

(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  
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127375 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/443 (2021.01)  
C01B 33/159 (2006.01) H01M 50/451 (2021.01)  
H01M 50/434 (2021.01) H01M 50/454 (2021.01)  
H01M 50/44 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043931

(22) 国際出願日: 2022年11月29日(29.11.2022)

(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 2021-212291 2021年12月27日(27.12.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大和田 寛人 (OHWADA Hiroto); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 松村 和之 (MATSUMURA Kazuyuki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 柳沼 篤 (YAGINUMA Atsushi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 坂詰 功晃 (SAKATUME Yoshiteru); 〒1000005 東京都千代田区丸の内

一丁目4番1号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 森本 行生 (MORIMOTO Yukio); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (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, 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, 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, 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,

(54) Title: COATING MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY SEPARATOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, SECONDARY BATTERY SEPARATOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池セパレータ用コート材およびその製造方法、二次電池セパレータ、ならびに二次電池

(57) Abstract: Provided is a coating material for a secondary battery separator, the coating material including surface-treated spherical silica particles that have on the surfaces thereof a  $R^1SiO_{3/2}$  unit (in the formula,  $R^1$  is a univalent hydrocarbon group having 1 – 20 substituted or unsubstituted carbon atoms) and a  $R^2_3SiO_{1/2}$  unit (in the formula,  $R^2$  is a univalent hydrocarbon group having 1–16 substituted or unsubstituted carbon atoms that are mutually the same or different), have a median diameter of 0.01–0.5  $\mu m$  in a volume-based particle size distribution, and have a circularity of 0.8–1.0.

(57) 要約: 表面に  $R^1SiO_{3/2}$  単位 (式中、 $R^1$  は、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。) および  $R^2_3SiO_{1/2}$  単位 (式中、 $R^2$  は、互いに同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 6 の 1 価炭化水素基である。) を有し、体積基準粒度分布におけるメジアン径が、0.01 ~ 0.5  $\mu m$  であり、円形度が、0.8 ~ 1.0 である表面処理球状シリカ粒子を含む二次電池セパレータ用コート材を提供する。

WO 2023/127375 A1

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)）

## 明 細 書

発明の名称：

二次電池セパレータ用コート材およびその製造方法、二次電池セパレータ、ならびに二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池セパレータ用コート材およびその製造方法、二次電池セパレータ、ならびに二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、電子機器のコードレス化に伴い、高性能二次電池の開発が積極的に進められており、充電することで何度も利用できる二次電池は、様々なデバイスに使用されている。二次電池の例としては、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン電池等が挙げられる。

[0003] 二次電池は、常に電解質溶液に浸漬された2つの電極、すなわち、アノードとカソードを有し、さらにそれらを分離するセパレータを積層した構造を有する。二次電池の種類は、使用される電極材料、電解質、セパレータによりそれぞれ最適化されるが、中でもセパレータは、アノードとカソードを構造的に分離するだけでなく、内部短絡を回避するために、双方の電極を電氣的に絶縁する能力を有していなければならない。また、セパレータは、アノード、カソード間の電気化学反応を行うために、イオンを透過させる能力を有する必要がある。

[0004] 近年、電池のエネルギー密度を向上させる取り組みが盛んであり、セパレータは、イオンを透過させる能力を大きくするために、内部抵抗をできるだけ低くする必要がある。また、セパレータには、そのような高いイオン透過性を持つことが求められると同時に、適用されるデバイスの面から、薄さも追求される。

このようなセパレータに求められる能力を鑑みて、不織布をベースとしたセパレータが開発されている。

[0005] 不織布セパレータは、一般的に用いられるポリオレフィン系セパレータに比べて、熱に強く、また、空孔率が高いことから、高い電流密度が得られる。この利点は、二次電池には極めて有効なものである。しかしながら、そのような空孔率の高さから、微短絡や、長期充放電サイクルを繰り返す環境において、短絡が引き起こされることがある。

[0006] このようなことから、不織布セパレータには、高いイオン透過能力を損なわず、かつ短絡を防止する性能が求められている。双方の性能を満たす技術としては、空孔率を適切に制御する方法があるが、空孔のサイズが様々である不織布は、その空孔のサイズに応じて空孔率を適切にコントロールする必要がある。

[0007] また、リチウムイオン電池においては、燃焼を防止することも重要である。特に、薄化したラミネートタイプのリチウムイオン電池では、個々の電池ユニットが隣接しており、短絡や過熱によって発火し、燃焼が大きく広がる懸念がある。過熱または損傷による電池の火災を防ぐには、発火した場合でも、アノードとカソードが、それぞれ電氣的に絶縁された状態を維持している必要がある。そのため、セパレータには、万が一発火した場合であっても、燃焼消失せずに絶縁を維持した状態で残存する能力が求められる。

[0008] 耐熱性を有するセパレータとして、特許文献1には、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに種々のフィラーが塗布された構造を有するものが提案されている。しかし、フィルムの耐熱性についての記載はあるものの、燃焼に対する耐性には触れられていない。

また、特許文献2には、ポリプロピレンフィルムに酸化チタン等の無機球状粒子が塗布されたフィルムが提案されている。このフィルムをセパレータとして使用した場合、粒子を塗布することにより、内部短絡を回避できるという記載はあるものの、燃焼や耐熱性に関する記載はない。

いずれにおいても、不織布に比べると、電流密度の点で差があり、高い電流密度下においても短絡を防止し、また、燃焼が生じた場合でも絶縁を維持することは、困難なものとなっている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2013-173283号公報

特許文献2：特表2018-538164号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、長期充放電サイクルにおいて電池特性を損なわず、かつ燃焼が生じた場合でも絶縁を維持することが可能な二次電池を与える二次電池セパレータ用コート材を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定の表面処理球状シリカ粒子を含むコート材が、セパレータに塗布することにより、長期充放電サイクルにおいても電池特性を損なわず、燃焼が生じた場合でも絶縁を維持することが可能な二次電池を実現し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、

1. 表面に $R^1SiO_{3/2}$ 単位（式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基である。）および $R^2SiO_{1/2}$ 単位（式中、 $R^2$ は、互いに同一または異なる置換または非置換の炭素原子数1～6の1価炭化水素基である。）を有し、体積基準粒度分布におけるメジアン径が、0.01～0.5 $\mu m$ であり、円形度が、0.8～1.0である表面処理球状シリカ粒子を含む二次電池セパレータ用コート材、

2. 1記載の二次電池セパレータ用コート材の製造方法であって、下記式（1）



（式中、 $R^3$ は、互いに同一または異種の炭素原子数1～6の一価炭化水素基

である。)

で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を塩基性物質の存在下で親水性有機溶媒と水の混合液中で加水分解・縮合することにより、 $\text{SiO}_2$ 単位を含む親水性球状シリカ粒子の混合溶媒分散液を得た後、上記親水性球状シリカ粒子の混合溶媒分散液に、下記式(Ⅰ)



(式中、 $\text{R}^1$ は、上記と同じであり、 $\text{R}^4$ は、互いに同一または異種の炭素原子数1~6の一価炭化水素基である。)

で示される3官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加して、上記親水性球状シリカ粒子の表面を処理することにより、上記親水性球状シリカ粒子の表面に $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位(式中、 $\text{R}^1$ は、上記と同じである。)を導入した第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒分散液を調製し、次いで、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒分散液から上記親水性有機溶媒と水の一部を除去して濃縮することにより、第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液を得た後、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液に、下記式(Ⅱ)



(式中、 $\text{R}^2$ は、上記と同じである。)

で示されるシラザン化合物、下記式(Ⅲ)



(式中、 $\text{R}^2$ は、上記と同じであり、 $\text{X}$ は、 $\text{OH}$ 基または加水分解性基である。)

で示される1官能性シラン化合物またはこれらの混合物を添加し、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の表面を処理して上記第一の表面処理球状シリカ粒子の表面に $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 $\text{R}^2$ は、上記と同じである。)を導入することにより、第二の表面処理球状シリカ粒子として表面処理球状シリカ粒子を得る工程を含む二次電池セパレータ用コート材の製造方法、

3. 基材と、該基材の表面上または該基材が有する空孔内部に形成された請求項1記載の二次電池セパレータ用コート材の被膜とを有する二次電池セパレータであって、上記基材1cm<sup>2</sup>あたりの上記表面処理球状シリカ粒子の量が、0.07~0.29mgである二次電池セパレータ、
4. 基材が、不織布である請求項3記載の二次電池セパレータ、
5. 3または4記載の二次電池セパレータを具備する二次電池を提供する。

### 発明の効果

- [0013] 本発明によれば、特定の表面処理球状シリカ粒子を含むコート材が、二次電池セパレータに塗布することにより、長期充放電サイクルにおける電池特性を改善し、また、発火した場合、セパレータの延焼を防ぎ、燃焼後の状態においてもアノードとカソードを電気的に分離し、絶縁を維持することが可能であるため、信頼性の高い二次電池を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る二次電池セパレータ用コート材は、表面に $R^1SiO_{3/2}$ 単位および $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位を有し、所定の体積基準粒度分布におけるメジアン径および所定の円形度を有する表面処理球状シリカ粒子を含む。

- [0015] [表面処理球状シリカ粒子]

本発明で用いられる表面処理球状シリカ粒子は、分散性に優れるため、セパレータ基材上への均一な塗布が可能となる。また、本発明で用いられる表面処理球状シリカ粒子は、セパレータ基材の空孔内に侵入することにより、塗布面に凝集した粒子の堆積によるセパレータ膜厚の著しい増加を抑制することができる。セパレータの厚みを増大させないことは、内部電気抵抗の問題や、適用されるデバイスの要求から極めて重要である。

- [0016] [1] 表面処理剤

シリカ粒子表面の上記 $R^1SiO_{3/2}$ 単位および $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位は、下記式(1)で示される3官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこ

これらの混合物と、下記式 ( I I I ) で示されるシラザン化合物、下記式 ( I V ) で示される 1 官能性シラン化合物、これらの加水分解物、その縮合物またはこれらの混合物とが、シリカ表面に結合することにより形成することができる。



[0017] 上記  $R^1$  は、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは炭素原子数 1 ~ 6、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 3、さらに好ましくは炭素原子数 1 または 2 の 1 価炭化水素基である。

$R^1$  の 1 価炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル基等のアルキル基などが挙げられ、中でも好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、これらの 1 価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換されていてもよい。

[0018] 上記  $R^2$  は、互いに同一または異種の置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 6、好ましくは炭素原子数 1 ~ 4、より好ましくは炭素原子数 1 または 2 の 1 価炭化水素基である。

$R^2$  の 1 価炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル基等のアルキル基などが挙げられ、中でも好ましくは、メチル、エチル、プロピル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、これらの 1 価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、好ましくは、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0019] 上記式 ( I I I ) 中、 $R^4$  は、互いに同一または異種の炭素原子数 1 ~ 6、好ましくは炭素原子数 1 ~ 3、より好ましくは炭素原子数 1 または 2 の 1 価炭化水素基である。

R<sup>4</sup>の1価炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル基等のアルキル基などが挙げられ、中でも好ましくは、メチル、エチル、プロピル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0020] 上記式(IV)中、Xは、OH基または加水分解性基である。

Xの加水分解性基の具体例としては、例えば、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ基等のアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ基等のアミノ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられ、中でも好ましくは、アルコキシ基、アミノ基であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0021] 上記式(II)で示される3官能性シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシランなどが挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランであり、より好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、またはこれらの部分加水分解(縮合)生成物である。

[0022] 上記式(III)で示されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン等が挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、好ましくはヘキサメチルジシラザンである。

[0023] 上記式(V)で示される1官能性シラン化合物としては、例えば、トリ

メチルシラノール、トリエチルシラノール等のモノシラノール化合物；トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン等のモノクロロシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン；トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン；トリメチルアセトキシシラン等のモノアシルオキシシランなどが挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、好ましくはトリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン、トリメチルシリルジエチルアミンであり、特に好ましくは、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシランである。

[0024] [2] シリカ粒子

合成シリカ粒子は、その製法によって、燃焼法シリカ、爆燃法シリカ、湿式シリカ、ゾルゲル法シリカ（いわゆるStoebel法）に大別される。これらのうち、特に、ゾルゲル法によるシリカは、単分散性に優れ、形状も球状であり、粒径も幅広くコントロール可能であり、さらに、シリカ核内部が多孔性となるため、電解質に浸された状態においてイオンの移動性を阻害しないことなどから、本発明の二次電池セパレータ用コート材として好適である。

[0025] [3] 表面処理シリカ粒子の製造方法

以下に、ゾルゲル法による表面処理球状シリカ粒子の好ましい製造方法の一例を述べる。

[0026] 本発明で用いられる表面処理球状シリカ粒子は、例えば、  
工程（A1）：親水性シリカ粒子の合成工程、  
工程（A2）：3官能性シラン化合物による表面処理工程、  
工程（A3）：濃縮工程、  
工程（A4）：1官能性シラン化合物による表面処理工程  
を含む製造方法によって得ることができる。

[0027] すなわち、本発明で用いられる表面処理球状シリカ粒子の製造方法は、  
工程（A1）：下記式（1）



(式中、 $\text{R}^3$ は、互いに同一または異種の炭素原子数1～6の一価炭化水素基である。)

で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を塩基性物質の存在下で親水性有機溶媒と水の混合液中で加水分解・縮合することにより、 $\text{SiO}_2$ 単位を含む親水性シリカ粒子の混合溶媒分散液を得る工程と、

工程(A2)：上記親水性シリカ粒子の混合溶媒分散液に、下記式(II)



(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^4$ は、上記と同じである。)

で示される3官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加して、上記親水性シリカ粒子の表面を処理することにより、上記親水性シリカ粒子の表面に $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位(式中、 $\text{R}^1$ は、上記と同じである。)を導入し、第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒分散液を得る工程と、

工程(A3)：上記第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒分散液から上記親水性有機溶媒と水の一部を除去して濃縮することにより、第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液を得る工程と、

工程(A4)：上記第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液に、下記式(III)で示されるシラザン化合物、下記式(IV)で示される1官能性シラン化合物またはこれらの混合物



(式中、 $\text{R}^2$ および $\text{X}$ は、上記と同じである。)

を添加し、上記第一の表面処理シリカ粒子の表面をさらに処理して上記第一の表面処理シリカ粒子の表面に $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 $\text{R}^2$ は、上記と同じである。)を導入して第二の表面処理シリカ粒子を得る工程とを有する。

以下、工程（A1）～（A4）の各工程を、順を追って説明する。

[0028] [3-1] 工程（A1）：親水性シリカ粒子の合成工程

本工程では、式（1）：



で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解（縮合）生成物またはこれらの混合物を塩基性物質の存在下で親水性有機溶媒と水の混合液中で加水分解・縮合することによって親水性シリカ粒子混合溶媒分散液を得る。

[0029] 式（1）中、 $\text{R}^3$ は、互いに同一または異種の炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4、より好ましくは炭素原子数1または2の1価炭化水素基である。

$\text{R}^3$ の1価炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基などが挙げられる。中でも好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0030] 上記式（1）で示される4官能性シラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；テトラフェノキシシラン等のテトラアリールオキシシランなどが挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシランであり、より好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。

また、式（1）で示される4官能性シラン化合物の部分加水分解縮合生成物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート等が挙げられる。

[0031] 上記親水性有機溶媒としては、上記式（1）で示される4官能性シラン化合物と、この部分加水分解縮合生成物と、水とを溶解するものであれば特に制限されず、例えば、アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ

、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも好ましくは、アルコール類、セロソルブ類であり、より好ましくはアルコール類である。

[0032] このアルコール類としては、下記式 (V)



で示されるアルコールが挙げられる。

[0033] 上記式 (V) 中、 $R^5$ は、炭素原子数1～6、好ましくは炭素原子数1～4、より好ましくは炭素原子数1または2の1価炭化水素基である。

$R^5$ の1価炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル基等のアルキル基などが挙げられ、中でも好ましくはメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

[0034] 上記式 (V) で示されるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられ、中でも好ましくは、メタノール、エタノールである。

アルコールの炭素原子数が増えると、生成するシリカ粒子の粒子径が大きくなる傾向がある。従って、目的とする小粒径シリカ粒子を得るためにはメタノールが好ましい。

[0035] また、上記塩基性物質としては、アンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、中でも好ましくは、アンモニア、ジエチルアミンであり、より好ましくはアンモニアである。これらの塩基性物質は、所要量を水に溶解した後、得られた水溶液（塩基性）を上記親水性有機溶媒と混合すればよい。

[0036] このとき使用される水の量は、上記式 (I) で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解縮合生成物またはこれらの混合物のヒドロカルビルオキシ基の合計1モルに対して0.5～5モルが好ましく、より好ましくは

0.6～2モルであり、さらに好ましくは0.7～1モルである。

水に対する親水性有機溶媒のモル比率は、質量比で0.5～10が好ましく、より好ましくは3～9であり、さらに好ましくは5～8である。親水性有機溶媒の量が多いほど所望の小粒径シリカ粒子となる。

[0037] 塩基性物質の量は、上記式(1)で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解縮合生成物またはこれらの混合物のヒドロカルビルオキシ基の合計1モルに対して0.01～2モルが好ましく、より好ましくは0.02～0.5モルであり、さらに好ましくは0.04～0.12モルである。塩基性物質の量が少ないほど所望の小粒径シリカ粒子となりやすく、多いと大粒径シリカ粒子になる場合がある。

[0038] 上記式(1)で示される4官能性シラン化合物等の加水分解および縮合は、周知の方法、すなわち、塩基性物質を含む親水性有機溶媒と水との混合物中に、上記式(1)で示される4官能性シラン化合物等を添加することにより行われる。反応条件も周知の条件で行うことができ、通常、10～80℃程度で1～20時間程度が好ましい。

[0039] 本工程(A1)で得られる親水性シリカ粒子混合溶媒分散液中のシリカ粒子の濃度は、一般に3～15質量%であり、好ましくは5～10質量%である。

[0040] [3-2] 工程(A2)：3官能性シラン化合物による表面処理工程

本工程では、工程(A1)において得られた親水性シリカ粒子混合溶媒分散液に、下記式(11)



で示される3官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加し、これにより親水性シリカ粒子表面を処理することにより、上記親水性シリカ粒子の表面に $R^1SiO_{3/2}$ 単位(式中、 $R^1$ は、上記と同じである。)を導入し、第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒分散液を得る。

[0041] 本工程(A2)は、次の工程である濃縮工程(A3)においてシリカ粒子の凝集を抑制するために不可欠である。この凝集を抑制できないと、得られ

るシリカ系粉体の個々の粒子は、一次粒子径を維持できないため、その結果として、セパレータ上に塗布したとき、シリカ粒子同士の凝集や偏りが発生する場合がある。

[0042] 上記式(11)中のR<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、および式(11)で示される3官能性シラン化合物の具体例等は、シリカ微粒子の表面処理剤について説明したものと同一である。

[0043] 上記式(11)で示される3官能性シラン化合物の添加量は、親水性シリカ粒子のSi原子1モル当り、好ましくは0.001~1モルであり、より好ましくは0.01~0.1モル、さらに好ましくは0.01~0.05モルである。この添加量が0.001モル以上であれば、分散性が良くなる。また、上記添加量が1モル以下であれば、シリカ粒子の凝集が生じることもない。反応条件は、10~80℃程度で1~20時間程度が好ましい。

[0044] 本工程(A2)で得られる第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒分散液中の該シリカ粒子の濃度は、通常、3質量%以上15質量%未満であり、好ましくは5~10質量%である。かかる濃度が3質量%以上であれば、生産性が向上し、15質量%未満であればシリカ粒子の凝集が生じることもない。

[0045] [3-3] 工程(A3) 濃縮工程

本工程では、工程(A2)で得られた第一の表面処理シリカ粒子混合溶媒分散液から親水性有機溶媒と水の一部を除去し、濃縮することにより、所望に濃縮された第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液を得る。この際、疎水性有機溶媒をあらかじめ、或いは工程中に加えてもよい。

疎水性溶媒としては、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒等が好ましい。具体的には、トルエン、キシレン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも好ましくはメチルイソブチルケトンである。親水性有機溶媒と水の一部を除去する方法としては、例えば、留去、減圧留去等が挙げられる。このときの条件は、10~150℃程度で1~20時間程度が好ましい。

[0046] 得られる濃縮分散液は、シリカ粒子濃度が15～40質量%が好ましく、より好ましくは20～35質量%であり、さらに好ましくは25～30質量%である。上記シリカ粒子濃度が15質量%以上であれば、後工程の表面処理がうまくいき、40質量%以下であれば、シリカ粒子の凝集が生じることもない。

[0047] 本工程（A3）は、次の工程（A4）において表面処理剤として使用される式（ⅠⅠⅠ）で表されるシラザン化合物および式（ⅠⅤ）で表される1官能性シラン化合物が、アルコールや水と反応して表面処理が不十分となり、その後に乾燥を行うときに凝集を生じ、得られるシリカ粉体が一次粒子径を維持できないというような不具合を抑制するために不可欠である。

[0048] [3-4] 工程（A4）：1官能性シラン化合物による表面処理工程

本工程では、工程（A3）で得られた第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液に、下記式（ⅠⅠⅠ）で示されるシラザン化合物、下記式（ⅠⅤ）で示される1官能性シラン化合物またはこれらの混合物を添加し、上記第一の表面処理シリカ粒子表面をさらに表面処理することにより、上記第一の表面処理シリカ粒子の表面に $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、 $R^2$ は、上記と同じである。）を導入して第二の表面処理シリカ粒子を得る。



この工程では、上記の処理により、第一の表面処理シリカ粒子の表面に残存するシラノール基をトリオルガノシリル化する形で $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位が表面に導入される。

[0049] 上記式中の $R^2$ 、 $X$ 、式（ⅠⅠⅠ）で示されるシラザン化合物および式（ⅠⅤ）で示される1官能性シラン化合物の具体例等は、シリカ微粒子の表面処理剤について説明したものと同一である。

[0050] 上記シラザン化合物、1官能性シラン化合物の使用量は、親水性シリカ粒子の $Si$ 原子1モルに対して、好ましくは0.1～0.5モルであり、より好ましくは0.2～0.4モル、特に好ましくは0.25～0.35モルで

ある。この使用量が0.1モル以上であれば、分散性が良好となる。また、上記使用量が0.5モル以下であれば、経済的に有利である。反応条件は、10～150℃程度で1～20時間程度が好ましい。

[0051] 得られた上記表面処理球状シリカ粒子は、そのまま二次電池セパレータ用コート材として用いることができるが、表面処理球状シリカ粒子と溶剤とを適量混合し、分散させたものを用いることが好ましい。上記表面処理球状シリカ粒子は、分散性に優れ、溶媒に混合した状態でも高い分散状態を維持するため、セパレータ基材への塗布を容易にするだけでなく、均一に塗布することができる。

当該混合工程を行う前に、予め表面処理球状シリカ粒子の脱水処理を行うことが好ましく、脱水処理は、加熱により行うことが好ましい。具体的には、160～260℃の温度で、常圧または減圧下で12時間以上乾燥させる脱水処理工程を設けることが好ましい。

[0052] 本発明で用いられる表面処理球状シリカ粒子は、体積基準粒度分布におけるメジアン径（50%累積径）が、0.01～0.5 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.01～0.4 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは0.01～0.35 $\mu\text{m}$ である。なお、体積基準粒度分布におけるメジアン径の測定方法は、後述する通りである。

[0053] 本発明で用いられる表面処理シリカ粒子の形状は、球状である。本発明において、球状とは、円形度が0.8～1.0であることをいう。円形度は、好ましくは0.8～0.95である。なお、円形度の測定方法は、後述する通りである。

[0054] [二次電池セパレータ用コート材]

[1] 表面処理球状シリカ粒子

本発明の二次電池セパレータ用コート材は、上記表面処理球状シリカ粒子を含有する。表面処理球状シリカ粒子の含有量は、コート材全量に対して、好ましくは1～50質量%であり、より好ましくは2～40質量%である。

[0055] [2] 溶媒

本発明の二次電池セパレータ用コート材には、表面処理球状シリカ粒子をコート材中へ分散させるために溶媒を用いることが好ましい。

溶媒としては、アルコール類、エステル類、カーボネート類、ケトン類、ラクトン類、エーテル類、スルホキシド類、アミド類等を使用することができる。

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が挙げられる。エステル類としては、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、酢酸ブチル等が挙げられる。カーボネート類としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン等が挙げられる。ラクトン類としては、例えば、 $\gamma$ -ブチルラクトン等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。アミド類としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が好ましい。

溶媒を用いる場合、その含有量は、コート材全量に対して、好ましくは10~80質量%であり、より好ましくは20~70質量%である。

#### [0056] [3] バインダー

本発明の二次電池セパレータ用コート材には、上記表面処理球状シリカ粒子をセパレータ基材に結着させるために、バインダーを添加してもよい。

バインダーとしては、フッ化ビニリデン (VDF) とヘキサフルオロプロ

ピレン（HFP）との共重合体、フッ化ビニリデン（VDF）とテトラフルオロエチレン（TFE）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体、フッ化ビニリデン（VDF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PFMV）とテトラフルオロエチレン（TFE）との共重合体等のフッ化ビニリデン共重合体の樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系の樹脂；フッ素ゴム；スチレンーブタジエンゴム（SBR）、エチレンープロピレンゴム（EPDM）；スチレンーアクリロニトリル共重合体等のポリマー；カルボキシメチルセルロース（CMC）等の多糖類；ポリイミド樹脂；シリコーン樹脂などを使用することができるが、これらに限定されるものではない。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、フッ化ビニリデン共重合体樹脂が好ましい。

バインダーを用いる場合、その含有量は、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは2～10質量%である。

[0057] [4] コート材の製造方法

本発明の二次電池セパレータ用コート材は、上記工程（A1）～（A4）を含む方法等によって製造された表面処理シリカ粒子を必要により溶媒、バインダー等と常法に従って混合し、脱泡処理等して得ることができる。

[0058] [セパレータ]

本発明の二次電池セパレータ用コート材をセパレータ基材に塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、バーコーター法、スピンコート法、ディップコート法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0059] 本発明の二次電池セパレータ用コート材をセパレータ基材の片面または両面に塗布し、または含浸させた後、乾燥させ、余分な溶剤を除去することで、基材表面上、および基材が空孔を有する場合はこの空孔内部にコート材の被膜を形成することができる。これにより、表面処理球状シリカ粒子をセパレータ基材表面または空孔内部に結着させたセパレータを得ることができる。

。

[0060] セパレータの基材としては、通常二次電池に使用されているものであれば特に制限されないが、中でも不織布を好適に用いることができる。不織布としては、繊維直径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ （例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 等）のものなどが挙げられ、種々工法によって異なるが、本発明においては特に限定されない。

また、繊維として、セルロース繊維、パルプ繊維、炭素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリアミド繊維等が挙げられ、耐燃焼性の点から、アラミド繊維が好ましく、延焼防止効果がより高いものとなる。

基材の厚さは、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。下限値は特に制限されないが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。

[0061] 不織布は、本発明の二次電池セパレータ用コート材を塗布する前に予め脱水処理を行うことが好ましく、具体的には、 $130 \sim 260^\circ\text{C}$ 、特に $140 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、常圧または減圧下で12時間以上乾燥させる脱水処理工程を設けることが好ましい。

[0062] 上記表面処理球状シリカ粒子のセパレータ基材に対する塗布量は、 $0.07 \sim 0.29 \text{ mg/cm}^2$ であり、 $0.11 \sim 0.29 \text{ mg/cm}^2$ が好ましい。 $0.07 \text{ mg/cm}^2$ 未満であると、得られる二次電池セパレータが長期充放電サイクルにおける電池特性および難燃性に劣るものとなり、 $0.29 \text{ mg/cm}^2$ を超えると、セパレータ膜厚が増大し、内部電気抵抗が増大する問題が生じる。

得られるセパレータの厚さは、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $24 \mu\text{m}$ 以下である。下限値は特に制限されないが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上である。

[0063] [二次電池]

本発明のコート材が塗布されたセパレータが用いられる二次電池としては、特に制限されないが、正極および負極の電極と、これら電極間に挿入され

るセパレータと、非水電解質とを具備するものが好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

[0064] [1] 正極

正極材には、正極材料として、正極活物質、導電剤、結着剤、粘度調整剤等が含まれる。正極活物質は、リチウムまたはリチウムを含有する化合物であればよく、1種単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

リチウムを含有する化合物の具体例としては、例えば、リチウムを含有するリチウム複合酸化物等が挙げられる。中でも、エネルギー密度を高くするには、 $\text{Li}_p\text{Me}_t\text{O}_2$ を主体とするリチウム複合酸化物が好ましい。なお、 $\text{Me}_t$ は、コバルト、ニッケル、鉄およびマンガンのうちの少なくとも1種が好ましく、 $p$ は、通常、 $0.05 \leq p \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、層構造を持つ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ （式中、 $q$ および $r$ の値は、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < q < 1$ 、 $0.7 < r \leq 1$ である。）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、斜方晶 $\text{LiMnO}_2$ 等が挙げられる。さらに、高電圧対応型として置換スピネルマンガン化合物として $\text{LiMe}_t\text{sMn}_{1-s}\text{O}_4$ （ $0 < s < 1$ ）も使用されており、この場合の $\text{Me}_t$ はチタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等が挙げられる。

[0065] リチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物または水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物または水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気中において $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼成することにより調製することができる。

[0066] [2] 負極

負極材には、負極材料として、負極活物質、導電剤、結着剤、粘度調整剤等が含まれる。負極活物質は、1種単独でまたは2種以上を適宜選択して用いることができる。

負極活物質の具体例としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛（グラファイト）、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料等が挙げられる。また、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素から選ばれる1種以上を構成元素として含む材料も挙げられる。

[0067] 導電剤としては、Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si等の金属粉末や金属繊維、または天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛等を用いることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を適宜選択して用いることができる。

[0068] 結着剤としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）樹脂、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を適宜選択して用いることができる。

[0069] 粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、その他のアクリル系ポリマーあるいは脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を適宜選択して用いることができる。

[0070] 正極材中の各成分の好ましい含有量（固形分質量%）は、正極活物質90～98質量%、導電剤0.5～5.0質量%、結着剤0.5～5.0質量%、粘度調整剤0～3.0質量%である。

負極材中の各成分の好ましい含有量（固形分質量%）は、負極活物質75～98質量%、導電剤1～20質量%、結着剤1～20質量%、粘度調整剤0質量%～3.0質量%である。

[0071] [3] 非水電解質

非水電解質としては、例えば、軽金属塩が挙げられる。軽金属塩にはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アルミニウム塩等があり、目的に応じて1種または複数種が選択される。

例えば、リチウム塩の具体例としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3, 5 - (\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 $\text{LiCF}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{C}_4\text{B}_2\text{O}_8\text{Li}$ 等が挙げられ、これらのうちの1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0072] リチウム塩を含む非水電解液を用いる場合、電解液の非水溶媒としては、非水電解液として使用できるものであれば特に制限はない。一般に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の非プロトン性高誘電率溶媒；ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、メチルアセテート等の酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類等の非プロトン性低粘度溶媒等が挙げられる。これらの非プロトン性高誘電率溶媒と非プロトン性低粘度溶媒を適当な混合比で併用することが望ましい。

さらに、イミダゾリウム、アンモニウム、およびピリジニウム型のカチオンを用いたイオン液体を使用することができる。対アニオンは、特に限定されるものではないが、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられる。イオン液体は、前述の非水電解液溶媒と混合して使用することが可能である。

[0073] 固体電解質やゲル電解質とする場合には、ガラス系無機固体電解質、ポリエーテルゲル、シリコーンゲル、シリコーンポリエーテルゲル、アクリルゲル、シリコーンアクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリ（ビニリデンフルオライド）等を高分子材料として含有することが可能である。なお、これ

らは予め重合していてもよく、注液後重合してもよい。これらは1種単独でまたは2種以上の混合物として使用可能である。

[0074] さらに、非水電解液中には、必要に応じて、各種添加剤を添加してもよい。例えば、サイクル寿命向上を目的としたビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート等や、過充電防止を目的としたビフェニル、アルキルビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン等や、脱酸や脱水を目的とした、二酸化炭素ガス等の各種カーボネート化合物、各種カルボン酸無水物、各種含窒素および含硫黄化合物が挙げられる。さらに、これらの化合物の一部をフッ素置換したのも好適に使用される。

[0075] 非水電解質二次電池は、上記電池構成を密封するバッテリーケースを備えており、形状は任意であり、特に制限はない。一般的には、コイン形状に打ち抜いた電極とセパレータを積層したコインタイプ、電極シートとセパレータをスパイラル状に捲回した角型または円筒型等の電池が挙げられる。

## 実施例

[0076] 以下、合成例、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明を何ら制限するものではない。

[0077] [1] 表面処理シリカ粒子の合成および評価

[合成例1]

・工程(S1)：親水性シリカ粒子の合成工程

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール989.5g、水135.5g、28質量%アンモニア水66.5gを入れて混合した。この溶液を35℃となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン436.5g(2.87モル)を6時間かけて滴下した。この滴下が終了した後も、さらに0.5時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性シリカ粒子の懸濁液を得た。

[0078] ・工程(S2)：3官能性シラン化合物による表面処理工程

上記工程（S1）で得られた懸濁液に、25℃で、メチルトリメトキシシラン4.4g（0.03モル）を0.5時間かけて滴下し、滴下後も12時間攪拌を継続し、シリカ粒子表面を処理することにより、第一の表面処理シリカ粒子分散液を得た。

[0079] ・工程（S3）：濃縮工程

次いで、ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管とを取り付け、前工程で得られた分散液を60～70℃に加熱してメタノールと水との混合物1,021gを留去し、第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液を得た。このとき、濃縮分散液中のシリカ粒子含有量は、28質量%であった。

[0080] ・工程（S4）：1官能性シラン化合物による表面処理工程

前工程で得られた濃縮分散液に、25℃で、ヘキサメチルジシラザン138.4g（0.86モル）を添加した後、この分散液を50～60℃に加熱し、9時間反応させることにより、分散液中のシリカ粒子をトリメチルシリル化した。次いで、この分散液中の溶媒を130℃、減圧下（6,650Pa）で留去することにより、第二の表面処理シリカ粒子〔1〕を186g得た。

[0081] [合成例2]

工程（S1）でメタノール、水および28質量%アンモニア水の量をメタノール1,045.7g、水112.6g、28質量%アンモニア水33.2gに代えた以外は合成例1と同様にして、表面処理シリカ粒子〔2〕を188g得た。

[0082] [合成例3]

・工程（S1）：親水性シリカ粒子の合成工程

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール623.7g、水41.4g、28質量%アンモニア水49.8gを入れて混合した。この溶液を35℃に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1,163.7gおよび5.4質量%アンモニア水418.1gを

同時に添加開始し、前者は6時間、そして後者は4時間かけて滴下した。テトラメトキシシラン滴下後も0.5時間攪拌を続け、加水分解を行い、親水性シリカ粒子の懸濁液を得た。

[0083] ・工程（S2）：3官能性シラン化合物による表面処理工程

上記工程（S1）で得られた懸濁液に、25℃で、メチルトリメトキシシラン11.6g（テトラメトキシシランに対してモル比で0.01相当量）を0.5時間かけて滴下し、滴下後も12時間攪拌し、第一の表面処理シリカ粒子を得た。

[0084] ・工程（S3）：濃縮工程

次いで、ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管とを取り付け、前工程で得られた分散液にメチルイソブチルケトン1,440gを添加した後、80～110℃に加熱してメタノールと水との混合物を7時間かけて留去し、第一の表面処理シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液を得た。

[0085] ・工程（S4）：1官能性シラン化合物による表面処理工程

前工程で得られた濃縮分散液に、25℃で、ヘキサメチルジシラザン357.6gを添加し、120℃に加熱し、3時間反応させ、シリカ粒子をトリメチルシリル化した。その後、溶媒を減圧下で留去して第二の表面処理シリカ粒子〔3〕を472g得た。

[0086] [合成例4]

工程（S1）において、テトラメトキシシランの加水分解温度を27℃とした以外は合成例3と同様の操作を行い、表面処理シリカ粒子〔4〕を469g得た。

[0087] [合成例5]

工程（S1）において、テトラメトキシシランの加水分解温度を20℃とした以外は合成例3と同様の操作を行い、表面処理シリカ粒子〔5〕を461g得た。

[0088] [比較合成例1]

攪拌機と温度計とを備えた0.3リットルのガラス製反応器に、爆燃法シ

リカ（商品名：S O - C 1、アドマテックス社製）100 gを仕込み、純水1 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに60℃で10時間攪拌した。次いで、25℃まで冷却した後、ヘキサメチルジシラザン2 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに24時間攪拌した。120℃に昇温し、窒素ガスを通気しながら残存原料および生成したアンモニアを除去し、表面処理シリカ粒子〔6〕を100 g得た。

[0089] [比較合成例2]

攪拌機と温度計とを備えた0.3リットルのガラス製反応器に爆燃法シリカ（商品名：S O - C 1、アドマテックス社製）100 gを仕込み、純水1 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに60℃で10時間攪拌した。次いで、25℃まで冷却した後、メチルトリメトキシシラン1 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに24時間攪拌した。次に、ヘキサメチルジシラザン2 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに24時間攪拌した。120℃に昇温し、窒素ガスを通気しながら残存原料および生成したアンモニアを除去し、表面処理シリカ粒子〔7〕を101 g得た。

[0090] [比較合成例3]

工程（S4）において、ヘキサメチルジシラザンを添加せずに、この分散液中の溶媒を130℃、減圧下（6,650 Pa）で留去した以外は合成例1と同様の操作を行い、表面処理シリカ粒子〔8〕を179 g得た。

[0091] [比較合成例4]

攪拌機と温度計とを備えた0.3リットルのガラス製反応器に、気相法によって製造されたBET比表面積50 m<sup>2</sup>/gのシリカ粉末100 gを仕込み、純水1 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに60℃で10時間攪拌した。次いで、25℃まで冷却した後、ヘキサメチルジシラザン2 gを攪拌下で添加し、密閉後、さらに24時間攪拌した。120℃に昇温し、窒素ガスを通気しながら残存原料および生成したアンモニアを除去し、表面処理シリカ粒子〔9〕を100 g得た。

[0092] 合成例1～5および比較合成例1～4で得られた表面処理シリカ粒子（表

面処理シリカ粒子〔1〕～〔9〕) について、下記の方法に従って測定を行った。その結果を表1に示す。

[0093] 〔粒子径〕

メタノールに表面処理シリカ粒子を0.5質量%となるように添加し、10分間超音波にかけることにより、該粒子を分散させ、動的光散乱法／レーザードップラー法ナノトラック粒度分布測定装置（商品名：UPA-EX150、日機装（株）製）により体積基準の粒度分布を測定し、その粒度分布におけるメジアン径（50%累積径）を算出した。

[0094] 〔形状観察〕

電子顕微鏡（商品名：S-4700型、倍率：10万倍、（株）日立製作所製）によって観察を行い、形状を確認した。粒子を二次元に投影したときの円形度が0.8～1の範囲にあるものを「球状」、それ以外を「不定形」とした。ここで、円形度とは、（粒子を二次元投影したときの図形の面積と等しい真円の周囲長）／（粒子を二次元投影したときの図形の面積の周囲長）を意味し、1次粒子100個を測定して、平均した値を用いた。

[0095] [表1]

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4
粒子径 (nm)	52	11	115	240	302	300	300	5340	340
形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	不定形	不定形	不定形
円形度	0.86	0.92	0.90	0.81	0.83	0.80	0.65	-	-

[0096] [2] 二次電池セパレータ用コート材の製造

[実施例1-1～1-5、比較例1-1～1-4]

上記合成例1～5、比較合成例1～4で得られた表面処理シリカ粒子（2質量%、5質量%、10質量%、20質量%、30質量%）、バインダーとしてVDF-HFP共重合体（KYNAR（登録商標）2851、ARKEMA社製）を5質量%、および溶媒としてNMPを混合後、回転式泡取器にて2,000rpmで5分間脱泡処理し、二次電池セパレータ用コート材を

得た。

[0097] [3] 二次電池セパレータの製造および評価

[実施例2-1~2-15、比較例2-1~2-31]

10×10cm<sup>2</sup>サイズにカットした不織布（厚み15μmのアラミド繊維不織布を予め150℃で12時間加熱し脱水させたもの）の片面に、上記で得られた二次電池セパレータ用コート材を表2、3に示す塗布量で塗布し、スキージにて余分量を掻きとり後、150℃のオーブンで12時間乾燥させ、二次電池セパレータを得た。なお、1cm<sup>2</sup>あたりの表面処理シリカ粒子の塗布量は、塗布乾燥前後のセパレータの質量から算出した。

[0098] 得られた二次電池セパレータの厚み、燃焼テスト試験結果、リチウムイオン電池特性を表2、3に示す。また、不織布にコート材を塗布していない二次電池セパレータの結果を比較例2-31に示した。

[0099] [セパレータの厚み]

得られた二次電池セパレータの厚みをシクネスゲージにて測定した。厚みが24μm以下である場合は○、24μmを超え30μm以下である場合は△、30μmを超える場合は×とした。

[0100] [燃焼テスト]

得られた二次電池セパレータを3.5×6.5cmサイズにカットし、長手方向（6.5cm方向）の両端部を2本のスタンドにより平行かつセパレータが緩み無い形状を維持する形で固定した。セパレータの中央下部から着火させ、消火するまで放置した後のセパレータを目視にて確認し、形状を維持しているものを○、形状が維持できず、分離したものを×とした。

[0101] [電池特性試験]

下記手順により製造したリチウムイオン二次電池について電池特性を評価した。

[0102] （正極材料）

正極活性物質としてLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を金属板に積層接着させ、正極活性物質の無い金属部に取り出し電極（タブ）を電気溶着して正極材料を

形成した。セパレータに密着させない背面側は、ポリイミドテープを全面に貼り付け、電気絶縁を講じた。

[0103] (負極材料)

負極活性物質としてグラファイトを金属板に積層接着させ、負極活性物質を塗布していない金属部に取り出し電極（タブ）を電気溶着して負極材料を形成した。セパレータに密着させない背面側はポリイミドテープを全面に貼り付け、電気絶縁を講じた。

[0104] (リチウムイオン電池各部材の積層)

ポリオレフィン膜付アルミニウムフィルムを、ポリオレフィン膜を上面にした状態で配置し、負極材料、上記で得られた二次電池セパレータ、正極材料の順に積層させた、積層体を乗じていない部分のアルミニウムフィルムを折り曲げ、外装封止する構造とした。

なお、セパレータは、コート材塗布面が正極に向くように配置した。

[0105] (アルミニウムフィルム端面の熱溶着)

アルミニウムフィルムの端面をそれぞれ180℃で加熱押圧し、圧着封止させた。このとき、取り出し電極が出ていない端面のみ圧着を行わず、開放させた。このようにして得られた積層体を減圧下130℃の温度で12時間乾燥させた。

[0106] (電解液の封入)

乾燥後の上記積層体には、乾燥N<sub>2</sub>で充填されたグローブボックス内で、圧着を行っていない端面から電解液を注入した。電解液は、LiPF<sub>6</sub> 1モル/L [エチレンカルボナート：炭酸エチレン（1：1体積%）] 溶液を使用した。

その後、グローブボックス内で真空加熱ラミネーターにて解放部を溶着させ、リチウムイオン電池を得た。

[0107] 上記によって得られたリチウムイオン電池について、予備充放電（化成処理）を行い、その後、30℃恒温槽の中で、0.2cAの電流値で4.1Vまで充電し、その後、電流値が0.02cAになるまで4.1Vの定電圧で

充電した。充電後、0.2cAの電流値で2.7Vまで放電することを繰り返し行った。初期容量を100%とした場合の充放電500サイクル後の電池容量を求め、維持率を算出した。維持率が85%以上を○、80%以上を△、80%未満を×とした。

[0108] [表2]

	コート材	表面処理 シリカ粒子	シリカ粒子 塗布量 (mg/cm <sup>2</sup> )	セパレータ厚み (μm)	燃焼テスト	電池特性 500サイクル
比較例2-1	実施例 1-1	合成例1	0.03	16○	×	65%×
実施例2-1			0.07	16○	○	83%△
実施例2-2			0.14	18○	○	85%○
実施例2-3			0.29	21○	○	86%○
比較例2-2			0.43	26△	○	79%×
比較例2-3	実施例 1-2	合成例2	0.03	16○	×	65%×
実施例2-4			0.07	16○	○	83%△
実施例2-5			0.14	17○	○	85%○
実施例2-6			0.29	19○	○	86%○
比較例2-4			0.43	26△	○	79%×
比較例2-5	実施例 1-3	合成例3	0.03	16○	×	65%×
実施例2-7			0.07	17○	○	83%△
実施例2-8			0.14	19○	○	85%○
実施例2-9			0.29	22○	○	86%○
比較例2-6			0.43	28△	○	79%×
比較例2-7	実施例 1-4	合成例4	0.03	16○	×	65%×
実施例2-10			0.07	18○	○	83%△
実施例2-11			0.14	20○	○	85%○
実施例2-12			0.29	22○	○	86%○
比較例2-8			0.43	29△	○	79%×
比較例2-9	実施例 1-5	合成例5	0.03	16○	×	65%×
実施例2-13			0.07	18○	○	83%△
実施例2-14			0.14	20○	○	85%○
実施例2-15			0.29	23○	○	86%○
比較例2-10			0.43	29△	○	79%×

[0109]

[表3]

	コート材	表面処理 シリカ粒子	シリカ粒子 塗布量 (mg/cm <sup>2</sup> )	セパレータ厚み (μm)	燃焼テスト	電池特性 500サイクル
比較例2-11	比較例 1-1	比較 合成例1	0.03	16○	×	65%×
比較例2-12			0.07	22○	○	79%×
比較例2-13			0.14	25△	○	78%×
比較例2-14			0.29	29△	○	72%×
比較例2-15			0.43	42×	○	70%×
比較例2-16	比較例 1-2	比較 合成例2	0.03	16○	×	65%×
比較例2-17			0.07	25△	○	79%×
比較例2-18			0.14	29△	○	78%×
比較例2-19			0.29	33×	○	72%×
比較例2-20			0.43	42×	○	70%×
比較例2-21	比較例 1-3	比較 合成例3	0.03	18○	×	65%×
比較例2-22			0.07	29△	○	79%×
比較例2-23			0.14	35×	○	78%×
比較例2-24			0.29	44×	○	72%×
比較例2-25			0.43	52×	○	70%×
比較例2-26	比較例 1-4	比較 合成例4	0.03	19○	×	65%×
比較例2-27			0.07	31×	○	79%×
比較例2-28			0.14	54×	○	78%×
比較例2-29			0.29	75×	○	72%×
比較例2-30			0.43	82×	○	70%×
比較例2-31	-	-	-	15○	×	79%×

[0110] 表2に示すように、二次電池セパレータ用コート材として合成例1~5の表面処理球状シリカ粒子を用いた場合は、塗布量が0.07~0.29mg/cm<sup>2</sup>の範囲において、セパレータの厚み、燃焼テスト、電池特性ともに良好な結果であった（実施例2-1~2-15）。

一方、塗布量が少ない0.03mg/cm<sup>2</sup>と塗布量が多い0.43mg/cm<sup>2</sup>の条件においては、電池特性試験結果において、充放電500サイクル後の電池容量維持率が不十分な結果となった。また、塗布量が少ない0.03mg/cm<sup>2</sup>の条件において、燃焼テストの結果が不十分なものであった。

塗布量が少ない0.03mg/cm<sup>2</sup>の条件においては、表面処理球状シリカ粒子の効果が十分でなく、短絡が生じたと考えられる。一方、塗布量が多い0.43mg/cm<sup>2</sup>の条件においては、内部抵抗増による電池特性の劣化が起こったと考えられる。

[0111] 表3に示すように、二次電池セパレータ用コート材として比較合成例1~

4の表面処理シリカ粒子を用いた場合は、セパレータの総厚が増大しやすい傾向があり、また、電池特性にも劣っていた。これらのシリカ粒子は、凝集しやすいため、セパレータ塗布時に膜厚が増大し、内部抵抗増大による電池特性の低下が生じたと考えられる。

[0112] また、比較例2-31に示すように、シリカ粒子を塗布していないセパレータは、電池特性試験で不十分な結果となった。これは短絡が生じたためと考えられる。また、燃焼テストにおいても不適合な結果であった。

## 請求の範囲

[請求項1] 表面に  $R^1SiO_{3/2}$  単位（式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭素原子数 1～20 の一価炭化水素基である。）および  $R^2_3SiO_{1/2}$  単位（式中、 $R^2$ は、互いに同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1～6 の一価炭化水素基である。）を有し、体積基準粒度分布におけるメジアン径が、 $0.01\sim 0.5\mu m$  であり、円形度が、 $0.8\sim 1.0$  である表面処理球状シリカ粒子を含む二次電池セパレータ用コート材。

[請求項2] 請求項1記載の二次電池セパレータ用コート材の製造方法であって、下記式（I）



（式中、 $R^3$ は、互いに同一または異種の炭素原子数 1～6 の一価炭化水素基である。）

で示される4官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を塩基性物質の存在下で親水性有機溶媒と水の混合液中で加水分解・縮合することにより、 $SiO_2$  単位を含む親水性球状シリカ粒子の混合溶媒分散液を得た後、上記親水性球状シリカ粒子の混合溶媒分散液に、下記式（II）



（式中、 $R^1$ は、上記と同じであり、 $R^4$ は、互いに同一または異種の炭素原子数 1～6 の一価炭化水素基である。）

で示される3官能性シラン化合物、その部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加して、上記親水性球状シリカ粒子の表面を処理することにより、上記親水性球状シリカ粒子の表面に  $R^1SiO_{3/2}$  単位（式中、 $R^1$ は、上記と同じである。）を導入した第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒分散液を調製し、次いで、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒分散液から上記親水性有機溶媒と水の一部を除去して濃縮することにより、第一の表面処理球状シリカ粒子の

混合溶媒濃縮分散液を得た後、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の混合溶媒濃縮分散液に、下記式 ( I I I )



(式中、 $R^2$ は、上記と同じである。)

で示されるシラザン化合物、下記式 ( I V )



(式中、 $R^2$ は、上記と同じであり、 $X$ は、 $OH$ 基または加水分解性基である。)

で示される 1 官能性シラン化合物またはこれらの混合物を添加し、上記第一の表面処理球状シリカ粒子の表面を処理して上記第一の表面処理球状シリカ粒子の表面に  $R^2_3SiO_{1/2}$  単位 (式中、 $R^2$ は、上記と同じである。) を導入することにより、第二の表面処理球状シリカ粒子として表面処理球状シリカ粒子を得る工程を含む二次電池セパレータ用コート材の製造方法。

[請求項3] 基材と、該基材の表面上または該基材が有する空孔内部に形成された請求項 1 記載の二次電池セパレータ用コート材の被膜とを有する二次電池セパレータであって、上記基材  $1 \text{ cm}^2$  あたりの上記表面処理球状シリカ粒子の量が、 $0.07 \sim 0.29 \text{ mg}$  である二次電池セパレータ。

[請求項4] 基材が、不織布である請求項 3 記載の二次電池セパレータ。

[請求項5] 請求項 3 または 4 記載の二次電池セパレータを具備する二次電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043931

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 50/403</i> (2021.01)i; <i>C01B 33/159</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/44</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/454</i> (2021.01)i FI: H01M50/403 D; C01B33/159; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/454		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/403; C01B33/159; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/454		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-15171 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 22 January 2015 (2015-01-22)	1-5
A	JP 2015-5377 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 08 January 2015 (2015-01-08)	1-5
A	JP 2010-225511 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 07 October 2010 (2010-10-07)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>22 December 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/043931**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-15171	A	22 January 2015	US 2015/0010814 A1 CN 104282936 A KR 10-2015-0005857 A	
JP	2015-5377	A	08 January 2015	US 2014/0377647 A1 CN 104241652 A KR 10-2014-0147708 A	
JP	2010-225511	A	07 October 2010	US 2010/0248025 A1 GB 2468954 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/403(2021.01)i; C01B 33/159(2006.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/454(2021.01)i</p> <p>FI: H01M50/403 D; C01B33/159; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/454</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M50/403; C01B33/159; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/454</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-15171 A（信越化学工業株式会社）22.01.2015（2015 - 01 - 22）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-5377 A（信越化学工業株式会社）08.01.2015（2015 - 01 - 08）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-225511 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010 - 10 - 07）</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2015-15171 A（信越化学工業株式会社）22.01.2015（2015 - 01 - 22）	1-5	A	JP 2015-5377 A（信越化学工業株式会社）08.01.2015（2015 - 01 - 08）	1-5	A	JP 2010-225511 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010 - 10 - 07）	1-5
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	JP 2015-15171 A（信越化学工業株式会社）22.01.2015（2015 - 01 - 22）	1-5												
A	JP 2015-5377 A（信越化学工業株式会社）08.01.2015（2015 - 01 - 08）	1-5												
A	JP 2010-225511 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010 - 10 - 07）	1-5												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>22.12.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.01.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福井 晃三 4X 1192</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

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/JP2022/043931

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-15171	A	22.01.2015	US	2015/0010814	A1	
				CN	104282936	A	
				KR	10-2015-0005857	A	
-----							
JP	2015-5377	A	08.01.2015	US	2014/0377647	A1	
				CN	104241652	A	
				KR	10-2014-0147708	A	
-----							
JP	2010-225511	A	07.10.2010	US	2010/0248025	A1	
				GB	2468954	A	
-----							