

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204168 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/44 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C01B 32/174 (2017.01) H01M 4/13 (2010.01)
C09D 17/00 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011901
- (22) 国際出願日: 2024年3月26日(26.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-049203 2023年3月27日(27.03.2023) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 宮村 凌我 (MIYAMURA, Ryoga); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 柴田 誠也 (SHIBATA, Masaya); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人お茶の水内外特許事務所 (OCHANOMIZU INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-2-1-2 プライム水道橋ビル6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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: CARBON NANOTUBE DISPERSION PASTE, COMPOSITE PASTE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE LAYER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ分散ペースト、合材ペースト、及び、リチウムイオン二次電池用電極層の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: production methods for a composite paste and a carbon nanotube dispersion paste that have excellent pigment dispersibility and storage stability even at high pigment concentrations; and a lithium ion secondary battery electrode layer that has excellent performance (electric conductivity, battery characteristics, etc.). Provided as a solution is a production method for a carbon nanotube dispersion paste, said production method comprising a step for mixing and dispersing a component containing a dispersion resin (A) that has a heterocycle and/or an alkyl group having 12 or more carbon atoms, carbon nanotubes (B), a solvent (C) that has a moisture content of less than 10000 ppm, and a polyvinylidene fluoride (D) that can be included as necessary, said production method being characterized in that the moisture content of the carbon nanotube dispersion paste is less than 10000 ppm.

(57) 要約: 高顔料濃度においても顔料分散性と貯蔵安定性に優れるカーボンナノチューブ分散ペースト及び合材ペーストの製造方法であって、さらに、諸性能(導電性及び電池性能等)に優れるリチウムイオン二次電池用電極層を提供することを課題とする。解決手段として、複素環及び/又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂(A)と、カーボンナノチューブ(B)と、水分量が10000ppm未満の溶媒(C)と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン(D)と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満であることを特徴とする製造方法を提供する。

WO 2024/204168 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブ分散ペースト、合材ペースト、及び、リチウムイオン二次電池用電極層の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高顔料濃度においても、導電性、顔料分散性、及び貯蔵安定性に優れるカーボンナノチューブ分散ペースト（本発明では導電性顔料ペーストともいう）、合材ペースト、及び、リチウムイオン二次電池用電極層を製造する方法、並びに優れた電池性能を有する電池用電極層を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、顔料を顔料分散樹脂及び溶媒等の混合物中に分散させたペースト状の顔料分散体が、塗料、電池用電極、塗工材、コーティング材、電磁波シールド、ディスプレイパネル、タッチスクリーンパネル、着色フィルム、着色シート、化粧材、保護材、磁石改質材、印刷用インキ、デバイス部材、電子機器部材、プリント配線板、太陽電池、機能性ゴム部材、樹脂成形膜等の分野で広く用いられている。さらに、これらの材料に静電塗装性、導電性、電磁波シールド性、帯電防止性等の機能を付与するために導電性顔料や導電性高分子等を含有させている。

[0003] これらの分野では、顔料の分散性、貯蔵安定性、導電性、塗工性、仕上がりがり性等の性能向上がますます要求されており、そのため、優れた顔料分散能力と、形成された顔料分散体中の顔料粒子を再凝集させないだけの優れた顔料分散安定性を有する顔料分散樹脂及び顔料ペーストの開発がなされつつある。

[0004] 顔料ペーストの設計にあたっては、顔料分散樹脂が塗工膜等の最終製品そのものの導電性能等に悪い影響を及ぼさないように、あるいは溶媒及び顔料分散樹脂の使用量を低減することや乾燥時の使用エネルギーを低減する観点

から、少量の顔料分散樹脂で高濃度かつ均一に分散された顔料ペーストを作製することが重要となっている。

- [0005] 例えば、特許文献1には、繊維状炭素を含んだ溶媒をメディア（以降、「メディア」と表記することもある）型分散機により分散化してスラリーを得、前記スラリーを電極活物質と混練することにより集電体に塗布するスラリーを得ることを特徴とする、リチウム二次電池の電極用スラリーの製造方法が開示されている。しかしながら、高顔料濃度及び／又は高粘度のペーストの場合は、均一な分散ができず、貯蔵安定性が悪いことがあった。特にスラリーに水分が多く含んでいると高粘度化やゲル化が起こることがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-182892号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、高顔料濃度及び／又は高粘度のペーストにおいても顔料分散性と貯蔵安定性に優れるカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法及び合材ペーストの製造方法を提供することであって、さらに、仕上がりに、及び導電性等に優れるリチウムイオン二次電池用電極層を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）と、カーボンナノチューブ（B）と、水分量が10000ppm未満の溶媒（C）と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン（D）と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満である製造方法によって、上記課題の解決が達成できることを見

出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下のカーボンナノチューブ分散ペースト、合材ペースト、及びリチウムイオン二次電池用電極層の製造方法を提供するものである。

項 1.

複素環及び／又は炭素数 12 以上のアルキル基を有する分散樹脂 (A) と、カーボンナノチューブ (B) と、水分量が 10000 ppm 未満の溶媒 (C) と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン (D) と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が 10000 ppm 未満であることを特徴とするカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項 2.

露点 10℃ 以下の雰囲気下で混合及び／又は分散を行なうことを特徴とする項 1 に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項 3.

前記複素環及び／又は炭素数 12 以上のアルキル基を有する分散樹脂 (A) が、アミド基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性官能基を有し、かつ極性官能基濃度が 0.1 mmol/g ~ 8.5 mmol/g であることを特徴とする項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項 4.

前記溶媒 (C) が、N-メチル-2-ピロリドンの再生品を含み、N-メチル-2-ピロリドン中の水分量を 10000 ppm 未満に管理することを特徴とする項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項 5.

カーボンナノチューブ分散ペーストが、前記ポリフッ化ビニリデン（D）を含有することを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項6.

前記ポリフッ化ビニリデン（D）を混合する工程が、予め40℃以上の液温の溶媒と混合及び溶解する工程を含むか、若しくはポリフッ化ビニリデン（D）と溶媒とを混合してから40℃以上の温度に加熱する工程を含むことを特徴とする項5に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項7.

カーボンナノチューブ分散ペーストが、さらに高極性低分子量成分（E）を含有することを特徴とする項1～6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項8.

カーボンナノチューブ分散ペーストが、さらに脱水剤（F）を含有することを特徴とする項1～7のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項9.

前記カーボンナノチューブ（B）が、予めメジヤ型粉砕機で乾式分散してなることを特徴とする項1～8のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項10.

前記混合及び分散する工程が、
工程1：分散後に得られるカーボンナノチューブ分散ペーストに含まれるカーボンナノチューブ（B）の総量100質量%を基準として、70質量%以下の量となるカーボンナノチューブ（B）を含む成分を分散機内に添加し、分散処理を行う工程、及び
工程2：所望の濃度になるまでカーボンナノチューブ（B）を分散機内に添加して分散処理を行う工程、

を順次行う工程を含むことを特徴とする項1～9のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項11.

カーボンナノチューブ(B)の吸湿量をY(質量%)とし、BET比表面積をZ(m^2/g)とした場合に、下記式;

$$X = Y \times Z$$

で得られるXの値が、 $X \leq 500$ の範囲内であり、

吸湿量Yの測定条件が、 140°C の温度で3時間乾燥させて得たカーボンナノチューブの質量をY1とし、さらに温度 20°C 、相対湿度65%の条件で24時間放置して得たカーボンナノチューブの質量をY2とした場合に、下記式

$$\text{吸湿量 } Y = (Y2 - Y1) / Y1 \times 100$$

で得られるYの値(質量%)を吸湿量Yとすることを特徴とする項1～10のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

項12.

項1～11のカーボンナノチューブ分散ペースト製造方法で得られるカーボンナノチューブ分散ペーストと電極活物質(G)を混合する工程を含む、リチウムイオン二次電池用合材ペーストの製造方法。

項13.

下記工程;

複素環及び/又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂(A)と、カーボンナノチューブ(B)と、水分量が10000ppm未満の溶媒(C)と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン(D)と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストを製造する工程であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満である工程、並びに、

前記カーボンナノチューブ分散ペーストと電極活物質(G)を混合する工程を含む、リチウムイオン二次電池用合材ペーストを製造する工程であって、該

合材ペーストの水分量が10000ppm未満であり、該電極活物質（G）が、その表面の少なくとも一部をカーボンナノチューブで覆った電極活物質複合体（G-1）である工程、

を含むリチウムイオン二次電池用合材ペーストの製造方法。

項14.

項12に記載の製造方法で得られる合材ペーストを集電体に塗工する工程を含むリチウムイオン二次電池用電極層の製造方法。

項15.

項14に記載の製造方法で得られた電極層の端部又は上層に電極絶縁部を塗工する工程を含むリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

項16.

項14に記載の製造方法で得られた電極層を有する正極、負極、非水電解液、及びセパレータを用いるリチウムイオン二次電池の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法は、高顔料濃度及び／又は高粘度においても、顔料の分散性、貯蔵安定性に優れ、比較的少ない分散樹脂の配合量で十分にペーストの粘度を低下させることができる。また、そのリチウムイオン二次電池用電極層は、仕上がり性、導電性、及び電池性能等に優れる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0012] なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

本発明は、カーボンナノチューブを含有するペーストを「カーボンナノチューブ分散ペースト」と呼ぶが「導電性顔料ペースト」と言い換えることもできる。

前記カーボンナノチューブ分散ペーストを塗工するために少なくとも一種の

電極活物質及び任意選択でその他の各種成分をさらに配合して調製したペーストを「合材ペースト」という。前記合材ペーストを被塗物に塗工して乾燥したものを「塗工膜」、又は「合材層」という。

前記カーボンナノチューブ分散ペーストは実質的に電極活物質を含有していないペーストであるといえる。

前記カーボンナノチューブを「CNT」と略することもできる。

塗工膜が電池用電極に用いられる場合は「電極層」とも言い換えることができる。

[0013] 本発明において、カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量を10000ppm未満〔さらに溶媒(C)の水分量を10000ppm未満〕にすることで、貯蔵での高粘度化やゲル化を抑制できる。

[0014] カーボンナノチューブ分散ペースト及び（リチウムイオン二次電池用）合材ペーストが高粘度化、ゲル化する機構は明らかになってはいないが、下記のようなメカニズムが推測される。

例えば、ポリフッ化ビニリデンを含む合材ペーストにおいては、ポリフッ化ビニリデン中のフッ素基に隣接するプロトンの酸性度はフッ素基の電子吸引性により非常に高くなっており、そのため、特に塩基性の条件では容易にこのプロトン脱離が進行する。かかるプロトン脱離はカーボンナノチューブ分散ペースト及び合材ペースト中に水分が存在する場合に特に進みやすいものと推測される。プロトン脱離後の炭素上には陰イオンが生じ、当該陰イオンによりフッ素基の脱離が促され、そしてポリフッ化ビニリデン分子の主鎖中に二重結合が生じることになる。そして、二重結合を有することとなった複数のポリフッ化ビニリデン分子が重合し、さらなる高分子化をして、粘度上昇、ゲル化に至るものと推測される。特に合材ペースト中の電極活物質は比較的強塩基の水酸化リチウムを含む場合があるため、高粘度化、ゲル化は合材ペーストにおいて顕著である。

[0015] 本発明においては、水分量を規定した原材料を用い、かつカーボンナノチューブ分散ペースト及び合材ペーストの水分量を規定することにより、高分

子成分（ポリフッ化ビニリデン）の重合を抑制し、カーボンナノチューブ分散ペースト又は（リチウムイオン二次電池用）合材ペーストの粘度上昇、ゲル化を抑えることができたものと考えられる。

また、上記水分は各種原材料（特に溶媒）からの持ち込みや製造工程で大気中に含まれる水蒸気からの混入などがあるためゼロにすることは実質的に不可能である。

従って、本発明で用いることができるカーボンナノチューブ分散ペーストの水分量としては100ppm以上が好ましく、200ppm以上がより好ましく、500ppm以上がさらに好ましい。また、溶媒（C）の水分量としては100ppm以上が好ましく、200ppm以上がより好ましく、500ppm以上がさらに好ましい。

上記の下限であれば、原材料の過度の水分量管理（水分量低減）や製造工程の過度の水分量管理（水分混入低減）をすることなく製造することができる。

また、本発明のペーストの製造においては、露点10℃以下、より好ましくは露点7℃以下、さらに好ましくは露点5℃以下の雰囲気下で混合及び／又は顔料分散を行なうことが、水分の混入低減と貯蔵安定性の観点から好ましい。

[0016] [カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法]

本発明は、複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）と、カーボンナノチューブ（B）と、水分量が10000ppm未満の溶媒（C）と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン（D）と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満である。

また、カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量は、7500ppm未満が好ましく、5000ppm未満がより好ましく、2500ppm未満がさらに好ましく、1000ppm未満が特に好ましい。

本発明におけるカーボンナノチューブ分散ペーストは、実質的に非水系のペーストといえる。

[0017] 本発明において、水分量は、カールフィッシャー電量滴定法にて測定できる。具体的には、カールフィッシャー水分率計（京都電子工業社製、商品名「MKC-610」）を用い、該装置に備えられた水分気化装置（京都電子社製、商品名「ADP-611」）の設定温度は130℃として測定できる。

[0018] 複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）
上記複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）としては、樹脂中に複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する樹脂であれば好適に用いることができる。

なお、前記複素環とは、その環状構造に炭素原子のほかに他の原子も含むものであり、他の原子とは、例えば、酸素、窒素、硫黄などである。また、複素環に含まれる環状構造の数は1つ又は2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。環を構成する炭素以外の他の原子としては、酸素及び／又は窒素が好ましく、酸素がより好ましい。環を構成する原子に炭素原子以外の原子を含むと、複素環内で分極が生じ、炭素系導電性顔料（本発明の場合はカーボンナノチューブ）に強く作用することができると考えられる。また、分散樹脂が複素環や炭素数12以上のアルキル基等の比較的嵩高い側鎖を有すると、立体反発によって顔料分散性と貯蔵安定性が向上すると考えられる。

[0019] 分散樹脂（A）への複素環の導入方法は特に限定されないが、例えば、複素環を含むモノマーの（共）重合反応、重合体（樹脂）の変性反応、及び／又は付加反応などが挙げられる。複素環を含む重合性モノマーとしては、例えば、2-又は4-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニル-1,3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3,5-モルホリンジオ

ン、グリシジル（メタ）アクリレート、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。これらは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

また、前記炭素数 12 以上のアルキル基とは、それ自体公知のアルキル基（炭化水素基）を特に制限なく用いることができ、直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

前記炭素数 12 以上のアルキル基としては、炭素数 12 以上 30 未満のアルキル基が好ましく、15 以上 26 未満のアルキル基がより好ましく、19 以上 24 未満のアルキル基がさらに好ましい。

分散樹脂（A）への炭素数 12 以上のアルキル基の導入方法は特に限定されないが、例えば、炭素数 12 以上のアルキル基を含むモノマーの（共）重合反応、重合体（樹脂）の変性反応、及び／又は付加反応などが挙げられる。炭素数 12 以上のアルキル基を含む重合性モノマーとしては、例えば、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリルアミド、ステアリル（メタ）アクリルアミド、ベヘニル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0020] 骨格となる樹脂の種類としては、後述するポリフッ化ビニリデン（D）以外の樹脂であれば特に限定されない。例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素系樹脂、及びこれらの複合樹脂等が挙げられる。これらの樹脂が複素環及び／又は炭素数 12 以上のアルキル基を含有していたり、又はこれらの樹脂を合成した後に付加又は変性して複素環及び／又は炭素数 12 以上のアルキル基を導入したりすることで複素環及び／又は炭素数 12 以上のアルキル基を有する樹脂を製造できる。これらの樹脂は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用い

ることができる。

[0021] なかでも、顔料分散性、貯蔵安定性、及び仕上がり性等の観点から、分散樹脂（A）としては、下記式（1）の重合性不飽和基含有モノマーを含むモノマーを重合又は共重合することにより得られるビニル（共）重合体（A1）を含有することが好ましく、特に、少なくとも一種の（メタ）アクリロイル基を含有する重合性不飽和基含有モノマーを（共）重合したアクリル樹脂が好ましい。

尚、本発明の「（共）重合体」とは、一種類のモノマーを重合した重合体と二種以上のモノマーを共重合した共重合体の両方を含むものである。

[0022] $C(-R)_2=C(-R)_2 \cdots$ 式（1）

[上記式において、Rは、それぞれ同じでも異なってよく、水素原子又は有機基である。またR同士が繋がって環状になっていてもよい。]

上記ビニル（共）重合体（A1）の重合方法は、それ自体既知の重合方法で製造することができ、例えば溶液重合を用いることが好ましいが、これに限られるものではなく、バルク重合や乳化重合や懸濁重合等でもよい。溶液重合を行う場合には、連続重合でもよいしバッチ重合でもよく、単量体は一括して仕込んでよいし、分割して仕込んでよく、あるいは連続的又は断続的に添加してもよい。

[0023] 溶液重合において使用する重合開始剤は、特に限定するものではないが、具体的には、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス-2, 4-ジメチルパレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル)等のアゾ化合物；アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等の過酸化物；ジイソピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオ

キシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリル等の公知のラジカル重合開始剤を使用できる。

[0024] 重合反応温度は、特に限定するものではないが、通常30℃以上200℃以下程度の範囲で設定できる。

[0025] 上記のようにして得ることができるビニル（共）重合体（A1）は、重合度が例えば100以上、好ましくは150以上であり、例えば4,000以下、好ましくは3,000以下、より好ましくは700以下である。

[0026] また、重量平均分子量としては、例えば1,000以上、好ましくは2,000以上、より好ましくは7,000以上であり、例えば2,000,000以下、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下である。

[0027] なお、本明細書における重量平均分子量は、特に記載がない限り、ゲルパーミュエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミュエーションクロマトグラフとして、「HLC8120 GPC」（東ソー社製、商品名）を用い、カラムとして、「TSK gel G-4000HXL」、「TSK gel G-3000HXL」、「TSK gel G-2500HXL」及び「TSK gel G-2000HXL」（いずれも東ソー社製、商品名）の4本を用い、移動相テトラヒドロフラン、測定温度40℃、流速1 mL/min及び検出器RIの条件下で測定することができる。

[0028] 上記ビニル（共）重合体（A1）は、合成終了後に脱溶媒及び／又は溶媒置換することで、固体又は任意の溶媒に置き換えた樹脂溶液にできる。

[0029] 脱溶媒の方法としては、常圧で加熱により行ってもよいし、減圧下で脱溶媒してもよい。溶媒置換の方法としては、脱溶媒前、脱溶媒途中、又は脱溶媒後のいずれの段階で置換溶媒を投入してもよい。

また、前記分散樹脂（A）における複素環の含有量としては、ビニル（共）重合体（A1）の場合、全モノマーを100質量%としたときの複素環を含む重合性モノマーの質量割合として、1～100質量%が好ましく、10～100質量%がより好ましく、30～99質量%がさらに好ましく、50～95質量%が特に好ましい。

前記分散樹脂（A）における炭素数12以上のアルキル基の含有量としては、ビニル（共）重合体（A1）の場合、全モノマーを100質量%としたときの炭素数12以上のアルキル基を含む重合性モノマーの質量割合として、1～100質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、20～80質量%がさらに好ましく、30～60質量%が特に好ましい。

なお、前記複素環及び炭素数12以上のアルキル基の含有量としては、樹脂に反応性の当該化合物（複素環又は炭素数12以上のアルキル基を有する化合物）を後から付加した場合は当該化合物の質量割合で計算するものとする。

[0030] 前記複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）は、前記複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基以外に、アミド基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性官能基を有し、かつ極性官能基濃度が0.1mmol/g～8.5mmol/gであることが好ましく、0.2mmol/g～6.0mmol/gであることがより好ましく、0.3mmol/g～4.0mmol/gであることがさらに好ましく、0.4mmol/g～2.0mmol/gであることが特に好ましい。また、上記の酸基やアミノ基は塩になっていてもよい。

なかでも、前記極性官能基として、水酸基、酸基及び／又はアミノ基を有することが好ましく、水酸基及び／又はアミノ基を有することがより好ましく、アミノ基を有することがさらに好ましい。

また、上記アミノ基は通常2級又は3級のアミノ基であり、3級のアミノ基が好ましい。

[0031] 上記複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）を固体の状態から樹脂溶液化する場合は、溶媒への溶解性の観点から、予め60℃以上（好ましくは80℃以上）（上限は200℃以下、好ましくは100℃以下）の液温の溶媒と混合及び溶解して樹脂溶液化することが好ましく、樹脂溶液化の後に他の成分（成分（B）、（C）、（D）など）と混合することが好ましい。

なお、「液温」とは、溶解時の溶媒又は樹脂溶液の温度のことである。

予め60℃以上の溶媒に固形の分散樹脂（A）を混入して溶解してもよく、また固形の分散樹脂（A）と溶媒を混合してから60℃以上の温度に加温してもよい。

また、分散樹脂（A）と溶媒以外の成分を含有していてもよい。

使用する溶媒は一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができ、種類としては後述する溶媒（C）で挙げたものを好適に用いることができる。

また、上記の通り熱溶解した樹脂溶液を10℃～40℃の所定温度まで冷却することが好ましく、該冷却工程は、下記式：

冷却速度＝（冷却開始時の溶液温度－冷却終了時の溶液温度）／冷却時間で定義される冷却速度が0.5℃／分以上（好ましくは1℃／分以上）となることが析出を防止する観点から好ましい。

[0032] 複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）の固形分含有量は、カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分総量100質量％を基準として、例えば0.1質量％以上、好ましくは1質量％以上、より好ましくは3質量％以上であり、例えば40質量％以下、好ましくは30質量％以下、より好ましくは20質量％以下である。

また、複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）の固形分含有量は、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量％を基準として、例えば0.1質量％以上、好ましくは0.4質量％以上、より好ましくは0.7質量％以上であり、例えば10質量％以下、好ましく

は5質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

[0033] また、複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）の固形分含有量は、カーボンナノチューブ（B）の含有量100質量%を基準として、例えば0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、例えば150質量%以下、好ましくは120質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

[0034] カーボンナノチューブ（B）

カーボンナノチューブ（B）としては、単層カーボンナノチューブ、又は多層カーボンナノチューブをそれぞれ単独で、又は組合せて使用できる。特に粘度、導電性及びコストの関係から、多層カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

カーボンナノチューブ（B）の含有量は、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量%を基準として、例えば0.5質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、例えば10質量%以下、好ましくは7質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。

また、カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分総量100質量%を基準として、例えば5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、例えば90質量%以下、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。

[0035] カーボンナノチューブ（B）の平均外径としては、例えば1nm以上、好ましくは3nm以上、より好ましくは5nm以上であり、例えば30nm以下、好ましくは28nm以下、より好ましくは25nm以下である。

[0036] カーボンナノチューブ（B）の平均長さとしては、例えば0.1 μm 以上、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上であり、例えば100 μm 以下、好ましくは80 μm 以下、より好ましくは60 μm 以下である。

[0037] カーボンナノチューブ（B）のBET比表面積としては、粘度及び導電性
の関係から、通常100 m^2/g 以上、好ましくは130 m^2/g 以上、より好ましくは160 m^2/g 以上であり、通常800 m^2/g 以下、好ましくは

600 m²/g以下、より好ましくは400 m²/g以下である。

本発明のBET比表面積は窒素吸着測定によるBET法で算出することができる。具体的には、例えば、JIS Z 8830:2013に準拠し、比表面積測定装置（BERSORP-MAX（マイクロトラック・ベル株式会社））を用いて、BET比表面積（m²/g）を測定できる。

[0038] 上記カーボンナノチューブ（B）の酸性基量としては、分散性及び貯蔵性の観点から、通常0.01 mmol/g以上、好ましくは0.01 mmol/g以上であり、通常1.0 mmol/g以下、好ましくは0.5 mmol/g以下、より好ましくは0.2 mmol/g以下、さらに好ましくは0.1 mmol/g以下である。酸性基量が0.01 mmol/g以上であれば分散性が良好となり、また1.0 mmol/g以下であれば貯蔵性が良好となる。

[0039] 上記酸性基は以下のカーボンナノチューブの酸処理により付与することができる。

[0040] （酸処理方法）

酸処理の方法としては、カーボンナノチューブに酸を接触させることができれば特に限定されないが、カーボンナノチューブを酸処理液（酸の水溶液）中に浸漬させる方法が好ましい。酸処理液に含まれる酸としては、特に限定されないが、例えば硝酸、硫酸、塩酸が挙げられる。これらは、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。そしてこれらの中でも、硝酸、硫酸が好ましい。

カーボンナノチューブの酸性基量は、酸処理液の濃度、温度、処理時間等によって調整することができる。

[0041] 酸処理後、後述する洗浄方法により表面に付着した余剰な酸成分を除去し、酸処理カーボンナノチューブを得ることができる。

酸処理したカーボンナノチューブを洗浄する方法としては、特に限定されないが、水洗が好ましい。例えば、酸処理をしたカーボンナノチューブから、ろ過などの既知の手法でカーボンナノチューブを回収し、続いてカーボンナ

ノチューブを水洗する。上記洗浄後、必要に応じて、表面に付着した水を乾燥により除去する等して、酸処理カーボンナノチューブを得ることができる。

[0042] また、カーボンナノチューブ（B）の体積換算のメディアン径（D50）としては、後述する実施例で記載する方法で測定した場合、通常10 μm 以上、好ましくは15 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上であり、通常250 μm 以下、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下である。ここでメディアン径（D50）はカーボンナノチューブの粒子にレーザー光を照射し、その散乱光からカーボンナノチューブの直径を球形に換算して求めることができる。メディアン径（D50）が大きいほどカーボンナノチューブの凝集塊が多く存在し、分散性が悪いことを意味する。メディアン径（D50）が250 μm より大きい場合、電極中でカーボンナノチューブの凝集塊が存在する可能性が高くなり、電極全体における導電性が不均一となる。一方、メディアン径（D50）が10 μm よりも小さい場合、繊維長が短くなっていることから導電パスが不十分であり、導電性が低下してしまう。メディアン径（D50）が10 μm 以上250 μm 以下の範囲内である場合、カーボンナノチューブは導電性を維持したまま電極内で均一に分散することが可能になる。

[0043] また、上記カーボンナノチューブ（B）のラマンスペクトルにおいて、1560 cm^{-1} 以上1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度をG、1310 cm^{-1} 以上1350 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度をDとした際のG/D比が、通常0.1以上、好ましくは0.4以上、より好ましくは0.6以上であり、通常5.0以下、好ましくは3.0以下より好ましくは1.0以下であることがより好ましい。

[0044] ここで、G/D比が0.1以上5.0以下の範囲内であると、炭素表面の欠陥や結晶界面が少なく導電性が高くなりやすいため好適である。

[0045] （カーボンナノチューブの乾式分散）

上記カーボンナノチューブ（B）は、カーボンナノチューブ分散ペースト

を製造する前に、予めメジア型粉砕機で乾式分散することができる。

本発明の「乾式分散」とは、粉砕成分中の固形分濃度が80質量%以上（好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上）で粉砕機により粉砕（解砕含む）することである。カーボンナノチューブ（B）以外の成分と共に粉砕することもできるが、粉砕成分中の固形分に含まれるカーボンナノチューブ（B）含有量が、通常80質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、特に好ましくはカーボンナノチューブ（B）のみであることが好適である。

上記粉砕成分中のカーボンナノチューブ（B）以外の成分としては、溶媒、樹脂、及びカーボンナノチューブ（B）以外の顔料等を好適に使用できるが、実質的にカーボンナノチューブ（B）のみを含むことが好適である。

なお、上記「固形分濃度」とは、試料1gを130℃3時間で加熱乾燥させた場合の固形分の割合（質量%）である。

[0046] 上記乾式分散は、実質的に液状成分を含有させないで顔料を粉砕することであり、顔料に対して直接エネルギーを加えることができるため高効率かつ強力な粉砕（解砕）が可能である。また、粉砕面が活性化し周囲の物質と相互作用を起こすため、後述するペーストの分散工程において良好な分散性及び貯蔵安定性が得られ、その塗工膜は優れた導電性と仕上がり性を得ることができる。

[0047] 上記乾式分散においては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、スチールボール等の粉砕メジアを内蔵した粉砕機を使用して粉砕するものである。粉砕は、粉砕メジア同士の衝突、及び／又は粉砕機と粉砕メジアとの衝突による粉砕力や破壊力を利用して行なわれる。粉砕装置としては、高速回転型衝撃式ミル、ジェットミル、ロールミル、アトライター、ボールミル、振動ミル、ビーズミルなどの既知の粉砕装置を用いることができる。

[0048] また、粉砕時に各種の蒸気又は気体を粉砕機内に吹き込んでカーボンナノチューブ（B）表面を更なる活性化又は活性度の調整をすることができる。

蒸気としては、酸性又は塩基性の化合物などが好適であり、気体としては、酸素、窒素などが好適である。

[0049] 粉砕メジアの外径は、0.1 mm～5 mmが好ましく、0.5 mm～3 mmがより好ましい。上記の範囲であれば、所望の粉砕力が得られ、カーボンナノチューブの繊維形状を過度に破壊せず効率的に顔料を粉砕及び解砕させることができる。

[0050] (カーボンナノチューブの吸湿性)

上記カーボンナノチューブ(B)は、カーボンナノチューブの製造及び貯蔵、並びに各種ペーストの製造及び貯蔵などの工程で大気中の水分を吸着することが知られているが、本発明においては各工程でカーボンナノチューブが水分を吸着しないことが望ましい。大気中の湿度に対するカーボンナノチューブ(B)の吸水量(吸湿量)は、湿度、カーボンナノチューブの表面積、及びカーボンナノチューブの表面性状(親水度)などによって決まる。

[0051] カーボンナノチューブ(B)における一定条件下での吸湿量をY(質量%)とし、BET比表面積をZ(m²/g)とした場合に、 $X = Y \times Z$ で得られる吸湿性Xの上限値が、通常1000以下、好ましくは500以下、より好ましくは300以下であり、下限値が、通常10以上、好ましくは50以上、より好ましくは100以上であることが好適である。

上記範囲内にすることで、カーボンナノチューブ(B)の水分吸着量を減少させ、それによりペーストの増粘及びゲル化を抑制でき、かつ分散性(分散剤との吸着)を両立できることを発明者らは見出した。

[0052] なお、上記吸湿量Yは下記の測定条件によって求められる。

[吸湿量Yの測定条件]

140℃の温度で3時間乾燥させて得たカーボンナノチューブの質量をY₁とし、さらに温度20℃、相対湿度65%の条件で24時間放置して得た導電カーボンの質量をY₂とした場合に、下記式で得られるYの値(質量%)を吸湿量Yとする。

$$\text{吸湿量 } Y = (Y_2 - Y_1) / Y_1 \times 100$$

[0053] その他の導電性顔料（B1）

本発明で用いられるカーボンナノチューブ分散ペーストは、前記カーボンナノチューブ（B）以外のその他の導電性顔料（B1）も併用することができる。その他の導電性顔料（B1）としては、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、グラフェン、黒鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の導電性カーボンが挙げられる。好ましくは、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、サーマルブラックからなる群より選ばれる一種以上であり、より好ましくは、アセチレンブラック、ケッチェンブラックからなる群より選ばれる一種以上であり、さらに好ましくはアセチレンブラックである。

[0054] その他の導電性顔料（B1）の平均一次粒子径としては、例えば10nm以上、好ましくは20nm以上であり、例えば80nm以下好ましくは70nm以下であることがより好ましい。ここで、平均一次粒子径は、導電性顔料（B1）を電子顕微鏡で観察し、100個の粒子について、それぞれ投影面積を求めてその面積に等しい円を仮定したときの直径を求め、100個の粒子の直径を単純平均して求めた一次粒子の平均粒子径をいう。なお、顔料が凝集状態になっていた場合は、凝集粒子を構成している一次粒子で計算をする。

[0055] その他の導電性顔料（B1）のBET比表面積は、特に限定されない。粘度及び導電性の関係から、例えば $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、例えば $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0056] その他の導電性顔料（B1）のジブチルフタレート（DBP）吸油量は、特に限定されない。顔料分散性及び導電性の関係から、例えば $60\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、好ましくは $150\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であり、例えば $1,000\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、好ましくは $800\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である。

[0057] 溶媒（C）

前記溶媒（C）は、水分量が 10000 ppm 未満であり、有機溶媒を好

適に用いることができる。具体的には、例えば、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロブタン等の炭化水素系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤；エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；エクアミド（アミド系溶剤、出光興産社製、商品名）、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤等を挙げることができる。

[0058] なかでも、アミド系溶剤が好ましく、*N*-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。これらの溶媒は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0059] 溶媒（C）の水分量は、通常、10000 ppm未満であり、7500 ppm未満が好ましく、5000 ppm未満がより好ましく、2500 ppm未満がさらに好ましく、1000 ppm未満が特に好ましい。

[0060] *N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド系化合物（溶剤）を用いる場合、不純物としてアミン成分を含むことがあり、本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストにおいて、この不純物であるアミン成分によってロット毎に粘度又は増粘傾向が異なることがあった。

[0061] また、本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストを後述する方法で電極層に適用する場合、溶媒等は揮発するため残らないが、廃棄物削減、環境対

応、及び／又は原料コスト削減のために揮発した溶媒を回収及び再利用することが好ましい。すなわち、溶媒（C）として再生品を使用することが好ましい。この再生溶媒（再生品）には、本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストにアミン化合物（E1）が含まれる場合は、もともと含有しているアミン化合物も含まれることになり、同じくロット毎にペーストの粘度又は増粘傾向が異なることになる。また、アミン化合物は強い臭気を有する場合が多い。

[0062] 従って、その場合は再生品である溶媒（C）中のアミン化合物含有量を一定量以下に管理・調整することが好ましく、アミン化合物含有量としては、通常1質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下であることが好適である。

また、アミン化合物の含有量は、イオンクロマトグラフィー質量分析（IC-MS：Ion Chromatography - Mass Spectrometry）等の一般的な分析により定量することができる。予め混入が予想されるアミン種のピークについて検量線を作成することにより含有量の定量が可能である。

[0063] なお、上記「溶媒（C）として再生品を使用」とは、本発明で用いられる溶媒（C）中に再生品が5質量%以上（好ましくは10質量%以上）含まれるということである。

上記再生品としては、後述する合材ペーストを加熱乾燥して電極層を作る過程で回収した溶媒を利用することが好ましい。

[0064] また、溶媒（C）として再生品を使用し、かつ本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストに後述する高極性低分子量成分（E）を含有する場合、溶媒（C）中の高極性低分子量成分（E）を除去する必要がある。そのため、溶媒（C）の沸点を（Xc）℃、高極性低分子量成分（E）の沸点を（Xe）℃とした場合、 $(Xc) - 10 > (Xe)$ であることが好ましく、 $(Xc) - 15 > (Xe)$ であることが蒸留（高極性低分子量成分（E）の除去）の観点から好ましい。

なお、溶媒（C）としては、N-メチル-2-ピロリドンを含むことが好

ましく、N-メチル-2-ピロリドンを含む場合はN-メチル-2-ピロリドンの再生品を用いることが好ましく、さらにN-メチル-2-ピロリドン中の水分量を10000ppm未満（好ましくは7500ppm未満、より好ましくは5000ppm未満、さらに好ましくは2500ppm未満、特に好ましいは1000ppm未満）に管理することが好適である。

また、高極性低分子量成分（E）としてはアミン化合物（E1）を含むことが好ましい。

[0065] カーボンナノチューブ分散ペーストにおける溶媒（C）の含有量は、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量%を基準として、例えば40質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上であり、例えば99質量%以下、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下である。

また、カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分としては、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量%を基準として、例えば1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、例えば60質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

[0066] ポリフッ化ビニリデン（D）

前記ポリフッ化ビニリデン（D）は、電極層の膜形成を目的とする樹脂であり、本発明のカーボンナノチューブ分散ペーストに、必要に応じて含有することができ、含有することが好ましい。また、後述する合材ペーストには必須の成分である。

また、各種の変性がされている変性ポリフッ化ビニリデン（D1）も好適に用いることができ、基材との密着性の観点から極性官能基を有することが好ましい。

[0067] ポリフッ化ビニリデン（D）の重量平均分子量としては、基材との密着性、膜物性の補強、及び耐溶剤性の観点から、例えば10万以上、好ましくは50万以上、より好ましくは65万以上であり、例えば300万以下、好ま

しくは200万以下である。

[0068] ポリフッ化ビニリデン（D）を含有する場合の含有量は、カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分100質量%を基準として、例えば10.0質量%以上、好ましくは30.0質量%以上、より好ましくは40.0質量%以上であり、例えば99.0質量%以下、好ましくは80.0質量%以下、より好ましくは60.0質量%以下である。また、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量%を基準として、例えば0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、例えば10質量%以下、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0069] 上記ポリフッ化ビニリデン（D）を固体の状態から樹脂溶液化する工程は、溶媒への溶解性の観点から、予め40℃以上（好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上）（上限は200℃以下、好ましくは100℃以下）の液温の溶媒と混合及び溶解して樹脂溶液化する工程を含むことが好ましく、樹脂溶液化の後に他の成分〔成分（A）、（B）、（C）など〕と混合することが好ましい。

なお、「液温」とは、溶解時の溶媒又は樹脂溶液の温度のことである。

予め40℃以上の溶媒に固形のポリフッ化ビニリデン（D）を混入して溶解してもよく、また固形のポリフッ化ビニリデン（D）と溶媒を混合してから40℃以上の温度に加熱してもよい。

また、ポリフッ化ビニリデン（D）と溶媒以外の成分を含有していてもよい。

使用する溶媒は一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができ、種類としては前述の溶媒（C）で挙げたものを好適に用いることができる。

また、上記の通り熱溶解した樹脂溶液を10℃以上40℃未満の所定温度まで冷却することが好ましく、該冷却工程は、下記式：

冷却速度＝（冷却開始時の溶液温度－冷却終了時の溶液温度）／冷却時間

で定義される冷却速度が0.5℃/分以上（好ましくは1℃/分以上）となることが析出を防止する観点から好ましい。

[0070] 混合及び分散

本発明の製造方法において、前記混合及び分散する工程は、複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）、カーボンナノチューブ（B）、水分量が10000ppm未満の溶媒（C）、及び必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン（D）と、を含有する成分を混合して、さらに分散する工程であり、液状のカーボンナノチューブ分散ペーストを得ることができる。

[0071] 上記カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分濃度の上限としては、通常80質量%未満であり、好ましくは50質量%未満であり、より好ましくは20質量%未満であり、さらに好ましくは10質量%未満である。下限としては、通常0.1質量%以上であり、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上であり、さらに好ましくは2質量%以上である。

[0072] 上記混合及び分散工程において、各成分を、例えば、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、ペブルミル、LMZミル、DCPパールミル、遊星ボールミル、ホモジナイザー、二軸混練機、薄膜旋回型高速ミキサー（フィルミックス社製、商品名「クレアミックス」等）等の従来公知の分散機を用いて均一に混合、分散させることにより調製することができる。なお、各成分の混合する順序は特に限定されない。

また、上記混合及び分散する工程が、

工程1：分散後に得られるカーボンナノチューブ分散ペーストに含まれるカーボンナノチューブ（B）の総量100質量%を基準として、70質量%以下（好ましくは50質量%以下）の量となるカーボンナノチューブ（B）を含む成分を分散機内に添加し、分散処理を行う工程、及び

工程2：所望の濃度になるまでカーボンナノチューブ（B）を分散機内に添加して分散処理を行う工程、

を順次行う工程を含むことが好ましい。

また、工程 1 の分散処理時間は少なくとも 30 秒以上（好ましくは 1 分以上）であることが好ましい。

上記の混合及び分散をすることによって、カーボンナノチューブ（B）の凝集が緩和され高濃度のペーストにおいても分散性が良好で均質なペーストが得られ、その電池用電極層（塗工膜）は仕上がり性、導電性、及び電池性能等に優れる。

[0073] 高極性低分子量成分（E）

前記カーボンナノチューブ分散ペーストは、さらに高極性低分子量成分（E）を含有することができる。高極性低分子量成分（E）は、導電性顔料のぬれ性及び／又は貯蔵安定性を上げる成分であり、例えば、それ自体既知の塩基性成分や酸性成分が挙げられ、なかでもアミン化合物（E1）を含有することが好ましい。

[0074] 上記高極性低分子量成分（E）中のアミン化合物（E1）の含有量としては、高極性低分子量成分（E）100質量%を基準として、例えば50質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。

[0075] 上記アミン化合物（E1）としては、例えば、アンモニア、1級アミン、2級アミン、3級アミン等が挙げられる。

[0076] 1級アミンとしては、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルア

ミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級モノアミン；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1,2-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノシクロヘキサン、1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、2-アミノエチルピペリジン、4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メントンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルピペラジン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、テトラクロロ-*p*-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2

、6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ビス(オートルイジン)、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(オクロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン等が挙げられる。

[0077] 2級アミンとしては、例えば、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2, 4-ルペチジン、2, 6-ルペチジン、3, 5-ルペチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級モノアミン; N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノ

プロパン、N, N' -ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N' -ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N' -ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N' -ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N' -ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ- (4-ピペリジル) メタン、1, 2-ジ- (4-ピペリジル) エタン、1, 3-ジ- (4-ピペリジル) プロパン、1, 4-ジ- (4-ピペリジル) ブタン等の2級ポリアミン等が挙げられる。

[0078] 3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-isopropylアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-isobutylアミン、トリ-sec-butylアミン、トリ-pentylアミン、トリ-3-pentylアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノール、2- (N, N-ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2- (2-ジメチルアミノエトキシ) -4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン、2-, 3-, 4-ピコリン等の3級モノアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N' -ジメチルピペラジン、N, N' -ビス ((2-ヒドロキシ) プロ

ピル) ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N' -テトラメチルー1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン等が挙げられる。

- [0079] これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0080] なかでも、1級のアミン化合物が好ましく、1価のアミン化合物(モノアミン)が好ましい。
- [0081] 上記アミン化合物(E1)としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、アルカノールアミン等が挙げられ、いずれも好適に使用できるが、芳香族アミンが好ましい。
- [0082] 乾燥後の電極層にアミン化合物が残らないことが好ましいため、アミン化合物(E1)の重量平均分子量が1,000未満であることが好ましく、800以下であることがより好ましく、500以下であることがさらに好ましく、350以下であることが特に好ましく、250以下であることがさらに特に好ましい。また同じ理由で、アミン化合物の沸点としては、400℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。
- また、沸点が低い場合は製造又は貯蔵中に揮発する可能性があり、さらに臭気の観点から、下限としては50℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましい。
- [0083] また、アミン化合物(E1)のアミン価としては、通常5mg KOH/g以上、好ましくは50mg KOH/g以上、より好ましくは105mg KOH/g以上であり、通常1,000mg KOH/g以下の範囲内である。
- [0084] その他の高極性低分子量成分としては、アミン化合物(E1)と併用して、例えば、有機酸及び無機酸から選ばれる酸性の高極性低分子量成分の一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、有機塩基

及び無機塩基から選ばれる塩基性の高極性低分子量成分の一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0085] 有機酸としては、例えば、有機カルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、フタル酸等）、有機スルホン酸（ベンゼンスルホン酸等）等が、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等が、それぞれ挙げられ、これらの酸無水物も用いることができる。

[0086] 有機塩基としては、アミン化合物以外の塩基成分や、無機塩基としては、例えば、金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）等が、それぞれ挙げられる。

[0087] 上記高極性低分子量成分（E）の含有量としては、カーボンナノチューブ分散ペーストの固形分100質量%を基準として、例えば1質量%以上、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、例えば600質量%以下、好ましくは300質量%以下、より好ましくは50質量%以下が好適である。

[0088] また、カーボンナノチューブ（B）の固形分100質量%を基準として、下限としては、例えば1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。上限としては、例えば1,000質量%以下、好ましくは500質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。

また、カーボンナノチューブ分散ペーストの総量100質量%を基準として、下限としては、例えば0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上である。上限としては、例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0089] 高極性低分子量成分（E）〔特にアミン化合物（E1）〕は、臭気が強いものが多いため、配合時や乾燥過程で作業環境が悪化する場合がある。また、一般的に高価なためコスト増になる場合がある。従って、必要最低限の含有量にする必要がある。

[0090] また、溶媒（C）と高極性低分子量成分（E）の含有比率としては、溶媒（C）と高極性低分子量成分（E）の質量比で、通常100/0.01～1

00/10の範囲内であり、好ましくは100/0.02~100/7の範囲内であり、より好ましくは100/0.05~100/5の範囲内であり、より好ましくは100/0.1~100/4の範囲内であることが好適である。

[0091] また、本発明の製造方法で用いるカーボンナノチューブ分散ペーストが高極性低分子量成分（E）を含有している場合、カーボンナノチューブ（B）の含有量100質量部に対する高極性低分子量成分（E）の含有量を α （質量部）、カーボンナノチューブ（B）のBET比表面積を β （ m^2/g ）とした下記式（2）のXの値が、通常1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10以上であり、通常2,500以下、好ましくは1,000以下、より好ましくは300以下、さらに好ましくは100以下の範囲内であることがさらに好ましい。

$$X = \alpha / \beta \times 300 \dots \text{式 (2)}$$

この範囲内であればカーボンナノチューブ（B）の表面に必要十分に高極性低分子量成分（E）を濡れさせることができ、カーボンナノチューブ（B）の分散性（粘度含む）や貯蔵安定性（増粘抑制含む）を向上できることを見出した。

[0092] 上記上限範囲を上回るとカーボンナノチューブ（B）の表面積に対する高極性低分子量成分（E）含有量は過剰（臭気やコスト増）であり、上記下限範囲を下回るとカーボンナノチューブ（B）の表面積に対する高極性低分子量成分（E）含有量は不足している。

[0093] また、本発明の製造方法で用いるカーボンナノチューブ分散ペーストがカーボンナノチューブ（B）及びアミン化合物（E1）を含有している場合、カーボンナノチューブ（B）の含有量100質量部に対するアミン化合物（E1）の含有量を α （質量部）、カーボンナノチューブ（B）のBET比表面積を β （ m^2/g ）、カーボンナノチューブ（B）の酸性基量を γ （ $mmol/g$ ）とした下記式（3）のYの値が、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.05以上であり、さらに好ましくは0.1以上であり、

特に好ましくは1以上である。また、好適な範囲としては、好ましくは0.01以上400以下であり、より好ましくは0.05以上100以下であり、さらに好ましくは0.1以上75以下であり、特に好ましくは1以上50以下である。

$$Y = \alpha / \beta / \gamma \cdots \text{式 (3)}$$

この範囲内であればカーボンナノチューブ (B) の一定量の酸性基を有する表面に必要十分にアミン化合物 (E1) を濡れさせることができ、カーボンナノチューブ (B) の分散性 (粘度含む) や貯蔵安定性 (増粘抑制含む) を向上できることを見出した。

酸性基を有するカーボンナノチューブ (B) の表面積に対するアミン化合物 (E1) の含有量が過剰であると、臭気がきつくなり、またコスト増になる。含有量が不足するとカーボンナノチューブ (B) の酸性基を有する表面積に対するアミン化合物 (E1) 含有量は不足して分散性や貯蔵安定性 (増粘抑制) が劣る場合がある。

[0094] その他の成分

前記カーボンナノチューブ分散ペーストとしては、上記の成分 (A)、(B)、及び (C) と、必要に応じて含有できる成分 (D) と (E) の他に、さらにその他の成分を含有することができる。

[0095] その他の成分としては、例えば、分散樹脂 (A) 及びポリフッ化ビニリデン (D) 以外の樹脂、中和剤、消泡剤、防腐剤、防錆剤、可塑剤、カーボンナノチューブ (B) 以外の顔料、脱水剤 (F) 等を挙げることができる。

[0096] カーボンナノチューブ (B) 以外の顔料としては、例えば、前述したその他の導電性顔料 (B1) ; チタン白、亜鉛華等の白色顔料 ; シアニンプルー、インダスレンブルー等の青色顔料 ; シアニングリーン、緑青等の緑色顔料 ; アゾ系やキナクリドン系等の有機赤色顔料、ベンガラ等の赤色顔料 ; ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系及びキノフタロン系等の有機黄色顔料、チタンイエロー、黄鉛等の黄色顔料等が挙げられる。これらの顔料は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることがで

きる。

これらのカーボンナノチューブ（B）以外の顔料は、導電性を大きく損なわない範囲内で色調整や膜の物性補強等の目的で使用することができ、分散樹脂（A）とカーボンナノチューブ（B）と共に同時に分散してもよく、また、分散樹脂（A）とカーボンナノチューブ（B）を分散してペーストを作成した後に顔料又は顔料ペーストとして混ぜてもよい。

[0097] 上記カーボンナノチューブ（B）以外の顔料の含有量としては、カーボンナノチューブ分散ペースト中の全顔料100質量%を基準として、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0098] 上記カーボンナノチューブ分散ペーストの粘度としては、顔料分散性や貯蔵安定性などの観点から、せん断速度 2 s^{-1} での粘度が、例えば5,000 mPa·s未満、好ましくは2,500 mPa·s未満、より好ましくは1,000 mPa·s未満であり、例えば10 mPa·s以上、好ましくは50 mPa·s以上より好ましくは100 mPa·s以上である。粘度の測定は、例えば、コーン&プレート型粘度計（HAAKE社製、商品名「Mars 2」、直径35 mm、 2° 傾斜のコーン&プレート）を用いて測定することができる。

[0099] 上記脱水剤（F）としては、脱水作用を有するものであれば公知のものを特に制限なく用いることができる。ペーストの溶媒（C）に溶解しない固体の脱水剤でもよいし、溶媒（C）に溶解する脱水剤でもよい。具体的には、例えば、ゼオライト、シリカゲル、酸化カルシウム、モレキュラーシーブ、活性アルミナ、酸化バリウム、水素化カルシウム、硫酸ナトリウム等の固形脱水剤；トリメチルホスフェイト、トリー2-プロピルホスフェイト、トリブチルホスフェイト、テトライソプロピルエチレンホスホネート等のリン酸エステル；トルブチルホスフィンオキサイド、トリオクチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド；オルト蟻酸メチルエステル、オルト蟻酸エチルエステル、オルト酢酸メチルエ

ステル、オルト酢酸エチルエステル、オルト安息香酸エチルエステル等のオルトエステル類；無水シュウ酸、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、二硫酸、五酸化二窒素、ニリン酸、五酸化ニリン、三酸化ニリン、五酸化二ヒ素、三酸化二ヒ素、メタンスルホン酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、スルホ安息香酸無水物等の酸無水物などが挙げられ、これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0100] [(リチウムイオン二次電池用) 合材ペーストの製造方法]

本発明の製造方法においては、まず前述した方法によってカーボンナノチューブ (B) を有するカーボンナノチューブ分散ペーストが調整される。さらに前記カーボンナノチューブ分散ペーストと少なくとも一種の電極活物質 (G) を混合してリチウムイオン二次電池用の合材ペーストを製造することができる。

電極活物質 (G) の固形分含有量は、合材ペーストの総量 100 質量%を基準として、通常 10 質量%以上、好ましくは 20 質量%以上であり、通常 99 質量%以下、好ましくは 95 質量%以下であることが、電池性能の面から好適である。

なお、前記カーボンナノチューブ分散ペーストでは任意成分であったポリフッ化ビニリデン (D) は、合材ペーストでは必須成分であり、必ず含有される。

ポリフッ化ビニリデン (D) の固形分含有量は、合材ペーストの総量 100 質量%を基準として、通常 0.05 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上であり、通常 10 質量%以下、好ましくは 2 質量%以下であることが、電池性能、ペースト粘度等の面から好適である。

[0101] 上記の電極活物質 (G) の混合工程においては、従来公知の混合機及び分散機を用いて合材ペーストを均一に混合することができる。

[0102] 上記合材ペースト固形分中の分散樹脂 (A) の固形分含有量は、合材ペーストの総量 100 質量%を基準として、通常 0.01 質量%以上、好ましく

は0.05質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは1質量%以下であることが、電池性能、ペースト粘度等の面から好適である。

[0103] 本発明の合材ペーストにおいては、合材ペーストにおける貯蔵安定性（増粘抑制）の観点から、高極性低分子量成分（E）を含有しており、高極性低分子量成分（E）として、少なくとも一種のアミン化合物（E1）を含有していることが好ましい。

高極性低分子量成分（E）をカーボンナノチューブ（B）に接触させ（濡れさせ）、次いで電極活物質（G）を混合することでカーボンナノチューブ（B）と電極活物質（G）との凝集が緩和される観点から、まずカーボンナノチューブ（B）と高極性低分子量成分（E）を混合する順序を含むことが好ましい。

[0104] 本発明の合材ペースト固形分中のカーボンナノチューブ（B）の固形分含有量は、合材ペーストの総量100質量%を基準として、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、通常30質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であることが電池性能の点から好適である。また、本発明の合材ペースト中の溶媒（C）の含有量は、合材ペーストの総量100質量%を基準として、通常1質量%以上、好ましくは4質量%以上、より好ましくは7質量%以上であり、通常90質量%以下、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下であることが電極乾燥効率、ペースト粘度の点から好適である。

[0105] 上記合材ペーストは、リチウムイオン二次電池電極用の正極又は負極用途に使用することが好適であり、好ましくは正極用途として使用することが好適である。

[0106] また、上記合材ペーストの水分量は、前述した合材ペーストの粘度上昇又はゲル化を抑制する観点から、通常10000ppm未満であり、7500ppm未満が好ましく、5000ppm未満がより好ましく、2500ppm未満がさらに好ましく、1000ppm未満が特に好ましい。

本発明で用いられる合材ペーストは、実質的に非水系の合材ペーストといえる。

また、前述した理由（原材料からの水分持ち込みや製造工程の水分混入）により、合材ペーストの水分量としては100ppm以上が好ましく、200ppm以上がより好ましく、500ppm以上がさらに好ましい。

[0107] 電極活物質（G）

前記電極活物質（G）としては、例えば、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等のリチウム複合酸化物；リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）；ナトリウム複合酸化物；カリウム複合酸化物等が挙げられる。これらの電極活物質（G）は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。上記リン酸鉄リチウムを含有する電極活物質は、安価でありサイクル特性及びエネルギー密度が比較的良好であるため、好適に用いることができる。

[0108] 電極活物質（G）の粒子径としては、通常0.5 μm 以上、好ましくは10.5 μm 以上であり、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下である。

[0109] 本発明のリチウムイオン二次電池電極用合材ペースト固形分100質量%中の電極活物質（G）の固形分含有量は、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上であり、かつ100質量%未満であることが、電池容量、電池抵抗等の面から好適である。

[0110] 合材ペースト中に上記電極活物質（G）を含有すると、貯蔵により増粘する場合がある。その理由としては、電極活物質（G）は、粒子表面に原料由来のアルカリ金属の水酸化物（例えば、 LiOH 、 KOH 、 NaOH など）を有することになるため、酸性表面を有するカーボンナノチューブ（B）により凝集（増粘）すると考えられる。そのため、高極性低分子量成分（E）〔特にアミン化合物（E1）〕を一定量以上含有することにより合材ペーストの貯蔵増粘を抑制することができる。

[0111] また、電極活物質（G）に含まれる水分量は、前述した合材ペーストの粘度上昇又はゲル化を抑制する観点から、通常10000ppm未満であり、7500ppm未満が好ましく、5000ppm未満がより好ましく、2500ppm未満がさらに好ましく、1000ppm未満が特に好ましい。

[0112] また、本発明の電極活物質（G）は、その表面の少なくとも一部をカーボンナノチューブで覆った電極活物質複合体（G-1）を好適に用いることができる。

上記複合体（G-1）は、予め電極活物質（G）と、カーボンナノチューブと、必要に応じて他の成分（例えば、溶媒や分散樹脂）とを混合して得ることができ、必要に応じて混合後に乾燥工程を入れることができ、電極活物質（G）にカーボンナノチューブをより均一に吸着及び／又は定着することができる。

また、上記の通り製造した電極活物質複合体（G-1）は、カーボンナノチューブを電極活物質表面へ吸着及び／又は定着することで、電極活物質の周辺で均一な導電ネットワークを形成することができる。

前記電極活物質複合体（G-1）で用いることができるカーボンナノチューブとしては、それ自体公知のものを特に制限なく用いることができるが、前記カーボンナノチューブ（B）で挙げたカーボンナノチューブを好適に用いることができる。

[0113] リチウムイオン二次電池用電極層の製法

前述したように、リチウムイオン二次電池用電極層（電極合材層又は合材層とも呼ぶ）は、リチウムイオン二次電池用合材ペーストを正極又は負極の芯材表面（集電体）に塗布し、これを乾燥することで、電極層を製造することができるが、特に正極に用いることが好ましい。

[0114] また、本発明の製造方法で得られたカーボンナノチューブ分散ペーストの用途としては、合材層（電極層）のペーストとして用いる以外に、電極芯材と合材層（電極層）との間のプライマー層（機能層、接着層ともいわれる）としても用いることができる。

リチウムイオン二次電池用合材ペーストの塗布方法は、ダイコーター等を用いたそれ自体公知の方法により行うことができる。リチウムイオン二次電池用合材ペーストの塗布量は特に限定されないが、乾燥後の合材層の厚みが、例えば0.04 mm以上、好ましくは0.06 mm以上であり、例えば0.30 mm以下、好ましくは0.24 mm以下の範囲となるように設定することができる。乾燥工程の温度としては、例えば80℃以上、好ましくは100℃以上であり、例えば250℃以下、好ましくは200℃以下の範囲内で適宜設定することができる。乾燥工程の時間としては、例えば5秒以上であり、例えば120分以下、好ましくは60分以下の範囲内で適宜設定することができる。

[0115] 上記乾燥工程で溶媒（C）及び必要に応じて含有できる高極性低分子量成分（E）の全部又は一部が揮発するが、前述した通り、廃棄物削減、環境対応、及び／又はコスト削減のために、揮発した成分（C）及び成分（E）を回収・再利用することが好ましい。

また、リチウムイオン二次電池においては、電極層中に水分をはじめとする不純物が存在するとサイクル寿命が低下するという問題点がある。すなわち、カーボンナノチューブ分散ペーストや合材ペーストに規定以上の水分が含有されていたり、電極層の製造工程において乾燥が不十分であったりすると、電極層中に水分が残存し、電池のサイクル特性を劣化させる要因になる。上記電極層中の水分量としては、通常1000 ppm未満であり、750 ppm未満が好ましく、500 ppm未満がより好ましく、250 ppm未満がさらに好ましく、100 ppm未満が特に好ましい。

[0116] また、前述した通り、合材ペーストを集電体上に塗工及び加熱乾燥した場合に、溶媒（C）〔さらに必要に応じて高極性低分子量成分（E）〕等を含む蒸気を回収して、次いで蒸留により溶媒（C）以外の不純物を除去して、溶媒（C）の再生品を製造することができる。

[0117] また、上記合材ペーストを集電体上に帯状に塗布して電極層を形成した後、電極層端部又は上層の絶縁を目的として、絶縁ペーストを塗工して電極絶

縁部を形成することができる。

上記絶縁ペーストとしては、絶縁できるものであれば好適に使用することができるが、無機フィラー、バインダー、分散剤、及び溶媒を含有しているペーストが好ましく、中でも無機フィラーとしてベーマイト、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを含んでいることが好適である。

上記絶縁ペーストは国際公報2021/193286号公報に記載の絶縁ペーストを好適に使用できる。

[0118] なお、本発明のカーボンナノチューブ分散ペースト、合材ペースト、及び電極層は、非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池の用途に特に好適に用いることができる。

上記非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池とは、少なくとも、正極、負極、セパレータ、及び非水電解液を備える電池であり、非水電解液型のリチウムイオン二次電池である。

実施例

[0119] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら特定の実施形態に限定されるものではない。各例中の「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

[0120] [分散樹脂の製造]

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドン（注1）75部を加え、窒素気流中で120℃に加温した。120℃に達したら、下記表1に示したモノマー種（合計100部）及び2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2部の混合物を3時間かけて滴下した。添加終了後120℃で30分間熟成し、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)1部とN-メチル-2-ピロリドン（注1）20部の混合物を1時間要して滴下した。さらに120℃で1時間熟成を行った後に冷却し、N-メチル-2-ピロリドン（注1）を加え

て固形分50%のアクリル樹脂（A1）を得た。極性官能基濃度は1.3（mmol/g）である。

（注1）N-メチル-2-ピロリドン：新品と応用例1で製造した再生品を1/1で混合した再生品の溶媒であり、水分含有量500ppm（注2）、アミン含有量500ppm（注2）である。

（注2）水分含有量とアミン含有量は、カールフィッシャー水分率計（京都電子工業製、商品名「MKC-610」）とイオンクロマトグラフィー（島津製作所製、商品名「prominence HIC-NS」）を用いて測定した。

[0121] 製造例2～5

下記表1のモノマー種とする以外は製造例1と同様にして固形分50%のアクリル樹脂（A2）～（A5）を得た。

尚、得られた樹脂の重量平均分子量の値を下記表1に記す。なお、表中「樹脂A1」～「樹脂A5」は、それぞれ「アクリル樹脂（A1）」～「アクリル樹脂（A5）」を意味する。

[0122] [表1]

表1

製造例		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	
分散樹脂名		樹脂A1	樹脂A2	樹脂A3	樹脂A4	樹脂A5	
モノマー種	アルキル基モノマー	iBA			40		
		SLMA		40			
		SMA		40			
		BEMA	40			40	
	その他モノマー	St	40	40	40	40	40
		DMAEMA	20	20	20	20	
		AN					20
重量平均分子量		22000	22000	22000	22000	22000	

[0123] 上記表1中のモノマー種の略称は下記の通りである。

- ・ iBA：i-ブチルアクリレート（炭素数4の炭化水素基を有する）
- ・ SLMA：ラウリルメタクリレート（炭素数12の炭化水素基を有する）

- ・ SMA : ステアリルメタクリレート (炭素数 18 の炭化水素基を有する)
- ・ BEMA : ベヘニルメタクリレート (炭素数 22 の炭化水素基を有する)
- ・ St : スチレン
- ・ DMAEMA : N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート
- ・ AN : アクリロニトリル。

[0124] [電極活物質複合体の製造]

製造例 6

下記表 2 に記載のカーボンナノチューブ (CNT-C) 1 部、アクリル樹脂 (A1) 0.2 部 (固形分 0.1 部)、及び N-メチル-2-ピロリドン (注 1) 98.8 部を攪拌しながら混合し、次いで電極活物質粒子 (組成式 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン酸化物粒子、平均粒子径 $6 \mu m$ 、BET 比表面積 $0.7 m^2/g$) 900 部と混ぜて、CNT と電極活物質の電極活物質複合体 (G1) を作製した。

[0125] [カーボンナノチューブ分散ペースト及び合材ペーストの製造]

実施例 1 A

連続乾式ビーズミル「ドライスター SDA1」(アシザワ・ファインテック株式会社製)を用いて、ジルコニアビーズ (直径 3.0 mm)、充填率 70%、ミル周速 $5.0 m/s$ で、下記表 2 に記載のカーボンナノチューブ (CNT-C) を供給量 $0.5 kg/hr$ で粉砕 (乾式分散) した。

続いて、N-メチル-2-ピロリドン (注 1) 5000 部、分散樹脂としてポリビニルピロリドン 80 部 (固形分 40 部) (注 3)、KF ポリマー W #7300 (クレハ社製、商品名、ポリフッ化ビニリデン、重量平均分子量 100 万) の樹脂溶液 1800 部 (固形分 180 部) (注 4)、アミンとしてベンジルアミン 25 部、及び上記の粉砕したカーボンナノチューブ 200 部を攪拌しながらディスパーで混合し、最後に N-メチル-2-ピロリドン (注 1) で合計質量 10000 部となるように調整した。続いてボールミルにて 4 時間分散し、カーボンナノチューブ分散ペースト (A-1) を製造した。カーボンナノチューブ分散ペースト (A-1) の水分含有量は 800 p

p m (注2)であった。

なお、上記製造工程は全て露点10℃以下の雰囲気下で行った。

また、カーボンナノチューブ(200部)のディスパーでの分散は、まず他の成分を十分に混ぜた上で、半量(100部)のCNTを分散機内に攪拌しながら混合し、十分に混ぜたことを確認した後にさらに残りを徐々に加えて分散した。

(注3) ポリビニルピロリドン：複素環含有樹脂、重量平均分子量(Mw)12000、官能基濃度9(mmol/g)

(注4) ポリフッ化ビニリデンの樹脂溶液は、予め80℃の温度でポリフッ化ビニリデンとN-メチル-2-ピロリドン(注1)とを混合及び溶解した。その後、約1℃/分の冷却速度で30℃まで冷却した。

[0126] [表2]

表2

CNT名	平均外径 (nm)	平均長さ (μ m)	メディアン径 D50(μ m)	G/D比	比表面積 (m ² /g)	酸性基量 (mmol/g)
CNT-A	8	18	30	0.8	300	0.02
CNT-B	10	2	200	0.9	280	0.05
CNT-C	9	30	40	0.9	255	0.04
CNT-D	11	10	-	0.7	210	0.08
CNT-E	150	6	15	0.14	15	0.03

[0127] 上記カーボンナノチューブは全て多層カーボンナノチューブである。

なお、上記表2中のメディアン径(D50)、G/D比、比表面積(BET比表面積)、及び酸性基量は後述する方法で測定した。

[0128] 実施例2A~10A、13A、比較例1A~3A

下記表3の配合とする以外は実施例1Aと同様にしてカーボンナノチューブ分散ペースト(A-2)~(A-10)、(A-13)~(A-16)を得た。

なお、実施例8A(カーボンナノチューブ分散ペースト(A-8))では粉碎していないカーボンナノチューブ(CNT-C)を使用している。

[0129] 実施例11A~12A、比較例4A

実施例3Aで得たカーボンナノチューブ分散ペースト（A-3）（水分含有量800ppm）に下記水分含有量（注2）となるように水を加えて十分に攪拌し、下記カーボンナノチューブ分散ペースト（A-11）、（A-12）、（A-17）を得た。

- ・実施例12A：カーボンナノチューブ分散ペースト（A-11）、水分含有量4000ppm

- ・実施例13A：カーボンナノチューブ分散ペースト（A-12）、水分含有量8000ppm

- ・比較例4A：カーボンナノチューブ分散ペースト（A-17）、水分含有量12000ppm

カーボンナノチューブ分散ペーストの水分含有量（注2）と後述する評価試験の結果を下記表3に記す。

[0130] [表3]

表3

実施例・比較例		実施例												比較例				
		1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	1A	2A	3A	4A
CNT分散ペースト名		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17
分散樹脂	ポリビニルピロリドン	40						40	40									
	ポリビニルブチラール		40															
	アクリル樹脂(A1)			40						40	30	40	40	60				40
	アクリル樹脂(A2)				40													
	アクリル樹脂(A3)					40												
	アクリル樹脂(A4)														40			
	アクリル樹脂(A5)						40											
	ポリビニルアルコール																40	
ポリメチルメタクリレート																	40	
CNT	CNT-C（粉砕あり）	200	200	200	200	200	200	200		200	200	200	200	200	200	200	200	200
	CNT-C（粉砕なし）								200									
	ポリフッ化ビニリデン	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	-	180	180	180	180
アミン	ベンジルアミン	25	25	25	25	25	25		25		25	25	25	25	25	25	25	25
	アミノメチルプロパノール							25		25								
脱水剤オルト（酢酸メチルエステル）										1								
水分含有量（ppm）		800	800	800	800	800	800	800	800	600	800	4000	8000	800	800	800	800	12000
評価	分散性	B	B	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	D	D	D	B
	体積抵抗率（導電性）	B	B	A	A	B	A	B	B	A	A	A	A	A	D	D	D	B
	初期粘度	B	B	A	B	B	B	B	C	A	A	A	A	A	D	D	D	A
	貯蔵安定性	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	B	C	S	A	A	D	D

[0131] 上記表3中の樹脂の配合量は固形分の値である。

上記表3中の分散樹脂の組成は下記の通りである。

- ・ポリビニルブチラール：平均重合度600、水酸基量12モル%、ブチラール基量87モル%、アセチル基量1モル%、極性官能基濃度1.0（mmol/g）

・ポリビニルアルコール：平均重合度600、ケン化度80モル%、極性官能基濃度16.1 (mmol/g)

・ポリメチルメタクリレート：重量平均分子量20000、メチルメタクリレートのホモポリマー、極性官能基濃度0 (mmol/g)

上記表3中のアミンの沸点及び分子量は下記の通りである。

・ベンジルアミン：沸点185℃、分子量107

・アミノメチルプロパノール：沸点166℃、分子量89。

[0132] 実施例1B

上記カーボンナノチューブ分散ペースト(A-1)100部に対して、電極活物質粒子(組成式 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン酸化物粒子、平均粒子径6 μ m、BET比表面積0.7m²/g、水分含有量100ppm)900部をディスパーで混合して合材ペースト(B-1)を製造した。

合材ペースト(B-1)の水分含有量は800ppm(注2)であった。

なお、上記製造工程は全て露点10℃以下の雰囲気下で行った。

[0133] 実施例2B~9B、11B~12B、比較例1B~4B

下記表4の配合とする以外は実施例1Bと同様にして合材ペースト(B-2)~(B-9)、(B-11)~(B-12)、(B-14)~(B-17)を得た。

[0134] 実施例10B

上記カーボンナノチューブ分散ペースト(A-10)100部に対して、製造例6で得た電極活物質複合体(G1)1000部(電極活物質粒子900部)をディスパーで混合して合材ペースト(B-10)を製造した。

合材ペースト(B-10)の水分含有量は800ppm(注2)であった。

[0135] 実施例13B

上記カーボンナノチューブ分散ペースト(A-13)100部に対して、KFポリマーW#7300(クレハ社製、商品名、ポリフッ化ビニリデン、重量平均分子量100万)の樹脂溶液16部(固形分1.6部)(注4)及

び電極活物質粒子（組成式 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン酸化物粒子、平均粒子径 $6 \mu m$ 、BET比表面積 $0.7 m^2/g$ 、水分含有量 $100 ppm$ ）900部をディスパーで混合して合材ペースト（B-13）を製造した。

合材ペースト（B-13）の水分含有量は $800 ppm$ （注2）であった。

後述する合材ペーストの評価試験の結果を上記表3に記す。

[0136] [表4]

表4

実施例・比較例	実施例								
	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
合材ペースト名	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
カーボンナノチューブ分散ペースト名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9

表4（つづき）

実施例・比較例	実施例				比較例			
	10B	11B	12B	13B	1B	2B	3B	4B
合材ペースト名	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
カーボンナノチューブ分散ペースト名	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17

[0137] 実施例（2-1A）～（2-5A）

下記表5のCNT種（CNTは実施例1Aと同様に粉砕〔乾式分散〕している）とする以外は実施例3Aと同様にしてカーボンナノチューブ分散ペースト（2-A-1）～（2-A-5）を得た。

カーボンナノチューブの吸湿性（X）と、後述するカーボンナノチューブ分散ペーストの評価試験の結果を下記表5に記す。

なお、上記吸湿性（X）は以下に示す方法で算出した。

〔吸湿性（X）の測定〕

カーボンナノチューブ（CNT）を約5g秤量し、 $140^\circ C$ の温度で3時間乾燥させて得たCNTの質量をY1とし、さらに温度 $20^\circ C$ 、相対湿度65%の条件で24時間放置して得たCNTの質量をY2とした場合に、下記式で得られるYの値を吸湿量Yとする。

$$\text{吸湿量 } Y = (Y2 - Y1) / Y1 \times 100$$

さらに、上記吸湿量をY（質量%）及び後述する方法で測定したBET比表面積をZ（ m^2/g ）とした場合に、「 $X = Y \times Z$ 」で得られるXの値を吸湿

性Xとする。

[0138] [表5]

表 5

実施例		実施例				
		2-1A	2-2A	2-3A	2-4A	2-5A
CNT分散ペースト名		2-A-1	2-A-2	2-A-3	2-A-4	2-A-5
CNT名		CNT-A	CNT-B	CNT-C	CNT-D	CNT-E
吸 湿 性	吸湿量 Y	2.56	1.43	1.02	0.86	1.67
	BET比表面積 Z	300	280	255	210	15
	吸湿性 $X=(Y \times Z)$	768	400	260	180	25
評 価	分散性	A	A	A	B	C
	体積抵抗率（導電性）	A	A	A	A	B
	初期粘度	A	A	A	A	A
	貯蔵安定性	B	A	S	S	S

[0139] なお、上記表5中のカーボンナノチューブ（CNT-A）～（CNT-E）は表2に記載の通りである。

[0140] 実施例（2-1B）～（2-5B）

下記表6の配合とする以外は実施例1Bと同様にして合材ペースト（2-B-1）～（2-B-5）を得た。

後述する合材ペーストの評価試験の結果を上記表5に記す。

[0141] [表6]

表 6

実施例		実施例				
		2-1B	2-2B	2-3B	2-4B	2-5B
合材ペースト名		2-B-1	2-B-2	2-B-3	2-B-4	2-B-5
CNT分散ペースト名		2-A-1	2-A-2	2-A-3	2-A-4	2-A-5

[0142] <メディアン径（D50）>

メディアン径（D50）の測定は、レーザー回折／散乱式 粒子径分布測定装置「LA-960」（HORIBA社製、商品名）を用い、下記の手順で行った。

[0143] （水分散媒の調製）

蒸留水100mLにF10MC（日本製紙社製、商品名、カルボキシメチルセルロースナトリウム（以下CMCNaとも記載））0.10gを添加し、

24時間以上常温で攪拌し溶解させ、CMCNa0.1質量%の水分散媒を調製した。

[0144] (CMCNa水溶液の調製)

蒸留水100mLにF10MC(日本製紙社製、商品名、カルボキシメチルセルロースナトリウム)2.0gを添加し、24時間以上常温で攪拌し溶解させ、CMCNa2.0質量%の水溶液を調製した。

[0145] (測定前処理)

バイアル瓶にカーボンナノチューブを6.0mg秤量し、前記水分散媒6.0gを添加した。測定前処理に超音波ホモジナイザー(マイクロテック・ニチオン社製、「SmurtNR-50」)を用いた。チップの劣化がないことを確認し、チップが処理サンプル液面から10mm以上つかないように調整した。TIME SET(照射時間)を40秒、POWER SETを50%、START POWERを50%(出力50%)とし、出力電力が一定であるオートパワー運転による超音波照射により均一化させカーボンナノチューブ水分散液を作製した。

[0146] [測定]

<カーボンナノチューブの1 μ m以下の分散粒子の割合及びメディアン径(D50)> 前記カーボンナノチューブ水分散液を用い、カーボンナノチューブの1 μ m以下の分散粒子の割合及びメディアン径(D50)の測定を、以下の方法に従い実施した。

LS 13 320 ユニバーサルリキッドモジュールの光学モデルをカーボンナノチューブ1.520、水1.333とそれぞれの屈折率に設定し、モジュール洗浄終了後にCMCNa水溶液を約1.0mL充填する。

ポンプスピード50%の条件でオフセット測定、光軸調整、バックグラウンド測定を行った後、粒度分布計に、調製したカーボンナノチューブ水分散液を粒子によってビームの外側に散乱する光のパーセントを示す相対濃度が8~12%、もしくはPIDSが40~55%になるように加え、粒度分布計付属装置により78W、2分間超音波照射を行い(測定前処理)、30秒

循環し気泡を除いた後に粒度分布測定を行った。粒度（粒子径）に対する体積%のグラフを得て、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の分散粒子の存在割合及びメディアン径（D50）を求めた。

測定は、カーボンナノチューブ1試料につき、採取場所を変え3測定用サンプルを採取して粒度分布測定を行い、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の分散粒子の存在割合及びメディアン径（D50）をその平均値で求めた。

[0147] <カーボンナノチューブのG/D比>

カーボンナノチューブのラマンスペクトルは、ラマン顕微鏡（堀場製作所製、商品名「XpIoRA」）にカーボンナノチューブを設置し、 $532\ \text{nm}$ のレーザー波長を用いて測定を行った。得られたピークの内、スペクトルで $1560\ \text{cm}^{-1}$ 以上～ $1600\ \text{cm}^{-1}$ 以下の範囲内で最大ピーク強度をG、 $1310\ \text{cm}^{-1}$ 以上～ $1350\ \text{cm}^{-1}$ 以下の範囲内で最大ピーク強度をDとした際のG/Dの比をカーボンナノチューブのG/D比とした。

[0148] <比表面積（BET比表面積）>

カーボンナノチューブのBET比表面積は、JIS Z8830：2013に準拠し、比表面積測定装置（BERSORP-MAX（マイクロトラック・ベル株式会社））を用いて、BET比表面積（ m^2/g ）を測定した。

[0149] <カーボンナノチューブ（CNT）の酸性基量>

CNTを $2\ \text{g}$ 精秤し、 $0.01\ \text{M}$ のベンジルアミン/ n -メチルピロリドン溶液 $50\ \text{mL}$ に浸漬させ、超音波照射機で1時間分散処理をした。その後遠心分離を行い、上澄みをフィルターでろ過した。得られたろ液中に残存するベンジルアミンを $0.1\ \text{M}$ の塩酸で電位差滴定することにより定量分析し、得られたCNT $1\ \text{g}$ 当たりの酸性基量（ mmol/g ）を特定した。

[0150] 評価試験

上記実施例及び比較例で得られたカーボンナノチューブ分散ペースト及び合材ペーストの評価試験を行った。評価としてはDが不合格である。1つでも不合格の評価結果がある場合、カーボンナノチューブ分散ペースト又は合材ペーストの評価としては不合格である。

[0151] <分散性>

得られたカーボンナノチューブ分散ペーストを J I S K-5600-2-5 の分散度試験に準じ、ツブゲージを用いて下記基準により分散性を評価した。

A : 顔料が 10 μ m 未満で分散されている。分散性は非常に良好である。

B : 顔料が 10 μ m 以上、かつ 20 μ m 未満で分散されている。分散性はやや良好である。

C : 顔料が 20 μ m 以上で分散されているが、目視で凝集物は確認できない。分散性はやや劣る。

D : 目視で凝集物が確認される。分散性は非常に劣る。

[0152] <体積抵抗率（導電性）>

得られたカーボンナノチューブ分散ペーストに関して、さらに体積抵抗率の測定を行った。体積抵抗率の測定では、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンの 5 質量%溶液（クレハ社製、商品名「KF ポリマーW# 7300」、溶媒：N-メチル-2-ピロリドン）を使用した。

得られたカーボンナノチューブ分散ペーストのカーボンナノチューブ（B）の質量と、カーボンナノチューブ分散ペーストの分散樹脂（A）固形分及びKF ポリマーW# 7300 固形分を合計した質量との比が 5 : 100 となるように、カーボンナノチューブ分散ペーストとKF ポリマーW# 7300 溶液を量り取り、超音波ホモジナイザーで 2 分間混合して測定用試料を得た。

ガラス板（2 mm \times 100 mm \times 150 mm）上に測定用試料をドクターブレード法にて塗工して、80 $^{\circ}$ C 60 分で加熱乾燥し、ガラス板上に塗工膜を形成した。得られた塗工膜について膜厚を測定した後、ASP プロブ（三菱化学アナリテック社製、商品名「MCP-TP03P」）を用いて、抵抗率計（三菱化学アナリテック社製、商品名「Loresta-GP MCP-TP610」）で抵抗値を測定し、得られた抵抗値に抵抗率補正係数（RCF）4.532 及び塗工膜の膜厚を乗じて体積抵抗率を算出した。体積抵

抗率は下記基準により評価した。

A：体積抵抗率が、 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、導電性は良好である。

B：体積抵抗率が、 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、導電性は普通である。

D：体積抵抗率が、 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、導電性は劣る。

[0153] <初期粘度>

得られた合材ペーストをコーン&プレート型粘度計（HAAKE社製、商品名「Mars 2」、直径35mm、 2° 傾斜のコーン&プレート）を用い、シアレート 2.0 sec^{-1} で粘度を測定し、下記基準により評価した。

A：粘度が、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である。

B：粘度が、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、かつ $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である。

C：粘度が、 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、かつ $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である。

D：粘度が、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。

[0154] <貯蔵安定性>

得られた合材ペーストを 50°C の温度で2週間貯蔵を行い、初期粘度と貯蔵後の粘度の比較を行なった。粘度は、コーン&プレート型粘度計（HAAKE社製、商品名「Mars 2」、直径35mm、 2° 傾斜のコーン&プレート）を用い、せん断速度 2.0 s^{-1} で測定し、下記式により粘度上昇率を求め、下記の基準により貯蔵安定性を評価した。

$$\text{粘度上昇率 (\%)} = \frac{\text{貯蔵後粘度 (mPa} \cdot \text{s)} - \text{初期粘度 (mPa} \cdot \text{s)}}{\text{初期粘度 (mPa} \cdot \text{s)}} \times 100$$

S：貯蔵後の粘度上昇率（%）が、10%未満である。

A：貯蔵後の粘度上昇率（%）が、10%以上、かつ20%未満である。

B：貯蔵後の粘度上昇率（%）が、20%以上、かつ50%未満である。

C：貯蔵後の粘度上昇率（%）が、50%以上、かつ200%未満である。

D：貯蔵後の粘度上昇率（%）が、200%以上（又はゲル化して測定不可）である。

[0155] [電池用電極層の製造]

応用例 1 C

実施例 3 B で得られた合材ペーストを、平均厚み $15 \mu\text{m}$ の長尺状アルミニウム箔（正極集電体）の両面に、片面あたりの目付量が $10 \text{mg}/\text{cm}^2$ （固形分基準）となるようにローラコート法で帯状に塗布して乾燥（乾燥温度 180°C 、30 分間）することにより、正極層を形成した。この正極集電体に担持された正極活物質層（正極電極層）をロールプレス機により圧延して、性状を調整した。

得られた電極層は残存溶媒量が 1% 未満であり、仕上がり性などが良好な電極層であった。

また、上記工程で加熱乾燥した際に蒸発した蒸気を回収して回収溶液（混合溶液）を得た。

次いで上記混合溶液を冷却器付フラスコに入れ、フラスコを 185°C 以上に加熱して、アミン（ベンジルアミン）を留去した。アミン含有量が 1000ppm （注 2）になるまで続け、N-メチル-2-ピロリドンの再生品を製造した。また、上記 N-メチル-2-ピロリドン再生品の水分含有量は 1000ppm （注 2）であった。

[0156] 応用例 2 C

上記応用例 1 と同様に、アルミニウム箔（正極集電体）上に合材ペーストを帯状に塗布した後、アルミニウム箔（正極集電体）上の合材ペースト両端の端部に国際公報 2021/193286 号公報に記載した実施例 5 A の絶縁ペーストを塗工して、電極絶縁部を設置した。次いで乾燥（乾燥温度 180°C 、30 分間）することにより、正極層と絶縁部を形成した。この正極集電体に担持された正極活物質層（正極電極層）をロールプレス機により圧延して、性状を調整した。

請求の範囲

- [請求項1] 複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）と、カーボンナノチューブ（B）と、水分量が10000ppm未満の溶媒（C）と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン（D）と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満であることを特徴とするカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。
- [請求項2] 露点10℃以下の雰囲気下で混合及び／又は分散を行なうことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。
- [請求項3] 前記複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）が、アミド基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性官能基を有し、かつ極性官能基濃度が0.1mmol/g～8.5mmol/gであることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。
- [請求項4] 前記溶媒（C）が、N-メチル-2-ピロリドンの再生品を含み、N-メチル-2-ピロリドン中の水分量を10000ppm未満に管理することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。
- [請求項5] カーボンナノチューブ分散ペーストが、前記ポリフッ化ビニリデン（D）を含有することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。
- [請求項6] 前記ポリフッ化ビニリデン（D）を混合する工程が、予め40℃以上の液温の溶媒と混合及び溶解する工程を含むか、若しくはポリフッ化ビニリデン（D）と溶媒とを混合してから40℃以上の温度に加熱する工程を含むことを特徴とする請求項5に記載のカーボンナノチュ

ーブ分散ペーストの製造方法。

[請求項7] カーボンナノチューブ分散ペーストが、さらに高極性低分子量成分（E）を含有することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

[請求項8] カーボンナノチューブ分散ペーストが、さらに脱水剤（F）を含有することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

[請求項9] 前記カーボンナノチューブ（B）が、予めメジヤ型粉碎機で乾式分散してなることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

[請求項10] 前記混合及び分散する工程が、
工程1：分散後に得られるカーボンナノチューブ分散ペーストに含まれるカーボンナノチューブ（B）の総量100質量%を基準として、70質量%以下の量となるカーボンナノチューブ（B）を含む成分を分散機内に添加し、分散処理を行う工程、及び
工程2：所望の濃度になるまでカーボンナノチューブ（B）を分散機内に添加して分散処理を行う工程、
を順次行う工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

[請求項11] カーボンナノチューブ（B）の吸湿量をY（質量%）とし、BET比表面積をZ（ m^2/g ）とした場合に、下記式；

$$X = Y \times Z$$

で得られるXの値が、 $X \leq 500$ の範囲内であり、

吸湿量Yの測定条件が、140℃の温度で3時間乾燥させて得たカーボンナノチューブの質量をY1とし、さらに温度20℃、相対湿度65%の条件で24時間放置して得たカーボンナノチューブの質量をY2とした場合に、下記式

$$\text{吸湿量 } Y = (Y2 - Y1) / Y1 \times 100$$

で得られるYの値（質量％）を吸湿量Yとすることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載されたカーボンナノチューブ分散ペーストの製造方法で得られるカーボンナノチューブ分散ペーストと電極活物質（G）を混合する工程を含む、リチウムイオン二次電池用合材ペーストの製造方法。

[請求項13] 下記工程；

複素環及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する分散樹脂（A）と、カーボンナノチューブ（B）と、水分量が10000ppm未満の溶媒（C）と、必要に応じて含むことができるポリフッ化ビニリデン（D）と、を含有する成分を混合及び分散する工程を含む、カーボンナノチューブ分散ペーストを製造する工程であって、該カーボンナノチューブ分散ペーストの水分量が10000ppm未満である工程、並びに、

前記カーボンナノチューブ分散ペーストと電極活物質（G）を混合する工程を含む、リチウムイオン二次電池用合材ペーストを製造する工程であって、該合材ペーストの水分量が10000ppm未満であり、該電極活物質（G）が、その表面の少なくとも一部をカーボンナノチューブで覆った電極活物質複合体（G-1）である工程、を含むリチウムイオン二次電池用合材ペーストの製造方法。

[請求項14] 請求項12に記載の製造方法で得られる合材ペーストを集電体に塗工する工程を含むリチウムイオン二次電池用電極層の製造方法。

[請求項15] 請求項14に記載の製造方法で得られた電極層の端部又は上層に電極絶縁部を塗工する工程を含むリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項16] 請求項14に記載の製造方法で得られた電極層を有する正極、負極、非水電解液、及びセパレータを用いるリチウムイオン二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C09C 1/44</i>(2006.01)i; <i>C01B 32/174</i>(2017.01)i; <i>C09D 17/00</i>(2006.01)i; <i>H01B 1/24</i>(2006.01)i; <i>H01B 13/00</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/13</i>(2010.01)i; <i>H01M 4/62</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/139</i>(2010.01)i FI: C09C1/44; C09D17/00; C01B32/174; H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13; H01B13/00 Z; H01B1/24 A</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C; C01B; C09D17/00; H01M; H01G; H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-21517 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 07 February 2019 (2019-02-07) claims 1-7, paragraphs [0043], [0045], examples	1-2, 4-6, 8-16
Y	claims 1-7, paragraphs [0043], [0045], examples	3,7
Y	WO 2022/172847 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 18 August 2022 (2022-08-18) paragraphs [0011], [0030], examples	3, 7
A	entire text	1-2, 4-6, 8-16
A	WO 2019/208637 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 31 October 2019 (2019-10-31) entire text	1-16
A	JP 2021-2520 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07) entire text	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 April 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/011901

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-21517 A	07 February 2019	(Family: none)	
WO 2022/172847 A1	18 August 2022	(Family: none)	
WO 2019/208637 A1	31 October 2019	EP 3786110 A1 entire text CN 111971252 A KR 10-2021-0003144 A	
JP 2021-2520 A	07 January 2021	(Family: none)	
JP 2021-84945 A	03 June 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09C 1/44(2006.01)i; C01B 32/174(2017.01)i; C09D 17/00(2006.01)i; H01B 1/24(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i FI: C09C1/44; C09D17/00; C01B32/174; H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/13; H01B13/00 Z; H01B1/24 A</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）） C09C; C01B; C09D17/00; H01M; H01G; H01L</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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																									
<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>JP 2019-21517 A（関西ペイント株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求項1-7, [0043], [0045], 実施例</td> <td>1-2, 4-6, 8-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求項1-7, [0043], [0045], 実施例</td> <td>3, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2022/172847 A1（関西ペイント株式会社）18.08.2022（2022-08-18） [0011], [0030], 実施例</td> <td>3, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文</td> <td>1-2, 4-6, 8-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/208637 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社）31.10.2019（2019-10-31） 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-2520 A（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-84945 A（関西ペイント株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2019-21517 A（関西ペイント株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求項1-7, [0043], [0045], 実施例	1-2, 4-6, 8-16	Y	請求項1-7, [0043], [0045], 実施例	3, 7	Y	WO 2022/172847 A1（関西ペイント株式会社）18.08.2022（2022-08-18） [0011], [0030], 実施例	3, 7	A	全文	1-2, 4-6, 8-16	A	WO 2019/208637 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社）31.10.2019（2019-10-31） 全文	1-16	A	JP 2021-2520 A（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 全文	1-16	A	JP 2021-84945 A（関西ペイント株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 全文	1-16
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 2019-21517 A（関西ペイント株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求項1-7, [0043], [0045], 実施例	1-2, 4-6, 8-16																								
Y	請求項1-7, [0043], [0045], 実施例	3, 7																								
Y	WO 2022/172847 A1（関西ペイント株式会社）18.08.2022（2022-08-18） [0011], [0030], 実施例	3, 7																								
A	全文	1-2, 4-6, 8-16																								
A	WO 2019/208637 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社）31.10.2019（2019-10-31） 全文	1-16																								
A	JP 2021-2520 A（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 全文	1-16																								
A	JP 2021-84945 A（関西ペイント株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 全文	1-16																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.06.2024</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>井上 莉子 4V 1971</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011901

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-21517 A	07.02.2019	(ファミリーなし)	
WO 2022/172847 A1	18.08.2022	(ファミリーなし)	
WO 2019/208637 A1	31.10.2019	EP 3786110 A1 全文 CN 111971252 A KR 10-2021-0003144 A	
JP 2021-2520 A	07.01.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-84945 A	03.06.2021	(ファミリーなし)	