

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133143 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057442
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-079783 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 峻宏 (MAEDA, Takahiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大西 仁志 (ONISHI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反

田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE FILM OF POLYIMIDE-BASED RESIN MICROPARTICLES AND USAGE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜およびその用途

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a new product and new technology capable of forming a composite film of polyimide-based resin microparticles that is homogeneous and has excellent adhesiveness and smoothness. The present invention relates to a composite film of polyimide-based resin microparticles produced by using a dispersing liquid (A) of a cellulosic dispersion agent added to a water dispersion of polyimide-based resin microparticles having particle diameters equal to or less than 2.5 μm , which is then spread and dried. The present invention also relates to a composite film of polyimide-based resin microparticles produced by, after drying and powdering the dispersing liquid (A) of a cellulosic dispersion agent added to a water dispersion of polyimide-based resin microparticles having particle diameters equal to or less than 2.5 μm , using a dispersing liquid (B) re-dispersed with water, which is then spread and dried.

(57) 要約: 本発明は、均質で密着性・平滑性に優れたポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を形成しうる新技術・新製品を提供することを課題とする。本発明は、粒子径が 2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A) を用いて、塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜に関する。また、本発明は、粒子径が 2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A) を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液 (B) を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜に関する。

WO 2012/133143 A1

明 細 書

発明の名称：ポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜およびその用途 技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド系樹脂微粒子の水系分散体を用いた複合体膜の製造方法に関するものである。具体的には、ポリイミド系樹脂微粒子水分散体の高い分散安定性に着目し、該分散体を用いて作製することで、従来の組み合わせでは達成が非常に困難であった、均質で密着性・平滑性に優れたポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を形成しうる新技術・新製品を提供するものである。

背景技術

[0002] ポリイミド系樹脂は、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性など、化学的および機械的に安定な材料であること、電気絶縁性に優れているなどのことから電気・電子材料、自動車、その他金属・セラミックスの代替材料として幅広く利用されている。例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を有機溶剤に溶解させたワニスは、電気絶縁部品のコーティング材、接着剤、フレキシブルプリント基板用の材料などとして幅広く利用されている。近年、主に環境対策として有機溶剤を用いない、ポリイミド系樹脂微粒子の水系分散体を用いた複合体膜製造技術の創出が広く要請されている。

[0003] 微細なポリイミド系樹脂微粒子を得る方法は盛んに検討されており、例えば、ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸を貧溶媒に滴下し微粒子を作製した後、イミド化することでポリイミド系樹脂粒子を得る方法（特許文献1）や、ポリアミック酸を貧溶媒中で重合しポリアミック酸微粒子を作製した後、イミド化することでポリイミド粒子を得る方法（特許文献2、3）、ポリアミック酸溶液を高圧環境下でイミド化し、直接ポリイミド粒子を析出させる方法（特許文献4）などがあり、サブミクロンの粒径を持ったポリイミド微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2003-252990号公報
特許文献2：特開平11-140181号公報
特許文献3：特開2006-182845号公報
特許文献4：特開2010-189524号公報
特許文献5：特開2001-220544号公報
特許文献6：特開2004-530026号公報
特許文献7：特開2003-160755号公報
特許文献8：特開2008-56762号公報
特許文献9：特開平11-224671号公報
特許文献10：特開2011-86480号公報
特許文献11：特開2011-49046号公報
特許文献12：特開2006-182903号公報
特許文献13：特開平6-163031号公報
特許文献14：特開2000-195553号公報
特許文献15：特開2008-84832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、ポリイミド系樹脂微粒子の水系分散体は、その分散性が低く、凝集・合一が容易に生じてしまうため、安定剤を添加する必要がある。通常、微粒子の分散体の安定剤としては界面活性剤が用いられていた。かかる界面活性剤としては、アニオン性の界面活性剤、片末端に疎水部を有する非ブロック型の非イオン性の界面活性剤などが挙げられる（例えば、特許文献5、6、7）。中でも、ポリイミド系樹脂微粒子の分散に対する安定剤としてはノニオン系界面活性剤を用いる方法（特許文献8）があるが、1週間で微粒子の沈降が起きてしまい、分散性が十分とは言えないという問題点があった。さらに、ポリイミド微粒子の水分散体を用いて均質で、密着性・平滑性に優れたポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を作製するのは、これまで

公知の組み合わせでは非常に困難であった。

更に、ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と無機粒子と反応する基を有する反応性添加剤を加えることで複合体膜の強度を向上させることも可能である。ポリイミドとSiなどの無機物との密着性を改善する方策としてシランカップリング剤を用いる手法が知られている。例えば、ポリアミド酸にあらかじめシランカップリング剤を反応させて用いる手法（特許文献9）や、ポリアミド酸構造中にシロキサン骨格を導入する手法（特許文献10）、Si粒子表面をあらかじめシランカップリング剤で処理する手法（特許文献11）などが知られているが、いずれも溶剤に均一に溶解した系であり微粒子系では検討されておらず、十分な密着性改善の効果を得るには至っていなかった。また、ポリアミド酸微粒子表面へのシランカップリング剤の適用（特許文献12）も検討されているが、本発明は化学的に安定な環化物の状態のポリイミド系樹脂微粒子を用いることで分散性に優れるという点で本質的に異なる。

[0006] また、これとは別に、リチウムイオン電池の高容量化に向けて、スズ合金やシリコン合金などを利用した次世代負極材料が開発されている。これらの次世代負極材料は、現在用いられている黒鉛と比べてリチウムイオンを負極内に多く貯蔵できるものの、リチウムイオンを貯蔵したときに、負極の体積が2〜4倍に膨張してしまうという課題が指摘されている。そのため、この負極の体積膨張に対応できるような、新たなバインダ樹脂の開発も進められている。

課題を解決するための手段

[0007] 本願発明者らは、鋭意研究の結果、ポリイミド系樹脂水系分散体とセルロース系の分散剤との組成物を用いることにより、水分散体の高い分散安定性が得られ、長期保管後も分散安定性に優れることを見出した。そしてこのような水分散体を使用することで、均質で密着性・平滑性に優れ、高い強度を有する複合体膜を得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

[1]粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセル

ロース系の分散剤を加えた分散液（A）を用いて、塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。

[2]粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液（A）を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液（B）を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。

[3]前記ポリイミド系樹脂のガラス転移点が100℃以上400℃以下である[1]または[2]の複合体膜。

[4]ポリイミド系樹脂微粒子と、セルロース系の分散剤との重量比が、セルロース／ポリイミド重量比で、1/9～1/1の範囲にある[1]～[3]のいずれかの複合体膜。

[5]分散液（A）、または分散液（B）が、さらに、無機粒子を含む[1]～[4]のポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。

[6]分散液（A）、または分散液（B）が、さらに、前記ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と無機粒子と反応する基を有する反応性添加剤を含む[1]～[5]のポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。

[7]前記反応性添加剤が、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系カップリング剤のいずれか1つ、または2つ以上の複数の組み合わせである[6]の複合体膜。

[8]ポリイミド系樹脂が、ポリイミド樹脂および／またはポリアミドイミド樹脂を含むものであり、イミド化率が95%以上である[1]～[7]のいずれかの複合体膜。

[9]セルロース系の分散剤がカルボキシメチルセルロースである[1]～[8]の複合体膜。

[10]無機粒子が、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの単体か、炭素、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの元素2つ以上の成分で構成される粒子のいずれか1つ、

もしくは2つ以上の組み合わせ、ないし、

コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄、バナジウム、カドミウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムとの複合金属酸化物である[5]の複合体膜。

[11]非水電解質二次電池の電極用の複合体膜であることを特徴とする[1]～[10]の複合体膜。

[12]粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液(A)、ないし

粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液(A)を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液(B)を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を含み、

分散液(A)ないし(B)が無機粒子を含み、かつ、

該無機粒子が、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの単体か、炭素、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの元素2つ以上の成分で構成される粒子のいずれか1つ、もしくは2つ以上の組み合わせを含む負極活物質であることを特徴とする複合体膜を含む電極材料。

[13]粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液(A)、ないし

粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液(A)を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液(B)を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を含み、

分散液(A)ないし(B)が無機粒子を含み、かつ、

該無機粒子が、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄、バナジウム、カドミウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムとの複合金属酸化物を含む正極活物

質であることを特徴とする電極材料。

[14]金属基材 (M) 上に、[1]～[10]の複合膜が形成されてなることを特徴とする電極材料。

[15]金属基材 (M) がアルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、錫、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン、銅、銀、モリブデン、タングステン、ステンレス鋼の単体かこれらの金属成分を2種以上含む合金である[14]の電極材料。

[16]ポリイミド系樹脂のガラス転移温度以上に加熱処理を加えてなる[1]～[10]の複合体膜を含む電極材料。

[17]前記[1]～[10]の複合体膜を含む電極材料を電極に用いた非水電解質二次電池。

[18]粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液。

[19]前記分散液が、さらに、前記ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と無機粒子と反応する基を有する反応性添加剤を含む[18]の分散液。

[20]前記反応性添加剤が、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系カップリング剤のいずれか1つ、または2つ以上の複数の組み合わせである[19]の分散液。

[0008] なお、ポリイミドを結着剤として使用したリチウムイオン二次電池用負極材料は、たとえば特開平6-163031号公報（特許文献13）、特開2000-195553号公報（特許文献14）、特開2008-84832号公報（特許文献15）に挙げられている。しかしながら、特許文献13は、ポリイミド微粒子に関するものではない。また、特許文献14は正極にポリイミド微粒子を使用するものであるが、本発明のようなセルロース系の分散剤の使用を示唆するものではない。さらに特許文献15は、ポリイミド微粒子を負極に使用するものであり、結着剤として、カルボキシメチルセルロースを使用することも開示されている。しかしながら、特許文献11のポリイミドは、ガラス転移温度を有さ

ない非熱可塑性ポリイミドであり、また、ポリイミド微粒子の平均粒子径も広い範囲が開示されているのみであり、本発明のような限定的な範囲を示唆するものではない。

発明の効果

[0009] 本発明により得られるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜は、高い強度を有する。したがって、電気・電子材料、自動車、その他金属・セラミックスの代替材料、もしくは電気絶縁部品のコーティング材、接着剤、リチウムイオン電池の電極用結着剤として好適に使用することができる。とりわけ、リチウムイオン電池の電極結着剤として使用すると、強度が高く、しかも、密着性に優れ、さらに、電解液と電極との反応も抑制できるという優れた効果を発揮できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明について、説明する。

ポリイミド系樹脂微粒子の水分散体

(ポリイミド系樹脂微粒子)

本発明で使用されるポリイミド系樹脂微粒子は、ポリイミド系樹脂から構成される。本発明において、ポリイミド系樹脂とは、樹脂の主鎖構造中にイミド結合を有する樹脂のことであり、ポリイミド樹脂、もしくはポリアミドイミド樹脂を主成分とするものである。かかるポリイミド系樹脂のイミド結合部位は、ポリマー主鎖を構成するイミド基が閉環する前の段階のポリマー前駆体（ポリアミド酸系樹脂）中のアミド酸部位のイミド化（例えば熱や触媒を用いて脱水環化）によって作製される。したがって、樹脂中に、ポリアミド成分が含まれていてもよい。

[0011] しかしながら、樹脂の安定性や接着性の観点で、ポリアミド酸成分が残存していないことが望ましく、このためこのようなポリイミド系樹脂のイミド化率は95%以上であることが望ましく、さらにはイミド化率が100%であることが望ましい。なおイミド化率は、赤外スペクトルなどによって、評価される。

[0012] 本発明で使用されるポリイミド系樹脂微粒子は、その粒子径が、分散性と複合体膜の強度の点で、 $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらには $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、粒子径の下限としては、ポリイミド微粒子のハンドリング性によるものの、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.05\mu\text{m}$ 以上であればよい。

[0013] 本発明においては、熱可塑性、非熱可塑性のどちらの樹脂も使用することができる。好ましくは熱可塑性のポリイミド系樹脂であり、そのガラス転移温度 (T_g) は $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。この範囲を外れて低い T_g を持つ樹脂では、水分散体の乾燥工程で完全溶融してしまい構造体を保てないことがある。また、また前記範囲を超えて高い T_g を持つ樹脂や非熱可塑性ポリイミド系樹脂では、溶融処理を行う際に、樹脂の分解温度を超えてしまうという問題点がある。なお、ガラス転移温度の上限はより好ましくは、 350°C 以下である。

[0014] このようなポリイミドを誘導するポリアミド酸系樹脂は、トリカルボン酸無水物あるいはそのモノクロリド、またはテトラカルボン酸二無水物といった酸無水物とジアミンとを溶媒中で重縮合することにより得ることができるが、耐熱性の観点からは芳香族の酸二無水物、ジアミンを用いることが好ましく、柔軟性の観点からは脂肪族の酸二無水物、ジアミンを用いることが好ましい。

[0015] 酸無水物としては、特に限定されず公知の化合物が使用可能であり、トリカルボン酸無水物のモノクロリドとしては、例えば、トリメリット酸モノクロリド、トリメリット酸無水物、 $3',4,4'$ -ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、 $3',4,4'$ -ジフェニルメタントリカルボン酸クロリド無水物、 $3',4,4'$ -ジフェニルイソプロパントリカルボン酸クロリド無水物、 $3,4,4'$ -ベンゾフェノントリカルボン酸モノクロリド無水物が挙げられる。また、テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、オキシジフタル酸、ピロメリット酸二無水物、 3 -フルオロピロメリット酸二無水物、 $3,6$ -ジフルオロピロメリット酸二無水物、 $3,6$ -ビス(トリフルオロメチル)ピロメリ

ット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3''',4,4'''-クァテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'''',4,4''''-キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1-エチニリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、2,2-プロピリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,2-エチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-トリメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,4-テトラメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,5-ペンタメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフルオロメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2-テトラフルオロ-1,2-エチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1,3-トリメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロ-1,4-テトラメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロ-1,5-ペンタメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4,4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,3-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、1,4-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2,2-ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノ

キシ) フェニル] プロパン二無水物、 2, 2-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシ
フェノキシ) フェニル] プロパン二無水物、 2, 2-ビス [3- (3, 4-ジカル
ボキシフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン
二無水物、 2, 2-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プ
ロパン二無水物、 ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジメチルシラン二
無水物、 1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) -1, 1, 3, 3-テトラ
メチルジシロキサン二無水物、 2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二
無水物、 1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 3, 4, 9, 10
-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカル
ボン酸二無水物、 1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、
1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、 1, 2, 3, 4-シクロブタン
テトラカルボン酸二無水物、 シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、 シ
クロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、 シクロヘキサン-1,
2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、 3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテト
ラカルボン酸二無水物、 カルボニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジ
カルボン酸) 二無水物、 メチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカ
ルボン酸) 二無水物、 1, 2-エチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-
ジカルボン酸) 二無水物、 1, 1-エチニリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサ
ン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、 2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シク
ロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
オロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン
酸) 二無水物、 オキシ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)
二無水物、 チオ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水
物、 スルホニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水
物、 2, 2'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水
物、 5, 5'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水
物、 6, 6'-ジフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水
物、 2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテト

ラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',6,6'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5',6,6'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',5,5',6,6'-ヘキサキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ジフルオロオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、5,5'-ジフルオロオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、6,6'-ジフルオロオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',5,5',6,6'-ヘキサフルオロオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、6,6'-ビス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',6,6'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、5,5',6,6'-テトラキス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',5,5',6,6'-ヘキサキス(トリフルオロメチル)オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3'-ジフルオロスルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、5,5'-ジフルオロスルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、6,6'-ジフルオロスルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',5,5',6,6'-ヘキサフルオロスルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、6,6'-ビス(トリフルオロメチル)スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、3,3',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)スルホニル

ル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 6, 6'-テトラキス（トリフルオロメチル）スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5', 6, 6'-テトラキス（トリフルオロメチル）スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサキス（トリフルオロメチル）スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3'-ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5'-ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、6, 6'-ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3'-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、6, 6'-ジフルオロ-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 6, 6'-テトラキス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、5, 5', 6, 6'-テトラキス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、3, 3', 5, 5', 6, 6'-ヘキサキス（トリフルオロメチル）-2, 2-パーフルオロプロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、9-フェニル-9-（トリフルオロメチル）キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス（トリフルオロメチル）キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ〔2, 2, 2〕オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシ）フェニル〕フルオレン二無水物、9, 9-ビス〔4-（2, 3-ジカルボキシ）フェニル〕フルオレン二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物などが含まれる。これらは単独で用いても2種以上用いてもよい。

[0016] これらの酸無水物のうち、耐熱性の観点からは、比較的剛直な構造を有した芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。また、T_gを下げる観点か

らは、トリカルボン酸モノクロリド無水物や、嵩高い官能基を有したテトラカルボン酸二無水物、メタ位エーテル結合で複数のベンゼン環を繋いだテトラカルボン酸二無水物、脂肪族を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

[0017] これらのなかでも、ピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれた1種類以上のテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0018] ジアミンとしては、特に限定されず、芳香族系ジアミン、脂肪族系ジアミン、シリコーン系ジアミンなど公知の化合物が使用可能である。

例えば、芳香族系ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フ

フェニル] プロパン、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2,2-ビス [3-(3-アミノフェノキシ) フェニル] -1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1,4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1,4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1,4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1,3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4,4'-ビス [3-(4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4,4'-ビス [3-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4,4'-ビス [4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4,4'-ビス [4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4-{4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1,4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,3-ビス (3-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1,3-ビス (3-(2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1,3-ビス (4-(2-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1,3-ビス (2-(2-アミノフェノキシ

）フェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（2-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（2-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（4-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（2-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（2-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（2-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（3-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（4-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（2-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（2-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（2-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）-2-メチルベンゼン、1,3-ビス（3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）-4-メチルベンゼン、1,3-ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）-2-エチルベンゼン、1,3-ビス（3-（2-アミノフェノキシ）フェノキシ）-5-sec-ブチルベンゼン、1,3-ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ビス（4-（2-アミノ-6-メチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（2-（2-アミノ-6-エチルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（2-（3-アミノフェノキシ）-4-メチルフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（2-（4-アミノフェノキシ）-4-tert-ブチルフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）-2,5-ジ-tert-ブチルベンゼン、1,4-ビス（3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）-2,3-ジメチルベンゼン、1,4-ビ

ス（3-（2-アミノ-3-プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1,2-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）-4-メチルベンゼン、1,2-ビス（3-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）-3-n-ブチルベンゼン、1,2-ビス（3-（2-アミノ-3-プロピルフェノキシ）フェノキシ）ベンゼンなどが挙げられる。

[0019] 例えば、脂肪族系ジアミンとしては、ノルボルナンジアミン、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、エチレングリコールジアミン化合物、プロピレングリコールジアミン化合物、トリメチレングリコールジアミン化合物、テトラメチレングリコールジアミン化合物などが挙げられる。

[0020] 例えば、シリコーン系のジアミンとしては、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス（3-アミノプロピル）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ビス（10-アミノデカメチレン）テトラメチルジシロキサン、ビス（3-アミノフェノキシメチル）テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。

[0021] これらのジアミンは単独で用いても2種以上用いてもよい。耐熱性の観点からは芳香族ジアミンが好ましく、また、T_gを下げる観点からは、メタ位エーテル結合で複数のベンゼン環を繋いだ芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンおよびシリコーンジアミンを用いることが好ましい。

[0022] 具体的には、ガラス転移温度（T_g）が100-400℃の範囲に入るような酸無水物とジアミンとの組み合わせが好ましい。例えば、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニルとの組み合わせ（T_g=255：参考例1）や、ピロメリット酸二無水物と1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼンとの組み合わせ（T_g=202℃：比較例1特開2003-231753）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカ

ルボン酸無水物と1,3-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼンとの組み合わせ($T_g = 153^\circ\text{C}$: 実施例3 特開2003-231753)、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物と2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテルとの組み合わせ($T_g = 146^\circ\text{C}$: 実施例1、 $T_g = 108^\circ\text{C}$: 比較例2 特開平11-286547)などの組み合わせで得られるポリイミド系樹脂が挙げられる。

以上の酸無水物とジアミンとの組み合わせを使用することで、前記したガラス転移温度を有するポリイミド系樹脂が作製される。

[0023] (ポリイミド微粒子の製法)

ポリイミド系樹脂の微粒子の製法としては、公知の技術を用いることができる。例えば、ポリアミド酸系樹脂を貧溶媒中で重合し、ポリアミド酸系樹脂の微粒子を作製した後、イミド化することでポリイミド系樹脂の粒子を得ることができる。この手法で得られる微粒子の粒径は、用いる樹脂の組成、濃度、排出時の温度、溶媒の選択などの条件によって任意に制御できることが知られている。なお、ポリアミド酸微粒子の粒子径が実質的にポリイミド微粒子の粒子径に相当する。

[0024] 用いる貧溶媒としては、実質的に酸無水物とジアミンが溶解し、かつ、生成するポリアミド酸系樹脂が溶解しないものであれば特に制限されない。例えば、2-プロパノン、3-ペンタノン、テトラヒドロピレン、エピクロロヒドリン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、アセトアニリド、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレンなどが挙げられ、これらの少なくとも1種を含む溶媒を使用することができる。また、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの非プロトン極性溶媒のようなポリアミド酸系樹脂が溶解する溶媒であっても、アセトン、酢酸エチル、MEK、トルエン、キシレンなどの貧溶媒と混合してポリアミド酸系樹脂が沈殿する

ように調整すれば、これらも使用することが可能である。

[0025] イミド化する方法としては、熱イミド化と化学イミド化が公知の技術として知られている。熱イミド化は、ろ過や遠心分離操作などによって粉体として取り出したポリアミド酸微粒子を減圧下、無溶媒で加熱する方法や、ポリアミド酸微粒子をキシレンなどの水と共沸する溶媒に懸濁させ、130～180℃で加熱還流し、水を留去しながらイミド化する方法が挙げられる。また、化学イミド化は、三級アミン、もしくはピリジン存在下、無水酢酸で処理する方法や、縮合剤で処置する方法が挙げられる。縮合剤としては、1H-ベンゾトリアゾール-1-イロキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（BOPpy）、または1H-ベンゾトリアゾール-1-イロキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（BOP）、ビス（2-オキソ-3-オキサゾリジニル）ホスフィニッククロリド、N，N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドなどが用いられるが、これらに限定されるものではない。三級アミンとしては、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンなどが好ましく用いられる。反応温度は、0℃～50℃の間で好ましく選択されるが、室温でも十分な反応速度が得られる。化学イミド化に用いる無水酢酸や縮合剤の使用量は、ポリアミド酸に対して通常1～10当量であるが、好ましくは2～5当量である。三級アミンの使用量は、無水酢酸や縮合剤に対して通常、1～5当量であるが、好ましくは、1.5～3当量である。

[0026] 本発明では、ポリイミド系微粒子の水分散液が使用される。分散液中の微粒子濃度は0.1～70重量%、好ましくは3～30重量%であればよい。水分散液は、上記製造方法で得られたポリイミド分散液の分散媒を水に置換すればよい（たとえば特開2008-56762号公報参照）。また水に、セルロース系分散剤をあらかじめ添加しておいてもよい。

[0027] セルロース系分散剤

本発明では、前記ポリイミド微粒子分散液の分散性を高め、かつ、適度な増粘性を付与して塗工性を向上させるため、セルロース系分散剤が使用され

る。

[0028] セルロース系分散剤としては、例えば、硝酸セルロースのような無機酸エステル、酢酸フタル酸セルロース（CAP）のような有機酸エステル、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシエチルセルロース（CEC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート（HMCP）のようなセルロースエーテルが挙げられる。本発明の複合体膜を得る際には、特に、カルボキシメチルセルロースを用いると、ポリイミド微粒子の分散性、基材や粒子同士の密着性を高くできるため望ましい。また、カルボキシメチルセルロースは、その合成の際に置換度および重合度を制御し易い特徴があり、一般的に、カルボキシメチルセルロースは、クロロ酢酸ナトリウムとアルカリセルロースとの反応により合成される。

[0029] カルボキシメチルセルロースの誘導体としては、そのカルボキシル基をポリエチレンオキサイドで置換した化合物、CMCのカルボキシル基とポリエチレンオキサイドとをエステル結合した化合物、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）も挙げられる。

[0030] カルボキシメチルセルロースの平均重合度は、1300～2000の範囲が好適であり、1800～2000の範囲がより好ましい。平均重合度がこの範囲にあれば、ペーストを増粘させる作用が十分に得られ、ペーストの集電支持体への塗着が容易となり、また、この範囲の平均重合度のものは、水への溶解が容易であり、ペースト内でカルボキシメチルセルロースの偏析することもない。

[0031] なお、ここで示した平均重合度は、粘度法を用いて測定した値である。

粘度法は、Staudingerの粘度則に基づいて下記算出式：

$$\{\eta\} = K m P^{\alpha}$$

により求められる。

[0032] 式中、Pは平均重合度、 $\{\eta\}$ は粘度、Kmおよび α は定数である。

カルボキシメチルセルロースのエーテル化度は、0.6～1.0の範囲が好適であり、0.6～0.8の範囲が好ましい。

[0033] エーテル化度がこの範囲にあれば、ペーストに適度なチクソトロピー性が付与され、ペーストにおける電極合剤の分散性が良好となり、CMCの偏析も生じない。

また、エーテル化度が1.0以下であれば、極めて良好なチクソトロピー性と増粘作用とを両立することができる。

[0034] ここで、チクソトロピー性とは揺変性ともいい、静止状態と動揺している状態とで異なる物性を示す物質の特性を表す。

また、エーテル化度とは、セルロース内のOH基のカルボキシメチル基への置換度を指す。

エーテル化度（置換度）は、以下の方法および式により求められる。

[0035] まず、カルボキシメチルセルロース（無水物）の試料0.5～0.7gを精密にはかり、磁製ルツボ内で灰化する。

冷却後、得られた灰化物を500mlビーカーに移し、水約250ml、さらにピペットでN/10硫酸35mlを加えて30分間煮沸する。

[0036] これを冷却し、フェノールフタレイン指示薬を加えて、過剰の酸をN/10水酸化カリウムで逆滴定して、次式から置換度を算出する。

$$A = (a f - b f^1) / \text{試料 (g)} - \text{アルカリ度 (または+酸度)}$$

$$\text{置換度} = 162 \times A / (10000 - 80A)$$

A : 試料1g中の結合アルカリ金属イオンに消費されたN/10硫酸のml

a : N/10硫酸の使用ml

f : N/10硫酸の力価係数

b : N/10水酸化カリウムの滴定ml

f¹ : N/10水酸化カリウムの力価係数

162 : 試料の重量平均分子量

[0037] なお、アルカリ度（または酸度）は、以下の方法および式により求められる。

カルボキシメチルセルロース（無水物）の試料約1gを200mlの水に溶解させ、これにN/10硫酸5mlを加え、10分間煮沸した後、冷却し

て、フェノールフタレイン指示薬を加え、N／10水酸化カリウムで滴定する。このときの滴定量をS mlとする。同時に空試験を行い、そのときの滴定量をB mlとし、次式からアルカリ度（または酸度）を求める。

$$\text{アルカリ度（酸度）} = (B - S) f / \text{試料 (g)}$$

(B - S) f 値がプラス値の場合はアルカリ度が得られ、マイナスの場合は酸度を得られる。

f : N／10水酸化カリウムの力価係数

[0038] このようなセルロース系分散剤の含有量としては、水分散体全体に対して0.01～3重量%とすることが好ましく、0.3～2重量の含有量とすることがより好ましい。この範囲以上では、分散液の粘度が高くなり、均質な塗布が困難になる。また、この範囲以下では、十分な分散性、密着性を得るのが困難になる。

セルロース系分散剤とポリイミド微粒子との重量比は、セルロース／ポリイミド重量比で、1/9～1/1、好ましくは1／7～1／1の範囲にあることが望ましい。

[0039] 分散液調製

上記ポリイミド微粒子分散液とセルロース系分散剤とを混合して分散液（A）が調製される。なお、混合手段としては特に制限はなく、公知のものを使用できる。

[0040] 本発明では、分散液（A）をあらかじめ乾燥させたのち、再度、水に、前記した微粒子濃度、分散剤濃度となるように分散させても良い。本発明の粒径範囲のポリイミド微粒子を乾燥させると、凝集して凝集粒となり、結果として、二次粒径が大きくなってしまい、再度水に分散させても分散性や密着性が低下することがあるが、本発明では特定の粒径範囲にあるポリイミド微粒子とセルロース系分散剤とを組み合わせているので、再分散が容易であり、また再分散させた分散液（B）を用いても、分散液（A）と同様の密着性や分散性を発揮する。なお、乾燥方法としては特に制限されないが、通常、静置乾燥であっても、スプレードライなどの噴霧乾燥であってもよい。

(反応性添加剤)

本発明ではポリイミド系微粒子と無機物との密着性をさらに向上させる目的で、反応性添加剤が使用されていてもよい。この反応添加剤としては、ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と反応する官能基を有するカップリング剤を用いる。カップリング剤の例としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを挙げることができ、必要であればこれらのカップリング剤を複数種組み合わせることも可能である。さらに、ポリイミド系微粒子と反応する官能基としては、アミノ基、エポキシ基、不飽和炭化水素基、メルカプト基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、カルボキシ基、ピロリン酸基などが挙げられる。

アミノ基含有シラン系カップリング剤としては、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、４－アミノブチルトリメトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシラン、４－アミノブチルメチルジメトキシシラン、４－アミノブチルメチルジエトキシシラン、Ｎ－（３－トリメトキシシリルエチル）エチレンジアミン、Ｎ－（３－トリエトキシシリルエチル）エチレンジアミン、Ｎ－（３－メチルジメトキシシリルエチル）エチレンジアミン、Ｎ－（３－メチルジエトキシシリルエチル）エチレンジアミン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルメチルジエトキシシラン、３－〔２－（２－アミノエチルアミノ）エチルアミノ〕プロピルトリメトキシシラン、３－〔２－（２－アミノエチルアミノ）エチルアミノ〕プロピルトリエトキシシラン、３－〔２－（２－アミノエチルアミノ）エチルアミノ〕プロピルメチルジメトキシシラン、３－〔２－（２－アミノエチ

ルアミノ) エチルアミノ] プロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

エポキシ基含有シラン系カップリング剤としては、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

不飽和炭化水素基含有シラン系カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、 γ -(メタクリロオキシプロピル)トリメトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

メルカプト基含有シラン系カップリング剤としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

ウレイド基含有シラン系カップリング剤としては、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

スルフィド基含有シラン系カップリング剤としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどが挙げられる。

イソシアネート基含有シラン系カップリング剤としては、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

チタネート系カップリング剤としては、アミン系、亜リン酸系、ピロリン酸系、カルボン酸系が挙げられる。具体的には、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル・アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェイト）チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラ（1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスチアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。

アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロポキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネートなどが挙げられる。

ジルコネート系カップリング剤としては、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネートなどが挙げられる。

反応添加剤の添加量は、ポリイミド系樹脂粒子に対して0.01～15重量%、好ましく1～10重量%である。この範囲にあると、分散性が高く、破壊強度を高めることができる。

添加量が少なすぎると本発明の効果は得られず、また多すぎても複合体自体の強度低下を引き起こしてしまう。

本発明で用いられる反応添加剤液は、原液のままで用いてもよいが、水および／またはアルコール類で希釈して用いてもよく、また酸を添加してpH調整した水および／またはアルコール溶液で用いてもよい。また、カップリング剤溶液の添加方法としては特別な手段は不要であり、単にポリイミド系樹脂微粒子の分散液中に所定量を正確に注加、もしくは、イミド化の際に分散液中に所定量を正確に注加すればよい。注加後の攪拌は所定時間内に均一に混合できる程度でよく、特に強力な攪拌力は必要としない。

また、複合体膜の強度向上の観点から、上記の反応添加剤以外にも一般に用いられているような各種添加剤をさらに加えてもよい。

[0041] 無機粒子

複合体に、さまざまな機能を付与する目的で、分散液には、さらに、無機粒子を含んでいてもよい。無機粒子は目的に応じて適宜選択される。

[0042] 例えば、複合体に高強度・耐摩耗性の付与を目的として無機粒子を添加したり、リチウムイオン電池の電極材料に用いることを目的として、負極活物質、正極活物質、導電剤などを添加したりすることが可能である。

[0043] 高強度・耐摩耗性の付与を目的として添加される無機粒子としては、特に限定されず公知のものを使用することができる。例えば、金属酸化物、金属ケイ酸塩などが挙げられる。具体的には、アルミナ (Al_2O_3)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化スズ (SnO_2)、シリカ (SiO_2)、炭化ケイ素、アルミナの水酸化物及びアルミナシリケート、例えば、マイカ、タルク及びギブサイトなどが含まれる。

[0044] リチウムイオン電池の電極材料としては、負極活物質、正極活物質、導電

剤などが挙げられる。なお、ポリイミド樹脂は、従来リチウムイオン電池の結着剤として使用されていたPVDFやSBRなどに比べて、引っ張り強度、引っ張り弾性率も高く、高容量のリチウムイオン電池の充放電時に起きる体積の膨張/収縮に耐える安定性を有する、また、特定の粒径に調整され、かつ特定の分散剤と組みあわされているので、電極の結着温度を下げられ、結着に要する時間を短縮することが可能となる。このため高容量のリチウムイオン電池にも好適に採用できる。

[0045] 負極活物質としては、一般的なりチウムイオン電池に用いられるリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出可能なカーボン粒子（粒子状の炭素材料）や、リチウムイオンと合金を作ることが可能な金属などが使用することができる。カーボン粒子としては、グラファイト構造（層状構造）を含むものの使用が好ましい。いわゆる黒鉛質のもの（グラファイト）、難黒鉛化炭素質のもの（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質のもの（ソフトカーボン）、これらを組み合わせた構造を有するもののいずれの炭素材料も好適に使用し得る。例えば、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）などを用いることができる。リチウムイオンと合金を作ることが可能な金属としては、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、錫、アンチモン、チタンなどが挙げられるが、これらの金属単体か、2つ以上の組み合わせで使用することができる。またチタン酸化物であってもよい。

[0046] 正極活物質としては、一般的なりチウムイオン電池に用いられるリチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物などを使用することができる。例えば、例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄、バナジウム、カドミウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムとの複合金属酸化物が挙げられ、具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiCrO_2 、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 、 LiVO_2 、 LiFePO_4 などが好ましい。

[0047] 導電材としては、一般的なりチウムイオン電池に用いられる種々のカーボンブラック（アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなど）、グラファイト粉末のような炭素粉末、あるいはニッケル粉末などの金属粉末などを使用することができる。

[0048] このような無機粒子の粒子径は特に制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択される。また、複合体膜中の無機粒子の割合も用途に応じて適宜選択され、ポリイミド微粒子が、無機粒子の結着性を発揮できる量であれば特に制限されない。

[0049] 複合体膜の形成

本発明に係る複合体膜は、前記ポリイミド微粒子と分散剤、および適宜添加される無機粒子からなる。またポリイミド微粒子は複合体膜中で少なくとも一部が融合していてもよい。

[0050] 複合体膜の厚さや形状としては、特に制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択される。

本発明に係る複合体膜は、通常、支持体などの金属基材表面に形成される。

[0051] かかる複合体膜は、前記した分散液を、金属基材表面に塗布することで形成される。

本発明の複合体膜を形成する支持体としては、特に制限はない。また、金属基材（M）上に作製することで樹脂被膜による防食性の付与も可能である。金属基材（M）とは、例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、錫、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン、銅、銀、モリブデン、タングステン、ステンレス鋼など、またはこれらの2種以上の合金などのように導電性の良い金属を使用することができる。また、その形状は、用いられる用途などに応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状などの種々の形態であり得る。また、これらの導電性基材が、そのまま電極や集電体を構成するものであってもよい。

[0052] 分散液を塗布する方法について、特に限定されず公知の方法を採用するこ

とができる。

例えば、適当な塗布装置（グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーターなど）を使用して所定量を塗布するとよい。塗布量や膜厚は特に限定されず、複合体の形状や目標性能等に応じて適宜選択される。

[0053] 塗布後、適当な乾燥手段で塗布物を乾燥することによって、表面にポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜層を形成することができる。乾燥手段としては分散体に用いている水を乾燥できればよく、特に限定されず公知の方法を適宜採用することができる。

[0054] また、必要に応じて塗布物をプレスすることにより、複合体の密度、強度を調整することができる。また、プレスの際にポリイミド樹脂の T_g 以上の温度を加えることにより、より複合体の強度を強くすることも可能である。プレス方法としては、ロールプレス法、平板プレス法などの従来公知の各種プレス方法を適宜採用することができる。

[0055] このような、本発明に係る複合体膜は、各種用途に適用可能であり、たとえばリチウムイオン電池の正極、負極などの電極材料に使用すれば、ポリイミド微粒子が膜内で均一に分散し、しかも、基材や活物質との密着性も高いので、ポリイミドの耐久性、耐熱性を発揮しうるとともに、高容量化したときの体積変化にも対応が可能なるなどその産業上の利用価値が大きい。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例に用いたポリイミド系微粒子分散体、並びに複合体の特性評価は以下の方法により評価した。

[0057] 1. イミド化率

ポリアミド酸溶液を4インチシリコンウェハー上に、50℃で30分の風乾後に $10 \pm 2 \mu m$ になるようにスピン塗布し、50℃の通風オーブンで30分風乾した。次に赤外測定（IR）スペクトルの測定を行い、 $1775 cm$

— 1 および 1378 cm^{-1} におけるイミド基の吸光度 I を求めた。測定機器は F T - 7 2 0（堀場製作所製）を用いた。積算は 16 回、リファレンスはシリコンウェハーとした。

続いて、 $350^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間熱処理してイミド化を進行させた。これを 100%イミド化したものとする。このサンプルの赤外スペクトル測定を行い、 I_1 を求めた。

イミド化率 $I_a (\%) = I / I_1 \times 100$ となる。

イミド基に起因するピークについての吸光度の測定は、既に述べたように、求めるピークの両端を結んで補助線を引き、ピークの頂点から IR スペクトルの横軸に垂直に降ろした線との交点を求め、その交点とピークの頂点との長さ X を吸光度とした。

[0058] 2. 粒径測定

ポリイミド粒子の水分散体中の粒子の粒径は D L S（大塚電子製 E L S Z）を用いて測定した。

[0059] 3. 分散性

得られた水系分散体を静置し、調整直後、1 週間後、1 ヶ月後の分散状態を調査し、その分散状態を以下の基準で評価した。

○ 沈殿物がなく、均一に分散している

△ 沈殿物は見られるが、上部は分散している

× 水相と完全に分離している

[0060] 4. 密着性

銅箔に分散液を塗布し、 60°C で 10 分間、 120°C で 10 分間乾燥させ膜厚ドライで約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜を得た。得られた薄膜を $5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ に切り出し、 30 MPa の圧力でプレスを行った後、 15 mm 幅のセロテープ（登録商標）を貼り、 180 度剥離を行う際のピール強度 (kN/m) を測定した。 0.30 kN/m 以上はセロテープ（登録商標）の密着性以上となり測定の上限となっている。また、 0.01 kN/m 以下は全く密着性が見られず、測定の下限となっている。なお、プレスの際の温度条件は常温と 2

80℃の2つの条件で行った。

[0061] 5. 複合体膜の破壊強度測定

銅箔に分散液を塗布し、60℃で10分間、120℃で10分間乾燥させ膜厚ドライで約15μmの薄膜を得た。得られた薄膜を5cm×15cmに切り出し、30MPa、300℃の圧力でプレスを行った。この作製した複合体膜を2cm角に切り出し、瞬間接着剤にてガラスプレパレートに貼り付け固定し、評価用サンプルとした。評価用サンプルを塗膜剥離強度測定装置サイカスDN20型（ダイプラウインテス（株）製）で活物質層表面から深さ10μmまで切り込んだ後、水平速度2μm/秒の速度で切削し、切削に必要な水平方向の力から破壊強度（kN/m）を測定した。

[0062] 6. 複合体の強度

テフロン（登録商標）シート上に、分散液1mlを滴下し常温で1日放置し乾燥させた。得られる複合体の強度を以下の基準で評価した。

○ 自立膜として複合体が得られる

△ 一部粉体部分があるが、自立膜として複合体が得られる

× 粉体となり、自立膜が得られない

[0063] 7. 熱可塑性の評価

ガラス転移温度（T_g）は、以下のDSCを用いた方法で測定した。

得られたポリイミド系樹脂は乾燥させた後、DSC（島津製作所製 示差走査熱量計 DSC-60および制御システムTA-60WS）を用い、窒素流量100ml/min、昇温速度5℃/min、測定温度範囲 室温から420℃の条件にて測定した。T_gが観測されるものは熱可塑性樹脂、T_gがこの温度範囲で観測されないものに関しては、非熱可塑性樹脂とした。

[0064] （参考例1）サブミクロンサイズの熱可塑性ポリイミド微粒子の作製方法

ピロメリット酸二無水物2.1812g（10mmol）をアセトン500mlに溶解し、t-オクチルフェノキシポリエトキシエタノール（Triton X-100、シグマ・アルドリッチ製）を520mg加えて、600rpmで攪拌した。-40℃で、その溶液にアセトン500mlに溶かした4

、4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル3.6843 g (10 mmol)を加えた後、2時間、-40℃で攪拌し、平均粒径160 nm (アセトン中、25℃)のポリアミド酸微粒子分散液を得た。

[0065] このポリアミド酸微粒子分散液に無水酢酸4.73 g (50 mmol)、ピリジン8.08 g (100 mmol)を加えて、室温で一夜攪拌すると、ポリイミド微粒子分散液が得られた。ポリイミドの生成は、赤外吸収スペクトルで 1780 cm^{-1} 、 1724 cm^{-1} にピークが出現したことにより確認した。得られたポリイミド微粒子分散液を遠沈管に移し換え、20分間、遠心分離(3,000 rpm)した。上澄みを取り除き、残渣にアセトン20 mlを加え、20分間、遠心分離(3,000 rpm)した。再度、同じ操作を繰り返した。残渣に水20 mlを加えて20分間、遠心分離(3,000 rpm)した。上澄みを取り除き、残渣に水20 mlを加え、20分間、遠心分離(3,000 rpm)した。得られたポリイミド微粒子にアセトンを加え、189.4 gの分散液とした。この分散液から3.4 gを分け取り、アセトンを留去した。残渣の重量が56.7 mgであったことから、アセトン分散液189.4 g中には3.16 gのポリイミド微粒子が存在する。再度、アセトンを遠心分離した。上澄みを取り除いた残渣に水28.5 gを加えた後、ホモキサーで攪拌(1,500 rpm)し、10 wt%ポリイミド微粒子水分散液を得た。得られた粒子のイミド化率は100%であり、またT_gは255℃であり、熱可塑性樹脂である。

[0066] (参考例2) サブミクロンサイズの非熱可塑性ポリイミド微粒子の作製方法

参考例1において、ピロメリット酸二無水物を3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを4,4'-ジアミノフェニルエーテルに変更した他は同様にして10 wt%ポリイミド微粒子水分散液を得た。得られた粒子の粒径は273 nmであり、イミド化率は100%であり、またT_gは測定範囲の温度では観測されず、非熱可塑性樹脂である。

[0067] (参考例3) ミクロンサイズの熱可塑性ポリイミド微粒子の作製

500 ml ガラス製セパラブルフラスコに4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル3.6843 g (10 mmol) とN-メチルピロリドン300 ml を装入し、200 rpm で攪拌し完全に溶解させた。そこへピロメリット酸二無水物2.1812 g (10 mmol) を添加し、1晩攪拌し反応させ、ポリアミック酸溶液を作製した。この溶液を200 rpm で攪拌しながら、バス温200℃にて5時間加熱還流を行い、熱イミド化によってポリイミド粒子を析出させた。なお、熱イミド化で生じる水の除去のため、モレキュラーシーブ4Aにて脱水した溶剤を還流した。常温まで冷却した後、得られたポリイミド粒子を吸引ろ過で採集し、水で十分に洗浄した後、ポリイミド粒子の濃度を調整し、ホモキサーで攪拌(1,500 rpm)し、10 wt %ポリイミド微粒子水分散液を得た。得られた粒子の粒径は3 μm であり、またイミド化率は100%であり、T_gは255℃であり、参考例1と同様の組成の熱可塑性樹脂である。

[0068] (参考例4) ミクロンサイズの非熱可塑性ポリイミド微粒子の作製方法

参考例3において、ピロメリット酸二無水物を3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを4,4'-ジアミノフェニルエーテルに変更した他は同様にして、10 wt %ポリイミド微粒子水分散液を得た。得られた粒子の粒径は5 μm であり、イミド化率は100%であり、またT_gは測定範囲の温度では観測されず、参考例2と同様の組成の非熱可塑性樹脂である。

[0069] (実施例1)

参考例1で得られた10 wt %ポリイミド微粒子水分散液7.00 g (ポリイミド固形分0.70 g) を取り、分散剤とポリイミド固形分の重量比(CMC/P I)が1/7になるように、分散剤としてカルボキシメチルセルロース(ダイセル化学製 CMC1160)を0.10 g、水3.70 gを加えた後攪拌し、水分散体10.80 gを得た。この水分散体の分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0070] (比較例 1)

実施例 1 で用いたカルボキシメチルセルロースを加えなかった以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0071] (比較例 2 - 5)

実施例 1 で用いたカルボキシメチルセルロースを、ポリビニルアルコール（クラレ製 ポバール PVA403）：比較例 2、ポリビニルアルコール（クラレ製 ポバール PVA203）：比較例 3、ポリエチレングリコール（和光純薬製 PEG20,000）：比較例 4、ポリエチレングリコール（和光純薬製 PEG200,000）：比較例 5 に変更した以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0072] (実施例 2)

実施例 1 で用いたポリイミド微粒子水分散液を一度乾燥させた後、水 10 g を加え最分散させた水分散体に変更した以外は同様にして、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0073] (実施例 3)

実施例 1 で用いたポリイミド微粒子水分散液を、参考例 2 で得られたポリイミド微粒子水分散液に変更した以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。なお、密着性試験の温度は常温と 280℃（T_g 以上）で行った。

[0074] (比較例 6)

実施例 2 でカルボキシメチルセルロースを加えなかった以外は同様にしてポリイミド微粒子水分散液を一度乾燥させた後、再度水分散体を調整し、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0075] (比較例 7)

実施例 2 で用いたカルボキシメチルセルロースを加えなかった以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0076] (比較例 8 - 11)

実施例 2 で用いたカルボキシメチルセルロースを、ポリビニルアルコール

(クラレ製 ポバール PVA403) : 比較例 8、ポリビニルアルコール
(クラレ製 ポバール PVA203) : 比較例 9、ポリエチレングリコール
(和光純薬製 PEG20,000) : 比較例 10、ポリエチレングリコール
(和光純薬製 PEG200,000) : 比較例 11 に変更した以外は
同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0077] (実施例 4)

実施例 2 で用いたポリイミド微粒子水分散液を、参考例 2 で得られたポリイミド微粒子水分散液に変更した以外は同様にして、ポリイミド微粒子水分散液を一度乾燥させた後、再度水分散体を調整し、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。なお、密着性試験の温度は常温と 280℃ (T_g 以上) で行った。

[0078] (比較例 12)

実施例 4 でカルボキシメチルセルロースを加えなかった以外は同様にして、ポリイミド微粒子水分散液を一度乾燥させた後、再度水分散体を調整し、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。なお、密着性試験の温度は常温と 280℃ (T_g 以上) で行った。

[0079] (比較例 13、14)

実施例 1 で用いたポリイミド微粒子水分散液を、参考例 3 または参考例 4 で得られたポリイミド微粒子水分散液に変更した以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。

[0080] いずれの実施例も比較例も、密着性試験の温度は常温と 280℃ (T_g 以上) で行った。

以上の結果を表 1 にまとめた。

[0081]

[表1]

表1 実施例1-4と比較例1-14のまとめ

	ポリイミド 微粒子	分散剤	乾燥 工程	分散性			密着性(kN/m)		複合体 の強度
				調整直	1週間後	1ヶ月後	常温	280℃	
実施例1	参考例1	CMC1160	無	○	○	○	0.28	0.30	○
比較例1		なし	無	○	×	×	0.01	0.03	×
比較例2		PVA403	無	○	○	△	0.10	0.12	×
比較例3		PVA203	無	○	○	△	0.09	0.13	×
比較例4		PEG20,000	無	○	△	△	0.11	0.15	×
比較例5		PEG200,000	無	×	×	×	0.01	0.01	×
実施例2		CMC1160	有	○	○	○	0.25	0.27	○
比較例6	参考例2	なし	有	×	×	×	0.01	0.01	×
実施例3		CMC1160	無	○	○	○	0.20	0.20	○
比較例7		なし	無	○	×	×	0.01	0.01	×
比較例8		PVA403	無	○	○	△	0.10	0.11	×
比較例9		PVA203	無	○	○	△	0.07	0.08	×
比較例10		PEG20,000	無	○	△	△	0.09	0.09	×
比較例11		PEG200,000	無	×	×	×	0.01	0.01	×
実施例4	参考例3	CMC1160	有	○	○	○	0.18	0.18	○
比較例12		なし	有	×	×	×	0.01	0.01	×
比較例13	参考例4	CMC1160	無	△	×	×	0.01	0.01	×
比較例14	参考例4	CMC1160	無	△	×	×	0.01	0.01	×

(実施例5-8)

実施例1における分散剤とポリイミド固形分の重量比(CMC/PI)を1/7から、1/1(実施例5)、1/3(実施例6)、1/5(実施例7)、1/9(実施例8)に変更した以外は同様にして水分散体を得た後、分散性、密着性、複合体の強度を評価した。なお、密着性試験の温度は常温と280℃(T_g以上)で行った。その結果を表2にまとめた。

[0082] [表2]

表2 実施例5-8のまとめ

	ポリイミド 微粒子	分散剤	CMC /PI	分散性			密着性(kN/m)		複合体 の強度
				調整直後	1週間後	1ヶ月後	常温	280℃	
実施例5	参考例1	CMC1160	1/1	○	○	○	0.26	0.29	△
実施例6		CMC1160	1/3	○	○	○	0.28	0.30	△
実施例7		CMC1160	1/5	○	○	○	0.28	0.30	△
実施例8		CMC1160	1/9	○	○	○	0.25	0.27	△

(実施例9)

参考例1で得られた10wt%ポリイミド微粒子水分散液7.00g(ポリイミド固形分0.70g)を取り、分散剤とポリイミド固形分が重量比で1:7になるように、分散剤としてカルボキシメチルセルロース(ダイセル

化学製 CMC 1160) を 0.10 g、水 3.70 g を加えた後攪拌した後、シリコン粒子 (S I E 23 P B 99.5% 5 μm) 6.13 g、炭素粒子 (T M R E X S F G 5 N-217) 3.07 g 加えた後、攪拌し水分散体 20.00 g (固形分濃度 50 wt %) を得た。この水分散体の配合条件は表 3 に示す通りである。この水分散体の分散性、密着性、複合体の強度を評価した。なお、密着性の評価では乾燥後の塗布厚みを 100 μm に変更した以外は実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 4 にまとめた。

[0083] (実施例 10-12)

表 3 に示す配合条件で、参考例 2 で得られた 10 wt % ポリイミド微粒子水分散液、カルボキシメチルセルロース、シリコン粒子、炭素粒子、水を調整し 20.00 g の水分散体を得た以外は、実施例 9 と同様にして分散性、密着性、複合体の強度を評価した。その結果を表 4 にまとめた。

[0084] (比較例 15)

実施例 9 で、ポリイミド樹脂を加えなかった以外は同様にして分散性、密着性、複合体の強度を評価した。その組成を表 3 に、その結果を表 4 に示す。

[0085] (比較例 16)

実施例 9 で、カルボキシメチルセルロースを加えなかった以外は同様にして分散性、密着性、複合体の強度を評価した。その組成を表 3 に、その結果を表 4 に示す。

[0086] [表3]

表3 実施例9-12、比較例15-16の配合条件

	ポリイミド樹脂	CMC	シリコン粒子	炭素粒子	水
	g	g	g	g	g
実施例9	0.70	0.10	6.13	3.07	10.00
実施例10	0.50	0.10	6.27	3.13	10.00
実施例11	0.30	0.10	6.40	3.20	10.00
実施例12	0.10	0.10	6.53	3.27	10.00
比較例15	0.00	0.10	6.13	3.07	10.00
比較例16	0.70	0.00	6.13	3.07	10.00

[0087]

[表4]

表4 実施例9-12、比較例15-16の分散性、密着性、複合体の強度の評価

	分散性			密着性		複合体 の強度
	調整直後	1週間後	1ヶ月後	常温	280℃	
実施例9	○	○	○	0.28	0.30	○
実施例10	○	○	○	0.26	0.30	○
実施例11	○	○	○	0.23	0.28	○
実施例12	○	○	○	0.20	0.25	○
比較例15	△	×	×	0.05	0.01	×
比較例16	×	×	×	0.03	0.03	×

(実施例13)

参考例1で得られた10wt%ポリイミド微粒子水分散液7.00g（ポリイミド固形分0.70g）を取り、分散剤とポリイミド固形分が重量比で1：7になるように、分散剤としてカルボキシメチルセルロース（ダイセル化学製 CMC1160）を0.10g、反応添加剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.035g（ポリイミドに対して5重量%）を水3.70gで希釈したものを加え攪拌したものを使用した以外は実施例9と同様にして複合体膜を作製した。作製した分散液の安定性と複合体膜の破壊強度を、実施例9とともに評価した。結果を表5にまとめた。

(実施例14-19)

反応添加剤を3-アミノプロピルトリエトキシシラン（実施例14）、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（実施例15）、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（実施例16）、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン（実施例17）、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン（実施例18）、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン（実施例19）に変更した以外は実施例13と同様にして作製した分散液の安定性と複合体膜の破壊強度の結果を表5にまとめた。

(比較例17)

カルボキシメチルセルロースを用いなかった以外は実施例13と同様にして作製した分散液の安定性と複合体膜の破壊強度の結果を表5にまとめた。

[表5]

表5 実施例9、13-19、比較例7の分散液の安定性と複合体膜の破壊強度の結果

	分散性			破壊強度 (kN/m)	
	調整直後	1週間後	1ヶ月後	常温	280℃
実施例9	○	○	○	0.50	0.73
実施例13	○	○	○	0.61	1.72
実施例14	○	○	○	0.45	1.62
実施例15	○	○	○	0.53	1.69
実施例16	○	○	○	0.51	1.65
実施例17	○	○	○	0.58	1.70
実施例18	○	○	○	0.43	1.53
実施例19	○	○	○	0.41	1.51
比較例17	△	×	×	0.42	1.40

以上の実施例より、本発明によれば、長期にわたり分散性が高いポリイミド水分散体を得られ、かかる分散体を使用することで、密着性や強度の高い複合体膜を調製できる。また、反応性添加剤を添加することでさらに強度を向上させることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液（A）を用いて、塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。
- [請求項2] 粒子径が2.5 μm 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液（A）を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液（B）を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。
- [請求項3] 前記ポリイミド系樹脂のガラス転移点が100℃以上400℃以下である請求項1または2に記載の複合体膜。
- [請求項4] ポリイミド系樹脂微粒子と、セルロース系の分散剤との重量比が、セルロース／ポリイミド重量比で、1/9～1/1の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の複合体膜。
- [請求項5] 分散液（A）、または分散液（B）が、さらに、無機粒子を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。
- [請求項6] 分散液（A）、または分散液（B）が、さらに、前記ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と無機粒子と反応する基を有する反応性添加剤を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜。
- [請求項7] 前記反応性添加剤が、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系カップリング剤のいずれか1つ、または2つ以上の複数の組み合わせであることを特徴とする請求項6に記載の複合体膜。
- [請求項8] ポリイミド系樹脂が、ポリイミド樹脂および／またはポリアミドイミド樹脂を含むものであり、イミド化率が95%以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の複合体膜。
- [請求項9] セルロース系の分散剤がカルボキシメチルセルロースであることを

特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の複合体膜。

[請求項10] 無機粒子が、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの単体か、炭素、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの元素 2 つ以上の成分で構成される粒子のいずれか 1 つ、もしくは 2 つ以上の組み合わせ、ないし、

コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄、バナジウム、カドミウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムとの複合金属酸化物であることを特徴とする請求項 5 に記載の複合体膜。

[請求項11] 非水電解質二次電池の電極用の複合体膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の複合体膜。

[請求項12] 粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A)、ないし

粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A) を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液 (B) を用いて塗布、乾燥工程を経て作製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を含み、

分散液 (A) ないし (B) が無機粒子を含み、かつ、

該無機粒子が、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの単体か、炭素、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタンの元素 2 つ以上の成分で構成される粒子のいずれか 1 つ、もしくは 2 つ以上の組み合わせを含む負極活物質であることを特徴とする複合体膜を含む電極材料。

[請求項13] 粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A)、ないし

粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液 (A) を乾燥し粉体とした後に、水で再分散させた分散液 (B) を用いて塗布、乾燥工程を経て作

製されるポリイミド系樹脂微粒子の複合体膜を含み、

分散液 (A) ないし (B) が無機粒子を含み、かつ、

該無機粒子が、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄、バナジウム、カドミウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、鉛、チタンから選ばれる少なくとも一種の金属と、リチウムとの複合金属酸化物を含む正極活物質であることを特徴とする複合体膜を含む電極材料。

[請求項14] 金属基材 (M) 上に、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の複合体膜が形成されてなることを特徴とする電極材料。

[請求項15] 金属基材 (M) がアルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、錫、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン、銅、銀、モリブデン、タングステン、ステンレス鋼の単体かこれらの金属成分を 2 種以上含む合金である請求項 14 に記載の電極材料。

[請求項16] ポリイミド系樹脂のガラス転移温度以上に加熱処理を加えてなる請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の複合体膜を含む電極材料。

[請求項17] 請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の複合体膜を含む電極材料を電極に用いた非水電解質二次電池。

[請求項18] 粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であるポリイミド系樹脂微粒子の水分散体にセルロース系の分散剤を加えた分散液。

[請求項19] 前記分散液が、さらに、前記ポリイミド系樹脂のカルボン酸残基またはイミド結合が分解して生じたカルボン酸残基と反応する基と無機粒子と反応する基を有する反応性添加剤を含むことを特徴とする請求項 18 に記載の分散液。

[請求項20] 前記反応性添加剤が、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系カップリング剤のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複数の組み合わせであることを特徴とする請求項 19 に記載の分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/34(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01M4/00-4/62, 10/05-10/0587, 10/36-10/39

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2010-225539 A (TDK Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims 1, 3; paragraphs [0051], [0093] to [0097], [0101] & US 2010/0248026 A1 & CN 101847709 A	1-5, 8-9, 11, 17-18 6-7, 10, 12-16, 19-20
A	JP 2008-84832 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 1; paragraphs [0031], [0044] to [0045] & US 2008/0057396 A1 & CN 101136499 A	1-20
A	JP 2011-49046 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1, 5; paragraphs [0010] to [0011] (Family: none)	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2012 (13.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01M4/00-4/62, 10/05-10/0587, 10/36-10/39		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A A	JP 2010-225539 A (T D K株式会社) 2010.10.07, [請求項1], [請求項3], [0051], [0093] - [0097], [0101] & US 2010/0248026 A1 & CN 101847709 A JP 2008-84832 A (三洋電機株式会社) 2008.04.10, [請求項1], [0031], [0044] - [0045] & US 2008/0057396 A1 & CN 101136499 A	1-5, 8-9, 11, 17-18 6-7, 10, 12-16, 19-20 1-20
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 13.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 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） 岩本 昌大 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 4676

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2011-49046 A (日産自動車株式会社) 2011.03.10, [請求項1], [請求項5], [0010] - [0011] (ファミリーなし)	1-20