

明 細 書

発明の名称：二次電池用結着剤

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用結着剤、二次電池電極用合剤、二次電池用電極、及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題の解決、持続可能な循環型社会の実現に対する関心が高まるにつれ、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池の研究が盛んに行われている。リチウムイオン二次電池は、高い使用電圧とエネルギー密度を有していることから、ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車等の電源として用いられている。これらの用途では、リチウムイオン二次電池を繰り返し充放電し、再利用する必要があることから、電池の高寿命化が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池の電極は、通常、電池電極用結着剤を溶媒に溶解または分散媒に分散させた溶液もしくはスラリーに、活物質（電極活物質）、導電助剤などを混合した電池電極用合剤スラリー（以下、単にスラリーとすることがある）を集電体に塗布し、溶媒や分散媒を乾燥などの方法で除去して、活物質集電体間および活物質同士間を結着させて製造される。

[0004] 例えば、正極は、活物質（コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）など）、結着剤（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）など）、導電助剤（カーボンブラックなど）などを分散媒に分散させた正極合剤のスラリーを、アルミニウム箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

[0005] また、負極は、活物質（黒鉛（グラファイト）など）、結着剤（カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、PVDF、ポリイミドなど）、導電助剤（カーボンブラック）などを水または有機溶媒中に分散させた負極合剤スラリーを、銅箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平7-240201号公報
特許文献2：特開平10-294112号公報
特許文献3：国際公開第2004/049475号
特許文献4：特開平10-302799号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：リチウム二次電池、p. 132（株式会社オーム社、平成20年3月20日発行）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] リチウムイオン二次電池の利用拡大に伴い、主に電池の大容量化を目的として、電極反応に直接寄与する負極活物質として、種々の炭素材料（例えば、黒鉛）の利用が検討されている。
- [0009] また、リチウムイオン二次電池のさらなる大容量化を目的として、電極反応に直接寄与する電極活物質として種々の化合物が提案されており、負極活物質としてリチウムと合金化するケイ素（Si）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）やこれらの酸化物および合金などが検討されている。これらの負極活物質材料の理論容量密度は、炭素材料に比べて大きい。特に、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子は安価なため、幅広く検討されている（特許文献1、2および非特許文献1参照）。
- [0010] しかしながら、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子を負極活物質として使用した場合、充放電時におけるリチウムイオンの吸蔵及び放出反応に起因する負極活物質の体積変化が著しく大きいため、負極集電体から負極合剤が剥離し、負極活物質が脱離しやすいことが知られている。
- [0011] 従来、結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン（PVDF）は、結着力と柔軟性が低いため多量に使用する必要があり、さらに、有機溶剤

にしか溶解しないため環境負荷の低減できる結着剤が求められてきた（特許文献3および4参照）。

[0012] 結着力を低下させずに環境負荷を低減させる効果が期待される水系結着剤として、ゴム質重合体であるスチレンブタジエンゴム（SBR）を使用することが検討されている。しかしながら、ケイ素含有粒子を使用した負極のような膨張収縮の大きい活物質を使用した際の結着力に課題がある。

[0013] このような状況下、本発明は、結着力に優れる、二次電池用結着剤を提供することを主な目的とする。また、本発明は、当該二次電池用結着剤を利用した、二次電池電極用合剤、二次電池用電極、及び二次電池を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、高分子化合物を含む二次電池用結着剤であって、アクリル系繰り返し単位を含み、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度が、所定値以下であることにより、優れた結着力が発揮されることを見出した。本発明は、このような知見に基づき、さらに鋭意検討を重ねて完成した発明である。

[0015] すなわち、本発明は、下記の構成を備える発明を提供する。

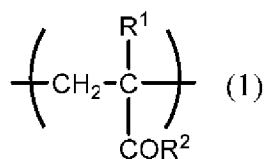
項1. 高分子化合物を含む二次電池用結着剤であって、

前記高分子化合物は、アクリル系繰り返し単位を含み、

前記高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度が、14以下である、二次電池用結着剤。

項2. 前記高分子化合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む、項1記載の二次電池用結着剤。

[化1]



〔式(1)において、R¹は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり

、 R^2 は、それぞれ独立に、 NH_2 基、 OH 基、 ONa 基又は OLi 基である。
]

項3. 項1又は2に記載の二次電池用結着剤と、活物質と、を含む、二次電池電極用合剤。

項4. 前記活物質が、炭素材料を含む、項3に記載の二次電池電極用合剤。

項5. 前記活物質が、ケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含む、項3又は4に記載の二次電池電極用合剤。

項6. 項3～5のいずれか1項に記載の二次電池電極用合剤を含む、二次電池用電極。

項7. 項6に記載の二次電池用電極を含む、二次電池。

項8. 項6に記載の二次電池用電極を含む、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、結着力に優れる、二次電池用結着剤を提供することができる。また、本発明によれば、当該二次電池用結着剤を利用した、二次電池電極用合剤、二次電池用電極、及び二次電池（リチウムイオン二次電池など）を提供することも目的とする。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の二次電池用結着剤は、高分子化合物を含む二次電池用結着剤であって、高分子化合物は、アクリル系繰り返し単位を含み、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度が、1.4以下であることを特徴とする。本発明の二次電池用結着剤（以下、「結着剤」と表記することがある）は、このような特徴を備えることにより、優れた結着性を発揮する。以下、本発明の二次電池用結着剤、及びこれを利用した二次電池電極用合剤、二次電池用電極、及び二次電池（リチウムイオン二次電池など）について、詳述する。

[0018] なお、本明細書において、「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of".）。また、本明細書において、「（メタ

) アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を意味し、「(メタ) アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

[0019] また、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。

[0020] 1. 二次電池用結着剤

本発明の二次電池用結着剤は、高分子化合物を含む二次電池用結着剤である。高分子化合物は、アクリル系繰り返し単位を含む。また、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度は、14以下である。本発明の二次電池用結着剤は、高分子化合物がこのような構成を充足することにより、優れた結着性を発揮する。黄色度と結着力の関係については着色成分となる不純物が結着剤と基材間に存在することにより、結着剤の結着を阻害することが考えられる。すなわち、アクリル系繰り返し単位を含む高分子化合物は、これら繰り返し単位を形成する各モノマーを共重合した場合、未反応のモノマーによる着色が生じやすい。未反応モノマーは、なるべく少ないことが望ましいが、完全に無くすことは困難であり、黄色度の大きさに影響を与え、その量や種類によって着色が変化し、黄色度も変化する。また、黄色度は、高分子化合物を製造する際のけん化条件（けん化温度や、各成分の混合速度など）によっても変化する。さらに、未反応のモノマーと反応するヒドラジン等の製造工程における添加も、黄色度に影響し、黄色度の大きさを調整することができる。従って、本発明の二次電池用結着剤において、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度は、けん化温度を低くしたり、けん化時において各成分を一括で混合したり、ヒドラジンなどを用いることにより、黄色度を14以下に設定しやすくなる。

[0021] 黄色度は、分光光度計を用いて測定されるYI値であり、具体的な測定方法は、次の通りである。まず、高分子化合物0.6gを測りとり、水19.4gを添加し、80℃で3時間加熱溶解して、各共重合体の3質量%水溶液

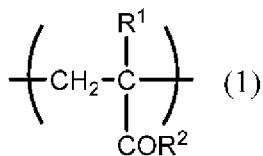
を得る。得られた3質量%水溶液を測定サンプルとし、分光光度計を用いて黄色度（YI値）を測定する。なお、測定時には、測定サンプルを93℃のウォーターバスにて加熱し、内温が90℃到達後すぐに石英セル（光路長10mm）に取る。YI値は、JIS K 7373-2006に準拠して、分光光度計（例えばUH-4150（株）日立製作所製）を用い、分光測色方法により、補助イルミナントC、2度視野を用いて、250nm以上800nm以下の範囲を1nm間隔で測定される透過率をもとに、XYZ表色系における三刺激値X、Y、Zを求め、そのX、Y、Zの値から以下の式より算出する。

$$\text{黄色度 (YI)} = 100 (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

[0022] 本発明の二次電池用結着剤において、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度は、14以下であればよいが、より結着力を高める観点から、好ましくは12以下、より好ましくは8以下、さらに好ましくは6以下である。なお、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度の下限値は、0である。

[0023] 前記アクリル系繰り返し単位は、例えば、式（1）で表される繰り返し単位である。

[0024] [化2]



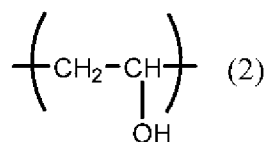
[0025] 式（1）において、R¹は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R²は、それぞれ独立に、NH₂基、OH基、ONa基又はOLi基である。高分子化合物にはR²がNH₂基である繰り返し単位、R²がOH基である繰り返し単位、R²がONa基である繰り返し単位、及びR²がOLi基である繰り返し単位のうち、少なくとも1つが含まれていればよい。すなわち、高分子化合物に含まれる前記式（1）の繰り返し単位は、R²がNH₂基である繰り返し単位のみであってもよいし、R²がOH基である繰り返し単位のみであってもよいし、R²がONa基である繰り返し単位のみであってもよいし、R²がOLi

i 基である繰り返し単位のみであってもよい。また、前記式 (1) において R²が O N a 基である繰り返し単位と O H 基である繰り返し単位を含んでいてもよいし、前記式 (1) において R²が O L i 基である繰り返し単位と O H 基である繰り返し単位を含んでいてもよいし、前記式 (1) において R²が N H₂ 基である繰り返し単位と O H 基である繰り返し単位を含んでいてもよいし、前記式 (1) において R²が N H₂ 基である繰り返し単位と O H 基である繰り返し単位と O N a 基である繰り返し単位とを含んでいてもよいし、前記式 (1) において R²が N H₂ 基である繰り返し単位と O H 基である繰り返し単位と O N a 基である繰り返し単位と O L i 基である繰り返し単位とを含んでいてもよいし、前記式 (1) において R²が O H 基である繰り返し単位と O L i 基である繰り返し単位と N H₂ 基である繰り返し単位を含んでもよい。

[0026] 高分子化合物において、アクリル系繰り返し単位としては、例えば、式 (1) で表される繰り返し単位の割合については、特に制限されない。本発明の二次電池用結着剤の結着力をより一層向上させる観点からは、高分子化合物を構成する繰り返し単位の合計割合を 100 mol% とした場合に、前記式 (1) で表される繰り返し単位の合計割合は、好ましくは 5~95 mol% であり、より好ましくは 10~90 mol% であり、さらに好ましくは 10~80 mol% である。

[0027] 前記高分子化合物はビニルアルコール系繰り返し単位を含有していることが好ましい。具体的には、式 (2) で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0028] [化3]



[0029] 高分子化合物において、前記式 (2) で表される繰り返し単位を含む場合、その合計割合については、特に制限されない。本発明の二次電池用結着剤の結着力をより一層向上させる観点からは、高分子化合物を構成する繰り返し

し単位の合計割合を100mol%とした場合に、前記式(2)で表される繰り返し単位の合計割合は、好ましくは5~95mol%であり、より好ましくは20~90mol%であり、さらに好ましくは50~90mol%である。

[0030] 高分子化合物において、アクリル系繰り返し単位(例えば、前記式(1)で表される繰り返し単位)、及びビニルアルコール系繰り返し単位(例えば、前記式(2)で表される繰り返し単位)を含む場合、その配列は、ランダムであってもよいし、ブロックであってもよく、結着力をより一層高める観点からは、ランダムであることが好ましい。

[0031] 高分子化合物において、アクリル系繰り返し単位(例えば、前記式(1)で表される繰り返し単位)、及びビニルアルコール系繰り返し単位(例えば、前記式(2)で表される繰り返し単位)を含む場合、前記式(1)で表される繰り返し単位を形成する単量体と、前記式(2)で表される繰り返し単位を形成する単量体のモル比は、5/95~95/5が好ましく、10/90~70/30がより好ましく、15/85~65/35がさらに好ましい。前記式(1)で表される繰り返し単位を形成する単量体の含有量のモル比が5/95より少ないと、結着剤として使用した際の結着力が十分でなく、95/5のモル比を超えると、結着剤として使用した際に脆くなり好ましくない場合がある。

[0032] 高分子化合物を構成する繰り返し単位の合計割合を100mol%とした場合に、高分子化合物において、前記アクリル系繰り返し単位の合計割合と、ビニルアルコール系繰り返し単位の合計割合とを合計した割合は、結着力を好適に高める観点から、好ましくは80mol%以上、より好ましくは90mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上、特に好ましくは95mol%以上であり、100mol%(すなわち、高分子化合物を構成する繰り返し単位は、前記アクリル系繰り返し単位及びビニルアルコール系繰り返し単位のみ)であってもよい。

[0033] 高分子化合物を構成する繰り返し単位として、他の繰り返し単位が含まれ

ていてもよい。このような他の繰り返し単位としては、前記アクリル系繰り返し単位と、共重合し得る単量体によって形成される繰り返し単位であればよい。このような共重合し得る単量体としては、エチレン性不飽和結合を有する単量体が挙げられる。前記エチレン性不飽和結合を有する単量体としては、具体的にはスチレン、塩化ビニル、エチレン、ビニルスルホン酸、マレイン酸等が挙げられる。

[0034] 前述の通り、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度は、高分子化合物のけん化条件（けん化温度、各成分の混合速度など）によって好適に調整することができる。

[0035] 高分子化合物の数平均分子量としては、特に制限されず、例えば10,000~8,000,000程度、好ましくは30,000~1,000,000程度である。高分子化合物の数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイドを基準にして算出した値である。

[0036] 前記アクリル系繰り返し単位を含む高分子化合物の製造方法については、特に制限されず、公知の共重合体の製造方法を利用して製造することができる。公知の共重合体の製造方法としては、例えば、WO2017/168947に記載のビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の製造方法が挙げられ、当該共重合体を製造において、けん化条件（けん化温度や各成分の混合速度など）、さらには、高分子化合物を架橋剤で架橋して、高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度を14以下に調整することができる。その他の繰り返し単位を高分子化合物に含ませる場合には、そのモノマー成分を重合時に混合すればよい。

[0037] 本発明の結着剤において、前記の高分子化合物の割合としては、優れた結着力を発揮することを限度として、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%（すなわち、本発明の結着剤は、前記の高分子化合物のみからなる）であってもよい。

[0038] 本発明の結着剤には、前記の高分子化合物とは異なる、他の結着剤材料が含まれていてもよい。他の結着剤材料は、水に可溶又は可分散である、水系結着剤が挙げられる。他の結着剤材料の具体例としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム（SBR）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）等が挙げられる。本発明の結着剤に含まれる他の結着剤材料は、1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。本発明の結着剤に他の結着剤材料が含まれる場合、その含有量としては、前記の高分子化合物100質量部に対して、0～100質量部の範囲で適宜調整することができる。

[0039] 本発明の結着剤は、二次電池の結着剤として好適に使用することができ、特に、二次電池電極用合剤に含まれる結着剤として、好適に使用される。なお、二次電池電極は、正極及び負極のいずれにも適用可能である。

[0040] 2. 二次電池電極用合剤

本発明の二次電池電極用合剤（以下、「電極用合剤」と表記することがある）は、前記の本発明の二次電池用結着剤と、活物質とを含むことを特徴とする。前述の通り、本発明の結着剤は、結着力に優れているため、活物質と共に二次電池電極用合剤として好適に使用することができる。

[0041] 本発明の電極用合剤において、本発明の結着剤の含有率は、好ましくは0.5～40質量%、より好ましくは1～25質量%、さらに好ましくは1.5～10質量%である。本発明の結着剤の含有率が0.5質量%以上であることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化、スラリーの粘性不足による凝集などを抑制することができる。一方、当該含有率を40質量%以下とすることにより、電池の充放電時に高容量が得られる傾向がある。

[0042] 本発明の電極用合剤は、本発明の結着剤を用い、公知の方法を利用して製造することができる。例えば、活物質、本発明の結着剤、水、さらには必要

に応じて、導電助剤、分散助剤などを混合して、ペースト状のスラリーとすることによって、製造することができる。水を加えるタイミングは特に限定されず、本発明の結着剤をあらかじめ水に溶解させてから、活物質などを混合してスラリーとしてもよいし、活物質、本発明の結着剤、さらには必要に応じて、導電助剤、分散助剤などを固体状態で混合した後、水を加えてペースト状のスラリーとしてもよい。

[0043] 本発明の電極用合剤において、水の割合は、電極用合剤の固形分100質量部に対して、好ましくは40～2000質量部、より好ましくは50～1000質量部が挙げられる。水の割合を上記範囲とすることで、本発明の電極用合剤（スラリー）の取り扱い性がより向上する傾向がある。

[0044] [活物質]

活物質は、電極活物質であり、負極活物質または正極活物質が挙げられる。活物質は、例えば負極活物質である場合には、例えば炭素材料などを含むことができ、また、例えばケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含むことができる。負極活物質及び正極活物質の具体的材料について、以下に例示する。

[0045] (負極活物質)

負極活物質としては、特に制限されず、本技術分野で使用される負極活物質を使用でき、例えば、結晶質炭素や非晶質炭素等の炭素材料を使用することができる。結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（易黒鉛化性炭素）またはハードカーボン（難黒鉛化性炭素）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークス等が挙げられる。また、負極活物質として、ケイ素 (Si)、スズ (Sn)、Ti (チタン) などのようにリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体およびケイ素含有材料、スズ含有材料、チタン含有材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能であ

る。ケイ素含有材料としては、 Si 、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、またはこれらのいずれかに B 、 Mg 、 Ni 、 Ti 、 Mo 、 Co 、 Ca 、 Cr 、 Cu 、 Fe 、 Mn 、 Nb 、 Ta 、 V 、 W 、 Zn 、 C 、 N 、及び Sn からなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素で Si の一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。これらはケイ素又はケイ素酸化物ということができる。スズ含有材料としては Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 LiSnO などが適用できる。チタン含有材料としては Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のチタン酸リチウム、チタンニオブ複合化合物等が適用できる。これらの材料は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。これらの中でも、 Si 単体や酸化ケイ素などのケイ素又はケイ素酸化物が好ましい。

[0046] 負極活物質としては、ケイ素またはケイ素酸化物を第1負極活物質とし、炭素材料を第2負極活物質として、第1および第2負極活物質を混合して得られる複合体を負極活物質として使用することがより好ましい。この時、第1および第2負極活物質の混合比率は、質量比で5/95~95/5が好ましい。炭素材料としては、非水電解質二次電池で一般に使用される炭素材料であれば如何なるものでも使用でき、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用してもよい。結晶質炭素の例としては、前記したものが挙げられる。

[0047] 負極活物質の製造方法に関しては、特に制限されない。第1負極活物質と第2負極活物質を混合した活物質複合体を製造する際は、両者が均一に分散される方法であれば特に限定されない。負極活物質の製造方法としては、例えば、第1負極活物質と第2負極活物質とをボールミルで混合する方法が挙げられる。その他、例えば、第1負極活物質の粒子表面に、第2負極活物質前駆体を担持させ、これを加熱処理法により炭化する方法が挙げられる。第2負極活物質前駆体としては、加熱処理により炭素材料となり得る炭素前駆体であればよく、例えば、グルコース、クエン酸、ピッチ、タール、結着剤

材料（例えば、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル共重合体等）等が挙げられる。

[0048] 加熱処理法とは、非酸化性雰囲気（還元雰囲気、不活性雰囲気、減圧雰囲気等の酸化されにくい雰囲気）で、600～4000℃で加熱処理を施して炭素前駆体を炭化させ、導電性を得る方法である。

[0049] （正極活物質）

正極活物質としては、特に制限されず、本技術分野で使用される正極活物質を使用でき、正極活物質は、リチウム含有複合酸化物であってもよい。リチウム含有複合酸化物は、例えば、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （但し、 $0.01 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$ であり、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Fe、Cu及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。）、 LiFePO_4 等が挙げられる。

[0050] [導電助剤]

導電助剤としては、特に制限されず、本技術分野で使用される導電助剤を使用することができる。導電助剤としては、導電性を有するものであれば特に限定されないが、炭素粉末が好ましい。炭素粉末としては、通常用いられているもの、例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、黒鉛、カーボンファイバー、カーボンチューブ、グラフェン、非晶質炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、又は二種以上を併用してもよい。

[0051] 導電助剤の割合については、特に限定的ではないが、例えば、活物質、結

着剤、及び導電助剤の合計質量100質量%中、0.1~30質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましく、2~5質量%がさらに好ましい。導電助剤の割合が0.1質量%未満であると、電極の導電性を十分に向上させることができないおそれがある。導電助剤の割合が30質量%を超えると、活物質の割合が相対的に減少するため電池の充放電時に高容量が得られにくいこと、カーボンが水を弾くため均一分散することが難しいため活物質の凝集を招くこと、活物質と比較して小さいため表面積が大きくなり使用する結着剤の量が増えることなどの点で好ましくない。

[0052] [分散助剤]

本発明の電極用合剤は、さらに分散助剤を含んでいてもよい。分散助剤としては、特に制限されず、ヒドロキシル基、アミノ基及びイミノ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の置換基と、カルボキシ基とを含む有機酸、又はフミン酸が好ましい。ヒドロキシル基とカルボキシ基とを有する有機酸としては、例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、タルトロン酸、グルクロン酸、フミン酸などが挙げられる。アミノ基とカルボキシル基とを有する有機酸としては、例えば、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、4-アミノ酪酸、ロイシン、イソロイシン、リジン、グルタミン酸、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギン、ヒスチジン、トリプトファン、システイン、およびこれらのポリマーなどが挙げられる。イミノ基とカルボキシル基とを有する有機酸としては、例えば、プロリン、3-ヒドロキシプロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペコリン酸などが挙げられる。これらの中でも、入手のしやすさの観点から、グルクロン酸、フミン酸、グリシン、ポリグリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸が好ましい。

[0053] 分散助剤の割合については、活物質、結着剤及び導電助剤の合計質量を100質量部として、0.01質量部以上であれば、活物質分散液調製時の活物質等を効率よくかつ効果的に微分散することができる。なお、微分散性および分散安定性を維持するためには、その添加量は5.0質量部以下で十分である。

- [0054] 本発明の電極用合剤は、その他慣用の添加剤等を含んでいてもよい。
- [0055] 本発明の電極用合剤において、本発明の結着剤は、活物質同士、活物質と導電助剤、およびこれらと集電体との接着を目的として使用される。すなわち、両極の集電体上にスラリーを塗布し、乾燥させたときに良好な活物質層を形成するために使用される。
- [0056] 3. 二次電池用電極
- 本発明の二次電池用電極（以下、「電極」と表記することがある）は、前述の本発明の二次電池電極用合剤を含む。本発明の電極は、本発明の二次電池電極用合剤を利用し（すなわち、本発明の結着剤を利用し）、本技術分野で使用される手法によって作製される。すなわち、本発明の電極は、例えば、本発明の電極用合剤を集電体に塗布し、乾燥させることによって作製することができる。
- [0057] 本発明の電極が負極である場合、集電体を構成する素材としては、例えば、C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。また、集電体は、FeにCuをめっきしたものであってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性に優れる観点で、負極の集電体の素材としてはCu、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からCu、Niが好ましい。
- [0058] 本発明の電極が正極である場合、集電体を構成する素材としては、例えば、C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性に優れる観点で、正極の集電体の素材としてはC、Al、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からAlが好ましい。
- [0059] 集電体の形状には特に制約はないが、例えば、箔状基材、三次元基材等を用いることができる。但し、三次元基材（発泡メタル、メッシュ、織布、不

織布、エキスパンド等)を用いると、集電体との密着性に欠けるような結着剤であっても高い容量密度の電極が得られる。加えて高率充放電特性も良好となる。

[0060] 4. 二次電池

本発明の二次電池は、前述の本発明の二次電池用電極を含む。本発明の二次電池は、正極及び負極のいずれか一方又は両方として、本発明の二次電池用電極を備えるものであればよい。本発明の二次電池の製造方法としては、本発明の二次電池用電極を利用し(すなわち、本発明の結着剤を利用し)、本技術分野で使用される手法によって作製される。

[0061] 本発明の二次電池は、好ましくは非水電解質二次電池であり、特にリチウムイオン二次電池であることが好ましい。リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを含有する必要があることから、電解質としてはリチウム塩が好ましい。このリチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム等が挙げられる。電解質は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0062] 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、 γ -ブチロラクトン等を用いることができる。電解液は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。特に、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、または γ -ブチロラクトン単体が好ましい。なお、上述のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、一方の成分が10~90体積%となる範囲で任意に調整可能である。

[0063] その他の二次電池の構成についても、公知の二次電池の構成を採用することができる。

実施例

[0064] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0065] [二次電池用結着剤の合成]

(製造例1)

攪拌機、温度計、N₂ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた反応槽に、水768質量部および無水硫酸ナトリウム12質量部を仕込み、N₂ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度88%)1質量部およびラウリルパーオキシド1質量部を仕込み、内温を60℃まで昇温した後、アクリル酸メチル51.8質量部および酢酸ビニル208質量部を滴下漏斗により4時間かけて滴下した。その後、内温を65℃で2時間保持した。その後、固形分を濾別した。上記同様の反応槽に、メタノール450質量部、水420質量部、水酸化ナトリウム132質量部、ヒドラジン0.52質量部を仕込み、前記固形分を10分割し、30℃の環境で10時間かけて分割添加した。全量添加した後、30℃の条件下で3時間攪拌しながら、混合した。攪拌終了後、固体を濾別後、メタノールで洗浄し、70℃で8時間乾燥し、ビニルアルコール/アクリル酸エステル共重合体(二次電池用結着剤)を取得した。得られた共重合体について、以下の条件で¹H-NMR(BRUKER)測定を行った結果、前記式(1)及び(2)で表される各繰り返し単位に由来する構造を含んでいることが確認された。

[0066] (¹H-NMR測定)

得られた共重合体2gを測りとり、重水33gを添加し、90℃で3時間、加熱溶解する。得られた重水溶液を下記条件にてNMR測定を実施した。

装置: Bruker社製 AVANCE III HD400 (AVANCE III 400)

測定法: ¹H-NMR

測定核周波数: bf1 (400.1300000)

スペクトル幅: Sw (20.5524)

観測ポイント：t d (65536)

データポイント：S i (65536)

測定温度：27℃

[0067] (黄色度の測定)

得られた共重合体0.6gを測りとり、水19.4gを添加し、80℃で3時間加熱溶解して、各共重合体の3質量%水溶液を得た。得られた3質量%水溶液を測定サンプルとし、分光光度計を用いて黄色度(YI値)を測定した。測定サンプルを93℃のウォーターバスにて加熱し、内温が90℃到達後すぐに石英セル(光路長10mm)に取った。YI値は、JIS K 7373-2006に準拠して、分光光度計としてUH-4150((株)日立製作所製)を用い、分光測色方法により、補助イルミナントC、2度視野を用いて、250nm以上800nm以下の範囲を1nm間隔で測定される透過率をもとに、XYZ表色系における三刺激値X, Y, Zを求め、そのX, Y, Zの値から以下の式より算出した。結果を表1に示す。

黄色度(YI) = 100 (1.2769X - 1.0592Z) / Y

[0068] (製造例2)

製造例1において、上記固形分、メタノール450質量部、水420質量部、水酸化ナトリウム132質量部、ヒドラジン0.52質量部を、30℃に保持しながら一括混合し、そのまま3時間攪拌したこと以外は、製造例1と同様にして、ビニルアルコール/アクリル酸エステル共重合体(二次電池用結着剤)を取得した。得られた共重合体について、前記と同様にして¹H-NMR(BRUKER)測定を行った結果、前記式(1)及び(2)で表される繰り返し単位に由来する構造を含んでいることが確認された。また、製造例1と同様にして、得られた共重合体の3質量%水溶液の黄色度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0069] (製造例3)

製造例1におけるラウリルパーオキシド1質量部を、ジメチル2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.5質量部に変更した以外は、製造

例 1 と同様に、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（二次電池用結着剤）を取得した。得られた共重合体について、前記と同様に¹H-NMR（BRUKER）測定を行った結果、前記式（1）及び（2）で表される繰り返し単位に由来する構造を含んでいることが確認された。また、製造例 1 と同様に、得られた共重合体の 3 質量％水溶液の黄色度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0070]（製造例 4）

製造例 1 において、上記固形分を、40℃に保持しながら10時間かけて攪拌、混合したこと以外は、製造例 1 と同様に、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（二次電池用結着剤）を取得した。得られた共重合体について、前記と同様に¹H-NMR（BRUKER）測定を行った結果、前記式（1）及び（2）で表される繰り返し単位が確認された。また、製造例 1 と同様に、得られた共重合体の 3 質量％水溶液の黄色度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0071]（製造例 5）

製造例 1 において、上記固形分を、50℃に保持しながら10時間かけて攪拌、混合したこと以外は、製造例 1 と同様に、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（二次電池用結着剤）を取得した。得られた共重合体について、前記と同様に¹H-NMR（BRUKER）測定を行った結果、前記式（1）及び（2）で表される繰り返し単位に由来する構造を含んでいることが確認された。また、製造例 1 と同様に、得られた共重合体の 3 質量％水溶液の黄色度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0072] [二次電池電極用合剤及び電極の作製]

（実施例 1）

製造例 1 で得られた共重合体 4 質量部を水 96 質量部に溶解させ、結着剤（結着剤組成物）の水溶液を得た。次に、電極活物質として人造黒鉛（日立化成株式会社製、MAG-D）90.2 質量部、一酸化ケイ素（大阪チタニウムテクノロジーズ）6.8 質量部および結着剤水溶液 75 質量部に加え混

練した。さらに、粘度調製用の水 96 質量部を添加して混練することで、スラリー状の負極合剤を調製した。得られた負極合剤を厚さ $18\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔上に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、圧延銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に加熱処理（減圧、 120°C 、12 時間以上）を行って負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは $42\ \mu\text{m}$ であり、当該負極の容量密度は $3.24\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

[0073] （実施例 2）

結着剤として製造例 2 で得られた共重合体を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製した。

[0074] （実施例 3）

結着剤として製造例 3 で得られた共重合体を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製した。

[0075] （比較例 1）

結着剤として製造例 4 で得られた共重合体を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製した。

[0076] （比較例 2）

結着剤として製造例 5 で得られた共重合体を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製した。

[0077] [結着力]

実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 2 で得られた負極について、それぞれ、集電極である銅箔から活物質層を剥離したときの剥離強度 ($\text{N}/15\ \text{mm}$) を測定し、結着力とした。具体的な方法として、負極を幅 $80\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ に切り出して粘着テープを表面（負極活物質層側）に貼り付けた後、両面テープでステンレス製の板に貼り付け負極（集電体側）を固定し、これを評価用サンプルとした。この評価用サンプルを用いて引張試験機（株式会社島津製作所製 小型卓上試験機 EZ-SX）にてステンレス製の板に対する負極の 90° 度剥離試験（ステンレス製の板に固定した負極に対する粘着テープの 90° 度剥離試験）

0度剥離試験)を実施し、負極における活物質層と集電体間の剥離強度を測定した。表1に剥離試験(剥離強度)の評価結果を示す。

[0078] [表1]

	黄色度	結着力
		N/15 mm
実施例 1	11.3	0.27
実施例 2	5.5	0.27
実施例 3	0.9	0.27
比較例 1	14.6	0.24
比較例 2	15.3	0.22

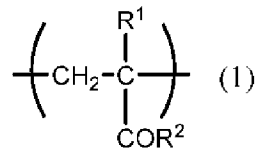
[0079] 実施例1-3の電極(負極)は、製造例1-3で製造された結着剤(アクリル系繰り返し単位を含み、共重合体の3質量%水溶液の黄色度が14以下である共重合体(高分子化合物)を含む二次電池用結着剤)と、活物質とを含む電極用合剤を利用した二次電池用電極である。実施例1-3の電極は、結着剤の結着力が高いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 高分子化合物を含む二次電池用結着剤であって、
前記高分子化合物は、アクリル系繰り返し単位を含み、
前記高分子化合物の3質量%水溶液の黄色度が、1.4以下である、
二次電池用結着剤。

[請求項2] 前記高分子化合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む、
請求項1記載の二次電池用結着剤。

[化1]



[式(1)において、R¹は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R²は、それぞれ独立に、NH₂基、OH基、ONa基又はOLi基である。]

[請求項3] 請求項1又は2に記載の二次電池用結着剤と、活物質と、を含む、
二次電池電極用合剤。

[請求項4] 前記活物質が、炭素材料を含む、請求項3に記載の二次電池電極用
合剤。

[請求項5] 前記活物質が、ケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含
む、請求項3又は4に記載の二次電池電極用合剤。

[請求項6] 請求項3～5のいずれか1項に記載の二次電池電極用合剤を含む、
二次電池用電極。

[請求項7] 請求項6に記載の二次電池用電極を含む、二次電池。

[請求項8] 請求項6に記載の二次電池用電極を含む、リチウムイオン二次電池
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/12(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
 FI: H01M4/62 Z; H01M4/587; H01M4/133; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/134; H01M4/13; C08F8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/12; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2007/122947 A1 (ZEON CORP.) 01 November 2007 (2007-11-01) claim 1, paragraph [0040], example 2	1-8
X	WO 2018/180812 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04) claim 1, paragraphs [0014]-[0016], [0036], [0056]-[0057], [0063], examples	1-8
A	WO 2018/173717 A1 (ZEON CORP.) 27 September 2018 (2018-09-27)	1-8
A	JP 2009-40875 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 February 2009 (2009-02-26)	1-8
A	JP 2004-234877 A (NIPPON NYUKAZAI CO., LTD.) 19 August 2004 (2004-08-19)	1-8

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
 20 April 2021 (20.04.2021)

Date of mailing of the international search report
 18 May 2021 (18.05.2021)

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/JP2021/006946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/173975 A1 (ZEON CORP.) 27 September 2018 (2018-09-27)	1-8
A	JP 2019-110125 A (KURARAY CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04)	1-8
A	WO 2019/021810 A1 (KURARAY CO., LTD.) 31 January 2019 (2019-01-31)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/006946

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2007/122947 A1	01 Nov. 2007	US 2009/0274958 A1 claim 1, paragraph [0040], example 2 CN 101454929 A KR 10-2008-0104045 A (Family: none)	
WO 2018/180812 A1	04 Oct. 2018	US 2020/0152985 A1 EP 3609004 A1 CN 110402510 A KR 10-2019-0125986 A (Family: none)	
WO 2018/173717 A1	27 Sep. 2018	US 2020/0127291 A1 EP 3605675 A1 CN 110383547 A KR 10-2019-0125984 A WO 2019/124263 A1 KR 10-2020-0019962 A CN 111052445 A	
JP 2009-40875 A	26 Feb. 2009	(Family: none)	
JP 2004-234877 A	19 Aug. 2004	(Family: none)	
WO 2018/173975 A1	27 Sep. 2018		
JP 2019-110125 A	04 Jul. 2019		
WO 2019/021810 A1	31 Jan. 2019		

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 8/12(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/587; H01M4/133; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/134; H01M4/13; C08F8/12</p>																																									
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F8/12; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/62</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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年																																								
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																																								
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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>WO 2007/122947 A1（日本ゼオン株式会社）01.11.2007（2007 - 11 - 01） 請求項1、段落0040、実施例2</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/180812 A1（東亜合成株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 請求項1、段落0014-0016, 0036, 0056-0057, 0063、実施例</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/173717 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-40875 A（株式会社日本触媒）26.02.2009（2009 - 02 - 26）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-234877 A（日本乳化剤株式会社）19.08.2004（2004 - 08 - 19）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/173975 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-110125 A（株式会社クラレ）04.07.2019（2019 - 07 - 04）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/021810 A1（株式会社クラレ）31.01.2019（2019 - 01 - 31）</td> <td>1-8</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> <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*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2007/122947 A1（日本ゼオン株式会社）01.11.2007（2007 - 11 - 01） 請求項1、段落0040、実施例2	1-8	X	WO 2018/180812 A1（東亜合成株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 請求項1、段落0014-0016, 0036, 0056-0057, 0063、実施例	1-8	A	WO 2018/173717 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-8	A	JP 2009-40875 A（株式会社日本触媒）26.02.2009（2009 - 02 - 26）	1-8	A	JP 2004-234877 A（日本乳化剤株式会社）19.08.2004（2004 - 08 - 19）	1-8	A	WO 2018/173975 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-8	A	JP 2019-110125 A（株式会社クラレ）04.07.2019（2019 - 07 - 04）	1-8	A	WO 2019/021810 A1（株式会社クラレ）31.01.2019（2019 - 01 - 31）	1-8	* 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*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																							
X	WO 2007/122947 A1（日本ゼオン株式会社）01.11.2007（2007 - 11 - 01） 請求項1、段落0040、実施例2	1-8																																							
X	WO 2018/180812 A1（東亜合成株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 請求項1、段落0014-0016, 0036, 0056-0057, 0063、実施例	1-8																																							
A	WO 2018/173717 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-8																																							
A	JP 2009-40875 A（株式会社日本触媒）26.02.2009（2009 - 02 - 26）	1-8																																							
A	JP 2004-234877 A（日本乳化剤株式会社）19.08.2004（2004 - 08 - 19）	1-8																																							
A	WO 2018/173975 A1（日本ゼオン株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-8																																							
A	JP 2019-110125 A（株式会社クラレ）04.07.2019（2019 - 07 - 04）	1-8																																							
A	WO 2019/021810 A1（株式会社クラレ）31.01.2019（2019 - 01 - 31）	1-8																																							
* 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																																									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.05.2021</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>川口 陽己 4X 1148</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</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/JP2021/006946

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2007/122947	A1	01.11.2007	US 2009/0274958 A1 claim1,paragraph[0040], Example2 CN 101454929 A KR 10-2008-0104045 A	
WO	2018/180812	A1	04.10.2018	(ファミリーなし)	
WO	2018/173717	A1	27.09.2018	US 2020/0152985 A1 EP 3609004 A1 CN 110402510 A KR 10-2019-0125986 A	
JP	2009-40875	A	26.02.2009	(ファミリーなし)	
JP	2004-234877	A	19.08.2004	(ファミリーなし)	
WO	2018/173975	A1	27.09.2018	US 2020/0127291 A1 EP 3605675 A1 CN 110383547 A KR 10-2019-0125984 A	
JP	2019-110125	A	04.07.2019	WO 2019/124263 A1	
WO	2019/021810	A1	31.01.2019	KR 10-2020-0019962 A CN 111052445 A	