

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-197747

(P2017-197747A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 27/16 (2006.01)</b>	CO8L 27/16	4J002
<b>CO8F 14/22 (2006.01)</b>	CO8F 14/22	4J100

審査請求 有 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-98558 (P2017-98558)	(71) 出願人	513092877
(22) 出願日	平成29年5月17日 (2017. 5. 17)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(62) 分割の表示	特願2014-520618 (P2014-520618) の分割		イタリー エス. ピー. エー.
原出願日	平成24年7月13日 (2012. 7. 13)		イタリア国 イー20021 ミラノ ポ
(31) 優先権主張番号	61/508, 245		ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(32) 優先日	平成23年7月15日 (2011. 7. 15)	(74) 代理人	110002077
(33) 優先権主張国	米国 (US)		園田・小林特許業務法人
		(72) 発明者	スタンガ, ミレーナ
			イタリア国 イー21040 ヴァレーゼ
			オリッジョ, ヴィア デイ フラティ
			チステルチェンシ 12
		(72) 発明者	ピエリ, リッカルド
			イタリア国 イー20122 ミラノ,
			ヴィア サンタ クローチェ 1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性フッ化ビニリデンポリマーラテックス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】非水性型電気化学デバイスでの使用のための電極であって、前記電極が、傑出した容量値に恵まれるために粉末状電極材料粒子内の向上した接着および粘着を有する電極を容易に製造することを有利には可能にする水性ビニリデン(VDF)ポリマーポリマーバインダー組成物の提供。

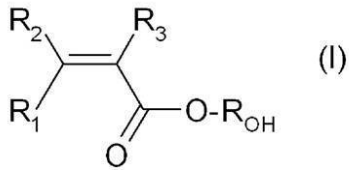
【解決手段】フッ化ビニリデン(VDF)と、アクリル酸又はヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(MA)のフッ化ビニリデン(VDF)ポリマー水性ラテックスと、粉末状電極材料と、任意選択的に、10重量%未満の有機溶剤とを含む水性組成物であって、水性ラテックス中のポリマーが、ISO 13321に従って測定して、1 μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある水性組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) フッ化ビニリデン (VDF) と、以下の式 (I) :



10

(式中:

- 互いに等しいかまたは異なる、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は独立して、水素原子および  $C_1 \sim C_3$  炭化水素基から選択され、
- $R_{OH}$  は、水素原子または少なくとも 1 個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)

を有する少なくとも 1 つの (メタ) アクリルモノマー (MA) とに由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 つのフッ化ビニリデン (VDF) ポリマー [ポリマー (F)] を含む水性ラテックスと、

(B) 少なくとも 1 つの粉末状電極材料と、

20

(C) 任意選択的に、水性組成物の総重量を基準として、10 重量%未満の、少なくとも 1 つの有機溶剤 (S) と

を含む水性組成物であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー (F) が、ISO 13321 に従って測定して、 $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある水性組成物。

## 【請求項 2】

前記水性ラテックスが、任意選択的に少なくとも 1 つの他のモノマー (C) の存在下で、フッ化ビニリデン (VDF) と式 (I) を有する少なくとも 1 つの (メタ) アクリルモノマー (MA) との水性媒体中の水性乳化重合によって製造される、請求項 1 に記載の水性組成物。

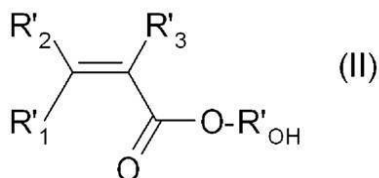
30

## 【請求項 3】

前記水性ラテックスが、ISO 13321 に従って測定して、 $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する少なくとも 1 つのポリマー (F) の均一に分散された一次粒子をその中に有する、請求項 1 または 2 に記載の水性組成物。

## 【請求項 4】

前記ポリマー (F) の前記 (メタ) アクリルモノマー (MA) が、以下の式 (II) :



40

(式中、

- $R'_1$ 、 $R'_2$  および  $R'_3$  は水素原子であり、
- $R'_{OH}$  は水素原子または少なくとも 1 個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)

に従う、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水性組成物。

## 【請求項 5】

50

前記ポリマー（F）の前記（メタ）アクリルモノマー（MA）がアクリル酸（AA）である、請求項1～4のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項6】

（A）水性ラテックスであって、

- 前記水性ラテックスの総重量を基準として、10重量%～50重量%、好ましくは20重量%～35重量%の請求項1に定義された少なくとも1つのポリマー（F）、および  
- 任意選択的に、フッ素化界面活性剤（FS）、水素化界面活性剤（H）およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤  
からなる水性ラテックスと、

（B）前記水性組成物の総重量を基準として、20重量%～80重量%、好ましくは40重量%～70重量%の少なくとも1つの粉末状電極材料と

10

からなる、請求項1～5のいずれか一項に記載の水性組成物であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー（F）が、ISO 13321に従って測定して、50nm～600nm、好ましくは60nm～500nm、より好ましくは80nm～400nmに含まれる平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物。

【請求項7】

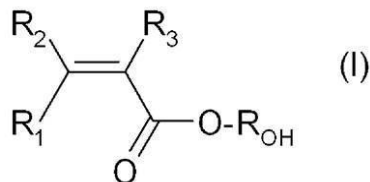
前記水性ラテックスが、いかなる後続の凝固工程もなしに水性乳化重合法によって製造される、請求項1～6のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項8】

電極の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：

20

（i）少なくとも1つのフッ化ビニリデン（VDF）ポリマー〔ポリマー（F）〕を含む水性ラテックスであって、前記ポリマー（F）が、フッ化ビニリデン（VDF）と、以下の式（I）：



30

（式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は独立して、水素原子および  $C_1 \sim C_3$  炭化水素基から選択され、

-  $R_{OH}$  は、水素原子または少なくとも1個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）

を有する少なくとも1つの（メタ）アクリルモノマー（MA）とに由来する繰り返し単位を含む水性ラテックスを提供する工程と、

（ii）前記水性ラテックスを、任意選択的に1つまたは複数の添加剤の存在下で、少なくとも1つの粉末状電極材料と混ぜ合わせて水性電極形成組成物を提供する工程と、

40

（iii）前記水性電極形成組成物を、金属基材の少なくとも1つの表面上へ塗布して前記金属基材の少なくとも1つの表面に接着した少なくとも1つの電気活性層を提供する工程と、

（iv）前記電気活性層を乾燥させて前記電極を提供する工程とを含む方法。

【請求項9】

負極またはアノードを製造するための前記水性電極形成組成物が、

（a'）（a'）+（b'）+（c'）の総重量を基準として、0.5重量%～10重量%、好ましくは1重量%～8重量%の請求項8に定義された少なくとも1つのポリマー（F）と、

50

( b ' ) ( a ' ) + ( b ' ) + ( c ' ) の総重量を基準として、20重量%～80重量%、好ましくは40重量%～70重量%の少なくとも1つの粉末状電極材料と、

( c ' ) 任意選択的に、( a ' ) + ( b ' ) + ( c ' ) の総重量を基準として、最大で2重量%まで、好ましくは最大で1.5重量%までの増粘剤とを含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

請求項1～7のいずれか一項に記載の水性組成物で少なくとも1つの表面上をコートされた金属基材を含む電極。

【請求項11】

- 前記電極の総重量を基準として、1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～12重量%の請求項1に定義されたような少なくとも1つのポリマー(F)と、

- 前記電極の総重量を基準として、80重量%～99重量%、好ましくは85重量%～98重量%の少なくとも1つの粉末状電極材料と、

- 任意選択的に、前記電極の総重量を基準として、最大で10重量%まで、好ましくは最大で5重量%までの1つまたは複数の添加剤とを含む、請求項10に記載の電極。

【請求項12】

非水性型電気化学デバイスを製造するための請求項10または11に記載の電極の使用。

【請求項13】

リチウムイオン二次電池を製造するための請求項12に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年7月15日出願の米国仮特許出願第61/508,245号明細書に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容があらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、水性フッ化ビニリデンポリマーラテックスと粉末状電極材料とを含む水性組成物に、前記水性組成物を使用する電極の製造方法に、前記水性組成物で少なくとも1つの表面上をコートされた金属基材を含む電極に、および非水性型電気化学デバイスを製造するための前記電極の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

フッ化ビニリデン(VDF)ポリマーは、電池、好ましくは二次電池、および電気二重層キャパシターなどの非水性型電気化学デバイスでの使用のための電極の製造用のバインダーとして好適であることが当該技術分野において知られている。

【0004】

一般に、電極の製造技術は、VDFポリマーバインダーを溶解させ、それらを粉末状電極材料およびすべての他の好適な成分と均質化して金属コレクターに塗布されるペーストを製造するためにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶剤の使用を伴う。

【0005】

有機溶剤の役割は典型的には、有機溶剤の蒸発時に粉末状電極材料粒子をそれぞれ一緒におよび金属コレクターに結合させるためにVDFポリマーを溶解させることである。

【0006】

それにもかかわらず、最近になって、より環境にやさしい技術を確保するために有機溶剤の使用が一般に回避されるアプローチが追求されている。

【0007】

たとえば、米国特許出願公開第2002/0168569号明細書(ATOFINA)

10

20

30

40

50

14.11.2002は、リチウムイオン電池用の電極およびセパレーターの製造方法であって、前記方法が、とりわけ $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ のサイズを有する固体粒子の形態のアクリル変性フルオロポリマーなどのフルオロポリマーと充填材とから得られる微細複合材料粉末を加工する工程を含む方法を開示している。微細複合材料粉末は、溶剤なしで加工されても、水中またはアセトンもしくはN-メチル-2-ピロリドンなどの潜在性溶剤中のどちらかにこの粉末を再分散させることによる溶剤で加工されてもよい。

【0008】

また、米国特許出願公開第2006/0099505号明細書11.05.2006は、微粒子アノード活性材料と、フッ化ビニリデン(VDF)のホモポリマーおよびコポリマーからなる群の少なくとも1つを含有する微粒子バインダーとを、バインダーへの10%以下の膨潤度を有する分散媒中に分散させることによって調製されたアノード混合物スラリーを使用する工程を含む電池用のアノードの製造方法を開示している。微粒子バインダーの代表的な例は、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を典型的には有し、VDFとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸(maleic anhydride)、ブタジエン、スチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、ギシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルビニルエーテルなどのエチレン不飽和モノマーとのコポリマーをとりわけ含む。分散媒は好ましくは水、エタノールまたはメチルイソブチルケトンである。

10

【0009】

それにもかかわらず、これらの文献に記載されている方法は、フッ化ビニリデン(VDF)ポリマー粉末を、水へのその再分散の前に単離し、乾燥させることを必要とする。

20

【0010】

また、米国特許出願公開第2010/0304270号明細書(ARKEMA INC.)02.12.2010に記載されているものなど水系バインダーシステムであって、合成されたままの水性フッ化ビニリデン(VDF)ポリマーバインダーラテックスが非水性型電気化学デバイス用の電極を製造するために使用されるシステムが開発されている。

【0011】

しかし、先行技術の水系フッ化ビニリデン(VDF)フルオロポリマーバインダー組成物は依然として、微粒子活性材料内での良好な粘着およびこれらの粒子と金属コレクターとの間の良好な接着を保證する電極の取得を可能にしない。

30

【0012】

水系ポリマーバインダー組成物を電極形成プロセスにおいて効果的に用いるためには、粉末状電極材料と混ぜ合わせる前および混ぜ合わせた後に十分な安定性、標準的な技法によって金属コレクター上へ有利には塗布されるための、かつ、電極内での粉末状電極材料の均一な分布をもちとすための好適なフィルム形成性および加工特性をとりわけ有するバインダーシステムを開発することが重要である。最も重要なことには、これらのバインダーシステムは、粉末状電極材料粒子内での適切な粘着および乾燥後の金属コレクターへの粉末状電極材料粒子の適切な接着を提供するべきである。

【0013】

ポリマーバインダーが電極材料粒子を、これらの粒子が、とりわけ負極の場合に、充電および放電サイクル中の大量膨張および収縮に化学的に耐えるように、一緒におよび金属コレクターに適切に結び付けるべきであることは理解される。

40

【0014】

粉末状電極材料粒子内の不十分な粘着および金属コレクターへのこれらの粒子の不十分な接着は典型的には、高い電気抵抗、低い容量および電極内の低いイオン移動度の原因となる。

【0015】

さらに、特に電池用の、電極の製造に有利には使用されるためには、ポリマーバインダーは電池中に存在する電解質に化学的に耐性であることが要求される。

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0016】

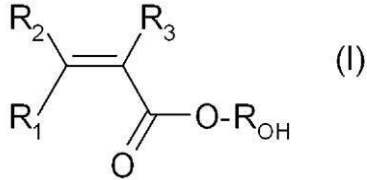
したがって、非水性型電気化学デバイスでの使用のための電極であって、前記電極が、傑出した容量値に恵まれるために粉末状電極材料粒子内の向上した接着および粘着を有する電極を容易に製造することを有利には可能にする水性ビニリデン(VDF)ポリマーポリマーバインダー組成物が当該技術分野において依然として必要とされている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

したがって、本発明の目的は、

(A) フッ化ビニリデン(VDF)と、以下の式(I)：



10

(式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は独立して、水素原子および  $C_1 \sim C_3$  炭化水素基から選択され、

20

-  $R_{OH}$  は、水素原子または少なくとも1個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)

を有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー(MA)とに由来する繰り返し単位を含む少なくとも1つのフッ化ビニリデン(VDF)ポリマー[ポリマー(F)]を含む水性ラテックスと、

(B) 少なくとも1つの粉末状電極材料と、

(C) 任意選択的に、水性組成物の総重量を基準として、10重量%未満の、少なくとも1つの有機溶剤(S)と

30

を含む水性組成物であって、

水性ラテックス中のポリマー(F)が、ISO 13321に従って測定して、 $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物である。

## 【0018】

本出願人は、本発明の水性組成物が、ポリマー(F)粉末を前記組成物から単離するおよびそれを好適な溶剤に分散させる必要性なしに非水性型電気化学デバイス用の電極の製造を有利には可能にすることを意外にも見いだした。

## 【0019】

本出願人はまた、本発明の水性組成物が、充電および放電サイクル中に向上した容量値を有する電極を成功裡に提供することを見いだした。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【0020】

本発明の目的のためには、「水性ラテックス」とは、水性乳化重合法によって製造されたラテックスを意味することを意図する。

## 【0021】

本水性ラテックスは有利には、ISO 13321に従って測定して、 $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する少なくとも1つのポリマー(F)の均質に分散された一次粒子をその中に有する。

## 【0022】

本発明の目的のためには、「平均一次粒径」とは、水性乳化重合法によって直接得られるポリマー(F)の一次粒子を意味することを意図する。ポリマー(F)の一次粒子はし

50



- $R'_{1}$ 、 $R'_{2}$  および  $R'_{3}$  は水素原子であり、
  - $R'_{OH}$  は水素原子または少なくとも 1 個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)
- に好ましくは従う。

## 【0033】

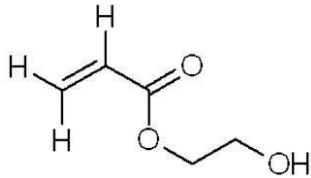
(メタ)アクリルモノマー(MA)の非限定的な例としては、とりわけ、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

## 【0034】

(メタ)アクリル酸モノマー(MA)は、下記：

10

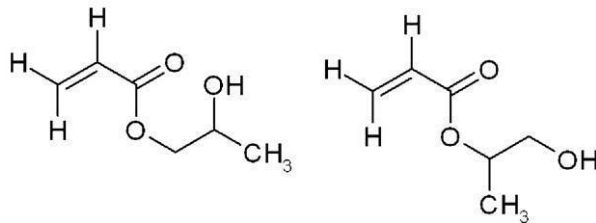
- 式：



のヒドロキシエチルアクリレート(HEA)

20

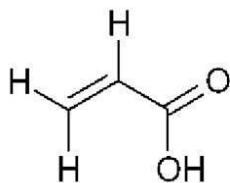
- 式：



のどちらかの 2 - ヒドロキシプロピルアクリレー(HPA)

30

- 式：



のアクリル酸(AA)

40

- およびそれらの混合物
- からより好ましくは選択される。

## 【0035】

良好な結果は、ポリマー(F)の(メタ)アクリルモノマー(MA)がアクリル酸(AA)またはヒドロキシエチルアクリレート(HEA)であるときに得られている。

## 【0036】

非常に良好な結果は、ポリマー(F)の(メタ)アクリルモノマー(MA)がアクリル酸(AA)であるときに得られている。

## 【0037】

ポリマー(F)は、上に定義された少なくとも 1 つの他のコモノマー(C)に由来する繰り返し単位をさらに含んでもよい。

50

## 【 0 0 3 8 】

コモノマー ( C ) は、水素化コモノマー [ コモノマー ( H ) ] かフッ素化コモノマー [ コモノマー ( F ) ] かのどちらかであり得る。

## 【 0 0 3 9 】

用語「水素化コモノマー [ コモノマー ( H ) ] 」とは、これによってフッ素原子を含まないエチレン系不飽和コモノマーを意味することを意図する。

## 【 0 0 4 0 】

好適な水素化コモノマー ( H ) の非限定的な例としては、とりわけ、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどのビニルモノマー、ならびにスチレンおよび p - メチルスチレンのような、スチレンモノマーが挙げられる。

10

## 【 0 0 4 1 】

用語「フッ素化コモノマー [ コモノマー ( F ) ] 」とは、これによって少なくとも 1 個のフッ素原子を含むエチレン系不飽和コモノマーを意味することを意図する。

## 【 0 0 4 2 】

コモノマー ( C ) は好ましくは、フッ素化コモノマー [ コモノマー ( F ) ] である。

## 【 0 0 4 3 】

好適なフッ素化コモノマー ( F ) の非限定的な例としては、とりわけ、下記：

( a ) テトラフルオロエチレン ( T F E )、ヘキサフルオロプロピレン ( H F P )、ペンタフルオロプロピレンおよびヘキサフルオロイソブチレンなどの C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> フルオロ - および / またはパーフルオロオレフィン；

20

( b ) 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<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> 水素化モノフルオロオレフィン；

( c ) 式 C H<sub>2</sub> = C H - R<sub>f0</sub> ( 式中、R<sub>f0</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> パーフルオロアルキル基である ) のパーフルオロアルキルエチレン；

( d ) クロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) などのクロロ - および / またはブロモ - および / またはヨード - C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> フルオロオレフィン；

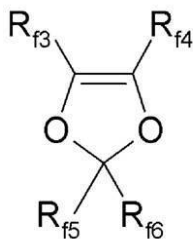
( e ) 式 C F<sub>2</sub> = C F O R<sub>f1</sub> ( 式中、R<sub>f1</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> フルオロ - またはパーフルオロアルキル基、たとえば - C F<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub> F<sub>5</sub>、- C<sub>3</sub> F<sub>7</sub> である ) の ( パー ) フルオロアルキルビニルエーテル；

( f ) 式 C F<sub>2</sub> = C F O X<sub>0</sub> ( 式中、X<sub>0</sub> は、1 つまたは複数のエーテル基を有する C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> オキシアルキル基または C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> ( パー ) フルオロオキシアルキル基、たとえば、パーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル基である ) の ( パー ) フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル；

30

( g ) 式 C F<sub>2</sub> = C F O C F<sub>2</sub> O R<sub>f2</sub> ( 式中、R<sub>f2</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> フルオロ - またはパーフルオロアルキル基、たとえば - C F<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub> F<sub>5</sub>、- C<sub>3</sub> F<sub>7</sub> または 1 つまたは複数のエーテル基を有する C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ( パー ) フルオロオキシアルキル基、たとえば - C<sub>2</sub> F<sub>5</sub> - O - C F<sub>3</sub> である ) のフルオロアルキル - メトキシ - ビニルエーテル；

( h ) 式：



40

( 式中、互いに等しいかまたは異なる、R<sub>f3</sub>、R<sub>f4</sub>、R<sub>f5</sub> および R<sub>f6</sub> のそれぞれは独立して、フッ素原子、1 つまたは複数の酸素原子を任意選択的に含む、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> フルオロ - またはパー ( ハロ ) フルオロアルキル基、たとえば - C F<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub> F<sub>5</sub>、- C

50

$F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ である)  
 のフルオロジオキソール  
 が挙げられる。

【0044】

最も好ましいフッ素化モノマー (F) は、テトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) およびフッ化ビニルである。

【0045】

少なくとも1つのモノマー (C) が存在する場合には、ポリマー (F) は、1モル% ~ 40モル%、好ましくは2モル% ~ 35モル%、より好ましくは3モル% ~ 20モル%の前記モノマー (C) に由来する繰り返し単位を典型的には含む。

10

【0046】

本発明の水性組成物は、

- 上に定義された少なくとも1つのポリマー (F) を含む水性ラテックスを提供する工程と、

- 前記水性ラテックスを、任意選択的に1つまたは複数の添加剤の存在下で、上に定義された少なくとも1つの粉末状電極材料と混ぜ合わせる工程と

によって有利には製造される。

【0047】

好適な添加剤の非限定的な例としては、とりわけ、導電性付与添加剤および/または増粘剤が挙げられる。

20

【0048】

導電性付与添加剤は、電極の導電性を向上させるために添加されてもよい。好適な導電性付与添加剤の非限定的な例としては、とりわけ、カーボンブラック、グラフェンまたはカーボンナノチューブおよび粉末ならびに、ニッケルおよびアルミニウムなどの、金属の繊維が挙げられる。

【0049】

増粘剤は、本発明の水性組成物からの粉末状電極材料の沈降を防ぐまたは遅くするために添加されてもよい。好適な増粘剤の非限定的な例としては、とりわけ、部分中和されたポリ(アクリル酸)またはポリ(メタクリル酸)、カルボキシル化メチルセルロースのようなカルボキシル化アルキルセルロースなどの有機増粘剤ならびにモンモリロナイトおよびベントナイトのような天然粘土、ラボナイトのような人造粘土、シリカおよびタルクのようなその他のものなどの無機増粘剤が挙げられる。

30

【0050】

本発明の水性組成物の水性ラテックスは、任意選択的に上に定義された少なくとも1つの他のモノマー (C) の存在下で、フッ化ビニリデン (VDF) と上に定義された式 (I) を有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー (MA) との水性媒体中での水性乳化重合によって製造される。

【0051】

上に詳述されたような水性乳化重合法は、少なくとも1つのラジカル開始剤の存在下で典型的には実施される。

40

【0052】

重合圧は典型的には、20 ~ 70バール、好ましくは25 ~ 65バールの範囲である。

【0053】

当業者は、とりわけ、使用されるラジカル開始剤を考慮して重合温度を選ぶであろう。重合温度は、60 ~ 135、好ましくは90 ~ 130 に含まれる範囲で一般に選択される。

【0054】

ラジカル開始剤の選択は特に限定されないが、水性乳化重合法に好適なラジカル開始剤

50

が重合プロセスを開始させるおよび/または加速させることができる化合物から選択されることは理解される。

【0055】

無機ラジカル開始剤が使用されてもよく、過硫酸ナトリウム、カリウムおよびアンモニウムなどの過硫酸塩、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸塩を含むが、それらに限定されない。

【0056】

また、有機ラジカル開始剤が使用されてもよく、下記を含むが、それらに限定されない：  
アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド；ジアセチルペルオキシジカーボネート；ジエチルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどのジアルキルペルオキシジカーボネート；過ネオデカン酸第三ブチル；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)；過ピパリン酸第三ブチル；ジオクタノイルペルオキシド；ジラウロイル-ペルオキシド；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)；第三ブチルアゾ-2-シアノブタン；ジベンゾイルペルオキシド；過2エチルヘキサン酸第三ブチル；過マレイン酸第三ブチル；2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)；ビス(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサン；第三ブチル-ペルオキシイソプロピルカーボネート；過酢酸第三ブチル；2, 2'-ビス(第三ブチルペルオキシ)ブタン；ジクミルペルオキシド；ジ-第三アミルペルオキシド；ジ-第三ブチルペルオキシド(DTBP)；p-メタンヒドロペルオキシド；ピナンヒドロペルオキシド；クメンヒドロペルオキシド；および第三ブチルヒドロペルオキシド。

10

20

【0057】

他の好適なラジカル開始剤としてはとりわけ、トリクロロアセチルペルオキシド、ビス(パーフルオロ-2-プロポキシプロピオニル)ペルオキシド、 $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ 、パーフルオロプロピオニルペルオキシド、 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 、 $\{(CF_3CF_2CF_2) - [CF(CF_3)CF_2O]_m - CF(CF_3) - COO\}_2$  (式中、 $m = 0 \sim 8$ である)、 $[ClCF_2(CF_2)_nCOO]_2$ 、および $[HCF_2(CF_2)_nCOO]_2$  (式中、 $n = 0 \sim 8$ である)などのクロロカーボンベースのおよびフルオロカーボンベースのアシルペルオキシド；パーフルオロアゾイソプロパン、 $[(CF_3)_2CFN=]_2$ 、 $R^{\circ}N = NR^{\circ}$  (式中、 $R^{\circ}$ は、1~8個の炭素を有する線状もしくは分岐のパーフルオロカーボン基である)などのパーフルオロアルキルアゾ化合物；ヘキサフルオロプロピレン三量体ラジカル、 $[(CF_3)_2CF]_2(CF_2CF_2)C^{\cdot}$ ラジカルおよびパーフルオロアルカンなどの安定なまたはヒンダードパーフルオロアルカンラジカルなどのハロゲン化フリーラジカル開始剤が挙げられる。

30

【0058】

ジメチルアニリン-ベンゾイルペルオキシド、ジエチルアニリン-ベンゾイルペルオキシドおよびジフェニルアミン-ベンゾイルペルオキシドなどの、レドックス対を形成する少なくとも2つの成分を含む、レドックスシステムがまた、重合プロセスを開始させるためのラジカル開始剤として使用されてもよい。

40

【0059】

上に詳述されたような水性乳化重合に有利には使用されてもよい最も好ましいラジカル開始剤は、上に定義された無機ラジカル開始剤、上に定義された有機ラジカル開始剤およびそれらの混合物である。

【0060】

無機ラジカル開始剤の中では、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

【0061】

有機ラジカル開始剤の中では、たとえばジ-第三ブチルペルオキシド(DTBP)、ジ第三ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、第三ブチル(2-エチル-ヘキシル)ペルオキシカーボネート、第三ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエー

50

トなどの、50 よりも高い自己加速分解温度 (SADT) を有するペルオキシドが特に好ましい。

【0062】

上に定義された1つまたは複数のラジカル開始剤が、水性媒体の重量を基準として有利には0.001重量%~20重量%の範囲の量で上に定義された水性媒体に添加されてもよい。

【0063】

上に詳述されたような水性乳化重合法は、連鎖移動剤の存在下で典型的には実施される。連鎖移動剤は、たとえば、アセトン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、メチル-第三ブチルエーテル、イソプロピルアルコールのような3~10個の炭素原子を有するケトン、エステル、エーテルまたは脂肪族アルコール；たとえば、クロロホルム、トリクロロフロオロメタンのような、1~6個の炭素原子を有する、任意選択的に水素を含有する、クロロ(フルオロ)カーボン；たとえば、ビス(エチル)カーボネート、ビス(イソブチル)カーボネートのようなアルキルが1~5個の炭素原子を有するビス(アルキル)カーボネートなどのフッ素化モノマーの重合において公知のものから一般に選択される。連鎖移動剤は、最初に、重合中に連続的にまたは別々の量で(段階的に)水性媒体に供給されてもよく、連続的なまたは段階的な供給が好ましい。

10

【0064】

上に詳述されたような水性乳化重合法は、少なくとも1つの非官能性パーフルオロポリエーテル(PFPE)オイルおよび/または少なくとも1つのフッ素化界面活性剤[界面活性剤(FS)]の存在下で実施されてもよい。

20

【0065】

「非官能性パーフルオロポリエーテル(PFPE)オイル」とは、これによって(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖[鎖(R<sub>f</sub>)]と非官能性末端基とを含むパーフルオロポリエーテル(PFPE)オイルを意味することを意図する。

【0066】

パーフルオロポリエーテル(PFPE)オイルの非官能性末端基は、フッ素とは異なる1つまたは複数のハロゲン原子または水素原子を任意選択的に含む、1~3個の炭素原子を有するフルオロ(ハロ)アルキル、たとえばCF<sub>3</sub>-、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-、C<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、CF<sub>3</sub>CFClCF<sub>2</sub>-、C<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、C<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>-から一般に選択される。

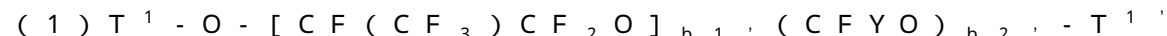
30

【0067】

非官能性PFPEオイルは、有利には400~3000、好ましくは600~1500に含まれる数平均分子量を有する。

【0068】

非官能性PFPEオイルは下記から好ましくは選択される：



式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、T<sup>1</sup>およびT<sup>1'</sup>は独立して、-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>および-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基から選択され；

40

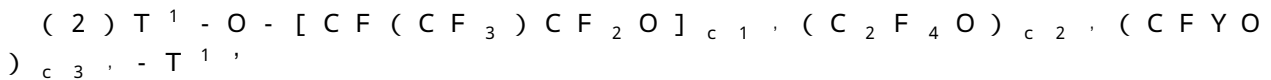
- それぞれ等しいかまたは異なる、Yは、フッ素原子および-CF<sub>3</sub>基から選択され；

- 互いに等しいかまたは異なる、b<sub>1</sub>'およびb<sub>2</sub>'は独立して、b<sub>1</sub>'/b<sub>2</sub>'比が20~1000に含まれ、かつ、(b<sub>1</sub>'+b<sub>2</sub>')合計が5~250に含まれるような0以上の整数であり；b<sub>1</sub>'およびb<sub>2</sub>'が両方ともゼロとは異なる場合には、異なる繰り返し単位はパーフルオロポリオキシアルキレン鎖に沿って一般に統計的に分布している。

前記生成物は、カナダ国特許第786877号明細書(MONTEDISON S.P.A.)4/06/1968に記載されているようにC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>の光酸化および英国特許第1226566号明細書(MONTECATINI EDISON S.P.A.)31/

50

03/1971に記載されているように末端基の後続の転化によって得ることができる。



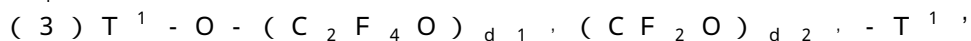
式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $T^1$  および  $T^{1'}$  は、上に定義されたものと同じ意味を有し；

- それぞれ等しいかまたは異なる、 $Y$  は、上に定義されたものと同じ意味を有し；

- 互いに等しいかまたは異なる、 $c_1'$ 、 $c_2'$  および  $c_3'$  は独立して、 $(c_1' + c_2' + c_3')$  合計が 5 ~ 250 に含まれるような 0 以上の整数であり； $c_1'$ 、 $c_2'$  および  $c_3'$  の少なくとも 2 つがゼロとは異なる場合には、異なる繰り返し単位はパーフルオロポリオキシアルキレン鎖に沿って一般に統計的に分布している。

前記生成物は、米国特許第 3,665,041 号明細書 (MONTECATINI EDISON S.P.A.) 23/05/1972 に記載されているように  $C_3F_6$  と  $C_2F_4$  との混合物の光酸化およびフッ素での後続の処理によって製造することができる。

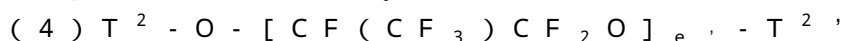


式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $T^1$  および  $T^{1'}$  は、上に定義されたものと同じ意味を有し；

- 互いに等しいかまたは異なる、 $d_1'$  および  $d_2'$  は独立して、 $d_1' / d_2'$  比が 0.1 ~ 5 に含まれ、かつ、 $(d_1' + d_2')$  合計が 5 ~ 250 に含まれるような 0 以上の整数であり； $d_1'$  および  $d_2'$  が両方ともゼロとは異なる場合には、異なる繰り返し単位はパーフルオロポリオキシアルキレン鎖に沿って一般に統計的に分布している。

前記生成物は、米国特許第 3,715,378 号明細書 (MONTECATINI EDISON S.P.A.) 6/02/1973 に報告されているように  $C_2F_4$  の光酸化および米国特許第 3,665,041 号明細書 (MONTECATINI EDISON S.P.A.) 23/05/1972 に記載されているようにフッ素での後続の処理によって製造することができる。

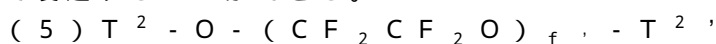


式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $T^2$  および  $T^{2'}$  は独立して、 $-C_2F_5$  および  $-C_3F_7$  基から選択され；

-  $e'$  は、5 ~ 250 に含まれる整数である。

前記生成物は、米国特許第 3,242,218 号明細書 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 22/03/1966 に記載されているようにイオン性ヘキサフルオロプロピレンエポキシドオリゴマー化およびフッ素での後続の処理によって製造することができる。

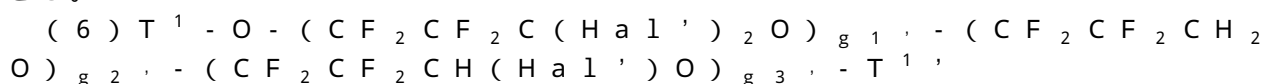


式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $T^2$  および  $T^{2'}$  は、上に定義されたものと同じ意味を有し；

-  $f'$  は、5 ~ 250 に含まれる整数である。

前記生成物は、米国特許第 4,523,039 号明細書 (THE UNIVERSITY OF TEXAS) 11/06/1985 に報告されているようにたとえば元素状フッ素で、ポリエチレンオキシドをフッ素化する工程と、そのようにして得られたフッ素化ポリエチレンオキシドを任意選択的に熱断片化する工程とを含む方法によって得ることができる。



式中：

- 互いに等しいかまたは異なる、 $T^1$  および  $T^{1'}$  は、上に定義されたものと同じ意

10

20

30

40

50

味を有し；

- それぞれ等しいかまたは異なる、H a l ' は、フッ素および塩素原子から選択されるハロゲン、好ましくはフッ素原子であり；

- 互いに等しいかまたは異なる、g 1 '、g 2 '、およびg 3 ' は独立して、( g 1 ' + g 2 ' + g 3 ' ) 合計が5 ~ 250に含まれるような0以上の整数であり；g 1 '、g 2 ' およびg 3 ' の少なくとも2つがゼロとは異なる場合には、異なる繰り返し単位は(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖に沿って一般に統計的に分布している。

前記生成物は、欧州特許第148482 B号明細書(DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 25/03/1992に詳述されているように、2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタンを重合開始剤の存在下で開環重合させて式： $-CH_2CF_2CF_2O-$ の繰り返し単位を含むポリエーテルを与える工程と、前記ポリエーテルを任意選択的にフッ素化および/または塩素化する工程とによって製造されてもよい。

(7)  $R^1_f - \{ C(CF_3)_2 - O - [ C(R^2_f)_2 ]_{j_1} \cdot C(R^2_f)_2 - O \}_{j_2} \cdot R^1_f$

式中：

- それぞれ等しいかまたは異なる、 $R^1_f$  は、 $C_1 \sim C_6$  パーフルオロアルキル基であり；

- それぞれ等しいかまたは異なる、 $R^2_f$  は、フッ素原子および $C_1 \sim C_6$  パーフルオロアルキル基から選択され；

-  $j_1$  ' は、1または2に等しく；

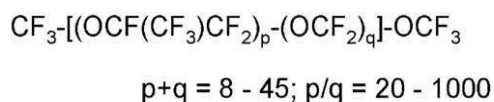
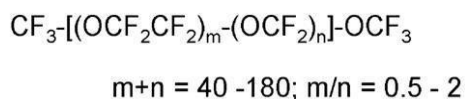
-  $j_2$  ' は、5 ~ 250に含まれる整数である。

前記生成物は、特許出願国際公開第87/00538号パンフレット(LAGOW ET AL.) 29/01/1987に詳述されているように、ヘキサフルオロアセトンとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エポキシ-ブタンおよび/またはトリメチレンオキシド(オキセタン)またはそれらの置換誘導体から選択される酸素含有環状モノマーとの共重合、および生じたコポリマーの後続の過フッ素化によって製造することができる。

#### 【0069】

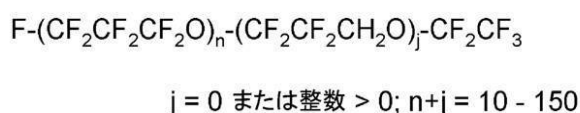
非官能性PFPEオイルは、下記からより好ましくは選択される：

(1') 商標名GALDEN(登録商標)およびFOMBLIN(登録商標)でSolway Solexis S.p.A.から商業的に入手可能な非官能性PFPEオイルであって、前記PFPEオイルが、以下の式：



のどちらかに従う少なくとも1つのPFPEオイルを一般に含むオイル

(2') 商標名DEMNUM(登録商標)でダイキンから商業的に入手可能な非官能性PFPEオイルであって、前記PFPEが、以下の式：



に従う少なくとも1つのPFPEを一般に含むPFPE

(3') 商標名KRYTOX(登録商標)でDu Pont de Nemoursが

10

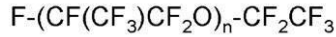
20

30

40

50

ら商業的に入手可能な非官能性 P F P E オイルであって、前記 P F P E が、以下の式：



$$n = 10 - 60$$

に従うヘキサフルオロプロピレンエポキシドの少なくとも1つの低分子量、フッ素エンドキャップドホモポリマーを一般に含む P F P E。

【0070】

非官能性 P F P E オイルは、上記の式 ( 1 ' ) を有するものからさらにより好ましくは選択される。

10

【0071】

フッ素化界面活性剤 ( F S ) は、以下の式 ( I I I ) :



( 式中 :

-  $R_{f \ S}$  は、1つまたは複数のカテナリーまたは非カテナリー酸素原子を任意選択的に含む、 $C_5 \sim C_{16}$  ( パー ) フルオロアルキル鎖、および ( パー ) フルオロポリオキシアルキル鎖から選択され、

-  $X^-$  は、 $-COO^-$ 、 $-PO_3^-$  および  $-SO_3^-$  から選択され、

-  $M^+$  は、 $NH_4^+$  およびアルカリ金属イオンから選択され、

-  $k$  は1または2である )

20

に典型的には従う。

【0072】

本発明の水性乳化重合法に好適なフッ素化界面活性剤 ( F S ) の非限定的な例としては、とりわけ、下記が挙げられる：

( a )  $CF_3 ( CF_2 )_{n_0} COOM'$  ( 式中、 $n_0$  は、4 ~ 10、好ましくは5 ~ 7の範囲の整数であり、好ましくは $n_1$ は6に等しく、 $M'$  は、 $NH_4$ 、 $Na$ 、 $Li$ または $K$ 、好ましくは $NH_4$ を表す)；

( b )  $T - ( C_3 F_6 O )_{n_1} ( C F X O )_{m_1} C F_2 C O O M ' ' [ 式 中 、 T は 、 C l$  原子または式  $C_x F_{2x+1} - x \cdot C l_x \cdot O$  ( 式中、 $x$  は1 ~ 3の範囲の整数であり、 $x'$  は0または1である ) のパーフルオロアルコキシド基を表し、 $n_1$  は1 ~ 6の範囲の整数であり、 $m_1$  は0 ~ 6の範囲の整数であり、 $M ' '$  は、 $NH_4$ 、 $Na$ 、 $Li$ または $K$ を表し、 $X$  は $F$ または $-CF_3$ を表す]；

30

( c )  $F - ( C F_2 C F_2 )_{n_2} - C H_2 - C H_2 - R O_3 M ' ' ' ( 式 中 、 R は リ ン$  または硫黄原子であり、好ましくは $R$ は硫黄原子であり、 $M ' ' '$  は、 $NH_4$ 、 $Na$ 、 $Li$ または $K$ を表し、 $n_2$  は2 ~ 5の範囲の整数であり、好ましくは $n_2$ は3に等しい)；

( d )  $A - R_{b \ f} - B$  二官能性フッ素化界面活性剤 [ 式中、互いに等しいかまたは異なる、 $A$  および  $B$  は、式  $( O )_p C F X ' ' - C O O M^*$  ( 式中、 $M^*$  は $NH_4$ 、 $Na$ 、 $Li$ または $K$ を表し、好ましくは $M^*$ は $NH_4$ を表し、 $X ' '$  は $F$ または $-CF_3$ であり、 $p$  は0または1に等しい整数である ) を有し、 $R_{b \ f}$  は、 $A - R_{b \ f} - B$  の数平均分子量が300 ~ 1800の範囲にあるような二価の ( パー ) フルオロアルキルまたは ( パー ) フルオロポリエーテル鎖である ]；

40

( e ) それらの混合物。

【0073】

好ましいフッ素化界面活性剤 ( F S ) は、上記の式 ( b ) に従う。

【0074】

上に詳述されたような水性乳化重合法は、当該技術分野において記載されている ( たとえば米国特許第4,990,283号明細書 ( A U S I M O N T S . P . A . ) 05 . 02 . 1991、米国特許第5,498,680号明細書 ( A U S I M O N T S . P . A . ) 12 . 03 . 1996 および米国特許第6,103,843号明細書 ( A U S I M O N T S . P . A . ) 15 . 08 . 2000 を参照されたい。

50

## 【0075】

上に詳述されたような水性乳化重合法は、上に定義された少なくとも1つのポリマー（F）を含む水性ラテックスをもたらす。

## 【0076】

水性ラテックスは、上に定義された少なくとも1つのフッ素化界面活性剤〔界面活性剤（FS）〕をさらに含んでもよい。

## 【0077】

1つまたは複数の水素化界面活性剤〔界面活性剤（H）〕が任意選択的に水性ラテックスにさらに添加されてもよい。

## 【0078】

好適な水素化界面活性剤（H）の非限定的な例としては、とりわけ、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸塩、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、およびそれらの塩、オクチルフェノールエトキシレート、ポリエチレングリコールおよび/またはポリプロピレングリコールならびにそれらのブロックコポリマー、アルキルホスホネートおよびシロキサンベースの界面活性剤などのイオンおよび非イオン水素化界面活性剤が挙げられる。

## 【0079】

水性ラテックスに好ましくは添加されてもよい水素化界面活性剤（H）は、TRITON（登録商標）XシリーズおよびPLURONIC（登録商標）シリーズとして商業的に入手可能な非イオン界面活性剤である。

## 【0080】

本発明の水性組成物は好ましくは、

（A）水性ラテックスであって、

- 水性ラテックスの総重量を基準として、10重量%～50重量%、好ましくは20重量%～35重量%の上に定義された少なくとも1つのポリマー（F）、および

- 任意選択的に、上に定義されたフッ素化界面活性剤（FS）、上に定義された水素化界面活性剤（H）およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤を含む水性ラテックスと、

（B）水性組成物の総重量を基準として、20重量%～80重量%、好ましくは40重量%～70重量%の少なくとも1つの粉末状電極材料と、

（C）任意選択的に、水性組成物の総重量を基準として、10重量%未満、好ましくは5重量%未満の有機溶剤（S）と

を含み、

ここで、水性ラテックス中のポリマー（F）は、ISO 13321に従って測定して、50nm～600nm、好ましくは60nm～500nm、より好ましくは80nm～400nmに含まれる平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある。

## 【0081】

好適な有機溶剤（S）の非限定的な例としては、とりわけ、上に定義されたようにポリマー（F）を溶解させることができるものが挙げられる。

## 【0082】

最も好ましい有機溶剤（S）としては、とりわけ、次のものが挙げられる：N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェートおよびそれらの混合物。

## 【0083】

本発明の水性組成物はより好ましくは、

（A）水性ラテックスであって、

- 水性ラテックスの総重量を基準として、10重量%～50重量%、好ましくは20重量%～35重量%の上に定義された少なくとも1つのポリマー（F）、および

10

20

30

40

50

- 任意選択的に、上に定義されたフッ素化界面活性剤 (FS)、上に定義された水素化界面活性剤 (H) およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤からなる水性ラテックスと、

(B) 水性組成物の総重量を基準として、20重量%~80重量%、好ましくは40重量%~70重量%の少なくとも1つの粉末状電極材料と  
からなり、

ここで、水性ラテックス中のポリマー (F) は、ISO 13321に従って測定して、50nm~600nm、好ましくは60nm~500nm、より好ましくは80nm~400nmが含まれる平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある。

【0084】

本発明の水性組成物の好ましい実施形態によれば、水性ラテックスは、いかなる後続の凝固工程もなしに、上に詳述されたような水性乳化重合法によって製造される。

【0085】

本出願人は、これが本発明の範囲を限定することなしに、上に詳述されたように水性乳化重合法によって得られるような水性ポリマー (F) ラテックスの凝固によって、ポリマー (F) 粒子の凝集塊 (すなわち、一次粒子の集まり) が不可逆的に得られ、その結果、電極形成プロセスにおける上に詳述されたような水性乳化重合法によって直接得られるような水性ポリマー (F) ラテックスにより示される有利な特性は失われると考える。

【0086】

本発明の目的のためには、「粉末状電極材料」とは、電極の製造に好適である電気活性微粒子材料を意味することを意図する。

【0087】

粉末状電極材料の性質は、本発明の水性組成物が正極または負極を形成するために使用されるかどうかには依存するであろう。

【0088】

リチウムイオン電池用の正極を形成する場合には、粉末状電極材料は、 $LiMY_2$  (式中、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、CrおよびVなどの遷移金属の少なくとも1つの化学種を意味し; Yは、OまたはSなどのカルコゲンを意味する) の一般式で表される複合金属カルコゲナイドを含んでもよい。これらの中で、 $LiMO_2$  (式中、Mは、上記と同じものである) の一般式で表されるリチウムベースの複合金属酸化物を使用することが好ましい。その好ましい例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ )、およびスピネル構造化  $LiMn_2O_4$  が挙げられてもよい。

【0089】

代案として、リチウムイオン電池用の正極を形成する場合には依然として、粉末状電極材料は、名目式  $AB(XO_4)_fE_{1-f}$  [式中、Aは、A金属の20%未満を表す別のアルカリ金属で部分置換されていてもよい、リチウムであり、Bは、+1~+5の酸化レベルでの、そして0を含む、主要+2レドックス金属の35%未満を表してもよい1つまたは複数の追加金属で部分置換されていてもよい、Fe、Mn、Niまたはそれらの混合物の中から選ばれる+2の酸化レベルでの主要レドックス遷移金属であり、 $XO_4$  (式中、XはP、S、V、Si、Nb、Moまたはそれらの組み合わせのどれかである) は、任意のオキシアニオンであり、Eは、フルオリド、ヒドロキシドまたはクロリドイオンであり、fは、一般に0.75~1に含まれる、 $XO_4$  オキシアニオンのモル分率である] のリチウム化されたまたは部分リチウム化された遷移金属オキシアニオンベースの電極材料を含んでもよい。

【0090】

上の  $AB(XO_4)_fE_{1-f}$  電極材料は好ましくはホスフェートベースであり、秩序または修正オリビン構造を有してもよい。

【0091】

より好ましくは、上に記載されたような粉末状電極材料は、式  $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(XO_4)_3$  [式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$  であり;  $M'$  および  $M''$  は、その

10

20

30

40

50



を含む水性ラテックスを提供する工程と、

( i i ) 前記水性ラテックスを、任意選択的に1つまたは複数の添加剤の存在下で、少なくとも1つの粉末状電極材料と混ぜ合わせて水性電極形成組成物を提供する工程と、

( i i i ) 前記水性電極形成組成物を、金属基材の少なくとも1つの表面上へ塗布して前記金属基材の少なくとも1つの表面に接着した少なくとも1つの電気活性層を提供する工程と、

( i v ) 前記電気活性層を乾燥させて前記電極を提供する工程とを含む方法である。

【0096】

本発明の方法の水性ラテックスおよび粉末状電極材料は、上のように定義された。

10

【0097】

本出願人は、本発明の方法によって、水性乳化重合法によって得られるような水性ポリマー(F)ラテックスを直接用いて非水性電気化学デバイスでの使用に好適な電極であって、前記電極が充電および放電サイクル中に向上した容量値を有する電極を容易に製造することが有利にも可能であることを見いだした。

【0098】

本出願人は、これが本発明の範囲を限定することなしに、ポリマー(F)が、水性乳化重合によって得られるような水性ラテックス中のその一次粒子の組み合わせのおかげで、および少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー(MA)に由来する繰り返し単位の存在のおかげで、本発明の方法によって得られた電気活性層に向上した粘着を提供し、そしてそれが金属基材に成功裡に接着することを保証すると考える。

20

【0099】

非水性型電気化学デバイスの非限定的な例としては、とりわけ、電池、好ましくは二次電池、および電気二重層キャパシターが挙げられる。

【0100】

本発明の目的のためには、「二次電池」とは、再充電可能な電池を意味することを意図する。本発明の方法によって有利に得られる可能性がある二次電池の非限定的な例としては、とりわけ、アルカリまたはアルカリ土類二次電池が挙げられる。

【0101】

本発明の方法は、リチウムイオン二次電池での使用に好適な電極の製造のために、好ましくはリチウムイオン二次電池での使用のための負極またはアノードの製造のために特に適合する。

30

【0102】

本発明の方法の工程(i i)において、水性電極形成組成物は、一般に、少なくとも1つの粉末状電極材料を、本発明の方法の工程(i)によって提供される水性ラテックス中へ分散させることによって調製される。

【0103】

そのようにして得られた水性電極形成組成物は次に一般に、組成物中での粉末状電極材料の様な分布を確保するために剪断混合にかけられる。

【0104】

本発明の方法の工程(i i)によって提供される水性電極形成組成物は有利には、本発明の水性組成物である。

40

【0105】

当業者は、電極内の粉末状電極材料の様な分布を本発明の方法によって得ることを可能にするように水性電極形成組成物の粘度を適切に適合させるであろう。

【0106】

本発明の方法の工程(i i)によって提供される水性電極形成組成物は、水性電極形成組成物の総重量を基準として、20重量%~80重量%、好ましくは40重量%~70重量%の上に定義された少なくとも1つの粉末状電極材料を典型的には含む。

【0107】

50

本発明の方法の工程 ( i i ) によって提供される水性電極形成組成物は、1つまたは複数の添加剤をさらに含んでもよい。

【 0 1 0 8 】

好適な添加剤の非限定的な例としては、とりわけ、上に定義された導電性付与添加剤および/または増粘剤が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

負極またはアノードを製造するための好ましい水性電極形成組成物は、

( a ' ) ( a ' ) + ( b ' ) + ( c ' ) の総重量を基準として、0.5重量% ~ 10重量%、好ましくは1重量% ~ 8重量%の上に定義された少なくとも1つのポリマー ( F ) と、

( b ' ) ( a ' ) + ( b ' ) + ( c ' ) の総重量を基準として、20重量% ~ 80重量%、好ましくは40重量% ~ 70重量%の上に定義された少なくとも1つの粉末状電極材料と、

( c ' ) 任意選択的に、( a ' ) + ( b ' ) + ( c ' ) の総重量を基準として、最大で2重量%まで、好ましくは最大で1.5重量%までの上に定義された増粘剤とを含む。

【 0 1 1 0 】

本発明の方法の工程 ( i i i ) において、本発明の方法の工程 ( i i ) によって提供される水性電極形成組成物は、キャストイング、ブラシ、ローラー、インクジェット、スキージー、フォームアプリケーター、カーテンコーティング、真空コーティング、吹き付けによってなどの、当該技術分野で一般に知られている技法によって金属基材の少なくとも1つの表面上へ塗布される。

【 0 1 1 1 】

本発明の目的のためには、「電気活性層」とは、本発明の方法の工程 ( i i ) によって提供される水性電極形成組成物でできた層を意味することを意図する。

【 0 1 1 2 】

本発明の方法の工程 ( i v ) においては、金属基材の少なくとも1つの表面に接着した電気活性層は、典型的には少なくとも50 の、好ましくは少なくとも60 の、最大でも210 の、好ましくは最大でも200 の温度で乾燥される。

【 0 1 1 3 】

金属基材は一般に、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたは銀などの金属でできた箔、メッシュまたはネットである。

【 0 1 1 4 】

さらに、本発明の別の目的は、本発明の水性組成物で少なくとも1つの表面上をコートされた金属基材を含む電極である。

【 0 1 1 5 】

本発明の電極の金属基材は、上のように定義された。

【 0 1 1 6 】

本発明の電極の水性組成物は有利には、本発明の方法の工程 ( i i ) によって提供される水性電極形成組成物であってもよい。

【 0 1 1 7 】

本発明の電極は、電池、好ましくは二次電池、および電気二重層キャパシターなどの非水性型電気化学デバイスでの使用に特に好適である。

【 0 1 1 8 】

本発明の電極は、本発明の方法によって有利に製造される。

【 0 1 1 9 】

本発明の電極は、

- 電極の総重量を基準として、1重量% ~ 15重量%、好ましくは2重量% ~ 12重量%の上に定義された少なくとも1つのポリマー ( F ) と、

- 電極の総重量を基準として、80重量% ~ 99重量%、好ましくは85重量% ~ 9

10

20

30

40

50

8重量%の上に定義された少なくとも1つの粉末状電極材料と、

- 任意選択的に、電極の総重量を基準として、10重量以下、好ましくは5重量%以下の上に定義された1つまたは複数の添加剤とを好ましくは含む。

【0120】

本発明の電極は、正極または負極であってもよい。

【0121】

本発明の電極は好ましくは、負極またはアノードである。

【0122】

また、本発明の別の目的は、非水性型電気化学デバイスを製造するための本発明の電極の使用である。 10

【0123】

本発明の電極は、アルカリまたはアルカリ土類二次電池などの二次電池を製造するために好ましくは使用される。

【0124】

本発明の電極は、リチウムイオン二次電池を製造するためにより好ましくは使用される。

【0125】

参照により本明細書に援用されるあらゆる特許、特許出願、および刊行物が、用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合には、本発明の記載が優先するものとする。 20

【0126】

本発明は、その目的が例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない、以下の実施例に関連して、ここでより詳細に記載される。

【実施例】

【0127】

原材料

FLUOROLINK (登録商標) 7800SWは、式  $C_1(C_3F_6O)_nCF_2COOH$  を有する官能性PFPEである。

【0128】

総平均モノマー(MA)含有率の測定

フッ化ビニリデン(VDF)ポリマー中の総平均モノマー(MA)含有率は、酸-塩基滴定によって測定した。

1.0gのポリマーの試料を70の温度でアセトンに溶解させた。水(5ml)を次に、ポリマーの凝固を回避するように激しい攪拌下に滴加した。約-170mVでの中性転移で(with neutrality transition)、酸性度の完全な中和まで0.01Nの濃度を有する水性NaOHでの滴定を次に実施した。

【0129】

粘度の測定

水性組成物の粘度は、10rpmおよび25でBrookfield(ブルックフィールド)粘度計DV-II、スピンドルn°6を用いて測定した。 40

【0130】

実施例1 - 水性VDF-AAポリマーラテックス

(A) 水性VDF-AAポリマーラテックスの製造

パッフルおよび40rpmで動作する攪拌機を備えた21リットルの水平反応器オートクレーブに、14リットルの脱イオン水、引き続き0.1gのFLUOROLINK(登録商標)7800SWナトリウム塩フッ素化界面活性剤の20重量%水溶液を導入した。35パールの圧力を、VDFガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。次に温度を85にし、400mlの過硫酸アンモニウム(APS)の37.5g/l水溶液を20分間にわたって加えた。試行の全継続時間の間、20m 50

1のアクリル酸(AA)の溶液(水中の2.3%w/wアクリル酸)を、合成される250gのポリマー毎に供給した。

5000gの混合物を供給したときに、混合物供給を中断し、次に、反応温度を一定に保ちながら圧力を11バールまで下がるままにした。最終反応時間は150分であった。

反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出し、1000gのPLURONIC(登録商標)F108水素化界面活性剤の10重量%水溶液を攪拌しながら加えた。

そのようにして得られたVDF-AAポリマーは、0.15モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有した。

そのようにして得られた水性ラテックスは、26重量%の固形分を有した。

VDF-AAポリマーは、ISO 13321に従って測定して、340nmの平均一次サイズを有する粒子の形態下で水性ラテックス中に分散している。

10

#### 【0131】

##### (B) 負極の製造

水性組成物を、3.46gのVDF-AAポリマーラテックスと、増粘剤としての0.3gのカルボキシル化メチルセルロース、12.3gの脱イオン水および大阪ガスケミカル株式会社によりMCMB6-28として商業的に入手可能な28.8gの合成黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとを混合することによって調製した。混合物を、平らなPTFEディスクを備えたDispermatを使用する穏やかな攪拌によって均質化した。

負極は、そのようにして得られた水性組成物を、ドクターブレードで銅箔上にキャストし、そのようにして得られたコーティング層を、3つの温度ステップが、各約30分間、60、100および200に保持される状態でオープン中で乾燥させて得られた。

20

乾燥コーティング層の厚さは約50~60μmであった。

そのようにして得られた負極は、3重量%のVDF-AAポリマーバインダー、96重量%の活性材料および1重量%の増粘剤で構成された。

#### 【0132】

##### (C) 正極の製造

水性組成物を、6.43gのVDF-AAポリマーラテックスと、増粘剤としての0.3gのカルボキシル化メチルセルロース、15.66gの脱イオン水、1.56gのSUPER(登録商標)P導電性カーボンブラックおよび27.8gのLiCoO<sub>2</sub>とを混合することによって調製した。混合物を、平らなPTFEディスクを備えたDispermatを使用する穏やかな攪拌によって均質化した。

30

正極は、そのようにして得られた水性組成物を、ドクターブレードでアルミ箔上にキャストし、そのようにして得られたコーティング層を、3つの温度ステップが、各約30分間、60、100および200に保持される状態でオープン中で乾燥させて得られた。

乾燥コーティング層の厚さは約50~60μmであった。

そのようにして得られた正極は、5重量%のVDF-AAポリマーバインダー、89重量%の活性材料、5重量%のカーボンブラックおよび1重量%の増粘剤で構成された。

#### 【0133】

##### (D) 正極の製造

水性組成物を、9.69gのVDF-AAポリマーラテックスと、増粘剤としての0.3gのカルボキシル化メチルセルロース、34.71gの脱イオン水、2.8gのSUPER(登録商標)P導電性カーボンブラックおよび22.76gのLiFePO<sub>4</sub>とを混合することによって調製した。混合物を、平らなPTFEディスクを備えたDispermatを使用する穏やかな攪拌によって均質化した。

40

正極は、そのようにして得られた水性組成物を、ドクターブレードでアルミ箔上にキャストし、そのようにして得られたコーティング層を、3つの温度ステップが、各約30分間、60、100および200に保持される状態でオープン中で乾燥させて得られた。

乾燥コーティング層の厚さは約50~60μmであった。

50

そのようにして得られた正極は、8重量%のVDF-AAポリマーバインダー、81重量%の活性材料、10重量%のカーボンブラックおよび1重量%の増粘剤で構成された。

【0134】

比較例1 - 水性VDFホモポリマーラテックス

(A) 水性VDFホモポリマーラテックスの製造

バッフルおよび40rpmで動作する攪拌機を備えた21リットルの水平反応器オートクレーブに、14リットルの脱イオン水、引き続き0.1gのFLUOROLINK(登録商標)7800SWナトリウム塩フッ素化界面活性剤の20重量%水溶液を導入した。35パールの圧力を、VDFガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。次に温度を85にし、400mlの過硫酸アンモニウム(APS)の37.5g/l水溶液を20分間にわたって加えた。

5000gの混合物を供給したときに、混合物供給を中断し、次に、反応温度を一定に保ちながら圧力を11パールまで下がるままにした。最終反応時間は120分であった。

反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出し、1000gのPLURONIC(登録商標)F108水素化界面活性剤の10重量%水溶液を攪拌しながら加えた。

そのようにして得られた水性ラテックスは、27.5重量%の固形分を有した。

【0135】

(B) 負極の製造

実施例1 - (B)の下で詳述されたものと同じ手順に従ったが、水性組成物は、3.27gのVDFホモポリマーラテックスと、増粘剤としての0.3gのカルボキシル化メチルセルロース、12.5gの脱イオン水および大阪ガスケミカル株式会社によりMCMB6-28として商業的に入手可能な28.8gの合成黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとを混合することによって調製した。

乾燥コーティング層の厚さは約50~60μmであった。

そのようにして得られた負極は、3重量%のVDFホモポリマーバインダー、96重量%の活性材料および1重量%の増粘剤で構成された。

【0136】

実施例2 - 水性VDF-AAポリマーラテックス

(A) 水性VDF-AAポリマーラテックスの製造

バッフルおよび60rpmで動作する攪拌機を備えた21リットルの水平反応器オートクレーブに、15リットルの脱イオン水、引き続き米国特許第7,122,608号明細書(SOLVAY SOLEXIS S.P.A.)17.10.2006の実施例1に記載されているように得られた75gのマイクロエマルジョンを導入した。50パールの圧力を、VDFガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。次に温度を125にし、22.5gのジ-第三ブチルペルオキシド(DTBP)を加えた。VDFモノマーの5%を供給したときに、温度を120に下げた。試行の全継続時間の間、15mlのアクリル酸の溶液(水中の1.3%w/wアクリル酸)を、合成される278gのポリマー毎に供給した。

5550gの混合物を供給したときに、混合物供給を中断し、次に、反応温度を一定に保ちながら圧力を15パールまで下がるままにした。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

そのようにして得られたVDF-AAポリマーは、0.05モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有した。

そのようにして得られた水性ラテックスは、25.7重量%の固形分を有した。

VDF-AAポリマーは、ISO 13321に従って測定して、262nmの平均一次サイズを有する粒子の形態下で水性ラテックス中に分散している。

【0137】

(B) 負極の製造

実施例1 - (B)の下で詳述されたものと同じ手順に従ったが、得られた負極は、10重量%のVDF-AAポリマーバインダー、1重量%の活性材料および89重量%の増粘

10

20

30

40

50

剤で構成された。

【0138】

比較例2 - 水性VDFホモポリマーラテックス

(A) 水性VDFホモポリマーラテックスの製造

バッフルおよび60rpmで動作する攪拌機を備えた21リットルの水平反応器オートクレーブに、12リットルの脱イオン水、引き続き45gのFLUOROLINK(登録商標)7800SWナトリウム塩フッ素化界面活性剤の20重量%水溶液を導入した。

45バールの圧力を、VDFガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。次に温度を122.5にし、38gのジ-第三ブチルペルオキシド(DTBP)を加えた。

4050gの混合物を供給したときに、混合物供給を中断し、次に、反応温度を一定に保ちながら圧力を15バールまで下がるままにした。

反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出し、2000gのPLURONIC(登録商標)F108水素化界面活性剤の10重量%水溶液を攪拌しながら加えた。

そのようにして得られた水性ラテックスは、23重量%の固形分を有した。

【0139】

(B) 負極の製造

実施例1-(B)の下で詳述されたものと同じ手順に従ったが、得られた負極は、10重量%のVDFホモポリマーバインダー、89重量%の活性材料および1重量%の増粘剤で構成された。

【0140】

比較例3 - 水性VDF-AAポリマースラリー

実施例1-(B)の下で詳述されたものと同じ手順に従ったが、水性組成物はしかし、国際公開第2008/129041号パンフレット(SOLVAY SOLEXIS S.P.A.)30.10.2008に記載されているように製造されたVDF-AAポリマーを使用して調製した。VDF-AAポリマーは、120μmの平均サイズを有する粒子の形態下でその中に分散している。

接着は、そのようにして得られた水性組成物を実施例1-(B)の下で詳述されたように銅箔上へキャストすることによってまったく得られなかった。

【0141】

電池の製造

リチウムコイン電池(CR2032)を、実施例1および2ならびに比較例1および2に従って製造された電極の小さいディスクに、対電極および対照電極としてのリチウム金属で穴を開けることによってArガス雰囲気下にグローブボックス中で製造した。電解質は、EC/DMC(1:1)中の1M LiPF<sub>6</sub>であり、Whatman(登録商標)ガラス繊維紙をセパレーターとして使用した。

低い電流率での最初の充電および放電サイクル後に、セルを、異なる電流率、0.1C~10Cで定電流でサイクルさせた。実施例1-(B)および2-(B)ならびに比較例1-(B)および2-(B)に従って製造された負極を使用して製造されたセルをまた、サイクリングにわたっての容量フェードを示すために0.1Cの一定電流率でサイクルさせた(以下の表1を参照されたい)。

【0142】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	粘度 (cPs)	初期可逆 容量 (mAh/g)	1Cでの 可逆容量 (mAh/g)	0.1Cで 20 サイクル後の 容量保持率
実施例 1-(B)	8600	258	64	97%
比較例 1-(B)	7300	249	58	85%
実施例 2-(B)	4900	286	83	99%
比較例 2-(B)	1700	255	49	99%

## 【 0 1 4 3 】

10

こうして、本発明の水性組成物によって、比較例 1 に従って得られた電極と比べて 1 C で向上した可逆的容量値と 0 . 1 C で 2 0 サイクル後の向上した容量保持率値とを有する実施例 1 に従った電極を製造することが有利には可能であることが分かった。

## 【 0 1 4 4 】

また、こうして、本発明の水性組成物によって、比較例 2 に従って得られた電極と比べて 1 C で向上した可逆容量値を有する実施例 2 に従った電極を製造することが有利には可能であることが分かった。

## 【 0 1 4 5 】

実施例 1 に従って製造された正極を使用して製造されたセルをまた、サイクリングにわたっての容量フェードを示すために 0 . 3 C の一定電流率で ( 実施例 1 ( C ) ) および 1 C の一定電流率で ( 実施例 1 - ( D ) ) サイクルさせた ( 以下の表 2 を参照されたい ) 。

20

## 【 0 1 4 6 】

## 【表 2】

表 2

	初期可逆 容量 (mAh/g)	1Cでの 可逆容量 (mAh/g)	20 サイクル後の 容量 保持率
実施例 1-(C)	152	103	90%
実施例 1-(D)	164	142	99%

## 【手続補正書】

【提出日】平成29年6月16日(2017.6.16)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

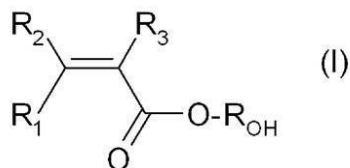
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( A ) フッ化ビニリデン ( V D F ) と、以下の式 ( I ) :



( 式中 :

- 互いに等しいかまたは異なる、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は独立して、水素原子および  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  炭化水素基から選択され、

-  $R_{OH}$  は、水素原子または少なくとも 1 個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)

を有する少なくとも 1 つの (メタ) アクリルモノマー (MA) とに由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 つのフッ化ビニリデン (VDF) ポリマー [ポリマー (F)] を含む水性ラテックスと、

(B) 少なくとも 1 つの粉末状電極材料と、

(C) 任意選択的に、水性組成物の総重量を基準として、10 重量%未満の、少なくとも 1 つの有機溶剤 (S) と

を含む水性組成物であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー (F) が、ISO 13321 に従って測定して、 $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある水性組成物。

【請求項 2】

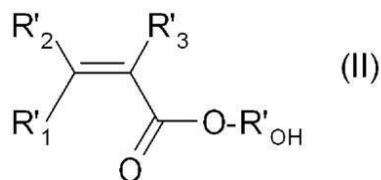
前記ポリマー (F) が、少なくとも 1 つの他のモノマー (C) を更に含む、請求項 1 に記載の水性組成物。

【請求項 3】

前記水性ラテックスが、均一にその中に分散された、ISO 13321 に従って測定して  $1 \mu m$  未満の平均一次粒径を有する少なくとも 1 つのポリマー (F) の一次粒子を有する、請求項 1 または 2 に記載の水性組成物。

【請求項 4】

前記ポリマー (F) の前記 (メタ) アクリルモノマー (MA) が、以下の式 (II) :



(式中、

-  $R'_1$ 、 $R'_2$  および  $R'_3$  は水素原子であり、

-  $R'_{OH}$  は水素原子または少なくとも 1 個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)

に従う、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー (F) の前記 (メタ) アクリルモノマー (MA) がアクリル酸 (AA) である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項 6】

(A) 水性ラテックスであって、

- 前記水性ラテックスの総重量を基準として、10 重量% ~ 50 重量%の請求項 1 に定義された少なくとも 1 つのポリマー (F)、および

- 任意選択的に、フッ素化界面活性剤 (FS)、水素化界面活性剤 (H) およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの界面活性剤からなる水性ラテックスと、

(B) 前記水性組成物の総重量を基準として、20 重量% ~ 80 重量%の少なくとも 1 つの粉末状電極材料と

からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の水性組成物であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー (F) が、ISO 13321 に従って測定して、 $50 nm \sim 600 nm$  に含まれる平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物。

【請求項 7】



**【請求項 13】**

請求項 7 または 8 に記載の方法により、電極を製造することを含む、非水性型電気化学デバイスを製造するための方法。

**【請求項 14】**

非水性型電気化学デバイスがリチウムイオン二次電池である、請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 15】**

請求項 9 または 10 に記載の電極を含む非水性型電気化学デバイス。

**【請求項 16】**

非水性型電気化学デバイスがリチウムイオン二次電池である、請求項 15 に記載の非水性型電気化学デバイス。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベルタサ, アンナ マリア

イタリア国 イ - 2 0 0 2 0 ミラノ チェザーテ, ヴィア ヴェルディ 1 3

(72)発明者 ケント, ブラッドリー レーン

アメリカ合衆国 ニュー ジャージー 0 8 0 8 5, タウンシップ, ウーリッジ, シダー  
コート 1 4 4

(72)発明者 プリナティ, ジュリオ

イタリア国 イ - 2 0 1 3 9 ミラノ, ヴィア オーリオ 1

Fターム(参考) 4J002 AB032 BD141 DA026 FD116 FD33 GQ02

4J100 AC24P AJ02Q CA04 EA07 FA03 FA20 JA45

【外国語明細書】  
2017197747000001.pdf