

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162503 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 261/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08L 51/08 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
C08L 101/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004403

(22) 国際出願日: 2020年2月5日(05.02.2020)

(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 2019-019777 2019年2月6日(06.02.2019) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中西 崇一郎 (**NAKANISHI, Soichiro**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目

1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 成富 拓也(**NARUTOMI, Takuya**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 茂(**SUZUKI, Shigeru**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 淳(**WATANABE, Jun**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (**SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.**); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** COMPOSITION, SLURRY FOR POSITIVE ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 組成物、正極用スラリー及び電池

(57) **Abstract:** Provided are: a composition that serves as a binder having well-balanced peel/adhesion strength, high discharge capacity retention rate, and penetration resistance; a slurry that is for a positive electrode and that uses the composition; and a secondary battery. The composition according to the present invention contains a graft copolymer. The graft copolymer has a backbone polymer and a plurality of branch polymers. The backbone polymer has a polyvinyl alcohol structure. A first monomeric unit and a second monomeric unit are each included in at least one of the plurality of branch polymers. The second monomeric unit is different from the first monomeric unit. In the composition, when the contained amount of the polyvinyl alcohol structure in the composition is defined as C_{PVA} mass% and the total amount of the first monomeric unit and the second monomeric unit contained in the composition is defined as C_M mass%, the ratio ($C_{PVA}/(C_M + C_{PVA})$) of the contained amount of the polyvinyl alcohol structure with respect to the total amount of the first monomeric unit and the second monomeric unit is 0.05-0.7. The composition has a swelling degree of 200-900% in propylene carbonate.

(57) 要約: 剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなる組成物、当該組成物を用いた正極用スラリー及び二次電池を提供する。本発明によれば、グラフト共重合体を含む組成物であり、前記グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有し、前記幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有し、第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれ、前記第2単量体単位は、前記第1単量体単位と異なり、前記組成物は、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、前記組成物中の前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、ポリビニルアルコール構造の含有量と前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量の比($C_{PVA}/(C_M + C_{PVA})$)は、0.05~0.7であり、前記組成物は、プロピレンカーボネートに対して200~900%の膨潤度を示す、組成物、が提供される。

KN, KP, KR, KW, 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,
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, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：組成物、正極用スラリー及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、正極用スラリー及び電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコン、携帯電話といった電子機器の電源として二次電池が利用されており、環境負荷の低減を目的に二次電池を電源として用いるハイブリット自動車や電気自動車の開発が進められている。それらの電源に高エネルギー密度、高電圧、高耐久性の二次電池が求められている。リチウムイオン二次電池は高電圧、高エネルギー密度を達成できる二次電池として注目を集めている。

[0003] リチウムイオン二次電池は正極、負極、電解質、セパレーターの部材からなり、正極は正極活物質、導電助剤、金属箔、バインダーから構成されている（特許文献1～3）。

[0004] リチウムイオン二次電池用正極バインダーとして、高い結着性と耐酸化性を有するポリビニルアルコール及びポリアクリロニトリルを主成分とするバインダー（グラフト共重合体）を記載している（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-98123号公報

特許文献2：特開2013-84351号公報

特許文献3：特開平6-172452号公報

特許文献4：国際公開第2015/053224号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなる組成物、当該組成物を用いた正極用スラリー及び二次電

池の開発が更に求められていた。

[0007] 本発明はこのような問題を鑑みてなされたものであり、剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなる組成物、当該組成物を用いた正極用スラリー及び二次電池を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、グラフト共重合体を含有する組成物であり、前記グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有し、前記幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有し、第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれ、前記第2単量体単位は、前記第1単量体単位と異なり、前記組成物は、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、前記組成物中の前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、ポリビニルアルコール構造の含有量と前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量の比($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$)は、0.05～0.7であり、前記組成物は、プロピレンカーボネートに対して200～900%の膨潤度を示す、組成物が提供される。

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を行ったところ、ポリビニルアルコール構造を有する幹ポリマーに対し、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び／又は(メタ)アクリル酸単量体単位である第1単量体単位、及び、第2単量体単位(第1単量体単位と異なる)がグラフト共重合した構造を有するグラフト共重合体を含有し、ポリビニルアルコール構造を所定量含み、プロピレンカーボネートに対する膨潤度が所定の範囲内であるか、特定種類の第2単量体単位を第1単量体単位との関係において所定の割合で含むある組成物を正極用組成物として用いることで、剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなることを見出し、本発明の完成に至った。

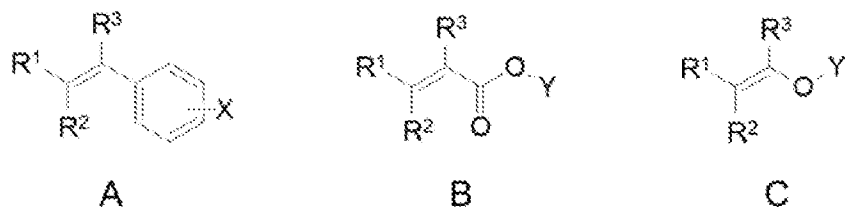
[0010] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

好ましくは、第1単量体単位は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び／又は(メタ)アクリル酸単量体単位であり、前記第2単量体単位は、前記第2単量体単位のみで構成された重合体1gを100gのN-メチル-2-ピロリドン中で90℃4時間攪拌し、ろ紙(ADVANTEC社製No. 2(JIS P 3801))を使用した濾過において、ろ紙表面に残った固形分残渣が1.0%以下である単量体単位である。

好ましくは、前記組成物は、遊離ポリマーを更に含み、前記遊離ポリマーは、前記グラフト共重合体と共有結合を有さず、前記遊離ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有するポリマー、又は、前記第1単量体単位を有するポリマーを少なくとも含む。

好ましくは、グラフト共重合体を含有する組成物であり、前記グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有し、前記幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有し、第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれ、前記第1単量体単位は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び／又は(メタ)アクリル酸単量体単位であり、前記第2単量体単位は、下記の一般式A～Cのうちの1種以上で表される単量体に由来する単量体単位であり、

[化1]



(前記一般式A～C中、

Xは、 $-OR$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-SO_3R$ 、 $-COOR$ 、 $-SR$ 、又は、 $-CN$ であり、

Yは、 $-(CR_2CR_2O)_n-R$ 、 $-(CR_2CR_2)_n-NR_2$ 、 $-(CR_2CR_2)_n-COOR$ 、 $-(CR_2CR_2)_n-SO_3R$ 、又は、 $-(CR_2CR_2$

) n -CNであり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R は、水素(H)、置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基等である)

前記組成物は、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、前記組成物中の前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、ポリビニルアルコール構造の含有量と前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量の比($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$)は、0.05~0.7であり、前記第1単量体単位の含有量を PM_1 モル%とし、前記第2単量体単位の含有量を PM_2 モル%とした場合、前記組成物に含まれる前記第1単量体単位と前記第2単量体単位の比($PM_1 / (PM_2 + PM_1)$)は、0.1~0.9である。

好ましくは、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の平均重合度は、300~4000である。

好ましくは、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の鹸化度は、60~100モル%である。

好ましくは、前記グラフト共重合体のグラフト率は、40~3000%である。

[0011] 本発明の別の観点によれば、前記組成物、正極活物質及び導電助剤を含有する、正極用スラリーが提供される。

好ましくは、前記正極用スラリー中の固形分総量に対し、前記組成物の固形分含有量が0.1~20質量%である。

好ましくは、前記正極活物質が、 $LiNi_xMn_{(2-x)}O_4$ (但し、 $0 < x < 2$)、 $Li(Co_xNi_yMn_z)O_2$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x + y + z = 1$) 及び $Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x + y + z = 1$) から選択される1種以上を含む。

好ましくは、前記導電助剤が、(i) 繊維状炭素、(ii) カーボンブラック、及び(iii) 繊維状炭素とカーボンブラックとが相互に連結した炭素複合体

からなる群から選択される少なくとも１種以上である。

好ましくは、金属箔と、前記金属箔上に形成された前記正極用スラリーの塗膜を備える正極である。

好ましくは、前記正極を備える電池である。

発明の効果

[0012] 本発明は、剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなる組成物を提供する。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明する。以下に示す実施形態で示した各種特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各種特徴事項について独立して発明が成立する。

[0014] １．組成物

本発明の一実施形態に係る組成物は、グラフト共重合体を含有する組成物であり、グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有する組成物である。以下、重合体を、共重合体ということもある。

[0015] １－１．グラフト共重合体

本発明の一実施形態に係るグラフト共重合体は、幹ポリマーに対し、第１単量体及び第２単量体をグラフト共重合させることにより合成される。ここで、第１単量体は第２単量体とは異なる単量体である。重合により生成した枝ポリマーは、幹ポリマーにグラフト、すなわち共有結合している。この際、グラフトされていない幹ポリマー、幹ポリマーにグラフトしていない、すなわちグラフト共重合体に共有結合していない第１単量体を含む重合体及び／又は第２単量体を含む重合体が遊離ポリマーとして同時に生成することがある。従って、本発明の一実施形態に係る組成物は、好ましくは、実質的にグラフト共重合体及び遊離ポリマーからなる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、第１単量体及び第２単量体以外の単量体を重合させてもよい。

[0016] グラフト共重合体のグラフト率は、好ましくは４０～３０００％であり、より好ましくは３００～１５００％である。溶解性の観点からグラフト率は

上記範囲であることが好ましい。グラフト率が40%以上だと、NMPに対する溶解性が向上し、3000%以下だとNMP溶液の粘度が低下し、NMP溶液の流動性が向上する。

[0017] 1-2. 幹ポリマー

幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有する。ここで、ポリビニルアルコール構造は、例えば、酢酸ビニルモノマーを重合したポリ酢酸ビニルを鹼化して合成されるポリビニルアルコールに由来する構造である。好ましくは、幹ポリマーは、大部分がポリビニルアルコール構造によって構成されている。より好ましくは、幹ポリマーは、ポリビニルアルコールである。

[0018] 組成物中のポリビニルアルコール構造の平均重合度は、好ましくは300～4000であり、より好ましくは500～2000である。当該平均重合度が、このような範囲にある場合にスラリーの安定性が特に高い。また、溶解性、結着性、及びバインダーの粘度の観点からも上記範囲であることが好ましい。平均重合度が300以上だとバインダーと活物質及び導電助剤との間の結着性が向上し、耐久性が向上する。また、平均重合度が4000以下だと溶解性が向上し、粘度が低下するため、正極用スラリーの製造が容易になる。ここでいう平均重合度は、JIS K 6726に準ずる方法で測定される値である。

組成物中のポリビニルアルコール構造の鹼化度は、好ましくは60～100モル%であり、より好ましくは90～100モル%である。当該鹼化度が、このような範囲にある場合にスラリーの安定性が特に高い。ここでいう鹼化度は、JIS K 6726に準ずる方法で測定される値である。

[0019] 1-3. 枝ポリマー

第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれる。すなわち、複数の枝ポリマーのうちの1つに第1単量体単位及び第2単量体単位的一方のみが含まれていてもよく、第1単量体単位及び第2単量体単位の両方が含まれていてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、第1単量体単位及び第2単量体単位以外の単

量体単位が含まれていてもよい。ここで、第1単量体単位、第2単量体単位とは、それぞれグラフト共重合体の合成に用いた第1単量体、第2単量体に由来する単量体単位である。好ましくは、複数の枝ポリマーの少なくとも1つは、第1単量体単位及び第2単量体単位の共重合構造を有する。枝ポリマーは、好ましくは実質的に第1単量体単位及び第2単量体単位からなる共重合体であり、更に好ましくは第1単量体単位及び第2単量体単位からなる共重合体である。

[0020] 1-4. 遊離ポリマー

本発明の一実施形態に係る組成物は、遊離ポリマーを更に含んでいてもよい。遊離ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有するポリマー、及び、第1単量体単位及び／又は第2単量体単位を有するポリマーから選ばれる少なくとも1つである。ポリビニルアルコール構造を有するポリマーとは、主にグラフト共重合に関与しなかった幹ポリマーを意味する。また、第1単量体単位及び／又は第2単量体単位を有するポリマーとは、第1単量体の単体重合体、第2単量体の単体重合体、第1単量体及び第2単量体を含む共重合体等であり、グラフト共重合体（すなわち、幹ポリマー）に共重合していないものを意味する。また、本発明の効果を損なわない範囲で、第1単量体単位及び第2単量体単位以外の単量体の単体重合体、第1単量体単位及び第2単量体単位との共重合体が含まれていてもよい。遊離ポリマーは、好ましくは実質的に第1単量体及び第2単量体からなる共重合体であり、更に好ましくは第1単量体及び第2単量体からなる共重合体である。

[0021] また、遊離ポリマーのうち幹ポリマー以外の遊離ポリマー、例えば第1単量体の単体重合体、第2単量体の単体重合体、第1単量体及び第2単量体を含む共重合体等の重量平均分子量は、30000～300000が好ましく、40000～200000がより好ましく、50000～150000が更に好ましい。粘度上昇を抑えて、正極用スラリーを容易に製造し得る観点から、幹ポリマー以外の遊離ポリマーの重量平均分子量は300000以下が好ましく、200000以下がより好ましく、150000以下が更に好

ましい。幹ポリマー以外の遊離ポリマーの重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により求めることができる。

[0022] 1-5. 第1単量体単位

第1単量体単位は、好ましくは、（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び／又は（メタ）アクリル酸単量体単位である。第1単量体単位は、より好ましくは（メタ）アクリロニトリル単量体単位であり、更に好ましくはアクリロニトリル単量体単位である。

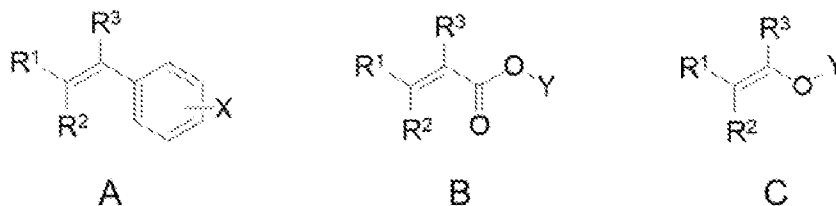
すなわち、グラフト共重合体を合成する際に用いる第1単量体は、好ましくは、（メタ）アクリロニトリル及び／又は（メタ）アクリル酸であり、より好ましくは（メタ）アクリロニトリルであり、更に好ましくはアクリロニトリルである。よって、第1単量体単位はこれらに由来する構造を有する。

[0023] 1-6. 第2単量体単位

第2単量体単位は、第1単量体単位とは異なる単位である。好ましくは、第2単量体単位は、第2単量体単位のみで構成された重合体1gを100gのN-メチル-2-ピロリドン中で90℃4時間攪拌し、ろ紙（ADVANTEC社製No. 2（JIS P 3801））を使用した濾過において、ろ紙表面に残った固形分残渣が5.0%以下である単量体単位である。より好ましくは、ろ紙表面に残った固形分残渣が1.0%以下である。

[0024] 第2単量体単位が由来とする単量体（第2単量体）としては、例えば、下記の一般式A～Cのうちの1種以上で表される単量体が挙げられる。

[化1]



[0025] 一般式A～Cにおいては、Xは、 $-OR$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-SO_3R$ 、 $-COOR$ 、 $-SR$ 、又は、 $-CN$ であり、Yは、 $-(CR_2CR_2O)_n-R$

、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{NR}_2$ 、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{COOR}$ 、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{SO}_3\text{R}$ 、又は、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{CN}$ である。 n は0以上の数である。 n は1以上が好ましい。 n は30以下が好ましく、10以下がより好ましい。

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R は、水素(H)、置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基等である。好ましくは、置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基は、炭素数1～20の炭化水素基又はエーテル基である。

ここで、エーテル基とは、エーテル結合を有する官能基であり、例えば、アルキルエーテル基をいう。

[0026] 具体的な化合物としては、例えば、(2-(2-エトキシ)エトキシ)エチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (poly: $n=23$)、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサー1-ヘプタデセン等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート; p-((2-エトキシ)エトキシ)スチレン、p-ニトロスチレン、p-アミノスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-カルボキシスチレン、及びp-スルホンスチレン等の極性官能基を有するスチレン誘導体; ポリエチレングリコールモノビニルエーテル (poly: 3) が挙げられる。これらの中でも、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートが好ましい。また、プロピレンカーボネートに対して親和性の高い、或いはプロピレンカーボネートに対して溶解性を示すスチレン誘導体が好ましい場合もある。

[0027] 1-7. 含有量及び特性

また、各成分の含有量及び特性について以下の要件を満たすことが好ましい。各成分の含有量及び特性が以下のような範囲にある場合に、剥離接着強度、高率放電容量維持率、貫通抵抗のバランスの取れたバインダーとなる正極用組成物を提供しうる。

[0028] 組成物は、ポリビニルアルコール構造を含み組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、組成物中の第1単量体単位及び第2単

量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、ポリビニルアルコール構造の含有量と第1単量体単位及び第2単量体単位を合計した含有量の比($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$)は、好ましくは0.05~0.7であり、より好ましくは0.10~0.55である。このような範囲とすることにより、導電助剤分散性が向上し、電極の貫通抵抗が低減する。当該比($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$)は、具体的には例えば、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65、0.70であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

組成物中の第1単量体単位の含有量を PM_1 モル%とし、第2単量体単位の含有量を PM_2 モル%とした場合、組成物に含まれる第1単量体単位と第2単量体単位の比($PM_1 / (PM_2 + PM_1)$)は、好ましくは0.1~0.9であり、より好ましくは0.2~0.9である。このような範囲とすることにより、膨潤度を制御でき、高い耐酸化性が維持される。当該比は、具体的には例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

組成物は、プロピレンカーボネートに対して200~900%の膨潤度を示し、好ましくは300~700%の膨潤度を示し、より好ましくは400~600%の膨潤度を示す。このような範囲とすることにより、組成物中のイオン伝導性が改善し、レート特性が向上する。当該膨潤度は、具体的には例えば、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0029] 1-8. 各種測定／算出方法

(第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量)

組成物中にはPVA成分と第1単量体成分、第2単量体成分が含まれるが、組成物中の組成比($PVA / PM_1 / PM_2$)は重合の仕込み量(g)と、

第1及び第2単量体の重合率から求めることができる。重合率(%)はNMRによって求めることができる。

A：共重合に使用した第1単量体の質量(仕込み量)

B：反応後の第1単量体の重合率(%)

C：共重合に使用した第2単量体の質量(仕込み量)

D：反応後の第2単量体の重合率(%)

E：重合に用いたPVAの質量(仕込み量)

とすると、

組成物中の第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量の質量%は下記の式(2)で求められる。尚、「ポリビニルアルコール構造の含有量」は、「第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量」に基づきPVAの仕込み量を算出し、これを「ポリビニルアルコール構造の含有量」とみなすことができる。

$$\left[(A \times B / 100 + C \times D / 100) / (A \times B / 100 + C \times D / 100 + E) \right] \times 100 (\%)$$

・・・ (2)

[0030] また、第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量は、NMRによる積分比からも算出できる。その計算式は、ポリビニルアルコールのプロトン1つあたりの積分値を S_{PVA} 、第1単量体及び第2単量体のプロトン1つあたりの積分値をそれぞれ S_1 、 S_2 とすると、第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量は、下記の式(2-2)で求めることができる。

$$(S_1 + S_2) \times 100 / (S_{PVA} + S_1 + S_2) \quad \cdots (2-2)$$

で求めることができる。

[0031] (第1単量体単位と第2単量体単位の比)

また、組成物中の第1単量体単位と第2単量体単位の合計量における第1単量体の質量%は、以下の式(3)から求めることができる。

$$\left[(A \times B / 100) / (A \times B / 100 + C \times D / 100) \right] \times 100 (\%) \quad \cdots (3)$$

また、組成物中の第1単量体単位と第2単量体単位の合計量における第1単量体の質量％は、以下の式（3-2）からも求めることができる。

$$S_1 \times 100 / (S_1 + S_2) \quad \cdots (3-2)$$

[0032] （グラフト率）

グラフト共重合体を生成する際（グラフト共重合時）に、第1単量体と第2単量体のホモポリマーが生成することがあることから、グラフト率の計算には、グラフト共重合体よりホモポリマーを分離する工程が必要となる。ホモポリマーはジメチルホルムアミド（以下、DMFと略すことがある。）には溶解するが、PVA及びグラフト共重合体はDMFに溶解しない。この溶解性の差を利用し、ホモポリマーを遠心分離等の操作により分離できる。

ここで、

F：DMFに溶解した成分の質量（g）

G：試験に使用した組成物の質量（g）

H：組成物中の第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量（質量％）

とすると、グラフト率は以下の式（4）で求められる。

$$[(G - F) / (G \times (100 - H) / 100)] \times 100 \quad \cdots (4)$$

[0033] （組成物の膨潤度）

組成物のプロピレンカーボネートに対しての膨潤度は、組成物による1cm×1cmフィルムを、プロピレンカーボネートにLiClO₄を1mol/kgの濃度で調整した溶液10mLに48時間浸漬した前後の質量比をいう。すなわち、浸漬前の質量をW_A（g）、浸漬後の質量をW_B（g）とすると、以下の式で表される。

$$\text{膨潤度（％）} = W_B \times 100 / W_A$$

[0034] 1-9. グラフト共重合体の製造方法

本発明の一実施形態に係るグラフト共重合体の製造方法については特に制限されないが、ポリ酢酸ビニルを重合後、鹼化してポリビニルアルコールを

得た後に、ポリビニルアルコールに第1単量体、第2単量体、その他の単量体をグラフト共重合させる方法が好ましい。

[0035] ポリ酢酸ビニルを重合する方法については、塊状重合、溶液重合等公知の任意の方法を用いることができる。

[0036] ポリ酢酸ビニルの重合に使用される開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤や、過酸化ベンゾイル、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0037] ポリ酢酸ビニルの鹼化反応は、例えば、有機溶媒中、鹼化触媒存在下で鹼化する方法により行うことができる。

[0038] 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。これらは1種以上を用いてもよい。これらの中では、メタノールが好ましい。

[0039] 鹼化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコキシド等の塩基性触媒や、硫酸、塩酸等の酸性触媒が挙げられる。これらの中では、鹼化速度の観点から、水酸化ナトリウムが好ましい。

[0040] ポリビニルアルコールに単量体をグラフト共重合させる方法としては、例えば、溶液重合法が挙げられる。用いる溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0041] グラフト共重合に使用する開始剤としては、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等を用いることができる。

[0042] 本発明の一実施形態に係るグラフト共重合体は溶媒に溶解させて用いることができる。溶媒としてはジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。組成物、及び後述の正極用スラリーには、これらの溶媒が含まれていてもよい。

[0043] 1-10. その他

本発明の一実施形態に係る組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他の成分、例えば、樹脂等を含んでいてもよい。そのような樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、スチレンーブタジエン系共重合体（スチレンブタジエンゴム等）及びアクリル系共重合体等が挙げられる。中でも、安定性の観点からフッ素系樹脂、特にポリフッ化ビニリデンが好ましい。

[0044] 2. 正極用スラリー

本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、上記組成物を含み、安定性に優れる。また、本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、上記組成物を含み、低粘度である。また、本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、上記組成物を含み、レート特性に優れた正極を作製できる。正極用スラリーは、組成物及び導電助剤を含有してもよく、また組成物、正極活物質及び導電助剤を含有してもよい。

[0045] 本発明の一実施形態に係る正極用スラリーの粘度は、好ましくは $350\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。スラリーの粘度は円すい平板形回転粘度計でJ I S Z 8803:2011に準ずる方法で測定する（測定機器：北浜製作所社製 M C R 302、測定温度： 25°C 、回転速度： 1 s^{-1} ）。

[0046] 本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、好ましくは、正極用スラリー中の固形分総量に対し、正極用（バインダー）組成物の固形分含有量が0.1～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

[0047] 3. リチウムイオン二次電池

本発明の一実施形態に係る正極を備える電池として、二次電池が好ましい。二次電池としては、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池から選択される1種以上が好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

本発明の一実施形態に係る正極、及び当該正極を備えるリチウムイオン二

次電池は、上記組成物を含む正極用スラリーを用いて作製できる。好適には、上記の正極、負極、セパレーター、並びに、電解質溶液（以下、電解質、電解液と称することもある。）を含んで構成される。

[0048] [正極]

本発明の一実施形態に係る正極は、組成物と、導電助剤と、必要に応じて使用する正極活物質とを含む正極用スラリーを、アルミニウム箔等の集電体上に塗布した後、加熱によりスラリーに含まれる溶剤を除去し、更に集電体と電極合剤層をロールプレス等により加圧して密着させることにより、作製できる。すなわち、金属箔と、当該金属箔上に形成された正極用スラリーの塗膜を備える正極が得られる。

[0049] [導電助剤]

導電助剤は、(i) 繊維状炭素、(ii) カーボンブラック及び(iii) 繊維状炭素とカーボンブラックとが相互に連結した炭素複合体からなる群から選択される少なくとも1種以上が好ましい。繊維状炭素としては、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバー等が挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック及びケッチェンブラック（登録商標）等が挙げられる。これらの導電助剤は単体で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、導電助剤の分散性を向上させる効果が高い観点から、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーから選択される1種以上が好ましい。

本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、好ましくは、正極用スラリー中の固形分総量に対し、導電助剤の固形分含有量が0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。

[0050] [正極活物質]

必要に応じて正極活物質を使用してもよい。正極活物質は、カチオンを可逆的に吸蔵放出可能な正極活物質が好ましい。正極活物質は、体積抵抗率 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のMnを含むリチウム含有複合酸化物又はリチウム含有

ポリアニオン化合物が好ましい。例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMPO_4 、 Li_2MSiO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 又は $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ 等が挙げられる。但し、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 中の x は $0 < x < 2$ という関係を満たし、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 中又は $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 中の x 、 y 及び z は、 $x+y+z=1$ という関係を満たし、かつ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ という関係を満たし、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ 中の x は $0 < x < 1$ という関係を満たし、更に LiMPO_4 中、 Li_2MSiO_4 中又は $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ 中の M は Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn から選ばれる元素の1種以上であることが好ましい。

正極活物質の中では、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ （但し、 $0 < x < 2$ ）、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x+y+z=1$ ）及び $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x+y+z=1$ ）から選択される1種以上が好ましく、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ （但し、 $0 < x < 2$ ）及び $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x+y+z=1$ ）から選択される1種以上がより好ましい。

本発明の一実施形態に係る正極用スラリーは、好ましくは、正極用スラリー中の固形分総量に対し、正極活物質の固形分含有量が50～99.8質量%であることが好ましく、80～99.5質量%であることがより好ましく、95～99.0質量%であることが最も好ましい。

[0051] [負極]

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる負極は、特に限定されないが、負極活物質を含む負極用スラリーを用いて製造できる。この負極は、例えば、負極用金属箔と、その金属箔上に設けられる負極用スラリーとを用いて製造できる。負極用スラリーは、負極用バインダー（負極用組成物）と、負極活物質と、前述の導電助剤とを含むことが好ましい。

負極用バインダーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンーブタジエン系共重合体（スチレンブタジエンゴム等）及びアクリル系共重合体等を用いることができる。負極用バインダーとしては、フッ素系樹脂が好ましい。フッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンからなる群の1種以上がより好ましく、ポリフッ化ビニリデンが最も好ましい。

[0052] 負極に用いられる負極活物質としては、黒鉛、ポリアセン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素材料、スズ及びケイ素等の合金系材料、或いは、スズ酸化物、ケイ素酸化物、チタン酸リチウム等の酸化物材料等が挙げられる。これらは1種以上を用いてもよい。

負極用の金属箔としては、箔状の銅を用いることが好ましく、厚さは、加工性の観点から、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。負極は、前述の正極の製造方法に準じた方法にて、負極用スラリー及び負極用金属箔を用いて製造できる。

[0053] [セパレーター]

セパレーターには、電気絶縁性の多孔質膜、網、不織布等、十分な強度を有するものであれば使用できる。特に、電解液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持に優れたものを使用するとよい。材質は特に限定しないが、ガラス繊維等の無機物繊維又は有機物繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフロン等の合成樹脂又はこれらの層状複合体等を挙げることができる。結着性及び安定性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン又はこれらの層状複合体が好ましい。

[0054] [電解質]

電解質としては、公知のリチウム塩が何れも使用でき、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{$

$C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム等が挙げられる。

[0055] [電解液]

上記電解質を溶解させる電解液は、特に限定されない。電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン及び2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1, 3-ジオキサラン及び4-メチル-1, 3-ジオキサラン等のオキサラン類、アセトニトリル、ニトロメタン及びN-メチル-2-ピロリドン等の含窒素化合物類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル及びリン酸トリエステル等のエステル類、硫酸エステル、硝酸エステル及び塩酸エステル等の無機酸エステル類、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド等のアミド類、ジグリム、トリグリム及びテトラグリム等のグリム類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン類、スルホラン等のスルホラン類、3-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類、並びに、1, 3-プロパンサルトン、4-ブタンサルトン及びナフタサルトン等のサルトン類等が挙げられる。これらの電解液の中から選択される1種以上を使用できる。

[0056] 上記の電解質及び電解液の中では、 $LiPF_6$ をカーボネート類に溶解した電解質溶液が好ましい。当該溶液中の電解質の濃度は、使用する電極及び電解液によって異なるが、0.5～3モル/Lが好ましい。

[0057] 本発明の実施形態のリチウムイオン二次電池の用途としては、特に限定されないが、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯AV機器、ノート型パソコン、スマートフォン、モバイルPC等の携帯情報端末、その他、携帯ゲーム機器、電動

工具、電動式自転車、ハイブリット自動車、電気自動車、電力貯蔵システム等の幅広い分野が挙げられる。

実施例

[0058] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。また、これらは何れも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。データは表1～3に示す。

[0059] [実施例1]

＜ポリビニルアルコール（PVA）の調製＞

酢酸ビニル600質量部及びメタノール400質量部を仕込み、窒素ガスをバブリングして脱酸素したのち、重合開始剤としてビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート0.3質量部を仕込み、60℃で4時間重合させた。重合停止時の重合溶液の固形分濃度は48質量%であり、固形分から求めた酢酸ビニルの重合率は80%であった。得られた重合溶液にメタノール蒸気を吹き込んで、未反応の酢酸ビニルを除去したのち、ポリ酢酸ビニルの濃度が40質量%になるようにメタノールで希釈した。

希釈したポリ酢酸ビニル溶液1200質量部に、濃度10質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液20質量部を添加して、30℃で2時間鹼化反応を行った。

鹼化後の溶液を酢酸で中和し、濾過して100℃で2時間乾燥させてPVAを得た。得られたPVAの平均重合度、鹼化度は表1に示す。

PVAの平均重合度及び鹼化度は、JIS K 6726に準ずる方法で測定した。

[0060] ＜組成物の調製＞

得られたPVA1.65質量部を、ジメチルスルホキシド8.63質量部に添加し、60℃にて2時間攪拌して溶解させた。更に、アクリロニトリル2.72質量部と、2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート0.47質量部と、ジメチルスルホキシド1.51質量部に溶解させたペルオキシ二硫酸アンモニウム0.45質量部とを60℃にて添加し、60℃で攪拌

しながらグラフト共重合させた。重合開始より4時間後、室温まで冷却し重合を停止させた。

得られた反応液100質量部をメタノール300質量部中に滴下し、組成物を析出させた。濾過してポリマーを分離して室温で2時間真空乾燥させ、更に80℃で2時間真空乾燥させた。固形分は9.76質量%であった。アクリロニトリル（第1単量体）及び（2-（2-エトキシ）エトキシ）エチルアクリレート（第2単量体）の重合率は¹H-NMRより計算すると95%であった。

得られた組成物中、ポリビニルアルコール構造の質量は35質量%であり、第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量の質量は65質量%であり、グラフト率は172%、遊離ポリマーのうち幹ポリマー以外の遊離ポリマーの重量平均分子量は76200であった。これらの測定方法は、後記の（第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量）、（グラフト率）及び（重量平均分子量）において説明する。

得られたグラフト共重合体を含む組成物の組成等については表1に示す。

[0061] （第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量）

A：共重合に使用した第1単量体の質量（仕込み量）

B：反応後の第1単量体の重合率（%）

C：共重合に使用した第2単量体の質量（仕込み量）

D：反応後の第2単量体の重合率（%）

E：重合に用いたPVAの質量（仕込み量）

とし、

組成物中の第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量の質量%を下記の式（2）で求めた。

$$\left[\left(A \times B / 100 + C \times D / 100 \right) / \left(A \times B / 100 + C \times D / 100 + E \right) \right] \times 100 \text{ (\%)} \\ \dots (2)$$

[0062] また、第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量は、NMRによる

積分比からも算出できる。ポリビニルアルコールのプロトン1つあたりの積分値を S_{PVA} 、第1単量体及び第2単量体のプロトン1つあたりの積分値をそれぞれ S_1 、 S_2 とすると、第1単量体単位及び第2単量体単位の合計含有量は、下記の式(2-2)で求めることもできる。

$$(S_1 + S_2) \times 100 / (S_{PVA} + S_1 + S_2) \quad \cdots (2-2)$$

[0063] (第1単量体単位と第2単量体単位の比)

また、組成物中の第1単量体単位と第2単量体単位の合計量における第1単量体の質量%は、以下の式(3)から求めた。

$$[(A \times B / 100) / (A \times B / 100 + C \times D / 100)] \times 100 \quad (\%) \quad \cdots (3)$$

また、組成物中の第1単量体単位と第2単量体単位の合計量における第1単量体の質量%は、以下の式(3-2)からも求めることができる。

$$S_1 \times 100 / (S_1 + S_2) \quad \cdots (3-2)$$

[0064] (グラフト率)

バインダーを1.00g正秤し、これを特級DMF(国産化学株式会社製)50ccに添加し、80℃にて24時間1000rpmで攪拌した。次に、これを株式会社コクサン製の遠心分離機(型式:H2000B、ローター:H)にて回転数10000rpmで30分間遠心分離した。ろ液(DMF可溶分)を注意深く分離後、DMF不溶分を100℃にて24時間真空乾燥し、先述した式(4)を用いグラフト率を計算した。

[0065] (重量平均分子量)

遠心分離の際のろ液(DMF可溶分)をメタノール1000mlに投入し、析出物を得た。析出物を80℃にて24時間真空乾燥し、GPCにて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。尚、GPCの測定は以下の条件にて行った。

カラム: GPC LF-804、 $\phi 8.0 \times 300$ mm(昭和電工株式会社製)を2本直列に繋いで用いた。

カラム温度: 40℃

溶媒：20 mM-LiBr/DMF

[0066] <スラリーの調製>

得られたバインダー：5質量部を、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す）95質量部に溶解させてバインダー溶液とした。更に、アセチレンブラック（デンカ株式会社製のデンカブラック（登録商標）「HS-100」）1質量部、バインダー溶液を固形分換算で1質量部を攪拌混合した。混合後、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：98質量部を加えて攪拌混合し、正極用スラリーを得た。

[0067] （剥離接着強さ）

得られた正極用スラリーをアルミニウム箔上に乾燥後の膜厚が $100 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 105°C で30分間乾燥させて正極板を得た。得られた正極板をロールプレス機にて線圧 $0.1 \sim 3.0 \text{ ton/cm}$ でプレスし、正極板の平均厚さが $75 \mu\text{m}$ となるように調節した。得られた正極板を 1.5 cm の幅に切断し、正極活物質面に粘着テープを貼りつけ、更にステンレス製の板と正極板に張り付けたテープとを両面テープで貼り合せた。更に粘着テープをアルミニウム箔に張り付け試験片とした。アルミニウム箔に貼り付けた粘着テープを、 25°C 、相対湿度50質量%の雰囲気にて、 180° 方向に 50 mm/min の速度で引きはがした時の応力を測定した。この測定を3回繰り返して平均値を求め、剥離接着強さとした。

[0068] （組成物の膨潤度）

組成物のプロピレンカーボネートに対しての膨潤度は組成物の5質量% NMP溶液を作成後、PTFE（テトラフルオロエチレン）基板上に塗布し、 $1000 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 105°C で1時間乾燥させ $50 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。フィルムを $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ に切り出し、プロピレンカーボネートに LiClO_4 を 1 mol/kg の濃度で調製した溶液10 mLに48時間浸漬した。膨潤度は、浸漬前の質量を $W_A \text{ (g)}$ 、浸漬後の質量を $W_B \text{ (g)}$ とし、以下の式から算出した。膨潤度は、 25°C 、相対湿度50質量%の雰囲気にて測定した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = W_B \times 100 / W_A$$

[0069] <正極の作製>

厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、調製した正極用スラリーを、自動塗工機で $140 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布し、 105°C で30分間予備乾燥した。次に、ロールプレス機にて $0.1 \sim 3.0 \text{ ton} / \text{cm}$ の線圧でプレスし、正極板の厚さが $75 \mu\text{m}$ になるように調製した。更に正極板を 54 mm 幅に切断して、短冊状の正極板を作製した。正極板の端部にアルミニウム製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶媒や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、 105°C で1時間乾燥して正極を得た。

[0070] <負極の作製>

負極活物質として黒鉛（株式会社クレハ製の「カーボトロン（登録商標）P」）96.6質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製の「KFポリマー（登録商標）#1120」）を固形分換算で3.4質量部、更に全固形分が50質量%となるように適量のNMPを加えて攪拌混合して、負極用スラリーを得た。

厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に、調製した負極用スラリーを、自動塗工機で片面ずつ $70 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布し、 105°C で30分間予備乾燥した。次に、ロールプレス機にて $0.1 \sim 3.0 \text{ ton} / \text{cm}$ の線圧でプレスし、負極板の厚さが両面で $90 \mu\text{m}$ になるように調製した。更に負極板を 54 mm 幅に切断して短冊状の負極板を作製した。負極板の端部にニッケル製の集電体タブを超音波溶着した後、残留溶媒や吸着水分といった揮発成分を完全に除去するため、 105°C で1時間乾燥して負極を得た。

[0071] <リチウムイオン二次電池の作製>

得られた正極と負極とを組合せ、厚み $25 \mu\text{m}$ 、幅 60 mm のポリエチレン微多孔膜セパレーターを介して捲回し、スパイラル状の捲回群を作製した後、これを電池缶に挿入した。次いで、電解質として LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{L}$ の濃度で溶解した非水溶液系の電解液（エチレンカーボネート／メチルエチルカーボネート = $30 / 70$ （質量比）混合液）を電池容器に 5 mL 注入

した後、注入口をかしめて密閉し、直径18mm、高さ65mmの円筒形のリチウム二次電池を作製した。作製したリチウムイオン二次電池について、以下の方法により電池性能を評価した。

[0072] (高率放電容量維持率)

作製したリチウムイオン二次電池に、25℃において 5.00 ± 0.02 V、0.21 t A制限の定電流定電圧充電をした後、0.21 t Aの定電流で 3.00 ± 0.02 Vまで放電した。次いで、放電電流を0.21 t A、11 t Aと変化させ、各放電電流に対する放電容量を測定した。各測定における回復充電において、 5.00 ± 0.02 V (11 t Aカット) の定電流定電圧充電を行った。そして、二回目の0.21 t A放電時に対する11 t A放電時の高率放電容量維持率を計算した。

[0073] (電極合剤層の貫通抵抗)

上記の正極と同様に作製した $\phi 13$ mmの電極に対して、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mA、それぞれの電流を印加し、1秒後の電圧を読み取り、オームの法則より抵抗値を求めた。

体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) は二端子法により測定した。電位差をV、断面積をS、電流値をI (A)、電極厚みをL (cm) とすると、

体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $(V \times S) / (I \times L)$ で表すことができる。

[0074] [実施例2～20]

表1～2に示すような平均重合度、鹼化度を有するPVAとし、表1～2に示すような第1単量体単位や第2単量体単位の種類とし、表1～2に示すような第1単量体単位や第2単量体単位の含有量としたこと以外は、実施例1と同様の方法によって、表1～2に示す組成及び物性を有する組成物を得た。結果を表1～2に示す。

[0075] [比較例1～3]

表3に示すようなPVA、第1単量体単位、第2単量体単位の含有量としたこと以外は、実施例2と同様の方法によって、表3に示す組成及び物性を

有する組成物を得た。結果を表3に示す。

[0076] [比較例4]

組成物としてポリフッ化ビニリデン樹脂（HSV900：アルケマ社製）を用いた。結果を表3に示す。

[0077] 尚、以下の表等で用いられる略号は次の化合物を表す。単量体単位については、単量体単位が由来する単量体を表すものである。

AN：アクリロニトリル

AA：アクリル酸

E EA：2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート

E ES：p-（2-エトキシエトキシ）スチレン

P NS：p-ニトロスチレン

P AS：p-アミノスチレン

P HS：p-ヒドロキシスチレン

P CS：p-カルボキシスチレン

P SS：p-スルホニルスチレン

P V D F：ポリフッ化ビニリデン

P V A：ポリビニルアルコール

[0078]

[表1]

表 1		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PVA重合度		320	1640	3610	1710	1640	1640	1640	1640	1640	1640
PVA酸化度		96.5	97.5	95.1	63	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
含有量 (質量%)	PVA	35	35	35	35	10	50	65	35	35	35
	第1単量体単位										
	AN	55	55	55	55	81	42.5	29.6	56	54	55
	AA										
	EEA	10	10	10	10	9	7.5	5.4			
	EES								9		
	PNS									11	
	PAS										10
評価項目	第2単量体単位										
	PHS										
	PCS										
	PSS										
	PVDF										
	グラフト率 (%)	172	172	172	172	833	93	50	172	172	172
	$C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$	0.35	0.35	0.35	0.35	0.10	0.50	0.65	0.35	0.35	0.35
	$PM_1 / (PM_1 + PM_2)$	0.85	0.85	0.85	0.85	0.90	0.85	0.85	0.86	0.83	0.85
	幹ポリマー以外の 遊離ポリマーの重量平均分子量	76200	65200	55500	65200	240000	40000	41000	69800	83900	99900
評価項目	剥離接着強さ (mN/mm)	215	205	200	201	205	207	200	200	201	207
	組成物の膨潤度 (%)	408	408	408	408	300	400	409	377	438	408
	高率放電容量維持率 (%)	93	95	92	93	85	89	90	87	85	85
	電極合材層の貫通抵抗 (Ω)	21500	21807	22421	23650	23957	22729	21629	22729	25186	24879

[0079] [表2]

表 2		実施例												
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
PVA 重合度		1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640
PVA 鹸化度		97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
含有量 (質量%)	PVA	35	35	34	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	第 1 単量体単位	AN	55	54				10	20	45	60	35	35	
		AA				55	55							
	第 2 単量体単位	EEA				10	10	55	45	20	5	30		
		EES												
		PNS												
		PAS												
		PHS	10											
		PCS		10										
	PSS			12										
PVDF														
グラフト率 (%)		172	172	180	172	172	172	172	172	172	172	172	172	172
$C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$		0.35	0.35	0.34	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
$PM_1 / (PM_1 + PM_2)$		0.85	0.85	0.82	0.00	0.00	0.00	0.15	0.31	0.69	0.92	0.54	0.54	0.54
幹ポリマー以外の 遊離ポリマーの重量平均分子量		85500	55600	72000	75000	79500	82500	79000	79500	82500	79500	79500	79500	79500
評価項目	剥離接着強さ (mN/mm)	205	204	207	204	205	165	185	219	196	209	209	209	209
	組成物の膨潤度 (%)	408	408	464	408	408	883	740	385	254	527	527	527	527
	高率放電容量維持率 (%)	88	92	88	91	91	75	80	85	80	88	88	88	88
	電極合材層の貫通抵抗 (Ω)	25493	23036	25800	21500	22114	26700	25950	23900	26107	24571	24571	24571	24571

[0080] [表3]

表 3			比較例			
			1	2	3	4
PVA重合度			1640	1640	1640	-
PVA鹸化度			97.5	97.5	97.5	-
含有量 (質量%)	PVA		39	35	3	
	第1単量体単位	AN	61	5	82	
		AA				
	第2単量体単位	EEA	0	60	15	
		EES				
		PNS				
		PAS				
		PHS				
		PCS				
		PSS				
PVDF					100	
グラフト率 (%)			227	172	2992	-
$C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$			0.39	0.35	0.03	-
$PM_1 / (PM_1 + PM_2)$			1.00	0.08	0.85	-
幹ポリマー以外の 遊離ポリマーの重量平均分子量			76200	79500	77500	-
評価項目	剥離接着強さ (mN/mm)		167	120	121	104
	組成物の膨潤度 (%)		100	977	409	103
	高率放電容量維持率 (%)		68	80	70	75
	電極合材層の貫通抵抗 (Ω)		27336	27200	38393	41157

請求の範囲

- [請求項1] グラフト共重合体を含有する組成物であり、
前記グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有し、
、
前記幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有し、
第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれ、
前記第2単量体単位は、前記第1単量体単位と異なり、
前記組成物は、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、前記組成物中の前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、
ポリビニルアルコール構造の含有量と前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量の比($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$)は、0.05～0.7であり、
前記組成物は、プロピレンカーボネートに対して200～900%の膨潤度を示す、
組成物。
- [請求項2] 前記第1単量体単位は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び／又は(メタ)アクリル酸単量体単位であり、
前記第2単量体単位は、前記第2単量体単位のみで構成された重合体1gを100gのN-メチル-2-ピロリドン中で90℃4時間攪拌し、ろ紙(ADVANTEC社製No. 2(JIS P 3801))を使用した濾過において、ろ紙表面に残った固形分残渣が1.0%以下である単量体単位である、
請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記組成物は、遊離ポリマーを更に含み、
前記遊離ポリマーは、前記グラフト共重合体と共有結合を有さず、
前記遊離ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有するポリマー

、又は、前記第1単量体単位を有するポリマーを少なくとも含む、
請求項1又は2に記載の組成物。

[請求項4]

グラフト共重合体を含有する組成物であり、

前記グラフト共重合体は、幹ポリマー及び複数の枝ポリマーを有し、

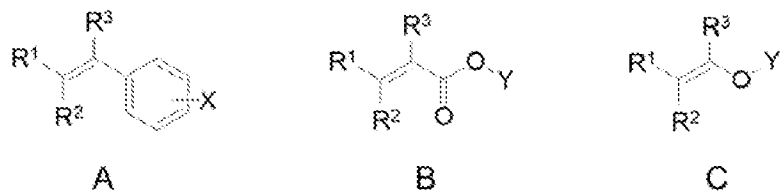
前記幹ポリマーは、ポリビニルアルコール構造を有し、

第1単量体単位及び第2単量体単位の各々は、少なくとも前記複数の枝ポリマーの何れか1つに含まれ、

前記第1単量体単位は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び／又は(メタ)アクリル酸単量体単位であり、

前記第2単量体単位は、下記の一般式A～Cのうちの1種以上で表される単量体に由来する単量体単位であり、

[化1]



(前記一般式A～C中、

Xは、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SR}$ 、又は、 $-\text{CN}$ であり、

Yは、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_n-\text{R}$ 、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{NR}_2$ 、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{COOR}$ 、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{SO}_3\text{R}$ 、又は、 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-\text{CN}$ であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、Rは、水素(H)、置換されていてもよい炭化水素基又はエーテル基等である)

前記組成物は、前記組成物中のポリビニルアルコール構造の含有量を C_{PVA} 質量%とし、前記組成物中の前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量を C_M 質量%とした場合、

ポリビニルアルコール構造の含有量と前記第1単量体単位及び前記第2単量体単位を合計した含有量の比 ($C_{PVA} / (C_M + C_{PVA})$) は、
0.05～0.7であり、

前記第1単量体単位の含有量を PM_1 モル%とし、前記第2単量体単位の含有量を PM_2 モル%とした場合、

前記組成物に含まれる前記第1単量体単位と前記第2単量体単位の比 ($PM_1 / (PM_2 + PM_1)$) は、0.1～0.9である、
組成物。

- [請求項5] 前記組成物中のポリビニルアルコール構造の平均重合度は、300～4000である、請求項1～請求項4の何れか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記組成物中のポリビニルアルコール構造の鹸化度は、60～100モル%である、請求項1～請求項5の何れか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 前記グラフト共重合体のグラフト率は、40～3000%である、請求項1～請求項6の何れか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか1項に記載の組成物、正極活物質及び導電助剤を含有する、正極用スラリー。
- [請求項9] 前記正極用スラリー中の固形分総量に対し、前記組成物の固形分含有量が0.1～20質量%である、請求項8に記載の正極用スラリー。
- [請求項10] 前記正極活物質が、 $LiNi_xMn_{(2-x)}O_4$ (但し、 $0 < x < 2$)、 $Li(Co_xNi_yMn_z)O_2$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x + y + z = 1$) 及び $Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $x + y + z = 1$) から選択される1種以上を含む、請求項8又は9に記載の正極用スラリー。
- [請求項11] 前記導電助剤が、(i) 繊維状炭素、(ii) カーボンブラック、及び (iii) 繊維状炭素とカーボンブラックとが相互に連結した炭素複合体からなる群から選択される少なくとも1種以上である、請求項8～10の何れか1項に記載の正極用スラリー。

- [請求項12] 金属箔と、前記金属箔上に形成された請求項8～11の何れか1項に記載の正極用スラリーの塗膜を備える正極。
- [請求項13] 請求項12に記載の正極を備える電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 261/04 (2006.01)i; C08L 51/08 (2006.01)i; C08L 101/00 (2006.01)i; H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/131 (2010.01)i; H01M 4/139 (2010.01)i; H01M 4/1391 (2010.01)i; H01M 4/505 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i

FI: C08L51/08; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/62
Z; H01M4/13; H01M4/139; C08L101/00; C08F261/04

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)

C08F261/04; C08L51/08; C08L101/00; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/505; H01M4/525; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 49-48190 A (KURARAY CO., LTD.) 10.05.1974 (1974-05-10) claims, examples	1-7 8-13
X A	JP 1-171882 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 06.07.1989 (1989-07-06) claims, examples	1-7 8-13
X A	JP 8-277211 A (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 22.10.1996 (1996-10-22) claims, examples	1-7 8-13
X A	JP 2001-329485 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 27.11.2001 (2001-11-27) claims, examples	1-7 8-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April 2020 (16.04.2020)

Date of mailing of the international search report
28 April 2020 (28.04.2020)

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/JP2020/004403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-521798 A (CHANGZHOU ZHONGKE LAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 24.06.2010 (2010-06-24) claims, examples	1-9, 13 10, 11 12
X Y	WO 2015/53224 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 16.04.2015 (2015-04-16) claims, examples	1-3 10, 11
X Y	WO 2018/230599 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 20.12.2018 (2018-12-20) claims, examples	1-3 10, 11
A	JP 9-31138 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04.02.1997 (1997-02-04) entire text	1-13
A	WO 2012/115096 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 30.08.2012 (2012-08-30) entire text	1-13
A	JP 2013-211161 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 10.10.2013 (2013-10-10) entire text	1-13
A	JP 4845272 B2 (UNITIKA LTD.) 28.12.2011 (2011-12-28) examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004403

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 49-48190 A	10 May 1974	(Family: none)	
JP 1-171882 A	06 Jul. 1989	US 4962079 A	
		claims, examples	
		DE 3843681 A	
JP 8-277211 A	22 Oct. 1996	(Family: none)	
JP 2001-329485 A	27 Nov. 2001	(Family: none)	
JP 2010-521798 A	24 Jun. 2010	CN 101260282 A	
		KR 10-2009-0125800 A	
WO 2015/53224 A1	16 Apr. 2015	US 2016/0240854 A1	
		claims, examples	
		CN 105637686 A	
		KR 10-2016-0068811 A	
WO 2018/230599 A1	20 Dec. 2018	(Family: none)	
JP 9-31138 A	04 Feb. 1997	(Family: none)	
WO 2012/115096 A1	30 Aug. 2012	US 2013/0330622 A1	
		entire text	
		EP 2680349 A1	
		CN 103384932 A	
		KR 10-2014-0018882 A	
JP 2013-211161 A	10 Oct. 2013	(Family: none)	
JP 4845272 B2	28 Dec. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 261/04(2006.01)i; C08L 51/08(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: C08L51/08; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/139; C08L101/00; C08F261/04																													
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）） C08F261/04; C08L51/08; C08L101/00; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/505; H01M4/525; 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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
日本国実用新案公報	1922-1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																												
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																												
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																												
C. 関連すると認められる文献 <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>JP 49-48190 A（株式会社クラレ）10.05.1974（1974-05-10） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 1-171882 A（三菱製紙株式会社）06.07.1989（1989-07-06） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-277211 A（大阪有機化学工業株式会社）22.10.1996（1996-10-22） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-329485 A（旭化成株式会社）27.11.2001（2001-11-27） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-13</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	JP 49-48190 A（株式会社クラレ）10.05.1974（1974-05-10） 特許請求の範囲，実施例	1-7	A		8-13	X	JP 1-171882 A（三菱製紙株式会社）06.07.1989（1989-07-06） 特許請求の範囲，実施例	1-7	A		8-13	X	JP 8-277211 A（大阪有機化学工業株式会社）22.10.1996（1996-10-22） 特許請求の範囲，実施例	1-7	A		8-13	X	JP 2001-329485 A（旭化成株式会社）27.11.2001（2001-11-27） 特許請求の範囲，実施例	1-7	A		8-13
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	JP 49-48190 A（株式会社クラレ）10.05.1974（1974-05-10） 特許請求の範囲，実施例	1-7																											
A		8-13																											
X	JP 1-171882 A（三菱製紙株式会社）06.07.1989（1989-07-06） 特許請求の範囲，実施例	1-7																											
A		8-13																											
X	JP 8-277211 A（大阪有機化学工業株式会社）22.10.1996（1996-10-22） 特許請求の範囲，実施例	1-7																											
A		8-13																											
X	JP 2001-329485 A（旭化成株式会社）27.11.2001（2001-11-27） 特許請求の範囲，実施例	1-7																											
A		8-13																											
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																													
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</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>"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>"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>"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>"&" 同一パテントファミリー文献</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></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の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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																
* 引用文献のカテゴリー	"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																												
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																												
"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	"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																												
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																												
"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																													
国際調査を完了した日 16.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020																											
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） 藤井 勲 4J 9121 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																											

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-521798 A (チャンゾウ ゾンケ ライフアン パワー サイエンス アンド テクノロジー カンパニー リミテッド) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24) 特許請求の範囲, 実施例	1-9, 13
Y		10, 11
A		12
X	WO 2015/53224 A1 (電気化学工業株式会社) 16.04.2015 (2015 - 04 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-13
Y		10, 11
X	WO 2018/230599 A1 (デンカ株式会社) 20.12.2018 (2018 - 12 - 20) 特許請求の範囲, 実施例	1-13
Y		10, 11
A	JP 9-31138 A (三洋化成工業株式会社) 04.02.1997 (1997 - 02 - 04) 全文	1-13
A	WO 2012/115096 A1 (日本ゼオン株式会社) 30.08.2012 (2012 - 08 - 30) 全文	1-13
A	JP 2013-211161 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 10.10.2013 (2013 - 10 - 10) 全文	1-13
A	JP 4845272 B2 (ユニチカ株式会社) 28.12.2011 (2011 - 12 - 28) 実施例	1-13

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/JP2020/004403

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	49-48190	A	10.05.1974	(ファミリーなし)	
JP	1-171882	A	06.07.1989	US 4962079	A
				特許請求の範囲, 実施例	
				DE 3843681	A
JP	8-277211	A	22.10.1996	(ファミリーなし)	
JP	2001-329485	A	27.11.2001	(ファミリーなし)	
JP	2010-521798	A	24.06.2010	CN 101260282	A
				KR 10-2009-0125800	A
WO	2015/53224	A1	16.04.2015	US 2016/0240854	A1
				特許請求の範囲, 実施例	
				CN 105637686	A
				KR 10-2016-0068811	A
WO	2018/230599	A1	20.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	9-31138	A	04.02.1997	(ファミリーなし)	
WO	2012/115096	A1	30.08.2012	US 2013/0330622	A1
				全文	
				EP 2680349	A1
				CN 103384932	A
				KR 10-2014-0018882	A
JP	2013-211161	A	10.10.2013	(ファミリーなし)	
JP	4845272	B2	28.12.2011	(ファミリーなし)	