

(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
2022年6月2日(02.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/113760 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 236/08 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041608
- (22) 国際出願日: 2021年11月11日(11.11.2021)
- (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 2020-199140 2020年11月30日(30.11.2020) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 相原 俊仁 (AIHARA Shunjin); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODE, SLURRY COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODE, NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODE, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極および非水系二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a binder composition for a non-aqueous secondary battery electrode, which has excellent stability as a slurry composition and which is capable of forming an electrode having excellent peeling strength. This binder composition for a non-aqueous secondary battery electrode includes a particulate polymer comprising a random copolymer that includes: a structural unit derived from an aromatic vinyl monomer; a structural unit derived from a conjugated diene monomer; and a structural unit derived from an acid monomer. The aromatic vinyl monomer-derived structural unit content is 5%–40% by mass relative to 100% by mass of the particulate polymer. The structural unit derived from the conjugated diene monomer includes a structural unit derived from isoprene and the isoprene-derived structural unit content is at least 20% by mass relative to the total 100% by mass of the aromatic vinyl monomer-derived structural unit, the conjugated diene monomer-derived structural unit, and the acid monomer-derived structural unit.

(57) 要約: 本発明は、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れる電極を形成可能な非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することを目的とする。本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、芳香族ビニル単量体由来する構造単位と、共役ジエン単量体由来する構造単位と、酸単量体由来する構造単位を含むランダム共重合体からなる粒子状重合体を含み、前記芳香族ビニル単量体由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し5質量%超40質量%以下であり、前記共役ジエン単量体由来する構造単位が、イソプレン由来する構造単位を含み、かつ、前記イソプレン由来する構造単位の含有割合が、前記芳香族ビニル単量体由来する構造単位と前記共役ジエン単量体由来する構造単位と前記酸単量体由来する構造単位との合計100質量%に対し20質量%以上である、非水系二次電池電極用バインダー組成物である。

WO 2022/113760 A1

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極および非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極および非水系二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水系二次電池（以下、単に「二次電池」と略記する場合がある。）は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、非水系二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池などの二次電池に用いられる電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層または負極合材層）とを備えている。そして、この電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを含むスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させることにより形成される。

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている。

例えば、特許文献1～3には、芳香族ビニル／共役ジエン系共重合体を用いた非水系二次電池電極用バインダー組成物が記載されている。具体的には、特許文献1には、スチレン／イソプレン系共重合体をスルホン化した重合体を含む組成物等が記載されている。また、特許文献2には、スチレン／ブタジエン／エチレン性不飽和カルボン酸／（メタ）アクリル酸系粒子状共重合体等の芳香族ビニル／脂肪族共役ジエン／エチレン性不飽和カルボン酸／

(メタ) アクリル酸系粒子状共重合体を含むリチウムイオン二次電池負極用バインダー組成物等が記載されている。また、特許文献3には、芳香族ビニル／イソプレン系共重合体を含むコア粒子に親水性グラフト鎖をグラフトさせたグラフト重合体からなる粒子状重合体を含有する非水系二次電池電極用バインダー組成物等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2011/024789号
特許文献2：国際公開第2015/098008号
特許文献3：国際公開第2019/172281号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記従来の芳香族ビニル／共役ジエン系共重合体を用いた非水系二次電池電極用バインダー組成物には、バインダー組成物を用いたスラリー組成物の安定性およびバインダー組成物を用いて形成した電極のピール強度を向上させ、二次電池に優れた性能を発揮させるという点において改善の余地があった。

- [0007] そこで、本発明は、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れる電極を形成可能な非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、優れたピール強度を有し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を形成可能な非水系二次電池用電極、並びに、電極のピール強度が向上し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、イソプレンを含む共役ジエン用い、各単量体に由来する構

造単位の含有割合を所定の範囲とした芳香族ビニル／共役ジエン系ランダム共重合体からなる粒子状重合体を含むバインダー組成物を用いれば、バインダー組成物を用いたスラリー組成物の安定性およびバインダー組成物を用いて形成した電極のピール強度が向上し、二次電池に優れた性能を発揮させることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と、共役ジエン単量体に由来する構造単位と、酸単量体に由来する構造単位とを含むランダム共重合体からなる粒子状重合体を含み、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し5質量%超40質量%以下であり、前記共役ジエン単量体に由来する構造単位が、イソプレンに由来する構造単位を含み、かつ、前記イソプレンに由来する構造単位の含有割合が、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と前記共役ジエン単量体に由来する構造単位と前記酸単量体に由来する構造単位との合計100質量%に対し20質量%以上であることを特徴とする。このような、共役ジエン単量体に由来する構造単位がイソプレンに由来する構造単位を含み、各単量体に由来する構造単位の含有割合を所定の範囲としたランダム共重合体からなる粒子状重合体を含むバインダー組成物を用いれば、バインダー組成物を用いたスラリー組成物の安定性およびバインダー組成物を用いて形成した電極のピール強度を向上させ、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

なお、本発明において、重合体の「構造単位」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に含まれる、当該単量体由来の繰り返し単位」を意味する。

また、本発明において、各単量体に由来する構造単位の含有割合は、¹H-NMRを用いて測定することができる。

[0010] ここで、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物において、前記酸単量体に由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し3質量%以上9質量%以下であることが好ましい。酸単量体に由来する構

造単位の含有割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物としての安定性および電極のピール強度の何れか1以上を向上させることができる。

[0011] また、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物において、前記粒子状重合体の平均粒子径が、60nm以上300nm以下であることが好ましい。平均粒子径が上記範囲内であれば、スラリー組成物としての安定性を向上させることができる。

[0012] また、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物において、pHが、6以上9以下であることが好ましい。pHが上記範囲内であれば、粒子状重合体が安定に維持され、スラリー組成物としての安定性向上に寄与することができる。

[0013] また、非水系二次電池電極用バインダー組成物は、酸性水溶性重合体を含む水相を含み、前記酸性水溶性重合体の重量平均分子量が、10,000以上100,000以下であることが好ましい。水相も含まれる酸性水溶性重合体の重量平均分子量が上記範囲内であれば、スラリー組成物の塗工性を維持しつつ、電極のピール強度を向上させることができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池電極用スラリー組成物は、上述した非水系二次電池電極用バインダー組成物と、電極活物質と、分散剤および粘度調整剤の少なくとも一方とを含むことを特徴とする。このように、上述した非水系二次電池電極用バインダー組成物を含有させれば、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れる電極が形成可能となり、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

[0015] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用電極は、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備えることを特徴とする。このように、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を使用すれば、優れたピール強度を有し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を形成可能な非水系二次電池用電極が得られる。

[0016] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解液を有し、前記正極および前記負極の少なくとも一方が上述した非水系二次電池用電極であることを特徴とする。上述した非水系二次電池用電極を使用すれば、電極のピール強度が向上し、優れた性能を発揮する非水系二次電池が得られる。

発明の効果

[0017] 本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池電極用スラリー組成物によれば、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れる電極を形成することができ、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

また、本発明の非水系二次電池用電極は、優れたピール強度を有し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を形成することができる。

そして、本発明によれば、電極のピール強度が向上し、優れた性能を発揮する非水系二次電池が得られる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、本発明の非水系二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いることができ、例えば本明細書に記載の調製方法を用いて調製することができる。そして、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物を用いて調製した非水系二次電池電極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の電極を製造する際に用いることができる。更に、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した本発明の非水系二次電池用電極を用いたことを特徴とする。

なお、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物および非水系二次電池用電極は、負極用であることが好ましく、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用電極を負

極として用いたものであることが好ましい。

[0019] (非水系二次電池電極用バインダー組成物)

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と、共役ジエン単量体に由来する構造単位と、酸単量体に由来する構造単位とを含むランダム共重合体からなる粒子状重合体を含み、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し5質量%超40質量%以下であり、前記共役ジエン単量体に由来する構造単位が、イソプレンに由来する構造単位を含み、かつ、前記イソプレンに由来する構造単位の含有割合が、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と前記共役ジエン単量体に由来する構造単位と前記酸単量体に由来する構造単位との合計100質量%に対し20質量%以上である。また、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、通常、水（水相）などの分散媒を更に含有する。本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、上記組成を有しているので、バインダー組成物を用いたスラリー組成物の安定性およびバインダー組成物を用いて形成した電極のピール強度を向上させ、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

[0020] <粒子状重合体>

粒子状重合体は、結着材として機能する成分であり、バインダー組成物を含むスラリー組成物を使用して形成した電極合材層において、電極活物質などの成分が電極合材層から脱離しないように保持する。

そして、粒子状重合体は、所定のランダム共重合体により形成される非水溶性の粒子である。なお、本発明において、重合体の粒子が「非水溶性」であるとは、温度25℃において重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90質量%以上となることをいう。

[0021] [ランダム共重合体]

粒子状重合体を形成するランダム共重合体は、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と、共役ジエン単量体に由来する構造単位と、酸単量体に由来する構造単位とを含むランダム共重合体であり、前記芳香族ビニル単量体に

由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し5質量%超40質量%以下であり、前記共役ジエン単量体に由来する構造単位が、イソプレンに由来する構造単位を含み、かつ、前記イソプレンに由来する構造単位の含有割合が、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と前記共役ジエン単量体に由来する構造単位と前記酸単量体に由来する構造単位との合計100質量%に対し20質量%以上である。粒子状重合体を形成する重合体がランダム共重合体であることにより、スラリー組成物としての安定性および形成された電極のピール強度の何れか1以上を更に向上させることができる。

[0022] ー芳香族ビニル単量体に由来する構造単位ー

ランダム共重合体を構成する芳香族ビニル単量体に由来する構造単位としては、例えば、スチレン、スチレンスルホン酸およびその塩、 α -メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、並びに、ビニルナフタレンなどの芳香族モノビニル化合物に由来する構造単位が挙げられる。中でも、スチレンに由来する構造単位が好ましい。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせる用いることができるが、1種を単独で用いることが好ましい。

[0023] ランダム共重合体中の芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合は、粒子状重合体100質量%に対し、5質量%超であり、15質量%以上であることが好ましく、40質量%以下であり、30質量%以下であることが好ましい。芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合が上記下限値より大きければ、スラリー組成物としての安定性を更に向上させることができる。一方、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合が上記上限値以下であれば、形成された電極のピール強度、二次電池の内部抵抗特性、および二次電池のサイクル特性の何れか1以上を更に向上させることができる。

[0024] ー共役ジエン単量体に由来する構造単位ー

ランダム共重合体を構成する共役ジエン単量体に由来する構造単位は、イ

ソプレんに由来する構造単位を含む。即ち、共役ジエン単量体に由来する構造単位は、全てイソプレんに由来する構造単位であってもよく、イソプレんに由来する構造単位および1種または2種以上のイソペン以外の共役ジエン単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。イソペン以外の共役ジエン単量体に由来する構造単位としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類等の脂肪族共役ジエン単量体に由来する構造単位が挙げられ、中でも1,3-ブタジエンに由来する構造単位が好ましい。共役ジエン単量体に由来する構造単位は、全てイソプレんに由来する構造単位であることが好ましい。粒子状重合体がイソプレんに由来する構造単位を含むことにより、二次電池のサイクル特性を向上しつつ、電極形成時における粉落ち特性および形成された電極のピール強度を更に向上させることができる。

[0025] ランダム共重合体中のイソプレんに由来する構造単位の含有割合は、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と共役ジエン単量体に由来する構造単位と酸単量体に由来する構造単位との合計100質量%に対し、20質量%以上であり、50質量%以上であることが好ましく、上限としては特に限定されないが、例えば94質量%以下であってもよく、87質量%以下であることが好ましい。イソプレんに由来する構造単位の含有割合が上記下限値以上であれば、電極形成時における粉落ち特性および形成された電極のピール強度の何れか1以上を更に向上させることができる。

[0026] ー酸単量体に由来する構造単位ー

ランダム共重合体を構成する酸単量体に由来する構造単位としては、炭素間二重結合および酸性基を有する単量体に由来する構造単位が好ましい。このような酸単量体に由来する構造単位としては、例えば、カルボキシル基含有単量体に由来する構造単位、スルホン酸基含有単量体に由来する構造単位、およびリン酸基含有単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0027] ここで、「カルボキシル基含有単量体に由来する構造単位」の「カルボキ

シル基含有単量体」としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸ブチル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸モノエステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

また、カルボキシル基含有単量体としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

更に、カルボキシル基含有単量体としては、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸や、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステルなども用いることができる。

[0028] また、「スルホン酸基含有単量体に由来する構造単位」の「スルホン酸基含有単量体」としては、例えば、ビニルスルホン酸（エチレンスルホン酸）、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸が挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／または

メタリルを意味する。

[0029] 更に、「リン酸基含有単量体に由来する構造単位」の「リン酸基含有単量体」としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルが挙げられる。

なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルを意味する。

[0030] このような酸単量体に由来する構造単位は、1種類単独であってもよく、2種類以上の組合せであってもよい。このような酸単量体に由来する構造単位は、アクリル酸単量体に由来する構造単位、メタクリル酸単量体に由来する構造単位、イタコン酸単量体に由来する構造単位が好ましく、メタクリル酸単量体に由来する構造単位がより好ましい。

[0031] ランダム共重合体中の酸単量体に由来する構造単位の含有割合は、特に限定されないが、粒子状重合体100質量%に対し、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、20質量%以下であることが好ましく、9質量%以下であることがより好ましい。

[0032] -その他の単量体に由来する構造単位-

ランダム共重合体は、任意で、その他の単量体に由来する構造単位を更にも含んでもよい。このようなその他の単量体に由来する構造単位としては、炭素間二重結合を有する単量体に由来する構造単位が好ましく、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有単量体に由来する構造単位；アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体単位に由来する構造単位；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の分子内に水酸基を有する水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体に由来する構造単位；アクリルアミド単量体に由来する構造単位；ヒドロキシエチルアクリルアミド単量体に由来する構造単位；酢酸ビニル単量体に由来する構造単

位；メトキシーポリエチレングリコールアクリレート単量体に由来する構造単位；テトラヒドロフルフリルアクリレート単量体に由来する構造単位が挙げられる。なお、本明細書中で、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0033] [粒子状重合体の立体構造]

粒子状重合体は、均一な構造単位組成（構造単位の種類および含有割合）を有する粒子であってもよく、不均一な構造単位組成を有する粒子であってもよい。不均一な構造単位組成を有する粒子としては、例えば、コア部とシェル部とで構造単位組成が異なるコアシェル構造を有する粒子、核部分のみが異なる構造単位組成を有する粒子が挙げられる。コアシェル構造を有する粒子としては、例えば、イソプレンに由来する構造単位を含まないコア部とイソプレンに由来する構造単位を含むシェル部から構成される粒子が挙げられる。また、均一な構造単位組成であって、架橋密度が異なるコアシェル構造を有する粒子でも良い。

[0034] 上記で規定したランダム共重合体の構造単位組成（構造単位の種類および含有割合）は、非水系二次電池電極用バインダー組成物に含まれる全粒子状重合体の全体に占める構造単位組成を指す。したがって、例えば、粒子状重合体コアシェル構造のような不均一な構造単位組成を有する粒子である場合、ランダム共重合体の構造単位組成は、コア部およびシェル部を含めた粒子全体に占める構造単位組成を指す。

[0035] [平均粒子径]

粒子状重合体の平均粒子径は、60nm以上であることが好ましく、90nm以上であることがより好ましく、300nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましい。

[0036] <水相>

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、通常、粒子状重合体の分散媒として水を含有する。

[0037] 水相のpHは、6.0以上が好ましく、7.0以上以下がより好ましく、

9. 0以下が好ましく、8. 0以下がより好ましい。pHが上記範囲内であれば、粒子状重合体が安定に維持され、スラリー組成物としての安定性向上に寄与することができる。pHの調整は、水相へのアルカリ種の添加により行われてもよい。アルカリ種としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水が挙げられ、アルカリ中和時に添加ショックで凝集物が発生しづらいことから、アンモニア水が好ましい。

[0038] 水相は、酸性水溶性重合体を含んでいてもよい。水相に含まれる酸性水溶性重合体は、重合による粒子状重合体の生成時に、粒子状重合体の原料となる単量体から副生物として重合生成される。このような酸性水溶性重合体は、粒子状重合体を構成する芳香族ビニル単量体に由来する構造単位、共役ジエン単量体に由来する構造単位、酸単量体に由来する構造単位の何れか1以上を含む重合体である。このような酸性水溶性重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、200,000以下が好ましく、100,000以下がより好ましい。酸性水溶性重合体の重量平均分子量が上記下限値より小さくなると、ピール強度が低下するため、重量平均分子量は上記下限値以上であることが好ましい。また、酸性水溶性重合体の重量平均分子量が上記上限値より大きくなると、バインダーが増粘し、塗工が不可能となるため、重量平均分子量は上記上限値以下であることが好ましい。

[0039] 水相は、老化防止剤、防腐剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0040] 老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（例、4-[[4,6-ビス（オクチルチオ）-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル、ペンタエリトリールテトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート]、2,4,6-トリス（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル）メシチレン）、オリゴマー型フェノール系酸化

防止剤（例、WINGSTAY L）、ホスファイト系酸化防止剤（例、3, 9-ビス（オクタデシルオキシ）-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）2-エチルヘキシルホスファイト、亜リン酸トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル））、イオウ系酸化防止剤（例、ジドデシル 3, 3'-チオジプロピオネート）等が挙げられる。

老化防止剤の添加量は、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と共役ジエン単量体に由来する構造単位と酸単量体に由来する構造単位との合計 100 質量% に対し、0. 1 質量% 以上であることが好ましく、1 質量% 以上であることがより好ましく、10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以下であることがより好ましい。

[0041] 防腐剤としては、例えば、イソチアゾリン系化合物や 2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール等既知の防腐剤が挙げられる。ここでイソチアゾリン系化合物としては、特に限定されることなく、特開 2013-211246 号公報、特開 2005-097474 号公報、および特開 2013-206624 号公報などに記載のものが挙げられる。なお、防腐剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。そして防腐剤としては、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールが好ましく、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンがより好ましい。

バインダー組成物に含まれる防腐剤の量は、バインダー 100 質量部当たり 0. 01 質量部以上であることが好ましく、0. 5 質量部以下であることが好ましく、0. 4 質量部以下であることがより好ましく、0. 3 質量部以下であることが更に好ましい。防腐剤の含有量がバインダー 100 質量部当

たり0.01質量部以上であれば、長期保管後におけるバインダー組成物中の凝集物生成を一層抑制することができ、0.5質量部以下であれば、機能層の接着性を十分に向上させることができる。

[0042] <バインダー組成物の調製方法>

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、粒子状重合体に含まれる構造単位の元となる単量体（芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体）をエマルジョン中で重合することにより調製することができる。このような調製方法としては、例えば、バッチ式乳化重合法、エマルジョン（Em）プロップ法、シード重合法が挙げられ、バッチ式乳化重合法が好ましい。

[0043] バッチ式乳化重合法は、例えば、以下の手順により行われてもよい。粒子状重合体に含まれる構造単位の元となる単量体（芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体）を、水、乳化剤、および重合開始剤と混合する。混合物（エマルジョン）を加温して重合反応を行う。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、粒子状重合体を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。混合物のpHを、上述した水相の好ましいpHの範囲内となるように調整し、任意で、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、水分散液を非水系二次電池電極用バインダー組成物として得る。芳香族ビニル単量体および共役ジエン単量体は、最初に全量を添加することが好ましい。酸単量体および任意で添加されるその他の単量体は、最初に全量を添加してもよく、一部分を段階的に添加してもよい。加温は、例えば、40℃以上、45℃以上、50℃以上、55℃以上、または60℃以上、90℃以下、85℃以下、80℃以下、75℃以下、または70℃以下で行ってもよい。混合物からの未反応単量体の除去は、例えば、加熱減圧蒸留、スチームの吹込みによって行ってもよい。バッチ式乳化重合法では、例えば、芳香族ビニル単量体に由来する構造単位および共役ジエン単量体に由来する構造単位の組成が均一な粒子状重合体を得ることができる。

[0044] Emプロップ法は、例えば、以下の手順により行われてもよい。コア部形成用の単量体（芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体の何れか1以上）を、水、乳化剤、連鎖移動剤、および重合開始剤と混合する。混合物（エマルジョン）を加温して所定の重合転化率になるまで重合反応を行い、コア部としてのシード粒子重合体を含む混合物を得る。次いで、混合物にコア部形成用の単量体（芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体の何れか1以上）、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続した。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、粒子状重合体を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。混合物のpHを、上述した水相の好ましいpHの範囲内となるように調整し、任意で、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、水分散液を、コアシェル構造を有する粒子状重合体を含む非水系二次電池電極用バインダー組成物として得る。

[0045] シード重合法では、例えば、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体の何れか1以上の単量体に由来する構造単位を含む重合体からなるシード粒子重合体に、粒子状重合体形成用単量体（芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、酸単量体、任意でその他の単量体）、水、乳化剤、連鎖移動剤、および重合開始剤と混合し、上記と同様にして重合反応等を行うことにより、水分散液を非水系二次電池電極用バインダー組成物として得ることができる。

[0046] バインダー組成物の調製に用いる乳化剤としては、例えば、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、またはこれらの塩（例、カリウム塩、ナトリウム塩）が挙げられる。

バインダー組成物の調製に用いる重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、*n*-ブチルリチウム、過硫酸アンモニウムが挙げられる。

バインダー組成物の調製に用いる連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、*tert*-ドデシルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールが挙げられる。

[0047] (非水系二次電池電極用スラリー組成物)

本発明のスラリー組成物は、電極の電極合材層の形成用途に用いられる組成物であり、上述したバインダー組成物と、電極活物質と、分散剤および粘度調整剤の少なくとも一方とを含む。即ち、本発明のスラリー組成物は、上述した粒子状重合体および電極活物質を含有し、さらに分散剤および粘度調整剤の少なくとも一方を更に含有し、通常、水（水相）などの分散媒を更に含有し、任意に、ホスファイト系酸化防止剤、金属捕捉剤およびその他の成分からなる群より選択される少なくとも一種を更に含有する。そして、本発明のスラリー組成物は、上述したバインダー組成物を含んでいるので、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れる電極が形成可能となり、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

[0048] <バインダー組成物>

バインダー組成物としては、ランダム共重合体からなる粒子状重合体を含み、通常、水（水相）などの分散媒を更に含有する、上述した本発明のバインダー組成物を用いる。

なお、スラリー組成物中のバインダー組成物の配合量は、特に限定されない。例えば、バインダー組成物の配合量は、電極活物質100質量部当たり、固形分換算で、粒子状重合体の量が0.5質量部以上15質量部以下となる量とすることができる。

[0049] <電極活物質>

そして、電極活物質としては、特に限定されることなく、二次電池に用いられる既知の電極活物質を使用することができる。具体的には、例えば、二次電池の一例としてのリチウムイオン二次電池の電極合材層において使用し得る電極活物質としては、特に限定されることなく、以下の電極活物質を用いることができる。

[0050] [正極活物質]

リチウムイオン二次電池の正極の正極合材層に配合される正極活物質としては、例えば、遷移金属を含有する化合物、例えば、遷移金属酸化物、遷移

金属硫化物、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物などを用いることができる。なお、遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

具体的には、正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}] \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

なお、上述した正極活物質は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] [負極活物質]

リチウムイオン二次電池の負極の負極合材層に配合される負極活物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、および、これらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいう。そして、炭素系負極活物質としては、具体的には、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体（PFA）およびハードカーボンなどの炭素質材料、並びに、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛質材料が挙げられる。

また、金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が 500mAh/g 以上である活物質をいう。そして

、金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびそれらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが挙げられる。さらに、チタン酸リチウムなどの酸化物を挙げることができる。

なお、上述した負極活物質は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052] <その他の成分>

スラリー組成物に配合し得るその他の成分としては、特に限定することなく、導電材や、本発明のバインダー組成物に配合し得るその他の成分と同様のものが挙げられる。なお、その他の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0053] <スラリー組成物の調製>

スラリー組成物の調製方法は、特に限定はされない。

例えば、バインダー組成物と、電極活物質と、さらに分散剤、粘度調整剤から選ばれる少なくともいずれか1つ以上と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、バインダー組成物に通常含まれる水相（水系媒体）の存在下で混合してスラリー組成物を調製することができる。

なお、混合方法は特に制限されないが、通常用いられうる攪拌機や、分散機を用いて混合することができる。

[0054] （非水系二次電池用電極）

本発明の非水系二次電池用電極は、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える。従って、電極合材層は、上述したスラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、電極活物質と、粒子状重合体に由来する成分と、さらに分散剤、粘度調整剤から選ばれる少なくともいずれか1つ以上とを含有し、任意に、ホスファイト系酸化防止剤、金属捕捉剤およびその他の成分からなる群より選択される少なくとも一種を更に含有する。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記非水系二次電池電

極用スラリー組成物に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。また、粒子状重合体は、スラリー組成物中では粒子形状で存在するが、スラリー組成物を用いて形成された電極合材層中では、粒子形状であってもよいし、その他の任意の形状であってもよい。

そして、本発明の非水系二次電池用電極は、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を使用して電極合材層を形成しているので、優れたピール強度を有し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を形成可能である。また、当該電極を備える二次電池は、電極のピール強度が向上し、優れた性能を発揮する。

[0055] <非水系二次電池用電極の製造>

ここで、本発明の非水系二次電池用電極の電極合材層は、例えば、以下の方法を用いて形成することができる。

- 1) 本発明のスラリー組成物を集電体の表面に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 本発明のスラリー組成物に集電体を浸漬後、これを乾燥する方法；および
- 3) 本発明のスラリー組成物を離型基材上に塗布し、乾燥して電極合材層を製造し、得られた電極合材層を集電体の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記1)の方法が、電極合材層の層厚制御をしやすいことから特に好ましい。前記1)の方法は、詳細には、スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥させて集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）を含む。

[0056] [塗布工程]

上記スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。こ

の際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0057] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0058] [乾燥工程]

集電体上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法を用いることができる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成し、集電体と電極合材層とを備える非水系二次電池用電極を得ることができる。

[0059] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体との密着性を向上させると共に得られる電極合材層をより一層高密度化することができる。また、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0060] (非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備えており、上述した非水系二次電池用電極を正極および負極の少なくとも一方として用いる。そして、本発明の非水系二次電池は、上述した非水系二次電池用電極を正極および負極の少なくとも一方として用いて製造されるため、優れたサイクル特性を発揮し得る。

なお、以下では、一例として二次電池がリチウムイオン二次電池である場

合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0061] <電極>

ここで、本発明の非水系二次電池で使用し得る、上述した本発明の非水系二次電池用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、二次電池の製造に用いられている既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した本発明の非水系二次電池用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極などを用いることができる。

[0062] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0063] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート（VC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液

を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類を用いることが好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加することができる。

[0064] <セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0065] そして、本発明の二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。ここで、本発明の非水系二次電池では、正極および負極の少なくとも一方、好ましくは負極として、上述した非水系二次電池用電極を使用する。なお、本発明の非水系二次電池には、二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0066] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を重合して製造される重合体において、単量体を

重合して形成される各単量体に由来する構造単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める各単量体の比率（仕込み比）と一致する。

そして、実施例および比較例において、重合体中の各単量体に由来する構造単位の含有割合、粒子状重合体の平均粒子径、水相に含まれる酸性水溶性重合体の重量平均分子量、スラリー組成物の粘度安定性、電極のピール強度、電極形成時における粉落ち特性、二次電池の内部抵抗、および二次電池のサイクル特性は、以下の方法で測定または評価した。

[0067] <各単量体に由来する構造単位の含有割合>

$^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）法により各単量体に由来する構造単位由来ピークの強度比を求め、質量比に換算した。

[0068] <粒子状重合体の平均粒子径>

粒子状重合体の平均粒子径を、レーザ回折式粒子径分布測定装置（株式会社島津製作所製、製品名「SALD-2300」）を用いて測定した。具体的には、バインダー組成物（粒子状重合体の水分散液）を準備し、上記測定装置で粒度分布（体積基準）を測定して、平均粒子径（ μm ）を求めた。

[0069] <水相中の酸性水溶性重合体の分子量測定方法>

バインダー組成物から水相を遠心分離により分離し、水相中の酸性水溶性重合体をHPLCにて測定した。

分子量測定条件

カラム：Tosoh Corporation製 TSKgel G2500PWXL

移動相：100mM 硝酸ナトリウム+50mMリン酸水素二ナトリウム水溶液/アセトニトリル=80/20

流量：1.0mL/min

検出器：RI 検出器

標準物：プルラン

[0070] <スラリー組成物の粘度安定性>

B型粘度計（東機産業社製、製品名「TVB-10」、ローター：No. 2、回転数：60rpm）を用いて、得られたスラリー組成物の粘度 η_0 を測定した。次に、粘度を測定したスラリー組成物を、プラネタリーミキサー（回転数：60rpm）を用いて24時間攪拌し、攪拌後のスラリー組成物の粘度 η_1 を、上記と同様のB型粘度計（ローター：No. 2、回転数：60rpm）を用いて測定した。そして、攪拌前後のスラリー組成物の粘度維持率 $\Delta\eta = \eta_1 / \eta_0 \times 100$ （%）を算出し、以下の基準にてスラリー組成物の粘度安定性を評価した。なお、粘度測定時の温度は25℃であった。粘度維持率 $\Delta\eta$ の値が100%に近いほど、スラリー組成物の粘度安定性が優れていることを示す。

A：粘度維持率 $\Delta\eta$ が90%以上110%以下

B：粘度維持率 $\Delta\eta$ が80%以上90%未満

C：粘度維持率 $\Delta\eta$ が70%以上80%未満

D：粘度維持率 $\Delta\eta$ が70%未満、または110%超

[0071] <電極のピール強度>

作製した電極を100℃の真空乾燥機内で1時間乾燥し、乾燥後の電極を長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とした。この試験片を、電極合材層の表面を下にして、電極合材層の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJIS Z1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは試験台に固定しておいた。その後、集電体の一端を鉛直上方に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を3回行い、その平均値を求め、当該平均値をピール強度として、下記の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、電極合材層の集電体への結着力が大きいこと、すなわち、密着強度が大きいことを示す。

A：ピール強度が30N/m以上

B：ピール強度が20N/m以上30N/m未満

C：ピール強度が10N/m以上20N/m未満

D：ピール強度が10N/m未満

[0072] <電極形成時における粉落ち特性>

電極形成時における粉落ち特性は、電極にJIS K 5600に定めるクロスカット試験を行うことにより評価した。具体的には、電極を既定のサイズに切り出し、切り出した電極の重量を測定し、クロスカット治具を用いて電極の裏面から切込みを入れ、切込みの際に出た粉を払い落とし、電極の重量を測定し、切込みの前後の電極の重量差から粉落ち量を算出する。粉落ち量が少ないほど、粉落ち特性が良好であることを示す。

A：粉落ち量が0.5mg未満

B：粉落ち量が0.5mg以上1mg未満

C：粉落ち量が1mg以上2mg未満

D：粉落ち量が2mg以上

[0073] <二次電池の内部抵抗>

リチウムイオン二次電池の内部抵抗を評価するために、以下のようにして1V抵抗を測定した。温度25℃で、電圧が4.2Vとなるまで0.1Cの充電レートで充電し、10分間休止した後、0.1Cの放電レートで3.0Vまで定電流(CC)放電させる操作を3回繰り返すコンディショニング処理を施した。その後、-10℃雰囲気下で、1C(Cは定格容量(mA)/1時間(h)で表される数値)で3.75Vまで充電した後、3.75Vを中心として0.5C、1.0C、1.5C、2.0Cで、20秒間充電と20秒間放電とをそれぞれ行った。そして、それぞれの場合について、充電側における15秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、その傾きを1V抵抗(Ω)として求めた。得られた1V抵抗の値(Ω)について、比較例4の1V抵抗と比較して、下記の基準により評価を行なった。なお、1V抵抗の値が小さいほど、二次電池の内部抵抗が低いことを示す。

A：比較例4の1V抵抗に対し、85%未満

B：比較例4の1V抵抗に対し、85%以上95%未満

C：比較例4の1V抵抗に対し、95%以上105%未満

D：比較例4の1V抵抗に対し、105%以上

[0074] <二次電池のサイクル特性>

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、定電流(CC)一定電圧(CV)充電(上限セル電圧4.20V)を行い、0.2Cの定電流法にて3.00VまでCC放電した。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。

その後、温度25℃の環境下、セル電圧4.20-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を100サイクル行った。その際、第1回目のサイクルの放電容量をX1、第100回目のサイクルの放電容量をX2と定義した。

該放電容量X1および放電容量X2を用いて、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100$ (%)で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

A： $\Delta C'$ が93%以上

B： $\Delta C'$ が90%以上93%未満

C： $\Delta C'$ が87%以上90%未満

D： $\Delta C'$ が87%未満

[0075] (実施例1)

<粒子状重合体を含むバインダー組成物の調製(バッチ重合)>

攪拌機付き5MPa耐圧容器Aに、芳香族ビニル単量体としてスチレン22部、脂肪族共役ジエン単量体としてイソプレン72部、酸単量体としてメタクリル酸2部、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩0.6部、イオン交換水137部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0

、3部を入れ、十分に攪拌した後、45℃に加温して重合を開始させ、20時間反応させた。次いで60℃に加温し、更に5時間反応させた。その後メタクリル酸4部を添加し、更に5時間反応させた。重合転化率が97%になった時点で冷却し反応を停止して、粒子状重合体を含む混合物を得た。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。この粒子状重合体を含む混合物に、1%アンモニア水溶液を添加して、pH8に調整した。さらにその後冷却し、老化防止剤としてWingsstay L分散物1部を添加し、所望の粒子状重合体を含む水分散液をリチウムイオン二次電池負極用バインダー組成物として得た。得られたバインダー組成物を用いて、粒子状重合体の平均粒子径、および副生物として生成された、水相中に含まれる酸性水溶性重合体の重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

[0076] <非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製>

ディスペー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（タップ密度：0.85g/cm³、容量：360mAh/g）100部、導電材としてのカーボンブラック（TIMCAL社製、製品名「Super C65」）1部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製、製品名「MAC-350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1.2部加えて混合物を得た。得られた混合物をイオン交換水で固形分濃度60%に調整した後、25℃で60分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した後、さらに25℃で15分間混合し混合液を得た。得られた混合液に、上述で調製されたバインダー組成物を固形分相当量で2.0部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が48%となるように調整した。さらに10分間混合した後、減圧下で脱泡処理することにより、流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

負極用スラリー組成物の調製時にスラリー組成物の安定性を評価した。結果を表1に示す。

[0077] <負極の形成>

得られた負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ

15 μm の銅箔の上に、乾燥後の目付が11 mg/cm^2 になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を0.5 $\text{m}/\text{分}$ の速度で60°Cのオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120°Cにて2分間加熱処理して、負極原反を得た。

そして、負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の密度が1.75 g/cm^3 の負極を得た。

また、負極形成時の粉落ち特性および負極のピール強度を評価した。結果を表1に示す。

[0078] <正極の形成>

正極活物質としてのメディアン径12 μm の LiCoO_2 を100部と、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、製品名「HS-100」）を2部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、製品名「#7208」）を固形分相当で2部と、溶媒としてのN-メチルピロリドンとを混合して全固形分濃度を70%とした。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリー組成物を得た。

得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 μm のアルミ箔の上に、乾燥後の目付が23 mg/cm^2 になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を0.5 $\text{m}/\text{分}$ の速度で60°Cのオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120°Cにて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層の密度が4.0 g/cm^3 の正極を得た。

[0079] <セパレータの準備>

セパレータ基材よりなるセパレータとして、単層のポリプロピレン製セパレータ（セルガード社製、製品名「セルガード2500」）を準備した。

[0080] <リチウムイオン二次電池の作製>

上述の通り作製したプレス後のリチウムイオン二次電池用正極とプレス後のリチウムイオン二次電池用負極とを、セパレータ（厚さ20 μm のポリプ

ロピレン製微多孔膜)を、セパレータ／正極／セパレータ／負極となるように介在させることにより、積層体を得た。次に、電極およびセパレータの積層体を、直径20mmの芯に対して捲回することにより、正極、セパレータ、および負極を備える捲回体を得た。続いて、得られた捲回体を、10mm／秒の速度で、厚さ4.5mmになるまで一方向から圧縮することにより扁平体を得た。なお、得られた扁平体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比(長径／短径)は7.7であった。

また、非水系電解液(濃度1.0MのLiPF₆溶液、溶媒:エチレンカーボネート(EC)／エチルメチルカーボネート(EMC)=3／7(質量比)の混合溶媒に、添加剤としてビニレンカーボネート(VC)2体積%を更に添加)を準備した。

次に、上記扁平体を、上記非水系電解液とともにアルミニウム製のラミネートケース内に收容した。そして、負極リードおよび正極リードを所定の箇所へ接続した後に、ラミネートケースの開口部を熱で封口することにより、非水系二次電池としてのラミネート型リチウムイオン二次電池を製造した。なお、得られた二次電池は、幅35mm×高さ48mm×厚さ5mmのパウチ形であり、公称容量は700mAhであった。

そして、このリチウムイオン二次電池の電池抵抗およびサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0081] (実施例2)

粒子状重合体を含むバインダー組成物を、実施例1と同様に調製した。非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製時に、負極活物質として、下記の活物質1を用いた以外は実施例1と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

活物質1:ケイ素を含む合金(非炭素系負極活物質)50部と、人造黒鉛(炭素系負極活物質)50部との混合物

[0082] (実施例3)

粒子状重合体を含むバインダー組成物を、実施例1と同様に調製した。非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製時に、負極活物質として、下記の活物質2を用いた以外は実施例1と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

活物質2：SiO_x（非炭素系負極活物質）30部と、人造黒鉛（炭素系負極活物質）70部との混合物

[0083] (実施例4、比較例3、4)

粒子状重合体を含むバインダー組成物の調製時に、脂肪族共役ジエン単量体としてイソプレンおよび/または1,3-ブタジエンを表1に示す配合量で用いた以外は実施例1と同様にして、粒子状重合体を含むバインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0084] (実施例5～実施例11、比較例1、2)

粒子状重合体を含むバインダー組成物の調製時に、スチレンおよびイソプレンの配合量、粒子状重合体の平均粒子径、組成物のpH、並びに、水相に含まれる酸性水溶性重合体の分子量を表1に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして、粒子状重合体を含むバインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0085] (実施例12)

<粒子状重合体の調製（Emプロップ重合）>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、コア部形成用として、芳香族ビニル単量体としてスチレン4部、酸単量体としてメタクリル酸1部、イオン交換水1

00部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸0.7部、連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマー0.1部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を入れ、十分に攪拌した。その後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が98%になるまで重合を継続させ、コア部としてのシード粒子重合体を得た。次いで、同じ耐圧容器に、攪拌下で、シェル部形成用として、芳香族ビニル単量体としてスチレン18部、脂肪族共役ジエン単量体としてイソプレン72部、酸単量体としてメタクリル酸5部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、及びイオン交換水37部を連続添加して重合を継続した。この水分散液を70℃に加温し、重合転化率が97%になった時点で、冷却して反応を停止して、コア部の外表面にシェル部としての重合体を形成させ、コアシェル構造を有する粒子状重合体を含む混合物を得た。その後、老化防止剤としてWingsatay L分散物を1部添加し、コア部の外表面全体がシェル部で覆われたコアシェル構造を有する粒子状重合体を含む水分散液（リチウムイオン二次電池負極用バインダー組成物）を得た。得られた粒子状重合体の水分散液を用いて、粒子状重合体の平均粒子径を測定した。次いで、実施例1と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0086] (比較例5)

<粒子状重合体の調製（溶液重合によるブロック共重合体の生成）>

[ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液の調製]

耐圧反応器に、シクロヘキサン233.3kg、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 54.2mmol、および芳香族ビニル単量体としてのスチレン25.0kgを添加した。そしてこれらを40℃で攪拌しているところに、重合開始剤としてのn-ブチルリチウム1806.5mmolを添加し、50℃に昇温しながら1時間重合した。スチレンの重合転化率は100%であった。引き続き、50~60℃を保つよう

に温度制御しながら、耐圧反応器に、イソプレン75.0kgを1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了後、重合反応を更に1時間継続した。イソプレンの重合転化率は100%であった。次いで、耐圧反応器に、カップリング剤としてのジクロロジメチルシラン740.6mmolを添加して2時間カップリング反応を行った。その後、活性末端を失活させるべく、反応液にメタノール3612.9mmolを添加してよく混合した。次いで、この反応液100部（重合体成分を30.0部含有）に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としての4-[[4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(H1)0.05部、ホスファイト系酸化防止剤としての3,9-ビス(オクタデシルオキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン(P1)0.09部および金属捕捉剤としてのEDTA0.03部を加えて混合し、ブロック共重合体溶液を得た。

[0087] [乳化]

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムをイオン交換水に溶解し、5%の水溶液を調製した。

そして、得られたブロック共重合体溶液500gと得られた水溶液500gとをタンク内に投入し攪拌させることで予備混合を行った。続いて、タンク内から、予備混合物を、定量ポンプを用いて100g/分の速度で連続式高能率乳化分散機（太平洋機工社製、製品名「マイルダー MDN303V」）へ移送し、回転数15000rpmで攪拌することにより、予備混合物を乳化した乳化液を得た。

次に、得られた乳化液中のシクロヘキサンをロータリーエバポレータにて減圧留去した。その後、留去した乳化液をコック付きのクロマトカラム中で1日静置分離させ、分離後の下層部分を除去することで濃縮を行った。

最後に、上層部分を100メッシュの金網で濾過し、粒子状のブロック共重合体（コア粒子）を含有する水分散液（ブロック共重合体ラテックス）を

得た。

[0088] [グラフト重合および架橋]

攪拌機付き重合反応容器にイオン交換水675部を添加し、その後、メタクリル酸20部を添加した。重合反応器の攪拌翼で攪拌しながら、重合反応器に得られたブロック共重合体ラテックスをブロック共重合体換算で100部添加し、窒素置換した。そして、希釈されたブロック重合体ラテックスを攪拌しながら温度を30℃にまで加温した。

また、別の容器を用い、イオン交換水7部および還元剤としての硫酸第一鉄（中部キレスト社製、商品名「フロストFe」）0.01部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム（住友精化株式会社、商品名「SFS」）0.32部を含む溶液を調製した。得られた溶液を重合反応容器内に添加した後、酸化剤としてのtert-ブチルヒドロパーオキサイド（日本油脂社製、商品名「パーブチルH」）0.35部を添加し、30℃で1時間反応させた後、更に70℃で2時間反応させた。なお、重合転化率は99%であった。

そして、ブロック共重合体を含むコア粒子をグラフト重合および架橋してなるグラフト重合体よりなる粒子状重合体の水分散液を得た。

[0089] 得られた粒子状重合体の水分散液を用いて、粒子状重合体の平均粒子径を測定した。次いで、実施例1と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータおよびリチウムイオン二次電池を作製または準備した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0090]

[0091] 表中の略称は、以下を意味する。

S I R : スチレン／イソプレン系ランダム共重合体

S B I R : スチレン／ブタジエン／イソプレン系ランダム共重合体

S I S ブロック : スチレン／イソプレン系ブロック共重合体

M A A : メタクリル酸

E m プロップ : エマルジョンプロップ法

[0092] 表1より、実施例1～12では、内部抵抗特性およびサイクル特性に優れた二次電池が得られつつ、スラリー組成物としての安定性、電極のピール強度、および電極形成時における粉落ち特性が更に向上したことが示された。また、各単量体に由来する構造単位の含有割合が所定の範囲外である比較例1、2、共重合体がイソプレンに由来する構造単位を含まない比較例3、4、共重合体がブロック共重合体である比較例5では、スラリー組成物としての安定性、電極のピール強度、および電極形成時における粉落ち特性の何れか1以上が良好でなかったことが示された。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池電極用スラリー組成物によれば、スラリー組成物としての安定性に優れ、ピール強度に優れた電極を形成することができ、二次電池に優れた性能を発揮させることができる。

また、本発明の非水系二次電池用電極は、優れたピール強度を有し、優れた性能を発揮する非水系二次電池を形成することができる。

そして、本発明によれば、電極のピール強度が向上し、優れた性能を発揮する非水系二次電池が得られる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と、共役ジエン単量体に由来する構造単位と、酸単量体に由来する構造単位とを含むランダム共重合体からなる粒子状重合体を含み、
- 前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し5質量%超40質量%以下であり、
- 前記共役ジエン単量体に由来する構造単位が、イソプレンに由来する構造単位を含み、かつ、前記イソプレンに由来する構造単位の含有割合が、前記芳香族ビニル単量体に由来する構造単位と前記共役ジエン単量体に由来する構造単位と前記酸単量体に由来する構造単位との合計100質量%に対し20質量%以上である、
- 非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記酸単量体に由来する構造単位の含有割合が、粒子状重合体100質量%に対し3質量%以上9質量%以下である、請求項1に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記粒子状重合体の平均粒子径が、60nm以上300nm以下である、請求項1または2に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項4] pHが、6以上9以下である、請求項1～3の何れかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記非水系二次電池電極用バインダー組成物が、酸性水溶性重合体を含む水相を含み、前記酸性水溶性重合体の重量平均分子量が、10,000以上100,000以下である、請求項1～4の何れかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物と、電極活物質と、分散剤および粘度調整剤の少なくとも一方とを含む、非水系二次電池電極用スラリー組成物。

- [請求項7] 請求項6に記載の非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える、非水系二次電池用電極。
- [請求項8] 正極、負極、セパレータおよび電解液を有し、
前記正極および前記負極の少なくとも一方が請求項7に記載の非水系二次電池用電極である、非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 236/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0566</i> (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13; H01M10/0566; C08F236/08		
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) C08F236/08; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/0566		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-516021 A (LG CHEM LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28) claims, examples	1-8
A	JP 2010-129186 A (JSR CORP.) 10 June 2010 (2010-06-10) claims, examples	1-8
A	JP 2008-038073 A (DAINIPPON INK & CHEM., INC.) 21 February 2008 (2008-02-21) claims, examples	1-8
A	WO 2015/098008 A1 (ZEON CORP.) 02 July 2015 (2015-07-02) claims	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 07 January 2022		Date of mailing of the international search report 18 January 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2021/041608

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-516021	A	28 May 2020	US 2020/0194792 A1 claims, examples	
				EP 3565041 A1	
				KR 10-1970648 B	
				CN 110226253 A	
JP	2010-129186	A	10 June 2010	(Family: none)	
JP	2008-038073	A	21 February 2008	(Family: none)	
WO	2015/098008	A1	02 July 2015	CN 105794028 A claims	
				KR 10-2016-0102397 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 236/08(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13; H01M10/0566; C08F236/08		
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）） C08F236/08; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/0566 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	JP 2020-516021 A (エルジー・ケム・リミテッド) 28.05.2020 (2020-05-28) 特許請求の範囲、実施例	1-8
A	JP 2010-129186 A (JSR株式会社) 10.06.2010 (2010-06-10) 特許請求の範囲、実施例	1-8
A	JP 2008-038073 A (大日本インキ化学工業株式会社) 21.02.2008 (2008-02-21) 特許請求の範囲、実施例	1-8
A	WO 2015/098008 A1 (日本ゼオン株式会社) 02.07.2015 (2015-07-02) 請求の範囲	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 07.01.2022	国際調査報告の発送日 18.01.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松岡 徹 4X 3347 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/041608

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-516021	A	28.05.2020	US	2020/0194792	A1	
				Claims, Examples			
				EP	3565041	A1	
				KR	10-1970648	B	
				CN	110226253	A	
JP	2010-129186	A	10.06.2010	(ファミリーなし)			
JP	2008-038073	A	21.02.2008	(ファミリーなし)			
WO	2015/098008	A1	02.07.2015	CN	105794028	A	
				Claims			
				KR	10-2016-0102397	A	