

(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  
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117015 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/437 (2021.01)  
C08G 12/42 (2006.01) H01M 50/443 (2021.01)  
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/446 (2021.01)  
H01M 50/434 (2021.01) H01M 50/451 (2021.01)

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,  
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042100

(22) 国際出願日: 2023年11月24日(24.11.2023)

(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 2022-192774 2022年12月1日(01.12.2022) JP  
特願 2023-022373 2023年2月16日(16.02.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI  
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都  
中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

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

(72) 発明者: 山口 剛 (YAMAGUCHI, Tsuyoshi);  
〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32  
三井化学株式会社内 Chiba (JP). 富田 嘉彦  
(TOMITA, Yoshihiko); 〒2990265 千葉県袖ヶ  
浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
Chiba (JP). 香川 靖之 (KAGAWA, Yasuyuki);  
〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1  
号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所 (IKUMI  
PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320003 大  
阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 O N  
E S T 新大阪スクエア3階 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, 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,

(54) Title: RAW MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY SEPARATOR COATING MATERIAL, SECONDARY BATTERY SEPARATOR COATING MATERIAL, 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原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、および、二次電池

(57) Abstract: This raw material for a secondary battery separator coating material contains: a resin which is a reaction product of a polyvinyl alcohol and a modified methylolmelamine condensation resin having an acidic group; or a polyvinyl alcohol and a modified methylolmelamine condensation resin having an acidic group.

(57) 要約: 二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含むか、または、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを含む。

WO 2024/117015 A1

## 明 細 書

発明の名称：

二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、および、二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、および、二次電池に関し、詳しくは、二次電池セパレータ用コート材原料、その二次電池セパレータ用コート材原料を含む二次電池セパレータ用コート材、その二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える二次電池セパレータ、および、その二次電池セパレータを備える二次電池に関する。

[0002] 従来、二次電池内には、正極と負極とを隔離し、電解液中のイオンを通過させるためのセパレータが備えられている。

[0003] このようなセパレータとしては、例えば、ポリオレフィン多孔膜が知られている。

[0004] 一方、セパレータの表面には、各種物性を付与するために、コート層を設ける場合がある。このようなコート層は、例えば、セパレータの表面に、二次電池セパレータ用コート材を塗布して、乾燥させることにより形成される。

[0005] このような二次電池セパレータ用コート材として、例えば、メタクリルアミドおよびメタクリル酸を含む水溶性ポリマー原料を重合してなる水溶性ポリマーを含む二次電池セパレータ用コート材原料と、無機充填剤とを含む二次電池セパレータ用コート材が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-103676号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、熱による収縮で、セパレータの形状が変化すると、正極と負極との間でショートする場合がある。そのため、コート層には、耐熱性が要求される。

[0008] 本発明は、耐熱性およびイオン透過性に優れる二次電池セパレータ用コート材原料、その二次電池セパレータ用コート材原料を含む二次電池セパレータ用コート材、その二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える二次電池セパレータ、および、その二次電池セパレータを備える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

[0009] 本発明 [1] は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含むか、または、前記酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と前記ポリビニルアルコールとを含む、二次電池セパレータ用コート材原料である。

[0010] 本発明 [2] は、前記樹脂を含み、前記酸性基が、スルホン酸基である、上記 [1] に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を含んでいる。

[0011] 本発明 [3] は、前記酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と前記ポリビニルアルコールとを含み、前記ポリビニルアルコールの含有割合が、前記変性メチロールメラミン縮合樹脂 100 質量部に対して、5 質量部以上 50 質量部未満である、上記 [1] に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を含んでいる。

[0012] 本発明 [4] は、上記 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料と、無機粒子とを含む、二次電池セパレータ用コート材を含んでいる。

[0013] 本発明 [5] は、多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に配置される上記 [4] に記載の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備える、二次電池セパレータを含んでいる。

[0014] 本発明 [6] は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に配置される上記 [5] に記載される二次電池セパレータとを備える、二次電池を含んでいる。

### 発明の効果

[0015] 本発明の二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含むか、または、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを含む。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0016] 本発明の二次電池セパレータ用コート材は、本発明の二次電池セパレータ用コート材原料を含む。そのため、耐熱性、イオン透過性に優れる。

[0017] 本発明の二次電池セパレータは、本発明の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0018] 本発明の二次電池は、本発明の二次電池セパレータを備える。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

### 発明を実施するための形態

[0019] 二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含むか、または、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを含む。以下、二次電池セパレータ用コート材原料が酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含む第1発明と、二次電池セパレータ用コート材原料が酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを含む第2発明とを順に詳述する。

[0020] 1. 二次電池セパレータ用コート材原料

#### <<第1発明>>

二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含む。

[0021] 樹脂は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとの反応生成物である。

[0022] <酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂>

酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂（以下、変性メチロールメラミン縮合樹脂と称する場合がある。）は、変性メチロールメラミンの縮合重合体である。

[0023] 変性メチロールメラミンは、メチロールメラミンと、酸成分との反応生成物である。

[0024] [メチロールメラミン]

メチロールメラミンは、メラミンとホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとの反応生成物である。パラホルムアルデヒドを用いる場合は、パラホルムアルデヒドをホルムアルデヒドに加水分解した後、メラミンと反応させる。

[0025] メラミンとホルムアルデヒドとを反応させるには、水とメラミンとホルムアルデヒドとを混合し、加熱する。

[0026] メラミン1モルに対するホルムアルデヒドの配合量は、詳しくは後述するが、分子量を大きくする観点から、例えば、3.0以上、好ましくは、3.0超過、より好ましくは、3.2以上、さらに好ましくは、3.3以上、また、例えば、5.0以下、好ましくは、4.0以下である。

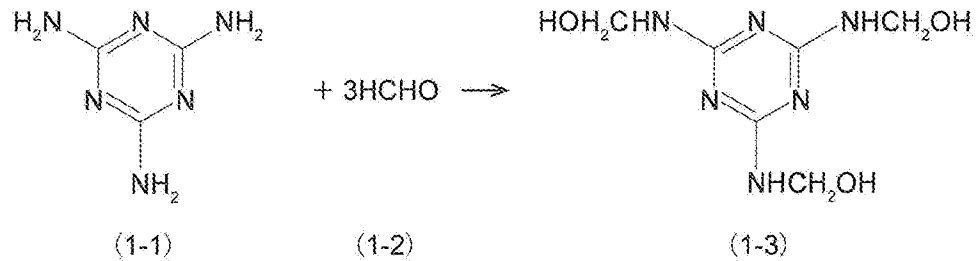
[0027] 加熱条件として、加熱温度は、例えば、40℃以上、好ましくは、50℃以上、また、例えば、90℃以下、好ましくは、80℃以下である。また、加熱時間は、例えば、0.5時間以上、好ましくは、2時間以上、また、例えば、6時間以下である。

[0028] また、上記反応において、pHは、3.0以上、好ましくは、4.0以上、より好ましくは、8.0以上、さらに好ましくは、9.0以上、とりわけ好ましくは、10.0以上、また、例えば、13.0以下、好ましくは、12.0以下、より好ましくは、11.8以下である。pHは、アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム）を添加して調整することができる。

[0029] これにより、メラミン（下記一般式（1-1））とホルムアルデヒド（下記一般式（1-2））とが反応し、メチロールメラミン（下記一般式（1-3））が得られる。

[化1]

化1



[0030] 好ましくは、メチロールメラミン（上記一般式（1-3））は、メラミンのアミノ基における6個の水素のうち3個が、メチロール基に変性されたトリメチロールメラミンであるか、または、メチロールメラミンは、メラミンのアミノ基における6個の水素のうち4個が、メチロール基に変性されたテトラメチロールメラミンである。

[0031] [変性メチロールメラミン]

上記したように、変性メチロールメラミンは、メチロールメラミン、酸成分との反応生成物である。

[0032] 酸成分は、メチロールメラミンのメチロール基と反応可能な成分である。そして、酸成分は、メチロールメラミンのメチロール基と反応することによって、メチロールメラミンに、酸性基を導入するための成分である。

[0033] 酸成分としては、例えば、カルボン酸、リン酸および亜硫酸が挙げられる。

[0034] カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、ホルミル安息香酸、アミノ安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸およびアミノ酸（例えば、グリシン）が挙げられる。また、カルボン酸には、その塩および無

水物が含まれる。カルボン酸の塩としては、例えば、マレイン酸ナトリウム、および、コハク酸ナトリウムが挙げられる。カルボン酸の無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、および、無水フタル酸が挙げられる。

[0035] リン酸としては、例えば、ホスホノ安息香酸、および、アミノフェニルホスホン酸が挙げられる。また、リン酸には、その塩が含まれる。リン酸の塩としては、ホスホノ安息香酸ナトリウムが挙げられる。

[0036] 亜硫酸としては、例えば、スルホ安息香酸、ホルミルベンゼンスルホン酸、スルファニル酸、ピロ亜硫酸、および、亜硫酸が挙げられる。亜硫酸には、その塩が含まれる。亜硫酸の塩としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、および、ピロ亜硫酸ナトリウムが挙げられる。亜硫酸として、好ましくは、亜硫酸水素ナトリウム、スルファニル酸、ピロ亜硫酸ナトリウムが挙げられる。亜硫酸として、より好ましくは、亜硫酸水素ナトリウムが挙げられる。

[0037] 酸成分として、好ましくは、亜硫酸が挙げられる。

[0038] 酸成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0039] そして、変性メチロールメラミンは、メチロールメラミンと酸成分とを反応させることにより得られる。

[0040] メチロールメラミンと酸成分とを反応させるには、水とメチロールメラミンと酸成分とを混合し、加熱する。

[0041] 酸成分の配合量は、メチロールメラミン1モルに対して、例えば、0.44モル以上、好ましくは、0.50モル以上、より好ましくは、0.60モル以上、さらに好ましくは、0.70モル以上、また、例えば、1.00モル以下、好ましくは、0.90モル以下、より好ましくは、0.80モル以下である。

[0042] 加熱条件として、加熱温度は、例えば、50℃以上、好ましくは、70℃以上、また、例えば、100℃以下、好ましくは、90℃以下である。また、加熱時間は、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上、また、

例えば、6時間以下である。

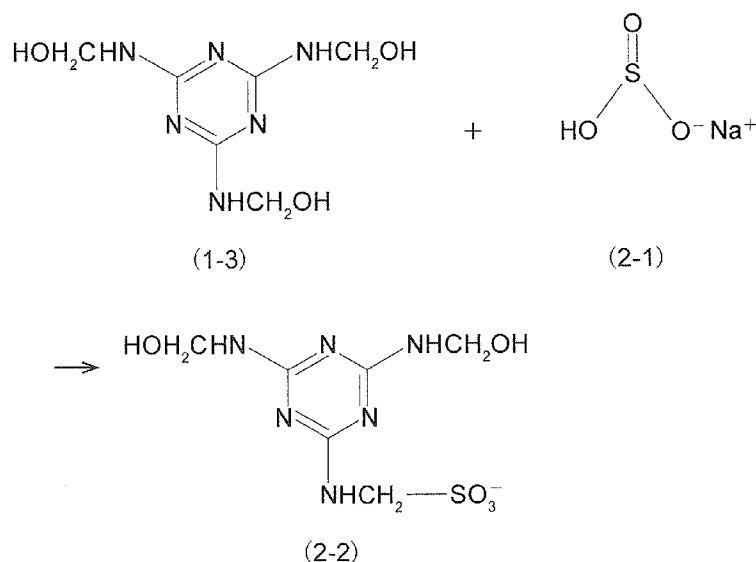
[0043] これにより、メチロールメラミンと酸成分とが反応し、変性メチロールメラミンが得られる。詳しくは、メチロールメラミンにおけるメチロール基のうちの1つを、酸成分によって、酸成分に由来する酸性基に変性することができる。

[0044] つまり、変性メチロールメラミンは、酸成分に由来する酸性基を有する。詳しくは、酸成分がカルボン酸である場合には、変性メチロールメラミンは、酸性基として、カルボキシル基を有する。また、酸成分がリン酸である場合には、変性メチロールメラミンは、酸性基として、リン酸基を有する。また、酸成分が亜硫酸である場合には、変性メチロールメラミンは、酸性基として、スルホン酸基を有する。酸性基として、好ましくは、スルホン酸基が挙げられる。

[0045] より詳しくは、酸成分が、亜硫酸水素ナトリウムである場合には、メチロールメラミン（下記一般式（1-3））と亜硫酸水素ナトリウム（下記一般式（2-1））とが反応し、変性メチロールメラミン（下記一般式（2-2））が得られる。下記一般式（2-2）で示される変性メチロールメラミンは、酸性基として、スルホン酸基を有する。

[化2]

化2



[0046] 変性メチロールメラミンとして、好ましくは、上記一般式（2-2）で示される変性メチロールメラミンが挙げられる。

[0047] そして、上記したように、変性メチロールメラミン縮合樹脂は、変性メチロールメラミン（酸性基を有する変性メチロールメラミン）の縮合重合体である。変性メチロールメラミン縮合樹脂の製造方法については後述する。

[0048] <ポリビニルアルコール>

ポリビニルアルコールは、この樹脂が、二次電池セパレータ用コート材原料として用いられる場合において、濡れ性を付与し、密着性を向上するための成分である。

[0049] ポリビニルアルコールとしては、例えば、未変性ポリビニルアルコール、および、変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0050] 変性ポリビニルアルコールとして、例えば、アニオン性基変性ポリビニルアルコール（例えば、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホ基変性ポリビニルアルコール）、および、疎水基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。変性ポリビニルアルコールとして、好ましくは、アニオン性基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。変性ポリビニルアルコールとして、より好ましくは、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0051] ポリビニルアルコールとして、好ましくは、変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0052] ポリビニルアルコールのケン価度は、例えば、70mol%以上、好ましくは、85mol%以上、より好ましくは、90mol%以上、さらに好ましくは、95mol%以上、また、例えば、100mol%以下、好ましくは、99mol%以下である。

[0053] ポリビニルアルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0054] また、ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールの水溶液として調製することもできる。ポリビニルアルコールの水溶液において、ポリビニル

アルコールの固形分濃度は、例えば、5質量%以上、また、例えば、50質量%以下である。

[0055] <樹脂の製造方法>

樹脂は、変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを反応させることにより得られる。

[0056] 詳しくは、樹脂は、変性メチロールメラミンを脱水縮合することによって、変性メチロールメラミン縮合樹脂を製造するとともに、この変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを反応させることにより得られる。つまり、このような樹脂は、変性メチロールメラミンを脱水縮合することによって、変性メチロールメラミン縮合樹脂を得た後に、ビニルアルコールを反応させることにより得られる樹脂とは区別される。

[0057] 具体的には、まず、水に、変性メチロールメラミンおよびポリビニルアルコールを配合する。次いで、変性メチロールメラミンを脱水縮合するとともに、脱水縮合によって得られた変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを反応させる。

[0058] 上記脱水縮合では、変性メチロールメラミンにおける2個のメチロール基が、脱水縮合することによって、変性メチロールメラミン縮合樹脂が得られる。

[0059] また、変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールと反応においては、変性メチロールメラミン縮合樹脂のメチロール基と、ポリビニルアルコールの水酸基とが反応する。メチロール基と水酸基との反応は、例えば、Journal of Cleaner Production Volume 255, 10 May 2020, 120062, 'Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects' に記載されている。

- [0060] また、この反応では、例えば、酸（例えば、硫酸）を添加して、pH 5 以上 8 未満で、水中において、加熱する。
- [0061] 加熱条件として、加熱温度は、例えば、50℃以上、好ましくは、60℃以上、また、例えば、90℃以下、好ましくは、80℃以下である。また、加熱時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上、また、例えば、6時間以下である。
- [0062] 変性メチロールメラミンの配合割合は、変性メチロールメラミンおよびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、例えば、70質量部以上、好ましくは、80質量部以上、より好ましくは、85質量部以上、また、例えば、99質量部以下、好ましくは、95質量部以下である。
- [0063] また、ポリビニルアルコールの配合割合は、変性メチロールメラミンおよびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、例えば、1質量部以上、好ましくは、5質量部以上、また、例えば、30質量部以下、好ましくは、20質量部以下、より好ましくは、15質量部以下である。
- [0064] 以上により、変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとが反応し、樹脂（樹脂の水溶液）が得られる。
- [0065] なお、上記したメラミンから樹脂までの反応は、連続または分割して実施できる。
- [0066] 樹脂の水溶液において、変性メチロールメラミン縮合樹脂の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、15質量%以上、また、例えば、40質量%以下である。
- [0067] このような樹脂は、変性メチロールメラミンと同一の酸性基を有する。
- [0068] なお、上記した説明では、メチロールメラミンと酸成分とを反応させ、変性メチロールメラミンを得、次いで、変性メチロールメラミンの脱水縮合により、変性メチロールメラミン縮合樹脂を得るが、酸成分の配合量によっては、メチロールメラミンのすべてが、酸成分と反応せず、メチロールメラミンが残存する場合がある。このような場合には、メチロールメラミンにおける3つのメチロール基と、変性メチロールメラミンの2つのメチロール基と

が縮合する。

[0069] 樹脂は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとの反応生成物である。そのため、耐熱性、イオン透過性および貯蔵安定性に優れる。

[0070] そして、二次電池セパレータ用コート材原料は、上記樹脂（上記樹脂の水溶液）を含む。

[0071] また、二次電池セパレータ用コート材原料には、必要により、濡れ剤、分散剤、親水性樹脂、湿潤剤、消泡剤、pH調製剤などの添加剤を、適宜の割合で配合することができる。つまり、二次電池セパレータ用コート材原料は、必要により、添加剤を含む。なお、添加剤は、上記した樹脂の製造時および／または製造後に配合することができる。

[0072] 一方、この二次電池セパレータ用コート材原料は、ポリビニルアルコールを用いて得られる樹脂を含むため、濡れ性に優れる。そのため、二次電池セパレータ用コート材原料は、濡れ剤を含まなくても、濡れ性に優れる。すなわち、二次電池セパレータ用コート材原料は、好ましくは、上記樹脂を含み、濡れ剤を含まない。

[0073] 二次電池セパレータ用コート材原料において、上記樹脂の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、15質量%以上、また、例えば、40質量%以下である。

[0074] 二次電池セパレータ用コート材原料は、上記樹脂を含む。そのため、耐熱性、イオン透過性および貯蔵安定性に優れる。

[0075] <<第2発明>>

二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含む。

[0076] <酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂>

酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂は、第1発明における酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と同様である。つまり、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂は、変性メチロールメラミンの

縮合重合体である。変性メチロールメラミンは、メチロールメラミンと、酸成分との反応生成物である。

[0077] メチロールメラミンは、メラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物である。

[0078] メラミン1モルに対するホルムアルデヒドの配合量は、例えば、2.4モル以上、好ましくは、2.6モル以上、より好ましくは、2.8モル以上、さらに好ましくは、2.9モル以上、また、例えば、5.0以下、好ましくは、4.0以下、より好ましくは、3.3モル以下、さらに好ましくは、3.1モル以下である。

[0079] メラミン1モルに対するホルムアルデヒドの配合量が、上記下限以上および上記上限以下であれば、メラミンにおける3個のアミノ基のほぼすべてを、メチロール基に変性することができる。

[0080] また、メラミンとホルムアルデヒドとを反応において、加熱温度、加熱時間およびpHは、第1発明と同様である。

[0081] メチロールメラミンとして、好ましくは、メラミンにおける3個のアミノ基のすべてが、メチロール基に変性されたトリメチロールメラミンが挙げられる。

[0082] また、上記したように、変性メチロールメラミンは、メチロールメラミン、酸成分との反応生成物である。

[0083] 酸成分としては、第1発明で挙げた酸成分が挙げられる。酸成分として、好ましくは、亜硫酸が挙げられる。

[0084] 酸成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0085] そして、第1発明と同様に、変性メチロールメラミンは、メチロールメラミンと酸成分とを反応させることにより得られる。具体的には、メチロールメラミンと酸成分とを反応させるには、水とメチロールメラミンと酸成分とを混合し、加熱する。

[0086] 酸成分の配合量は、メチロールメラミン1モルに対して、例えば、0.10モル以上、好ましくは、0.15モル以上、より好ましくは、0.30モ

ル以上、さらに好ましくは、0.40モル以上、とりわけ好ましくは、0.43モル以上、また、例えば、0.70モル未満、好ましくは、0.65モル以下、より好ましくは、0.60モル以下、さらに好ましくは、0.50モル以下である。

[0087] 加熱条件は、第1発明の加熱条件と同様である。

[0088] これにより、メチロールメラミンと酸成分とが反応し、変性メチロールメラミンが得られる。詳しくは、メチロールメラミンにおけるメチロール基のうちの1つを、酸成分によって、酸成分に由来する酸性基に変性することができる。酸性基として、好ましくは、スルホン酸が挙げられる。

[0089] そして、上記したように、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂は、変性メチロールメラミン（酸性基を有する変性メチロールメラミン）の縮合重合体である。

[0090] 変性メチロールメラミンを縮合重合するには、例えば、pHは、例えば、酸（例えば、硫酸）を添加して、pH5以上8未満で、水中において、変性メチロールメラミンを加熱する。

[0091] 加熱条件として、加熱温度は、例えば、50℃以上、好ましくは、60℃以上、また、例えば、90℃以下、好ましくは、80℃以下である。また、加熱時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上、また、例えば、6時間以下である。

[0092] その後、アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム）を添加して、pHを、例えば、11以上13以下に調整して、縮合重合反応を停止する。

[0093] 以上により、変性メチロールメラミンにおける2個のメチロール基が、脱水縮合して、変性メチロールメラミン縮合樹脂（変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液）が得られる。

[0094] なお、上記したメラミンから変性メチロールメラミン縮合樹脂までの反応は、連続または分割して実施できる。

[0095] 変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液において、変性メチロールメラミン縮合樹脂の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、1

5質量%以上、また、例えば、40質量%以下である。

[0096] このような変性メチロールメラミン縮合樹脂は、変性メチロールメラミンと同一の酸性基を有する。

[0097] 変性メチロールメラミン縮合樹脂の含有割合は、変性メチロールメラミン縮合樹脂およびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、例えば、60質量部以上、好ましくは、70質量部以上、より好ましくは、80質量部以上、また、例えば、98質量部以下、好ましくは、90質量部以下である。

[0098] なお、上記した説明では、メチロールメラミンと酸成分とを反応させ、変性メチロールメラミンを得、次いで、変性メチロールメラミンの脱水縮合により、変性メチロールメラミン縮合樹脂を得るが、酸成分の配合量によっては、メチロールメラミンのすべてが、酸成分と反応せず、メチロールメラミンが残存する場合がある。このような場合には、メチロールメラミンにおける3つのメチロール基と、変性メチロールメラミンの2つのメチロール基とが縮合する。

[0099] <ポリビニルアルコール>

ポリビニルアルコールとしては、第1発明で挙げたポリビニルアルコールが挙げられる。ポリビニルアルコールとして、好ましくは、アニオン性基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。変性ポリビニルアルコールとして、より好ましくは、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0100] ポリビニルアルコールのケン価度は、第1発明で挙げたケン価度と同様である。

[0101] ポリビニルアルコールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0102] ポリビニルアルコールの含有割合は、変性メチロールメラミン縮合樹脂100質量部に対して、例えば、3質量部以上、好ましくは、耐熱性を向上させる観点から、5質量部以上、より好ましくは、6質量部以上、さらに好ましくは、10質量部以上、また、例えば、60質量部以下、好ましくは、耐

熱性およびイオン透過性を向上させる観点から、50質量部未満、より好ましくは、40質量部以下、さらに好ましくは、30質量部以下、とりわけ好ましくは、20質量部以下である。

[0103] また、ポリビニルアルコールの含有割合は、変性メチロールメラミン縮合樹脂およびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、例えば、2質量部以上、好ましくは、耐熱性を向上させる観点から、10質量部以上、また、例えば、40質量部以下、好ましくは、耐熱性およびイオン透過性を向上させる観点から、30質量部以下、より好ましくは、20質量部以下である。

[0104] また、ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールの水溶液として調製することもできる。ポリビニルアルコールの水溶液において、ポリビニルアルコールの固形分濃度は、例えば、5質量%以上、また、例えば、50質量%以下である。

[0105] <二次電池セパレータ用コート材原料の調製>

二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂（変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液）と、ポリビニルアルコールとがそれぞれ独立したパッケージとして調製される。そして、これらは、使用時に配合される。

[0106] また、二次電池セパレータ用コート材原料には、必要により、濡れ剤、分散剤、親水性樹脂、湿潤剤、消泡剤、pH調製剤などの添加剤を、適宜の割合で配合することができる。つまり、二次電池セパレータ用コート材原料は、必要により、添加剤を含む。なお、添加剤は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂および／またはポリビニルアルコールに配合することができる。

[0107] 一方、この二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含むため、濡れ性に優れる。そのため、二次電池セパレータ用コート材原料は、濡れ剤を含まなくても、濡れ性に優れる。すなわち、二次電池セパレータ用コート材原料

は、好ましくは、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含み、濡れ剤を含まない。

[0108] 二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含むため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0109] そして、このような二次電池セパレータ用コート材原料（第1発明および第2発明）は、とりわけ、二次電池セパレータ用コート材の原料として、好適に用いることができる。

[0110] 以下、この二次電池セパレータ用コート材原料を用いて得られる二次電池セパレータ用コート材について、詳述する。

[0111] 2. 二次電池セパレータ用コート材

二次電池セパレータ用コート材は、上記二次電池セパレータ用コート材原料と、無機粒子とを含む。

[0112] 無機粒子としては、例えば、酸化物、窒化物、炭化物、硫酸物、水酸化物、および、チタン酸カリウムが挙げられる。酸化物としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、および、酸化鉄が挙げられる。窒化物としては、例えば、窒化ケイ素、窒化チタン、および、窒化ホウ素が挙げられる。炭化物としては、例えば、シリコンカーバイド、および、炭酸カルシウムが挙げられる。硫酸物としては、例えば、硫酸マグネシウム、および、硫酸アルミニウムが挙げられる。水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、および、水酸化酸化アルミニウムが挙げられる。ケイ酸物としては、例えば、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂、および、ガラスが挙げられる。

[0113] 無機粒子として、好ましくは、水酸化物が挙げられる。無機粒子として、より好ましくは、水酸化酸化アルミニウムが挙げられる。

- [0114] 無機粒子の平均メジアン径 $D_{50}$ は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、また、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0115] 無機粒子は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0116] 無機粒子の配合割合については後述する。
- [0117] そして、二次電池セパレータ用コート材を製造するには、まず、水に、無機粒子、および、必要により、分散剤を配合し、無機粒子の水分散液を調製する。分散剤を配合する場合には、二次電池セパレータ用コート材は、分散剤を含む。
- [0118] 分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム、ポリカルボン酸ナトリウムが挙げられる。分散剤として、好ましくは、ポリカルボン酸アンモニウムが挙げられる。
- [0119] 分散剤（固形分）の配合割合は、無機粒子100質量部に対して、例えば、 $0.1$ 質量部以上、好ましくは、 $0.5$ 質量部以上、また、例えば、 $10$ 質量部以下、好ましくは、 $3$ 質量部以下である。
- [0120] 分散剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0121] 次に、無機粒子の水分散液に、二次電池セパレータ用コート材原料（二次電池セパレータ用コート材原料の水分散液）を配合し、攪拌する。
- [0122] 攪拌方法は、特に限定されず、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、スターラー、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、および、攪拌羽根が挙げられる。
- [0123] また、二次電池セパレータ用コート材には、必要により、上記添加剤を、適宜の割合で配合することができる。つまり、二次電池セパレータ用コート材は、必要により、上記添加剤を含む。また、二次電池セパレータ用コート材は、好ましくは、濡れ剤を含まない。
- [0124] これら添加剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0125] これにより、二次電池セパレータ用コート材が得られる。また、このよう

な二次電池セパレータ用コート材は、水に分散された水分散液として得られる。

[0126] 二次電池セパレータ用コート材の水分散液の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%以上、また、例えば、50質量%以下である。

[0127] また、二次電池セパレータ用コート材（固形分）において、二次電池セパレータ用コート材原料（固形分）の含有量は、二次電池セパレータ用コート材原料（固形分）および無機粒子の総量100質量部に対して、例えば、3.0質量部以上、好ましくは、4.2質量部以上、また、10.0質量部以下、好ましくは、7.0質量部以下、より好ましくは、6.0質量部以下である。また、無機粒子の含有量は、二次電池セパレータ用コート材原料（固形分）および無機粒子の総量100質量部に対して、90.0質量部以上、好ましくは、93.0質量部以上、より好ましくは、94.0質量部以上、また、例えば、97.0質量部以下、好ましくは、95.8質量部以下である。

[0128] また、二次電池セパレータ用コート材（固形分）において、二次電池セパレータ用コート材原料（固形分）の含有量は、無機粒子の総量100質量部に対して、例えば、3.0質量部以上、好ましくは、4.0質量部以上、より好ましくは、4.4質量部以上、また、例えば、10.0質量部以下、好ましくは、7.0質量部以下、より好ましくは、6.0質量部以下、さらに好ましくは、5.0質量部以下である。

[0129] 二次電池セパレータ用コート材は、二次電池セパレータ用コート材原料を含む。そのため、この二次電池セパレータ用コート材を用いて得られる塗布膜を備える二次電池セパレータは、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0130] 以下、この二次電池セパレータ用コート材を用いて得られる二次電池セパレータについて、詳述する。

[0131] 3. 二次電池セパレータ

二次電池セパレータは、多孔膜と、多孔膜の少なくとも片面に配置される

二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備える。

[0132] [多孔膜]

多孔膜としては、例えば、ポリオレフィン多孔膜、および、芳香族ポリアミド多孔膜が挙げられる。ポリオレフィン多孔膜としては、例えば、ポリエチレン多孔膜およびポリプロピレン多孔膜が挙げられる。多孔膜として、好ましくは、ポリオレフィン多孔膜が挙げられる。

[0133] 多孔膜の厚みは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、また、例えば、 $40\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0134] [塗布膜]

塗布膜は、多孔膜に耐熱性を付与する。塗布膜は、二次電池セパレータ用コート材からなる。

[0135] 塗布膜の厚みは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、また、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $8\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0136] [二次電池セパレータの製造方法]

二次電池セパレータの製造方法は、多孔膜を準備する第1工程、および、多孔膜の少なくとも片面に、セパレータ用コート材を塗布する第2工程を備える。

[0137] (第1工程)

第1工程では、多孔膜を準備する。

[0138] (第2工程)

第2工程では、多孔膜の少なくとも片面に、二次電池セパレータ用コート材を塗布し、その後、必要により、乾燥させる。これにより、塗布膜を得る。

[0139] 多孔膜の少なくとも片面に、二次電池セパレータ用コート材を塗布するには、まず、必要により、多孔膜の片面に、表面処理を施し、多孔膜の片面に、表面処理層を形成する。つまり、このような場合には、二次電池セパレータは、多孔膜と、表面処理層と、二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備える。

[0140] 表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ処理、および、オゾン処理が挙げられる。この製造方法では、好ましくは、イオン透過性を向上させる観点から、表面処理を実施しない。換言すれば、二次電池セパレータは、好ましくは、表面処理層を備えない。

[0141] そして、二次電池セパレータ用コート材を塗布する塗布方法としては、特に制限がなく、例えば、ワイヤーバー法、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバーロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスクコーター法、ディップコーター法、マイクログラビアコート法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、および、スプレー塗布法が挙げられる。塗布方法として、好ましくは、ワイヤーバー法が挙げられる。

[0142] 乾燥温度は、例えば、40℃以上、また、例えば、80℃以下である。

[0143] これにより、多孔膜と、多孔膜の少なくとも片面に配置される上記した二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備えた二次電池セパレータが製造される。

[0144] なお、上記した説明では、多孔膜の少なくとも片面に、二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を配置したが、多孔膜の両面に、上記の塗布膜を配置することもできる。

[0145] この二次電池セパレータは、上記した二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える。そのため、二次電池セパレータは、耐熱性およびイオン透過性に優れる。そのため、この二次電池セパレータは、二次電池の製造に好適に用いることができる。

[0146] 4. 二次電池

二次電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に配置される上記の二次電池セパレータと、正極、負極および上記の二次電池セパレータに含浸される電解質とを備える。

[0147] 正極としては、例えば、正極用集電体と、正極用集電体に積層される正極

活物質とを備える公知の電極が用いられる。

[0148] 正極用集電体としては、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスの導電材料が挙げられる。

[0149] 正極活物質としては、特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などの公知の正極活物質が挙げられる。

[0150] これら正極活物質は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0151] 負極としては、例えば、負極用集電体と、負極用集電体に積層される負極活物質とを備える公知の電極が用いられる。

[0152] 負極用集電体としては、例えば、銅やニッケルの導電材料が挙げられる。

[0153] 負極活物質としては、特に制限されないが、炭素活物質が挙げられる。炭素活物質としては、例えば、グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボンが挙げられる。

[0154] これら負極活物質は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0155] 電解質として、二次電池として、リチウムイオン電池が採用される場合には、例えば、リチウム塩が、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（EMC）などのカーボネート化合物に溶解された溶液が挙げられる。

[0156] そして、二次電池を製造するには、例えば、二次電池のセパレータを、正極と、負極との間に挟み込み、これらを電池筐体（セル）に収容して、電解質を電池筐体に注入する。これにより、二次電池を得ることができる。

[0157] 上記の二次電池は、上記の二次電池セパレータを備える。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0158] <作用効果>

第1発明では、二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含む。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

- [0159] 詳しくは、樹脂は、耐熱性に優れる酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂を用いて得られる。そのため、耐熱性に優れる。
- [0160] また、樹脂は、ポリビニルアルコールを用いて得られるため、濡れ性に優れる。そのため、塗布膜を均一に形成できる。そうすると、耐熱性およびイオン透過性を向上できる。
- [0161] また、樹脂は、濡れ性に優れるため、例えば、この樹脂を含む二次電池セパレータ用コート材原料を、多孔膜の表面に塗布する場合において、多孔膜の表面に、表面処理（例えば、コロナ放電処理）を施さなくても、塗布膜を形成できる。
- [0162] 多孔膜の表面に、表面処理を施すと、二次電池セパレータ用コート材原料と多孔膜との相互作用が強くなり、二次電池セパレータ用コート材原料の一部が、多孔膜の孔に入り込む場合がある。そうすると、イオン透過性が低下する場合がある。
- [0163] 一方、この二次電池セパレータ用コート材原料によれば、多孔膜の表面に、表面処理を施さなくても、塗布膜を形成できるため、二次電池セパレータ用コート材原料の一部が、多孔膜の孔に入り込むことを抑制できる。そのため、イオン透過性をより一層向上できる。
- [0164] また、この樹脂は、貯蔵安定性にも優れる。
- [0165] 詳しくは、濡れ性を向上させる観点から、予め、変性メチロールメラミンを縮合重合させて、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂を得、その変性メチロールメラミン縮合樹脂に対して、ポリビニルアルコールを添加することも検討される。つまり、このような場合には、ポリビニルアルコールを後で添加する。
- [0166] しかし、このような場合には、ポリビニルアルコールを添加した後に、一定期間貯蔵すると、ポリビニルアルコールの水酸基と変性メチロールメラミン樹脂のメチロール基との相互作用により、ゲル化する。
- [0167] 一方、この樹脂は、変性メチロールメラミンを脱水縮合するとともに、脱水縮合によって得られた酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と

、ポリビニルアルコールとを事前に反応させることにより得られる。つまり、このような場合には、ポリビニルアルコールを予め添加する。

[0168] 予め変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとを反応させることで、上記ゲル化が抑制できる。理由は定かではないが、予め変性メチロールメラミン樹脂とポリビニルアルコールを反応させることで、ポリビニルアルコールの水酸基が反応で消費されるため、貯蔵時にはポリビニルアルコールの水酸基が低減されており、その結果、貯蔵安定性が向上できると推察される。

[0169] 第2発明では、二次電池セパレータ用コート材原料は、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含む。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

[0170] 詳しくは、二次電池セパレータ用コート材原料は、耐熱性に優れる酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂を含む。そのため、耐熱性に優れる。

[0171] また、二次電池セパレータ用コート材原料は、ポリビニルアルコールを含むため、濡れ性に優れる。そのため、塗布膜を均一に形成できる。そうすると、耐熱性およびイオン透過性を向上できる。

[0172] また、二次電池セパレータ用コート材原料は、濡れ性に優れるため、多孔膜の表面に、表面処理（例えば、コロナ放電処理）を施さなくても、塗布膜を形成できる。

[0173] 多孔膜の表面に、表面処理を施すと、二次電池セパレータ用コート材原料と多孔膜との相互作用が強くなり、二次電池セパレータ用コート材原料の一部が、多孔膜の孔に入り込む場合がある。そうすると、イオン透過性が低下する場合がある。

[0174] 一方、この二次電池セパレータ用コート材原料によれば、多孔膜の表面に、表面処理を施さなくても、塗布膜を形成できるため、二次電池セパレータ用コート材原料の一部が、多孔膜の孔に入り込むことを抑制できる。そのため、イオン透過性をより一層向上できる。

- [0175] 二次電池セパレータ用コート材は、上記の二次電池セパレータ用コート材原料を含む。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。
- [0176] 二次電池セパレータは、上記の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。
- [0177] 二次電池は、上記の二次電池セパレータを備える。そのため、耐熱性およびイオン透過性に優れる。

## 実施例

- [0178] 以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。また、以下の記載において特に言及がない限り、「部」および「%」は質量基準である。
- [0179] <成分の詳細>

各実施例、および、各比較例で用いた成分の、商品名および略語について、詳述する。

A F 1 7 : カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ケン価度 9 6 m o l % 超過、日本酢ビ・ポバール株式会社製

ゴーセネックス C K S - 5 0 : スルホ基変性ポリビニルアルコール、ケン価度 9 9 m o l %、三菱ケミカル株式会社製

ゴーセネックス W O - 3 2 0 : 親水基変性ポリビニルアルコール、ケン価度 9 8 . 5 m o l %、三菱ケミカル株式会社製

クラレポバール 5 - 9 8 : 未変性ポリビニルアルコール、ケン価度 9 8 m o l % ~ 9 9 m o l %、株式会社クラレ製

クラレポバール 6 0 - 9 8 : 未変性ポリビニルアルコール、ケン価度 9 8 m o l % ~ 9 9 m o l %、株式会社クラレ社製

クラレポバール 4 4 - 8 8 : 未変性ポリビニルアルコール、ケン価度 8 7 m

○ 1%～89m○ 1%、株式会社クラレ社製

クラレポバール5-74：未変性ポリビニルアルコール、ケン価度72.5  
～74.5m○ 1%、株式会社クラレ社製

濡れ剤：アセチレン系界面活性剤、オルフィンE1010、日信化学工業株  
式会社製

ポリカルボン酸アンモニウム：分散剤、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液  
、商品名SN5468、サンノブコ株式会社製

[0180] <<第1発明>>

<ポリビニルアルコールの水溶液の調製>

攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、水100質量部を仕込み、攪拌し  
ながら、各ポリビニルアルコール（AF17、ゴーセネックスCKS-50  
、ゴーセネックスWO-320およびクラレポバール5-98）10質量部  
を少しずつ添加し、95℃まで昇温して、5時間保持した。ポリビニルアル  
コールが完全に溶解したことを確認後、冷却し、水を適量加え、各ポリビ  
ニルアルコールについて、10%のポリビニルアルコールの水溶液を調製した  
。

[0181] <樹脂の製造>

製造例1

水33.0質量部、および、37%ホルムアルデヒド114.8質量部を  
攪拌機、温度計、および還流管の付き4つ口フラスコに仕込み、攪拌混合し  
た。さらに、メラミン51部を攪拌下で添加した。次いで、60℃まで昇温  
し、40%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0とした後、さらに67℃  
で2時間反応させ、50℃まで冷却した。これにより、メチロールメラミン  
を得た。

[0182] 次いで、亜硫酸水素ナトリウム32質量部を添加し、40%水酸化ナトリ  
ウム水溶液でpH11.5に調整し、80℃で4時間反応させた。これによ  
り、変性メチロールメラミンを得た。次いで、AF17の水溶液（10%）  
150質量部、および、水342質量部を加えた後、40%硫酸により、p

Hを6.6に調整し、72℃で8時間反応させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH12.0に調整して反応を停止させた。その後、水を適量加えた。これにより、樹脂（樹脂の水溶液）（固形分濃度16質量%）を得た。

[0183] 製造例2～製造例4

製造例1と同様の手順に基づいて、樹脂（樹脂の水溶液）（固形分濃度16質量%）を得た。但し、各成分の処方を表1に従って変更した。なお、表1に記載の数値は、質量部（固形分）である。

[0184] 比較製造例1

攪拌機、還流冷却付きのセパラブルフラスコに、蒸留水を200.0質量部仕込み、窒素ガスで置換した後、80℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウムを0.6質量部添加してから下記モノマー組成物を3時間かけて連続的に添加し、さらに3時間保持して重合を完結させた。アンモニア水を加えてpH9.0に調整し、さらに、次いで、適量の水を加え、固形分が16.0%である水溶性ポリマーの水溶液を得た。

{モノマー組成物}

メタクリルアミド	95.0質量部
メタクリル酸	5.0質量部
25%アンモニア水	5.0質量部
蒸留水	300.0質量部

[0185] 参考製造例1

水692.0質量部、および、37%ホルムアルデヒド277.8質量部を攪拌機、温度計、および還流管の付き4つ口フラスコに仕込み、攪拌混合した。さらに、メラミン144.0部を攪拌下で添加した。60℃まで昇温し、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0とした後、さらに75℃で3時間反応させ、60℃まで冷却した。これにより、メチロールメラミンを得た。

[0186] 次いで、酸成分として、亜硫酸水素ナトリウム50.9質量部を添加し、

80℃で2時間反応させた。これにより、変性メチロールメラミンを得た。

[0187] 次いで、40℃以下に冷却後、水を加えて固形分濃度を20質量%に調整した。さらに40%硫酸でpH6.8に調整し、70℃で3時間縮合させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH12.0に調整して反応を停止させた。次いで、水を適量加え、樹脂（樹脂の水溶液）（固形分濃度18質量%）を得た。

[0188] <二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材および二次電池セパレータの製造>

#### 実施例1

（二次電池セパレータ用コート材原料の製造）

製造例1の樹脂を二次電池セパレータ用コート材原料として用いた。

[0189] （二次電池セパレータ用コート材の製造）

表2に記載の処方に従って、水123質量部に、分散剤を添加した。次いで、ディスパー（1000rpm）で攪拌しながら、無機粒子として、ベーマイト（水酸化酸化アルミニウム、ナバルテック製、商品名「アピラールA OH60」、平均メジアン径D50:0.9μm）100質量部を、徐々に添加した。添加後、さらに、ホモジナイザー（5000rpm）で攪拌した。これにより、無機粒子の水分散液（無機粒子の固形分濃度45質量%）を得た。

[0190] 次いで、無機粒子の水分散液に、二次電池セパレータ用コート材原料を配合し、水を適宜加えて、攪拌した。

[0191] その後、これを300メッシュ（濾過粒度48μm）のフィルターで濾過した。これにより、二次電池セパレータ用コート材（二次電池セパレータ用コート材の分散液）を製造した。二次電池セパレータ用コート材の分散液の固形分濃度は、40質量%であった。

[0192] （二次電池セパレータの製造）

[第1工程]

多孔膜として、ポリオレフィン多孔膜（表面処理（コロナ処理）なし）を

準備した。

[0193] [第2工程]

ワイヤーバーを用いて、ポリオレフィン多孔膜の一方面に、上記二次電池セパレータ用コート材（二次電池セパレータ用コート材の分散液）を塗布して、その後、50℃で乾燥した。これにより、ポリオレフィン多孔膜の一方面に、二次電池セパレータ用コート材の塗布膜（厚み4 μmおよび厚み2 μm）を形成した。これにより、二次電池セパレータを製造した。

[0194] 実施例2～実施例4、比較例1および参考例1

実施例1と同様の手順に基づいて、二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材および二次電池セパレータを得た。但し、各成分の処方を表2に従って変更した。なお、表2に記載の数値は、質量部（固形分）である。また、比較例1では、二次電池セパレータ用コート材原料である製造比較例1の水溶性ポリマーの水溶液と、E1010とを配合して、二次電池セパレータ用コート材を製造した。また、参考例1では、二次電池セパレータ用コート材原料である製造参考例1の樹脂と、AFの水溶液（10%）とを配合して、二次電池セパレータ用コート材を製造した。

[0195] <評価>

[耐熱性]

各実施例、各比較例および各参考例の二次電池セパレータを、5cm×5cmに切り出し、これを試験片とした。この試験片を150℃で1時間オーブン内に放置した。放置前後において、試験片の各辺の長さを測定した。収縮前の各辺の長さ、収縮後の各辺の長さより、下記式（1）に基づいて、収縮率を算出した。その結果を表2に示す。

$$\text{収縮率 (\%)} = \{ \text{収縮前の1辺の平均長さ (cm)} - \text{収縮後の1辺の平均長さ (cm)} \} / \text{収縮前の1辺の平均長さ (cm)} \times 100 \quad (1)$$

[0196] [イオン透過性]

各実施例、各比較例および各参考例の二次電池セパレータについて、旭精工社製の王研式透気度平滑度試験機により、JIS-P-8117に準じて

測定した透気抵抗度を求めた。多孔膜自身の透気度に対する透気度の低下量を $\Delta$ 透気度とした。具体的には、下記式(2)に基づいて、 $\Delta$ 透気度を算出した。 $\Delta$ 透気度が小さいほどイオン透過性に優れると評価した。その結果を表2に示す。

$$\Delta \text{透気度} = \text{測定した透気度} - 180 \text{ (多孔膜自身の透気度)} \quad (2)$$

[0197] [貯蔵安定性]

各製造例および各製造参考例の樹脂、および、比較例1の水溶性ポリマーの水溶液について、40℃で1か月保管時の粘度の変化量を測定した。粘度は、東機産業株式会社製VISCOMETERを用い、60rpm25℃にて測定した。また、粘度変化量は、下記式(3)に基づいて、算出した。その結果を表2に示す。

$$\text{粘度変化量} = (\text{40℃1か月保管後の粘度} - \text{重合直後の粘度}) / \text{重合直後の粘度} \quad (3)$$

[0198] <考察>

酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を用いる実施例1～実施例4は、アクリル系の水溶性ポリマーを用いる比較例1に比べて、耐熱性に優れるとわかる。

[0199] ポリビニルアルコールを予め添加する実施例1～実施例4は、ポリビニルアルコールを後で添加する参考例1に比べて、貯蔵安定性に優れるとわかる。

[0200] <<第2発明>>

<酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂の製造>

製造例5

水692.0質量部、および、37%ホルムアルデヒド277.8質量部(3.43モル)を攪拌機、温度計、および還流管のついた4つ口フラスコに仕込み、攪拌混合した。さらに、メラミン144.0質量部(1.14モル)を攪拌下で添加した。60℃まで昇温し、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0とした後、さらに75℃で3時間反応させ、60℃まで冷

却した。これにより、メチロールメラミンを得た。

[0201] 次いで、酸成分として、亜硫酸水素ナトリウム50.9質量部(0.489モル)を添加し、80℃で2時間反応させた。これにより、変性メチロールメラミンを得た。

[0202] 次いで、40℃以下に冷却後、水を加えて固形分濃度を20質量%に調整した。さらに、40%硫酸でpH6.8に調整し、70℃で3時間縮合させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH12.0に調整して反応を停止させた。これにより、変性メチロールメラミン縮合樹脂(変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液)を得た。次いで、適量の水を加え、変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液の固形分濃度を18質量%に調整した。

[0203] 製造例6

水692.0質量部、および、37%ホルムアルデヒド259.3質量部(3.20モル)を攪拌機、温度計、および還流管のついた4つ口フラスコに仕込み、攪拌混合した。さらに、メラミン144.0質量部(1.14モル)を攪拌下で添加した。60℃まで昇温し、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0とした後、さらに75℃で3時間反応させ、60℃まで冷却した。これにより、メチロールメラミンを得た。

[0204] 次いで、酸成分として、亜硫酸水素ナトリウム33.9質量部(0.426モル)を添加し、80℃で2時間反応させた。これにより、変性メチロールメラミンを得た。

[0205] 次いで、40℃以下に冷却後、水を加えて固形分濃度を20質量%に調整した。さらに、40%硫酸でpH6.8に調整し、70℃で3時間縮合させた後、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH12.0に調整して反応を停止させた。これにより、変性メチロールメラミン縮合樹脂(変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液)を得た。次いで、適量の水を加え、変性メチロールメラミン縮合樹脂の水分散液の固形分濃度を18質量%に調整した。

[0206] <アクリル系水溶性ポリマーの製造>

製造例7

攪拌機、還流冷却付きのセパラブルフラスコに、蒸留水を200.0質量部仕込み、窒素ガスで置換した後、80℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウムを0.6質量部添加してから下記モノマー組成物を3時間かけて連続的に添加し、さらに3時間保持して重合を完結させた。アンモニア水を加えてpH9.0に調整し、さらに、次いで、適量の水を加え、固形分が20.0%である水溶性ポリマーの水溶液を得た。

{モノマー組成物}

メタクリルアミド	95.0質量部
メタクリル酸	5.0質量部
25%アンモニア水	5.0質量部
蒸留水	300.0質量部

#### [0207] <ポリビニルアルコールの調製>

各ポリビニルアルコール（クラレポバール60-98、AF17、クラレポバール44-88、クラレポバール5-74）は、以下の通り、調製した。具体的には、攪拌機を装備したセパラブルフラスコに、水100質量部を仕込み、攪拌しながら、ポリビニルアルコール10質量部を少しずつ添加し、その後、95℃まで昇温し、3時間保持した。ポリビニルアルコールが完全に溶解したことを確認後、冷却し、適量の水を加え、ポリビニルアルコールの10%水溶液を調製した。

#### [0208] <二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材および二次電池セパレータの製造>

実施例5～実施例11、および、比較例2～比較例4

(二次電池セパレータ用コート材原料の製造)

表3に記載の処方に従って、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを別々に準備した。これにより、二次電池セパレータ用コート材原料を製造した。また、比較例4では、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂に代えて、アクリル系水溶性ポリマーを用いた。なお、表3に記載の数値は、固形分の数値である。

## [0209] (二次電池セパレータ用コート材の製造)

表3に記載の処方に従って、水123質量部に、分散剤を添加した。次いで、ディスパー(1000rpm)で攪拌しながら、無機粒子として、ベーマイト(水酸化酸化アルミニウム、ナバルテック製、商品名「アピラールA0H60」、平均メジアン径D50:0.9 $\mu$ m)100質量部を、徐々に添加した。添加後、さらに、ホモジナイザー(5000rpm)で攪拌した。これにより、無機粒子の水分散液(無機粒子の固形分濃度45質量%)を得た。

[0210] 次いで、無機粒子の水分散液に、二次電池セパレータ用コート材原料を配合し、(具体的には、別々に準備した酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂(またはアクリル系水溶性ポリマー)とポリビニルアルコールと混合して配合し、)水を適宜加えて、攪拌した。

[0211] その後、これを300メッシュ(濾過粒度48 $\mu$ m)のフィルターで濾過した。これにより、二次電池セパレータ用コート材(二次電池セパレータ用コート材の分散液)を製造した。二次電池セパレータ用コート材の分散液の固形分濃度は、40質量%であった。

## [0212] (二次電池セパレータの製造)

## [第1工程]

多孔膜として、ポリオレフィン多孔膜(表面処理(コロナ処理)なし)を準備した。

## [0213] [第2工程]

ワイヤーバーを用いて、ポリオレフィン多孔膜の一方面に、上記二次電池セパレータ用コート材(二次電池セパレータ用コート材の分散液)を塗布して、その後、50 $^{\circ}$ Cで乾燥した。これにより、ポリオレフィン多孔膜の一方面に、二次電池セパレータ用コート材の塗布膜(厚み4 $\mu$ m)を形成した。これにより、二次電池セパレータを製造した。

## [0214] &lt;評価&gt;

## [耐熱性]

第1発明と同様に、耐熱性を評価した。その結果を表3に示す。

[0215] [イオン透過性]

第1発明と同様に、イオン透過性を評価した。その結果を表3に示す。

[0216] <考察>

酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と、ポリビニルアルコールとを含む実施例5～実施例11は、ポリビニルアルコールを含まない比較例2、および、酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂を含まない比較例3および比較例4に比べて、耐熱性に優れ、かつ、優れたイオン透過性を有するとわかる。

[0217] [表1]

表1

製造例・製造参考例No.		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造参考例 1	
樹脂	ホルムアルデヒド	42.476	42.476	42.476	42.476	102.786	
	メラミン	51	51	51	51	144.0	
	酸成分	亜硫酸水素 ナトリウム	32	32	32	32	50.9
	ポリビニル アルコール	AF17	15	-	-	-	-
		ゴーセネックス CKS-50	-	15	-	-	-
		ゴーセネックス WO-320	-	-	15	-	-
		クラレポパール 5-98	-	-	-	15	-
	メラミン1モルに対する ホルムアルデヒドの配合量 (mol)		3.5	3.5	3.5	3.5	3
	メチロールメラミン1モル に対する酸成分の配合量 (mol)		0.75	0.75	0.75	0.75	0.43

[0218]

[表2]

表2

実施例・比較例・参考例No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	参考例1		
二次電池 セパレータ 用コート材	樹脂	製造例1	5	-	-	-	-		
		製造例2	-	5	-	-	-		
		製造例3	-	-	5	-	-		
		製造例4	-	-	-	5	-		
		製造例1	-	-	-	-	4		
		製造参考例1	-	-	-	-	-	4	
	無機粒子	水酸化酸化アルミニウム	100	100	100	100	100	100	
	添加剤	分散剤	ポリカルボン酸 アンモニウム	1	1	1	1	1	1
		濡れ剤	E1010	-	-	-	-	0.6	-
		ポリビニル アルコール	AF17	-	-	-	-	-	0.6
評価	耐熱性	収縮率(%)	2 μm	22	21	25	25	30	22
			4 μm	7	9	12	9	22	13
	イオン 透過性	Δ透気度 (s/100ml)	2 μm	20	20	30	30	40	20
			4 μm	25	30	40	35	80	30
	貯蔵 安定性	粘度変化量	0.2	0.2	0.1	0.2	-0.7	無限大 (3日でゲル化)	

[0219]

[表3]

実施例・比較例No.		比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
二次電池セパレータ用コート材	酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂	製造例5	-	-	4	4	-	4	4	4	4
		製造例6	-	-	-	-	4	-	-	-	-
		製造例7	-	-	4	-	-	-	-	-	-
	アクリル系水溶性ポリマー	クラレポハバル60-98	-	4.6	-	-	0.6	-	-	-	-
		未変性ポリビニルアルコール	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
		クラレポハバル44-88	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
	カルボキシ基変性ポリビニルアルコール	クラレポハバル5-74	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
		AF17	-	-	-	0.6	-	-	-	0.2	2.0
		E1010	0.6	-	0.6	-	-	-	-	-	-
	酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂 100質量部に対するポリビニルアルコールの含有割合(質量部)	無機粒子	100	100	100	100	100	100	100	100	100
分散剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
耐熱性		30	25	40	13	13	14	13	10	13	
イオン透過性	評価	75	300	75	30	35	45	75	20	75	
	Δ透気度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

表3

[0220] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれるものである。

[0221] 本発明の二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータは、二次電池の製造に好適に用いられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂とポリビニルアルコールとの反応生成物である樹脂を含むか、または、  
前記酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と前記ポリビニルアルコールとを含む、二次電池セパレータ用コート材原料。
- [請求項2] 前記樹脂を含み、  
前記酸性基が、スルホン酸基である、請求項1に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
- [請求項3] 前記酸性基を有する変性メチロールメラミン縮合樹脂と前記ポリビニルアルコールとを含み、  
前記ポリビニルアルコールの含有割合が、前記変性メチロールメラミン縮合樹脂100質量部に対して、5質量部以上50質量部未満である、請求項1に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
- [請求項4] 請求項1に記載の二次電池セパレータ用コート材原料と、無機粒子とを含む、二次電池セパレータ用コート材。
- [請求項5] 多孔膜と、  
前記多孔膜の少なくとも片面に配置される請求項4に記載の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜と  
を備える、二次電池セパレータ。
- [請求項6] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に配置される請求項5に記載される二次電池セパレータとを備える、二次電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042100

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 50/414</i> (2021.01)i; <i>C08G 12/42</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/403</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/437</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/446</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i FI: H01M50/414; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/446; H01M50/403 D; C08G12/42		
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) H01M50/414; C08G12/42; H01M50/403; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<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 03-033152 A (KURARAY CO LTD) 13 February 1991 (1991-02-13) entire text, all drawings	1-6
A	JP 54-021495 A (KURARAY CO LTD) 17 February 1979 (1979-02-17) entire text, all drawings	1-6
A	CN 106832385 A (SICHUAN ZHONGYECHANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 June 2017 (2017-06-13) entire text, all drawings	1-6
A	CN 101735555 A (SICHUAN UNIVERSITY) 16 June 2010 (2010-06-16) entire text, all drawings	1-6
A	JP 59-227754 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 December 1984 (1984-12-21) entire text, all drawings	1-6
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>29 January 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 February 2024</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

International application No.

**PCT/JP2023/042100**

<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 2014-049354 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 17 March 2014 (2014-03-17) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2014-229428 A (KYORITSU KAGAKU SANGYO) 08 December 2014 (2014-12-08) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2019-057488 A (ARAKAWA CHEM IND) 11 April 2019 (2019-04-11) entire text, all drawings	1-6

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

International application No.

**PCT/JP2023/042100**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 03-033152 A	13 February 1991	(Family: none)	
JP 54-021495 A	17 February 1979	(Family: none)	
CN 106832385 A	13 June 2017	(Family: none)	
CN 101735555 A	16 June 2010	(Family: none)	
JP 59-227754 A	21 December 1984	(Family: none)	
JP 2014-049354 A	17 March 2014	(Family: none)	
JP 2014-229428 A	08 December 2014	(Family: none)	
JP 2019-057488 A	11 April 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/414(2021.01)i; C08G 12/42(2006.01)i; H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/437(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i                  FI: H01M50/414; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/446; H01M50/403 D; C08G12/42</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））                  H01M50/414; C08G12/42; H01M50/403; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451</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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																											
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																				
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																																				
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																																				
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																																				
<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 03-033152 A (株式会社クラレ) 13.02.1991 (1991 - 02 - 13) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 54-021495 A (株式会社クラレ) 17.02.1979 (1979 - 02 - 17) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106832385 A (SICHUAN ZHONGYECHANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 13.06.2017 (2017 - 06 - 13) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101735555 A (SICHUAN UNIVERSITY) 16.06.2010 (2010 - 06 - 16) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 59-227754 A (三井化学株式会社) 21.12.1984 (1984 - 12 - 21) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-049354 A (大日本印刷株式会社) 17.03.2014 (2014 - 03 - 17) 全文全図</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </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 03-033152 A (株式会社クラレ) 13.02.1991 (1991 - 02 - 13) 全文全図	1-6	A	JP 54-021495 A (株式会社クラレ) 17.02.1979 (1979 - 02 - 17) 全文全図	1-6	A	CN 106832385 A (SICHUAN ZHONGYECHANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 13.06.2017 (2017 - 06 - 13) 全文全図	1-6	A	CN 101735555 A (SICHUAN UNIVERSITY) 16.06.2010 (2010 - 06 - 16) 全文全図	1-6	A	JP 59-227754 A (三井化学株式会社) 21.12.1984 (1984 - 12 - 21) 全文全図	1-6	A	JP 2014-049354 A (大日本印刷株式会社) 17.03.2014 (2014 - 03 - 17) 全文全図	1-6	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 03-033152 A (株式会社クラレ) 13.02.1991 (1991 - 02 - 13) 全文全図	1-6																																			
A	JP 54-021495 A (株式会社クラレ) 17.02.1979 (1979 - 02 - 17) 全文全図	1-6																																			
A	CN 106832385 A (SICHUAN ZHONGYECHANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 13.06.2017 (2017 - 06 - 13) 全文全図	1-6																																			
A	CN 101735555 A (SICHUAN UNIVERSITY) 16.06.2010 (2010 - 06 - 16) 全文全図	1-6																																			
A	JP 59-227754 A (三井化学株式会社) 21.12.1984 (1984 - 12 - 21) 全文全図	1-6																																			
A	JP 2014-049354 A (大日本印刷株式会社) 17.03.2014 (2014 - 03 - 17) 全文全図	1-6																																			
* 引用文献のカテゴリー	“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																																				
“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	“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																																				
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																																				
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																				
“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																																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.01.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.02.2024</p>																																				
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鈴木 雅雄 4X 3493</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																																				

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-229428 A (協立化学産業株式会社) 08.12.2014 (2014 - 12 - 08) 全文全図	1-6
A	JP 2019-057488 A (荒川化学工業株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 全文全図	1-6

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/042100

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 03-033152 A	13.02.1991	(ファミリーなし)	
JP 54-021495 A	17.02.1979	(ファミリーなし)	
CN 106832385 A	13.06.2017	(ファミリーなし)	
CN 101735555 A	16.06.2010	(ファミリーなし)	
JP 59-227754 A	21.12.1984	(ファミリーなし)	
JP 2014-049354 A	17.03.2014	(ファミリーなし)	
JP 2014-229428 A	08.12.2014	(ファミリーなし)	
JP 2019-057488 A	11.04.2019	(ファミリーなし)	