

(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2016-534496

(P2016-534496A)

(43) 公表日 平成28年11月4日 (2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-522090 (P2016-522090)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成26年10月21日 (2014.10.21)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成28年4月12日 (2016.4.12)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/072572		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02015/059155	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	13189897.5	(72) 発明者	ダーメン, リベロ
(32) 優先日	平成25年10月23日 (2013.10.23)		イタリア国 イー20020 ミラノ ア
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		レーゼ, ビアツァ 5 ジョルナーテ
			14
		(72) 発明者	ペトルッチ, シルヴィア リータ
			イタリア国 イー20091 ミラノ プ
			レッソ, ヴィア ア. グランシ 12
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用の正極

(57) 【要約】

本発明は、

(a) フッ化ビニリデン (VDF)、少なくとも1つの含水素モノマー [モノマー (H)] および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位を含み、かつ、その中に均一に分散した少なくとも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と、

(b) 硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極形成材料 [材料 (E)] と、

(c) 少なくとも1つの粉末状導電性材料 [材料 (C)] と、

(d) 任意選択的に、少なくとも1つの界面活性剤 [界面活性剤 (S)] と、

(e) 任意選択的に、少なくとも1つの結合剤 [試剤 (B)] と、

(f) 任意選択的に、組成物 (C) の総重量を基準として、10重量%未満の少なくとも1つの有機溶媒 (S) と

を含む電極形成組成物 [組成物 (C)] であって、

水性ラテックス中のポリマー (F) が、ISO 13321に従って測定されるように、1 μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物 (C) に関する。

本発明はまた、前記組成物 (C) の製造方法に、およびリチウム硫黄電池用の正極の製造方法での前記組成物 (C) の使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) フッ化ビニリデン (VDF)、少なくとも 1 つの含水素モノマー [モノマー (H)] および、任意選択的に、VDF とは異なる少なくとも 1 つの他のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位を含み、かつ、
その中に均一に分散した少なくとも 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と、

(b) 硫黄からなる少なくとも 1 つの粉末状電極形成材料 [材料 (E)] と、

(c) 少なくとも 1 つの粉末状導電性材料 [材料 (C)] と、

(d) 任意選択的に、少なくとも 1 つの界面活性剤 [界面活性剤 (S)] と、

(e) 任意選択的に、少なくとも 1 つの結合剤 [試剤 (B)] と、

(f) 任意選択的に、組成物 (C) の総重量を基準として、10 重量%未満の少なくとも 1 つの有機溶媒 [溶媒 (S)] と

を含む電極形成組成物 [組成物 (C)] であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー (F) が、ISO 13321 に従って測定されるように、1 μ m 未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物 (C)。

【請求項 2】

いかなる有機溶媒 [溶媒 (S)] も含んでいない、請求項 1 に記載の組成物 (C)。

【請求項 3】

N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) および N, N - ジメチルアセトアミド (DMAC) からなる群から選択されるいかなる有機溶媒 [溶媒 (S)] も含んでいない、請求項 1 または 2 に記載の組成物 (C)。

【請求項 4】

(a) フッ化ビニリデン (VDF)、少なくとも 1 つの含水素モノマー [モノマー (H)] および、任意選択的に、VDF とは異なる少なくとも 1 つの他のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位を含み、かつ、
その中に均一に分散した少なくとも 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と、

(b) 硫黄からなる少なくとも 1 つの粉末状電極形成材料 [材料 (E)] と、

(c) 少なくとも 1 つの粉末状導電性材料 [材料 (C)] と、

(d) 少なくとも 1 つの界面活性剤 [界面活性剤 (S)] と、

(e) 任意選択的に、少なくとも 1 つの結合剤 [試剤 (B)] と

を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物 (C) であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー (F) が、ISO 13321 に従って測定されるように、1 μ m 未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物 (C)。

【請求項 5】

(a) フッ化ビニリデン (VDF)、少なくとも 1 つの含水素モノマー [モノマー (H)] および、任意選択的に、VDF とは異なる少なくとも 1 つの他のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位を含み、かつ、
その中に均一に分散した少なくとも 1 つのフルオロポリマー [ポリマー (F)] を含む、

1 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 3 重量% ~ 15 重量% の水性ラテックスと、

(b) 硫黄からなる、40 重量% ~ 95 重量%、好ましくは 60 重量% ~ 90 重量% の少なくとも 1 つの粉末状電極形成材料 [材料 (E)] と、

(c) 3 重量% ~ 60 重量%、好ましくは 5 重量% ~ 40 重量% の少なくとも 1 つの粉末状導電性材料 [材料 (C)] と、

(d) 0.1 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 0.2 重量% ~ 10 重量% の少なくとも 1 つの界面活性剤 [界面活性剤 (S)] と、

(e) 任意選択的に、0.1 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 0.2 重量% ~ 10 重量% の少なくとも 1 つの結合剤 [試剤 (B)] と

を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物 (C) であって、

前記水性ラテックス中の前記ポリマー（Ｆ）が、ＩＳＯ １３３２１に従って測定されるように、１μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物（Ｃ）。

【請求項６】

前記水性ラテックスが、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）、少なくとも１つの含水素モノマー〔モノマー（Ｈ）〕および、任意選択的に、ＶＤＦとは異なる少なくとも１つの他のフッ素化モノマー〔モノマー（Ｆ）〕の、典型的には水性媒体中での、水性乳化重合によって得られる、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）。

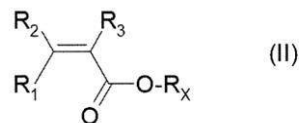
【請求項７】

前記水性乳化重合が、

- 少なくとも１つの界面活性剤〔界面活性剤（Ｓ）〕と、
 - 少なくとも１つのラジカル開始剤と、
 - 任意選択的に、少なくとも１つの非官能性パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）オイルと、
 - 任意選択的に、少なくとも１つの連鎖移動剤と
- の存在下で実施される、請求項６に記載の組成物（Ｃ）。

【請求項８】

前記モノマー（Ｈ）が、本明細書で下の式（ＩＩ）：



（式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、水素原子および $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 炭化水素基から選択され、
- R_x は、水素原子または少なくとも１つのヒドロキシル基を含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 炭化水素基である）

に従う（メタ）アクリルモノマー〔モノマー（ＭＡ）〕である、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）。

【請求項９】

前記材料（Ｅ）が、環状八硫黄（ S_8 ）およびその環状 S_{12} 同素体からなる群から選択される、請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）。

【請求項１０】

前記材料（Ｃ）が、

- カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびファーネスブラックなどのカーボンベースの材料、
- Ni 、 Co 、 Cu 、 Pt 、 Ag 、 Au およびそれらの合金の金属粉末、ならびに
- ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールおよびそれらの混合物からなる群から選択されるポリマー

からなる群から選択される、請求項１～９のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）。

【請求項１１】

電極形成組成物〔組成物（Ｃ）〕の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：

（ｉ－１） フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）、少なくとも１つの含水素モノマー〔モノマー（Ｈ）〕および、任意選択的に、ＶＤＦとは異なる少なくとも１つの他のフッ素化モノマー〔モノマー（Ｆ）〕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を提供する工程であって、前記水性ラテックス中の前記ポリマー（Ｆ）が、ＩＳＯ １３３２１に従って測定されるように、１μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある工程と；

(i i - 1)

- 硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極形成材料 [材料 (E)]、および
- 少なくとも1つの粉末状導電性材料 [材料 (C)]

を含む混合物を提供する工程と；

(i i i - 1) 工程 (i i - 1) で提供される前記混合物をすり潰す工程と、

(i v - 1) 工程 (i - 1) で提供される前記水性ラテックスを、次の成分：

- 工程 (i i i - 1) で提供されるすり潰された混合物、
- 任意選択的に、少なくとも1つの界面活性剤 [界面活性剤 (S)]、
- 任意選択的に、少なくとも1つの結合剤 [試剤 (B)]、および
- 任意選択的に、前記組成物 (C) の総重量を基準として、10重量%未満の少なくとも

10

も1つの有機溶媒 [溶媒 (S)]

と接触させる工程と

を含む方法。

【請求項12】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：

(i - 2) 請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物 (C) を提供する工程と、

(i i - 2) 金属基板を提供する工程と、

(i i i - 2) 前記組成物 (C) を、前記金属基板の少なくとも1つの表面上へ塗布し、それによって前記金属基板の少なくとも1つの表面上へ接着した前記組成物 (C) でできた少なくとも1つの層を含むアセンブリを提供する工程と、

20

(i v - 2) 任意選択的に、工程 (i i i - 2) で提供される前記アセンブリを後処理する工程と、

(v - 2) 工程 (i i i - 2) か (i v - 2) かのどちらかで提供される前記アセンブリを乾燥させる工程と

を含む方法。

【請求項13】

工程 (i v - 2) 下に工程 (i i i - 2) で提供される前記アセンブリが、プレス技術またはカレンダー掛け技術によって後処理される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

工程 (v - 2) 下に工程 (i i i - 2) か (i v - 2) かのどちらかで提供される前記アセンブリが、大気圧下で、高くても60の温度で、好ましくは10～40に含まれる温度で乾燥させられる、請求項12または13に記載の方法。

30

【請求項15】

リチウム硫黄電池の製造方法であって、前記方法が、請求項12～14のいずれか一項に記載の正極の製造を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2013年10月23日出願の欧州特許出願第13189897.5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援用される。

40

【0002】

本発明は、リチウム硫黄電池用の正極の製造方法での使用に好適な電極形成組成物に、前記電極形成組成物の製造方法におよびリチウム硫黄電池用の前記正極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

より軽量およびより高い容量を両方とも有する二次電池に対する需要は、携帯電子デバイスの大規模な成長のために連続的に増加しつつある。

【0004】

50

リチウム硫黄電池は、元素硫黄 (S_8) の豊富さおよび低コストのためにこの需要を満たすと期待される。また、元素硫黄から硫化リチウム (Li_2S) への完全な還元によれば、硫黄は、最先端リチウムイオン電池のそれらよりも 3 ~ 5 倍高い、 $1675 Ah/Kg$ の比容量および $2600 Wh/Kg$ のエネルギー密度を産むと期待される。

【0005】

リチウム硫黄電池は、正極と、リチウムおよび電解質でできた負極とを含む二次電池であり、前記正極は、元素硫黄 (S_8)、硫黄ベースの化合物およびそれらの混合物から選択される活性材料と、導電性材料とバインダーとを含有する。

【0006】

フッ化ビニリデン (VDF) ベースのポリマーは、リチウム硫黄電池に使用するための正極の製造のためのバインダーとしての使用に好適であることが当技術分野において知られている。

10

【0007】

一般に、そのような電極の製造技術は、VDF ベースのポリマーバインダーを溶解させ、そしてそれらを粉末状電極材料およびすべての他の好適な成分と均質化して金属コレクターに塗布されるペーストを製造するために N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) などの有機溶媒の使用を伴う。

【0008】

有機溶媒の役割は典型的には、有機溶媒の蒸発時に粉末状電極材料粒子をそれぞれ一緒におよび金属コレクターに結合させるために VDF ベースのポリマーを溶解させることである。

20

【0009】

ポリマーバインダーは電極材料粒子を、これらの粒子が充電および放電サイクル中の大量膨張および収縮に化学的に耐えるように、一緒におよび金属コレクターに適切に結び付けるべきであると理解される。

【0010】

粉末状電極材料粒子内の不十分な粘着および金属コレクターへのこれらの粒子の不十分な接着は典型的には、高い電気抵抗、低い容量および電極内の低いイオン移動度の原因となる。

【0011】

それにもかかわらず、NMP の使用は、その取扱いにおよび環境への可能な漏出 / 排出に関連する安全性リスクに鑑みて、懸念を益々増加させている。NMP はとりわけ、欧州規制 (EC) No 1272 / 2008 によればハザードクラス Repr. 1B コード H360D (胎児にダメージを与える恐れ)、Eye Irrit. 2 コード H319、STOT SE 3 コード H335、Skin Irrit. 2 H315 に分類されており、そして欧州指令 67 / 548 / EEC によれば Reprotoxic Cat 2 コード R61、Xi コード R36 / 37 / 38 として分類されている。さらには、それは、Toxic Release Inventory (有害物質排出目録) (SARA タイトル III セクション 313) に提出されている。

30

【0012】

例えば、米国特許出願公開第 2010 / 0304270 号明細書 (ARKEMA INC.) 2010 年 12 月 2 日は、非水性型電池での使用に好適な正極か負極かのどちらかの製造方法であって、前記方法が水性 VDF ベースのポリマーラテックスの形態でのバインダーとして VDF ベースのポリマーを使用することを含む方法を開示している。

40

【0013】

さらに、元素硫黄は、比較的低い温度で昇華し、その結果、真空下での操作時にとりわけ、室温よりも上の温度での電極の乾燥中に、多くの場合に電極中の硫黄含有量の損失があり、それによってそのようにして得られたリチウム硫黄電池のより低い容量値へのつながりが提供される。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

このように、環境にやさしいプロセスを用いてリチウム硫黄電池での使用に好適な正極の製造を有利にも可能にするポリマーバインダー組成物が、そして傑出した容量値に恵まれたリチウム硫黄電池を提供するために粉末状電極材料粒子内のおよび金属コレクターへの良好な接着および粘着を有するリチウム硫黄電池での使用に好適な正極が、当技術分野において必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の電極形成組成物は、リチウム硫黄電池での使用に特に好適な正極の比較的低い温度での製造を有利にも可能にすることが今見いだされた。

10

【0016】

また、本発明の方法は、有毒な、かつ、汚染性の有機溶媒などの液体媒体にポリマー粉末を再分散させるかまたは可溶化する必要がない環境にやさしい水性媒体中で有利に実施できることが分かった。

【0017】

本出願人はまた、本発明の電極形成組成物が首尾よく安定であり、そしてその成分が長期間その中に有利にも均一に分散していることを見いだした。

【0018】

こうして、本発明の電極形成組成物は、充電および放電サイクル中に傑出した容量値を有するリチウム硫黄電池での使用に特に好適な正極を成功裡に提供することが分かった。

20

【0019】

第1の例において、本発明は、

(a) フッ化ビニリデン(VDF)および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のモノマーに由来する繰り返し単位を含み、かつ
 その中に均一に分散した少なくとも1つのフルオロポリマーを含む水性ラテックスと、
 (b) 硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極形成材料[材料(E)]と、
 (c) 少なくとも1つの粉末状導電性材料[材料(C)]と、
 (d) 任意選択的に、少なくとも1つの界面活性剤[界面活性剤(S)]と、
 (e) 任意選択的に、少なくとも1つの結合剤[試剤(B)]と、
 (f) 任意選択的に、組成物(C)の総重量を基準として、10重量%未満の少なくとも1つの有機溶媒[溶媒(S)]と
 を含む電極形成組成物[組成物(C)]であって、
 水性ラテックス中のポリマー(F)が、ISO 13321に従って測定されるように、
 1 μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある組成物(C)に関する。

30

【0020】

第2の例において、本発明は、電極形成組成物[組成物(C)]の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：

(i-1) フッ化ビニリデン(VDF)および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のモノマー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を提供する工程であって、水性ラテックス中のポリマー(F)が、ISO 13321に従って測定されるように、1 μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある工程と；

40

(ii-1)

- 硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極形成材料[材料(E)]、および
- 少なくとも1つの粉末状導電性材料[材料(C)]

を含む混合物を提供する工程と；

(iii-1) 工程(ii-1)で提供される混合物をすり潰す工程と、

(iv-1) 工程(i-1)で提供される水性ラテックスを、次の成分：

- 工程(iii-1)で提供されるすり潰された混合物、

50

- 任意選択的に、少なくとも1つの界面活性剤〔界面活性剤（S）〕、
- 任意選択的に、少なくとも1つの結合剤〔試剤（B）〕、および
- 任意選択的に、組成物（C）の総重量を基準として、10重量%未満の少なくとも1つの有機溶媒〔溶媒（S）〕

と接触させる工程と

を含む方法に関する。

【0021】

本発明の組成物（C）は、本発明の方法によって有利に得られる。

【0022】

第3の例において、本発明は、リチウム硫黄電池用の正極の製造方法での前記組成物（C）の使用に関する。

10

【0023】

したがって、本発明はまた、リチウム硫黄電池用の正極の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：

（i-2）上に定義されたような組成物（C）を提供する工程と、

（ii-2）金属基板を提供する工程と、

（iii-2）前記組成物（C）を、前記金属基板の少なくとも1つの表面上へ塗布し、それによって前記金属基板の少なくとも1つの表面上へ接着した前記組成物（C）でできた少なくとも1つの層を含むアセンブリを提供する工程と、

（iv-2）任意選択的に、工程（iii-2）で提供されるアセンブリを後処理する工程と、

20

（v-2）工程（iii-2）か（iv-2）かのどちらかで提供されるアセンブリを乾燥させる工程と

を含む方法に関する。

【0024】

それによって提供される正極は、リチウム硫黄電池での使用に特に好適である。

【0025】

したがって、第4の例において、本発明は、リチウム硫黄電池での本発明の方法によって得られる正極の使用に関する。

【発明を実施するための形態】

30

【0026】

組成物（C）は好ましくは、

（a）フッ化ビニリデン（VDF）および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のモノマーに由来する繰り返し単位を含み、かつ、

その中に均一に分散した少なくとも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と、

（b）硫黄からなる少なくとも1つの粉末状電極形成材料〔材料（E）〕と、

（c）少なくとも1つの粉末状導電性材料〔材料（C）〕と、

（d）少なくとも1つの界面活性剤〔界面活性剤（S）〕と、

（e）任意選択的に、少なくとも1つの結合剤〔試剤（B）〕と

40

を含み、

ここで、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ように、1μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある。

【0027】

組成物（C）は好ましくは、

（a）フッ化ビニリデン（VDF）および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のモノマーに由来する繰り返し単位を含み、かつ、

その中に均一に分散した少なくとも1つのフルオロポリマー〔ポリマー（F）〕を含む1重量%～20重量%、好ましくは3重量%～15重量%の水性ラテックスと、

（b）硫黄からなる40重量%～95重量%、好ましくは60重量%～90重量%の少な

50

くとも1つの粉末状電極形成材料〔材料(E)〕と、
(c) 3重量%～60重量%、好ましくは5重量%～40重量%の少なくとも1つの粉末状導電性材料〔材料(C)〕と、
(d) 0.1重量%～20重量%、好ましくは0.2重量%～10重量%の少なくとも1つの界面活性剤〔界面活性剤(S)〕と、
(e) 任意選択的に、0.1重量%～20重量%、好ましくは0.2重量%～10重量%の少なくとも1つの結合剤〔試剤(B)〕と

を含み、

ここで、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ように、1 μm未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある。

【0028】

組成物(C)の水性ラテックスは典型的には、フッ化ビニリデン(VDF)および、任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも1つの他のモノマーの、典型的には水性媒体中での、水性乳化重合によって得られる。

【0029】

水性乳化重合は典型的には、

- 少なくとも1つの界面活性剤〔界面活性剤(S)〕、
- 少なくとも1つのラジカル開始剤、
- 任意選択的に、少なくとも1つの非官能性パーフルオロポリエーテル(PFPE)オイル、および
- 任意選択的に、少なくとも1つの連鎖移動剤

の存在下で実施される。

【0030】

界面活性剤(S)はさもないければ、前記水性乳化重合から生じた水性ラテックスに、前記水性ラテックスを前記界面活性剤(S)と接触させることによって前記重合後に添加されてもよい。

【0031】

本発明の目的のためには、「界面活性剤〔界面活性剤(S)〕」とは、疎水性基および親水性基を両方とも含有する両性有機化合物を意味することを意図される。

【0032】

界面活性剤(S)は典型的には、

- 含水素界面活性剤〔界面活性剤(H)〕、
- フッ素化界面活性剤〔界面活性剤(F)〕、および
- それらの混合物

からなる群から選択される。

【0033】

界面活性剤(H)は、イオン性含水素界面活性剤〔界面活性剤(IS)〕または非イオン性含水素界面活性剤〔界面活性剤(NS)〕であってもよい。

【0034】

好適な界面活性剤(IS)の非限定的な例としては、とりわけ、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塩、ポリアクリル酸塩、ポリビニルスルホン酸塩およびアルキルホスホネートが挙げられる。

【0035】

界面活性剤(H)は好ましくは界面活性剤(NS)である。

【0036】

好適な界面活性剤(NS)の非限定的な例としては、とりわけ、エチレンオキシドおよび/またはプロピレオキシドに由来する繰り返し単位を含むオクチルフェノールエトキシレートおよび脂肪アルコールポリエーテルが挙げられる。

【0037】

界面活性剤(NS)は一般に、EN 1890標準(方法A: 1重量%水溶液)に従っ

10

20

30

40

50

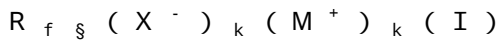
て測定されるように、有利には50以上、好ましくは55以上の曇り点を有する。

【0038】

界面活性剤(NS)は好ましくは、商標名TRIXON(登録商標)XおよびPLURONIC(登録商標)で商業的に入手可能な非イオン性含水素界面活性剤からなる群から選択される。

【0039】

界面活性剤(F)は好ましくは、本明細書で以下の式(I)：



[式中：

- $R_{f\ s}$ は、1個または複数のカテナリーもしくは非カテナリー酸素原子を任意選択的に含む、 $C_4 \sim C_{16}$ (パー)フルオロアルキル鎖、および(パー)フルオロポリオキシアルキル鎖から選択され、
- X^- は、 $-COO^-$ 、 $-PO_3^-$ および $-SO_3^-$ から選択され、
- M^+ は、 NH_4^+ およびアルカリ金属イオンから選択され、
- k は、1または2である]

に従う。

【0040】

水性乳化重合法に好適な界面活性剤(F)の非限定的な例としては、とりわけ、以下のもの：

(a') $CF_3 (CF_2)_{n_0} COOM'$ (式中、 n_0 は、4~10、好ましくは5~7の範囲の整数であり、好ましくは n_0 は6に等しく、 M' は、 NH_4 、 Na 、 Li または K 、好ましくは NH_4 を表す)；

(b') $T - (C_3F_6O)_{n_1} (CFYO)_{m_1} CF_2 COOM''$ [式中、 T は、 Cl 原子または式 $C_x F_{2x+1} - x$ 、 Cl_x 、 O (ここで、 x は、1~3の範囲の整数であり、 x' は、0または1である)のパーフルオロアルコキシド基を表し、 n_1 は、1~6の範囲の整数であり、 m_1 は、0または1~6の範囲の整数であり、 M'' は、 NH_4 、 Na 、 Li または K を表し、 Y は、 F または $-CF_3$ を表す]、

(c') $F - (CF_2CF_2)_{n_2} - CH_2 - CH_2 - X^*O_3M'''$ (式中、 X^* は、リンまたは硫黄原子であり、好ましくは X^* は硫黄原子であり、 M''' は、 NH_4 、 Na 、 Li または K を表し、 n_2 は、2~5の範囲の整数であり、好ましくは n_2 は3に等しい)、

(d') $A - R_{b\ f} - B$ 二官能性フッ素化界面活性剤 [式中、互いに等しいかもしくは異なる、 A および B は、式 $-(O)_p CFY' - COOM^*$ (ここで、 M^* は、 NH_4 、 Na 、 Li または K を表し、好ましくは M^* は NH_4 を表し、 Y' は、 F または $-CF_3$ であり、 p は、0または1である)を有し、 $R_{b\ f}$ は、 $A - R_{b\ f} - B$ の数平均分子量が300~1800の範囲にあるような二価(パー)フルオロアルキル鎖または(パー)フルオロポリエーテル鎖である]；ならびに

(e') それらの混合物

が挙げられる。

【0041】

界面活性剤(F)は好ましくは、上に定義されたような式(b')に従う。

【0042】

水性乳化重合によって得られる水性ラテックスは有利には、ISO 13321に従って測定されるように、50nm~450nm、好ましくは250nm~300nmに含まれる平均一次粒径を有する好ましくは一次粒子の形態下での少なくとも1つのポリマー(F)を含む。

【0043】

本発明の目的のためには、「平均一次粒径」とは、水性乳化重合によって得られるポリマー(F)の一次粒子の平均サイズを意味することを意図される。

【0044】

10

20

30

40

50

本発明の目的のためには、ポリマー（F）の「一次粒子」は、一次粒子の凝集塊と区別できることを意図されるべきである。ポリマー（F）の一次粒子を含む水性ラテックスは有利には、水性乳化重合によって得られる。ポリマー（F）の一次粒子の凝集塊は典型的には、水性ポリマー（F）ラテックスの濃縮および／または凝固ならびにその後の乾燥および均質化などの、それによってポリマー（F）粒子を提供するポリマー（F）製造の回収および順化工程によって得られる。

【0045】

水性乳化重合によって得られる水性ラテックスはしたがって、ポリマー（F）粉末を水性媒体に分散させることによって調製される水性スラリーと区別できることを意図されるべきである。水性スラリーに分散したポリマー（F）粉末の平均粒径は典型的には、ISO 13321に従って測定されるように、1 μmよりも大きい。

10

【0046】

水性乳化重合によって得られる水性ラテックスは有利には、ISO 13321に従って測定されるように、50 nm～450 nm、好ましくは250 nm～300 nmに含まれる平均一次粒径を有するその中に均一に分散した少なくとも1つのポリマー（F）の一次粒子を有する。

【0047】

水性乳化重合は典型的には、20 バール～70 バール、好ましくは25 バール～65 バールに含まれる圧力で実施される。

20

【0048】

当業者は、使用されるラジカル開始剤を、とりわけ、考慮して重合温度を選ぶであろう。水性乳化重合温度は典型的には、60 ～135 、好ましくは90 ～130 に含まれる温度で実施される。

【0049】

ラジカル開始剤の選択は特に限定されないが、水性乳化重合に好適な水溶性ラジカル開始剤は、重合プロセスを開始させるおよび／または加速させることができる化合物から選択されると理解される。

【0050】

無機ラジカル開始剤が使用されてもよく、それらには、過硫酸ナトリウム、カリウムおよびアンモニウムなどの過硫酸塩、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸塩が含まれるが、それらに限定されない。

30

【0051】

また、有機ラジカル開始剤が使用されてもよく、それらには、以下のもの：アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド；ジアセチルペルオキシジカーボネート；ジエチルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどのジアルキルペルオキシジカーボネート；第三ブチルペルネオデカノエート；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)；第三ブチルペルピバレート；ジオクタノイルペルオキシド；ジラウロイルペルオキシド；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)；第三ブチルアゾ-2-シアノブタン；ジベンゾイルペルオキシド；第三ブチル-ペル-2エチルヘキサノエート；第三ブチルペルマレエート；2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)；ビス(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサン；第三ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート；第三ブチルペルアセテート；2, 2'-ビス(第三ブチルペルオキシ)ブタン；ジクミルペルオキシド；ジ-第三アミルペルオキシド；ジ-第三ブチルペルオキシド(DTBP)；p-メタンヒドロペルオキシド；ピナンヒドロペルオキシド；クメンヒドロペルオキシド；および第三ブチルヒドロペルオキシドが含まれるが、それらに限定されない。

40

【0052】

他の好適なラジカル開始剤にはとりわけ、ハロゲン化フリーラジカル開始剤、例えば、トリクロロアセチルペルオキシド、ビス(パーフルオロ-2-プロポキシプロピオニル)

50

ペルオキシド、 $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ 、パーフルオロプロピ
 オニルペルオキシド、 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 、 $\{$
 $(CF_3CF_2CF_2) - [CF(CF_3)CF_2O]_m - CF(CF_3) - COO\}_2$
 (式中、 $m = 0 \sim 8$ である)、 $[ClCF_2(CF_2)_nCOO]_2$ 、 $[HCF_2(CF_2)_nCOO]_2$
 (式中、 $n = 0 \sim 8$ である)などの、クロロカーボンベースおよびフル
 オロカーボンベースのアシルペルオキシド；パーフルオロアゾイソプロパン、 $[(CF_3)_2CFN=]_2$ 、

$R^a N = NR^a$

(式中、

10

R^a

は、1～8個の炭素を有する線状もしくは分岐パーフルオロカーボン基である)などのパ
 ーフルオロアルキルアゾ化合物；ヘキサフルオロプロピレントリマーラジカル、 $[(CF_3)_2CF]_2(CF_2CF_2)C$ ラジカルおよびパーフルオロアルカンなどの安定し
 たまたはヒンダードパーフルオロアルカンラジカルなどが含まれる。

【0053】

ジメチルアニリン - ベンゾイルペルオキシド、ジエチルアニリン - ベンゾイルペルオキ
 シドおよびジフェニルアミン - ベンゾイルペルオキシドなどの、レドックス対を形成する
 少なくとも2つの成分を含む、レドックスシステムがまた、重合プロセスを開始させるた
 めのラジカル開始剤として使用されてもよい。

20

【0054】

無機ラジカル開始剤の中では、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

【0055】

有機ラジカル開始剤の中では、例えばジ - 第三ブチルペルオキシド (DTBP)、ジ第
 三ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、第三ブチル (2 - エチル - ヘキシル) ペ
 ルオキシカーボネート、第三ブチルペルオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルヘキサノエート
 などの、50 よりも高い自己加速分解温度 (SADT) を有するペルオキシドが特に好
 ましい。

【0056】

30

上で定義されたような1つまたは複数のラジカル開始剤が、水性媒体の重量を基準とし
 て有利には0.001重量%～20重量%の範囲の量で水性乳化重合プロセスの水性媒体
 に添加されてもよい。

【0057】

「非官能性パーフルオロポリエーテル (PFPE) オイル」とは、(パー)フルオロポ
 リオキシアルキレン鎖 [鎖 (R_f)] および非官能性末端基を含むパーフルオロポリエー
 テル (PFPE) オイルを意味することを本明細書により意図される。

【0058】

非官能性PFPEオイルの非官能性末端基は一般に、フッ素とは異なる1つもしくは複
 数のハロゲン原子または水素原子を任意選択的に含む、1～3個の炭素原子を有するフル
 オロ (ハロ) アルキル基、例えば $CF_3 -$ 、 $C_2F_5 -$ 、 $C_3F_6 -$ 、 $ClCF_2CF(CF_3) -$ 、 $CF_3CFClCF_2 -$ 、 $ClCF_2CF_2 -$ 、 $ClCF_2 -$ から選択され
 る。

40

【0059】

非官能性PFPEオイルは、有利には400～3000、好ましくは600～1500
 に含まれる数平均分子量を有する。

【0060】

非官能性PFPEオイルはより好ましくは、

(1') 商標名GALDEN (登録商標) およびFOMBLIN (登録商標) でSolva
 ay Solexis S.p.A. から商業的に入手可能な非官能性PFPEオイル (

50

前記 P F P E オイルは一般に、本明細書で下の式：

$$\begin{aligned} & C F_3 - [(O C F_2 C F_2)_m - (O C F_2)_n] - O C F_3 \\ & m + n = 40 - 180 ; m / n = 0.5 - 2 \\ & C F_3 [(O C F (C F_3) C F_2)_p - (O C F_2)_q] - O C F_3 \\ & p + q = 8 - 45 ; p / q = 20 - 1000 \end{aligned}$$

のいずれかに従う少なくとも1つの P F P E オイルを含む)

(2') 商標名 D E M N U M (登録商標) でダイキンから商業的に入手可能な非官能性 P F P E オイル (前記 P F P E は一般に、本明細書で下の式：

$$\begin{aligned} & F - (C F_2 C F_2 C F_2 O)_n - (C F_2 C F_2 C H_2 O)_j - C F_2 C F_3 \\ & j = 0 \text{ または } 0 \text{ よりも大きい整数 ; } n + j = 10 - 150 \end{aligned}$$

に従う少なくとも1つの P F P E を含む)

(3') 商標名 K R Y T O X (登録商標) で D u P o n t d e N e m o u r s から商業的に入手可能な非官能性 P F P E オイル (前記 P F P E は一般に、本明細書で下の式：

$$\begin{aligned} & F - (C F (C F_3) C F_2 O)_n - C F_2 C F_3 \\ & n = 10 - 60 \end{aligned}$$

に従うヘキサフルオロプロピレンエポキシドの少なくとも1つの低分子量のフッ素末端封止ホモポリマーを含む)

からなる群から選択される。

【0061】

非官能性 P F P E オイルはさらにより好ましくは、上記のような式 (1') を有するものから選択される。

【0062】

上に詳述されたような水性乳化重合は典型的には、連鎖移動剤の存在下で実施される。

【0063】

連鎖移動剤は一般に、例えば、アセトン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、メチル - 第三ブチルエーテル、イソプロピルアルコールのような3 ~ 10個の炭素原子を有するケトン、エステル、エーテルまたは脂肪族アルコール；例えば、クロロホルム、トリクロロフロオロメタンのような、1 ~ 6個の炭素原子を有する、水素を任意選択的に含有する、クロロ (フルオロ) カーボン；例えば、ビス (エチル) カーボネート、ビス (イソブチル) カーボネートのようなアルキルが1 ~ 5個の炭素原子を有するビス (アルキル) カーボネートなどのフッ素化モノマーの重合において公知のものから選択される。連鎖移動剤は、開始時に、重合中に連続的にまたは別々の量で (段階的に) 水性媒体に供給されてもよく、連続的または段階的供給が好ましい。

【0064】

上に詳述されたような水性乳化重合プロセスは、当技術分野で記載されている (例えば米国特許第4,990,283号明細書 (A U S I M O N T S . P . A .) 1991年2月5日、米国特許第5,498,680号明細書 (A U S I M O N T S . P . A .) 1996年3月12日および米国特許第6,103,843号明細書 (A U S I M O N T S . P . A .) 2000年8月15日を参照されたい)。

【0065】

水性ラテックスは好ましくは、20重量% ~ 30重量%の少なくとも1つのポリマー (F) を含む。

【0066】

水性ラテックスは、当技術分野で公知の任意の技術に従って濃縮されてもよい。

【0067】

ポリマー (F) は、フッ化ビニリデン (V D F) とは異なる少なくとも1つの他のモノマーに由来する繰り返し単位をさらに含んでもよい。

【0068】

モノマーは、フッ素化モノマー [モノマー (F)] か含水素モノマー [モノマー (H)]

10

20

30

40

50

」かのどちらかであってもよい。

【 0 0 6 9 】

用語「フッ素化モノマー [モノマー (F)]」とは、少なくとも1個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により意図される。

【 0 0 7 0 】

用語「含水素モノマー [モノマー (H)]」とは、少なくとも1個の水素原子を含み、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により意図される。

【 0 0 7 1 】

ポリマー (F) は典型的には、フッ化ビニリデン (VDF) とは異なる少なくとも1つのフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位をさらに含む。

【 0 0 7 2 】

ポリマー (F) は典型的には、少なくとも1つの含水素モノマー [モノマー (H)] に由来する繰り返し単位をさらに含む。

【 0 0 7 3 】

用語「少なくとも1つのフッ素化モノマー [モノマー (F)]」は、ポリマー (F) が1つもしくは2つ以上のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味すると理解される。本文の残りにおいて、表現「フッ素化モノマー」は、本発明の目的のためには、複数形および単数形の両方で、すなわち、それらが、上で定義されたような1つもしくは2つ以上のフッ素化モノマーの両方を意味すると理解される。

【 0 0 7 4 】

用語「少なくとも1つの含水素モノマー [モノマー (H)]」は、ポリマー (F) が1つもしくは2つ以上の含水素モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味すると理解される。本文の残りにおいて、表現「含水素モノマー」は、本発明の目的のためには、複数形および単数形の両方で、すなわち、それらが、上で定義されたような1つもしくは2つ以上の含水素モノマーの両方を意味すると理解される。

【 0 0 7 5 】

ポリマー (F) は、典型的には少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも75モル%のフッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰り返し単位を含む。

【 0 0 7 6 】

好適なモノマー (F) の非限定的な例としては、とりわけ、以下のもの：

- テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンなどの $C_3 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
- フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ 含水素フルオロオレフィン；
- 式 $CH_2 = CH - R_{f0}$ (式中、 R_{f0} は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキルである) に従うパーフルオロアルキルエチレン；
- クロロトリフルオロエチレンなどの、クロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン；
- 式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロ - もしくはパーフルオロアルキル、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である) に従う (パー) フルオロアルキルビニルエーテル；
- $CF_2 = CF OX_0$ の (パー) フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル (式中、 X_0 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル基または、パーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル基などの、1個もしくは複数のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ (パー) フルオロオキシアルキル基である)；
- 式 $CF_2 = CF OCF_2 OR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロ - もしくはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 または、 $-C_2F_5-O-CF_3$ などの、1個もしくは複数のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキ

シアルキル基である)に従う(パー)フルオロアルキルビニルエーテル;

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CF OY}_0$ (式中、 Y_0 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基もしくは(パー)フルオロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ オキシアルキル基または1個もしくは複数のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ (パー)フルオロオキシアルキル基であり、そして Y_0 は、その酸、酸ハロゲン化物もしくは塩の形態での、カルボン酸もしくはスルホン酸基を含む)の官能性(パー)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル;

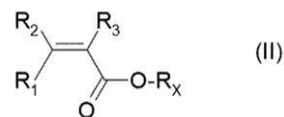
- フルオロジオキソール、特にパーフルオロジオキソールが挙げられる。

【0077】

好適なモノマー(H)の非限定的な例としては、とりわけ、エチレン、プロピレンおよびイソブチレン、(メタ)アクリルモノマー[モノマー(MA)]ならびにスチレンおよびp-メチルスチレンなどのスチレンモノマーが挙げられる。

【0078】

(メタ)アクリルモノマー[モノマー(MA)]は典型的には、本明細書で下の式(I) :



(式中 :

- 互いに等しいかもしくは異なる、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、水素原子および $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 炭化水素基から選択され、

- R_x は、水素原子または少なくとも1個のヒドロキシル基を含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 炭化水素部分である)

に従う。

【0079】

ポリマー(F)は典型的にはさらに、少なくとも0.01モル%、好ましくは少なくとも0.02モル%、より好ましくは少なくとも0.03モル%の、上に定義されたような式(II)を有する少なくとも1つのモノマー(MA)に由来する繰り返し単位を含む。

【0080】

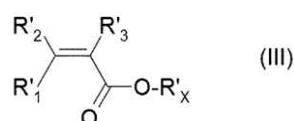
ポリマー(F)は典型的にはさらに、最大でも10モル%、好ましくは最大でも5モル%、より好ましくは最大でも2モル%の、上に定義されたような式(II)を有する少なくとも1つのモノマー(MA)に由来する繰り返し単位を含む。

【0081】

ポリマー(F)中のモノマー(MA)繰り返し単位の平均モル百分率の測定は、任意の好適な方法によって行うことができる。とりわけ、酸-塩基滴定法(例えば、アクリル酸含有量の測定に好適である)を、NMR法(側鎖に脂肪族水素原子を含むモノマー(MA)の定量化に適切である)を、ポリマー(F)製造中の全供給モノマー(MA)および未反応残留モノマー(MA)に基づく重量バランスを挙げることができる。

【0082】

モノマー(MA)は好ましくは、本明細書で下の式(III) :



(式中、 R'_1 、 R'_2 および R'_3 は水素原子であり、 R'_x は、少なくとも1個のヒドロキシル基を含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 炭化水素部分である)

に従う。

【0083】

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

10

20

30

40

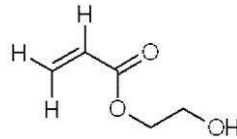
50

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。

【 0 0 8 4 】

モノマー（MA）はさらにより好ましくは、以下のもの：

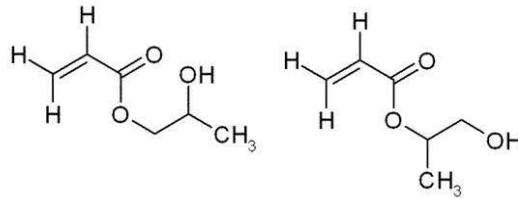
- 式：



10

のヒドロキシエチルアクリレート（HEA）

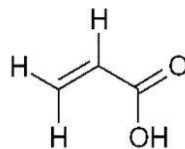
- 式：



20

のどちらかの 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート（HPA）

- 式：



30

のアクリル酸（AA）

- およびそれらの混合物

から選択される。

【 0 0 8 5 】

ポリマー（F）は、非晶質であっても半結晶性であってもよい。

【 0 0 8 6 】

用語「非晶質」は、ASTM D 3 4 1 8 - 0 8 に従って測定されるように、5 J / g 未満、好ましくは 3 J / g 未満、より好ましくは 2 J / g 未満の融解熱を有するポリマー（F）を意味することを本明細書により意図される。

【 0 0 8 7 】

用語「半結晶性」は、ASTM D 3 4 1 8 - 0 8 に従って測定されるように、10 ~ 90 J / g、好ましくは 30 ~ 60 J / g、より好ましくは 35 ~ 55 J / g の融解熱を有するポリマー（F）を意味することを本明細書により意図される。

40

【 0 0 8 8 】

ポリマー（F）は、好ましくは半結晶性である。

【 0 0 8 9 】

ポリマー（F）は好ましくは、フッ化ビニリデン（VDF）、上に定義されたような少なくとも 1 つのモノマー（MA）、および、任意選択的に、VDF とは異なる少なくとも 1 つの他のモノマー（F）に由来する繰り返し単位を含むポリマー（F - 1）である。

【 0 0 9 0 】

50

ポリマー (F - 1) は、好ましくは、
(a ') 少なくとも 60 モル %、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 85 モル % のフッ化ビニリデン (V D F) と ;
(b ') 任意選択的に、 0 . 1 モル % ~ 15 モル %、好ましくは 0 . 1 モル % ~ 12 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 10 モル % のフッ化ビニル (V F ₁)、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ペン (H F P)、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)、パーフルオロメチルビニルエーテル (P M V E) から選択される少なくとも 1 つのモノマー (F) と ;
(c ') 0 . 01 モル % ~ 20 モル %、好ましくは 0 . 05 モル % ~ 18 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 10 モル % の上で定義されたような式 (I) の少なくとも 1 つのモノマー (M A) と
を含む。

10

【 0091 】

上に定義されたような少なくとも 1 つのポリマー (F - 1) を含む水性ラテックスであって、ポリマー (F - 1) が、 I S O 13321 に従って測定されるように、 1 μ m 未満の平均一次粒径を有する一次粒子の形態下にある水性ラテックスを使用することによって、それによって提供される組成物 (C) は有利には、リチウム硫黄電池用の正極の製造プロセス中に金属基板への高められた接着特性を示すことが分かった。

【 0092 】

本発明の目的のためには、「粉末状電極形成材料 [材料 (E)]」は、電池充電 / 放電サイクル中に還元されるおよび酸化されることができる非導電性粒状材料を意味することを意図される。

20

【 0093 】

材料 (E) は典型的には元素硫黄からなる。

【 0094 】

材料 (E) は好ましくは、環状八硫黄 (S ₈) およびその環状 S ₁₂ 同素体からなる群から選択される。

【 0095 】

材料 (E) は典型的には、コロイド状硫黄粉末と、前記コロイド状硫黄粉末がゴムベース中の元素硫黄の水性懸濁液から通常回収されるという点において区別される。

30

【 0096 】

本発明の目的のためには、「粉末状導電性材料 [材料 (C)]」とは、導線性粒状材料を意味することを意図される。

【 0097 】

材料 (C) は好ましくは、

- カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびファーネスブラックなどのカーボンベースの材料、
 - N i、C o、C u、P t、A g、A u およびそれらの合金の金属粉末、ならびに
 - ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールおよびそれらの混合物からなる群から選択されるポリマー
- からなる群から選択される。

40

【 0098 】

本発明の目的のためには、「有機溶媒 [溶媒 (S)]」とは、有機液体媒体を意味することを意図される。用語「液体」とは、大気圧下に 20 でその液体状態にある物質を意味する。

【 0099 】

好適な溶媒 (S) の非限定的な例としては、とりわけ、以下のもの :

- 脂肪族、脂環式または芳香族エーテルオキシド、より具体的には、ジエチルオキシド、ジプロピルオキシド、ジイソプロピルオキシド、ジブチルオキシド、メチル第三ブチルエーテル、ジペンチルオキシド、ジイソペンチルオキシド、エチレングリコールジメチル

50

エーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ベンジルオキシド；ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）；

- エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテルなどのグリコールエーテル；

- エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル；

- メチルアルコール、エチルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；

- アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン；

- イソプロピルアセテート、n - ブチルアセテート、メチルアセトアセテート、ジメチルフタレート、g - ブチロラクトンなどの線状もしくは環状エステル；

- N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド（DMAC）、N, N - ジメチルホルムアミド（DMF）およびN - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）などの線状もしくは環状アミド；

- リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどのリン酸エステル、

- ジメチルスルホキシド（DMSO）；ならびに

- メチルカーボネート、エチルカーボネート、n - プロピルカーボネート、第二プロピルカーボネート、n - ブチルカーボネート、t - ブチルカーボネート、メチル - エチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチル - プロピルカーボネート、メチル - ブチルカーボネート、およびエチル - ブチルカーボネート；35 ~ 38 の融点を有するエチレンカーボネート（CAS # 96 - 49 - 1）；240 の沸点を有するプロピレンカーボネート（CAS # 108 - 32 - 7）；ブチレンカーボネート異性体；ならびにビニレンカーボネートなどの、式（R_B）CO₃（R_A）（式中、互いに等しいかもしくは異なる、R_A および R_B は、線状もしくは分岐 C₁ ~ C₄ アルキル基を表す）の有機カーボネートからなる群から選択される有機カーボネート

が挙げられる。

【0100】

組成物（C）は好ましくは、いかなる溶媒（S）も含まず、より好ましくは、化学物質安全性分類に従って発癌性、変異原性または生殖毒性と見なされたいかなる溶媒（S）（CMR溶媒）も含まない。組成物（C）はさらにより好ましくは、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）、N, N - ジメチルホルムアミド（DMF）およびN, N - ジメチルアセトアミド（DMAC）を含まない。

【0101】

試剤（B）は典型的には、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリアクリロニトリルからなる群から選択される。

【0102】

組成物（C）が少なくとも1つの結合剤〔試剤（B）〕を含む場合、組成物（C）は好ましくは、典型的には0.2重量% ~ 10重量%に含まれる量で、カルボキシメチルセルロース（CMC）を含む。

【0103】

組成物（C）の製造方法の工程（iii - 1）下に、すり潰しは、ボールミル、インペラミルまたは他の好適なデバイスを用いることによってなどの任意の好適な技術によって実施することができる。

【0104】

10

20

30

40

50

当業者は適切に、所望の粒径を提供するようにすり潰しの時間を選択するであろう。

【0105】

組成物(C)の製造方法の工程(iv-1)下に、工程(i-1)で提供される水性ラテックスは、典型的には、好ましくは攪拌下に、他の成分と混ぜ合わせられる。

【0106】

当業者は適切に、前記水性ラテックス内の前記成分の様な分配を得ることを可能にするように組成物(C)の粘度を適切に合わせるであろう。

【0107】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法の工程(ii-2)下に、金属基板は典型的には、アルミニウム、銅、ニッケル、金からなる群から選択される金属でできた箔である。

10

【0108】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法の工程(iii-2)下に、組成物(C)は、典型的には当技術分野で一般に公知の任意の堆積技術によって金属基板に少なくとも1つの表面上へ塗布される。

【0109】

好適な堆積技術の非限定的な例としては、とりわけ、キャストイング、ドクターブレード、吹き付けコーティング、ブラシ、ローラー、スクリーン印刷、インクジェット印刷技術が挙げられる。

【0110】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法の工程(iv-2)下に、もしあれば、工程(iii-2)で提供されるアセンブリは、典型的にはプレスまたはカレンダー掛け技術によって後処理される。それによって提供されるアセンブリの所望の厚さ、密度および気孔率を提供することができる、他の公知方法もまた、工程(iii-2)で提供されるアセンブリを後処理するために好適である。

20

【0111】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法の工程(v-2)下に、工程(iii-2)か(iv-2)かのどちらかで提供されるアセンブリは、大気圧下に、有利には高くても60の温度で、好ましくは10 ~ 40 に含まれる温度で典型的には乾燥させられる。

【0112】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、および刊行物のいずれかの開示が、用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

30

【0113】

本発明は、以下の実施例に関連してより詳細にこれから説明されるが、実施例の目的は、例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0114】

原材料

100メッシュまたは350メッシュの粒径を有するSigma Aldrichから商業的に入手可能な元素硫黄粉末。

40

【0115】

80重量%の硫黄含有率を有する50~100メッシュの粒径を有するSigma Aldrichから商業的に入手可能なコロイド状硫黄粉末。

【0116】

Timcalから商業的に入手可能なSUPER P(登録商標)カーボンブラック。

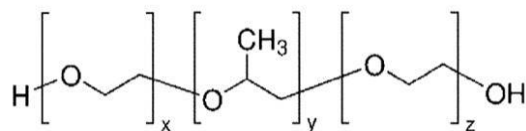
【0117】

式 $Cl(C_3F_6O)_nCF_2COONa$ のFLUOROLINK(登録商標)7800 SWフッ素化界面活性剤。

【0118】

約14600の平均数分子量を有する式

50



の PLURONIC (登録商標) F - 108 含水素界面活性剤。

【0119】

700000の平均分子量を有するカルボキシメチルセルロース(CMC)。

【0120】

VDF - HFP - AAポリマー水性ラテックスの製造

バッフルと40rpmで作動する攪拌機とを備えた21リットルの横型反応器オートクレープに、14リットルの脱イオン水、引き続きFLUOROLINK(登録商標)7800 SWナトリウム塩フッ素化界面活性剤の20重量%水溶液0.1gを導入した。35バールの圧力を、それぞれ、61:39の重量比でVDFおよびHFPガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。温度を次に85にし、400mlの過硫酸アンモニウム(APS)の37.5g/l水溶液を20分間にわたって添加した。試行の全継続時間の間、合成される250gのポリマーごとにアクリル酸(AA)の溶液(水中の5重量%アクリル酸)50mlを供給した。5000gの混合物が供給されたとき、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保ったまま圧力を11バールまで低下させた。最終反応時間は150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。

【0121】

そのようにして得られたVDF - HFP - AAポリマーは、VDFに由来する77.4モル%の繰り返し単位と、HFPに由来する21.5モル%の繰り返し単位とアクリル酸(AA)に由来する1.1モル%の繰り返し単位とを含有した。

【0122】

そのようにして得られた水性ラテックスは、25.4重量%の固形分を有した。VDF - HFP - AAポリマーは、ISO 13321に従って測定されるように、275nmの平均一次サイズを有する粒子の形態下で水性ラテックス中に分散していた。

【0123】

VDFホモポリマー水性ラテックスの製造

バッフルと40rpmで作動する攪拌機とを備えた21リットルの横型反応器オートクレープに、14リットルの脱イオン水、引き続きFLUOROLINK(登録商標)7800 SWナトリウム塩フッ素化界面活性剤の20重量%水溶液0.1gを導入した。35バールの圧力を、VDFガス状モノマーを供給することによって全試行の全体にわたって一定に維持した。次に温度を85にし、400mlの過硫酸アンモニウム(APS)の37.5g/l水溶液を20分間にわたって添加した。5000gの混合物が供給されたとき、混合物の供給を中断し、次に反応温度を一定に保ったまま圧力を11バールまで低下させた。最終反応時間は120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、PLURONIC(登録商標)F108含水素界面活性剤の10重量%水溶液1000gを攪拌しながら添加した。

【0124】

そのようにして得られた水性ラテックスは、27.6重量%の固形分を有した。VDFホモポリマーは、ISO 13321に従って測定されるように、250nmの平均一次サイズを有する粒子の形態下で水性ラテックス中に分散していた。

【0125】

実施例1

電極形成組成物を、n-ヘキサンの存在下で100メッシュの粒径を有する20.37gの元素硫黄粉末と2.55gのSUPER P(登録商標)カーボンブラックとを乳鉢で湿式粉碎することによって調製した。均一なS/C混合物が、n-ヘキサンの蒸発後に

得られた。次に、22 gの1.5% w/wのCMC水溶液と、0.41 gの10% w/wのPLURONIC（登録商標）F-108含水素界面活性剤水溶液と6.0 gのS/C混合物とを、DISPERMAT（登録商標）攪拌機を用いて混合した。その後、本明細書で上に詳述されたように製造された1.3 gの25.4% w/wのVDF-HFP-AAポリマー水性ラテックスを混合物に添加し、追加の攪拌後に、22% w/wの固形分を有する均一組成物が得られた。

【0126】

正極を、20 μmの厚さを有するアルミ箔上への前記均一組成物のテープキャストイング、引き続き室温での乾燥によって製造した。

【0127】

実施例 2

実施例 1の下で詳述されたのと同じ手順に従ったが、325メッシュの粒径を有する16.7 gの元素硫黄粉末と2.09 gのSUPER P（登録商標）カーボンブラックとを使用した。22% w/wの固形分を有する均一組成物が得られた。

【0128】

正極を、20 μmの厚さを有するアルミ箔上への前記均一組成物のテープキャストイング、引き続き室温での乾燥によって製造した。

【0129】

実施例 3

実施例 2の下で詳述されたのと同じ手順に従ったが、16.76 gの2% w/wのCMC水溶液と、0.41 gの10% w/wのPLURONIC（登録商標）F-108含水素界面活性剤水溶液と6.0 gの実施例 2で調製されたS/C混合物とを、DISPERMAT（登録商標）攪拌機を用いて、混合した。次に、本明細書で上に詳述されたように製造された1.3 gの25.4% w/wのVDF-HFP-AAポリマー水性ラテックスを混合物に添加した。27.4% w/wの固形分を有する均一組成物が得られた。

【0130】

正極を、20 μmの厚さを有するアルミ箔上への前記均一組成物のテープキャストイング、引き続き室温での乾燥によって製造した。

【0131】

比較例 1

電極形成組成物を、n-ヘキサンの存在下で100メッシュの粒径を有する8.08 gの元素硫黄粉末と1.01 gのSUPER P（登録商標）カーボンブラックとを乳鉢で湿式粉碎することによって調製した。均一なS/C混合物が、n-ヘキサンの蒸発後に得られた。次に、DMSO中4% w/wのSOLEF（登録商標）5130 PVDFホモポリマー27 gとS/C混合物とを、DISPERMAT（登録商標）攪拌機を用いて混合した。28% w/wの固形分を有する均一組成物が得られた。

【0132】

正極を、20 μmの厚さを有するアルミ箔上への前記均一組成物のテープキャストイング、引き続き70 °Cでの乾燥によって製造した。

【0133】

比較例 2

電極形成組成物を、24.21 gの2% w/wのCMC水溶液と、0.29 gの10% w/wのPLURONIC（登録商標）F108含水素界面活性剤水溶液と4.33 gの実施例 2で調製されたS/C混合物とを、DISPERMAT（登録商標）攪拌機を用いて、乳鉢で湿式粉碎することによって調製した。16.8% w/wの固形分を有する均一組成物が得られた。

【0134】

正極を、20 μmの厚さを有するアルミ箔上への前記均一組成物のテープキャストイング、引き続き室温での乾燥によって製造した。

【0135】

10

20

30

40

50

比較例 3

電極形成組成物を、*n*-ヘキサンの存在下で 13.9 g のコロイド状硫黄粉末と 1.74 g の SUPER P (登録商標) カーボンブラックとを乳鉢で湿式粉碎することによって調製した。均一な S / C 混合物が、*n*-ヘキサンの蒸発後に得られた。次に、7.33 g の 1.5 % w / w の CMC 水溶液と、0.40 g の 10 % w / w の PLURONIC (登録商標) F - 108 含水素界面活性剤水溶液と 9.86 g の S / C 混合物と 14.9 g の水とを、DISPERMAT (登録商標) 攪拌機を用いて混合した。その後、本明細書で上に詳述されたように製造された 3.9 g の 25.4 % w / w の VDF - HFP - AA ポリマー水性ラテックスを混合物に添加し、追加の攪拌後に、30 % w / w の固形分を有する均一組成物が得られた。

10

【0136】

そのようにして得られた組成物を、20 μ m の厚さを有するアルミ箔上へテープキャストすることによって処理した。

【0137】

アルミニウム電流コレクター上へそのように処理された組成物の不十分な接着が観察された。

【0138】

比較例 4

電極形成組成物を、*n*-ヘキサンの存在下で 100 メッシュの粒径を有する 4.44 g の元素硫黄粉末と 0.56 g の SUPER P (登録商標) カーボンブラックとを乳鉢で湿式粉碎することによって調製した。均一な S / C 混合物が、*n*-ヘキサンの蒸発後に得られた。次に、0.35 g の 10 % w / w の PLURONIC (登録商標) F - 108 含水素界面活性剤水溶液と、5 g の S / C 混合物と 18 g の水とを、DISPERMAT (登録商標) 攪拌機を用いて混合した。その後、2.05 g の 27.6 % w / w の VDF ホモポリマー水性ラテックスを混合物に添加し、追加の攪拌後に、22.1 % w / w の固形分を有する均一組成物が得られた。

20

【0139】

そのようにして得られた組成物を、20 μ m の厚さを有するアルミ箔上へテープキャストすることによって処理した。

【0140】

アルミニウム電流コレクター上へそのように処理された組成物の不十分な接着が観察された。

30

【0141】

電気化学的測定

一連の充電 - 放電サイクルからなる定電流サイクルを、本明細書で下に詳述されるように製造されたリチウム硫黄電池の性能を調べるために 2 つのカットオフ電位 (上位および下位) の間で規定の電流で実施した。

【0142】

電気化学的測定は、実施例 1 ~ 3 ならびに比較例 1 および 2 により製造された電極の 14 mm 円形検体上へ多重チャンネル・ポテンシオスタット / ガルバノスタット VMP3 (BioLogic) を用いて行った。充電 - 放電サイクル試験は、2 電極配置を用いることによって行った。電気化学セルは、作用電極としての実施例 1 ~ 3 ならびに比較例 1 および 2 のいずれかによる正極と、対電極および参照電極としてのリチウム箔とテトラ (エチレングリコール) ジメチルエーテル (TEGDME) / 1, 3 - ジオキソラン (DIOX) (容積で 50 : 50) 中の 1 M のリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (LiTFSI) からなる電解質溶液で満たされた 2 ガラス繊維セパレータとを使用してアルゴン充填グローブボックス中で組み立てられた CR2032 コインセルであった。充電 - 放電サイクル試験は、最大 30 サイクルについて C / 5.7 充電 - 放電レートで行った。カットオフ電圧は、Li に対して 1 ~ 3 V であった。

40

【0143】

50

充電 - 放電サイクルの数に対して放電比容量 [m A h / g] およびクーロン効率 [%] を測定した。

【 0 1 4 4 】

実施例 1 ~ 3 でとりわけ表されるような本発明により製造された正極が、比較例 1 および 2 でとりわけ表されるような当技術分野で一般に公知の正極と比べてリチウム硫黄電池での使用に特に好適であることが分かった（本明細書で下の表 1 を参照されたい）。

【 0 1 4 5 】

表1

実験		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
放電比容量 [mAh/g]	サイクル 1	579	606	598	546	605
	サイクル 5	322	320	319	316	345
	サイクル 10	302	289	294	286	298
	サイクル 15	280	261	286	267	240
	サイクル 20	257	244	274	257	-
	サイクル 25	240	229	254	-	-
	サイクル 30	227	217	236	-	-
クーロン効率 [%]	サイクル 1	113	115	134	113	107
	サイクル 5	85	86	101	85	78
	サイクル 10	82	84	99	83	68
	サイクル 15	81	83	100	83	61
	サイクル 20	80	83	98	81	-
	サイクル 25	79	84	97	-	-
	サイクル 30	80	85	97	-	-

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/072572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/1397 H01M4/62 H01M10/052 H01M4/04
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)

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.
Y	US 2010/304270 A1 (AMIN-SANAYEI RAMIN [US] ET AL) 2 December 2010 (2010-12-02) page 2, paragraph 0019 - page 5, paragraph 0066 page 6 - page 9; examples 4-18 claims 1,6	1-15
Y	US 2003/073000 A1 (LEE JEA-WOAN [KR] ET AL) 17 April 2003 (2003-04-17) pages 3-4; examples 1-2 page 1, paragraph 0003 page 2, paragraph 0031 ----- -/--	1-15

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2014

Date of mailing of the international search report

23/12/2014

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

Kelly, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/072572

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>W0 2013/010936 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]; STANGA MILENA [IT]; PIERI RICCARDO) 24 January 2013 (2013-01-24) page 1, paragraph 0002 page 19, paragraph 0087 page 3, paragraph 0017 page 23, paragraph 0109 -----</p>	1-15
A	<p>US 2004/029014 A1 (HWANG DUCK-CHUL [KR] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) page 1, paragraph 0003 page 2, paragraph 0031 -----</p>	1-15
A	<p>US 2003/073005 A1 (KIM SEOK [KR] ET AL) 17 April 2003 (2003-04-17) page 1, paragraph 0003 page 3, paragraph 0044 -----</p>	1-15
A	<p>US 7 147 967 B1 (READ JEFFREY A [US]) 12 December 2006 (2006-12-12) column 2, lines 10-36 -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/072572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010304270	A1	02-12-2010	AU 2010254037 A1 22-12-2011
			CA 2763635 A1 02-12-2010
			CN 102449812 A 09-05-2012
			EP 2436067 A1 04-04-2012
			JP 2012528466 A 12-11-2012
			KR 20120030065 A 27-03-2012
			RU 2011154157 A 10-07-2013
			SG 176215 A1 30-01-2012
			TW 201041992 A 01-12-2010
			US 2010304270 A1 02-12-2010
			WO 2010138647 A1 02-12-2010
US 2003073000	A1	17-04-2003	CN 1412870 A 23-04-2003
			JP 2003123739 A 25-04-2003
			KR 20030032364 A 26-04-2003
			US 2003073000 A1 17-04-2003
WO 2013010936	A1	24-01-2013	CA 2839389 A1 24-01-2013
			EP 2731990 A1 21-05-2014
			JP 2014527097 A 09-10-2014
			KR 20140051945 A 02-05-2014
			US 2014154573 A1 05-06-2014
			WO 2013010936 A1 24-01-2013
US 2004029014	A1	12-02-2004	CN 1495937 A 12-05-2004
			JP 2004071566 A 04-03-2004
			KR 20040013585 A 14-02-2004
			US 2004029014 A1 12-02-2004
US 2003073005	A1	17-04-2003	EP 1302997 A2 16-04-2003
			KR 20030031396 A 21-04-2003
			US 2003073005 A1 17-04-2003
US 7147967	B1	12-12-2006	NONE

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 ピエリ, リッカルド

イタリア国 イ - 2 0 1 2 2 ミラノ ミラノ, ヴィア サンタ クローチェ 1

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA19 BA16 CA11 CB12 DA10 DA11 EA02 EA03 EA04
EA05 EA08 EA23 EA24 GA02 GA03 GA05 GA10 GA22 GA27
HA01 HA02 HA05 HA14