

(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/114835 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 5/08 (2006.01) *C08L 35/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 105/08* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C09D 133/02* (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) *C09D 135/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052139
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)
- (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 2011-037627 2011 年 2 月 23 日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日精化工業株式会社(DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 飯島 義彦(IIJIMA Yoshihiko) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 孝三郎(HAYASHI Koza-buro) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 一宮 洋介(ICHINOMIYA Yosuke) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-13-1 水戸部ビル 5 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS LIQUID COMPOSITION, AQUEOUS COATING, FUNCTIONAL COATING FILM, AND COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 水性液状組成物、水性塗工液、機能性塗工膜、及び複合材料

(57) Abstract: The present invention is an aqueous liquid composition containing a water-containing aqueous medium, chitosan and/or a chitosan derivative, and a polymer acid, and having a pH of 4.5 or less. The present invention makes it possible to provide an aqueous liquid composition with which it is possible to form a functional coating film that: contains inexpensive and environmentally friendly materials; maintains the proper degree of viscosity even when stored for a long period of time; exhibits excellent adhesion to substrates, durability, solvent-resistance and water-resistance; and also exhibits numerous properties including conductivity and hydrophilicity.

(57) 要約: 本発明は、水を含む水系媒体と、キトサン及び／又はキトサン誘導体と、ポリマー酸とを含有し、pH が 4.5 以下である水性液状組成物である。上記本発明によれば、環境に対する負荷が少ない安価な材料を含み、長期間保存しても適度な粘度が維持され、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性や親水性をはじめとする種々の機能を発揮しうる機能性塗工膜を形成可能な水性液状組成物を提供することができる。



WO 2012/114835 A1

明 細 書

発明の名称：

水性液状組成物、水性塗工液、機能性塗工膜、及び複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、環境負荷の少ない水性液状組成物に関する。さらに詳しくは、種々の産業分野において有用な機能性塗工膜を形成しうる水性液状組成物及び水性塗工液、この水性塗工液により形成される機能性塗工膜、並びにこの機能性塗工膜と基材とが一体化された複合材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、様々な機能を具備した溶液、スラリー又はペースト（以下、まとめて「スラリー」とも記す）等の液状組成物を機能性塗工液とし、この機能性塗工液を塗布することにより形成した塗工膜の各種機能を利用する試みがなされている。このような試みは、塗料、インク、コート剤、磁性体、セラミックス、建材、接着剤、液晶カラーフィルター、医薬品、電子材料、及び蓄電装置などの様々な分野で行われている。

[0003] 例えば、導電性材料、バインダー樹脂、硬化剤、及び溶媒などからなるペースト状の導電性塗工液は、導電性接着剤、導電性塗料、導電性インキなどとして用いられている（非特許文献１）。また、オーディオテープ、ビデオテープ、フレキシブルディスクなどの塗布型の磁気記録媒体は、サブミクロンサイズの磁性粒子を高分子溶液中に均一に分散させた磁性塗料を、ポリエステルなどのベースフィルムに塗布することにより作製されている。また、リチウムイオン二次電池の電極は、活物質、導電材料、及びバインダー（結着材）を混合して調製したスラリーを集電体箔に塗布し、乾燥して作製される（非特許文献２）。

[0004] 上記のような各種の機能性塗工液がその機能性を十分発揮するためには、形成される塗工膜が、堅牢性と基材に対する高い密着性とを具備する必要がある。換言すれば、塗工液の状態が機能性発現に適正であるとともに、基材

に対する密着性が高く、耐久性を有する塗工膜を形成できることが必須条件である。このため、塗工液の溶媒（分散媒）としては、基材に対する高い親和性を示すとともに、乾燥が容易な非水系（有機溶媒系）の溶媒が圧倒的に有利であり、実際に広く用いられてきた。

[0005] しかしながら、一般的に有機溶剤は揮発性が高い。このため、環境への負荷が大きいばかりでなく、遺伝毒性も考慮しなければならず、安全性や作業性においても課題を残している。近年、多くの産業分野において環境保護や健康被害防止に対する意識が高まってきている。このため、上記のような課題を有する有機溶剤の使用に対して、VOC低減や無溶剤化などへの要求が高まりつつあり、環境や人に優しい製品への転換が求められている。

[0006] 環境や人に優しい製品として、水系製品や生物由来の原料からなる製品が注目されている。これらの製品は、無溶剤化又は脱石油製品の一翼を担うものとして期待されている。しかしながら、有機溶媒の代わりに水を溶媒として用いる場合、様々な問題点が生じてくる。例えば、水系塗工液は、塗膜形成能が有機溶剤系の塗工液に比べて劣るという問題点がある。また、フィラーを含むスラリー状の水系塗工液は、フィラーが荷電状態にあるとスラリー中で凝集しやすいという問題がある。さらに、溶媒とフィラーとの比重差が大きいため、フィラーが沈降しやすく、均一に分散し難いという問題もある。さらに、従来の石油由来の原料に代わりうる塗膜形成能や分散能を発揮する生物由来の原料を見出すことは容易ではない。

[0007] 水系スラリーにおけるフィラーの分散及び安定化を試みる場合、分散剤の使用、フィラーの表面処理、マイクロカプセル化、超音波処理、ポリマーへの極性基の導入などの各手法が考えられる。これらの手法のうち、製造プロセスや塗工系の簡素化、さらにはコストの点を考慮すると、分散剤の使用が有利である。水系スラリーに用いられる分散剤としては、塗料分野で使用されるポリカルボン酸塩やリン酸系アミン塩（非特許文献3）、高分子分散剤としてのポリアクリル酸アミド（非特許文献4）などが考えられる。ただし、環境負荷低減化を考慮すると、分散剤は、環境に優しい天然物系の物質で

あることが好ましい。非水電解質二次電池の電極の製造時に、カルボキシメチルセルロースを水系分散剤として用いることについての提案（特許文献１）がなされている。しかしながら、カルボキシメチルセルロースは、その分散効果において改良の余地を残している。また、強固な塗工膜を形成するためには、石油系のバインダー樹脂を用いる必要がある。このため、生物由来の物質である天然系ポリマーでありながら、石油系のバインダー樹脂を使用した場合と遜色のない密着性を発現しうる天然系ポリマーの利用技術が望まれる。

[0008] 期待されている水系スラリーの用途としては、近年、特にその成長が著しい、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置電極板用塗工液が考えられる。電極板は、電極層や集電体などの単位部材を一体化した、蓄電装置の性能に大きく影響を及ぼす電極部材である。このため、蓄電装置の充放電サイクル寿命を延長させるとともに、高エネルギー密度化すべく、電極板を薄膜大面積化することが提案されている。例えば、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物などの正極活物質粉末、導電性材料、及びバインダーを適当な溶媒に分散又は溶解させて得られたペースト状の塗工液を、アルミニウムなどの金属箔からなる集電体の表面に塗布し、塗工膜層を形成して得られる正極電極板が特許文献２及び３に記載されている。

[0009] また、電池の負極電極板やキャパシタの分極性電極板は、炭素質材料などの活物質と、バインダーを適当な溶媒に溶解させたものとを混合して得られたペースト状の塗工液を集電体に塗布し、塗工膜層を形成して得られる。塗工液の調製に用いられるバインダーは、非水電解液に対して電気化学的に安定であること、電池やキャパシタの電解液へ溶出しないこと、電解液によって大きく膨潤しないこと、何らかの溶媒に可溶であること、などが必要である。

[0010] 一方、集電体の素材金属であるアルミニウムなどの金属材料表面の保護皮膜を、各種樹脂溶液を塗布して形成することが行われている。しかし、形成される保護皮膜は、金属表面に対する密着性は優れているが、有機溶剤に対

する耐久性が不十分であるという問題がある。

[0011] さらに、上記のペースト状の塗工液を集電体に塗布して得られる電池やキャパシタの電極板の塗工膜層は、集電体に対する密着性や可撓性が不十分であるという問題がある。また、集電体に対する接触抵抗が大きく、電池やキャパシタの組立時や充放電時に、塗工膜層の剥離、脱落、ひび割れなどが生じる場合があった。

[0012] 従来の電池やキャパシタにおいては、上記のように電極層と集電体（基板）との密着性が低く、電極層と集電体との間の抵抗が高いという問題があった。これらの問題を解決するために種々の塗工液が提案されている。提案されている種々の塗工液によって形成された塗工膜層により、密着性不良の問題は改善されつつある。しかしながら、電極層と集電体との間の抵抗がより一層高くなるので、問題の解決には至っていない。また、近年、前述の蓄電装置、及びそれらの関連製品に対しても、環境に配慮した製造工程が要求されている。このため、環境に対して負荷の少ない成分を用いた塗工液が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2009-238720号公報

特許文献2：特開昭63-10456号公報

特許文献3：特開平3-285262号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：藤山光美：「第一章、導電性フィラーの混練・分散不良要因とその対策」、「導電性フィラーの新しい混練・分散技術とその不良対策」技術情報協会、第20頁、2004年

非特許文献2：立花和宏：「リチウムイオン二次電池用正極スラリーの調整と塗布・乾燥と電極動作の理解」、Material stage、技術情報協会、第8巻、第12号、第72頁～第75頁、2009年

非特許文献3：城清和：「水系塗料用分散剤の技術開発」、JETI、第44

巻、第10号、第110頁～第112頁、1996年

非特許文献4：神谷秀博：「水系における微粒子凝集・分散挙動の評価と制御」、Material stage、第2巻、第1号、第54頁～第60頁、2002年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の目的は、環境に対する負荷が少ない安価な材料を含み、長期間保存しても適度な粘度が維持され、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性や親水性をはじめとする種々の機能を発揮しうる機能性塗工膜を形成可能な水性液状組成物、並びに水性塗工液を提供することにある。

[0016] また、本発明の目的は、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性や親水性をはじめとする種々の機能を発揮しうる機能性塗工膜、並びにその形成方法を提供することにある。

[0017] さらに、本発明の目的は、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性や親水性をはじめとする種々の機能を発揮しうる機能性塗工膜が基材に密着した複合材料を提供することにある。

[0018] また、本発明の目的は、耐久性及び耐溶剤性に優れているとともに、導電性の良好な導電性塗工膜が集電体に密着した電極板用部材及び電極板、並びにこの電極板を備えた、放電容量が大きい、或いは内部抵抗が低いなどの特性を有する蓄電装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0019] 上記の目的は、以下に示す本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、水を含む水系媒体と、キトサン及び／又はキトサン誘導体と、ポリマー酸とを含有し、pHが4.5以下である水性液状組成物が提供される。

[0020] 本発明においては、未変性ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、未変性エチレンビニルアルコール共重合体、及び変性エチレンビニル

アルコール共重合体からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有することが好ましく；前記変性ポリビニルアルコールが、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、カルボニル基変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、アミノ基変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、及びアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0021] 有機酸（但し、ホスホノブタントリカルボン酸を除く）をさらに含有することが好ましく；ポリアルキレングリコール及び／又はポリアルキレンオキサイドをさらに含有することが好ましい。前記キトサン誘導体が、ヒドロキシアルキルキトサン、カルボキシアルキルキトサン、及びカルボキシアルキルキトサンからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。前記ポリマー酸が、カルボキシ基含有ビニルモノマーの単独重合体及び／又はカルボキシ基含有ビニルモノマーとカルボキシ基非含有ビニルモノマーとの共重合体であることが好ましく；前記ポリマー酸が、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、及びポリマレイン酸からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0022] 導電性材料をさらに含有することが好ましく；前記導電性材料が、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、ファーネスブラック、単層又は多層カーボンナノファイバー、及び単層又は多層カーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0023] また、本発明によれば、上記の水性液状組成物を含む水性塗工液が提供される。さらに、本発明によれば、前記水性塗工液により形成される機能性塗工膜が提供される。機能性塗工膜の、JIS K 7194で測定した表面抵抗率が $3,000\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

[0024] 本発明によれば、上記の水性塗工液を 80°C 以上に加熱する工程を含む機能性塗工膜の形成方法が提供される。また、本発明によれば、基材と、前記基材上に一体的に配設された上記の機能性塗工膜と、を備えた複合材料が提

供される。基材が、金属、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、木材、紙、繊維、不織布、織布、及び皮革からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく；基材が、アルミニウム、銅、ニッケル、及びステンレスからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0025] さらに、本発明によれば、集電体と、前記集電体の表面に配設された導電性塗工膜と、を備え、前記導電性塗工膜が、前記集電体の表面に塗布された前述の水性液状組成物が加熱処理されて形成されたものである電極板用部材が提供される。なお、集電体が、非水電解液二次電池用、電気二重層キャパシタ用、又はリチウムイオンキャパシタ用の集電体であることが好ましい。

[0026] また、本発明によれば、前述の電極板用部材と、前記導電性塗工膜の表面に配設された活物質層と、を備える電極板が提供される。さらに、本発明によれば、前記の電極板を備える蓄電装置が提供される。この蓄電装置は、非水電解液二次電池、電気二重層キャパシタ、又はリチウムイオンキャパシタとして好適である。

発明の効果

[0027] 本発明の水性液状組成物及び水性塗工液は、環境に対する負荷が少ない安価な材料を含み、長期間保存しても適度な粘度が維持される。また、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性、親水性、耐汚染性、防かび・抗菌性、防臭性、及び加工性などの機能を発揮しうる機能性塗工膜を形成することができる。

[0028] また、本発明の水性液状組成物及び水性塗工液は、導電性材料などのフィラーを含有する場合においても、フィラーが良好に分散し、沈降分離が起こりにくい。さらに、本発明の水性液状組成物及び水性塗工液は、電池、電子材料塗料、インキ、トナー、ゴム・プラスチック、セラミック、磁性体、接着剤、液晶カラーフィルターなど、多方面での利用が期待できる。

[0029] 本発明の機能性塗工膜は、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性、親水性、耐汚染性、防かび・抗菌

性、防臭性、及び加工性などの機能を発揮しうるものである。また、本発明の機能性塗工膜は、集電体と電極層に対する密着性が高く、耐電解液性に優れ、集電体との接触抵抗も改良された導電性塗工膜とすることができる。さらに、本発明の電極板用部材及び電極板は、耐久性及び耐溶剤性に優れているとともに、導電性の良好な導電性塗工膜が集電体に密着しているものである。このため、本発明の電極板用部材及び電極板を用いれば、非水電解液二次電池、電気二重層キャパシタ、又はリチウムイオンキャパシタなどの、放電容量が大きい、或いは内部抵抗が低いといった特性を有する高性能な蓄電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の電極板用部材及び電極板の一実施形態の層構成を説明する断面図である。

発明を実施するための形態

[0031] 次に、本発明を実施するための形態を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。本発明の水性液状組成物は、水を含む水系媒体と、キトサン及び／又はキトサン誘導体（以下、「キトサン類」とも記す）と、ポリマー酸とを含有し、pHが4.5以下である。これらの成分を含有するとともに、所定のpHであることにより、さらに含有されることのある導電性材料などのフィラーの沈降分離を抑制することができるとともに、高い親水性を確保することが可能である。

[0032] 本発明の水性液状組成物は、導電性材料などのフィラーに対する結着能や分散能、及び親水機能等を具備するキトサン類と、ポリマー酸とを含有することで、フィラーに対する結着性や分散性、及び親水性などの機能性を維持しつつ、環境性能にも優れている。また、適量の水、好ましくは水と水溶性アルコール類等の有機溶媒とを含む水系媒体を溶媒又は分散媒として含有するので、キトサン類やポリマー酸の析出が抑制されるとともに、適度な粘性が維持される。このため、本発明の水性液状組成物は、塗工の際のポットライフが確保されるとともに、フィラーの沈降分離が抑制され、かつ、塗工性

や分散安定性が実現される。

[0033] 本発明における「水性液状組成物」とは、フィラーなどの微小な固体粒子が水系媒体中に高濃度に分散されてスラリー状又はペースト状になっているものをいう。

[0034] (水系媒体)

本発明の水性液状組成物には水系媒体が含有される。この水系媒体は、溶媒又は分散媒として機能する成分である。水系溶媒は、水のみであっても、水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。水は蒸留水が好ましいが、用途によっては通常の水道水であってもよい。

[0035] 有機溶媒は、水と混和可能な溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール (IPA)、*n*-ブチルアルコール、*s*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類；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、シクロヘキサノンなどのケトン類；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類を挙げることができる。なかでも、アルコール類が好ましく、IPAがさらに好ましい。これらの有機溶媒は、単独で用いても二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 水系媒体として水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、混合溶媒に含まれる有機溶媒の割合は1～70質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがさらに好ましい。例えば、IPAと水との混合溶媒を用いる場合、混合溶媒に含まれるIPAの割合は1～40質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがさらに好ましい。

[0037] (キトサン類)

本発明の水性液状組成物にはキトサン類が含有される。キトサン類は、市場から入手したものをそのまま使用することができる。キトサン類のなかでも、水、及び必要に応じて添加される有機溶媒に対する溶解性の点から、キトサン誘導体が好ましい。キトサン誘導体としては、ヒドロキシアルキルキトサン、カルボキシアルキルキトサン、カルボキシアシルキトサン、サクシニルキトサン、カチオン化キトサンなどが挙げられる。なかでも、ヒドロキシアルキルキトサン、カルボキシアルキルキトサン、及びカルボキシアシルキトサンからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0038] 以下、ヒドロキシアルキルキトサンについて説明する。ヒドロキシアルキルキトサンは、生物由来の天然系ポリマーであり、環境に対する負荷の少ないものである。ヒドロキシアルキルキトサンのなかでも、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン、ヒドロキシブチルヒドロキシプロピルキトサン、及びグリセリル化キトサンなどが好適である。

[0039] ヒドロキシアルキルキトサンは、キトサンのアミノ基にアルキレンオキサイドやオキシランメタノールが付加した構造を有する。なかでも、キトサンとアルキレンオキサイドとを反応させて製造したもの、又はキトサンとオキシランメタノールとを反応させて製造したものが好ましい。例えば、キトサンを攪拌分散させた含水イソプロピルアルコールに対して、水酸化ナトリウムとブチレンオキサイドを添加し、加熱攪拌することによってヒドロキシブチルキトサンを得ることができる。また、キトサンを攪拌分散させた含水イソプロピルアルコールに対して、オキシランメタノールを添加し、加熱攪拌することによってグリセリル化キトサンを得ることができる。

[0040] 本発明の水性液状組成物に導電性材料がフィラーとして含有される場合において、導電性材料の分散性の点から、ヒドロキシアルキル化度が0.5以上4以下のヒドロキシアルキルキトサンが好適に用いられる。なお、「ヒドロキシアルキル化度（単位なし）」とは、アルキレンオキサイド又はオキシランメタノールのキトサンへの付加率をいう。すなわち、キトサンを構成し

ているピラノース環 1 モル当たり、0.5 モル以上 4 モル以下のアルキレンオキサイド又はオキシランメタノールが付加したものであることが好ましい。このようなヒドロキシアルキル化度とするためには、キトサンを構成するピラノース環 1 モル当たり、0.6 モル以上 10 モル以下のアルキレンオキサイド又はオキシランメタノールを加えて反応させればよい。ヒドロキシアルキルキトサンのヒドロキシアルキル化度が 0.5 未満であると、フィラーの分散性、及び分散後のスラリー安定性が不十分となる場合がある。一方、ヒドロキシアルキル化度が 4 を超えてもフィラーの分散性は変わらないが、経済的に不利になる場合がある。

[0041] ヒドロキシアルキルキトサンの重量平均分子量は 2,000 以上 350,000 以下であることが好ましく、5,000 以上 250,000 以下であることがさらに好ましい。ヒドロキシアルキルキトサンの重量平均分子量が 2,000 未満であると、導電性フィラーの分散性が不十分となる場合がある。一方、ヒドロキシアルキルキトサンの重量平均分子量が 350,000 を超えると、スラリーの粘度が上昇しやすく、導電性材料の固形分濃度を上げにくくなる場合がある。

[0042] 本発明の水性液状組成物に含有されるキトサン類の割合は、水性液状組成物 100 質量部当たり 0.1～40 質量部であることが好ましく、0.5～20 質量部であることがさらに好ましい。

[0043] (ポリマー酸)

本発明の水性液状組成物にはポリマー酸が含有される。ポリマー酸が含有されることで、形成される塗工膜の基材に対する密着性が向上するとともに、形成される塗工膜の親水機能も向上する。なお、本発明における「ポリマー酸」とは、カルボキシル基やリン酸基などの酸性基を複数個有するポリマーや、複数のカルボン酸化合物及び／又は複数のリン酸化合物が重合したポリマーをいう。ポリマー酸は、単独重合体でもよいし、共重合体でもよい。また、酸性基はフリーの酸でも塩を形成していてもよい。ポリマー酸としては、フタロシアニンポリカルボン酸、フィチン酸、ヘキサメタリン酸、ポリ

リン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸及びそれらの共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、イソブチレン・マレイン酸共重合体、ビニルエーテル・マレイン酸共重合体、ペクチン酸、ポリグルタミン酸、ポリリンゴ酸、ポリアスパラギン酸、アクリル酸・マレイン酸・ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。なかでも、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸が好適に用いられる。

[0044] 本発明の水性液状組成物に含有されるポリマー酸の割合は、水性液状組成物 100 質量部当たり 1～40 質量部であることが好ましく、1～20 質量部であることがさらに好ましい。

[0045] (水性液状組成物の pH)

本発明の水性液状組成物の pH は、4.5 以下であることが必要であり、pH 3.0 以下であることが好ましい。水性液状組成物の pH が 4.5 以下であることで、必須成分であるキトサン類及びポリマー酸を溶解させることができ、均一な組成物が提供される。水性液状組成物の pH が 4.5 を超えると、キトサン類とポリマー酸とのポリイオンコンプレックスが析出してしまい、均一な組成物が得られなくなる。なお、水性液状組成物の pH は、例えば、後述する有機酸を添加したり、適当な無機酸を添加したりすることにより、調整することができる。

[0046] (ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体)

本発明の水性液状組成物には、ポリビニルアルコール (PVA) 及び／又はエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) がさらに含有されることが好ましい。PVA と EVOH は、未変性のものであっても、変性されたものであってもよい。また、PVA と EVOH (以下、「PVA 系樹脂」とも記す) は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 本発明者は、PVA 系樹脂をポリマー酸とともに水系媒体に加えて得られる塗工液は、優れた密着性と耐溶剤性を有する塗工膜を金属材料表面に形成しうることを見出した。また、本発明者は、この塗工液からなる塗布膜を加熱乾燥して塗工膜を形成すると、ポリマー酸が PVA 系樹脂の架橋剤として

作用することを見出した。このため、形成される塗工膜の有機溶剤や電解液に対する溶解性や膨潤性が抑制され、金属材料表面や集電体に対する優れた密着性及び耐溶剤性が発揮されることを見出した。

[0048] 未変性PVAは、ポリ酢酸ビニルを鹼化することによって得られる公知の樹脂である。本発明においては、未変性PVAの鹼化度が40%以上であることが好ましく、70~100%であることがさらに好ましい。特に、重合度300~5,000であるとともに、鹼化度が70~100%の未変性PVAを用いることが好ましい。このような未変性PVAは、クラレポバール（クラレ社製）、ゴーセノール（日本合成化学工業社製）、デンカポバール（電気化学工業社製）、Jーポバール（日本酢ビ・ポバール社製）などの商品名で市場から入手することができる。

[0049] 変性PVAは、未変性PVAに水酸基及び酢酸基以外の官能基を導入したものである。変性PVAとしては、カルボキシル基変性PVA、カルボニル基変性PVA、シラノール基変性PVA、アミノ基変性PVA、カチオン変性PVA、スルホン酸基変性PVA、及びアセトアセチル基変性PVAなどが挙げられる。このような変性PVAは、ゴーセラン（スルホン酸基変性PVA）、ゴーセファイマーK（カチオン変性PVA）、ゴーセファイマーZ（アセトアセチル基変性PVA）、ゴーセナール（カルボキシル基変性PVA）（以上、日本合成化学工業社製）；Dポリマー（カルボニル基変性PVA）、Aシリーズ（カルボキシル基変性PVA）（以上、日本酢ビ・ポバール社製）；クラレCポリマー（カチオン変性PVA）（クラレ社製）などの商品名で市場から入手することができる。

[0050] 未変性EVOHは、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体を鹼化することによって得られる公知の樹脂である。本発明においては、未変性EVOHの鹼化度が40%以上であることが好ましく、70~100%であることがさらに好ましい。なかでも、エチレン共重合率が60モル%以下の未変性EVOHを用いることが好ましい。なお、未変性EVOHのエチレン共重合率は、50モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがさらに

好ましい。未変性EVOHの鹼化度が40%未満であると、集電体に対する密着性が低下する場合がある。なお、未変性EVOHの重合度は300～5,000であることが好ましい。このような未変性EVOHは、エバール（登録商標：クラレ社製）などの商品名で市場から入手することができる。

[0051] 変性EVOHは、例えば、特開平9-227633号公報に記載の方法に従って製造することができる。なお、市場から直接入手することも可能である。

[0052] 本発明の水性液状組成物に含有されるPVA系樹脂の割合は、水性液状組成物100質量部当たり1～40質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがさらに好ましい。

[0053] (有機酸)

本発明の水性液状組成物には、有機酸がさらに含有されることが好ましい。なお、本発明における「有機酸」の概念には「ホスホノブタントリカルボン酸」は包含されない。有機酸は、水性液状組成物のpHを下げ、水性液状組成物に含まれる成分の水に対する溶解性を改善することができる。さらには、有機酸を含有する水性液状組成物を用いて塗工膜を形成すると、キトサン類や任意に添加される樹脂成分の架橋剤として有機酸が作用する。このため、形成される塗工膜がアルミニウムなどの金属材料表面に対する優れた密着性と耐溶剤性を発揮する。

[0054] 有機酸は、カルボキシル基などの酸性基を有するとともに、水系媒体にある程度溶解しうるものであればよい。有機酸としては、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、タウリン、ピロリドンカルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシマロン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スルファミン酸、マレイン酸、安息香酸、サリチル酸、アミノ安息香酸、フタル酸、ビタミンCなどを挙げることができる。なかでも、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸などの天然の有機酸が好ましい。また、架橋剤としての機能に着目すると、2価以上の多塩基酸類を有機酸として用いることが好ましい。

[0055] 多塩基酸類としては、従来公知のものが使用できる。具体的には、多塩基

酸；多塩基酸の酸無水物；多塩基酸の一部又は全部のカルボキシル基の塩（アンモニウム塩やアミン塩）；多塩基酸の一部又は全部のカルボキシル基のアルキルエステル、アミド、イミド、又はアミドイミド；これらの化合物のカルボキシル基をN-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシスルホスクシンイミド、又はこれらの誘導体によって1つ以上修飾した誘導体などを用いることができる。多塩基酸の誘導体としては、加熱されると多塩基酸が生成する化合物であることが好ましい。

[0056] より具体的には、以下に示す多塩基酸やその誘導体（例えば酸無水物）を用いることが好ましい。

＜2塩基酸＞シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、イタコン酸、ムコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、アセチレンジカルボン酸、酒石酸、リンゴ酸、スピクリスポール酸、グルタミン酸、グルタチオン、アスパラギン酸、シスチン、アセチルシスチン、ジグリコール酸、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、チオジグリコール酸、チオニルジグリコール酸、スルホニルジグリコール酸、ポリエチレンオキシドジグリコール酸（PEG酸）、ピリジンジカルボン酸、ピラジンジカルボン酸、エポキシコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸

[0057] ＜3塩基酸＞クエン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、トリメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸

[0058] ＜4塩基酸＞エチレンジアミンテトラ酢酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸

[0059] <6塩基酸> 1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸

[0060] なお、以下に示すその他の多塩基酸を併用してもよい。例えば、イソクエン酸、アコニット酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、カルボキシエチルチオコハク酸、トリメシン酸等の3塩基酸；エチレンジアミンN, N'-コハク酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ペンテンテトラカルボン酸、ヘキセンテトラカルボン酸、グルタミン酸二酢酸、マレイン化メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸、フランテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの単環式テトラカルボン酸類；ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸などの多環式テトラカルボン酸類の4塩基酸；ジエチレントリアミン五酢酸等の5塩基酸などが挙げられる。

[0061] 本発明の水性液状組成物に含有される有機酸の割合は、水性液状組成物100質量部当たり0.01～40質量部であることが好ましく、0.01～20質量部であることがさらに好ましい。

[0062] (ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンオキサイド)

本発明の水性液状組成物には、ポリアルキレングリコール及び／又はポリアルキレンオキサイドが含有されることが好ましい。ポリアルキレングリコールは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを開環重合することによって得られるノニオン性化合物である。また、ポリアルキレンオキサイドは、ポリアルキレングリコールうち、より重合度の高い高分子量タイプのノニオン性化合物である。ポリアルキレングリコール及び／又はポリアルキレンオキサイドが含有されることで、形成される塗工膜により高い可撓性や親水性が付与される。

[0063] ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールが好ましい。また、ポリアルキ

レンオキサイドとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのランダム又はブロック共重合物などが好ましい。これらは、ペオ（住友精化社製）、アルコックス（明成化学工業社製）などの商品名で市場から入手することができる。

[0064] 本発明の水性液状組成物に含まれるポリアルキレングリコールとポリアルキレンオキサイドの合計の含有割合は、水性液状組成物 100 質量部当たり 0.1～40 質量部であることが好ましく、0.5～20 質量部であることがさらに好ましい。

[0065] （導電性材料）

本発明の水性液状組成物には、導電性材料が含有されることが好ましい。導電性材料を含有させることにより、電氣的な接触性が向上した塗工膜を形成することができる。このようにして形成された塗工膜は、リチウム二次電池やキャパシタなどの蓄電装置に用いられる集電体の塗工膜として好適である。すなわち、良好な導電性を有する塗工膜を形成することができるので、電極層の内部抵抗を低減することができるとともに、容量密度を高くすることができる。

[0066] 導電性材料は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、ファーンレスブラック、単層又は多層カーボンナノファイバー、及び単層又は多層カーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0067] 本発明の水性液状組成物に含まれる導電性材料の割合は、水性液状組成物 100 質量部当たり 0.1～30 質量部であることが好ましく、1～20 質量部であることがさらに好ましい。

[0068] （水性液状組成物の用途）

本発明の水性液状組成物は、適切なキトサン類及びポリマー酸を選択して含有させることで、環境負荷が少なく、優れた機能性を有する水性塗工液として用いることができる。具体的には、本発明の水性液状組成物は、塗料、

インク、磁性体、セラミックス、蓄電装置、接着剤、電子材料、液晶カラーフィルター、医薬品、化粧品、香料など様々な分野での利用が期待できる。例えば、カーボンブラックなどの導電性材料を含有させることで、リチウムイオン二次電池やキャパシタなどの蓄電装置の集電体の表面に形成される導電性塗工膜を形成するための導電性塗工液として使用することができる。

[0069] (水性塗工液)

本発明の水性塗工液は、前述の水性液状組成物を含有するものである。なお、前述の水性液状組成物のみをそのまま塗工液として用いることもできる。また、用途に応じて適切な希釈倍率となるように水系媒体で希釈して用いることもできる。

[0070] 本発明の水性塗工液を金属材料等の基材の表面に塗布して形成した塗布膜を加熱乾燥すると、ポリマー酸がキトサン類の架橋剤として作用し、基材表面に対して非常に優れた密着性を有するとともに、耐溶剤性及び耐水性を有する塗工膜が形成される。

[0071] 水性塗工液に含有される各成分の割合は、水性塗工液の全体を100質量部とした場合、それぞれ以下の通りである。キトサン類は0.1～40質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましい。ポリマー酸は1～40質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがさらに好ましい。PVA系樹脂は1～40質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがさらに好ましい。有機酸は0.01～40質量部であることが好ましく、0.01～20質量部であることがさらに好ましい。ポリアルキレングリコールとポリアルキレンオキサイドの合計は0.02～40質量部であることが好ましく、0.1～20質量部であることがさらに好ましい。導電性材料は0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがさらに好ましい。なお、水性塗工液の固形分割合は1～40質量%であることが好ましい。

[0072] キトサン類の割合が0.1質量部未満であると、形成される塗工膜の強度や密着性が不足する場合があります、塗工膜を構成する成分が脱落しやすくなる

傾向にある。一方、キトサン類の割合が40質量部を超えると、均一な溶液を得にくくなる傾向にある。ポリマー酸の割合が1質量部未満であると、架橋の程度が不十分になる場合があり、形成される塗工膜の架橋密度が低く、基材に対する密着性、有機溶媒に対する不溶解性、非膨潤性の点で不十分になる傾向にある。一方、ポリマー酸の割合が40質量部を超えると、形成される塗工膜の可撓性が低下する傾向にあるとともに、コスト面で不利になる場合がある。導電性材料の割合が0.1質量部未満であると、形成される塗工膜の導電性が不足する場合がある。一方、導電性材料の割合が30質量部を超えると、他の成分が不足してしまい、形成される塗工膜の性能が低下する場合がある。

[0073] 導電性塗工膜を形成する場合には、水性塗工液の全体を100質量部とした場合、キトサン類1～10質量部、ポリマー酸1～20質量部、PVA系樹脂1～10質量部、有機酸1～15質量部、ポリアルキレングリコールとポリアルキレンオキサイドの合計0.1～10質量部、及び導電性材料1～15質量部を含有することが好ましい。

[0074] 本発明の水性塗工液には、キトサン類やPVA系樹脂以外のバインダーとして機能しうる樹脂（その他の樹脂）をさらに含有することが好ましい。その他の樹脂を含有させることで、物理的強度に優れ、耐久性、耐摩耗性、及び基材に対するさらなる密着性の向上した塗工膜を形成することができる。その他の樹脂としては、ポリビニルアセタール、含フッ素高分子、セルロース系高分子、澱粉系高分子、スチレン系重合体、ポリアミド、ポリイミド、及びポリアミドイミドなどを挙げることができる。なお、その他の樹脂は、市場から入手したものをそのまま使用してもよいが、溶媒又は分散媒に対する溶解性などを考慮すると、誘導体としたものを用いることが好ましい。

[0075] 本発明の水性塗工液に含有されるその他の樹脂の割合は、キトサン類100質量部当たり10～2,000質量部であることが好ましく、100～1,000質量部であることがさらに好ましい。また、その他の樹脂成分の含有割合は、固形分量で1～40質量%であることが好ましく、5～20質量

%であることがさらに好ましい。その他の樹脂含有割合が1質量%未満であると、形成される塗工膜の強度や基材に対する密着性が不足しやすくなり、塗工膜から構成成分が脱落する場合がある。一方、40質量%を超えると、均一な塗工液を得にくくなる場合がある。また、40質量%を超えると、導電性材料を含有する場合において、導電性材料がその他の樹脂に覆い隠されてしまい、導電性材料の機能が十分発揮されなくなる傾向にある。

[0076] その他の樹脂が含有される場合において、水性塗工液に含有されるポリマー酸の割合は、その他の樹脂100質量部当たり1～150質量部であることが好ましく、2～100質量部であることがさらに好ましい。ポリマー酸の含有割合が1質量部未満であると、形成される塗工膜の基材に対する密着性が不足する場合がある。また、電池に用いる場合、ポリマー酸の含有割合が1質量部未満であると、架橋した樹脂の電解液に対する溶解性、膨潤性、及び電気化学的安定性などが不十分となる場合がある。一方、ポリマー酸の含有割合が150質量部を超えると、形成される塗工膜の可撓性が低下するとともに、経済的に不利になる場合がある。

[0077] その他の樹脂として、ビニルピロリドンに由来する構成単位からなるホモポリマー（ポリビニルピロリドン）、及びビニルピロリドンに由来する構成単位を含む共重合体（ポリビニルピロリドン共重合体）を用いることも好ましい。水性塗工液にポリビニルピロリドンやポリビニルピロリドン共重合体（以下、「ビニルピロリドン系ポリマー」とも記す）を含有させることで、導電性材料の分散性がさらに向上し、より良好な状態の塗工膜を形成することができる。

[0078] ポリビニルピロリドンは、安全性の高い非イオン性ポリマーである。ポリビニルピロリドンは、ポリビニルピロリドンK-30、ポリビニルピロリドンK-85、ポリビニルピロリドンK-90（以上、日本触媒社製）；ピッツコール（第一工業製薬社製）などの商品名で市場から入手することができる。

[0079] ポリビニルピロリドン共重合体は、ビニルピロリドンと、ビニル基を有す

るモノマーとの共重合体であればよい。ビニル基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチルやアクリル酸エチルなどのアクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルなどのメタクリル酸のアルキルエステル、ジエチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸のアミノアルキルエステル、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのメタクリル酸のアミノアルキルエステル、ヒドロキシエチルアクリレートなどのアクリル酸とグリコールとのモノエステル、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのメタクリル酸とグリコールとのモノエステル、アクリル酸のアルカリ金属塩、メタクリル酸のアルカリ金属塩、アクリル酸のアンモニウム塩、メタクリル酸のアンモニウム塩、アクリル酸のアミノアルキルエステルの第4級アンモニウム誘導体、メタクリル酸のアミノアルキルエステルの第4級アンモニウム誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、酢酸ビニル、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどを挙げることができる。

[0080] ポリビニルピロリドン共重合体は、ビニルピロリドン／ビニルアセテート／ビニルプロピオネート共重合体（ルビスコールVAP、BASF社製）、ビニルアセテート／クロトン酸／ビニルピロリドン共重合体（ルビセットCAP、BASF社製）、ビニルピロリドン／アクリレート共重合体（ルビフレックス、BASF社製）、ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートの4級化物（GAFQUAT、ISP社製）、メチルビニルイミダゾリウムクロリド／ビニルピロリドン共重合体（ルビコート、BASF社製）、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体（ルビスコールVA、BASF社製）、ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（コポリマー937、ISP社製）、ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（コポリマーVC7

13、ISP社製)などの商品名で市場から入手することができる。

[0081] 水性塗工液に含有されるビニルピロリドン系ポリマーの割合は、水性塗工液を100質量部とした場合、0.1～20質量部であることが好ましい。ビニルピロリドン系ポリマーの含有割合が0.1質量部未満であると、少な過ぎるため、添加による効果を得にくくなる。一方、ビニルピロリドン系ポリマーの含有割合が20質量部を超えると、形成される塗工膜の耐酸化性が低下する傾向にある。

[0082] 本発明の塗工液には、架橋剤（前述の有機酸を除く）が含有されることも好ましい。架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物；トリエレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、フェニルジイソシアナートなどのイソシアナート化合物；これらのイソシアナート化合物をフェノール類、アルコール類、活性メチレン類、メルカプタン類、酸アミド類、イミド類、アミン類、イミダゾール類、尿素類、カルバミン酸類、イミン類、オキシム類、亜硫酸類などのブロック剤でブロックしたブロックイソシアナート化合物；グリオキサール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒド澱粉などのアルデヒド化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物；メチロールメラミン、ジメチロール尿素などのメチロール化合物；酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、乳酸チタンなどの有機酸金属塩；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリブトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムジプロポキシドアセチルアセトネート、チタニウムジメトキシドビス（アセチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（エチルアセトアセテート）などの金属アルコキシド化合物；ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシランなどのシランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのシラン化合物；カルボジイミド化合物などが挙げられる。これらの架橋剤の含有割合は、キトサン類とキトサン類以外の樹脂成分との合計の０．０１～２００質量％とすることが好ましい。

[0083] 水性塗工液がフィラーなどを含まない溶液の場合は、キトサン類、ポリマー酸、ＰＶＡ系樹脂、有機酸、ポリアルキレングリコール（ポリアルキレンオキサイド）、及びビニルピロリドン系ポリマーなどを水系媒体に添加し、ｐＨ４．５以下に調整することにより、水性塗工液を調製することができる。各成分を水系媒体（溶媒）に添加する順番は特に限定されない。攪拌は室温で行ってもよいが、必要に応じて加熱してもよい。

[0084] 一方、導電性材料が分散した水性塗工液の場合は、キトサン類、ポリマー酸、導電性材料、ＰＶＡ系樹脂、有機酸、ポリアルキレングリコール（ポリアルキレンオキサイド）、及びビニルピロリドン系ポリマーなどを前記の割合となるように水系媒体（分散媒）に添加し、ｐＨ４．５以下に調整した後、従来公知の混合機を用いて混合分散することによって水性塗工液を調製することができる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。なお、混合機を用いて導電性材料を先ず混合しておき、次いでキトサン類、ポリマー酸、及びその他の任意成分を添加して均一に混合する方法も好ましい。これらの方法を採用することにより、均一な水性塗工液を容易に調製することができる。

[0085] （機能性塗工膜）

本発明の機能性塗工膜は、前述の水性塗工液を被塗工物（基材）の表面に塗布して形成した塗布膜を加熱乾燥することにより形成される。水性塗工液の塗布量は特に制限されないが、形成される機能性塗工膜の厚さが、通常０

、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ となる量であればよい。基材としては、アルミニウムや銅などの金属、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、木材、紙、繊維、織布、不織布、皮革などが挙げられる。なかでも、アルミニウム箔や銅箔などの蓄電装置用集電体が好ましい。

[0086] 水性塗工液を基材の表面に、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート、エクストルージョンコート、スプレーコート、ハケ塗りなどの各種塗工方法により塗布する。その後、加熱乾燥することで機能性塗工膜が形成される。機能性塗工膜の膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、水性塗工液を均一に塗布するのが困難な場合がある。一方、 $10 \mu\text{m}$ を超えると、機能性塗工膜の可撓性が低下する場合がある。

[0087] 加熱乾燥は、 80°C 以上で1秒間以上、より好ましくは 80°C 以上 250°C 以下で、1秒以上60分間以下、行うことが好ましい。これらの条件であれば、塗工液中のキトサン類などのポリマー類を十分に架橋させ、基材に対する密着性及び電気化学的安定性が向上した機能性塗工膜を形成することができる。加熱処理条件が 80°C 未満又は1秒未満では、形成される機能性塗工膜の密着性及び電気化学的安定性が低下する場合がある。

[0088] (導電性塗工膜、電極板用部材、電極板、及び蓄電装置)

本発明の水性液状組成物及び水性塗工液は、導電性材料を含む場合においては、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置用の電極板を構成する導電性塗工膜の形成材料として好適である。なお、集電体10の表面に塗布した水性液状組成物又は水性塗工液を加熱乾燥することで、図1に示すような、集電体10と、この集電体10の表面に配設された導電性塗工膜12とを備えた電極板用部材14を得ることができる。導電性塗工膜12の厚さは、通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。形成した導電性塗工膜12の上に、電池用正極電極層、電池用

負極電極層、キャパシタ用正極電極層、キャパシタ用負極電極層、又は分極性電極層などの活物質層 16 を形成することによって、図 1 に示すような、電極層－集電体間の抵抗が小さく、環境負荷の少ない蓄電装置用の電極板 20 を製造することができる。

[0089] また、上記のようにして製造された電極板を用いることで、非水電解液二次電池、電気二重層キャパシタ、及びリチウムイオンキャパシタ等の蓄電装置を得ることができる。この蓄電装置は、集電体の表面に導電性塗工膜が配設された電極板用部材を備えるものであるため、この蓄電装置は、放電容量が大きい或いは内部抵抗が低いといった優れた特性を有するものである。

[0090] 導電性塗工膜の表面抵抗率は、 $3,000\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $2,000\ \Omega/\square$ 以下であることがさらに好ましい。表面抵抗率が $3,000\ \Omega/\square$ を超えると、内部抵抗が高くなるため、高効率かつ長寿命の電池やキャパシタを得ることが困難となる。

[0091] 導電性塗工膜の表面抵抗率は、以下に示す方法によって測定される。水性塗工液を硝子板上に塗布した後、 200°C で1分間乾燥し、乾燥膜厚 $4\ \mu\text{m}$ の導電性塗工膜を形成する。そして、JIS K 7194に従い、四探針法により表面抵抗率を測定する。なお、四探針法による表面抵抗率測定は、三菱化学アナリティック社製のロレスターGP、MCP-T610を使用し、 25°C 、相対湿度60%の条件下で実施することができる。

[0092] (親水性塗工膜)

本発明の水性液状組成物及び水性塗工液は、ガラスなどの基材の表面に設ける親水性塗工膜の形成材料として好適である。親水性塗工膜を形成することで、防曇性が付与される。親水性塗工膜の厚さは、通常 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ である。

[0093] 親水性塗工膜の水との接触角(θ)は 40° 以下であることが好ましい。親水性塗工膜の水との接触角(θ)は、以下に示す方法によって測定される。水性塗工液を基材上に塗布した後、 200°C で10秒間乾燥し、乾燥膜厚 $0.7\ \mu\text{m}$ の親水性塗工膜を形成する。そして、JIS K 2396に従

い、親水性塗工膜に対する水の接触角を液滴法により測定する。なお、液滴法による接触角の測定は、協和界面科学社製の接触角計 D r o p M a s t e r 1 0 0 を使用し、2 5 ℃、相対湿度 6 0 % の条件下で実施することができる。

[0094] (複合材料)

本発明の複合材料は、基材と、この基材上に一体的に配設された前述の機能性塗工膜とを備える。本発明の複合材料は、親水性、導電性、抗菌・防臭性、風合い、防曇性、紙力、染色性、耐水性、防汚染性などに優れた材料である。なお、本発明の複合材料は、基材上に前述の水性液状組成物又は水性塗工液を塗布して形成された塗布膜を加熱乾燥することなどにより製造することができる。

[0095] 基材としては、金属、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、木材、紙、不織布、織布、及び皮革などを挙げることができる。また、基材としてアルミニウム、銅、ニッケル、及びステンレスなどの金属を用いれば、蓄電装置集電体として有用な複合材料が提供される。

実施例

[0096] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以降「部」又は「%」とあるのは質量基準である。

[0097] <各種水性液状組成物の調製>

各種水性液状組成物の組成を表 1-1 及び 1-2 に示す。なお、ヒドロキシプロピルキトサンを「HPC」、ヒドロキシブチルキトサンを「HBC」、グリセリル化キトサンを「GLYC」、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸を「BTC」、イソプロピルアルコールを「IPA」、N-メチル-2-ピロリドン「NMP」と略した。

[0098] (例 1-1)

イオン交換水 78 部にキトサン（脱アセチル化度 85%、重量平均分子量 7 万）2 部と 50% ポリマレイン酸水溶液（サーモフォス社製、デイクエスト P9000）20 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌溶解し、100 部の水

性液状組成物を調製した。

[0099] (例 1-2 ~ 1-16)

表 1-1 及び 1-2 に示す組成としたこと以外は、前述の例 1-1 と同様にして水性液状組成物を調製した。なお、表 1-1 及び 1-2 中の「A 成分」は「キトサン類」、「B 成分」は「ポリマー酸」、「C 成分」は「PVA 系樹脂」を意味する。

[0100] (例 1-17)

イオン交換水 88.5 部にキトサン（脱アセチル化度 85%、重量平均分子量 7 万）5 部を分散させた後、酢酸 1.5 部を加え、室温で 4 時間攪拌した。攪拌下、ポリアクリル酸水溶液（東亜合成社製、ジュリマー AC-10H（固形分 20%、Mw 150,000）を 5 部混合したところ、ポリマー成分が析出して沈殿してしまい、塗工可能な水性液状組成物を得ることができなかった。

[0101] (例 1-18)

イオン交換水 75 部にポリアクリル酸水溶液（東亜合成社製、ジュリマー AC-10L（固形分 40%、Mw 25,000）25 部を加え、室温攪拌することにより 10%ポリアクリル酸水溶液を調製した。

[0102]

表 1 - 1

	A 成分		B 成分		C 成分	
	種類	部	種類	部	種類	部
例 1 - 1	キトサン	2	ポリマレイン酸	10		
例 1 - 2	H P C	5	ポリアクリル酸 A	10		
例 1 - 3	H B C	5	ポリイタコン酸	10		
例 1 - 4	G L Y C	10	ポリアクリル酸 A	20		
例 1 - 5	キトサン	5	ポリアクリル酸 B	10		
例 1 - 6	キトサン	4	ポリアクリル酸 A	4		
例 1 - 7	キトサン	4	ポリアクリル酸 A	4		
例 1 - 8	G L Y C	5	ポリアクリル酸 B	5		
例 1 - 9	キトサン	2	ポリアクリル酸 A	5	P V A 1 0 0	5
例 1 - 1 0	キトサン	1	ポリアクリル酸 A	8	P V A 1 0 0	5
例 1 - 1 1	キトサン	2	ポリアクリル酸 A	4	P V A 1 0 0	4
例 1 - 1 2	キトサン	0.5	ポリアクリル酸 A	4	P V A 8 0	4
例 1 - 1 3	キトサン	1	ポリアクリル酸 A	4	スルホン酸変性 P V A	4
例 1 - 1 4	G L Y C	2	ポリアクリル酸 A	5	E V O II	1
例 1 - 1 5	キトサン	2	ポリアクリル酸 A	5	P V A 1 0 0	5
例 1 - 1 6	キトサン	2	ポリアクリル酸 A	5	P V A 1 0 0	5
例 1 - 1 7	キトサン	5	ポリアクリル酸 B	1		
例 1 - 1 8			ポリアクリル酸 A	10		

ポリアクリル酸 A : 東亜合成社製、MW 2 5 , 0 0 0

ポリアクリル酸 B : 東亜合成社製、MW 1 5 0 , 0 0 0

P V A 1 0 0 : クラレ社製、クラレポパール / P V A 1 1 7

(鹸化度 9 8 . 5 %、重合度 1 7 0 0)

P V A 8 0 : クラレ社製、クラレポパール / P V A 4 2 0

(鹸化度 7 9 . 5 %、重合度 2 0 0 0)

スルホン酸変性 P V A : 日本合成化学工業社製、ゴーゼラン L - 3 2 6 6

[0103]

表 1-2

	有機酸		ポリアルキレングリコール (ポリアルキレンオキサイド)		水系溶媒		p H
	種類	部	種類	部	種類	部	
例 1-1					水	88	2.7
例 1-2					水	85	2.9
例 1-3					水/I P A=9/1	85	2.5
例 1-4					水	70	2.6
例 1-5	スルファミン酸	3			水	82	1.7
例 1-6	マレイン酸	4			水	88	2.1
例 1-7	B T C	6			水	86	2.7
例 1-8	ピロメリット酸	5			水/N M P=9/1	85	1.9
例 1-9	B T C	3			水	85	2.9
例 1-10	B T C	2			水	84	2.7
例 1-11	B T C	3			水	87	2.8
例 1-12	B T C	1			水	90.5	2.7
例 1-13	B T C	2			水	89	2.8
例 1-14	B T C	1			水/N M P=3/7	91	2.7
例 1-15	B T C	3	P E O	1	水	84	2.9
例 1-16	B T C	3	P P G	1	水	84	2.9
例 1-17	酢酸	1.5			水	92.5	4.7
例 1-18					水	90	2.8

P E O : 住友精化社製、P E O-1 Z

P P G : 旭硝子社製、プレミノール

[0104] <導電性塗工液、導電性塗工膜の作製及び評価>

(実施例 1)

(1) 導電性塗工液

アセチレンブラック 10 部と例 1-1 の水性液状組成物 90 部を配合し、プラネタリーミキサーを使用して、回転数 60 r p m で 120 分間攪拌混合させて導電性塗工液を調製した。

[0105] (2) 導電性塗工膜

調製した導電性塗工液を、厚さ 20 μ m のアルミニウム箔からなる集電体の片面に、コンマロールコーターを用いて塗布した。110℃のオーブンで 2 分間加熱乾燥し、さらに 180℃のオーブンで 2 分間加熱乾燥して、膜厚 1 μ m の導電性塗工膜を集電体の片面上に形成した。

[0106] (3) 溶解・膨潤性

E C (エチレンカーボネート) : P C (プロピレンカーボネート) : D M

E（ジメトキシエタン）＝１：１：２（体積比）で配合した混合溶媒に、支持塩として１モルの LiPF_6 を溶解した溶液を調製した。導電性塗工膜を 70°C の溶液に７２時間浸漬した後、状態を観察した。導電性塗工膜に変化のないものを溶解・膨潤性「良」と評価した。また、導電性塗工膜層が剥離又は膨潤したものを溶解・膨潤性「不良」と評価した。結果を表２に示す。

[0107] （４）表面抵抗率

コンマロールコーターを用いて導電性塗工液をPETフィルム上に塗布した後、 180°C のオーブンで５分間乾燥処理し、導電性塗工膜（乾燥膜厚 $4\mu\text{m}$ ）を形成した。JIS K 7194に従い、形成した導電性塗工膜の表面抵抗率を四探針法により測定した。結果を表２に示す。なお、四探針法による測定には、三菱化学アナリティック社製のロレスターGP、MCPT-610を使用し、 25°C 、相対湿度60%の条件下で実施した。

[0108] （実施例２～１６、比較例１～２）

例１－１の水性液状組成物に代えて、表２に示す水性液状組成物を使用したこと以外は、前述の実施例１と同様にして導電性塗工液を調製した。また、実施例１と同様にして溶解・膨潤性の評価及び表面抵抗率の測定を行った。結果を表２に示す。なお、比較例２ではポリビニリデンフルオライドの5%NMP溶液（PVDF溶液）を用いた。

[0109]

表 2

	水性液状組成物	導電性材料		溶解・膨潤性	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)
		種類	部		
実施例 1	例 1-1	A B	10	良	2.6×10^3
実施例 2	例 1-2	A B	7	良	7.2×10^2
実施例 3	例 1-3	A B	8	良	6.5×10^2
実施例 4	例 1-4	A B	10	良	1.1×10^3
実施例 5	例 1-5	A B	13	良	1.3×10^3
実施例 6	例 1-6	A B	20	良	8.9×10^2
実施例 7	例 1-7	A B	7	良	5.7×10^2
実施例 8	例 1-8	A B	5	良	2.2×10^3
実施例 9	例 1-9	A B	10	良	7.7×10^2
実施例 10	例 1-10	A B	10	良	9.1×10^2
実施例 11	例 1-11	A B	10	良	1.0×10^3
実施例 12	例 1-12	K B	3	良	1.2×10^3
実施例 13	例 1-13	F B	10	良	1.5×10^3
実施例 14	例 1-14	C N T	3	良	3.4×10^2
実施例 15	例 1-15	A B	10	良	1.9×10^3
実施例 16	例 1-16	A B	10	良	1.1×10^3
比較例 1	例 1-18	A B	10	不良	3.6×10^3
比較例 2	P V D F 溶液	A B	5	不良	1.6×10^3

A B : アセチレンブラック (電気化学工業社製、デンカブラック H S - 100)

K B : ケッチェンブラック (ライオン社製、E C P 600 J D)

F B : ファーネスブラック (三菱化学社製、# 3050 B)

C N T : カーボンナノチューブ

(東京化成工業社製、多層型、直径 40-60 nm、長さ 1-2 μ m)

[0110] <電池への応用>

(実施例 17)

(1) 正極電極板

実施例 1 の導電性塗工液を、厚さ 20 μ m のアルミニウム箔からなる集電体の片面に、コンマロールコーターを用いて塗布した。110℃のオーブンで2分間加熱乾燥し、さらに180℃のオーブンで2分間加熱乾燥して、膜厚が1 μ m の導電性塗工膜を集電体の片面上に形成した。

[0111] L i C o O₂ 粉末 (粒径 1~100 μ m) 90 部、アセチレンブラック 5 部、及びポリビニリデンフルオライドの 5% NMP 溶液 (P V D F 溶液) 5 0 部を混合し、プラネタリーミキサーにて回転数 60 r p m で 120 分間攪拌

混合することにより、スラリー状の正極活物質を含む正極液を得た。得られた正極液を導電性塗工膜の表面にコンマロールコーターにて塗布後、 110°C のオーブンで2分間乾燥処理し、さらに、 180°C のオーブンで2分間乾燥して溶媒を除去し、導電性塗工膜上に乾燥膜厚が $100\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。 $5,000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件でプレスを行って膜厚を均一にした後、 80°C の真空オーブン中で48時間エージングして揮発分（水や溶剤など）を十分に除去して正極電極板を得た。

[0112] (2) 負極電極板

実施例1の導電性塗工液を、銅箔集電体の片面に、コンマロールコーターを用いて塗布した。 110°C のオーブンで2分間加熱乾燥し、さらに 180°C のオーブンで2分間加熱乾燥して、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ の導電性塗工膜を集電体の片面上に形成した。

[0113] 石炭コークスを 1200°C で熱分解して得られたカーボン粉末90部、アセチレンブラック5部、及びポリビニリデンフルオライドの5%NMP溶液（PVDf溶液）50部を混合し、プラネタリーミキサーにて回転数 60 rpm で120分間攪拌混合することにより、スラリー状の負極活物質を含む負極液を得た。得られた負極液を導電性塗工膜の表面にコンマロールコーターにて塗布後、 110°C のオーブンで2分間乾燥処理し、さらに 180°C のオーブンで2分間乾燥して溶媒を除去し、導電性塗工膜上に乾燥膜厚が $100\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。 $5,000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件でプレスを行って膜厚を均一にした後、 80°C の真空オーブン中で48時間エージングして揮発分（水や溶剤など）を十分に除去して負極電極板を得た。

[0114] (3) 電池

正極電極板と負極電極板を、三次元空孔構造（海綿状）を有する正極電極板より幅広のポリオレフィン系（ポリプロピレン、ポリエチレン、又はこれらの共重合体）の多孔性フィルムからなるセパレータを介して渦巻き状に捲回して電極体を作製した。作製した電極体を、負極端子を兼ねた有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで定格容量 500 mAh の電池を

組み立てた。この電池にEC（エチレンカーボネート）：PC（プロピレンカーボネート）：DME（ジメトキシエタン）＝１：１：２（体積比）で全量１リットルになるように調製した混合溶媒に、支持塩として１モルのLiPF₆を溶解したものを電解液として注液した。

[0115] （４）充放電容量維持率

充放電測定装置を使用し、２５℃の温度条件で電池の充放電特性を測定した。２０セルずつ、充電電流０．２ＣＡの電流値で、充電方向から電池電圧４．１Ｖになるまで充電し、１０分間の休止の後、同一電流で２．７５Ｖになるまで放電し、１０分間の休止の後、以下同一条件で１００サイクルの充放電を繰り返して充放電特性を測定した。１サイクル目の充放電容量値を１００とした場合における、１００回目の充放電容量値（充放電容量維持率）は９８％であった。

[0116] （実施例１８～２１、比較例３）

実施例１の導電性塗工液に代えて、表３に示す導電性塗工液を使用したこと以外は、前述の実施例１７と同様にして電池を作製した。また、実施例１７と同様にして充放電容量維持率を測定した。結果を表３に示す。

[0117] 表３：正極電極板、負極電極板、電池

	正極電極板の作製に 用いた導電性塗工液	負極電極板の作製に 用いた導電性塗工液	充放電容量維持率 (%)
実施例１７	実施例１の 導電性塗工液	実施例１の 導電性塗工液	98
実施例１８	実施例２の 導電性塗工液	実施例２の 導電性塗工液	99
実施例１９	実施例４の 導電性塗工液	実施例４の 導電性塗工液	98
実施例２０	実施例９の 導電性塗工液	実施例９の 導電性塗工液	97
実施例２１	実施例１４の 導電性塗工液	実施例１４の 導電性塗工液	96
比較例３	比較例２の 導電性塗工液	比較例２の 導電性塗工液	81

[0118] ＜キャパシタへの応用＞

(実施例 2 2)

実施例 1 の導電性塗工液を、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の片面に、コンマロールコーターを用いて塗布した。 110°C のオーブンで 2 分加熱乾燥し、さらに 180°C のオーブンで 2 分間加熱乾燥して、膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ の導電性塗工膜を集電体の片面上に形成した。

[0119] 比表面積 $1,500\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の高純度活性炭粉末 100 部、及びアセチレンブラック 8 部をプラネタリーミキサーに仕込み、全固形分濃度が 45% となるように、ポリビニリデンフルオライドの 5% NMP 溶液 (P V D F 溶液) を加えて 60 分間混合した。その後、固形分濃度が 42% になるように NMP で希釈してさらに 10 分間混合し、電極液を得た。得られた電極液を導電性塗工膜上にドクターブレードを用いて塗布し、 80°C で 30 分、送風乾燥機で乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスし、厚さ $80\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ のキャパシタ用分極性電極板を得た。

[0120] 得られたキャパシタ用分極性電極板を直径 $15\ \text{mm}$ の円形に切り抜いたものを 2 枚作製し、 200°C で 20 時間乾燥させた。2 枚の電極板の電極層面を対向させ、その間に直径 $18\ \text{mm}$ 、厚さ $40\ \mu\text{m}$ の円形セルローズ製セパレータを挟み、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器 (直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.8\ \text{mm}$ 、ステンレス鋼厚さ $0.25\ \text{mm}$) 中に収納した。コイン型外装容器中に空気が残らないように電解液を注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ $0.2\ \text{mm}$ のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ約 $2\ \text{mm}$ のキャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに 1 モル / リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。得られたキャパシタの静電容量及び内部抵抗の測定結果を表 4 に示す。

[0121] (実施例 2 3 ~ 2 6)

実施例 1 の導電性塗工液に代えて、表 4 に示す導電性塗工液を用いたこと

以外は、前述の実施例 22 と同様にしてキャパシタを得た。また、得られたキャパシタの静電容量及び内部抵抗を測定した。測定結果を表 4 に示す。

[0122] (比較例 4)

実施例 1 の導電性塗工液に代えて、表 4 に示す導電性塗工液を用いたこと以外は、前述の実施例 22 と同様にしてキャパシタを得た。得られたキャパシタの静電容量及び内部抵抗を測定し、実施例 22 ～ 26 のキャパシタを評価する基準とした。

[0123] 電流密度 $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ でキャパシタの静電容量及び内部抵抗を測定した。比較例 4 のキャパシタの静電容量及び内部抵抗を基準とし、実施例 22 ～ 26 のキャパシタを以下の基準で評価した。静電容量が大きいほど、また、内部抵抗が小さいほど、キャパシタとしての性能が良好であることを示す。

[0124] (静電容量の評価基準)

- A : 比較例 4 よりも静電容量が 20 % 以上大きい。
- B : 比較例 4 よりも静電容量が 10 % 以上 20 % 未満大きい。
- C : 比較例 4 と静電容量が同等以下である。

[0125] (内部抵抗の評価基準)

- A : 比較例 4 よりも内部抵抗が 20 % 以上小さい。
- B : 比較例 4 よりも内部抵抗が 10 % 以上 20 % 未満小さい。
- C : 比較例 4 と内部抵抗が同等以下である。

[0126] 表 4 : キャパシタの特性

	分極性電極板の作製に 使用した導電性塗工液	静電容量	内部抵抗
実施例 22	実施例 1 の導電性塗工液	B	B
実施例 23	実施例 3 の導電性塗工液	B	B
実施例 24	実施例 5 の導電性塗工液	B	B
実施例 25	実施例 11 の導電性塗工液	B	A
実施例 26	実施例 12 の導電性塗工液	B	A
比較例 4	比較例 2 の導電性塗工液	—	—

[0127] <親水性塗工液の調製>

各種親水性塗工液の組成を表 5-1 及び 5-2 に示す。なお、ヒドロキシプロピルキトサンを「HPC」、ヒドロキシブチルキトサンを「HBC」、

グリセリル化キトサンを「GLYC」、カルボキシメチル化キトサンを「CMC」、サクシニル化キトサンを「SUC」、ポリアクリル酸を「PAA」、ポリマレイン酸を「PMA」、ポリビニルアルコールを「PVA」、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸を「BTC」、ポリエチレングリコールを「PEG」、ポリエチレンオキサイドを「PEO」と略した。

[0128] (実施例 27)

イオン交換水 63.75 部にキトサン（脱アセチル化度 85%、重量平均分子量 7 万）5 部を分散させて分散液を得た。得られた分散液に 48% PMA 水溶液（サーモフォス社製、デイクエスト 9000）31.25 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して 100 部の親水性塗工液を調製した。

[0129] (実施例 28～41)

表 5-1 及び 5-2 に示す組成としたこと以外は、前述の実施例 27 と同様にして親水性塗工液を調製した。

[0130] (比較例 5)

イオン交換水 85 部とキトサン（脱アセチル化度 85%、重量平均分子量 7 万）10 部とを混合して得られた分散液に、スルファミン酸 5 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して 100 部の親水性塗工液を調製した。

[0131] (比較例 6)

イオン交換水 37.5 部に、10% PVA 水溶液（クラレ社製、クラレポバール PVA 117）50 部を添加した後、攪拌下、ポリアクリル酸水溶液（東亜合成社製、ジュリマー AC-10L（固形分 40%、Mw 25,000））12.5 部を添加した。室温で 2 時間攪拌して、100 部の親水性塗工液を調製した。

[0132] (比較例 7)

イオン交換水 87.9 部に、キトサン（脱アセチル化度 85%、重量平均分子量 7 万）5 部を添加して得られた分散液に、50% 乳酸水溶液 4.6 部を加え、室温で 4 時間攪拌した。攪拌下、ポリアクリル酸水溶液（東亜合成社製、ジュリマー AC-10L（固形分 40%、MW 25,000））2.

5部を添加したところ、キトサンとポリアクリル酸とのポリイオンコンプレックスが析出してしまい、塗工可能な均一な親水性塗工液を得ることができなかった。

[0133] 表 5-1 : 各種親水性塗工液の組成

	A成分		B成分		C成分	
	種類	部	種類	部	種類	部
実施例 27	キトサン	5	PMA	15	—	—
実施例 28	HPC	5	PA A	10	—	—
実施例 29	HBC	5	PA A	10	—	—
実施例 30	GLYC	5	PA A	10	—	—
実施例 31	CMC	5	PA A	3	—	—
実施例 32	SUC	5	PA A	3	—	—
実施例 33	キトサン	5	PAA	10	—	—
実施例 34	キトサン	5	PA A	5	PVA	5
実施例 35	キトサン	2	PA A	10	PVA	5
実施例 36	キトサン	1	PAA	5	PVA	5
実施例 37	キトサン	1	PA A	5	PVA	5
実施例 38	キトサン	2	PAA	5	PVA	5
実施例 39	キトサン	2	PA A	5	PVA	5
実施例 40	HBC	3	PA A	10	PVA	4
実施例 41	GLYC	5	PAA	15	PVA	3
比較例 5	キトサン	10	—	—	—	—
比較例 6	—	—	PAA	5	PVA	5
比較例 7	キトサン	5	PA A	1	—	—

PMA : サーモフォス社製、デイクエスト 9000

PAA : 東亜合成社製、ジュリマー AC-10L

PBTC : サーモフォス社製、デイクエスト 7000

PVA : クラレ社製、クラレポバール PVA117

HPC : ヒドロキシプロピルキトサン

HBC : ヒドロキシブチルキトサン

GLYC : グリセリル化キトサン

CMC : カルボキシメチル化キトサン

SUC : サクシニル化キトサン

[0134]

表 5-2：各種親水性塗工液の組成

	有機酸		PEO/PEG		溶媒		pH
	種類	部	種類	部	種類	部	
実施例 27	—	—	—	—	水	80	2.5
実施例 28	—	—	—	—	水	85	2.6
実施例 29	—	—	—	—	水	85	2.4
実施例 30	—	—	—	—	水	85	2.5
実施例 31	スルファミン酸	2	—	—	水	90	1.4
実施例 32	スルファミン酸	2	—	—	水	90	1.6
実施例 33	スルファミン酸	3	—	—	水	82	1.8
実施例 34	スルファミン酸	3	—	—	水	82	1.9
実施例 35	スルファミン酸	2	—	—	水	81	1.7
実施例 36	BTC	2	—	—	水	87	2.6
実施例 37	マレイン酸	1	—	—	水	88	2.2
実施例 38	マレイン酸	2	PEO	2	水	84	2.1
実施例 39	マレイン酸	2	PEG	2	水	84	2.1
実施例 40	—	—	PEO	3	水	80	2.9
実施例 41	—	—	PEO	2	水	75	2.8
比較例 5	スルファミン酸	5	—	—	水	85	1.8
比較例 6	—	—	—	—	水	90	2.9
比較例 7	乳酸	2	—	—	水	92	4.6

BTC：新日本理化社製、リカシッドBT-W

PEO：住友精化社製、PEO-1Z

PEG：東京化成工業社製、ポリエチレングリコール400

[0135] <ガラス表面の親水化処理への応用>

(1) 親水性塗工膜の形成

板厚 1 mm のガラス板 (100×100 mm) 表面に、バーコーター (No. 3) を用いて実施例 27～41 及び比較例 5～7 の親水性塗工液を、1 g/m² の乾燥膜量となるように塗布した。次いで、親水性塗工液を塗布したガラス板を表 6 に示す条件で加熱乾燥し、約 0.7 μm の親水性塗工膜がガラス板上に形成された供試材を得た。

[0136] (2) 供試材の洗浄

供試材を水道水で 1 時間流水洗浄 (流量 1 L/分) した後、80℃で 1 時間送風乾燥した。この流水洗浄と 80℃乾燥の処理を 1 サイクルとし、合計 10 サイクルの繰り返し洗浄を行った。

[0137] (3) 接触角の測定

水平状態にした供試材の表面に 2 μl の純水を滴下した。JIS K23

96に準拠し、接触角計（協和界面科学社製、DropMaster100）を使用して水滴の接触角を測定した。なお、接触角の測定は、供試材の洗浄前と、10サイクルの繰り返し洗浄後の両方で行った。

[0138] （４）親水性評価基準

測定した接触角から、以下の基準に従って親水性塗工膜の洗浄前後の親水性を評価した。結果を表6に示す。

5：接触角が10°未満。

4：接触角が10°以上20°未満。

3：接触角が20°以上30°未満。

2：接触角が30°以上40°未満。

1：接触角が40°以上50°未満。

0：接触角が50°以上。

[0139] 表6：親水性評価結果

	加熱乾燥条件		親水性	
	乾燥温度 (°C)	時間 (秒)	洗浄前	洗浄後
実施例27	200	60	4	3
実施例28	200	60	4	3
実施例29	200	60	4	3
実施例30	200	60	4	3
実施例31	200	60	3	3
実施例32	200	60	4	3
実施例33	200	60	4	3
実施例34	200	60	4	3
実施例35	200	60	4	3
実施例36	200	60	4	3
実施例37	200	60	4	3
実施例38	200	60	5	4
実施例39	200	60	5	4
実施例40	200	60	5	4
実施例41	200	60	5	3
比較例5	200	60	3	0
比較例6	200	60	2	0
比較例7	200	60	2	1

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の水性液状組成物を用いれば、基材に対する優れた密着性、耐久性、耐溶剤性、及び耐水性を有するとともに、導電性、親水性、耐汚染性、防かび・抗菌性、防臭性、及び加工性などの機能を発揮しうる機能性塗工膜を形成することができる。このような機能性塗工膜を備えた複合材料は、蓄電装置用の集電体などとして有用である。

符号の説明

- [0141] 1 0 : 集電体
1 2 : 導電性塗工膜
1 4 : 電極板用部材
1 6 : 活物質層
2 0 : 電極板

請求の範囲

- [請求項1] 水を含む水系媒体と、キトサン及び／又はキトサン誘導体と、ポリマー酸とを含有し、pHが4.5以下である水性液状組成物。
- [請求項2] 未変性ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、未変性エチレンビニルアルコール共重合体、及び変性エチレンビニルアルコール共重合体からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有する請求項1に記載の水性液状組成物。
- [請求項3] 前記変性ポリビニルアルコールが、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボニル基変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、アミノ基変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、及びアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールからなる群より選択される少なくとも一種である請求項2に記載の水性液状組成物。
- [請求項4] 有機酸（但し、ホスホノブタントリカルボン酸を除く）をさらに含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の水性液状組成物。
- [請求項5] ポリアルキレングリコール及び／又はポリアルキレンオキサイドをさらに含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の水性液状組成物。
- [請求項6] 前記キトサン誘導体が、ヒドロキシアルキルキトサン、カルボキシアルキルキトサン、及びカルボキシアシルキトサンからなる群より選択される少なくとも一種である請求項1～5のいずれか一項に記載の水性液状組成物。
- [請求項7] 前記ポリマー酸が、カルボキシル基含有ビニルモノマーの単独重合体及び／又はカルボキシル基含有ビニルモノマーとカルボキシル基非含有ビニルモノマーとの共重合体である請求項1～6のいずれか一項に記載の水性液状組成物。
- [請求項8] 前記ポリマー酸が、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、及びポリマ

レイン酸からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 7 に記載の水性液状組成物。

[請求項9] 導電性材料をさらに含有する請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の水性液状組成物。

[請求項10] 前記導電性材料が、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、ファーネスブラック、単層又は多層カーボンナノファイバー、及び単層又は多層カーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 9 に記載の水性液状組成物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の水性液状組成物を含む水性塗工液。

[請求項12] 請求項 11 に記載の水性塗工液により形成される機能性塗工膜。

[請求項13] J I S K 7 1 9 4 で測定した表面抵抗率が $3,000 \Omega/\square$ 以下である請求項 12 に記載の機能性塗工膜。

[請求項14] 請求項 11 に記載の水性塗工液を 80°C 以上に加熱する工程を含む機能性塗工膜の形成方法。

[請求項15] 基材と、前記基材上に一体的に配設された請求項 12 又は 13 に記載の機能性塗工膜と、を備えた複合材料。

[請求項16] 前記基材が、金属、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、木材、紙、繊維、不織布、織布、及び皮革からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 15 に記載の複合材料。

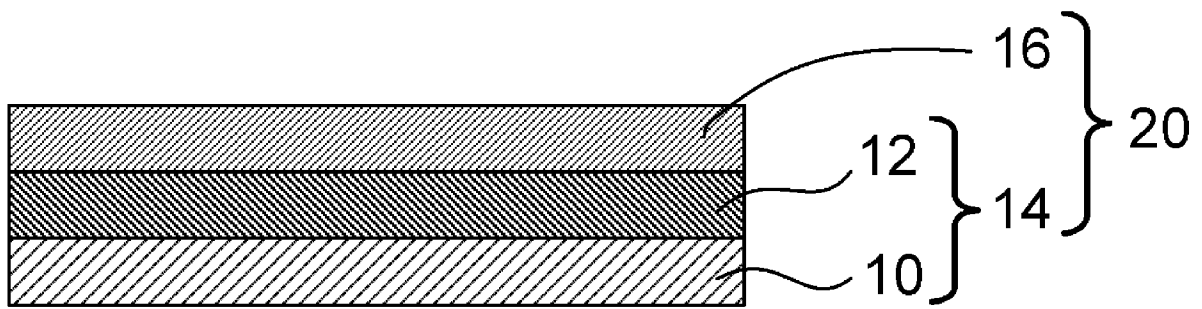
[請求項17] 前記基材が、アルミニウム、銅、ニッケル、及びステンレスからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 15 に記載の複合材料。

[請求項18] 集電体と、前記集電体の表面に配設された導電性塗工膜と、を備え、

前記導電性塗工膜が、前記集電体の表面に塗布された請求項 9 又は 10 に記載の水性液状組成物が加熱処理されて形成されたものである電極板用部材。

- [請求項19] 前記集電体が、非水電解液二次電池用、電気二重層キャパシタ用、又はリチウムイオンキャパシタ用の集電体である請求項18に記載の電極板用部材。
- [請求項20] 請求項18又は19に記載の電極板用部材と、前記導電性塗工膜の表面に配設された活物質層と、を備える電極板。
- [請求項21] 請求項20に記載の電極板を備える蓄電装置。
- [請求項22] 非水電解液二次電池、電気二重層キャパシタ、又はリチウムイオンキャパシタである請求項21に記載の蓄電装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L5/08(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i, C09D105/08(2006.01)i, C09D133/02(2006.01)i, C09D135/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L5/00-5/16, B05D7/00-7/26, C08K3/00-3/40, C08L33/00-33/26, C08L35/00-35/08, C09D105/00-105/16, C09D133/00-133/26, C09D135/00-135/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	WO 2009/147989 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 to 15; paragraphs [0001], [0028], [0030], [0033], [0040], [0047], [0048], [0073], [0215]; examples & US 2011/0091771 A1 & EP 2284235 A1 & CN 102046742 A & KR 10-2011-0015038 A	1-22
Y	JP 2010-28007 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0006], [0011], [0024], [0025]; examples (Family: none)	1-22



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2012 (28.02.12)

Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-317902 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2009-277660 A (Kyoritsu Chemical & Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2008-60060 A (Kyoritsu Chemical & Co., Ltd., Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text & US 2009/0257171 A1 & EP 2048726 A1 & WO 2008/015828 A1 & CA 2658470 A & KR 10-2009-0040457 A & CN 101501894 A	1-22
A	JP 2002-105241 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), entire text & US 2004/0092620 A1 & WO 2002/006410 A1 & DE 60117148 T & AU 6792501 A & NO 20030143 A & TW 513472 B & CN 1441831 A	1-22
A	JP 2002-35141 A (Yasutake HIJI, Omura Toryo Kabushiki Kaisha), 05 February 2002 (05.02.2002), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 7-94374 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 April 1995 (07.04.1995), entire text & US 5450279 A & EP 625787 A1 & DE 69411455 D	1-22
A	JP 6-204085 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 July 1994 (22.07.1994), entire text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L5/08(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i, C09D105/08(2006.01)i, C09D133/02(2006.01)i, C09D135/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L5/00-5/16, B05D7/00-7/26, C08K3/00-3/40, C08L33/00-33/26, C08L35/00-35/08, C09D105/00-105/16, C09D133/00-133/26, C09D135/00-135/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	WO 2009/147989 A1（大日精化工業株式会社）2009.12.10, 請求項 1 ~ 請求項 15, 段落【0001】、【0028】、【0030】、【0033】、【0040】、【0047】、【0048】、【0073】、【0215】、実施例 & US 2011/0091771 A1 & EP 2284235 A1 & CN 102046742 A & KR 10-2011-0015038 A	1-22
Y	JP 2010-28007 A（日本ゼオン株式会社）2010.02.04, 請求項 1 ~ 請求項 3, 段落【0001】、【0006】、【0011】、【0024】、【0025】、実施例（ファミリーなし）	1-22

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 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	JP 2005-317902 A (株式会社クラレ) 2005. 11. 10, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2009-277660 A (協立化学産業株式会社) 2009. 11. 26, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-60060 A (協立化学産業株式会社、大日精化工業株式会社) 2008. 03. 13, 文献全体 & US 2009/0257171 A1 & EP 2048726 A1 & WO 2008/015828 A1 & CA 2658470 A & KR 10-2009-0040457 A & CN 101501894 A	1-22
A	JP 2002-105241 A (大日精化工業株式会社、日本パーカライジング株式会社) 2002. 04. 10, 文献全体 & US 2004/0092620 A1 & WO 2002/006410 A1 & DE 60117148 T & AU 6792501 A & NO 20030143 A & TW 513472 B & CN 1441831 A	1-22
A	JP 2002-35141 A (日地康武、大村塗料株式会社) 2002. 02. 05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 7-94374 A (松下電器産業株式会社) 1995. 04. 07, 文献全体 & US 5450279 A & EP 625787 A1 & DE 69411455 D	1-22
A	JP 6-204085 A (松下電器産業株式会社) 1994. 07. 22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22