

(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
2021年3月4日(04.03.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/038697 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033376

(22) 国際出願日: 2019年8月26日(26.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山元明人 (YAMAMOTO, Akito); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 山川章 (YAMAKAWA, Akira); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 佐藤弘樹 (SATO, Hiroki); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

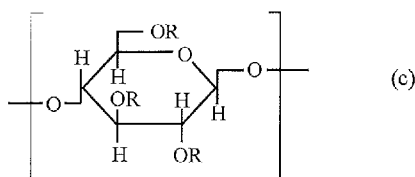
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) Title: SLURRY

(54) 発明の名称: スラリー



(57) Abstract: The present invention provides a slurry which enables the formation of a separator for secondary batteries having excellent heat resistance. A slurry according to the present invention contains: microfibrils having a melting point (or a decomposition temperature in cases where the slurry has no melting point) of 150 ° C or higher; a water-soluble cellulose; and water. A cellulose derivative having a constituent unit represented by formula (c) (wherein three R moieties are the same as or different from each other, and each represents a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms, said alkyl group having a hydroxyl group or a carboxyl group) or a salt of the cellulose derivative is suitable as the water-soluble cellulose.

(57) 要約: 耐熱性に優れる二次電池用セパレータを形成できるスラリーを提供する。本発明のスラリーは、融点(融点がないものは分解温度)が150℃以上である微小繊維と、水溶性セルロースと、水とを含む。前記水溶性セルロースとしては、下記式(c)(式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩が好ましい。

WO 2021/038697 A1

明 細 書

発明の名称：スラリー

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池セパレータを形成する用途に使用できるスラリー、前記スラリーを用いて形成される二次電池用セパレータ、前記セパレータの製造方法、及び前記セパレータを備えた二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池のような蓄電デバイスには、電解液を保持しながら正極と負極を絶縁するセパレータが用いられている。このようなセパレータには電気絶縁性を担保することが求められる。その他、リチウムイオンがこのセパレータを通過して移動することで電池が機能するため、透過性を担保することが求められる。

[0003] 特許文献1には、ポリプロピレンなどのポリオレフィンで形成された不織布をセパレータとして使用することが記載されている。

[0004] ポリプロピレンの軟化点は155℃であり、電池内が前記軟化点を超えて異常高温となった場合には、ポリプロピレンで形成された不織布の孔は、ポリプロピレンの軟化によって塞がる。これにより、電極間のリチウムイオンの流れを停止させて安全に電池の機能を停止させることができる。これを、「シャットダウン機能」という。しかし、リチウムイオンの流れを停止させた後も更に電池内の温度が上昇する場合には、セパレータは収縮（シュリンク）し、熔融（メルトダウン）して、正極と負極を絶縁する機能が失われることにより、電極が短絡し、熱暴走が生じる恐れがあった。

[0005] また、近年、リチウムイオン二次電池は、スマートフォンやノートパソコンなどの情報関連機器に加え、ハイブリッド車や電気自動車にも搭載することが検討されていることから、より一層の高電圧化、大容量化が求められている。このことから、セパレータには、異常高温環境下でも絶縁機能を保持できる耐熱性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2015-128055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、耐熱性に優れる二次電池用セパレータを形成できるスラリーを提供することにある。

本発明の他の目的は、耐熱性及び透過性に優れる二次電池用セパレータを形成できるスラリーを提供することにある。

本発明の他の目的は、耐熱性に優れる二次電池用セパレータを提供することにある。

本発明の他の目的は、耐熱性及び透過性に優れる二次電池用セパレータを提供することにある。

本発明の他の目的は、前記二次電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記二次電池用セパレータを備えた二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、融点（融点がないものは分解温度）が150℃以上である微小繊維と、水溶性セルロースと、水とを含むスラリーを使用すれば、異常高温環境下でも形状を保持することができる不織布が得られること、前記不織布を多孔質基材に積層して得られる構造体を、二次電池用セパレータとして使用すれば、電池内が異常高温となった場合にも正極と負極を絶縁する機能を維持することができ、電極の短絡を防止することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は、融点（融点がないものは分解温度）が150℃以上

である微小繊維と、水溶性セルロースと、水とを含むスラリーを提供する。

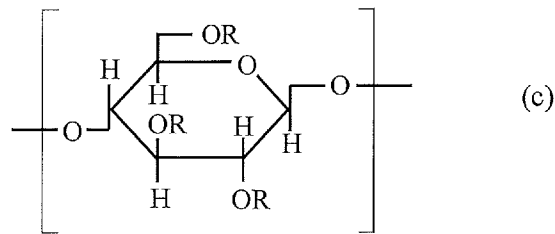
[0010] 本発明は、また、温度 25℃、せん断速度 100 (1/s) における粘度が 10～10000 mPa・s である前記スラリーを提供する。

[0011] 本発明は、また、前記微小繊維がアラミド繊維である前記スラリーを提供する。

[0012] 本発明は、また、前記微小繊維の平均太さが 0.01～10 μm、平均長さが 0.01～1 mm である前記スラリーを提供する。

[0013] 本発明は、また、水溶性セルロースが、下記式 (c) で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である前記スラリーを提供する。

[化1]



(式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキル基を示す)

[0014] 本発明は、また、前記式 (c) で表される構成単位を有するセルロース誘導体のエーテル化度が 0.6 以上である前記スラリーを提供する。

[0015] 本発明は、また、水溶性セルロースの 1 重量%水溶液の、25℃、60 rpm における粘度が 50 mPa・s 以上である前記スラリーを提供する。

[0016] 本発明は、また、二次電池用セパレータの形成用である前記スラリーを提供する。

[0017] 本発明は、また、前記スラリーの固化物からなる不織布を提供する。

[0018] 本発明は、また、前記不織布と多孔質基材との積層体を備える二次電池用セパレータを提供する。

[0019] 本発明は、また、前記スラリーを、多孔質基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記スラリーの固化物からなる不織布と多孔質基材との積層体を形成す

る工程を経て、前記積層体を備える二次電池用セパレータを得る、二次電池用セパレータの製造方法を提供する。

[0020] 本発明は、また、前記二次電池用セパレータを備えた二次電池を提供する。

発明の効果

[0021] 本発明のスラリーを用いて形成される不織布と、多孔質基材とを備える二次電池用セパレータは、優れた耐熱性を有し、高温環境下でも形状を保持することができ、収縮や溶融等による変形を防止、或いは変形の程度を極めて小さくすることができる。そのため、本発明の二次電池用セパレータを備えた二次電池は、高温環境下でもセパレータによる絶縁機能が維持されるため、電極の短絡を防止することができ、電極の短絡による熱暴走の発生を防止することができる。すなわち、安全性に優れる。

また、前記二次電池用セパレータは軽量である。

そのため、本発明の二次電池用セパレータは、スマートフォンやノートパソコンなどの情報関連機器、ハイブリッド車や電気自動車等に好適に利用できる。

特に、前記二次電池用セパレータを備えた二次電池を電気自動車に利用する場合は、大幅な軽量化が可能であり、それにより燃費を飛躍的に向上することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0022] [スラリー]

本発明のスラリーは、微小繊維と、水溶性セルロースと、水とを含む。本発明のスラリーは前記成分以外にも他の成分を含有していても良い。

[0023] 〈微小繊維〉

前記微小繊維は、融点（融点がないものは分解温度）が150℃以上であり、好ましくは200℃以上、更に好ましくは250℃以上、特に好ましくは300℃以上である。尚、前記融点の上限値は、例えば500℃である。

[0024] 前記微小繊維の平均太さは、特に限定されないが、例えば0.01～10

μm であり、なかでも、より優れた耐熱性（或いは、高温環境下における形状保持性）を有し、セパレータの薄化に資する（若しくは、二次電池の小型化に資する）点で、平均太さの上限値は、 $5\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、平均太さの下限値は、 $0.05\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ が特に好ましい。尚、微小繊維の平均太さは、電子顕微鏡（SEM、TEM）を用いて十分な数（例えば、100個以上）の微小繊維について電子顕微鏡像を撮影し、これらの微小繊維の太さ（直径）を計測し、算術平均することにより求められる。

[0025] 前記微小繊維の平均長さは、特に限定されないが、例えば $0.01\sim 1\text{mm}$ であり、なかでも、より優れた耐熱性（例えば、高温環境下における形状保持性）を有し、セパレータの薄化に資する（若しくは、二次電池の小型化に資する）点で、平均長さの上限値は、 0.8mm がより好ましく、 0.6mm が特に好ましく、 0.5mm が最も好ましい。また、平均長さの下限値は、 0.03mm がより好ましく、 0.07mm が特に好ましく、 0.1mm が最も好ましい。尚、微小繊維の平均長さは、電子顕微鏡（SEM、TEM）を用いて十分な数（例えば、100個以上）の微小繊維の電子顕微鏡像を撮影して、前記微小繊維の長さを計測し、算術平均することにより求められる。微小繊維の長さは、直線状に伸ばした状態で計測すべきであるが、現実には屈曲しているものが多いため、電子顕微鏡像から画像解析装置を用いて微小繊維の投影径及び投影面積を算出し、円柱体を仮定して下記式から算出するものとする。

$$\text{長さ} = \text{投影面積} / \text{投影径}$$

[0026] 前記微小繊維の平均アスペクト比（平均長さ／平均太さ）は、特に限定されないが、例えば $10\sim 2000$ であり、なかでも、より優れた耐熱性（例えば、高温環境下における形状保持性）を有し、より厚みが薄くても、十分な耐熱性を有する不織布を形成することができ、よりセパレータの薄化に資する（若しくは、二次電池の小型化に資する）点で、平均アスペクト比の上限値は、 1500 がより好ましく、 1000 が特に好ましく、 900 が最も

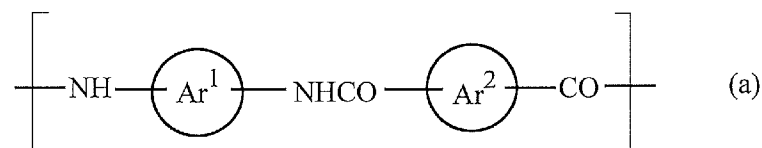
好ましい。また、平均アスペクト比の下限値は、50がより好ましく、100が特に好ましく、500が最も好ましく、600がとりわけ好ましい。

[0027] 前記微小繊維としては、例えば、セルロース繊維、アラミド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、ポリイミド繊維、フッ素繊維、ガラス繊維、炭素繊維、ポリp-フェニレンベンズオキサゾール繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維、液晶ポリマー繊維等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] 前記微小繊維としては、なかでも、少なくともアラミド繊維を含むことが好ましい。アラミド繊維は、耐熱性に優れ、微小繊維化が容易なためである。

[0029] 前記アラミド繊維は、2個以上の芳香環がアミド結合を介して結合した構造を有するポリマー（すなわち、全芳香族ポリアミド）からなる繊維であり、前記全芳香族ポリアミドにはメタ型及びパラ型が含まれる。前記全芳香族ポリアミドは、例えば、下記式（a）で表される構成単位を有するポリマーである。

[化2]



[0030] 上記式中、 Ar^1 、 Ar^2 は同一又は異なって芳香環、又は2個以上の芳香環が単結合又は連結基を介して結合した基を示す。

[0031] 前記芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭素数6～10の芳香族炭化水素環が挙げられる。前記芳香環は種々の置換基〔例えば、ハロゲン原子、アルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基）、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、 C_{1-4} アルコキシ基、 C_{1-4} アシルオキシ基等）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-4} アルコキシカルボニル基）、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基（例えば、モノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ基）、スルホ基等〕を有していてもよい。更に、前

記芳香環には芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

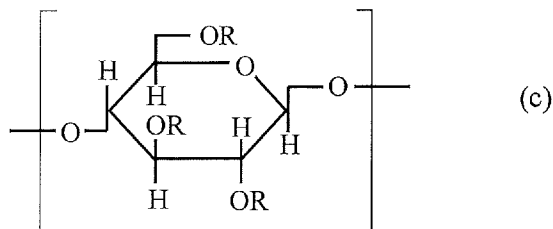
- [0032] 前記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基（例えば、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、炭素数 3 ～ 18 の二価の脂環式炭化水素基等）、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、エステル結合（ $-\text{COO}-$ ）、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等が挙げられる。
- [0033] 前記アラミド繊維は、例えば、少なくとも 1 種の芳香族ジカルボン酸のハロゲン化物に、少なくとも 1 種の芳香族ジアミンを反応（例えば、溶液重合、界面重合等）させることにより製造することができる。
- [0034] 前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等が挙げられる。
- [0035] 前記芳香族ジアミン酸としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン等が挙げられる。
- [0036] 前記アラミド繊維は、上記全芳香族ポリアミドを周知慣用の方法により（例えば、紡糸、洗浄、乾燥処理等の工程を経て）繊維状に紡糸することにより製造できる。また、繊維状に紡糸された後は、必要に応じて解砕処理等を施すことができる。本発明においては、より厚みが薄くても、十分な耐熱性（例えば、高温環境下における形状保持性）を有する不織布を形成することができ、よりセパレータの薄化に資する（若しくは、二次電池の小型化に資する）点で、超高压ホモジナイザー等により強力な機械的剪断力を加えマイクロフィブリル化することが好ましい。
- [0037] 前記アラミド繊維としては、例えば、商品名「ティアラ」（微小繊維状ア

ラミド、ダイセルファインケム（株）製等の市販品を使用しても良い。

[0038] 〈水溶性セルロース〉

前記水溶性セルロースとしては、例えば、下記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩が挙げられる。

[化3]



（式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキル基を示す）

[0039] 前記炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。なかでも炭素数1～3のアルキル基が好ましく、特に炭素数1～2のアルキル基が好ましい。

[0040] 上記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体（特に、CMC）は、塩を形成していてもよい。すなわち、前記炭素数1～5のアルキル基に備わるヒドロキシル基又はカルボキシル基は、アルカリ金属と塩を形成していてもよい。

[0041] 前記塩としては、例えば、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩など）などの一価金属塩、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩など）などの二価金属塩、第四級アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩又はこれらの複塩などが挙げられる。前記塩としては、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩、第四級アンモニウム塩が好ましい。

[0042] 例えば、前記炭素数1～5のアルキル基に備わるヒドロキシル基又はカルボキシル基がナトリウム塩を形成している場合、ヒドロキシル基（-OH）

は ONa となり、カルボキシル基(COOH)は COONa となる。

[0043] 前記水溶性セルロースとしては、具体的には、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、及びこれらのアルカリ金属塩(例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム)等が挙げられる。これらの水溶性セルロースは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0044] 上記式(c)で表される構成単位を有するセルロース誘導体(特に、CMC)のエーテル化度(若しくは、ヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1~5のアルキル基による(総)置換度)は、例えば0.1~3.0の範囲から選択することができる。本発明においては、なかでも、透気度が小さく、電解液浸透性に優れる不織布を形成することができる点において、エーテル化度は、0.6以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、特に好ましくは1.0以上、最も好ましくは1.1以上である。尚、エーテル化度の上限は、好ましくは2.0、特に好ましくは1.5、最も好ましくは1.4である。従って、エーテル化度は、好ましくは0.6~2.0、特に好ましくは0.8~1.5、最も好ましくは1.0~1.5、とりわけ好ましくは1.1~1.4である。

[0045] 尚、エーテル化度(若しくは、ヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1~5のアルキル基による(総)置換度)とは、セルロースを構成するグルコース単位の2位、3位、及び6位のヒドロキシル基の、ヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1~5のアルキル基への置換度の平均値、或いはエーテル化度の平均値である。

[0046] 前記水溶性セルロースとしては、なかでも、水溶性に優れる点から、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。CMCは、完全酸型CMC(CMC-H)であってもよく、少なくとも一部分が塩を形成しているCMC(例えば、 CMC-Na)であってもよい。

[0047] 前記水溶性セルロース(特に、CMC)又はその塩の、上記式(c)で表される構成単位の平均重合度(=粘度平均重合度)は、特に制限されないが

、例えば、10～1000、好ましくは50～900、さらに好ましくは100～800である。

[0048] 前記水溶性セルロース（特に、CMC）又はその塩の、1重量%水溶液の、25℃、60rpmにおける粘度は、例えば50mPa・s以上である。なかでも、微小繊維の分散性が向上して、均一に微小繊維を含有する不織布を形成することができ、更に微小繊維間の結着性を向上して、高い強度を有する不織布を形成することができ、二次電池のセパレータに前記特性を兼ね備える不織布を使用すれば、より強力に多孔質基材の収縮を抑制することができる点において、好ましくは500mPa・s以上、より好ましくは500～5000mPa・s、更に好ましくは1000～5000mPa・s、特に好ましくは1500～4500mPa・s、最も好ましくは1600～4000mPa・sである。

[0049] [スラリー]

本発明のスラリーは、前記微小繊維と、前記水溶性セルロースと、水とを含む。

[0050] 前記スラリーの、温度25℃、せん断速度100（1/s）における粘度は、例えば10～10000mPa・sであり、なかでも、均一な塗工を可能とする点において、好ましくは50～1000mPa・s、特に好ましくは80～500mPa・sである。前記スラリーの粘度は、水の含有量を調整することでコントロールすることができる。

[0051] スラリー中における前記微小繊維の濃度（若しくは、含有量）は、例えば0.05～10.0重量%であり、なかでも、透気度の上昇を抑制することができ、電解液浸透性を向上することができる点において、0.1～5.0重量%が好ましく、より好ましくは0.3～3.0重量%、最も好ましくは0.5～1.0重量%である。

[0052] スラリー中における前記水溶性セルロースの濃度（若しくは、含有量）は、例えば0.01～5.0重量%であり、なかでも、均一な塗工を可能とする点、及び透気度の上昇を抑制することができ、電解液浸透性を向上するこ

とができる点において、0.08～2.0重量%が好ましく、特に好ましくは0.1～0.5重量%、最も好ましくは0.2～0.4重量%である。

[0053] スラリー中における前記微小繊維の含有量は、前記水溶性セルロースの含有量の例えば0.5～10.0重量倍であり、なかでも、均一な塗工を可能とする点、及び透気度の上昇を抑制することができ、電解液浸透性を向上することができる点において、好ましくは1.0～10.0重量倍、更に好ましくは1.5～5.0重量倍、特に好ましくは2.0～4.0重量倍、最も好ましくは2.5～3.5重量倍である。水溶性セルロースを過剰に用いるとセパレータの空隙を塞ぎ、電気抵抗が増大する傾向がある。また、水溶性セルロースの使用量が過少であると、多孔質基材との密着性が不十分となる傾向がある。

[0054] 前記スラリーは微小繊維と水溶性セルロースとを上記範囲で含有するため、微小繊維のみの場合に比べて、微小繊維間の結着性が向上する。これにより、前記スラリーを用いてスラリーの固化物からなる不織布と多孔質基材との積層体である二次電池用セパレータを製造した場合には、前記不織布の強度が高められ、且つ、前記不織布の多孔質基材への密着性が向上する。そのため、得られる二次電池用セパレータは耐熱性（例えば、高温環境下における形状保持性）に特に優れる。一方、水溶性セルロースの含有量が上記範囲を下回る場合は、前記不織布の強度が低下する傾向がある。その上、前記不織布と多孔質基材とが剥離し易くなり、高温環境下において多孔質基材の形状を保持することが困難となる傾向がある。

[0055] 前記スラリー中の不揮発分濃度は、形成する不織布の厚さに応じて適宜調整することができるが、例えば0.5～5.0重量%である。

[0056] 前記スラリーは、不揮発分として前記微小繊維と前記水溶性セルロース以外にも他の成分（例えば、分散剤、界面活性剤等）を含有していても良いが、前記スラリーに含まれる不揮発分全量における、前記微小繊維と前記水溶性セルロースの合計含有量の占める割合は、例えば50重量%以上、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80

重量%以上、最も好ましくは90重量%以上、とりわけ好ましくは95重量%以上である。

[0057] また、前記スラリーは、揮発分として少なくとも水を含有する。水は、環境負荷が小さく、安全性に優れるためである。前記スラリーは揮発分として、水以外にも有機溶剤を含有していても良いが有機溶剤の含有量は、スラリーに含まれる揮発成分全量の、例えば50重量%以下であることが好ましく、特に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。

[0058] 前記スラリーは分散性（特に、微小繊維の分散性）に優れ、例えば前記スラリーをスクリュ管瓶（容量6 mL、アズワン（株）製、No. 2）に、底部から30 mmの高さまで入れ、蓋を閉めて25℃（±2℃）で7日間静置した場合の、スラリーの分離界面より上層（水相）の幅は、例えば15 mm以下、好ましくは9 mm以下、特に好ましくは5 mm以下、最も好ましくは3 mm以下である。そのため、前記スラリーを使用すれば、均一に微小繊維を含有する不織布を形成することができ、更に微小繊維間の結着性を向上して、高い強度を有する不織布を形成することができる。

[0059] 前記スラリーは上記特性を併せ持つため、二次電池用セパレータ（特に、耐熱性に優れる二次電池用セパレータ（＝二次電池用耐熱性セパレータ））の形成に好適に使用することができる。

[0060] [二次電池用セパレータ]

本発明の二次電池用セパレータは、不織布と多孔質基材との積層体を備える。不織布と多孔質基材については後で詳細に述べる。

[0061] 前記二次電池用セパレータは耐熱性に優れ、180℃における収縮率（例えば、多孔質基材のMD方向収縮率）は、例えば50%以下、好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下である。そのため、高温環境下でもセパレータの形状を保持することができ、セパレータが変形することによる電極の短絡を防止することができる。

[0062] また、前記二次電池用セパレータの透気度は、例えば100～4000 sec/100 mLである。透気度の上限値は、好ましくは1000 sec/

100 mL、より好ましくは800 sec/100 mL、更に好ましくは600 sec/100 mL、特に好ましくは500 sec/100 mL、最も好ましくは400 sec/100 mLである。透気度の下限値は、好ましくは150 sec/100 mLである。そのため、透気度の上昇率が極めて小さく、電解液浸透性に優れる。

[0063] 更に、前記二次電池用セパレータは非常に軽量である。そのため、前記二次電池用セパレータを備える二次電池を軽量化することができ、前記二次電池を利用する電気自動車等の燃費向上に資する。

[0064] 前記二次電池用セパレータは、不織布を薄化しても十分な耐熱性を担保することができるため、耐熱性を維持しつつ二次電池用セパレータの総厚みを、例えば10～50 μm 、好ましくは15～30 μm まで薄化することができる。そのため、前記二次電池用セパレータは、電池の充填密度を高めることができ、二次電池の小型化に資する。

[0065] (不織布)

前記不織布は、上記スラリーの固化物からなる。前記不織布は耐熱性に優れ、高温環境下でも軟化或いは溶融することなく、不織布の形状（例えば、シート状の形状）を保持することができる。そのため、前記不織布は、二次電池用セパレータにおいて、多孔質基材に密着して、高温環境下でも、多孔質基材が形状を保持するよう支持する作用を発揮する。

[0066] 前記不織布は多孔性であり、不織布の空隙率は、例えば30～90体積%、好ましくは35～80体積%である。空隙率が上記範囲を上回ると、強度が低下して、高温環境下における多孔質基材の収縮を抑制する効果が不十分となる傾向がある。一方、空隙率が上記範囲を下回ると、リチウムイオンの透過性が悪化し電気抵抗が増大する傾向がある。

[0067] 前記不織布の透気度（＝透気抵抗度）は、例えば1～1000 sec/100 mL、好ましくは1～500 sec/100 mL、特に好ましくは1～300 sec/100 mL、最も好ましくは1～100 sec/100 mLである。透気度が上記範囲を上回ると、リチウムイオンの透過性が悪化して

、電気抵抗が増大する傾向がある。一方、透気度が上記範囲を下回ると、強度が低下して、高温環境下における多孔質基材の収縮を抑制する効果が不十分となる傾向がある。

[0068] 前記不織布の厚みは、例えば $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。前記厚みの下限値は、不織布の強度を担保して、高温環境下における多孔質基材の収縮を抑制する効果を十分に発揮することができる点において、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \mu\text{m}$ である。また、前記厚みの上限値は、電極の充填密度を向上することができ、二次電池をより一層小型化することができる点で、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $7 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5 \mu\text{m}$ である。

[0069] 前記不織布は非常に軽量であり、その坪量は例えば 10 g/m^2 以下であり、電池の軽量化に資する点において、好ましくは 9 g/m^2 以下、特に好ましくは 7 g/m^2 以下、最も好ましくは 5 g/m^2 以下である。また、坪量の下限値は、例えば 0.1 g/m^2 である。

[0070] (多孔質基材)

前記多孔質基材は、リチウムイオン二次電池において、リチウムイオンが電極間を移動可能とする空隙を備え、且つ、二次電池内が異常高温となった場合には、軟化して前記空隙を塞ぐことで電極間のリチウムイオンの流れを停止させる「シャットダウン機能」を発揮する部材である。

[0071] 前記多孔質基材の空隙の大きさは、例えば $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ である。空隙の大きさが上記範囲を上回ると絶縁性が低下して、短絡し易くなる傾向がある。一方、空隙の大きさが上記範囲を下回ると、電気抵抗が増大する傾向がある。

[0072] 前記多孔質基材の空隙率は、例えば $20 \sim 70$ 体積%であり、好ましくは $30 \sim 60$ 体積%である。空隙率が上記範囲を上回ると、強度が不十分となる傾向がある。一方、空隙率が上記範囲を下回ると、リチウムイオンの透過性が悪化して電気抵抗が増大する傾向がある。

[0073] 前記多孔質基材の透気度は、例えば $10 \sim 600 \text{ sec/100 mL}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ sec/100 mL}$ 、特に好ましくは $50 \sim 350 \text{ s}$

ec / 100 mLである。透気度が上記範囲を上回ると、リチウムイオンの透過性が悪化し電気抵抗が増大する傾向がある。一方、透気度が上記範囲を下回ると、強度が不十分となる傾向がある。

[0074] 前記多孔質基材は、電解液に不溶性を示す材料であって、高温環境下では軟化する材料からなる基材である。前記材料としては、例えば熱可塑性ポリマーが好ましい。前記熱可塑性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；2，6－ナイロン等の脂肪族ポリアミド等が挙げられる。

[0075] 前記多孔質基材の材料は、前記熱可塑性ポリマーのなかから、所望のシャットダウン温度に応じて適宜選択して使用することが好ましい。例えば、シャットダウン温度を150℃に設定する場合は、融点若しくは軟化温度が140～150℃である熱可塑性ポリマーを使用することが好ましい。

[0076] 前記多孔質基材の厚みは、例えば5～40 μm、好ましくは8～30 μmである。厚みが上記範囲を上回ると電池の電気抵抗が上がり、また体積容量が低下する傾向がある。一方、厚みが上記範囲を下回ると、強度が不十分となる傾向がある。

[0077] 前記多孔質基材は、例えば、前記多孔質基材の材料（例えば、ポリオレフィン）を加熱・溶融して押出しフィルムを形成し、得られたフィルムを延伸することによって多孔質化せしめる方法等によって製造することができる。

[0078] [二次電池用セパレータの製造方法]

前記二次電池用セパレータは、例えば、上記スラリーを、多孔質基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記スラリーの固化物からなる不織布と多孔質基材との積層体を形成する工程を経て製造することができる。

[0079] 上記スラリーを塗布する方法としては、特に制限がなく、例えば、印刷法、コーティング法等により行うことができる。具体的には、スクリーン印刷法、マスク印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷法、スタンピング、ディスペンス、スキージ法、噴霧、刷毛塗り等が挙げられる。また、フィルムアプリ

ケーター、バーコーター、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーター等により塗工してもよい。

[0080] 上記スラリーは、多孔質基材の少なくとも一方の面に塗布すればよい。本発明においては、なかでも、二次電池用セパレータの総厚みを薄化することができ、電池の充填密度を高めることができ、二次電池の小型化に資する点において、多孔質基材の一方の面のみに塗布することが好ましい。

[0081] スラリーを乾燥させる方法としては、特に限定されないが、加熱、減圧、送風等の方法が挙げられる。加熱温度や加熱時間、減圧度や減圧時間、送風量、送風速度、送風温度、送風する気体の種類や乾燥度、送風する対象となる領域、送風の方向等は、任意に選択することができる。

[0082] [二次電池]

二次電池は、正極活物質層が正極集電体に配置された正極と、負極活物質層が負極集電体に配置された負極と、セパレータと、電解液とを含む発電要素を、外装体内部に含むものである。そして、本発明の二次電池は、セパレータとして上述の二次電池用セパレータを使用することを特徴とする。

[0083] 本発明の二次電池は、正極、負極、及びセパレータを積層して巻回したものを、電解液と共に缶などの容器に封入した巻回型電池であっても、正極、負極、及びセパレータを積層したシート状物を、電解液と共に、比較的柔軟な外装体内部に封じ込めた積層型電池であってもよい。

[0084] 本発明の二次電池は、耐熱性（例えば、高温環境下における形状保持性）に優れた上述の二次電池用セパレータを備えるため安全性に優れる。また、前記二次電池用セパレータは軽量であり、且つ厚みが薄い。そのため、本発明の二次電池は軽く、その上、電極の充填密度を向上することができるので、二次電池の小型化に対応することができる。

[0085] そのため、本発明の二次電池を使用すれば、スマートフォンやノートパソコンなどの情報関連機器、ハイブリッド車や電気自動車等を、安全性を高く維持しつつ、軽量化することができる。例えば、本発明の二次電池を利用する電気自動車は大幅な軽量化が可能であり、それによって燃費を飛躍的に向

上することができる。

実施例

[0086] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0087] 実施例 1（スラリーの調製）

水 100 重量部に、下記表 1 に記載の CMC（乾燥減量：8.0%、ダイセルファインケム（株）製、品番：2200）を 1.65 重量部加え、自転公転攪拌機（（株）シンキー製、品名：あわとり練太郎、型番：ARE-310）を用いて、2000 rpm で 30 分攪拌することで 1.5 重量% CMC 水溶液を調製した。

次いで、アラミド微細繊維（平均太さ：0.56 μm 、平均長さ：0.43 mm、平均アスペクト比：768、分解温度：400℃以上、固形分：20%、ダイセルファインケム（株）製、商品名：ティアラ、品番：KY400S）5 重量部に水 95 重量部を加え、自転公転攪拌機を用いて 2000 rpm で 30 分攪拌することにより 1 重量% アラミド繊維水分散液を調製した。

得られた 1.5 重量% CMC 水溶液 1.67 重量部、得られた 1% アラミド繊維水分散液 7.50 重量部、及び水 190.83 重量部を混合し、自転公転攪拌機を用いて 2000 rpm で 2 分攪拌することで、スラリー [アラミド繊維含有量：0.0375 重量%、CMC 含有量：0.0125 重量%、水含有量：99.95 重量部] を得た。

[0088] 得られたスラリーの分散安定性を下記方法により評価した。

すなわち、スラリーをスクリー管瓶（容量 6 mL、アズワン（株）製、No. 2）に底部から 30 mm の高さになるように入れ、蓋を閉めて 25℃（ $\pm 2^\circ\text{C}$ ）で 7 日間静置して、スラリーの分離界面より上層（水相）と下層（アラミド繊維相）のうち、上層の幅を計測した。尚、上層の幅が狭いほうが、スラリー中の微小繊維の分散安定性が優れており、分離が起こりにくいことを示す。

[0089] 実施例 2 ～ 7 (スラリーの調製)

CMC を、下記表 1 に記載の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にスラリーを得、得られたスラリーの分散安定性を評価した。尚、表中の品番は、ダイセルファインケム (株) 製、「CMC ダイセル」の品番である。

[0090] 上記結果を下記表にまとめて示す。

[表1]

表 1

CMC	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
	品番	2200	2240	1380	1390	1330	1190
	エーテル化度	0.9	0.9	1.3	1.3	1.3	0.7
	1%水溶液粘度(mPa・s)	1724	3000	1800	3720	75	3000
スラリー分散性	上層幅(mm)	2	2	2	3	6	11
							10

[0091] 上記表 1 より、エーテル化度が低い CMC を使用したスラリーでは、CMC の粘度を上げると微小繊維の分散安定性が向上することがわかる。

エーテル化度が高い CMC を使用したスラリーは、CMC の粘度が低くても、微小繊維の分散安定性に極めて優れることがわかる。

[0092] 実施例 8（スラリーの調製）

水 100 重量部に、下記表 2 に記載の CMC（乾燥減量：8.0%、ダイセルファインケム（株）製、品番：2200）を 1.65 重量部加え、自転公転攪拌機を用いて、2000 rpm で 30 分攪拌することで 1.5 重量% CMC 水溶液を調製した。

次いで、アラミド微細繊維（平均太さ：0.56 μm 、平均長さ：0.43 mm、平均アスペクト比：768、分解温度：400℃以上、固形分：20%、ダイセルファインケム（株）製、商品名：ティアラ、品番：KY400S）5 重量部に水 95 重量部を加え、自転公転攪拌機を用いて 2000 rpm で 30 分攪拌することにより 1 重量%アラミド繊維水分散液を調製した。

得られた 1.5 重量% CMC 水溶液 1.67 重量部、得られた 1%アラミド繊維水分散液 7.5 重量部、及び水 0.83 重量部を混合し、自転公転攪拌機を用いて 2000 rpm で 2 分攪拌することで、スラリー（1）[アラミド繊維含有量：0.75 重量%、CMC 含有量：0.25 重量%、水含有量：99 重量部]を得た。得られたスラリー（1）の、温度 25℃、せん断速度 100（1/s）における粘度は、306 mPa・s であった。

[0093] 尚、スラリーの粘度は、レオメーター（商品名「MCR-302」、Anton Paar 社製）を用いて測定した。

[0094] （セパレータの作製）

多孔質基材としてのポリプロピレン微多孔膜（1）（CS テック（株）製、セリオン P2010、空隙の大きさ（平均孔径）：0.03 μm 、厚み：20 μm 、透気度：253 sec/100 mL）の片面に、得られたスラリー（1）を、自動塗工装置（テスター産業（株）製、型番：PI-1210

）を用いて、 240 mm/sec の速度で塗工した（塗工厚み： $200\text{ }\mu\text{ m}$ ）。

次に、塗工されたスラリー（１）を、 60°C の高温槽で１５分間乾燥させた。これにより、スラリー（１）の固化物からなる不織布／PP積層体（不織布の厚み： $5\text{ }\mu\text{ m}$ 、不織布の坪量： 1 g/m^2 、不織布の空隙率： $75\text{ 体積}\%$ ）を得、これをセパレータ（１）とした。

[0095] 実施例 9～14（セパレータの作製）

CMCを、下記表２に記載の通りに変更した以外は実施例８と同様にスラリー（２）～（７）を得、得られたスラリー（２）～（７）を用いて不織布／PP積層体を得た。これらをセパレータ（２）～（７）とした。

[0096] 比較例 1

不織布を積層せず、ポリプロピレン微多孔膜（１）のみをセパレータ（８）とした。

[0097] 実施例及び比較例で得られたセパレータ（１）～（８）の、透気度及び耐熱性を以下の方法で測定した。

[0098] （透気度試験）

透気度は、テスター産業（株）製のガーレー式デンソメーターB型を用い、JIS P 8117に準拠した方法で測定した。秒数はデジタルオートカウンターで測定した。透気度（ガーレー値）の値が小さいほど空気の透過性が高いことを意味する。

[0099] （耐熱性試験）

実施例及び比較例で得られたセパレータ（ $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ の略正方形）をステンレス板上に置き、前記セパレータを構成するポリプロピレン微多孔膜（１）のMD方向に平行な２辺をポリイミドテープで固定した。

続いて、ステンレス板に固定した前記セパレータを、 180°C の高温槽の中に入れ、３０分間加熱した。

そして、加熱後のセパレータの収縮率を下記式から算出し、これを耐熱性の指標とした。尚、収縮率が小さいほど耐熱性に優れることを意味する。

収縮率 (%) = [1 - (加熱後のセパレータの最も収縮した部分のMD方向長さ[mm] / 加熱前のセパレータのMD方向の長さ[mm])] × 100

[0100] 上記結果を下記表2にまとめて示す。

[表2]

表2

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1
スラリーNo.	1	2	3	4	5	6	7	-
品番	2200	2240	1380	1390	1330	1190	-	-
CMC	0.9	0.9	1.3	1.3	1.3	0.7	0.7	-
1%水溶液粘度(mPa・s)	1724	3000	1800	3720	75	1800	3000	-
セパレータNo.	1	2	3	4	5	6	7	8
透気度(sec/100mL)	413	455	330	293	318	2240	3632	253
収縮率(%)	17.5	15	20	15	32.5	17.5	17.5	90

[0101] 上記表 2 より、実施例で得られたセパレータ（特に、エーテル化度が高い CMC を含むセパレータ）は透気度が低く、電解液浸透性に優れることがわかる。

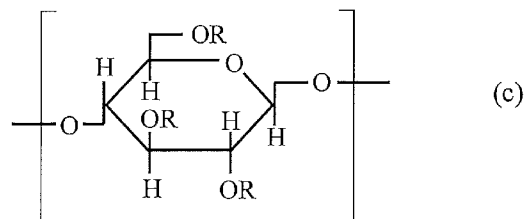
また、実施例で得られたセパレータ（特に、高粘度の CMC を含むセパレータ）は耐熱性に優れるため、180℃の高温条件下でも収縮率が低く、このようなセパレータを二次電池のセパレータとして使用すれば、異常高温環境下でも絶縁機能を保持できることがわかる。

[0102] 一方、比較例で得られたセパレータは、透気度が低く、電解液浸透性に優れるが、不織布が多孔質基材に積層されていないので、180℃の高温条件下では、多孔質基材の収縮率が高く、このようなセパレータを二次電池のセパレータとして使用すれば、異常高温環境下では絶縁機能を保持することが困難であることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 融点（融点がないものは分解温度）が150℃以上である微小繊維と、水溶性セルロースと、水とを含むスラリー。
- [請求項2] 温度25℃、せん断速度100（1/s）における粘度が10～10000 mPa・sである、請求項1に記載のスラリー。
- [請求項3] 前記微小繊維がアラミド繊維である、請求項1又は2に記載のスラリー。
- [請求項4] 前記微小繊維の平均太さが0.01～10 μm、平均長さが0.01～1 mmである、請求項1～3の何れか1項に記載のスラリー。
- [請求項5] 水溶性セルロースが、下記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体、又はその塩である請求項1～4の何れか1項に記載のスラリー。

[化1]



（式中、3つのRは同一又は異なって、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキル基を示す）

- [請求項6] 前記式（c）で表される構成単位を有するセルロース誘導体のエーテル化度が0.6以上である、請求項5に記載のスラリー。
- [請求項7] 水溶性セルロースの1重量%水溶液の、25℃、60 rpmにおける粘度が50 mPa・s以上である、請求項1～6の何れか1項に記載のスラリー。
- [請求項8] 二次電池用セパレータの形成用である、請求項1～7の何れか1項に記載のスラリー。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のスラリーの固化物からなる不織布。
- [請求項10] 請求項 9 に記載の不織布と多孔質基材との積層体を備える、二次電池用セパレータ。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のスラリーを、多孔質基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記スラリーの固化物からなる不織布と多孔質基材との積層体を形成する工程を経て、前記積層体を備える二次電池用セパレータを得る、二次電池用セパレータの製造方法。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の二次電池用セパレータを備えた二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/16 (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)

Int.Cl. H01M2/16

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X A	JP 2018-63924 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 19 April 2018, claims, paragraphs [0017], [0034], [0085]-[0087], [0092]-[0094], [0102], [0112], [0131], [0153] (Family: none)	1-2, 4-12 3
X	JP 2017-179677 A (TOKUSHU TOKAI PAPER CO., LTD.) 05 October 2017, claims 1, 7, 8, 13, paragraphs [0060]-[0081], [0120]-[0121], [0134]-[0144], [0146] & US 2019/0048528 A1, claims 1, 7, 8, 13, paragraphs [0061]-[0085], [0126]-[0127], [0149]-[0163], [0165] & WO 2017/169848 A1 & KR 10-2018-0131541 A	1-12



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
01 October 2019 (01.10.2019)

Date of mailing of the international search report
15 October 2019 (15.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-119941 A (TOKUSHU TOKAI PAPER CO., LTD.) 06 July 2017, paragraphs [0049], [0052], [0062]- [0063], [0092], [0110]-[0112] (Family: none)	1-2, 4-9 3, 10-12
X A	JP 2016-182816 A (TOKUSHU TOKAI PAPER CO., LTD.) 20 October 2016, claims, paragraphs [0045]-[0049], [0069], [0071], [0079], [0103]-[0110] (Family: none)	1-5, 8-12 6-7
EX	JP 2019-149361 A (DAICEL CORPORATION) 05 September 2019, claims, paragraphs [0001]-[0108] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(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（IPC））

Int.Cl. H01M2/16

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X A	JP 2018-63924 A（王子ホールディングス株式会社）2018.04.19, 特許請求の範囲、段落 0017, 0034, 0085-0087, 0092-0094, 0102, 0112, 0131, 0153（ファミリーなし）	1-2, 4-12 3
X	JP 2017-179677 A（特種東海製紙株式会社）2017.10.05, 請求項 1, 7, 8, 13、段落 0060-0081, 0120-0121, 0134-0144, 0146 & US 2019/0048528 A1, 請求項 1, 7, 8, 13、段落 0061-0085, 0126-0127, 0149-0163, 0165 & WO 2017/169848 A1 & KR 10-2018-0131541 A	1-12

☒ 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

01.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
X A	JP 2017-119941 A (特種東海製紙株式会社) 2017. 07. 06, 段落 0049, 0052, 0062-0063, 0092, 0110-0112 (ファミリーなし)	1-2, 4-9 3, 10-12
X A	JP 2016-182816 A (特種東海製紙株式会社) 2016. 10. 20, 特許請求 の範囲、段落 0045-0049, 0069, 0071, 0079, 0103-0110 (ファミリーなし)	1-5, 8-12 6-7
E X	JP 2019-149361 A (株式会社ダイセル) 2019. 09. 05, 特許請求の範囲、 段落 0001-0108 (ファミリーなし)	1-12