

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-92701

(P2018-92701A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	5 H O 2 1
	H O 1 M 2/16 M	
	H O 1 M 2/16 L	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-232380 (P2016-232380)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成28年11月30日 (2016.11.30)		旭化成株式会社
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
		(74) 代理人	110000855
			特許業務法人浅村特許事務所
		(72) 発明者	木野 智博
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
		(72) 発明者	増井 勇二
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
		(72) 発明者	池見 昌敏
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる

(57) 【要約】

【課題】塗工性に優れた蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、および当該スラリーを使用して得られる蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法を提供することを目的とする。

【解決手段】ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）を単量体単位として有する共重合体を含む蓄電デバイス用バインダー組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と共重合可能なその他の単量体（B）と、を単量体単位として有する共重合体を含む蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項 2】

前記共重合体が、その 100 質量%に対して 0.1～10 質量%の前記ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と、前記その他の単量体（B）と、を単量体単位として有する共重合体である、請求項 1 に記載のバインダー組成物。

【請求項 3】

前記共重合体が、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と、前記共重合体 100 質量%に対して 0.1～10 質量%の前記その他の単量体（B）と、を単量体単位として有する共重合体であって、前記その他の単量体（B）が、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b1）、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体（b2）、及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b3）から成る群より選択される少なくとも 1 種の単量体である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記共重合体が、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と、架橋性単量体（b4）を含む前記その他の単量体（B）と、を単量体単位として有する共重合体である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物。

【請求項 5】

水と、無機フィラーと、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物を含む、蓄電デバイス多孔層用スラリー。

【請求項 6】

無機フィラーと、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含む、蓄電デバイス多孔層。

【請求項 7】

請求項 6 記載の蓄電デバイス多孔層を含む、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 8】

請求項 7 記載のセパレータを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物を蓄電デバイス用セパレータ基材上に塗工することによって、前記セパレータの塗工性を向上させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池に代表される蓄電デバイスの開発が、活発に行われていた。通常、蓄電デバイスには、微多孔膜（セパレータ）が正負極間に設けられている。セパレータは、正負極間の直接的な接触を防ぎ、かつ微多孔中に保持した電解液を通しイオンを透過させる機能を有する。

【0003】

リチウムイオン二次電池の電気特性及び安全性を確保しながらセパレータに様々な性質を付与するために、セパレータ基材表面に無機フィラー及び樹脂バインダーを含む層（以

10

20

30

40

50

下「多孔層」又は「フィラー多孔層」ともいう)が配置されているセパレータが提案されている(特許文献1)。

【0004】

特許文献1には、酸性官能基を有する第一の単量体、アミド基を有する第二の単量体及びその他の第三の単量体から形成されたポリマー粒子と無機フィラーとを含む樹脂組成物を、セパレータ上に塗工して、セパレータ上に保護層を形成することが記述されている。

【0005】

特許文献2には、セパレータ上にポリマー粒子と無機フィラーを含む多孔膜を設けた後、さらに電極との接着層を設ける技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第5708872号公報

【特許文献2】特開2015-28842号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1および2に記載された多孔層用スラリーでは、グラビアコーターやダイコーターを使用してスラリーをセパレータ上に塗布する、いわゆるセパレータ塗工の際、塗布量の制御やブレードの削れといった課題が長時間塗工で問題となることが分かった。車載向けリチウムイオン電池市場の立ち上がりに向け、セパレータ塗工の生産性向上は急務となっている。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、塗工性(即ち、セパレータ上に塗布する際の塗布量の制御性(換言すれば、塗布量安定性)の向上とブレードの削れの低減化)に優れた蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、および当該スラリーを使用して得られる蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、所定のモノマーを共重合単位として有する共重合体を含むバインダー組成物を用いることにより、上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

(1) ヒドロキシエチルアクリルアミド(H)と、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド(H)と共重合可能なその他の単量体(B)と、を単量体単位として有する共重合体を含む蓄電デバイス用バインダー組成物。

(2) 前記共重合体が、その100質量%に対して0.1~10質量%の前記ヒドロキシエチルアクリルアミド(H)と、前記その他の単量体(B)と、を単量体単位として有する共重合体である、(1)に記載のバインダー組成物。

(3) 前記共重合体が、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド(H)と、前記共重合体100質量%に対して0.1~10質量%の前記その他の単量体(B)と、を単量体単位として有する共重合体であって、前記その他の単量体(B)が、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b1)、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体(b2)、及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b3)から成る群より選択される少なくとも1種の単量体である、(1)又は(2)に記載の組成物。

(4) 前記共重合体が、前記ヒドロキシエチルアクリルアミド(H)と、架橋性単量体(b4)を含む前記その他の単量体(B)と、を単量体単位として有する共重合体である

10

20

30

40

50

、(1)～(3)のいずれか1つに記載のバインダー組成物。

(5) 水と、無機フィラーと、(1)～(4)のいずれか1つに記載のバインダー組成物を含む、蓄電デバイス多孔層用スラリー。

(6) 無機フィラーと、(1)～(4)のいずれか1つに記載の共重合体を含む、蓄電デバイス多孔層。

(7) (6) 記載の蓄電デバイス多孔層を含む、蓄電デバイス多孔層付セパレータ。

(8) (7) 記載のセパレータを含む、リチウムイオン二次電池。

(9) (1)～(4)のいずれか1つに記載のバインダー組成物を蓄電デバイス用セパレータ基材上に塗工することによって、前記セパレータの塗工性を向上させる方法。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明によれば、塗工性（即ち、セパレータ基材上に塗布する際の塗布量の制御性（換言すれば、塗布量安定性）の向上とブレードの削れの低減化）に優れた蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、および当該スラリーを使用して得られる蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法を提供することができる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物によれば、上記単量体単位を有することにより、蓄電デバイス多孔層付セパレータの製造時に発生する、塗布量の制御やブレードの削れといった課題を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0012】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。また、本明細書における「(メタ)アクリル」とは「アクリル」及びそれに対応する「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味する。また、「エチレン性不飽和単量体」とは、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ以上有する単量体を意味する。

【0013】

30

本実施形態における「蓄電デバイス用バインダー組成物」とは、ヒドロキシエチルアクリルアミドを単量体単位として有する共重合体を含むものである。

本実施形態における「蓄電デバイス多孔層用スラリー」とは、水と無機フィラーと上記蓄電デバイス用バインダー組成物とを含むものである。当該「蓄電デバイス多孔層用スラリー」を「蓄電デバイスフィラー多孔層用スラリー」とも称する。

本実施形態における「蓄電デバイス多孔層」とは、蓄電デバイスに用いられる、無機フィラーと共重合体を含む多孔層又はフィラー多孔層のことである。例えば、蓄電デバイス用セパレータ基材表面に配置された、無機フィラー及び共重合体の樹脂バインダーを含む層が挙げられる。

本実施形態における「蓄電デバイス多孔層付セパレータ」とは、上記蓄電デバイス多孔層を含むものである。

40

本実施形態における「リチウム二次電池」とは、上記蓄電デバイス多孔層付セパレータを含むものである。

本実施形態における「セパレータ塗工性を向上させる方法」とは、上記蓄電デバイス用バインダー組成物を用いてセパレータ塗工性を向上させるものである。

【0014】

<蓄電デバイス用バインダー組成物>

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、ヒドロキシエチルアクリルアミドを単量体単位として有する共重合体を含む。

【0015】

50

〔共重合体〕

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含まれる共重合体は、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）を単量体単位として有する。ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）を使用した場合、アミド基とヒドロキシル基が同一の単量体単位に含まれる効果によって、アミド基とヒドロキシル基を有する単量体を別々に使用した場合に比べて、塗工性に優れることが分かった。加えて、N-メチロールアクリルアミドを使用した場合に比べても、塗工性に優れることが分かった。その理由について以下のように考えている。

グラビア塗工やダイコーター塗工などでは、スラリーに対して大きなせん断力がかかる。そのため、静置状態の分散安定性では見られない、動的な状態でのスラリーの分散安定性が塗工性に影響していると考えられる。他方、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）のように、アミド基とヒドロキシル基の両方が同一の単量体に含まれると、両官能基が構造的に接近するため、より効果的に分散に寄与することが可能である。そのため、アミド基とヒドロキシル基を有する単量体を別々に使用した場合に比べて、動的な状態でのスラリーの分散安定性が向上するため、塗工性に優れると考えられる。また、N-メチロールアクリルアミドと比べても、脱水架橋反応性が弱いため、共重合体調製後もヒドロキシル基のほとんどがヒドロキシル基のまま存在していると考えられるので、より効果的に分散に寄与することが可能である。そのため、N-メチロールアクリルアミドを使用した場合と比べても、動的な状態でのスラリーの分散安定性が向上するため、塗工性に優れると考えられる。

【0016】

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含まれる共重合体は、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）を、その共重合体100質量%に対して0.1～10質量%含有していることが好ましく、更に0.1～5質量%であることが好ましい。0.1質量%以上であると、塗工性が良好であり、10質量%以下であると、共重合体を含む水分散体の重合安定性が良好だからである。

【0017】

上記共重合体は、様々な品質及び物性を改良するために、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）以外の、その他の単量体（B）を単量体単位として有する。その他の単量体（B）は、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）とは異なる単量体であって、ヒドロキシエチルアクリルアミド（H）と共重合可能な単量体である。その他の単量体（B）としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b1）、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体（b2）、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b3）、架橋性単量体（b4）、ポリアルキレングリコール基を有するエチレン性不飽和単量体（b5）、（メタ）アクリル酸エステル単量体（b6）、シアノ基を有するエチレン性不飽和単量体、芳香族基を有するエチレン性不飽和単量体、その他のエチレン性不飽和単量体が挙げられる。その他の単量体（B）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。中でも、その他の単量体（B）は、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b1）、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体（b2）、及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b3）からなる群より選択される少なくとも1種の単量体を含むか、架橋性単量体（b4）を含むか、或いは、その両方を含むことが好ましい。

【0018】

また、その他の単量体（B）は、上記各単量体のうち2種以上に同時に属するものであってもよい。すなわち、その他の単量体（B）は、カルボキシル基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基及び芳香族基からなる群より選ばれる2種以上の基を有するエチレン性不飽和単量体であってもよく、カルボキシル基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基及び芳香族基からなる群より選ばれる2種以上の基をエチレン性不飽和結合と共に有する架橋性単量体であってもよい。

【0019】

中でも、フィラーとの結着性向上の観点から、その他の単量体（B）は、カルボキシル

基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 1) を含むことが好ましい。カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 1) としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸のハーフエステル、マレイン酸のハーフエステル及びフマル酸のハーフエステルなどのモノカルボン酸単量体、並びに、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸などのジカルボン酸単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、同様の観点から、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸であり、より好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸である。

【0020】

同じく、フィラーとの結着性向上の観点から、その他の単量体 (B) はアミド基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 2) を含むことが好ましい。アミド基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 2) としては、特に限定されないが、例えば、アクリルアミド、ジアルキルアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド及びマレイミドが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、好ましくはアクリルアミド及びメタクリルアミドである。アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを使用することで、共重合性の向上及び塗工スラリーの分散性が更に向上するとともに、基材と塗工層の結着性も向上する傾向がある。この点で、ジエチルアクリルアミドも好ましい。

10

【0021】

同じく、フィラーとの結着性向上の観点から、その他の単量体 (B) はヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 3) を含むことが好ましい。ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 3) としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、などのヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレートが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、好ましくは、ヒドロキシエチルアクリレート、及びヒドロキシエチルメタクリレートである。ヒドロキシエチルアクリレート、及び／又はヒドロキシエチルメタクリレートを使用することで、共重合性の向上及び塗工スラリーの分散性向上が向上する傾向にある。

20

【0022】

また、電解液に対する不溶分を適度な量にする観点から、その他の単量体 (B) は架橋性単量体 (b 4) を含むことが好ましい。架橋性単量体 (b 4) としては、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性の二重結合を2個以上有している単量体、重合中又は重合後に自己架橋構造を与える官能基を有する単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

30

【0023】

ラジカル重合性の二重結合を2個以上有している単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン及び多官能 (メタ) アクリレートが挙げられる。中でも、少量でもより良好な耐電解液性を発現できる観点から、多官能 (メタ) アクリレートが好ましい。

【0024】

多官能 (メタ) アクリレートとしては、2官能 (メタ) アクリレート、3官能 (メタ) アクリレート、4官能 (メタ) アクリレートであってもよく、例えば、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びペンタエリスリトールテトラメタクリレートが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。中でも、上記と同様の観点から、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

40

【0025】

重合中又は重合後に自己架橋構造を与える官能基を有する単量体としては、例えば、エ

50

ポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体、メチロール基を有するエチレン性単量体、アルコキシメチル基を有するエチレン性不飽和単量体、及び加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

【0026】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、及びメチルグリシジルメタクリレートが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。中でも、好ましくはグリシジルメタクリレートである。

10

【0027】

メチロール基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、及びジメチロールメタクリルアミドが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

【0028】

アルコキシメチル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、及びN-ブトキシメチルメタクリルアミドが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

20

【0029】

加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。中でも好ましくは、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

【0030】

架橋性単量体(b4)の中でも、加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和単量体が塗布量の安定性から特に好ましい。

30

【0031】

ポリオキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和単量体(b5)としては、例えば、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、又は分子中にポリアルキレングリコール基とアリル基等の反応性置換基とを有するモノマーが挙げられる。

【0032】

ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール-ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキ

40

50

レングリコール基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体が挙げられ、本発明による課題をより有効かつ確実に解決する観点から、これらが好ましい。

【0033】

単量体（b5）としては、共重合体調製時の重合安定性が良好である点で、メトキシジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0034】

ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0035】

ポリアルキレングリコール基を有するエチレン性不飽和単量体（b5）中のポリアルキレングリコール基の平均繰り返し単位数（n）は、3以上が好ましい。平均繰り返し単位数（n）が3以上であると、共重合体のイオン透過性が高くなる傾向がある。平均繰り返し単位数（n）は、30以下が好ましく、10以下がさらに好ましく、8以下が最も好ましい。平均繰り返し単位数（n）が10以下であると、ポリアルキレングリコール基を有していない単量体との乳化重合時の共重合性が向上する傾向にある。

【0036】

また、当該共重合体を含む熱可塑性ポリマーの耐酸化性を良好にする観点から、その他の単量体（B）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（b6）を含むことが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル単量体（b5）は上記単量体（b1）～（b5）とは異なる単量体である。（メタ）アクリル酸エステル単量体（b6）としては、例えば、エチレン性不飽和結合を1つ有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、より具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのアルキル基を有する（メタ）アクリレート（より好ましくはアルキル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリレート）、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどの芳香環を有する（メタ）アクリレート（より好ましくは芳香環と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリレート）が挙げられる。これらの中では、乳化重合時の共重合性向上の観点から、炭素数4以上のアルキル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリル酸エステル単量体が好ましく、炭素数6以上のアルキル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリル酸エステル単量体がより好ましい。より具体的には、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートが更に好ましい。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体（b6）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0037】

シアノ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルが挙げられる。アクリロニトリルやメタクリロニトリルを使用した場合、塗工性が悪くなることが分かった。アクリロニトリルやメタクリロニトリルはメタアクリル酸エステル構造を有する単量体との共重合性が良くないため、単量体（H）や（b

10

20

30

40

50

1) ~ (b 3) のラテックス粒子内の存在位置変化と連動して、スラリーの分散性が変化し、スラリーの塗工性が悪くなったと推定する。

また、芳香族基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン及び α -メチルスチレンが挙げられる。中でも、好ましくはスチレンである。

【0038】

その他の単量体 (B) が、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 1) もしくはアミド基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 2) もしくはヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 3) の少なくとも1種を含む場合、共重合体中における (b 1)、(b 2)、(b 3) の合計の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは0.1~10質量%であり、より好ましくは0.1~5質量%、さらにより好ましくは0.1~3質量%である。上記3種の合計の含有割合が、0.1質量%以上であると、フィラー間の結着性が向上する傾向にあり、10質量%以下であると、水分散体からの水の除去が容易になる傾向にあり、更に (b 1) が5質量%以下であると、水分散体からの水の除去がより容易になることに加えて、塗布量の安定性も向上する傾向にある。

【0039】

その他の単量体 (B) が架橋性単量体 (b 4) を含む場合、共重合体における架橋性単量体 (b 4) の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは0.01~10質量%であり、より好ましくは0.1~5質量%であり、さらに好ましくは0.1~3質量%である。架橋性単量体 (b 4) の含有割合が0.01質量%以上であると耐電解液性がさらに向上し、5質量%以下であるとフィラーとの結着性低下をより抑制することができる。

【0040】

その他の単量体 (B) がポリアルキレングリコール基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 5) を含む場合、共重合体におけるポリアルキレングリコール基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 5) の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは0.1~10質量%であり、より好ましくは0.1~5質量%である。ポリアルキレングリコール基を有するエチレン性不飽和単量体 (b 5) の含有割合が0.1質量%以上であると共重合体のイオン透過性がさらに向上し、10質量%以下であると塗布量の安定性が向上する。

【0041】

(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b 6) の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは70~99.9質量%であり、より好ましくは80~99.9質量%であり、さらに好ましくは90~99.9質量%である。

【0042】

本発明の蓄電デバイス用バインダーのガラス転移温度 (以下、「T_g」とも表記する。) は、好ましくは-50℃以上であり、より好ましくは-45~10℃である。本発明の蓄電デバイス用バインダーのガラス転移温度が上記範囲内であることにより、フィラー層を含むセパレータの耐熱性がより向上する傾向にある。

【0043】

ここで、ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) で得られるDSC曲線から決定される。具体的には、DSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の変曲点における接線との交点により決定される。

【0044】

また、「ガラス転移」とは、DSCにおいて試験片であるポリマーの状態変化に伴う熱量変化が吸熱側に生じたものを指す。このような熱量変化はDSC曲線において階段状変化の形状として観測される。「階段状変化」とは、DSC曲線において、曲線がそれまでの低温側のベースラインから離れ新たな高温側のベースラインに移行するまでの部分を示す。なお、階段状変化とピークとが組み合わされたものも階段状変化に含まれることとする。

10

20

30

40

50

【0045】

さらに、「変曲点」とは、階段状変化部分のDSC曲線のこう配が最大になるような点を示す。また、階段状変化部分において、上側を発熱側とした場合に、上に凸の曲線が下に凸の曲線に変わる点と表現することもできる。「ピーク」とは、DSC曲線において、曲線が低温側共重合体のベースラインから離れてから再度同じベースラインに戻るまでの部分を示す。「ベースライン」とは、試験片に転移及び反応を生じない温度領域のDSC曲線のことを示す。

【0046】

本実施形態共重合体のガラス転移温度(T_g)は、例えば、熱可塑性ポリマーを製造する際に用いる単量体(以後、「モノマー」とも称する。)成分及び各モノマーの投入比を変更することにより、適宜調整できる。すなわち、共重合体の製造に用いられる各モノマーについて、一般に示されているその単独重合体(以後、「ホモポリマー」とも称する。)の T_g (例えば、「ポリマーハンドブック」(A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION)に記載)と、モノマーの配合割合とから、ガラス転移温度の概略を推定することができる。例えば、約100℃の T_g のホモポリマーを与えるメチルメタクリレート、アクリルニトリル、メタクリル酸等のモノマーを高い比率で共重合した共重合体(以後、「コポリマー」とも称する。)の T_g は高くなり、例えば、約-50℃の T_g のホモポリマーを与えるn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のモノマーを高い比率で共重合したコポリマーの T_g は低くなる。

【0047】

また、コポリマーの T_g は、下記数式(1)：

$$1/T_g = \sum (W_i / T_{g_i}) \quad (1)$$

(式中、 T_g (K)はコポリマーの T_g であり、 T_{g_i} (K)はモノマーiのホモポリマーの T_g (ガラス転移温度)であり、 W_i は各モノマーの質量分率である。)で表されるFOXの式によっても、概算することができる。ただし、本実施形態における共重合体のガラス転移温度(T_g)としては、上記DSCを用いる方法により測定した値を採用する。

【0048】

<蓄電デバイス用バインダー組成物の製造方法>

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、上記で説明した共重合体を含むものである。

[共重合体の製造方法]

この共重合体は、上記で説明したモノマーを使用すること以外は、既知の重合方法によって製造することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合等の適宜の方法を採用することができる。

【0049】

粒子形状の分散体として得る目的で、乳化重合が好ましい。乳化重合の方法に関しては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、水性媒体中で上述の単量体、界面活性剤、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じて用いられる他の添加剤成分を基本組成成分とする分散系において、上記各単量体からなる単量体組成物を重合することにより共重合体を得られる。重合に際しては、供給する単量体組成物の組成を全重合過程で一定にする方法や、重合過程で逐次又は連続的に変化させることによって、生成する樹脂分散体の粒子の形態的な組成変化を与える方法等、必要に応じて様々な方法が利用できる。共重合体を乳化重合により得る場合、例えば、水と、その水中に分散した粒子状の共重合体とを含む水分散体(ラテックス)の形態であってもよい。

【0050】

界面活性剤は、一分子中に少なくとも1つ以上の親水基と1つ以上の親油基とを有する化合物である。界面活性剤としては、例えば、非反応性のアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテ

ルジスルフォン酸塩、ナフタレンスルフォン酸ホルマリソ縮合物、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、及び、非反応性のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。これらの他に、親水基と親油基とを有する界面活性剤の化学構造式の中にエチレン性二重結合を導入した、いわゆる反応性界面活性剤を用いてもよい。

10

【0051】

反応性界面活性剤の中のアニオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸基、スルホネート基又は硫酸エステル基及びこれらの塩を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられ、スルホン酸基、又はそのアンモニウム塩若しくはアルカリ金属塩である基（アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基）を有する化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（例えば、花王株式会社製ネオベレックス（商標）G15）、アルキルアリルスルホコハク酸塩（例えば、三洋化成株式会社製エレミノール（商標）JS-20、花王株式会社製ラテムル（商標。以下同様。）S-120、S-180A、S-180が挙げられる。）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル塩（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロン（商標。以下同様。）HS-10が挙げられる。）、 α -〔1-〔（アリルオキシ）メチル〕-2-（ノニルフェノキシ）エチル〕- ω -ポリオキシエチレン硫酸エステル塩（例えば、株式会社ADEKA製アデカリアソープ（商標。以下同様。）SE-10Nが挙げられる。）、アンモニウム= α -スルホナト- ω -1-（アリルオキシメチル）アルキルオキシポリオキシエチレン（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-10が挙げられる。）、スチレンスルホン酸塩（例えば、東ソー有機化学株式会社製スピノマー（商標）NaSSが挙げられる。）、 α -〔2-〔（アリルオキシ）-1-（アルキルオキシメチル）エチル〕- ω -ポリオキシエチレン硫酸エステル塩（例えば、株式会社ADEKA製アデカリアソープSR-10が挙げられる。）、ポリオキシエチレンポリオキシブチレン（3-メチル-3-ブテニル）エーテルの硫酸エステル塩（例えば、花王株式会社製ラテムルPD-104が挙げられる。）、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エステル塩（例えば、花王株式会社製エマール（商標）20C）が挙げられる。

20

30

【0052】

また、反応性界面活性剤の中のノニオン性界面活性剤としては、例えば、 α -〔1-〔（アリルオキシ）メチル〕-2-（ノニルフェノキシ）エチル〕- ω -ヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、株式会社ADEKA製アデカリアソープNE-20、NE-30、NE-40が挙げられる。）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50が挙げられる。）、 α -〔2-〔（アリルオキシ）-1-（アルキルオキシメチル）エチル〕- ω -ヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、株式会社ADEKA製アデカリアソープER-10が挙げられる。）、ポリオキシエチレンポリオキシブチレン（3-メチル-3-ブテニル）エーテル（例えば、花王株式会社製ラテムルPD-420が挙げられる。）が挙げられる。

40

【0053】

上記各種界面活性剤の中でも、非反応性界面活性剤が好ましく、より好ましくはアニオン性の非反応性界面活性剤であり、さらに好ましくはスルホン酸基を有する非反応性界面活性剤である。界面活性剤は、単量体組成物100質量部に対して0.1～5質量部用いることが好ましい。界面活性剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

50

【0054】

ラジカル重合開始剤としては、熱又は還元性物質によりラジカル分解して単量体の付加重合を開始させるものであり、無機系開始剤及び有機系開始剤のいずれも用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、水溶性又は油溶性の重合開始剤を用いることができる。水溶性の重合開始剤としては、例えば、ペルオキシ二硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物－還元剤のレドックス系が挙げられる。ペルオキシ二硫酸塩としては、例えば、ペルオキシ二硫酸カリウム（KPS）、ペルオキシ二硫酸ナトリウム（NPS）、及びペルオキシ二硫酸アンモニウム（APS）が挙げられ、過酸化物としては、例えば、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、及び過酸化ベンゾイルが挙げられ、水溶性のアゾビス化合物としては、例えば、2, 2-アゾビス（*N*-ヒドロキシエチルイソブチルアミド）、2, 2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩化水素、4, 4-アゾビス（4-シアノペンタン酸）が挙げられ、過酸化物－還元剤のレドックス系としては、例えば、上記過酸化物にナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、*L*-アスコルビン酸、及びその塩、第一銅塩、並びに第一鉄塩等の還元剤の1種又は2種以上を組み合わせたものが挙げられる。

10

【0055】

ラジカル重合開始剤は、単量体組成物100質量部に対して、好ましくは0.05～2質量部用いることができる。ラジカル重合開始剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

20

【0056】

また、分散体は、長期の分散安定性を保つため、そのpHを5～12の範囲に調整されることが好ましい。pHの調整には、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びジメチルアミノエタノール等のアミン類を用いることが好ましく、アンモニア（水）又は水酸化ナトリウムによりpHを調整することがより好ましい。

【0057】

本実施形態における水分散体は、上記の特定の単量体を含む単量体組成物を共重合して得られる共重合体を、水中に分散した粒子（共重合体粒子）として含む。水分散体には、水及び共重合体以外に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の溶媒や、分散剤、滑剤、増粘剤、殺菌剤等が含まれていてもよい。

30

【0058】

本発明におけるバインダー組成物は、本実施形態の共重合体を含む水分散体であることがより好ましい。一実施形態では、乳化重合により共重合体の水分散体を形成し、pHを調整し、その後適量の防腐剤を添加することで、蓄電デバイス耐熱層用バインダー組成物として、そのまま使用することが出来る。

【0059】

共重合体粒子の平均粒径は、好ましくは30nm以上、より好ましくは100nm以上が好ましい。また、共重合体粒子の平均粒径は、1000nm以下が好ましく、800nm以下が更に好ましく、700nm以下が更に好ましい。共重合体粒子の平均粒径を30nm以上とすることは、イオン透過性が低下し難く、高い出力特性の蓄電デバイスを与え易い。更に、異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性を有する蓄電デバイスが得られ易い。また、共重合体粒子の平均粒径を800nm以下とすることは、水分散体の分散安定性を確保する観点から好ましく、さらには良好な結着性を発現し、多孔膜と多孔層を含む多層多孔膜とした場合に熱収縮、すなわち電池の安全性が良好となる。また、塗工層の厚みを柔軟に制御できるだけでなく、電極バインダーとして用いた場合には捲回時の電極活物質の脱落を抑制することができる。共重合体粒子の平均粒径は、下記実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

40

【0060】

[蓄電デバイス多孔層用スラリー]

50

本発明における蓄電デバイス多孔層用スラリーは、水と無機フィラーと上記共重合体（ヒドロキシエチルアクリルアミドを単量体単位として有する共重合体）を含む。

このスラリーは、これを、例えば、蓄電デバイス用セパレータ基板表面に塗布した後、乾燥して、その基板上に無機フィラーと共重合体を含む多孔層を形成するために用いられる分散液である。必要に応じて、導電助剤、増粘剤、非水系溶剤等を含有してもよい。

【0061】

〔蓄電デバイス多孔層〕

本発明における蓄電デバイス多孔層は、無機フィラー及び上記共重合体（ヒドロキシエチルアクリルアミドを単量体単位として有する共重合体）を含む。

【0062】

（無機フィラー）

フィラー多孔層に使用する無機フィラーとしては、特に限定されないが、200℃以上の融点を持ち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。

【0063】

無機フィラーとしては、特に限定されないが、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、酸化鉄等の酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、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、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

【0064】

これらの中でも電気化学的安定性及びセパレータの耐熱特性を向上させる観点から、アルミナ、水酸化酸化アルミニウム等の酸化アルミニウム化合物；及びカオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト等の、イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物が好ましい。

【0065】

なお、アルミナには、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等の多くの結晶形態が存在するが、いずれも好適に使用することができる。これらの中でも、 α -アルミナが熱的・化学的にも安定なので好ましい。

【0066】

酸化アルミニウム化合物としては、水酸化酸化アルミニウム（ $AlO(OH)$ ）が特に好ましい。水酸化酸化アルミニウムとしては、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡を防止する観点から、ベーマイトがより好ましい。多孔層を構成する無機フィラーとして、ベーマイトを主成分とする粒子を採用することで、高い透過性を維持しながら、非常に軽量な多孔層を実現できる上に、より薄い多孔層においても多孔膜の高温での熱収縮が抑制され、優れた耐熱性を発現する傾向にある。電気化学デバイスの特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトがさらに好ましい。

【0067】

イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物としては、安価で入手も容易なため、主としてカオリン鉱物から構成されているカオリンがより好ましい。カオリンには、湿式カオリン及びこれを焼成処理して成る焼成カオリンが知られている。本実施形態では、焼成カオリンが特に好ましい。焼成カオリンは、焼成処理の際に、結晶水が放出されており、更に不純物も除去されていることから、電気化学的安定性の点で特に好ましい。

【0068】

無機フィラーの平均粒径は、0.01 μm を超えて4.0 μm 以下であることが好ましく、0.2 μm を超えて3.5 μm 以下であることがより好ましく、0.4 μm を超えて

10

20

30

40

50

3. $0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。無機フィラーの平均粒径を上記範囲に調整することは、フィラー多孔層の厚さが薄い場合（例えば、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下）であっても、高温における熱収縮を抑制する観点から好ましい。無機フィラーの粒径及びその分布を調整する方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等の適宜の粉碎装置を用いて無機フィラーを粉碎して粒径を小さくする方法等を挙げることができる。

【0069】

無機フィラーの形状としては、例えば、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられる。これらの形状を有する無機フィラーの複数種を組み合わせる用いてもよい。

【0070】

無機フィラーが、フィラー多孔層中に占める割合は、無機フィラーの結着性、セパレータの透過性、及び耐熱性等の観点から適宜決定されることができる。フィラー多孔層中の無機フィラーの割合は、20質量%以上100質量%未満であることが好ましく、より好ましくは50質量%以上99.99質量%以下、更に好ましくは80質量%以上99.9質量%以下、特に好ましくは90質量%以上99質量%以下である。

【0071】

フィラー多孔層の厚さは、耐熱性及び絶縁性を向上させる観点から、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、電池の高容量化と透過性を向上させる観点から $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0072】

フィラー多孔層の層密度は、 $0.5\text{ g/cm}^3 \sim 3.0\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.7\text{ g/cm}^3 \sim 2.0\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。フィラー多孔層の層密度が 0.5 g/cm^3 以上であると、高温での熱収縮率が良好となる傾向にあり、 3.0 g/cm^3 以下であると、透気度が低下する傾向にある。

【0073】

フィラー多孔層の形成方法としては、例えば、基材の少なくとも片面に、無機フィラー及び共重合体を含む塗工液を塗工する方法を挙げることができる。この場合、塗工液は、分散安定性及び塗工性及び保管性の向上のために、溶剤、分散剤、増粘剤等を含んでいてもよい。

【0074】

<蓄電デバイス多孔層付セパレータ>

本発明の蓄電デバイス多孔層は、蓄電デバイス用セパレータに使用することが出来る。蓄電デバイス用セパレータは、多孔性基材、及び当該多孔性基材の少なくとも片面の少なくとも一部に配置された多孔層を含むことができる。多孔層は、本発明における共重合体を含むことが好ましい。この蓄電デバイス用セパレータは、多孔性基材及び多孔層のみから成っていてもよいし、これら以外に電極との接着層を更に有していてもよい。

【0075】

蓄電デバイス用セパレータがフィラー多孔層を有する場合、フィラー多孔層は、当該セパレータ基材としてのポリオレフィン多孔性基材の片面又は両面に配置される。

【0076】

蓄電デバイス用セパレータを構成する各部材、及び蓄電デバイス用セパレータの製造方法の好ましい実施形態について、以下に詳細に説明する。

【0077】

[多孔性基材]

多孔性基材は、内部に空孔ないし空隙を有する基材のことであるが、当該基材には、それ自体が、従来セパレータとして用いられていたものを使用することができる。これらの中でも、塗工工程を経てポリマー層を得る場合に塗工液の塗工性に優れ、セパレータの膜厚をより薄くして、電池等の蓄電デバイス内の活物質比率を高めて体積当たりの容量を増大させる観点から、ポリオレフィン系の樹脂を主成分として含むポリオレフィン微多孔膜が好ましい。なお、ここで「主成分として含む」とは、50質量%を超えて含むことを意

10

20

30

40

50

味し、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、なおも更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上含み、100質量%であってもよい。

【0078】

ポリオレフィン多孔性基材表面に表面処理を施しておく、その後塗工液を塗工し易くなると共に、ポリオレフィン多孔性基材とフィラー多孔層又は多孔層との接着性が向上するため好ましい。表面処理の方法としては、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法等が挙げられる。

【0079】

[フィラー多孔層の配置方法]

フィラー多孔層は、例えば、無機フィラー、共重合体、及び所望により、溶剤（例えば水）、分散剤等の追加成分を含む塗工液を基材の少なくとも片面に塗工することにより、基材上に配置することができる。共重合体を乳化重合によって合成し、得られたエマルジョンをそのまま塗工液として使用してもよい。

【0080】

塗工液を基材に塗工する方法は、必要とする層厚及び塗工面積を実現できる限り特に限定されない。塗工方法としては、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、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、スプレー塗工法、インクジェット塗工法等が挙げられる。中でも、グラビアコーター法は、塗工形状の自由度が高いため好ましい。

【0081】

塗工後に塗工膜から溶剤を除去する方法は、基材及び多孔層に悪影響を及ぼさないのであれば限定されない。例えば、基材を固定しながら、基材の融点以下の温度で乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。

【0082】

[多孔層の配置方法]

共重合体は、例えば、共重合体を含む塗工液を基材に塗工することにより基材上に配置されることができる。共重合体を乳化重合によって合成し、得られたエマルジョン（水分散体）をそのまま塗工液として使用してもよい。塗工液は、水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒等の貧溶媒を含むことが好ましい。

【0083】

ポリオレフィン多孔性基材上に、共重合体を含有する塗工液を塗工する方法についてはグラビアコーター塗工法やダイコーター塗工法が好ましい。

【0084】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法については、多孔性基材及びポリマー層に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はない。例えば、ポリオレフィン多孔性基材を固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、共重合体に対する貧溶媒に浸漬して当該共重合体を粒子状に凝固させると同時に溶媒を抽出する方法等が挙げられる。

【0085】

<蓄電デバイス>

蓄電デバイスは、一般に、正極、蓄電デバイス用セパレータ、及び負極を有する。本発明の蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用バインダーを含む。本発明の蓄電デバイス用バインダーを含むこと以外の構成は、従来知られている蓄電デバイスと同様であってもよい。蓄電デバイスとしては、特に限定されないが、例えば、非水系電解液二次電池等の電池、コンデンサー及びキャパシタが挙げられる。それらの中でも、本発明による作用効果による利益がより有効に得られる観点から、蓄電デバイスは、電池であることが好ましく、非水系電解液二次電池であることがより好ましく、リチウムイオン二次電池であるこ

10

20

30

40

50

とが更に好ましい。以下、蓄電デバイスが非水系電解液二次電池である場合についての好適な態様について説明する。

【0086】

正極としては、正極集電体上に正極活物質を含む正極活物質層が形成されて成る正極を好適に用いることができる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等を；正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMnO_4 、オリビン型 LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物等を；それぞれ挙げることができる。正極活物質層には、正極活物質の他、本発明の蓄電デバイス用バインダー、導電材等を含んでいてもよい。

【0087】

負極としては、負極集電体上に負極活物質を含む負極活物質層が形成されて成る負極を好適に用いることができる。負極集電体としては、例えば銅箔等を；負極活物質としては、例えば、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体等の炭素材料；シリコン、スズ、金属リチウム、各種合金材料等を；それぞれ挙げることができる。負極活物質層には、負極活物質の他、本発明の蓄電デバイス用バインダー、導電材等を含んでいてもよい。

【0088】

蓄電デバイス用セパレータとしては、前述したように、本発明の蓄電デバイス用バインダーを含む蓄電デバイス用セパレータを使用してもよい。

【0089】

非水電解液としては、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いることができる。有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が挙げられる。

【0090】

蓄電デバイスを製造する方法は、特に限定されない。例えば以下の方法を例示することができる。

【0091】

蓄電デバイス用セパレータを、幅10～500mm（好ましくは80～500mm）、長さ200～4,000mm（好ましくは1,000～4,000mm）の縦長形状のセパレータとして製造し、当該セパレータを、正極－セパレーター－負極－セパレータ、又は負極－セパレーター－正極－セパレータの順で積層し、円又は扁平な渦巻状に巻回して巻回体を得、当該巻回体を電池缶内に収納し、更に電解液を注入することにより、製造することができる。或いは、シート状のセパレータ及び電極からなる積層体、又は電極及びセパレータを折り畳んで巻回体としたものを、電池容器（例えばアルミニウム製のフィルム）に入れて、電解液を注液する方法によって製造してもよい。

【0092】

この時、前記積層体又は巻回体に対して、プレスを行うことも好ましい。具体的には、蓄電デバイス用セパレータと、集電体及び当該集電体の少なくとも片面上に形成された活物質層を有する電極を、前者の蓄電デバイス用セパレータ上の多孔層と集電体上の活物質層とが対向するように重ね合わせてプレスを行うことができる。プレス温度は、25℃以上120℃以下、又は50℃～100℃でよい。プレスは、ロールプレスや面プレス等の公知のプレス装置を適宜用いて行うことができる。

【0093】

上記のようにして製造されたリチウムイオン二次電池は、耐熱性と強度に優れた塗工層を持ち、イオン抵抗を低減させたセパレータを具備するから、優れた安全性と電池特性（特にレート特性）を示す。また、セパレータ最表面に共重合体を備えた場合には、電極との優れた接着性を示すため、充放電に伴う電極とセパレータ間の剥れを抑制し、均一な充放電が成されるため、長期連続稼動耐性に優れる。

【実施例】

【0094】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施し得る。

【0095】

実験例及び比較例における物性評価は、以下の方法に従って行った。

【0096】

<評価方法>

(1) 固形分

得られた共重合体の水分散体をアルミ皿上に約1g精秤し、このとき量り取った水分散体の質量を(a)gとした。それを、130℃の熱風乾燥機で1時間乾燥し、乾燥後の共重合体の乾燥質量を(b)gとした。下記式により固形分を算出した。

$$\text{固形分} = (b) / (a) \times 100 \quad [\%]$$

【0097】

(2) 共重合体(ポリマー)粒子径(nm)の測定

共重合体粒子の平均粒径は、粒子径測定装置(日機装株式会社製、Microtrac UPA150)を使用して測定した。測定条件としては、ローディングインデックス=0.15~0.3、測定時間300秒とし、得られたデータにおける50%粒子径の数値を粒子径(nm)として記載した。

【0098】

(3) ガラス転移温度の測定

共重合体を含む水分散体(固形分=38~42質量%、pH=9.0)を、アルミ皿に適量取り、130℃の熱風乾燥機で30分間乾燥した。乾燥後の乾燥皮膜試料約17mgを測定用アルミ容器に詰め、DSC測定装置(島津製作所社製、DSC6220)にて窒素雰囲気下におけるDSC曲線及びDDSC曲線を得た。測定条件は下記の通りとした。

1段目昇温プログラム:70℃スタート、毎分15℃の割合で昇温。110℃に到達後5分間維持。

2段目降温プログラム:110℃から毎分40℃の割合で降温。-50℃に到達後5分間維持。

3段目昇温プログラム:-50℃から毎分15℃の割合で130℃まで昇温。この3段目の昇温時にDSC及びDDSCのデータを取得。

ベースライン(得られたDSC曲線におけるベースラインを高温側に延長した直線)と、変曲点(上に凸の曲線が下に凸の曲線に変わる点)における接線との交点をガラス転移温度(Tg)とした。

【0099】

(4) 厚さ(μm)

ポリオレフィン多孔性基材又はセパレータから10cm×10cm角の試料を切り取り、格子状に9箇所(3点×3点)を選んで、微小測厚器(株式会社東洋精機製作所 タイプKBM)を用いて室温23±2℃で膜厚を測定した。得られた9箇所の測定値の平均値を試料の膜厚として算出した。さらに、フィラー多孔層を有するセパレータの厚さからポリオレフィン多孔性基材の厚さを引くことによりフィラー多孔層の厚さを算出した。

【0100】

(5) 無機フィラー粒子径(μm)

無機フィラーを含む塗工液について、レーザー式粒度分布測定装置(日機装(株)製マイクロトラックMT3300EX)を用いて粒径分布を測定し、累積頻度が50%となる粒径を平均粒径(μm)とした。

【0101】

(6) 塗布量の安定性

グラビアコーターを用い、ブレードの当て圧力を一定にし、塗工速度 20m/分で試

10

20

30

40

50

験し、基材上にスラリーを塗工した。塗工後の乾燥は60℃で行った。基材としては、膜厚12μmの旭化成株式会社製のポリオレフィン微多孔膜を使用した。塗工開始後1分後の厚みおよび10分後の厚みを測定した。比較例1のバインダー組成物を使用した場合を100%として、以下の基準で塗布量の安定性を評価した。

- ◎（著しく良好）：厚みの減少度合い70%未満
- （良好）：厚みの減少度合い70%以上90%未満
- △（不良）：厚みの減少度合い90%以上110%未満
- ×（著しく不良）：厚みの減少度合い110%以上

【0102】

（7）ブレードの削れ

塗布量の安定性評価で使したブレードを取り出して洗浄を行った。塗工後のブレードの重量減少分を、比較例1のバインダー組成物を使用した場合を100%として以下の基準で、ブレードの削れ抑制度合いを評価した。

- ◎（著しく良好）：削れ度合い70%未満
- （良好）：削れ度合い70%以上90%未満
- △（不良）：削れ度合い90%以上110%未満
- ×（著しく不良）：削れ度合い110%以上

【0103】

＜蓄電デバイス用バインダー組成物（水分散体）の製造＞

〔比較例1（水分散体a1）〕

攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取りつけた反応容器に、イオン交換水70質量部と、乳化剤として「G15」（登録商標、花王株式会社製15%水溶液）0.5質量部を投入した。次いで、反応容器内部の温度を80℃に昇温し、80℃の温度を保ったまま、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を7.5質量部添加した。過硫酸アンモニウム水溶液を添加終了した5分後に、乳化液を滴下槽から反応容器に150分かけて滴下した。

【0104】

なお、乳化液は、カルボキシル基含有単量体単位（b1）を構成するモノマーとしてメタクリル酸2質量部、架橋性単量体単位（b4）を構成するモノマーとしてN-メチロールアクリルアミド1質量部、上記以外の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（b6）を構成するモノマーとしてブチルアクリレート97質量部、乳化剤として「G15」（登録商標、花王株式会社製15%水溶液）3質量部、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を5質量部及びイオン交換水50質量部の混合物をホモミキサーにより5分間混合させて調製した。

【0105】

乳化液の滴下終了後、反応容器内部の温度を80℃に保ったまま90分間維持し、その後室温まで冷却した。得られたエマルジョンを、水酸化アンモニウム水溶液（25%水溶液）でpH=7.5に調整し、少量の水を加えて固形分40%の水分散体を得た（水分散体a1）。得られた水分散体a1中の共重合体について、上記方法により、平均粒径、及びガラス転移温度（Tg）を測定した。得られた結果も併せて表1（表1のa1の欄）に示す。なお、表1中の原材料名の略称と化学名称若しくは商品名との関係は表4に示す。

【0106】

10

20

30

40

【表 1】

表1.

			バインダー組成物						
			a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
単量体組成	(H)	HEAA	0	0	0	0	0	0	0
	(b1)	MAA	2	2	2	2	2	6	2
	(b2)	AM				1	0.5		
		DEAA							
	(b3)	HEMA				1	0.5		
		HEA							
	(b4)	N-MAM	1	0.5				1	1
		OFS6030							
		A-TMPT			1				
	(b5)	M-40G							
		M-90G							
	(b6)	BA	97	97.5	97	96	97	93	96
		EHA							
		MMA							
		CHMA							
その他	AN							1	
合計			100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤			G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ
粒子径/nm			150	150	150	150	150	150	150
ガラス転移温度(T _g)/℃			-40	-40	-40	-40	-40	-36	-40

10

【0107】

20

[実施例 1～16（水分散体 A 1～A 16）並びに比較例 2～7（水分散体 a 2～a 7）]

原材料の種類及び配合比を表 1（a 2～a 7）～表 3 に示すように変更した以外は、比較例 1 と同様にして、水分散体 A 1～A 16、a 2～a 7 を得た。なお、表 1～3 中の原材料名の略称と化学名称若しくは商品名との関係は表 4 に示す。

【0108】

得られた上記水分散体 A 1～A 16 並びに a 2～a 7 の共重合体についても、水分散体 a 1 と同様、上記方法により、粒子径、及びガラス転移温度（T_g）を測定した。それらの結果も表 1～表 3 に併せて示す。

【0109】

30

【表 2】

表2.

表2.

			バインダー組成物								
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
単量体組成	(H)	HEAA	1	0.5	3	1	1	1	1	1	1
	(b1)	MAA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(b2)	AM					1				
		DEAA						1			
	(b3)	HEMA							1		
		HEA									1
	(b4)	N-MAM									1
		OFS6030				0.5					
		A-TMPT									
	(b5)	M-40G									
		M-90G									
	(b6)	BA	97	97.5	95	96.5	96	96	96	96	96
		EHA									
		MMA									
CHMA											
その他	AN										
合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤			G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ
粒子径/nm			150	150	150	150	150	150	150	150	150
ガラス転移温度(T _g)/°C			-40	-40	-38	-40	-40	-40	-40	-40	-40

40

【0110】

50

【表 3】

表3.

			バインダー組成物						
			A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
単量体 組成	(H)	HEAA	1	1	1	1	1	1	1
	(b1)	MAA	2	2	2	2	2	2	2
	(b2)	AM							
		DEAA							
	(b3)	HEMA							
		HEA							
	(b4)	N-MAM	0	0	0	0	0	0	0
		OFS6030							
		A-TMPT							
	(b5)	M-40G	1						
		M-90G		1					
	(b6)	BA	96	96	67	30	95	67	67
		EHA			30	67		30	30
MMA						1			
CHMA						1			
その他	AN								
合計			100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤			G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15のみ	G15と KH併用	20Cのみ
粒子径/nm			150	150	150	150	150	150	150
ガラス転移温度(T _g)/°C			-40	-40	-43	-45	-40	-40	-40

10

【0 1 1 1】

20

【表 4】

表4.

単量体	略称	化学名称
	HEAA	ヒドロキシエチルアクリルアミド
	MAA	メタクリル酸
	AM	アクリルアミド
	DEAA	ジエチルアクリルアミド
	HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート
	HEA	ヒドロキシエチルアクリレート
	N-MAM	N-メチロールアクリルアミド
	OFS6030	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
	A-TMPT	トリメチロールプロパントリアクリレート
	M-40G	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (ポリエチレングリコールの平均繰返し単位数が4)
	M-90G	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (ポリエチレングリコールの平均繰返し単位数が9)
	BA	ブチルアクリレート
	EHA	2-エチルヘキシルアクリレート
	MMA	メチルメタクリレート
	CHMA	シクロヘキシルメタクリレート
	AN	アクリロニトリル
乳化剤	略称	化学名称もしくは商品名
	G15	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王株式会社製)
	20C	ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム(花王株式会社製)
	KH	反応性界面活性剤アクアロンKH(第一工業製薬株式会社製)

30

【0 1 1 2】

40

＜蓄電デバイスフィラー多孔層用スラリーの製造および塗工性評価＞

上記水分散体 A 1 ～ A 1 6 並びに a 1 ～ a 7 の各共重合体を蓄電デバイス用バインダー組成物として 3. 0 質量部、無機フィラー 9 6. 0 質量部、そして、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SN ディスパーサント 5 4 6 8） 1. 0 質量部を 1 0 0 質量部の水に均一に分散させて計 2 3 種類の塗布液（蓄電デバイスフィラー多孔層用スラリー）を調製した。これらの塗布液に加えて、蓄電デバイス用バインダー組成物として上記水分散体 A 1 と a 1 を半分ずつ用いて 3. 0 質量部とし、後は上記 2 3 種の塗布液と同じ条件で調製した塗布液も 1 種類作製した。続いて、各塗布液を、ポリオレフィン多孔性基材 B 1 の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。その後、6 0 °C において乾燥して水を除去した。塗工開始 1 分後のフィラー多孔層のおよその厚さはいずれも 4 μm であ

50

った。各塗布液による塗工性評価を、上記方法を用いて行った。結果を表5に示す。

また、上記水分散体A1とa1を用いて、表5とは無機フィラーをアルミナと焼成カオリンに変更した点が異なるだけの条件下でも、塗工性評価を行った。各結果を表6と7に示す。

【0113】

【表5】

表5.

水酸化アルミニウム(平均粒径1 μ m)の場合

バインダー組成物	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
塗布量安定性	Δ	Δ	x	x	x	x	x
ブレード削れ	Δ	Δ	x	Δ	Δ	x	x

10

バインダー組成物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
塗布量安定性	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
ブレード削れ	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$

バインダー組成物	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A1とa1半分半分
塗布量安定性	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
ブレード削れ	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	Δ	$\odot$	$\bigcirc$

【0114】

【表6】

表6.

アルミナ(平均粒径1 μ m)の場合

バインダー組成物	a1
塗布量安定性	Δ
ブレード削れ	Δ

バインダー組成物	A1
塗布量安定性	$\bigcirc$
ブレード削れ	$\bigcirc$

20

【0115】

【表7】

表7.

焼成カオリン(平均粒径1 μ m)の場合

バインダー組成物	a1
塗布量安定性	Δ
ブレード削れ	Δ

バインダー組成物	A1
塗布量安定性	$\bigcirc$
ブレード削れ	$\bigcirc$

30

【0116】

表5の結果から、蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて蓄電デバイスフィラー多孔層用スラリーを製造し、当該スラリーをポリオレフィン多孔性基材上に塗工する場合、その蓄電デバイス用バインダー組成物として実施例に係る上記水分散体A1～A16のいずれを用いても、比較例に係る上記水分散体a1～a7を用いた場合に比べて、塗布量安定性の向上とブレードの削れの低減という優れた塗工性が得られることを確認した。この際、蓄電デバイス用バインダー組成物として実施例に係る上記水分散体A1を使用すれば、

40

50

同時に比較例に係る上記水分散体 a 1 を半々で使用する場合でも、比較例に係る上記水分散体 a 1 ～ a 7 を用いた場合に比べて、塗布量安定性の向上とブレードの削れの低減という優れた塗工性が得られることを確認した。

また、表 5 ～ 7 の結果から、蓄電デバイス用バインダー組成物と、無機フィラーとして水酸化酸化アルミニウム、アルミナ、若しくは焼成カオリンとを含有する蓄電デバイスフィラー多孔層用スラリーを製造し、当該スラリーをポリオレフィン多孔性基材上に塗工する場合、当該蓄電デバイス用バインダー組成物として実施例に係る上記水分散体 A 1 を用いると、無機フィラーが上記のいずれでも、比較例に係る上記水分散体 a 1 を用いた場合に比べて、塗布量安定性の向上とブレードの削れの低減という優れた塗工性が得られることを確認した。

10

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、および当スラリーを使用して得られる蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法は、例えば、セパレータ塗工の生産性向上が求められている車載向けリチウムイオン電池などとして、産業上の利用可能性がある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 BB12 CC04 EE06 EE15 EE17 EE21 HH01

- (54)【発明の名称】蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス多孔層用スラリー、蓄電デバイス多孔層、蓄電デバイス多孔層付セパレータ及びリチウムイオン二次電池、並びにセパレータ塗工性を向上させる方法。