(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/060126 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076829

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 7 日(07.10.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-220544 2013 年 10 月 23 日(23.10.2013) JP

(71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石垣 憲一(ISHIGAKI Kenichi); 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内 Hiroshima (JP). 野殿 光史(NODONO Mitsufumi); 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内 Hiroshima (JP). 百瀬 扶実乃(MOMOSE Fumino); 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内 Hiroshima (JP). 藤川 大輔(FUJIKAWA Daisuke); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 松本 晃和(MATSUMOTO Akikazu); 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内 Hiroshima (JP). 百瀬 陽(MOMOSE Hikaru); 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/060126 A1

(54) **Title**: RESIN COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODES, SOLUTION OR DISPERSION FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODES, SLURRY FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODES, ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池電極用樹脂組成物、二次電池電極用溶液または分散液、二次電池電極用スラリー、二次電池用電極および二次電池

(57) **Abstract**: This resin composition for secondary battery electrodes contains (A) a polymer that contains a vinyl cyanide unit but does not contain an acidic group, (B) a polymer that contains an acidic group and (C) a compound that contains a hydroxyl group.

(57) 要約: 本発明の二次電池電極用樹脂組成物は、シアン化ビニル単位を含有し、酸性基を含有しない重合体（Ａ）と、酸性基を含有する重合体（Ｂ）と、水酸基を含有する化合物（Ｃ）とを含む。

明　細　書

発明の名称 ：

二次電池電極用樹脂組成物、二次電池電極用溶液または分散液、二次電池電極用スラリー、二次電池用電極および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池電極用樹脂組成物、二次電池電極用溶液または分散液、二次電池電極用スラリー、二次電池用電極および二次電池に関する。

本願は、２０１３年１０月２３日に、日本に出願された特願２０１３－２２０５４４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 二次電池は、ノート型パソコンや携帯電話等、弱電の民生機器用途、ハイブリッド車や電気自動車等の蓄電池として用いられている。二次電池としては、リチウムイオン二次電池が多用されている。

二次電池の電極としては一般に、集電体と、集電体上に設けられ、バインダによって電極活物質及び導電助剤が保持された合剤層とを備えるものが用いられている。かかる電極は一般に、電極活物質、導電助剤及びバインダを含む合剤を調製し、これを転写ロール等で集電体の片面又は両面に塗工し、溶剤を乾燥除去して合剤層を形成して作製される。集電体上に合剤を塗工する工程では一般に、集電体ロールから巻き出された集電体上に合剤が塗布され、乾燥された後に、電極ロールに巻き取られる。その後必要に応じてロールプレス機等で圧縮成形される。

[0003] 従来、二次電池電極用バインダとしては、例えば、正極用としてポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶＤＦということがある。）等のフッ素系重合体が用いられている。

しかし、ＰＶＤＦは、結着力が充分とはいえず、これを用いた合剤層と集電体との密着性が不足する問題があった。特に、近年、エネルギー密度が高いニッケルを高い比率で含むリチウム含有金属酸化物が正極活物質として用

いられるようになっており、かかる正極活物質の保持にＰＶＤＦを使用すると、活物質の高いアルカリ性によってＰＶＤＦがゲル化を起こして密着性が不足しやすい。合剤層と集電体との密着性が不足すると、二次電池の容量、レート特性、サイクル特性等の電池性能の向上が困難である。

[0004] このような問題に対し、ＰＶＤＦと同等の電気化学的安定性を有し、ゲル化を起こしにくい、ポリアクリロニトリル（以下、ＰＡＮということがある。）系樹脂を二次電池電極用バインダに用いることが提案されている。また、集電体への密着性を高めるため、ＰＡＮ系樹脂に、リン酸基、カルボキシ基等の極性基を導入することが提案されている。（例えば特許文献１、２）

しかし、ＰＡＮ系樹脂はＰＶＤＦよりも分子構造が剛直で、これを二次電池電極用バインダとして用いた場合、形成される合剤層の可撓性、ひいては電極の可撓性が低くなる問題がある。合剤層の可撓性の低さは、捲回・折り曲げ時のクラック（ひび、割れ等）の原因となり、電極の生産性や、これを用いた二次電池の電池性能の低下につながる。

前述の特許文献２では、ＰＡＮに、２－アクリロイロキシエチルコハク酸のような、カルボキシ基を有し、かつ側鎖の分子量の大きな（メタ）アクリル酸エステル単位を共重合により導入することで、可撓性が向上するとされている。

しかし、特許文献２の方法で（メタ）アクリル酸エステル単位が導入されたＰＡＮ系樹脂を用いても、形成される合剤層の可撓性は未だ充分とはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１２／００５３５８号

特許文献2：特開２００５－３２７６３０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、集電体との密着性および可撓性に優れた合剤層を形成できる二次電池電極用樹脂組成物、溶液または分散液およびスラリーを提供することを目的とする。

また、本発明は、集電体との密着性および可撓性に優れた合剤層を備える二次電池用電極および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

[0007] 本発明は以下の態様を有する。

［１］シアン化ビニル単位を含有し、酸性基を含有しない重合体（Ａ）と、酸性基を含有する重合体（Ｂ）と、水酸基を含有する化合物（Ｃ）とを含む二次電池電極用樹脂組成物。

［２］前記酸性基が、リン酸基、カルボキシ基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも１種である［１］に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［３］前記酸性基が、リン酸基である［１］または［２］に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［４］前記重合体（Ａ）と前記重合体（Ｂ）と前記化合物（Ｃ）との合計を１００質量％とした場合、前記重合体（Ａ）を２９～９８質量％、前記重合体（Ｂ）を１～７０質量％、前記化合物（Ｃ）を１～７０質量％の割合で含む［１］～［３］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［５］前記化合物（Ｃ）が、複数の水酸基を有する［１］～［４］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［６］前記化合物（Ｃ）が、水酸基を有する重縮合体である［１］～［５］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［７］前記化合物（Ｃ）が、多価アルコールの重縮合体である［１］～［６］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［８］前記化合物（Ｃ）が、３価以上のアルコールの重縮合体である［１］～［７］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

［９］［１］～［８］のいずれか一項に記載の二次電池電極用樹脂組成物

と、非水溶媒とを含み、前記二次電池電極用樹脂組成物が前記非水溶媒に溶解または分散している二次電池電極用溶液または分散液。

［１０］前記非水溶媒がＮ－メチルピロリドンである、［９］に記載の二次電池電極用溶液または分散液。

［１１］［９］または［１０］に記載の二次電池電極用溶液または分散液と、二次電池用活物質とを含む二次電池電極用スラリー。

［１２］導電助剤をさらに含む、［１１］に記載の二次電池電極用スラリー。

［１３］集電体と、該集電体上に設けられた、［１１］または［１２］に記載の二次電池電極用スラリーから形成された合剤層とを備える二次電池用電極。

［１４］［１３］に記載の二次電池用電極を備える二次電池。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、集電体との密着性および可撓性に優れた合剤層を形成できる二次電池電極用樹脂組成物、二次電池電極用溶液または分散液、二次電池電極用スラリーを提供できる。

また、本発明によれば、集電体との密着性および可撓性に優れた合剤層を備える二次電池用電極および二次電池を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] （二次電池電極用樹脂組成物）

本発明の二次電池用電極組成物は、シアン化ビニル単位を含有し、酸性基を含まない重合体（Ａ）と、酸性基を含む重合体（Ｂ）と、水酸基を含有する化合物（Ｃ）とを含むものである。

以下、二次電池を単に「電池」ともいう。また、二次電池電極用樹脂組成物を単に「樹脂組成物」ともいう。

[0010] ＜重合体（Ａ）＞

シアン化ビニル単位は、シアン化ビニル単量体に由来する構成単位を意味する。

シアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－シアノアクリレート、ジシアノビニリデン、フマロニトリルが挙げられる。これらのシアン化ビニル単量体は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

シアン化ビニル単量体としては、上記の中でも、重合のし易さ、安価に入手可能な点で、アクリロニトリルが好ましい。

[0011] 重合体（Ａ）は、シアン化ビニル単位のみからなるものでもよく、必要に応じて、シアン化ビニル単位以外の構成単位（任意構成単位）をさらに含むものでもよい。任意構成単位の種類や含有量により、合剤層の集電体への密着性や、合剤層の剛性、曲げ強度等の機械的特性を調整できる。

任意構成単位の由来源となる単量体（任意単量体）としては、酸性基を含まず、シアン化ビニル単量体と共重合可能なものであればよく、電池電極用バインダとして用いられている樹脂を形成する単量体として公知の単量体のなかから適宜選択して用いることができる。

[0012] 重合体（Ａ）における任意単量体としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、ハロゲン化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体、マレイミド類、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

なお、「ビニル単量体」は、ビニル基、またはビニル基のα位の炭素原子に結合した水素原子がメチル基で置換されたα－メチルビニル基を少なくとも１つ有する化合物である。

[0013] アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばエチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ハロゲン化ビニル単量体としては、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン等が挙げられる。

マレイミド類としては、例えばマレイミド、フェニルマレイミド等が挙げ

られる。

これら任意単量体は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0014] 重合体（Ａ）は、シアン化ビニル単位を主成分とする重合体であることが好ましい。シアン化ビニル単位が主成分であると、樹脂組成物の非水溶媒に対する溶解性または分散性が向上し、これをバインダとして用いた合剤層の集電体への密着性が向上する。

「主成分」とは、重合体（Ａ）を構成する全ての構成単位の合計を１００モル％とした場合、シアン化ビニル単位の含有量が５０モル％超１００モル％以下であることを示す。

重合体（Ａ）中のシアン化ビニル単位の含有量は、重合体（Ａ）を構成する全ての構成単位の合計に対し、９０モル％以上１００モル％以下であることが好ましい。

[0015] 重合体（Ａ）の重量平均分子量は、０．１万～５００万の範囲内であることが好ましく、３万～１００万であることがより好ましく、３万～５０万であることがさらに好ましく、５万～５０万であることが特に好ましい。

重合体（Ａ）の重量平均分子量は、溶剤としてＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を用い、標準としてポリスチレンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により測定できる。

[0016] 重合体（Ａ）は、市販のものを用いても、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。

重合体（Ａ）は、公知の重合方法で製造できる。例えば、シアン化ビニル単量体、及び必要に応じて任意単量体を溶媒に投入し、重合温度０～９０℃、好ましくは５０～６０℃で、重合時間１～１０時間、好ましくは２～４時間保持することによって重合体（Ａ）を製造できる。

重合の際、シアン化ビニル単量体は重合発熱が大きいため、シアン化ビニル単量体を溶媒中に滴下しながら重合を進めることが好ましい。

重合方法としては、例えば、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等が挙げられ、中でも、製造が容易であること、後処理工程（回収及び精製）

が容易であることから、懸濁重合が好ましい。

[0017] 懸濁重合は、重合させる単量体（重合体（Ａ）の場合はシアン化ビニル単量体、及び必要に応じて任意単量体）及び重合開始剤を水に分散し、任意の温度に保持する方法である。

懸濁重合に用いられる重合開始剤としては、重合開始効率等に優れることから、水溶性重合開始剤が好ましい。

水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；過酸化水素等の水溶性過酸化物；２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド等の水溶性アゾ化合物等が挙げられる。中でも、重合が容易であることから、過硫酸塩が好ましい。

過硫酸塩等の酸化剤は、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイト等の還元剤、及び硫酸、硫酸鉄、硫酸銅等の重合促進剤と組み合わせて、レドックス系開始剤として用いることができる。

[0018] 懸濁重合には、分子量調節等の目的で、連鎖移動剤を用いることができる。

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン化合物、チオグリコール、四塩化炭素、α－メチルスチレンダイマー、次亜燐酸塩が挙げられ、中でも、メルカプタン化合物が好ましい。

[0019] 懸濁重合には、得られる重合体（Ａ）の粒子径を調節するため、水以外の溶媒を用いることができる。

水以外の溶媒としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類；Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンウレア、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等のウレア類；γ－ブチロラクトン、γ－カプロラクトン等のラクトン類；プロピレンカーボネート等のカーボネート類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケト

ン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等のエステル類；ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類；トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；スルホラン等のスルホン類；メタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、１種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0020] 重合体（Ａ）を乳化重合で製造する場合、界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、例えば、ドデシル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルアミン等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。

これらの界面活性剤は、１種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0021] 樹脂組成物を電池電極用バインダとして用いる場合、樹脂組成物は、ＮＭＰ等の非水溶媒に溶解または分散し、さらに二次電池用活物質、導電助剤等を加えたスラリーの状態で集電体に塗布される。このとき、スラリー中に、非水溶媒に不溶な成分（溶媒不溶分）が多いと、スラリー特性や、形成される合剤層における電極活物質と電極活物質との密着状態、電極活物質と集電体との密着状態に悪影響を与える。このため、性能上及び品質管理上、重合体（Ａ）中の溶媒不溶分（２５℃）は、５０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。溶媒不溶分が５０質量％以下であると、電極活物質又は集電体との密着性が良好である。

溶媒不溶分は、重合体（Ａ）を製造する際に、重合開始剤、連鎖移動剤の量を増減することで調節できる。重合開始剤や連鎖移動剤が少ないと、分子

量が大きくなり不溶分が多くなる傾向になる。

[0022] 樹脂組成物に含まれる重合体（Ａ）は１種でも２種以上でもよい。

樹脂組成物に含まれる重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）との合計を１００質量％とした場合、重合体（Ａ）の割合は、２９～９８質量％であることが好ましく、３０～９５質量％がより好ましく、４０～９２質量％がより好ましく、５０～９２質量％がさらに好ましく、７０～９０質量％が特に好ましい。重合体（Ａ）の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、樹脂組成物を含むスラリーの塗工安定性が優れ、上限値以下であれば、該スラリーを塗工して形成される合剤層の可撓性がより優れる。

[0023] ＜重合体（Ｂ）＞

重合体（Ｂ）は、酸性基を含む重合体である。

酸性基としては、リン酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられる。これらの中でも、集電体に対する密着性向上効果が高い点で、リン酸基、カルボキシ基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、リン酸基が特に好ましい。重合体（Ｂ）に含まれる酸性基は１種でも２種以上でもよい。

[0024] 重合体（Ｂ）としては、酸性基含有単位を含む重合体が挙げられる。

酸性基含有単位の由来源となる酸性基含有単量体としては、例えば、リン酸基含有単量体及びその塩、カルボキシ基含有単量体及びその塩、スルホン酸基含有ビニル単量体及びその塩、フェノール系水酸基含有ビニル単量体及びその塩等が挙げられる。

[0025] リン酸基含有単量体としては、リン酸基含有ビニル単量体が好ましく、リン酸基含有（メタ）アクリレート、リン酸基含有アリル化合物がより好ましい。

また、リン酸基含有単量体としては、重合性官能基（ビニル基、α－メチルビニル基等）を１つ有する単官能性のリン酸基含有単量体が好ましい。

リン酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオ

キシエチルアシッドホスフェート・モノエタノールアミン塩、ジフェニル（（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、３－クロロ－２－アシッド・ホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

リン酸基含有アリル化合物としては、例えば、アリルアルコールアシッドホスフェート等が挙げられる。

これらの単官能性のリン酸基含有単量体の他、集電体に対する密着性の低下を招かない範囲で、２官能性のリン酸基含有単量体を用いてもよい。

[0026] これらのリン酸基含有単量体の中では、集電体に対する密着性と電極製造時のハンドリング性に優れることから、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートが好ましい。２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートは、工業的にライトエステルＰ１－Ｍ（商品名、共栄社化学株式会社製）として入手可能である。

なお、「アシッド」は、リン原子に結合した水酸基を有するリン化合物であることを示す。例えば「アシッドホスフェート」は、リン酸のリン原子に結合した３つの水酸基のうち、１つまたは２つがエステル化されたリン化合物（リン酸のモノエステルまたはジエステル）である。

[0027] カルボキシ基含有単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。

[0028] スルホン酸基含有ビニル単量体としては、例えば（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0029] 重合体（Ｂ）中の酸性基含有単位の含有量は、重合体（Ｂ）を構成する全ての構成単位の合計（１００モル％）に対し、０．０１～２０モル％であることが好ましく、０．１～１０モル％であることがより好ましい。酸性基含有単位の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、充分な量の酸性基を含む

ことができ、合剤層の集電体に対する密着性がより優れる。酸性基含有単位の含有量が上記範囲の上限値以下であれば、重合体（Ｂ）が非水溶媒に容易に溶解し、合剤層の集電体に対する密着性がより優れる。

[0030] 重合体（Ｂ）は、酸性基含有単位のほかに、シアン化ビニル単位を含むことが好ましい。

シアン化ビニル単位は、重合体（Ａ）の説明で挙げたシアン化ビニル単位と同様である。

重合体（Ｂ）に含まれるシアン化ビニル単位は１種でも２種以上でもよい。

[0031] 重合体（Ｂ）中のシアン化ビニル単位の含有量は、重合体（Ｂ）を構成する全ての構成単位の合計（１００モル％）に対し、８０～９９．９９モル％であることが好ましく、９０～９９．９モル％であることがより好ましい。シアン化ビニル単位の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、重合体（Ｂ）が非水溶媒に容易に溶解し、合剤層の集電体に対する密着性がより優れる。シアン化ビニル単位の含有量が上記範囲の上限値以下であれば、充分な量の酸性基含有単位を含むことができ、合剤層の集電体に対する密着性がより優れる。

[0032] 重合体（Ｂ）は、必要に応じて、酸性基含有単位およびシアン化ビニル単位以外の構成単位（任意構成単位）をさらに含んでもよい。任意構成単位により、合剤層の剛性、曲げ強度等の機械的特性を調整できる。

重合体（Ｂ）における任意単量体としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、ハロゲン化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体、マレイミド類、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの単量体の具体例としては、重合体（Ａ）の任意構成単位の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

任意単量体は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0033] 重合体（Ｂ）中の任意構成単位の含有量は、重合体（Ｂ）を構成する全ての構成単位の合計（１００モル％）に対し、０～１９．９９モル％であるこ

とが好ましい。この時、重合体（Ｂ）中のシアン化ビニル単位の含有量は８０～９９．９９モル％、酸性基含有単位の含有量は０．０１～２０モル％であることが好ましい。

重合体（Ｂ）中の任意構成単位の含有量は、０～４モル％であることがより好ましい。この時、重合体（Ｂ）中のシアン化ビニル単位の含有量は９０～９９．９モル％、酸性基含有単位の含有量は０．１～１０モル％であることが好ましい。

[0034] 重合体（Ｂ）の重量平均分子量は、０．１万～５００万の範囲内であることが好ましく、３万～１００万であることがより好ましく、３万～５０万であることがさらに好ましく、５万～５０万であることが特に好ましい。

重合体（Ｂ）の重量平均分子量は、重合体（Ａ）の重量平均分子量と同様の方法で測定できる。

[0035] 重合体（Ｂ）は、市販のものを用いても、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。

重合体（Ｂ）は、公知の重合方法で製造できる。例えば、酸性基含有単量体を必須の単量体として用いる以外は、前述した重合体（Ａ）の説明で挙げた製造方法と同様の方法で製造できる。

[0036] 上述したように、非水溶媒に不溶な成分（溶媒不溶分）は、スラリー特性や、形成される合剤層における電極活物質と電極活物質との密着状態、電極活物質と集電体との密着状態に悪影響を与える。このため、性能上及び品質管理上、重合体（Ｂ）中の溶媒不溶分（２５℃）は、５０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。溶媒不溶分が５０質量％以下であると、電極活物質又は集電体との密着性が良好である。

[0037] 樹脂組成物に含まれる重合体（Ｂ）は１種での２種以上でもよい。

樹脂組成物に含まれる重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）との合計を１００質量％とした場合、重合体（Ｂ）の割合は、１～７０質量％であることが好ましく、２～５０質量％であることがより好ましく、４～３０質量％であることがさらに好ましく、６～２５質量％であることが特に好まし

い。重合体（Ｂ）の含有量が上記範囲の上限値以下であれば、樹脂組成物を含むスラリーを塗工して形成される合剤層の可撓性がより優れる。重合体（Ｂ）の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、合剤層の集電体への密着性がより優れる。

[0038] ＜化合物（Ｃ）＞

化合物（Ｃ）は、水酸基を含有する化合物である。

化合物（Ｃ）は、水酸基を含有する単量体および水酸基を含有する重合体からなる群から選択される。

[0039] 水酸基を有する単量体としては、例えば、グリコール類、グリセリン類、ビニルアルコール、（メタ）アクリル酸グリコール類エステル、（メタ）アクリル酸糖アルコール類エステル、ヒドロキシ酸類ビニルエステル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、多価フェノール、糖アルコール、単糖類等が挙げられる。

水酸基を有する単量体の具体例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、３－メチル－１，３－ブタンジオール、グリセリン、ヒドロキシメチル（メタ）アクリルレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリルレート、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、イノシトール、キシロース、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ベンゼントリオール、ヘキサヒドロキシベンゼン、マンニトール、トレハロース、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、ブドウ糖、フルクトース、ガラクトース等が挙げられる。

[0040] 水酸基を含有する重合体としては、水酸基を有する構成単位を含む二量体

以上のものであればよい。

例えば、グリコール類、グリセリン類、ビニルアルコール、（メタ）アクリル酸グリコール類エステル、（メタ）アクリル酸糖アルコール類エステル、ヒドロキシ酸類ビニルエステル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、糖アルコール、および単糖類からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む単量体の重合体が挙げられる。このような重合体の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリグリセリン、デンプン、プルラン、ペクチン、キチン、キトサン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース、ショ糖、乳糖、麦芽糖等が挙げられる。

水酸基を含有する重合体の他の例として、酢酸ビニル共重合体から鹸化で合成される、ポリビニルアルコール（酢酸エステルが一部残ってもよい）、エチレン－ビニルアルコール共重合体（酢酸エステルが一部残ってもよい）、ポリビニルブチラール－ビニルアルコール共重合体（酢酸エステルが一部残ってもよい）等が挙げられる。

[0041] 可撓性を向上させる点からは、化合物（Ｃ）は、複数の水酸基を含有する化合物であることが好ましい。複数の水酸基を含有する化合物としては、グリコール類、グリセリン類、エリスリトール類等が好ましい。

電解液への溶出のし難さの点からは、化合物（Ｃ）は、水酸基を含有する重縮合体であることが好ましく、多価アルコールの縮合体がより好ましい。多価アルコールの縮合体としては、ポリエチレングリコールやポリグリセリン等が挙げられる。

化合物（Ｃ）としては、３価以上のアルコールの重縮合体が特に好ましい。３価以上のアルコールの重縮合体の例としては、ポリグリセリンが挙げられる。

[0042] 化合物（Ｃ）の分子量は、１００～３０００が好ましく、２００～１０００がより好ましく、４００～７５０がさらに好ましい。化合物（Ｃ）の分子量が上記範囲の下限値以上であれば、合剤層中の化合物（Ｃ）が電解液中に

溶出しにくい。化合物（Ｃ）の分子量が上記範囲の上限値以下であれば、化合物（Ｃ）が非水溶媒に容易に溶解または分散する。

[0043] 化合物（Ｃ）の融点または軟化点は、１００℃以下であることが好ましく、８０℃以下がより好ましく、６０℃以下がさらに好ましい。電池動作温度は一般に１００℃以下であるため、化合物（Ｃ）の融点または軟化点が１００℃以下であると、可撓性向上効果が発揮されやすい。

化合物（Ｃ）の融点または軟化点は、一般的な熱分析装置によって測定することができる。例えば融点はＪＩＳ　Ｋ００６４に従っての測定や、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）による測定で求めることができる。また軟化点はＪＩＳ　Ｋ７１９６に従って、熱機械分析装置（ＴＭＡ）により測定される。

[0044] 化合物（Ｃ）の沸点は、電池用電極製造時の乾燥工程での蒸発を防止する観点から、樹脂組成物の溶解または分散に用いる非水溶媒の沸点以上の温度であることが好ましく、該非水溶媒の沸点＋３０℃以上の温度がより好ましく、該非水溶媒の沸点＋８０℃以上の温度がさらに好ましい。例えば非水溶媒としてＮＭＰ（沸点２０８℃）を用いる場合、化合物（Ｃ）の沸点は、２４０℃以上が好ましく、２５０℃以上がより好ましく、３００℃以上がさらに好ましい。

化合物（Ｃ）の沸点は、例えば熱天秤（ＴＧ）により測定される。

[0045] 化合物（Ｃ）は、電池特性への影響を考慮すると、電池に使用される電解液に対しての溶解度が低い方が好ましい。具体的には、エチレンカーボネート（以下、ＥＣと略すことがある）とジエチルカーボネート（以下、ＤＥＣと略すことがある）との体積比１：１の混合溶媒（８０℃）への溶解度が１質量％未満であることが好ましい。

なお、該混合溶媒への溶解度は、電池に使用される電解液への溶解度の指標としてとして採用したものであり、電池に使用される電解液は、前記混合溶媒には限定されない。

[0046] 化合物（Ｃ）は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

樹脂組成物に含まれる重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）との合

計を１００重量％とした場合、化合物（Ｃ）の割合は、１～７０質量％であることが好ましく、１～５０質量％がより好ましく、３～４０重量％がより好ましく、５～２５重量％がより好ましく、５～１５質量％がさらに好ましく、７～１５質量％が特に好ましい。化合物（Ｃ）の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、合剤層の可撓性がより優れ、上限値以下であれば、合剤層の集電体に対する密着性がより優れる。

[0047] 本発明の樹脂組成物は、電池電極用組成物とされて電池用電極の製造に供される。

電池電極用組成物の形態は、特に限定されず、例えば、粉末状、ＮＭＰ等の溶媒に本発明の樹脂組成物が溶解または分散した溶液または分散液状等が挙げられる。

[0048] 電池電極用組成物が粉末である場合、電池電極用組成物中の本発明の樹脂組成物の含有量は、５０～１００質量％が好ましく、８０～１００質量％がより好ましい。上記範囲の下限値以上であると本発明の効果が発揮されやすい。

電池電極用組成物が溶液または分散液である場合、電池電極用組成物中の本発明の樹脂組成物の含有量は、０．５～１０質量％が好ましく、０．５～２質量％がより好ましい。上記範囲の下限値以上であると本発明の効果が発揮されやすく、上限値以下であると、樹脂組成物の分散が均一になりやすい。

ここで、本発明において樹脂組成物の含有量は、重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）との合計量を示す。

電池電極用組成物中の本発明の樹脂組成物の含有量は、「電池電極用組成物の総質量」に対する「重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）との合計量」である。

[0049] 電池電極用組成物が溶液または分散液である場合、樹脂組成物を溶解または分散させる溶媒としては、好ましくは、非水溶媒が用いられる。

非水溶媒は、水以外の溶媒である。非水溶媒としては、例えば、ＮＭＰ、

ＮＭＰとエステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等）との混合溶液、又はＮＭＰとグライム系溶媒（等）との混合溶液等が挙げられる。また、水を併用してもよい。これらの溶媒は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0050] 電池電極用組成物は、必要に応じて、重合体（Ａ）、重合体（Ｂ）および化合物（Ｃ）以外の成分（他の任意成分）をさらに含有してもよい。

他の任意成分としては、公知の電池電極用バインダ（ただし重合体（Ａ）、重合体（Ｂ）を除く。）、粘度調整剤等が挙げられる。

[0051] 電池電極用組成物は、公知の方法を利用して製造できる。

例えば電池電極用組成物が粉末状である場合、粉末状の樹脂組成物を製造し、必要に応じて粉末状の任意成分を粉体混合する方法等が挙げられる。

電池電極用組成物が溶液または分散液状である場合、粉末状の樹脂組成物を製造し、必要に応じて粉末状の任意成分を粉体混合した後、ＮＭＰ等の溶媒を加えて混合する方法、重合体（Ａ）と、重合体（Ｂ）と、化合物（Ｃ）と、溶媒と、必要に応じて他の任意成分とを混合する方法が挙げられる。

粉末状の樹脂組成物は、例えば、重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）とを、ＮＭＰ等の溶媒とともに混合し、溶媒を除去するための乾燥を行うことで製造できる。

[0052] （二次電池電極用溶液または分散液）

本発明の二次電池電極用溶液または分散液（以下、単に溶液または分散液ともいう。）は、前述の本発明の樹脂組成物と、非水溶媒とを含み、前記樹脂組成物が前記非水溶媒に溶解または分散しているものである。

本発明の溶液または分散液は、前記で挙げた溶液または分散液状の電池電極用組成物のうち、溶媒として非水溶媒を用いたものと同様である。

非水溶媒としては、様々な樹脂を容易に溶解できる点で、ＮＭＰが好ましい。

[0053] （二次電池電極用スラリー）

本発明の二次電池電極用スラリー（以下、単にスラリーともいう。）は、前述の本発明の溶液または分散液と、二次電池用活物質とを含むものである。

本発明のスラリー中、本発明の溶液または分散液の含有量は、本発明の樹脂組成物の含有量が二次電池用活物質の１００質量部に対して０．１～１０質量部となる量が好ましく、１～５質量部となる量がより好ましい。また、スラリー中、固形分（二次電池用活物質、導電助剤、樹脂組成物等の合計）は４０～８０質量％であることが好ましい。

[0054] ＜二次電池用活物質＞

二次電池用活物質（以下、単に「活物質」ともいう。）は、特に限定されず、当該スラリーを用いて製造する電極がどのような二次電池用であるかに応じて公知の活物質が使用できる。活物質は通常、粉末状である。

例えばリチウムイオン二次電池の場合、正極の電極活物質（正極活物質）としては、負極の電極活物質（負極活物質）より高電位であり、充放電時にリチウムイオンを吸脱できる物質が用いられる。

正極活物質としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン及びバナジウムから選ばれる少なくとも１種類以上の金属と、リチウムとを含有するリチウム含有金属複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、有機溶媒に可溶なアニリン誘導体の重合体が好ましい。正極活物質は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

負極活物質としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、炭素繊維、コークス、活性炭等の炭素材料、前記炭素材料とシリコン、錫、銀等の金属又はこれらの酸化物との複合物等が挙げられる。負極活物質は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

リチウムイオン二次電池においては、正極活物質としてリチウム含有金属複合酸化物を用い、負極活物質として黒鉛を用いることが好ましい。このような組み合わせとすることで、リチウムイオン二次電池の電圧を例えば４Ｖ以上に高められる。

スラリー中の活物質の含有量は、当該スラリーから形成される合剤層中の活物質の含有量に応じて適宜設定できる。

[0055] ＜導電助剤＞

スラリーは、導電助剤をさらに含有してもよい。導電助剤を含有することで、電池性能をより高めることができる。特にスラリーが正極用である場合、導電助剤を含有することが好ましい。

導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。これらの導電助剤は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

スラリー中の導電助剤の含有量は、当該スラリーから形成される合剤層中の導電助剤の含有量に応じて適宜設定できる。

[0056] ＜スラリーの調製方法＞

本発明のスラリーは、本発明の溶液または分散液と、活物質と、導電助剤と、必要に応じて溶媒とを混合することにより調製できる。または前述した粉末状の電池電極用組成物と、活物質と、導電助剤と、非水溶媒を含む溶媒とを混合することによっても調製できる。

溶媒は、電池電極用組成物を均一に溶解又は分散できる溶媒であればよく、例えば、ＮＭＰ、ＮＭＰとエステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等）との混合溶液、又はＮＭＰとグライム系溶媒（等）との混合溶液等が挙げられる。また、水を併用してもよい。これらの溶媒は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

スラリー中の溶媒の含有量は、常温で電池電極用組成物が溶解した状態又は分散した状態を保てる必要最低限の量であればよい。加えて、スラリー中

の溶媒の含有量は、塗布しやすい粘度を勘案して決定される。

[0057] （二次電池用電極）

本発明の二次電池用電極（以下、単に電池用電極ともいう。）は、集電体と、該集電体上に設けられた合剤層とを備えるものである。

本発明の電池用電極においては、合剤層が、前述の本発明のスラリーから形成される。例えば、板状の集電体の少なくとも一方の面上に、前記スラリーを塗布し、溶媒を除去して合剤層が形成される。

したがって、合剤層は、前述の本発明の樹脂組成物を含有し、合剤層においては、該樹脂組成物によって活物質が保持される。前記スラリーが導電助剤を含む場合は、導電助剤も該樹脂組成物によって保持される。

合剤層中、樹脂組成物においては、化合物（Ｃ）が重合体（Ａ）、重合体（Ｂ）に相溶または分散していることが好ましい。

[0058] 合剤層中、本発明の樹脂組成物の含有量は、例えば、合剤層の総質量に対し、０．５～１０質量％が好ましく、０．５～４質量％がより好ましく、０．５～２質量％がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、合剤層と集電体との密着性がより高まり、上限値以下であれば、該樹脂組成物は密着性に優れるため、合剤層と集電体との剥離を良好に防止できる。

[0059] 合剤層中の活物質の含有量は、特に限定されないが、合剤層の総質量に対し、８０～９９．５質量％が好ましく、９０～９９質量％がより好ましく、９５～９９質量％がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、合剤層としての機能が十分に発揮され、上限値以下であれば、合剤層と集電体との密着性をより高められる。

[0060] 合剤層中の導電助剤の含有量は、特に限定されないが、導電助剤を含有させる場合は、合剤層の総質量に対し、１～１０質量％が好ましく、４～６質量％がより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、合剤層としての機能がより高められ、上限値以下であれば、合剤層と集電体との密着性をより高められる。

[0061] 合剤層の厚みは、活物質の種類に応じて適宜決定できる。

活物質が金属酸リチウムの場合、合剤層の厚みは、例えば、７０～１１０μｍが好ましく、９０～１１０μｍがより好ましい。

活物質が黒鉛の場合、合剤層の厚みは、例えば、３０～７０μｍが好ましく、５０～７０μｍがより好ましい。

[0062] 集電体は、導電性を有する物質であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属が挙げられる。

集電体の形状は、目的とする電池の形態に応じて決定でき、例えば、薄膜状、網状、繊維状が挙げられ、中でも、薄膜状が好ましい。

集電体の厚みは、特に限定されないが、５～３０μｍが好ましく、８～２５μｍがより好ましい。

[0063] ＜電池用電極の製造方法＞

電池用電極の製造方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

例えば、本発明のスラリーを集電体に塗布し（塗布工程）、溶媒を除去し（溶媒除去工程）て電池電極用バインダで電極活物質を保持した固層（合剤層）を形成することで、電池用電極が得られる。

[0064] 塗布工程にてスラリーを塗布する方法としては、集電体にスラリーを任意の厚みで塗布できる方法であればよく、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、刷毛塗り法等の方法が挙げられる。

溶媒除去工程にて溶媒を除去する方法としては、溶媒を除去できればよく、例えば、溶媒の沸点以上に加熱する方法、減圧条件下で溶媒を蒸発させる方法等が挙げられる。

溶媒の除去は、化合物（Ｃ）が除去されない（スラリーに含まれる化合物（Ｃ）がすべて合剤層に残留する）条件で行う。溶媒を除去する際の温度は、化合物（Ｃ）の種類によっても異なるが、典型的には２５～２００℃、好ましくは９０～１４０℃である。

溶媒除去工程の後、必要に応じて、合剤層を圧延してもよい（圧延工程）。圧延工程を設けることで、合剤層の面積を広げ、かつ任意の厚みに調節で

きる。

集電体が薄膜状または網状である場合、合剤層は、集電体の片面に設けられても両面に設けられてもよい。

[0065] （二次電池）

本発明の二次電池は、前述の本発明の電池用電極を備えるものである。

二次電池の構造は特に限定されず、公知の構造を用いることができる。例えば、正極の電池用電極と負極の電池用電極とを、セパレータを介して重ね合わせ捲回した捲回物が、電解液と共に電池容器に収容されたもの、等が挙げられる。

[0066] 本発明の二次電池においては、正極および負極のいずれか一方または両方の電池用電極が、本発明の電池用電極である。

正極および負極のいずれか一方の電池用電極が本発明の電池用電極である場合、他方の電極の電池用電極としては、公知のものが利用できる。

本発明の二次電池は、少なくとも正極が本発明の電池用電極であることが好ましい。

[0067] 電解液としては、二次電池の種類に応じて公知の電解液を用いることができる。

二次電池としては、エネルギー密度の点で、非水電解質二次電池が好適である。

非水電解質二次電池は、電解液として、水を含まない非水電解液を用いた二次電池であり、リチウムイオン二次電池が好ましい。

非水電解液としては、有機溶剤に固体の電解質を溶解した電解液が挙げられる。

[0068] 非水電解液の有機溶剤としては、例えば、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン等のラクトン類；トリメトキシメタン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、２－エトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メ

チルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン等のオキソラン類；アセトニトリル、ニトロメタン、ＮＭＰ等の含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル等のエステル類；ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；スルホラン等のスルホン類；３－メチル－２－オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類；１，３－プロパンスルトン、４－ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0069] 電解質としては、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、LiI、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、LiCl、LiBr、$LiB(C_2H_5)_4$、$LiCH_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$Li[(CO_2)_2]_2B$等が挙げられる。

リチウムイオン二次電池の電解液としては、カーボネート類に$LiPF_6$を溶解したものが好ましい。

[0070] セパレータとしては、公知のものを使用することができる。例えば多孔性高分子フィルムを単独でまたは２以上積層してセパレータとして使用することができる。多孔性高分子フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルムが挙げられる。この他、通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、アクリル繊維などからなる不織布をセパレータとして使用できるが、これらに限定されることはない。

[0071] ＜二次電池の製造方法＞

本発明の二次電池の製造方法については、特に制約はない。

二次電池の製造方法の一例を説明する。まず、正極の電池用電極と負極の電池用電極とを、セパレータを介して捲回して捲回体とする。得られた捲回体を電池缶に挿入し、予め負極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池缶底に溶接する。次いで、電池缶に電解液を注入し、さらに予め正極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池の蓋に溶接し、蓋を絶縁性のガスケットを介して電池缶の上部に配置し、蓋と電池缶とが接した部分をかしめて密閉して、二次電池とする。

実施例

[0072] 以下、本発明について実施例を示して説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特段の断りがない限り、各例における「%」は「質量%」を表すものとする。

各例で使用した原料は、以下の通りである。

[0073] （使用原料）

重合体（Ａ１）：後述の製造例１で得た、シアン化ビニル単位を含む重合体（ポリアクリロニトリル。重量平均分子量３１．３万）。

重合体（Ｂ１）：後述の製造例２で得た、リン酸基含有重合体（アクリロニトリルとリン酸基含有単量体との共重合体。重量平均分子量１０．９万。リン酸基含有単量体単位の割合は全体の５．６９モル%）。

化合物（Ｃ）：化合物（Ｃ）として以下の４種類の化合物を使用した。

ジグリセリン：阪本薬品工業株式会社製「ジグリセリンＳ」。

ポリグリセリン＃５００：阪本薬品工業（株）「ポリグリセリン＃５００」（重量平均分子量５００のポリグリセリン）。

ポリエチレングリコール６００：和光純薬工業（株）製「ポリエチレングリコール６００」（平均分子量５６０～６４０のポリエチレングリコール）。

エリスリトール：三菱化学フーズ（株）製「エリスリトールＴ」。

[0074] （製造例１：重合体（Ａ１）の合成）

撹拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した２リットルのＳＵＳ３１４製セパラブルフラスコに、蒸留水９４０ｇを仕込み、窒素ガス通気量１００ｍＬ／分の条件で１５分間バブリングした。撹拌しながら、６０℃まで昇温した後、窒素ガスの通気をオーバーフローに切り替えた。

次いで、重合開始剤として過硫酸アンモニウム２．１６ｇ、還元剤として５０％亜硫酸アンモニウム６．４８ｇ、および重合促進剤として０．１％硫酸鉄０．１５ｇを、蒸留水３０ｇに溶解して投入した。

アクリロニトリル１００ｇに窒素ガスを１５分間バブリングした後、そのアクリロニトリルを３０分かけて上記フラスコに滴下した。滴下終了後、同温度で２時間保持して重合を進行させた。

その後、攪拌を止めて水冷し、この反応液を吸引濾過し、５５℃の温水１０Ｌで洗浄した。６５℃で２４時間乾燥して、重合体（Ａ１）を得た。収率は７８％であった。得られた重合体（Ｂ１）のＧＰＣ測定（溶媒：ＤＭＦ、標準：ポリスチレン）による重量平均分子量（Ｍｗ）は３１．３万だった。

[0075] （製造例２：重合体（Ｂ１）の合成）

撹拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した２リットルのセパラブルフラスコに、蒸留水８７０ｇを仕込み、窒素ガスを用い通気量１００ｍＬ／分の条件で１５分間バブリングした。撹拌しながら、５５℃まで昇温した後、窒素ガスの通気をオーバーフローに切り替えた。

次いで、重合開始剤として過硫酸アンモニウム２．８８ｇ、５０％亜硫酸アンモニウム８．６４ｇ、０．１％硫酸鉄０．０５４ｇ及び蒸留水３０ｇを投入した。

アクリロニトリル５０．１ｇと、リン酸基含有単量体としてライトエステルＰ１－Ｍ（商品名、共栄社化学株式会社製、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート：ビス（２－メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート＝８０：２０（質量比）の混合物）１５．６２ｇとを加え混合し、これを窒素ガスで１５分間バブリングした。バブリング後、３０分かけてセパラブフラスコ内に滴下した。滴下終了後、同温度で２時間保持し

て重合した。

重合した後、攪拌を止めて水冷し、この反応液を吸引濾過し、５５℃の温水１０Ｌで洗浄した。次いで、６５℃で２４時間乾燥して、重合体（Ｂ１）を得た。得られた重合体（Ｂ１）のＧＰＣ測定（溶媒：ＤＭＦ、標準：ポリスチレン）によるＭｗは１０．９万であった。重合体（Ｂ１）中のリン酸基含有単量体単位の割合は、全体の５．６９モル％であった。

[0076] （実施例１）

＜バインダ溶液の調製＞

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とジグリセリンとを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ジグリセリン＝４５：５：５０の質量比で混合してバインダ（樹脂組成物）を調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

固形分は、溶媒（ＮＭＰ）以外の成分の合計（上記バインダ溶液の場合は重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とジグリセリンの合計）を示す。

[0077] ＜電極作製：コバルト酸リチウムを活物質とする電極の作製＞

軟膏容器に、コバルト酸リチウム（日本化学工業（株）製「セルシードＣ－５Ｈ」）１０ｇと、アセチレンブラック（電気化学工業（株）商品名：デンカブラック）０．５ｇを入れて、自公転ミキサーで３０秒間混練した。そこに、調製したバインダの１０％ＮＭＰ溶液３ｇとＮＭＰ１．０９ｇとを加えてミキサーで３分間混練し、さらにＮＭＰを０．８３ｇ加えて全固形分比率を７０％とし、塗工液を調製した。

この塗工液を、アルミニウム製の集電箔上に、乾燥後に２１ｍｇ／ｃｍ^{2}になるようにドクターブレードで塗工した。続いて８０℃で５０分間加熱乾燥し、さらに６０℃で真空乾燥を１２時間行い、ＮＭＰを蒸発させて合剤層を形成した。その後、得られた積層体を、ロールプレスで、合剤層の密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}になるようにプレスして電極を得た。

得られた電極について、以下の手順で合剤層の集電箔への密着性、可撓性

を評価した。

[0078] ＜密着性評価＞

正極電極を横２０ｍｍ、縦８０ｍｍになるように切り出し、切り出し片の合剤層面を両面テープ（積水化学工業株式会社製、「＃５７０」）でポリカーボネートシート（横２５ｍｍ、縦１００ｍｍ、厚さ１ｍｍ）に固定し、試験片１とした。

試験片１を引張り強度試験テンシロン試験機（オリエンテック社製、「ＲＴＣ－１２１０Ａ」）にセットし、１０ｍｍ／ｍｉｎで集電箔を１８０°剥離し、剥離強度（Ｎ／ｃｍ）を測定した。試験は５回実施した。５回の試験で測定された剥離強度の平均値を求めた。結果（剥離強度の平均値）を表１に示す。

[0079] ＜可撓性評価＞

電極を３ｃｍ×８ｃｍに切り出し、試験片２とした。ＪＩＳ Ｋ－５６００－５－１：１９９９（塗料一般試験方法耐屈曲性（円筒形マンドレル法））を参考に、以下の試験を行った。

試験は湿度１０％以下で約２５℃の環境下で行った。試験片２の集電箔面をマンドレル側になるように設置し、試験片を長手方向の中央（端から４０ｍｍ）付近でマンドレルに沿って二つに折った。その後、試験片２の合剤層における割れ又はひびの発生の有無を目視で確認した。この試験を３点の試験片２について行った。マンドレルは直径３２ｍｍ、２５ｍｍ、２０ｍｍ、１６ｍｍ、１０ｍｍ、８ｍｍ、６ｍｍ、５ｍｍ、３ｍｍ、２ｍｍを使用した。試験片２の合剤層に割れ又はひびの発生が無かったマンドレルのうち、最小の直径（最小径）のマンドレルがどれであるかを確認し、その最小径を可撓性の指標とした。該最小径が小さいほど、合剤層の可撓性、ひいては電極の可撓性が高いことを示す。結果（最小径）を表１に示す。

[0080] （実施例２）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とジグリセリンとを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ジグリセリン＝６３：７：３０の質量比で混合してバインダを調製した

。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0081] （実施例３）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とジグリセリンとを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ジグリセリン＝８１：９：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0082] （実施例４）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリグリセリン＃５００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリグリセリン＃５００＝４５：５：５０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0083] （実施例５）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリグリセリン＃５００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリグリセリン＃５００＝８１：９：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0084] （実施例６）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリグリセリン＃５００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリグリセリン＃５００＝６３：２７：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0085]（実施例７）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリグリセリン＃５００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリグリセリン＃５００＝３５：３５：３０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0086]（実施例８）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とエリスリトールとを、（Ａ１）：（Ｂ１）：エリスリトール＝７２：８：２０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0087]（実施例９）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリエチレングリコール６００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリエチレングリコール６００＝７２：８：２０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0088] （実施例１０）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリエチレングリコール６００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリエチレングリコール６００＝８１：９：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0089] （実施例１１）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とポリエチレングリコール６００とを、（Ａ１）：（Ｂ１）：ポリエチレングリコール６００＝３５：３５：３０で混合しの質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0090] （比較例１）

重合体（Ａ１）と重合体（Ｂ１）とを、（Ａ１）：（Ｂ１）＝９０：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0091] （比較例２）

重合体（Ａ１）とポリエチレングリコール６００とを、（Ａ１）：ポリエチレングリコール６００＝７０：３０の質量比で混合してバインダを調製し

た。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0092] （比較例３）

重合体（Ｂ１）とポリエチレングリコール６００とを、（Ｂ１）：ポリエチレングリコール６００＝９０：１０の質量比で混合してバインダを調製した。該バインダに、固形分比率が１０％となるようにＮＭＰを加え、ミキサーで３分間混合して、バインダの１０％ＮＭＰ溶液を調製した。

得られた溶液を用い、実施例１と同様に、電極作製、集電箔への密着性評価、可撓性評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0093]

[表1]

	組成比			評価結果	
	重合体(A)	重合体(B)	化合物(C)	密着性(N/cm)	可撓性(mm)
実施例1	A1 45%	B1 5%	ジグリセリン 50%	0.02	5
実施例2	A1 63%	B1 7%	ジグリセリン 30%	0.11	6
実施例3	A1 81%	B1 9%	ジグリセリン 10%	0.95	8
実施例4	A1 45%	B1 5%	ポリグリセリン#500 50%	0.02	5
実施例5	A1 81%	B1 9%	ポリグリセリン#500 10%	1.04	8
実施例6	A1 63%	B1 27%	ポリグリセリン#500 10%	0.24	8
実施例7	A1 35%	B1 35%	ポリグリセリン#500 30%	0.09	6
実施例8	A1 72%	B1 8%	エリスリトール 20%	0.15	10
実施例9	A1 72%	B1 8%	ポリエチレングリコール600 20%	0.18	8
実施例10	A1 81%	B1 9%	ポリエチレングリコール600 10%	0.59	10
実施例11	A1 35%	B1 35%	ポリエチレングリコール600 30%	0.06	10
比較例1	A1 90%	B1 10%	-	1.18	16
比較例2	A1 70%	-	ポリエチレングリコール600 30%	<0.01	10
比較例3	-	B1 90%	ポリエチレングリコール600 10%	0.32	16

[0094] 表１に示すように、バインダが重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）とを含む実施例１～１１は、重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）をバインダとする比較例１に比べて、合剤層の可撓性が優れていた。

一方、バインダが重合体（Ａ）と化合物（Ｃ）のみを含む比較例２は、重合体（Ｂ）を含まないことで、合剤層と集電箔との密着性が、実施例１～１１に比べて、非常に低い値となった。

バインダが重合体（Ｂ）と化合物（Ｃ）のみを含む比較例３は、重合体（Ｂ）を多く含むことで、実施例１～１１に比べて、合剤層の可撓性に劣る結果となった。

請求の範囲

[請求項1] シアン化ビニル単位を含有し、酸性基を含有しない重合体（Ａ）と、酸性基を含有する重合体（Ｂ）と、水酸基を含有する化合物（Ｃ）とを含む二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項2] 前記酸性基が、リン酸基、カルボキシ基およびスルホン酸基からなる群から選択される少なくとも１種である請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項3] 前記酸性基が、リン酸基である請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項4] 前記重合体（Ａ）と前記重合体（Ｂ）と前記化合物（Ｃ）との合計を１００質量％とした場合、前記重合体（Ａ）を２９～９８質量％、前記重合体（Ｂ）を１～７０質量％、前記化合物（Ｃ）を１～７０質量％の割合で含む請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項5] 前記化合物（Ｃ）が、複数の水酸基を含有する請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項6] 前記化合物（Ｃ）が、水酸基を含有する重縮合体である請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項7] 前記化合物（Ｃ）が、多価アルコールの重縮合体である請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項8] 前記化合物（Ｃ）が、３価以上のアルコールの重縮合体である請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１に記載の二次電池電極用樹脂組成物と、非水溶媒とを含み、前記二次電池電極用樹脂組成物が前記非水溶媒に溶解または分散している二次電池電極用溶液または分散液。

[請求項10] 前記非水溶媒がＮ－メチルピロリドンである、請求項９に記載の二次電池電極用溶液または分散液。

[請求項11] 請求項９に記載の二次電池電極用溶液または分散液と、二次電池用活物質とを含む二次電池電極用スラリー。

[請求項12] 導電助剤をさらに含む、請求項１１に記載の二次電池電極用スラリー。

[請求項13] 集電体と、該集電体上に設けられた、請求項１１に記載の二次電池電極用スラリーから形成された合剤層とを備える二次電池用電極。

[請求項14] 請求項１３に記載の二次電池用電極を備える二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/62, H01M4/13

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-004229 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 January 2013 (07.01.2013), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2011-165456 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2006/033173 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), entire text & KR 10-2007-0041785 A & CN 101023543 A & US 2008/0003506 A1 & JP 4636444 B2	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 December 2014 (26.12.14)	13 January 2015 (13.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-211161 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2013-157086 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), entire text (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７６８２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62, H01M4/13

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	JP 2013-004229 A (三菱レイヨン株式会社) 2013.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-165456 A (三菱レイヨン株式会社) 2011.08.25, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2006/033173 A1 (日立化成工業株式会社) 2006.03.30, 全文 & KR 10-2007-0041785 A & CN 101023543 A & US 2008/0003506 A1 & JP 4636444 B2	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

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

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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．１２．２０１４	１３．０１．２０１５

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１００－８９１５
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）　４Ｘ　４８６３
宮田　透

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-211161 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2013.10.10, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2013-157086 A（日本ゼオン株式会社）2013.08.15, 全文（ファミリーなし）	1-14