

(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2020-529509

(P2020-529509A)

(43) 公表日 令和2年10月8日 (2020.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 F 6/24 (2006.01)</b>	C O 8 F 6/24	4 J 0 0 2
<b>C O 8 F 14/22 (2006.01)</b>	C O 8 F 14/22	4 J 1 0 0
<b>C O 8 L 27/16 (2006.01)</b>	C O 8 L 27/16	5 E 0 7 8
<b>C O 8 L 71/02 (2006.01)</b>	C O 8 L 71/02	5 H 0 2 1
<b>H O 1 M 4/62 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-507110 (P2020-507110)  
 (86) (22) 出願日 平成30年3月20日 (2018.3.20)  
 (85) 翻訳文提出日 令和2年3月16日 (2020.3.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/057008  
 (87) 国際公開番号 W02018/104564  
 (87) 国際公開日 平成30年6月14日 (2018.6.14)  
 (31) 優先権主張番号 17185838.4  
 (32) 優先日 平成29年8月11日 (2017.8.11)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 513092877  
 ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ  
 イタリア エス. ビー. エー.  
 イタリア国 イー20021 ミラノ ポ  
 ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア  
 , 20  
 (74) 代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72) 発明者 カレッラ, セレーナ  
 イタリア国 20015 ミラノ, パラ  
 ビアーゴ, ヴィア タリアメント 12  
 ア

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ポリマーの水性分散液を安定化させる方法

## (57) 【要約】

本発明は、特にフッ化ビニリデン (VDF) ベースのポリマーの水性分散液を安定化させる方法及びそのようにして得られた安定化された水性分散液の電気化学的用途における使用に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(半)結晶性の VDF ベースのポリマー [ ポリマー ( F ) ] の粒子を含む水性分散液 [ 分散液 ( D<sub>a</sub> ) ] を安定化させる方法であって、

( I ) 前記分散液 ( D<sub>a</sub> ) を提供する工程；

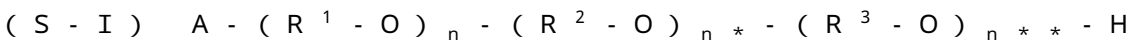
( I I ) 6 . 5 以上且つ 9 . 0 未満の pH を有する、VDF ベースの ( 半 ) 結晶性ポリマー水性分散液 [ 分散液 ( D<sub>b</sub> ) ] を提供するために前記分散液 ( D<sub>a</sub> ) を少なくとも 1 つの塩基と接触させる工程；

( I I I ) 安定化された水性分散液 [ 分散液 ( D<sub>F</sub> ) ] を提供するために、工程 ( I I ) で得られた前記分散液 ( D<sub>b</sub> ) を、6 ~ 15 の炭素原子を含む水素化直鎖アルキル鎖と、2 又は 3 つの炭素原子を含む ( ポリ ) アルコキシル化基とを含む少なくとも 1 つの非イオン性界面活性剤 [ 化合物 ( S ) ] と接触させる工程

を含む方法。

## 【請求項 2】

前記化合物 ( S ) は、以下の式 ( S - I )：



( 式中、

A は、6 ~ 15 の炭素原子を含む水素化直鎖アルキル鎖であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立して、2 又は 3 つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり；

n は、2 ~ 100 の整数であり、

n<sup>\*</sup> 及び n<sup>\*\*</sup> は、それぞれ独立して、0 ~ 100 の整数である )

に従う、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記式 ( S - I ) において、

- n<sup>\*\*</sup> は、0 であり、n<sup>\*</sup> は、2 ~ 80 の整数であり、且つ n は、2 ~ 50 の整数であり、互いに等しい R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、2 又は 3 つの炭素を含むアルコキシル化基であるか；又は

- n<sup>\*</sup> 及び n<sup>\*\*</sup> は、両方とも 0 であり、R<sup>1</sup> は、2 つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり、且つ n は、10 ~ 80 の整数であるか；又は

- 互いに等しい n 及び n<sup>\*\*</sup> は、2 ~ 50 の整数であり、n<sup>\*</sup> は、10 ~ 80 の整数であり、互いに等しい R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、2 つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり、且つ R<sup>2</sup> は、3 つの炭素原子を含むアルコキシル化基である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

化合物 ( S ) は、請求項 2 又は 3 に記載の化合物 ( S ) の 2 つ以上の混合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ポリマー ( F ) は、フッ化ビニリデン ( VDF ) 由来の繰り返し単位と、少なくとも 1 つの親水性 ( メタ ) アクリルモノマー [ モノマー ( MA ) ] 由来の繰り返し単位と、任意選択的に、VDF 及び前記モノマー ( MA ) と異なる少なくとも 1 つの他のモノマー [ コモノマー ( C ) ] 由来の繰り返し単位とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記コモノマー ( C ) は、

- 水素化コモノマー [ コモノマー ( C<sub>H</sub> ) ]、より好ましくはエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどのビニルモノマー並びにスチレン及び p - メチルスチレンなどのスチレンモノマーを含む群において選択されるもの；又は

- フッ素化コモノマー [ コモノマー ( C<sub>F</sub> ) ]、より好ましくは、

( a ) C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> フルオロ及び / 又はパーフルオロオレフィン、例えばテトラフルオロエチレン ( TFE )、ヘキサフルオロプロピレン ( HFP )、ペンタフルオロプロピレン及

びヘキサフルオロイソブチレン；

(b)  $C_2 \sim C_8$  水素化モノフルオロオレフィン、例えばフッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレン及びトリフルオロエチレン；

(c)  $CH_2 = CH - R_{f0}$  (式中、 $R_{f0}$  は、 $C_1 \sim C_6$  パーフルオロアルキル基である)；

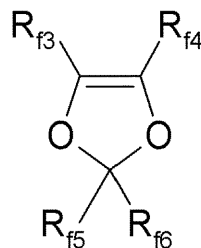
(d) クロロトリフルオロエチレン (CTFE) などのクロロ、及び / 又はブロモ、及び / 又はヨード  $C_2 \sim C_6$  フルオロオレフィン；

(e)  $CF_2 = CFOR_{f1}$  (式中、 $R_{f1}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパーフルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$  である)；

(f)  $CF_2 = CF OX_0$  (式中、 $X_0$  は、1つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_{12}$  オキシアルキル基又は  $C_1 \sim C_{12}$  (パー)フルオロオキシアルキル基、例えばパーフルオロ - 2 - プロボキシ - プロピル基である)；

(g)  $CF_2 = CF OCF_2 OR_{f2}$  (式中、 $R_{f2}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパーフルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$  又は1つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_6$  (パー)フルオロオキシアルキル基、例えば  $-C_2F_5 - O - CF_3$  である)；

(h) 式：



(式中、互いに等しいか又は異なる  $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$  及び  $R_{f6}$  の各々は、独立して、フッ素原子、任意選択的に1つ以上の酸素原子を含む  $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパー(ハロ)フルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$  である)

の(パー)フルオロジオキソールを含む群において選択されるもの

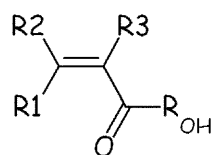
から選択される、請求項5に記載の方法。

#### 【請求項7】

前記モノマー ( $C_F$ ) は、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ピレン (HFP)、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) 及びフッ化ビニルを含む、より好ましくはそれらからなる群において選択される、請求項6に記載の方法。

#### 【請求項8】

前記モノマー (MA) は、式：



(式中、

互いに等しいか又は異なる  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  の各々は、独立に、水素原子又は  $C_1 \sim C_3$  炭化水素基であり、及び

$R_{OH}$  は、ヒドロキシル基であるか、又は少なくとも1つのヒドロキシル基を含む  $C_1 \sim$

C<sub>5</sub> 炭化水素部位である)

に従う、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

前記モノマー (MA) は、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート及びヒドロキシエチルヘキシル (メタ) アクリレートを含む群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ポリマー (F) の前記粒子は、ISO 13321 に従って測定される場合、20 nm 超、より好ましくは 30 nm 超、更により好ましくは 50 nm 超；且つ / 又は 600 nm 未満、より好ましくは 400 nm 未満、更により好ましくは 350 nm 未満の平均サイズを有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 11】

工程 (II) の終了時、6.5 ~ 8.7、好ましくは 6.5 ~ 8.5、更により好ましくは 7 ~ 8 の pH を有する分散液 (D<sub>b</sub>) が提供される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の分散液 (D<sub>F</sub>) と、少なくとも 1 つの非電気活性無機充填材と、任意選択的に、1 つ又は 2 つ以上の追加の添加剤とを含む水性コーティング組成物 [組成物 (AC)]。

【請求項 13】

電気化学セルでの使用にとりわけ好適な複合セパレータを製造する方法であって、  
(1) 少なくとも 1 つの表面を有する多孔質基材を提供する工程；  
(2) 請求項 12 に記載の組成物 (AC) を提供する工程；  
(3) 前記組成物 (AC) を前記多孔質基材の少なくとも 1 つの表面上に塗布して、コーティング組成物層を提供する工程；及び  
(4) 前記コーティング組成物層を少なくとも 60 の温度で乾燥させて、前記複合セパレータを提供する工程を含む方法。

20

【請求項 14】

前記多孔質基材は、無機材料、有機材料及び天然由来材料から製造されている、特に不織繊維 (綿、ポリアミド、ポリエステル、ガラス)、ポリマー (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ (テトラフルオロエチレン)、ポリ (塩化ビニル) 及び特定の繊維状天然由来物質 (例えば、アスベスト) から製造されている多孔質膜から選択される、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の分散液 (D<sub>F</sub>) と、粉末状電極材料と、任意選択的に、導電性付与添加剤及び / 又は粘度調整剤とを含む水性電極形成組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017 年 8 月 11 日出願の欧州特許出願公開第 17185838.4 号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

本発明は、特にフッ化ビニリデン (VDF) ベースのポリマーの水性分散液を安定化させる方法及びそのようにして得られた安定化された水性分散液の電気化学的用途における使用に関する。

【背景技術】

【0003】

50

フルオロポリマーの水性分散液及びその用途は、当技術分野で広く知られている。

【0004】

例えば、米国特許出願公開第20020193500号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)は、フルオロエラストマーラテックスを調製するプロセスを開示しており、前記プロセスは、(A)共重合してフルオロエラストマーを形成することが可能なモノマーの水性エマルジョンを形成する工程；(B)前記エマルジョンを約40～130の温度及び約2～9MPaの圧力で重合してフルオロエラストマーエマルジョン組成物を形成する工程；(C)十分な量の塩基を添加して前記フルオロエラストマーエマルジョン組成物のpHを5～9に調整する工程；及び(D)pH5～9の前記フルオロエラストマーエマルジョン組成物を濃縮して、固体を多く含むフルオロエラストマーラテックスを形成する工程を含む。工程(A)のエマルジョンは、フッ化ビニリデン(VDF)及びテトラフルオロエチレン(TFE)から選択される第1のモノマーと、少なくとも1つの他のフッ素含有モノマーと、フリーラジカル開始剤と、フッ素化界面活性剤と、塩基とを含有する。フルオロエラストマーエマルジョン組成物の調製後、そのpHは、塩基の添加により調整される。重合反応混合物のpHは、3～8、好ましくは5～8の範囲に維持する必要がある。

10

【0005】

この特許出願では、工程(A)中の使用に適したいくつかのフッ素化界面活性剤だけでなく、組成物を更に安定化させるのに適したフッ素化及び非フッ素化界面活性剤が列挙されている。しかしながら、この特許出願は、フルオロエラストマー、すなわちフルオロカーボンベースの合成ゴムのみを開示しているが、半結晶性ポリマーについて全く言及されていない。更に、この特許出願は、電池用途での使用に適したラテックスを提供するという課題に向き合っており、この具体的な用途のための界面活性剤を選択するためのヒントも提供していない。

20

【0006】

同様に、欧州特許出願公開第1897902A号明細書(DAIKIN LTD)12/03/2008は、処理される水性フルオロポリマー分散液に非イオン性界面活性剤を添加する工程(1)、工程(1)後に上澄み相と水性フルオロポリマー分散相とに相分離させる工程(2)及び工程(2)で提供された攪拌されている上澄み相を除去することによって水性フルオロポリマー分散相を回収する工程(3)を含む、水性フルオロポリマー分散液を製造する方法を開示している。この文献によれば、非イオン性界面活性剤の添加は、処理される水性フルオロポリマー分散液を例えばアンモニア水でpH3～12に調整した後に行うことができる。フルオロポリマーの中でも、VDFベースのポリマー(VDF/HFPコポリマー、VDF/クロロトリフルオロエチレン[CTFE]コポリマー、VDF/TFEコポリマー、VDF/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE]コポリマー、VDF/TFE/HFPコポリマー、VDF/TFE/CTFEコポリマー及びVDF/TFE/PAVEコポリマー等)が挙げられる。

30

【0007】

米国特許出願公開第20100304270号明細書(ARKEMA INC.)は、電池及び電気二重層キャパシタなどの非水性型電気化学デバイスでの使用のための電極を製造するための水性フルオロポリマーの組成物、好ましくはポリフッ化ビニリデン(PVDF)の組成物を開示している。組成物は、水性PVDFバインダーと、1つ以上の粉末状電極形成材料とを含む。

40

【0008】

フッ化ビニリデン(VDF)ポリマーは、電極及び/又は複合セパレータを製造するためのバインダーとして且つ/又は電池、好ましくは二次電池及び電気二重層キャパシタなどの非水性型電気化学デバイスでの使用のための多孔質セパレータのコーティングとして好適であることが当技術分野において知られている。

【0009】

この分野では、電極活物質及び/又は複合セパレータの無機充填剤との粘着力を提供す

50

る顕著な能力、金属集電体、セパレータ多孔質基材に確実に接着させる能力、液体電極液に対する安定性／非溶解性並びに電気化学反応を妨害する可能性がある化学物質（例えば、十分な電気化学安定性を有していないフルオロ界面活性剤）による汚染の防止など、二次電池のための構成成分の、当技術分野において使用されるために必要な全ての特性を有すると同時に、配合中及び流延中の剪断安定性、許容できる貯蔵寿命など、加工処理のための適切な特性も更に有するVDFポリマーの水性分散液に対する探索が継続されている。

#### 【0010】

現在、VDF分散液を製造するための技術は、典型的にはフッ素化乳化剤の存在下での水性乳化重合に基づいており、これは、通常、得られる分散液から除去するのが困難であり、また電気化学デバイス部品内の汚染物質として有害な作用を有する可能性がある。それらを含んでいない安定なVDFポリマー分散液を提供できるようにVDFの乳化重合におけるフルオロ界面活性剤を低減又は更に除去する試みが公知であるが、それらの技術は、末端基化学を通じたポリマー鎖の自己安定化に基づくと理解されている。分子量を増加させると、鎖末端の濃度を全体として減少させることになり、結果として安定化現象の不足をもたらすであろう。

10

#### 【0011】

米国特許第5880204号明細書(ALLIED SIGNAL INC.)は、第1の半結晶性ブロック及び第2の非晶質ブロックを有するブロックコポリマーの粒子を含む、室温で融合可能な水性フルオロポリマー分散液であって、第1及び第2のブロックは、通常、VDF又はCTFEコポリマーであり、第2のブロックは、とりわけ、例えばアクリル酸などの酸であり得る、いわゆる「キュアサイトプロバイダー」を含む、水性フルオロポリマー分散液を開示している。一般に、フルオロポリマーは、全体として10,000~1,000,000(従って低分子量~超高分子量の範囲に及ぶ)のMwを有する。これらの分散液は、床磨き剤として有用であると教示されている。一般に、ラテックスは、界面活性剤の非存在下において、比較的低い重合温度でレドックス開始系を使用して調製される。

20

#### 【0012】

国際公開第2013/010936号パンフレット(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.)は、(A)フッ化ビニリデン(VDF)及び好ましくはアクリル酸(AA)である少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー(MA)に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1つのフッ化ビニリデン(VDF)ポリマー[ポリマー(F)]を含む水性ラテックス、(B)少なくとも1つの粉末状電極材料、及び(C)任意選択的に、水性組成物の総重量に基づいて10重量%未満の少なくとも1つの有機溶剤(S)を含む水性組成物であって、水性ラテックス中のポリマー(F)は、ISO 13321に従って測定される1µm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態である、水性組成物に関する。この文献は、前記水性組成物を使用する電極を製造するプロセス、前記水性組成物が少なくとも1つの表面上にコートされた金属基材を含む電極及び非水性型電気化学デバイスを製造するための前記電極の使用にも関する。ラテックスは、マイクロエマルジョン又はフルオロ界面活性剤の存在下において、20~70

30

40

#### 【0013】

国際公開第2015/059155号パンフレット(SOLVAY SA.)は、(a)フッ化ビニリデン(VDF)と、好ましくはAAである少なくとも1つの水素化モノマーと、任意選択的に、VDFと異なる少なくとも1つの他のフッ素化モノマーとに由来する繰り返し単位を含む少なくとも1つのフルオロポリマー[ポリマー(F)]を含む水性ラテックス、及びその中に均質に分散している、(b)硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極材料、(c)少なくとも1つの粉末状導電性材料を含む電極形成組成物であって、水性ラテックス中のポリマー(F)は、ISO 13321に従って測定される1µm

50

未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態である、電極形成組成物に関する。この文献は、前記組成物を製造するプロセス及びリチウム硫黄電池のための正極を製造するプロセスでの前記組成物の使用にも関する。ラテックスは、場合によりマイクロエマルジョン又はフルオロ界面活性剤の存在下において、20～70バールの圧力及び60～135、好ましくは90～130の温度での水性乳化重合によって調製される。

【0014】

国際公開第2008/129041号パンフレット(SOLVAY SOLEXIS S.P.A.)は、フッ化ビニリデン(VDF)モノマーと、ポリマー鎖内に統計学的に分布している少なくとも1つの親水性(メタ)アクリルモノマーとに由来する繰り返し単位を含む直鎖半結晶性コポリマー及びアクリルモノマーの段階的付加と組み合わせられた懸濁重合によるその製造方法に関する。

10

【0015】

国際公開第2013/120858号パンフレット(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.)は、電気化学セルのための複合セパレータを製造するプロセスに関し、前記プロセスは、(i)基材層を提供する工程；(ii)コーティング組成物を提供する工程であって、前記コーティング組成物は、- 少なくとも1つのVDFポリマーラテックスを含む水性ラテックス、及び - 少なくとも1つの非電気活性無機充填材を含む、工程；(iii)前記コーティング組成物を前記基材層の少なくとも1つの表面上に塗布してコーティング組成物層を提供する工程；及び(iv)前記コーティング組成物層を乾燥させる工程を含む。

20

【0016】

国際公開第2014/095907号パンフレット(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.)は、緻密なフィルムを製造するプロセスであって、カルボン酸基及び少なくとも1つのPAOを含むVDFフルオロポリマーの固体組成物を提供すること；及び前記混合物を溶融相で加工処理することにより、電気化学デバイスにおける緻密なセパレータとして使用できる緻密なフィルムを提供することを含むプロセスに関する。

【0017】

しかしながら、上述した文献は、フルオロポリマー分散液を安定化させるという課題に具体的に向き合っていない。

30

【発明の概要】

【0018】

本出願人は、リチウム電池用途において改善された性能を有しながらも、適切な貯蔵寿命及び加工性を提供するための大きい安定性を有するフッ化ビニリデン(VDF)ベースのポリマーの水性分散液が当技術分野において継続的に不足していることを認識した。

【0019】

本出願人は、驚くべきことに、VDFベースのポリマーの水性分散液のpHを6.5よりも高い値に調整する第1の工程と、一級アルコール基を含む非イオン性界面活性剤を添加する第2の工程とを含む方法により、上の課題を解決できることを見出した。

【0020】

従って、第1の態様では、本発明は、(半)結晶性のVDFベースのポリマー[ポリマー(F)]の粒子を含む水性分散液[分散液(D<sub>a</sub>)]を安定化させる方法に関し、前記方法は、

40

(I) 前記分散液(D<sub>a</sub>)を提供する工程；

(II) 6.5以上且つ9.0未満のpHを有する、VDFベースの(半)結晶性ポリマー水性分散液[分散液(D<sub>b</sub>)]を提供するために前記分散液(D<sub>a</sub>)を少なくとも1つの塩基と接触させる工程；

(III) 安定化された水性分散液[分散液(D<sub>f</sub>)]を提供するために、工程(II)で得られた前記分散液(D<sub>b</sub>)を、6～15の炭素原子を含む水素化直鎖アルキル鎖と、2又は3つの炭素原子を含む(ポリ)アルコキシル化基とを含む少なくとも1つの非イオ

50

ン性界面活性剤〔化合物（S）〕と接触させる工程を含む。

【0021】

本出願人は、驚くべきことに、特にpHを非常に厳密な範囲に調整する工程を含む本発明の方法により、凝固に対して十分な安定性を有し、塩基の添加により悪影響を受けない水性分散液を製造することができ、その結果、電気化学セルの構成要素の使用分野で優れた挙動を示すと共に、おそらく塩基により誘発される副反応に起因するフッ化物イオンなどの汚染物質の存在を回避しながら、フッ素化界面活性剤の非存在下で十分な貯蔵寿命及び加工性が確実に得られることを見出した。

【0022】

第2の態様では、本発明は、上述した方法によって得られる、VDFベースの（半）結晶性ポリマー水性分散液〔分散液（D<sub>F</sub>）〕に関する。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本明細書及び以下の特許請求の範囲において、

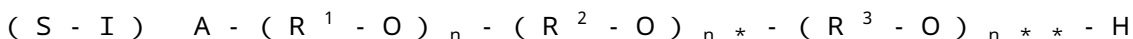
- 「（半）結晶性ポリマー」という表現は、ASTM D-3418に従って示差走査熱量測定（DSC）で10°/分の加熱速度で測定される場合、1J/gを超える、より好ましくは35J/g～1J/g、更により好ましくは15～5J/gの融解熱を有するポリマーを指すことが意図され；

- 「分散液（D）」という用語は、別段の指示がない限り、分散液（D<sub>a</sub>）、分散液（D<sub>b</sub>）及び分散液（D<sub>F</sub>）のそれぞれを示すことが意図され；

- 「分散液（D）」という用語は、少なくとも1つのポリマー（F）の粒子を含む水性分散液を指すことが意図され、前記粒子は、ISO 13321に従って測定される1μm未満の平均サイズを有し、そのため、「分散液（D）」及び「ラテックス」という用語は、同義語であることが意図される。

【0024】

好ましい実施形態によれば、前記化合物（S）は、以下の式（S-I）：



（式中、

Aは、6～15の炭素原子を含む水素化直鎖アルキル鎖であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、2又は3つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり；

nは、2～100の整数であり、及び

n\*及びn\*\*は、それぞれ独立して、0～100の整数である）

に従う。

【0025】

好ましくは、Aは、8～15の炭素原子を含む水素化直鎖アルキル鎖である。

【0026】

好ましくは、nは、8～80の整数である。

【0027】

好ましくは、n\*及びn\*\*は、それぞれ独立して、0～80の整数である。

【0028】

2つ以上の前記化合物（S）を含む混合物も本発明に包含される。

【0029】

好ましい実施形態によれば、n\*\*は、0であり、n\*は、2～80の整数であり、且つnは、2～50の整数であり、互いに等しいR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、2又は3つの炭素を含むアルコキシル化基である。

【0030】

別の実施形態によれば、n\*及びn\*\*は、両方とも0であり、R<sup>1</sup>は、2つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり、且つnは、10～80の整数である。



## 【0031】

別の実施形態によれば、互いに等しい $n$ 及び $n^{**}$ は、2～50の整数であり、 $n^{*}$ は、10～80の整数であり、互いに等しい $R^1$ 及び $R^3$ は、2つの炭素原子を含むアルコキシル化基であり、且つ $R^2$ は、3つの炭素原子を含むアルコキシル化基である。

## 【0032】

好ましい実施形態によれば、前記化合物(S)は、二級アルコール基を含まない。理論に束縛されるものではないが、本出願人は、化合物(S)が1つ(以上)の二級アルコール基を含む場合、二級アルコール基が加水分解される傾向があるため、電気化学用途で十分に安定でないと考えている。

## 【0033】

好ましい実施形態によれば、前記化合物(S)は、Rhodasurf(登録商標)(Solvay Groupから市販)、Genapol(登録商標)(Clariant-Coatings&Construction Chemicalsから市販)、Empilan(登録商標)KI(Huntsmanから市販)、Lutensol(登録商標)TO及び/又はPluronic(登録商標)(BASFから市販)、Marlosol(登録商標)TA(Sasol Performance Chemicalsから市販)並びにNOVEL(登録商標)TDA-9(Sasolから市販)から選択される。

10

## 【0034】

特に好ましい化合物(S)は、上で詳述した式(S-I)(式中、Aは、13の炭素原子を有する水素化直鎖アルキル鎖であり、 $R^1$ は、 $-CH_2-CH_2-$ 基であり、 $n^{*}$ は、7～9の平均値を有し、且つ $n^{*}$ 及び $n^{**}$ は、0である)の化合物の混合物であり、それらは、様々な供給業者から商標名Marlosol(登録商標)TA3090又は商標名NOVEL(登録商標)TDA-9として供給され得る。

20

## 【0035】

好ましくは、前記ポリマー(F)は、フッ化ビニリデン(VDF)由来の繰り返し単位と、少なくとも1つの親水性(メタ)アクリルモノマー[モノマー(MA)]由来の繰り返し単位とを含む。

## 【0036】

好ましくは、前記ポリマー(F)は、VDF及び前記モノマー(MA)と異なる少なくとも1つの他のモノマー[モノマー(C)]由来の繰り返し単位を更に含む。

30

## 【0037】

前記モノマー(C)は、水素化モノマー[モノマー( $C_H$ )]又はフッ素化モノマー[モノマー( $C_F$ )]のいずれでもあり得る。

## 【0038】

「水素化モノマー[モノマー( $C_H$ )]」という用語とは、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

## 【0039】

好適な水素化モノマー( $C_H$ )の非限定的な例としては、とりわけ、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどのビニルモノマー並びにスチレン及びp-メチルスチレンのようなスチレンモノマーが挙げられる。

40

## 【0040】

「フッ素化モノマー[モノマー( $C_F$ )]」という用語とは、少なくとも1つのフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

## 【0041】

好ましい実施形態では、前記モノマー(C)は、モノマー( $C_F$ )である。

## 【0042】

好適なフッ素化モノマー( $C_F$ )の非限定的な例としては、とりわけ、下記のものが挙げられる：

(a)  $C_2 \sim C_8$ フルオロ及び/又はパーフルオロオレフィン、例えばテトラフルオロエ

50

チレン ( T F E )、ヘキサフルオロプロピレン ( H F P )、ペンタフルオロプロピレン及びヘキサフルオロイソブチレン；

( b )  $C_2 \sim C_8$  水素化モノフルオロオレフィン、例えばフッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレン及びトリフルオロエチレン；

( c )  $CH_2 = CH - R_{f0}$  ( 式中、 $R_{f0}$  は、 $C_1 \sim C_6$  パーフルオロアルキル基である ) ；

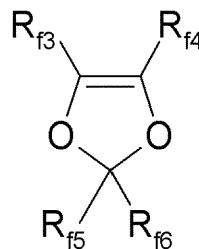
( d ) クロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) などのクロロ、及び / 又はブロモ、及び / 又はヨード  $C_2 \sim C_6$  フルオロオレフィン；

( e )  $CF_2 = CFOR_{f1}$  ( 式中、 $R_{f1}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパーフルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$  である ) ；

( f )  $CF_2 = CF OX_0$  ( 式中、 $X_0$  は、1つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_{12}$  オキシアルキル基又は  $C_1 \sim C_{12}$  ( パー ) フルオロオキシアルキル基、例えばパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル基である ) ；

( g )  $CF_2 = CF OCF_2 OR_{f2}$  ( 式中、 $R_{f2}$  は、 $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパーフルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$  又は1つ以上のエーテル基を有する  $C_1 \sim C_6$  ( パー ) フルオロオキシアルキル基、例えば  $-C_2F_5 - O - CF_3$  である ) ；

( h ) 式：



( 式中、互いに等しいか又は異なる  $R_{f3}$ 、 $R_{f4}$ 、 $R_{f5}$  及び  $R_{f6}$  の各々は、独立して、フッ素原子、任意選択的に1つ以上の酸素原子を含む  $C_1 \sim C_6$  フルオロ又はパー(ハロ)フルオロアルキル基、例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$  である )

の ( パー ) フルオロジオキソール。

#### 【 0 0 4 3 】

最も好ましいモノマー (  $C_F$  ) は、テトラフルオロエチレン ( T F E )、トリフルオロエチレン ( T r F E )、クロロトリフルオロエチレン ( C T F E )、ヘキサフルオロプロピレン ( H F P )、パーフルオロメチルビニルエーテル ( P M V E )、パーフルオロプロピルビニルエーテル ( P P V E ) 及びフッ化ビニルである。

#### 【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態によれば、前記モノマー (  $C_F$  ) は、H F P である。

#### 【 0 0 4 5 】

少なくとも1つのモノマー ( C ) が存在する場合、ポリマー ( F ) は、典型的にはポリマー ( F ) の繰り返し単位の総モル数に対して 0 . 0 5 モル % ~ 1 4 . 5 モル %、好ましくは 1 . 0 モル % ~ 1 3 . 0 モル % の、前記モノマー ( C ) に由来する繰り返し単位を含む。

#### 【 0 0 4 6 】

この実施形態によれば、前記モノマー ( C ) は、好ましくは、上で詳述したモノマー (  $C_F$  ) から選択され、更により好ましくは、これは、H F P である。

#### 【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態によれば、前記ポリマー ( F ) は、耐薬品性、耐候性及び耐熱性などのフッ化ビニリデン樹脂の優れた特性が損なわれないように、少なくとも 8 5 . 0 モル %

10

20

30

40

50

、好ましくは少なくとも 86.0 モル%、より好ましくは少なくとも 87.0 モル%の量の、フッ化ビニリデン由来の繰り返し単位を含む。例えば、ポリマー(F)が 85.0 モル%未満の量の VDF 単位のみを含む場合、対応するポリマーは、電極液相として使用される液体溶剤中に溶解すると考えられるため、電池のための複合セパレータを製造するためのコーティング組成物を調製するためにポリマー(F)を使用することはできない。

【0048】

「少なくとも 1 つの親水性(メタ)アクリル系モノマー[モノマー(MA)]」という用語は、ポリマー(F)が、1 つ又は 2 つ以上の上述したモノマー(MA)から誘導された繰り返し単位を含み得ることを意味するものと理解される。本明細書の残りの部分では、「親水性(メタ)アクリルモノマー[モノマー(MA)]」及び「モノマー(MA)」という表現は、本発明の目的のために、複数形及び単数形の両方、すなわち 1 つ又は 2 つ以上の両方の親水性(メタ)アクリルモノマーを指すものと理解される。

10

【0049】

特定の実施形態によれば、ポリマー(F)は、VDF 由来の繰り返し単位と、前記モノマー(MA)由来の繰り返し単位とから本質的になる。

【0050】

他の実施形態によれば、ポリマー(F)は、VDF 由来の繰り返し単位と、HFP 由来の繰り返し単位と、前記モノマー(MA)由来の繰り返し単位とから本質的になる。

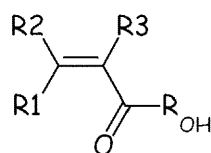
【0051】

ポリマー(F)は、その物理化学的特性に影響を与えることも損傷させることもない、欠陥、末端基などのような他の成分も更に含み得る。

20

【0052】

前記モノマー(MA)は、好ましくは、式：



30

(式中、互いに等しいか又は異なる R1、R2、R3 の各々は、独立に、水素原子又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> 炭化水素基であり、及び R<sub>OH</sub> は、ヒドロキシル基であるか、又は少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 炭化水素部位である)に従う。

【0053】

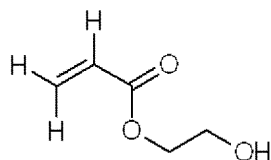
前記モノマー(MA)の非限定的な例としては、とりわけ、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0054】

40

前記モノマー(MA)は、より好ましくは、

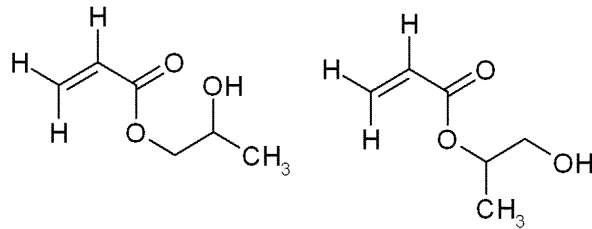
- 式：



のヒドロキシエチルアクリレート(HEA)；

- 式：

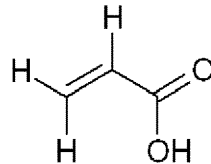
50



のいずれかの 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート ( H P A ) ;

- 式 :

10



の アクリル酸 ( A A ) ; 及び

- これらの混合物

の中から選択される。

20

【 0 0 5 5 】

より好ましくは、前記モノマー ( M A ) は、 A A 及び / 又は H E A 、更により好ましくは A A である。

【 0 0 5 6 】

ポリマー ( F ) 中のモノマー ( M A ) の繰り返し単位の量の決定は、任意の好適な方法によって実施することができる。例えば、アクリル酸含有率の決定によく適している酸塩基滴定法、側鎖に脂肪族水素を含む前記モノマー ( M A ) ( 例えば、 H P A 、 H E A ) の定量に適した N M R 法、ポリマー ( F ) 製造中の全供給モノマー ( M A ) 及び未反応の残存モノマー ( M A ) に基づく重量平衡を特に挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

好ましくは、ポリマー ( F ) は、少なくとも 0 . 1 モル % 、より好ましくは少なくとも 0 . 2 モル % の、前記モノマー ( M A ) 由来の繰り返し単位を含む。

30

【 0 0 5 8 】

好ましくは、ポリマー ( F ) は、最大で 1 0 モル % 、より好ましくは最大で 7 . 5 モル % 、更により好ましくは最大で 5 モル % 、最も好ましくは最大で 3 モル % の、前記モノマー ( M A ) から誘導された繰り返し単位を含む。

【 0 0 5 9 】

通常、ポリマー ( F ) の粒子は、 1 μ m 未満の平均一次粒径を有する。

【 0 0 6 0 】

本発明のために、「一次粒子」という用語は、エマルジョンからのポリマーの単離を行わない、水性乳化重合プロセスに直接的に由来するポリマー ( F ) の一次粒子を意味することが意図される。

40

【 0 0 6 1 】

従って、ポリマー ( F ) の一次粒子は、それぞれの粉末を得るためにポリマー ( F ) の水性ラテックスを濃縮及び / 又は凝固すること、並びにその後乾燥及び均質化することなどのこうしたポリマー製造の回収及び調整工程によって得られ得る凝集物 ( すなわち一次粒子の集合体 ) と区別できることが意図される。従って、本発明の分散液 ( D ) は、ポリマー粉末を水性媒体中に分散させることによって調製することができる水性スラリーと区別することができる。水性スラリー中に分散したポリマー又はコポリマーの粉末の平均粒径は、典型的には、 I S O 1 3 3 2 1 に従って測定される場合、 1 μ m より大きい。

50

## 【0062】

好ましくは、分散液(D)中のポリマー(F)の一次粒子の平均サイズは、ISO 13321に従って測定される場合、20nm超、より好ましくは30nm超、更により好ましくは50nm超である。

## 【0063】

好ましくは、一次粒子の平均サイズは、ISO 13321に従って測定される場合、600nm未満、より好ましくは400nm未満、更により好ましくは350nm未満である。

## 【0064】

上記のように、分散液(D)は、フッ素化界面活性剤を実質的に含まない。

10

## 【0065】

分散液(D)中のフッ素化界面活性剤の量と組み合わせられた「実質的に含んでいない」という表現は、あらゆる有意な量の前記フッ素化界面活性剤の存在を排除すると解釈すべきであり、例えば分散液(D)の総重量に比べてフッ素化界面活性剤が5ppm未満、好ましくは3ppm未満、より好ましくは1ppm未満の量で存在することを必要とする。

## 【0066】

上で詳述した水性乳化重合プロセスは、典型的には、少なくとも1つのラジカル開始剤の存在下で実施される。

## 【0067】

重合圧力は、典型的には、20～70バール、好ましくは25～65バールの範囲である。

20

## 【0068】

過硫酸塩ラジカル開始剤の選択は、特に限定されないが、水性乳化重合プロセスのために好適なラジカル開始剤は、重合プロセスを開始及び/又は加速することができる化合物から選択され、それらには、限定するものではないが、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムが含まれると理解される。

## 【0069】

上に定義した1つ以上のラジカル開始剤は、水性媒体の重量に基づいて有利には0.001重量%～20重量%の範囲の量において、上に定義された水性媒体に添加され得る。

## 【0070】

好ましくは、前記分散液(D<sub>0</sub>)は、無機過硫酸塩開始剤の存在下、最大80℃の温度において、少なくとも20バールの圧力でVDFを前記少なくとも1つのモノマー(MA)と接触させることによる乳化重合によって製造される。

30

## 【0071】

好ましくは、上述した乳化重合は、フッ素化界面活性剤の非存在下(すなわち添加なし)で行われる。

## 【0072】

しかしながら、状況により必要とされる場合、前記分散液(D<sub>0</sub>)は、フッ素化界面活性剤の量が分散液(D<sub>0</sub>)の総重量に対して5ppm未満、好ましくは3ppm未満、より好ましくは1ppm未満の量で存在するように製造することができる。

40

## 【0073】

上で詳述した水性乳化重合プロセスは、典型的には、少なくとも1つのラジカル開始剤の存在下で行われる。

## 【0074】

重合圧力は、典型的には、20～70バール、好ましくは25～65バールの範囲である。

## 【0075】

過硫酸塩ラジカル開始剤の選択は、特に限定されないが、水性乳化重合プロセスのために好適なラジカル開始剤は、重合プロセスを開始及び/又は加速することができる化合物から選択され、それらには、限定するものではないが、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウ

50

ム及び過硫酸アンモニウムが含まれると理解される。

【0076】

上に定義した1つ以上のラジカル開始剤は、水性媒体の重量に基づいて有利には0.001重量%～20重量%の範囲の量において、上に定義された水性媒体に添加され得る。

【0077】

好ましくは、前記工程(II)は、アンモニア、ジメチルエタノールアミナ(DMEA)、ジエチルエタノールアミナ(DEEA)、ジエタノールアミナ(DEA)、トリエタノールアミナ(TEA)、プロピルアミン及びそれらの混合物から選択される塩基を使用することにより行われる。

【0078】

前記分散液(D<sub>a</sub>)を、上述したような少なくとも1つの塩基と接触させる工程(II)では、6.5以上且つ9.0未満、好ましくは8.7未満、更により好ましくは8.5未満のpHを有する分散液(D<sub>b</sub>)が提供される。

【0079】

前記範囲内のpH値は、驚くべきことに、本発明の方法により得られる分散液(D<sub>F</sub>)のコロイド安定性を改善するのに非常に有効である一方、ポリマー(F)の特性に有意な悪影響を与えず、また変色及び/又は水相へのフッ化物イオンなどの汚染物質の放出につながる可能性がある、塩基により触媒される/塩基により誘導されるポリマー(F)の大幅な分解/脱フッ素化を生じさせないことが見出された。

【0080】

好ましくは、工程(II)の終了時、6.5～8.7、好ましくは6.5～8.5、更により好ましくは7～8のpHを有する分散液(D<sub>b</sub>)が提供される。

【0081】

pH値が9以上であると、ポリマー(F)のVDF由来の繰り返し単位で生じる副反応であるフッ化水素化のため、意図される用途での分散液(D<sub>F</sub>)の性能に悪影響を及ぼし得るポリマー(F)の変色及び多量のフッ化物イオンの生成が引き起こされることが驚くべきことに見出されたことから、9以上のpH値は、回避すべきである。

【0082】

有利には、最終分散液(D<sub>F</sub>)のpHは、化合物(S)の添加により悪影響を受けず、すなわち、前記分散液(D<sub>b</sub>)及び前記分散液(D<sub>F</sub>)のpHは、一致する。

【0083】

有利には、前記分散液(D<sub>F</sub>)は、電気化学セルのためのセパレータ上にコーティングを付与するために使用される。

【0084】

コーティングセパレータのために好適である水性コーティング組成物は、非電気活性無機充填材及び任意選択的な添加剤を前記分散液(D<sub>F</sub>)中に添加して分散させることによって得ることができる。

【0085】

従って、本発明の別の目的は、上で詳述した分散液(D<sub>F</sub>)と、少なくとも1つの非電気活性無機充填材と、任意選択的に、1つ又は2つ以上の追加の添加剤とを含む水性コーティング組成物[組成物(AC)]である。

【0086】

「非電気活性無機充填材」という用語は、本明細書では、電気化学セル用電気絶縁セパレータの製造に適する電気非伝導性の無機充填材を意味することが意図される。

【0087】

本発明によるセパレータにおける非電気活性無機充填材料は、典型的には、ASTM D257に従って20℃で測定される場合、少なくとも $0.1 \times 10^{-10}$  cm、好ましくは少なくとも $0.1 \times 10^{-12}$  cmの電気抵抗率(p)を有する。

【0088】

適切な非電気活性無機充填材料の非限定的な例としては、特に天然及び合成シリカ、ゼ

10

20

30

40

50

オライト、アルミナ、チタニア、金属炭酸塩、ジルコニア、リン酸ケイ素及びケイ酸塩などが挙げられる。

【0089】

典型的には、非電気活性無機充填材料は、ISO 13321に従って測定される場合、 $0.01\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の平均サイズを有する粒子の形態である。

【0090】

組成物(AC)中の任意選択的な添加剤には、とりわけ、上で詳述した粘度調整剤、消泡剤、非フッ素化界面活性剤などが含まれる。

【0091】

非フッ素化界面活性剤の中では、とりわけアルコキシル化アルコール、例えばエトキシレートアルコール、プロポキシル化アルコール、混合エトキシル化/プロポキシル化アルコールなどの非イオン性乳化剤；とりわけ脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）、アルキルアリアルスルホン酸塩、アリアルアルキルスルホン酸塩などを含むアニオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0092】

前記組成物(AC)は、例えば、以下の1つを含むプロセスにより、前記分散液( $D_F$ )から得ることができる：

- (i) 前記分散液( $D_F$ )を、上で詳述した任意選択的な添加剤と配合すること；又は
- (ii) 特に限外濾過及び混濁化などの標準的な手法による分散液( $D_F$ )の濃縮；又は
- (iii) 乳化重合により得られた分散液( $D_F$ )をそのままの状態で使用すること；又は
- (iv) 水で分散液( $D_F$ )を希釈すること又は上の手法を組み合わせることによるもの。

【0093】

通常、前記組成物(AC)は、

- (i) 5～25重量%の量の、上で詳述した分散液( $D_F$ )と；
- (ii) 70～95重量%の量の、少なくとも1つの非電気活性無機充填材料と；
- (iii) 0～5重量%の量の、1つ又は2つ以上の追加の添加剤とを混合すること、及び
- (iv) 任意選択的に、固形物含有率を調整するために、30～80重量%、好ましくは40～60重量%の範囲で水を添加することにより得られる。

【0094】

前記組成物(AC)の固形分含有率は、とりわけポリマー(F)及び非電気活性無機充填材を含む、その全ての非揮発性成分の積算であると理解すべきである。

【0095】

本発明の更に別の目的は、電気化学セルでの使用にとりわけ好適な複合セパレータを製造する方法であって、

- (1) 少なくとも1つの表面を有する多孔質基材を提供する工程；
- (2) 前記分散液( $D_F$ )と、少なくとも1つの非電気活性無機充填材料と、任意選択的に、少なくとも1つ又は2つ以上の追加の添加剤とを含む水性コーティング組成物、すなわち上で詳述した組成物(AC)を提供する工程；
- (3) 前記組成物(AC)を前記多孔質基材の少なくとも1つの表面上に塗布して、コーティング組成物層を提供する工程；及び
- (4) 前記コーティング組成物層を少なくとも60の温度で乾燥させて、前記複合セパレータを提供する工程を含む方法である。

【0096】

「セパレータ」という用語は、本明細書では、電気化学セルの反対の極性の電極を電氣的及び物理的に隔てて、それらの間に流れるイオンに対して透過性である多孔質ポリマー

10

20

30

40

50

材料を意味することが意図される。

【0097】

「電気化学セル」という用語は、本明細書では、正極、負極及び液体電解質を含む電気化学セルであって、単層又は多層のセパレータが前記電極の一方の少なくとも1つの表面に付着している電気化学セルを意味することが意図される。

【0098】

電気化学セルの非限定的な例としては、とりわけ、電池、好ましくは二次電池及び電気二重層キャパシタが挙げられる。

【0099】

本発明の目的のために、「二次電池」とは、再充電可能な電池を意味することが意図される。二次電池の非限定的な例としては、特にアルカリ又はアルカリ土類二次電池、より好ましくはリチウム電池が挙げられる。

10

【0100】

本発明の方法から得られる複合セパレータは、有利には、電気化学セルにおいて使用するために好適な電気絶縁複合セパレータである。

【0101】

本発明の方法の工程(3)では、前記組成物(AC)は、典型的には、流延、スプレーコーティング、ロールコーティング、ドクターブレードイング、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、インクジェット印刷、スピンコーティング及びスクリーン印刷、ブラシ、スキージー、フォームアプplier、カーテンコーティング、真空コーティングから選択される技術によって多孔質基材の少なくとも1つの表面上に塗布される。

20

【0102】

好適な多孔質基材の非限定的例としては、とりわけ、無機材料、有機材料及び天然由来材料から製造されている、特に不織繊維(綿、ポリアミド、ポリエステル、ガラス)、ポリマー(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(塩化ビニル)及びある種の繊維状の天然由来物質(例えば、アスベスト)から製造されている多孔質膜が挙げられる。

【0103】

有利な結果は、多孔質支持体がポリオレフィン多孔質支持体、例えばポリエチレン又はプロピレン多孔質支持体であった場合に得られている。

30

【0104】

本発明の方法の工程(4)では、コーティング組成物層は、60 ~ 200、好ましくは70 ~ 180 に含まれる温度で好ましくは乾燥される。

【0105】

上述したものに加えて、水性電極形成組成物は、粉末状電極材料(電池又は電気二重層キャパシタのための活物質)及び任意選択的な添加剤(導電性付与添加剤及び/又は粘度調整剤など)を前記分散液(D<sub>F</sub>)中に添加して分散させることによって得ることができる。

【0106】

従って、本発明の目的は、上で詳述したような分散液(D<sub>F</sub>)と、粉末状電極材料と、任意選択的に、導電性付与添加剤及び/又は粘度調整剤を含む水性電極形成組成物でもある。

40

【0107】

粘度調整剤の中では、本発明の水性組成物からの粉末状電極材料の沈降を防ぐか又は遅くするために増粘剤が添加され得る。好適な増粘剤の非限定的な例としては、とりわけ、部分中和されたポリ(アクリル酸)又はポリ(メタクリル酸)、カルボキシ化アルキルセルロース(カルボキシ化メチルセルロース等)などの有機増粘剤並びに天然粘土(モンモリロナイト及びベントナイト等)、人造粘土(ラボナイト等)及び他のもの(シリカ及びタルク等)などの無機増粘剤が挙げられる。

【0108】

50



リチウムイオン電池用正電極を形成する場合、活物質は、 $LiMY_2$ （式中、Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr及びVなどの少なくとも1つの遷移金属種を表し；Yは、O又はSなどのカルコゲンを表す）の一般式で表される金属カルコゲナイド複合体を含み得る。これらの中でも、 $LiMO_2$ （式中、Mは、上と同じである）の一般式で表されるリチウム系複合金属酸化物を使用するのが好ましい。それらの好ましい例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 < x < 1$ ）及びスピネル構造化 $LiMn_2O_4$ を挙げることができる。

#### 【0109】

リチウム電池のための負極を形成する場合、活物質は、好ましくは、黒鉛、活性炭などの炭素質物質又はフェノール樹脂やピッチなどの炭化によって得られる炭素質物質を含み得る。炭素質物質は、好ましくは、約 $0.5 \sim 100 \mu m$ の平均直径を有する粒子の形態で用いられ得る。

#### 【0110】

特に、限定的な導電性を示す $LiCoO_2$ などの活物質を用いる場合、本発明の電極形成組成物の塗布及び乾燥により形成された結果として生じる複合電極層の導電性を改善するために導電性付与添加剤が添加され得る。その例としては、カーボンブラック、黒鉛微粉末及び繊維などの炭素質材料並びにニッケル及びアルミニウムなどの金属の微粉末及び繊維を挙げることができる。

#### 【0111】

電気二重層キャパシタのための活物質は、好ましくは、 $0.05 \sim 100 \mu m$ の平均粒子（又は繊維）直径及び $100 \sim 3000 m^2/g$ の比表面積を有し、すなわち電池のための活物質のものと比べて比較的小さい粒子（又は繊維）直径及び比較的大きい比表面積を有する微細な粒子又は繊維、例えば活性炭、活性炭繊維、シリカ又はアルミナ粒子を含み得る。

#### 【0112】

正極のための好ましい電極形成組成物は、

（a）成分（a）+（b）+（c）の総重量に対して $1 \sim 10$ 重量％、好ましくは $2 \sim 9$ 重量％、より好ましくは約 $3$ 重量％の量のポリマー（F）；

（b）成分（a）+（b）+（c）の総重量に対して $2 \sim 10$ 重量％、好ましくは $4 \sim 6$ 重量％、より好ましくは約 $5$ 重量％の量の、導電性付与添加剤としてのカーボンブラック；

（c） $80 \sim 97$ 重量％、好ましくは $85 \sim 94$ 重量％、より好ましくは約 $92$ 重量％の量の、上に詳述した $LiMY_2$ の一般式で表される粉末状電極材料、好ましくは金属カルコゲナイド複合体を含む。

#### 【0113】

本発明を、以下の実施例を参照して以降でより詳細に説明するが、その目的は、例示的であるに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0114】

原材料

Pluronic（登録商標）F108：式PEG-PPG-PEGのブロックコポリマー界面活性剤、CAS番号9003-11-6は、Sigma-Aldrichから入手した。

Marlosol（登録商標）TA3090：イソデカノールエトキシレート $C_{13}$ 、CAS番号69011-36-5は、BRENNTAG AGから入手した。

#### 【0115】

合成1 - 水性VDF-HFP-AAポリマー分散液（ポリマーA1）の製造

バッフル及び $50 rpm$ で作動するスターラーを装備した $21$ リットルの水平反応器オートクレープ内に $13.5$ リットルの脱イオン水を導入した。温度を $80$ にし、それぞ

10

20

30

40

50

れ 99 : 1 のモル比である VDF / HFP ガス状混合モノマーを供給することにより、試行全体を通して 35 パール a s s の圧力を一定に維持した。

【 0 1 1 6 】

250 ml の 100 g / l の過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液を 15 分間かけて添加し (1 L / 時)、その後、過硫酸アンモニウム (APS) 溶液を実行の全継続時間にわたり 60 ml / 時の流動速度で持続的に添加した。更に 50 ml のアクリル酸 (AA) 溶液 (50 g / l のアクリル酸水溶液) を、モノマー 250 g が消費される毎に供給した。

【 0 1 1 7 】

4500 g の混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を 12 パールまで低下させた。最終反応時間は、223 分であった。反応器を室温まで冷却し、ラテックスを回収した。

10

【 0 1 1 8 】

そのようにして得られた VDF - HFP - AA ポリマーは、98.3 モル % の VDF、約 1.0 モル % の HFP 及び 0.7 モル % のアクリル酸 (AA) モノマーを含有していた。

【 0 1 1 9 】

そのようにして得られた水性ラテックスは、24.8 重量 % の固形分含有率を有していた。

【 0 1 2 0 】

VDF - HFP - AA ポリマーは、ISO 13321 に従って測定される 243 nm の平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、153.6 の融点 (ASTM D3418 に従って測定)、67 キロポアズの MV (230 / 100 秒<sup>-1</sup>) 及び以下の末端基成分: -CF<sub>2</sub>H: 35 mmol / kg; -CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: 19 mmol / kg; -CH<sub>2</sub>OH: 8 mmol / kg を有することが判明した。

20

【 0 1 2 1 】

合成 2 - 水性 VDF - AA ポリマー分散液 (ポリマー A2) の製造

バッフル及び 50 rpm で作動するスターラーを装備した 21 リットルの水平反応器オートクレープ内に 13.5 リットルの脱イオン水を導入した。温度を 90 にし、VDF ガス状モノマーを供給することによって試行全体を通して 20 パール a s s の圧力で一定に維持した。15 ml の 100 g / l の過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液を 5 分間かけて添加し (200 ml / 時)、同時に 22 ml のアクリル酸 (AA) の溶液 (40 g / l のアクリル酸水溶液) を、225 g のポリマーが合成される毎に供給した。30 分後、追加量の APS 溶液を実行の全継続時間にわたり 240 ml / 時の流動速度で添加した。

30

【 0 1 2 2 】

4500 g の混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を 12 パールまで低下させた。最終反応時間は、164 分間であった。

【 0 1 2 3 】

反応器を室温まで冷却し、ラテックスを回収した。そのようにして得られた VDF - AA ポリマーは、99.55 モル % の VDF 及び 0.45 モル % のアクリル酸 (AA) モノマーを含有していた。

40

【 0 1 2 4 】

そのようにして得られた水性ラテックスは、24.2 重量 % の固形分含有率を有していた。

【 0 1 2 5 】

VDF - AA ポリマーは、ISO 13321 に従って測定される 189 nm の平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、160 の融点 (ASTM D3418 に従って測定) 及び 23 キロポアズの MV (230 / 100 秒<sup>-1</sup>) を有することが判明した。

【 0 1 2 6 】

合成 3 - 水性 VDF - HFP - AA ポリマー分散液 (ポリマー B1) の製造

50

バッフル及び50rpmで作動するスターラーを装備した21リットルの水平反応器オートクレープ内に13.5リットルの脱イオン水を導入した。温度を75にし、それぞれ99:3のモル比でVDF/HFPガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して35バールAssの圧力で一定に維持した。290mlの100g/lの過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を17分間かけて添加し(1L/時)、次いでAPSの溶液を実行の全継続時間にわたり60ml/時の流動速度で供給した。50mlのアクリル酸(AA)溶液(50g/lのアクリル酸水溶液)を、250gのモノマーが消費される毎に供給した。

【0127】

4500gの混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を12バールまで低下させた。最終反応時間は、318分間であった。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

10

【0128】

そのようにして得られたVDF-HFP-AAポリマーは、96.13モル%のVDF、2.97モル%のHFP及び0.9モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有していた。

【0129】

そのようにして得られた水性ラテックスは、24.0重量%の固形分含有率を有していた。

【0130】

20

VDF-HFP-AAポリマーは、ISO 13321に従って測定される287nmの平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、144の融点(ASTM D3418に従って測定)、31キロポアズのMV(230/100秒<sup>-1</sup>)及び以下の末端基成分: -CF<sub>2</sub>H: 35mmol/kg; -CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: 23mmol/kg; -CH<sub>2</sub>OH: 5mmol/kgを有することが判明した。

【0131】

合成4 - 水性VDF-HFP-AAポリマー分散液(ポリマーB2)の製造

バッフル及び50rpmで作動するスターラーを装備した21リットルの水平反応器オートクレープ内に13.5リットルの脱イオン水を導入した。温度を90にし、それぞれ99:3のモル比でVDF/HFPガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して30バールAssの圧力で一定に維持した。250mlの100g/lの過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を15分間かけて添加し(1L/時)、同時に50mlのアクリル酸(AA)の溶液(50g/lのアクリル酸水溶液)を、250gのポリマーが合成される毎に供給した。

30

【0132】

30分後、APS溶液を実行の全継続時間にわたり240ml/時の流動速度で供給した。4500gの混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を12バールまで低下させた。最終反応時間は、125分間であった。反応器を室温まで冷却し、ラテックスを回収した。

【0133】

40

そのようにして得られたVDF-HFP-AAポリマーは、96.13モル%のVDF、2.97モル%のHFP及び0.9モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有していた。

【0134】

そのようにして得られた水性ラテックスは、25.4重量%の固形分含有率を有していた。

【0135】

VDF-HFP-AAポリマーは、ISO 13321に従って測定される220nmの平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、141の融点(ASTM D3418に従って測定)、22キロポアズのMV(230/100秒<sup>-1</sup>)

50

<sup>1</sup>)を有することが判明した。

【0136】

合成5 - VDF - HFP - AAポリマー水性分散液(ポリマーC1)の製造

バッフル及び50rpmで作動するスターラーを装備した21リットルの水平反応器オートクレープ内に13.5リットルの脱イオン水を導入した。温度を75にし、次に6.1バールのデルタPが得られるまでHFPガス状モノマーを充填する。それぞれ87.5:12.5のモル比でVDF/HFPガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して35バールの圧力を一定に維持した。250mlの100g/lの過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を15分間かけて添加し(1L/時)、その後、250gのポリマーが合成される毎に50mlのアクリル酸(AA)溶液(50g/lのアクリル酸水溶液)を供給すると共に、過硫酸アンモニウム(APS)の溶液を試行の全継続時間にわたり60ml/時の流動速度で持続的に添加した。

10

【0137】

4500gの混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を12バールまで低下させた。最終反応時間は、326分間であった。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

【0138】

そのようにして得られたVDF - HFP - AAポリマーは、86.72モル%のVDF、約12.38モル%のHFP及び0.9モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有していた。そのようにして得られた水性ラテックスは、25.6重量%の固形分含有率を有していた。

20

【0139】

VDF - HFP - AAポリマーは、ISO 13321に従って測定される273nmの平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、89の融点(ASTM D3418に従って測定)、48.6キロポアズのMV(230/100秒<sup>-1</sup>)及び以下の末端基成分: -CF<sub>2</sub>H: 29mmol/kg; -CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: 10mmol/kg; -CH<sub>2</sub>OH: 7mmol/kgを有することが判明した。

【0140】

合成6 - 水性VDF - HFP - AAポリマーラテックス(ポリマーC2)の製造

バッフル及び50rpmで作動するスターラーを装備した21リットルの水平反応器オートクレープ内に13.5リットルの脱イオン水を導入した。温度を90にし、それぞれ87.5:12.5のモル比でVDF/HFPガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して30バールの圧力で一定に維持した。250mlの100g/lの過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を15分間かけて添加し(1L/時)、同時に50mlのアクリル酸(AA)の溶液(50g/lのアクリル酸水溶液)を、250gのポリマーが合成される毎に供給した。

30

【0141】

点火から30分後、試行の全継続時間にわたり240ml/時の流動速度で過硫酸アンモニウム(APS)の溶液の添加を再開する。4500gの混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を12バールまで低下させた。最終反応時間は、141分間であった。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

40

【0142】

そのようにして得られたVDF - HFP - AAポリマーは、86.7モル%のVDF、12.4モル%のHFP及び0.9モル%のアクリル酸(AA)モノマーを含有していた。そのようにして得られた水性ラテックスは、23.8重量%の固形分含有率を有していた。

【0143】

VDF - HFP - AAポリマーは、ISO 13321に従って測定される340nmの平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、81.2の融

50

点 (ASTM D 3418 に従って測定) 及び 14 キロポアズの MV (230 / 100 秒<sup>-1</sup>) を有することが判明した。

【0144】

合成7 - 水性 VDF - HFP - AA ポリマー分散液 (ポリマー D1) の製造

バッフル及び 50 rpm で作動するスターラーを装備した 21 リットルの水平反応器オートクレープ内に 13.5 リットルの脱イオン水を導入した。温度を 90 にし、次に 10.6 バールのデルタ P が得られるまで HFP ガス状モノマーを充填する。35 バールの圧力を、それぞれ 78.5 : 21.5 のモル比で VDF / HFP ガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して一定に維持した。

【0145】

220 ml の 100 g / l の過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液を 13 分間かけて添加し (1 L / 時)、その後、250 g のポリマーが合成される毎に 50 ml のアクリル酸 (AA) 溶液 (50 g / l のアクリル酸水溶液) を供給すると共に、過硫酸アンモニウム (APS) の溶液を試行の全継続時間にわたり 60 ml / 時の流動速度で持続的に添加した。

【0146】

重合の温度は、450 g の変換後に 75 に低下させた。4500 g の混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を 12 バールまで低下させた。最終反応時間は、269 分であった。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

【0147】

そのようにして得られた VDF - HFP - AA ポリマーは、77.8 モル% の VDF、21.3 モル% の HFP 及び 0.9 モル% のアクリル酸 (AA) モノマーを含有していた。

【0148】

そのようにして得られた水性ラテックスは、25.7 重量% の固形分含有率を有していた。

【0149】

VDF - HFP - AA ポリマーは、ISO 13321 に従って測定される 292 nm の平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、-21.1 の Tg (ASTM D 3418 に従って測定)、40 キロポアズの MV (230 / 100 秒<sup>-1</sup>) 及び 158.1 のムーニー粘度 (Mooney) ((1 + 10') @ 121) 並びに以下の末端基成分: -CF<sub>2</sub>H : 25 mmol / kg ; -CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> : 37 mmol / kg ; -CH<sub>2</sub>OH : 7 mmol / kg を有することが判明した。

【0150】

合成8 - 水性 VDF - HFP - AA ポリマー分散液 (ポリマー D2) の製造

バッフル及び 50 rpm で作動するスターラーを装備した 21 リットルの水平反応器オートクレープ内に 13.5 リットルの脱イオン水を導入した。温度を 90 にし、次に 8.8 バールのデルタ P が得られるまで HFP ガス状モノマーを充填する。それぞれ 78.5 : 21.5 のモル比で VDF / HFP ガス状混合物モノマーを供給することにより、試行全体を通して 30 バール Ass の圧力で一定に維持した。250 ml の 100 g / l の過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液を 15 分間かけて添加し (1 L / 時)、同時に 50 ml のアクリル酸 (AA) の溶液 (50 g / l のアクリル酸水溶液) を、250 g のポリマーが合成される毎に供給した。

【0151】

点火から 30 分後、試行の全継続時間にわたり 240 ml / 時の流動速度で過硫酸アンモニウム (APS) の溶液の添加を再開する。4500 g の混合物を供給したら、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保持しながら、圧力を 12 バールまで低下させた。最終反応時間は、285 分間であった。反応器を室温に冷却し、ラテックスを取り出した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 2 】

そのようにして得られた V D F - H F P - A A ポリマーは、 7 7 . 8 モル % の V D F 、 2 1 . 3 モル % の H F P 及び 0 . 9 モル % の アクリル酸 ( A A ) モノマーを含有していた。

## 【 0 1 5 3 】

そのようにして得られた水性ラテックスは、 2 4 重量 % の固形分含有率を有していた。

## 【 0 1 5 4 】

V D F - H F P - A A ポリマーは、 I S O 1 3 3 2 1 に従って測定される 2 8 5 n m の平均一次粒径を有する粒子の形態で水性ラテックス中に分散させると、 - 1 5 . 9 の T g ( A S T M D 3 4 1 8 に従って測定)、 2 3 キロボアズの M V ( 2 3 0 / 1 0 0 秒<sup>-1</sup>) 及び 6 3 . 3 のムーニー粘度 ( ( 1 + 1 0 ' ) @ 1 2 1 ) 並びに以下の末端基成分: - C F<sub>2</sub> H : 6 8 m m o l / k g ; - C F<sub>2</sub> - C H<sub>3</sub> : 1 5 m m o l / k g ; - C H<sub>2</sub> O H : 3 8 m m o l / k g を有することが判明した。

## 【 0 1 5 5 】

実施例 1 ~ 8 に従って調製したラテックスの特性は、以下の表 1 にまとめられている。

## 【 0 1 5 6 】

表 1

合成	ポリマー	VDF/HFP mol:mol	T <sub>m</sub> °C	MV (キロボアズ) @100秒 <sup>-1</sup>
実施例1	A1	99:1	153.6	67
実施例2	A2	100:0	160.0	23
実施例3	B1	97:3	144.0	31
実施例4	B2	97:3	140.0	22
実施例5	C1	87.5:12.5	89.0	49
実施例6	C2	87.5:12.5	81.2	14
実施例7	D1	78.5:21.5	(*)T <sub>g</sub> =-21.1	40
実施例8	D2	78.5:21.5	(*)T <sub>g</sub> =-15.9	23

(\*):検出可能な融点なし

## 【 0 1 5 7 】

ラテックス 1 A の調製

2 5 . 5 重量 % のポリマー A 2 ( 重合終了時の p H = 2 . 4 ) 1 8 . 4 K g を重合反応器から取り出して、バッフル及び 2 5 0 r p m に設定されたメカニカルスターラーを備えた 4 0 L ガラス反応器内に入れた。

## 【 0 1 5 8 】

最終 p H が 7 . 5 になるまでアンモニア溶液 ( 4 0 m l 、 2 9 重量 % ) を滴下して p H を調整した。

## 【 0 1 5 9 】

ラテックスをスターラー下に維持し、脱イオン水で 1 0 重量 % に希釈した P l u r o n i c ( 登録商標 ) F - 1 0 8 の溶液 3 3 0 0 g を 2 5 m l / 分の速度において 1 3 5 分で

添加した。

【0160】

安定化終了時の固形分含有率は、21.6重量%であった。

【0161】

結果として、ラテックス1Aは、ラテックス1Aの総重量を基準として1.8重量%の量でPluronic（登録商標）F-108を含んでいた。

【0162】

ラテックス1Bの調製

ラテックス1Bは、ラテックス1について上述したものと同一手順に従って調製したが、脱イオン水で10重量%に希釈した1830gのPluronic（登録商標）F-108の溶液を25ml/分の速度で添加した。

【0163】

結果として、ラテックス1Bは、ラテックス1Bの総重量を基準として1重量%の量でPluronic（登録商標）F-108を含んでいた。

【0164】

ラテックス2の調製

25重量%のポリマーB2（重合終了時のpH=2.0）19.5Kgを重合反応器から取り出して、バッフル及び250rpmに設定されたメカニカルスターラーを備えた40Lガラス反応器内に入れた。

【0165】

最終pHが7.1になるまでアンモニア溶液（44ml、29重量%）を滴下してpHを調整した。

【0166】

ラテックスをスターラー下に維持し、脱イオン水で25重量%に希釈したMarlosol（登録商標）TA3090の溶液1403gを約10ml/分の速度において120分で添加した。

【0167】

安定化終了時の固形分含有率は、23.9重量%であった。

【0168】

結果として、ラテックス2は、ラテックス2の総重量を基準として1.5重量%の量でMarlosol（登録商標）TA3090を含んでいた。

【0169】

ラテックス3の調製

25.5重量%のポリマーA2（重合終了時のpH=2.4）18.2Kgを重合反応器から取り出して、バッフル及び250rpmに設定されたメカニカルスターラーを備えた40Lガラス反応器内に入れた。

【0170】

最終pHが7.35になるまでアンモニア溶液（40ml、29重量%）を滴下してpHを調整した。

【0171】

ラテックスをスターラー下に維持し、脱イオン水で25重量%に希釈したMarlosol（登録商標）TA3090の溶液1093gを約13ml/分の速度において85分で添加した。

【0172】

安定化終了時の固形分含有率は、23.6重量%であった。

【0173】

結果として、ラテックス3は、ラテックス3の総重量を基準として1.5重量%の量でMarlosol（登録商標）TA3090を含んでいた。

【0174】

濃縮ラテックスの調製

10

20

30

40

50

上述した通りに調製されたラテックス 2 及びラテックス 3 を、チューブ状限外濾過フィルターの束からなる限外濾過ユニットを通して、蠕動ポンプを介して循環させ、以下の固形分含有率に到達するまで液体水相を除去した：

- ラテックス 2 U について、53.6 重量 % の固形分含有率、2.56 重量 % の残留 Marlosol (登録商標) TA3090；及び
- ラテックス 3 U について、52.7 重量 % の固形分含有率、2.54 重量 % の残留 Marlosol (登録商標) TA3090。

【0175】

実施例 1 - 37 の気候室での加速試験

上述した通りに調製した各 0.5 L のラテックス 1 ~ 3 をガラス瓶内に入れて閉じ、37 に設定した気候室内に保管した。

10

【0176】

方法 (A)

固形分含有率の評価は、保温天秤 (Mod Crystal Therm - Gilbertini) を用いて行った。週に一度、瓶を穏やかに振とうした後、各ラテックスの一部を抜き取り、180 まで加熱した。残った水の量が固形分含有率の最終割合の測定値であった。

【0177】

方法 (B)

毎月、各ラテックスを穏やかに振とうした後、各ラテックスの一部を抜き取り、粒子の直径を光散乱法により評価した。

20

【0178】

ポリマー A 2 及びポリマー B 2 について得られた結果は、以下の表 2 ~ 4 に報告されている。

【0179】

比較として、重合反応の終了時に得られたポリマーに界面活性剤を添加することにより、すなわち pH を調整せずに以下のラテックスを調製した：

- ラテックス C 1、pH = 2、ポリマー A 2 に加えて 1 重量 % の Pluronic (登録商標) F - 108 を含有；
- ラテックス C 2、pH = 2、ポリマー B 2 のみを含有；
- ラテックス C 3、pH = 2、ポリマー B 2 に加えて 1.5 重量 % の Marlosol (登録商標) TA3090 を含有。

30

【0180】



表2

日数	ラテックス C1(*)		ラテックス 1B		ラテックス 1A	
	S.C.%	dp (nm)	S.C.%	dp (nm)	S.C.%	dp (nm)
3	22.87	296	22.87	296	21.62	296
10	22.66	n/p	22.67	n/p	21.48	n/p
45	20.48	348	22.71	n/p	21.88	n/p
50	凝固		22.63	305	21.83	324
100	-		22.52	315	21.69	290
150	-		22.06	303	20.73	300
200	-		18.89	294	20.23	300

(\*) 比較

S.C. = 固形分含有率

dp = 粒径

n/p = 実施せず

10

20

【 0 1 8 1 】

表3

日数	ラテックス C2(*)		ラテックス C3(*)		ラテックス 2	
	S.C.%	dp (nm)	S.C.%	dp (nm)	S.C.%	dp (nm)
6	25.01	220	23.95	220	24.0	220
20	25.46	n/p	24.21	n/p	n/p	n/p
55	22.7	248	25.0	236	25.52	216
62	凝固		25.03	238	25.42	220
100	-		24.62	265	25.45	223
132	-		7.91	365	25.35	223
150	-		凝固		24.48	222
200	-		-		24.96	230

(\*) 比較

S.C. = 固形分含有率

dp = 粒径

n/p = 実施せず

【 0 1 8 2 】

表4

日数	ラテックス 3U		ラテックス 2U	
	S.C.%	dp (nm)	S.C.%	dp (nm)
10	53.64	240	52.76	220
50	53.30	247	52.03	237
100	52.52	254	52.12	250
150	52.52	249	52.68	241
170	39.03	n/p	52.35	241

S.C. = 固形分含有率

dp = 粒径

n/p = 実施せず

【 0 1 8 3 】

ポリマー A 2 及び B 2 のラテックスから開始する工程 ( I I ) における可変調整した p H の影響

10

20

30

40

50

それぞれ 0.5 Kg の重量を有し、23.39 重量 % のポリマー A 2 を含む 3 つのラテックスサンプルを、上で詳述した重合により得た重合終了時に pH = 2.12 であったポリマー A 2 ラテックスから得た。最初のサンプルは、アンモニアを添加していない重合したままの状態のポリマー A 2 ラテックスであった。2 番目のサンプルでは、最終 pH が 6.9 になるまでスターラー下でアンモニア溶液を滴下して pH を調整した (29 vol / vol % のアンモニア水 3 ml を添加) ; 3 番目のサンプルでは、同様の方法で pH を 9.01 の値まで調整した (29 体積 % のアンモニア水を 9.5 ml 添加)。フッ化物濃度の決定を意味があるものにするために、確実に厳密に同じ最終体積にするために 3 つのサンプルに水を添加した。

【0184】

10

同様に、それぞれ 0.5 Kg の重量を有し、24.43 重量 % のポリマー B 2 を含む 3 つのラテックスサンプルを、上で詳述した通りの重合により得た重合終了時に pH = 2.31 であったポリマー B 2 ラテックスから得た。最初のサンプルは、アンモニアを添加していない重合したままの状態のポリマー B 2 ラテックスであった。2 番目のサンプルでは、最終 pH が 7.0 (29 vol / vol % のアンモニア水 4.5 ml を添加) 及び 9.02 (29 vol / vol % のアンモニア水 13 ml を添加) になるまでスターラー下でアンモニア溶液を滴下して pH を調整した。フッ化物濃度の決定を意味があるものにし、実質的に同じ固形分含有率を維持するために、確実に厳密に同じ最終体積にするために 3 つのサンプルに水を添加した。

【0185】

20

12 時間後、異なるサンプルをこれらの色特性について検査した。各サンプルの試料を低温凝固させ、上澄みの水相を 10000 rpm で 10 分間遠心分離し、1:50 に希釈してからフッ化物定量のために液体イオンクロマトグラフィーを行った。結果は、下の表にまとめられている。

【0186】

以下に詳述するように、色の検査結果は、凝固したポリマーを比較して行った。明確な色合いのない製品を白色として示し、オフホワイトの色合いから明らかに逸脱している製品をやや黄色として示した。

【0187】

30

表5

サンプル	調整したpH	ポリマーの色	フッ化物
ポリマーA2のラテックスより	そのまま (pH=2.12)	白色	215
	pH=6.90に調整	白色	250
	pH 9.01に調整	やや黄色	275
ポリマーB2のラテックスより	そのまま (pH=2.31)	白色	225
	pH=7.0に調整	白色	260
	pH=9.02に調整	やや黄色	285

40

【0188】

以下にまとめた結果は、本発明の方法の工程 (II) における pH 調整のための適切な pH の選択の重要性を十分に裏付けるものである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/057008

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/22 C09D127/16 H01M2/14 C08J3/05  
ADD.

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)

C08J C09D H01M

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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 897 902 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 12 March 2008 (2008-03-12)	1-3, 10, 11
Y	paragraph [0009] - paragraph [0015] paragraph [0052] paragraph [0081] paragraph [0087]; example 1	4-9, 12-15
Y	US 2015/020947 A1 (STANGA MILENA [IT] ET AL) 22 January 2015 (2015-01-22) abstract paragraph [0152] - paragraph [0157] paragraph [0200] - paragraph [0204]; example 1 claims 1-20	5, 8, 9, 12-15

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2018

Date of mailing of the international search report

05/06/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meiser, Wibke

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/057008

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014/120426 A1 (ABUSLEME JULIO A [IT] ET AL) 1 May 2014 (2014-05-01) abstract paragraph [0096] - paragraph [0100] paragraph [0103] - paragraph [0107] -----	5-9
Y	US 2015/329701 A1 (TSUDA NOBUHIKO [JP] ET AL) 19 November 2015 (2015-11-19) paragraph [0016] - paragraph [0026] -----	4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/057008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1897902	A1	12-03-2008	EP 1897902 A1 12-03-2008
		JP 4784603 B2	05-10-2011
		JP W02006109853 A1	20-11-2008
		US 2009069492 A1	12-03-2009
		WO 2006109853 A1	19-10-2006
-----			
US 2015020947	A1	22-01-2015	CN 104115307 A 22-10-2014
			EP 2815446 A1 24-12-2014
			JP 2015513174 A 30-04-2015
			KR 20140128421 A 05-11-2014
			US 2015020947 A1 22-01-2015
			WO 2013120858 A1 22-08-2013
-----			
US 2014120426	A1	01-05-2014	CN 103748705 A 23-04-2014
			EP 2724394 A1 30-04-2014
			HU E028140 T2 28-11-2016
			JP 6097284 B2 15-03-2017
			JP 2014520377 A 21-08-2014
			KR 20140051218 A 30-04-2014
			US 2014120426 A1 01-05-2014
			WO 2012175417 A1 27-12-2012
-----			
US 2015329701	A1	19-11-2015	CN 104203386 A 10-12-2014
			EP 2826550 A1 21-01-2015
			JP 5937870 B2 22-06-2016
			JP 2013212438 A 17-10-2013
			US 2015329701 A1 19-11-2015
			WO 2013146950 A1 03-10-2013
-----			

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 2/16 (2006.01)</b>		H 0 1 M 2/16		P
<b>H 0 1 G 11/52 (2013.01)</b>		H 0 1 M 2/16		L
<b>H 0 1 G 11/38 (2013.01)</b>		H 0 1 G 11/52		
		H 0 1 G 11/38		

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 イエヴァ , エリアナ  
 イタリア国 1 5 1 2 1 アレッサンドリア , ヴィア シルヴィオ ペッリコ 1 6  
 (72)発明者 マッツォラ , ミルコ  
 イタリア国 2 0 1 3 1 ミラノ , ヴィアレ アブルッツィ 7 6  
 (72)発明者 プリナーティ , ジュリオ  
 イタリア国 2 0 1 3 9 ミラノ , ヴィア オーリオ 1

F ターム(参考) 4J002 BD141 CH022 FD312 GQ02 HA07  
 4J100 AA02R AA03R AC22R AC24P AC26R AC27R AC30R AE39R AG04R AJ02Q  
 AL09Q EA07 EA09 GC22 JA01 JA45  
 5E078 AB02 BA44 CA02 CA06 CA07 CA08 CA09  
 5H021 BB12 CC02 CC03 CC04 EE03 EE04 EE07 EE08 EE10 EE11  
 EE21 EE28 HH01 HH03 HH06  
 5H050 AA19 BA17 CA08 CA09 CA11 CB08 CB09 DA11 DA19 EA01  
 EA13 EA23 EA24 FA16 FA18 GA22 HA02 HA05 HA10 HA14