(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年5月30日(30.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/110010 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *H01M 50/414* (2021.01)
C08K 3/013 (2018.01) *H01M 50/42* (2021.01)
C08K 5/11 (2006.01) *H01M 50/426* (2021.01)
C08L 67/00 (2006.01) *H01M 50/434* (2021.01)
C09D 7/61 (2018.01) *H01M 50/443* (2021.01)
C09D 7/63 (2018.01) *H01M 50/446* (2021.01)
C09D 167/00 (2006.01) *H01M 50/451* (2021.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039526

(22) 国際出願日： 2024年11月7日(07.11.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-197252 2023年11月21日(21.11.2023) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 (JP).

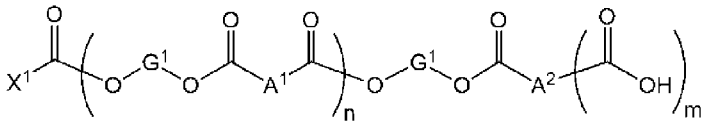
(72) 発明者: 山崎 優 (**YAMASAKI Masaru**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 (JP). 吉村 洋志(**YOSHIMURA Hiroshi**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 (JP). 田尻 裕輔(**TAJIRI Yusuke**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 (JP).

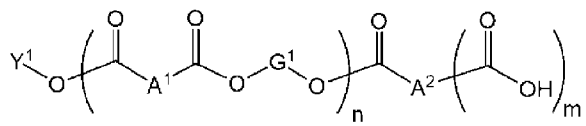
(74) 代理人: 大野 孝幸(**ONO Takayuki**); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 (JP).

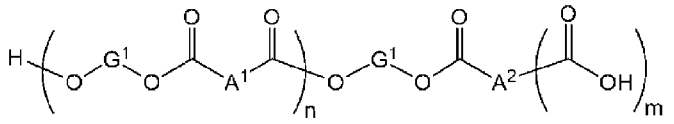
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

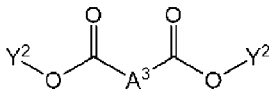
(54) **Title:** ANTIPLASTICIZER, INORGANIC PARTICLE-CONTAINING RESIN COMPOSITION, SECONDARY BATTERY SEPARATOR COATING COMPOSITION, SECONDARY BATTERY SEPARATOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 逆可塑化剤、無機粒子含有樹脂組成物、二次電池セパレータ用コーティング組成物、二次電池セパレータおよび二次電池


(A-1)


(A-2)


(A-3)


(B)

(57) **Abstract:** Provided is an antiplasticizer capable of improving both the dispersibility of inorganic particles and the elastic modulus of a binder resin. Specifically, this antiplasticizer contains: at least one polyester selected from the group consisting of polyesters represented by general formula (A-1), polyesters represented by general formula (A-2), and polyesters represented by general formula (A-3); and a diester represented by general formula (B). The polyester and the diester are contained at a mass ratio of polyester:diester = 99.5:0.5 to 95:5.

WO 2025/110010 A1

［続葉有］

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:バインダー樹脂の弾性率および無機粒子の分散性の両方を向上させることができる逆可塑化剤を提供する。具体的には、一般式(A－1)で表されるポリエステル、一般式(A－2)で表されるポリエステルおよび一般式(A－3)で表されるポリエステルからなる群から選択される1種以上のポリエステルと、一般式(B)で表されるジエステルとを含有する逆可塑化剤であって、前記ポリエステルおよび前記ジエステルを、ポリエステル:ジエステル＝９９．５：０．５～９５：５の質量比で含有する逆可塑化剤。

明　細　書

発明の名称 ：

逆可塑化剤、無機粒子含有樹脂組成物、二次電池セパレータ用コーティング組成物、二次電池セパレータおよび二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、逆可塑化剤、無機粒子含有樹脂組成物、二次電池セパレータ用コーティング組成物、二次電池セパレータおよび二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素の排出量削減を達成すべく、各国で電気自動車の導入が急速に進んでいる。当該電気自動車の駆動電源には、高エネルギー密度であるリチウムイオン電池（ＬｉＢ）が広く採用されている。

[0003] ＬｉＢは、正極、セパレータ、負極の積層構造からなり、セパレータは一般に多孔性基材上に無機粒子を含むコーティング層が積層した積層体である。前記無機粒子はセパレータの耐熱性を高める目的で主に使用されるが、その分散性が不十分である場合に多孔性基材との密着性が低下し、電池性能が低下してしまう問題があった。この問題に対して、無機粒子を含むコーティング層にその分散性を向上する添加剤を加えて、電池性能を向上しようという試みがある（例えば特許文献１）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２２－１２１５１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１では、添加剤によって無機粒子の分散性を向上させることで、セパレータを構成する多孔性基材とコーティング層との接着性を改善している。しかしながら、セパレータの接着性の問題は、セパレータと電極との間

にもある。コーティング層中の無機粒子の分散性を向上させた場合に、セパレータと電極との接着性を担保することが難しくなる問題があった。無機粒子の分散性を向上させるだけではセパレータ電極間の接着の問題を解決できない。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、バインダー樹脂の弾性率および無機粒子の分散性の両方を向上させることができる逆可塑化剤を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、基材とコーティング層の積層体であるセパレータであって、コーティング層中の無機粒子分散性が良好であり、電極との接着性も向上したセパレータを製造できる二次電池セパレータ用コーティング組成物を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、基材とコーティング層の積層体であるセパレータであって、コーティング層中の無機粒子分散性が良好であり、電極との接着性も向上したセパレータを提供することである。

課題を解決するための手段

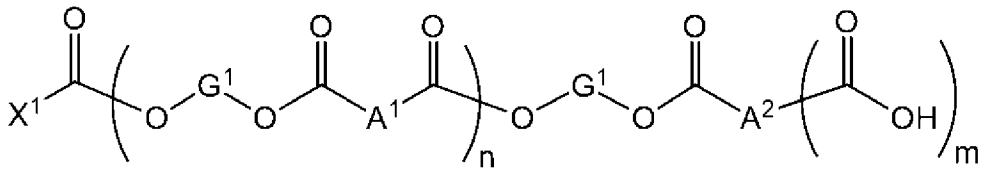
[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定のポリエステルと特定のジエステルを特定の質量比で含有する逆可塑化剤が、基材とコーティング層の積層体であるセパレータのコーティング層中の無機粒子分散性を良好とし、セパレータの電極との接着性も改善できることを見出し、本発明を完成させた。

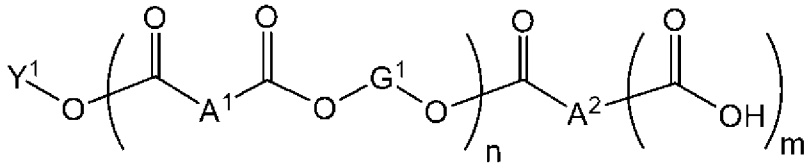
[0008] すなわち、本発明は、下記逆可塑化剤等に関するものである。

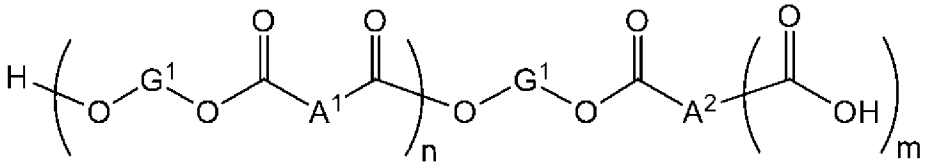
１．下記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステル、下記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルおよび下記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルからなる群から選択される１種以上のポリエステルと、下記一般式（Ｂ）で表されるジエステルとを含有する逆可塑化剤であって、

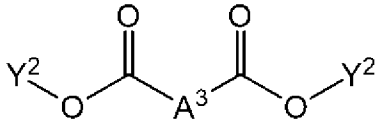
前記ポリエステルおよび前記ジエステルを、ポリエステル：ジエステル＝９９．５：０．５～９５：５の質量比で含有する逆可塑化剤。

[化1]


(A-1)


(A-2)


(A-3)


(B)

（前記一般式（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）および（Ｂ）において、

Ｇ[1]は、炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基であり、

Ａ[1]は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

Ａ[2]は、炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基であり、

Ｘ[1]は、炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基であり、

Ｙ[1]は、水素原子又は炭素原子数１～３０のモノアルコール残基であり、

Ａ[3]は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

Ｙ[2]は、炭素原子数１～３０のモノアルコール残基であり、

ｎは繰り返し数を表し、

ｍは、Ａ[2]の脂肪族ポリカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基の数から１つ減じた整数である。）

２．Ｇ[1]が炭素原子数３～２０の分岐構造を有する脂肪族ジオール残基である１に記載の逆可塑化剤。

３．Ａ[1]が炭素原子数４～１０の脂肪族ジカルボン酸残基である１又は２に記

載の逆可塑化剤。

４．A^2が、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基又は炭素原子数４～１８の芳香族トリカルボン酸残基である１～３のいずれかに記載の逆可塑化剤。

５．A^2が、アジピン酸残基、マレイン酸残基およびトリメリット酸残基から選択される１以上である１～４のいずれかに記載の逆可塑化剤。

６．前記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステル、前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルおよび前記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルの数平均分子量が、それぞれ１，０００～５，０００の範囲にある１～５のいずれかに記載の逆可塑化剤。

７．１～６のいずれかに記載の逆可塑化剤と、無機粒子と、バインダー樹脂と、溶媒とを含有する無機粒子含有樹脂組成物。

８．７に記載の無機粒子含有樹脂組成物の成形体。

９．１～６のいずれかに記載の逆可塑化剤と、無機粒子と、バインダー樹脂と、溶媒とを含有する二次電池セパレータ用コーティング組成物。

１０．前記無機粒子１００質量部に対して、前記逆可塑化剤を０．２～２．０質量部の範囲の含有する９に記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物。

１１．前記無機粒子が、$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（$0<x<1$、$0<y<1$）、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$、$HfO_2$、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、MgO、NiO、CaO、ZnO、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、SiCからなる群から選択される１種以上である９又は１０に記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物。

１２．前記バインダー樹脂が、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル共重合体、（メタ）アクリル重合体、フッ素重合体、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリルアミド共重合体、（メタ）アクリロニトリル重合体、および芳香族モノビニル／（メタ）アクリル共重合体からなる群から選択される１種以

上である９～１１のいずれかに記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物。

１３．基材と、９～１２のいずれかに記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物で形成されたコーティング層とを含む積層体である二次電池セパレータ。

１４．正極と、負極と、前記正極および前記負極に挟持されてなる１３に記載の二次電池セパレータとを含む二次電池。

発明の効果

[0009] 本発明により、バインダー樹脂の弾性率および無機粒子の分散性の両方を向上させることができる逆可塑化剤が提供できる。

本発明により、基材とコーティング層の積層体であるセパレータであって、コーティング層中の無機粒子分散性が良好であり、電極との接着性も向上したセパレータを製造できる二次電池セパレータ用コーティング組成物が提供できる。

本発明により、基材とコーティング層の積層体であるセパレータであって、コーティング層中の無機粒子分散性が良好であり、電極との接着性も向上したセパレータが提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

尚、本明細書中の化合物は、化石資源由来であってもよく、生物資源由来であってもよい。

[0011] ［逆可塑化剤］

「逆可塑化剤（antiplasticizar）」とは、物質の弾性率を向上させる物質の総称である。

本発明の逆可塑化剤は、特定のポリエステルと特定のジエステルを特定の質量比で含有し、後述するバインダー樹脂の弾性率を向上させる逆可塑化効

果だけでなく、無機粒子の分散性も向上させることができる。

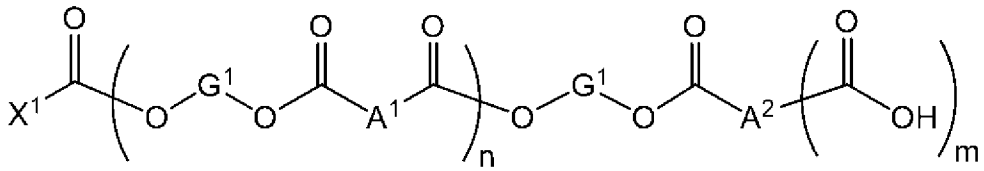
[0012] 本発明の逆可塑化剤を構成するポリエステルを「本発明のポリエステル」という場合があり、本発明の逆可塑化剤を構成するジエステルを「本発明のジエステル」という場合がある。

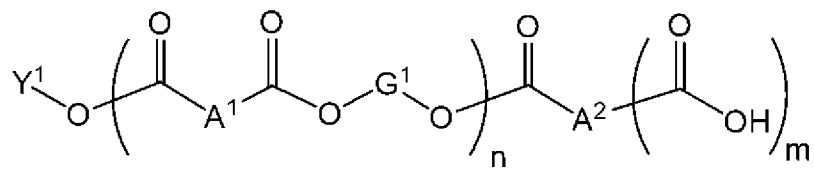
以下、本発明のポリエステルおよび本発明のジエステルのそれぞれについて説明する。

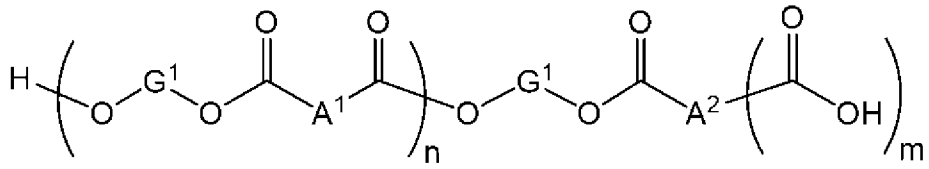
[0013] （ポリエステル）

本発明のポリエステルは、下記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステル、下記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルおよび下記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルからなる群から選択される１種以上である。

[0014] [化2]


(A-1)


(A-2)


(A-3)

（前記一般式（Ａ－１）、（Ａ－２）および（Ａ－３）において、

G^1は、炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基であり、

A^1は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

A^2は、炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基であり、

X^1は、炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基であり、

Y^1は、水素原子又は炭素原子数１～３０のモノアルコール残基であり、

ｎは繰り返し数を表し、

ｍは、Ａ^{2}の脂肪族ポリカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基の数から１つ減じた整数である。）

[0015] 本発明のポリエステルは、少なくとも一方の末端にカルボキシル基を有するポリエステルであり、当該カルボキシル基が無機粒子に吸着し、無機粒子の分散性を向上させることができる。

[0016] 本発明において「ジオール残基」および「アルコール残基」とは、ジオールおよびアルコールから水酸基を除いた残りの有機基である。

本発明において「モノカルボン酸残基」とは、モノカルボン酸からカルボキシル基を除いた残りの有機基である。モノカルボン酸残基の炭素原子数については、カルボキシル基中の炭素原子は含まないものとする。

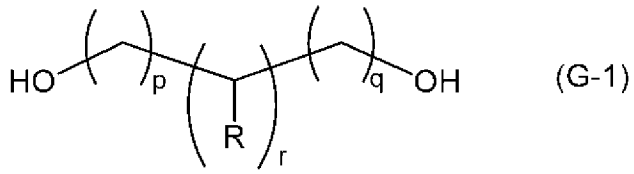
本発明において「ジカルボン酸残基」とは、ジカルボン酸からカルボキシル基を除いた残りの有機基である。ジカルボン酸残基の炭素原子数については、カルボキシル基中の炭素原子は含まないものとする。

本発明において「ポリカルボン酸残基」とは、２以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸からカルボキシル基を除いた残りの有機基である。例えばポリカルボン酸残基がジカルボン酸残基、トリカルボン酸残基又はテトラカルボン酸残基である場合、前記ジカルボン酸残基、前記トリカルボン酸残基又は前記テトラカルボン酸残基とは、これらが有するカルボキシル基を除いた残りの有機基である。ポリカルボン酸残基の炭素原子数については、カルボキシル基中の炭素原子は含まないものとする。

[0017] Ｇ^{1}の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基の脂肪鎖は、直鎖でも分岐状でもよく、脂環構造および／又はエーテル結合を含んでもよい。また、Ｇ^{1}の脂肪族ジオール残基の脂肪鎖は、飽和の脂肪鎖でもよく、炭素炭素不飽和結合を有する不飽和の脂肪鎖でもよい。

[0018] Ｇ^{1}の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基は、好ましくは炭素原子数３～２０の分岐構造を有する脂肪族ジオール残基を含み、より好ましくは下記一般式（Ｇ－１）で表されるジオール残基を含む。

[化3]



(G-1)

（前記一般式（Ｇ－１）中、

ｐは１以上の整数であり、ｑは０以上の整数であり、ｒは１以上の整数であり、

Ｒは水素原子又は炭素原子数１以上のアルキル基であって、ｒ個のＲの少なくとも１つは炭素原子数１以上のアルキル基であり、

ｐ、ｑ、ｒおよびＲの炭素原子数の合計が３～２０の範囲の整数である。）

[0019] Ｇ[1]の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基としては、例えばエチレングリコール残基、１，２－プロピレングリコール残基、１，３－プロパンジオール残基、１，２－ブタンジオール残基、１，３－ブタンジオール残基、２－メチル－１，３－プロパンジオール残基、１，４－ブタンジオール残基、１，５－ペンタンジオール残基、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）残基、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール（３，３－ジメチロールペンタン）残基、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール（３，３－ジメチロールヘプタン）残基、３－メチル－１，５－ペンタンジオール残基、１，６－ヘキサンジオール残基、２，２，４－トリメチル１，３－ペンタンジオール残基、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール残基、２－メチル－１，８－オクタンジオール残基、１，９－ノナンジオール残基、１，１０－デカンジオール残基、１，１２－ドデカンジオール残基、１，２－テトラデカンジオール残基、１，２－ドデカンジオール残基等が挙げられる。

[0020] Ｇ[1]の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基は、脂環構造を含んでもよく、当該脂環構造を含む炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基としては、例えば１，３－シクロペンタンジオール残基、１，２－シクロヘキサンジ

オール残基、１，３－シクロヘキサンジオール残基、１，４－シクロヘキサンジオール残基、１，２－シクロヘキサンジメタノール残基、１，４－シクロヘキサンジメタノール残基等が挙げられる。

[0021] G^1の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基は、エーテル結合（－Ｏ－）を含んでもよく、当該エーテル結合を含む炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基としては、例えばジエチレングリコール残基、トリエチレングリコール残基、テトラエチレングリコール残基、ジプロピレングリコール残基、トリプロピレングリコール残基等が挙げられる。

[0022] G^1は、好ましくは炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基であり、より好ましくは炭素原子数２～１４の脂肪族ジオール残基であり、さらに好ましくはエチレングリコール残基、ジエチレングリコール残基、１，２－プロピレングリコール残基、１，６－ヘキサンジオール残基、３－メチル－１，５－ペンタンジオール残基、１，４－ブタンジオール残基、１，３－ブタンジオール残基、１，２－テトラデカンジオール残基又は１，２－ドデカンジオール残基である。

[0023] A^1の脂肪族ジカルボン酸残基の脂肪鎖は、直鎖でも分岐状でもよく、脂環構造および／又はエーテル結合を含んでもよい。また、A^1の脂肪族ジカルボン酸残基の脂肪鎖は、飽和の脂肪鎖でもよく、炭素炭素不飽和結合を有する不飽和の脂肪鎖でもよい。

[0024] A^1の炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基としては、コハク酸残基、グルタル酸残基、アジピン酸残基、ピメリン酸残基、スベリン酸残基、アゼライン酸残基、セバシン酸残基、ドデカンジカルボン酸残基、マレイン酸残基、フマル酸残基、１，２－ジカルボキシシクロヘキサン残基、１，２－ジカルボキシシクロヘキセン残基等が挙げられ、好ましくはコハク酸残基、グルタル酸残基、アジピン酸残基又はセバシン酸残基である。

[0025] A^1の炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基は、好ましくは炭素原子数２～１０の脂肪族ジカルボン酸残基であり、より好ましくは炭素原子数４～１０の脂肪族ジカルボン酸残基である。

[0026] A^2の炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基が、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基である場合、当該脂肪族ジカルボン酸残基は、A^1の炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基と同じである。

[0027] A^2の炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基が、炭素原子数２～１８のトリカルボン酸以上の脂肪族ポリカルボン酸残基である場合、当該トリカルボン酸以上の脂肪族ポリカルボン酸残基の脂肪鎖は、直鎖でも分岐状でもよく、脂環構造および／又はエーテル結合を含んでもよい。また、当該トリカルボン酸以上の脂肪族ポリカルボン酸残基の脂肪鎖は、飽和の脂肪鎖でもよく、炭素炭素不飽和結合を有する不飽和の脂肪鎖でもよい。

[0028] A^2の炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基が、炭素原子数２～１８のトリカルボン酸以上の脂肪族ポリカルボン酸残基である場合、当該トリカルボン酸以上の脂肪族ポリカルボン酸残基としては、トリカルバリル酸残基、アコニット酸残基、カンホロン酸残基、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸残基、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸残基等が挙げられる。

[0029] A^2の炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基は、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の芳香環に２以上のカルボキシル基が置換したもののカルボン酸残基である。

当該芳香環は、炭素原子数１～６のアルキル基、水酸基等の置換基が置換していてもよい。また、当該芳香環は、芳香環を構成する炭素原子が酸素原子、窒素原子等に置き換わったヘテロ芳香環であってもよい。

[0030] A^2の炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基としては、フタル酸残基（オルトフタル酸残基、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基）、トリメリット酸残基、ピロメリット酸残基、フランジカルボン酸残基、２－メチルテレフタル酸残基、４，４－スチルベンジカルボン酸残基、４，４－ビフェニルジカルボン酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、アントラセンジカルボン酸残基、４，４’－オキシビス安息香酸残基、４，４’－ジフェノキシエタンジカルボン酸残基、エチレン－ビス－ｐ－安息香酸残基、ヘミメリ

ット酸残基、トリメシン酸残基、ナフタレントリカルボン酸残基等が挙げられる。

[0031] A^2は好ましくはアジピン酸残基、マレイン酸残基およびトリメリット酸残基から選択される１以上である。

[0032] X^1の炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基は、例えば炭素原子数１～２０の脂肪族モノカルボン酸残基、炭素原子数６～２０の芳香族モノカルボン酸残基のいずれでもよく、好ましくは炭素原子数１～２０の脂肪族モノカルボン酸残基である。

[0033] X^1が炭素原子数１～２０の脂肪族モノカルボン酸残基である場合、当該炭素原子数１～２０の脂肪族モノカルボン酸残基の脂肪鎖は、直鎖でも分岐状でもよく、脂環構造および／又はエーテル結合を含んでもよい。また、当該炭素原子数１～２０の脂肪族モノカルボン酸残基の脂肪鎖は、飽和の脂肪鎖でもよく、炭素炭素不飽和結合を有する不飽和の脂肪鎖でもよい。

[0034] X^1の炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基としては、酢酸残基、プロピオン酸残基、ブタン酸残基、ヘキサン酸残基、オクタン酸残基、オクチル酸残基、安息香酸残基、ジメチル安息香酸残基、トリメチル安息香酸残基、テトラメチル安息香酸残基、エチル安息香酸残基、プロピル安息香酸残基、ブチル安息香酸残基、クミン酸残基、パラターシャリブチル安息香酸残基、オルソトルイル酸残基、メタトルイル酸残基、パラトルイル酸残基、エトキシ安息香酸残基、プロポキシ安息香酸残基、アニス酸残基等が挙げられる。

[0035] Y^1の炭素原子数１～３０のモノアルコール残基は、例えば炭素原子数１～３０の脂肪族モノアルコール残基、炭素原子数６～３０の芳香族モノアルコール残基のいずれでもよく、好ましくは炭素原子数１～３０の脂肪族モノアルコール残基である。

[0036] Y^1が炭素原子数１～３０の脂肪族モノアルコール残基である場合、当該炭素原子数１～３０の脂肪族モノアルコール残基の脂肪鎖は、直鎖でも分岐状でもよく、脂環構造および／又はエーテル結合を含んでもよい。また、当該炭素原子数１～３０の脂肪族モノアルコール残基の脂肪鎖は、飽和の脂肪鎖

でもよく、炭素炭素不飽和結合を有する不飽和の脂肪鎖でもよい。

[0037] Y[1]の炭素原子数１～３０のモノアルコール残基は、好ましくは炭素原子数２～１０のアルキルアルコール残基又は炭素原子数５～３０のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルコール残基である。

[0038] Y[1]の炭素原子数２～１０のアルキルアルコール残基としては、エタノール残基、プロパノール残基、ブタノール残基、ペンタノール残基、ヘキサノール残基、シクロヘキサノール残基、ヘプタノール残基、オクタノール残基、ノナノール残基、デカノール残基等が挙げられる。

[0039] Y[1]の炭素原子数５～３０のポリアルキレングリコールアルキルエーテルのアルコール残基としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル；ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル；（ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール）モノアルキルエーテル等のアルコール残基が挙げられる。

[0040] ｎの繰り返し数の平均値は、例えば０～２０の範囲であり、好ましくは１～２０の範囲であり、より好ましくは３～１８の範囲であり、さらに好ましくは５～１５の範囲である。

ｎの繰り返し数の平均値は、本発明のポリエステルの数平均分子量から算出することができる。

[0041] ｍは、Ａ[2]の脂肪族ポリカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基の数から１つ減じた整数である。従って、Ａ[2]が例えば脂肪族ジカルボン酸残基である場合はｍは１であり、Ａ[2]が例えば芳香族トリカルボン酸残基である場合はｍは２となる。

[0042] 本発明のポリエステルは前記一般式（Ａ－１）、（Ａ－２）又は（Ａ－３）のいずれかを満たすポリエステルであればよく、互いに構造が異なる２種以上のポリエステルの混合物として使用されてもよい。

[0043] 本発明のポリエステルの数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば５００～５，００

０の範囲であり、好ましくは１，０００～５，０００の範囲であり、より好ましくは１，５００～４，０００の範囲の範囲であり、さらに好ましくは１，５００～３，５００の範囲である。

上記数平均分子量（Ｍｎ）はゲルパーミエージョンクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定に基づきポリスチレン換算した値であり、実施例に記載の方法により測定する。

[0044] 本発明のポリエステルの酸価は、例えば１０～７０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であり、好ましくは１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であり、より好ましくは１５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲である。

上記ポリエステルの酸価は実施例に記載の方法により確認する。

[0045] 本発明のポリエステルの水酸基価は、例えば０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であり、好ましくは０～４０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であり、より好ましくは０～３０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲である。

上記ポリエステルの水酸基価は実施例に記載の方法により確認する。

[0046] 本発明のポリエステルの性状は、数平均分子量や組成等によって異なるが、好ましくは室温で液体である。

ここで「室温で液体」とは、室温２５℃において本発明のポリエステルが流動性を示す性状であることを意味する。

[0047] 本発明のポリエステルは、例えば繰り返し単位を構成する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸と、末端を修飾するモノアルコール、モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸から選択される１以上とを含む反応原料を用いて得られる。

ここで反応原料とは、本発明のポリエステルを構成する原料という意味であり、ポリエステルを構成しない溶媒や触媒を含まない意味である。

本発明のポリエステルの製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができ、後述する製造方法により製造することができる。

[0048] 本発明のポリエステルの反応原料は、例えば繰り返し単位を構成する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸と、末端を修飾するモノアルコール、

モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸から選択される１以上とを含めばよく、その他の原料を含んでもよい。

本発明のポリエステルの反応原料は、反応原料の全量に対して好ましくは９０質量％以上が繰り返し単位を構成する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸と、末端を修飾するモノアルコール、モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸から選択される１以上であり、より好ましくは繰り返し単位を構成する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸と、末端を修飾するモノアルコール、モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸から選択される１以上のみからなる。

[0049] 本発明のポリエステルの製造に用いる脂肪族ジオールは、G^1の炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基に対応するジオールであり、使用する脂肪族ジオールは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0050] 本発明のポリエステルの製造に用いる脂肪族ジカルボン酸は、A^1およびA^2の炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基に対応する脂肪族ジカルボン酸であり、使用する脂肪族ジカルボン酸は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。末端を修飾する脂肪族ポリカルボン酸が脂肪族ジカルボン酸である場合、ポリエステルの繰り返し単位を構成する脂肪族ジカルボン酸と、末端を修飾する脂肪族ジカルボン酸は、互いに同じでもよく、異なってもよい。

[0051] 本発明のポリエステルの製造に用いるモノカルボン酸は、X^1の炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基に対応するモノカルボン酸であり、使用するモノカルボン酸は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0052] 本発明のポリエステルの製造に用いるモノアルコールは、Ｙの炭素原子数１～３０のモノアルコール残基に対応するモノアルコールであり、使用するモノアルコールは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0053] 本発明のポリエステルの製造に用いる脂肪族ポリカルボン酸は、A^2の炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基に対応する脂肪族ポリカルボン酸であり、使用する脂肪族ポリカルボン酸は１種単独で用いてもよく、２種

以上を併用してもよい。

[0054] 本発明のポリエステルの製造に用いる芳香族ポリカルボン酸は、A^2の炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基に対応する芳香族ポリカルボン酸であり、使用する芳香族ポリカルボン酸は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0055] 本発明のポリエステルの製造に用いるモノカルボン酸として、水添植物油脂肪酸を使用してもよい。当該水添植物油脂肪酸としては、水添ヤシ油脂肪酸、水添パーム核油脂肪酸、水添パーム油脂肪酸、水添オリーブ油脂肪酸、水添ヒマシ油脂肪酸、水添ナタネ油脂肪酸等が挙げられる。これらは、それぞれヤシ、パーム核、パーム、オリーブ、ヒマシ、ナタネから得られる油剤を加水分解及び水素添加して得られるものであり、いずれも炭素原子数８～２１の脂肪族モノカルボン酸を含む２種以上の長鎖脂肪族モノカルボン酸の混合物である。

尚、本発明のポリエステルの製造に用いるモノカルボン酸として、本発明の効果を損なわない範囲で水素添加をしていない上記植物油脂肪酸を用いてもよい。また、植物油脂肪酸は上記に限定されない。

[0056] 本発明のポリエステルの製造に用いる脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸、モノアルコール、モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸は、いずれもその誘導体を用いることができる。当該誘導体としては、例えばエステル化物、酸塩化物、酸無水物、環状エステル等が挙げられる。

例えば、エポキシ化合物は、カルボン酸との反応の際に開環してジオールとなるため、本発明の反応原料に用いる脂肪族ジオールの誘導体として脂肪族エポキシ化合物を用いてもよい。

[0057] 前記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステルは、例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とモノカルボン酸とを、カルボキシル基の当量が水酸基の当量よりも多くなるように設定して、一括で仕込んで反応させることによって製造することができる。

また、前記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステルは、例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を任意の当量比で反応させた後、得られたポリエステルの末端水酸基をモノカルボン酸と反応させ、水酸基をカルボン酸残基で封止することでも製造できる。

[0058] 前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルは、例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とモノアルコールとを、カルボキシル基の当量が水酸基の当量よりも多くなるように設定して、一括で仕込んで反応させることによって製造することができる。

また、前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルは、例えばジオールと脂肪族ジカルボン酸を任意の当量比で反応させた後、得られたポリエステルの末端カルボキシル基をモノアルコールと反応させ、末端カルボキシル基をモノアルコール残基で封止することでも製造できる。

[0059] 前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルのうち、Ｙが水素原子であるポリエステルは、例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を任意の当量比で反応させた後、得られたポリエステルの末端水酸基を脂肪族ジカルボン酸と反応させて末端カルボキシル基とすることでも製造できる。

[0060] 前記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルは、例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を水酸基の当量がカルボキシル基の当量よりも多くなるように設定して反応させて両末端が水酸基のポリエステルを製造し、得られたポリエステルの一方の末端水酸基を脂肪族ポリカルボン酸および／又は芳香族ポリカルボン酸と反応させて末端カルボキシル基とすることで製造できる。

[0061] 本発明のポリエステルの製造において、前記反応原料の反応は、必要に応じてエステル化触媒の存在下で、例えば１７０～２５０℃の温度範囲内で１０～２５時間の範囲でエステル化反応させるとよい。

尚、エステル化反応の温度、時間等の条件は特に限定されず、適宜設定してよい。

[0062] 前記エステル化触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、

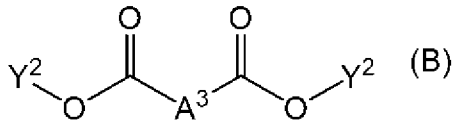
テトラブチルチタネート等のチタン系触媒；酢酸亜鉛等の亜鉛系触媒；オクチル酸錫、ジブチル錫オキサイド等のスズ系触媒；ｐ－トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系触媒等が挙げられる。

[0063] 前記エステル化触媒の使用量は、適宜設定すればよいが、通常、反応原料の全量１００質量部に対して、０．０００１～０．１質量部の範囲で使用する。

[0064]（ジエステル）

本発明のジエステルは、下記一般式（Ｂ）で表されるジエステルである。当該ジエステルがバインダー樹脂の自由体積を低減することで、本発明の逆可塑化剤は逆可塑化効果を発現すると推測される。

[0065] [化4]



(B)

（前記一般式（Ｂ）において、

Ａ^{3}は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

Ｙ^{2}は、炭素原子数１～３０のモノアルコール残基である。）

[0066] 本発明のジエステルを構成する脂肪族ジカルボン酸残基およびモノアルコール残基は、本発明のポリエステルの脂肪族ジカルボン酸残基およびモノアルコール残基と同じものが採用できる。

[0067] 本発明のジエステルは、好ましくはＡ^{3}が炭素原子数２～１０の脂肪族ジカルボン酸残基であり、Ｙ^{2}が炭素原子数２～１０のアルキルアルコール残基である前記一般式（Ｂ）で表されるジエステルである。

[0068] 本発明の逆可塑化剤を構成する本発明のジエステルは、前記一般式（Ｂ）を満たすジエステルであればよく、例えば互いに構造が異なる２種以上のジエステルの混合物であってもよい。

[0069] 本発明のジエステルは、脂肪族ジカルボン酸およびモノアルコールを含む反応原料を用いて得られる。

上記脂肪族ジカルボン酸および上記モノアルコールは、本発明のポリエス

テルで説明したものと同じものが使用できる。

[0070] 本発明のジエステル化合物の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

[0071] 本発明のポリエステルが前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルである場合、当該ポリエステルは例えば脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とモノアルコールとを一括で仕込んで反応させることによって製造することができるが、この際に脂肪族ジカルボン酸の物質量を脂肪族ジオールの物質量より過剰とし、モノアルコールの物質量も多めに仕込むことで、前記一般式（Ｂ）で表されるジエステルも同時に製造することができる。

[0072] 本発明の逆可塑化剤においては、本発明のポリエステルと本発明のジエステル化合物との質量比（ポリエステル／ジエステル化合物）を９９．５／０．５～９５／５の範囲とし、好ましくは９９／１～９５／５の範囲とし、より好ましくは９９／１～９６．５／３．５の範囲とする。

[0073] 本発明の逆可塑化剤は、ポリエステルとジエステルを別々に製造し、質量比が上記範囲となるようにポリエステルとジエステルを混合することで調製できる。また、ジエステルの製造方法で記載した通り、本発明の逆可塑化剤は、ポリエステル製造の際の反応原料の量を調整することで、ポリエステルとジエステルの質量比が上記範囲である混合物として直接製造することでも調製できる。

[0074] ［無機粒子含有樹脂組成物／二次電池セパレータ用コーティング組成物］

一般にリチウム二次電池は、正極、負極、前記正極および前記負極に挟持されてなるセパレータおよび電解質から構成される。ここでセパレータは、例えば基材上に無機粒子およびバインダー樹脂を含有するコーティング組成物を塗布・乾燥したコーティング層を形成した積層体である。ここで、コーティング層中の無機粒子が十分に分散していない場合には、コーティング層と基材との接着が十分とならないおそれがある。また、二次電池形成時にセパレータは電極と圧着されるが、前記バインダー樹脂の弾性率（応力）が不十分であると電極との接着性が不十分となるおそれがある。

本発明の逆可塑化剤は、バインダー樹脂の弾性率を向上させる逆可塑化効果だけでなく、無機粒子の分散性も向上させることができることから、本発明の逆可塑化剤と、無機粒子と、バインダー樹脂と、溶剤とを含有する無機粒子含有樹脂組成物は、二次電池セパレータ用コーティング組成物として好適に使用できる。

以下、二次電池セパレータ用コーティング組成物の各成分について説明する。

[0075] （無機粒子）

セパレータは、負極と正極との間の物理的な接触を防止し、且つ気孔を通してリチウムイオンのような金属イオンを通過させる役割をするものであるが、セパレータが（コーティング層を有さない）基材のみである場合には、二次電池の充電／放電過程においてセパレータ間を移動する金属粒子の電荷によってセパレータが傷ついてしまう問題がある。無機粒子は、セパレータの強度を増加させるためのものである。

[0076] 無機粒子としては、例えば$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（$0<x<1$、$0<y<1$）、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$、$HfO_2$、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、MgO、NiO、CaO、ZnO、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、SiC、$Al(OH)_3$、ベーマイト、硫酸バリウムからなる群から選択される１種以上を使用できる。

[0077] 二次電池セパレータ用コーティング組成物が含有する無機粒子は上記に限定されず、リチウムホスフェート（Li_3PO_4）、リチウムチタンホスフェート（$Li_pTi_q(PO_4)_3$、$0<p<2$、$0<q<3$）、リチウムアルミニウムチタンホスフェート（$Li_aAl_bTi_c(PO_4)_3$、$0<a<2$、$0<b<1$、$0<c<3$）、$14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$等の$(LiAlTiP)_dO_e$ガラス$0<d<4$、$0<e<13$）、リチウムランタンチタネート（$Li_eLa_fTiO_3$、$0<e<2$、$0<f<3$）、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$等のリチウムゲルマニウムチオホスフェート（$Li_gG$

$e_hP_iS_j$、0＜g＜4、0＜h＜1、0＜i＜1、0＜j＜5）、Li_3N等のリチウムニトリド（Li_kN_l、0＜k＜4、0＜l＜2）、Li_3PO_4－Li_2S－SiS_2等のSiS_2ガラス（$Li_mSi_nS_o$、0＜m＜3、0＜n＜2、0＜o＜4）、LiI－Li_2S－P_2S_5等のP_2S_5ガラス等のリチウムイオン伝達能力を有する無機粒子も使用できる。

[0078] 無機粒子の粒径は特に限定されないが、レーザー回折法で測定できるD_{50}が例えば0．1～10μmの範囲であり、好ましくは0．2～5μmの範囲である。同様にレーザ回折法で測定できるD_{90}が例えば30μm以下であり、好ましくは10～25μmの範囲である。

[0079] 無機粒子の含有量は、二次電池セパレータ用コーティング組成物を100質量部とした場合、例えば0．5～40質量部の範囲とするよく、好ましくは5～30質量部の範囲であり、より好ましくは10～20質量部の範囲である。

[0080] 本発明の逆可塑化剤は無機粒子の分散性を向上させることができるが、その含有量は、無機粒子100質量部に対して例えば0．1～10．0質量部の範囲とすればよく、好ましくは0．1～5．0質量部の範囲とすればよく、より好ましくは0．2～2．0質量部の範囲とするよく、さらに好ましくは0．8～1．8質量部の範囲である。

[0081]（バインダー樹脂）

バインダー樹脂としては、例えば脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル共重合体、（メタ）アクリル重合体、フッ素重合体、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリルアミド共重合体、（メタ）アクリロニトリル重合体、および芳香族モノビニル／（メタ）アクリル共重合体からなる群から選択される1種以上を使用できる。

[0082] バインダー樹脂の具体例としては、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリドートリクロロエチレン、ポリビニリデンフルオリドークロロトリフルオロエチレン、ポリメチルメタク

リレート、ポリビニルアセテート、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリイミド等が挙げられる。

[0083] バインダー樹脂の含有量は、無機粒子１００質量部に対して例えば１０～５０質量部の範囲とするよく、好ましくは１５～４５質量部の範囲であり、より好ましくは２０～４０質量部の範囲である。

[0084] （溶媒）

溶媒は、本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物のコーティング性を確保するためのものであり、無機粒子、バインダー樹脂および本発明の逆可塑化剤を一定水準以上に溶解することができる溶媒であれば特に限定されない。

[0085] 溶媒としては、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロール、Ｎ－メチルピロリドン、水からなる群から選択される１種以上を使用できる。

[0086] 溶媒の含有量は、二次電池セパレータ用コーティング組成物が例えばスラリー状となるように設定すればよく、例えば二次電池セパレータ用コーティング組成物を１００質量部とした場合、例えば３０～９０質量部の範囲とするよく、好ましくは４０～９０質量部の範囲であり、より好ましくは５０～８５質量部の範囲である。

[0087] 本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物は、本発明の逆可塑化剤、無機粒子、バインダー樹脂および溶媒を含有すればよく、その他の成分を含有してもよい。当該その他成分としては、増粘剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、粘度調整剤、レドックスシャトル剤等が挙げられる。

[0088] 本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物は、本発明の逆可塑化

剤、無機粒子、バインダー樹脂および溶媒から実質的になってもよい。ここで「実質的になる」とは、本発明の逆可塑化剤、無機粒子、バインダー樹脂および溶媒の合計が、二次電池セパレータ用コーティング組成物の８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９９質量％以上又は１００質量％であることを意味する。

[0089] ［二次電池セパレータ］

本発明の二次電池セパレータは、基材および本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物から形成されるコーティング層を有する積層体であって、前記コーティング層は基材の少なくとも一方の面に配置されていればよい。

本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物から形成されるコーティング層は、本発明の逆可塑化剤が、バインダー樹脂の弾性率を向上させる逆可塑化効果だけでなく、無機粒子の分散性も向上させることができる。この効果から、本発明の二次電池セパレータでは、コーティング層中の無機粒子の分散性が良好であり、電極との接着を向上させることができる。

[0090] 基材は、負極と正極との物理的な接触を防止し、且つ気孔を通してリチウムイオンのような金属イオンを通過させる役割をするものである。

基材としては、例えばポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂およびセルロース樹脂からなる群から選択される１種以上で製造した多孔性高分子フィルムが使用できる。

[0091] 基材は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートからなる群から選択される１種以上からなる多孔性高分子フィルムである。

[0092] 基材の厚みの下限は、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは３μｍ以上、さらに好ましくは５μｍ以上である。同様に基材の厚みの上限は、好ましくは４０μｍ以下、より好ましくは３０μｍ以下、さらに好ましくは２０μｍ以下である。

[0093] コーティング層は、例えば基材上に本発明の二次電池セパレータ用コーティング組成物を塗布および乾燥することで形成される層であり、公知の方法で形成すればよい。

コーティング層の厚みの下限は、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは１μｍ以上、さらに好ましくは３μｍ以上である。コーティング層の厚みの上限は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下である。

[0094] ［二次電池］

本発明の二次電池は、正極と、負極と、前記正極および前記負極に挟持されてなる本発明の二次電池セパレータとを含み、さらに電解質（電解液又は固体電解質）を含む。

以下、各構成要素について説明する。

[0095] 正極は、例えば正極剤（正極活物質、任意の導電材、任意のバインダー樹脂および任意の充填剤）および溶媒を含む正極合剤を正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することで製造される。

[0096] 正極活物質としては、例えばリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄リン酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物等が使用できる。

正極活物質の具体例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiCoPO_4$、$LiFePO_4$、$LiNi_aMn_bCo_cO_2$（ここで、０＜ａ、ｂ、ｃ＜１）等が挙げられる。

[0097] 正極合剤に使用される導電材としては、例えばグラファイト；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィイスカー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体等の導電性素材等が使用可能である。

[0098] 正極合剤に使用されるバインダー樹脂は、活物質と導電材等の結合と集電

体に対する結合を容易にする成分である。当該バインダー樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。

[0099] 充填剤は、電極の膨張を抑制する成分として任意で使用される。

充填剤としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系重合剤；ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状物質が使用される。

[0100] 正極集電体としては、アルミニウム箔、チタン箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等が使用できる。

[0101] 負極は、例えば負極剤（負極活物質、任意の導電材、任意のバインダー樹脂および任意の充填剤）および溶媒を含む負極合剤を負極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することで製造される。

[0102] 負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック等の炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（ＬＴＯ）等が挙げられる。

[0103] 負極合材に使用される導電材としては、正極で説明した導電材が使用できる。

[0104] 負極合剤に使用されるバインダー樹脂としては、正極で説明したバインダー樹脂のほかにアクリル重合体、スチレン重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、酢酸ビニル重合体、ウレタン重合体等が使用できる。

[0105] 負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が使用できる。

[0106] 電解質は、電解液および固体電解質のいずれでもよい。

電解質が電解液である場合、当該電解液としては、支持電解質を溶解した有機電解液を用いることができる。

[0107] 支持電解質としては、例えば、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Li、$C_4F_9SO_3Li$

、CF_3COOLi、$(CF_3CO)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)NLi$等が挙げられる。

[0108] 支持電解質を溶解する有機溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；等が挙げられる。

[0109] 本発明の二次電池は、例えば正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折る等して電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造することができる。また、電池容器には、必要に応じて、エキスパンドメタルや、ヒューズ、ＰＴＣ素子等の過電流防止素子、リード板等を入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。

二次電池の形状としては、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型等が挙げられる。

実施例

[0110] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

尚、本発明は下記実施例に限定されない。

[0111] 本願実施例において、酸価および水酸基価の値は、下記方法により評価した値である。

［酸価の測定方法］

ＪＩＳ　Ｋ００７０－１９９２に準じた方法により測定した。

［水酸基価の測定方法］

ＪＩＳ　Ｋ００７０－１９９２に準じた方法により測定した。

[0112] 本願実施例において、ポリエステルの数平均分子量は、ＧＰＣ測定に基づきポリスチレン換算した値であり、測定条件は下記の通りである。

［ＧＰＣ測定条件］

測定装置：東ソー株式会社製高速ＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」

カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ　ＧＵＲＤＣＯＬＵＭＮ　ＳｕｐｅｒＨＺ－Ｌ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｍ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｍ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ－２０００」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ－２０００」

検出器：ＲＩ（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「ＥｃｏＳＥＣ　Ｄａｔａ　Ａｎａｌｙｓｉｓ　バージョン１．０７」

カラム温度：４０℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：０．３５ｍＬ／分

測定試料：試料７．５ｍｇを１０ｍｌのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：２０μｌ

標準試料：前記「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0113]（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「Ａ－３００」

東ソー株式会社製「Ａ－５００」

東ソー株式会社製「Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「Ｆ－１」

東ソー株式会社製「Ｆ－２」

東ソー株式会社製「Ｆ－４」

東ソー株式会社製「Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「Ｆ－２０」

東ソー株式会社製「Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「Ｆ－１２８」

東ソー株式会社製「Ｆ－２８８」

[0114] （合成例実施例１：逆可塑化剤１の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を付した内容積５リットル４つ口フラスコに、グリコール成分として１，４－ブチレングリコール６７６．３ｇおよびネオペンチルグリコール７８１．３ｇ、ジカルボン酸成分としてアジピン酸２４５６．４ｇ、モノアルコール成分としてイソノニルアルコール２５９．７ｇ、並びに、触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１３ｇを仕込んだ。窒素気流下、２２０℃まで段階的に５時間かけて昇温し、２２０℃で８時間縮合反応させた。反応後、２００℃にて減圧下、未反応原料や低揮発成分を除去することで、ポリエステルを得た。

[0115] 得られたポリエステルは、両末端がカルボキシル基の１，４－ブチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびアジピン酸のポリエステルであって、一方の末端がイソノニルアルコールで封止されたポリエステルＡ１、並びに、アジピン酸とイソノニルアルコールのジエステルＢ１の両方を含み、ポリエステルＡ１：ジエステルＢ１＝９７．２：２．８（質量比）で含むことをＧＰＣ測定で確認した。

このポリエステルＡ１およびジエステルＢ１の混合物を逆可塑化剤１とした。

[0116] 尚、得られたポリエステルＡ１は、常温で粘調の液体であり、酸価が３５．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価が１．４ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量が２，３２０であった。

[0117] （合成例実施例２：逆可塑化剤２の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を付した内容積５リットル４つ口フラスコに、グリコール成分として１，３－ブチレングリコール１，４６７．０ｇ

およびネオペンチルグリコール１８８．４ｇ、ジカルボン酸成分としてアジピン酸２，４００．０ｇ、並びに、触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１２ｇを仕込んだ。窒素気流下、２２０℃まで段階的に５時間かけて昇温し、２２０℃で１０時間縮合反応させて得られたポリエステルに、無水マレイン酸２３８．８ｇを投入し反応させポリエステルＡ２を得た。

[0118] 得られたポリエステルＡ２は、少なくとも一方の末端がカルボキシル基のポリエステルであって、常温で粘調の液体であり、酸価が２６．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価が２７．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量が２，６２０であった。

[0119] 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を付した内容積１リットル４つ口フラスコに、ジカルボン酸成分としてアジピン酸１９０．０ｇ、モノアルコール成分としてイソノニルアルコール４８６．７ｇ、および、触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１０ｇを仕込んだ。窒素気流下、２２０℃まで段階的に５時間かけて昇温し、２２０℃で３時間縮合反応させた。反応後、２１０℃にて減圧下、未反応原料や低揮発成分を除去することで、ジエステルＢ２を得た。

[0120] 得られたジエステルはＢ２、常温で液体であり、酸価が０．０５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価が０．５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0121] ポリエステルＡ２およびジエステルＢ２を混合して、ポリエステルＡ２：ジエステルＢ２＝９８．０：２．０（質量比）の混合物を逆可塑化剤２とした。

[0122]（合成比較例１：逆可塑化剤１’の調製）

ポリエステルＡ２を逆可塑化剤１’とした。

[0123]（合成比較例２：逆可塑化剤２’の調製）

ポリエステルＡ２およびジエステルＢ２を混合して、ポリエステルＡ２：ジエステルＢ２＝９２．０：８．０（質量比）の混合物を逆可塑化剤２’とした。

[0124]（実施例１－２および比較例１－３：逆可塑化剤の評価）

合成実施例および合成比較例で調製した逆可塑化剤を用いて下記評価を行った。結果を表１に示す。

[0125]（５％歪み応力）

バインダー樹脂６ｇ（ポリ（フッ化ビニリデン－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン）、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）をアセトン２４ｇで溶解した樹脂溶液に、表１の逆可塑化剤を０．３ｇ加えて撹拌して塗工液を調製した。得られた塗工液をアプリケーターを用いてＰＥＴフィルム上に乾燥後のコーティング層の厚みが５０μｍとなるよう塗布および乾燥して、応力測定用サンプルシートを作製した。

応力測定用サンプルシートを１５ｍｍ×１０ｍｍのサイズに裁断し、静的歪み応力検出装置Ｒｈｅｇｅｌ－Ｓ１０００－ＤＶＥ３－ＤＩＣ（（株）ユービーエム社製）を用いて、２５℃環境下において初期長５ｍｍ、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎの条件で応力－歪み曲線を測定し、５％歪んだときの応力を「５％歪み応力」とした。「５％歪み応力」が高いほどコーティング層の強度が高まっていることを意味し、基材とコーティング層との接着性が良いことを意味する。

[0126]（１８０°ピール強度）

バインダー樹脂２ｇ（ポリ（フッ化ビニリデン－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン）、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）をアセトン２０ｇで溶解した樹脂溶液に、表１の逆可塑化剤を０．０５ｇ加えて撹拌して塗工液を調製した。得られた塗工液をアプリケーターを用いてＰＥＴフィルム上に乾燥後のコーティング層の厚みが１０μｍとなるよう塗布および乾燥して、ピール強度測定用サンプルシートを作製した。

[0127] サンプルシートをＰＥＴフィルムから剥がして、サンプルシートの片面に５μｍ厚みの片面テープ（ＤＩＣ社製片面テープＩＬ-０５Ｇ）を貼付し、２０ｍｍ幅に裁断した。裁断後のシートのコーティング層側を負極電極シート（宝泉社製「ＨＳ－ＬＩＢ－Ｎ－Ｇｒ－００１」、基材箔：銅箔、活物質：球晶黒鉛、導電材：グラファイト、バインダー樹脂：ＰＶＤＦ、片面塗工）

の塗工面に合わせて、温度８０℃、６．５ＭＰａ、時間６０秒の条件で圧着して負極積層体を製造した。

製造した負極積層体について、２５℃環境下において剥離速度３００ｍｍ／ｍｉｎ、剥離角度１８０°で片面テープを剥がし、負極電極シートに対するサンプルシートの接着力を測定した。１８０°ピール強度は、コーティング層の負極電極シートに対する接着性の指標であり、値が高いほど接着性が高いことを意味する。

[0128]（無機粒子分散性）

試験管に表１の逆可塑化剤０．０３ｇを仕込み、アセトン８ｇで加えて溶解させた後に、アルミナ（住友化学社製ＡＫＰ－３０００）２ｇを加えた。Ｖｏｌｔｅｘ　ｍｉｘｅｒで試験管を１分間撹拌した。アルミナが全て沈降するまでの時間を測定し、横軸に時間、縦軸に沈降量（撹拌終了直後を１００％、アルミナが全て沈降したときを０％）としたときの沈降速度の傾きの絶対値を分散性として評価した。傾きの絶対値が小さいほど沈降は緩やかで分散性が良いと判断できる。

[0129] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
添加剤	逆可塑化剤1	逆可塑化剤2	逆可塑化剤1'	逆可塑化剤2'	-
ジエステル含有量 [質量%]	2.8	2.0	0	8	-
5%歪み応力 [MPa]	81	76	62	63	67
180° ピール接着力 [N/20mm]	0.57	0.55	0.39	0.40	0.60
無機粒子分散性 [-]	1.6	1.7	1.6	3.2	7.0

[0130] 実施例１および２では、基材とコーティング層との密着性が高く、電極とコーティング層との密着性も担保されていることが読み取れる。一方、逆可塑剤を含まない比較例３では、無機粒子分散性が十分ではなく、基材とコーティング層との密着性も十分ではない。比較例１および比較例２では、ジエ

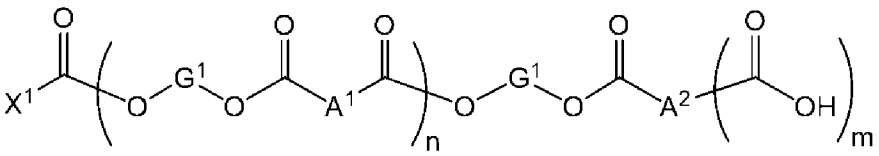
ステルを含まない若しくはジエステルが過剰であることが、逆可塑化効果が不十分若しくは逆可塑化効果が過剰となって、基材とコーティング層との密着性および電極とコーティング層との密着性が損なわれていると推測される。

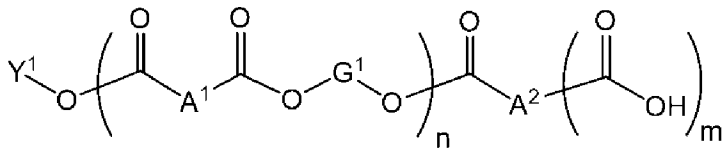
請求の範囲

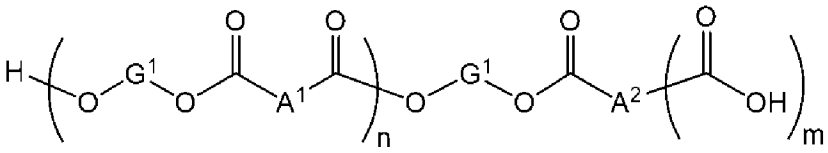
[請求項1] 下記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステル、下記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルおよび下記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルからなる群から選択される１種以上のポリエステルと、下記一般式（Ｂ）で表されるジエステルとを含有する逆可塑化剤であって、

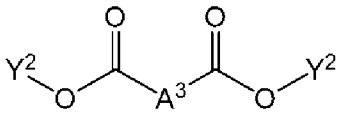
前記ポリエステルおよび前記ジエステルを、ポリエステル：ジエステル＝９９．５：０．５～９５：５の質量比で含有する逆可塑化剤。

[化1]


(A-1)


(A-2)


(A-3)


(B)

（前記一般式（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）および（Ｂ）において、

G^1は、炭素原子数２～２０の脂肪族ジオール残基であり、

A^1は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

A^2は、炭素原子数２～１８の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素原子数４～１８の芳香族ポリカルボン酸残基であり、

X^1は、炭素原子数１～２０のモノカルボン酸残基であり、

Y^1は、水素原子又は炭素原子数１～３０のモノアルコール残基であり、

A^3は、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基であり、

Y^2は、炭素原子数１～３０のモノアルコール残基であり、

ｎは繰り返し数を表し、

ｍは、A^2の脂肪族ポリカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸のカルボキシル基の数から１つ減じた整数である。）

[請求項2] G^1が炭素原子数３～２０の分岐構造を有する脂肪族ジオール残基である請求項１に記載の逆可塑化剤。

[請求項3] A^1が炭素原子数４～１０の脂肪族ジカルボン酸残基である請求項１に記載の逆可塑化剤。

[請求項4] A^2が、炭素原子数２～１８の脂肪族ジカルボン酸残基又は炭素原子数４～１８の芳香族トリカルボン酸残基である請求項１に記載の逆可塑化剤。

[請求項5] A^2が、アジピン酸残基、マレイン酸残基およびトリメリット酸残基から選択される１以上である請求項１に記載の逆可塑化剤。

[請求項6] 前記一般式（Ａ－１）で表されるポリエステル、前記一般式（Ａ－２）で表されるポリエステルおよび前記一般式（Ａ－３）で表されるポリエステルの数平均分子量が、それぞれ１，０００～５，０００の範囲にある請求項１に記載の逆可塑化剤。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の逆可塑化剤と、無機粒子と、バインダー樹脂と、溶媒とを含有する無機粒子含有樹脂組成物。

[請求項8] 請求項７に記載の無機粒子含有樹脂組成物の成形体。

[請求項9] 請求項１～６のいずれかに記載の逆可塑化剤と、無機粒子と、バインダー樹脂と、溶媒とを含有する二次電池セパレータ用コーティング組成物。

[請求項10] 前記無機粒子１００質量部に対して、前記逆可塑化剤を０．２～２．０質量部の範囲の含有する請求項９に記載の二次電池セパレータ用

コーティング組成物。

[請求項11] 前記無機粒子が、$BaTiO_3$、Pb（Zr，Ti）O_3、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}TiyO_3$（0＜x＜1、0＜y＜1）、Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）$O_3$－$PbTiO_3$、$HfO_2$、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、MgO、NiO、CaO、ZnO、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、SiC、Al（OH）$_3$、ベーマイト、硫酸バリウムからなる群から選択される１種以上である請求項９に記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物。

[請求項12] 前記バインダー樹脂が、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル共重合体、（メタ）アクリル重合体、フッ素重合体、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリルアミド共重合体、（メタ）アクリロニトリル重合体、および芳香族モノビニル／（メタ）アクリル共重合体からなる群から選択される１種以上である請求項９に記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物。

[請求項13] 基材と、請求項９に記載の二次電池セパレータ用コーティング組成物で形成されたコーティング層とを含む積層体である二次電池セパレータ。

[請求項14] 正極と、負極と、前記正極および前記負極に挟持されてなる請求項１３に記載の二次電池セパレータとを含む二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08K 5/11***(2006.01)i; ***C08L 67/00***(2006.01)i; ***C09D 7/61***(2018.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i; ***C09D 167/00***(2006.01)i; ***C09D 201/00***(2006.01)i; ***H01M 50/414***(2021.01)i; ***H01M 50/42***(2021.01)i; ***H01M 50/426***(2021.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/443***(2021.01)i; ***H01M 50/446***(2021.01)i; ***H01M 50/451***(2021.01)i

FI: C08L101/00; C08K3/013; C08K5/11; C08L67/00; C09D7/61; C09D7/63; C09D167/00; C09D201/00; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/426; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446; H01M50/451

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)

C08L101/00; C08K3/013; C08K5/11; C08L67/00; C09D7/61; C09D7/63; C09D167/00; C09D201/00; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/426; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109233577 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18)	1-14
A	JP 2009-046531 A (DIC CORPORATION) 05 March 2009 (2009-03-05)	1-14
A	JP 9-175559 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 08 July 1997 (1997-07-08)	1-14
A	JP 2003-155333 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 27 May 2003 (2003-05-27)	1-14
A	WO 2020/045028 A1 (DIC CORPORATION) 05 March 2020 (2020-03-05)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
20 December 2024	**07 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039526

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109233577 A	18 January 2019	(Family: none)	
JP 2009-046531 A	05 March 2009	(Family: none)	
JP 9-175559 A	08 July 1997	(Family: none)	
JP 2003-155333 A	27 May 2003	(Family: none)	
WO 2020/045028 A1	05 March 2020	KR 10-2021-0032447 A	
		CN 112638987 A	
		TW 202020009 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039526

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/11(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 167/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/42(2021.01)i; H01M 50/426(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i
FI: C08L101/00; C08K3/013; C08K5/11; C08L67/00; C09D7/61; C09D7/63; C09D167/00; C09D201/00; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/426; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446; H01M50/451

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L101/00; C08K3/013; C08K5/11; C08L67/00; C09D7/61; C09D7/63; C09D167/00; C09D201/00; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/426; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	CN 109233577 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 18.01.2019 (2019-01-18)	1-14
A	JP 2009-046531 A (ＤＩＣ株式会社) 05.03.2009 (2009-03-05)	1-14
A	JP 9-175559 A (大日本インキ化学工業株式会社) 08.07.1997 (1997-07-08)	1-14
A	JP 2003-155333 A (大日本インキ化学工業株式会社) 27.05.2003 (2003-05-27)	1-14
A	WO 2020/045028 A1 (ＤＩＣ株式会社) 05.03.2020 (2020-03-05)	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.12.2024	07.01.2025

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松村　駿一　4W 7878
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/039526

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 109233577 A	18.01.2019	（ファミリーなし）	
JP 2009-046531 A	05.03.2009	（ファミリーなし）	
JP 9-175559 A	08.07.1997	（ファミリーなし）	
JP 2003-155333 A	27.05.2003	（ファミリーなし）	
WO 2020/045028 A1	05.03.2020	KR 10-2021-0032447 A	
		CN 112638987 A	
		TW 202020009 A	