

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074730 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 29/14 (2006.01) *H01B 1/24* (2006.01)
C08K 3/01 (2018.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039891

(22) 国際出願日: 2022年10月26日(26.10.2022)

(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 2021-175783 2021年10月27日(27.10.2021) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大
阪府大阪市北区西天満2丁目4番
4号 Osaka (JP).

(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, CV, 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, ME, 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))

(72) 発明者: 坂本 遼 (SAKAMOTO, Ryou); 〒7460006
山口県周南市開成町4560 徳山積水
工業株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s
(WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪
市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: CARBON MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 炭素材料組成物

(57) Abstract: The present invention provides a carbon material composition which includes a fibrous carbon material having excellent dispersibility and which can reduce electrode resistance. This carbon material composition comprises a fibrous carbon material, an aqueous medium, and a poly(vinyl acetal) resin, wherein the poly(vinyl acetal) resin has an acetal group content of 40.0 mol% or less and has a hydrophobic-group block character, as determined by NMR, of 0.35-0.80.

(57) 要約: 本発明は、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能である炭素材料組成物を提供する。本発明は、繊維状炭素材料と、水系溶媒と、ポリビニルアセタール樹脂とを含み、前記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が40.0モル%以下であり、かつ、NMRにより測定される疎水基のブロック性が0.35以上0.80以下である、炭素材料組成物である。



WO 2023/074730 A1

明 細 書

発明の名称：炭素材料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能である炭素材料組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、カーボンナノチューブやV G C F等の繊維状炭素材料は、優れた電気特性を示すことから、エレクトロニクス分野などの幅広い分野へ実用化が期待されている。例えば、二次電池用電極や、透明電極において、導電助剤として添加すること等が研究されている。

[0003] 繊維状炭素材料は、水中又は有機溶媒中に分散させた組成物が一般的に用いられている。

[0004] しかしながら、繊維状炭素材料は、溶解性及び分散性が低く、溶媒中で安定した分散状態を保持できないという問題がある。また、繊維状炭素材料は、優れた電氣的、熱的、機械的特性を有する半面、アスペクト比が非常に大きいため絡まりやすく、その特性を十分に活かした高性能の複合材料を得ることが難しいという問題がある。

[0005] このような問題に対して、特許文献1には、バンドル型カーボンナノチューブ、分散媒、及び、重量平均分子量が5万超過のポリビニルブチラール樹脂を含むカーボンナノチューブ分散液を用いることで、カーボンナノチューブの分散性を向上できることが記載されている。

しかしながら、このような分散液であっても、分散性向上の効果が不十分であり、導電特性を十分に向上できないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2018-535284号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能である炭素材料組成物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] 本開示（１）は、繊維状炭素材料と、水系溶媒と、ポリビニルアセタール樹脂とを含み、前記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が４０．０モル％以下であり、かつ、NMRにより測定される疎水基のブロック性が０．３５以上０．８０以下である、炭素材料組成物である。

本開示（２）は、ポリビニルアセタール樹脂はケン化度が７０．０モル％以上９９．９モル％以下であるポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物である、本開示（１）の炭素材料組成物である。

本開示（３）は、ポリビニルアセタール樹脂は平均重合度が２００以上４００以下である、本開示（１）又は（２）の炭素材料組成物である。

本開示（４）は、ポリビニルアセタール樹脂はアセタール基量が５．０モル％以上である、本開示（１）～（３）のいずれかとの任意の組み合わせの炭素材料組成物である。

本開示（５）は、上記繊維状炭素材料の含有量と、繊維状炭素材料の平均繊維径と、ポリビニルアセタール樹脂の含有量との比（ポリビニルアセタール樹脂の含有量／（繊維状炭素材料の平均繊維径／繊維状炭素材料の含有量））が０．０１以上７．００以下である、本開示（１）～（４）のいずれかとの任意の組み合わせの炭素材料組成物である。

以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、繊維状炭素材料と、水系溶媒と、特定の特性を有するポリビニルアセタール樹脂を組み合わせる用いることにより、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能な炭素材料組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の炭素材料組成物は、繊維状炭素材料を含有する。
繊維状炭素材料を含有することで、導電特性を向上させることができる。

[0011] 上記繊維状炭素材料としては、例えば、炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

上記炭素繊維としては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、気相成長系炭素繊維（VGCF）等が挙げられる。

上記カーボンナノチューブは、筒状の炭素材料であり、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ等が挙げられる。

[0012] 上記繊維状炭素材料の平均繊維径は、0.40nm以上であることが好ましく、0.50nm以上であることがより好ましく、200.0nm以下であることが好ましく、150.0nm以下であることがより好ましい。

上記平均繊維径は、例えば、ラマン分光法（Raman）により測定することができる。

[0013] 上記繊維状炭素材料の平均繊維長は、0.10 μ m以上であることが好ましく、0.50 μ m以上であることがより好ましく、25.0 μ m以下であることが好ましく、20.0 μ m以下であることがより好ましい。

上記平均繊維長は、例えば、ラマン分光法（Raman）により測定することができる。

[0014] 上記繊維状炭素材料の比重は、1.0以上であることが好ましく、1.3以上であることがより好ましく、2.5以下であることが好ましく、2.3以下であることがより好ましい。

上記比重は、電子比重計等を用いて測定することができる。

[0015] 上記繊維状炭素材料のアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）は、50以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましく、5000以下であることが好ましく、4000以下であることがより好ましい。

[0016] 上記繊維状炭素材料の比表面積は、8m²/g以上であることが好ましく、13m²/g以上であることがより好ましく、1500m²/g以下であることが好ましく、1200m²/g以下であることがより好ましい。

上記比表面積は、例えば、比表面積測定装置（島津製作所社製「ASAP-2000」）を用いること等により測定することができる。

[0017] 上記繊維状炭素材料がカーボンナノチューブである場合、層数が15層以下であることが好ましい。また、下限は特に限定されないが、1層以上が好ましい。

上記層数は、透過型電子顕微鏡（TEM）等により確認することができる。

[0018] 上記繊維状炭素材料のGバンドのピーク強度とDバンドのピーク強度との比（G/D比）は60以下であることが好ましい。また、下限は特に限定されないが、0.4以上が好ましい。

上記G/D比は、ラマン分光法を用いて測定することができる。

[0019] 本発明の炭素材料組成物における上記繊維状炭素材料の含有量は、0.05重量%以上であることが好ましく、0.10重量%以上であることがより好ましく、10.0重量%以下であることが好ましく、7.0重量%以下であることがより好ましい。

[0020] 本発明の炭素材料組成物は、水系溶媒を含有する。

上記水系溶媒としては、水、水と親水性溶媒との混合溶媒等が挙げられる。

具体的には、例えば、水や、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の親水性溶媒と水との混合溶媒等が挙げられる。

上記水系溶媒が水と親水性溶媒との混合溶媒である場合、混合溶媒における水の含有量は50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以下であることが好ましい。

[0021] 本発明の炭素材料組成物における上記水系溶媒の含有量は、60.0重量%以上であることが好ましく、70.0重量%以上であることがより好ましく、99.9重量%以下であることが好ましい。

[0022] 本発明の炭素材料組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。

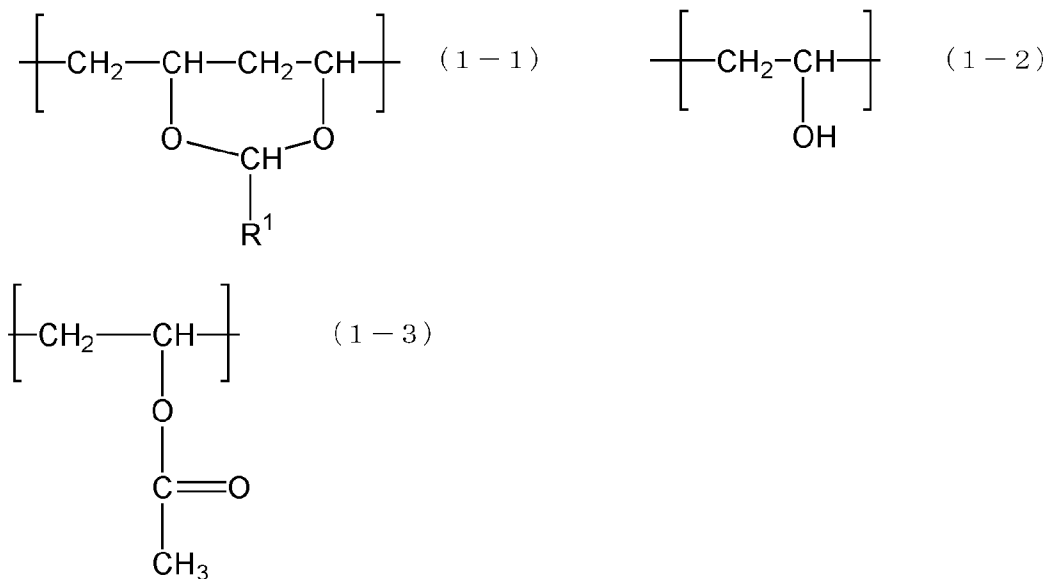
上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が40.0モル%以下、かつ、NMRにより測定される疎水基のブロック性が0.35以上0.80以下である。

上記ポリビニルアセタール樹脂を含有することで、繊維状炭素材料の分散性を向上させることができ、その結果、得られるシートの表面抵抗値、平均表

面粗さが優れるものとなる。

[0023] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、少なくとも下記式（１－１）で表されるアセタール基を有する構成単位、下記式（１－２）で表される水酸基を有する構成単位、及び、下記式（１－３）で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0024] [化1]



[0025] 上記式（１－１）中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

[0026] 上記式（１－１）中、 R^1 が炭素数１～２０のアルキル基である場合、該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、２-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

[0027] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式（１－１）で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、「アセタール基量」ともいう）は、４０．０モル％以下である。

上記アセタール基量が４０．０モル％以下であることにより、繊維状炭素材

料の分散性を十分に高めることができる。その結果、得られるシートの表面抵抗値、平均表面粗さが優れるものとなる。

上記アセタール基量は、5.0モル%以上であることが好ましく、7.0モル%以上であることがより好ましく、35.0モル%以下であることが好ましい。

なお、本明細書において、上記アセタール基量の計算方法としては、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基をアセタール化して得られることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール基量を計算する。

上記アセタール基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0028] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式(1-2)で表される水酸基を有する構成単位の含有量(以下、「水酸基量」ともいう)は、40.0モル%以上であることが好ましく、50.0モル%以上であることがより好ましく、94.9モル%以下であることが好ましく、90.0モル%以下であることがより好ましい。

上記水酸基量が上記範囲であると水系溶媒に溶解し易く、繊維状炭素材料の分散性により一層優れるという利点がある。

上記水酸基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0029] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記式(1-3)で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量(以下、「アセチル基量」ともいう)は、0.1モル%以上であることが好ましく、5.0モル%以上であることがより好ましく、30.0モル%以下であることが好ましく、25.0モル%以下であることがより好ましい。

上記アセチル基量が上記範囲であると増粘を抑制するという利点がある。

上記アセチル基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0030] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、NMRにより測定される疎水基のブロック性が0.35以上0.80以下である。

上記疎水基のブロック性が上記範囲であることにより、繊維状炭素材料の分

散性を十分に高めることができる。その結果、得られるシートの表面抵抗値、平均表面粗さが優れるものとなる。

上記疎水基のブロック性は0.35以上であることが好ましく、0.40以上であることがより好ましく、0.80以下であることが好ましく、0.75以下であることがより好ましい。

上記疎水基のブロック性は、NMRにより測定される疎水基のランダム度を示す5.1 ppm付近のピーク強度と疎水基のブロック度を示す4.8 ppm付近のピーク強度との合計に対する疎水基のブロック度を示す4.8 ppm付近のピーク強度の比（4.8 ppm付近のピーク強度／〔（5.1 ppm付近のピーク強度）＋（4.8 ppm付近のピーク強度）〕）により求めることができる。なお、NMRは後述する実施例に記載の方法で測定することができる。また、本明細書中、上記疎水基はアセチル基を意味する。

上記疎水基のブロック性は、例えば、原料となるポリビニルアルコール樹脂を選定することで制御することができる。より具体的には、例えば水酸基の半値幅が 340 cm^{-1} 以上 380 cm^{-1} 以下であるポリビニルアルコール樹脂を用いることが好ましい。水酸基の半値幅が大きい程、水酸基のブロック性が高くなるため、得られるポリビニルアセタール樹脂の疎水基のブロック性も高くなる傾向にある。また、上記水酸基の半値幅は、 345 cm^{-1} 以上であることがより好ましく、 375 cm^{-1} 以下であることがより好ましい。なお、上記ポリビニルアルコール樹脂の水酸基の半値幅は、IR測定により 3500 cm^{-1} 付近に現れるピーク高さの1／2でのピーク幅を測定することで求めることができる。また、上記IR測定は赤外吸収分光法による吸収スペクトルの測定であり、例えば、IR測定計により測定することができる。

[0031] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、酸変性基を有する構成単位を有していてもよい。

上記酸変性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、マレイン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アミ

ド基、及び、それらの塩等が挙げられる。なかでも、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基が好ましい。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂が上記酸変性基を有する構成単位を有することにより、エポキシ樹脂との相溶性を向上させて、高い機械的強度を実現することができる。

[0032] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に側鎖としての酸変性基が直接結合した構造であってもよく、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造であってもよい。

[0033] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が1つ結合した立体構造であってもよい。また、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する隣り合う炭素のどちらか一方のみに酸変性基が結合した立体構造であってもよい。なかでも、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造、又は、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造を有することが好ましい。更に、立体障害を大きくして、エポキシ樹脂との組み合わせにより得られる硬化物の網目構造を広くすることができ、その結果、得られる硬化物の柔軟性を向上できることから、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であることが好ましい。

[0034] また、上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に酸変性基が同一方向に結合したイソタクチック配置である立体構造を有するものであってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が交互に反対側に結合したシンジオタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。更に、上記酸変性基がランダムに結合したアタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。

[0035] 上記酸変性基を有する構成単位が、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造を有する場合、上記アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキ

レン基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であることが更に好ましい。

[0036] 上記ポリビニルアセタール樹脂における、上記酸変性基を有する構成単位の含有量は、0.1 モル%以上であることが好ましく、0.5 モル%以上であることがより好ましく、5 モル%以下であることが好ましく、3 モル%以下であることがより好ましい。

上記酸変性基を有する構成単位の含有量は、ポリビニルアセタール樹脂を構成する各構成単位の総量に対する酸変性基を有する構成単位の割合を意味し、例えば、NMR により測定することができる。

[0037] 上記炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基としては、直鎖状アルキレン基、分岐鎖状アルキレン基、環状アルキレン基が挙げられる。

上記直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、ビニレン基、*n*-プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

上記分岐鎖状アルキレン基としては、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等が挙げられる。

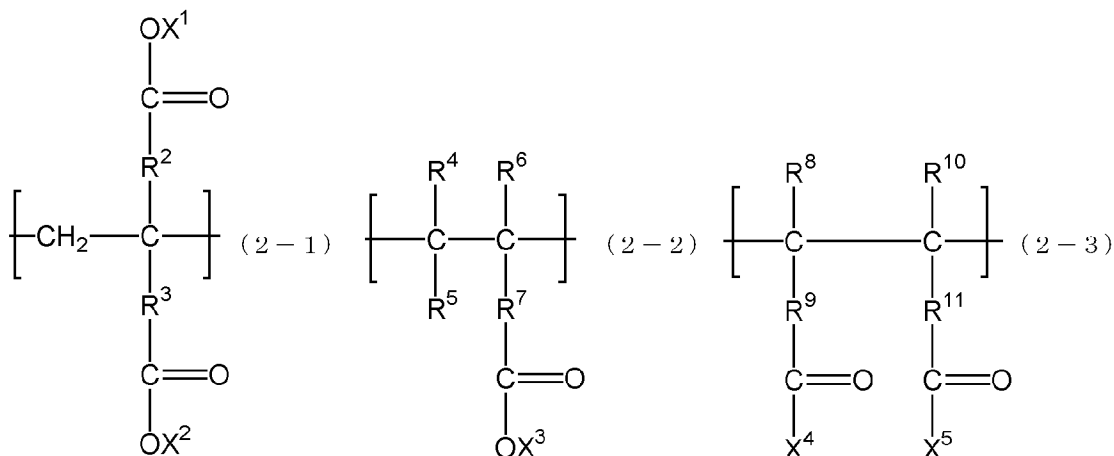
上記環状アルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

なかでも、直鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基、ビニレン基、*n*-プロピレン基がより好ましく、メチレン基、ビニレン基が更に好ましい。

[0038] 上記酸変性基がカルボキシル基である場合、カルボキシル基を有する構成単位としては、下記式 (2-1) で表される構成単位、下記式 (2-2) で表される構成単位、下記式 (2-3) で表される構成単位等が挙げられる。

[0039]

[化2]



[0040] 上記式（2-1）中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立し、炭素数0～10のアルキレン基を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立し、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0041] 上記式（2-1）中、 R^2 及び R^3 で表されるアルキレン基の炭素数の好ましい下限は0、好ましい上限は5、より好ましい下限は1、より好ましい上限は3である。

上記 R^2 及び R^3 は、同一のものでもよく、異なるものでもよいが、異なるものが好ましい。また少なくとも何れかが単結合であることが好ましい。

[0042] 上記炭素数0～10のアルキレン基としては、例えば、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐鎖状アルキレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等の環状アルキレン基等が挙げられる。なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましい。

[0043] 上記（2-1）中、 X^1 及び X^2 のうち少なくとも何れかが金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウ

ム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。

[0044] 上記式(2-1)で表される構成単位は、 α -ジカルボキシモノマーに由来するものであることが好ましい。 α -ジカルボキシモノマーとしては、例えば、メチレンマロン酸、イタコン酸、2-メチレングルタル酸、2-メチレンアジピン酸、2-メチレンセバシン酸等のラジカル重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが挙げられる。なかでも、イタコン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが好ましく用いられる。

なお、本明細書中、 α -ジカルボキシモノマーとは、 α 位炭素に2つのカルボキシル基を有するモノマーを表す。

[0045] 上記式(2-2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表し、 R^7 は、炭素数0~10のアルキレン基を表し、 X^3 は、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0046] 上記式(2-2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基の炭素数の好ましい下限は1、好ましい上限は5、より好ましい上限は3である。

[0047] R^4 、 R^5 、 R^6 は、同一のものでもよく、異なるものでもよいが、同一のものがより好ましい。また、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子であることが好ましい。

[0048] 上記炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基等の直鎖状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0049] 上記式(2-2)中の R^7 としては、上記式(2-1)中の R^2 及び R^3 で例示

したものと同様のものが挙げられ、なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましく、単結合が更に好ましい。

[0050] 上記式(2-2)中、 X^3 が金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。

[0051] 上記式(2-2)で表される構成単位はモノカルボキシモノマーに由来するものが好ましい。モノカルボキシモノマーとしては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、オレイン酸等のラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸やその金属塩又はそのメチルエステル等が挙げられる。なかでも、クロトン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが好ましく用いられる。

[0052] 上記式(2-3)中、 R^8 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表し、 R^9 及び R^{11} は、炭素数0~10のアルキレン基を表し、 X^4 及び X^5 は、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0053] 上記式(2-3)中、 R^8 及び R^{10} で表されるアルキル基の炭素数の好ましい下限は1、好ましい上限は5、より好ましい上限は3である。

[0054] 上記 R^8 及び R^{10} は、同一のものでもよく、異なるものでもよいが、同一のものがより好ましい。

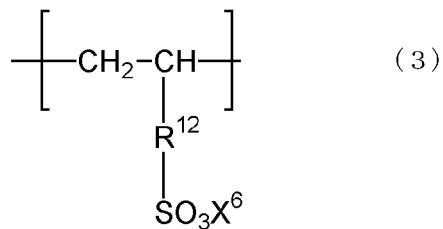
[0055] 上記式(2-3)中の R^8 及び R^{10} としては、上記式(2-2)中の R^4 、 R^5 及び R^6 で例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、水素原子が好ましい。

[0056] 上記式(2-3)中の R^9 及び R^{11} としては、上記式(2-1)中の R^2 及び R^3 で例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましく、単結合が更に好ましい。

[0057] 上記式（２－３）中、 X^4 及び X^5 が金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。

[0058] 上記酸変性基がスルホン酸基である場合、上記スルホン酸基を有する構成単位としては、下記式（３）で表される構成単位等が挙げられる。

[0059] [化3]



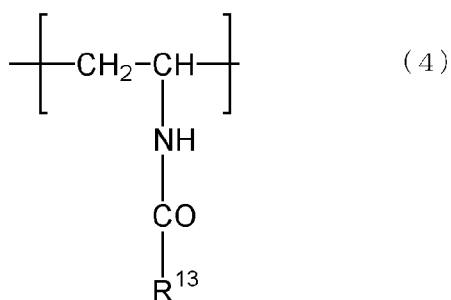
[0060] 式（３）中、 R^{12} は、炭素数０～１０のアルキレン基を表し、 X^6 は、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0061] 上記式（３）中の R^{12} としては、上記式（２－１）中の R^2 及び R^3 で例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましく、単結合、メチレン基が更に好ましい。

[0062] 上記式（３）中、 X^6 が金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。

[0063] 上記酸変性基がアミド基である場合、上記アミド基を有する構成単位としては、下記式（４）で表される構成単位等が挙げられる。

[0064] [化4]



[0065] 上記式(4)中、 R^{13} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。

[0066] 上記式(4)中の R^{13} としては、上記式(2-2)中の R^4 、 R^5 及び R^6 で例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基等の直鎖状アルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0067] 上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は、200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、4000以下であることが好ましく、3700以下であることがより好ましい。

上記平均重合度が上記範囲内であると、分散性が良好となる。

[0068] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度が70.0モル%以上99.9モル%以下であるポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物であることが好ましい。

上記ポリビニルアセタール樹脂とすることで、繊維状炭素材料の分散性をより高めることができる。

[0069] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ガラス転移温度が70℃以上であることが好ましく、71℃以上であることがより好ましく、95℃以下であることが好ましく、91℃以下であることがより好ましい。

上記ガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置(DMA)を用いて測定することができる。

[0070] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、25重量%水溶液の比重が1.02以上であることが好ましく、1.08以下であることが好ましい。

上記比重は、樹脂水溶液の温度20℃の条件でガラス製のボーメ計を用いて測定することができる。

[0071] 本発明の炭素材料組成物における上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は、0.1重量%以上であることが好ましく、0.5重量%以上であることがより好ましく、20.0重量%以下であることが好ましく、15.0重量%以下であることがより好ましい。

[0072] 本発明の炭素材料組成物における上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量と

上記繊維状炭素材料の含有量との比（ポリビニルアセタール樹脂の含有量／繊維状炭素材料の含有量）は0.05以上であることが好ましく、10.0以下であることが好ましい。

上記含有量の比が上記下限以上であると、繊維状炭素材料の分散性が良好となり、導電パスを形成しやすくなる。結果、表面抵抗値がより一層優れるものとなる。一方、上記上限以下であると、導電性を付与する繊維状炭素材料が十分に存在し、表面抵抗値がより一層優れるものとなる。

上記含有量の比は、0.10以上であることがより好ましく、8.00以下であることがより好ましい。

[0073] 本発明の炭素材料組成物における上記繊維状炭素材料の含有量（単位 g）と、繊維状炭素材料の平均繊維径（単位 nm）と、ポリビニルアセタール樹脂の含有量（単位 g）との比（ポリビニルアセタール樹脂の含有量／（繊維状炭素材料の平均繊維径／繊維状炭素材料の含有量））は、0.01以上であることが好ましく、0.02以上であることがより好ましく、7.00以下であることが好ましく、6.40以下であることがより好ましい。

[0074] 上記ポリビニルアセタール樹脂を作製する方法としては、例えば、酢酸ビニル等の単量体を重合して得られたポリ酢酸ビニル樹脂を酸またはアルカリを添加してケン化し、精製すること等により Na イオン含有量を調整したポリビニルアルコール樹脂をアセタール化する方法等が挙げられる。

[0075] 上記ポリビニルアルコール樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル樹脂をアルカリ、酸、アンモニア水等によりケン化することにより製造された樹脂等の従来公知のポリビニルアルコール樹脂を用いることができる。

上記ポリビニルアルコール樹脂は、完全ケン化されていてもよいが、少なくとも主鎖の1カ所にメソ、ラセモ位に対して2連の水酸基を有するユニットが最低1ユニットあれば完全ケン化されている必要はなく、部分ケン化ポリビニルアルコール樹脂であってもよい。また、上記ポリビニルアルコール樹脂としては、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、部分ケン化エチレンービニルアルコール共重合体樹脂等、ビニルアルコールと共重合可能なモ

ノマーとビニルアルコールとの共重合体も用いることができる。

上記ポリ酢酸ビニル系樹脂は、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0076] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ケン化度が70.0モル%以上99.9モル%以下であることが好ましく、85.0モル%以上95.0モル%以下であることがより好ましい。

上記ポリビニルアルコール樹脂を用いることにより、繊維状炭素材料の分散性をより高めることができる。

[0077] 上記アセタール化は、公知の方法を用いることができ、水系溶媒中、水と水との相溶性のある有機溶媒との混合溶媒中、あるいは有機溶媒中で行うことが好ましい。

上記水との相溶性のある有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤を用いることができる。

上記有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤、芳香族有機溶剤、脂肪族エステル系溶剤、ケトン系溶剤、低級パラフィン系溶剤、エーテル系溶剤、アミド系溶剤、アミン系溶剤等が挙げられる。

上記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等が挙げられる。

上記芳香族有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、安息香酸メチル等が挙げられる。

上記脂肪族エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、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、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

上記低級パラフィン系溶剤としては、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シク

ロヘキサン、デカン等が挙げられる。

上記エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

上記アミド系溶剤としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、アセトアニリド等が挙げられる。

上記アミン系溶剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、n－ブチルアミン、ジn－ブチルアミン、トリn－ブチルアミン、アニリン、N－メチルアニリン、N，N－ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。

これらは、単体で用いることもできるし、2種以上の溶媒を混合で用いることもできる。これらのなかでも、樹脂に対する溶解性及び精製時の簡易性の観点から、エタノール、n－プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0078] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

上記酸触媒は特に限定されず、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上の化合物を併用してもよい。なかでも、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

[0079] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1～10の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

上記脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プ

ロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、アミルアルデヒド等が挙げられる。

上記芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。

また、パラアルデヒド、メタアルデヒド等の環状の多量体等を用いることができる。

これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらし、結果として良好な柔軟性を付与することができるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、パラアルデヒドが好ましい。また、耐衝撃性及び金属との接着性に特に優れる接着剤組成物を得られることから、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、パラアルデヒドがより好ましい。

[0080] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール樹脂100モル%に対して、60～95モル%、好ましくは65～90モル%とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。

[0081] 本発明の炭素材料組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、他のバインダー、導電助剤、難燃助剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を含んでもよい。

[0082] 本発明の炭素材料組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、原料ポリビニルアルコールをアセタール化したポリビニルアセタール樹脂と、繊維状炭素材料とを水系溶媒に添加して混合する方法等が挙げられる。

上記混合する方法としては、例えば、ボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いる方法等が挙げられる。

[0083] 本発明の炭素材料組成物に活物質を添加することで、リチウム二次電池電極用組成物とすることができる。

上記活物質としては、正極活物質、負極活物質が挙げられる。

上記正極活物質としては、例えば、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）や、これらの複合体（例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）の粒子が挙げられる。また、リン酸マンガシリチウム（ LiMnPO_4 ）、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）等のリチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含むリン酸塩等の粒子が挙げられる。

なお、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記負極活物質としては、例えば、従来からリチウム二次電池の負極活物質として用いられている材料を用いることができ、例えば黒鉛、天然黒鉛、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、ケイ素、酸化ケイ素等のシリコン化合物等が挙げられる。

[0084] 上記リチウム二次電池電極用組成物を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、上記活物質、本発明の炭素材料組成物及び必要に応じて添加する各種添加剤をボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

[0085] 上記リチウム二次電池電極用組成物は、例えば、導電性基体上に塗布し、乾燥する工程を経ることで、リチウム二次電池電極が形成される。

上記塗布方法としては、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーションなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。

発明の効果

[0086] 本発明によれば、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能である炭素材料組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0087] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0088] (実施例1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度88モル%、平均重合度200、水酸基の半値幅 360 cm^{-1} ）500gを純水2500gに加え、90℃で2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸10gを添加した後、液温を5℃に下げてアセトアルデヒド75gを添加し、この温度を保持してアセタール化反応を行った。液温を65℃として、5時間保持して反応を完了させ、水酸化ナトリウム水溶液40gを加えて中和反応を行った。その後、純水5000gを加え、攪拌した後、デカンテーションにより水5000gを除去した。更に、純水5000gを加え、攪拌した後、デカンテーションにより水を除去する工程を合計3回繰り返した。その後イオン交換水を用いて樹脂の固形分率を20重量%に調整して、ポリビニルアセタール樹脂を得た。

なお、ポリビニルアルコール樹脂の水酸基の半値幅は、HORIBA FT-720（堀場製作所社製）を用いてIR測定を行うことにより測定した。

また、得られたポリビニルアセタール樹脂について、 $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール基量、水酸基量、アセチル基量、疎水基のブロック性を測定したところ、結果は表1の通りであった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定は、溶媒として重DMSOを用いた。

更に、得られたポリビニルアセタール樹脂について、動的粘弾性測定装置（DMA）を用いてガラス転移温度を測定したところ、結果は表1の通りであった。

また、得られたポリビニルアセタール樹脂について、ガラス製のボーメ計を用いて25重量%水溶液を20℃として比重を測定したところ、結果は表1の通りであった。

[0089]（炭素材料組成物の作製）

水97.0gに対して、得られたポリビニルアセタール樹脂1.0g、繊維状炭素材料2.0gを加えて混合し、炭素材料組成物を得た。

なお、繊維状炭素材料としては、多層カーボンナノチューブ（MW、シグマアルドリッチ社製、平均繊維径9nm、平均繊維長13μm、比重1.8、比表面積200m²/g、層数8、G/D比0.6）を用いた。

[0090]（実施例2）

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度88mol%、平均重合度600、水酸基の半値幅360cm⁻¹）を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0091]（実施例3）

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度88mol%、平均重合度1250、水酸基の半値幅360cm⁻¹）を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0092]（実施例4）

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度88mol%、平均重合度2000、水酸基の半値幅360cm⁻¹）を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0093] (実施例 5)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 4000、水酸基の半値幅 340 cm^{-1})を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0094] (実施例 6)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒド 56 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0095] (実施例 7)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 340 cm^{-1})を用い、*n*-ブチルアルデヒド 16 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0096] (実施例 8)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 370 cm^{-1})を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0097] (実施例 9)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 370 cm^{-1})を用いた以外は実施例 6 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0098] (実施例 10)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、半値幅 365 cm^{-1})を用いた以外は実施例 7 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0099] (実施例 11)

繊維状炭素材料として単層カーボンナノチューブ(SW、OCSIAL社製、平均繊維径 1.2 nm 、平均繊維長 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上、比重 1.3、比表面積 $390\text{ m}^2/\text{g}$ 、G/D比 32)を用いて、表 1 に示す配合で混合した以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0100] (実施例 12)

実施例 6 で得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 11 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0101] (実施例 13)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、アセトアルデヒドを 16 g 用いた以外は実施例 2 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 11 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0102] (実施例 14)

実施例 8 で得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 11 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0103] (実施例 1 5)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 300、水酸基の半値幅 360 cm^{-1})を用いた以外は実施例 6 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 11 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0104] (実施例 1 6)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 340 cm^{-1})を用いた以外は実施例 7 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 11 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0105] (実施例 1 7)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 350 cm^{-1})を用いた以外は実施例 6 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用い、繊維状炭素材料として気相成長系炭素繊維(VGCF、昭和電工株式会社製、平均繊維径 150 nm 、平均繊維長 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、比重 2.1、比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、G/D 比 5.4)を用いて、表 1 に示す配合で混合した以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0106] (実施例 1 8)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 75 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 370 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒドを 61 g 用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0107] (実施例 19)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度150、水酸基の半値幅 360 cm^{-1})を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0108] (実施例 20)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度4500、水酸基の半値幅 340 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒドを66g用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0109] (実施例 21)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 340 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒドを9g用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0110] (実施例 22)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、カルボキシル基を有する構成単位を有するポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 350 cm^{-1} 、カルボキシル基を有する構成単位の含有量1.2モル%)を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、上記カルボキシル基を有する構成単位は、上記式(2-1)で表される構成単位(式(2-1)中、 R^2 が単結合、 R^3 がメチレン基、 X^1 及び X^2 が水素原子)であった。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0111] (実施例 2 3)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、スルホン酸基を有する構成単位を有するポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 350 cm^{-1} 、スルホン酸基を有する構成単位の含有量 1.0 モル%)を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、上記スルホン酸基を有する構成単位は、上記式(3)で表される構成単位(式(3)中、 R^{12} はメチレン基、 X^6 はナトリウム原子)であった。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0112] (実施例 2 4)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、アミド基を有する構成単位を有するポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 350 cm^{-1} 、アミド基を有する構成単位の含有量 1.3 モル%)を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、上記アミド基を有する構成単位は、上記式(4)で表される構成単位(式(4)中、 R^{13} がメチル基)であった。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0113] (実施例 2 5)

繊維状炭素材料として多層カーボンナノチューブ(MW、シグマアルドリッチ社製、平均繊維径 9 nm、平均繊維長 $13\text{ }\mu\text{m}$ 、比重 1.8、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$)を用いて、表 2 に示す配合で混合した以外は実施例 2 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0114] (実施例 2 6)

繊維状炭素材料として単層カーボンナノチューブ(SW、OCSIAL社製

、平均繊維径 1.2 nm、平均繊維長 4 μ m 以上、比重 1.3) を用いて、表 2 に示す配合で混合した以外は実施例 2 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0115] (実施例 27)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製) において、ポリビニルアルコール樹脂 (ケン化度 99.9 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 370 cm^{-1}) を用い、アセトアルデヒドを 85 g 用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0116] (実施例 28)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製) において、ポリビニルアルコール樹脂 (ケン化度 65 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 355 cm^{-1}) を用い、アセトアルデヒドを 70 g 用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0117] (比較例 1)

ポリビニルアセタール樹脂に代えてポリビニルアルコール樹脂 (ケン化度 12 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 325 cm^{-1}) を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0118] (比較例 2)

ポリビニルアセタール樹脂に代えてポリビニルピロリドン (平均重合度 1000) を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0119] (比較例 3)

繊維状炭素材料に代えてアセチレンブラック (デンカ株式会社製、平均粒子径 35 nm、比表面積 68 m^2/g) を用い、表 2 に示す配合で混合した以外は実施例 2 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0120] (比較例 4)

繊維状炭素材料に代えてグラフェン（シグマアルドリッチ社製、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例 17 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0121] (比較例 5)

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 4500、水酸基の半値幅 $325\ \text{cm}^{-1}$ ）を用い、アセトアルデヒド 9 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0122] (比較例 6)

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 150、水酸基の半値幅 $385\ \text{cm}^{-1}$ ）を用い、アセトアルデヒド 82 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0123] (比較例 7)

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 4500、水酸基の半値幅 $340\ \text{cm}^{-1}$ ）を用い、アセトアルデヒド 93 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0124] (比較例 8)

（ポリビニルアセタール樹脂の作製）において、ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 150、水酸基の半値幅 $370\ \text{cm}^{-1}$ ）を用い、アセトアルデヒド 93 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリ

ビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0125] (比較例 9)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、アセトアルデヒドを 93 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0126] (比較例 10)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 385 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒドを 82 g 用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0127] (比較例 11)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 200、水酸基の半値幅 330 cm^{-1})を用い、アセトアルデヒドを 82 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0128] (比較例 12)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 325 cm^{-1})を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0129] (比較例 13)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)において、ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 380 cm^{-1})を用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして炭素材料組成物を得た。

[0130] <評価>

実施例及び比較例で得られた炭素材料組成物について以下の評価を行った。結果を表3及び4に示した。

[0131] (1) 分散性

(1-1) 粒度分布

得られた炭素材料組成物を超音波分散機(エスエヌディ社製「US-303」)にて10分間攪拌した。その後、レーザー回折式粒度分布計(堀場製作所社製「KA-910」)を用いて粒度分布測定を行い、D50粒子径を測定した。また、23℃で1週間放置した後のD50粒子径についても同様に測定した。更にD50粒子径の変化率を算出して以下の基準で評価した。

A: 変化率が30%未満であった。

B: 変化率が30%以上、60%未満であった。

C: 変化率が60%以上、80%未満であった。

D: 変化率が80%以上であった。

粒度分布の変化率が少ないと分散性と貯蔵安定性に優れているといえる。

[0132] (1-2) 沈降特性

得られた炭素材料組成物の固形分率を測定後、株式会社コクサン製、遠心機H-18Fを用いて、3000rpmで30分遠心分離を行い、上澄み90Vol%を採取して固形分率を測定することにより遠心分離前との固形分率の変化率を算出して、沈降特性を以下の基準で評価した。

A: 遠心分離前後で変化率が95%以上であった。

B: 遠心分離前後で変化率が95%未満90%以上であった。

C：遠心分離前後で変化率が90%未満85%以上であった。

D：遠心分離前後で変化率が85%未満であった。

沈降特性が良好であると貯蔵安定性に優れているといえる。

[0133] (1-3) レオロジー

得られた炭素材料組成物について、回転レオメータ (Thermo Fisher Scientific社製; HAAKE Rheo Stress 3000) を用いて、以下の測定条件でCRフローカーブモードにて、せん断速度を0.01~100 [1/s] まで一定の速さで連続的に変化させたときの粘度を測定した。

＜測定条件＞

回転する円盤：平板

回転する円盤の直径：35 mm

ギャップ：0.5 mm

剪断速度1 [0.1/s] の時の粘度を比較し、レオロジー特性を以下の基準で評価した。

A：100 mPa・s 未満であった。

B：100 mPa・s 以上、200 mPa・s 未満であった。

C：200 mPa・s 以上、300 mPa・s 未満であった。

D：300 mPa・s 以上であった。

レオロジー特性が良好であると経時安定性、スラリーハンドリング性に優れているといえる。

[0134] (2) シート評価

(シートの作製)

離型処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に得られた炭素材料組成物を乾燥後の膜厚が20 μ mとなるように塗工し、乾燥してPETフィルムから剥離してシートを作製した。

[0135] (2-1) 表面抵抗値

得られたシートについて、電極抵抗測定器 (日置電機株式会社製) を用いて

電極抵抗値を測定し、以下の基準で評価した。

A：電極抵抗値が $100\ \Omega/\text{sq}$ 未満であった。

B：電極抵抗値が 100 以上 $120\ \Omega/\text{sq}$ 未満であった。

C：電極抵抗値が 120 以上 $150\ \Omega/\text{sq}$ 未満であった。

D：電極抵抗値が $150\ \Omega/\text{sq}$ 以上であった。

表面抵抗値が低い値であると電気伝導性に優れているといえる。

[0136] (2-2) 平均表面粗さ

得られたシートについて、JIS B 0601 (1994) に基づいて平均表面粗さ R_a を測定し、以下の基準で評価した。

A： R_a が $3\ \mu\text{m}$ 未満であった。

B： R_a が $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 未満であった。

C： R_a が $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $9\ \mu\text{m}$ 未満であった。

D： R_a が $9\ \mu\text{m}$ 以上であった。

平均表面粗さ R_a が低い値であると円滑性や接着性に優れているといえる。

[0137]

[表1]

水系炭素材料組成物															
	ポリアリレート樹脂										炭素材料			水系溶媒 (g)	[a]/ [b]/[c])
	平均 重合度	アリール基量 (wt%)	水酸基量 (wt%)	アリール基量 (wt%)	疎水基の 芳香性	変性基種	変性基量 (wt%)	ガラス 転移温度 (℃)	25重量% 水溶液の 比重	[a] 含有量 (g)	種類	[b] 平均 繊維径 (nm)	[c] 含有量 (g)		
実施例1	200	32.0	56.0	12.0	0.62	—	—	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例2	600	32.0	56.0	12.0	0.66	—	—	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例3	1250	32.0	56.0	12.0	0.61	—	—	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例4	2000	32.0	56.0	12.0	0.63	—	—	90	1.07	1	MW	9	2	97	0.222
実施例5	4000	32.0	56.0	12.0	0.46	—	—	89	1.08	1	MW	9	2	97	0.222
実施例6	200	24.0	64.0	12.0	0.48	—	—	88	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
実施例7	200	7.0	81.0	12.0	0.41	—	—	80	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
実施例8	200	32.0	56.0	12.0	0.74	—	—	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例9	200	24.0	64.0	12.0	0.70	—	—	88	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
実施例10	200	7.0	81.0	12.0	0.67	—	—	80	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
実施例11	200	32.0	56.0	12.0	0.62	—	—	91	1.06	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例12	200	24.0	64.0	12.0	0.48	—	—	87	1.05	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例13	600	7.0	81.0	12.0	0.61	—	—	80	1.06	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例14	200	32.0	56.0	12.0	0.74	—	—	91	1.06	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例15	300	24.0	64.0	12.0	0.61	—	—	87	1.05	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例16	600	7.0	81.0	12.0	0.42	—	—	80	1.06	8	SW	1.2	0.2	91.8	1.333
実施例17	600	24.0	64.0	12.0	0.51	—	—	86	1.05	1	VGCF	150	5	94	0.033
実施例18	600	26.0	49.0	25.0	0.72	—	—	88	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例19	150	32.0	56.0	12.0	0.67	—	—	91	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
実施例20	4500	28.0	60.0	12.0	0.45	—	—	88	1.08	1	MW	9	2	97	0.222
実施例21	600	4.0	84.0	12.0	0.39	—	—	79	1.06	1	MW	9	2	97	0.222

[0138] [表2]

水系炭素材料組成物															
	ポリアセタール樹脂										炭素材料			水系溶媒 (g)	[a]/ ([b]/[c])
	平均 重合度	アセタール基量 (wt%)	水酸基量 (wt%)	アセチル基量 (wt%)	疎水基の アブソグ性	変性基種	変性基量 (wt%)	ガラス 転移温度 (℃)	25重量% 水溶液の 比重	[a] 含有量 (g)	種類	[b] 平均 繊維径 (nm)	[c] 含有量 (g)		
実施例22	600	32.0	54.8	12.0	0.55	カルボキシル基	1.2	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例23	600	32.0	55.0	12.0	0.57	スルホン酸基	1.0	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例24	600	32.0	54.7	12.0	0.56	アミド基	1.3	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例25	600	32.0	56.0	12.0	0.66	-	-	91	1.06	8	MW	9	10	82	8.889
実施例26	600	32.0	56.0	12.0	0.66	-	-	91	1.06	0.1	SW	1.2	0	100	0.008
実施例27	600	32.0	67.9	0.1	0.66	-	-	89	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
実施例28	600	32.0	33.0	35.0	0.66	-	-	85	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
比較例1	ポリアセタール樹脂			0.32		-	-	110	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
比較例2	ポリアセタール樹脂					-	-	87	1.09	1	MW	9	2	97	0.222
比較例3	600	32.0	56.0	12.0	0.66	-	-	91	1.06	1	アセチンラック	-	10	89	-
比較例4	600	24.0	64.0	12.0	0.51	-	-	87	1.05	1	グラフィ	-	5	94	-
比較例5	4500	4.0	84.0	12.0	0.28	-	-	80	1.07	1	MW	9	2	97	0.222
比較例6	150	35.0	53.0	12.0	0.81	-	-	92	1.04	1	MW	9	2	97	0.222
比較例7	4500	45.0	43.0	12.0	0.45	-	-	96	1.09	1	MW	9	2	97	0.222
比較例8	150	45.0	43.0	12.0	0.72	-	-	95	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
比較例9	200	45.0	43.0	12.0	0.68	-	-	96	1.05	1	MW	9	2	97	0.222
比較例10	200	35.0	53.0	12.0	0.82	-	-	92	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
比較例11	200	35.0	53.0	12.0	0.33	-	-	92	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
比較例12	600	32.0	56.0	12.0	0.31	-	-	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222
比較例13	600	32.0	56.0	12.0	0.81	-	-	91	1.06	1	MW	9	2	97	0.222

[0139] [表3]

	評価									
	分散性				レオロジー		シート評価			
	粒度分布		沈降特性				表面抵抗値		平均表面粗さ Ra	
	変化率 (%)	評価	変化率 (%)	評価	mPa・s	評価	電極抵抗値 (Ω/sq)	評価	μm	評価
実施例1	15.1	A	98.9	A	75.3	A	103.2	B	2.08	A
実施例2	18.2	A	97.2	A	89.3	A	107.9	B	2.15	A
実施例3	32.6	B	92.3	B	91.2	A	111.8	B	4.23	B
実施例4	41.6	B	91.3	B	92.3	A	95.8	A	4.44	B
実施例5	42.9	B	91.7	B	111.2	B	96.9	A	4.18	B
実施例6	19.3	A	95.6	A	85.3	A	110.3	B	2.18	A
実施例7	46.3	B	91.4	B	89.6	A	115.4	B	3.19	B
実施例8	17.2	A	97.4	A	87.2	A	106.2	B	2.34	A
実施例9	19.3	A	96.7	A	85.6	A	104.3	B	2.46	A
実施例10	35.2	B	93.2	B	84.3	A	112.3	B	3.59	B
実施例11	25.8	A	95.8	A	106.1	B	101.3	B	1.34	A
実施例12	27.2	A	97.2	A	112.3	B	108.5	B	1.56	A
実施例13	26.2	A	98.1	A	168.5	B	104.3	B	1.28	A
実施例14	27.4	A	97.3	A	105.2	B	105.2	B	1.48	A
実施例15	29.2	A	96.4	A	106.3	B	111.7	B	1.68	A
実施例16	55.5	B	94.3	B	96.3	A	115.8	B	1.72	A
実施例17	54.3	B	94.1	B	95.4	A	119.2	B	3.44	B
実施例18	49.3	B	92.1	B	125.3	B	104.3	B	4.77	B
実施例19	56.3	B	91.3	B	82.0	A	149.8	C	2.18	A
実施例20	55.2	B	91.5	B	200.5	C	119.4	B	4.54	B
実施例21	60.6	C	89.7	C	132.3	B	117.2	B	4.18	B

[0140]

[表4]

	評価									
	分散性				レオロジー		シート評価			
	粒度分布		沈降特性				表面抵抗値		平均表面粗さ Ra	
	変化率 (%)	評価	変化率 (%)	評価	mPa・s	評価	電極抵抗値 (Ω/sq)	評価	μm	評価
実施例22	20.1	A	97.2	A	82.1	A	102.1	B	1.96	A
実施例23	23.4	A	96.3	A	101.5	B	111.4	B	2.33	A
実施例24	22.5	A	96.6	A	105.3	B	108.6	B	2.42	A
実施例25	27.5	A	97.5	A	125.3	B	116.4	B	3.81	B
実施例26	15.9	A	97.2	A	91.3	A	118.4	B	3.45	B
実施例27	54.2	B	94.5	B	95.2	A	119.3	B	3.80	B
実施例28	55.0	B	94.3	B	90.3	A	111.5	B	1.83	A
比較例1	103.1	D	82.1	D	172.3	B	135.8	C	5.21	C
比較例2	92.3	D	86.3	C	431.0	D	224.5	D	9.28	D
比較例3	91.5	D	86.5	C	123.1	B	431.4	D	9.54	D
比較例4	107.2	D	83.1	D	263.2	C	142.9	C	5.31	C
比較例5	97.2	D	87.2	C	285.3	C	118.4	B	7.82	C
比較例6	75.4	C	87.4	C	234.9	C	241.5	D	5.45	C
比較例7	134.1	D	81.5	D	523.5	D	290.3	D	9.18	D
比較例8	121.2	D	82.3	D	318.9	D	281.5	D	10.34	D
比較例9	125.3	D	83.2	D	421.6	D	302.2	D	9.54	D
比較例10	82.3	D	88.1	C	221.2	C	144.4	C	5.28	C
比較例11	85.7	D	86.5	C	267.8	C	115.3	B	5.11	C
比較例12	97.3	D	86.3	C	280.0	C	116.2	B	7.43	C
比較例13	97.0	D	86.2	C	293.3	C	117.3	B	6.20	C

産業上の利用可能性

[0141] 本発明によれば、繊維状炭素材料の分散性に優れ、電極抵抗を低減することが可能である炭素材料組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維状炭素材料と、水系溶媒と、ポリビニルアセタール樹脂とを含み、
- 前記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が40.0モル%以下であり、かつ、NMRにより測定される疎水基のブロック性が0.35以上0.80以下である、炭素材料組成物。
- [請求項2] ポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度が70.0モル%以上99.9モル%以下であるポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物である請求項1に記載の炭素材料組成物。
- [請求項3] ポリビニルアセタール樹脂は、平均重合度が200以上4000以下である請求項1又は2に記載の炭素材料組成物。
- [請求項4] ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が5.0モル%以上である請求項1～3のいずれかに記載の炭素材料組成物。
- [請求項5] 上記繊維状炭素材料の含有量と、繊維状炭素材料の平均繊維径と、ポリビニルアセタール樹脂の含有量との比（ポリビニルアセタール樹脂の含有量／（繊維状炭素材料の平均繊維径／繊維状炭素材料の含有量））が0.01以上7.00以下である請求項1～4のいずれかに記載の炭素材料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/14(2006.01)i; **C08K 3/01**(2018.01)i; **C08K 7/06**(2006.01)i; **H01B 1/24**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
 FI: C08L29/14; C08K3/01; C08K7/06; H01B1/24 A; H01M4/62 Z

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)

C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2014-225446 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 04 December 2014 (2014-12-04) entire text	1-5
A	WO 2020/203786 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08) entire text	1-5
A	JP 06-166765 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 14 June 1994 (1994-06-14) entire text	1-5
A	WO 2009/098779 A1 (MEIJO NANO CARBON CO., LTD.) 13 August 2009 (2009-08-13) entire text	1-5
A	JP 2001-049013 A (TORAY IND., INC.) 20 February 2001 (2001-02-20) entire text	1-5
A	WO 2019/163841 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-5

☒ 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

10 January 2023

Date of mailing of the international search report

17 January 2023

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

International application No.

PCT/JP2022/039891**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108586836 A (JIANGSU GENERAL SCIENCE TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 September 2018 (2018-09-28) whole document	1-5
A	US 10297741 B1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 21 May 2019 (2019-05-21) whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039891

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-225446	A	04 December 2014	(Family: none)	
WO	2020/203786	A1	08 October 2020	US 2022/0186017 A1 whole document EP 3950829 A1 whole document	
JP	06-166765	A	14 June 1994	(Family: none)	
WO	2009/098779	A1	13 August 2009	US 2010/0330358 A1 whole document	
JP	2001-049013	A	20 February 2001	(Family: none)	
WO	2019/163841	A1	29 August 2019	US 2020/0377690 A1 whole document EP 3757169 A1 whole document	
CN	108586836	A	28 September 2018	(Family: none)	
US	10297741	B1	21 May 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 29/14(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; H01B 1/24(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: C08L29/14; C08K3/01; C08K7/06; H01B1/24 A; H01M4/62 Z										
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）） C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 2014-225446 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）04.12.2014（2014 - 12 - 04） 全文	1-5								
A	WO 2020/203786 A1（積水化学工業株式会社）08.10.2020（2020 - 10 - 08） 全文	1-5								
A	JP 06-166765 A（三菱レイヨン株式会社）14.06.1994（1994 - 06 - 14） 全文	1-5								
A	WO 2009/098779 A1（株式会社名城ナノカーボン）13.08.2009（2009 - 08 - 13） 全文	1-5								
A	JP 2001-049013 A（東レ株式会社）20.02.2001（2001 - 02 - 20） 全文	1-5								
A	WO 2019/163841 A1（積水化学工業株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 全文	1-5								
☒ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 10.01.2023	国際調査報告の発送日 17.01.2023									
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） 松浦 裕介 4J 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430									

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	CN 108586836 A (JIANGSU GENERAL SCIENCE TECHNOLOGY CO., LTD.) 28.09.2018 (2018 - 09 - 28) Whole Document	1-5
A	US 10297741 B1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 21.05.2019 (2019 - 05 - 21) Whole Document	1-5

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/JP2022/039891

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-225446	A	04.12.2014	(ファミリーなし)	
WO	2020/203786	A1	08.10.2020	US 2022/0186017	A1
				Whole Document	
				EP 3950829	A1
				Whole Document	
JP	06-166765	A	14.06.1994	(ファミリーなし)	
WO	2009/098779	A1	13.08.2009	US 2010/0330358	A1
				Whole Document	
JP	2001-049013	A	20.02.2001	(ファミリーなし)	
WO	2019/163841	A1	29.08.2019	US 2020/0377690	A1
				Whole Document	
				EP 3757169	A1
				Whole Document	
CN	108586836	A	28.09.2018	(ファミリーなし)	
US	10297741	B1	21.05.2019	(ファミリーなし)	