

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162376 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/48 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
C08F 214/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003006
- (22) 国際出願日: 2024年1月31日(31.01.2024)
- (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 2023-013410 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 幸弘 (TAKAHASHI Yukihiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 山根 拓也 (YAMANE Takuya); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 堺 勇樹 (SAKAI Yuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 菅原 マユミ (SUGAHARA Mayumi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, 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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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).

(54) Title: COPOLYMER, BINDER, ELECTRODE MIX, ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 共重合体、バインダー、電極合剤、電極、及び電池

(57) Abstract: Provided are: a novel vinylidene fluoride copolymer which, when used for forming an electrode, exhibits excellent adhesiveness to a metal foil; a binder including the copolymer; an electrode mix including the binder; an electrode obtained using the electrode mix; and a battery equipped with the electrode. The copolymer contains a structural unit (a1) derived from vinylidene fluoride. A powder of the copolymer, when examined, gives an FT-IR spectrum having absorption peaks in the ranges of 1,780-1,800 cm^{-1} and 1,850-1,870 cm^{-1} , respectively. A powder of the copolymer, when examined, gives a ^{19}F -NMR spectrum having at least two peaks in the range of -91.0 to -89.0 ppm.

(57) 要約: 電極を形成したときに、金属箔との接着性に優れる新規フッ化ビニリデン共重合体、当該共重合体を含有するバインダー、当該バインダーを含有する電極合剤、当該電極合剤を用いた電極、及び当該電極を備える電池を提供する。フッ化ビニリデンに由来する構造単位(a1)を含む共重合体であって、前記共重合体の粉体を測定して得られたFT-IRスペクトルにおいて、1780~1800 cm^{-1} の範囲、および1850~1870 cm^{-1} の範囲に、それぞれ吸収ピークがあり、前記共重合体の粉体を測定して得られた ^{19}F -NMRスペクトルにおいて、-91.0~-89.0 ppmの範囲に少なくとも2つのピークを有する、共重合体を用いる。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 共重合体、バインダー、電極合剤、電極、及び電池
技術分野

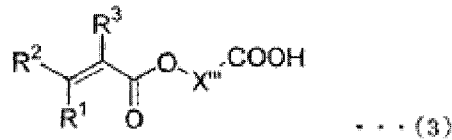
[0001] 本発明は、共重合体、バインダー、電極合剤、電極、及び電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の電極には、バインダー（結着剤）として、ポリフッ化ビニリデン等のフッ化ビニリデン重合体が主に使用されている。バインダーには、活物質を集電体に接着させるというその役割から、高接着性が求められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、フッ化ビニリデンと、下記式（3）：

[化1]



で表される化合物との共重合体を含むバインダー組成物を用いて作製された電極が高い剥離強度を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5797206号

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、これらの共重合体であっても、未だ金属箔との接着性は充分ではない。このため、バインダーとして、金属箔との接着性に優れる共重合体が求められている。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、電極を形成したときに、金属箔との接着性に優れる新規フッ化ビニリデン共重合体、当該共重合体

を含有するバインダー、当該バインダーを含有する電極合剤、当該電極合剤を用いた電極、及び当該電極を備える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] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、FT-IRスペクトルにおいて、特定範囲に吸収ピークを有し、 ^{19}F -NMRスペクトルにおいて、特定範囲にピークを有する、フッ化ビニリデンに由来する構造単位を含む共重合体を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の態様は、以下の共重合体、バインダー、電極合剤、電極、及び電池に関する。

[0009] [1] フッ化ビニリデンに由来する構造単位(a1)を含む共重合体であって、

前記共重合体の粉体を測定して得られたFT-IRスペクトルにおいて、 $1780\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲、および $1850\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、それぞれ吸収ピークがあり、

前記共重合体の粉体を測定して得られた ^{19}F -NMRスペクトルにおいて、 $-91.0\sim -89.0\text{ ppm}$ の範囲に少なくとも2つのピークを有する、共重合体。

[2] [1]に記載の共重合体を含有するバインダー。

[3] [2]に記載のバインダーと、活物質(B)とを含有する電極合剤。

[4] 集電体と、前記集電体の少なくとも一方の面に配置された、[3]に記載の電極合剤層と、を有する電極。

[5] [4]に記載の電極を備える電池。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電極を形成したときに、金属箔との接着性に優れる新規フッ化ビニリデン共重合体、当該共重合体を含有するバインダー、当該バインダーを含有する電極合剤、当該電極合剤を用いた電極、及び当該電極を備

える電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1～5及び比較例1で調製したフッ化ビニリデン共重合体A1～A6について得られたFT-IRスペクトルである。

[図2]実施例1～5及び比較例1で調製したフッ化ビニリデン共重合体A1～A6について得られた ^{19}F -NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0012] <<共重合体>>

本実施形態の共重合体は、フッ化ビニリデンに由来する構造単位(a1)を含む共重合体であって、

上記共重合体の粉体を測定して得られたFT-IRスペクトルにおいて、 $1780\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲、および $1850\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、それぞれ吸収ピークがあり、

上記共重合体の粉体を測定して得られた ^{19}F -NMRスペクトルにおいて、 $-91.0\sim -89.0\text{ ppm}$ の範囲に少なくとも2つのピークを有する。

[0013] 本実施形態の共重合体をIR測定、およびNMR測定した時に、上記範囲にピークを有する場合、該共重合体が、後述する特定の環状酸無水物構造を有する構造単位(a2)をポリマーの主鎖に含むことを意味する。

フッ化ビニリデンに由来する構造単位(a1)と、特定の環状酸無水物構造を有する構造単位(a2)とを含む本実施形態の共重合体(以下、該共重合体を、「フッ化ビニリデン共重合体(A)」と称する場合がある。)によれば、該共重合体を含有するバインダーを用いて形成された電極が、金属箔との接着性により優れるという効果を奏する。

[0014] 以下、上記共重合体に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0015] <フッ化ビニリデン共重合体(A)>

フッ化ビニリデン共重合体(A)は、前述したように、フッ化ビニリデンに由来する構造単位(a1)と、特定の環状酸無水物構造を有する構造単位(

a 2) とを、ポリマーの主鎖に含む。

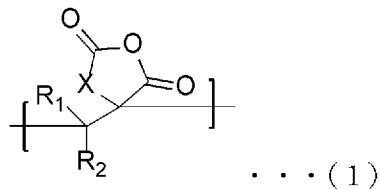
[0016] (フッ化ビニリデンに由来する構造単位 (a 1))

フッ化ビニリデンに由来する構造単位 (a 1) は、共重合体の主要な構造単位である。共重合体の全構造単位に対するフッ化ビニリデンに由来する構造単位 (a 1) の含有量は、90.000モル%以上99.999モル%以下であることが好ましく、99.000モル%以上99.900モル%以下であることがより好ましい。

[0017] (環状酸無水物構造を有する構造単位 (a 2))

環状酸無水物構造を有する構造単位 (a 2) は、下記式 (1) で示される構造単位であることが好ましい。

[0018] [化2]



[0019] 上記式 (1) において、R 1、R 2 はそれぞれ水素原子を表す。X はメチレン基またはエチレン基を表す。

[0020] 原料の入手容易性等の観点から、X はメチレン基が好ましい。

[0021] フッ化ビニリデン共重合体 (A) の全構造単位に対する上記構造単位 (a 2) の含有量は、該共重合体 (A) を含有するバインダーを用いて形成された電極が金属箔との接着性に優れる観点から、0.001モル%以上1.000モル%以下であることが好ましく、0.010モル%以上1.000モル%以下であることがより好ましく、0.100モル%以上1.000モル%以下であることがさらに好ましく、0.200モル%以上1.000モル%以下であることがさらに好ましい。

[0022] (構造単位 (a 2) の確認方法)

構造単位 (a 2) の確認方法について、具体的に説明する。

フッ化ビニリデン共重合体（A）が上記構造単位（a 2）を有していることは、赤外分光光度計を用いたIR測定により確認できる。フッ化ビニリデン共重合体（A）をIR測定すると、得られたスペクトルにおいて、一般的に環状酸無水物構造に由来する吸収ピークが出現する 1780 cm^{-1} ～ 18000 cm^{-1} および 1850 cm^{-1} ～ 1870 cm^{-1} の領域それぞれにピークが少なくとも1本ずつ観測される。このピークが観測されればフッ化ビニリデン共重合体（A）が環状酸無水物構造を有する構造単位（a 2）を有していると言える。

具体的には、以下の（1）～（3）の手順に従い、スペクトルが得られる。（1）フッ化ビニリデン共重合体（A）を、凍結粉碎機を用いて液体窒素中で凍結粉碎し粉体を得る。（2）得られた粉体に対して臭化カリウムと混合し乳鉢で十分にすり潰し、混合物を得る。（3）得られた混合物について、拡散反射測定装置及び赤外分光光度計を用いて、 1500 cm^{-1} ～ 4000 cm^{-1} の範囲で測定し、吸光度についてクベルカームンク変換したものを縦軸、波数を横軸に取ったスペクトルを得る。

なお、ピークの有無は得られたスペクトルの 1780 cm^{-1} ～ 1800 cm^{-1} および 1850 cm^{-1} ～ 1870 cm^{-1} の領域を微分することで判断される。微分値が正の値から負の値へ変化する波数において、ピークがあると判断される。一方、微分値が正の値から負の値への変化する波数が存在しなければ、この領域にピークは無いと判断される。

[0023] フッ化ビニリデン共重合体（A）が環状酸無水物構造を有する構造単位（a 2）をポリマー主鎖に有していることは、核磁気共鳴装置を用いた ^{19}F -NMR測定により確認出来る。具体的には、フッ化ビニリデン共重合体（A）を ^{19}F -NMR測定すると、得られたスペクトルにおいて、フッ化ビニリデン共重合体（A）の正常結合部位のフッ化ビニリデンが有する ^{19}F 原子由来である最も大きいピークを -91.6 ppm とした際に、導入された環状酸無水物構造に隣接するフッ化ビニリデンに由来する構造単位（a 1）が有する ^{19}F 原子由来のピークが -91.0 ppm ～ -89.0 ppm に2本出現

する。このピークが観測されれば上記フッ化ビニリデン共重合体（A）がポリマー主鎖に環状酸無水物構造を有していると言える。

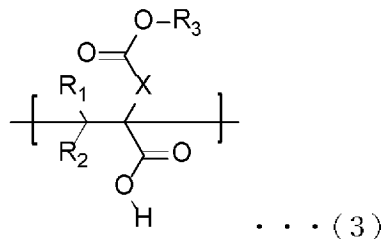
[0024] （他の構造単位）

フッ化ビニリデン共重合体（A）の主鎖には、本発明の効果を損なわない限り、上記構造単位（a 1）と、上記構造単位（a 2）以外の他の構造単位を含んでいてもよい。他の構造単位としては、例えば、後述する構造単位（a 3）；フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテルに代表されるパーフルオロアルキルビニルエーテル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルに代表される（メタ）アクリル酸エステル、アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸、カルボキシエチルアクリレート等に由来する構造単位が挙げられる。

[0025] （構造単位（a 3））

構造単位（a 3）としては、下記式（3）で示される構造単位が挙げられる。

[0026] [化3]



[0027] 上記式（3）において、R 1、R 2はそれぞれ水素原子であり、R 3は水素原子、メチル基、エチル基、またはブチル基を表す。Xはメチレン基またはエチレン基を表す。

[0028] 上記構造単位（a 3）は、フッ化ビニリデン共重合体（A）の後述する製造方法の実施態様において、上記構造単位（a 2）へ環化されなかった構造

単位である。

フッ化ビニリデン共重合体（A）を含有するバインダーを用いて形成された電極が金属箔との接着性に優れる観点から、上記構造単位（a3）の含有量が少なく、かつ上記構造単位（a2）の含有量が多いことが好ましい。このため、フッ化ビニリデン共重合体（A）における上記構造単位（a2）、および上記構造単位（a3）の合計を100モル%とした場合に、上記構造単位（a2）の含有量が1.0モル%以上100.0モル%以下であることが好ましく、10.0モル%以上99.0モル%以下であることが好ましく、30.0モル%以上99.0モル%以下であることがより好ましく、50.0モル%以上99.0モル%以下であることがさらに好ましく、70.0モル%以上99.0モル%以下であることがさらに好ましい。

[0029] <フッ化ビニリデン共重合体（A）の物性>

（融点）

フッ化ビニリデン共重合体（A）の融点は、160℃以上180℃以下が好ましく、165℃以上178℃以下がより好ましく、165℃以上175℃以下が最も好ましい。フッ化ビニリデン共重合体（A）の融点が160℃以上であると、電解液によって膨潤し難く、得られる電池の性能が良好になりやすい。一方、融点が180℃以下であると、電極を形成したときの柔軟性が良好になりやすい。

上記フッ化ビニリデン共重合体（A）の融点は示差走査熱量計（DSC）による熱量測定によって特定できる。具体的には、フッ化ビニリデン共重合体（A）を、30℃から230℃まで、10℃/分で昇温（1回目の昇温）し、230℃から30℃まで10℃/分で降温（1回目の冷却）し、さらに30℃から230℃まで、10℃/分で昇温（2回目の昇温）する。そして、DSCにより融解ピークを特定する。本明細書では、2回目の昇温で観察される最大融解ピーク温度を、フッ化ビニリデン共重合体（A）の融点とする。

[0030] （インヘレント粘度）

上記フッ化ビニリデン共重合体（A）のインヘレント粘度は、0.5 dL/g以上8.0 dL/g以下が好ましく、1.0 dL/g以上5.0 dL/g以下がより好ましく、1.0 dL/g以上4.0 dL/g以下が最も好ましい。インヘレント粘度が0.5 dL/g以上であるとバインダー（フッ化ビニリデン共重合体（A））と活物質や集電体との接着強度が高まる。一方、インヘレント粘度が5.0 dL/g以下であると電極スラリーを作製した際にスラリー粘度が高くなりすぎず作業性に優れる。

インヘレント粘度（ η_i ）は対数粘度を示すものである。まず、フッ化ビニリデン共重合体（A）80 mgを20 mLのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させて、30°Cの恒温槽内でウベローデ粘度計を用いて粘度を測定する。そして、得られた値から、次式に基づいて算出する。

$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

上記式において、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒であるN,N-ジメチルホルムアミド単独の粘度、Cは溶液中のフッ化ビニリデン共重合体の濃度、すなわち0.4 g/dLである。

[0031] 《フッ化ビニリデン共重合体（A）の製造方法》

環状酸無水物構造を有する構造単位（a2）を主鎖に含む前述した実施態様のフッ化ビニリデン共重合体（A）の製造方法としては、例えばイタコン酸モノメチル等の非環状構造を有する単量体を共重合させることにより構造単位（a3）を導入し、次いで構造単位（a3）を環化させることにより構造単位（a2）を導入する方法が挙げられる。

フッ化ビニリデン共重合体（A）の製造は、後述するように、水系の懸濁重合で行うことが好ましい。水系の懸濁重合を行う場合、構造単位（a2）を導入する方法としては、共重合させる単量体が加水分解を受けにくいという観点から、上記方法が好ましい。

以下では、上記方法によるフッ化ビニリデン共重合体（A）の製造方法について説明する。

[0032] 上記方法によるフッ化ビニリデン共重合体（A）の製造方法は、好ましく

は、フッ化ビニリデンに由来する構造単位（a 1）、及び式（3）で示される構造単位（a 3）と、

を含む主鎖を有する重合体を得る工程と、

上記重合体を加熱し、上記構造単位（a 3）から上記構造単位（a 2）を得る加熱工程

と、

を有する。

すなわち、上記製造方法は、構造単位（a 1）と構造単位（a 3）をポリマーの主鎖として有する重合体を得る工程（以下、単に「重合体を得る工程」とも称する。）と、得られた重合体中の構造単位（a 3）を構造単位（a 2）に環化させる加熱工程（以下、単に「加熱工程」とも称する。）を有する。

[0033] <重合体を得る工程>

重合体を得る工程において、フッ化ビニリデン共重合体（A）の製造方法は特に限定されず、通常は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法で行われる。後処理の容易さ等の点から水系の懸濁重合、乳化重合が好ましく、不純物が少ないという点から水系の懸濁重合がさらに好ましい。

[0034] 水系の懸濁重合法としては特に限定されず、例えば、水系の媒体中、懸濁剤、重合開始剤の存在下で、共重合に使用する全単量体を共重合させる方法等が挙げられる。

[0035] 共重合に使用する全単量体とは、構造単位（a 1）を与えるフッ化ビニリデン、構造単位（a 3）を与える単量体である。

[0036] 構造単位（a 3）のうち、式（3）で示される構造単位を与える単量体としては、例えば、イタコン酸4-メチル（以下、単に「イタコン酸モノメチル」とも称する。）、イタコン酸4-エチル（以下、単に「イタコン酸モノエチル」とも称する。）、イタコン酸4-ブチル（以下、単に「イタコン酸モノブチル」とも称する。）、イタコン酸等が挙げられる。

[0037] 構造単位（a 3）を与える単量体の使用量は特に限定されず、例えば、構

造単位（a 1）を与えるフッ化ビニリデン100質量部に対して、0.01質量部以上1.0質量部以下であることが好ましく、0.02質量部以上0.5質量部以下であることがより好ましい。

[0038] 懸濁剤は特に限定されず、例えば、メチルセルロース、プロポキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等が挙げられる。懸濁剤の使用量は特に限定されず、例えば、共重合に使用する全単量体100質量部に対して、0.005質量部以上1.0質量部以下であることが好ましく、0.01質量部以上0.4質量部以下であることがより好ましい。

[0039] 重合開始剤は特に限定されず、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルペルオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロピルペルオキシジカーボネート、イソブチリルペルオキサイド、ジ（クロロフルオロアシル）ペルオキサイド、ジ（ペルフルオロアシル）パーオキサイド、*t*-ブチルペルオキシピバレート等が挙げられる。重合開始剤の使用量は特に限定されず、例えば、共重合に使用する全単量体100質量部に対して、0.05質量部以上5質量部以下であることが好ましく、0.15質量部以上2質量部以下であることがより好ましい。

[0040] また、共重合に使用する全単量体の仕込量は、単量体の合計：水の質量比で、通常は1：1～1：10であり、1：1～1：5であることが好ましい。懸濁重合を行う際の、重合温度、重合時間等の重合条件は、特に限定されず、例えば、公知の重合条件を採用してもよい。重合温度Tは、重合開始剤の10時間半減期温度T₁₀に応じて適宜選択され、通常はT₁₀ - 25℃ ≤ T ≤ T₁₀ + 25℃の範囲で選択される。例えば、*t*-ブチルペルオキシピバレートおよびジイソプロピルペルオキシジカーボネートのT₁₀はそれぞれ、54.6℃および40.5℃（日油株式会社製品カタログ参照）である。したがって、*t*-ブチルペルオキシピバレートおよびジイソプロピルペルオキシジカーボネートを重合開始剤として用いた重合では、その重合温度

Tはそれぞれ $29.6^{\circ}\text{C} \leq T \leq 79.6^{\circ}\text{C}$ および $15.5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 65.5^{\circ}\text{C}$ の範囲で適宜選択される。重合時間は、特に制限されず、生産性等を考慮すると、1～24時間であることが好ましい。

[0041] <加熱工程>

加熱工程では、加熱方法は特に限定されず、加熱される重合体が粉体の状態でもよいし、重合体を例えば水などの媒体に分散させた状態で加熱してもよいが、重合体の取扱い易さの観点から、重合体は粉体の状態で加熱することが好ましい。加熱温度は、構造単位(a3)から構造単位(a2)への環化率が向上する観点から、 60°C 以上 200°C 以下が好ましく、 100°C 以上 190°C 以下がより好ましく、 120°C 以上 180°C 以下がさらに好ましい。加熱時間は、30分以上12時間以内の範囲で適宜設定することが好ましい。

[0042] 構造単位(a3)から構造単位(a2)への環化率は、フッ化ビニリデン共重合体(A)における上記構造単位(a2)、および上記構造単位(a3)の合計を100.0モル%とした場合に、1.0モル%以上100.0モル%以下であることが好ましく、10.0モル%以上99.0モル%以下であることが好ましく、30.0モル%以上99.0モル%以下であることがより好ましく、50.0モル%以上99.0モル%以下であることがさらに好ましく、70.0モル%以上99.0モル%以下であることがさらに好ましい。

なお、上記環化率は、フッ化ビニリデン共重合体(A)における上記構造単位(a2)、および上記構造単位(a3)の合計を100.0モル%とした場合の、前述した構造単位(a2)の含有量に対応する。

[0043] 上記の構造単位(a3)から構造単位(a2)への環化率は、フッ化ビニリデン共重合体(A)および後述するアルコール処理したフッ化ビニリデン共重合体について、それぞれ後述の方法で構造単位(a3)導入量を求め、下記式(1)により算出できる。

[0044] 環化率(%) = (1 - (フッ化ビニリデン共重合体の構造単位(a3)導

入量) / (アルコール処理したフッ化ビニリデン共重合体の構造単位 (a 3) 導入量)) × 100 (式1)

[0045] 具体的には、フッ化ビニリデン共重合体 (A) について、アルコール (R 3OH) に浸漬し60℃で加熱攪拌したのち、ろ別および真空乾燥により未反応のアルコールを除去する。以下、この処理を行ったフッ化ビニリデン共重合体を、「アルコール処理したフッ化ビニリデン共重合体」と称する。この処理を行うことで、フッ化ビニリデン共重合体 (A) 中に存在する環状酸無水物構造を全て開環することができる。なお加熱攪拌時間は、後述のIR測定により得られたスペクトルにおいて1780 cm⁻¹~1800 cm⁻¹の領域に現れる環化体由来のピーク (以下、「環化ピーク」とも称する) が観測されなければ、任意で良い。

なお、使用するアルコール (R 3OH) 中のR 3は、構造単位 (a 3) 中のR 3で表される基と同じである。すなわち、構造単位 (a 3) 中のR 3で表される基の種類に応じて、使用するアルコールを適宜変更する必要がある。

[0046] アルコール処理したフッ化ビニリデン共重合体およびフッ化ビニリデン共重合体 (A) (即ち、アルコール処理を行っていないフッ化ビニリデン共重合体) について、それぞれ¹H-NMRを測定する。得られたスペクトルから、フッ化ビニリデン (以下、「VDF」とも称する) 以外の構造単位 (a 3) のR 3基に由来するピークの積分強度、フッ化ビニリデンに由来するピークの積分強度をそれぞれ求める。そして、下記式 (2) から、構造単位 (a 3) の導入量 (モル%) を算出する。

[0047] 構造単位 (a 3) の導入量 (モル%) = ((フッ化ビニリデン共重合体の構造単位 (a 3) のR 3基に由来するピークの積分強度から算出した構造単位 (a 3) の物質質量比) / (フッ化ビニリデン共重合体の構造単位 (a 3) のR 3基に由来するピークの積分強度から算出した構造単位 (a 3) の物質質量比 + VDFに由来するピークの積分強度から算出したVDFの物質質量比)) × 100 (式2)

[0048] なお、VDFに由来するピークは、重溶媒としてDMSO-d₆を用いた際に観測されるDMSO由来のピークを2.50ppmとした際に、化学シフトが3.20~2.70ppmおよび2.43~2.10ppmで観測されるピークを使用すれば良い。構造単位(a3)のR3基に由来するピークは、R3がメチル基の場合は3.50~3.65ppmで観測されるピークを使用すれば良く、R3がエチル基の場合は3.90~4.20ppmで観測されるメチレン基のピークを使用すれば良い。

[0049] ≪バインダー≫

バインダーは、前述のフッ化ビニリデン共重合体(A)を含有する。

バインダーは、本発明の効果を損なわない限り、フッ化ビニリデン共重合体(A)以外の成分(以下、「他の成分」ともいう。)を含有してもよい。他の成分としては、公知の添加剤であれば全て使用することができ、例えば、非水溶媒、可塑剤、分散剤等が挙げられる。

[0050] 非水溶媒(S)としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPともいう)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスフォアミド、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェイト、トリメチルホスフェイト、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0051] <バインダーの製法>

バインダーは、フッ化ビニリデン共重合体(A)と、必要に応じて他の成分とを混合することで、調製することができる。

[0052] ≪電極合剤≫

電極合剤とは、正極用電極合剤を意味する。電極合剤は、好ましくは、前述した実施態様のバインダーと、活物質(B)を含有する。

上記活物質(B)を含有する電極合剤において、環状酸無水物構造を有する構造単位(a2)をポリマー主鎖に含む上記フッ化ビニリデン共重合体(

A) を含有するバインダーを含有させることにより、金属箔との接着性に優れた電極を形成することができる。

[0053] 以下、電極合剤に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0054] <バインダー>

バインダーの含有量は特に限定されないが、電池性能と、金属箔との接着性の観点から、後述する活物質 (B) 100質量部に対して、0.2質量部以上15.0質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上10.0質量部以下であることがより好ましい。

[0055] <活物質 (B)>

活物質 (B) とは、正極活物質を意味する。活物質 (B) としては、リチウムを含むリチウム系正極活物質が含まれる。リチウム系正極活物質の例には、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$) 等の一般式 LiMY_2 (Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、およびV等の遷移金属のうち1種または2種以上、Yは、OおよびS等のカルコゲン元素) で表わされる複合金属カルコゲン化合物； LiMn_2O_4 等のスピネル構造をとる複合金属酸化物； LiFePO_4 や LiFeMnPO_4 等のオリビン型リチウム化合物； $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < x + y \leq 1$) 等が含まれる。また、正極活物質は、上記化合物の表面にコーティングを施したものであってもよい。さらに、正極活物質は、市販品であってもよい。

[0056] <他の成分>

電極合剤は、本発明の効果を損なわない限り、前述した実施態様のバインダーと、活物質 (B) 以外の成分 (以下、「他の成分」ともいう。) を含有してもよい。他の成分としては、公知の添加剤であれば全て使用することができ、例えば、導電助剤、非水溶媒、アルミナやマグネシアやシリカ等の絶縁性無機フィラー、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミドやポリアクリロニトリル等の絶縁性有機フィラー、可塑剤、分散剤、難燃剤等が挙げられる。

[0057] 導電助剤 (C) としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチュ

ープ等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0058] 導電助剤 (C) の含有量は特に限定されないが、活物質 (B) 100質量部に対して、0.1質量部以上5.0質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上4.0質量部以下であることがより好ましい。

[0059] 非水溶媒 (S) としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (以下、「NMP」ともいう。)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェイト、トリメチルホスフェイト、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0060] <電極合剤の製法>

電極合剤は、前述した実施態様のバインダーと、活物質 (B) と、必要に応じて他の成分とを混合することで、調製することができる。混合方法は特に限定されず、公知の方法で混合することができる。

[0061] <<電極>>

電極とは、正極電極を意味する。電極は、集電体と、上記集電体の表面に形成された、前述した実施態様の電極合剤を乾燥させてなる電極合剤層とを有する。

上記電極合剤層は、上記電極合剤に含まれる上記バインダー中に、環状酸無水物構造を有する構造単位 (a2) を主鎖に含む上記フッ化ビニリデン共重合体 (A) を含有する。かかるフッ化ビニリデン共重合体 (A) を含むことにより、電極は、金属箔との接着性に優れるという効果を奏する。

[0062] <集電体>

集電体は、電気を取り出すための端子である。集電体の材質としては、特に限定されるものではなく、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス鋼、鋼、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等を用いることができる。また、

他の媒体の表面に上記金属箔あるいは金属網等を施したものであってもよい。また、金属箔あるいは金属網等に、高分子や導電性炭素を始めとする金属以外の物質を用いて、表面処理を施したものであってもよい。

[0063] <電極合剤層>

電極合剤層は、前述した実施態様の電極合剤を含み、上記集電体の少なくとも一方の面に配置される。例えば、前述した実施態様の電極合剤を、上記集電体上に塗布し、乾燥させることにより得られる。

[0064] 塗布方法は、特に限定されず、例えば、ドクターブレード法、リバーロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法、ダイコート法、及びディップコート法等を適用することができる。

[0065] 乾燥温度としては、例えば、80℃以上300℃以下であることが好ましく、90℃以上250℃以下であることがより好ましく、100℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

乾燥時間としては、例えば、10秒以上300分以下であることが好ましく、1分以上200分以下であることがより好ましく、10分以上100分以下であることがさらに好ましい。

乾燥は、異なる温度で複数回行ってよい。乾燥の際には、圧力を印加してもよい。

[0066] <<電池>>

電池は、非水電解質二次電池を意味する。電池は、前述した実施態様の電極を備える。非水電解質二次電池としては、正極以外の部材、例えば、負極、セパレータ等は従来公知のものを用いることができる。

実施例

[0067] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0068] <<バインダーの調製例>>

<実施例1～5及び比較例1>

実施例及び比較例において、フッ化ビニリデン共重合体(A)として、下

記A 1～A 6を下記方法に従い調製した。フッ化ビニリデン共重合体（A）としてのA 1～A 6は、後述する電極合剤及び電極の調製において、バインダーとして用いた。得られたフッ化ビニリデン共重合体（A）について、インヘレント粘度、結晶融解温度、共重合モノマーとして用いたイタコン酸モノメチル（以下、「M I」とも称する。）の導入量及び環化率、並びに、M Iに由来する構造単位が環状無水化した構造単位（a 2）の含有量を下記方法に従い測定した。

[0069] [インヘレント粘度]

まず、フッ化ビニリデン共重合体（A）80mgを20mLのN，N-ジメチルホルムアミドに溶解させて、30℃の恒温槽内でウベローデ粘度計を用いて粘度を測定した。そして、得られた値から、次式に基づいて、フッ化ビニリデン共重合体（A）のインヘレント粘度（ η_i ）を算出した。

$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

上記式において、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒であるN，N-ジメチルホルムアミド単独の粘度、Cは溶液中のフッ化ビニリデン共重合体（A）の濃度、すなわち0.4g/dLである。

[0070] [結晶融解温度]

フッ化ビニリデン共重合体（A）の結晶融解温度は示差走査熱量計（DSC）による熱量測定によって特定した。具体的には、フッ化ビニリデン共重合体（A）を、30℃から230℃まで、10℃/分で昇温（1回目の昇温）し、230℃から30℃まで10℃/分で降温（1回目の冷却）し、さらに30℃から230℃まで、10℃/分で昇温（2回目の昇温）して、DSCにより融解ピークを特定した。そして、2回目の昇温で観察される最大融解ピーク温度を、フッ化ビニリデン共重合体の結晶融解温度とした。

[0071] [M I（構造単位（a 3）の導入量]

フッ化ビニリデン共重合体（A）のM I（構造単位（a 3））導入量は¹H-NMRによって特定した。具体的には、核磁気共鳴装置（NMR、J E O L社製、JNM-ECZ600R/S1、周波数600MHz）を用いて、

DMSO-d₆に溶解したフッ化ビニリデン共重合体（A）の¹H-NMRを測定した。

得られたスペクトルから、フッ化ビニリデン（以下、「VDF」とも称する）以外のM₁に由来するピークの積分強度、フッ化ビニリデンに由来するピークの積分強度をそれぞれ求めた。そして、M₁に由来するピークの積分強度から算出したM₁の物質質量比とVDFに由来するピークの積分強度から算出したVDFの物質質量比の和に対する、M₁に由来するピークの積分強度から算出したM₁の物質質量比の比から、M₁の導入量（モル%）を算出した。

[0072] [M₁（構造単位（a₃）の環化率]

当実施形態における環化率とは、フッ化ビニリデン共重合体（A）に含まれる、M₁に由来する構造単位と、M₁に由来する構造単位が環状無水化した構造単位の総量に対する、M₁に由来する構造単位が環状無水化した構造単位の含有量（モル%）を指す。フッ化ビニリデン共重合体（A）におけるM₁の環化率は、フッ化ビニリデン共重合体（A）および後述するメタノール処理したフッ化ビニリデン共重合体について、それぞれ前述の方法でM₁の導入量を求め、下記式（3）により環化率を算出した。具体的には以下の手順で算出した。

後述の実施例および比較例に示すフッ化ビニリデン共重合体（A）について、メタノールに浸漬し60℃で加熱攪拌したのち、ろ別および真空乾燥により未反応のメタノールを除去した。以下、この処理を行ったフッ化ビニリデン共重合体を「メタノール処理したフッ化ビニリデン共重合体」と称する。この処理を行うことで、フッ化ビニリデン共重合体（A）中に存在する環状酸無水物構造を全て開環することができる。なお加熱攪拌時間は、後述のIR測定により得られたスペクトルにおいて1780 cm⁻¹~1800 cm⁻¹の領域に現れる環化体由来のピーク（以下、「環化ピーク」とも称する）が観測されなければ、任意で良い。

メタノール処理したフッ化ビニリデン共重合体およびフッ化ビニリデン共

重合体（A）（即ち、メタノール処理を行っていないフッ化ビニリデン共重合体）について、それぞれ前述の方法でM I 導入量を求め、下記式（3）に従って環化率を算出した。

[0073] 環化率（%）＝（1－（実施例または比較例に示すフッ化ビニリデン共重合体のM I 導入量）／（メタノール処理したフッ化ビニリデン共重合体のM I 導入量））×100 （式3）

[0074] [M I（構造単位（a 3））に由来する構造単位が環状無水化した構造単位（a 2）の含有量]

前述したM I の導入量と環化率から、M I に由来する構造単位が環状無水化した構造単位（a 2）の含有量を算出した。

[0075]（実施例1：フッ化ビニリデン共重合体A 1の調製）

内容量10リットルのオートクレーブに分散媒としてイオン交換水6505g、セルロース系懸濁剤（メトロースSM-100、信越化学工業社製）2.17g、イタコン酸モノメチル1.08g、重合開始剤（50wt%ターブチルパーオキシピバレート-HFE-347pc-f溶液）14.09g、及びフッ化ビニリデン2168gを仕込み、攪拌しながら55℃まで2時間かけて昇温した。温度を55℃で維持しながら、昇温開始3時間後から、濃度5質量%のイタコン酸モノメチル（以下、「M I」とも称する）水溶液を12時間かけて溶質換算で20.60g添加した。重合は、系内の圧力が1.5MPaまで低下した時点で停止し、昇温開始から合計21時間行った。

重合終了後、フッ化ビニリデン共重合体を含むスラリーを水洗、脱水したのち、真空乾燥させた。これにより、フッ化ビニリデン共重合体の粉末を得た。

得られたフッ化ビニリデン共重合体の収率は88%、インヘレント粘度 η_i は2.6dL/g、M I の導入量は0.36mol%だった。

得られたフッ化ビニリデン共重合体を窒素気流下、80℃で10時間の熱処理を行い、環状酸無水物構造を有する構造単位（a 2）を主鎖に有するフ

ッ化ビニリデン共重合体 A 1 を得た。このフッ化ビニリデン共重合体 A 1 の環化率は 1.6% だった。

[0076] (実施例 2 : フッ化ビニリデン共重合体 A 2 の調製)

実施例 1 において、窒素気流下、80℃で10時間の熱処理の代わりに、窒素気流下、100℃で4時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でフッ化ビニリデン共重合体 A 2 を得た。

このフッ化ビニリデン共重合体 A 2 の環化率は 11.4% だった。

[0077] (実施例 3 : フッ化ビニリデン共重合体 A 3 の調製)

実施例 1 において、窒素気流下、80℃で10時間の熱処理の代わりに、窒素気流下、130℃で1時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でフッ化ビニリデン共重合体 A 3 を得た。

このフッ化ビニリデン共重合体 A 3 の環化率は 32.2% だった。

[0078] (実施例 4 : フッ化ビニリデン共重合体 A 4 の調製)

実施例 1 において、窒素気流下、80℃で10時間の熱処理の代わりに、窒素気流下、130℃で4時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でフッ化ビニリデン共重合体 A 4 を得た。

このフッ化ビニリデン共重合体 A 4 の環化率は 65.3% だった。

[0079] (実施例 5 : フッ化ビニリデン共重合体 A 5 の調製)

実施例 1 において、窒素気流下、80℃で10時間の熱処理の代わりに、窒素気流下、140℃で6.5時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でフッ化ビニリデン共重合体 A 5 を得た。

このフッ化ビニリデン共重合体 A 5 の環化率は 82.7% だった。

[0080] (比較例 1 : フッ化ビニリデン共重合体 A 6 の調製)

実施例 1 において、熱処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でフッ化ビニリデン重合体 A 6 を得た。

[0081] <<電極合剤の調製例>>

<実施例 1 A ~ 5 A 及び比較例 1 A >

電極合剤の調製において、活物質 (B) として、下記 B 1 を用いた。

B 1 : ニッケルコバルトマンガン三元リチウム系複合金属酸化物 (Ni 含有率 83%、Co 含有率 8%、Mn 含有率 8%、比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $D_{50} 12.1 \mu\text{m}$)

[0082] 電極合剤の調製において、導電助剤 (C) として、下記 C 1 を用いた。

C 1 : カーボンブラック (Timcal 社製、Super-P)

[0083] 電極合剤の調製において、非水溶媒 (S) として、下記 S 1 を用いた。

S 1 : N-メチル-2-ピロリドン (NMP)

[0084] 活物質 (B) 100 質量部と導電助剤 (C) 1 質量部をポリエチレン製カップに加え、ミキサー (シンキー社製、AR-310) を用いて、800 rpm で 1 分間混練し、一次混練物を得た。

上記一次混練物に、上記で得られた実施例 1~5 及び比較例 1 の各バインダー 1 質量部と、電極合剤の総質量に対して固形分の濃度が 80 質量%となる量の非水溶媒 (S) とを含むバインダー溶液を加え、上記ミキサーを用いて、2000 rpm で 1 分間混練し、ペースト状とした。混練により発熱した電極合剤の温度が室温になるまで自然放冷し、さらに 2000 rpm で 1 分間混練した。この操作を 5 回行うことで、実施例 1A~5A 及び比較例 1A のスラリー状の正極合剤を得た。

[0085] <<電極の調製例>>

<実施例 1B~5B 及び比較例 1B>

得られた実施例 1A~5A 及び比較例 1A の各電極合剤を用いて実施例 1B~5B 及び比較例 1B の各正極電極を作製し、該電極の剥離強度を測定した。

具体的には、上記各電極合剤を、バーコーターを用いて、厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗工し、次いで、これを、恒温槽を用いて、窒素雰囲気下、 110°C で 30 分間乾燥させることで、乾燥合剤目付量が $300 \text{ g}/\text{m}^2$ である実施例 1B~5B 及び比較例 1B の片面塗工電極を得た。

[0086] [剥離強度]

得られた各片面塗工電極を長さ 50 mm、幅 20 mm となるように切り出

し、アルミニウム箔と合剤層との剥離強度を評価した。具体的には、形成した合剤層の上面と、プラスチックの厚板（アクリル樹脂製、厚さ5 mm）とを貼り合わせ、JIS K6854に準じて引張試験機（オリエンテック社製 UNIVERSAL TESTING INSTRUMENT MODEL: STA-1150）を使用し、ヘッド速度10 mm/分で90°剥離試験を行った。

[0087] 実施例1～5及び比較例1における重合後の熱処理条件、得られたフッ化ビニリデン共重合体A1～A6について、インヘレント粘度、結晶融解温度、IR測定をもとにした環化ピークの有無、MIの環化率、MIに由来する構造単位が環状無水化した構造単位（a2）の含有量、及び実施例1B～5B及び比較例1Bで得られた各電極の剥離強度を表1に示す。なお、表1では、上記構造単位（a2）の含有量を、「全構造単位中の環状酸無水物構造を有する構造単位（a2）の含有量」と表記した。

また、フッ化ビニリデン共重合体A1～A6について得られたFT-IRスペクトルおよび¹⁹F-NMRスペクトルをそれぞれ図1および図2に示す。

[0088] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
重合後の熱処理条件(温度、時間)	80°C10h	100°C4h	130°C1h	130°C4h	140°C6.5h	—
インヘレント粘度 (dL/g)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
結晶融解温度 (Tm) (°C)	168.7	166	166.3	167.3	167.7	168
環化ピークの有無 (IR)	有り	有り	有り	有り	有り	無し
環化率 (モル%)	1.6	11.4	32.2	65.3	82.7	0
全構造単位中の環状酸無水物構造を有する構造単位 (a2) の含有量 (モル%)	0.0059	0.042	0.12	0.24	0.3	0
剥離強度 (gf/mm)	2.41	2.6	2.98	3.57	3.94	2.18

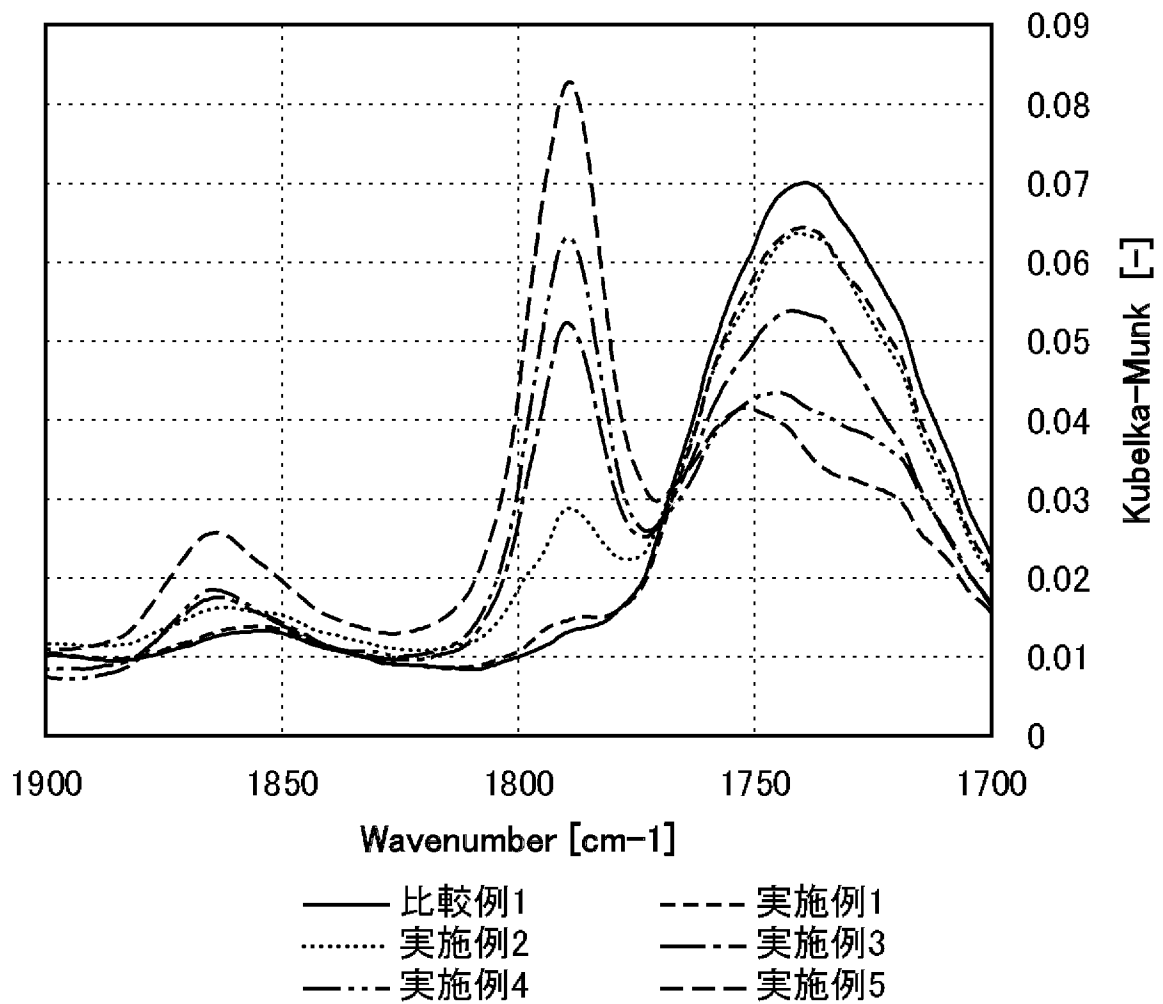
[0089] 表1から、構造単位（a2）を含まない比較例1のフッ化ビニリデン共重合体（A）を含有するバインダーを用いて電極を形成した場合、剥離強度が2.18 gf/mmにとどまった。一方、フッ化ビニリデン共重合体（A）

中に構造単位（a 2）を導入した実施例 1～5 のフッ化ビニリデン共重合体（A）を含有するバインダーを用いた場合、剥離強度が増大し、また、構造単位（a 2）の含有量が多いほど、剥離強度も増大することが分かる。

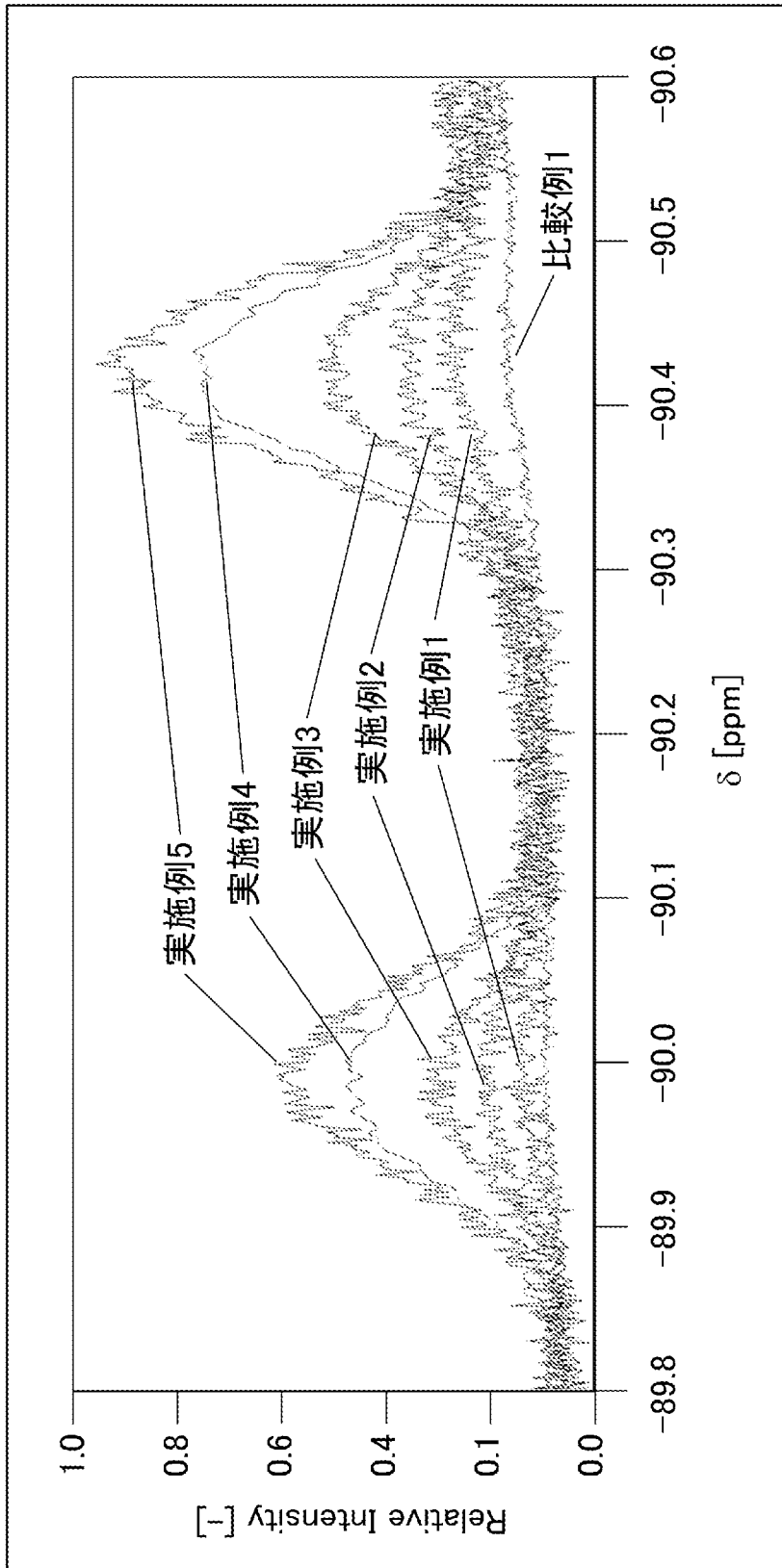
請求の範囲

- [請求項1] フッ化ビニリデンに由来する構造単位（a1）を含む共重合体であつて、
前記共重合体の粉体を測定して得られたFT-IRスペクトルにおいて、 $1780\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲、および $1850\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、それぞれ吸収ピークがあり、
前記共重合体の粉体を測定して得られた $^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルにおいて、 $-91.0\sim -89.0\text{ ppm}$ の範囲に少なくとも2つのピークを有する、共重合体。
- [請求項2] 請求項1に記載の共重合体を含有するバインダー。
- [請求項3] 請求項2に記載のバインダーと、活物質とを含有する電極合剤。
- [請求項4] 集電体と、前記集電体の少なくとも一方の面に配置された、請求項3に記載の電極合剤を含む電極合剤層と、を有する電極。
- [請求項5] 請求項4に記載の電極を備える電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/48</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/22</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: C08F8/48; H01M4/62 Z; C08F214/22		
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) C08F8/48; C08F214/22; H01M4/62		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 02-000604 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 January 1990 (1990-01-05) claim 1, page 3, upper right column, line 4 to page 4, upper right column, line 3, preparation examples 1-3	1-2
A		3-5
X	WO 2004/092257 A1 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 28 October 2004 (2004-10-28) claims 1, 7, page 14, example 10	1-2
A		3-5
X	WO 2010/035587 A1 (KUREHA CORPORATION) 01 April 2010 (2010-04-01) claims 1, 5-6, 9-11, paragraphs [0045]-[0046], [0094]-[0098]	1-5
A	US 2001/0012880 A1 (WHELAND, Robert C. et al.) 09 August 2001 (2001-08-09) paragraphs [0027], [0037]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 15 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/003006

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	02-000604	A	05 January 1990	(Family: none)	
WO	2004/092257	A1	28 October 2004	US 2006/0148912	A1
				claims 1, 7, page 7, example 10	
				EP 1621573	A1
				CA 2522227	A1
				KR 10-2006-0003347	A
				CN 1774468	A
WO	2010/035587	A1	01 April 2010	US 2011/0177390	A1
				claims 1, 5-6, 9-11, paragraphs [0049]-[0050], [0100]-[0106]	
				KR 10-2011-0063680	A
				CN 102165633	A
US	2001/0012880	A1	09 August 2001	EP 911347	A2
				CN 1223271	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/48(2006.01)i; C08F 214/22(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: C08F8/48; H01M4/62 Z; C08F214/22		
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）） C08F8/48; C08F214/22; H01M4/62		
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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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	JP 02-000604 A (ダイキン工業株式会社) 05.01.1990 (1990 - 01 - 05) 請求項1, 第3頁右上欄第4行-第4頁右上欄第3行調製例1-3	1-2 3-5
X A	WO 2004/092257 A1 (呉羽化学工業株式会社) 28.10.2004 (2004 - 10 - 28) 請求項1, 7, 第14頁実施例10	1-2 3-5
X A	WO 2010/035587 A1 (株式会社クレハ) 01.04.2010 (2010 - 04 - 01) 請求項1, 5-6, 9-11, [0045]-[0046], [0094]-[0098]	1-5
A	US 2001/0012880 A1 (WHELAND, Robert C. et al.) 09.08.2001 (2001 - 08 - 09) [0027], [0037]	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 15. 04. 2024	国際調査報告の発送日 23. 04. 2024	
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） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2024/003006

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 02-000604 A	05.01.1990	(ファミリーなし)	
WO 2004/092257 A1	28.10.2004	US 2006/0148912 A1 請求項1,7,第7頁実施例10 EP 1621573 A1 CA 2522227 A1 KR 10-2006-0003347 A CN 1774468 A	
WO 2010/035587 A1	01.04.2010	US 2011/0177390 A1 請求項1,5-6,9-11,[0049]- [0050],[0100]-[0106] KR 10-2011-0063680 A CN 102165633 A	
US 2001/0012880 A1	09.08.2001	EP 911347 A2 CN 1223271 A	