：80～3：97である。

[0110] 無機粒子の平均粒子径は、好ましくは25  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは0.02  $\mu\text{m}$ 以上である。無機粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡、レーザー式粒度分布測定装置等により測定して得られる値である。

[0111] 金属酸化物粒子としては、セパレータのイオン伝導性、シャットダウン効果を向上させる観点からアルカリ金属およびアルカリ土類金属以外の金属酸化物が好ましく、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウムおよび酸化銅からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0112] 金属酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは25  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは0.02  $\mu\text{m}$ 以上である。金属酸化物粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0113] 特に好ましい金属酸化物粒子は、イオン伝導性に優れる点から、平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下の酸化アルミニウム粒子又は酸化ケイ素粒子である。

[0114] 金属水酸化物粒子としては、セパレータのイオン伝導性、シャットダウン効果を向上させる観点から、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウムおよび水酸化ニッケルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0115] 金属水酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは25  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下であり、特に

好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上である。金属水酸化物粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0116] 有機系粒子としては、非導電性の架橋ポリマーが好ましく、架橋ポリスチレン、架橋ポリメタクリレート、架橋アクリレートがより好ましい。

[0117] ポリマーと有機系粒子との含有割合は、質量比（（ポリマー）：（有機系粒子））で、好ましくは $51:49\sim98:2$ であり、より好ましくは $65:35\sim95:5$ である。

[0118] 有機系粒子の平均粒子径は、好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上である。有機系粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0119] 組成物は、また、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリアミドイミド、アクリルゴム、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースなどの他のポリマーを含有してもよい。

[0120] （電気化学デバイス用セパレータ）

本開示の組成物を用いることにより、電気化学デバイス用セパレータを製作することができる。本開示の電気化学デバイス用セパレータは、基材と、上記の組成物から形成されるコーティング層とを備えている。

[0121] 基材とコーティング層とは直接接着していてもよいし、他の層を介して接着していてもよいが、コーティング層が基材上に直接形成されていることが好ましい。コーティング層は、基材の片側のみに設けられてもよく、両側に設けられてもよい。また、コーティング層は、コーティング層が設けられる基材の全部を覆うように設けられてもよく、一部のみを覆うように設けられてもよい。

[0122] コーティング層の重量は、コーティング層を基材の片側のみに形成する場合には、電極との接着性およびイオン伝導性の観点から、 $0.5\sim50.0$

g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。基材の両側にコーティング層を形成する場合のコーティング層の重量は、0.1～6.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

[0123] コーティング層の厚みは、好ましくは1～5 μm、より好ましくは1～4 μm、更に好ましくは1～3 μmである。コーティング層の厚みが上記範囲にあると、破膜強度と絶縁性を確保でき、また基材のカールが大きくなりにくい。

[0124] 基材としては、内部に空孔ないし空隙を有する多孔性基材が好ましい。多孔性基材としては、微多孔膜や、不織布、紙状シート等の繊維状物からなる多孔性シート、あるいは、これら微多孔膜や多孔性シートに他の多孔性層を1層以上積層させた複合コーティング層等を挙げることができる。なお、微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

[0125] 基材を構成する材料は、電気絶縁性を有する有機材料あるいは無機材料のいずれでも使用できる。特に、基材にシャットダウン機能を付与する観点からは、基材の構成材料として、有機材料を用いることが好ましく、熱可塑性樹脂を用いることがより好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルおよびポリアセタールからなる群より選択される少なくとも1種を用いることがさらに好ましい。

[0126] シャットダウン機能とは、電池温度が高まった場合に、熱可塑性樹脂が溶解して基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。熱可塑性樹脂としては、融点200℃未満の熱可塑性樹脂が適当であり、特にポリオレフィンが好ましい。

[0127] ポリオレフィンを用いた基材としてはポリオレフィン微多孔膜が好適である。ポリオレフィン微多孔膜としては、十分な力学物性とイオン透過性を有した、従来の非水系二次電池用セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜を用いることができる。そして、ポリオレフィン微多孔膜は、上述

したシャットダウン機能を有するという観点から、ポリエチレンを含むことが好ましい。

[0128] ポリオレフィンの重量平均分子量は10万～500万のものが好適である。重量平均分子量が10万より小さいと、十分な力学物性を確保するのが困難となる場合がある。また、500万より大きくなると、シャットダウン特性が悪くなる場合や、成形が困難になる場合がある。

[0129] このようなポリオレフィン微多孔膜は、たとえば以下の方法で製造可能である。すなわち、(i) 溶融したポリオレフィン樹脂をT-ダイから押し出してシート化する工程、(ii) 上記シートに結晶化処理を施す工程、(iii) シートを延伸する工程、および(iv) シートを熱処理する工程を順次実施して、微多孔膜を形成する方法が挙げられる。また、(i) 流動パラフィン等の可塑剤と一緒にポリオレフィン樹脂を溶融し、これをT-ダイから押し出し、これを冷却してシート化する工程、(ii) シートを延伸する工程、(iii) シートから可塑剤を抽出する工程、および(iv) シートを熱処理する工程を順次実施して微多孔膜を形成する方法等も挙げられる。

[0130] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミドやポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の耐熱性高分子等からなる繊維状物、あるいは、これらの繊維状物の混合物からなる多孔性シートを用いることができる。

[0131] 基材は、更に機能層を積層した複合基材であってもよい。複合基材は、機能層によって更なる機能付加が可能となる点で好ましい。機能層としては、たとえば耐熱性を付与するという観点では、耐熱性樹脂からなる多孔質層や、耐熱性樹脂および無機フィラーからなる多孔質層を用いることができる。耐熱性樹脂としては、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、およびポリエーテルイミドから選ばれる1種又は2種以上の耐熱性高分子が挙げられる。無機フィラーとして

は、アルミナ等の金属酸化物や、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を好適に使用できる。なお、複合化の手法としては、多孔性シートに機能層をコーティングする方法、接着剤で接合する方法、熱圧着する方法等が挙げられる。

[0132] 基材としては、上述したなかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルおよびポリアセタールからなる群より選択される少なくとも1種からなる多孔性基材が好ましい。

[0133] 基材の膜厚は、良好な力学物性と内部抵抗を得る観点から、5～50 μmの範囲が好ましい。上記膜厚の上限はより好ましくは40 μm、更に好ましくは30 μmである。また、上記膜厚の下限はより好ましくは10 μmである。

[0134] 基材のガーレー値は、500 sec/100 cc Air以下が好ましく、300 sec/100 cc Air以下がより好ましい。上記ガーレー値はまた、50 sec/100 cc Air以上が好ましい。ガーレー値は、JIS P 8117に従い、ガーレー式デンソメーターにて測定して得られる値である。

[0135] 基材の空孔率は、30～70%が好ましく、35～60%がより好ましい。空孔率は、下記式により算出する値である。

$$\text{空孔率} = (1 - \text{試料質量 (g)} / (\text{試料密度 (g/cm}^3) \times \text{試料体積 (cm}^3)) ) \times 100$$

ここでの試料体積 (cm<sup>3</sup>) は、10 cm × 10 cm × 厚み (cm) で算出する。

[0136] 基材の平均孔径は、0.01～0.5 μmが好ましく、0.1～0.3 μmがより好ましい。平均孔径は、ガス吸着法でBET式を適用し、基材の比表面積 (m<sup>2</sup>/g) を測定し、基材の目付 (g/m<sup>2</sup>) を乗算して基材1 m<sup>2</sup>あたりの空孔表面積Sを算出する。別途、空孔率から基材1 m<sup>2</sup>あたりの空孔体積Vを算出する。得られた値を用い次式から平均孔径 (直径) dを算出する

。

$$d = 4 \cdot V / S$$

[0137] 基材のガーレー値、空孔率および平均孔径が上記範囲にあると、優れたイオン透過性を持つセパレータが得られ、良好な充放電特性を有する電池を得ることができる。

[0138] 電気化学デバイス用セパレータは、上記の組成物を基材上にコーティングすることにより製造することができる。コーティングの方法は、基材の表面を、組成物から形成されるコーティング層で覆うことができる方法であれば特に限定されないが、たとえば、上記の組成物を基材上に塗布し、塗布膜を乾燥する方法が挙げられる。コーティングの方法として、より具体的には、上記の組成物を、基材にロールコーティングする方法、上記の組成物に基材をディッピングする方法、上記の組成物を基材に塗工し更に適切な凝固液に浸漬し作製する方法が挙げられる。また、上記の組成物を用いてフィルムを作製し、得られたフィルムと基材とをラミネートなどの方法により積層することにより、電気化学デバイス用セパレータを製造してもよい。上記の組成物を用いてフィルムを作製する方法としては、上記の組成物を、ポリエステルフィルム、アルミフィルムなどの平滑な表面を有するフィルム上にキャストした後、剥離するという手法が例示できる。

[0139] 電気化学デバイス用セパレータのガーレー値は、 $500 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 以下が好ましく、 $300 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 以下がより好ましい。上記ガーレー値はまた、 $50 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 以上が好ましい。ガーレー値は、JIS P 8117に従い、ガーレー式デンソメーターにて測定して得られる値である。

[0140] 電気化学デバイス用セパレータは、ガーレー値の上昇率が140%以下であることが好ましく、130%以下であることがより好ましく、120%以下であることが更に好ましい。ガーレー値の上昇率はまた、103%以上であることが好ましい。ガーレー値の上昇率は次式より求めることができる。

$$\text{ガーレー値上昇率 (\%)} = (\text{電気化学デバイス用セパレータのガーレー}$$

一値／基材のみのガーレー値) × 100

[0141] (電気化学デバイス)

本開示の電気化学デバイス用セパレータは、電気化学デバイスに適用できる。本開示の電気化学デバイスは、上記の電気化学デバイス用セパレータを備えている。

[0142] 電気化学デバイスとしては、二次電池、キャパシタなどの電池が挙げられる。電池は、一次電池であってもよく、蓄電池（二次電池）または蓄電素子であってもよい。電池は非水電解液電池であってもよい。非水電解液電池には、電解液および発電素子を備える電池が全て含まれる。非水電解液電池としては、たとえば、リチウムイオン一次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタなどが挙げられる。

[0143] 本開示の電気化学デバイス用セパレータは、正極、負極および非水電解液とともに、二次電池を構成することができる。二次電池としては、なかでもリチウムイオン二次電池が特に好ましい。以下に、本開示の電気化学デバイス用セパレータをリチウムイオン二次電池に適用した場合の代表的な構成について説明するが、本開示の電気化学はこれらの構成に限定されるものではない。

[0144] 正極は、正極の材料である正極活物質を含む正極合剤と、集電体とから構成される。

[0145] 正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましく、たとえば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物などのリチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物などが挙げられる。

[0146] 正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

[0147] 結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、たとえば、ポリフッ化ビニリ

デン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

[0148] 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、カゼインなどが挙げられる。

[0149] 正極の導電材としては、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

[0150] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン若しくはタンタルなどの金属、又は、その合金が挙げられる。なかでも、アルミニウム又はその合金が好ましい。

[0151] 正極の製造は、常法によればよい。たとえば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒などを加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0152] 負極は、負極材料を含む負極合剤と、集電体とから構成される。

[0153] 負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素などのリチウムイオンを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを挙げることができる。これらの負極材料は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0154] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。

- [0155] 負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極の導電材としては、銅やニッケルなどの金属材料；グラファイト、カーボンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。
- [0156] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレスなどが挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、および、コストの点から銅が好ましい。
- [0157] 負極の製造は、常法によればよい。たとえば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒などを加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。
- [0158] 非水電解液としては、公知の電解質塩を公知の電解質塩溶解用有機溶媒に溶解したものを使用してよい。
- [0159] 電解質塩溶解用有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、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、ビニレンカーボネートなどの炭化水素系溶媒；フルオロエチレンカーボネート、フルオロエーテル、フッ素化カーボネートなどのフッ素系溶媒の1種又は2種以上が使用できる。
- [0160] 電解質塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、炭酸セシウムなどが挙げられる。
- [0161] 電解質塩の濃度は、0.8モル／リットル以上が好ましく、1.0モル／リットル以上がより好ましい。上限は電解質塩溶解用有機溶媒にもよるが、通常1.5モル／リットルである。
- [0162] リチウムイオン二次電池の形状は任意であり、たとえば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型などの形状が挙げられる。なお、正極、負極

、セパレータの形状および構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

[0163] (ポリマー)

本開示は、トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体 ( $\alpha$ ) 単位を含有し、単量体 ( $\alpha$ ) が、フッ素化単量体 (ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く) および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種であるポリマーにも関している。次に、この 3 元ポリマーの具体的な実施形態について詳細に説明する。

[0164] 本開示のポリマーは、トリフルオロエチレン単位に加えて、テトラフルオロエチレン単位および単量体 ( $\alpha$ ) 単位を必須の単量体単位として含有する以外は、本開示の組成物が含有するポリマーと同様の構成を有することができ、同様の構成を有することが好ましい。したがって、本開示のポリマーは、電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物に含まれるポリマーとして好適に利用できる。

[0165] 本開示のポリマーは、トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体 ( $\alpha$ ) 単位を含有することから、本開示のポリマーを用いてセパレータをコーティングした場合に、耐電解液性に優れるコーティングを形成することができ、セパレータの耐熱収縮性を向上させることができる。

[0166] 上記ポリマー中のトリフルオロエチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 57~99 モル%であり、より好ましくは 60 モル%以上であり、さらに好ましくは 62 モル%以上であり、特に好ましくは 65 モル%以上であり、より好ましくは 98 モル%以下であり、さらに好ましくは 97 モル%以下であり、尚さらに好ましくは 90 モル%以下であり、特に好ましくは 80 モル%以下である。本開示のポリマーにおいて、トリフルオロエチレン単位の含有量を 57~99 モル%とすることにより、ポリマーの N-メチルー 2-ピロリドンなどの溶媒に対する溶解性が顕著に向上し、適度

な粘度を有する組成物を得ることができる。また、トリフルオロエチレン単位の含有量を65モル%以上とすることにより、セパレータの耐熱収縮性が一層向上する。

[0167] 本開示のポリマー中のテトラフルオロエチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは1~43モル%であり、より好ましくは40モル%以下であり、さらに好ましくは38モル%以下であり、特に好ましくは35モル%以下であり、より好ましくは2モル%以上であり、さらに好ましくは10モル%以上であり、特に好ましくは20モル%以上である。

[0168] 本開示のポリマー中のトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量は、より好ましくは90~99.99モル%であり、さらに好ましくは92モル%以上であり、特に好ましくは94モル%以上であり、さらに好ましくは99モル%以下であり、特に好ましくは98モル%以下である。

[0169] 本開示のポリマー中の単量体( $\alpha$ )単位の含有量は、より好ましくは10~0.01モルであり、さらに好ましくは8モル%以下であり、特に好ましくは6モル%以下であり、さらに好ましくは1モル%以上であり、特に好ましくは2モル%以上である。

[0170] (積層体)

本開示は、有機材料から形成される基材と、組成物から形成されるコーティング層とを備える積層体にも関している。次に本開示の積層体の具体的な実施形態について詳細に説明する。

[0171] 本開示の積層体は、基材が有機材料から形成されるものに限定される以外は、本開示の電気化学デバイス用セパレータと同様の構成を有することができ、同様の構成を有することが好ましい。

[0172] 本開示の積層体は、電気化学デバイス用セパレータとして好適に利用できる。

[0173] 本開示の積層体は、有機材料から形成される基材と、上記した組成物から形成されるコーティング層とを備える。したがって、コーティング層の形成

が容易であることから、本開示の積層体は、高い生産性で製造することができるものである。また、コーティング層の耐電解液性が高く、したがって、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液と接してもコーティング層が溶解および膨潤しにくい。さらに、本開示の積層体は、高温の環境に曝されても、収縮しにくい。

[0174] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

### 実施例

[0175] つぎに本開示の実施形態について実験例をあげて説明するが、本開示はかかる実験例のみに限定されるものではない。

[0176] 実験例の各数値は以下の方法により測定した。

[0177] <ポリマーの単量体組成>

NMR分析装置（アジレント・テクノロジー社製、VNS400MHz）を用いて、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定でポリマーのアセトンまたはNMP溶液状態にて、ポリマーの単量体組成を測定した。アセトンおよびNMPに不溶のポリマーは、核磁気共鳴装置AC300（Bruker-Biospin社製）を用い、測定温度をポリマーの融点+20℃として $^{19}\text{F}$ -NMR測定を行い、各ピークの積分値で求めた。

[0178] <重量平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。東ソー社製のAS-8010、CO-8020、カラム（GMHHR-Hを3本直列に接続）、および、島津製作所社製RID-10Aを用い、溶媒としてジメチルホルムアミド（DMF）を流速1.0ml/分で流して測定したデータ（リファレンス：ポリスチレン）より算出した。

[0179] <融点>

示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、50℃から300℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後10℃/分で30℃まで降下させ、再度10℃

／分の速度で300℃まで昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度を、融点として求めた。

[0180] <溶液粘度>

ポリマーのNMP溶液（5質量%）を調製した。B型粘度計（東機産業社製、TV-10M）を用いて、25℃、ロータNo. M3、回転速度30rpmの条件にて、測定開始から10分経過後のNMP溶液の粘度を測定した。

[0181] <耐電解液性>

各ポリマーを融点より高い温度で加熱し、熱プレスを行うことで厚みが100～150μmのシートを得た。そのシートの一部を、LiPF<sub>6</sub>を1.0Mで含むエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝30／70の溶液に浸漬させて、60℃で5日間した後、目視でシート形状を確認し、以下の基準により評価した。結果を表1に示す。

○：シート形状が維持されていた

×：シート形状が維持されていなかった

[0182] <セパレータ熱収縮率>

各実験例で作製したセパレータをオーブンに入れ、140℃で30分間加熱した。加熱前後のセパレータの面積を測定し、以下の計算式により熱収縮率を算出した。

熱収縮率（%）＝（加熱後のセパレータの面積）／（加熱前のセパレータの面積）×100

[0183] <合成例1>

（トリフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーa）の合成）

容積が300mLのオートクレーブに純水61g、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）エタン（HFEE-347pc-f）89g、トリフルオロエチレン9.6g、テトラフルオロエチレン0.3g、開始剤として50質量%のジノルマルプロピルパーオキ

シジカーボネート（以下「NPP」と略す）のメタノール溶液0.3gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.35MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン）＝97／3）を追加した。追加したガスの重量が9gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーa）を回収した。ポリマーaは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の比率が97／3（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が35万であり、DSC測定により測定した融点が202℃であった。

[0184] <合成例2>

（トリフルオロエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーb）の合成）

容積が100mLのオートクレーブにHFE-347pc-f 40g、トリフルオロエチレン12g、テトラフルオロエチレン2g、開始剤として8質量%のジ（ $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド（以下「DHP」と略す）のパーフルオロヘキサン溶液0.5gを仕込み、25℃に昇温し、重合反応を行った。圧力が0.7MPaから0.5MPaになるまで反応させ、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーb）を回収した。ポリマーbは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の比率が87／13（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が29万であり、DSC測定により測定した融点が220℃であった。

[0185] <合成例3>

（トリフルオロエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーc）の合成）

容積が300mLのオートクレーブに純水61g、HFE-347pc-

f 8.9 g、トリフルオロエチレン7.6 g、テトラフルオロエチレン2.7 g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.3 gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.35 MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン）=70／30）を追加した。追加したガスの重量が9 gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーc）を回収した。ポリマーcは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の比率が69／31（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が4.2万であり、DSC測定により測定した融点が239℃であった。

[0186] <合成例4>

（トリフルオロエチレン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ポリマーd）の合成）

容積が300 mLのオートクレーブに純水61 g、HFE-347 pcf 8.9 g、トリフルオロエチレン7.4 g、テトラフルオロエチレン3.0 g、ヘキサフルオロプロピレン30 g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.2 gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.61 MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）=66／30／4）を追加した。追加したガスの重量が9 gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーd）を回収した。ポリマーdは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位／ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位の比率が62／33／5（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が3.0万であり、DSC測定により測定した融点が198℃であった。

## [0187] &lt;合成例 5&gt;

(トリフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (ポリマー e) の合成)

容積が300 mLのオートクレーブに純水61 g、HFE-347pcf 89 g、トリフルオロエチレン7.6 g、テトラフルオロエチレン2.7 g、ヘキサフルオロプロピレン18 g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.5 gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.45 MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの混合ガス (モル比 (トリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン) = 70/28/2) を追加した。追加したガスの重量が9 gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体 (ポリマー e) を回収した。ポリマー e は、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位/テトラフルオロエチレンに基づく重合単位/ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位の比率が67/31/2 (モル比) であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が34万であり、DSC測定により測定した融点が225℃であった。

## [0188] &lt;合成例 6&gt;

トリフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン共重合体 (ポリマー f) の合成)

容積が300 mLのオートクレーブに純水61 g、HFE-347pcf 89 g、トリフルオロエチレン7.4 g、テトラフルオロエチレン3.0 g、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン0.2 g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.2 gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.35 MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンと2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの混合ガス (モル比 (トリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/2,3,3,3-テトラフルオロプロペン) = 73/26/1)

を追加した。追加したガスの重量が9 gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパーズし、生成した共重合体（ポリマーf）を回収した。ポリマーfは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位／2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに基づく重合単位の比率が69／29／2（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が25万であり、DSC測定により測定した融点が219℃であった。

[0189] <合成例7>

（トリフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ポリマーg）の合成）

容積が300 mLのオートクレーブに純水61 g、HFE-347pcf 89 g、トリフルオロエチレン7.4 g、テトラフルオロエチレン3.0 g、クロロトリフルオロエチレン0.5 g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.2 gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.33 MPaを維持するようにトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンとクロロトリフルオロエチレンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン／クロロトリフルオロエチレン）=67／31／2）を追加した。追加したガスの重量が9 gに達したところで、オートクレーブ内の単量体をパーズし、生成した共重合体（ポリマーg）を回収した。ポリマーgは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位／クロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位の比率が65／33／2（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が45万であり、DSC測定により測定した融点が226℃であった。

[0190] <合成例8>

（トリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体（ポリマーh）の合成）

容積が3 Lのオートクレーブに水1000 g、R-113 500 g、開

始剤として8質量%のDHPのパーフルオロヘキサン溶液5g、n-ペンタン1g、トリフルオロエチレンとフッ化ビニリデンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン）=60／40）を0.54MPaGになるまで加え、20℃で重合反応を行った。圧力が0.54MPaGを維持するようにトリフルオロエチレンとフッ化ビニリデンの混合ガス（モル比（トリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン）=54／46）を追加し、追加した混合ガスが380gになるまで反応させ、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーh）を回収した。ポリマーhは、NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／フッ化ビニリデンに基づく重合単位の比率が54／46（モル比）であり、GPC測定により測定した重量平均分子量が90万であり、DSC測定により測定した融点が162℃であった。

[0191] <合成例9>

（トリフルオロエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ポリマーi）の合成）

容積が300mLのオートクレーブに純水61g、HFE-347pcf 89g、トリフルオロエチレン6.9g、テトラフルオロエチレン3.6g、開始剤として50質量%のNPPのメタノール溶液0.2gを仕込み、35℃に昇温し、重合反応を行った。重合反応中、圧力が0.35MPaから0.34MPaになるまで反応させ、オートクレーブ内の単量体をパージし、生成した共重合体（ポリマーi）を回収した。ポリマーiは、アセトンやNMPに不溶であった。ポリマーiは、溶融NMR測定により測定したトリフルオロエチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の比率が55／45（モル比）であり、DSC測定により測定した融点が249℃であった。

[0192] 実験例1

ポリマーaとNMPを混合し、ポリマーaのNMP6質量%溶液を用意した。また、NMP／水を55／45で混合し、相分離液とした。ポリエチレ

ン（PE）セパレータの両面にポリマー a の NMP 溶液を塗布し、塗布されたセパレータを相分離液に 3 分間浸漬させた。次に、セパレータを水に 3 分間浸漬させ、80℃のオーブンで 30 分間乾燥し、ポリマーコーティングされたセパレータを製造した。製造したセパレータを用いて、熱収縮率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0193] 実験例 2～7

ポリマー b～g をそれぞれ単独で用いて、実験例 1 と同様にセパレータを製造し、熱収縮率の測定を実施した。結果を表 1 に示す。

[0194] 比較例 1～2

ポリマー h, i をそれぞれ単独で用いて、実験例 1 と同様にセパレータを製造し、熱収縮率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0195] 比較例 3

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体で、フッ化ビニリデンに基づく重合単位／ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位の比率が 93／7（モル比）であり、重量平均分子量が 22 万であり、融点が 131℃である共重合体を用いて、実験例 1 と同様にセパレータを製造し、熱収縮率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0196]

[表1]

表1

	実験例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3		
ポリマーの 単量体組成	3FH モル%	97	87	69	62	67	69	65	54	55	-	
	VdF モル%	-	-	-	-	-	-	-	46	-	93	
	TFE モル%	3	13	31	33	31	29	33	-	45	-	
	HFP モル%	-	-	-	5	2	-	-	-	-	-	7
	CTFE モル%	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
	1234yf モル%	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
融点	202	220	239	198	225	219	226	162	249	131		
5% NMP溶液粘度	582	585	651	229	249	451	508	739	*	43		
耐電解液性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
セパレータ熱収縮率(140°C × 30分)	24	30	33	22	25	24	28	19	**	18		

\*不溶のため測定不可

\*\*不溶のため測定せず

[0197] 表中の略号はそれぞれ以下の単量体を表す。

3 F H : トリフルオロエチレン

V d F : フッ化ビニリデン

T F E : テトラフルオロエチレン

H F P : ヘキサフルオロプロピレン

C T F E : クロロトリフルオロエチレン

1 2 3 4 y f : 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン

## 請求の範囲

- [請求項1] 電気化学デバイス用セパレータをコーティングするための組成物であって、
- 前記組成物が、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有し、
- 前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～100モル%であり、
- 前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合には、他の単量体が、
- － テトラフルオロエチレン、または、
  - － テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体（ $\alpha$ ）と、
- を少なくとも含む、
- 組成物。
- [請求項2] 前記フッ素化単量体が、クロロトリフルオロエチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記極性基含有単量体が、（メタ）アクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、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、アクリロイルオキシエチルコハク酸およびこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位のみを含有するポリマー、ならびに、トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体（ $\alpha$ ）単位を含有する組成物。

有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

[請求項5] 前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量が、全単量体単位に対して、90～100モル%であり、単量体( $\alpha$ )単位の含有量が、全単量体単位に対して、10～0モル%である請求項4に記載の組成物。

[請求項6] 前記ポリマーが、フッ化ビニリデン単位を含有しない請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

[請求項7] さらに、溶媒を含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

[請求項8] 基材と、請求項1～7のいずれかに記載の組成物から形成されるコーティング層とを備える電気化学デバイス用セパレータ。

[請求項9] 前記基材が、有機材料から形成されている請求項8に記載の電気化学デバイス用セパレータ。

[請求項10] 請求項8または9に記載の電気化学デバイス用セパレータを備える電気化学デバイス。

[請求項11] 請求項8または9に記載の電気化学デバイス用セパレータを備えるリチウムイオン二次電池。

[請求項12] トリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位および単量体( $\alpha$ )単位を含有し、単量体( $\alpha$ )が、フッ素化単量体(ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く)および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種であるポリマー。

[請求項13] 前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～99モル%である請求項12に記載のポリマー。

[請求項14] 前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計含有量が、全単量体単位に対して、90～99.99モル%であり、単量体( $\alpha$ )単位の含有量が、全単量体単位に対して、10～0.01モル%である請求項12または13に記載のポリマ

一。

[請求項15]

有機材料から形成される基材と、組成物から形成されるコーティング層とを備える積層体であって、

前記組成物が、トリフルオロエチレン単位を含有するポリマーを含有し、

前記ポリマーのトリフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、57～100モル%であり、

前記ポリマーが、トリフルオロエチレン単位以外の他の単量体単位を含有する場合には、他の単量体が、

－ テトラフルオロエチレン、または、

－ テトラフルオロエチレンと、フッ素化単量体（ただし、トリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンを除く）および極性基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体（ $\alpha$ ）と、

を少なくとも含む、

積層体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039692

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 50/403</i> (2021.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/411</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/426</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/449</i> (2021.01)i FI: H01M50/403 D; H01M50/426; H01M50/449; H01M50/411; C08F214/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/403; C08F214/26; H01M50/411; H01M50/426; H01M50/449		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-154056 A (FUJIMORI KOGYO CO) 04 October 2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0034]-[0064]	15
A	claims, paragraphs [0034]-[0064]	1-14
A	JP 8-231645 A (ELF ATOCHEM SA) 10 September 1996 (1996-09-10) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2012-221741 A (TEIJIN LTD) 12 November 2012 (2012-11-12) entire text, all drawings	1-15
A	WO 2012/137375 A1 (TEIJIN LTD) 11 October 2012 (2012-10-11) entire text, all drawings	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 <b>06 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/039692**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-154056	A	04 October 2018	US 2020/0031105 A1 claims, paragraphs [0074]- [0135]	
				WO 2018/167556 A1	
				EP 3597422 A1	
				CN 110582401 A	
JP	8-231645	A	10 September 1996	US 5744561 A	
				all	
				EP 708118 A1	
				FR 2725722 A1	
JP	2012-221741	A	12 November 2012	(Family: none)	
WO	2012/137375	A1	11 October 2012	US 2013/0089770 A1	
				all	
				EP 2696391 A1	
				KR 10-2013-0036043 A	
				CN 103155219 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/403(2021.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/426(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i FI: H01M50/403 D; H01M50/426; H01M50/449; H01M50/411; C08F214/26</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M50/403; C08F214/26; H01M50/411; H01M50/426; H01M50/449</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-154056 A (藤森工業株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、[0034]-[0064]</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、[0034]-[0064]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 8-231645 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 10.09.1996 (1996 - 09 - 10) 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-221741 A (帝人株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/137375 A1 (帝人株式会社) 11.10.2012 (2012 - 10 - 11) 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2018-154056 A (藤森工業株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、[0034]-[0064]	15	A	特許請求の範囲、[0034]-[0064]	1-14	A	JP 8-231645 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 10.09.1996 (1996 - 09 - 10) 全文、全図	1-15	A	JP 2012-221741 A (帝人株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 全文、全図	1-15	A	WO 2012/137375 A1 (帝人株式会社) 11.10.2012 (2012 - 10 - 11) 全文、全図	1-15
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 2018-154056 A (藤森工業株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、[0034]-[0064]	15																		
A	特許請求の範囲、[0034]-[0064]	1-14																		
A	JP 8-231645 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 10.09.1996 (1996 - 09 - 10) 全文、全図	1-15																		
A	JP 2012-221741 A (帝人株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 全文、全図	1-15																		
A	WO 2012/137375 A1 (帝人株式会社) 11.10.2012 (2012 - 10 - 11) 全文、全図	1-15																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.01.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.01.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>式部 玲 4X 6111</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/039692

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-154056	A	04.10.2018	US	2020/0031105	A1	
					Claims, [0074]-[0135]		
				WO	2018/167556	A1	
				EP	3597422	A1	
				CN	110582401	A	
-----							
JP	8-231645	A	10.09.1996	US	5744561	A	
				ALL			
				EP	708118	A1	
				FR	2725722	A1	
-----							
JP	2012-221741	A	12.11.2012	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2012/137375	A1	11.10.2012	US	2013/0089770	A1	
				ALL			
				EP	2696391	A1	
				KR	10-2013-0036043	A	
				CN	103155219	A	
-----							