

(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10月29日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/163302 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062049
- (22) 国際出願日: 2015年4月21日(21.04.2015)
- (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 2014-087747 2014年4月21日(21.04.2014) JP
- (71) 出願人: 和光純薬工業株式会社(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5408605 大阪府大阪市中央区道修町三丁目1番2号 Osaka (JP). 学校法人東京理科大学(TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 駒場 慎一(KOMABA Shinichi); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 山際 清史(YAMAGIWA Kiyofumi); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 青木 翔子(AOKI Shoko); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 岡本 訓明(OKAMOTO Kuniaki); 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (JP). 清洲 高広(KIYOSU Takahiro); 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (JP). 森

康嘉(MORI Yasuyoshi); 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (JP). 松浦 隆敏(MATSUURA takatoshi); 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (JP). 佐藤 道彦(SATO Michihiko); 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (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))

(54) Title: BINDER FOR LITHIUM CELL

(54) 発明の名称: リチウム電池用結着剤

(57) Abstract: This invention addresses the problem of providing an electrode with which excellent charge/discharge capacity can be obtained even when an active material containing silicon is used. The present invention pertains to: a binder for a lithium cell comprising a polymer that has, as constituent elements, an acrylic acid-derived monomer unit and one or two monomer units derived from compounds represented by general formulae (I), (II), or (III), the binder being crosslinked by a crosslinking agent selected from compounds indicated in general formulae [1]-[13] and the monomer indicated in general formula [14]; a composition for producing an electrode of a lithium cell, the composition containing 1) a silicon-containing active material, 2) an electroconductive aid, and 3) the binder for a cell; and an electrode for a lithium cell having 1) a silicon-containing active material, 2) a conductive aid, 3) the binder for a cell, and 4) a collector.

(57) 要約: シリコンを含む活物質を用いた場合であっても優れた充放電容量が得られる電極の提供を課題とする。本発明は、「アクリル酸由来のモノマー単位と、一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で示される化合物由来のモノマー単位1~2種とを構成成分とし、下記一般式[1]~[13]記載の化合物及び下記一般式[14]記載のポリマーから選ばれる架橋剤により架橋されたポリマーからなるリチウム電池用結着剤」、「1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、及び3)上記電池用結着剤を含んでなるリチウム電池の電極作製用組成物」、「1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、3)上記電池用結着剤、及び4)集電体を有するリチウム電池用の電極」に関する。



WO 2015/163302 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム電池用結着剤

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム電池において用いられる、結着剤、電極作製用組成物および電極に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、二次電池として携帯電話等種々のポータブルデバイスの電源として利用されていたが、近年、自動車用途等を想定した大型電池の研究開発が活発になっている。そのため、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度をさらに増大させることが必要不可欠となってきた。そこで、活物質として炭素系材料の代わりに、高容量のシリコン材料を用いることが注目されている。シリコンが高容量となる理由としては、シリコンが室温で電気化学的にリチウムと合金反応を起こすことができるため、炭素を用いた場合に比べて高い電気容量をもたらすことに起因すると考えられている。

しかしながら、シリコンは、活物質として用いた場合、充放電の際に大きな体積変化（3倍以上に肥大化）を起こすことが知られている。そして、この体積変化により充放電時に電極構造の破壊が起き、電極の破壊につながる。結果として、充放電容量が低下する等の問題を有していた。

[0003] 一方、電池の高容量化や安定性能の向上を目的として結着剤を用いる種々の試みがなされている（特許文献1、2）。しかしながら、これらの対象活物質は主に炭素材料であり、シリコンを用いた場合の上記問題の解消を目的としたものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-80971

特許文献2：特許4851092号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

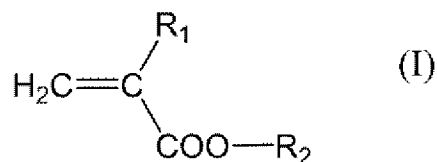
[0005] 本発明は、上記の如き問題を解決する優れた結着剤、それを用いた電極の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、活物質としてシリコンを用いた場合の上記問題を解決するために、ポリマー結着剤を用いる方法について種々検討してきた。その結果、架橋したコポリマーを結着剤として用いることにより、シリコンを含む活物質を用いた場合であっても、優れた充放電容量が得られることを見出し、本発明を完成させた。

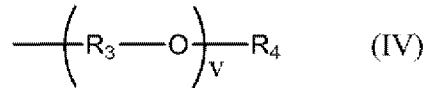
[0007] 即ち、本発明は、「アクリル酸由来のモノマー単位と、下記一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で示される化合物由来のモノマー単位 1～2 種とを構成成分とし、下記一般式 [1]～[13] 記載の化合物及び下記一般式 [14] 記載のポリマーから選ばれる架橋剤により架橋されたポリマーからなるリチウム電池用結着剤」、「1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、及び3)上記電池用結着剤を含んでなるリチウム電池の電極作製用組成物」、「1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、3)上記電池用結着剤、及び4)集電体を有するリチウム電池用の電極」に関する。

[0008]

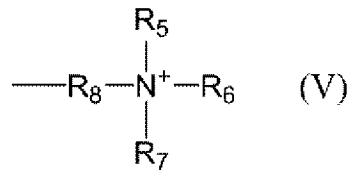


[式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し（但し、 R_2 が水素原子の場合、 R_1 はメチル基を表す）、 R_2 は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基；フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数 1～20 のアルキル基；炭素数 6～10 のアリアル基、炭素数 7～13 のアリアルアルキル基；炭素数 2～9 のアルコキシアルキル基；炭素数 3～9 のアルコキシアルコキシアルキル基；炭素数 7～13 のアリアルオキシアルキル基；炭素

数5～7のモルホリノアルキル基；炭素数3～9のトリアルキルシリル基；酸素を有する又は酸素を有さない炭素数6～10の脂環式炭化水素基；炭素数3～9のジアルキルアミノアルキル基；炭素数9～15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基；下記一般式(IV)で示される基

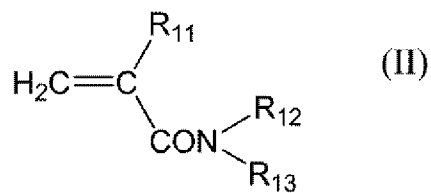


(式中、R₃は、ヒドロキシル基を置換基として有する又は無置換の炭素数1～6のアルキレン基を表し、R₄は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表し、vは2～20の整数を表す。)；或いは、下記一般式(V)で示される基

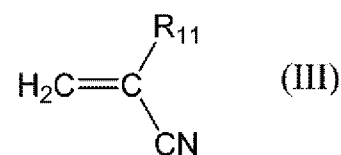


(式中、R₅～R₇は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を表し、R₈は炭素数1～3のアルキレン基を表す。)を表す。]；

[0009]

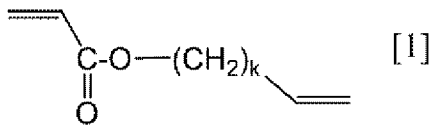


(式中、R₁₁は水素原子又はメチル基を表し、R₁₂は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R₁₃は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～9のジアルキルアミノアルキル基、又は炭素数1～6のヒドロキシアルキル基を表す。)；



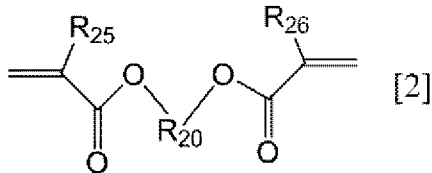
(式中、R₁₁は上記と同じ)；

[0010]

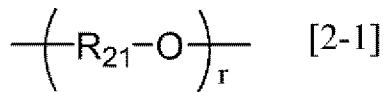


(式中、kは1～6の整数を表す。)、

[0011]

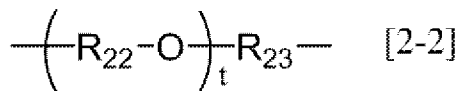


[式中、R₂₅及びR₂₆は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R₂₀は、炭素数1～20のアルキレン基、下記一般式[2-1]で示される基



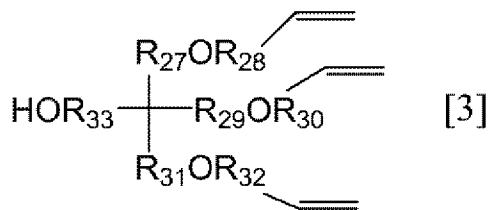
(式中、R₂₁は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、rは1～6の整数を表す。)

又は下記一般式[2-2]で示される基



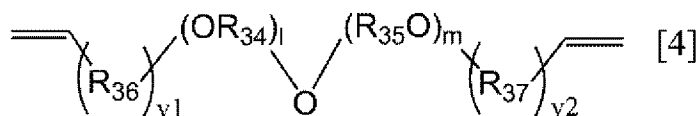
(式中、R₂₂及びR₂₃は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表し、tは1～12の整数を表す。)を表す。]

[0012]



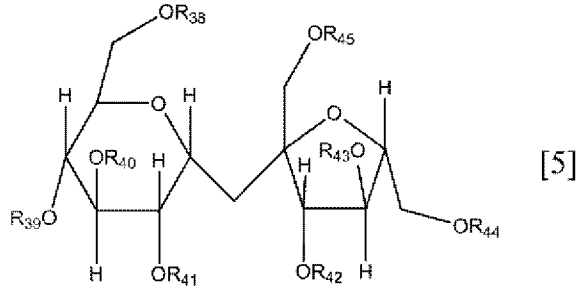
(式中、R₂₇～R₃₃は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を表す。)、

[0013]



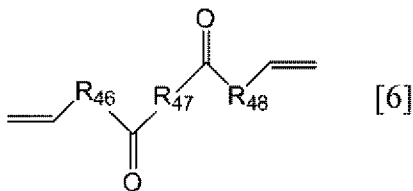
(式中、 $R_{34} \sim R_{37}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 l は1～6の整数を表し、 m は0～6の整数を表し、 $v1$ 及び $v2$ はそれぞれ独立して0又は1の整数を表す。)、

[0014]



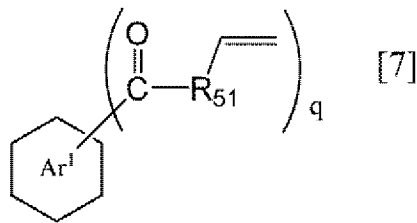
(式中、 $R_{38} \sim R_{45}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ビニル基又はビニルケトン基を表すが、これらの少なくとも2つ以上はビニル基又はビニルケトン基である。)

[0015]



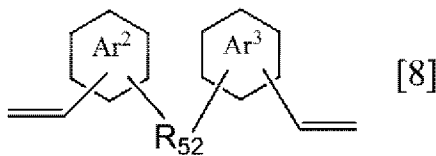
(式中、 $R_{46} \sim R_{48}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、

[0016]



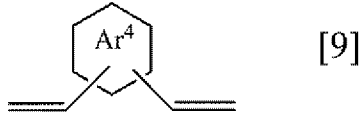
(式中、環 Ar^1 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R_{51} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 q は2～4の整数を表す。)、

[0017]



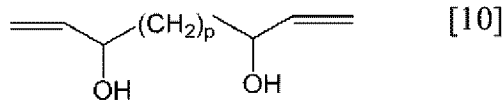
(式中、環 Ar^2 及び環 Ar^3 は、それぞれ独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R_{52} は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、

[0018]



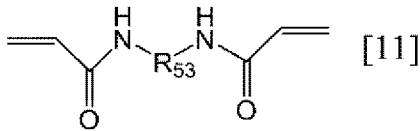
(式中、環 Ar^4 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。)、

[0019]



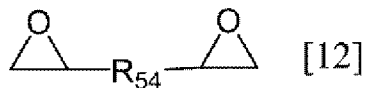
(式中、 p は0～6の整数を表す。)、

[0020]

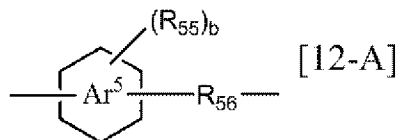


(式中、 R_{53} は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、

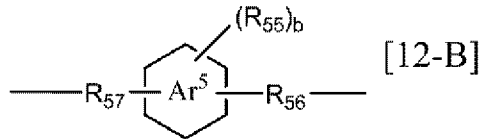
[0021]



[式中、 R_{54} は、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキレン基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～10のアリーレン基、下記一般式 [12-A] で示される基

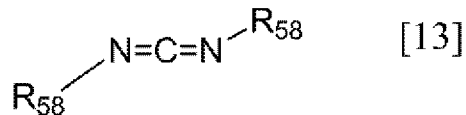


(式中、 R_{55} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{56} は、炭素数1～6のアルキレン基、環 Ar^5 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 b は、0～4の整数を表す。)、或いは、下記一般式 [12-B] で示される基

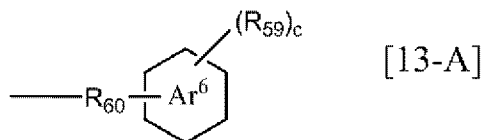


(式中、R₅₇は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、R₅₅、R₅₆、環Ar⁵、bは、上記と同じ。)を表す。]

[0022]

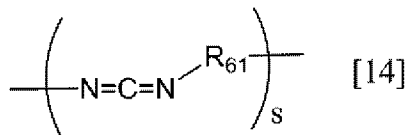


[式中、R₅₈は、それぞれ独立して、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～10のアリール基、或いは、下記一般式[13-A]で示される基

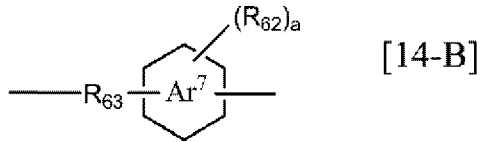
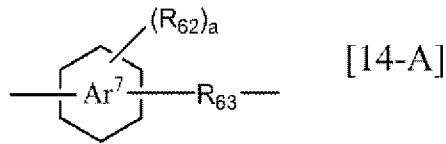


(式中、R₅₉は、炭素数1～6のアルキル基を表し、R₆₀は、炭素数1～6のアルキレン基、環Ar⁶は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、cは、0～5の整数を表す]

[0023]

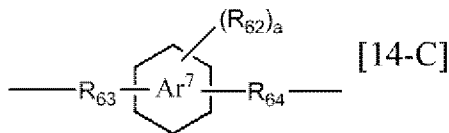


[式中、R₆₁は、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキレン基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～10のアリーレン基、下記一般式[14-A]又は[14-B]で示される基



(式中、 R_{62} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{63} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、環 Ar^7 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 a は、0～4の整数を表す)、

或いは、下記一般式 [14-C] で示される基



(式中、 R_{64} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{62} 、 R_{63} 、環 Ar^7 、 a は、上記と同じ。)を表し、 s は10～10000の整数を表す。]

発明の効果

[0024] 本発明の結着剤を用いてリチウム電極を製造することにより、シリコンを含む活物質を用いた場合であっても高い充放電容量、特に放電容量の高い電極の提供を可能とする。また、該電極は、初期サイクルにおいて高いクーロン効率を示すと共に、充放電を繰り返した場合であっても高い容量維持率を示すため、長期にわたり高容量を保持し得る電池の提供を可能とする。

発明を実施するための形態

[0025] [一般式 (I) で示される化合物]

一般式(I)の R_2 における炭素数1～20のアルキル基は、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましく、直鎖状でも分枝状でも環状でもよく、直鎖状が好ましい。具体的には、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロテトラデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられ、中でも、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基等が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基がより好ましく、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が更に好ましく、*n*-ヘキシル基が特に好ましい。

[0026] 一般式(I)の R_2 におけるフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基としては、末端部分がフッ素化されたものが好ましく、炭素数1~10が好ましく、直鎖状が好ましい。具体的には、例えば、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、フルオロオクチル基、パーフルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、フルオロドデシル基、フルオロテトラデシル基、フルオロペンタデシル基、フルオロヘキサデシル基、フルオロヘプタデシル基、フルオロオクタデシル基、フルオロノナデシル基、フルオロイコシル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、(パーフルオロヘキシル)メチル基、(パーフルオ

ロヘキシル) エチル基、(パーフルオロヘキシル) プロピル基、(パーフルオロブチル) メチル基、(パーフルオロブチル) エチル基、(パーフルオロブチル) プロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基等が挙げられ、中でも、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、(パーフルオロヘキシル) メチル基、(パーフルオロヘキシル) エチル基、(パーフルオロヘキシル) プロピル基、(パーフルオロブチル) メチル基、(パーフルオロブチル) エチル基、(パーフルオロブチル) プロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基等が好ましく、(パーフルオロヘキシル) メチル基、(パーフルオロヘキシル) エチル基、(パーフルオロブチル) メチル基、(パーフルオロブチル) エチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基がより好ましく、(パーフルオロヘキシル) エチル基が特に好ましい。

[0027] 一般式(I)の R_2 におけるヒドロキシル基で置換された炭素数1~20のアルキル基としては、末端部分がヒドロキシル基で置換されたものが好ましく、1~2個の水素がヒドロキシル基で置換されたものが好ましく、1個の水素がヒドロキシル基で置換されたものがより好ましい。炭素数1~6が好ましく、直鎖状が好ましい。例えば、ヒドロキシエチル基、ジヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ジヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ジヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシヘプチル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシノニル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシドデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシペンタデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基、ヒドロキシヘプタデシル基、ヒドロキシオクタデシル基、ヒドロキシノナデシル基、ヒドロキシイコシル基等が挙げられ、中でも、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ジヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル

基、ジヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ジヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ジヒドロキシヘキシル基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等がより好ましく、ヒドロキシエチル基が特に好ましい。

[0028] 一般式(I)の R_2 におけるシアノ基で置換された炭素数1~20のアルキル基としては、末端部分がシアノ基で置換されたものが好ましく、1~2個の水素がシアノ基で置換されたものが好ましい、1個の水素がシアノ基で置換されたものがより好ましい。炭素数1~6が好ましく、直鎖状が好ましい。具体的には、例えば、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノペンチル基、シアノヘキシル基、シアノヘプチル基、シアノオクチル基、シアノニル基、シアノデシル基、シアノドデシル基、シアノテトラデシル基、シアノペンタデシル基、シアノヘキサデシル基、シアノヘプタデシル基、シアノオクタデシル基、シアノノナデシル基、シアノイコシル基等が挙げられ、中でも、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノペンチル基、シアノヘキシル基が好ましく、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基がより好ましく、シアノエチル基が特に好ましい。

[0029] 一般式(I)の R_2 における炭素数6~10のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0030] 一般式(I)の R_2 における炭素数7~13のアリールアルキル基としては、炭素数7~9が好ましく、具体的には例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基等が挙げられ、ベンジル基が好ましい。

[0031] 一般式(I)の R_2 における炭素数2~9のアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基、メトキシオクチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシペンチル基、エトキシヘキシル基、エト

キシヘプチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基、プロポキシペンチル基、プロポキシヘキシル基等が挙げられる。

[0032] 一般式(I)の R_2 における炭素数3~9のアルコキシアルコキシアシル基としては、メトキシメトキシメチル基、メトキシメトキシエチル基、メトキシメトキシプロピル基、エトキシメトキシメチル基、エトキシメトキシエチル基、エトキシメトキシプロピル基、プロポキシメトキシメチル基、プロポキシメトキシエチル基、プロポキシメトキシプロピル基、エトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシプロピル基、エトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシプロピル基、プロポキシエトキシメチル基、プロポキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシプロピル基等が挙げられる。

[0033] 一般式(I)の R_2 における炭素数7~13のアリーロキシアルキル基としては、炭素数7~9が好ましく、具体的には例えばフェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基、ナフチルオキシメチル基、ナフチルオキシエチル基、ナフチルオキシプロピル基等が挙げられ、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基等が好ましく、フェノキシエチル基がより好ましい。

[0034] 一般式(I)の R_2 における炭素数5~7のモルホリノアルキル基としては、例えばモルホリノメチル基、モルホリノエチル基、モルホリノプロピル基等が挙げられる。

[0035] 一般式(I)の R_2 における炭素数3~9のトリアルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリルエチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジエチルメチルシリル基等が挙げられる。

[0036] 一般式(I)の R_2 における、酸素原子を有する炭素数6~10の脂環式炭化水素基としては、ジシクロペンテニルオキシエチル基等が挙げられる。

[0037] 一般式(I)の R_2 における、酸素原子を有さない炭素数6~10の脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニ

ル基等が挙げられる。

[0038] 一般式(I)の R_2 における炭素数3~9のジアルキルアミノアルキル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ジプロピルアミノメチル基、ジプロピルアミノエチル基、ジプロピルアミノプロピル基等が挙げられる。

[0039] 一般式(I)の R_2 におけるヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基のアルキル基としては、通常炭素数1~6、好ましくは炭素数1~3であり、直鎖状のものが好ましい。炭素数9~15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基としては、例えば2-ヘキサヒドロフタルイミドメチル基、2-ヘキサヒドロフタルイミドエチル基、2-ヘキサヒドロフタルイミドプロピル基、2-ヘキサヒドロフタルイミドブチル基、2-ヘキサヒドロフタルイミドペンチル基、2-ヘキサヒドロフタルイミドヘキシル基等が挙げられる。

[0040] 一般式(IV)の R_3 におけるヒドロキシル基を置換基として有する炭素数1~6のアルキレン基としては、炭素数1~3が好ましく、具体的にはヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基、ヒドロキシ-n-プロピレン基、ヒドロキシ-n-ブチレン基、ヒドロキシ-n-ペンチン基、ヒドロキシ-n-ヘキシレン基等が挙げられ、ヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基、ヒドロキシ-n-プロピレン基が好ましく、ヒドロキシ-n-プロピレン基がより好ましい。

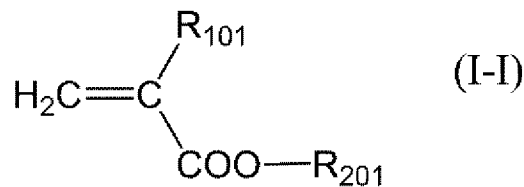
[0041] 一般式(IV)の R_3 における無置換の炭素数1~6のアルキレン基としては、炭素数1~3が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチン基、n-ヘキシレン基等が挙げられ、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

[0042] 一般式(IV)の R_3 は上記具体例の中でも、無置換の炭素数1~6のアルキレン基が好ましく、無置換の炭素数1~3のアルキレン基が好ましく、エチレン基が特に好ましい。

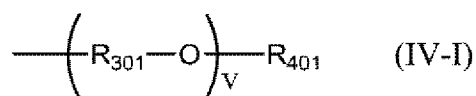
- [0043] 一般式(IV)の R_4 における炭素数1~6のアルキル基としては、炭素数1~3が好ましく、直鎖状でも分枝状でも環状でもよく、直鎖状が好ましい。具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられ、中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
- [0044] 一般式(IV)の R_4 としては、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、フェニル基等が好ましく、水素原子、メチル基等がより好ましい。
- [0045] 一般式(IV)における v は、好ましくは2~10、より好ましくは4~10である。また、 v 個の $-(R_3-O)-$ 基は、それぞれ同じでも異なってもよい。
- [0046] 一般式(IV)で示される基の具体例としては、ポリエチレングリコール基、メチルポリエチレングリコール基、エチルポリエチレングリコール基、プロピルポリエチレングリコール基等が挙げられ、中でもポリエチレングリコール基、メチルポリエチレングリコール基等が好ましい。
- [0047] 一般式(V)における $R_5 \sim R_7$ における炭素数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。
- [0048] 一般式(V)における R_8 における炭素数1~3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。
- [0049] 一般式(V)で示される基の具体例としては、トリメチルアンモニウムメチル基、トリメチルアンモニウムエチル基、トリエチルアンモニウムメチル基、トリエチルアンモニウムエチル基等が挙げられる。
- [0050] 一般式(I)の R_2 は、上記の中でも、炭素数1~20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~13のアリールオキシアルキル基、一般式(IV)で示される基、又は水素原子が好ましく、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~13のアリールオキシ

アルキル基、一般式(IV)で示される基、又は水素原子がより好ましく、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、又は水素原子が更に好ましく、ヒドロキシル基で置換された炭素数1～20のアルキル基又は水素原子が特に好ましい。

[0051] 上記一般式(I)の好ましい具体例としては、下記一般式(I-I)で示される化合物が挙げられる。



[式中、 R_{101} は、水素原子又はメチル基を表し(但し、 R_{201} が水素原子の場合、 R_{101} はメチル基を表す)、 R_{201} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリーラルキル基、炭素数7～13のアリーロキシアルキル基、炭素数9～15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基、又は、下記一般式(IV-I)で示される基を表す



(式中、 R_{301} は、ヒドロキシル基を置換基として有する又は無置換の炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R_{401} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。 v は上記と同じ。)]

[0052] 上記一般式(I-I)の R_{201} における、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリーラルキル基、炭素数7～13のアリーロキシアルキル基、及び炭素数9～15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基については、上記一般式(I)の R_2 における炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリーラルキル基、炭素数7～13の

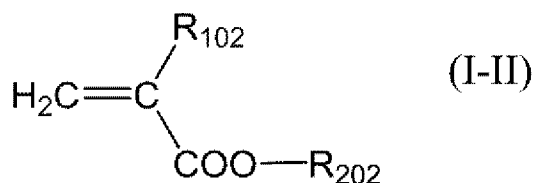
アリールオキシアルキル基、及び炭素数9～15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基の項で記載されたものと同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

[0053] 一般式 (I-I) の R_{201} としては、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリールオキシアルキル基、一般式 (IV-I) で示される基、又は水素原子が好ましく、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、又は水素原子がより好ましく、ヒドロキシル基で置換された炭素数1～20のアルキル基又は水素原子が特に好ましい。

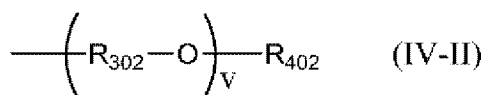
[0054] 一般式 (IV-I) の R_{301} におけるヒドロキシル基を置換基として有する又は無置換の炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基、ヒドロキシプロピレン基等が挙げられ、中でもエチレン基、ヒドロキシプロピレン基が好ましい。

[0055] 一般式 (IV-I) の R_{401} における炭素数1～6のアルキル基としては、上記一般式 (IV) の R_4 の具体例と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

[0056] 上記一般式 (I) のより好ましい具体例としては、下記一般式 (I-II) で示される化合物が挙げられる。



[式中、 R_{102} は、水素原子又はメチル基を表し（但し、 R_{202} が水素原子の場合、 R_{102} はメチル基を表す）、 R_{202} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリールオキシアルキル基、又は、下記一般式 (III-II) で示される基



(式中、 R_{302} は、炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R_{402} は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 v は上記と同じ。)を表す]

[0057] 一般式 (I-II) の R_{202} における、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、及び炭素数7～13のアリールオキシアルキル基としては、上記一般式 (I) の R_2 における、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、及び炭素数7～13のアリールオキシアルキル基の具体例と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

[0058] 一般式 (I-II) の R_{202} としては、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリールオキシアルキル基、一般式(IV-II)で示される基、水素原子が好ましく、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、又は水素原子がより好ましく、ヒドロキシル基で置換された炭素数1～20のアルキル基又は水素原子が特に好ましい。

[0059] 一般式 (IV-II) の R_{302} における炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられ、中でもエチレン基が好ましい。

[0060] 一般式 (IV-II) の R_{402} における炭素数1～6のアルキル基としては、上記一般式(IV)の R_4 の具体例と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

上記一般式(I)で示される化合物のより具体的なものとしては、例えばメタクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシプロピル、ポリ

エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）クリレート、ポリエチレングリコール（メタ）クリレート、（メタ）アクリル酸シアノメチル、（メタ）アクリル酸シアノエチル、（メタ）アクリル酸-2-（パーフルオロヘキシル）エチル、（メタ）アクリル酸フェノキシメチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシプロピル等が挙げられ、中でも、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシペンチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシメチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシプロピル等が好ましく、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等がより好ましい。

[0061] 上記一般式 (I) で示される化合物は、市販のものでも自体公知の方法により合成してもよい。

[0062] 〔一般式 (II) で示される化合物〕

[0063] 一般式 (II) の R_{11} は、水素原子が好ましい。

[0064] 一般式 (II) の R_{12} 及び R_{13} における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。具体的には、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基等が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

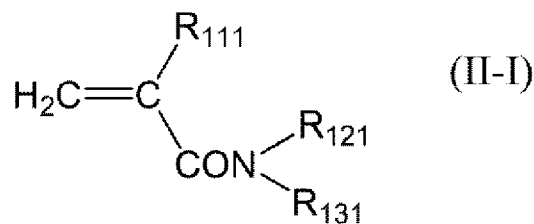
[0065] 一般式 (II) の R_{13} における炭素数 3 ~ 9 のジアルキルアミノアルキル基としては、炭素数 3 ~ 6 が好ましい。その具体例としては、例えばジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエ

チルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ジプロピルアミノメチル基、ジプロピルアミノエチル基、ジプロピルアミノプロピル基等が挙げられる。

[0066] 一般式 (II) の R_{13} における炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基としては、炭素数 1～3 が好ましく、1～2 個の水素原子がヒドロキシル基で置換されているものが好ましく、1 個の水素原子がヒドロキシル基で置換されているものがより好ましい。ヒドロキシル基が 1 つのものが好ましく、具体的には例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基等が挙げられ、ヒドロキシエチル基が好ましい。

[0067] 一般式 (II) の R_{12} 及び R_{13} としては、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましく、両方水素原子の場合が更に好ましい。

[0068] 一般式 (II) の好ましい具体例としては、下記一般式 (II-I) で示される化合物が挙げられる。



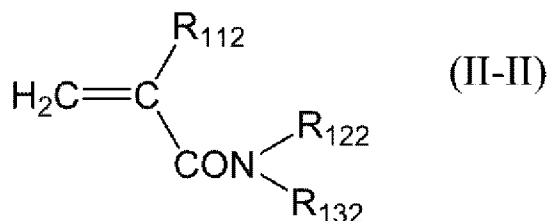
(式中、 R_{111} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{121} は、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 R_{131} は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基を表す。)

[0069] 一般式 (II-I) の R_{121} 及び R_{131} における炭素数 1～6 のアルキル基としては、上記 R_{12} 及び R_{13} における炭素数 1～6 のアルキル基の具体例と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

[0070] 一般式 (II-I) の R_{131} における炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基としては、上記 R_{13} における炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基の具体例と同じもの

が挙げられ、好ましいものも同じである。

[0071] 一般式(II)のより好ましい具体例としては、下記一般式 (II-II) で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R_{112} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{122} 及び R_{132} は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

一般式 (II-II) の R_{122} 及び R_{132} における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、イソプロピル基が好ましい。

[0072] 一般式 (II) で示される化合物のより具体的なものとしては、(メタ)アクリルアミド、*N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-プロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ペンチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジエチル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-プロピル(メタ)アクリルアミド等が好ましく、(メタ)アクリルアミド、*N*-プロピル(メタ)アクリルアミド等がより好ましく、(メタ)アクリルアミドが更に好ましく、アクリルアミドが特に好ましい。

[0073] 上記一般式 (II) で示される化合物は、市販のものでも自体公知の方法により合成してもよい。

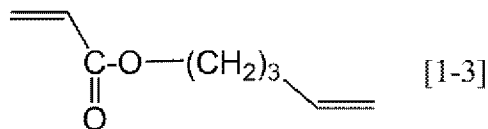
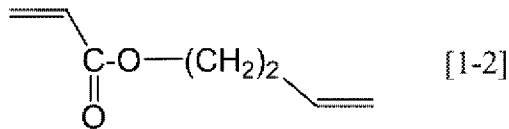
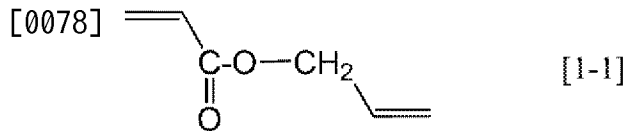
[0074] [一般式 (III) で示される化合物]

[0075] 一般式 (III) の R_{11} は、水素原子が好ましい。即ち、一般式 (III) で示される化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられるが、アクリロニトリルが好ましい。また、一般式 (III) で示される化合物は、市販のものでも自体公知の方法により合成したものであってもよい。

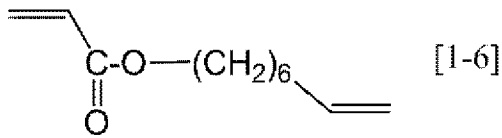
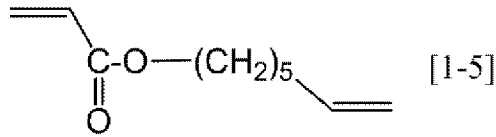
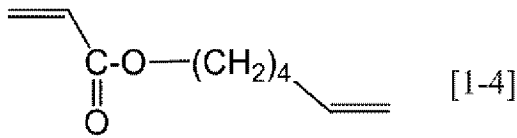
[0076] [一般式 [1] ~ [13] 記載の化合物及び一般式 [14] 記載のポリマー]

本発明に係る一般式 [1] における k は、通常 1~6、好ましくは 1~3、より好ましくは 1 である。また、 k 個の $-(CH_2)-$ 基は、それぞれ同じでも異なってもよい。

[0077] 本発明に係る一般式 [1] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [1-1] ~ [1-6] で示される化合物等が挙げられるが、式 [1-1] が特に好ましい。



[0079]



[0080] 本発明に係る一般式〔2〕の R_{20} における炭素数1～20のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよいが、直鎖状が好ましい。また、炭素数は1～12のものが好ましく、1～6がより好ましい。具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*sec*-ペンチレン基、*tert*-ペンチレン基、ネオペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、イソヘキシレン基、*sec*-ヘキシレン基、*tert*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基、イソヘプチレン基、*sec*-ヘプチレン基、*tert*-ヘプチレン基、*n*-オクチレン基、*sec*-オクチレン基、*tert*-オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基、イコシレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基、シクロトリデシレン基、シクロヘキサデシレン基、シクロオクタデシレン基、シクロイコシレン基等が挙げられ、中でも、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基、*n*-オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等が好ま

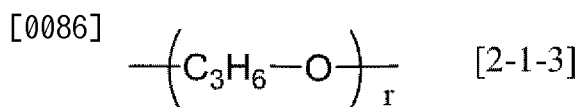
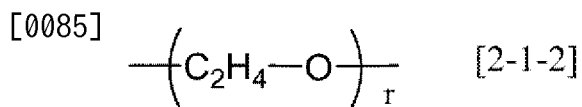
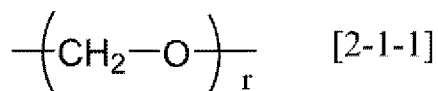
しい。

[0081] 本発明に係る一般式 [2-1] 又は [2-2] の R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} における炭素数 1～6 のアルキレン基としては、直鎖状、分枝状又は環状でもよいが、直鎖状が好ましい。また、炭素数は 1～3 が好ましく、2～3 がより好ましく、2 が特に好ましい。具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられ、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基、プロピレン基がより好ましい。

[0082] 本発明に係る一般式 [2-1] における r は、好ましくは 2～6 の整数、より好ましくは 4～6 の整数である。 r 個の $-(R_{21}-O)-$ 基は同じでも異なってもよい。

[0083] 本発明に係る一般式 [2-2] における t は、好ましくは 1～7 の整数、より好ましくは 1～5 の整数、更に好ましくは 1～3 の整数である。 t 個の $-(R_{22}-O)-$ 基は同じでも異なってもよい。

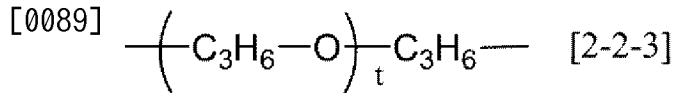
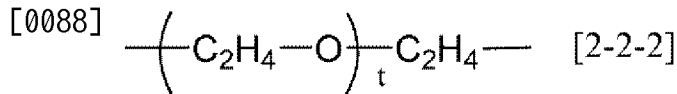
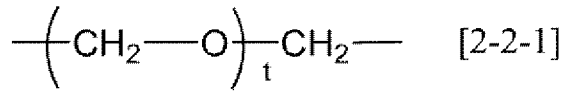
[0084] 本発明に係る一般式 [2-1] で示される基の好ましい具体例としては、例えば下記一般式 [2-1-1]～[2-1-3] で示される化合物等が挙げられ、中でも [2-1-2] で示される基が好ましい。



(式中、 r は上記と同じ。)

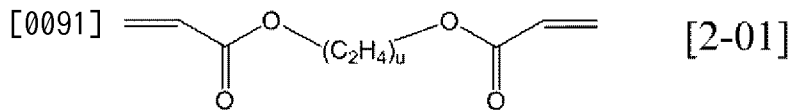
[0087] 本発明に係る一般式 [2-2] で示される基の好ましい具体例としては、例えば下記一般式 [2-2-1]～[2-2-3] で示される基等が挙げら

れる。

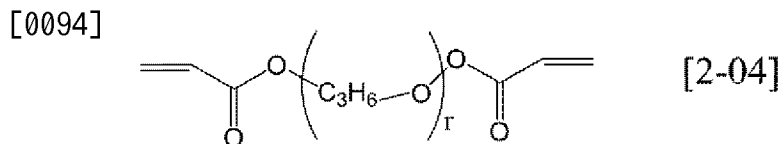
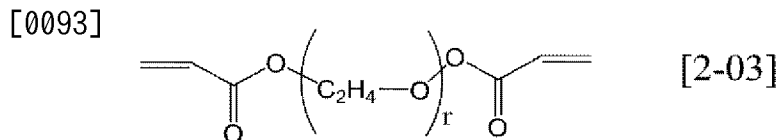
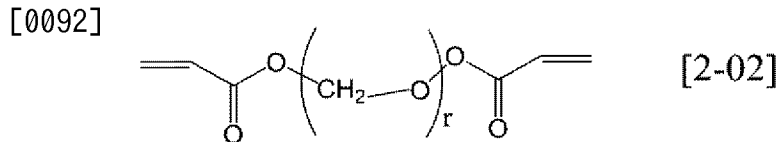


(式中、t は上記と同じ。)

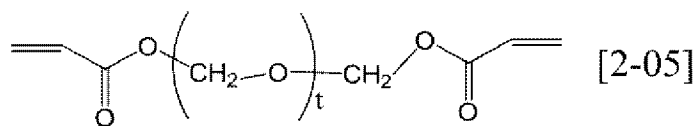
[0090] 本発明に係る一般式 [2] で示される化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 [2-01] ~ [2-14] で示される化合物等が挙げられ、中でも一般式 [2-05] ~ [2-07] 及び [2-12] ~ [2-14] が好ましく、一般式 [2-06] 及び [2-13] がより好ましく、[2-06] が特に好ましい。



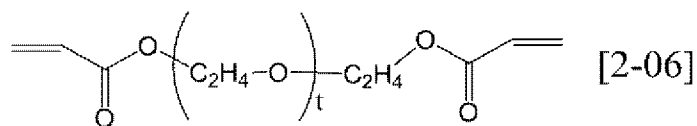
(式中、uは、1~6の整数を表すが、4~6が好ましく、6がより好ましい。)



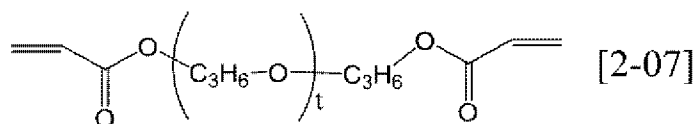
(上記式中、rは何れも上記と同じ。)



[0095]

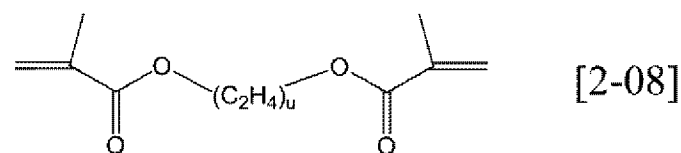


[0096]



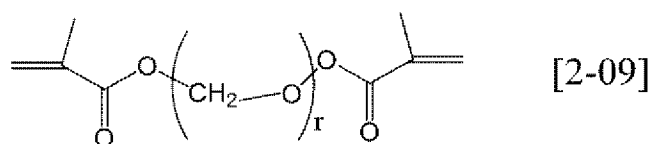
(上記式中、tは何れも上記と同じ。)

[0097]

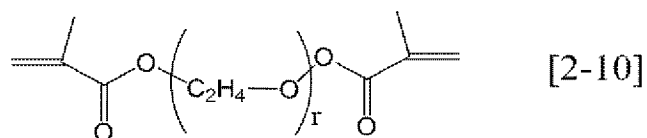


(式中、uは、1～6の整数を表すが、4～6が好ましく、6がより好ましい。)

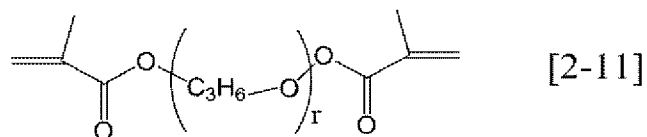
[0098]



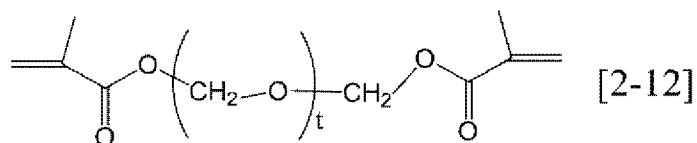
[0099]



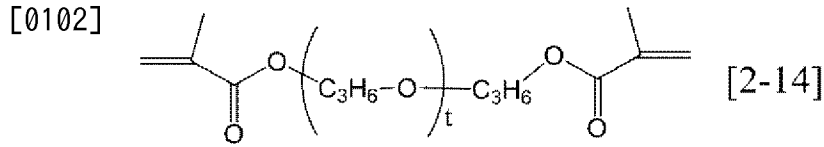
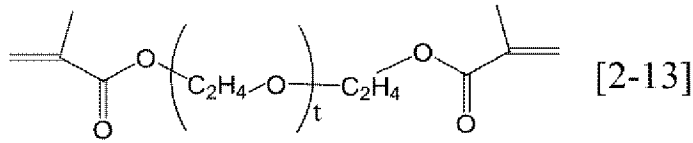
[0100]



(上記式中、rは何れも上記と同じ。)



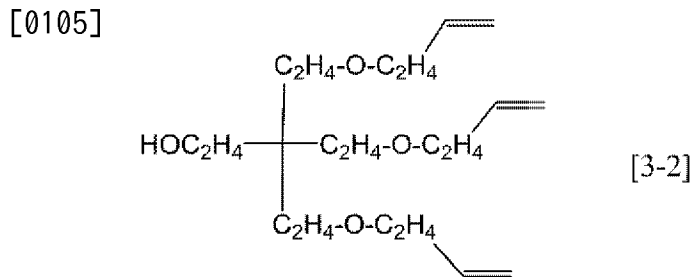
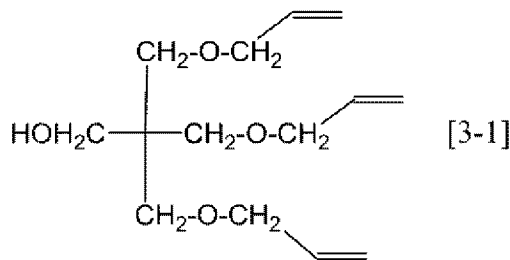
[0101]



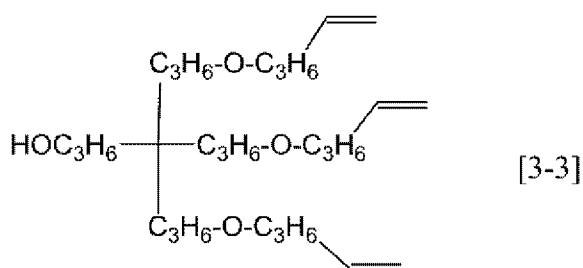
(上記式中、tは何れも上記と同じ。)

[0103] 本発明に係る一般式 [3] の $R_{27} \sim R_{32}$ における炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でもよいが、直鎖状が好ましい。また、炭素数は、1 ~ 2 のものが好ましく、1 がより好ましい。具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等が挙げられ、メチレン基、エチレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0104] 本発明に係る一般式 [3] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [3-1] ~ [3-3] で示される化合物等が挙げられ、式 [3-1] が特に好ましい。



[0106]



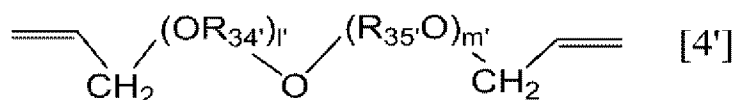
[0107] 本発明に係る一般式 [4] の $R_{34} \sim R_{37}$ における炭素数 1～6 のアルキレン基は、上記一般式 [2-1] の R_{21} における炭素数 1～6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

[0108] l は、1～6 の整数を表し、1～4 の整数が好ましい。 l が 2 以上の場合、複数の R_{34} は、それぞれが同じものでも異なるものでもよい。

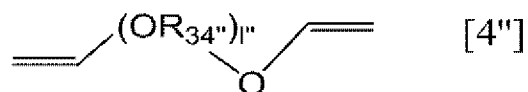
[0109] m は、0～6 の整数を表し、1～3 の整数が好ましく、1 がより好ましい。 m が 2 以上の場合、複数の R_{35} は、それぞれが同じものでも異なるものでもよい。尚、 m が 0 の場合、 $-R_{35}O-$ は、結合手 (ボンド) を表す。即ち、隣接する $-O-$ と $-(R_{37})_{v2}-$ とが直接結合することを表す。以下、結合手とは同様の意味を表す。

[0110] $v1$ 及び $v2$ は、それぞれ独立して 0 又は 1 の整数を表す。尚、 $v1$ が 0 の場合、 $-R_{36}-$ は結合手 (ボンド) を表し、 $v2$ が 0 の場合、 $-R_{37}-$ は、結合手 (ボンド) を表す。

[0111] 本発明に係る一般式 [4] で示される化合物の具体例としては、例えば下記一般式 [4'] や一般式 [4''] 等が挙げられ、中でも一般式 [4'] が好ましい。

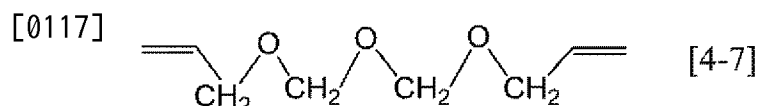
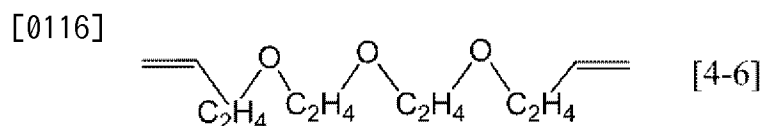
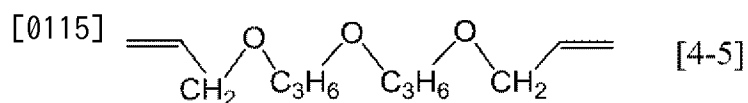
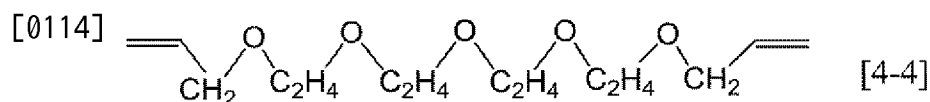
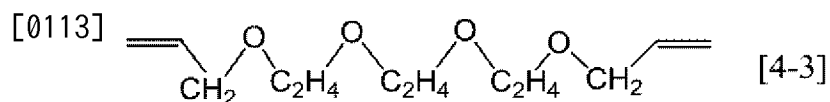
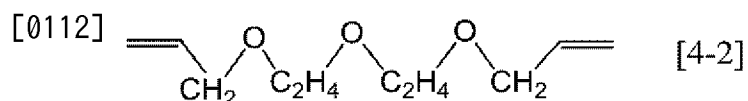
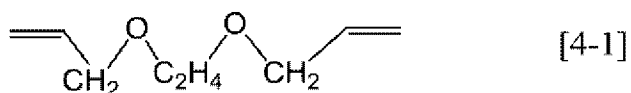


[式中、 R_{34}' 及び R_{35}' はメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基 (好ましくはエチレン基) を表し、 l' は 1～2 の整数を、 m' は 0～2 の整数を表す。]



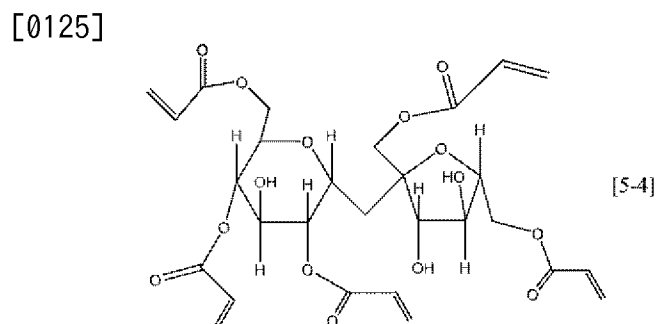
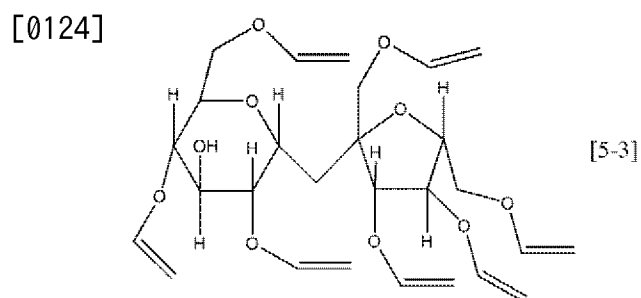
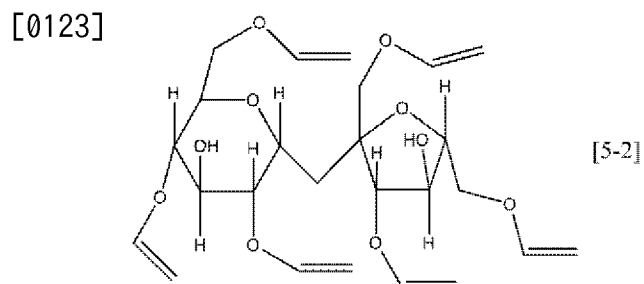
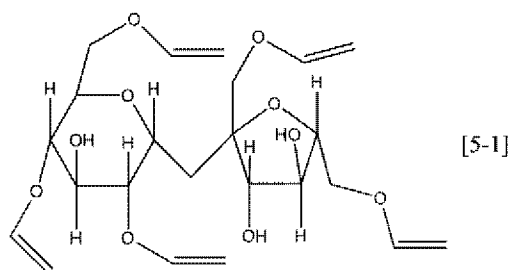
(式中、 $\text{R}_{34'}$ はメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基を表し、 l' は1~4の整数を表す。)

一般式 [4] の好ましい具体例としては、例えば下記式 [4-1] ~ [4-10] で示される化合物等が挙げられ、中でも式 [4-1] ~ [4-4] が好ましい。

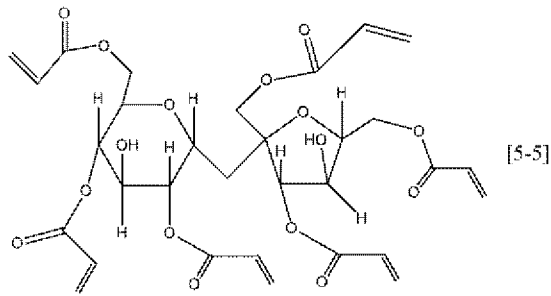


[0121] 本発明に係る一般式 [5] の $R_{38} \sim R_{45}$ は、少なくとも2つ以上がビニル基又はビニルケトン基であればよいが、5～8個がビニル基又はビニルケトン基のものが好ましく、5～7個がビニル基又はビニルケトン基のものがより好ましい。

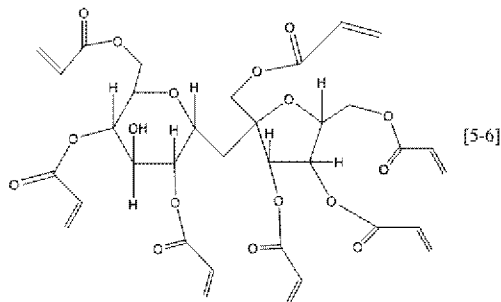
[0122] 本発明に係る一般式 [5] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [5-1] ～ [5-6] で示される化合物等が挙げられる。



[0126]

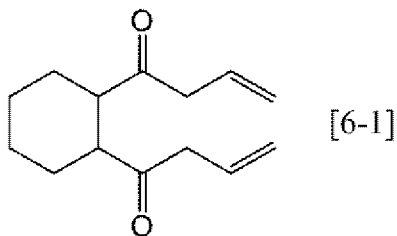


[0127]

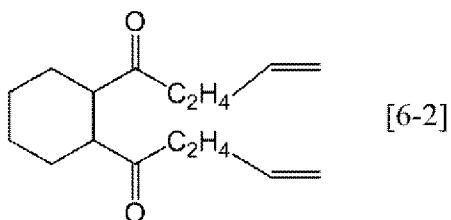


[0128] 本発明に係る一般式 [6] の $R_{46} \sim R_{48}$ における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記一般式 [2 - 1] の R_{21} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。好ましいものとしては、 R_{46} および R_{48} においては、メチレン基又はエチレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。 R_{47} においては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基が好ましく、シクロヘキシレン基がより好ましい。

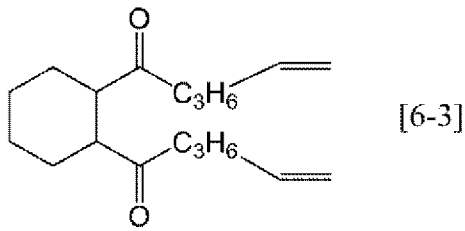
[0129] 本発明に係る一般式 [6] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [6 - 1] ~ [6 - 3] で示される化合物等が挙げられ、中でも式 [6 - 1] が好ましい。



[0130]



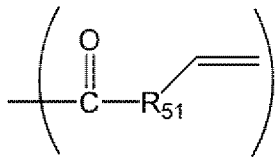
[0131]



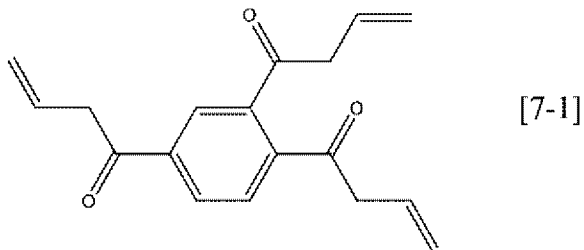
[0132] 本発明に係る一般式 [7] の R₅₁における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、炭素数 1 ~ 3 のものがこのましい。具体的には、上記一般式 [2 - 1] の R₂₁における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。好ましいものとしては、メチレン基又はエチレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0133] 本発明に係る一般式 [7] の環 Ar¹はベンゼン環が好ましい。

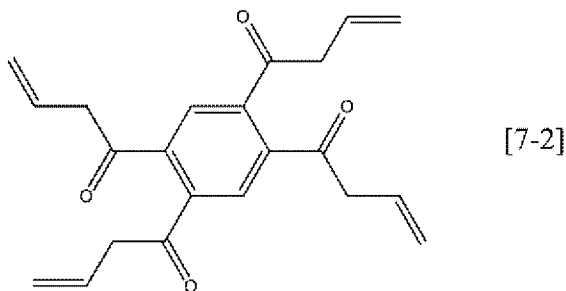
[0134] q は、2 ~ 4 の整数を表し、好ましくは 3 ~ 4 の整数である。また、q 個の下記基は、それぞれ同じであっても異なってもよい。



[0135] 本発明に係る一般式 [7] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [7 - 1] ~ [7 - 2] で示される化合物等が挙げられる。



[0136]

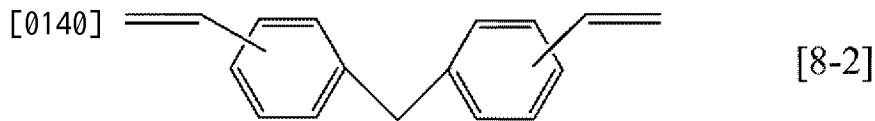


[0137] 本発明に係る一般式 [8] の環 Ar²又は環 Ar³は、ベンゼン環が好ましい。

[0138] 本発明に係る一般式 [8] の R₅₂における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、

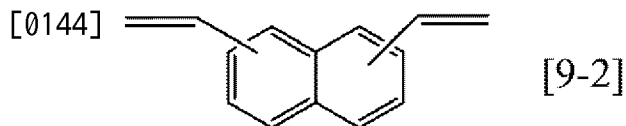
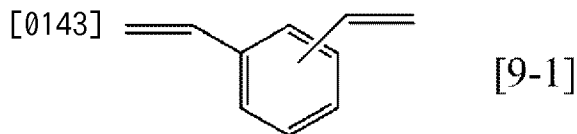
上記一般式 [2-1] の R_{21} における炭素数 1~6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。好ましいものとしては、メチレン基又はエチレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

[0139] 本発明に係る一般式 [8] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [8-1] ~ [8-2] で示される化合物等が挙げられ、式 [8-1] が好ましい。



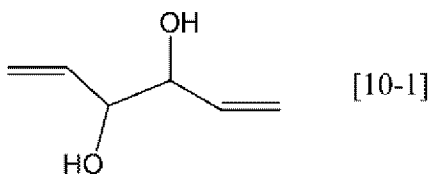
[0141] 本発明に係る一般式 [9] の環 Ar^4 はベンゼン環が好ましい。

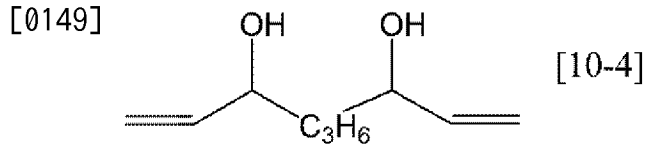
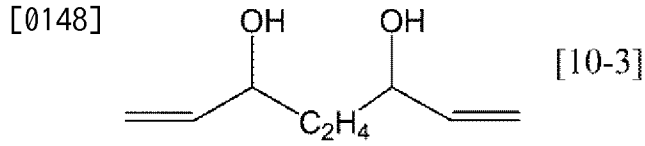
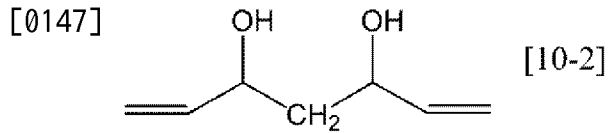
[0142] 本発明に係る一般式 [9] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [9-1] ~ [9-2] で示される化合物等が挙げられ、式 [9-1] が好ましい。



[0145] 本発明に係る一般式 [10] における p は 0~2 が好ましく、0 が特に好ましい。

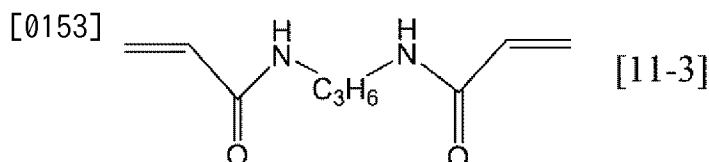
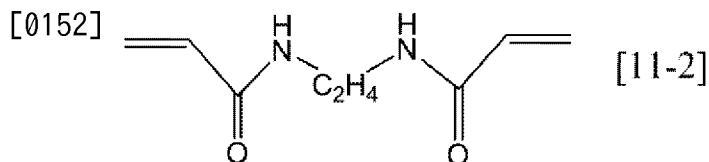
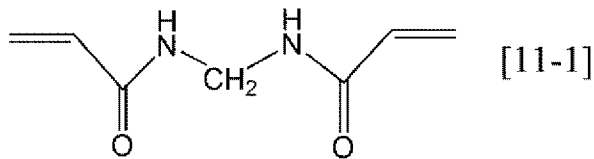
[0146] 本発明に係る一般式 [10] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [10-1] ~ [10-4] で示される化合物等が挙げられ、式 [10-1] が好ましい。





[0150] 本発明に係る一般式 [1 1] の R_{53} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記一般式 [2 - 1] の R_{21} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。好ましいものとしては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0151] 本発明に係る一般式 [1 1] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式 [1 1 - 1] ~ [1 1 - 3] で示される化合物等が挙げられ、式 [1 1 - 1] が好ましい。



[0154] 本発明に係る一般式 [1 2] の R_{54} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れでもよく、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレ

ン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0155] 本発明に係る一般式 [12] の R_{54} における炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基としては、好ましくは 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

[0156] 本発明に係る一般式 [12-A] 及び [12-B] の R_{55} における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよいが、直鎖状が好ましい。具体的には例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

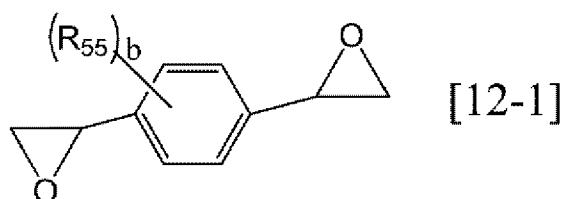
[0157] 本発明に係る一般式 [12-A] 及び [12-B] の R_{56} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記 R_{54} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

[0158] 本発明に係る一般式 [12-A] 及び [12-B] の環 Ar^5 はベンゼン環が好ましい。

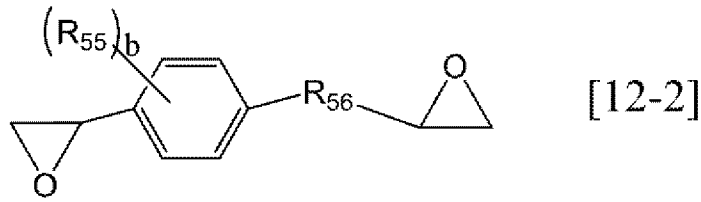
[0159] 本発明に係る一般式 [12-A] 及び [12-B] の b は、好ましくは 0 ~ 1 である。 b が 0 の場合、環 Ar^5 のベンゼン環又はナフタレン環が置換基を有さないことを表す。

[0160] 本発明に係る一般式 [12-B] の R_{57} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記 R_{54} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

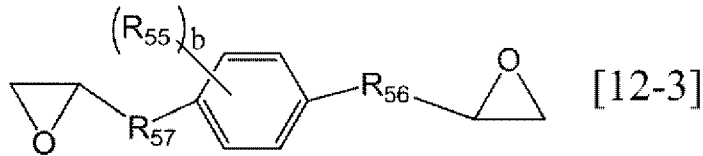
[0161] 一般式 [12] の好ましい具体例としては、下記一般式 [12-1] ~ [12-4] 等が挙げられる。



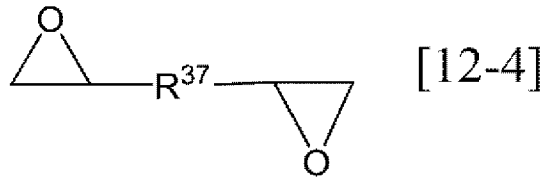
[0162] (式中、 R_{55} 及び b は、上記と同じ。)、



[0163] (式中、 R_{55} 、 R_{56} 及び b は、上記と同じ。)、



[0164] (式中、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 及び b は、上記と同じ。)、



[0165] (式中、 R_{57} は、上記と同じ。)

[0166] 本発明に係る一般式 [13] の R_{58} における、炭素数 1~6 のアルキル基は、上記本発明に係る [12-A] の R_{55} における炭素数 1~6 のアルキル基と同じものが挙げられる。

[0167] 本発明に係る一般式 [13] の R_{58} における炭素数 6~10 のアリール基は、上記本発明に係る一般式 [7] の Ar^1 におけるアリール基における炭素数 6~10 のアリール基と同じものが挙げられ、置換基も同じものが挙げられる。

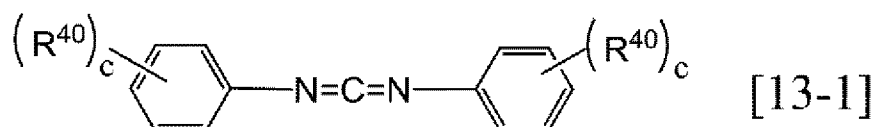
[0168] 本発明に係る一般式 [13-A] の R_{59} における炭素数 1~6 のアルキル基としては、[12-A] の R_{55} における炭素数 1~6 のアルキル基と同じものが挙げられる。

[0169] 本発明に係る一般式 [13-A] の R_{59} における炭素数 1~6 のアルキレン基は、上記 R_{54} における炭素数 1~6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

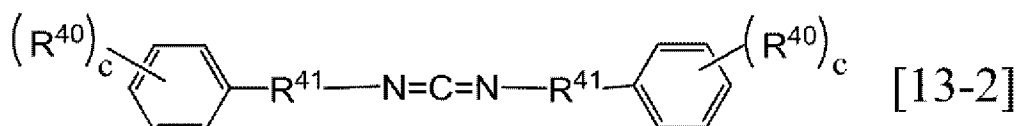
[0170] 本発明に係る一般式 [13-A] の環 Ar^6 は、ベンゼン環が好ましい。

[0171] 本発明に係る一般式 [13-A] の c は、0～5の整数を表し、好ましくは0～2である。 c が0の場合、環 Ar^6 のベンゼン環又はナフタレン環が置換基を有さないことを意味する。

[0172] 一般式 [13] の好ましい具体例としては、下記一般式 [13-1]、[13-2] 等が挙げられる。中でも一般式 [13-1] が好ましい。一般式 [13-1] の中でも、 R_{59} がメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。一般式 [13-1] の中でも、 c が1～3のものが好ましく、2がより好ましい。



[0173] (式中、 R_{59} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 c は、0～4の整数を表す。)、



[0174] 本発明に係る一般式 [14] の R_{61} における、炭素数1～6のアルキレン基は、上記本発明に係る一般式 [12] の R_{54} における炭素数1～6のアルキレン基と同じものが挙げられ、置換基も同じものが挙げられる。

[0175] 本発明に係る一般式 [14] の R_{61} における炭素数6～10のアリーレン基は、

上記本発明に係る一般式 [12] の R_{54} における炭素数6～10のアリーレン基と同じものが挙げられ、置換基も同じものが挙げられる。

[0176] 本発明に係る一般式 [14-A] ～ [14-C] の R_{62} における炭素数1～6のアルキル基としては、一般式 [12-A] の R_{55} における炭素数1～6のアルキル基と同じものが挙げられる。

[0177] 本発明に係る一般式 [14-A] ~ [14-C] の R_{63} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記 R_{54} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

[0178] 本発明に係る一般式 [14-A] ~ [14-C] の環 Ar^7 はベンゼン環が好ましい。

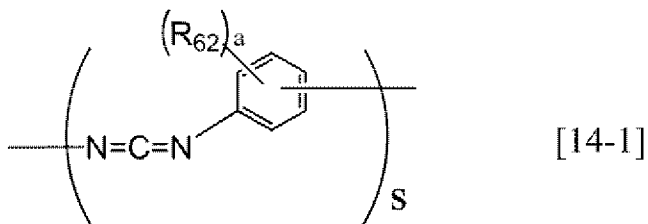
[0179] 本発明に係る一般式 [14-A] ~ [14-C] の a は、好ましくは 0 ~ 1 である。 a が 0 の場合、環 Ar^7 のベンゼン環又はナフタレン環が置換基を有さないことを表す。

[0180] 本発明に係る一般式 [14-C] の R_{64} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基は、上記 R_{54} における炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と同じものが挙げられる。

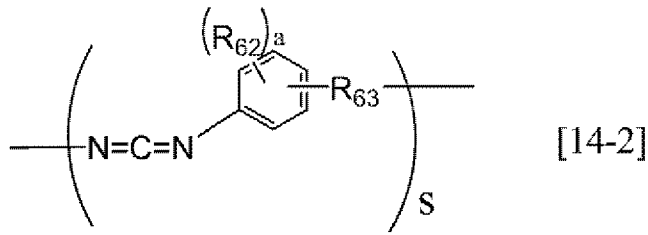
[0181] 本発明に係る一般式 [14] の R_{61} は、置換基を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、置換基を有する炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基又は無置換の炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基が好ましく、中でも置換基を有する炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基がより好ましく、アルキル基を置換基として有する炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基が特に好ましい。

[0182] 本発明に係る一般式 [14] の s は、通常 10 ~ 10000 であり、好ましくは、10 ~ 1000、より好ましくは 10 ~ 100 である。

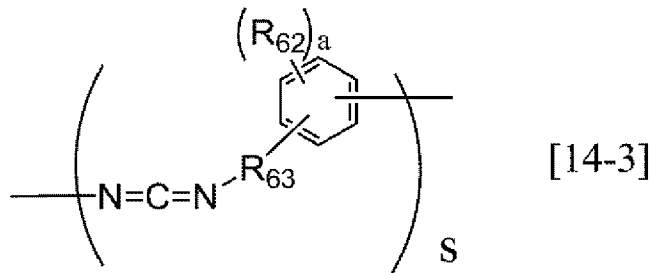
[0183] 一般式 [14] の好ましい具体例としては、下記一般式 [14-1] ~ [14-5] 等が挙げられる。



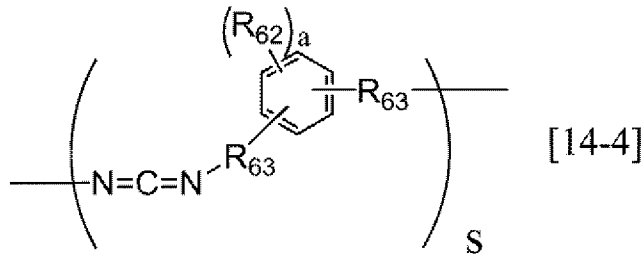
[0184] (式中、 R_{62} 、 a 及び s は上記と同じである。)、



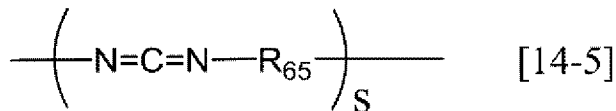
[0185] (式中、R₆₃は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。R₆₂、a、sは上記と同じである。)、



[0186] (式中、R₆₂、R₆₃、a、sは上記と同じである。)

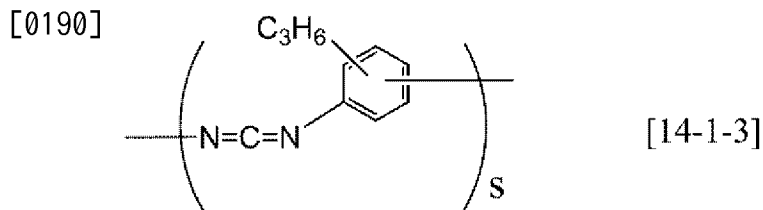
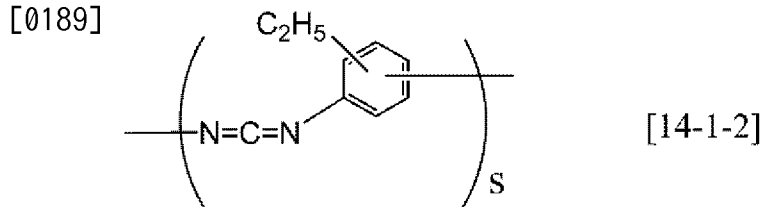
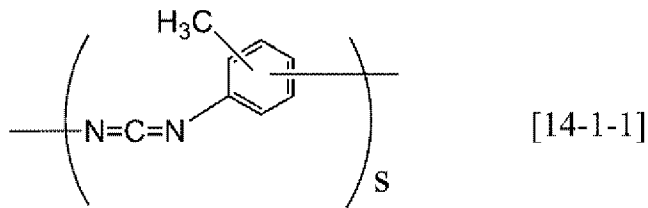


[0187] (式中、R₆₂、R₆₃、a、sは上記と同じである。但し、2つのR₆₃は、それぞれ独立しており、異なる基であってもよい)、



[0188] (式中、R₆₅は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。sは上記と同じである。)

中でも一般式 [14-1] が好ましく、より具体的には、下記一般式 [14-1-1] ~ [14-1-3] 等が挙げられ、一般式 [14-1-1] が好ましい。



(上記式中、sは何れも上記と同じ。)

[0191] 本発明に係る架橋剤としては、一般式 [1] ~ [13] 記載の化合物及び一般式 [14] 記載のポリマーの中でも、一般式 [2]、一般式 [3]、一般式 [4]、一般式 [9]、一般式 [10] 及び一般式 [11] 記載の化合物、並びに一般式 [14] 記載のポリマーが好ましく、一般式 [2]、一般式 [3]、一般式 [4] 及び一般式 [10] 記載の化合物がより好ましく、中でも一般式 [4] 記載の化合物が好ましい。

[0192] 上記本発明に係る架橋剤は、市販のものでも自体公知の方法により合成してもよい。

[0193] [本発明に係るポリマー]

[0194] 本発明に係るポリマーは、本発明の結着剤に含まれるものであり、アクリル酸由来のモノマー単位と、一般式 (I)、(II) 又は (III) で示される化合物由来のモノマー単位 1 ~ 2 種とを構成成分とし、下記一般式 [1] ~ [13] 記載の化合物及び下記一般式 [14] 記載のポリマーから選ばれる架橋剤により架橋されたものである。尚、上記モノマー単位は、アクリル酸モノマー、一般式 (I)、(II) 又は (III) 中の二重結合が単結合となりエチ

レニル基となっている状態のものを1つの単位とする。

[0195] 本発明に係るポリマーにおける、アクリル酸由来のモノマー単位と一般式 (I) (II) 又は (III) で示される化合物由来のモノマー単位の比率は、重量比として通常、アクリル酸由来のモノマー単位／一般式 (I) (II) 又は (III) で示される化合物由来のモノマー＝70／30～99／1であり、好ましくは75／25～99／1である。

[0196] 本発明に係るポリマーは、中和されたものであってもよい。言い換えれば、本発明に係るポリマー中のカルボキシル基の一部又は全部が塩になっていてもよい。中和された本発明に係るポリマーとしては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属で中和されたものが好ましく水酸化ナトリウムで中和されたものがより好ましい。このような中和した本発明に係るポリマーを用いると電極部材の分散性が向上し、活物質と導電性化合物が均一に分布することから、電極の電気特性をより向上させることが可能となる。この際の中和度は、通常60～100%、好ましくは70～100%、より好ましくは70～90%である。本発明に係るポリマーを中和させる場合には、通常、架橋させた本発明に係るポリマーを中和させればよい。原料であるアクリル酸として中和したアクリル酸を用いて架橋させた本発明に係るポリマーを用いてもよい。尚、中和の方法は、自体公知の方法に準じてなされればよい。

[0197] 本発明に係るポリマーの粘度は、その下限が、回転粘度計60rpmで通常30mPa・S、好ましくは40mPa・Sで、その上限が回転粘度計0.6rpmで80000mPa・S、好ましくは45000mPa・S、より好ましくは40000mPa・Sであるものが好ましい。尚、回転粘度計60rpmは、上限粘度が10000mPa・Sであるものを、回転粘度計0.6rpmは、下限粘度が10000mPa・Sであるものを用いた。該粘度は、本発明に係るポリマーを1重量%の濃度で水に分散（懸濁）させたものを、20～25℃でB型回転粘度計にて測定した値である。

[0198] 本発明に係るポリマーの重量平均分子量は、通常1,000～10,000,000好まし

くは10,000~5,000,000である。

[0199] [本発明に係るポリマーの製造方法]

本発明に係るポリマーは、以下の如く製造される。即ち、アクリル酸と、一般式 (I)、(II) 又は (III) で示される化合物 1~2 種と、一般式 [1] ~ [13] の化合物又は一般式 [14] のポリマーとを、要すれば重合開始剤の存在下、重合・架橋反応させることにより製造することができる。

尚、一般式 (I)、(II) 又は (III) で示される化合物の使用量は、上記本発明に係るポリマー中のアクリル酸由来のモノマー単位と一般式 (I)、(II) 又は (III) で示される化合物由来のモノマー単位の重量比となるように適宜設定されればよい。上記一般式 [1] ~ [11] の化合物の使用量は、アクリル酸 1 mol に対して、通常 0.001~10 mol%、好ましくは 0.01~1 mol%、より好ましくは 0.05~0.5 mol%、更に好ましくは 0.1~0.3 mol% である。一般式 [12] ~ [13] の化合物又は一般式 [14] のポリマーの使用量は、アクリル酸の重量に対して、通常 0.01~40 重量%、好ましくは 0.01~20 重量%、より好ましくは 0.1~10 重量% である。

[0200] 上記重合・架橋反応は、自体公知の方法に準じて行えばよく、具体的には、適当な溶媒中、通常 30~200℃、好ましくは 70~180℃、より好ましくは 80~150℃ で通常 0.1~10 時間、好ましくは 0.1~5 時間反応させればよい。上記重合反応において用いられる重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、反応物全量に対して通常 0.01~30 重量% である。上記溶媒としては、通常この分野で用いられるものであれば得に限定されず、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられ、中でもプロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。その使用量は、反応物の総容量に対して1～10倍容量である。

[0201] 架橋剤として一般式 [12] 又は [13] の化合物或いは一般式 [14] のポリマーを用いる場合には、上記重合・架橋反応は、重合反応させた後、架橋反応をさせてもよい。その場合の条件は、上記重合・架橋反応に準じて適宜設定されればよい。

[0202] 本発明に係るポリマーを中和する場合には、上記重合・架橋反応の後、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属で自体公知の方法に準じて中和すればよい。

[0203] 本発明に係るポリマーは、具体的には以下の如く調製される。

即ち、アクリル酸と、アクリル酸90～99に対して10～1重量部の一般式 (I)、(II) 又は (III) で示される化合物の1～2種と、上記一般式 [1]～[13] の化合物又は一般式 [14] のポリマーとを、総容量に対して1～10倍容量の例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒に溶解又は分散させる。その後、80～150℃で0.1～10時間重合反応及び架橋反応させ、本発明に係るポリマーを調製する。上記一般式 [1]～[11] の化合物を用いる場合、アクリル酸1molに対して0.001～10mol%量用いられ、一般式 [12]～[13] の化合物又は一般式 [14] のポリマーを用いる場合には、アクリル酸の重量に対して、0.01～20重量%用いられる。

[0204] 本発明に係るポリマーを中和する場合には、自体公知の方法に準じて中和されればよい。例えば、得られた本発明に係るポリマー中のカルボキシル基1molに対して0.6～1molとなる量の水酸化ナトリウム等のアルカリ金属を添加して、中和すればよい。この反応で用いられる溶媒としては、上記の本発明に係るポリマーを溶解又は分散する溶媒等が挙げられる。

[0205] 一般式 [12] 又は [13] の化合物或いは一般式 [14] のポリマーを架橋剤として用いる場合、重合反応と架橋反応を別々に行ってもよく、その方法は具体的には以下の如く調製される。

即ち、アクリル酸と、アクリル酸90～99に対して10～1重量部の一般式(I)、(II)又は(III)で示される化合物の1～2種とを、総容量に対して1～10倍容量の例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒に溶解又は分散させる。その後、80～150℃で0.1～10時間重合反応させ、本発明に係るコポリマーを調製する。次いで、得られたコポリマーと、アクリル酸の重量に対して0.01～20重量%の上記一般式[12]又は[13]の化合物或いは一般式[14]のポリマーとを、これらの総容量に対して1～10倍容量の例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒中に溶解又は分散させ、80～150℃で、0.1～10時間反応させることにより、本発明に係るポリマーは調製される。中和する場合は、上記と同様に行えばよい。

[0206] [本発明の結着剤]

本発明の結着剤は、上記本発明に係るポリマーからなるものである。尚、本発明の結着剤は、保存時に、本発明に係るコポリマーと一般式[12]の化合物、一般式[13]の化合物及び一般式[14]のポリマーから選ばれる架橋剤とを含有し（非架橋のもの）、使用時に上記架橋剤により架橋されるものも含まれる。

[0207] 本発明の結着剤は、本発明に係るポリマーを溶媒に溶解又は分散させたものが好ましく、該溶媒としては、例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサソラン等が挙げられ、中でも、水、NMPが好ましい。特に、本発明に係るポリマーを中和する場合には、水が好ましい。本発明の結着剤中の本発明に係るポリマーの濃度は、電極調製に用いられる濃度に合わせて適宜設定されればよいが、通常1～30mg/mL、好ましくは1～10mg/mLである。

[0208] [シリコンを含有する活物質]

本発明に係る活物質は、炭素、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、アルミニウム

ム、インジウム、アンチモン、ビスマス、シリコン、シリコン酸化物 (SiO、SiO₂等)、金属と結合したシリコン (SiM : Mはマグネシウム、鉄、カルシウム、コバルト、ニッケル、ホウ素、銅、マンガン、銀、バナジウム、セリウム、亜鉛等の金属)、或いはこれらのうち少なくとも2種以上を混合したものを含有するものである。中でも、炭素、錫、シリコン、シリコン酸化物、金属と結合したシリコン、或いはこれらのうち少なくとも2種以上を混合したものを含有するのが好ましく、炭素、シリコン、シリコン酸化物、金属と結合したシリコン、或いはこれらのうち少なくとも2種以上を混合したものを含有するのがより好ましく、炭素、シリコン、シリコン酸化物、或いはこれらのうち少なくとも2種以上を混合したものを含有するのが更に好ましい。本発明に係る活物質は、特に、シリコン又は／及びシリコン酸化物を含有するものが好ましい。

[0209] 上記炭素としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系炭素材料 (黒鉛)、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等が挙げられる。好ましいものとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などの黒鉛が挙げられる。該天然黒鉛は、例えば鱗片状黒鉛、塊状黒鉛などが挙げられる。該人造黒鉛としては塊状黒鉛、気相成長黒鉛、鱗片状黒鉛、繊維状黒鉛が挙げられる。

[0210] 本発明に係る活物質の平均粒子径は、活物質の種類により異なるが、通常1 nm~100 μmであり、好ましくは1 nm~50 μmであり、より好ましくは1 nm~20 μmである。

[0211] 本発明に係る活物質における、シリコンの含量は、通常10~60重量%であり、好ましくは、20~50重量%である。

[0212] [導電助剤]

本発明に係る導電助剤は、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラックが挙げられ、中でもアセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましく、アセチレンブラックがより好ましい。

[0213] [電極作製用組成物]

本発明の電極作製用組成物は、1) 本発明に係るシリコンを含有する活物質、2) 本発明に係る導電助剤、及び3) 本発明に係るポリマーを含んでなるものである。該組成物は、陽極作製用であっても負極作製用であってもよいが、負極作製用が好ましい。

[0214] 本発明の電極作製用組成物における、本発明に係るシリコンを含有する活物質の含有量は、溶媒を含まない電極作製用組成物の重量に対して60～98重量%、より好ましくは70～98重量%、更に好ましくは80～98重量%である。

[0215] 本発明の電極作製用組成物における、本発明に係る導電助剤の含有量は、溶媒を含まない電極作製用組成物の重量に対して1～20重量%、より好ましくは1～15重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

[0216] 本発明の電極作製用組成物における、本発明に係るポリマーの含有量は、溶媒を含まない電極作製用組成物の重量に対して1～30重量%、より好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは1～15重量%、特に好ましくは1～10重量%である。この範囲で本発明に係るポリマーを含有させることにより、電極作製時に活物質及び導電助剤を集電体上に均一に分散させ、且つ、シリコン膨張時であっても電極構造を維持することができる。

[0217] 本発明の電極作製用組成物は、本発明に係るシリコンを含有する活物質、本発明に係る導電助剤、及び本発明に係るポリマー以外に、例えば、支持塩、イオン伝導性ポリマー、バインダー（本発明に係るポリマーを除く）等が含まれていてもよい。該支持塩としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiBETI)、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。該イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド (PEO) 系およびポリプロピレンオキシド (PP0) 系のポリマーが挙げられる。上記バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレンブタジエン共重合体 (SBR)、アクリロニトリルブタジエン共重合体 (NBR)、アクリロニトリル (PAN)、エ

チレンビニルアルコール共重合体 (EV0H)、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル、ポリイミド等が挙げられる。これら支持塩、イオン伝導性ポリマー及びバインダーの含有量は、通常この分野で用いられる量に準じて設定されればよい。

[0218] 本発明の電極作製用組成物は、本発明に係るシリコンを含有する活物質、本発明に係る導電助剤、及び、本発明に係るポリマーを適当な溶媒中でそれぞれ上記濃度範囲となるように混合することにより得られる。該溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン等が挙げられ、NMPが好ましい。

[0219] 本発明に係るポリマーにおける架橋剤として、一般式 [12] 又は [13] で示される化合物或いは一般式 [14] のポリマーを用いる場合、本発明の電極作製用組成物は、本発明に係るシリコンを含有する活物質、本発明に係る導電助剤、本発明に係るコポリマー、並びに、一般式 [12] 又は [13] で示される化合物或いは一般式 [14] のポリマーを、上記した如き適当な溶媒中に分散又は溶解した後、架橋反応に付して製造してもよい。即ち、架橋剤 (一般式 [12] 又は [13] で示される化合物或いは一般式 [14] のポリマー) による本発明に係るコポリマーの架橋と同時に、電極作製用組成物を製造してもよい。上記架橋反応の条件等については、[リチウム電池用結着剤] の本発明に係るポリマーの調製方法で述べたものと同じものが挙げられる。この際に用いられる本発明に係るコポリマーの重量平均分子量は、通常1,000~10,000,000好ましくは10,000~5,000,000であるこの場合の本発明に係るコポリマーの使用量は、得られる本発明の電極作製用組成物中の本発明に係るポリマー含有量が上記範囲となるように適宜設定すればよい。また、架橋剤の使用量は、該本発明に係るコポリマーに対して通常0.01~40重量%、好ましくは0.01~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。また、上記方法において本発明に係るポリマーを中

和する場合には、予め中和した本発明に係るコポリマーを用いて本発明の電極作製用組成物を製造すればよい。

[0220] [集電体]

本発明に係る集電体は、ニッケル、銅、ステンレス（SUS）などの導電性の材料を用いた箔、メッシュ、エキスパンドグリッド（エキスパンドメタル）、パンチドメタルなどから構成される。メッシュの目開き、線径、メッシュ数などは、特に制限されず、従来公知のものが使用できる。集電体の好ましい厚さは、5～30 μm である。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。

[0221] 集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。大型の電池に用いられる大型の電極を作製するのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。小型の電極を作製するのであれば、面積の小さな集電体が用いられる。

[0222] [本発明の電極]

本発明の電極は、1) 本発明に係るシリコンを含有する活物質、2) 本発明に係る導電助剤、3) 本発明に係るポリマー、及び4) 本発明に係る集電体を有するものである。具体的には、本発明に係る集電体と、その表面に形成された、本発明に係るシリコンを含有する活物質、本発明に係る導電助剤、本発明に係るポリマーを含む活物質層（本発明に係る電極作製用組成物）とを有するものである。本発明の電極は、負極でも陽極でも用いることができるが、負極として用いるのが好ましい。

[0223] 上記活物質層においては、本発明に係るポリマーが、シリコンを含有する活物質と導電助剤とを均一に分散し、且つ、良好な被覆性を保つため、本発明の電極は可逆性に優れる。更に、本発明に係るポリマーは、適切な架橋度により、活物質同士又は活物質と集電体の間の結着力を大幅に増加させるため、本発明の電極は、サイクル特性にも優れる。

[0224] 活物質層の厚さ（塗布層の厚さ）は、通常1～500 μm であり、好ましくは1～300 μm であり、より好ましくは1～150 μm である。

[0225] 本発明の電極の製造方法は、上記本発明の電極作製用組成物を用いること

以外は、自体公知の方法に準じて製造することができ、例えば、上記本発明に係る電極作製用組成物（（1）シリコンを含有する活物質、2）導電助剤、3）本発明に係るポリマーを含む）を集電体上に塗布し、乾燥させた後プレスすることで作製される。本発明に係る電極作製用組成物は、乾燥後上記厚みとなる量を用いればよい。なお、本発明に係るポリマーにおける架橋剤として、一般式〔12〕又は〔13〕で示される化合物或いは一般式〔14〕のポリマーを用いる場合には、本発明に係るポリマーの代わりに本発明に係るコポリマーとこれら架橋剤を含む溶液を集電体上に塗布し、集電体上で架橋させ、乾燥、プレスすることで本発明の電極を作製してもよい。または、架橋度の低い本発明に係るポリマーを含む電極作製用組成物を集電体に塗布し、集電体上で架橋反応を進行させて、架橋度をより高めてもよい。

[0226] 本発明の電極作製用組成物を集電体に塗布する方法としては、例えば、自走型コータ、インクジェット法、ドクターブレード法、スプレー法、またはこれらの組み合わせを用いることができるが、薄い層を形成できるドクターブレード法やインクジェット法が好ましく、ドクターブレード法がより好ましい。

[0227] 乾燥は、自体公知の方法に準じてなされればよいが、通常加熱処理によりなされる。加熱時の乾燥条件（真空の要否、乾燥時間、乾燥温度）は、本発明の電極作製用組成物の塗布量や揮発速度に応じて適宜設定されればよい。

[0228] プレス方法についても、自体公知の方法に準じてなされればよいが、例えばカレンダーロール、平板プレス等が挙げられ、カレンダーロール法が好ましい。

[0229] 上基本発明の電極は、リチウム電池に用いることができるものであり、正極、電解質、負極で構成される通常の電池であれば何れにも用いることができる。

[0230] 該電解質としては、ビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、フルオロメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ブチルビニ

レンカーボネード、ジプロピルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、カテコールカーボネート、1,3-プロパンスルホン及びブタンスルホン等の添加剤を有するものが好ましく、中でもフルオロエチレンカーボネート (FEC) を有するものが特に好ましい。電解質中の添加剤の含有量は、通常0.5%~15%であり、0.5~5%が好ましい。

[0231] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例

[0232] 合成例1 架橋コポリマーP-01の合成

攪拌装置、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた200mlの丸底フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10g (和光純薬工業(株)製) を入れ、窒素気流下で内温が90℃になるまで加熱した。次いで、アクリル酸9.2g (0.13mol、和光純薬工業(株)製)、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78g (6.7mmol、東京化成社製)、ジエチレングリコールジアリルエーテル0.03g (0.18mmol、和光純薬工業(株)製) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート13gを混合した溶液を、2時間かけて丸底フラスコに滴下した。その後、得られた溶液を90℃で2時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30gを加えて希釈し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-01 (アクリル酸/アクリル酸-2-ヒドロキシエチル=95/5) とする。

[0233] 合成例2 架橋コポリマーP-02の合成

アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにジメチルアクリルアミド0.68g (6.8mmol、和光純薬工業(株)製) を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポ

リマーP-02（アクリル酸/ジメチルアクリルアミド=95/5）とする。

[0234] 合成例3 架橋コポリマーP-03の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸7.5g（0.10mol）、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール2.5g（5.4mmol、新仲村化学社製）を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-03（アクリル酸/メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール=95/5）とする。

[0235] 合成例4 架橋コポリマーP-04の合成

アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸-2-シアノエチル0.84g（6.7mmol、東京化成社製）を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-04（アクリル酸/アクリル酸-2-シアノエチル=95/5）とする。

[0236] 合成例5 架橋コポリマーP-05の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸7.6g（0.11mol）アクリル酸-2-（パーフルオロヘキシル）エチル2.3g（5.6mmol、ユニマテック社製）を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-05（アクリル酸/アクリル酸-2-（パーフルオロヘキシル）エチル=95/5）とする。

[0237] 合成例6 架橋コポリマーP-06の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸7.6g（0.11mol）、アクリル酸ヘキシル1.0g（0.12mol）を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-06（アクリル酸/アクリル酸ヘキシル=95/5）とする。

[0238] 合成例7 架橋コポリマーP-07の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸8.8g (0.12mol)、アクリル酸フェノキシエチル1.2g (6.4mmol、東京化成社製)を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-07 (アクリル酸/アクリル酸フェノキシエチル=95/5)とする。

[0239] 合成例8 架橋コポリマーP-08の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸42.0g (0.58mol)、N-イソプロピルアクリルアミド3.5g (30.7mmol、和光純薬工業社製)を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-08 (アクリル酸/N-イソプロピルアクリルアミド=95/5)とする。

[0240] 合成例9 架橋コポリマーP-09の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸45.0g (0.62mol)、アクリルアミド11.25g (0.16mol、和光純薬工業社製)を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-09 (アクリル酸/アクリルアミド=80/20)とする。

[0241] 合成例10 架橋コポリマーP-10の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸45.0g (0.62mol)、アクリロニトリル11.25g (0.21mol、和光純薬工業社製)を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-10 (アクリル酸/アクリロニトリル=75/25)とする。

[0242] 合成例11 架橋コポリマーP-11の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78gの代わりにアクリル酸45.0g (0.62mol)、ブレンマーAE-200 11.25g (0.04mol、日油製)を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマーP-11 (アクリル酸/ブレンマーAE-2

00 = 94/6) とする。

[0243] 合成例 1 2 架橋コポリマー P-1 2 の合成

アクリル酸 9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル 0.78g の代わりにアクリル酸 35.0g (0.49mol)、メタクリル酸 10.45g (0.10mol、和光純薬工業製) を用いた以外は、合成例 1 と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたコポリマーを得た。これを架橋コポリマー P-1 2 (アクリル酸/メタクリル酸 = 80/20) とする。

[0244] 実施例 1 本発明の電極を用いた電池の製造

(1) 結着剤の調製

架橋コポリマー P-0 1 2, 3g を水 230ml に加え、2時間攪拌して分散させた。得られた分散液に 18%水酸化ナトリウムを加えて pH を 6.8 に調整し、1wt% の中和したコポリマーのゲル溶液を得た。得られたコポリマーのゲル溶液を結着剤とした。

[0245] (2) 電極作製用組成物の製造

ナノサイズ化されたシリコン粉末 18mg (粒子サイズ: 100nm、Sigma-Aldrich 社製)、天然黒鉛 30mg (粒子サイズ: 3 μ m、SEC Carbon 社製) 及びケッチエンブラック 6mg (KB、Lion 社製) を、遊星ボールミル (Pulverisette 7、Fritsch 社製) を用いて、600rpm で 12時間十分に混合した。得られた混合物 (重量比で Si : 黒鉛 : KB = 30 : 50 : 10) を電極材料とした。次いで、(1) で得られた結着剤 0.5g に上記電極材料 0.045g を加え、水 0.4g を添加して室温で 20分混合して電極作製用スラリーを作製した。該電極作製用スラリーにおいては、スラリー 900 μ L 中シリコン 15mg、黒鉛 25mg、KB 5mg、架橋コポリマー 5mg をそれぞれ含む。即ち、電極作製用スラリーは、集電体上に塗布した後乾燥させることにより、シリコンを 30wt%、黒鉛を 50wt%、KB を 10wt%、架橋コポリマーを 10wt% 含有する被膜となる。

[0246] (3) リチウム電池用電極の製造

(2) で得られた電極作製用スラリーを、ドクターブレードを用いて銅の集電体上に塗布した。その後、空気中にて80℃で乾燥し、次いで真空下にて150℃で24時間乾燥した。尚、使用前にロールでプレスしたものを電極（CLPAH01電極）とした。尚、集電体上の膜の厚さは、ノギスで測定し、約10～15μmであった。

[0247] (4) コイン型電池の製造

コイン型電池を、アルゴンで満たしたグローブボックス中で組み立てた。ここでは、(3) で得られた電極、リチウム箔電極、1MのLiPF₆を含む炭酸エチレン（EC）／炭酸ジメチル（DMC）（体積比で1：1）溶液及びセパレータからなるコイン型電池を組み立てた。

[0248] 実施例2～8 本発明の電極を用いた電池の製造

実施例1における架橋コポリマーP-01の代わりに、それぞれ架橋コポリマーP-02～P-08を用いた以外は実施例1と同様の方法により、各種リチウム電池用電極及びコイン型電池を製造した。架橋コポリマーP-02～P-08を用いて得た電極をそれぞれCLPAH02電極、CLPAH03電極、CLPAH04電極、CLPAH05電極、CLPAH06電極、CLPAH07電極、CLPAH08電極とする。

[0249] 比較例1 架橋ホモポリマーを結着剤として用いた電池の製造

(1) 架橋ホモポリマーCLPA-07の合成

アクリル酸9.2g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.78g、ジエチレングリコールジアリルエーテル0.03g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート13gを混合した溶液の代わりに、アクリル酸9.65g（0.14mol、和光純薬工業(株)製）、ジエチレングリコールジアリルエーテル0.03g（0.18mmol）及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート13gを混合した溶液を用いた以外は、合成例1と同様の方法で重合反応に付し、架橋されたホモポリマーを得た。これを架橋ホモポリマーCLPA-07とした。

(2) 架橋ホモポリマーを用いた電池の製造

実施例1における架橋コポリマーP-01の代わりに架橋ホモポリマーCLPA-07を用いた以外は実施例1と同様の方法により、リチウム電池用電極及びコイン型電池を製造した。架橋ホモポリマーCLPA-07を用いて得た電極をCLPA-07電極とした。

[0250] 実験例1 各種電極を用いた充放電試験

CLPAH01~08電極及びCLPA-07電極の各電極を用いて、下記条件で定電流充放電試験を行った。各電極を用いた、初回充放電の結果及び10回目充放電の結果について、その充放電容量、クーロン効率及び維持率を表1に示す。

・対極:Li箔

・電解液:1M LiPF₆ EC/DMC混合溶液(体積比1:1)

・測定装置:ABE1024-5V0.1A-4充放電試験装置(エレクトロフィールド社製)

・電位及び電流密度

初回サイクル

電位範囲 2.0-0.0V (vs. Li/Li⁺)

電流密度 50mA g⁻¹

2サイクル目以降

電位範囲 2.0-0.0V (vs. Li/Li⁺)

電流密度 100mA g⁻¹

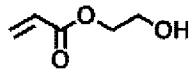
[0251]

[表1]

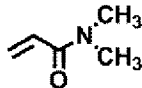
実施例・比較例	結着剤	架橋剤	アクリル酸以外のモノマーを形成する化合物	架橋剤量 (mol%)	粘度 (60rpm)	初回充放電			10回目充放電		
						充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率
実施例1	CLPAH01	ジエチレングリコールジアリルエーテル	アクリル酸ヒドロキシエチル	0.14	180	1755	1197	68.2%	1092	1053	96.5%
実施例2	CLPAH02	ジエチレングリコールジアリルエーテル	ジメチルアクリルアミド	0.14	280	1667	1277	76.6%	1201	1165	97.0%
実施例3	CLPAH03	ジエチレングリコールジアリルエーテル	エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート	0.14	200	1686	1190	70.6%	1093	1055	96.6%
実施例4	CLPAH04	ジエチレングリコールジアリルエーテル	アクリル酸シアノエチル	0.14	250	1607	1162	72.3%	1095	1058	96.6%
実施例5	CLPAH05	ジエチレングリコールジアリルエーテル	アクリル酸(2-パーフルオロヘキシル)エチル	0.14	145	1758	1327	75.5%	1180	1142	96.8%
実施例6	CLPAH06	ジエチレングリコールジアリルエーテル	アクリル酸ヘキシル	0.14	200	1667	1289	77.3%	1145	1108	96.7%
実施例7	CLPAH07	ジエチレングリコールジアリルエーテル	アクリル酸フェノキシエチル	0.14	170	1767	1370	77.5%	1272	1231	96.8%
実施例8	CLPAH08	ジエチレングリコールジアリルエーテル	N-イソプロピルアクリルアミド	0.14	200	1824	1398	76.6%	1268	1225	96.6%
比較例1	GLPA-07	ジエチレングリコールジアリルエーテル	なし	0.14	270	1477	1130	76.5%	1079	1046	97.0%
比較例2	カーボボール	不明	なし	不明	—	1551	1076	69.4%	840	813	96.9%
比較例3	Aldrich	非架橋	なし	—	—	1442	971	67.3%	869	837	97.0%

[0252] 尚、CLPAH01～08中のアクリル酸以外に使用したモノマーの構造式は以下の通りである。

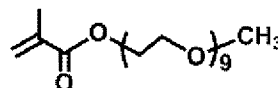
CLPAH01 : アクリル酸-2-ヒドロキシエチル



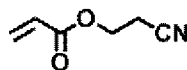
CLPAH02 : ジメチルアクリルアミド



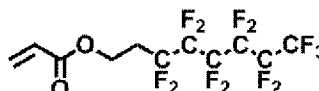
CLPAH03 : ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート



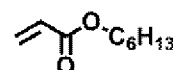
CLPAH04 : アクリル酸-2-シアノエチル



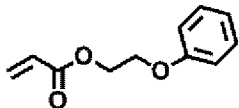
CLPAH05 : アクリル酸-2-(2-パーフルオロヘキシル)エチル



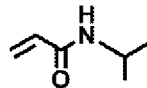
CLPAH06 : アクリル酸-ヘキシル



CLPAH07 : アクリル酸-フェノキシエチル



CLPAH08 : N-イソプロピルアクリルアミド



[0253] 表1の結果より、コポリマーを架橋させて得た本発明の結着剤を用いたものは全て初回充放電及び10回目の充放電容量がホモポリマーを架橋させて得たCLPA-07と比較して、高い値を示すことが分かった。これは、コポリマーとすることで活物質であるシリコンやグラファイトの電極表面における分散性が改善され、活物質の有効表面積が増えて容量が向上したと考えられる。

[0254] 実施例9

ここでは、実施例1～8の電池と比較して、より高容量の電池として期待ができる活物質層の厚い電極を作製した。

(1) 結着剤の調製

架橋コポリマーP-01 5.0gを水61mlに加えた。さらに5M水酸化ナトリウム水溶液10.4mlを加えて12時間攪拌して分散し、10wt%の中和したコポリマーのゲル溶液を得た。得られたコポリマーのゲル溶液を結着剤とした。

[0255] (2) 電極作製用組成物の製造

(1) で得られた結着剤4.50g、イオン交換水4.5g、シリコン粉末1.35g (Silgrain e-Si400、粒子サイズ: 2.4 μ m、ELKEM社製)、天然黒鉛2.25g (粒子サイズ: 3 μ m、SEC Carbon社製) 及びアセチレンブラック0.045g (デンカブラック、電気化学工業社製) を、遊星ボールミル (Pulverisette 7、Fritsch社製) を用いて、600rpmで30分十分に混合した。得られた混合物を電極作製用スラリーとした。該電極作製用スラリーにおいては、スラリー全量中にシリコン1.35g、黒鉛2.25g、アセチレンブラック0.045g、架橋コポリマー0.45gをそれぞれ含む。即ち、電極作製用スラリーは、集電体上に塗布した後乾燥させることにより、シリコンを33wt%、黒鉛を55wt%、アセチレンブラックを1wt%、架橋コポリマーを1wt%含有する被膜となる。

[0256] (3) リチウム電池用電極の製造

(2) で得られた電極作製用スラリーを、ドクターブレードを用いて銅の集電体上に塗布した。その後、空気中にて80℃で12時間乾燥し、次いで真空下にて150℃で24時間乾燥した。尚、使用前にロールでプレスしたものを電極 (CLPAH01-2電極) とした。尚、集電体上の膜の厚さは、ノギスで測定し、約30～70 μ mであった。

[0257] (4) コイン型電池の製造

電極としてCLPAH01-2を用いた以外は、実施例1(4)と同様の

方法により、コイン型電池を組み立てた。

[0258] 実施例 10～18 本発明の電極を用いた電池の製造

実施例 9 における架橋コポリマー P-01 の代わりに、それぞれ架橋コポリマー P-02、P-05～P-12 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、各種リチウム電池用電極及びコイン型電池を製造した。架橋コポリマー P-02、P-05～P-12 を用いて得た電極をそれぞれ CLPAH02-2 電極、CLPAH05-2 電極、CLPAH06-2 電極、CLPAH07-2 電極、CLPAH08-2 電極、CLPAH09-2 電極、CLPAH10-2 電極、CLPAH11-2 電極、CLPAH12-2 電極とする。

[0259] 比較例 4 架橋ホモポリマーを結着剤として用いた電池の製造

架橋ホモポリマーを用いた電池の製造

実施例 9 における架橋コポリマー P-01 の代わりに架橋ホモポリマー CLPA-07 を用いた以外は実施例 9 と同様の方法により、リチウム電池用電極及びコイン型電池を製造した。架橋ホモポリマー CLPA-07 を用いて得た電極を CLPA-07-2 電極とした。

[0260] 実験例 9 各種電極を用いた充放電試験

CLPAH01-2～02-2、05-2～12-2 電極及び CLPA-07-2 電極の各電極を用いて、実施例 1 と同等の条件で定電流充放電試験を行った。

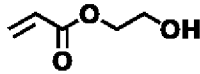
[0261]

[表2]

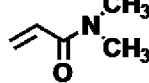
実施例・比較例	電極	架橋剤	アクリル酸以外のモノマー	架橋剤量 (mol%)	初回充放電		
					充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 %
実施例9	CLPAH01-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリル酸ヒドロキシエチル	0.14	1623	1515	93.4%
実施例10	CLPAH02-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	N,N-ジメチルアクリルアミド	0.14	1601	1500	93.9%
実施例11	CLPAH05-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリル酸パーフルオロヘキシルエチル	0.14	1597	1489	92%
実施例12	CLPAH06-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリル酸ヘキシル	0.14	1616	1513	93.6%
実施例13	CLPAH07-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリル酸フェノキシエチル	0.14	1591	1502	94.4%
実施例14	CLPAH08-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	N-イソプロピルアクリルアミド	0.14	1644	1540	93.7%
実施例15	CLPAH09-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリルアミド	0.14	1607	1503	93.6%
実施例16	CLPAH10-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	アクリロニトリル	0.14	1607	1502	93.5%
実施例17	CLPAH11-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	プレナー-AE-200	0.14	1613	1493	92.5%
実施例18	CLPAHP12-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	メタクリル酸	0.14	1624	1505	92.7%
比較例4	CLPA07-2	ジエチレングリコールジア릴エーテル	無し	0.14	1550	1452	93.7%

[0262] 尚、CLPAH01-2、02-2、05-2~12-2中のアクリル酸以外に使用したモノマーの構造式は以下の通りである。

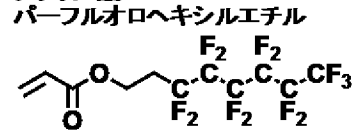
CLPAH01-2: 2-ヒドロキシエチルアクリレート



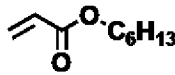
CLPAH02-2: ジメチルアクリルアミド



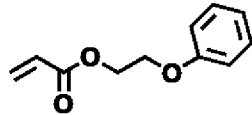
CLPAH05-2: アクリル酸



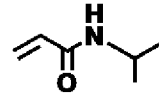
CLPAH06-2: アクリル酸ヘキシル



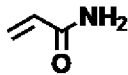
CLPAH07-2: アクリル酸フェノキシエチル



CLPAH08-2: N-イソプロピルアクリルアミド



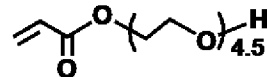
CLPAH09-2: アクリルアミド



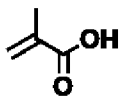
CLPAH10-2: アクリロニトリル



CLPAH011-2: プレナー-AE-200



CLPAH12-2: メタクリル酸



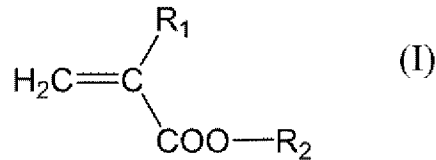
[0263] 表2の結果より、コポリマーを架橋させて得た本発明の結着剤を用いたものは全て初回の充放電容量がホモポリマーを架橋させて得たCLPA-07-

2と比較して、高い値を示すことが分かった。これは、コポリマーとすることで活物質であるシリコンやグラファイトの電極表面における分散性が改善され、活物質の有効表面積が増えて容量が向上したと考えられる。

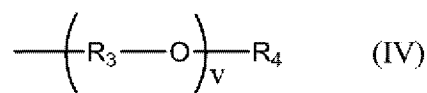
[0264] さらに、CLPAH01-2、CLPAH07-2、CLPAH09-2、CLPAH10-2、CLPAH12-2及びCLPA07-2については、10サイクル後の放電容量についても確認した。その10サイクル後の放電容量は、それぞれ、CLPAH01-2：1104mAh/g、CLPAH07-2：1006mAh/g、CLPAH09-2：1164mAh/g、CLPAH10-2：1020mAh/g、CLPAH12-2：1027mAh/gであり、CLPA07-2の結果（974mAh/g）よりも高い値を示すことが分かった。これらのうち、CLPAH01-2、CLPAH09-2、CLPAH10-2は水素結合や π 電子相互作用で活物質と強く相互作用することによって電極の崩壊が抑制され、CLPAH12-2は、ガラス転移温度の高いメタクリル酸の構造をコポリマーに含むことで結着剤が剛直になることによって電極の崩壊が抑制され、それぞれ容量が向上したと考えられる。

請求の範囲

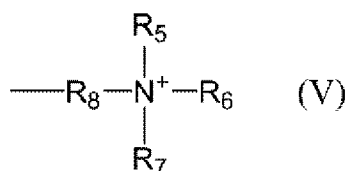
[請求項1] アクリル酸由来のモノマー単位と、下記一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で示される化合物由来のモノマー単位 1～2 種とを構成成分とし、下記一般式 [1]～[13] 記載の化合物及び下記一般式 [14] 記載のポリマーから選ばれる架橋剤により架橋されたポリマーからなるリチウム電池用結着剤；



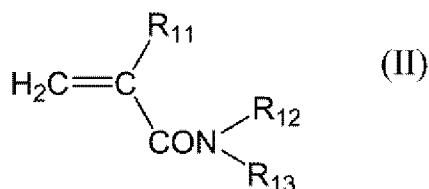
[式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し（但し、 R_2 が水素原子の場合、 R_1 はメチル基を表す）、 R_2 は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基；フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数 1～20 のアルキル基；炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～13 のアリールアルキル基；炭素数 2～9 のアルコキシアルキル基；炭素数 3～9 のアルコキシアルコキシアルキル基；炭素数 7～13 のアリールオキシアルキル基；炭素数 5～7 のホルホルノアルキル基；炭素数 3～9 のトリアルキルシリル基；酸素を有する又は酸素を有さない炭素数 6～10 の脂環式炭化水素基；炭素数 3～9 のジアルキルアミノアルキル基；炭素数 9～15 のヘキサヒドロフルイミド-N-アルキル基；下記一般式 (IV) で示される基



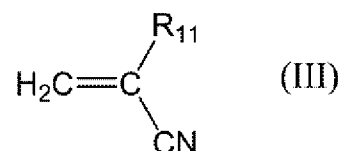
(式中、 R_3 は、ヒドロキシル基を置換基として有する又は無置換の炭素数 1～6 のアルキレン基を表し、 R_4 は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表し、 v は 2～20 の整数を表す。)；或いは、下記一般式 (V) で示される基



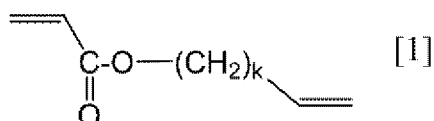
(式中、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基を表し、 R_8 は炭素数1～3のアルキレン基を表す。)を表す。]



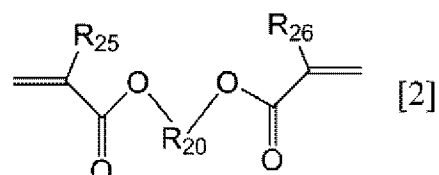
(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{12} は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{13} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～9のジアルキルアミノアルキル基、又は炭素数1～6のヒドロキシアルキル基を表す。)



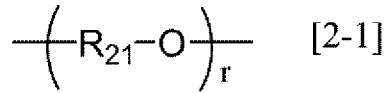
(式中、 R_{11} は上記と同じ) ;



(式中、 k は1～6の整数を表す。)

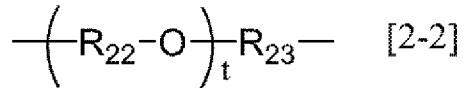


[式中、 R_{25} 及び R_{26} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_{20} は、炭素数1～20のアルキレン基、下記一般式[2-1]で示される基、

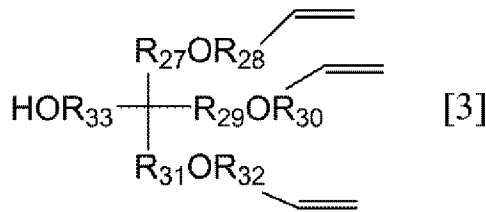


(式中、 R_{21} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 r は1～6の整数を表す。)

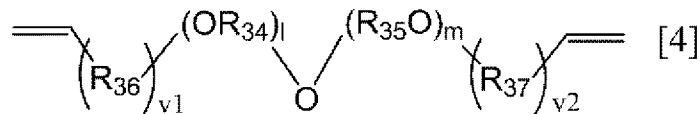
又は下記一般式 [2-2] で示される基



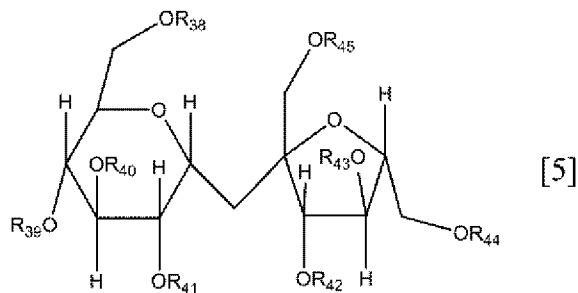
(式中、 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 t は1～12の整数を表す。)



(式中、 $R_{27} \sim R_{33}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を表す。)

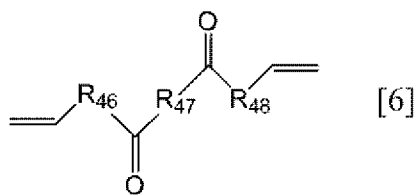


(式中、 $R_{34} \sim R_{37}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 l は1～6の整数を表し、 m は0～6の整数を表し、 v_1 及び v_2 はそれぞれ独立して0又は1の整数を表す。)

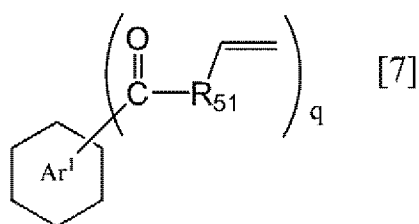


(式中、 $R_{38} \sim R_{45}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ビニル基又は

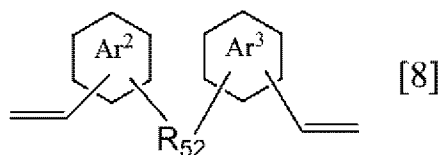
ビニルケトン基を表すが、これらの少なくとも2つ以上はビニル基又はビニルケトン基である。)



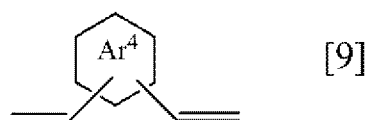
(式中、 $R_{46} \sim R_{48}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、



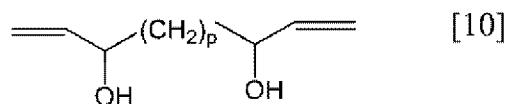
(式中、環 Ar^1 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R_{51} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 q は2～4の整数を表す。)、



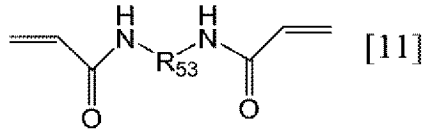
(式中、環 Ar^2 及び環 Ar^3 は、それぞれ独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R_{52} は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、



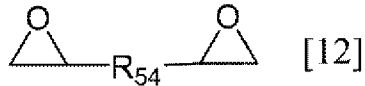
(式中、環 Ar^4 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。)、



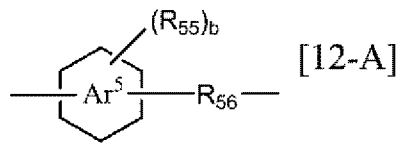
(式中、 p は0～6の整数を表す。)、



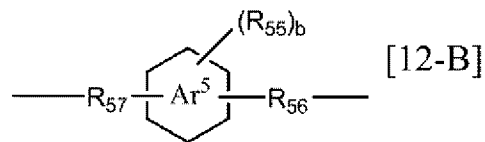
(式中、 R_{53} は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。)、



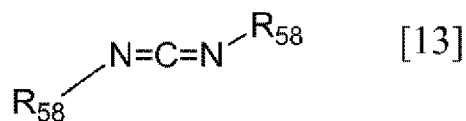
[式中、 R_{54} は、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキレン基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～10のアリーレン基、下記一般式 [12-A] で示される基



(式中、 R_{55} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{56} は、炭素数1～6のアルキレン基、環 Ar^5 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 b は、0～4の整数を表す。)、或いは、下記一般式 [12-B] で示される基

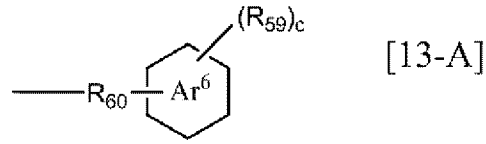


(式中、 R_{57} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{55} 、 R_{56} 、環 Ar^5 、 b は、上記と同じ。)を表す。]

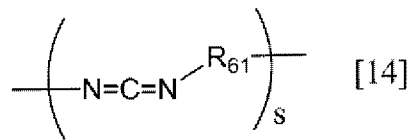


[式中、 R_{58} は、それぞれ独立して、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～1

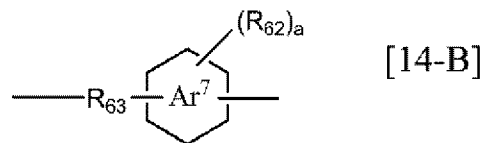
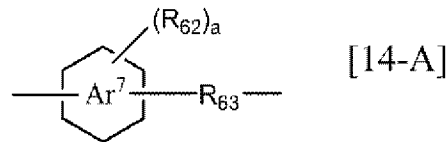
0のアリール基、或いは、下記一般式 [13-A] で示される基



(式中、 R_{59} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{60} は、炭素数1～6のアルキレン基、環 Ar^6 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 c は、0～5の整数を表す)、

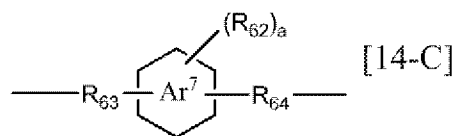


[式中、 R_{61} は、置換基を有する又は無置換の炭素数1～6のアルキレン基、置換基を有する又は無置換の炭素数6～10のアリーレン基、下記一般式 [14-A] 又は [14-B] で示される基



(式中、 R_{62} は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{63} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、環 Ar^7 は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 a は、0～4の整数を表す)、

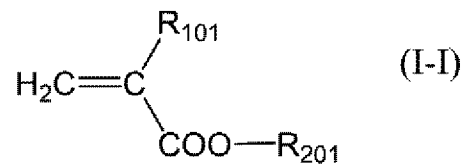
或いは、下記一般式 [14-C] で示される基



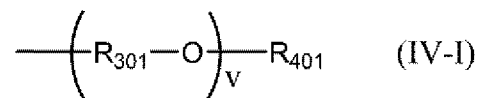
(式中、 R_{64} は、炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R_{62} 、 R_{63} 、環 Ar^7 、 a は、上記と同じ。)を表し、 s は10～10000の整数を表す。]

[請求項2]

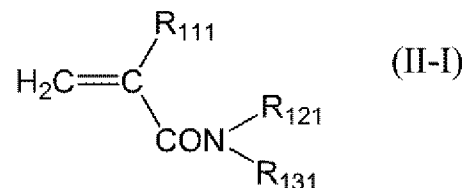
ポリマーが、アクリル酸由来のモノマー単位と下記一般式 (I-I)、一般式 (II-I) 又は一般式 (III) で示される化合物由来のモノマー単位1～2種とを構成成分とするものである、請求項1～3の何れかに記載の結着剤；



[式中、 R_{101} は、水素原子又はメチル基を表し(但し、 R_{201} が水素原子の場合、 R_{101} はメチル基を表す)、 R_{201} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～13のアリーラルキル基、炭素数7～13のアリーロキシアルキル基、炭素数9～15のヘキサヒドロフタルイミド-N-アルキル基、又は、下記一般式 (IV-I) で示される基を表す

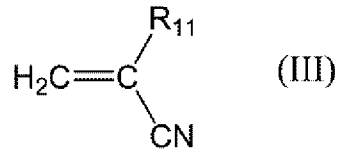


(式中、 R_{301} は、ヒドロキシル基を置換基として有する又は無置換の炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R_{401} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。 v は上記と同じ。)] ；



(式中、 R_{111} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{121} は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_{131} は、水素原子、炭素数1～6

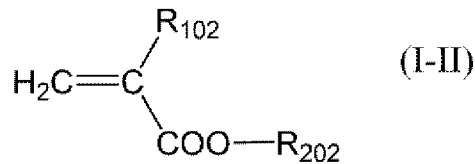
のアルキル基又は炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基を表す。) ;



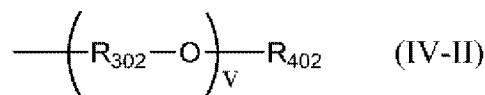
(式中、R₁₁は上記と同じ)。

[請求項3]

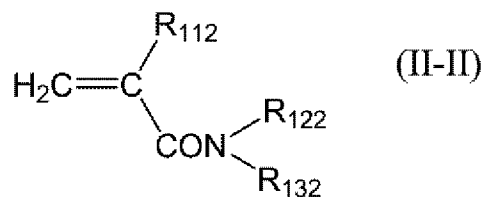
ポリマーが、アクリル酸由来のモノマー単位と下記一般式 (I-II)、一般式 (II-II) 又は一般式 (III) で示される化合物由来のモノマー単位 1～2 種とを構成成分とするものである、請求項 1～3 の何れかに記載の結着剤 ;



[式中、R₁₀₂は、水素原子又はメチル基を表し (但し、R₂₀₂が水素原子の場合、R₁₀₂はメチル基を表す)、R₂₀₂は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、フッ素原子、ヒドロキシル基又はシアノ基で置換された炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～13 のアリアルオキシアルキル基、又は、下記一般式 (IV-II) で示される基

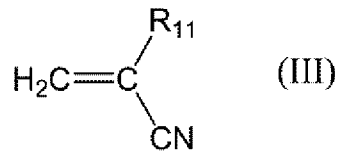


(式中、R₃₀₂は、炭素数 1～3 のアルキレン基を表し、R₄₀₂は、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。v は上記と同じ。) を表す] ;



(式中、R₁₁₂は水素原子又はメチル基を表し、R₁₂₂及びR₁₃₂は、それ

それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を表す。)



(式中、R₁₁は上記と同じ)。

- [請求項4] 架橋剤が、一般式 [1] 、一般式 [3] 、一般式 [9] 、一般式 [1 0] 、一般式 [1 1] 又は一般式 [1 4] である、請求項 1 記載の結着剤。
- [請求項5] 架橋剤が、一般式 [1] 、一般式 [3] 、又は一般式 [1 0] である、請求項 1 記載の結着剤。
- [請求項6] 1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、及び3)請求項 1 記載の電池用結着剤
を含んでなるリチウム電池の電極作製用組成物。
- [請求項7] シリコンを含有する活物質が、炭素、シリコン、シリコン酸化物、金属と結合したシリコン、或いはこれらのうち少なくとも 2 種以上を混合したものを含有する、請求項 6 記載の組成物。
- [請求項8] 電極が負極である、請求項 7 記載の組成物。
- [請求項9] 1)シリコンを含有する活物質、2)導電助剤、3)請求項 1 記載の電池用結着剤、及び4)集電体を有するリチウム電池用の電極。
- [請求項10] シリコンを含有する活物質が、炭素、シリコン、シリコン酸化物、金属と結合したシリコン、或いはこれらのうち少なくとも 2 種以上を混合したものを含有する、請求項 9 記載の電極。
- [請求項11] 電極が負極である、請求項 1 0 記載の電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(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, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/098380 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0028] to [0076], [0101], [0107]; examples & KR 10-2011-0121690 A	1-11
X	WO 2014/051067 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims 1 to 7; paragraphs [0025] to [0030], [0042] to [0043], [0044] to [0051], [0200]; preparation examples & CN 104396060 A	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 July 2015 (07.07.15)	Date of mailing of the international search report 14 July 2015 (14.07.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2014/196547 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims 1 to 7; paragraphs [0018] to [0090], [0124] to [0132]; examples (Family: none)	1-11
E,X	WO 2015/064570 A1 (Daiso Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), claims 1 to 11; paragraphs [0013] to [0042], [0060], [0061]; examples (Family: none)	1-11
P,A	JP 5673987 B1 (JSR Corp.), 18 February 2015 (18.02.2015), claims 1 to 15; paragraphs [0012] to [0020], [0032]; examples & WO 2014/157715 A1	1-11

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/62, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587</p>														
<p>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</p> <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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2010/098380 A1（日本ゼオン株式会社）2010.09.02, 請求項 1-8、[0028]-[0076], [0101], [0107]、実施例 & KR 10-2011-0121690 A</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2014/051067 A1（日本ゼオン株式会社）2014.04.03, 請求項 1-7、[0025]-[0030], [0042]-[0043], [0044]-[0051], [0200]、 調整例 & CN 104396060 A</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2010/098380 A1（日本ゼオン株式会社）2010.09.02, 請求項 1-8、[0028]-[0076], [0101], [0107]、実施例 & KR 10-2011-0121690 A	1-11	X	WO 2014/051067 A1（日本ゼオン株式会社）2014.04.03, 請求項 1-7、[0025]-[0030], [0042]-[0043], [0044]-[0051], [0200]、 調整例 & CN 104396060 A	1-11			
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	WO 2010/098380 A1（日本ゼオン株式会社）2010.09.02, 請求項 1-8、[0028]-[0076], [0101], [0107]、実施例 & KR 10-2011-0121690 A	1-11												
X	WO 2014/051067 A1（日本ゼオン株式会社）2014.04.03, 請求項 1-7、[0025]-[0030], [0042]-[0043], [0044]-[0051], [0200]、 調整例 & CN 104396060 A	1-11												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.07.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.07.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>植前 充司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 X</td> <td>9 4 4 5</td> </tr> </table>	4 X	9 4 4 5										
4 X	9 4 4 5													

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
P, X	WO 2014/196547 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 12. 11, 請求項 1-7、[0018]-[0090], [0124]-[0132]、実施例 (ファミリーなし)	1-11
E, X	WO 2015/064570 A1 (ダイソー株式会社) 2015. 05. 07, 請求項 1-11、[0013]-[0042], [0060], [0061]、実施例 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 5673987 B1 (J S R株式会社) 2015. 02. 18, 請求項 1-15、【0012】 - 【0020】 , 【0032】、実施例 & WO 2014/157715 A1	1-11