

(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2022-552924
(P2022-552924A)

(43)公表日 令和4年12月21日(2022.12.21)

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 214/22 (2006.01)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)
H 0 1 M 4/139 (2010.01)

F I
C 0 8 F 214/22
H 0 1 M 4/62
H 0 1 M 4/139

Z

テーマコード(参考)
4 J 1 0 0
5 H 0 5 0

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21)出願番号	特願2021-576888(P2021-576888)
(86)(22)出願日	令和3年6月22日(2021.6.22)
(85)翻訳文提出日	令和3年12月23日(2021.12.23)
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/101494
(87)国際公開番号	W02022/041977
(87)国際公開日	令和4年3月3日(2022.3.3)
(31)優先権主張番号	202010869841.1
(32)優先日	令和2年8月26日(2020.8.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)
(31)優先権主張番号	202010869825.2
(32)優先日	令和2年8月26日(2020.8.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)

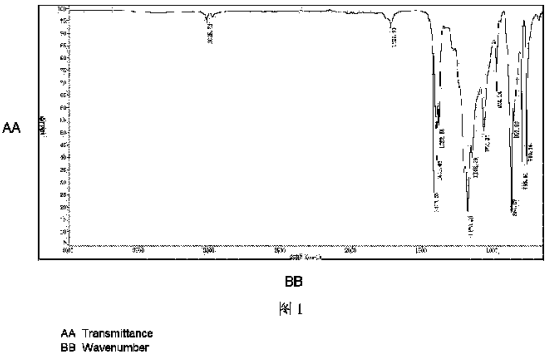
最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂及びその製造方法

(57)【要約】

本発明は、リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂及びその製造方法を開示し、脱イオン水300～600重量部、pH緩衝調整剤0.04～0.25重量部、フッ化ビニリデン(VDF)モノマー85～99.5重量部、コモノマー0.5～15重量部、メタロセン共力剤0.3～3重量部、開始剤0.2～1.0重量部、分散剤0.08～0.35重量部を、40～65℃、5.5～8.0Mpaで反応させ、反応が終了した後、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合P V D F樹脂を得、本発明のリチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂は、P V D F樹脂の正極活物質及び集電体への接着性能を改善し、NMP溶液の回転粘度を低減させると共に、P V D F樹脂スラリーの調製と分散の要求を低くする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

その組成が、

フッ化ビニリデンモノマー 85～99.5重量部

コモノマー 0.5～1.5重量部

pH緩衝調整剤 0.04～0.25重量部

メタロセン共力剤 0.3～3重量部

開始剤 0.2～1.0重量部

分散剤 0.08～0.35重量部である、ことを特徴とするリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

10

【請求項2】

前記メタロセン共力剤の組成が、

4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン 0.01～0.5重量部

イソオクチル酸コバルト 0.1～1重量部

ビニルピロリドン 10～25重量部

ビニルフェロセン 0.3～2重量部

ジメチルクロロヒドロシラン 100～150重量部である、ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

【請求項3】

前記分散剤は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースエーテルのうちの1種又は複数種の混合物である、ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

20

【請求項4】

前記pH緩衝調整剤は、ピロリン酸二水素二ナトリウム、リン酸二ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸アンモニウムのうちの1種又は複数種の混合物である、ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

【請求項5】

前記開始剤は、ジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ドデカノイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートのうちの1種又は複数種の混合物である、ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

30

【請求項6】

前記コモノマーは、塩化ビニル、メタクリル酸メチル、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのうちの1種又は複数種の混合物である、ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

40

【請求項7】

(1) 反応原料の組成が、脱イオン水300～600重量部、pH緩衝調整剤0.04～0.25重量部、フッ化ビニリデンモノマー85～99.5重量部、コモノマー0.5～1.5重量部、メタロセン共力剤0.3～3重量部、開始剤0.2～1.0重量部、分散剤0.08～0.35重量部である反応原料を用意し、使用に備えるステップ、

(2) pH緩衝調整剤と0.3～5wt%の脱イオン水をpH緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤と10～40wt%の脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、pH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

(3) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(2)で得られたpH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を8～12℃に下げ、真空引きし、反応釜内の酸素含有量が ≤ 20 ppmになるまで窒素ガスで置換するステップ、

50

(4) 反応釜内に、開始剤、モノマー、メタロセン共力剤及び10～30wt%のフッ化ビニリデンモノマーを加えるステップ、

(5) 反応釜を40～65℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのフッ化ビニリデンモノマーを追加することにより重合圧力を5.5～8.0MPaに制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4.0MPaに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合PVDF樹脂を得るステップを含む、ことを特徴とするリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂の製造方法。

【請求項8】

前記メタロセン共力剤は、

0.01～0.5重量部の4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン、0.1～1重量部のイソオクチル酸コバルト、10～25重量部のビニルピロリドン、0.3～2重量部のビニルフェロセン、100～150重量部のジメチルクロロヒドロシランを反応温度が25～40℃、反応時間が1～5hである条件でヒドロシリル化反応させることにより得られる、ことを特徴とする請求項7に記載のリチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はPVDF樹脂に関し、具体的には、リチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池応用において、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂は主に陽極(正極)接着剤に使用され、具体的な応用処方において、PVDF及びNMPをスラリー化して、正極活性材料(LFP、マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム)、導電剤(SUPER_P導電性カーボンブラック)を加え、次に集電体上にコーティングしてリチウム電池正極材料を製造する。

【0003】

現在、リチウム電池市場、特に動力電池では、主にグラフト改質されたPVDF樹脂、例えば、ソレフ5130、5140等のPVDF樹脂が使用されており、該重合体は通常、沸点が非常に高い(202℃)溶剤(N-メチルピロリドン、NMP)内に溶解される。該重合体は接着剤として非常に効果的で且つ電気化学的に不活性であるが、工業応用面において実質的な問題があり、例えば、生産コストが高く、電極の製造中に溶剤を蒸発させるために大量のエネルギーが必要である。また、電気化学の観点から見ると、液体電解質を有する電池に使用するとLiFが形成され、PVDFの化学分解が加速される。電極破壊速度を加速するもう1つの要因はPVDF柔軟性の不足であり、サイクルにより引き起こされた収縮及び膨張の影響により、電極に亀裂が形成される。通常、化学グラフト及び放射線グラフト等、PVDFの接着性能を改善するための主な方法は、NMP溶液の回転粘度が高く、PVDF樹脂スラリーの調製と分散の要求が高い等の技術課題を有する。

【0004】

例えば、公開番号CN104530276Aの中国特許出願には、リチウム電池接着剤専用のPVDF樹脂の製造方法が開示されている。すなわち、反応釜に水及び乳化剤を加え、昇温し、フッ化ビニリデンモノマーを加え、反応釜の圧力を2.0～4.2MPaに上げ、開始剤及び分子量調整剤を加え、温度及び圧力を維持し、重合反応を開始し、15～40min反応させた後、開始剤を追加し、モノマー反応量が所定の重量に達する際に、反応を停止させ、未反応のフッ化ビニリデンモノマーを分離して回収し、残りの製品を濾過し、オーブン乾燥して、ポリフッ化ビニリデン樹脂を得る。該方法はリチウム電池専用のPVDFホモポリマーの製造方法を記載しており、該方法で製造された樹脂をリチウム電池接着剤に使用すると、PVDF樹脂の使用量が大きく、接着能力が悪い等の問題があ

10

20

30

40

50

る。

【0005】

また、例えば、公開番号CN106450327Aの中国特許出願には、照射によりリチウム電池ポリフッ化ビニリデンの接着性能を改善する方法が開示されている。該発明は、化学グラフト改質の方法で、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）接着剤を含むリチウム電池を製造し、電池全体を電子加速装置の下又はダイナミトロン型加速装置のビームダウン装置の上に置いてリチウムイオン電池全体を照射し、照射線量を20～200kGy、照射線量率を50～15000Gy/sに設定し、PVDFを部分的に架橋することにより、その接着性能を改変し、電池の厚み膨張率を低減させ、電池の容量保持率を向上させ、さらに電池の安定性を改善し、電池の使用寿命を延ばす。その欠陥はNMP溶液の回転粘度が高いことである。

10

【0006】

また、例えば、公開番号CN110797537Aの中国特許出願には、リチウム硫黄電池接着剤、その製造方法及び応用が開示されており、リチウム電池接着剤の技術分野に属する。該接着剤は、メチル化アミノ樹脂及び溶剤で構成され、前記メチル化アミノ樹脂の濃度が5～20wt%である。それは、メチル化アミノ樹脂を溶剤に分散して、30～80℃に加熱し、メチル化アミノ樹脂が完全に溶解した後、室温に冷却して得た。該発明の接着剤は優れた機械的特性を有し、電極の体積膨張の緩衝に対して有利である。接着剤には大量の窒素に富む官能基が含まれ、化学的結合によって多硫化物を捕集し、多硫化リチウムのシャトル効果を良好に阻害できるだけでなく、リチウムイオンの移動を促進することができる。その欠点は、樹脂スラリーの調製と分散の要求が高い等の技術課題があることである。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来技術の欠点を解消するために、本発明の目的は、リチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂及びその製造方法を提供し、重合処方及び重合方法を最適化し、重合反応温度、重合処方、投入方式等の重合反応に影響を与える要因を最適化することにより、PVDF樹脂の正極活物質及び集電体への接着性能を改善すると共に、NMP溶液の回転粘度及びPVDF樹脂スラリーの調製と分散の要求を低くすることである。

30

【0008】

上記目的を実現するために、本発明が採用する技術案は
その組成は、

フッ化ビニリデンモノマー 85～99.5重量部

コモノマー 0.5～15重量部

pH緩衝調整剤 0.04～0.25重量部

メタロセン共力剤 0.3～3重量部

開始剤 0.2～1.0重量部

分散剤 0.08～0.35重量部である、リチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂。

40

【0009】

前記メタロセン共力剤の組成は、

4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン 0.01～0.5重量部

イソオクチル酸コバルト 0.1～1重量部

ビニルピロリドン 10～25重量部

ビニルフェロセン 0.3～2重量部

ジメチルクロロヒドロシラン 100～150重量部である。

【0010】

本発明の好ましい実施形態として、前記分散剤は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースエーテルのうちの

50

1種又は複数種の混合物である。

【0011】

本発明の好ましい実施形態として、前記pH緩衝調整剤は、ピロリン酸二水素二ナトリウム、リン酸二ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸アンモニウムのうちの1種又は複数種の混合物である。

【0012】

本発明の好ましい実施形態として、前記開始剤は、ジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ドデカノイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートのうちの1種又は複数種の混合物である。

10

【0013】

本発明の好ましい実施形態として、前記モノマーは、塩化ビニル、メタクリル酸メチル、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのうちの1種又は複数種の混合物である。

【0014】

上記目的を実現するために、本発明が採用する第2種の技術案は、

(1) 反応原料の組成が、脱イオン水300～600重量部、pH緩衝調整剤0.04～0.25重量部、フッ化ビニリデンモノマー85～99.5重量部、モノマー0.5～1.5重量部、メタロセン共力剤0.3～3重量部、開始剤0.2～1.0重量部、分散剤0.08～0.35重量部である反応原料を用意し、使用に備えるステップ、

20

(2) pH緩衝調整剤と0.3～5wt%の脱イオン水をpH緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤と10～40wt%の脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、pH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

(3) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(2)で得られたpH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を8～12℃に下げ、真空引きし、反応釜内の酸素含有量が ≤ 20 ppmになるまで窒素ガスで置換するステップ、

(4) 反応釜内に、開始剤、モノマー、メタロセン共力剤及び10～30wt%のフッ化ビニリデンモノマーを加えるステップ、

(5) 反応釜を40～65℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのフッ化ビニリデンモノマーを追加することにより重合圧力を5.5～8.0MPaに制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4.0MPaに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合PVD F樹脂を得るステップを含む、リチウム電池接着剤用の共重合PVD F樹脂の製造方法。

30

【0015】

本発明の好ましい実施形態として、前記メタロセン共力剤は、

0.01～0.5重量部の4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン、0.1～1重量部のイソオクチル酸コバルト、10～25重量部のビニルピロリドン、0.3～2重量部のビニルフェロセン、100～150重量部のジメチルクロロヒドロシランを反応温度が25～40℃、反応時間が1～5hである条件でヒドロシリル化反応させることにより得られる。

40

【0016】

本発明は、重合処方を最適化すると同時に、重合反応の温度、圧力、重合処方、投入方式等の重合反応に影響を与える要因を最適化することにより、重合方法を最適化し、PVD F樹脂の正極活物質及び集電体への接着性能を改善すると共に、NMP溶液の回転粘度を低減させ、且つPVD F樹脂スラリーの調製と分散の要求を低くする。

【0017】

ターピリジン誘導体の量がコバルト塩よりも少ない場合、一定の助触媒作用を奏することができ、コバルト塩の触媒特性を向上させ、且つビニルピロリドンの存在は付加生成物の生成に有利であり、付加生成物の選択性を高め、それがフェロセンとホストゲスト相互

50

作用を形成することができ、また、その上の機能的活性基のピロリルがポリマー分子鎖と化学結合で結合し、架橋剤として機能し、三次元網状構造を形成し、P V D Fの柔軟性を高めて、電極の破壊速度を加速する要因を克服し、サイクルにより引き起こされた収縮及び膨張の影響により電極に亀裂が形成される現象を回避し、P V D F樹脂の総合的な機械的力学的特性を向上させる。

【0018】

本発明のリチウム電池用の共重合P V D F樹脂は、特に、リチウム電池、特に動力電池の正極材料の接着剤に適用できる。

【0019】

本発明に記載の融点は、樹脂が固体から粘度の異なる液体に変換する時にピークが最大値に達する場合の対応する温度を指す。その測定方法は、示差走査熱量法(D S C)等の本分野の通常の方法で測定することができ、見掛け密度はカップ法で測定され、回転粘度が回転粘度計で測定される。

【0020】

従来技術に比べて、本発明は以下の有益な効果を有する。

1、本発明は、P V D F樹脂スラリーの調製と分散の要求を低くし、本発明のP V D F樹脂の融点が168℃より大きい。

2、本発明は、NMP溶液の回転粘度を低減させ、本発明のP V D F樹脂の固有粘度が $\geq 2.35 \text{ dl/g}$ 、見掛け密度が $0.30 \sim 0.6 \text{ g/mL}$ 、10% NMP溶液の回転粘度が $5000 \sim 7000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

3、本発明は、P V D F樹脂の正極活物質及び集電体への接着性能を改善し、本発明で製造されたP V D F樹脂を使用して、リチウム電池、特に動力電池の正極材料の接着剤に調製すると、その剥離強度は 27 N/m より大きい。

4、本発明は、電池の正極接着剤としてのP V D Fの機械的特性を向上させ、本発明のP V D F樹脂中のビニルピロリドンがフェロセンとホストゲスト相互作用を形成することができ、その上の機能的活性基のピロリルがポリマー分子鎖と化学結合で結合し、架橋剤として機能し、三次元網状構造を形成し、P V D Fの柔軟性を高めて、電極の破壊速度を加速する要因を克服し、充放電サイクルにより引き起こされた収縮及び膨張の影響により電極に亀裂が形成された現象を回避する。

5、本発明の樹脂は、リチウム電池の実際の応用において、リチウム電池の内部抵抗を低減させ、リチウム電池の内部抵抗を $41 \text{ m}\Omega$ 以下にし、リチウム電池の容量保持率を向上させ、リチウム電池の容量保持率を85.1%以上にする。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例1のP V D Fサンプルの赤外吸収スペクトルである。 1401 cm

【図1】-1

【図1】はP V D F中のC F 2に接続されたC H 2の変形振動吸収ピークであり、1180 cm

【図1】-1

【図1】はC F 2の伸縮振動吸収ピーク、974 cm

【図1】-1

【図1】、854 cm

【図1】-1

【図1】、796 cm

【図1】-1

【図1】、761 cm

【図1】-1

【図1】での鋭い吸収は結晶相の振動吸収ピークであり、870 cm

【図1】-1

【図1】はアモルファス相の特徴的な吸収ピークである。

10

20

30

40

50

【図2】実施例1の樹脂サンプルの一回目の昇温の吸熱スペクトルである。

【図3】実施例1の樹脂サンプルの一回目の昇温後の降温発熱曲線である。

【図4】実施例1の樹脂サンプルの二回目の昇温の吸熱スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の目的、技術案及び利点をより明瞭にするために、以下、実施例を参照しながら、本発明をさらに詳細に説明し、以下の説明が本発明を解釈するためのものに過ぎず、本発明を限定するものではないことを理解すべきである。

【0023】

実施例1

10

リチウム電池接着剤用の共重合PVD F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、0. 0 1 k g の4' -フェニル- 2, 2' : 6' , 2' ' -ターピリジン、0. 1 k g のイソオクチル酸コバルト、1 0 k g のビニルピロリドン、0. 3 k g のビニルフェロセン、1 0 0 k g のジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、反応温度が2 5℃、反応時間が3 h である条件でヒドロシリル化させ、6 6. 2 k g のメタロセン共力剤を得、0. 3 k g を取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、

脱イオン水 3 0 0 k g

p H緩衝調整剤：ピロリン酸二水素二ナトリウム 0. 0 4 k g

20

フッ化ビニリデン (V D F) モノマー 8 5 k g

コモノマー：

塩化ビニル 0. 3 k g

2 -エチルヘキシルアクリレート 0. 2 k g

開始剤：ジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0. 2 k g

分散剤：メチルセルロース 0. 0 8 k g

メタロセン共力剤 0. 3 k g である反応原料を用意するステップ、

(3) p H緩衝調整剤であるピロリン酸二水素二ナトリウム0. 0 4 k g と1 5 k g の脱イオン水を p H緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤であるメチルセルロース0. 0 8 k g と3 0 k g の脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、p H緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

30

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ (3) で得られた p H緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を1 0℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が $\leq 2 0$ p p m であるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、開始剤であるジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート0. 2 k g 、コモノマー (塩化ビニル0. 3 k g 、2 -エチルヘキシルアクリレート0. 2 k g) 、メタロセン共力剤0. 3 k g 及び8. 5 k g のV D Fモノマーを加えるステップ、

(6) 反応釜を5 0℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのV D Fモノマーを追加することにより重合圧力を6. 0 M p a に制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4. 0 M P a に降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合PVD F樹脂を得るステップを含む。

40

【0024】

実施例2

リチウム電池接着剤用の共重合PVD F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、0. 0 5 k g の4' -フェニル- 2, 2' : 6' , 2' ' -ターピリジン、0. 2 k g のイソオクチル酸コバルト、1 9 k g のビニルピロリドン、0. 7 k g のビニルフェロセン、1 2 2 k g のジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、反応温度が2 8℃、反応時間が2 h である条件でヒドロシリル化反応させ、7 1. 8 k g のメタロセン共力剤を得、0. 9 k g を取って使用に備える、メタロセン共力剤を調

50

製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、

脱イオン水 500 k g

p H緩衝調整剤：リン酸二ナトリウム 0.11 k g

フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 88 k g

コモノマー：

メタクリル酸メチル 3 k g

メタクリル酸ブチル 2 k g

メタクリル酸2-エチルヘキシル 2 k g

開始剤：t-ブチルパーオキシネオデカノエート 0.6 k g

分散剤：ヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.13 k g

メタロセン共力剤 0.9 k g である反応原料を用意するステップ、

(3) p H緩衝調整剤であるリン酸二ナトリウム0.11 k gと15 k gの脱イオン水を p H緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤であるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.13 k gと100 k gの脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、p H緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(3)で得られたp H緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を8℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が ≤ 20 p p mであるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート0.6 k g、コモノマー(メタクリル酸メチル3 k g、メタクリル酸ブチル2 k g、メタクリル酸2-エチルヘキシル2 k g)、メタロセン共力剤0.9 k g、VDFモノマー26.4 k gを加えるステップ、

(6) 反応釜を40℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのVDFモノマーを追加することにより重合圧力を5.5 M p aに制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4.0 M P aに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合P V D F樹脂を得るステップを含む。

【0025】

実施例3

リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、0.5 k gの4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン、1 k gのイソオクチル酸コバルト、25 k gのビニルピロリドン、2 k gのビニルフェロセン、150 k gのジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、温度が40℃、反応時間が5 hである条件でヒドロシリル化反応させ、95 k gのメタロセン共力剤を得、3 k gを取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、

脱イオン水 600 k g

p H緩衝調整剤：ピロリン酸ナトリウム 0.25 k g

フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 99.5 k g

コモノマー：

アクリル酸 5 k g

メタクリル酸 10 k g

開始剤：

ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 0.5 k g

ドデカノイルペルオキシド 0.5 k g

分散剤：カルボキシメチルセルロース 0.35 k g

メタロセン共力剤 3 k g である反応原料を用意するステップ、

(3) p H緩衝調整剤であるピロリン酸ナトリウム0.25 k gと6 k gの脱イオン水を p H緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤であるカルボキシメチルセルロ

10

20

30

40

50

ース0.35kgと180kgの脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、pH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(3)で得られたpH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を12℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が ≤ 20 ppmであるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、開始剤であるジイソプロピルパーオキシジカーボネート0.5kg、ドデカノイルペルオキシド0.5kg、モノマーであるアクリル酸5kg、メタクリル酸10kg、メタロセン共力剤3kg、19.9kgのVDFモノマーを加えるステップ、

(6) 反応釜を60℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのVDFモノマーを追加することにより重合圧力を7.0MPaに制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4.0MPaに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合PVDF樹脂を得るステップを含む。

10

【0026】

実施例4

リチウム電池接着剤用の共重合PVDF樹脂の製造方法は、

(1) 1kg当たり換算で、0.1kgの4'-フェニル-2,2':6',2''-ターピリジン、0.5kgのイソオクチル酸コバルト、20kgのビニルピロリドン、1kgのビニルフェロセン、110kgのジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、反応温度が35℃、反応時間が1hである条件でヒドロシリル化反応させ、73.7kgのメタロセン共力剤を得、2kgを取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

20

(2) 1kg当たり換算で、反応原料の組成が、

脱イオン水 300kg

pH緩衝調整剤：

炭酸水素ナトリウム 0.05kg

酢酸アンモニウム 0.2kg

フッ化ビニリデン(VDF)モノマー 85kg

モノマー：アクリロニトリル 8kg

30

開始剤：

ジベンゾイルペルオキシド 0.1kg

ターピチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.1kg

分散剤：メチルセルロースエーテル 0.35kg

メタロセン共力剤 2kgである反応原料を用意するステップ、

(3) pH緩衝調整剤(炭酸水素ナトリウム0.05kg、酢酸アンモニウム0.2kg)と1.5kgの脱イオン水をpH緩衝調整剤水溶液として調製し、使用に備え、分散剤であるメチルセルロースエーテル0.35kgと120kgの脱イオン水を分散剤水溶液として調製し、使用に備える、pH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を調製するステップ、

40

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(3)で得られたpH緩衝調整剤水溶液及び分散剤水溶液を加え、釜内の温度を9℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が ≤ 20 ppmであるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、開始剤であるジベンゾイルペルオキシド0.1kg、ターピチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.1kg、モノマーであるアクリロニトリル8kg、メタロセン共力剤2kg及びVDFモノマー25.5kgを加えるステップ、

(6) 反応釜を65℃に昇温し、重合反応を開始し、反応中で、残りのVDFモノマーを追加することにより重合圧力を8.0MPaに制御し、追加終了後、釜の温度を維持して反応を継続し、釜の圧力が4.0MPaに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、共重合PVDF樹脂を得るステップを含む。

50

。【0027】

比較例1

リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、脱イオン水3 0 0 k g、フッ化ビニリデン (V D F) モノマー1 0 0 k g、開始剤：t-ブチルパーオキシネオデカノエート0.

1 k g、分散剤：メチルセルロース0. 2 k gである反応原料を用意するステップ、

(2) 分散剤であるメチルセルロース0. 2 k gと3 0 k gの脱イオン水を分散剤水溶液として調製する、分散剤水溶液を調製するステップ、

(3) 反応釜内に、残りの脱イオン水、ステップ(2)で得られた分散剤水溶液を加え、釜内の温度を1 0℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が≤ 2 0 p p mであるように制御するステップ、

(4) 反応釜内に、フッ化ビニリデン (V D F) モノマー1 0 0 k g、開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート0. 1 k gを加えるステップ、

(5) 反応釜内の材料を5 0℃に昇温し、重合反応を開始し、圧力が大幅に降下するまで重合圧力を6 M P aに制御し、釜の圧力が4. 0 M P aに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、単独重合P V D F樹脂を得るステップを含む。

【0028】

比較例2

リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、4'-フェニル-2, 2':6', 2''-ターピリジン0. 0 5 k g、イソオクチル酸コバルト0. 2 k g、ビニルピロリドン1 9 k g、ジメチルクロロヒドロシラン1 2 2 k gを反応釜内に加え、反応温度が2 5℃、反応時間が3 hである条件でヒドロシリル化させ、7 0. 1 k gのメタロセン共力剤を得、0. 3 k gを取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、脱イオン水3 0 0 k g、フッ化ビニリデン (V D F) モノマー1 0 0 k g、開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート0. 1 k g、分散剤であるメチルセルロース0. 2 k g、メタロセン共力剤0. 3 k gである、反応原料を用意するステップ、

(3) 分散剤であるメチルセルロース0. 2 k gと3 0 k gの脱イオン水を分散剤水溶液として調製する、分散剤水溶液を調製するステップ、

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水とステップ(3)で得られた分散剤水溶液を加え、釜内の温度を1 0℃に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が≤ 2 0 p p mであるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、フッ化ビニリデン (V D F) モノマー1 0 0 k g、開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート0. 1 k g、メタロセン共力剤0. 3 k gを加えるステップ、

(6) 反応釜内の材料を5 0℃に昇温し、重合反応を開始し、圧力が大幅に降下するまで重合圧力を6 M P aに制御し、釜の圧力が4. 0 M P aに降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、単独重合P V D F樹脂を得るステップを含む。

【0029】

比較例3

リチウム電池接着剤用の共重合P V D F樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、0. 2 k gのイソオクチル酸コバルト、1 9 k gのビニルピロリドン、0. 7 k gのビニルフェロセン、1 2 2 k gのジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、反応温度が2 5℃、反応時間が3 hである条件でヒドロシリル化反応させ、7 5. 2 k gのメタロセン共力剤を得、0. 3 k gを取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、脱イオン水 3 0 0 k g、フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 1 0 0 k g、開始剤である *t*-ブチルパーオキシネオデカノエート 0. 1 k g、分散剤であるメチルセルロース 0. 2 k g、メタロセン共力剤 0. 3 k g である反応原料を用意するステップ、

(3) 分散剤であるメチルセルロース 0. 2 k g と 3 0 k g の脱イオン水を分散剤水溶液として調製する、分散剤水溶液を調製するステップ、

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水とステップ (3) で得られた分散剤水溶液を加え、釜内の温度を 1 0℃ に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が ≤ 2 0 p p m であるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 1 0 0 k g、開始剤である *t*-ブチルパーオキシネオデカノエート 0. 1 k g、メタロセン共力剤 0. 3 k g を加えるステップ、

(6) 反応釜内の材料を 5 0℃ に昇温し、重合反応を開始し、圧力が大幅に降下するまで重合圧力を 6 M P a に制御し、釜の圧力が 4. 0 M P a に降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、単独重合 P V D F 樹脂を得るステップを含む。

【0030】

比較例 4

リチウム電池接着剤用の共重合 P V D F 樹脂の製造方法は、

(1) 1 k g 当たり換算で、0. 0 5 k g の 4' -フェニル-2, 2' : 6' , 2' ' -ターピリジン、0. 2 k g のイソオクチル酸コバルト、0. 7 k g のビニルフェロセン、1 2 2 k g のジメチルクロロヒドロシランを反応釜内に加え、温度が 2 5℃、反応時間が 3 h である条件でヒドロシリル化反応させ、6 2. 7 k g のメタロセン共力剤を得、0. 3 k g を取って使用に備える、メタロセン共力剤を調製するステップ、

(2) 1 k g 当たり換算で、反応原料の組成が、脱イオン水 3 0 0 k g、フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 1 0 0 k g、開始剤である *t*-ブチルパーオキシネオデカノエート 0. 1 k g、分散剤であるメチルセルロース 0. 2 k g、メタロセン共力剤 0. 3 k g である反応原料を用意するステップ、

(3) 分散剤であるメチルセルロース 0. 2 k g と 3 0 k g の脱イオン水を分散剤水溶液として調製する、分散剤水溶液を調製するステップ、

(4) 反応釜内に、残りの脱イオン水とステップ (3) で得られた分散剤水溶液を加え、釜内の温度を 1 0℃ に下げ、真空引きし、窒素ガスで置換して反応釜内の酸素含有量が ≤ 2 0 p p m であるように制御するステップ、

(5) 反応釜内に、フッ化ビニリデン (VDF) モノマー 1 0 0 k g、開始剤である *t*-ブチルパーオキシネオデカノエート 0. 1 k g、メタロセン共力剤 0. 3 k g を加えるステップ、

(6) 反応釜内の材料を 5 0℃ に昇温し、重合反応を開始し、圧力が大幅に降下するまで重合圧力を 6 M P a に制御し、釜の圧力が 4. 0 M P a に降下する時に降温して反応を停止させ、未反応のモノマーを回収し、洗浄、濾過、乾燥して、単独重合 P V D F 樹脂を得るステップを含む。

【0031】

特性テスト：

それぞれ実施例 1 ～ 4 で得られた P V D F 樹脂サンプル、比較例 1 ～ 4 で得られた P V D F 樹脂サンプル及び市販の P V D F 製品 J H - D 2 5 0 0 ホモポリマー樹脂の特性をテストし、具体的な特性を表 1 に示す。

1. 樹脂融点の測定

示差走査熱量計 (D S C 8 0 0 0、米国製)、4 0℃ / m i n の昇温速度で室温から 2 2 0℃ に上げ、3 m i n 恒温にし、次に 1 0℃ / m i n の速度で温度を 4 0℃ に下げ、さらに、1 0℃ / m i n で 2 2 0℃ に昇温し、二回目で昇温して得られた溶融ピークのピーク値をサンプルの融点とする。

10

20

30

40

50

2. 見掛け密度の測定

カップ法で測定して、樹脂の疎密と緻密の程度を特徴づける。

3. 固有粘度の測定

毛細管流出法：定量P V D FをDMA c 溶剤に溶解して希薄溶液を調製し、次に毛細管粘度計で測定し、溶液が重力作用により流出する時、ポアズイユ公式で粘度を計算することができる。

4. 回転粘度の測定

樹脂をNMPに分散し、質量濃度8%の溶液を調製し、連続誘導粘度計で測定し、条件：25℃恒温、2号回転子、10rpm、測定時間が90秒間である。

5. 剥離強度の測定

実施例1～4で得られたP V D F樹脂サンプル、比較例1～4で得られたP V D F樹脂サンプル及び市販のP V D F製品J H-D 2500ホモポリマー樹脂をそれぞれDMA c 溶剤に溶解し、質量分率8%の溶液を調製し、コーティング装置で上記溶液を清浄な銅板にコーティングし、60℃の環境で24h放置し、成膜の後、セロハンテープで正極板の表面に貼り付け、200*40mmのスプラインに切断して180°剥離強度テストを行った。

6. 赤外吸収スペクトルの測定

打錠法：P V D F粉末材料と適量の臭化カリウム粉末をメノー乳鉢に入れ、注意深く研磨して両者を均一に分散させた後、打錠型に移し、型を油圧プレスに置き、錠状に型押し、次に錠剤を赤外分光計（I s 50 F T-I R）のサンプルホルダーに置き、赤外吸収スペクトルの測定を行った。

7. リチウムイオン電池の特性テスト

（1）リチウムイオン電池の製造：

ステップ1、リチウムイオン電池の正極板の製造：

正極活物質L i C o O₂、P V D F接合剤及び導電性カーボンブラックを95：3：2の質量比でN-メチルピロリドン溶剤に混合し、均一に攪拌して、正極スラリーを得、得られた正極スラリーを0.2mmの正極集電体にコーティングし、乾燥して、コールドプレスし、圧密度1.6g/cm³の極板を得、さらに切断して、タブを溶接し、正極板を得た。

ステップ2、リチウムイオン電池の負極板の製造：

炭素負極材料、P V D F接合剤及び導電剤を95：3：2の質量比でN-メチルピロリドン溶剤に混合し、均一に混合した後、負極スラリーを得、次に負極スラリーを銅箔などの負極集電体にコーティングし、乾燥した後負極膜を形成し、コールドプレス、スリット処理し、タブを溶接して、負極板を得た。

ステップ3、リチウムイオン電池の電解液の調製：

炭酸ビニル（E C）：炭酸エチルメチル（E M C）：炭酸ジメチル（D M C）=2：1：7の質量比で均一に混合し、16wt%の六フッ化リン酸リチウムを溶質として加え、電解液を調製した。

ステップ4、セパレータとして、ポリエチレン多孔質膜を使用し、多孔質膜の厚みが16μmであった。

ステップ5、リチウム電池の組み立て：

得られた正極板、負極板及びセパレータを順番に巻いて電池コアを形成し、アルミニウム膜で電池コアの頂部及び側部をシールし、注入口を残して電解液を注入し、次に化成、容量分析等の工程でリチウムイオン電池を製造した。

それぞれ実施例1～4で得られたP V D F樹脂製品、比較例1～4で得られたP V D F樹脂製品、市販のP V D F製品J H-D 2500ホモポリマー樹脂をP V D F接合剤として電極板の製造に使用し、電池に組み立てて、その電気的特性をテストし、具体的に特性が表1に示された。

電池の内部抵抗値の検出：

交流電圧降下内部抵抗測定法で上記各電池の内部抵抗値をテストし、すなわち、リチウム

10

20

30

40

50

電池に1kHz周波数、50mAの小電流を印加し、次にその電圧をサンプリングし、整流、フィルタリング等の一連の処理を行って、演算増幅回路によって該リチウム電池の内部抵抗値を計算した。

電池サイクルの使用寿命の検出：

検出条件が1C充放電であり、電気化学ワークステーションによって電池の300回サイクルした後の容量をテストし、容量保持率を計算した。

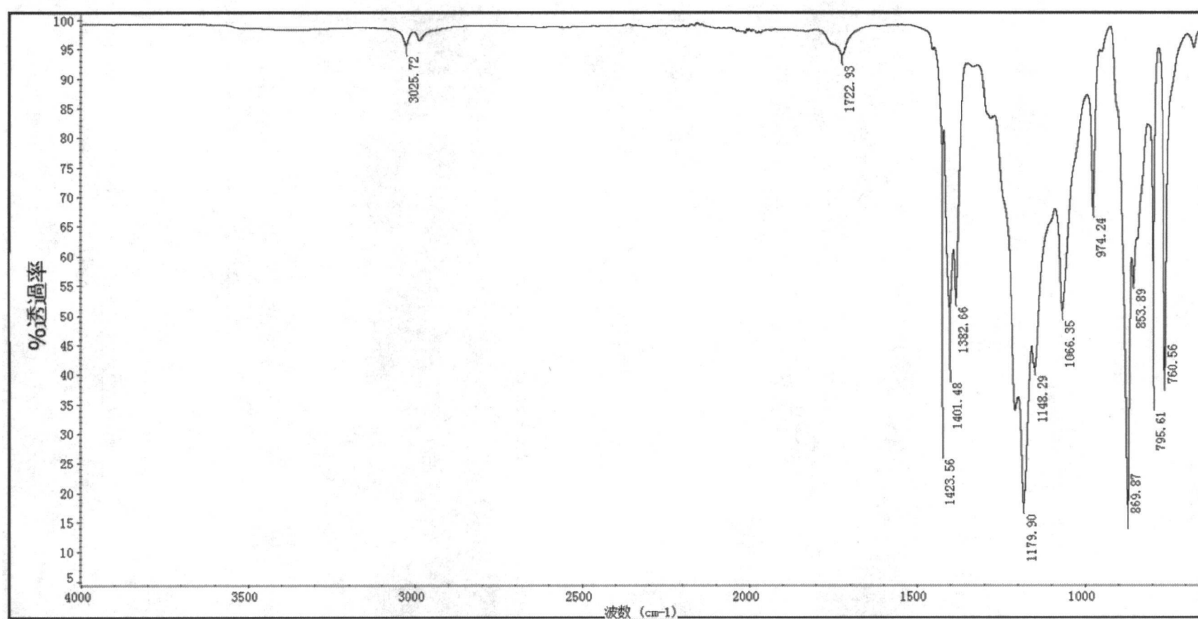
【表1】

表1 製品特性のテスト結果

	融点℃	見掛け密度 g/mL	固有粘度 dL/g	回転粘度 mPa·s	剥離 強度 N/m	電池 内部 抵抗 mΩ	容量保 持率 %
実施例1	168.88	0.346	2.353	5658	27	41	85.1
実施例2	170.34	0.428	2.356	5820	29	37	85.4
実施例3	174.02	0.413	2.425	6374	33	35	87.1
実施例4	169.61	0.547	2.398	6113	31	32	88.3
比較例1	172.36	0.356	2.336	5263	23	45	82.7
比較例2	171.25	0.407	2.267	4152	22	46	83.3
比較例3	171.73	0.384	2.339	5306	28	44	84.2
比較例4	170.55	0.435	2.267	4201	24	45	83.6
JH-D 2500	172.42	0.384	2.72	8500	6	38	31.6

本発明の樹脂サンプルをJH-D2500ホモポリマー樹脂に比べて、回転粘度の値がより小さく、固有粘度がより低い、本発明の樹脂はより多くの極性基を含むため、その接着性能がより強い。樹脂の接着性能は剥離強度によって特徴づけられ、数値が27～33N/mである。リチウム電池の実際の応用において、本発明の樹脂で製造されたリチウムイオン電池は、その内部抵抗値がJH-D2500に近く、電池充放電サイクルテストにおいて、より高い容量保持率がある。

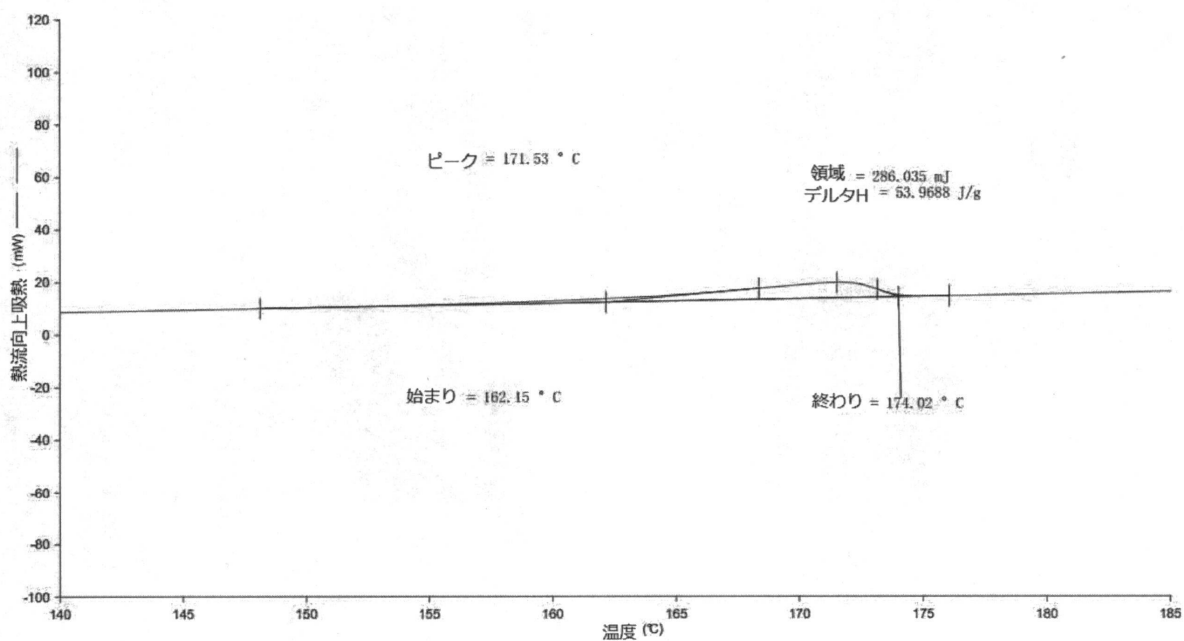
【図 1】



10

20

【図 2】

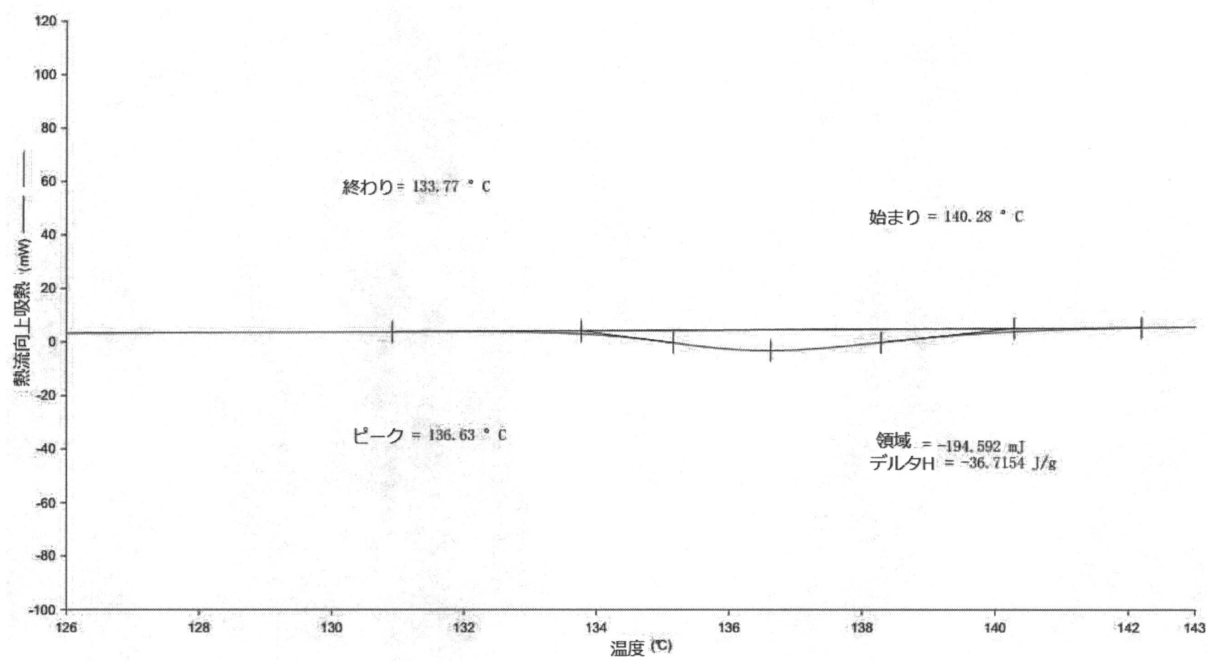


30

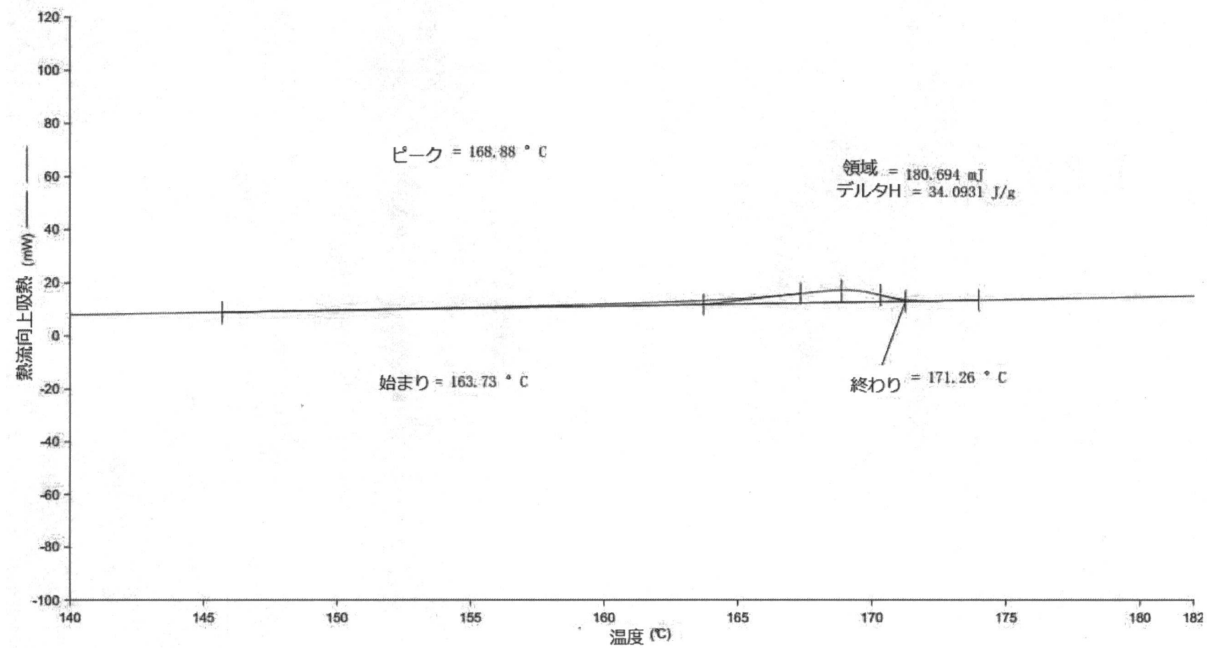
40

50

【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2021/101494
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 214/22(2006.01)i; C08F 214/06(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/14(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 220/44(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/20(2006.01)i; C08F 3/24(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i 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) C08F 214/-; C08F 220/-; C08F 2/-; C08J 3/-; H01M 4/-; H01M 10/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, VDF, PVDF, 共聚, 丙烯酸, 氯乙烯, 丙烯腈, 茂金属, 茂, 二茂铁, 增效剂, 乙烯基吡咯烷酮, 三联吡啶, 硅烷, 锂电池, 锂离子, 粘结剂, 粘接剂, 强度, 粘度, vinylidene fluoride, VDF, PVDF, copoly (co), acrylic, vinyl chloride, acrylonitrile, metallocenes, ferrocenes, synergists, vinyl pyrrolidone, terpyridine, silane, lithium battery, lithium ion, binder, adhesive, strength, viscosity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112175127 A (ZHEJIANG QUZHOU JUSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 05 January 2021 (2021-01-05) description, embodiments 1-4	1-8
PX	CN 112159493 A (ZHEJIANG QUZHOU JUSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 01 January 2021 (2021-01-01) description, embodiments 1-4	1-8
Y	CN 104497190 A (ZHEJIANG FLUORINE CHEMICAL NEW MAT CO., LTD.) 08 April 2015 (2015-04-08) description, paragraph [0010]	1, 3-7
A	CN 104497190 A (ZHEJIANG FLUORINE CHEMICAL NEW MAT CO., LTD.) 08 April 2015 (2015-04-08) description, paragraph [0010]	2, 8
Y	CN 1267309 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 20 September 2000 (2000-09-20) description page 1 lines 22-28	1, 3-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 08 September 2021		Date of mailing of the international search report 27 September 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/101494**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1267309 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 20 September 2000 (2000-09-20) description page 1 lines 22-28	2, 8
Y	US 2010133482 A1 (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 03 June 2010 (2010-06-03) description paragraphs [0014-0053]	1, 3-7
A	US 2010133482 A1 (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 03 June 2010 (2010-06-03) description paragraphs [0014-0053]	2, 8
A	US 2010270509 A1 (KUREHA CORPORATION) 28 October 2010 (2010-10-28) entire description	1-8
A	US 5093427 A (ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 03 March 1992 (1992-03-03) entire description	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/101494

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112175127	A	05 January 2021	None			
CN	112159493	A	01 January 2021	None			
CN	104497190	A	08 April 2015	CN	104497190	B	21 September 2016
CN	1267309	A	20 September 2000	CA	2299376	A1	25 February 1999
				DE	69819904	T2	29 July 2004
				AU	8780098	A	08 March 1999
				EP	1003794	A1	31 May 2000
				JP	4319346	B2	26 August 2009
				DE	69819904	D1	24 December 2003
				US	6265507	B1	24 July 2001
				KR	20010022835	A	26 March 2001
				WO	9909078	A1	25 February 1999
				EP	1003794	B1	19 November 2003
				JP	2001515107	A	18 September 2001
US	2010133482	A1	03 June 2010	EP	2147029	B1	20 February 2013
				JP	2010525124	A	22 July 2010
				TW	1437009	B	11 May 2014
				TW	200911848	A	16 March 2009
				KR	101529740	B1	18 June 2015
				EP	2147029	A1	27 January 2010
				JP	5283688	B2	04 September 2013
				CN	101679563	A	24 March 2010
				KR	20100016468	A	12 February 2010
				CN	101679563	B	18 January 2012
				WO	2008129041	A1	30 October 2008
				US	8337725	B2	25 December 2012
US	2010270509	A1	28 October 2010	AT	540057	T	15 January 2012
				JP	5372765	B2	18 December 2013
				EP	2196479	A1	16 June 2010
				WO	2009047969	A1	16 April 2009
				EP	2196479	A4	24 November 2010
				EP	2196479	B9	09 May 2012
				CN	101821298	B	16 January 2013
				CN	101821298	A	01 September 2010
				US	8298446	B2	30 October 2012
				EP	2196479	B1	04 January 2012
				JP	WO2009047969	A1	17 February 2011
US	5093427	A	03 March 1992	JP	2785077	B2	13 August 1998
				US	6187885	B1	13 February 2001
				DE	69117334	T3	21 September 2000
				EP	0456019	A1	13 November 1991
				DE	69117334	D1	04 April 1996
				DK	456019	T4	21 August 2000
				JP	H06336510	A	06 December 1994
				DK	0456019	T3	25 March 1996
				DK	456019	T3	25 March 1996
				AU	631737	B2	03 December 1992
				CA	2041559	C	14 October 1997
				EP	0456019	B2	24 May 2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/CN2021/101494	
Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
		DK	0456019 T4	21 August 2000
		CA	2041559 A1	11 November 1991
		EP	0456019 B1	28 February 1996
		AU	7521491 A	14 November 1991
		DE	69117334 T2	11 July 1996
.....				

10

20

30

40

50

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2021/101494																					
A. 主题的分类 C08F 214/22(2006.01)i; C08F 214/06(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/14(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 220/44(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/20(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08F 214/-; C08F 220/-; C08F 2/-; C08J 3/-; H01M 4/-; H01M 10/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, VDF, PVDF, 共聚, 丙烯酸, 氯乙烯, 丙烯腈, 茂金属, 茂, 二茂铁, 增效剂, 乙烯基吡咯烷酮, 三联吡啶, 硅烷, 锂电池, 锂离子, 粘结剂, 粘接剂, 强度, 粘度, vinylidene fluoride, VDF, PVDF, copoly (co), acrylic, vinyl chloride, acrylonitrile, metallocenes, ferrocenes, synergists, vinyl pyrrolidone, terpyridine, silane, lithium battery, lithium ion, binder, adhesive, strength, viscosity																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112175127 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 说明书实施例1-4</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112159493 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 1日 (2021 - 01 - 01) 说明书实施例1-4</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段</td> <td>2, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行</td> <td>2, 8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112175127 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 说明书实施例1-4	1-8	PX	CN 112159493 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 1日 (2021 - 01 - 01) 说明书实施例1-4	1-8	Y	CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段	1, 3-7	A	CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段	2, 8	Y	CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行	1, 3-7	A	CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行	2, 8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 112175127 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 说明书实施例1-4	1-8																					
PX	CN 112159493 A (浙江衢州巨塑化工有限公司) 2021年 1月 1日 (2021 - 01 - 01) 说明书实施例1-4	1-8																					
Y	CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段	1, 3-7																					
A	CN 104497190 A (浙江孚诺林化工新材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0010]段	2, 8																					
Y	CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行	1, 3-7																					
A	CN 1267309 A (纳慕尔杜邦公司) 2000年 9月 20日 (2000 - 09 - 20) 说明书第1页第22-28行	2, 8																					
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “Z” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2021年 9月 8日		国际检索报告邮寄日期 2021年 9月 27日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 岳瑞娟 电话号码 86-(10)-53962215																					

PCT/ISA/210 表(第2页) (2015年1月)

10

20

30

40

50

国际检索报告		国际申请号
		PCT/CN2021/101494
G. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	US 2010133482 A1 (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 说明书第[0014-0053]段	1, 3-7
A	US 2010133482 A1 (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 说明书第[0014-0053]段	2, 8
A	US 2010270509 A1 (KUREHA CORP.) 2010年 10月 28日 (2010 - 10 - 28) 说明书全文	1-8
A	US 5093427 A (ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 1992年 3月 3日 (1992 - 03 - 03) 说明书全文	1-8

10

20

30

40

50

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/101494

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112175127	A	2021年 1月 5日	无	
CN	112159493	A	2021年 1月 1日	无	
CN	104497190	A	2015年 4月 8日	CN	104497190 B 2016年 9月 21日
CN	1267309	A	2000年 9月 20日	CA	2299376 A1 1999年 2月 25日
				DE	69819904 T2 2004年 7月 29日
				AU	8780098 A 1999年 3月 8日
				EP	1003794 A1 2000年 5月 31日
				JP	4319346 B2 2009年 8月 26日
				DE	69819904 D1 2003年 12月 24日
				US	6265507 B1 2001年 7月 24日
				KR	20010022835 A 2001年 3月 26日
				WO	9909078 A1 1999年 2月 25日
				EP	1003794 B1 2003年 11月 19日
				JP	2001515107 A 2001年 9月 18日
US	2010133482	A1	2010年 6月 3日	EP	2147029 B1 2013年 2月 20日
				JP	2010525124 A 2010年 7月 22日
				TW	1437009 B 2014年 5月 11日
				TW	200911848 A 2009年 3月 16日
				KR	101529740 B1 2015年 6月 18日
				EP	2147029 A1 2010年 1月 27日
				JP	5283688 B2 2013年 9月 4日
				CN	101679563 A 2010年 3月 24日
				KR	20100016468 A 2010年 2月 12日
				CN	101679563 B 2012年 1月 18日
				WO	2008129041 A1 2008年 10月 30日
				US	8337725 B2 2012年 12月 25日
US	2010270509	A1	2010年 10月 28日	AT	540057 T 2012年 1月 15日
				JP	5372765 B2 2013年 12月 18日
				EP	2196479 A1 2010年 6月 16日
				WO	2009047969 A1 2009年 4月 16日
				EP	2196479 A4 2010年 11月 24日
				EP	2196479 B9 2012年 5月 9日
				CN	101821298 B 2013年 1月 16日
				CN	101821298 A 2010年 9月 1日
				US	8298446 B2 2012年 10月 30日
				EP	2196479 B1 2012年 1月 4日
				JP	WO2009047969 A1 2011年 2月 17日
US	5093427	A	1992年 3月 3日	JP	2785077 B2 1998年 8月 13日
				US	6187885 B1 2001年 2月 13日
				DE	69117334 T3 2000年 9月 21日
				EP	0456019 A1 1991年 11月 13日
				DE	69117334 D1 1996年 4月 4日
				DK	456019 T4 2000年 8月 21日
				JP	H06336510 A 1994年 12月 6日
				DK	0456019 T3 1996年 3月 25日
				DK	456019 T3 1996年 3月 25日
				AU	631737 B2 1992年 12月 3日
				CA	2041559 C 1997年 10月 14日
				EP	0456019 B2 2000年 5月 24日

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

10

20

30

40

50

国际申请号

PCT/CN2021/101494

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
		DK	0456019 T4	2000年 8月 21日
		CA	2041559 A1	1991年 11月 11日
		EP	0456019 B1	1996年 2月 28日
		AU	7521491 A	1991年 11月 14日
		DE	69117334 T2	1996年 7月 11日

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

10

20

30

40

50

 フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 521562120

浙江衢州巨塑化工有限公司

ZHEJIANG QUZHOU JUSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD

中華人民共和国浙江省衢州市高新技術産業園区中俄科技合作園25号地塊東側二幢、324004 Building 2, Eastern Part of No. 25 Block, Sino-Russian Sci-Tech Cooperation Park, Zhejiang Quzhou High-Tech Industrial Park, Quzhou, Zhejiang 324004, China

(71)出願人 521562131

浙江巨化技術中心有限公司

Zhejiang Juhua Technology Center Co., Ltd

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区浙江巨化技術中心有限公司、324004

Zhejiang Juhua Technology Center Co., Ltd, Kecheng District, Quzhou, Zhejiang 324004, China

(71)出願人 521562153

浙江巨化股▲フン▼有限公司電化厂

ZHEJIANG JUHUA CO., LTD. ELECTROCHEMISTRY PLANT

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区花園街道186号、324004

No. 186 Huayuan Street, Kecheng District, Quzhou City, Zhejiang Province 324004, China

(74)代理人 110000291

弁理士法人コスモス国際特許商標事務所

(72)発明者 呉 宇鵬

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区恒大御景半島小区23幢1单元902室、324000

(72)発明者 韓 金銘

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区花園街道186号、324000

(72)発明者 馬 从礼

中華人民共和国浙江省衢州市高新技術産業園区中俄科技合作園25号地塊東側二幢、324000

(72)発明者 呉 志剛

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区恒大御景半島小区10幢1单元402室、324000

(72)発明者 蘇 ▲ラン▼輝

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区巨化崇文怡水苑206-2、324000

(72)発明者 王 金明

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区浙江巨化技術中心有限公司、324004

(72)発明者 王 正良

中華人民共和国浙江省衢州市柯城区荷花街道冠苑小区21棟302室、324000

(72)発明者 趙 ▲シン▼犇

中華人民共和国浙江省衢州市高新技術産業園区中俄科技合作園25号地塊東側二幢、324000

F ターム(参考) 4J100 AC03Q AC24P AL04R CA05 FA02 FA03 FA05 FA06 JA03 JA43
5H050 AA07 AA12 AA14 AA19 BA16 BA17 CA08 CB07 DA11 DA18
EA24 EA28 GA02 GA10 GA12 GA27 HA01 HA14 HA15 HA20