

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525087

(P2017-525087A)

(43) 公表日 平成29年8月31日 (2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/139 (2010.01)	H01M 4/139	5E078
H01G 11/86 (2013.01)	H01G 11/86	5H050
H01G 11/38 (2013.01)	H01G 11/38	
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-571108 (P2016-571108)	(71) 出願人	500307340 アーケマ・インコーポレイテッド アメリカ合衆国19406ペンシルベニア 州キング・オブ・プロシア、ファースト・ アベニュー900 900 First Avenue, Ki ng of Prussia, Penns ylvania 19406 U. S. A .
(86) (22) 出願日	平成27年6月3日 (2015.6.3)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月2日 (2016.12.2)	(72) 発明者	ラミン・アミン・サナイエイ アメリカ合衆国19355ペンシルベニア 州マルバーン、ウインズウエプト・ドライ ブ15
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/033881		
(87) 国際公開番号	W02015/187769		
(87) 国際公開日	平成27年12月10日 (2015.12.10)		
(31) 優先権主張番号	62/007,055		
(32) 優先日	平成26年6月3日 (2014.6.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

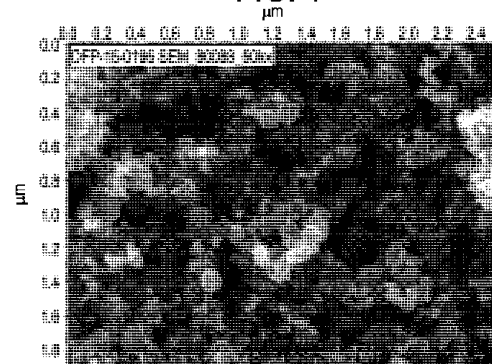
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶媒の電極製造

(57) 【要約】

本発明は、乾燥活性粉末状電極形成材料を水性バインダー分散体と混合するステップと、続いて、湿潤バインダー / 乾燥活性粉末状電極形成材料混合物を導電性基材に付着させて電極を得るステップとによって形成される電極に関する。水性バインダーは、好ましくはフルオロポリマー、より好ましくはポリフッ化ビニリデン (PVDF) である。この複合プロセスによって、湿式プロセスの良好な分散および小さな粒度と、乾式プロセスのエネルギー節約および低い環境への影響とが得られる。この結果得られる電極はエネルギー貯蔵装置に有用である。

FIG. 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エネルギー貯蔵装置の形成方法であって、

- a) 水性バインダー分散体組成物を形成するステップと；
 - b) 前記フルオロポリマー分散体を 1 種類以上の乾燥活性粉末状電極形成材料に加えて均一混合物を形成するステップと、
 - c) 前記均一混合物を導電性基材の少なくとも 1 つの表面に塗布して電極を形成するステップと、
- を含む方法。

【請求項 2】

前記バインダーが、フルオロポリマー、SBR、エチレン酢酸ビニル(EVA)、アクリルポリマー、ポリウレタン、スチレン系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、および熱可塑性ポリウレタン(TPU)からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記バインダーがフルオロポリマーを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記フルオロポリマーが少なくとも 50 重量パーセントのポリフッ化ビニリデンホモポリマーまたはコポリマーを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フルオロポリマーが、5 ~ 30 重量パーセントのヘキサフルオロプロペン、および 70 ~ 95 重量パーセントのフッ化ビニリデンのモノマー単位を含むコポリマーである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フルオロポリマーが、ASTM方法D - 3835に準拠して450 ° Fおよび100 sec⁻¹で測定して5キロポアズを超える溶融粘度を有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記フルオロポリマーが、ASTM方法D - 3835に準拠して450 ° Fおよび100 sec⁻¹で測定して15キロポアズを超える溶融粘度を有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記水性バインダー分散体組成物が、ポリマーバインダーと、界面活性剤、沈降防止剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジー調整剤、一時的接着促進剤、充填剤、消泡剤、pH緩衝剤からなる群から選択される 1 種類以上の添加剤とを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記乾燥活性粉末状電極形成材料が、リチウムおよび遷移金属の酸化物、硫化物、または水酸化物；炭素質材料；ならびにナノチタネートからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記電極を使用してエネルギー貯蔵装置を形成するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法によって形成された電極。

【請求項 12】

フルオロポリマーバインダーと、活性粉末状電極形成材料とを含む乾燥混合物であって、前記フルオロポリマーバインダーが、単独のバインダー粒子として少なくとも 75 重量パーセント存在し、前記単独のバインダー粒子が 500 nm 未満の重量平均粒度を有する、乾燥混合物。

【請求項 13】

前記単独のポリマー粒子が 20 ~ 400 nm の重量平均粒度を有する、請求項 12 に記

10

20

30

40

50

載の乾燥混合物。

【請求項 14】

前記単独のポリマー粒子が 50 ~ 300 nm の重量平均粒度を有する、請求項 13 に記載の乾燥混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乾燥活性粉末状電極形成材料を水性バインダー分散体とを混合するステップと、続いて湿潤バインダー / 乾燥活性粉末状電極形成材料混合物を導電性基材に付着させて、電極を得るステップとによって形成される電極に関する。水性バインダーは、好ましくはフルオロポリマー、より好ましくはポリフッ化ビニリデン (PVDF) である。この複合プロセスによって、湿式プロセスの良好な分散および小さな粒度と、乾式プロセスのエネルギー節約および低い環境への影響とが得られる。この結果得られる電極はエネルギー貯蔵装置に有用である。

10

【背景技術】

【0002】

電極は、限定するものではないが、電池、キャパシタ、ウルトラキャパシタ、非水性型二次電池などのエネルギー貯蔵装置中に使用される。

【0003】

現在、電極を製造するためには、「湿式」方法および「乾式」方法の主として 2 つの手段が存在する。湿式方法では、溶媒の溶液または分散液の形態のポリマーバインダーを、1 種類以上の活性粉末状の電極形成材料と混合することで、スラリー分散液またはペーストが形成される。この分散液またはペーストを、次に、導電性基材の一方または両方の表面に塗布して、乾燥させると、凝集性の複合電極層が形成される。次に、この電極層はカレンダー加工することができる。この方法は、米国特許第 5,776,637 号明細書および米国特許第 6,200,703 号明細書に示されており、これらの場合、フルオロポリマーバインダーは NMP 中に溶解される。溶媒溶液の改善の 1 つは、米国特許出願公開第 2010/0304270 号明細書および米国特許出願公開第 2012/0015246 号明細書に記載のような、バインダーとしての水性フルオロポリマー分散体の使用である。好都合には、水性分散プロセスにおいて、ポリマーバインダーは小さなばらばらの粒子としてとどまり、それらの粒子は、ポリマー溶液から活性粒子上に形成されるコーティングとしてではなく、活性電極材料とばらばらの場所でのみ結合し、その結果、活性電極粒子の相互接続性が生じる。大部分の活性電極材料はバインダーで覆われないので、絶縁効果はより少なくなり、熱の蓄積はより少なくなり、より良好な導電性が得られる。さらに、水性バインダーは、有機溶媒に対して環境的な利点を得られ、乾燥活性粉末状電極形成材料は、完全に被覆されるのではなく、実質的にスポット溶接されるので、より少ないバインダーを使用することができる。

20

30

【0004】

電極の第 2 の形成方法は、乾式プロセスによる方法である。乾式プロセスでは、多くの場合混合物がフィブリル化される高剪断下で、乾燥ポリマー粉末が、乾燥活性粉末状電極形成材料と乾式混合され、この乾燥混合物は、導電性基材上に付着されるフィルムに成形されるか、または乾燥混合物はカレンダーリング (calendarling) などの手段によって導電性基材上に直接取り付けられプレスされるかのいずれかである。乾式電極プロセスは、米国特許第 7,791,860 号明細書、米国特許第 7,791,861 号明細書、米国特許第 8,072,734 号明細書、米国特許第 8,591,601 号明細書、および米国特許出願公開第 2011/0165318 号明細書に記載されている。

40

【0005】

湿式方法の問題の 1 つは、多量の溶媒を蒸発させる必要があることであり、これは環境に悪影響が生じ、また除去するために多量のエネルギーが必要である。

【0006】

50

乾式方法の問題の１つは、バインダーポリマーの乾燥粒子は、特にバインダー粒子が軟質である場合に、乾燥プロセス中または保管中に凝集する傾向にあることである。凝集したポリマーバインダー粒子は、混合物全体に均一に分散することが困難である。このことは、性能を最大化させ、またコストを最小限にするために、少量のバインダーが望ましい場合に特に問題となる。

【０００７】

水性分散体コーティングプロセスに見られるように、ポリマーバインダーの小さな粒度および良好な分散性が得られるが、乾式プロセスに見られるように、乾燥の少ないエネルギー消費、および環境に望ましくない溶媒廃棄物がほとんどまたは全くないという利点を有することが望ましい。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

驚くべきことに、複合プロセスによって、湿式プロセスおよび乾式プロセスの両方に対する利点を得ることができ、それによって、形成される電極の相乗的な良好な性質が得られることが分かった。複合プロセスでは、バインダーの水性分散体が乾燥活性電極形成材料に加えられ、それによって小さなばらばらのフルオロポリマーバインダー粒子の良好な分散が得られ、分散体に加えられた水は、電極形成プロセス中に熱を加えることで容易に除去される。好都合には、分散体はより均一となり、分散したポリマー粒子は凝集せず、両方のプロセスの利点を得られる。

20

【０００９】

他の利点としては、より少ない製造コスト、エネルギーの節約、およびバインダー使用量の減少が可能となるバインダーのより良好な分散が挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は、エネルギー貯蔵装置の形成方法であって、

- a) 水性バインダー分散体を形成するステップと；
 - b) 前記バインダー分散体を乾燥活性粉末状電極形成材料に加えて均一混合物を形成するステップと、
 - c) 前記均一混合物を導電性基材の少なくとも１つの表面に塗布して電極を形成するステップと、
- を含む方法に関する。

30

【００１１】

本発明はさらに、均一なバインダー粒子分散性を有し、乾燥活性粉末状電極形成材料の相互接続性を有する、本発明の方法によって形成された電極に関する。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】実施例１のSEMである。

【図２】実施例２のSEMである。

【図３a - 3b】比較例１のSEMである。

40

【図４】実施例６のSEMである。

【図５】比較例２のSEMである。

【図６】比較例３のSEMである。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本明細書に記載のすべての参考文献は、参照により本明細書に援用される。他の記載がなければ、組成物中のすべてのパーセント値は重量パーセントであり、他の記載がなければすべての分子量は重量平均分子量として示される。

【００１４】

ポリマー分散バインダー

50

本発明におけるバインダーとして有用なポリマー分散体は、１種類以上のポリマーのばらばらの粒子、好ましくは熱可塑性ポリマー粒子の水性分散体であってよい。有用なポリマーとしては、フルオロポリマー、ＳＢＲ、エチレン酢酸ビニル（ＥＶＡ）、アクリルポリマー、ポリウレタン、スチレン系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、および熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００１５】

好ましくは、バインダーはフルオロポリマーである。有用なフルオロポリマーは、重量基準で５０重量パーセントを超えるフルオロモノマー単位を有し、好ましくは６５重量パーセントを超え、より好ましくは７５重量パーセントを超え、最も好ましくは９０重量パーセントを超える１種類以上のフルオロモノマーを有する熱可塑性ホモポリマーおよびコポリマーである。フルオロポリマーを形成するための有用なフルオロモノマーとしては、フッ化ビニリデン（ＶＤＦまたはＶＦ_２）、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、トリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロペン（ＨＦＰ）、フッ化ビニル（ＶＦ）、ヘキサフルオロイソブチレン（ＨＦＩＢ）、パーフルオロブチルエチレン（ＰＦＢＥ）、ペンタフルオロプロペン、３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン、２－トリフルオロメチル－３，３，３－トリフルオロプロペン、フッ素化ビニルエーテル、たとえばパーフルオロメチルエーテル（ＰＭＶＥ）、パーフルオロエチルビニルエーテル（ＰＥＶＥ）、パーフルオロプロピルビニルエーテル（ＰＰＶＥ）、パーフルオロブチルビニルエーテル（ＰＢＶＥ）、より長鎖の過フッ素化ビニルエーテル、フッ素化ジオキソール、Ｃ_４以上の部分フッ素化または過フッ素化αオレフィン、Ｃ_３以上の部分フッ素化または過フッ素化環状アルケン、ならびにそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００１６】

特に好ましいフルオロポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）ホモポリマーおよびコポリマー、ならびにポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene）（ＰＴＦＥ）ホモポリマーおよびコポリマーである。本発明は、あらゆる熱可塑性ポリマー、特にあらゆるフルオロポリマーおよびコポリマーに適用されるが、本発明を説明するためにフッ化ビニリデンポリマーが使用され、フッ化ビニリデンポリマーが好ましいポリマーである。

【００１７】

一実施形態では、フッ化ビニリデンコポリマーは結晶性がより低い（または結晶性がない）ことで、半結晶性ＰＶＤＦホモポリマーよりも可撓性が高くなるため、フッ化ビニリデンコポリマーが好ましい。バインダーの可撓性によって、製造プロセスにより十分に耐えることができる可撓性がより高い電極、ならびに高いプルスルー（pull-through）強度、およびより良好な接着特性の利点が得られる。このようなコポリマーとしては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、およびフッ化ビニリデンと容易に共重合する任意の他のモノマーからなる群から選択される１種類以上のコモノマーと共重合したフッ化ビニリデンを少なくとも５０モルパーセント、好ましくは少なくとも７５モル％、より好ましくは少なくとも８０モル％、さらにより好ましくは少なくとも８５モル％含有するコポリマーが挙げられる。

【００１８】

一実施形態では、最大３０重量％、好ましくは最大２５重量％、より好ましくは最大１５重量％のヘキサフルオロプロペン（ＨＦＰ）単位、および重量基準で７０％以上、好ましくは７５％以上、より好ましくは８５％以上、またはそれを超えるＶＤＦ単位が、フッ化ビニリデンポリマー中に存在する。最終用途の環境中で優れた寸法安定性を有するＰＶＤＦ－ＨＦＰコポリマーを得るために、できるだけ均一にＨＦＰ単位が分布することが望

ましい。

【0019】

電極組成物中に使用されるP V D Fは、好ましくは高分子量を有する。本明細書において使用される場合、高分子量は、A S T M方法D - 3 8 3 5に準拠して4 5 0 ° Fおよび1 0 0 s e c⁻¹で測定される溶融粘度が1 . 0キロポアズを超え、好ましくは5キロポアズを超え、より好ましくは1 0キロポアズを超え、最も好ましくは1 5キロポアズを超えるP V D Fを意味する。

【0020】

本発明に使用されるP V D Fは、一般に、水性フリーラジカル乳化エマルジョン重合を用いた当技術分野において周知の手段によって製造されるが、懸濁重合法、溶液重合法、および超臨界C O₂重合法を使用することもできる。一般的な乳化重合法では、反応器に、脱イオン水と、重合中に反応塊を乳化可能な水溶性の界面活性剤と、場合によりパラフィンワックス防汚剤とを投入する。混合物を攪拌し、酸素を除去する。次に所定量の連鎖移動剤C T Aを反応器中に加え、反応器温度を所望のレベルまで上昇させ、フッ化ビニリデン（および場合により1種類以上のモノマー）を反応器中に供給する。初期投入量のフッ化ビニリデンを加え、反応器中の圧力が所望のレベルに到達した後、開始剤のエマルジョンまたは溶液を加えて重合反応を開始させる。反応温度は、使用される開始剤の性質によって変動することがあり、当業者であればその方法を理解しよう。典型的には、この温度は、約3 0 ~ 1 5 0、好ましくは約6 0 ~ 1 2 0となる。反応器中で所望量のポリマーに到達した後、モノマーの供給は停止させるが、残留モノマーを消費するために場合により開始剤の供給は続けられる。残留ガス（未反応モノマーを含有する）を排出し、ラテックスを反応器から回収する。

【0021】

重合中に使用される界面活性剤は、P V D Fの乳化重合に有用であることが当技術分野において知られているあらゆる界面活性剤、たとえば過フッ素化、部分フッ素化、および非フッ素化界面活性剤であってよい。好ましくは、本発明のP V D Fエマルジョンは、フルオロ界面活性剤を含まず、重合のあらゆる部分でフルオロ界面活性剤が使用されない。P V D Fの重合に有用な非フッ素化界面活性剤は、イオン性および非イオン性の両方であってよく、たとえば限定するものではないが、3 - アリルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸塩、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、およびそれらの塩、ポリエチレングリコールおよび/またはポリプロピレングリコールおよびそれらのブロックコポリマー、ホスホン酸アルキル、ならびにシロキサン系の界面活性剤であってよい。

【0022】

P V D Fの重合によって、固形分が一般に1 0 ~ 6 0重量パーセント、好ましくは1 0 ~ 5 0パーセントであり、重量平均粒度が5 0 0 n m未満、好ましくは4 0 0 n m未満、より好ましくは3 0 0 n m未満であるラテックスが得られる。重量平均粒度は、一般に少なくとも2 0 n m、好ましくは少なくとも5 0 n mである。結合特性を改善し、不可逆的な接続性を得るために、追加の接着促進剤を加えることもできる。凍結融解安定性を改善するために、エチレングリコールなどの少量の1種類以上の別の水混和性溶媒をP V D Fラテックスに混入することができる。

【0023】

乾燥活性粉末状電極形成材料

水性バインダー分散体組成物の一部としての水性バインダー分散体が、1種類以上の乾燥活性粉末状電極形成材料に加えられる。乾燥活性粉末状電極形成材料の性質は、正極または負極のいずれを形成するために組成物が使用されるかによって決定される。正極の場合、活性電極材料は、リチウムおよび遷移金属（限定するものではないがコバルト、マンガ、アルミニウム、チタン、またはニッケル、およびリン酸鉄、リン酸マンガなど）の酸化物、硫化物、または水酸化物であってよい。リチウムの複塩および三重複塩も考慮される。好ましい正極材料としては、L i C o O₂、L i N i_x C o_{1-x} O₂、L i M n₂ O₂

10

20

30

40

50

LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_m$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_m$ (ここで、 $x + y + z = 1$ であり、 m は、電子のバランスがとれた分子を得るための酸化物中の酸素原子数を表す整数である)、ならびにリチウム-金属酸化物、たとえば酸化コバルトリチウム、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、酸化ニッケルリチウム、および酸化マンガンリチウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

負極の場合、活物質は一般に、炭素質材料、ナノタネート、またはリチウムイオンをドーブ可能な他のマトリックスである。有用な炭素質材料としては、黒鉛、人造黒鉛、炭素、カーボンブラック、活性炭、アセチレンブラック、フェノール樹脂、ピッチ、タールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明では、炭素繊維を使用することもできる。

10

【0025】

PVDF固体と乾燥活性粉末状電極形成材料との比は、0.5～25重量部のPVDF固体対75～99.5重量部の粉末状電極材料、好ましくは0.5～15重量部のPVDF固体対85～99.5重量部の粉末状電極材料、より好ましくは1～10重量部のPVDF固体対90～99重量部の粉末状電極材料であり、一実施形態では2～8重量部のPVDF固体対92～98重量部の粉末状電極材料である。より少ないPVDFが使用される場合は、完全な相互接続性を実現できず、より多いPVDFが使用される場合は、導電性が低下し、組成物は体積が増え重量も増加し、組成物の使用の1つは非常に小型で軽量の電池用である。

20

【0026】

水性ポリマーバインダー組成物

本発明の水性フルオロポリマーバインダー分散体は、乾燥活性粉末状電極形成材料に加える前に、場合により1種類以上の添加剤と組み合わせて、水性フルオロポリマーバインダー分散体組成物を形成することができる。これらの任意選択の添加剤としては、界面活性剤、沈降防止剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジー調整剤、一時的接着促進剤、充填剤、消泡剤、pH緩衝剤、および水性配合物中に典型的に使用され所望の電極の要求に適合するその他の補助剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

界面活性剤 / 沈降防止剤

本発明のフルオロポリマー分散体組成物は、水100部当たり、0～10部、好ましくは0.1～10部、より好ましくは0.5～5部の1種類以上の沈降防止剤および/または界面活性剤を含有する。一実施形態では、沈降防止剤または界面活性剤の量は、水100部当たり2.7～10部である。一般に保存安定性を改善し、スラリー調製中にさらなる安定化を得るために、これらの沈降防止剤または界面活性剤は、PVDF分散体の重合後に加えられる。また、重合プロセス中、本発明に使用される界面活性剤 / 沈降防止剤は、重合前にすべて加えることができるし、重合中に連続的に供給することができるし、重合前および重合中に部分的に加えることができるし、または重合開始後のしばらくの間の進行後に加えることができる。

30

【0028】

有用な沈降防止剤としては、イオン性物質、たとえばアルキルサルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネートの塩(たとえばラウリル硫酸ナトリウムおよびラウリル硫酸アンモニウム)および部分フッ素化アルキルサルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネートの塩(CAPSTONEのブランド名でDuPontより販売されるものなど)、ならびに非イオン界面活性剤、たとえばTRITON Xシリーズ(Dow製)およびPLURONICシリーズ(BASF製)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態では、アニオン性界面活性剤のみが使用される。重合プロセスの残留界面活性剤、および水性分散体の形成もしくは濃縮において重合後に加えられる界面活性剤のいずれにおいても、フッ素化界面活性剤が組成物中に存在しないことが好ましい。

40

50

【 0 0 2 9 】

湿潤剤

本発明のフルオロポリマー組成物は、場合により水 1 0 0 部当たり 0 ~ 5 部、好ましくは 0 ~ 3 部の 1 種類以上の湿潤剤を含有する。界面活性剤は、湿潤剤として機能することができるが、湿潤剤は非界面活性剤をも含むことができる。ある実施形態では、湿潤剤は有機溶媒であってよい。任意選択の湿潤剤の存在によって、粉末状電極材料をフッ化ビニリデンポリマーの水性分散体中に均一に分散させることができることが分かった。炭素質材料などのある電極材料は、湿潤剤を使用しないと水性分散体中に分散しない。有用な湿潤剤としては、T R I T O N シリーズ (D o w 製) および P L U R O N I C シリーズ (B A S F 製) などのイオン性界面活性剤および非イオン界面活性剤、ならびに限定するものではないが N M P 、 D M S O 、 および アセトンなどの水性分散体と相溶性の有機液体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 3 0 】

増粘剤 / レオロジー調整剤

本発明のフルオロポリマー組成物は、水 1 0 0 部当たり 0 ~ 1 0 部、好ましくは 0 ~ 5 部の 1 種類以上の増粘剤またはレオロジー調整剤を含有することができる。水溶性の増粘剤またはレオロジー調整剤を上記分散体に加えることで、粉末状電極材料の沈降が防止され、または遅くなり、同時に、キャストイングプロセスに適切なスラリー粘度が得られる。有用な増粘剤としては、A C R Y S O L シリーズ (D o w C h e m i c a l 製) ; 部分中和ポリ (アクリル酸) またはポリ (メタクリル酸) 、たとえば L u b r i z o l 製の C A R B O P O L ; ならびにカルボキシル化アルキルセルローズ、たとえばカルボキシル化メチルセルローズ (C M C) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。配合物の p H を調整することで、一部の増粘剤の有効性が改善されうる。有機レオロジー調整剤以外に、無機レオロジー調整剤を単独、または組み合わせて使用することができる。有用な無機レオロジー調整剤としては、限定するものではないがモンモリロナイトおよびベントナイトなどの自然粘土、ラボナイト (l a p o n i t e) などの人工粘土、ならびにシリカおよびタルクなどのその他のものなどの無機レオロジー調整剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【 0 0 3 1 】

一時的接着促進剤

本発明の方法により形成される電極中の活性粉末状電極形成材料の相互接続性を促進するために、場合により一時的接着促進剤が加えられる。本明細書において使用される場合、「一時的接着促進剤」は、導電性基材に使用した後に、活性粒子の相互接続性を増加させる因子を意味する。次に、一時的接着促進剤は、一般に蒸発によって (化学物質の場合) または散逸によって (加えられたエネルギーの場合) 、形成された電極から除去可能である。

30

【 0 0 3 2 】

一時的接着促進剤は、電極の形成中に水性組成物の成分の相互接続性を生じさせるのに有効な量で使用される、化学物質、圧力と併用されるエネルギー源、または組合せであってよい。化学的一時的接着促進剤の場合、組成物は、水 1 0 0 部当たり 0 ~ 1 5 0 部、好ましくは 1 ~ 1 0 0 部、より好ましくは 2 ~ 3 0 部の 1 種類以上の一時的接着促進剤を含有する。好ましくはこれは、水に対して可溶性または混和性の有機液体である。この有機液体は、P V D F 粒子の可塑剤として機能し、それらを粘着性にすることで、乾燥ステップ中にばらばらの接着点として機能することができる。P V D F ポリマー粒子は、製造中に軟化し、流動して、粉末状材料に付着することができ、その結果、不可逆的である高い接続性を有する電極が得られる。一実施形態では、有機液体は、潜在性溶媒であり、これは、室温で P V D F 樹脂を溶解させたり実質的に防塵させたりすることはないが、高温で P V D F 樹脂を溶媒和させる溶媒である。一実施形態では、有用な有機溶媒は N - メチル - 2 - ピロリドンである。別の有用な一時的接着促進剤としては、ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド (D M S O) 、ヘキサメチルホ

40

50

スファミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリエチル、リン酸トリメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、およびテトラエチル尿素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

一時的接着促進剤としてのエネルギーの場合、有用なエネルギー源としては、熱、IR放射線、および無線周波数(RF)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。熱単独の場合、電極上のPVDF組成物の処理中の温度は、ポリマーの融点よりも約20~50 高くすべきである。エネルギー単独が一時的接着促進剤として使用される場合は、良好な相互接続性のために、カレンダー加工ステップなどの熱を圧力と併用することが好ましい。

10

【0034】

本発明の水性フルオロポリマー組成物は、処理を最適化するために、必要に応じて希釈することができる。プロセス中で除去する必要がある水が少なくなるので、固形分が多い組成物が好ましいが、乾燥活性粉末状電極形成材料に加えるときの分散体の流量を最適化するために、特定の粘度が必要となる。

【0035】

導電性基材：

バインダー/活性電極粒子混合物が形成された後、電極を形成するために導電性基材に塗布される。導電性基材は一般に薄く、通常はアルミニウム、銅、リチウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、または銀などの金属の箔、メッシュ、または網からなる。

20

【0036】

プロセス

乾式電極処理は、溶媒、ならびに関連する設備および加工費が不要となり、それによって全体的な電池のコストを大きく削減できるので、関心もたれる。乾式電極処理の課題の1つは、固体混合物中で炭素およびバインダー粒子の均一な分散を実現することである。従来技術では、PVDF系バインダー粉末が、炭素または炭素/活物質混合物中に混入される。PVDF系バインダー粉末は、一次粒子の凝集体からなる。この凝集構造は、粉末の混合/分散のための通常の乾式プロセスを用いて、個別の一次粒子に容易に分散させることはできない。凝集体によって、一次バインダー粒子と炭素/活物質との間での密接な接触が妨げられ、バインダーの効率/利用が低下する。

30

【0037】

バインダー粒子の最適な分散を実現するために、本発明は、バインダーラテックスを乾燥炭素および/または活物質中に吹き付けるステップを含む。バインダーはラテックス中で個別の一次粒子として存在するので、本発明者らの方法によって、バインダー一次粒子、炭素および/または活物質の間で密接な接触が生じる。

【0038】

当業者であれば、以下の非限定的な例に基づいて、水性バインダー分散体を乾燥活性粉末状電極形成材料と組み合わせて、均一混合物を形成できるいくつかの方法を想定することができる。

【0039】

一実施形態では、乾燥活性粉末状電極形成材料は、ジェットミルまたはヘンシェルミキサーなどの高剪断ミキサー中に入れられ、混合が開始される。次に、容器の容積および混合速度に依存して、フルオロポリマー分散体を乾燥粉末状材料中に数分から数時間の時間で低速で加えて、均一な湿潤混合物を形成することができる。

40

【0040】

別の一実施形態では、乾燥活性電極粉末粒子を広げて、その粉末上にバインダー分散体を噴霧する、または吹き付けることができる。タンブラーを使用して、スプレーされた粉末を攪拌することによって、分散体の均一な分散を促進することができる。吹き付け塗布中に完全性を維持するために、ポリマー分散体が剪断安定性であることが重要である。剪断安定性は、前述の添加剤の使用などの当技術分野において周知の種々の手段によって得

50

ることができる。

【0041】

本発明のバインダー／乾燥活性粉末状電極形成材料混合物は、当技術分野において周知の手段によって、導電性基材の片側または両側に塗布することができる。一実施形態では、粉末の吹き付けまたはキャストングによって混合物からフィルムが形成され、当技術分野において周知のように接着剤を用いて、そのフィルムが導電性基材に接着される。

【0042】

別の一実施形態では、混合物は導電性基材上に直接堆積され、カレンダーリング (c a l e n d a r i n g) などの手段によって基材上にプレスされる。導電性基材／混合物の複合体は、プレスプロセスを促進するために加熱することができる。

10

【0043】

使用

本発明の方法によって形成された電極は、限定するものではないが電池、キャパシタ、およびその他のエネルギー貯蔵装置などの電気化学的装置の形成に使用することができる。

【実施例】

【0044】

概要：

本発明のラテックスは、乳化剤を用いてフルオロポリマーを製造する典型的な方法によって製造される。乳化剤は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および／またはポリテトラメチレングリコールなどのブロックを含有するものなどのイオン性または非イオン性であってよい。好ましくは、この方法および生成されたフルオロポリマーは、フッ素化界面活性剤および部分フッ素化界面活性剤を含有しない。製造されるフルオロポリマー分散体は、良好なラテックス安定性および貯蔵寿命を有し、凝塊は有さない。これらの好ましい分散体は、フッ素化界面活性剤および部分フッ素化界面活性剤を全く含有せず、合成または後の添加のいずれにおいても、フッ素化界面活性剤は使用されない。

20

【0045】

重合プロセス中、乳化剤は、重合前にすべて加えることができるし、重合中に連続的に供給することができるし、重合前および重合中に部分的に加えることができるし、または重合開始後のしばらくの間の進行後に加えることができる。

30

【0046】

実施例 1

80 ガロンのステンレス鋼反応器中に、345 ポンドの脱イオン水、250 グラムの P L U R O N I C 31 R 1 (B A S F 製の非フッ素化非イオン界面活性剤)、および 0.3 ポンドのプロパンを投入した。排気後、23 r p m で撹拌を開始し、反応器を加熱した。反応器温度が 100 の所望の設定点に到達した後、V D F の投入を開始した。次に、約 35 ポンドの V D F を反応器中に投入することによって、反応器の圧力を 650 p s i まで上昇させた。反応器の圧力が安定した後、重合を開始するために、1.0 重量%の過硫酸カリウムおよび 1.0 重量%の酢酸ナトリウムでできた 4.5 ポンドの開始剤溶液を反応器に加えた。約 70 ポンド/時の最終 V D F 重合速度が得られ、それが維持されるように、開始剤溶液のさらなる添加の速度を調整した。約 150 ポンドの V D F が反応塊中に投入されるまで、V D F の単独重合を続けた。V D F の供給を停止し、低下する圧力で残留モノマーを消費させるために、その反応温度でバッチを完全に反応させた。25 分後、撹拌を停止し、反応器を冷却し、通気し、ラテックスを回収した。回収したラテックス中の固形分を重量分析技術によって求めると約 27 重量%であり、A S T M 方法 D - 3835 に準拠して 450 ° F および 100 s e c ⁻¹ で測定した熔融粘度は約 27 k p であった。樹脂の熔融温度を A S T M 方法 D - 3418 に準拠して測定すると、約 162 であることが分かった。重量平均粒度を N I C O M P レーザー光散乱測定器によって測定すると、約 150 n m であることが分かった。

40

50

【0047】

実施例 2

80ガロンのステンレス鋼反応器中に、345ポンドの脱イオン水、250グラムの PLURONIC 31R1 (BASF製の非フッ素化非イオン界面活性剤)、および0.6ポンドの酢酸エチルを投入した。排気後、23rpmで撹拌を開始し、反応器を加熱した。反応器温度が100の所望の設定点に到達した後、全モノマーの40重量%のHFP比でVDFおよびHFPのモノマーを反応器に投入した。次に、約35ポンドの全モノマーを反応器中に投入することによって、反応器の圧力を650psiまで上昇させた。反応器の圧力が安定した後、重合を開始するために、1.0重量%の過硫酸カリウムおよび1.0重量%の酢酸ナトリウムでできた5.0ポンドの開始剤溶液を反応器に加えた。開始後、供給材料中の全モノマーに対して16.5%のHFPとなるように、HFP対VDFの比を調整した。最終的に混合されたVDFおよびHFPの重合速度が約70ポンド/時となり、それが維持されるように、開始剤溶液のさらなる添加の速度も調整した。約160ポンドのモノマーが反応塊中に投入されるまで、VDFおよびHFPの共重合を続けた。HFPの供給は停止したが、約180ポンドの全モノマーが反応器に供給されるまでVDFの供給は続けた。VDFの供給を停止し、低下する圧力で残留モノマーを消費させるために、その反応温度でバッチを完全に反応させた。40分後、開始剤の供給および撹拌を停止し、反応器を冷却し、通気し、ラテックスを回収した。回収したラテックス中の固形分を重量分析技術によって求めると約32重量%であり、ASTM方法D-3835に準拠して450°Fおよび100sec⁻¹で測定した溶融粘度は約28kPaであった。樹脂の溶融温度をASTMD3418に準拠して測定すると、約120であることが分かった。重量平均粒度をNICOMPレーザー光散乱装置測定器で測定すると、約160nmであることが分かった。

10

20

【0048】

実施例 3

80ガロンのステンレス鋼反応器中に、345ポンドの脱イオン水、250グラムの PLURONIC 31R1 (BASF製の非フッ素化非イオン界面活性剤)、および0.35ポンドの酢酸エチルを投入した。排気後、23rpmで撹拌を開始し、反応器を加熱した。反応器温度が100の所望の設定点に到達した後、全モノマーの13.2重量%のHFP比でVDFおよびHFPのモノマーを反応器に投入した。次に、約35ポンドの全モノマーを反応器中に投入することによって、反応器の圧力を650psiまで上昇させた。反応器の圧力が安定した後、重合を開始するために、1.0重量%の過硫酸カリウムおよび1.0重量%の酢酸ナトリウムでできた3.5ポンドの開始剤溶液を反応器に加えた。開始後、供給材料中の全モノマーに対して4.4%のHFPとなるように、HFP対VDFの比を調整した。最終的に混合されたVDFおよびHFPの重合速度が約90ポンド/時となり、それが維持されるように、開始剤溶液のさらなる添加の速度も調整した。約160ポンドのモノマーが反応塊中に投入されるまで、VDFおよびHFPの共重合を続けた。HFPの供給は停止したが、約180ポンドの全モノマーが反応器に供給されるまでVDFの供給を続けた。VDFの供給を停止し、低下する圧力で残留モノマーを消費させるために、その反応温度でバッチを完全に反応させた。40分後、開始剤の供給および撹拌を停止し、反応器を冷却し、通気し、ラテックスを回収した。回収したラテックス中の固形分を重量分析技術によって求めると約32重量%であり、ASTM方法D-3835に準拠して450°Fおよび100sec⁻¹で測定した溶融粘度は約38kPaであった。樹脂の溶融温度をASTMD方法D-3418に準拠して測定すると、約152であることが分かった。重量平均粒度をNICOMPレーザー光散乱測定器で測定すると、約160nmであることが分かった。

30

40

【0049】

実施例1~3の上記PVD F系ラテックスから、次に水性セパレータコーティング組成物を配合し、セパレータに塗布して、乾燥させた。

【0050】

50

乾式電極処理

本発明の利点を示すために、以下の試験／例を実施した。

【0051】

実施例4 バインダーラテックス粒子の導電性炭素中への分散

超音波噴霧器（S o n i c s によるV C 5 0）によって、A r k e m a I n c . 製の5 . 0 g のK y n a r（登録商標）L B Gラテックス（20%固形分）を1 . 0 g の導電性炭素（T i m c a l 製のS u p e r P）中に吹き付ける。吹き付け中、粉末／ラテックスミストを180～240rpmで磁気攪拌子によって混合する。この湿潤混合物を真空オーブン中60℃で2時間乾燥させる。次に、得られた乾燥混合物を、粉碎媒体として5mmのジルコニアビーズを用いた遠心遊星ミキサー（T h i n k y）中2000rpmで1分間混合して、大きなかけらを破壊する。乾燥粉末混合物の形態をSEMによって観察した。実施例4の試料の典型的なSEMを図1に示す。約130nmの球はバインダー粒子であり、一方、約40nmの粒子は炭素である。バインダーが分散して一次粒子となり、炭素粒子と均一および密接に混合されることが明らかである。

10

【0052】

実施例5：バインダーラテックス粒子の導電性炭素中への分散

超音波噴霧器（S o n i c s によるV C 5 0）によって、変性P V D Fの5 . 0 g のラテックス（20%固形分）を1 . 0 g の導電性炭素（T i m c a l 製のS u p e r P）中に吹き付ける。吹き付け中、粉末／ラテックスミストを180～240rpmで磁気攪拌子によって混合する。この湿潤混合物を真空オーブン中60℃で2時間乾燥させる。次に、得られた乾燥混合物を、粉碎媒体として5mmのジルコニアビーズを用いた遠心遊星ミキサー（T h i n k y）中2000rpmで1分間混合して、大きなかけらを破壊する。実施例5の試料の典型的なSEMを図2に示す。約200nmの球はバインダー粒子であり、一方、約40nmの粒子は炭素である。バインダーが分散して一次粒子となり、炭素粒子と均一および密接に混合されることが明らかである。

20

【0053】

比較例1．導電性炭素およびバインダー粉末の乾式混合

0 . 3 g の導電性炭素（T i m c a l 製のS u p e r P）および0 . 3 g のP V D F バインダー（K Y N A R L B G）を、粉碎媒体として5mmのジルコニアビーズを用いた遠心遊星ミキサー（T h i n k y）中2000rpmで2分間混合する。ほとんどのカソード電極組成物で典型的であるので、1：1の比率の炭素対バインダーが選択される。この乾燥粉末混合物の形態をSEMによって観察した。比較例1の試料の典型的なSEMを図3aおよび3bに示す。図3aは、炭素粒子（約40nmの一次粒子）で覆われたバインダー粉末（3～10μmの大きさ）を示している。図3bは、覆われた複合材料の1つの表面上を高倍率で示しており、炭素（40nmの一次粒子を有する構造）で十分に覆われており、バインダー粒子（約130nm）はほとんど見えない。

30

【0054】

図3bを図1および2に示されるような本発明の実施例と比較すると、本発明のラテックス分散方法によって製造された混合物は、炭素およびバインダー一次粒子の均一な分散／混合を示しているが、乾式粉末混合では、バインダー凝集体の表面を覆うだけで、バインダーが一次粒子まで壊れていないことが分かる。

40

【0055】

実施例6．乾式混合したカソード混合物、本発明のラテックス吹き付け方法

L C O（U m i c o r e D 1 0）、炭素（S u p e r P）、およびバインダー（K y n a r L B G）を90：5：5の比率で使用する。実施例4（ラテックス吹き付け方法）で得た0 . 6 g の炭素／バインダー混合物と5 . 4 g のL C OとをT h i n k yにより2000rpmで2分間乾式混合した。実施例6の試料の典型的なSEMを図4に示す。平坦なフレーク状の特徴がバインダーであり（活物質との混合中の剪断／熱のために変形した）、一方、約40nmの粒子が炭素である。ラテックス吹き付け方法を用いると、炭素／バインダー複合構造中に炭素が均一に分散するため、表面の大部分がバインダーのフ

50

レークとなる。

【0056】

比較例2．乾式混合したカソード混合物、方法1

LCO (Umicore D10)、炭素 (Super P)、およびバインダー (Kynar LBG) を90 : 5 : 5の比率で使用する。最初に0.3gの炭素および5.4gのLCOをThinkyにより2000rpmで2分間乾式混合し、次に0.3gのバインダー粉末を加え、2000rpmで2分間混合する。比較比較例2の典型的なSEMを図5に示す。平坦なフレーク状の特徴がバインダーであり、一方、約40nmの粒子が炭素である。この例では、表面の大部分が、炭素 / バインダー複合材料中の炭素である。

【0057】

比較例3．乾式混合したカソード混合物、方法2

LCO (Umicore D10)、炭素 (Super P)、およびバインダー (Kynar LBG) を90 : 5 : 5の比率で使用する。実施例4 (乾式粉末混合方法) で得た0.6g炭素 / バインダー混合物と5.4gのLCOとをThinkyにより2000rpmで2分間乾式混合した。比較比較例3の典型的なSEMを図6に示す。平坦なフレーク状の特徴がバインダーであり、一方、約40nmの粒子が炭素である。表面の大部分が、炭素 / バインダー複合材料中の炭素である。

【0058】

実施例6と、比較例2および3とは、図5および6 (比較例) で示されるような乾式粉末混合と、図4中の本発明のラテックス吹き付け方法による電極混合とを比較している。比較例2および3の露出面の大部分は炭素粒子であり、一方、本発明のラテックス吹き付け方法の場合は、表面の大部分はバインダーで覆われる。これは、バインダーが分散して個別の一次粒子となり、混合物中に均一に混入する性質のためである。これによってバインダーの利用が増加し、炭素の十分に接続された網目が保証され、それによって電池電極の付着 / 凝集、および電気的性能が向上する。

【0059】

実施例7 乾式プロセスを用いた電極の製造

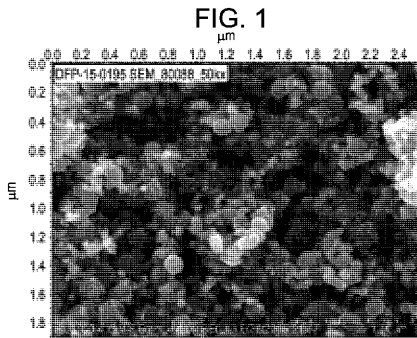
実施例6の乾式混合された電極混合物を使用し、液圧フラットプレス、またはロールプレスなどの確立された粉末プレス技術によって室温または高温で電極膜を作製することができる。乾燥粉末混合物から電極を製造するためのロールプレスの使用の一例は、キャパシタ用途で米国特許第7,295,423号明細書に開示されている。同じ方法を乾燥粉末混合物から電池電極を製造するために使用する場合、実用的な電池電極が形成されると予想される。

10

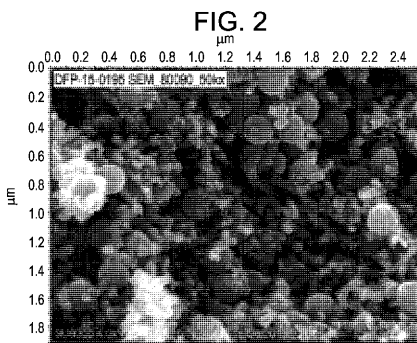
20

30

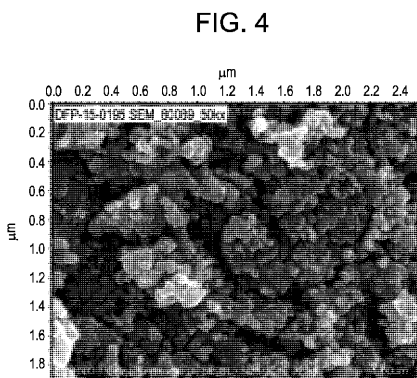
【 図 1 】



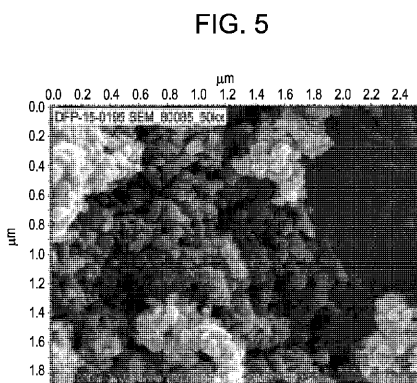
【 図 2 】



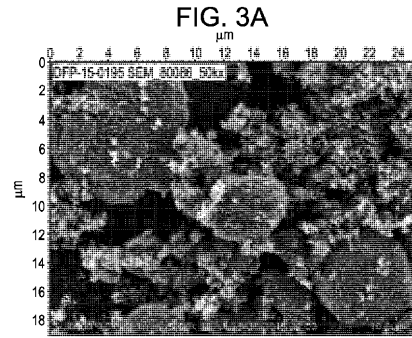
【 図 4 】



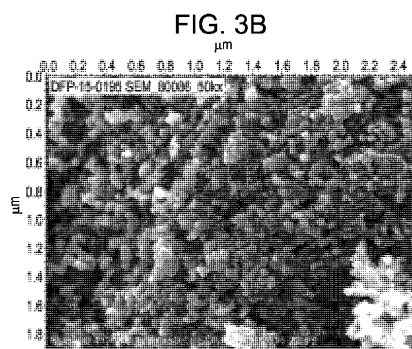
【 図 5 】



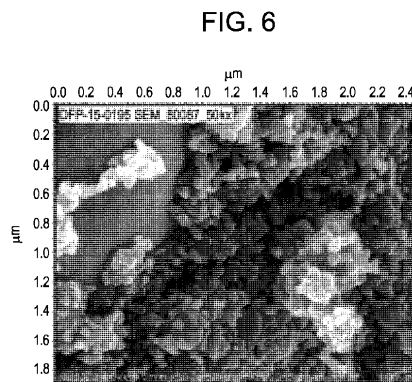
【 図 3 A 】



【 図 3 B 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/033881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/04 (2015.01) CPC - H01M 4/04 (2015.07) 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) IPC(8) - H01M 4/04, 4/13, 4/131, 4/139, 4/62 (2015.01) CPC - H01M 4/04, 4/13, 4/131, 4/139, 4/62, 4/623 (2015.07) (keyword delimited) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 252/519.33, 519.34; 429/217, 218.1, 218.2 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar Search terms used: fluoropolymer powdery electrode dispersion water		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/0015246 A1 (AMIN-SANAYEI et al) 19 January 2012 (19.01.2012) entire document	1-11
Y		12-14
Y	US 6,171,726 B1 (REICHMAN et al) 09 January 2001 (09.01.2001) entire document	12-14
☐ 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 "I" 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 10 August 2015		Date of mailing of the international search report 01 SEP 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ジェイソン・ポマンテ

アメリカ合衆国 1 9 3 4 2 ペンシルベニア州グレン・ミルズ、エヌ・グレン・ドライブ 1 2 0 7

(72)発明者 ウエンシェン・ホー

アメリカ合衆国 1 9 0 8 7 ペンシルベニア州ウェイン、アイビーウッド・レーン 1 0 5

Fターム(参考) 5E078 AA14 AB02 BA04 BA12 BA27 BA42 BA44 BA47 BA59 BA60
BA62 BA71 BA73 BB21 BB33 LA08
5H050 AA19 BA00 BA15 CA01 CA08 CA09 CA11 CB03 CB07 CB08
CB09 DA11 EA23 EA24 EA26 EA28 GA10 GA22 HA01 HA02
HA05 HA10