

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-520661

(P2017-520661A)

(43) 公表日 平成29年7月27日 (2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 27/12 (2006.01)	C O 8 L 27/12	4 J 0 0 2
C O 8 K 5/357 (2006.01)	C O 8 K 5/357	4 L 0 3 5
C O 8 K 5/06 (2006.01)	C O 8 K 5/06	
C O 8 K 5/109 (2006.01)	C O 8 K 5/109	
D O 1 F 6/06 (2006.01)	D O 1 F 6/08 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-575213 (P2016-575213)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月12日 (2015.6.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月20日 (2017.2.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/063137
 (87) 国際公開番号 W02015/197380
 (87) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015.12.30)
 (31) 優先権主張番号 14173666.0
 (32) 優先日 平成26年6月24日 (2014.6.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-ホルミルモルホリン又はN-アセチルモルホリン中におけるポリフッ化ビニリデン溶液

(57) 【要約】

N-ホルミルモルホリン (NFM)、N-アセチルモルホリン (NAM)、又はそれらの混合物と、さらにアルキレンカーボネート、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物から選択される共溶媒とを含有する溶媒中における、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 又は 1, 1-ジフルオロエチレンコポリマーの溶液。

【特許請求の範囲】

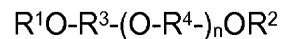
【請求項 1】

N - ホルミルモルホリン (N F M)、N - アセチルモルホリン (N A M)、又はそれらの混合物と、さらにアルキレンカーボネート、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物から選択される共溶媒とを含有する溶媒中における、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 又は 1 , 1 - ジフルオロエチレンコポリマーの溶液。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の溶液において、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテルが、以下の式 I :

【化 1】



(上記式中、 R^1 及び R^2 は相互に無関係で、 $C1 \sim C4$ アルキル基を表し、かつ R^3 及び R^4 は相互に無関係で、エチレン基、プロピレン基、若しくはブチレン基を表し、かつ n は 0 ~ 4 の整数を表す) のものであることを特徴とする前記溶液。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の溶液において、共溶媒が、式 I のジアルキレングリコールジアルキルエーテル、又は 1 , 2 - プロピレンカーボネートであることを特徴とする前記溶液。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の溶液において、溶媒が以下のもの :

- ・ 5 ~ 95 質量 % の N F M、N A M、又はそれらの混合物、
- ・ 5 ~ 95 質量 % の共溶媒
- ・ 0 ~ 10 質量 % のさらなる溶媒

から成る溶媒混合物であることを特徴とする前記溶液。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の溶液において、P V D F、又は少なくとも 70 質量 % が 1 , 1 - ジフルオロエチレンから成るコポリマーの溶液であることを特徴とする前記溶液。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の溶液において、溶液の合計質量を基準として、1 ~ 60 質量 % の P V D F 又は 1 , 1 - ジフルオロエチレンコポリマーを含有することを特徴とする前記溶液。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の溶液の使用であって、被覆又は成形体を製造するための前記使用。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の溶液の使用であって、膜、シート、又は繊維を製造するための前記使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の溶液の使用であって、電極における被覆を製造するための前記使用。

【請求項 10】

N - ホルミルモルホリン (N F M)、N - アセチルモルホリン (N A M)、又はそれら

の混合物と、さらに 1, 2 - プロピレンカーボネート、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物から選択される共溶媒とを含有する溶媒の使用であって、P V D F 又は 1, 1 - ジフルオロエチレンコポリマーの残留物又は被覆を除去するための前記使用。

【請求項 1 1】

以下のもの：

- ・ 5 ~ 9 5 質量 % の N F M、N A M、又はそれらの混合物、
 - ・ 5 ~ 9 5 質量 % の、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物から選択される共溶媒及び
 - ・ 0 ~ 1 0 質量 % のさらなる溶媒
- からの溶媒混合物。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の溶媒混合物の使用であって、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 又は 1, 1 - ジフルオロエチレンコポリマーの溶液を製造するための前記使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、N - ホルミルモルホリン (N F M)、N - アセチルモルホリン (N A M)、又はそれらの混合物と、さらにアルキレンカーボネート、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物から選択される共溶媒とを含有する溶媒中における、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 又は 1, 1 - ジフルオロエチレンコポリマーの溶液に関する。

20

【0 0 0 2】

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) は、被覆及び成形体 (例えば、繊維、シート、導管、ホース、パネル、ケーブル、外装、フランジ、取り付け物、グラウト、シール、粉末、フィルム) を製造するために使用される。その耐熱性及び耐薬品性を理由に、P V D F は例えば、管を被覆するため、又は膜及びパッキンを製造するために使用される。電極を製造する際には、P V D F はバインダーとして使用される。それは同様に、電池及び蓄電池におけるセパレータフィルムとして、測定プローブ又は太陽光発電ユニットを被覆するために使用できる。通常、P V D F は溶融物として加工されるか、又は溶媒中に溶解させられて、溶液として所望の表面に施与されるか、若しくは所望の形態にされる (例えば、紡糸、流延成形、ブレードコーティング、カレンダー成形、鋳造法若しくは射出成形法による)。成形体の被覆プロセス又は製造の間、若しくはその後、溶媒が除去される。よって、使用される溶媒は特別な要求を満たす必要がある：P V D F はできるだけ良好に溶解する必要がある。同時に、引き続く溶媒除去の際には、できるだけ均質な被覆又は成形体が、均一な表面及び良好な機械的特性を伴って作製されることが望まれる。

30

【0 0 0 3】

日本国特許第 4 0 7 1 8 4 5 号明細書 (J P 4 0 7 1 8 4 5)、国際公開第 2 0 1 0 / 0 5 7 9 1 7 号 (W O 2 0 1 0 / 0 5 7 9 1 7)、及び日本国特許第 1 1 0 7 1 3 4 6 号明細書 (J P 1 1 0 7 1 3 4 6) から、N - メチルピロリドン又はその他の N - アルキルピロリドンを P V D F のための溶媒として使用することが公知である。

40

【0 0 0 4】

米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号明細書 (U S 5 2 9 6 3 1 8) には、テトラヒドロフラン (T H F)、並びに T H F とエチレンカーボネート若しくはプロピレンカーボネートとの混合物が P V D F のための溶媒として挙げられている。

【0 0 0 5】

米国特許第 3 1 1 0 6 9 2 号明細書 (U S 3 1 1 0 6 9 2) には、N F M 又は N A M をポリフッ化ビニルのための溶媒として使用することが開示されている。ポリフッ化ビニル

50

とはフッ化ビニル (C₂H₃F) のポリマーである。それに対して P V D F は、純粋な N F M において溶解しない、若しくは限定的にしか溶解しない。

【 0 0 0 6 】

N F M 及びそれとは異なる非プロトン性溶媒からの溶媒混合物は、国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 7 8 2 2 号 (W O 2 0 1 1 / 1 4 7 8 2 2) において、殺虫剤のための溶媒として挙げられている。

【 0 0 0 7 】

できるだけ毒性が低く、殊に発癌性、変異原性、若しくは生殖毒性の特性を有さず、できるだけ高い引火点を有し、かつ P V D F をできるだけ良好に溶解し、かつそのようにしてできるだけ均質な被覆及び成形体を P V D F から製造することを可能にする P V D F 用溶媒を見つけることが本発明の課題であった。

10

【 0 0 0 8 】

それに応じて、上記に定義した溶液及びその使用が発見された。

【 0 0 0 9 】

溶媒について

好適には、溶媒は、少なくとも 2 0 質量 %、特に好ましくは少なくとも 3 0 質量 %、極めて特に好ましくは少なくとも 5 0 質量 % が N F M、N A M、又はそれらの混合物から成る。

【 0 0 1 0 】

特に好ましい実施形態では、溶媒は N F M を含有し、好適には溶媒は、N F M を上記の量で含有する。

20

【 0 0 1 1 】

共溶媒は、アルキレンカーボネート、モノアルキレングリコールジアルキルエーテル、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジアルキルエーテル、又はそれらの混合物である。

【 0 0 1 2 】

アルキレンカーボネートは殊に、エチレンカーボネート又は 1 , 2 - プロピレンカーボネートであり、特に好ましくは 1 , 2 プロピレンカーボネートである。

【 0 0 1 3 】

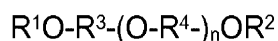
モノアルキレングリコールジエーテル、ジアルキレングリコールジエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジエーテルは殊に、標準条件 (2 0 、 1 b a r) において液状の化合物である。

30

【 0 0 1 4 】

好ましくは、モノアルキレングリコールジエーテル、ジアルキレングリコールジエーテル、若しくはポリアルキレングリコールジエーテルは、以下の式 I :

【化 1 】



(上記式中、R¹ 及び R² は相互に無関係で、C 1 ~ C 4 アルキル基を表し、かつ R³ 及び R⁴ は相互に無関係で、エチレン基、プロピレン基、若しくはブチレン基を表し、かつ n は 0 ~ 4 の整数を表す) のものである。

40

【 0 0 1 5 】

好適には、R¹ 及び R² は同一である。特に好ましくは、R¹ 及び R² はメチル基を表す。

【 0 0 1 6 】

好適には、R³ 及び R⁴ は同一である。特に好ましくは、R³ 及び R⁴ はプロピレン基を表す。

【 0 0 1 7 】

50

好適には、 n は 1 又は 2 を表し、特に好ましくは、 n は 1 を表す。つまり、式 I のジアルキレングリコールジアルキルエーテルが特に好ましい。

【0018】

特に好ましいジアルキレングリコールジアルキルエーテルは、ジプロピレングリコールジメチルエーテルである (R^1 及び R^2 は両方ともメチル基を表し、 R^3 及び R^4 は両方ともプロピレン基を表し、 n は 1 である)。

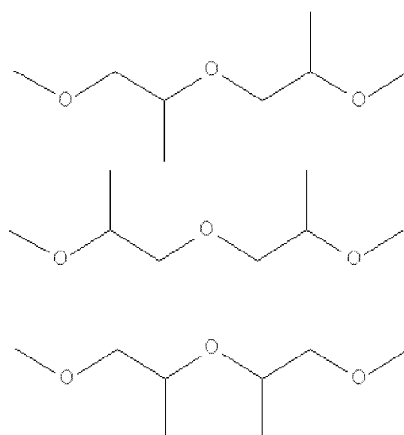
【0019】

ジプロピレングリコールジメチルエーテルは、様々な異性体の形態で、又は異性体の混合物として存在できる。

【0020】

よって、Proglymeとして公知の、通常取り扱われているジプロピレングリコールジメチルエーテルはしばしば、プロピレン基の位置が異なる以下の 3 つの位置異性体：

【化 2】



の混合物である。

【0021】

さらに、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (Proglyme) はしばしば、立体異性体 (エナンチオマー及びジアステロマー) の混合物でもある。

【0022】

好ましくは、共溶媒は 1, 2 - プロピレンカーボネート又は式 I のジアルキレングリコールジアルキルエーテルである。

【0023】

特に好ましくは、共溶媒は 1, 2 - プロピレンカーボネート又はジプロピレングリコールジメチルエーテルである。

【0024】

極めて特に好ましくは、共溶媒はジプロピレングリコールジメチルエーテルである。

【0025】

本実施形態における溶媒混合物は殊に、NFM及び/又はNAMに関する上記の量及び/又は好ましい量だけでなく、少なくとも 5 質量%、特に好ましくは少なくとも 10 質量%の共溶媒を含有する。

【0026】

溶媒は、NFM、NAM、それらの混合物、及び共溶媒だけでなく、付加的にさらなる溶媒を含有してよい。

【0027】

溶媒混合物におけるさらなる溶剤の含分は殊に、最大 20 質量%、殊に最大 10 質量%、特に好ましくは最大 5 質量%である。

【0028】

さらなる溶媒として挙げられるであろうものは、疎水性溶媒であり、例えばトルエン、

10

20

30

40

50

o - キシレン、p - キシレン、クメン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、又はアルキル芳香族の工業用混合物である。

【 0 0 2 9 】

さらなる溶媒は、親水性のプロトン性化合物、例えば、水若しくはアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、又はブタノール）であってもよく、又は親水性の非プロトン性化合物、例えば、ケトン（例えば、アセトン、シクロヘキサノン、ブタン - 2 - オン（メチル - エチルケトン、M E K）、メチル - イソ - ブチルケトン（M I B K）、又はイソホロン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、t e r t . - ブチルメチルエーテル）、エステル（例えば、ギ酸、酢酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、若しくはリン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル若しくはブチルエステル）、並びにそれらの混合物、ラクトン（例えば g - ブチロラクトン）、並びにエチレンカーボネートであってもよい。さらなる溶媒としては、親水性の非プロトン性溶媒が好ましい。

10

【 0 0 3 0 】

殊に、以下のもの：

- ・ 5 ~ 9 5 質量 % の N F M、N A M、又はそれらの混合物、殊に N F M、及び
- ・ 5 ~ 9 5 質量 % の共溶媒、及び
- ・ 0 ~ 1 0 質量 % のさらなる溶媒

から成る溶媒混合物が例えば適している。

【 0 0 3 1 】

20

特に好ましくは、以下のもの：

- ・ 2 0 ~ 8 0 質量 % の N F M、N A M、又はそれらの混合物、殊に N F M、及び
- ・ 2 0 ~ 8 0 質量 % の共溶媒、及び
- ・ 0 ~ 5 質量 % のさらなる溶媒

から成る溶媒混合物が適している。

【 0 0 3 2 】

極めて特に好ましくは、以下のもの：

- ・ 4 5 ~ 8 0 質量 % の N F M、N A M、又はそれらの混合物、殊に N F M、及び
- ・ 2 0 ~ 5 5 質量 % の共溶媒、及び
- ・ 0 ~ 5 質量 % のさらなる溶媒

から成る溶媒混合物が適している。

30

【 0 0 3 3 】

好ましい実施形態では、溶媒混合物はさらなる溶媒を含有しない：この場合、溶媒混合物は、N F M、N A M、又はそれらの混合物、及び共溶媒だけから成る。極めて特に好ましくは、溶媒混合物は、N F M 及びジプロピレングリコールジメチルエーテル（P r o g l y m e）だけから成る。

【 0 0 3 4 】

ポリマーについて

溶液は、P V D F 又は 1 , 1 - ジフルオロエチレンコポリマー、好適には、少なくとも 7 0 質量 % が 1 , 1 - ジフルオロエチレンから成るコポリマーを含有する。P V D F は、1 , 1 - ジフルオロエチレンだけから成る。

40

【 0 0 3 5 】

P V D F 及び上記のコポリマーは例えば、1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 0 g / m o l、殊に 5 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 0 g / m o l という数平均分子量 M_n を有することができる。分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）により特定することができる（溶離液：ジメチルアセトアミド；標準：ポリスチレン）。

【 0 0 3 6 】

好適には、これらの溶液は、P V D F、又は少なくとも 9 0 質量 %、特に好ましくは少なくとも 9 5 質量 % が 1 , 1 - ジフルオロエチレンから成るコポリマーを含有する。

【 0 0 3 7 】

50

極めて特に好ましくは、これらの溶液はP V D Fを含有する。

【0038】

コポリマーの場合は殊に、他のラジカル共重合可能な化合物（モノマー）を有する1，1-ジフルオロエチレンコポリマーであり得る。

【0039】

そのようなモノマーは、親水性モノマー又は非親水性モノマーであってよい。これらのモノマーはフッ素不含、又はフッ素含有であってよい。フッ素含有モノマーは例えば、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、若しくはテトラフルオロエチレンである。

【0040】

親水性モノマーは殊に、場合によっては塩としても存在し得る酸基を有するもの、ヒドロキシル基を有するもの、ニトリル基を有するもの、場合によっては塩としても存在し得るアミノ基を有するもの、アミド基を有するもの、ラクタム基を有するもの、又はエポキシ基を有するものである。

【0041】

酸基を有するモノマーは例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基を有するものであり、ここで前述の酸基は塩としても存在し得る。例えば無機カチオン（例えば、アルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオン）又は有機カチオン（例えば、有機基で置換されたアンモニウムカチオン）を有する塩が考えられる。

【0042】

殊に、アクリル酸、メタクリル酸（短縮して（メタ）アクリル酸）、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、又はそれらの塩が挙げられるだろう。

【0043】

ヒドロキシル基を有するモノマーは例えば、ヒドロキシ-アルキル（メタ）アクリレート、殊にヒドロキシ-C₂~C₈アルキル（メタ）アクリレートであり、これは例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、又はヒドロキシ-2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。

【0044】

ニトリル基を有するモノマーは例えば、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルである。

【0045】

アミノ基を有するモノマーは例えば、アミノ基で置換されたアルキル（メタ）アクリレートである。

【0046】

アミド基を有するモノマーは例えば、アクリルアミド又はメタクリルアミドである。

【0047】

ラクタム基を有するモノマーは例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、又はN-ビニルカプロラクタムである。

【0048】

エポキシ基を有するモノマーは例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルエステルである。

【0049】

非親水性モノマーは例えば、アクリル基若しくはメタクリル基を有するモノマー、例えばC₁~C₈-アルキル（メタ）アクリレート（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート）であり、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンであり、ビニルエステル、例えば酢酸ビニルであり、ビニルエーテル、例えばエチルビニルエーテル若しくはブチルビニルエーテルであり、又はオレフィン、例えばエテン若しくはプロペンである。

【0050】

これらの溶液は殊に、溶液の合計質量を基準として、1~60質量%、特に好ましくは1~50質量%、極めて特に好ましくは1~40質量%のP V D F又は1，1-ジフルオ

10

20

30

40

50

ロエチレンコポリマーを含有する。好適には、これらの溶液は、溶液の合計質量を基準として、少なくとも５質量％、殊に少なくとも１０質量％、極めて特に好ましくは少なくとも２０質量％のＰＶＤＦ又は１，１－ジフルオロエチレンコポリマーを含有する。

【００５１】

ＰＶＤＦ又はコポリマーは、容易に、場合によっては温度上昇により補助することで溶媒中に溶解させることができる。ＰＶＤＦ又はコポリマーはまず、溶液としてもその他溶媒中に（例えば、Ｎ－メチルピロリドン中に）存在でき、そして溶媒交換によって、上記の本発明による溶液に移行できる。

【００５２】

溶媒及び／又は溶媒混合物中にＰＶＤＦ又はコポリマーを溶解させるために、溶媒及び／又は溶媒混合物の温度を、例えば３０～１７５、殊に４０～１６５、特に好ましくは５０～１６０に上昇させることができる。

【００５３】

ＰＶＤＦ又はコポリマーはまた、上記溶媒中において直接、例えば１，１－ジフルオロエチレン及び任意でさらなるモノマーをラジカル重合させることによって製造できる。

【００５４】

本発明による溶液は、溶媒、及びＰＶＤＦ、又はコポリマーだけでなく、さらなる構成要素を含有できる。例えば開始剤（ＰＶＤＦ又はコポリマーが溶媒中で製造された場合）、並びに安定化剤（例えば酸化防止剤、紫外線防止剤、乳化剤、流動助剤、又はその他添加剤）が考えられ、これらは、それぞれ意図された溶液の使用のために有益、若しくは必要である。

【００５５】

さらなる構成要素の質量割合は例えば、０～４０質量％、殊に０～２０質量％、又は０～１０質量％、及び／又は０～５質量％であり得る。

【００５６】

これらの溶液は、被覆又は成形体を製造するために使用できる。成形体は、導管、ホース、パネル、ケーブル、外装、フランジ、取り付け物、シールだけでなく、例えば、被覆、粉末、繊維、フィルム、シート、及び膜でもある。

【００５７】

それらは殊に、膜を製造することに適する。

【００５８】

それらは殊に、電極、殊にリチウム蓄電池に使用される電極における被覆を製造することに適する。

【００５９】

被覆又は成形体を製造するために、溶液を所望の形態にある中空体に導入できる、又は所望の表面に被覆できる。溶媒は、容易に、例えば温度上昇により除去できる。その際、所望の成形体又は所望の被覆が形成される。

【００６０】

Ｎ－ホルミルモルホリン（ＮＦＭ）、Ｎ－アセチルモルホリン（ＮＡＭ）、又はそれらの混合物を含有する溶媒はまた、ＰＶＤＦ若しくは１，１－ジフルオロエチレンコポリマーの残留物又は被覆を除去するために使用できる。そのために、残留物又は被覆を溶媒で処理し、溶液として除去する。

【００６１】

本発明による溶媒により、ＰＶＤＦ及び１，１－ジフルオロエチレンコポリマーが非常に良好に溶解する。安定した溶液が獲得できる。殊に、１５～１００の溶液が安定であり、ＰＶＤＦ若しくはコポリマーはこの温度範囲において溶解している。本発明による溶液を使用する際に、良好な機械的特性を有する、非常に均質な被覆及び成形体が獲得される。

【００６２】

実施例

10

20

30

40

50

実施例 1

ポリフッ化ビニリデン (P V D F ; M_w 1 8 0 0 0 0 g / m o l 、 M_n 7 1 0 0 0 g / m o l) を、N F M 1 0 5 グラム及び P r o g l y m e 4 5 グラムから成る溶媒混合物 1 5 0 g に溶解させた。

【 0 0 6 3 】

さらに、この溶媒混合物を 1 0 0 ~ 1 2 0 に加熱した。そして、P V D F を 7 . 5 グラムの量で段階的に溶媒混合物に入れ、各段階後に、全て溶解するまで 1 0 0 ~ 1 2 0 において攪拌した。

【 0 0 6 4 】

そのようにして、合計で 5 2 . 5 グラムの P V D F を溶媒混合物に完全に溶解させた。よって、溶液は 2 6 質量 % の P V D F を含有し、そして室温に冷却した後でも安定していた。

10

【 0 0 6 5 】

実施例 2

ポリフッ化ビニリデン (P V D F) を、N F M 1 0 5 グラム及びプロピレンカーボネート 4 5 グラムから成る溶媒混合物 1 5 0 g に溶解させた。

【 0 0 6 6 】

さらに、この溶媒混合物を 1 0 0 ~ 1 2 0 に加熱した。そして、P V D F を 7 . 5 グラムの量で段階的に溶媒混合物に入れ、各段階後に、全て溶解するまで 1 0 0 ~ 1 2 0 において攪拌した。

20

【 0 0 6 7 】

溶液が 1 5 質量 % の P V D F 含分に達した後、粘度の上昇を原因とし、攪拌機としての磁石棒を有する使用装置において、それ以上さらなる P V D F の添加が可能ではなかった。獲得された溶液は 1 5 質量 % の P V D F 含分を有していた。この P V D F は完全に溶解していた。この溶液は室温への冷却後でも安定していた。

【 0 0 6 8 】

比較例

溶媒としては N F M だけを使用した。まず上記のように P V D F 7 . 5 グラムを添加した。この P V D F 量は、純粋な N F M においては 1 0 0 ~ 1 2 0 に加熱しても溶解できなかった、又はほぼ溶解できなかった。溶媒の沸点まで加熱しても添加された P V D F は溶解しなかった。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D127/16 C08K5/357 C08K5/1565 C09D7/00 C09D9/00
ADD. C08K5/109 C08K5/06

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)

C09D C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/084089 A1 (BASF SE [DE]; FUJII YOSHIHISA [DE]; HIROYASU KANNO [JP]) 29 July 2010 (2010-07-29)	1-10
A	claims; examples -----	11,12
Y	WO 01/65616 A1 (ACCENTUS PLC [GB]; MACKLIN WILLIAM JAMES [GB]; JARVIS CHRISTINE RUTH [GB]) 7 September 2001 (2001-09-07)	1-10
A	claims; example 3 -----	11,12
Y	US 3 340 222 A (FANG JAMES C) 5 September 1967 (1967-09-05) column 2, line 12 - column 3, line 10 -----	1-10
A	WO 2014/060960 A1 (SOLANO SMART PRODUCTS LTD [IL]; VARDI AMNON [IL]; VARDI NIMROD [IL]; T) 24 April 2014 (2014-04-24) paragraph [0041]; table 1 -----	11
	----- -/-	

☒ 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

24 August 2015

Date of mailing of the international search report

01/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Enrique de Los Arcos

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/063137

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/147822 A2 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL]; WESTBYE PETER [SE]) 1 December 2011 (2011-12-01) claims; examples -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010084089	A1	29-07-2010	NONE
WO 0165616	A1	07-09-2001	AU 3390301 A 12-09-2001 EP 1259993 A1 27-11-2002 JP 5100943 B2 19-12-2012 JP 2003526183 A 02-09-2003 TW 501304 B 01-09-2002 US 2003077516 A1 24-04-2003 WO 0165616 A1 07-09-2001
US 3340222	A	05-09-1967	BE 648744 A 02-12-1964 DE 1519290 A1 23-12-1970 GB 1019864 A 09-02-1966 NL 6407314 A 29-12-1964 SE 330222 B 09-11-1970 US 3340222 A 05-09-1967
WO 2014060960	A1	24-04-2014	EP 2916810 A1 16-09-2015 WO 2014060960 A1 24-04-2014
WO 2011147822	A2	01-12-2011	AU 2011257348 A1 22-11-2012 CA 2798997 A1 01-12-2011 CN 102905523 A 30-01-2013 EA 201291293 A1 30-04-2013 EP 2575446 A2 10-04-2013 JP 5632536 B2 26-11-2014 JP 2013527188 A 27-06-2013 NZ 603409 A 31-01-2014 US 2013130908 A1 23-05-2013 WO 2011147822 A2 01-12-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D127/16 C08K5/357 C08K5/1565 C09D7/00 C09D9/00 ADD. C08K5/109 C08K5/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C08L C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2010/084089 A1 (BASF SE [DE]; FUJII YOSHIHISA [DE]; HIROYASU KANNO [JP]) 29. Juli 2010 (2010-07-29)	1-10
A	Ansprüche; Beispiele	11,12
Y	WO 01/65616 A1 (ACCENTUS PLC [GB]; MACKLIN WILLIAM JAMES [GB]; JARVIS CHRISTINE RUTH []) 7. September 2001 (2001-09-07)	1-10
A	Ansprüche; Beispiel 3	11,12
Y	US 3 340 222 A (FANG JAMES C) 5. September 1967 (1967-09-05) Spalte 2, Zeile 12 - Spalte 3, Zeile 10	1-10
A	WO 2014/060960 A1 (SOLANO SMART PRODUCTS LTD [IL]; VARDI AMNON [IL]; VARDI NIMROD [IL]; T) 24. April 2014 (2014-04-24) Absatz [0041]; Tabelle 1	11
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2015		01/09/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Enrique de Los Arcos

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063137

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/147822 A2 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL]; WESTBYE PETER [SE]) 1. Dezember 2011 (2011-12-01) Ansprüche; Beispiele -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2010084089	A1	29-07-2010	KEINE		
WO 0165616	A1	07-09-2001	AU	3390301 A	12-09-2001
			EP	1259993 A1	27-11-2002
			JP	5100943 B2	19-12-2012
			JP	2003526183 A	02-09-2003
			TW	501304 B	01-09-2002
			US	2003077516 A1	24-04-2003
			WO	0165616 A1	07-09-2001
US 3340222	A	05-09-1967	BE	648744 A	02-12-1964
			DE	1519290 A1	23-12-1970
			GB	1019864 A	09-02-1966
			NL	6407314 A	29-12-1964
			SE	330222 B	09-11-1970
			US	3340222 A	05-09-1967
WO 2014060960	A1	24-04-2014	EP	2916810 A1	16-09-2015
			WO	2014060960 A1	24-04-2014
WO 2011147822	A2	01-12-2011	AU	2011257348 A1	22-11-2012
			CA	2798997 A1	01-12-2011
			CN	102905523 A	30-01-2013
			EA	201291293 A1	30-04-2013
			EP	2575446 A2	10-04-2013
			JP	5632536 B2	26-11-2014
			JP	2013527188 A	27-06-2013
			NZ	603409 A	31-01-2014
			US	2013130908 A1	23-05-2013
			WO	2011147822 A2	01-12-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ウルリヒ カール

ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット ボアドロリング 2 9

(72)発明者 クリストフ エアク

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ダウナー シュトラッセ 6 9

(72)発明者 ミハエル ドアンブッシュ

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ブルフハウゼンシュトラッセ 6 5

(72)発明者 水野 秀彦

中華人民共和国香港北角雲道 3 5 号

F ターム(参考) 4J002 BD121 BD131 BD141 ED027 EU206 GH00 GK00 GK01 HA03

4L035 EE20