

(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2016-502586

(P2016-502586A)

(43) 公表日 平成28年1月28日 (2016.1.28)

|                                     |             |             |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                        | F I         | テーマコード (参考) |
| <b>C08L 27/12 (2006.01)</b>         | C08L 27/12  | 4J002       |
| <b>C08K 3/00 (2006.01)</b>          | C08K 3/00   | 5E078       |
| <b>C08K 5/541 (2006.01)</b>         | C08K 5/541  | 5H021       |
| <b>H01M 2/16 (2006.01)</b>          | H01M 2/16 P |             |
| <b>H01G 11/52 (2013.01)</b>         | H01M 2/16 M |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く |             |             |

|               |                              |          |                     |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-546005 (P2015-546005) | (71) 出願人 | 513092877           |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年12月5日 (2013.12.5)       |          | ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成27年7月29日 (2015.7.29)       |          | イタリー エス. ビー. エー.    |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2013/075624            |          | イタリア国 イー20021 ミラノ ボ |
| (87) 国際公開番号   | W02014/086906                |          | ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア |
| (87) 国際公開日    | 平成26年6月12日 (2014.6.12)       |          | , 20                |
| (31) 優先権主張番号  | 12195645.2                   | (74) 代理人 | 110002077           |
| (32) 優先日      | 平成24年12月5日 (2012.12.5)       |          | 園田・小林特許業務法人         |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                   | (72) 発明者 | ミエーレ, マルコ           |
|               |                              |          | イタリア国 イー20080 ミラノ チ |
|               |                              |          | ズリアーノ, ヴィアーレ レオナルド  |
|               |                              |          | ダ ヴィンチ 16           |
|               |                              | (72) 発明者 | アブスレメ, ジュリオ ア.      |
|               |                              |          | イタリア国 イー21047 ヴァレーゼ |
|               |                              |          | サロンノ, ヴィア ベルガモ 5    |
|               |                              |          | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 固体複合フルオロポリマー層

## (57) 【要約】

本発明は、固体複合層を製造するための方法であって、前記方法は、以下の工程：(i) 下記： - 少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種の機能性フルオロポリマー [ポリマー (F)]、 - 式 (I) :  $X_4 - m A Y_m$  (式中、Xは、任意選択により1つ以上の官能基を含む炭化水素基であり、mは1~4の整数であり、AはSi、TiおよびZrからなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基およびヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基である) の少なくとも1種の金属化合物 [化合物 (M)]、および - 少なくとも1つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー (F) および前記フィラー (I) の総重量に対して50重量%~95重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー (I)] を含む混合物を提供する工程；(ii) 少なくとも1種のポリマー (F) の前記ヒドロキシル基の少なくとも一部を少なくとも1種の化合物 (M) の前記加水分解性基 Y の少なくとも一部と、式 -  $Y_m - 1 - A X_4 - m$  (式中、m、Y、AおよびXは、上で定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基を含む少なくとも1種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (Fg)] を含むフルオロポリマー組成物を提供するように反応させる工程；および(iii) 固体複合層を得られるように工程 (ii) で得られたフルオロポリマー組成物を加工する工程を含む方法に関する。本発明は、前記方法から得られた固体複合フルオロポリマー層および電気化学デバイスにおけるセパレータとしての前記固体複合フルオロポリマー層の使用にさらに関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

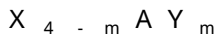
## 【請求項 1】

固体複合層を製造するための方法であって、前記方法は、以下の工程：

( i ) 下記：

- 少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む少なくとも 1 種の機能性フルオロポリマー [ ポリマー ( F ) ]、

- 式 ( I )：



( 式中、X は、1 つ以上の官能基を含んでもよい炭化水素基であり、m は 1 ~ 4 の整数であり、A は S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、Y は、アルコキシ基、アシルオキシ基およびヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基である )

の少なくとも 1 種の金属化合物 [ 化合物 ( M ) ]、および

- 少なくとも 1 つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー ( F ) および前記フィラー ( I ) の総重量に対して 5 0 重量 % ~ 9 5 重量 % の量の無機フィラー材料 [ フィラー ( I ) ]

を含む混合物を提供する工程；

( i i ) 少なくとも 1 種のポリマー ( F ) の前記ヒドロキシル基の少なくとも一部を少なくとも 1 種の化合物 ( M ) の前記加水分解性基 Y の少なくとも一部と、式 - Y<sub>m-1</sub> - A X<sub>4-m</sub> ( 式中、m、Y、A および X は、上で定義した意味と同じ意味を有する ) のペンダント基を含む少なくとも 1 種のグラフト化フルオロポリマー [ ポリマー ( F g ) ] を含むフルオロポリマー組成物を提供するように反応させる工程；および

( i i i ) 固体複合層を得られるように工程 ( i i ) で得られたフルオロポリマー組成物を加工する工程

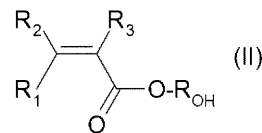
を含む方法。

## 【請求項 2】

前記ポリマー ( F ) は、少なくとも 1 種のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位および少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む少なくとも 1 種のコモノマー [ コモノマー ( M A ) ] に由来する繰り返し単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記コモノマー ( M A ) は、式 ( I I )：



( 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> のそれぞれは、互いに等しいかまたは異なり、独立して水素原子または C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> 炭化水素基であり、R<sub>OH</sub> は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 炭化水素部分である )

の ( メタ ) アクリルモノマーの群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記ポリマー ( F ) は、

- 少なくとも 1 種のコモノマー ( M A ) に由来する繰り返し単位、テトラフルオロエチレン ( T F E ) およびクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) から選択される少なくとも 1 種のパー ( ハロ ) フルオロモノマーに由来する繰り返し単位、ならびにエチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選択される少なくとも 1 種の水素化モノマーに由来する繰り返し単位を含み、任意選択により、典型的には、T F E および / または C T F E ならびに前記水素化モノマーの総量に基づいて 0 . 0 1 モル % ~ 3 0 モル % の量で 1 種以上の追加のコモノマーを含むポリマー ( F - 1 )；および

- 少なくとも 1 種のコモノマー ( M A ) に由来する繰り返し単位、フッ化ビニリデン (

V D F ) に由来する繰り返し単位、および任意選択により、V D F とは異なる 1 つ以上のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマー ( F - 2 ) からなる群から選択される、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマー ( F 2 ) は、

( a ' ) 少なくとも 60 モル %、好ましくは少なくとも 75 モル %、より好ましくは少なくとも 85 モル % のフッ化ビニリデン ( V D F ) ;

( b ' ) 任意選択により、0.1 モル % ~ 15 モル %、好ましくは 0.1 モル % ~ 12 モル %、より好ましくは 0.1 モル % ~ 10 モル % のフッ化ビニル ( V F <sub>1</sub> )、クロロトリフルオロエチレン ( C T F E )、ヘキサフルオロプロペン ( H F P )、テトラフルオロエチレン ( T F E )、トリフルオロエチレン ( T r F E )、パーフルオロメチルビニルエーテル ( P M V E ) およびそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー ; および

( c ' ) 0.01 モル % ~ 20 モル %、好ましくは 0.05 モル % ~ 18 モル %、より好ましくは 0.1 モル % ~ 10 モル % の式 ( I I ) の少なくとも 1 種の ( メタ ) アクリルモノマー

を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記化合物 ( M ) は、式 ( I - A ) :

$R'_{4-m} \cdot E(OR'')_m \cdot (I-A)$

( 式中、m' は、1 ~ 4、および特定の実施形態によると 1 ~ 3 の整数であり、E は、S<sub>i</sub>、T<sub>i</sub> および Z<sub>r</sub> からなる群から選択される金属であり、R' および R'' は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、1 つ以上の官能基を含んでもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> 炭化水素基から独立して選択される )

に適合する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 ( i ) の混合物は、少なくとも 1 種の有機溶媒 ( S ) を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー ( F ) および前記化合物 ( M ) は、液相中でアセトンの存在下において反応させられる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記フィラー ( I ) は、無機酸化物の中から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 ( i i i ) において、前記フルオロポリマー組成物は、

- フィルムを製造する工程、および
- 任意選択により、固体複合層を得られるように、そのようにして得られたフィルムを後処理する工程

によって加工される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 ( i i i ) において、前記フルオロポリマー組成物は、

- フィルムを基板上にコーティングして乾燥させる工程、および
- そのようにして得られたフィルムを、固体複合層を得られるように、水性媒体の存在下で加水分解および / または重縮合によって後処理し、その後に乾燥させ、および任意選択により硬化させる工程

によって加工される液体組成物である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記水性媒体は、水および少なくとも 1 種の酸触媒からなる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

固体複合層であって、

- 式 -  $Y_m - 1 A X_{4 - m}$  (式中、 $m$ 、 $Y$ 、 $A$ および $X$ は、請求項 1 に定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基を含む少なくとも 1 種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (Fg)]、
  - 任意選択により、少なくとも 1 種の化合物 (M)、および
  - 少なくとも 1 つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー (Fg) および前記フィラー (I) の総重量に対して 50 重量% ~ 95 重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー (I)]
- を含み、好ましくはそれらからなる固体複合層。

【請求項 14】

10

- 式 -  $Y_m - 1 A X_{4 - m}$  (式中、 $m$ 、 $Y$ 、 $A$ および $X$ は、請求項 1 に定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基を含むグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (Fg)]、
- 任意選択により、少なくとも 1 種の化合物 (M)、および
- 少なくとも 1 つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー (Fg) および前記フィラー (I) の総重量に対して、50 重量% ~ 95 重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー (I)]

を加水分解および/または重縮合させる工程によって得られる無機ドメインを含むフルオロポリマーハイブリッド有機 - 無機複合体を含む、より好ましくはそれらからなる、請求項 13 に記載の固体複合層。

20

【請求項 15】

請求項 13 または 14 に記載の少なくとも 1 つの固体複合層を含むセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012年12月5日出願の欧州特許出願第12195645.2号に基づく優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、固体複合フルオロポリマー層を製造するための方法、それから得られた固体複合フルオロポリマー層および電気化学デバイスにおけるセパレータとしての固体複合フルオロポリマー層の使用に関する。

30

【背景技術】

【0003】

電気化学デバイス、特に二次電池において使用するためのセパレータは、電解質イオンが電気化学デバイスの中を流れることを許容しながら、主として電気化学電池のカソードからアノードを物理的および電氣的に分離するために役立ち、電気化学デバイスの作動中に熱的に安定性でなければならない。

【0004】

さらに、これらの電気化学デバイスの性能属性、例えばサイクル寿命および電力は、セパレータの選択によって有意に影響を受ける可能性がある。

40

【0005】

セパレータは、多孔質にされているポリマー材料またはガラス繊維、例えばアスベストなどの鉱物繊維、セラミック、合成ポリマー繊維ならびに例えばセルロースなどの天然ポリマー繊維を含む繊維状もしくは粒子状材料から製造されてよい。

【0006】

無機フィラー材料は、複合構造を有するセパレータを作成するために長い間使用されており、前記複合セパレータは、ポリマーバインダマトリックス中に分散したシリカまたは他のセラミックフィラー材料を含んでいる。これらのフィラー材料は、微粒固体粒子として製造され、複合セパレータを作成するために使用されるポリマーバインダ材料に多孔質

50

を導入するための賦形剤として使用される。

【 0 0 0 7 】

セパレータ前駆体溶液は、典型的には好適な溶媒中のポリマーバインダ溶液中に分散した固体粒状無機材料を含むインクまたはペーストとして調合される。そのようにして得られたインク溶液は、通常は電極層の表面に塗布され、次に電極に付着するセパレータ層を得られるように溶媒が溶液層から除去される。

【 0 0 0 8 】

例えば、複合セパレータは、特に 1997 年 12 月 29 日出願の欧州特許第 0814520A 号明細書 (IMRA AMERICA INC.) および 2011 年 12 月 13 日出願の米国特許第 8076025 号明細書 (FRAUNHOFER - GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) に記載されている。

10

【 0 0 0 9 】

多くの場合、複合セパレータ材料は、極めて高含量の無機フィラーを含有している。一部の例では、そのようにして得られた複合セパレータは、自立フィルムとして使用するには不良な機械的特性ならびに不十分な強度および延性を示す。

【 0 0 1 0 】

1 つの特別な挑戦課題は、特に電極などの基板上にコーティングする場合に、容認できる厚さ、高い強度および柔軟性を備える複合セパレータを提供することであった。ポリマーセパレータを使用する現行のリチウムイオン電池では、セパレータは、典型的には厚さが約 20 μm ~ 約 40 μm である。これらの厚さで電極上に堆積させると、複合セパレータは、揮発性担体の除去中にひび割れする傾向を示す。一般に、ひび割れは、複合体のポリマー含量を増加させることによって減少させることができる；しかし、ポリマー含量が増加するに伴って、多孔質、そこでイオン伝導度が低下する。このイオン伝導度の消失は、電池でのこのセパレータの使用を不可能にさせる。好適な厚さのセパレータは、複数回のコーティングおよび乾燥工程を使用して得ることができる；しかし、複数回のコーティングアプローチを用いた場合に、余り深刻ではないが、複数回の加工工程はコストを増大させてこの方法に変動性を持ち込み、さらに厚さの限界もある。

20

【 0 0 1 1 】

セパレータは、さらに電解質に不溶性でなければならず、電気化学電池内の他の成分による、および電気化学電池内で生成される反応生成物による腐食に抵抗できなければならない。

30

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

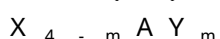
そこで本発明の目的は、固体複合層を製造するための方法であって、前記方法は、以下の工程：

( i ) 下記：

- 少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む少なくとも 1 種の機能性フルオロポリマー [ ポリマー ( F ) ]、

40

- 式 ( I )：



( 式中、X は、任意選択により 1 つ以上の官能基を含む炭化水素基であり、m は、1 ~ 4 の整数であり、A は、Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、Y は、アルコキシ基、アシルオキシ基およびヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解基である ) の少なくとも 1 種の金属化合物 [ 化合物 ( M ) ]、および

- 少なくとも 1 つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー ( F ) および前記フィラー ( I ) の総重量に対して 50 重量 % ~ 95 重量 % の量の無機フィラー材料 [ フィラー ( I ) ]

を含む混合物を提供する工程；

50

( i i ) ポリマー ( F ) の前記ヒドロキシル基の少なくとも一部を化合物 ( M ) の前記加水分解基 Y の少なくとも一部と、式 - Y<sub>m-1</sub> - A X<sub>4-m</sub> ( 式中、m、Y、A および X は、上で定義した意味と同じ意味を有する ) のペンダント基を含む少なくとも 1 種のグラフト化フルオロポリマー [ ポリマー ( F g ) ] を含むフルオロポリマー組成物を提供するように反応させる工程 ; および

( i i i ) 固体複合層を得られるように工程 ( i i ) で得られたフルオロポリマー組成物を加工する工程

を含む方法である。

【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、本発明の方法によって、固体複合層が典型的なポリマー加工技術を通して容易に得られ、前記複合層は増大した量のフィラー ( I ) を含有するので、そこでセラミック様材料の有利な特性を有するが、他方それでも固体複合層の作動中に遭遇する過酷な条件に抵抗できるように、良好な機械的特性、電気化学電池内のセパレータとして使用するために固体複合層を好適にさせる凝集および溶媒抵抗を維持することが見いだされている。

10

【 0 0 1 4 】

上述の方法によって得られた固体複合層は、本発明のまた別の態様である ; 前記固体複合層は、有利にも電気化学デバイス内のセパレータとして使用することができ、さらに標準電解質に対する改良された耐薬品性を提供する。

【 0 0 1 5 】

さらに、上で定義した固体複合層を含む、および本発明のまた別の態様である電気化学電池は、顕著な放電能力値を備えている。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

用語「固体複合層」は、本明細書では大気圧下の 2 0 で固体状態にある複合層を意味することが意図されている。

【 0 0 1 7 】

本発明の固体複合層は、有利にも液体媒体を全く含んでいない。

【 0 0 1 8 】

用語「液体媒体」は、本明細書では大気圧下の 2 0 で液体状態にある 1 種以上の物質を含む媒体を意味することが意図されている。

30

【 0 0 1 9 】

用語「フルオロポリマー」は、本明細書では少なくとも 1 種のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーを意味することが意図されている。

【 0 0 2 0 】

本発明の官能性フルオロポリマー [ ポリマー ( F ) ] は、少なくとも 1 種のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位および少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む少なくとも 1 種のコモノマー [ コモノマー ( M A ) ] に由来する繰り返し単位を含んでいる。

【 0 0 2 1 】

用語「少なくとも 1 種のフッ素化モノマー」は、ポリマー ( F ) が 1 種または 2 種以上のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてよいことを意味すると理解されている。本明細書の残りの部分において、表現「フッ素化モノマー」は、本発明の目的のためには複数形および単数形の両方において、すなわちそれらが、上で定義した 1 種または 2 種以上のフッ素化モノマーの両方を意味すると理解されている。

40

【 0 0 2 2 】

用語「少なくとも 1 種のコモノマー ( M A ) 」は、ポリマー ( F ) が、上で定義した 1 種または 2 種以上のコモノマー ( M A ) に由来する繰り返し単位を含んでいてよいことを意味すると理解されている。本明細書の残りの部分において、表現「コモノマー ( M A ) 」は、本発明の目的のためには複数形および単数形の両方において、すなわちそれらが、上で定義した 1 種または 2 種以上のコモノマー ( M A ) の両方を意味すると理解されてい

50

る。

【 0 0 2 3 】

ポリマー（F）のコモノマー（MA）は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含むフッ素化モノマーおよび少なくとも1つのヒドロキシル基を含む水素化モノマーからなる群から選択されてよい。

【 0 0 2 4 】

用語「フッ素化モノマー」は、本明細書では少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することが意図されている。

【 0 0 2 5 】

用語「水素化モノマー」とは、本明細書では少なくとも1個の水素原子を含むがフッ素原子を全く含んでいないエチレン性不飽和モノマーを意味することが意図されている。

10

【 0 0 2 6 】

ポリマー（F）は、好ましくは少なくとも0.01モル％、より好ましくは少なくとも0.05モル％、いっそうより好ましくは少なくとも0.1モル％の上で定義した少なくとも1種のコモノマー（MA）に由来する繰り返し単位を含む。

【 0 0 2 7 】

ポリマー（F）は、好ましくは20モル％以下、より好ましくは15モル％以下、いっそうより好ましくは10モル％以下、最も好ましくは3モル％以下の上で定義した少なくとも1種のコモノマー（MA）に由来する繰り返し単位を含む。

20

【 0 0 2 8 】

ポリマー（F）中のコモノマー（MA）繰り返し単位の平均モル百分率の測定は、任意の好適な方法によって実施することができる。例えば、アクリル酸含有量の測定によく適している酸塩基滴定法、側鎖に脂肪族水素を含むコモノマー（MA）の定量に適切であるNMR法、ポリマー（F）製造中の全供給コモノマー（MA）および未反応の残存コモノマー（MA）に基づく重量平衡法を特に挙げることができる。

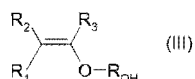
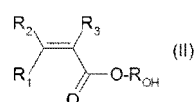
【 0 0 2 9 】

コモノマー（MA）は、典型的には少なくとも1つのヒドロキシル基を含む水素化モノマーからなる群から選択される。

【 0 0 3 0 】

コモノマー（MA）は、好ましくは式（II）の（メタ）アクリルモノマーまたは式（III）のビニルエーテルモノマー：

30



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  のそれぞれは、互いに等しいかまたは異なり、独立して水素原子または  $C_1 \sim C_3$  炭化水素基であり、 $R_{OH}$  は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む  $C_1 \sim C_5$  炭化水素部分である）からなる群から選択される。

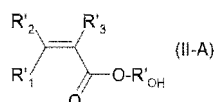
40

【 0 0 3 1 】

コモノマー（MA）は、より好ましくは上で定義した式（II）に適合する。

【 0 0 3 2 】

コモノマー（MA）は、いっそうより好ましくは式（II-A）：



50

(式中、 $R'_{1}$ 、 $R'_{2}$  および  $R'_{3}$  は、水素原子であり、 $R'_{OH}$  は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む  $C_1 \sim C_5$  炭化水素部分である) に適合する。

【0033】

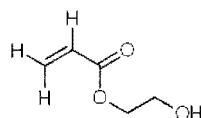
モノマー (MA) の非限定的な例には、特に、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル (メタ) アクリレートが含まれる。

【0034】

モノマー (MA) は、最も好ましくは、以下：

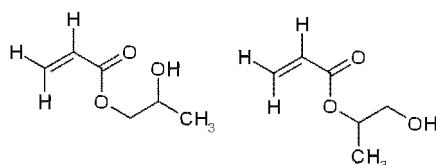
- 式：

10



のヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、

- 式：



20

のいずれかの 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート (HPA)、

- およびそれらの混合物  
から選択される。

【0035】

ポリマー (F) は、非晶質であっても半結晶性であってもよい。

【0036】

用語「非晶質」は、本明細書では ASTM D3418 - 08 に従って測定して 5 J / g 未満、好ましくは 3 J / g 未満、より好ましくは 2 J / g 未満の融解熱を有するポリマー (F) を意味することが意図されている。

30

【0037】

用語「半結晶性」は、本明細書では ASTM D3418 - 08 に従って測定して 10 ~ 90 J / g、好ましくは 30 ~ 60 J / g、より好ましくは 35 ~ 55 J / g の融解熱を有するポリマー (F) を意味することが意図されている。

【0038】

ポリマー (F) は、好ましくは半結晶性である。

【0039】

好適なフッ化モノマーの非限定的な例には、特に、以下：

40

- テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンなどの  $C_3 \sim C_8$  パーフルオロオレフィン；
- フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンなどの  $C_2 \sim C_8$  水素化フルオロオレフィン；
- 式  $CH_2 = CH - R_{f0}$  (式中、 $R_{f0}$  は、 $C_1 \sim C_6$  パーフルオロアルキルである) に適合するパーフルオロアルキルエチレン；
- クロロトリフルオロエチレンのようなクロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード -  $C_2 \sim C_6$  のフルオロオレフィン；
- 式  $CF_2 = CFOR_{f1}$  (式中、 $R_{f1}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ - もしくはパーフルオロアルキル、例えば  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  である) に適合する (パー) フルオロ

50

アルキルビニルエーテル；

-  $\text{CF}_2 = \text{CFOX}_0$  (パー)フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル (式中、 $X_0$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、または  $C_1 \sim C_{12}$  オキシアルキル、またはパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピルのような 1 つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_{12}$  (パー)フルオロオキシアルキルである)；

- 式  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OR}_{f2}$  (式中、 $R_{f2}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ - もしくはパーフルオロアルキル、例えば  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$  または、 $-\text{C}_2\text{F}_5 - \text{O} - \text{CF}_3$  のような 1 つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_6$  (パー)フルオロオキシアルキルである) に適合する (パー)フルオロアルキルビニルエーテル；

- 式  $\text{CF}_2 = \text{CFOY}_0$  (式中、 $Y_0$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルもしくは (パー)フルオロアルキル、または  $C_1 \sim C_{12}$  オキシアルキル、または 1 つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_{12}$  (パー)フルオロオキシアルキルであり、 $Y_0$  は、その酸、酸ハロゲン化物もしくは塩の形態にあるカルボン酸もしくはスルホン酸基を含む) に適合する官能性 (パー)フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル；

- フルオロジオキソール、特にパーフルオロジオキソールが含まれる。

#### 【0040】

好適な水素化モノマーの非限定的な例には、特に、エチレンやプロピレンなどの非フッ素化モノマー、酢酸ビニルなどのビニルモノマー、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどのアクリルモノマーならびにスチレンや p-メチルスチレンなどのスチレンモノマーが含まれる。

#### 【0041】

ポリマー (F) は、好ましくは 25 モル % 超、好ましくは 30 モル % 超、より好ましくは 40 モル % 超の少なくとも 1 種のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいる。

#### 【0042】

ポリマー (F) は、好ましくは 1 モル % 超、好ましくは 5 モル % 超、より好ましくは 10 モル % 超のコモノマー (MA) とは異なる少なくとも 1 種の水素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいる。

#### 【0043】

フッ素化モノマーは、1 個以上の他のハロゲン原子 (Cl、Br、I) をさらに含むことができる。フッ素化モノマーが水素原子を含まない場合、フッ素化モノマーはパー (ハロ)フルオロモノマーと称される。フッ素化モノマーが少なくとも 1 個の水素原子を含む場合、フッ素化モノマーは、水素含有フッ素化モノマーと称される。

#### 【0044】

フッ素化モノマーが、水素含有フッ素化モノマー、例えばフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニルなどである場合、本発明の水素含有フルオロポリマーは、上で定義した少なくとも 1 種のコモノマー (MA) に由来する繰り返し単位に加えて、前記水素含有フッ素化モノマーのみに由来する繰り返し単位を含むポリマーであってよい、または上で定義した少なくとも 1 種のコモノマー (MA) に由来する繰り返し単位、前記水素含有フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位および少なくとも 1 種の他のモノマーに由来する繰り返し単位を含むコポリマーのいずれであってもよい。

#### 【0045】

フッ素化モノマーが、パー (ハロ)フルオロモノマー、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどである場合、本発明の水素含有フルオロポリマーは、上で定義した少なくとも 1 種のコモノマー (MA) に由来する繰り返し単位、前記パー (ハロ)フルオロモノマーに由来する繰り返し単位および前記コモノマー (MA) とは異なる少なくとも 1 種の他の水素化モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、ビニルエーテル、アクリルモノマーなどに由来する繰り返し単位を含むポリマーである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

好ましいポリマー ( F ) は、フッ素化モノマーがフッ化ビニリデン ( V D F )、テトラフルオロエチレン ( T F E ) およびクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) からなる群から選択されるポリマー ( F ) である。

## 【 0 0 4 7 】

ポリマー ( F ) は、より好ましくは、

- 上で定義した少なくとも 1 種のコモノマー ( M A )、テトラフルオロエチレン ( T F E ) およびクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) から選択される少なくとも 1 種のパー ( ハロ ) フルオロモノマーに由来する繰り返し単位、ならびにエチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選択される少なくとも 1 種の水素含有コモノマーに由来する繰り返し単位を含み、任意選択により、典型的には、T F E および / または C T F E ならびに前記水素化モノマーの総量に基づいて 0 . 0 1 モル % ~ 3 0 モル % の量で 1 種以上の追加のコモノマーを含むポリマー ( F - 1 ) ; および

- 上で定義した少なくとも 1 種のコモノマー ( M A ) に由来する繰り返し単位、フッ化ビニリデン ( V D F ) に由来する繰り返し単位、および任意選択により、V D F とは異なる 1 つまたは複数のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマー ( F - 2 ) からなる群から選択される。

## 【 0 0 4 8 】

上で定義したポリマー ( F - 1 ) では、パー ( ハロ ) フルオロモノマー / 水素化コモノマーのモル比は、典型的には、3 0 : 7 0 ~ 7 0 : 3 0 である。上で定義したポリマー ( F - 1 ) では、水素化モノマーは、好ましくは、エチレンを任意選択により他の水素化コモノマーと組み合わせて含む。

## 【 0 0 4 9 】

パー ( ハロ ) フルオロモノマーが主としてクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) であるポリマー ( F - 1 ) は、本明細書の下記では E C T F E コポリマーであると同定される ; パー ( ハロ ) フルオロモノマーが主としてテトラフルオロエチレン ( T F E ) であるポリマー ( F - 1 ) は、本明細書の下記では E T F E コポリマーであると同定される。

## 【 0 0 5 0 】

E C T F E および E T F E コポリマー ( F - 1 ) は、好ましくは :

( a ) 3 5 モル % ~ 6 5 モル %、好ましくは 4 5 モル % ~ 5 5 モル %、より好ましくは 4 8 モル % ~ 5 2 モル % のエチレン ( E ) ;  
 ( b ) 6 5 モル % ~ 3 5 モル %、好ましくは 5 5 モル % ~ 4 5 モル %、より好ましくは 5 2 モル % ~ 4 8 モル % の、クロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) およびテトラフルオロエチレン ( T F E ) またはこれらの混合物のうちの少なくとも 1 つ ;  
 ( c ) 0 . 0 1 モル % ~ 2 0 モル %、好ましくは 0 . 0 5 モル % ~ 1 8 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % の上で定義した式 ( I I ) の少なくとも 1 種の ( メタ ) アクリルモノマーを含む。

## 【 0 0 5 1 】

ポリマー ( F - 1 ) の中では、E C T F E ポリマーが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

ポリマー ( F - 2 ) は、好ましくは :

( a ' ) 少なくとも 6 0 モル %、好ましくは少なくとも 7 5 モル %、より好ましくは少なくとも 8 5 モル % のフッ化ビニリデン ( V D F ) ;  
 ( b ' ) 任意選択により、0 . 1 モル % ~ 1 5 モル %、好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 2 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % のフッ化ビニル ( V F <sub>1</sub> )、クロロトリフルオロエチレン ( C T F E )、ヘキサフルオロプロペン ( H F P )、テトラフルオロエチレン ( T F E )、トリフルオロエチレン ( T r F E )、パーフルオロメチルビニルエーテル ( P M V E ) およびそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー ; および  
 ( c ' ) 0 . 0 1 モル % ~ 2 0 モル %、好ましくは 0 . 0 5 モル % ~ 1 8 モル %、より好

ましくは 0.1 モル % ~ 10 モル % の上で定義した式 (I I) の少なくとも 1 種の (メタ) アクリルモノマーを含む。

【0053】

ポリマー (F) は、いっそうより好ましくは上で定義したポリマー (F - 2) から選択される。

【0054】

式  $X_{4-m}AY_m$  (I) の金属化合物は、1 つ以上の官能基を X 基上と Y 基上のいずれかで、好ましくは少なくとも 1 つの X 基上で含むことができる。

【0055】

上で定義した式 (I) の金属化合物が少なくとも 1 つの官能基を含む場合、この金属化合物は官能性金属化合物と称される；X 基と Y 基のいずれも官能基を含まない場合、上で定義した式 (I) の金属化合物は非官能性金属化合物と称される。

【0056】

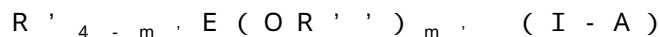
本発明の方法および本発明のハイブリッド複合体の製造では、1 種以上の官能性金属化合物と 1 種以上の非官能性金属化合物の混合物を使用することができる。さもなければ、官能性金属化合物または非官能性金属化合物を別個に使用することができる。

【0057】

官能性金属化合物は、有利にも、ハイブリッド複合体の化学的性質および特性を天然ポリマー (F) および天然無機相に対してさらに修飾できるような官能基を有するハイブリッド複合体を提供することができる。

【0058】

化合物 (M) は、好ましくは式 (I - A) :



(式中、 $m'$  は、1 ~ 4、および特定の実施形態によると 1 ~ 3 の整数であり、E は、Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 $R'$  および  $R''$  は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、任意選択により 1 つ以上の官能基を含む  $C_1 - C_{18}$  炭化水素基から独立して選択される)

に適合する。

【0059】

官能基の非限定的な例としては、エポキシ基、カルボン酸基 (その酸、エステル、アミド、無水物、塩もしくはハライドの形態)、スルホン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、ヒドロキシル基、リン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、チオール基、アミン基、第 4 級アンモニウム基、エチレン性不飽和基 (ビニル基など)、シアノ基、尿素基、有機シラン基、芳香族基を挙げることができる。

【0060】

親水性またはイオン伝導性に関する機能的挙動を示すことができるフルオロポリマーハイブリッド有機/無機複合体を製造することを目的とすると、式 (I) の金属化合物の官能基は、好ましくは、特にカルボン酸基 (その酸、エステル、アミド、無水物、塩もしくはハライドの形態)、スルホン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、ヒドロキシル基、リン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、アミン基および第 4 級アンモニウム基から選択される；最も好ましいのは、カルボン酸基 (その酸、エステル、アミド、無水物、塩もしくはハライドの形態) およびスルホン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態) である。

【0061】

化合物 (M) が官能性金属化合物である場合、化合物 (M) は、より好ましくは式 (I - B) :



(式中、 $m^*$  は、2 ~ 3 の整数であり、 $E^*$  は、Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 $R^A$  は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、1 つ以上

10

20

30

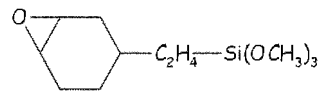
40

50

の官能基を含む  $C_1 \sim C_{12}$  炭化水素基である； $R^B$  は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、 $C_1 \sim C_5$  直鎖もしくは分岐鎖アルキルラジカルであり、好ましくは  $R^B$  は、メチルもしくはエチルである）に適合する。

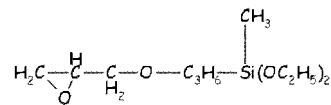
【0062】

官能性金属化合物の例は、特に、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、式  $CH_2=CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$  のビニルトリスメトキシエトキシシラン、式：

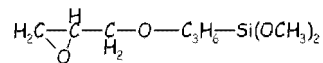


10

の 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン )、式：

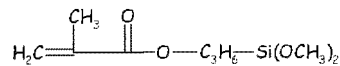


のグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、式：

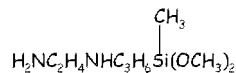


20

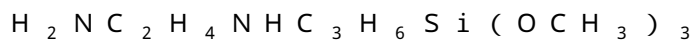
のグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、式：



のメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、式：



のアミノエチルアミンプロピルメチルジメトキシシラン、式：

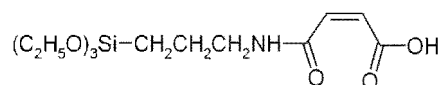


30

のアミノエチルアミンプロピルトリメトキシシラン、

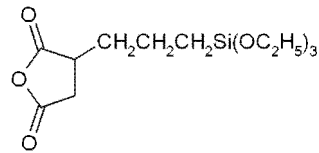
3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロイソブチルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $n$  - ( 3 - アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、( 3 - アクリロキシプロピル ) ジメチルメトキシシラン、( 3 - アクリロキシプロピル ) メチルジクロロシラン、( 3 - アクリロキシプロピル ) メチルジメトキシシラン、3 - (  $n$  - アリルアミノ ) プロピルトリメトキシシラン、2 - ( 4 - クロロスルホンルフェニル ) エチルトリメトキシシラン、2 - ( 4 - クロロスルホンルフェニル ) エチルトリクロロシラン、カルボキシエチルシラントリオールおよびそのナトリウム塩、式：

40



のトリエトキシシリルプロピルマレイン酸、

式  $HO-SO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OH)_3$  の 3 - ( トリヒドロキシシリル ) - 1 - プロパン - スルホン酸、 $N$  - ( トリメトキシシリルプロピル ) エチレン - ジアミン三酢酸およびそのナトリウム塩、式：



の 3 - (トリエトキシシリル) プロピルコハク酸無水物、

式  $\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{O})\text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  のアセトアミドプロピルトリメトキシシラン、式  $\text{Ti}(\text{A})_x(\text{OR})_y$  (式中、A はアミン置換アルコキシ基、例えば  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  であり、R はアルキル基であり、x および y は、 $x + y = 4$  であるような整数である) のアルカノールアミンチタネートである。

10

#### 【0063】

非官能性金属化合物の例は、特に、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ - n - プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、テトラ - イソブチルチタネート、テトラ - tert - ブチルチタネート、テトラ - n - ペンチルチタネート、テトラ - n - ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネート、テトラ - n - ラウリルチタネート、テトラエチルジルコネート、テトラ - n - プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ - n - ブチルジルコネート、テトラ - sec - ブチルジルコネート、テトラ - tert - ブチルジルコネート、テトラ - n - ペンチルジルコネート、テトラ - tert - ペンチル

20

#### 【0064】

本発明の方法の工程 (i) では、化合物 (M) は、典型的には、ポリマー (F)、フィラー (I) および化合物 (M) の総重量に対して、0.1 重量% ~ 95 重量%、好ましくは 1 重量% ~ 75 重量%、より好ましくは 5 重量% ~ 55 重量% の量で混合物中に存在する。

#### 【0065】

少なくとも 1 種のポリマー (F) のヒドロキシル基を少なくとも 1 種の化合物 (M) の加水分解基 Y と反応させるためには数種の技術を使用できる。

30

#### 【0066】

本発明の方法の第 1 実施形態によると、ポリマー (F) および化合物 (M) は、ポリマー (F) の融点に応じて、典型的には 100 ~ 300、好ましくは 150 ~ 250 に含まれる温度の溶融相内で反応させられる。

#### 【0067】

ポリマー (F) および化合物 (M) が溶融相中で反応させられる場合、本発明の方法の工程 (i) の混合物は、好ましくは有機溶媒 (S) を全く含んでいない。

#### 【0068】

この目的のために、有利にも溶融配合機、例えば押出機、溶融ニーダまたは他のデバイスを使用できる。

40

#### 【0069】

本発明の方法の第 2 実施形態によると、ポリマー (F) および化合物 (M) は、典型的には 20 ~ 100 に含まれる温度で液相中で反応させられる。20 ~ 90、好ましくは 20 ~ 50 の温度が好ましい。

#### 【0070】

ポリマー (F) および化合物 (M) が液相中で反応させられる場合、本発明の方法の工程 (i) の混合物は、好ましくは少なくとも 1 種の有機溶媒を含む。

#### 【0071】

好適な有機溶媒 (S) の非限定的な例には、特に、以下：

50

- 脂肪族、脂環式もしくは芳香族エーテルオキシド、より詳しくは、ジエチルオキシド、ジプロピルオキシド、ジイソプロピルオキシド、ジブチルオキシド、メチルテルチオブチルエーテル (methyl tertio butylether)、ジペンチルオキシド、ジイソペンチルオキシド、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルベンジルオキシド；ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)、
  - グリコールエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、
  - グリコールエーテルエステル、例えばエチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、
  - アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ジアセトンアルコール、
  - ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、および
  - 直鎖もしくは環状エステル、例えばイソプロピルアセテート、n - ブチルアセテート、メチルアセトアセテート、ジメチルフタレート、g - ブチロラクトン、
  - 直鎖もしくは環状アミド、例えば、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドおよび N - メチル - 2 - ピロリドン
- が含まれる。

10

20

30

40

50

#### 【0072】

少なくとも1種のポリマー (F) のヒドロキシル基の少なくとも一部は少なくとも1種の化合物 (M) の加水分解基 Y の少なくとも一部と、下記：

- 式 -  $Y_{m-1}AX_{4-m}$  (式中、m、Y、A および X は、上で定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基を含む少なくとも1種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (Fg)]、
  - 任意選択により、残存量の少なくとも1種の化合物 (M)、
  - 少なくとも1つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー (F) および前記フィラー (I) の総重量に対して50重量% ~ 95重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー (I)]、および
  - 任意選択により、少なくとも1種の有機溶媒 (S)
- を含むフルオロポリマー組成物を提供するように反応させられると理解されている。

#### 【0073】

ポリマー (F) および化合物 (M) は、好ましくは液相中で1種以上のまた別の有機溶媒 (S) の存在下において反応させられる。

#### 【0074】

ポリマー (F) および化合物 (M) は、より好ましくは液相中でケトンから選択される1種以上の有機溶媒 (S) の存在下において反応させられる。

#### 【0075】

ポリマー (F) および化合物 (M) は、いっそうより好ましくは液相中でアセトンの存在下において反応させられる。

#### 【0076】

化合物 (M) およびポリマー (Fg) の式 -  $Y_{m-1}AX_{4-m}$  (式中、m、Y、A および X は、上で定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基は、典型的には本発明の方法の工程 (ii) において無機ドメインを含むフルオロポリマーハイブリッド有機/無機複合体を提供するために、加水分解および/または重縮合によって少なくとも部分的に反応させられる。

## 【0077】

加水分解および/または重縮合中には、化合物(M)の加水分解基Yは、ポリマー(Fg)の式 $-Y_{m-1}AX_{4-m}$ のペンダント基と、ポリマー(F)の鎖からなるポリマードメインおよび化合物(M)に由来する残基からなる無機ドメインを含むフルオロポリマーハイブリッド有機/無機複合体を生成するように反応させられると理解されている。

## 【0078】

フィラー(I)の選択は、特別には限定されない。

## 【0079】

フィラー(I)は、典型的には粒子の形態で供給される。

## 【0080】

フィラー(I)粒子は、一般に、平均粒径が $0.001\mu m \sim 1,000\mu m$ 、好ましくは $0.01\mu m \sim 800\mu m$ 、より好ましくは $0.03\mu m \sim 500\mu m$ である。

## 【0081】

工程(i)の混合物中または工程(ii)のフルオロポリマー組成物物中いずれかのフィラー(I)の量は、ポリマー(F)およびフィラー(I)の総重量に対して、好ましくは60重量%~90重量%、より好ましくは65重量%~85重量%である。

## 【0082】

本発明の方法において使用するために特に好適なフィラー(I)としては、混合酸化物を含む無機酸化物、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属硫化物などを挙げることができる。

## 【0083】

本発明のこの実施形態の状況で特に良好な結果が得られる化合物の種類は、特に、ケイ酸塩、ケイ酸アルミニウムおよびケイ酸マグネシウムであり、いずれも任意選択によりナトリウム、カリウム、鉄またはリチウムなどの追加の金属を含有する。

## 【0084】

これらのケイ酸塩、全てが任意選択によりナトリウム、カリウム、鉄またはリチウムなどの追加の金属を含有するケイ酸アルミニウムおよびケイ酸マグネシウムは、特に、おそらく天然起源のス멕タイト粘土、例えば特にモンモリロナイト、ソーコナイト、パーミキュライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイトであってよい。またはその代りに、ケイ酸塩、全てが任意選択によりナトリウム、カリウム、鉄またはリチウムなどの追加の金属を含有するケイ酸アルミニウムおよびケイ酸マグネシウムは、特にフルオロヘクトライト、ヘクトライト、ラボナイトのような合成粘土の中から選択することができる。

## 【0085】

フィラー(I)は、さらにイオン伝導性無機フィラー材料から選択されてもよい。

## 【0086】

用語「イオン伝導性」は、本明細書では電解質イオンがその中を通して流れるのを許容する材料を意味することが意図されている。

## 【0087】

好適なイオン伝導性無機フィラー材料の非限定的な例には、特に、リチウムセラミック、例えば $LiTaO_3-SrTiO_3$ 、 $LiTi_2(PO_4)_3-Li_2O$ および $Li_4SiO_4-Li_3PO_4$ が含まれる。

## 【0088】

さらに、本発明の方法では、それらの表面上に化合物(M)との反応性基を有するフィラー(I)も使用できる。

## 【0089】

表面反応性基の中では、特にヒドロキシル基が挙げられる。

## 【0090】

この理論に束縛されるわけではないが、本出願人は、化合物(M)の加水分解基Yの少なくとも一部とフィラー(I)の前記表面反応性基の少なくとも一部との反応は、化合物(M)の加水分解基Yの少なくとも一部とポリマー(F)のヒドロキシル基の少なくとも一部との反応と同時に発生することができるので、その後続く加水分解/重縮合におい

10

20

30

40

50

て、ポリマー（F）とフィラー（I）との間の化学結合は化合物（M）に由来する無機ドメインを介して同様に達成されると考える。

【0091】

フィラー（I）は、好ましくは無機酸化物から選択される。

【0092】

好適な無機酸化物の非限定的な例には、特に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれる。

【0093】

加水分解および／または重縮合は、ポリマー（F）のヒドロキシル基と化合物（M）の加水分解基 Y との反応と同時に実施できる、または前記反応が発生した時点にすぐに実施できる。

【0094】

さらに、加水分解および／または重縮合は、ポリマー（F）のヒドロキシル基の少なくとも一部と化合物（M）の加水分解基 Y の少なくとも一部を反応させる工程（ii）中に開始されてよいが、前記反応は本発明の方法の工程（iii）中も継続されてよいと理解されている。

【0095】

加水分解および／または重縮合後、化合物（M）に由来する無機ドメイン残留物は、工程（ii）のフルオロポリマー組成物中および／または工程（iii）の複合層中のいずれかに、ポリマー（F）、フィラー（I）および化合物（M）に由来する前記無機ドメイン残留物の総重量に対して、典型的には 0.1 重量％～95 重量％、好ましくは 1 重量％～75 重量％、より好ましくは 5 重量％～55 重量％の量で存在する。

【0096】

特に化合物（M）（式中、A は Si である）については、少なくとも部分的加水分解および／または重縮合反応に由来する前記無機ドメイン残留物は、 $\text{SiO}_2$  によって表されると理解されている。

【0097】

当業者には理解されるように、加水分解／重縮合反応は、通常、化合物（M）の性質に応じて、特に水またはアルコールであってよい低分子量副生成物を生成する。

【0098】

本発明の方法の工程（iii）では、フルオロポリマー組成物は、典型的には：

- フィルムを製造する工程、および
- 任意選択により、固体複合層を得られるように、そのようにして得られたフィルムを後処理する工程によって加工される。

【0099】

フィルムは、当分野において一般に公知の技術を使用して製造される。

【0100】

フルオロポリマー組成物が少なくとも 1 種の有機溶媒（S）を含む液体組成物である場合、フルオロポリマー組成物は、典型的には基板上にフィルムをコーティングして乾燥させる工程によって加工される。

【0101】

フルオロポリマー組成物は、通常は、キャストイング、ドクターブレードコーティング、メータリングロッド（もしくはマイヤーロッド）コーティング、スロットダイコーティング、ナイフオーバーロールコーティングまたは「ギャップ」コーティングなどによって加工される。

【0102】

基板の選択は特別には限定されないが、フィルムは、単一組立体として直接的に製造できる、またはそれから前記フィルムを剥離して個別化できるまた別の支持体表面上へのコーティングによって製造できると理解されている。

【0103】

10

20

30

40

50

そのようにして得られたフィルムは、次に本発明による固体複合層を得られるように硬化させる工程によって後処理されてよい。

【0104】

乾燥させる工程は、調整雰囲気下で、例えば不活性ガス中で、典型的には、特に湿気を除いて（水蒸気含有量0.001%v/v未満）実施できる、または真空中で実施できる。

【0105】

乾燥させる工程は、室温（約25℃）または25℃を超える温度で実施することができ、一般には後者の条件が好ましい。乾燥温度は、1種以上の有機溶媒（S）の蒸発による除去を達成するように選択される。

10

【0106】

硬化させる工程は、行う場合は、典型的には100℃～250℃、好ましくは120℃～200℃に含まれる温度で行われる。

【0107】

乾燥、および任意選択により硬化条件下では、化合物（M）の性質に応じて、特に水もしくはアルコールの可能性のある加水分解および/または重縮合反応によって生成される低分子量副生成物は、フィルムから少なくとも部分的に除去されるが、これは場合によりさらに熱および副生成物除去、追加の加水分解および/または重縮合の結合作用によって促進されると理解されている。

20

【0108】

フルオロポリマー組成物が別の有機溶媒（S）を全く含んでいない固体組成物である場合、フルオロポリマー組成物は、典型的には溶融加工技術によって加工される。

【0109】

フルオロポリマー組成物は、通常はペレットを提供するために切断されるストランドを生成するために、一般に100℃～300℃、好ましくは100℃～250℃に含まれる温度でのダイを通しての押出によって加工される。

【0110】

二軸スクリュウ押出機は、固体組成物の溶融配合を達成するための好ましい装置である。

30

【0111】

フィルムは次に、そのようにして得られたペレットを従来のフィルム押出技術で加工することによって製造することができる。

【0112】

そのようにして得られたフィルムは、次に本発明による固体複合層を得られるように硬化させる工程によって後処理されてよい。

【0113】

硬化させる工程は、典型的には100℃～250℃、好ましくは120℃～200℃に含まれる温度で行われる。

【0114】

硬化条件下では、化合物（M）の性質に応じて、特に水もしくはアルコールであってよい、加水分解および/または重縮合反応によって生成される低分子量副生成物は、フィルムから少なくとも部分的に除去されるが、これはさらに場合により加熱および副生成物除去、追加の加水分解および/または重縮合の結合作用によって促進されると理解されている。

40

【0115】

本発明の方法の1つの実施形態によると、工程（iii）では、フルオロポリマー組成物は：

- フィルムを製造する工程、および
- そのようにして得られたフィルムを、固体複合層を得られるように、水性媒体の存在下で加水分解および/または重縮合によって後処理し、その後に乾燥させ、および任意選

50

択により硬化させる工程によって加工される。

【0116】

乾燥、および任意選択により硬化条件下では、化合物(M)の性質に応じて、特に水もしくはアルコールであってよい、加水分解および/または重縮合反応によって生成される低分子量副生成物は、フィルムから少なくとも部分的に除去されるが、これは場合によりさらに熱および副生成物除去、追加の加水分解および/または重縮合の結合作用によって促進されると理解されている。

【0117】

用語「水性媒体」は、本明細書では大気圧下の20で液体状態にある水を含む液体媒体を意味することが意図されている。

10

【0118】

加水分解および/または重縮合は、通常は室温または加熱時には100未満の温度で行われる。温度は、水性媒体の沸点および/または安定性を考慮して選択される。20~90、好ましくは20~50の温度が好ましい。

【0119】

水性媒体は少なくとも1種の酸触媒を含んでいてよい。

【0120】

酸触媒の選択は特別には限定されない。酸触媒は典型的には有機酸および無機酸からなる群から選択される。

20

【0121】

水性媒体は、典型的には0.5重量%~10重量%、好ましくは1重量%~5重量%の少なくとも1種の酸触媒を含んでいる。

【0122】

酸触媒は、好ましくは有機酸からなる群から選択される。

【0123】

極めて良好な結果は、ギ酸を用いて得られている。

【0124】

水性媒体は、有利には、1種以上の有機溶媒(S)をさらに含んでいてもよい。

【0125】

水性媒体は、好ましくは水および少なくとも1種の酸触媒からなる。

30

【0126】

本発明の方法の好ましい実施形態によると、工程(iii)では、フルオロポリマー組成物は：

- フィルムを基板上にコーティングして乾燥させる工程、および
- そのようにして得られたフィルムを、固体複合層を得られるように、水性媒体の存在下で加水分解および/または重縮合によって後処理し、その後に乾燥させ、および任意選択により硬化させる工程によって加工された液体組成物である。

【0127】

さらに、本発明のまた別の目的は、

- 式  $-Y_m-X_4-m$  (式中、m、Y、AおよびXは、上で定義した意味と同じ意味を有する) のペンダント基を含む少なくとも1種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー(Fg)]、
- 任意選択により、少なくとも1種の化合物(M)、および
- 少なくとも1つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー(Fg)および前記フィラー(I)の総重量に対して、50重量%~95重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー(I)]

を含む、好ましくはそれらからなる固体複合層である。

【0128】

本発明による固体複合層は、好ましくは有機溶媒(S)を全く含んでいない。

【0129】

40

50

本発明の固体複合層は、好ましくは、

- 式 -  $Y_m - A X_4 - m$  (式中、 $m$ 、 $Y$ 、 $A$ および $X$ は、上で定義した意味と同じ意味を有する)のペンダント基を含むグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (Fg)]、
- 任意選択により、少なくとも1種の化合物 (M)、および
- 少なくとも1つの無機フィラー材料であって、前記ポリマー (Fg) および前記フィラー (I) の総重量に対して、50重量% ~ 95重量%の量の無機フィラー材料 [フィラー (I)]

を加水分解および/または重縮合させる工程によって得られる無機ドメインを含むフルオロポリマーハイブリッド有機-無機複合体を含む、より好ましくはそれらからなる。

【0130】

10

固体複合層は、有利にも本発明の方法によって得ることができる。

【0131】

固体複合層中のフィラー (I) の量は、ポリマー (Fg) およびフィラー (I) の総重量に対して、好ましくは60重量% ~ 90重量%、より好ましくは65重量% ~ 85重量%である。

【0132】

さらに、本発明のまた別の目的は、電気化学デバイスに使用するためのセパレータを製造するための本発明による固体複合層の使用である。

【0133】

なおさらに、本発明のまた別の目的は、そのようにして得られたセパレータであり、前記セパレータは、少なくとも1つの本発明による固体複合層を含む。

20

【0134】

本発明のセパレータは、典型的には多孔質セパレータである。

【0135】

本発明の多孔質膜は、一般に、有利には少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%の、および有利には90%以下、好ましくは80%以下の気孔率 ( $\varepsilon$ ) を有する。

【0136】

本発明の多孔質セパレータは、一般に、有利には少なくとも0.01  $\mu$ m、好ましくは少なくとも0.05  $\mu$ m、より好ましくは少なくとも0.1  $\mu$ m、および有利には30  $\mu$ m以下、好ましくは10  $\mu$ m以下の平均孔径 ( $d$ ) を有する。

30

【0137】

本発明のセパレータの厚さは、通常は5  $\mu$ m ~ 50  $\mu$ m、好ましくは20  $\mu$ m ~ 30  $\mu$ mに含まれる。

【0138】

好適な電気化学デバイスの非限定的な例には、特に、二次電池、詳細にはアルカリもしくはアルカリ土類二次電池、例えばリチウムイオン電池、およびキャパシタ、特にリチウムイオンキャパシタが含まれる。

【0139】

参照によって本明細書に組み込まれるいずれかの特許、特許出願および刊行物の開示が、用語が不明確になり得る範囲まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先される。

40

【0140】

以下では本発明について以下の実施例を参照しながらより詳細に説明するが、実施例の目的は単に例証的なものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0141】

原材料

ポリマー (F1) - VDF / HFP / HEA ターポリマー

880 rpmの速度で作動する羽根車を備えた4リットル反応器に、2245 gの脱塩水と0.7 gのMETHOCEL (登録商標) K100 GR懸濁化剤と1 gのHEAとを順次導入した。反応器から排気させた後、窒素で1バールに加圧し、次に4.2 gのt

50

- アミルパーピバレート開始剤イソドデカン溶液（75体積％）を反応器に導入し、その後、反応器を110バールの最終圧力まで52℃へ徐々に加熱した。温度は試験全体を通して55℃で一定に維持した。圧力は、合計810mLまでアクリル酸ヒドロキシエチル（HEA）モノマーの14.4g/L水溶液を供給することによって試験全体を通して110バールで一定に維持した。317分後に、重合作業は、大気圧に達するまで懸濁液から脱気させることによって停止させた。そのようにして得られたポリマーを次に回収し、脱塩水で洗浄し、50℃でオープン乾燥させた（866g）。そのようにして得られたポリマーは、NMRによって測定して、96.7モル％のVDF、2.3モル％のHFPおよび1.0モル％のHEAを含有していた。ポリマーは、ASTM D3418に従って10 / 分の加熱速度で測定して融点が156℃およびASTM D1238に従って測定して（230℃、2.16Kg）メルトフローインデックスが4.1g/10分であった。

#### 【0142】

ポリマー（F2）- VDF / HFP / HEAターポリマー

HEAの初期装填を行わず、55℃の代わりに57℃を使用した以外は、ポリマー（F1）の製造について上述した手順と同一手順に従った。そのようにして得られたポリマーは、NMRによって測定して、96.7モル％のVDE、2.3モル％のHFPおよび1.0モル％のHEAを含有していた。ポリマーは、ASTM D3418に従って10 / 分の加熱速度で測定して融点が155℃およびASTM D1238に従って測定して（230℃、2.16Kg）メルトフローインデックスが8g/10分であった。

#### 【0143】

ポリマー（F3）- VDF / HFP / HEAターポリマー

HEAの初期装填を行わなかった以外は、ポリマー（F1）の製造について上述した手順と同一手順に従った。そのようにして得られたポリマーは、NMRによって測定して、96.7モル％のVDF、2.3モル％のHFPおよび1.0モル％のHEAを含有していた。ポリマーは、ASTM D3418に従って10 / 分の加熱速度で測定して融点が155℃およびASTM D1238に従って測定して（230℃、2.16Kg）メルトフローインデックスが4.2g/10分であった。

#### 【0144】

ポリマー（F4）- VDF / HFP / HEAターポリマー

ポリマーは、NMRによって測定して、96.7モル％のVDF、2.3モル％のHFPおよび1.0モル％のHEAを含有していた。ポリマーは、ASTM D3418に従って10 / 分の加熱速度で測定して融点が153.5℃およびASTM D1238に従って測定して（230℃、21.6Kg）メルトフローインデックスが15g/10分であった。

#### 【0145】

SOLEF（登録商標）21216 VDF / HFPコポリマー

ポリマーは、NMRによって測定して、6モル％のHFPおよび94モル％のVDFを含有していた。ポリマーは、ASTM D3418に従って10 / 分の加熱速度で測定して融点が135℃およびASTM D1238に従って測定して（230℃、2.16Kg）メルトフローインデックスが1.5g/10分であった。

#### 【0146】

引張試験測定

引張測定は、ASTM D638標準手順（V型、つかみ距離25.4mm）に従って実施した。

#### 【実施例】

#### 【0147】

実施例1

磁気PTFEスターバーを含有するガラスバイアル内で、1gのポリマー（F1）粉末またはポリマー（F2）粉末またはポリマー（F3）粉末いずれかをアセトン9g中に溶

解させた；この混合液を室温で10分間にわたり500rpmで攪拌し、その直後にさらに10分間40℃で攪拌した。透明溶液が得られた。次に、0.5～10μmの範囲内で約99%（1～5μmの範囲内でおおよそ80%）の粒径分布を備える5.67gの二酸化ケイ素セラミック粒子（Sigma-Aldrich社製）を、500rpmでの攪拌を継続しながら混合物に加えた。混合物中のPVDF/SiO<sub>2</sub>比は、約43重量%の混合物の全固体含量で15/85（w/w）に維持した。攪拌は、室温で10分間にわたり500rpmで継続した。次に、0.69g（3.3mmol）のTEOSを攪拌溶液に滴下した。シリカ含量は、TEOSからSiO<sub>2</sub>への完全加水分解/重縮合を前提に計算すると、混合物の全固体含量を参照して3%であった。攪拌を室温でさらに10分間にわたり継続した。

10

#### 【0148】

そのようにして得られた混合物は、20mm/秒に設定した電動式フィルムアプリータ（Elcometer 4340）によってキャストイングナイフを用いてキャストイングした。キャストイング用の支持体は、120μmの共積層FEP/PAI/FEPフィルムであった。室温での10分間のアセトン蒸発後、自立フィルムを支持体から剥離した。結果として得られたフィルムは、均質および不透明であった。フィルムの厚さは、おおよそ20～30μmであった。

#### 【0149】

前記フィルムの穿孔円板を1片ずつバイアル中に入れた。TEOSの加水分解/重縮合を促進するために、0.23gのギ酸（85%）および0.5gの脱塩水を乾燥バイアル中のフィルムの円板上に直接加えた。各円板を室温で1時間放置し、その後脱塩水で洗浄した。最後に、TEOSの加水分解/重縮合を完了させて試験片を乾燥させられるように、円板を150℃の換気式オープン内に30分間配置した。

20

#### 【0150】

##### 実施例2

ポリマー（F1）、ポリマー（F2）またはポリマー（F3）の代わりにポリマー（F4）を下記の条件下で使用する以外は、実施例1に詳述した手順と同一手順に従った：

- 0.5～10μmの範囲内で約99%（1～5μmの範囲内でおおよそ80%）の粒径分布を備える1.00gの二酸化ケイ素セラミック粒子（Sigma-Aldrich社製）を加えた；
- 混合物中のPVDF/SiO<sub>2</sub>比は、混合物の約20重量%の全固体含量で50/50（w/w）に維持した；
- 0.215g（1.0mmol）のTEOSを攪拌溶液に滴下した；および
- シリカ含量は、TEOSからSiO<sub>2</sub>への完全加水分解/重縮合を前提に計算すると、混合物の全固体含量を参照して3%であった。

30

#### 【0151】

##### 実施例3

ポリマー（F1）、ポリマー（F2）またはポリマー（F3）の代わりにポリマー（F4）を下記の条件下で使用する以外は、実施例1に詳述した手順と同一手順に従った：

- 0.5～10μmの範囲内で約99%（1～5μmの範囲内でおおよそ80%）の粒径分布を備える2.33gの二酸化ケイ素セラミック粒子（Sigma-Aldrich社製）を加えた；
- 混合物中のPVDF/SiO<sub>2</sub>比は、混合物の約20重量%の全固体含量で30/70（w/w）に維持した；
- 0.360g（1.7mmol）のTEOSを攪拌溶液に滴下した；および
- シリカ含量は、TEOSからSiO<sub>2</sub>への完全加水分解/重縮合を前提に計算すると、混合物の全固体含量を参照して3%であった。

40

#### 【0152】

##### 実施例4

ポリマー（F1）、ポリマー（F2）またはポリマー（F3）の代わりにポリマー（F

50

4) を下記の条件下で使用する以外は、実施例 1 に詳述した手順と同一手順に従った：

- 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲内で約 99% (1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲内でおおよそ 80%) の粒径分布を備える 1.00 g の二酸化ケイ素セラミック粒子 (Sigma-Aldrich 社製) を加えた；
- 混合物中の PVDF /  $\text{SiO}_2$  比は、混合物の約 20 重量% の全固体含量で 50 / 50 (w / w) に維持した；
- 0.767 g (3.7 mmol) の TEOS を攪拌溶液に滴下した；および
- シリカ含量は、TEOS から  $\text{SiO}_2$  への完全加水分解 / 重縮合を前提に計算すると、混合物の全固体含量を参照して 10% であった。そのようにして得られたフィルムは、上述の ASTM D 638 標準方法に従って測定すると、825 MPa の弾性係数を示した。

10

#### 【0153】

##### 比較例 1

混合物に TEOS を添加しないこと以外は、実施例 1 の下に記載した手順と同一手順に従った。

#### 【0154】

##### 比較例 2

ポリマー (F1)、ポリマー (F2) またはポリマー (F3) の代わりに SOLEF (登録商標) 21216 VDF / HFP コポリマーを使用する以外は、実施例 1 に記載した手順と同一手順に従った。

20

#### 【0155】

##### 比較例 3

ポリマー (F1)、ポリマー (F2) またはポリマー (F3) の代わりに SOLEF (登録商標) 21216 VDF / HFP コポリマーを使用する以外は、比較例 1 に記載した手順と同一手順に従った。

#### 【0156】

##### 貯蔵試験

貯蔵試験は、実施例 1 ~ 5 のいずれか一項に従って調製したフィルム円板を、1 : 1 の重量比にある炭酸エチレン (EC) および炭酸ジメチル (DMC) の溶媒混合液中に溶解させた 1 M ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を含有する過剰の電解質溶液中に浸漬し、その後に 4 時間にわたり 80 のオープン内で老化させることによって実施した。試験後、目視による観察を報告した。「不合格」の分類は、円板が試験後に溶解することを意味し、「合格」は試験片が無傷であったことを意味する。貯蔵試験の結果は、下記の表 1 に報告した。

30

#### 【0157】

表 1

|      | 80°C (4時間) |
|------|------------|
| 実施例1 | 合格         |
| 実施例2 | 合格         |
| 実施例3 | 合格         |
| 実施例4 | 合格         |
| 比較例1 | 不合格        |
| 比較例2 | 不合格        |
| 比較例3 | 不合格        |

40

#### 【0158】

そこで、本発明の方法によって、ポリマー (F) および化合物 (M) を前記ポリマー (

50

F)とフィラー(I)の総重量に対して50重量%~95重量%の量の前記フィラー(I)の存在下で反応させることによって調製されたフィルム円板は、全部が貯蔵試験に上首尾で合格し、有利にも特に高温で電解質溶液中に溶解しなかったことが見いだされている。

#### 【0159】

さらに、本発明による固体複合層は、前記ポリマー(F)とフィラー(I)の総重量に対して50重量%~95重量%の量の前記フィラー(I)を含有するにもかかわらず、有利にも優れた機械的特性、特に優れた弾性係数値、および自立フィルムとして有利に使用できる優れた凝集力を示すことも見いだされている。

#### 【0160】

##### 実施例5

実施例1に従ってポリマー(F3)から調製したフィルム円板を使用する充電および放電実験のためにボタン型半電池(CR2032)を使用した。ボタン型半電池は、各々1ppm未満の酸素および水分を含むAr充填グローブボックス内で組立てた。陽電極は、N-メチルピロリドン中のLiFePO<sub>4</sub>(82重量%)、カーボンブラック(10重量%)およびSOLEF(登録商標)5130ポリフッ化ビニリデンバインダ(8重量%)から構築した。陰極材料は、アルミニウム集電体上にコーティングした。電極を真空オープン内で乾燥させ、次に直径12mmで穿孔した。使用した電解質溶液は、1:1の重量比にある炭酸エチレン(EC)と炭酸ジメチル(DMC)の溶媒混合液中に溶解させた1Mヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)であった。14mmの円板形のリチウム箔を対極(陽極)として使用した。充電-放電サイクル試験は、コンピュータ制御電池測定システム(ARBIN BT-2000)を使用して、Li/Li<sup>+</sup>に対して2.5V~4Vの範囲内の0.05Cの速度で定電流的に実施した。充電および放電の第1生成サイクル後、全部の電池に充電し、その後の放電能力を4時間にわたり80%のオープン内で老化させた後に評価した。

#### 【0161】

##### 比較例4

比較例1に従ってポリマー(F3)から調製したフィルム円板を使用する以外は、ボタン型半電池(CR2032)の製造について実施例2に記載した手順と同一手順に従った。

#### 【0162】

##### 比較例5

比較例3に従ってSOLEF(登録商標)21216 VDF/HFPコポリマーから調製したフィルム円板を使用する以外は、ボタン型半電池(CR2032)の製造について実施例2に記載した手順と同一手順に従った。

#### 【0163】

下記の表2では、オープン内での老化の前および後の放電能力値を報告した。

#### 【0164】

10

20

30

表2

| セパレータ | 1サイクルの<br>放電能力[mAh/g] | 老化後の<br>放電能力[mAh/g] | Δ放電能力[%] |
|-------|-----------------------|---------------------|----------|
| 実施例5  | 118.93                | 74.13               | -38      |
| 比較例4  | 37.42                 | 0.69                | -98      |
| 比較例5  | 138.12                | 1.80                | -99      |

10

## 【 0 1 6 5 】

そこで本発明による固体複合層は、有利にも電気化学電池におけるセパレータとして使用できることが見いだされている。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/075624

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. H01M2/16 H01M10/052 H01M10/056 H01M2/14<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| 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)<br>EPO-Internal, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| <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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2011/121078 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA<br>[IT]; ABUSLEME JULIO A [IT]; PIERI<br>RICCARDO [IT]; P)<br>6 October 2011 (2011-10-06)<br>paragraphs [0014] - [0083]<br>examples 1-3,9,11,12,14,15<br>----- | 1-15                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2010/043665 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA<br>[IT]; ABUSLEME JULIO A [IT]; BASSI MATTIA<br>[IT]; FAI) 22 April 2010 (2010-04-22)<br>the whole document<br>-----                                           | 1-15                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2008/129041 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA<br>[IT]; ABUSLEME JULIO [IT]; PIERI RICCARDO<br>[IT]; BAR) 30 October 2008 (2008-10-30)<br>the whole document<br>-----                                         | 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 :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                      |                                                    |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                      | Date of mailing of the international search report |
| 15 January 2014                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                      | 24/01/2014                                         |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                      | Authorized officer<br><br>Götz, Heide              |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/075624

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2011121078 A1                          | 06-10-2011          | CN 102918070 A             | 06-02-2013          |
|                                           |                     | EP 2552975 A1              | 06-02-2013          |
|                                           |                     | JP 2013530256 A            | 25-07-2013          |
|                                           |                     | KR 20130085362 A           | 29-07-2013          |
|                                           |                     | US 2013023620 A1           | 24-01-2013          |
|                                           |                     | WO 2011121078 A1           | 06-10-2011          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| WO 2010043665 A1                          | 22-04-2010          | CN 102186920 A             | 14-09-2011          |
|                                           |                     | EP 2337817 A1              | 29-06-2011          |
|                                           |                     | JP 2012505944 A            | 08-03-2012          |
|                                           |                     | KR 20110079682 A           | 07-07-2011          |
|                                           |                     | US 2011226333 A1           | 22-09-2011          |
|                                           |                     | WO 2010043665 A1           | 22-04-2010          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| WO 2008129041 A1                          | 30-10-2008          | CN 101679563 A             | 24-03-2010          |
|                                           |                     | EP 2147029 A1              | 27-01-2010          |
|                                           |                     | JP 5283688 B2              | 04-09-2013          |
|                                           |                     | JP 2010525124 A            | 22-07-2010          |
|                                           |                     | KR 20100016468 A           | 12-02-2010          |
|                                           |                     | TW 200911848 A             | 16-03-2009          |
|                                           |                     | US 2010133482 A1           | 03-06-2010          |
|                                           |                     | WO 2008129041 A1           | 30-10-2008          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 11/52

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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

(72)発明者 ピエリ, リッカルド

イタリア国 イ - 2 0 1 2 2 ミラノ ミラノ, ヴィア サンタ クローチェ 1

Fターム(参考) 4J002 BD141 DJ007 EG076 EX036 EX076 GQ00

5E078 AA05 CA06 CA07 CA20

5H021 BB04 BB09 BB13 CC03 EE04 EE06 EE10 EE15 EE20 EE21

EE22 EE23 HH01