

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01M 4/62, 4/02, 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO98/27605 (43) 国際公開日 1998年6月25日(25.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03576 (22) 国際出願日 1997年10月6日(06.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/335872 1996年12月16日(16.12.96) JP (71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)[JP/JP] 東畑好秀(HIGASHIHATA, Yoshihide)[JP/JP] 中村隆之(NAKAMURA, Takayuki)[JP/JP] 伊野 忠(INO, Tadashi)[JP/JP] 市川賢治(ICHIKAWA, Kenji)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)	(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CN, ID, KR, RU, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: **BINDER FOR RECHARGEABLE BATTERY WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND BATTERY ELECTRODE DEPOLARIZING MIX PREPARED USING THE SAME**

(54)発明の名称 非水電解液二次電池用結着剤およびそれを用いた電池電極合剤

(57) Abstract

A binder for rechargeable batteries with a nonaqueous electrolyte, which is soluble in general-purpose organic solvents, does not swell in a nonaqueous electrolyte, and can improve battery performance. The binder comprises a copolymer comprising 50 to 80 % by mole of vinylidene fluoride, 17 to 50 % by mole of tetrafluoroethylene, and less than 3 % by mole of a monomer copolymerizable therewith.

汎用有機溶剤に可溶で非水電解液に膨潤せず、しかも電池性能を向上させる非水電解液二次電池用接着剤を提供するものであって、非水電解液二次電池用接着剤として、フッ化ビニリデン50～80モル%、テトラフルオロエチレン17～50モル%およびこれらと共に重合可能な单量体3モル%未満とから構成される共重合体を用いる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

A_L	アルバニア	F_I	フィンランド	L_T	リトアニア	S_N	セネガル
A_M	アルメニア	F_R	フランス	L_U	ルクセンブルグ	S_Z	スワジランド
A_T	オーストリア	G_A	ガボン	L_V	ラトヴィア	T_D	チャード
A_U	オーストラリア	G_B	英國	M_C	モナコ	T_G	トーゴー
A_Z	アゼルバイジャン	G_E	グルジア	M_D	モルドヴァ	T_J	タジキスタン
B_A	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G_H	ガーナ	M_G	マダガスカル	T_M	トルクメニスタン
B_B	バルバドス	G_M	ガンビア	M_K	マケドニア旧ユーゴス	T_R	トルコ
B_E	ベルギー	G_N	ギニア	M_L	ラヴィア共和国	T_T	トリニダッド・トバゴ
B_F	ブルガニア・ファソ	G_W	ギニア・ビサオ	M_N	マリ	U_A	ウクライナ
B_G	ブルガリア	G_R	ギリシャ	M_R	モンゴル	U_G	ウガンダ
B_J	ベナン	H_U	ハンガリー	M_W	モーリタニア	U_S	米国
B_R	ブラジル	I_D	インドネシア	M_X	モラウイ	U_Z	ウズベキスタン
B_Y	ベラルーシ	I_E	アイルランド	N_E	メキシコ	V_N	ヴィエトナム
C_A	カナダ	I_IS	イスラエル	N_L	ニジエール	Y_U	ヨーロースラヴィア
C_C	中央アフリカ	I_IT	イタリア	N_O	オランダ	Z_W	ジンバブエ
C_G	コシゴー共和国	J_P	日本	N_Z	ノールウェー		
C_H	イス	K_E	ケニア	P_L	ニュージーランド		
C_I	コートジボアール	K_G	キルギス	P_T	ポーランド		
C_M	カメールーン	K_P	北朝鮮	P_O	ポルトガル		
C_N	中国	K_R	韓国	R_O	ルーマニア		
C_U	キューバ	K_Z	カザフスタン	R_U	ロシア		
C_Y	キプロス	L_C	セント・ルシア	S_D	スードン		
C_Z	チエコ	L_I	リヒテンシュタイン	S_E	スウェーデン		
D_E	ドイツ	L_K	スリランカ	S_G	シンガポール		
D_K	デンマーク	L_R	リベリア	S_I	スロヴェニア		
E_E	エストニア	L_S	レソト	SK	スロ伐キア		
E_S	スペイン			S_L	シエラ・レオーネ		

明 紹 書

非水電解液二次電池用結着剤およびそれを用いた 電池電極合剤

技術分野

5 本発明は、非水電解液二次電池用結着剤およびそれを用いた電池電極合剤に関する。

背景技術

近年、オーディオテープレコーダー、カメラ一体型ビデオテープレコーダー、ノート型パソコン、携帯電話など小型で携帯に適した電気・電子機器の需要が増大している。これに伴って、小型、軽量で繰り返し使用できる高性能な二次電池が求められ、従来の鉛電池やニッケル・カドニウム電池以外にニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの種々の新しい電池が商品化されている。このうちアルカリ電解液を用いたニッケル水素二次電池は電圧が低く、エネルギー密度も大きくできず、また自己放電も大きいという課題が残っている。一方、非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度で、自己放電も少なく、超軽量が可能という長所を有しており、今後大きな成長が期待される二次電池である。

このリチウムイオン二次電池のエネルギー密度向上には電極作製技術が大きなポイントとなっている。この電極については、たとえばコークスやカーボンなどの炭素質材料を負極活性物質として負極を作製するばあい、炭素

質材料を粉末化し、結着剤とともに溶剤に分散させて負極合剤を調製し、負極集電体に塗布後、溶剤を乾燥除去し、圧延することによりえられる。なお、本明細書では、単にリチウムイオンを吸収放出するにすぎない炭素質材料も活物質と称することとする。また同様に正極は、たとえばリチウム含有酸化物を正極活物質としてこれを粉末化し、導電剤および結着剤とともに溶剤に分散させて正極合剤を調製し、正極集電体に塗布後、溶剤を乾燥除去し圧延することにより作製するものである。従来、このリチウムイオン二次電池の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンがよく使用されている。たとえば特開平4-249859号公報には、正極活物質としてLiCoO₂のようなリチウム含有酸化物と導電剤としてのグラファイトをポリフッ化ビニリデンと混合し作製した正極合剤をN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にしたものアルミ箔の正極集電体に塗布し、また負極活物質としての炭素質材料とポリフッ化ビニリデンとを混合し作製した負極合剤をN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にしたものを負極集電体である銅箔上に塗布し、それぞれ乾燥後、ローラープレス機により圧縮成形して電極シートに加工する技術が開示されている。しかし、ポリフッ化ビニリデンの溶剤はN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどの沸点が高く高価な特殊有機溶剤に限られ、そのため電極シート製造時に溶剤乾燥に時間がかかったり、生産コストが高くなるといったことがある。また、ポリフッ化ビニリデンはリチウムイオン二次電池に使用されているプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエ

チルカーボネット、またはそれらの混合物といった非水電解液の有機溶媒に対し膨潤しやすい。そのため、充放電を繰り返していくうちに集電体である金属箔との接着性がわるくなり、その結果電池内部抵抗の上昇が起こり 5 電池性能が低下するという問題が生ずる。さらに、ポリフッ化ビニリデン結着剤を使用した電極シートは柔軟性に乏しく、角型電池作製での電極シートを 180 度に折り畳む工程時や、円筒型電池作製での電極シートを小さく丸める工程時に、電極シートから電極合剤が剥離する 10 といった問題が生じやすく、生産の歩留りがわるくなっている。また、特開平 4 - 95363 号公報では、非水電解液二次電池における充放電時の正極活物質の膨脹、収縮に対して結着性をもたせる目的でフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - 3 フッ化塩化エチレン共重合体というフッ素系二元 15 共重合体を主成分とするゴム弾性を有する材料が結着剤として記載されている。しかし、このような共重合体はポリフッ化ビニリデンに比べ結晶性がわるく、そのためポリフッ化ビニリデン以上に非水電解液の有機溶媒に対して膨潤しやすく、電解液の種類によっては溶出してしまい結着剤としての役目を果たさなくなる。同様な結着剤として特公平 8 - 4007 号公報には、ポリフッ化ビニリデンのかわりに主としてフッ化ビニリデン、テトラフルオロエレチレンおよびヘキサフルオロプロピレンから構成されるフッ素系高分子共重合体を結着剤に使用するという内容が記載されている。その請求の範囲に記載された共重合体の組成範囲はモル分率でフッ化ビニリデンが 0.3 ~ 0.9 、ヘキサフルオロプロピレンが 0. 20 25

0.3～0.5、テトラフルオロエチレンが0～0.5で、これら3つのモノマーのモル分率の合計が0.80～1というものである。この特許においても、ポリフッ化ビニリデンが前述したN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドやメチルスルホキシドなどのような極性が強く、沸点が高く、また中には毒性のある特殊溶剤にしか溶解しないため、該溶剤を用いて活物質を塗布成形し電極を製造する際、高沸点溶剤の乾燥に時間がかかりすぎる、またその毒性のため密閉設備、排気設備などを整備する必要があるなどの製造工程上の問題を有していることが指摘されている。そしてこの公報では、以上の問題点を解決するため、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系さらにジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系などの低価格で低沸点の汎用有機溶剤、またはそれらの混合物にも溶解する前記共重合体を接着剤に使用するものである。しかしながら、この共重合体も基本的には前述したフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体やフッ化ビニリデン-3フッ化塩化エチレン二元共重合体と同じく、非水電解液の有機溶媒に対し膨潤性が大きいため、電池の長期使用時に電極合剤の集電体からの剥離や活物質の脱落が起き、電池性能の低下などの問題を生じうる。

さらに特開平7-147156号公報にはポリアセレン系骨格構造を有する不溶不融性基体と特定のバインダーの混合層を金属箔状に接着した電極を電極として用いることにより、電池容量が向上するとし、そのバインダー

は、フッ素原子／炭素原子の原子比が1.5未満、0.75以上の含フッ素系ポリマーであるとしている。しかし、具体的に開示されているものはポリフッ化ビニリデンのみで、また、たとえば該公報記載のエチレンー4フッ化エチレン共重合体、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体は共に有機溶媒に不溶であり、含フッ素系ポリマーが完全に溶解していることが均質な電極をうるうえで好ましいとする記載より考えるとバインダーとして不適当であり、現実性がないと考えられる。

本発明の目的は、ポリフッ化ビニリデンに比べ柔軟性があり、従来のN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの溶剤にはもちろんのこと、アセトンやメチルエチルケトンなどの低沸点有機溶剤に可溶であり、また、前述のフッ素系共重合体に比べプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物などの非水電解液の有機溶媒に対して膨潤性の少ない非水電解液二次電池用結着剤および該結着剤を用いる電池電極合剤を提供することにある。

20

発明の開示

本発明者らの研究によれば、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンから主として構成される共重合体を非水電解液二次電池用結着剤として使用することにより、製造工程の簡素化や生産コストの削減が可能になること、また非水電解液に対する膨潤性が小さくなるため電池性能の向上が計られることが見出された。

すなわち本発明は、正極活性物質と導電剤と結着剤より

なる正極合剤が正極集電体に保持されてなる正極および／または負極活物質と結着剤よりなる負極合剤が負極集電体に保持されてなる負極ならびに非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池に用いる結着剤において、該
5 結着剤がフッ化ビニリデン 50～80 モル%とテトラフルオロエチレン 20～50 モル%から構成される二元共重合体からなる非水電解液二次電池用結着剤に関する。

また、本発明は該結着剤がフッ化ビニリデン 50～80 モル%、テトラフルオロエチレン 17 モル%以上 50 モル%未満およびこれらと共に重合しうる単量体 3 モル%未満から構成される三元以上の共重合体からなる非水電解液二次電池用結着剤に関する。

前記共重合体はサイクル特性の向上の点から分子量が大きい方がよく、たとえば三元以上の共重合体のばあいは数平均分子量 150, 000～500, 000 であるのが好ましい。

本発明の結着剤は、リチウム含有酸化物を正極活物質として用いるばあいに特に有用である。

また、本発明は前記結着剤を含む電池電極合剤に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の結着剤は、フッ化ビニリデンの共重合割合が 50～80 モル%、好ましくは 60～80 モル%であるフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系の共重合体からなることを特徴とする。

具体的には、フッ化ビニリデン 50～80 モル%、好ましくは 60～80 モル%とテトラフルオロエチレン 20

～ 5 0 モル % 、好ましくは 2 0 ～ 4 0 モル % から構成される二元共重合体からなる結着剤と、フッ化ビニリデン 5 0 ～ 8 0 モル % 、好ましくは 6 0 ～ 8 0 モル % 、テトラフルオロエチレン 1 7 モル % 以上 5 0 モル % 未満、好ましくは 1 7 モル % 以上 4 0 モル % 未満およびこれらと共に重合可能な単量体 3 モル % 未満、好ましくは 2 . 8 モル % 未満、さらに好ましくは 2 . 5 モル % 未満から構成される三元以上の共重合体からなる結着剤があげられる。

本発明で用いるフッ化ビニリデン共重合体は公知の重合方法により重合することができ、そのうちでも主としてラジカル共重合法が好ましい。すなわち重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機もしくは無機のラジカル重合開始剤、熱、光または電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。

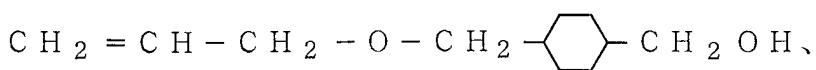
フッ化ビニリデンが 5 0 モル % より少ないと有機溶剤全般に対して溶解しにくくなる。一方、8 0 モル % より多いばあいはプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ジエチレンカーボネートなどの電解液に対して膨潤性が大きくなり、その結果それらを結着剤として用いた電池の長期使用やまた高温度下での連続使用時に、合剤の集電体からの剥離や活物質の脱落が起こり、電池性能が低下していく。さらに 8 0 モル % より多いばあいは汎用の低沸点有機溶剤に対する溶解性が悪くなり、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなどの特殊な高沸点有機溶剤を使用せざるをえなくなるため、電池製造時に溶剤の乾燥に時間がかかり、生産効率のアップ

ができなくなる。また、えられる共重合体材料が硬くなり柔軟性に乏しいため、電極シートの小さな巻付けや折り畳み加工に限界があり、電池性能アップにも支障をきたす。

本発明で用いる二元または三元以上の共重合体の分子量は、G P C (ゲル透過クロマトグラフィー)測定での数平均分子量がポリスチレン換算値で 1 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 のものが好ましい。1 0 , 0 0 0 より小さいと分子量が低すぎて成膜できず、また 5 0 0 , 0 0 0 を超えると電極合剤の擬似塑性 (pseudoplasticity) が非常に大きくなり、電極集電体に塗布するのが困難となる傾向がある。また、サイクル特性を向上させるためには比較的分子量が高い方が好ましく、この点からたとえば三元以上の共重合体のはあい 1 5 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 のものが好ましい。

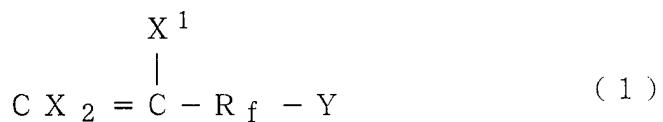
ところで、結着剤と集電体との接着性はフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体で充分であるが、さらに共重合体の優れた非水電解液膨潤性を損なわない程度にそれらと共に重合しうる単量体を共重合させて接着性をさらに向上させることができる。ただし、添加量は 3 モル % 未満がよく、それ以上添加すると一般的にフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体の結晶性が著しく低下し、その結果非水電解液膨潤性がわるくなる傾向がある。フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンと共に重合しうる単量体としては、特開平 6 - 1 7 2 4 5 2 号公報に記載されているような不飽和二塩基酸モノエステル、たとえばマレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコ

ン酸モノエチルエステルやビニレンカーボネートなど、また特開平7-201316号公報に記載されているような、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-OP_3M$ (Mはアルカリ金属を表わす)やアミン系極性基である
5 $-NHR^1$ 、 $-NRR^2R^3$ (R^1 、 R^2 、 R^3 はアルキル基を表わす)などの親水性極性基を有する化合物、たとえば
 $CH_2 = CH - CH_2 - Y$ 、 $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - Y$ 、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - CO - CH(CH_2COOR^4)$
 $- Y$ 、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - CH_2 - CH(OH) -$
10 $CH_2 - Y$ 、 $CH_2 = C(CH_3) - CO - O - CH_2 - CH_2 -$
 $- CH_2 - Y$ 、 $CH_2 = CH - CO - O - CH_2 - CH_2 -$
 Y 、 $CH_2 = CH - CO - NH - C(CH_3)_2 - CH_2 -$
 Y (Yは親水性極性基、また R^4 はアルキル基を表わす)
やその他、マレイン酸や無水マレイン酸などがあげられ
15 る。さらに、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - (CH_2)_n - OH$
($3 \leq n \leq 8$)、



$CH_2 = CH - CH_2 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$ ($1 \leq n \leq 14$)、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - (CH_2 - CH(CH_3) - O)_n - H$ ($1 \leq n \leq 14$)などの水酸化アリルエーテルモノマー、カルボキシル化および／または $-(CF_2)_n - CF_3$ ($3 \leq n \leq 8$)で置換されるアリルエーテルおよびエステルモノマー、たとえば $CH_2 = CH - CH_2 - O - CO - C_2H_4 - COOH$ 、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - CO - C_5H_{10} - COOH$ 、 $CH_2 = CH - CH_2 - O - C_2H_4 - (CF_2)_n CF_3$ 、 $CH_2 = CH - CH_2 - CO - O - C_2H_4 - (CF_2)_n CF_3$ 、 $CH_2 = C(CH_3)$

— C O — O — C H₂ — C F₃ なども同様に共重合可能な单量体として使用できる。ところで、以上のような極性基などを含む化合物以外でもフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の結晶性を少し低下させ材料に柔軟性を与えることによりアルミや銅の金属箔からなる集電体との接着性を向上せられることがこれまでの研究より類推できるようになった。これより、たとえばエチレン、プロピレンなどの不飽和炭化水素系モノマー (C H₂ = C H R、R は水素原子、アルキル基またはC 1 などのハロゲン) や、フッ素系モノマーである 3 フッ化塩化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンや C F₂ = C F — O — C_n F_{2n+1} (n は 1 以上の整数) 、 C H₂ = C F — C_n F_{2n+1} (n は 1 以上の整数) 、 C H₂ = C F — (C F₂ C F₂)_n H (n は 1 以上の整数) 、さらに C F₂ = C F — O — (C F₂ C F (C F₃) O)_m — C_n F_{2n+1} (m、n は 1 以上の整数) も使用可能である。そのほか式(1) :



(式中、Y は — C H₂ O H 、 — C O O H 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、X および X¹ は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、R_f は炭素数 1 ~ 40 の 2 倍の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含有する 2 倍の含フッ素アルキレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性单量体も使用可能である。これらの单量体を 1

種または2種以上共重合することにより、さらに集電体との接着性が向上し、充放電を繰り返し行なっても集電体より電極活物質が剥がれ落ちることがなく、良好な充放電サイクル特性がえられる。

5 本発明の電池用接着剤に用いる主としてフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンからなる共重合体（以下、「フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体」ということもある）は、ポリフッ化ビニリデンの溶剂であるN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、
10 ジメチルアセトアミドなどの含窒素系有機溶剤はもちろん、一般的によく使用される低沸点の汎用有機溶剤にも可溶であるにもかかわらず、前記有機電解液に対して膨潤度が小さい。したがって、該共重合体を用いると柔軟性のある電極合剤および電極シートを与えることができる。
15

低沸点の汎用有機溶剤には、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；さらにそれらの混合溶剤をあげることができる。

前記共重合体を接着剤として使用するばあいは、該共重合体を溶剤に溶解させた溶液に電極活物質などの電極材料を分散、混合させるといった方法が一般的である。
25 そのほか、たとえば共重合体粉末と電極活物質の粉末同士を先に混合した後、有機溶剤を添加し合剤を作製してもよい。また、共重合体と電極活物質の粉末同士を加熱溶融し、押出成形機で押し出して薄膜の合剤を作製して

おき、導電性接着剤や前記汎用性有機溶剤を塗布した集電体上に張り合せて電極シートを作製することもできる。さらに、あらかじめ予備成形した電極活物質に共重合体の溶液を塗布してもよい。このように、接着剤としての
5 適用方法は特に限定されない。

ところで、共重合体からなる接着剤を含む合剤と集電体との接着性を向上させる方法の1つとして、集電体上に塗布した合剤塗料を接着剤中の共重合体の融点以上で乾燥処理する方法がある。しかし、従来の接着剤である
10 ポリフッ化ビニリデンのばあい、特開平4-249859号公報には比較的高温(170~180°C以上。なおポリフッ化ビニリデンの一般的な融点は175°C付近)で合剤塗料の乾燥処理を施すとポリフッ化ビニリデンの材質変化が起こり、その結果、充放電サイクル特性の容量
15 維持率がわるくなると記載されている。本発明で用いる前記共重合体では加熱乾燥処理によってそういった問題は起こらず、目的とする接着性の向上が認められ、電池性能も安定している。

本発明の接着剤としては、さらに接着性を向上させるため前記二元または三元以上の共重合体にポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネートなどの樹脂が含まれるものでもよいが、これら樹脂の接着剤中における含有量は約20体積%以下であるのが好ましい。

本発明の接着剤を適用する対象となる非水電解液二次電池は、正極活物質と導電剤と接着剤よりなる正極合剤が正極集電体に保持されてなる正極、負極活物質と接着

剤よりなる負極合剤が負極集電体に保持されてなる負極、および非水電解液を備えている。

本発明はまた、前記結着剤と他の電極材料とからなる電池電極合剤に関する。他の電極材料としては以下に示す正極活物質、負極活物質および導電剤がある。

本発明で使用される正極活物質としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウムなどのような遷移金属酸化物；硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化物；さらにはリチウムを含む複合酸化物などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度がえられ、充放電サイクル特性にも優れることから、式 $L_i X A_{1-Y} M_Y O_2$ (A は Mn 、 Co および Ni よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素、 M は B 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 $A1$ 、 In 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Y よび Rh よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$) で表わされるリチウム含有酸化物が好ましい。具体例としては、たとえばコバルト酸リチウム ($L_i CoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($L_i NiO_2$)、マンガン酸リチウム ($L_i Mn_2 O_4$) などが望ましい。

一方、負極活物質としては、リチウムなどをドープ／脱ドープ可能な炭素質材料が用いられ、たとえばポリアセレン、ポリピロールなどの導電性ポリマーあるいはコークス、ポリマー炭、カーボンファイバーなどのほか、単位体積当たりのエネルギー密度が大きいことから、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークスなど）、カーボンブラック（アセチレンブラックなど）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有

機高分子材料を500°C以上の温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの)などが好ましい。

導電剤としては、たとえばアセチレンブラック、ケッテンブラックなどのカーボンブラック類やグラファイトなどの炭素材料などがあげられる。
5

本発明の結着剤は正極合剤および／または負極合剤中の結着剤として使用され、その配合割合は電極合剤の0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。残部は前記電極材料である。

10 電極合剤を張り合わせる正極集電体としては、たとえばアルミ箔などがあげられ、負極集電体としてはたとえば銅箔などがあげられる。

非水電解液は特に限定されるものではないが、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチルラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの公知の溶媒の1種もしくは2種以上が使用できる。電解質も従来より公知のものがいずれも使用でき、LiClO₄、
15 LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、炭酸セシウムなどを用いることができる。さらに本発明の電池電極合剤には、このほか集電体との接着性をさらに向上させるため、たとえばポリメタクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミド系樹脂などを併用してもよい。
20
25

本発明の結着剤は、非水電解液二次電池用結着剤として、以上に説明した液状電解質を用いたリチウムイオン

二次電池だけでなく、電解液や電解質を保持しセパレータの役割をも担うポリマー電解質（いわゆる高分子ゲル電解質）としてポリマー電解質リチウム二次電池にも有用である。

5 つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1 ~ 9

表 1 に示すフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの二元共重合体、および接着性向上のために他の共重合可能な単量体を共重合させた三元共重合体を常法により製造した。それらの組成、分子量およびそれらの有機溶剤溶解性を表 1 に示す。また比較例 1 ~ 4 として、表 1 に示す共重合体およびポリフッ化ビニリデン（ダイキン工業（株）製の V P 8 2 5 ）についての結果を併せて示す。

なお、有機溶剤溶解性は、各溶剤に対して表 1 に示す共重合体 10 重量 % について、室温～50 °C の環境下での溶解性を試験するという方法で調べ、表 1 中、○は可溶、×は不溶を示す。

表 1

	フッ化ビニリデンの共重合割合(モル%)	テトラフルオロエチレンの共重合割合(モル%)	他の共重合可能な单量体種類		数平均分子量*(Mn × 10 ⁴)	有機溶剤溶解性		
			共重合割合(モル%)	種類		NMP	THF	MEK
実施例1	6.5	35	—	0	18.4	○	○	○
2	7.0	30	—	0	20.0	○	○	○
3	7.5	25	—	0	19.0	○	○	○
4	63.6	36.1	マレイン酸モノメチルエスチル	0.3	12.8	○	○	○
5	61.5	37.0	CF ₂ =CF(CF ₃)	1.5	14.0	○	○	○
6	61.7	37.3	CF ₂ =CF-O-C ₂ F ₇	1.0	15.0	○	○	○
7	61.4	36.2	CF ₂ =CF(CF ₃)	2.4	13.0	○	○	○
8	61.5	35.7	CF ₂ =CF(CF ₃)	2.8	10.0	○	○	○
9	6.5	32.5	CF ₂ =CF(CF ₃)	2.5	25	○	○	○
比較例1	4.5(推定)	5.5(推定)	—	0	不明	×	×	×
2	9.0	10	—	0	20.0	○	×	×
3	100	0	—	0	12.0	○	×	×
4	61.9	35.0	CF ₂ =CF(CF ₃)	3.1	14.0	○	○	○

(NMP: N-メチルピロリドン、THF: テトラヒドロフラン、MEK: メチルエチルケトン)

* 数平均分子量はポリスチレン換算値

実施例 1 0

実施例 1 ~ 9 の共重合体粉末 1 0 g を直径 1 2 c m の金型に充填し、50トンプレスで 230 °C、ゲージ圧 15 k g / c m² で 15 分間プレスし、厚さ約 0.5 m m のシートをえた。また同様にして比較例 3 のポリフッ化ビニリデンもプレス成形しシートとした。これらのシートより幅 0.5 c m 、長さ 3 c m の短冊を切り出し、動的粘弾性測定（レオメトリクス（Rheometrics）社製、測定周波数：3.5 H z 、25 °C）を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2

共重合体	動的粘弾性率 (× 10 ⁹ dy n / c m ²)
実施例 1	6.0
2	8.0
3	10.0
4	6.4
5	5.2
6	3.8
7	3.8
8	3.5
9	2.3
比較例 3	15.0

実施例 1 1

実施例 1 0 で作製した実施例 1 ~ 9 の共重合体成形シートを幅 1 c m 、長さ 5 c m の短冊に切り出し、比重計（東洋精機（株）製、DENSIMETER）でその体積を測定した。つぎに 85 °C に加熱したプロピレンカーボ

ネートとエチレンカーボネットの混合液（体積比1：1）およびエチレンカーボネットとジエチルカーボネットの混合液（体積比1：1）中にそれぞれ浸漬し、72時間後の体積変化率（浸漬により増加した体積の割合）を測定した。なお、比較のために、比較例3～4のポリフッ化ビニリデンおよび共重合体粉末を実施例10と同様に成形してえた成形シートより同形状に切り出した短冊シート、およびフッ化ビニリデン（V d F）－テトラフルオロエチレン（T F E）－ヘキサフルオロプロピレン（H F P）の三元共重合体フッ素ゴム（フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン=60/20/20、モル%）を実施例10と同様な方法でシート成形し同形状に切り出した短冊シートについても同様に測定した。結果を表3に示す。

表 3

電解液	電解液に対する体積変化率 (%)	
	プロピレンカーボネート、 エチレンカーボネート混合液	エチレンカーボネート、 ジエチルカーボネート混合液
実施例 1	1 0	1 8
2	2 8	3 6
3	3 2	4 0
4	2 0	2 3
5	2 3	2 4
6	2 1	3 0
7	2 7	3 3
8	3 9	4 5
9	4 0	4 5
比較例 3	4 0	4 6
4	5 0	膨潤大 (測定不能)
V d F - T F E - H F P 三元共重合体	7 5	溶 解

実施例 1 2

(負極の作製)

負極活性物質としてカーボンブラック 60 重量部と、接着剤として実施例 1 (二元)、実施例 4 ~ 6 および 9 (三元) の共重合体または比較例 3 のポリフッ化ビニリデンをそれぞれ 5 重量部と、溶剤として N-メチルピロリドンまたはメチルエチルケトンまたはテトラヒドロフラン 35 重量部をボールミルを用いて 10 時間混合し、負極

合剤を調製した。この合剤を負極集電体となる厚さ 10 μm の銅箔の両面に乾燥後の厚さが 100 μm になるよう塗布し、最終的に 120 °C で乾燥後、圧延処理して帯状負極を作製した。

5 (正極の作製)

正極活物質として LiCoO₂ を 60 重量部と、導電剤としてアセチレンブラック 5 重量部、結着剤として実施例 1 (二元)、実施例 4 ~ 6 および 9 (三元) の共重合体または比較例 3 のポリフッ化ビニリデンをそれぞれ 5 重量部と、溶剤として N-メチルピロリドンまたはメチルエチルケトンまたはテトラヒドロフラン 30 重量部をボールミルを用いて 10 時間混合し、正極合剤を調製した。この合剤を正極集電体となる厚さ 20 μm のアルミニウム箔の両面に乾燥後の厚さが 100 μm になるよう塗布し、最終的に 120 °C で乾燥後、圧延処理して帯状正極を作製した。

(電池の作製)

特開平 7 - 201316 号公報に記載されている方法に準じ、前記のように作製した帯状負極および帯状正極を用いて電池を作製した。

すなわち、前記帯状正極、帯状負極をセパレータとなる厚さ 25 μm のポリプロピレン製フィルムを介して積層し、これを多數回巻回することで、外形 18 mm の渦巻電極体を作製した。そして、この渦巻電極体をニッケルメッキが施された鉄製電池缶に収納し、この渦巻電極体の上下に絶縁板を設置した。そして、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶

に溶接した。

この渦巻電極体が収納された電池缶の中に、エチレン
カーボネートとジエチルカーボネートが体積比1：1で
混合された混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルなる
5 濃度で溶解した非水電解液を注入した。そして、電流遮
断機構を有する安全弁装置、電池蓋を電池缶にアスファ
ルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケットを介してかし
めることで固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒
型の非水電解液を用いた二次電池を作製した（表4に電
10 池A～Pとして示す）。

このようにして作製された非水電解液二次電池について、室温下、最大充電電圧4.2V、充電電流1Aの条件で充電を2.5時間行ない、ついで6.2Ωの定抵抗で放電を行なうといった充放電サイクルを繰り返し行なって、放電容量の変化を観測し、放電容量が初期容量の50%まで低下するサイクル数（50%容量サイクル数）を調べた。その結果を表4に示す。

表 4

電池No.	結着剤の種類	溶剤の種類	50%容量サイクル数
A	実施例1	N-メチルピロリドン	607
B	同上	メチルエチルケトン	625
C	同上	テトラヒドロフラン	600
D	実施例4	N-メチルピロリドン	610
E	同上	メチルエチルケトン	595
F	同上	テトラヒドロフラン	622
G	実施例5	N-メチルピロリドン	606
H	同上	メチルエチルケトン	680
I	同上	テトラヒドロフラン	692
J	実施例6	N-メチルピロリドン	694
K	同上	メチルエチルケトン	601
L	同上	テトラヒドロフラン	611
M	実施例9	N-メチルピロリドン	750
N	比較例3	N-メチルピロリドン	510
O	同上	メチルエチルケトン	*
P	同上	テトラヒドロフラン	*

* : 比較例3のポリフッ化ビニリデンは、N-メチルピロリドン以外の溶剤に溶解せず合剤塗料を作製できなかった。

表 4 の結果からわかるように、結着剤にポリフッ化ビニリデンを用いた電池 N ~ P に比べて、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン系共重合体を用いた電池 A ~ M は 50 % 容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。また、電池 M のサイクル特性が特に良好な理由は、結着剤として他に比して数平均分子量の大きい共重合体を使用しているため、集電体であるアルミ箔、銅箔と電極合剤との接着性がさらに向上したことにあると考えられる。

このことから、結着剤としてフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン系共重合体、特に比較的数平均分子量の大きい共重合体を用いることは、電池の充放電サイクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかる。

実施例 1 3

（負極作製）

実施例 1 2において、結着剤の溶剤として N - メチルピロリドンを使用し、また合剤の乾燥温度を 190 °C にした以外は実施例 1 2 と同様にして帯状負極を作製した。

（正極作製）

実施例 1 2において、結着剤の溶剤として N - メチルピロリドンを使用し、また合剤の乾燥温度を 190 °C にした以外は実施例 1 2 と同様にして帯状正極を作製した。

（電池の作製）

こうして作製した帯状負極、帯状正極を用いて実施例 1 2 と同様にして非水電解液を用いた二次電池を作製し（表 5 に電池 Q ~ U として示す）、実施例 1 2 と同様にして試験（50 % 容量サイクル数）を行なった。結果を表 5 に示す。

表 5

電池No.	結着剤の種類	50%容量サイクル数
Q	実施例1	634
R	実施例4	606
S	実施例5	595
T	実施例6	612
U	比較例3	452

表5の結果からわかるように、結着剤にポリフッ化ビニリデンを用いた電池Uに比べて、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体を用いた電池Q~Tは50%容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

このことから、結着剤としてフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体を用いることは、電池の充放電サイクル特性の向上を図るうえで有効であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、従来のポリフッ化ビニリデンに比べ柔軟性があり、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの従来の溶剤にはもちろんのこと、アセトンやメチルエチルケトンなどの低沸点の汎用有機溶剤に可溶で、また、従来のフッ素系二元または三元共重合体に比べ非水電解液の有機溶媒に対して膨潤性の少ない非水電解液二次電池用結着剤および

電池電極合剤がえられる。その結果、電池製造上では製造設備の簡略化および歩留りの向上による製造コスト低減ができるうえ、電池性能の点からも 50% 容量サイクル数が大きく、良好な充放電サイクル特性を発揮する電池を提供することができる。

請求の範囲

1. 正極活物質と導電剤と結着剤よりなる正極合剤が正極集電体に保持されてなる正極および／または負極活物質と結着剤よりなる負極合剤が負極集電体に保持されてなる負極ならびに非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池に用いる結着剤において、該結着剤がフッ化ビニリデン50～80モル%とテトラフルオロエチレン20～50モル%から構成される二元共重合体からなる非水電解液二次電池用結着剤。
5
2. 前記正極合剤および／または負極合剤に含有される結着剤が、フッ化ビニリデン50～80モル%、テトラフルオロエチレン17モル%以上50モル%未満およびそれらと共に重合しうる単量体3モル%未満から構成される三元以上の共重合体からなる請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用結着剤。
10
3. 前記共重合体の数平均分子量が150,000～500,000である請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用結着剤。
15
4. 正極活物質がリチウム含有酸化物である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の非水電解液二次電池用結着剤。
20
5. 請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の非水電解液二次電池用結着剤を含む電池電極合剤。
6. 請求の範囲第5項記載の電池電極合剤を含む非水電解液二次電池。
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40

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)

Int. Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C08L27/16, C09J127/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Toroku
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997
 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

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.
P,X	JP, 9-199134, A (ELF Atochem Japan), July 31, 1997 (31. 07. 97), Claim 2; column 3, line 10 to column 5, line 5 & WO, 97/27260, A1 & AU, 9714448, A	1, 4-6
E,A	JP, 9-320607, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), December 12, 1997 (12. 12. 97), Column 3, line 2 to column 4, line 8 (Family: none)	1 - 6
P,A	JP, 9-180725, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), July 11, 1997 (11. 07. 97), Claims 2, 3; column 3, line 26 to column 4, line 1; column 5, line 28 to column 6, line 5 & EP, 782208, A1 & CA, 2193935, A	1 - 6

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 document 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 December 15, 1997 (15. 12. 97)	Date of mailing of the international search report December 24, 1997 (24. 12. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-172452, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), June 21, 1994 (21. 06. 94), Column 3, lines 2 to 24; column 6, line 31 to column 7, line 40 & EP, 601754, A1 & CA, 2110314, A & US, 5415958, A	2, 3, 5
Y	JP, 6-172452, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), June 21, 1994 (21. 06. 94), Column 3, lines 2 to 24; column 6, line 31 to column 7, line 40 & EP, 601754, A1 & CA, 2110314, A & US, 5415958, A	4, 6
Y	JP, 8-4007, B2 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 17, 1996 (17. 01. 96), Claim 1; column 5, lines 30 to 38 (Family: none)	2 - 6
Y	JP, 7-201316, A (Sony Corp.), August 4, 1995 (04. 08. 95), Claim 1; column 6, lines 5 to 12 (Family: none)	2 - 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40

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（IPC））

Int.Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C08L27/16, C09J127/16

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1997年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年
日本国実用新案登録公報	1996-1997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 請求の範囲の番号
P, X	J P, 9-199134, A (エルフ・アトケム・ジャパン株式会社), 31. 7月 . 1997 (31. 07. 97), 請求項2, 第3欄第10行～第5欄第5行 & WO, 97/27260, A1 & AU, 9714448, A	1, 4-6
E, A	J P, 9-320607, A (吳羽化学工業株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 第3欄第2行～第4欄第8行 (ファミリーなし)	1-6
P, A	J P, 9-180725, A (吳羽化学工業株式会社), 11. 7月. 1997 (11. 07. 97), 請求項2、請求項3, 第3欄第26行～第4欄第1行, 第5欄第28行～第6欄第5行 & EP, 782208, A1 & CA, 2193935, A	1-6

 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」先行文献ではあるが、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

15. 12. 97

国際調査報告の発送日

24.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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）

天野 齊

印 4K 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
X	J P, 6-172452, A (吳羽化学工業株式会社), 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 第3欄第2~24行, 第6欄第31行~第7欄第40行 & E P, 601754, A1 & CA, 2110314, A & US, 5415958, A	2, 3, 5
Y	J P, 6-172452, A (吳羽化学工業株式会社), 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 第3欄第2~24行, 第6欄第31行~第7欄第40行 & E P, 601754, A1 & CA, 2110314, A & US, 5415958, A	4, 6
Y	J P, 8-4007, B2 (旭化成工業株式会社), 17. 1月. 1996 (17. 01. 96), 請求項1, 第5欄第30~38行 (ファミリーなし)	2-6
Y	J P, 7-201316, A (ソニー株式会社), 4. 8月. 1995 (04. 08. 95), 請求項1, 第6欄第5~12行 (ファミリーなし)	2-6