

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046191 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/52* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075176
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 24 日(24.09.2014)
- (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 2013-197494 2013 年 9 月 24 日(24.09.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木村 和也(KIMURA, Kazuya); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 大島 由照(OSHIMA, Yoshiteru); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 北本 剛(KITAMOTO, Tsuyoshi); 〒1048379 東京

都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 朝比 一夫, 外(ASAHI, Kazuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号 西新橋ノアビル 4 階 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, 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: BINDER FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, RESIN COMPOSITION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY SEPARATOR, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODE, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池用バインダー、非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池セパレータ、非水二次電池電極および非水二次電池

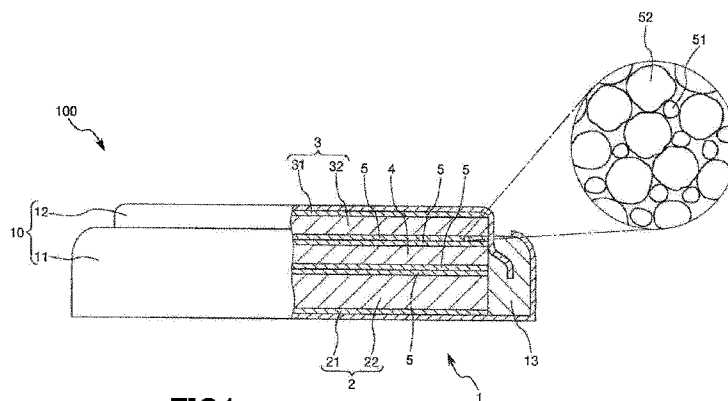


FIG1

(57) Abstract: This binder for nonaqueous secondary batteries contains a plurality of particles that are configured from a polymer, and is characterized in that the polymer is obtained by copolymerizing a first monomer containing an acidic functional group, a second monomer containing an amide group and a third monomer that is different from the first monomer, the second monomer and (meth)acrylonitrile, and has a glass transition temperature of from -60°C to 60°C. In addition, it is preferable that the polymer is obtained by copolymerizing 0.1-5% by weight of the first monomer, 0.1-5% by weight of the second monomer and 90-99.8% by weight of the third monomer relative to 100% by weight of the first to third monomers in total. Consequently, the present invention is able to provide a binder for nonaqueous secondary batteries, which has excellent safety during the production procedure and does not easily create health hazards, while having excellent electrolyte solution resistance and good adhesion to an electrode and a separator (especially, to a polyolefin layer).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/046191 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の非水二次電池用バインダーは、ポリマーで構成された複数の粒子を含み、このポリマーが、酸性官能基を含有する第 1 のモノマーと、アミド基を含有する第 2 のモノマーと、第 1 のモノマー、第 2 のモノマーおよび（メタ）アクリロニトリルと異なる第 3 のモノマーとを共重合してなり、そのガラス転移温度が、 -60°C ～ 60°C であることを特徴とする。また、このポリマーは、第 1～第 3 のモノマーの合計 100 重量%に対して、0.1～5 重量%の第 1 のモノマーと、0.1～5 重量%の第 2 のモノマーと、90～99.8 重量%の第 3 のモノマーとを共重合してなることが好ましい。これにより、電解液耐性に優れ、かつ電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性が良好でありながら、製造時の安全性に優れ、かつ健康被害が生じにくい非水二次電池用バインダーを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

非水二次電池用バインダー、非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池セパレータ、非水二次電池電極および非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水二次電池の電極の保護層、およびセパレータの保護層を形成するのに使用することができる非水二次電池用バインダーに関する。また、本発明は、かかる非水二次電池用バインダーを含む非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層を備える非水二次電池セパレータおよび非水二次電池電極、ならびに、これらの非水二次電池セパレータおよび非水二次電池電極のうちの少なくとも一方を備える非水二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水二次電池の中でもリチウムイオン二次電池（以下、「L I B」という）は、高出力を得ることができるため、ノートパソコン、スマートフォン等のモバイル用途で盛んに使用されている。また、L I Bは、近年では自動車用途でも使用され始めている。

[0003] L I Bは、正極および負極の電氣的接触を回避し、電解液中のイオンを通過させるために、例えば、ポリオレフィン製のセパレータを備えている。しかしながら、L I B（電池）が高温になったときにポリオレフィン製のセパレータが溶融することで、両電極が短絡し、L I B（電池）が爆発等する場合がある。そこで、前記短絡を防止するために、セパレータには、無機フィラーを主体として形成された保護層を設けることが一般的である。

[0004] 特許文献1では、アクリロニトリルを含むゴム状高分子を保護層用バインダーとして使用した保護層が開示されている。

[0005] また、特許文献2では、アクリロニトリルを原料の1つとして合成したコアシェル構造のポリマー粒子を保護層用バインダーとして使用した保護層が

開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-235508号公報

特許文献2：WO2011/040474

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来、保護層用バインダーの合成に使用されているアクリロニトリルは、毒性が高く取り扱いが難しい。このため、保護層用バインダーを製造する作業者の安全性、健康被害を考慮して、アクリロニトリルを原料として使用しない保護層用バインダーの開発が求められていた。しかしながら、電解液により劣化しにくい耐久性（以下、「電解液耐性」という）に優れるとともに、電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との高い密着性を満足できる保護層用バインダーが得られていないという問題がある。

[0008] そこで、本発明の目的は、電解液耐性に優れ、かつ電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性が良好であり、製造時の安全性に優れ、かつ健康被害が生じにくい非水二次電池用バインダーを提供することにある。

[0009] また、本発明の目的は、かかる非水二次電池用バインダーを含む非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層を備える非水二次電池セパレータおよび非水二次電池電極、ならびに、これらの非水二次電池セパレータおよび非水二次電池電極のうちの少なくとも一方を備える非水二次電池を提供することにもある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の非水二次電池用バインダーは、ポリマーで構成された複数の粒子を含み、このポリマーが、酸性官能基を含有する第1のモノマーと、アミド基を含有する第2のモノマーと、第1のモノマー、第2のモノマーおよび（

メタ) アクリロニトリルと異なる第3のモノマーとを共重合してなり、そのガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、アミド基を含有する第2のモノマーを使用して得た所定の範囲のガラス転移温度（以下、「 T_g 」という）を有するポリマー（非水二次電池用バインダー）を使用する。このため、かかるポリマーを含む非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層は、電解液で劣化し難い耐久性（電解液耐性）に優れ、かつ電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィンで構成されるセパレータ）との良好な密着性が得られる。

[0012] さらに、本発明の非水二次電池用バインダー（ポリマー）は、(メタ)アクリロニトリルを原料として使用することなく製造（合成）される。このため、非水二次電池用バインダーを製造する際の安全性が向上し、健康被害が生じにくいという効果も得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明のL1Bの一実施形態を示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明により電解液耐性に優れ、かつ電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性が良好でありながら、製造時の安全性に優れ、かつ健康被害が生じにくい非水二次電池用バインダーを提供することができる。

[0015] 以下、本発明にかかる非水二次電池用バインダー、非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池セパレータ、非水二次電池電極および非水二次電池について詳細に説明する。

[0016] 本発明の非水二次電池用バインダーは、 T_g が $-60^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ のポリマーで構成された粒子（以下、「ポリマー粒子」ということもある。）を複数含む。また、このポリマーは、酸性官能基を含有する第1のモノマー（以下、単に「第1のモノマー」と記載する）と、アミド基を含有する第2のモノマー（以下、単に「第2のモノマー」と記載する）と、第1のモノマー、第

2のモノマーおよび（メタ）アクリロニトリルと異なる第3のモノマー（以下、単に「第3のモノマー」と記載する）とを共重合して得られることを特徴とする。

[0017] なお、これらのモノマーの共重合の方法は、特に限定されないが、一般的には乳化重合または懸濁重合が好ましい。これにより、粒子状のポリマーをより確実に得ることができる。以下では、第1のモノマーと、第2のモノマーと、第3のモノマーとの混合物を「モノマー混合物」ということもある。

[0018] 本発明の非水二次電池用バインダーは、非水二次電池の電極およびセパレータの保護層として使用することが好ましく、セパレータの保護層として使用することがより好ましい。なお、非水二次電池とは、電解液に水を使用しない二次電池であり、例えば、リチウムイオン二次電池（L I B）、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池等が挙げられる。なお、後述するように、本明細書では、L I Bを非水二次電池の例として説明を行うが、L I B以外の非水二次電池に、本発明の非水二次電池用バインダー、非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池セパレータおよび非水二次電池電極を適用できることはいうまでも無い。

[0019] 本発明の非水二次電池用バインダーを、無機フィラーと配合することで、本発明の非水二次電池用樹脂組成物が得られる。そして、後述する電極の合材層上に、当該非水二次電池用樹脂組成物を使用した保護層を形成することが出来る。また、セパレータ（例えば、ポリオレフィン層）上に、当該非水二次電池用樹脂組成物を使用した保護層を形成することができる。これらの保護層により、非水二次電池が過熱した際に、両電極間でショートが生じて、非水二次電池が爆発する危険性を低減することができる。さらに、これらの保護層により、電解液に生成したデンドライト状粒子による電極やセパレータの損傷を抑制することもできる。

[0020] 本発明の非水二次電池用バインダーは、モノマー混合物を共重合して得たポリマーで構成される複数のポリマー粒子を含む。これらのポリマー粒子は、無機フィラーと配合して、非水二次電池用樹脂組成物を製造した後、電極

およびセパレータ（例えば、ポリオレフィン層）に塗工すると同時に、配合された無機フィラー同士を点接着するように機能する。そのため、非水二次電池用バインダーは、粒子であることが重要である。一方、線状ポリマーを使用して保護層を形成する場合、無機フィラー同士の隙間を埋めてしまう恐れがある。その結果、線状ポリマーを使用した保護層を電極やセパレータに形成すると、両電極間のイオン等の自由な動きを阻害する。このため、線状ポリマーを使用した場合、L I Bの電池性能が低下する傾向にある。

[0021] 本発明において、ポリマー粒子は、第1のモノマーと、第2のモノマーと、第3のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合して得られ、そのT_gが−60℃～60℃であるポリマーで構成される。ポリマー粒子は、アミド基の存在により電解液耐性が向上し、さらに無機フィラーとの親和性が向上することで、これらを含む非水二次電池用樹脂組成物の溶液安定性も向上する。さらに、無機フィラーは、ポリマー粒子との親和性が良好であるが故、非水二次電池用樹脂組成物中に均一に分散している。このため、かかる非水二次電池用樹脂組成物を使用した保護層が形成された電極やセパレータを使用し、例えばこれらを渦巻き状に巻き込んで非水二次電池を作成した場合に、保護層に亀裂が生じにくく、かつ無機フィラーが脱落しにくい優れた効果を得ることができる。

[0022] また、本発明では、ポリマーを合成する際に、（メタ）アクリロニトリル（アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル）を原料として使用していないため、作業者は、より安全な環境での作業が可能であり、健康被害が生じにくくなる。

[0023] さらに、本発明では、ポリマーのT_gが−60℃～60℃であるため、非水二次電池用バインダー（非水二次電池用樹脂組成物）の電解液耐性が向上するとともに、電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性が向上する。ポリマーのT_gは、−60℃～60℃であればよいが、−45℃～45℃が好ましく、−30℃～30℃がより好ましい。なお、T_gは、DSC（示差走査熱量計 TAインスツルメント社製）を使用して測定す

ることができる。具体的には、サンプル約 2 m g をアルミニウムパン上で秤量し、該アルミニウムパンを D S C 測定ホルダーにセットし、5℃／分の昇温条件にて得られる吸熱ピークを読み取ることで、T g を測定することができる。

[0024] 以下、このようなポリマーの合成に用いられる第 1 ～第 3 のモノマーについて、それぞれ詳細に説明する。

[0025] 第 1 のモノマーは、酸性官能基を含有する。この酸性官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が好ましい。これらの酸性官能基を有することで、電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性が向上することに加え、重合時の安定性が向上する。さらに非水二次電池用樹脂組成物の溶液安定性が向上する。

[0026] カルボキシル基を含有する第 1 のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-メタクリロイルプロピオン酸等が挙げられる。

[0027] スルホン酸基を含有する第 1 のモノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸アンモニウム、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド 2-メチルプロパン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウム、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸アンモニウム、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸アンモニウム、アリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリルオキシベンゼンスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。

[0028] リン酸基を含有する第 1 のモノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ポリプロピレングリコール

モノメタクリレートアシッドホスフェート、（２－ヒドロキシエチル）メタクリレートアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0029] 第２のモノマーは、アミド基を含有するが、酸性官能基を含有しないことが好ましい。これにより、近接する酸性官能基によりアミド基の作用が弱められるのを防止することができ、アミド基の存在に起因する前記効果がより高まる場合がある。すなわち、かかる第２のモノマーを含むポリマー粒子は、電解液の種類に応じて、電解液耐性がより向上し、および無機フィラーの種類に応じて、無機フィラーとの親和性がより向上する場合がある。このため、これらを含む非水二次電池用樹脂組成物の溶液安定性もより高まる場合がある。なお、酸性官能基としては、例えば、前述した第１のモノマーで記載したのと同様の酸性官能基が挙げられる。

[0030] このような第２のモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ブチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。

[0031] 第３のモノマーは、第１のモノマー、第２のモノマーおよび（メタ）アクリロニトリルと異なるモノマーである。第３のモノマーとしては、各種のモノマーを使用することができるが、具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー、ポリオキシアルキレン基含有モノマー、架橋性モノマー（ビニル基を２つ以上有するモノマー）、アルコキシシリル基含有モノマー、及びビニルモノマー（ビニル基を１つ有するモノマー）が好ましい。これらの中でも、第３のモノマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分（必須成分）とし、ポリオキシアルキレン基含有モノマー、架橋性モノマーおよびアルコキシシリル基含有モノマーの少なくとも１つを含むことが好ましい。

[0032] なお、各第１～第３のモノマーは、上述した化合物を単独でまたは２種類

以上を組合せて使用することができる。

- [0033] (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、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、イソブチル (メタ) アクリレート、ターシャリーブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。
- [0034] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、アリルアルコール等が挙げられる。
- [0035] 水酸基含有モノマーを使用すると、ポリマー粒子の内部架橋が促進されるため凝集力が高まり、電解液耐性や、電極およびセパレータ (特に、ポリオレフィン層) との密着性がさらに向上する。
- [0036] グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。
- [0037] グリシジル基含有モノマーを使用すると、ポリマー粒子の内部架橋が促進されるため凝集力が高まり、電解液耐性や、電極およびセパレータ (特に、ポリオレフィン層) との密着性がさらに向上する。
- [0038] ポリオキシアлкレン基含有モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ (メ

タ) アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0039] ポリオキシアлкレン基含有モノマーを使用すると、保護層のイオン伝導性がより向上するため電池性能がより向上する。特に、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートを使用すると、かかる効果がより顕著となる。ポリオキシアлкレン基含有モノマーの配合量は、モノマー混合物 100 重量%対して、0.01～5 重量%が好ましく、0.05～3 重量%がより好ましい。これにより、上記効果がさらに向上する。

[0040] 架橋性モノマーとしては、アリル (メタ) アクリレート、ビニル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1,9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1,10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジビニル、イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル等が挙げられる。

[0041] 架橋性モノマーを使用すると、ポリマー粒子の内部架橋が促進されるため凝集力が高まり、電解液耐性がさらに向上する。特に、フタル酸ジアリルを使用すると、かかる効果がより顕著となる。架橋性モノマーの配合量は、モノマー混合物 100 重量%対して、0.01～5 重量%が好ましく、0.05～3 重量%がより好ましい。これにより、上記効果がさらに向上する。

[0042] アルコキシシリル基含有モノマーとしては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、パラスチリルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0043] アルコキシシリル基含有モノマーを使用すると、ポリマー粒子の内部架橋が促進されるため凝集力が高まり、電解液耐性がさらに向上する。特に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用すると、かかる効果がより顕著となる。アルコキシシリル基含有モノマーの配合量は、モノマー混合物100重量%対して、0.01～5重量%が好ましく、0.05～3重量%がより好ましい。これにより、上記効果がさらに向上する。また、第3のモノマーのなかでもアルコキシシリル基含有モノマーは少量で凝集力を向上できるため、電解液耐性と密着性とを高いレベルで両立できるためより好ましい。

[0044] ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。ビニルモノマーを使用すると保護層の硬さ等を実施態様に応じて調整し易くなる。ビニルモノマーの使用量は、例えば、第1～第3のモノマーの合計（モノマー混合物）100重量%に対して、0.1～50重量%とすることが好ましく、0.1～30重量%がより好ましく、0.1～10重量%がより好ましい。これにより、上記効果がさらに向上する。

[0045] 以上のようなモノマーを所定の割合（配合比）で共重合することにより、

より電解液耐性が向上したポリマー（非水二次電池用バインダー）が得られる。具体的には、共重合に使用する第1～第3のモノマーの割合は、モノマー混合物100重量%に対して、第1のモノマーが0.1～5重量%、第2のモノマーが0.1～5重量%、および第3のモノマーが90～99.8重量%であることが好ましい。

[0046] また、これらの割合（配合比）で第1～第3のモノマーを共重合させてなるポリマー（非水二次電池用バインダー）に、無機フィラーを混合して得られる非水二次電池用樹脂組成物は、その電解液耐性および溶液安定性がより向上する。

[0047] このようなモノマーの共重合は、界面活性剤および保護コロイドの少なくとも一方の存在下で行うことが好ましい。

[0048] 界面活性剤のイオン種としては、アニオン、カチオン、ノニオンが挙げられるが、アニオンおよびノニオンが好ましい。また、界面活性剤は、分子内にラジカル重合可能な不飽和2重結合（ビニル基、（メタ）アクリロイル基）を1個以上有する反応性界面活性剤を使用することもできる。

[0049] 非反応性界面活性剤として、アニオン性界面活性剤は、主骨格がスルホコハク酸エステル、アルキルエーテル、アルキルフェニルエーテル、アルキルフェニルエステル、（メタ）アクリレート硫酸エステル、またはリン酸エステルであることが好ましい。

[0050] アニオン性界面活性剤の具体例としては、オレイン酸ナトリウムなどの高級脂肪酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸などのアルキルアリアルスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのアルキルスルホコハク酸エステル塩およびその誘導体、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩等が挙げられる。

[0051] 非反応性界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤は、主骨格がアルキルエーテル、アルキルフェニルエーテル、またはアルキルフェニルエステルであることが好ましい。

[0052] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートなどのポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレートなどのポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等が挙げられる。

[0053] また、上記界面活性剤は、非反応性界面活性剤として使用することもできるが、反応性界面活性剤として使用することが好ましい。ここで、反応性界面活性剤とは、分子内にラジカル重合可能な不飽和2重結合（ビニル基、（メタ）アクリロイル基）を1個以上有する界面活性剤である。これらの反応性界面活性剤としては、上記界面活性剤（好ましくは、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤）にラジカル重合可能な不飽和2重結合が結合した化合物を使用することができる。

[0054] 界面活性剤は、モノマー混合物100重量部に対して、0.1～5重量部を使用することが好ましい。

[0055] また、モノマーの共重合は、ラジカル重合開始剤（以下、「重合開始剤」という）の存在下で行うこともできる。重合開始剤としては、公知の油性重合開始剤や水性重合開始剤を使用することができるが、水性重合開始

剤を使用することが好ましい。

[0056] 油溶性重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルオキシベンゾエート、ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5, トリメチルヘキサノエート、ジターシャリーブチルパーオキサイド、キュメンヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス-シクロヘキサン-1-カルボニトリル等のアゾビス化合物が挙げられる。

[0057] 水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド等が挙げられる。

[0058] なお、このような重合開始剤は、モノマー混合物100重量部に対して、0.03~5重量部を使用することが好ましい。

[0059] 共重合に際して、重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。これにより重合反応を促進することができる。

[0060] このような還元剤としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシレートなどの金属塩等の還元性有機化合物、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム(SMBS)、次亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物、塩化第一鉄、ロンガリット等が挙げられる。なお、還元剤は、モノマー混合物100重量部に対して、0.01~2.5重量部を使用することが好ましい。

[0061] また、モノマーを共重合する際、必要に応じて、緩衝剤、連鎖移動剤、塩基性化合物等を使用することができる。

[0062] 緩衝剤としては、例えば、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム等が挙げられる。

- [0063] 連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、ターシャリドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、メルカプト酢酸2-エチルヘキシル、メルカプト酢酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられる。
- [0064] 塩基性化合物は中和に使用される化合物である。この塩基性化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミンなどのアルキルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルコールアミン、モルホリン、アンモニア等が挙げられる。
- [0065] ポリマー粒子の平均粒子径は、50～500 nmが好ましく、100～300 nmがより好ましい。平均粒子径が50～500 nmのポリマー粒子を使用することにより、保護層と、電極およびセパレータ（特に、ポリオレフィン層）との密着性がより向上する。さらに、かかるポリマー粒子（非水二次電池用バインダー）と無機フィラーとを混合して得られる非水二次電池用樹脂組成物の溶液安定性がより向上する。なお、平均粒子径は、動的光散乱測定法を使用したD50平均粒子径である。測定は、ポリマー粒子の水分散体を水で500倍に希釈した希釈液を作成し、該希釈液約5 mLを使用してナノトラック（日機装社製）で測定することができる。
- [0066] 本発明の非水二次電池用樹脂組成物は、非水二次電池用バインダー（ポリマー粒子）及び無機フィラーを含むことが好ましい。前記無機フィラーは、非水二次電池の電解液中で変質しない無機化合物で構成されていることが好ましい。具体的な無機化合物としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、シリカ、イオン伝導性ガラス等が挙げられる。
- [0067] 無機フィラーの平均粒子径は、0.01～10 μ mが好ましい。前記平均粒子径の無機フィラーを使用することにより、保護層は、被膜強度及びリチウムイオンの伝導性をより高いレベルで両立することができる。
- [0068] ポリマー粒子は、無機フィラー100重量部に対して、0.1～10重量

部を使用することが好ましく、0.1～5重量部を使用することがより好ましい。無機フィラー100重量部に対して、0.1～10重量部のポリマー粒子を使用することで、無機フィラー同士の密着性や、保護層の電極およびセパレータへの優れた密着性と柔軟性とを維持しつつ、保護層のリチウムイオンの伝導性をより向上することができる。

[0069] 本発明の非水二次電池用樹脂組成物には、他の任意成分として、レベリング剤、分散剤、増粘剤、消泡剤等を配合することが好ましい。レベリング剤のタイプとしては、シリコン系、フッ素系、金属系、コハク酸系等が挙げられる。分散剤としては、アニオン性化合物、ノニオン性化合物、高分子化合物等が挙げられる。

[0070] 本発明の非水二次電池用樹脂組成物に用いる溶媒としては、水を使用することが好ましいが、必要に応じて、水溶性の溶剤を使用することもできる。水溶性の溶剤としては、例えば、アルコール、グリコール、セロソルブ、アミノアルコール、アミン、ケトン類、カルボン酸アミド、リン酸アミド、スルホキシド、カルボン酸エステル、リン酸エステル、エーテル、ニトリル等が挙げられる。

[0071] 本発明の非水二次電池用樹脂組成物の製造は、公知の混合装置を使用して行うことができる。具体的な混合装置としては、例えば、ディスパー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、パールミル、ジェットミル、ロールミル等が挙げられる。

[0072] 次に、本発明の非水二次電池についてL1Bを例に挙げて説明する。L1Bは、少なくとも、正極と、負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータとを備える電池本体と、電池本体に含浸された電解液とを有する。図1は、L1Bの一実施形態を示す縦断面図である。図1に示すL1B100は、全体として円盤状をなすボタン型の非水二次電池である。このL1B100は、電池容器10と、この電池容器10内に収納された電池本体1と、電池容器10内に充填（供給）された電解液とで構成されている。

[0073] 電池容器10は、正極ケース11と、負極ケース12と、正極ケース11

と負極ケース 12 との間を液密的に封止する封止材 13 とで構成されている。これらの正極ケース 11、負極ケース 12 および封止材 13 で画成される空間内に電池本体 1 が収納されている。電池本体 1 は、電池容器 10 内に収納された状態で、正極ケース 11 および負極ケース 12 にそれぞれ接触している。

[0074] この電池本体 1 は、正極 2 および負極 3（以下、これらを総称して「電極」ということもある）と、正極 2 と負極 3 との間に設けられたセパレータ 4 とを備えている。電池容器 10 内に電池本体 1 を収納するとともに、電池容器 10 内の前記空間内に電解液を充填（供給）することにより、電池本体 1（セパレータ 4）に電解液が担持（含浸）される。

[0075] 正極 2 および負極 3 は、それぞれ、集電体 21、31 と、集電体 21、31 のセパレータ 4 側に設けられ、電極活物質を必須成分として含む合材組成物を使用して形成された合材層 22、32 とを有する。図 1 に示すように、正極 2 および負極 3 には、さらに、合材層 22、32 の集電体 21、31 とは反対の面に本発明の非水二次電池用樹脂組成物を用いて保護層 5 が形成されている。この保護層 5 により、リチウムのデンドライト状粒子が生成した際に、両電極間でショートが生じて、非水二次電池が爆発する危険性を低減することができる。この保護層 5 が形成された正極 2 および負極 3 が、それぞれ、本発明の非水二次電池電極（保護層付き電極）を構成する。

[0076] 正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属酸化物、金属硫化物等の金属化合物、導電性高分子等を使用することができる。金属酸化物または金属化合物としては、例えば、Fe、Co、Ni、Mn 等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。金属酸化物または金属化合物の具体例としては、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造のリチウム酸化合物である

リン酸鉄リチウム系材料、 TiS_2 、 FeS などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。なお、これらは、1種または2種以上を組合せて使用することができる。

[0077] 負極活物質は、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なものであれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、金属 Li 、金属 Li を含む合金（例えば、スズ合金、シリコン合金、鉛合金）、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物、ポリアセチレン、ポリ p -フェニレン等の導電性高分子、ソフトカーボン、ハードカーボンのアモルファス系炭素材料、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質粉末、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気相成長炭素繊維、炭素繊維などの炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種または2種以上を組合せて使用することができる。

[0078] 集電体21、31としては、各種二次電池に適用可能な集電体を適宜選択することができる。集電体21、31の材質としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属、その合金等が挙げられる。LIBの場合、正極2にはアルミニウムで構成された集電体21を、負極3には銅で構成された集電体31を、それぞれ使用することが好ましい。なお、集電体21、31の厚みは、5～50 μm が好ましい。

[0079] 合材層22、32および保護層5を形成する方法は、塗工が好ましい。塗工方法の具体例としては、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法、静電塗装法等が挙げられる。また塗工の際、溶媒を乾燥することも好ましい。具体的には、熱風乾燥、赤外線乾燥、遠赤外線等の公知の乾燥方法を使用することができる。

[0080] 合材層22、32の厚みは、30～300 μm が好ましい。

[0081] このような合材層22、32の集電体21、31と反対の面に、本発明の

非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層5が設けられている。

[0082] 保護層5の厚みは、0.5～50 μ mが好ましく、1～30 μ mがより好ましい。保護層5の厚みを0.5～50 μ mとすることで、保護層5は、被膜としての十分な強度を確保するとともに、優れた電池性能を発揮する電極（非水二次電池）を得ることができる。

[0083] 以上のような保護層付き正極2と保護層付き負極3との間にセパレータ4が設けられる。このセパレータ4は、イオンが通過できる微細な孔を有する多孔質のシートないし不織布である。具体的には、セパレータ4は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、セルロース、芳香族ポリアミド等の公知の素材を使用して構成することができる。

[0084] 図1に示すように、セパレータ4の両面には、保護層5が形成されている。この保護層5によりセパレータ4の耐熱性が向上し、非水二次電池が過熱した際に、両電極間でのショートが生じて、非水二次電池が爆発する危険性を低減することができる。保護層5は、セパレータ4の両面に形成することが好ましいが、片面でも良い。保護層5をセパレータ4の片面に形成する場合は、デンドライト状粒子が優先的に発生する傾向にある負極3側に保護層5を向けて、セパレータ4を配置することが好ましい。

[0085] なお、かかる保護層5は、上記電極で説明した保護層5と同様にして形成し、同様の厚みとすることができる。本発明において、保護層5は、一般に密着し難いポリオレフィンシートを使用したセパレータ4に対して特に密着性が良好である。なお、シート、フィルム、及び層は、同様の意味内容である。

[0086] この保護層5が形成されたセパレータ4が、本発明の非水二次電池セパレータ（保護層付きセパレータ）を構成する。

[0087] また、図1中に拡大して示すように、本実施形態の保護層5は、ポリマー粒子51（非水二次電池用バインダー）と、無機フィラー52とを含む非水二次電池用樹脂組成物で形成されている。ポリマー粒子51は、無機フィラー52同士を点接着している。これにより、無機フィラー52同士の間に、

十分な大きさの隙間を確保することができる。このため、保護層5は、優れたイオン導電性を有する。その結果、かかる保護層5を備えるLIB100は、電池特性がより向上する。

[0088] セパレータ4には、電解液が含浸（保持）されている。この電解液は、リチウムを含む電解質を、非水系の溶剤に溶解した液体である。電解質の具体例としては、例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、 LiBPh_4 等が挙げられる。

[0089] 非水系の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン等のラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のグリム、メチルフォルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート等のエステル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド、アセトニトリル等のニトリル等が挙げられる。これらは、単独または2種以上を組合せて使用することができる。

[0090] また、電解液は、ポリマーマトリクスに保持することでゲルとした高分子電解質として使用することも好ましい。ポリマーマトリックスの具体的な素材としては、例えば、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するアクリル樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリホスファゼン樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリシロキサン樹脂等が挙げられる。

[0091] 本実施形態では、非水二次電池としてボタン型のLIBについて説明した。しかしながら、本発明の非水二次電池は、これに限定されず、円筒型、角

型、コイン型、パック型、シート型等であってもよい。例えば、非水二次電池を円筒型、角型等とする場合には、電池本体 1 を円筒状または角筒状に巻いて、電池容器 10 に収納すればよい。前述したように、無機フィラー 52 は、ポリマー粒子 51 との親和性が良好で、非水二次電池用樹脂組成物中に均一に分散している。このため、電池本体 1 を円筒状または角筒状に巻いた場合でも、保護層 5 に亀裂が生じにくく、また保護層 5 からの無機フィラー 52 の脱落も生じにくい。

[0092] 上記の部材を使用した非水二次電池は、安全性、電池特性に優れている。本発明の非水二次電池は、産業用、車載用、モバイル用に使用することができる。

[0093] 以上、本発明の非水二次電池用バインダー、非水二次電池用樹脂組成物、非水二次電池セパレータ、非水二次電池電極及び非水二次電池を好適な実施形態に基づいて説明した。しかしながら、本発明は、これに限定されるものではない。各構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができる、あるいは、任意の構成のものを付加することができる。

[0094] 例えば、保護層 5 は、図 1 に示すように、正極 2、負極 3 およびセパレータ 4 のすべてに設けるようにしてもよいし、これらのうちの 1 つのみに設けるようにしてもよい。また、保護層 5 は、電極およびセパレータ 4 に直接接触して設けるようにしてもよいが、保護層 5 と電極またはセパレータ 4 との間には、任意の目的（例えば、密着性の向上、平滑性の向上等）で、1 または 2 以上の層を設けるようにしてもよい。

実施例

[0095] 以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、部は重量部、%は重量%をそれぞれ意味する。

[0096] <合成例 1> バインダーの合成

第 1 のモノマーとしてアクリル酸 1.5%と、第 2 のモノマーとしてメタクリルアミド 2.5%と、第 3 のモノマーとしてメチルメタクリレート 44

％、ブチルアクリレート 50％、及びフタル酸ジアリル 2％とを含有するモノマー混合物 100 部に、アニオン性界面活性剤としてエレミノール CLS-20（三洋化成工業社製）1.5 部と、イオン交換水 53.1 部とを混合することで混合液を得、この混合液を乳化することでモノマープレエマルションを作成した後、滴下槽に仕込んだ。

[0097] 別途、還流冷却器、攪拌機、温度計、窒素導入管、及び原料投入口を具備する容積 2 L の 4 つ口フラスコを反応容器として準備し、該反応容器にイオン交換水 89.4 部を仕込んだ。次いで、反応容器内に窒素を導入し、イオン交換水を攪拌しながら、その液温が 60℃ となるように加熱した。そして、反応容器中に、アニオン性界面活性剤であるエレミノール CLS-20 を 0.2 部添加し、滴下槽から上記モノマープレエマルションを 5 時間かけて連続的に滴下した。次いで、液温を約 60℃ に保ちつつ、過硫酸アンモニウム 0.3 部を使用することで乳化重合を 3 時間継続して行った。その後、反応容器内の溶液を 50℃ まで冷却し、この溶液を 180 メッシュのポリエステル製の濾布で濾過することでバインダー分散液を得た。濾布に残った凝集物はなく、重合安定性は良好であった。得られたバインダー分散液の不揮発分は 40％、その酸価は 13 mg KOH/g であった。

[0098] <バインダーの電解液耐性>

得られたバインダー分散液を乾燥後の厚みが 500 μm になるように設定した型枠に流し込み、40℃ で 72 時間乾燥させて、樹脂フィルムを作製した。得られた樹脂フィルムを縦 10 mm $\times$ 横 10 mm の大きさに切断し、試料とした。前記試料を電解液に、80℃ で 24 時間浸漬した。その後、常温のジエチルカーボネートで電解液を洗い流し、150℃ で 30 分間乾燥させた後の試料重量を測定し、浸漬後の試料重量とした。そして浸漬前の試料重量を基準として重量減少率を計算し、バインダーの電解液耐性を評価した。

[0099] なお、電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を使用した。

[0100] <合成例 2 ～ 18>バインダーの合成

表 1 に示す配合組成に変更した以外は、合成例 1 と同様の方法で合成を行うことで、合成例 2 ～ 18 のバインダー分散液を得た。

[0101]

[表1]

合成例	第1のモノマー				第2のモノマー				第3のモノマー							界面活性剤	T _g [°C]	平均粒子径 [nm]	電解液耐性 [%]	
	AA	MAA	NaSS	P-1A (N)	AAAm	MAAm	DMAAm	MMA	EA	2EtEA	LMA	2HEMA	GMA	DAP	MOEMA					γMEMS
合成例 1	1.5					2.5		44	50					2				11	160	2.5
合成例 2			1		0.5			30		68.5								-21	130	4.0
合成例 3	1.5				1.5			35.2		61.5					0.3			-12	150	2.0
合成例 4	1				2			50.5		41.5							5	17	80	3.0
合成例 5		2			0.5			65	19	10		2.5	1					41	145	3.5
合成例 6	2					3		15		49	25				5	1		-35	160	4.5
合成例 7	1						1	42	55					1				5	170	2.5
合成例 8		8				2		63	27									24	200	5.0
合成例 9		1.5				7		20	71.5									-26	230	5.0
合成例 10	1.5				1			30		57.5								-7	45	3.0
合成例 11	2						1.5	40	56					0.5				3	530	4.0
合成例 12				1.5	1.5					47								5	120	4.0
合成例 13	2							48	45			5						17	130	5.0
合成例 14					1.5			50.5		45					3			7	140	5.0
合成例 15								35		60.5		3	1.5					-13	180	5.5
合成例 16		1			3			80	15.5						0.5			71	200	4.5
合成例 17	0.5					0.5				5	94							-64	110	6.0
合成例 18	1.5				1.5			35.2		61.5						0.3	PAASA	-12	140	1.5

[0102] なお、表中の略号は以下の通りである。

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

NaSS : スチレンスルホン酸ナトリウム

P-1A(N) : 2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート

AAm : アクリルアミド

MAAm : メタクリルアミド

DMAAm : N-ジメチルアクリルアミド

MMA : メチルメタクリレート

BA : ブチルアクリレート

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

LMA : ドデシルメタクリレート

2HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

GMA : グリシジルメタクリレート

DAP : フタル酸ジアリル

MOEMA : 分子量約200のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート

γ MPMS : γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

St : スチレン

PAASA : ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸アンモニウム (反応性アニオン性界面活性剤)

[0103] <配合例1> 非水二次電池用樹脂組成物の調製

無機粒子 (アルミナ、体積平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$) と、合成例1で得たバインダー分散液とを不揮発分比で100:3となるように混合した。さらに、この無機粒子を含有するバインダー分散液に、水、高分子型分散剤、及びレベリング剤を加え、不揮発分が20%になるように調製した後、これらを混合して混合液を得た。次いで、この混合液をビーズミルに投入し、分散することで非水二次電池用樹脂組成物を得た。

[0104] <配合例 2 ～ 1 8> 非水二次電池用樹脂組成物の調製

合成例 2 ～ 1 8 で得たバインダー分散液を用いた以外は、配合例 1 と同様の方法で調製を行うことで、配合例 2 ～ 1 8 の非水二次電池用樹脂組成物を得た。

[0105] <溶液安定性>

得られた非水二次電池用樹脂組成物を 2 5℃で保管し、凝集、沈降及び分離の有無を目視で観察することで、溶液安定性を下記の評価基準に従って評価した。

A：保管開始から二週間以上、非水二次電池用樹脂組成物に異常が観察されなかった。（特に優れている）

B：保管開始から一週間から二週間の間に、非水二次電池用樹脂組成物に何らかの異常が観察された。（実用上問題のないレベル）

C：保管開始から一週間以内に、非水二次電池用樹脂組成物に何らかの異常が観察された。（使用不可）

[0106] [実施例 1]

<保護層付き正極の作製>

炭素材料としてアセチレンブラック（デンカブラック H S - 1 0 0）5 部と、正極活物質として LiFePO_4 1 0 0 部と、分散剤としてカルボキシメチルセルロース 1 部と、バインダーとして、ポリテトラフルオロエチレン 3 0 - J（三井・デュポンフロロケミカル社製、6 0 %水分散）8 部と、水 6 0 部とをプラネタリーミキサーで混合し、正極用合材組成物を作製した。

[0107] そして、得られた正極用合材組成物をドクターブレードを用いて乾燥後の厚みが 8 0 μm になるように、集電体であるアルミ箔（厚さ 2 0 μm ）上に塗布した。その後、減圧下で加熱乾燥を行い、さらに、ロールプレスによる圧延処理を行うことで厚み 6 5 μm の合材層を作製し、正極を得た。

[0108] 次いで、配合例 1 の非水二次電池用樹脂組成物をドクターブレードを用いて、乾燥後の厚みが 5 μm になるように、正極の合材層上に塗布して保護層を形成した。その後、減圧下で加熱乾燥することで、保護層付き正極（L i

B用正極)を作製した。

[0109] <保護層の柔軟性>

次の方法により保護層の柔軟性を評価した。得られた保護層付き正極を幅10mm×縦50mmの大きさに切断し、試料とした。該試料を集電体が接するように直径1.5mmの金属棒に巻きつけた。そして、その状態で保護層の表面状態を目視で観察し、下記の評価基準に従って柔軟性を評価した。

A：保護層の表面に変化が観察されなかった。（特に優れている）

B：保護層の表面の一部に変化が観察された。（実用上問題のないレベル）

C：保護層の表面の一部分にひび割れが観察された。（使用不可）

D：保護層の表面の全体にひび割れが観察された。（使用不可）

[0110] <保護層の密着性>

得られた保護層付き正極に対して、ナイフを用いて保護層の表面から合材層に達する深さの切込みを、2mm間隔で縦方向および横方向にそれぞれ6本基盤目状に形成した。これにより、保護層には、複数の切り込みで区画された25個の小領域が形成された。この25個の小領域が形成された保護層の部分にセロハンテープを貼り付けた後、直ちに保護層から引き剥がした。そして、小領域の合材層からの剥離の有無を目視で観察し、下記の評価基準に従って評価した。

A：小領域の合材層からの剥離がなかった。（特に優れている）

B：1～15個の小領域が合材層から剥離した。（実用上問題のないレベル）

C：16個以上の小領域が合材層から剥離した。（使用不可）

[0111] <保護層の電解液耐性>

得られた保護層付き正極を縦10mm×横10mmの大きさに切断し、試料とした。該試料を電解液に、80℃で24時間浸漬させた。その後、常温のジエチルカーボネートで電解液を洗い流し、150℃で30分乾燥後の試料重量を測定し、浸漬後の試料重量とした。そして、浸漬前の試料重量を基

準として重量減少率を計算し、保護層の電解液耐性を下記の評価基準に従って評価した。

A：重量減少率が1%未満（特に優れている）

B：重量減少率が1%以上、3%未満（実用上問題のないレベル）

C：重量減少率が3%以上（使用不可）

[0112] ＜負極の作製＞

炭素材料としてアセチレンブラック（デンカブラックHS-100）1部と、負極活物質として人造黒鉛100部と、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1部と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン30-J8部と、水70部とをプラネタリーミキサーで混合し、負極用合材組成物を作製した。

[0113] 得られた負極用合材組成物をドクターブレードを用いて乾燥後の厚みが80 μm になるように、集電体である銅箔（厚さ20 μm ）上に塗布した。その後、減圧下で加熱乾燥し、ロールプレスによる圧延処理を行うことで厚み65 μm の合材層を作製し、負極（L1B用負極）を作製した。

[0114] ＜L1Bの組み立て＞

保護層付き正極を直径15.9 mmの円盤状に打ち抜き、負極を16.1 mmの円盤状に打ち抜いた。セパレータは、多孔質ポリプロピレンフィルムを直径23 mmに円状に打ち抜いて形成した。かかるセパレータを介して保護層付き正極と負極とを対向させ、電池容器内に収納するとともに、電解液で満たすことでコイン型電池を作製した。なお、コイン型電池の作製は、アルゴン置換したグローブボックス内で行った。

[0115] ＜電池特性＞

得られたコイン型電池について、充放電装置（北斗電工社製SM-8）を用いて次の通り充放電測定を行った。充電電流1.2 mAにて充電終止電圧4.2 Vまで定電流充電を続けた。電池の電圧が4.2 Vに達した後、放電電流1.2 mAで放電終止電圧2.0 Vに達するまで定電流放電を行った。これらの充電・放電サイクルを1サイクルとして5サイクルの充電・放電を

繰り返し、5サイクル目の放電容量を初回放電容量とした。なお、初回放電容量を維持した場合を維持率100%とした。

[0116] 次に、5サイクル目までと同様に充電を行った後、60℃恒温槽にてコイン型電池を100時間保存した後、放電電流1.2mAで放電終止電圧2.0Vに達するまで定電流放電を行い、放電容量の維持率を算出した。なお、維持率が100%に近いほど、電池特性が良好であることを示す。

A：維持率が95%以上（特に優れている）

B：維持率が85%以上、95%未満（実用上問題のないレベル）

C：維持率が85%未満（使用不可）

[0117] [実施例2～5、23]、[比較例1～5]

表2に示す非水二次電池用樹脂組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、保護層付き正極を作製し、L1Bの組み立てを行って、コイン型電池を得た。得られた保護層付き正極及びコイン型電池に対して、実施例1と同様にして評価を行った。

[0118] [実施例6]

<保護層付き負極の作製>

実施例1で使用した負極の合材層上に、配合例1の非水二次電池用樹脂組成物をドクターブレードを用いて、乾燥後の厚みが5μmになるように塗布して保護層を形成し、その後、減圧下で加熱乾燥することで、保護層付き負極（L1B用負極）を得た。

[0119] <L1Bの組み立て>

作製した保護層付き負極と、保護層を形成しない正極とを使用した以外は、実施例1と同様にして、コイン型電池を得た。

[0120] 得られた保護層付き負極及びコイン型電池に対して、実施例1と同様にして評価を行った。

[0121] [実施例7～10]、[比較例6～10]

表2に示す非水二次電池用樹脂組成物を使用した以外は、実施例6と同様にして、保護層付き負極を作製し、L1Bの組み立てを行って、コイン型電

池を得た。得られた保護層付き負極及びコイン型電池に対して、実施例 1 と同様に評価を行った。

[0122] [実施例 1 1]

＜保護層付きセパレータの作製＞

実施例 1 で使用したセパレータの片面（セパレータの負極側の面）に、配合例 1 の非水二次電池用樹脂組成物をドクターブレードを用いて乾燥後の厚みが $5\ \mu\text{m}$ になるように塗布して保護層を形成し、その後、減圧下で加熱乾燥することで、保護層付きセパレータ（L I B 用セパレータ）を得た。

[0123] ＜L I B の組み立て＞

作製した保護層付きセパレータと保護層を形成しない正極とを使用した以外は、実施例 1 と同様に、コイン型電池を得た。なお、保護層付きセパレータは、保護層を負極に向けて設置した。

[0124] 得られた保護層付きセパレータ及びコイン型電池に対して、実施例 1 と同様に評価を行った。

[0125] [実施例 1 2 ～ 2 2、2 4]、[比較例 1 1 ～ 1 5]

表 2 に示す非水二次電池用樹脂組成物を使用した以外は、実施例 1 1 と同様に、保護層付きセパレータを作製し、L I B の組み立てを行って、コイン型電池を得た。得られた保護層付きセパレータ及びコイン型電池に対して、実施例 1 と同様に評価を行った。

[0126]

[表2]

表 2

	保護層付き正極		柔軟性	密着性	電解液耐性	電池特性
	非水二次電池用樹脂組成物	溶液安定性				
実施例 1	配合例 1	A	A	A	A	A
実施例 2	配合例 3	A	A	A	A	A
実施例 3	配合例 5	A	A	B	A	A
実施例 4	配合例 7	A	A	B	A	A
実施例 5	配合例 9	A	A	A	B	B
実施例 23	配合例 18	A	A	A	A	A
比較例 1	配合例 13	B	C	B	B	B
比較例 2	配合例 14	C	A	B	B	B
比較例 3	配合例 15	C	C	C	C	C
比較例 4	配合例 16	B	D	C	B	C
比較例 5	配合例 17	B	A	B	C	C
	保護層付き負極		柔軟性	密着性	電解液耐性	電池特性
	非水二次電池用樹脂組成物	溶液安定性				
実施例 6	配合例 2	A	A	A	A	A
実施例 7	配合例 4	A	A	A	A	A
実施例 8	配合例 6	A	A	A	A	A
実施例 9	配合例 8	A	A	A	B	B
実施例 10	配合例 10	B	A	A	B	B
比較例 6	配合例 13	B	C	B	B	B
比較例 7	配合例 14	C	A	B	B	B
比較例 8	配合例 15	C	C	C	C	C
比較例 9	配合例 16	B	D	C	B	C
比較例 10	配合例 17	B	A	B	C	C
	保護層付きセパレータ		柔軟性	密着性	電解液耐性	電池特性
	非水二次電池用樹脂組成物	溶液安定性				
実施例 11	配合例 1	A	A	B	A	A
実施例 12	配合例 2	A	A	A	A	A
実施例 13	配合例 3	A	A	A	A	A
実施例 14	配合例 4	A	A	B	A	A
実施例 15	配合例 5	A	A	B	A	A
実施例 16	配合例 6	A	A	A	A	A
実施例 17	配合例 7	A	A	B	A	A
実施例 18	配合例 8	A	A	A	B	B
実施例 19	配合例 9	A	A	A	B	B
実施例 20	配合例 10	B	A	A	B	B
実施例 21	配合例 11	B	A	B	B	B
実施例 22	配合例 12	A	A	A	B	B
実施例 24	配合例 18	A	A	A	A	A
比較例 11	配合例 13	B	C	C	B	B
比較例 12	配合例 14	C	C	C	B	B
比較例 13	配合例 15	C	D	C	C	C
比較例 14	配合例 16	B	D	C	B	C
比較例 15	配合例 17	B	A	B	C	C

[0127] 表 2 から明らかなように、各実施例では、溶液安定性、柔軟性、密着性、電解液耐性及び電池特性のいずれの評価に対しても良好な結果が得られた。一方、各比較例では、特性の評価において満足な結果を得ることはできなかった。すなわち、各実施例では、5つの特性の評価において、CまたはDの結果がなかったのに対し、各比較例では、5つの特性の評価において、CまたはDの結果が少なくとも1つあった。

[0128] また、第1～第3のモノマーを所定の割合（配合比）で共重合してなるポリマー（バインダー）を使用した実施例1～4、実施例6～8、実施例11～17、実施例23及び実施例24では、特性の評価結果が特に良好であった。

[0129] さらに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、フタル酸ジアリル、及びγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを含む第3のモノマーを共重合してなるポリマー（バインダー）を使用することにより、特性の評価結果がより良好となる傾向にあった。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の非水二次電池用バインダーは、ポリマーで構成された複数の粒子を含み、前記ポリマーは、酸性官能基を含有する第1のモノマーと、アミド基を含有する第2のモノマーと、前記第1のモノマー、前記第2のモノマーおよび（メタ）アクリロニトリルと異なる第3のモノマーとを共重合してなり、そのガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

[0131] これにより、電解液耐性に優れ、かつ電極およびセパレータとの密着性が良好な保護層が得られる。さらに、本発明の非水二次電池用バインダーは、（メタ）アクリロニトリルを原料として使用することなく製造される。このため、非水二次電池用バインダーを製造する際の安全性が向上し、健康被害が生じにくいという効果も得られる。したがって、本発明は、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] ポリマーで構成された複数の粒子を含み、
- 前記ポリマーは、酸性官能基を含有する第1のモノマーと、アミド基を含有する第2のモノマーと、前記第1のモノマー、前記第2のモノマーおよび（メタ）アクリロニトリルと異なる第3のモノマーとを共重合してなり、そのガラス転移温度が -60°C ～ 60°C であることを特徴とする非水二次電池用バインダー。
- [請求項2] 前記第2のモノマーは、酸性官能基を含有しない請求項1記載の非水二次電池用バインダー。
- [請求項3] 前記ポリマーは、前記第1～前記第3のモノマーの合計100重量%に対して、0.1～5重量%の前記第1のモノマーと、0.1～5重量%の前記第2のモノマーと、90～99.8重量%の前記第3のモノマーとを共重合してなる請求項1記載の非水二次電池用バインダー。
- [請求項4] 前記第3のモノマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを必須とし、ポリオキシアルキレン基含有モノマー、架橋性モノマーおよびアルコキシシリル基含有モノマーの少なくとも1つを含む請求項1記載の非水二次電池用バインダー。
- [請求項5] 前記粒子の平均粒子径が50～500nmである請求項1記載の非水二次電池用バインダー。
- [請求項6] 請求項1に記載の非水二次電池用バインダーと、無機フィラーとを含むことを特徴とする非水二次電池用樹脂組成物。
- [請求項7] シート状のセパレータと、該セパレータの少なくとも一方の面側に設けられ、請求項6記載の非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層とを備えることを特徴とする非水二次電池セパレータ。
- [請求項8] 前記シート状のセパレータは、ポリオレフィンで構成されている請求項7記載の非水二次電池セパレータ。
- [請求項9] 集電体と合材層とを含む電極と、前記合材層の前記集電体と反対の

面側に設けられ、請求項 6 記載の非水二次電池用樹脂組成物から形成してなる保護層とを備えることを特徴とする非水二次電池電極。

[請求項10] 請求項 7 記載の非水二次電池セパレータ、および請求項 9 記載の非水二次電池電極のうちの少なくとも一方を備えることを特徴とする非水二次電池。

FIG1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, H01M2/16, H01M4/62, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-522843 A (LG Chem, Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), paragraphs [0021] to [0027], [0053] to [0067] & US 2013/0017429 A1 & EP 2549564 A2 & WO 2011/115376 A2 & KR 10-2011-0104791 A & CN 102893427 A	1, 2, 4-10 3
Y A	WO 2011/040474 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0021], [0048], [0105] & US 2012/0189898 A1 & EP 2485302 A1 & CN 102640329 A & KR 10-2012-0091029 A	1, 2, 4-10 3

☒ 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
12 November, 2014 (12.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-546135 A (LG Chem, Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), entire text & JP 5110599 B & US 2006/0275661 A1 & WO 2006/123892 A1 & KR 10-2006-0119797 A & CN 101180755 A	1-10
A	JP 2010-123465 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-287888 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-204788 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text & US 2008/0199773 A1 & KR 10-2008-0077570 A	1-10
A	JP 2004-342572 A (Nitto Denko Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text & US 2004/0101757 A1 & EP 1432054 A1 & KR 10-2004-0042845 A & CN 1500823 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M2/16, H01M4/62, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2013-522843 A（エルジー・ケム・リミテッド）2013.06.13, [0021]-[0027], [0053]-[0067] & US 2013/0017429 A1 & EP 2549564 A2 & WO 2011/115376 A2 & KR 10-2011-0104791 A & CN 102893427 A	1, 2, 4-10 3
Y A	WO 2011/040474 A1（日本ゼオン株式会社）2011.04.07, [0021], [0048], [0105] & US 2012/0189898 A1 & EP 2485302 A1 & CN 102640329 A & KR 10-2012-0091029 A	1, 2, 4-10 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 X

4 4 9 0

▲高▼橋 真由

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-546135 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.12.18, 全文 & JP 5110599 B & US 2006/0275661 A1 & WO 2006/123892 A1 & KR 10-2006-0119797 A & CN 101180755 A	1-10
A	JP 2010-123465 A (日立マクセル株式会社) 2010.06.03, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-287888 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.11.27, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-204788 A (松下電器産業株式会社) 2008.09.04, 全文 & US 2008/0199773 A1 & KR 10-2008-0077570 A	1-10
A	JP 2004-342572 A (日東電工株式会社) 2004.12.02, 全文 & US 2004/0101757 A1 & EP 1432054 A1 & KR 10-2004-0042845 A & CN 1500823 A	1-10