

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 2 年 5 月 7 日 (2020.5.7)

【公表番号】特表 2019-513869 (P2019-513869A)

【公表日】令和 1 年 5 月 30 日 (2019.5.30)

【年通号数】公開・登録公報 2019-020

【出願番号】特願 2018-553389 (P2018-553389)

【国際特許分類】

C 0 8 F 212/08 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/139 (2010.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

C 0 8 F 220/44 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 212/08

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0566

C 0 8 F 220/44

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 3 月 25 日 (2020.3.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・約 0.01 から約 0.20 の間、好ましくは約 0.05 から約 0.10 の間で変動するモル比 a を有するモノマー A、

・約 0.15 から約 0.4 の間、好ましくは約 0.15 から約 0.30 の間で変動するモル比 b を有するモノマー B、および

・約 0.50 から約 0.70 の間、好ましくは約 0.60 から約 0.70 の間で変動するモル比 c を有するモノマー C

を含むコポリマーであって、

前記モノマー A が、低モル質量のポリエチレンオキシド (PEO) のペンダント型鎖を含む親水性モノマーであり、

前記モノマー B が、約 -30 またはそれ未満のガラス転移温度 (T_g) を有する疎水性モノマーであり、

前記モノマー C が、前記モノマー B より疎水性であり、約 80 またはそれよりも高いガラス転移温度 (T_g) を有し、

前記モノマーが、

・親水性セグメント、

・疎水性セグメント、および

・前記親水性セグメントと前記疎水性セグメントの間に位置する中間セグメントに組織化され、

前記中間セグメントが、前記親水性セグメントの親水性と前記疎水性セグメントの親水性の中ほどの親水性を有し、

前記親水性セグメントが、前記モノマー A および前記モノマー B の一部を含み、前記中間セグメントおよび前記疎水性セグメントが、前記モノマー B の残りおよび前記モノマー C を含み、前記中間セグメントが、前記疎水性セグメントに比べて前記モノマー B が富化されており、前記疎水性セグメントが、前記中間セグメントに比べて前記モノマー C が富化されている、コポリマー。

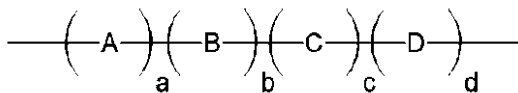
【請求項 2】

前記コポリマーが、約 0 から約 0.10 の間で変動するモル比 d で、水中において化学的架橋可能なモノマーであるモノマー D をさらに含む、請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

前記コポリマーが、次式

【化 1 1】



を有し、式中、

A、B、C および D はそれぞれ、前記モノマー A、B、C および D を表し、

a、b、c および d はそれぞれ、前記モル比 a、b、c および d を表す、

請求項 1 または 2 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

P O E の前記ペンダント型鎖の前記モル質量が、約 300 から約 2000 g/mol の間、好ましくは約 300 から約 1000 g/mol の間、より好ましくは約 300 から約 500 g/mol の間で変動する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のコポリマー。

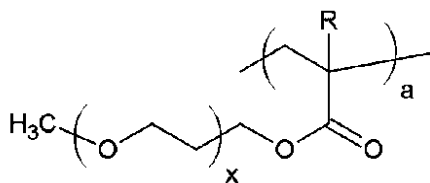
【請求項 5】

前記モノマー A が、ポリエチレングリコールメチルアクリレートまたはポリエチレングリコールメチルメタクリレートである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

前記モノマー A が、式

【化 1 2】



を有し、式中、

R は、水素原子またはメチル基であり、x は、前記 P O E 鎖の前記モル質量が請求項 4 に定義した通りである数の P O E 反復単位を表す、請求項 5 に記載のコポリマー。

【請求項 7】

前記モノマー B の前記ガラス転移温度 (T_g) が、約 -30 から約 -60 の間で変動する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

前記モノマー B が、

・ n - ブチルアクリレート、

・約 - 30 またはそれ未満の Tg を有する別のアクリレートまたはメタクリレート、特にアルキルアクリレートまたはメタクリレートであって、前記アルキルが、置換されていない、または好ましくは鎖末端部において、1個もしくは数個のヒドロキシおよび/もしくはアルコキシ基で置換されており、前記アルコキシが、置換されていない、または好ましくは前記末端部において、1個もしくは数個のヒドロキシおよび/もしくはアルコキシ基、好ましくはアルコキシ基で置換されているアクリレートまたはメタクリレート、

・ブチルビニルエーテル、あるいは

・それらの混合物

である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 9】

前記モノマー C が、スチレンまたはその誘導体、アクリロニトリル、vinazene (商標) (イミダゾールの誘導体、さらに詳細には 2 - ビニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾール)、メチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、アクリロイルホルリン、フェニルメタクリレート、ビニルフェロセン、フェロセンメチルメタクリレートまたはそれらの混合物である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のコポリマー。

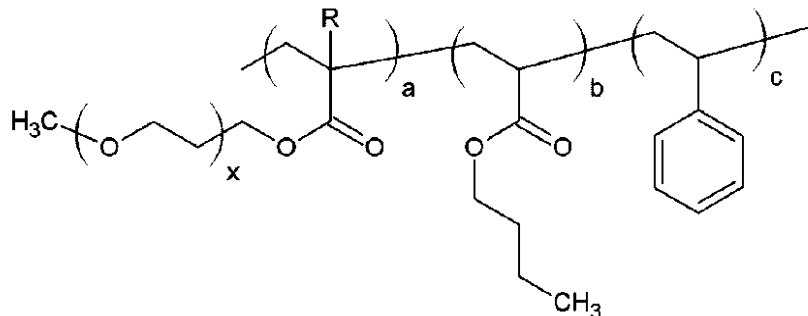
【請求項 10】

モノマー D としてアクリルアミドジケトンを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 11】

前記モノマー A が、ポリエチレングリコールメチルアクリレートまたはポリエチレングリコールメチルメタクリレートであり、前記モノマー B が n - ブチルアクリレートであり、前記モノマー C がスチレンであり、好ましくは前記コポリマーが、次式

【化 13】

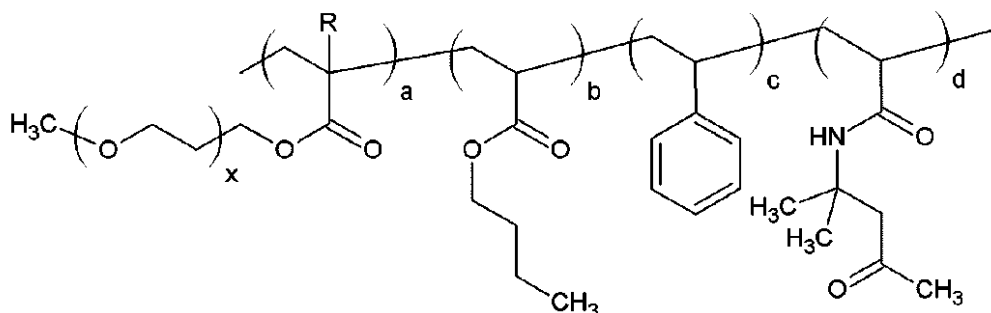


を有し、式中、R および x は、請求項 6 に定義した通りであり、a、b および c は、請求項 1 に定義した通りである、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 12】

前記コポリマーが、モノマー D としてアクリルアミドジケトンをさらに含み、好ましくは、前記コポリマーは、次式

【化 14】



を有し、式中、 R および x は、請求項 6 に定義した通りであり、 a 、 b および c は、請求項 1 に定義した通りであり、 d は、請求項 2 に定義した通りである、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 1 3】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T_g) が、約 0 から約 20 の間、好ましくは約 5 から約 10 の間である、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載のコポリマーを含むリチウムイオン電池電極用のバインダー。

【請求項 1 5】

水に懸濁している請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載のコポリマーを含むバインダー懸濁液。

【請求項 1 6】

前記懸濁液の全重量に対して重量百分率で約 10 % および約 20 %、好ましくは約 10 % から約 13 % の間の前記コポリマーを含む、請求項 1 5 に記載のバインダー懸濁液。

【請求項 1 7】

界面活性剤をさらに含む、請求項 1 5 または 1 6 に記載のバインダー懸濁液。

【請求項 1 8】

前記懸濁液の全重量に対して重量百分率で約 3 % から約 7 % の間の前記界面活性剤を含む、請求項 1 7 に記載のバインダー懸濁液。

【請求項 1 9】

前記コポリマーが架橋されている、請求項 1 5 から 1 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液。

【請求項 2 0】

請求項 1 5 から 1 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液を含み、リチウムイオン電池電極用の活物質をさらに含む、電極用の懸濁液。

【請求項 2 1】

リチウムイオン電池用の電極であって、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載のコポリマーと少なくとも 1 種の活物質の混合物によって形成された膜を、その表面の少なくとも一部分、好ましくは全部にわたって有する電極集電体を含む電極。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

発明の詳細な説明

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

(項目 1)

・約 0.01 から約 0.20 の間、好ましくは約 0.05 から約 0.10 の間で変動するモル比 a を有するモノマー A、

・約 0.15 から約 0.4 の間、好ましくは約 0.15 から約 0.30 の間で変動するモル比 b を有するモノマー B、および

・約 0.50 から約 0.70 の間、好ましくは約 0.60 から約 0.70 の間で変動するモル比 c を有するモノマー C

を含むコポリマーであって、

前記モノマー A が、低モル質量のポリエチレンオキシド (PEO) のペンダント型鎖を含む親水性モノマーであり、

前記モノマー B が、約 - 30 またはそれ未満のガラス転移温度 (T_g) を有する疎水性モノマーであり、

前記モノマー C が、前記モノマー B より疎水性であり、約 80 またはそれよりも高いガラス転移温度 (T_g) を有し、

前記モノマーが、

- ・親水性セグメント、
 - ・疎水性セグメント、および
 - ・前記親水性セグメントと前記疎水性セグメントの間に位置する中間セグメント
- に組織化され、

前記中間セグメントが、前記親水性セグメントの親水性と前記疎水性セグメントの親水性の中ほどの親水性を有し、

前記親水性セグメントが、前記モノマー A および前記モノマー B の一部を含み、前記中間セグメントおよび前記疎水性セグメントが、前記モノマー B の残りおよび前記モノマー C を含み、前記中間セグメントが、前記疎水性セグメントに比べて前記モノマー B が富化されており、前記疎水性セグメントが、前記中間セグメントに比べて前記モノマー C が富化されている、コポリマー。

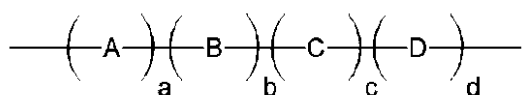
(項目 2)

前記コポリマーが、約 0 から約 0.10 の間で変動するモル比 d で、水中において化学的架橋可能なモノマーであるモノマー D をさらに含む、項目 1 に記載のコポリマー。

(項目 3)

前記コポリマーが、次式

【化 1 1】



を有し、式中、

A、B、C および D はそれぞれ、前記モノマー A、B、C および D を表し、

a、b、c および d はそれぞれ、前記モル比 a、b、c および d を表す、

項目 1 または 2 に記載のコポリマー。

(項目 4)

P O E の前記ペンダント型鎖の前記モル質量が、約 300 から約 2000 g/mol の間、好ましくは約 300 から約 1000 g/mol の間、より好ましくは約 300 から約 500 g/mol の間で変動する、項目 1 から 3 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 5)

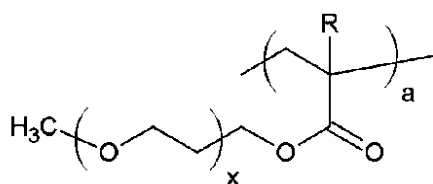
前記モノマー A が、ポリエチレングリコールメチルアクリレートまたはポリエチレングリコールメチルメタクリレートである、項目 1 から 4 のいずれか一項に記載のコポリマー

。

(項目 6)

前記モノマー A が、式

【化 1 2】



を有し、式中、

R は、水素原子またはメチル基であり、x は、前記 P O E 鎖の前記モル質量が項目 4 に定

義した通りである数の P O E 反復単位を表す、項目 5 に記載のコポリマー。

(項目 7)

前記モノマー B の前記ガラス転移温度 (T g) が、約 - 3 0 から約 - 6 0 の間で変動する、項目 1 から 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 8)

前記モノマー B の前記ガラス転移温度 (T g) が、約 - 4 0 またはそれ未満である、項目 1 から 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 9)

前記モノマー B の前記ガラス転移温度 (T g) が、約 - 4 0 から約 - 6 0 の間で変動する、項目 1 から 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 10)

前記モノマー B が、
・ n - ブチルアクリレート、
・ 約 - 3 0 またはそれ未満の T g を有する別のアクリレートまたはメタクリレート、特にアルキルアクリレートまたはメタクリレートであって、前記アルキルが、置換されていない、または好ましくは鎖末端部において、1 個もしくは数個のヒドロキシおよび / もしくはアルコキシ基で置換されており、前記アルコキシが、置換されていない、または好ましくは前記末端部において、1 個もしくは数個のヒドロキシおよび / もしくはアルコキシ基、好ましくはアルコキシ基で置換されているアクリレートまたはメタクリレート、
・ ブチルビニルエーテル、あるいは
・ それらの混合物

である、項目 1 から 9 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 11)

前記モノマー B が、n - ブチルアクリレート、i s o - デシルアクリレート、n - デシルメタクリレート、n - ドデシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、グリコールメチルエーテルアクリレートエチレン、ブチルビニルエーテル、またはそれらの混合物である、項目 10 に記載のコポリマー。

(項目 12)

前記モノマー B が、n - ブチルアクリレートまたはブチルビニルエーテルである、項目 11 に記載のコポリマー。

(項目 13)

前記モノマー B が、n - ブチルアクリレートである、項目 12 に記載のコポリマー。

(項目 14)

前記モノマー C が、スチレンまたはその誘導体、アクリロニトリル、v i n a z e n e (商標) (イミダゾールの誘導体、さらに詳細には 2 - ビニル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾール)、メチルメタクリレート、t e r t - ブチルメタクリレート、アクリロイルホルリン、フェニルメタクリレート、ビニルフェロセン、フェロセンメチルメタクリレートまたはそれらの混合物である、項目 1 から 13 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 15)

前記モノマー C が、スチレンまたはアクリロニトリルである、項目 14 に記載のコポリマー。

(項目 16)

前記モノマー C がスチレンである、項目 15 に記載のコポリマー。

(項目 17)

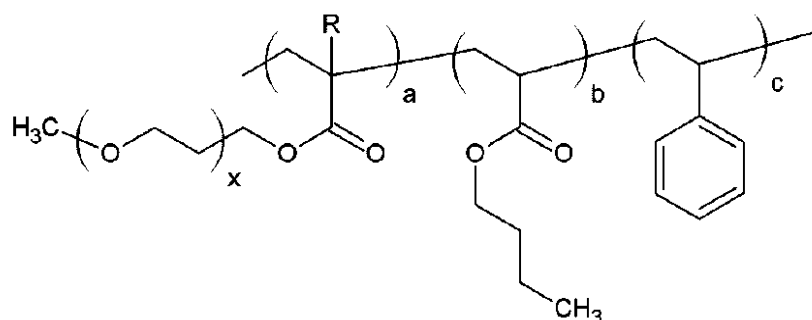
モノマー D としてアクリルアミドジケトンを含む、項目 1 から 16 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 18)

前記モノマー A が、ポリエチレングリコールメチルアクリレートまたはポリエチレング

リコールメチルメタクリレートであり、前記モノマー B が n - ブチルアクリレートであり、前記モノマー C がスチレンであり、好ましくは前記コポリマーが、次式

【化 1 3】

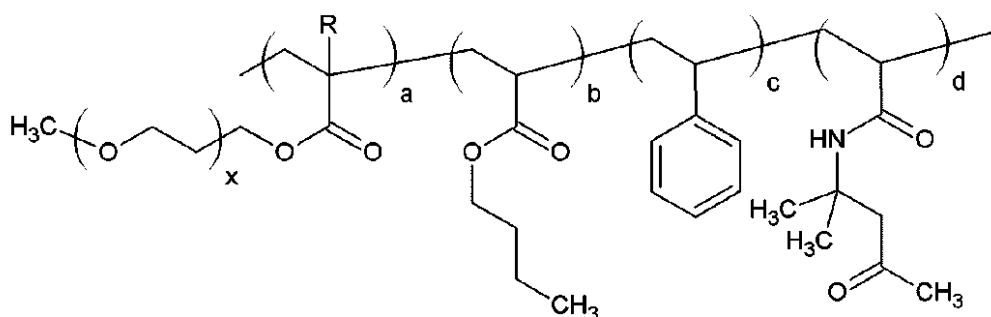


を有し、式中、R および x は、項目 6 に定義した通りであり、a、b および c は、項目 1 に定義した通りである、項目 1 から 17 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 19)

前記コポリマーが、モノマー D としてアクリルアミドジケトンを含み、好ましくは、前記コポリマーは、次式

【化 1 4】



を有し、式中、R および x は、項目 6 に定義した通りであり、a、b および c は、項目 1 に定義した通りであり、d は、項目 2 に定義した通りである、項目 1 から 18 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 20)

前記コポリマーのガラス転移温度 (T_g) が、約 0 から約 20 の間、好ましくは約 5 から約 10 の間である、項目 1 から 19 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 21)

前記コポリマーのモル質量 (M_n) が、約 100,000 g/mol から約 300,000 g/mol の間、好ましくは 150,000 g/mol から約 200,000 g/mol の間である、項目 1 から 20 のいずれか一項に記載のコポリマー。

(項目 22)

項目 1 から 21 のいずれか一項に記載のコポリマーの、リチウムイオン電池電極用のバインダーとしての使用。

(項目 23)

項目 1 から 21 のいずれか一項に記載のコポリマーを含むリチウムイオン電池電極用のバインダー。

(項目 24)

水に懸濁している項目 1 から 21 のいずれか一項に記載のコポリマーを含むバインダー懸濁液。

(項目 2 5)

前記懸濁液の全重量に対して重量百分率で約 1 0 % および約 2 0 %、好ましくは約 1 0 % から約 1 3 % の間の前記コポリマーを含む、項目 2 4 に記載のバインダー懸濁液。

(項目 2 6)

界面活性剤をさらに含む、項目 2 4 または 2 5 に記載のバインダー懸濁液。

(項目 2 7)

前記懸濁液の全重量に対して重量百分率で約 3 % から約 7 % の間の前記界面活性剤を含む、項目 2 6 に記載のバインダー懸濁液。

(項目 2 8)

前記コポリマーが架橋されている、項目 2 4 から 2 7 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液。

(項目 2 9)

項目 2 4 から 2 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液を含むリチウムイオン電池電極用のバインダー。

(項目 3 0)

項目 2 4 から 2 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液の、前記リチウムイオン電池電極用のバインダーとしての使用。

(項目 3 1)

リチウムイオン電池用の電極を製造する方法であって、

a) 項目 2 4 から 2 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液を形成するステップ、

b) 活物質を前記バインダー懸濁液に添加し、それによって前記電極用の懸濁液を形成するステップ、

c) 前記電極用の前記懸濁液を電極集電体の表面に塗布するステップ、および

d) 乾燥し、それによって前記電極集電体上に膜を形成するステップ

を含む方法。

(項目 3 2)

ステップ a) が、前記モノマー D を介した前記コポリマーの架橋を含む、項目 3 0 に記載の方法。

(項目 3 3)

ステップ a) が、前記モノマー D の架橋用の架橋剤としてジヒドラジンまたはジヒドラジド化合物を使用する、項目 3 1 に記載の方法。

(項目 3 4)

ステップ a) が、架橋剤としてジヒドラジドアジピン酸を使用する、項目 3 2 に記載の方法。

(項目 3 5)

前記方法が、ステップ d) 後に、前記電極集電体を適切なサイズに切断するステップをさらに含む、項目 3 0 から 3 3 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 3 6)

項目 2 4 から 2 8 のいずれか一項に記載のバインダー懸濁液を含み、リチウムイオン電池電極用の活物質をさらに含む、電極用の懸濁液。

(項目 3 7)

電極用の前記懸濁液の全乾燥重量に対して重量百分率で約 8 0 % から約 9 5 % の間、好ましくは約 9 0 % から約 9 5 % の間または約 8 0 % から約 9 0 % の間の前記活物質を含む、項目 3 6 に記載の電極用の懸濁液。

(項目 3 8)

カーボンブラックをさらに含む、項目 3 6 または 3 7 に記載の電極用の懸濁液。

(項目 3 9)

電極用の前記懸濁液の前記全乾燥重量に対して重量百分率で約 1 % から約 5 % の間、好ましくは約 3 % のカーボンブラックを含む、項目 3 8 に記載の電極用の懸濁液。

(項目 4 0)

炭素繊維をさらに含む、項目 3 6 から 3 8 のいずれか一項に記載の電極用の懸濁液。

(項目 4 1)

電極用の前記懸濁液の前記全乾燥重量に対して重量百分率で約 1 % から約 5 % の間、好ましくは約 3 % の炭素繊維を含む、項目 4 0 に記載の電極用の懸濁液。

(項目 4 2)

電極用の前記懸濁液の前記全乾燥重量に対して重量百分率で約 2 % から約 1 5 % の間、好ましくは約 3 % から約 1 0 % の間、およびより好ましくは約 5 % から約 1 0 % の間の前記コポリマーを含む、項目 3 6 から 4 1 のいずれか一項に記載の電極用の懸濁液。

(項目 4 3)

リチウムイオン電池用の電極であって、項目 1 から 2 1 のいずれか一項に記載のコポリマーと少なくとも 1 種の活物質の混合物によって形成された膜を、その表面の少なくとも一部分、好ましくは全部にわたって有する電極集電体を含む電極。

(項目 4 4)

正極、負極、ならびに前記正極および前記負極と接触している電解液を含むリチウムイオン電池であって、前記正極および/または前記負極が、項目 3 8 に定義した通りの本発明による電極であるリチウムイオン電池。

したがって、本発明は、

- ・約 0 . 0 1 から約 0 . 2 0 の間、好ましくは約 0 . 0 5 から約 0 . 1 0 の間で変動するモル比 a を有するモノマー A、
- ・約 0 . 1 5 から約 0 . 4 の間、好ましくは約 0 . 1 5 から約 0 . 3 0 の間で変動するモル比 b を有するモノマー B、および
- ・約 0 . 5 0 から約 0 . 7 0 の間、好ましくは約 0 . 6 0 から約 0 . 7 0 の間で変動するモル比 c を有するモノマー C

を含むコポリマーであって、

モノマー A が、低モル質量のポリ(エチレンオキシド)(PEO)のペンダント型鎖を含む親水性モノマーであり、モノマー B が、約 - 3 0 またはそれ未満のガラス転移温度(T_g)を有する疎水性モノマーであり、モノマー C が、モノマー B より疎水性であり、約 8 0 またはそれよりも高いガラス転移温度(T_g)を有し、

前記モノマーが、

- ・親水性セグメント、
- ・疎水性セグメント、および
- ・親水性セグメントと疎水性セグメントの間に位置する中間セグメント

に組織化され、

中間セグメントが、親水性セグメントの親水性と疎水性セグメントの親水性の中ほどの親水性を有し、

親水性セグメントが、モノマー A およびモノマー B の一部分を含み、中間セグメントおよび疎水性セグメントが、モノマー B の残りおよびモノマー C を含み、中間セグメントが、疎水性セグメントに比べてモノマー B が富化されており、疎水性セグメントが、中間セグメントに比べてモノマー C が富化されている、

コポリマーに関する。