(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050707 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075362

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)

(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 2012-218327 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 豊田 裕次郎 (TOYODA, Yujiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目２番５号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/050707 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POROUS MEMBRANE SEPARATOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法、及び、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法

(57) **Abstract**: A method for producing a porous membrane separator for lithium ion secondary batteries, which comprises: a step wherein a slurry composition for porous membranes, which contains non-conductive particles, a water-soluble polymer compound, water and at least one low-molecular-weight compound that is selected from the group consisting of ammonia and amine compounds, is applied onto at least one surface of a separator base and dried thereon, thereby obtaining a porous membrane; and a step wherein a slurry composition for adhesive layers, which contains a particulate polymer having a glass transition temperature of from 10°C to 110°C (inclusive) and water, is applied onto the porous membrane and dried thereon, thereby obtaining an adhesive layer.

(57) 要約: 非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、並びに、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物を含む多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る工程、及び、ガラス転移温度が１０℃以上１１０℃以下である粒子状重合体及び水を含む接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る工程を含む、リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法、及び、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法、及び、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 実用化されている電池の中でも、リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を示し、特に小型エレクトロニクス用に多く使用されている。また、小型用途に加えて自動車向けへの展開も期待されている。このようなリチウムイオン二次電池は、一般に、正極及び負極、並びに、セパレータ及び非水電解液を備える。

[0003] 電池の作動時には、一般に発熱を伴う。この結果、延伸ポリエチレン樹脂等の延伸樹脂からなるセパレータも加熱される。延伸樹脂からなるセパレータは、概して１５０℃以下の温度でも収縮しやすく、電池の短絡を生じやすい。そこで、このような課題を解決するため、無機フィラー等の非導電性粒子を含む多孔膜を備えたセパレータ（以下、適宜「多孔膜セパレータ」と呼ぶことがある。）が提案されている（特許文献１）。通常、多孔膜は熱による収縮が起こり難いので、多孔膜セパレータを用いた電池においては短絡の危険性ははるかに減少し、大幅な安全性向上が見込まれる。また、多孔膜は孔を有しているので、多孔膜中に電解液が浸透でき、多孔膜によって電池反応が阻害されることもない。

[0004] また、多孔膜上には、接着層を設けることが提案されている（特許文献２）。多孔膜上に接着層を設けると、多孔膜と電極との接着性を高めることが可能である。このため、多孔膜を電極に安定して固定できるので、例えば多孔膜の熱による収縮を更に抑制し、安全性を更に向上させることができる。

[0005] また、特許文献３，４のような技術も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２００９／０９６５２８号

特許文献2：特許第４８０６７３５号公報

特許文献3：特許第４６５７０１９号公報

特許文献4：特開２０１０－９９４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 多孔膜は、例えば、非導電性粒子及び溶媒、並びに必要に応じて任意の成分を含んだスラリー組成物をセパレータ基材上に塗布し、溶媒を乾燥させて作製しうる。

また、接着層は、例えば、重合体及び溶媒、並びに必要に応じて任意の成分を含んだスラリー組成物を多孔膜上に塗布し、溶媒を乾燥させて作製しうる。

[0008] 従来、多孔膜及び接着層を製造するためのスラリー組成物の溶媒としては、有機溶媒を用いることが一般的であった。ところが、有機溶媒を用いた製造方法においては、有機溶媒のリサイクルに費用を要したり、有機溶媒を使用することにより安全性確保を要したりするという課題がある。そこで、近年では、溶媒として水を含む水性のスラリー組成物を用いた製造方法を検討されている。

[0009] しかし、多孔膜及び接着層の両方を水性のスラリー組成物で製造した場合には、接着層用のスラリー組成物によって多孔膜が溶かされることがあった。具体的には、水性のスラリー組成物を塗布及び乾燥して形成した多孔膜は、水溶性の成分を含む。そのため、接着層を形成するために、当該多孔膜上に水性のスラリー組成物を塗布すると、塗布したスラリー組成物に含まれる溶媒に多孔膜の水溶性の成分が溶け出し、結果として多孔膜が溶かされるこ

とがあった。多孔膜が溶けると多孔膜と接着層との接着性が低下するので、多孔膜セパレータの電極に対する接着性も低下する傾向がある。そのため、多孔膜及び接着層を水性のスラリー組成物を用いて製造可能であり、且つ、多孔膜が接着層用のスラリー組成物に溶かされ難い製造方法の開発が望まれていた。

[0010] また、一般に、セパレータはシート状の形状を有する。また、これらのシート状のセパレータは、通常、ロール状に巻き取られた状態で運搬されたり保管されたりする。ところが、セパレータがブロッキングを生じると、ロール状となった場合に重なったセパレータ同士が固着し、ハンドリング性を損なうことがある。ここで、一般に、電極に対する接着性に優れる多孔膜セパレータほど、ブロッキングが生じやすい傾向ある。そのため、接着層を備える多孔膜セパレータでは、特にブロッキングを生じやすい。そこで、接着性と耐ブロッキング性の両方に優れる多孔膜セパレータの製造方法の開発も望まれていた。

[0011] 本発明は前記の課題に鑑みて創案されたもので、多孔膜及び接着層を備えたリチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法であって、水を含む水性のスラリー組成物を用いて多孔膜及び接着層を製造可能であり、多孔膜が接着層用のスラリー組成物に溶かされ難く、且つ、電極に対する接着性及び耐ブロッキング性の両方に優れる多孔膜セパレータが得られる製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の多孔膜セパレータの製造方法で製造された多孔膜セパレータを備えるリチウムイオン二次電池用積層体の製造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

[0012] 本発明者は前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、並びにアンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物を含む多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る工程と、

ガラス転移温度が所定範囲にある粒子状重合体及び水を含む接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る工程とを含む製造方法により、多孔膜が接着層用スラリー組成物で溶かされることを抑制しながら、接着性及び耐ブロッキング性の両方に優れた多孔膜セパレータを製造しうることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0013] 〔１〕 非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、並びに、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物を含む多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る工程、及び、

ガラス転移温度が１０℃以上１１０℃以下である粒子状重合体及び水を含む接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る工程を含む、リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法。

〔２〕 前記水溶性高分子化合物が、酸性基を有する、〔１〕記載の多孔膜セパレータの製造方法。

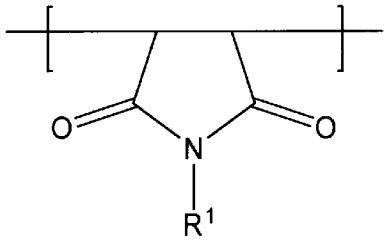
〔３〕 前記酸性基が、カルボキシル基である、〔２〕記載の多孔膜セパレータの製造方法。

〔４〕 前記多孔膜における前記低分子化合物の濃度が、多孔膜の単位重量あたり１０００ｐｐｍ以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の多孔膜セパレータの製造方法。

〔５〕 前記低分子化合物が、アンモニアである、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の多孔膜セパレータの製造方法。

〔６〕 前記水溶性高分子化合物が、カルボキシメチルセルロース、及び、下記式（Ｉ）で表される構造単位を含むマレイミドーマレイン酸共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種である、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のセパレータの製造方法。

[化1]



(I)

（式（Ｉ）において、Ｒ[1]は水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数１～６のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基で置換されたフェニル基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基及びヒドロキシフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

〔７〕　電極と、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の製造方法で製造された多孔膜セパレータとを加圧接着することを含む、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の多孔膜セパレータの製造方法によれば、多孔膜及び接着層を備えたリチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータを製造できる。また、水を含むスラリー組成物を用いて多孔膜及び接着層を製造可能であり、多孔膜が接着層用のスラリー組成物に溶かされ難い。さらに、本発明の製造方法によれば、電極に対する接着性及び耐ブロッキング性の両方に優れる多孔膜セパレータが得られる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用積層体の製造方法によれば、本発明の多孔膜セパレータの製造方法で製造された多孔膜セパレータを備えたリチウムイオン二次電池用積層体が得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について実施形態及び例示物を示して詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の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

して実施してもよい。

[0016] 以下の説明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸のことを意味する。また、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートのことを意味する。さらに、（メタ）アクリロニトリルとは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルのことを意味する。

[0017] さらに、ある物質が水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が０．５重量％未満であることをいう。一方、ある物質が非水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が９０重量％以上であることをいう。

[0018] ［１．多孔膜セパレータの製造方法］

本発明の多孔膜セパレータの製造方法は、多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る工程と、接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る工程を含む。本発明の多孔膜セパレータの製造方法では、前記の多孔膜用スラリー組成物及び接着層用スラリー組成物として、水を含むものを用いる。

[0019] ［１．１．多孔膜を得る工程］

多孔膜を得る工程では、多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る。水を溶媒として含む従来のスラリー組成物を用いて形成された多孔膜は、一般に、水に容易に溶けやすいものであった。しかし、本発明に係る多孔膜用スラリー組成物を用いて形成した多孔膜は、水に溶け難い。したがって、この多孔膜上に、水を含む接着層用スラリー組成物を塗布しても、多孔膜は溶け難くなっている。

[0020] ［１．１．１．セパレータ基材］

セパレータ基材は、リチウムイオン二次電池において電池の充放電を妨げることなく電極の短絡を防止しうる任意の部材を使用しうる。セパレータ基材としては、例えば、微細な孔を有する多孔性基材を用いうる。通常は、有機材料からなる多孔性基材（すなわち、有機セパレータ）を、セパレータ基

材として用いる。セパレータ基材の具体例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微孔膜または不織布などが挙げられる。

[0021] セパレータ基材の厚みは、通常０．５μｍ以上、好ましくは１μｍ以上であり、通常４０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下である。この範囲であると電池内でのセパレータ基材による抵抗が小さくなり、また、電池製造時の作業性に優れる。

[0022] ［１．１．２．多孔膜用スラリー組成物］

多孔膜用スラリー組成物は、非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、並びに、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物（以下、適宜「低分子化合物Ｘ」と呼ぶことがある。）を含む。また、多孔膜用スラリー組成物は、バインダーを含むことが好ましい。

[0023] ［１．１．２．１．非導電性粒子］

非導電性粒子としては、無機粒子を用いてもよく、有機粒子を用いてもよい。

[0024] 無機粒子は溶媒中での分散安定性に優れ、多孔膜用スラリー組成物において沈降し難く、通常は、均一なスラリー状態を長時間維持することができる。また、無機粒子を用いると、通常は多孔膜の耐熱性を高くできる。非導電性粒子の材料としては、電気化学的に安定な材料が好ましい。このような観点から、非導電性粒子の無機材料として好ましい例を挙げると、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化アルミニウムの水和物（ベーマイト（ＡｌＯＯＨ）、ギブサイト（Ａｌ（ＯＨ）$_3$）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、$BaTiO_3$、ＺｒＯ、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物粒子；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げ

られる。これらの中でも、電解液中での安定性と電位安定性の観点から酸化物粒子が好ましく、中でも吸水性が低く耐熱性（例えば１８０℃以上の高温に対する耐性）に優れる観点から酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムがより好ましく、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムがより好ましく、酸化アルミニウムが特に好ましい。

[0025] 有機粒子としては、通常は重合体の粒子を用いる。有機粒子は、当該有機粒子の表面の官能基の種類及び量を調整することにより、水に対する親和性を制御でき、ひいては多孔膜に含まれる水分量を制御できる。また有機粒子は、通常は金属イオンの溶出が少ない点で、優れる。非導電性粒子の有機材料として好ましい例を挙げると、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の各種重合体などが挙げられる。粒子を形成する上記重合体は、混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、架橋体等であっても使用しうる。有機粒子は、２種以上の重合体の混合物により形成されていてもよい。

[0026] 非導電性粒子として有機粒子を用いる場合、ガラス転移温度を持たなくてもよいが、当該有機粒子を形成する有機材料がガラス転移温度を有する場合、そのガラス転移温度は、通常１５０℃以上、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２５０℃以上であり、また、通常４００℃以下である。

[0027] 非導電性粒子は、必要に応じて、例えば元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。また、非導電性粒子は、１つの粒子の中に、前記の材料のうち１種類を単独で含むものであってもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて含むものであってもよい。さらに、非導電性粒子は、異なる材料で形成された２種類以上の粒子を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 非導電性粒子の形状は、例えば、球状、楕円球状、多角形状、テトラポッド（登録商標）状、板状、鱗片状などが挙げられる。中でも、多孔膜の空隙率を高くして多孔膜セパレータによるイオン伝導度の低下を抑制する観点で

は、テトラポッド（登録商標）状、板状、鱗片状が好ましい。

[0029] 非導電性粒子の体積平均粒子径Ｄ５０は、通常０．１μｍ以上、好ましくは０．２μｍ以上であり、通常５μｍ以下、好ましくは２μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下である。このような体積平均粒子径Ｄ５０の非導電性粒子を用いることにより、多孔膜の厚みが薄くても、均一な多孔膜を得ることができるので、電池の容量を高くすることができる。ここで体積平均粒子径Ｄ５０は、レーザー回折法で測定された粒子径分布において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径を表す。

[0030] 非導電性粒子のＢＥＴ比表面積は、例えば０．９ｍ^2／ｇ以上、さらには１．５ｍ^2／ｇ以上であることが好ましい。また、非導電性粒子の凝集を抑制し、多孔膜用スラリー組成物の流動性を好適化する観点から、ＢＥＴ比表面積は大き過ぎないことが好ましく、例えば１５０ｍ^2／ｇ以下であることが好ましい。

[0031] ［１．１．２．２．水溶性高分子化合物］

水溶性高分子化合物は多孔膜において非導電性粒子同士を結着させる機能を有する。したがって、水溶性高分子化合物を含むことにより、多孔膜の強度を高めることができる。また、多孔膜から非導電性粒子が脱落することを防止することもできる。

また、水溶性高分子化合物は、多孔膜セパレータにおいて非導電性粒子とセパレータ基材とを結着させる機能を有する。したがって、多孔膜が水溶性高分子化合物を含むことにより、多孔膜とセパレータ基材との結着性を高めることができる。

さらに、水溶性高分子化合物は、通常、多孔膜用スラリー組成物において粘度調整剤として機能しうる。したがって、多孔膜用スラリー組成物が水溶性高分子化合物を含むことにより、多孔膜用スラリー組成物の塗布性を改善することができる。

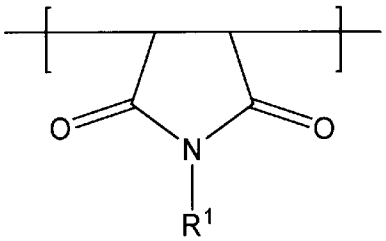
[0032] 水溶性高分子化合物は、酸性基を有することが好ましい。酸性基は水溶性高分子化合物の親水性を高める作用を有するので、酸性基を有する水溶性高

分子化合物は水溶性を高めることができる。また、酸性基は、通常、多孔膜セパレータにおいて水溶性高分子化合物の非導電性粒子に対する結着性、並びに、多孔膜のセパレータ基材に対する結着性を高める効果も奏しうる。

[0033] 水溶性高分子化合物が有する酸性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、水酸基などが挙げられ、中でもカルボキシル基が好ましい。ここで、酸性基は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0034] 水溶性高分子化合物の例を挙げると、下記式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体が挙げられる。このマレイミドーマレイン酸共重合体を用いることで、耐熱収縮性に優れる多孔膜セパレータを実現できるので、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させることができる。また、水分量の少ない多孔膜を形成することができるので、残留水分に起因する電解液の分解を抑制できる。したがって、電解液の分解によるリチウムイオン二次電池の膨張を抑制できるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することができる。

[0035] [化2]

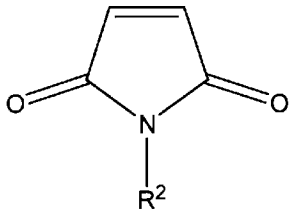


(Ｉ)

[0036] 式（Ｉ）において、R^1は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数１～６のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基で置換されたフェニル基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基及びヒドロキシフェニル基からなる群より選ばれる少なくとも一種を表す。

[0037] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）は、マレイミドーマレイン酸共重合体のマレイミド単位を表す。式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）は、例えば、下記式（Ｉ－１）で表されるマレイミド類から誘導されうる。

[0038] [化3]



(I-1)

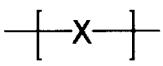
[0039] 式（Ｉ－１）において、Ｒ^{2}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数１～６のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基で置換されたフェニル基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基及びヒドロキシフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。

[0040] 式（Ｉ－１）で表されるマレイミド類の具体例としては、マレイミド；Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ペンチルマレイミド、Ｎ－ヘキシルマレイミド；Ｎ－フェニルマレイミド；Ｎ－（２－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（３－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（４－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－エチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（３－エチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－Ｎ－プロピルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－ｉ－プロピルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－Ｎ－ブチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，６－ジメチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，４，６－トリメチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，６－ジエチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，４，６－トリエチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－メトキシフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，６－ジメトキシフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－ブロモフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－クロロフェニル）マレイミド、Ｎ－（２，６－ジブロモフェニル）マレイミド；Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）マレイミドなどが挙げられる。これらの中でも、非導電性粒子への反応性の観点から、マレイミドが好ましい。また、これらは１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0041] また、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）は、例えば、後述する式（II）で表される構造単位（ｂ）をイミド化することによっても得られる。

[0042] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体は、前記のマレイミド単位に加えて、マレイン酸単位を含む。したがって、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体は、下記式（II）で表される構造単位（ｂ）を含む。

[0043] [化4]

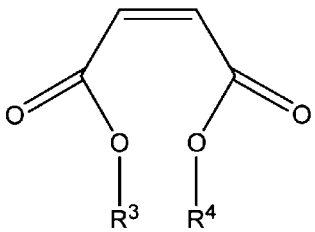


(II)

[0044] 式（II）において、Ｘは、マレイン酸単位を表す。ここでマレイン酸単位とは、マレイン酸を重合して形成される構造を有する構造単位を表す。また、Ｘで表されるマレイン酸単位は、部分的に水素イオン以外のイオンで中和されていてもよく、部分的に無水化していてもよく、部分的にエステル化されていてもよい。

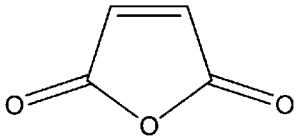
[0045] 式（II）で表される構造単位（ｂ）は、例えば、下記式（II－１）で表されるマレイン酸類又は式（II－２）で表される無水マレイン酸から誘導されうる。

[0046] [化5]



(II-1)

[0047] [化6]



(II-2)

[0048] 式（II－１）において、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、水素原子、アルキル基、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアン

モニウムイオン及びアルカノールアンモニウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも１種を表す。ここで、アルキルアンモニウムイオンとは、アルキルアミンの窒素原子に水素原子が１つ付加した陽イオンのことをいう。また、アルカノールアンモニウムイオンとは、アルカノールアミンの窒素原子に水素原子が１つ付加した陽イオンをいう。この際、R^3及びR^4は、同じであってもよく、異なっていてもよい。R^3又はR^4がアルキル基である場合、式（II－１）はマレイン酸エステルを表す。また、R^3又はR^4がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、又はアルカノールアンモニウムイオンである場合、式（II－１）はマレイン酸塩を表す。

[0049] 式（II－１）で表されるマレイン酸類の具体例としては、マレイン酸エステル及びマレイン酸塩が挙げられる。

マレイン酸エステルとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸ジプロピルなどが挙げられる。

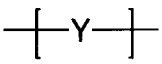
マレイン酸塩としては、例えば、マレイン酸モノリチウム、マレイン酸ジリチウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、マレイン酸モノカリウム、マレイン酸ジカリウム等のマレイン酸のアルカリ金属塩；マレイン酸カルシウム、マレイン酸マグネシウム等のマレイン酸のアルカリ土類金属塩；マレイン酸モノアンモニウム、マレイン酸ジアンモニウム等のマレイン酸のアンモニウム塩；マレイン酸モノメチルアンモニウム、マレイン酸ビスモノメチルアンモニウム、マレイン酸モノジメチルアンモニウム、マレイン酸ビスジメチルアンモニウム等のマレイン酸のアルキルアミン塩；マレイン酸－２－ヒドロキシエチルアンモニウム、マレイン酸ビス－２－ヒドロキシエチルアンモニウム、マレイン酸ジ（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、マレイン酸ビスジ（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム等のマレイン酸のアルカノールアミン塩；などが挙げられる。

また、これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率

で組み合わせて用いてもよい。

[0050] さらに、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体は、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）及び式（II）で表される構造単位（ｂ）の他に、更に式（III）で表される構造単位（ｃ）を含むことが好ましい。式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体が式（III）で表される構造単位（ｃ）を有することにより、多孔膜における水分量を低減することができるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を高めることができる。

[0051] [化7]



（III）

[0052] 式（III）において、Ｙは、炭素数２～１２の炭化水素基を表す。また、この炭化水素基の価数は、通常２価である。

[0053] 式（III）で表される構造単位（ｃ）は、例えば、エチレン、１－ブテン、イソブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、イソブチレン、ジイソブチレン、１－ノネン、１－デセン、１－ドデセン等のオレフィン系炭化水素；スチレン、α－メチルスチレン等の芳香族炭化水素；などの炭化水素化合物から誘導されうる。また、これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0054] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体において、全構造単位の量を１００モル％とした場合、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）の含有割合は、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、特に好ましくは１５モル％以上であり、好ましくは７５モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、特に好ましくは４５モル％以下である。マレイミドーマレイン酸共重合体における構造単位（ａ）の含有割合を前記範囲の下限値以上にすることにより、多孔膜の耐熱収縮性を効果的に高めることができる。また、非導電性粒子と水溶性高分子化合物との結着

性を向上させることができる。さらに、前記範囲の上限値以下にすることにより、リチウムイオン二次電池において電解液に対する水溶性高分子化合物の膨潤性を低下させることができるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にすることができる。

[0055] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体において、全構造単位の量を１００モル％とした場合、式（II）で表される構造単位（ｂ）の含有割合は、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、特に好ましくは１５モル％以上であり、好ましくは７５モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、特に好ましくは４５モル％以下である。マレイミドーマレイン酸共重合体における構造単位（ｂ）の含有割合を前記範囲の下限値以上にすることにより、多孔膜の水分量を効果的に少なくできるので、残留水分に起因する電解液の分解を抑制できる。このため、電解液の分解によるリチウムイオン二次電池の膨張を抑制でき、サイクル特性を向上させることができる。また、上限値以下にすることにより、マレイミドーマレイン酸共重合体の耐熱性を向上させて、多孔膜の耐熱収縮性を効果的に高めることができる。

[0056] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体において、全構造単位の量を１００モル％とした場合、式（III）で表される構造単位（ｃ）の含有割合は、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、特に好ましくは１５モル％以上であり、好ましくは７５モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、特に好ましくは４５モル％以下である。マレイミドーマレイン酸共重合体における構造単位（ｃ）の含有割合を前記範囲の下限値以上にすることにより、マレイミドーマレイン酸共重合体の耐熱性を効果的に高めることができる。そのため、多孔膜セパレータの耐熱収縮性を改善することが可能である。また、上限値以下とすることにより、多孔膜における水分量を更に低減して、二次電池のサイクル特性を改善することができる。

[0057] 式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合

体の製造方法としては、例えば、次の製法Ａ及び製法Ｂが挙げられる。

製法Ａ：式（Ｉ－１）で表されるマレイミド類と、式（II－１）で表されるマレイン酸類又は式（II－２）で表される無水マレイン酸とを重合する方法。

製法Ｂ：式（II－１）で表されるマレイン酸類又は（II－２）で表される無水マレイン酸を重合した後に、そのマレイン酸類又は無水マレイン酸を重合して形成される構造単位の一部を、式（Ｉ－１）における基R^2を有する化合物でマレアミック酸化し、さらにその一部を環化脱水（イミド化）する方法。

[0058] 製法Ａにおける重合方法としては、公知の重合法を採用しうる。中でも、均一系での重合が好ましいため、溶液重合法が好ましい。溶液重合法に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、アセトニトリル等が挙げられる。これらの溶媒は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、これらの溶媒は脱水して用いてもよい。

[0059] 溶媒の使用量は、製造されるマレイミドーマレイン酸共重合体１００重量部に対して、通常６００重量部以下、好ましくは４００重量部以下である。これにより、高い分子量を有するマレイミドーマレイン酸共重合体を得ることができる。また、下限は溶液を形成できれば、特に制限されない。

[0060] 製法Ａにおいては、通常、重合原料を反応容器に仕込んで重合を行う。重合に際しては、例えば真空脱気又は窒素置換により、予め反応系外に溶存酸素を除外しておくことが望ましい。また、効率的に反応を進めるという点で、重合温度は、好ましくは－５０℃以上、より好ましくは５０℃以上であり、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１５０℃以下である。重合時間

は、好ましくは１時間以上であり、好ましくは１００時間以下、より好ましくは５０時間以下の範囲である。重合温度および重合時間を前記範囲とすることで、重合制御の容易さ及び生産性を効果的に高めることができる。

[0061] 製法Ｂにおいて、式（Ｉ－１）における基R^2を有する化合物としては、例えば、アンモニア；アミノフェノール、ノルマルブチルアミン等の基R^2を有する第１級アミンが挙げられる。これらの化合物は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0062] 製法Ｂとしては、無水マレイン酸を重合して得られる単位を含む重合体を用いた製法として、例えば、炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体を用いた、次の製法Ｂ－１及び製法Ｂ－２が挙げられる。

[0063] 製法Ｂ－１：炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとを、ジメチルホルムアルデヒド等の有機溶媒中、通常４０℃以上１５０℃以下の反応温度で、通常１時間～２０時間反応させる。これにより、無水マレイン酸単位の一部をＮ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸単位に変化させる。ここで、無水マレイン酸単位とは、無水マレイン酸を重合して形成される構造を有する構造単位を表す。また、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸単位とは、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸単位を重合して形成される構造を有する構造単位を表す。その後、さらに環化脱水で生成した水を除去するために共沸溶媒を混合し、通常８０℃以上２００℃以下の反応温度で、通常１時間～２０時間環化脱水反応させて、マレイミドーマレイン酸共重合体を得る。

[0064] 製法Ｂ－２：炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとを、ジメチルホルムアルデヒド等の有機溶媒中、共沸溶媒の存在下で、通常８０℃以上２００℃以下の反応温度で、通常１時間～２０時間反応させる。これにより、無水マレイン酸単位の一部を、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸単位を経て環化脱水反応して、マレイミドーマレイン酸共重合体を得る。

[0065] 前記製法Ｂ－１及び製法Ｂ－２に記載された、炭素数２～１２の炭化水素

基と無水マレイン酸の共重合体の具体例としては、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体（以下、適宜「イソブチレン－無水マレイン酸共重合体」と呼ぶことがある。）が挙げられる。

[0066] 前記の製法Ｂ－１及び製法Ｂ－２のいずれの方法においても、環化脱水反応時に、共沸溶媒を使用せずに水を除去してもよい。例えば、１００℃以上２００℃以下の温度にして水を除去することができる。また、窒素ガスの流通により、効果的に脱水反応を行うことができる。

[0067] 上記の環化脱水反応において生成した水を除去するために使用される共沸溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

環化脱水反応では、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸単位とアミノフェノールとが反応して生成したＮ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸単位１モルから、水１モルが生成する。共沸溶媒の使用量は、前記の生成水を共沸除去するに足る量としうる。

[0068] 前記の製法Ｂ－１のように、炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとの反応を２段階で行う場合には、第１段目の反応の反応温度は、通常４０℃以上、好ましくは５０℃以上であり、通常１５０℃以下、好ましくは１００℃以下である。また、第２段目の反応の反応温度は、通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上であり、通常２００℃以下、好ましくは１５０℃以下である。ここで、第１段目の反応とは、炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとの反応によりＮ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸の共重合体を生成する反応を意味する。また、第２段目の反応とは、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）マレアミック酸の共重合体を環化脱水する反応を意味する。

[0069] さらに、前記の製法Ｂ－２のように、炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとの反応を脱水のための共沸溶媒の存在下に１段階で行う場合には、その反応温度は、通常８０℃以上、好ま

しくは１００℃以上であり、通常２００℃以下、好ましくは１５０℃以下である。

[0070] 前記の製法Ｂ－１及び製法Ｂ－２において、炭素数２～１２の炭化水素基と無水マレイン酸の共重合体とアミノフェノールとの反応時間は、反応温度、アミノフェノールの使用量、及び目的とする反応率などにより異なる。ここで、前記の反応率としては、例えば、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸単位のＮ－（ヒドロキシフェニル）マレイミド単位への変性率が挙げられる。通常、製法Ｂ－１において、第１段目及び第２段目の反応のいずれも、１時間～２０時間としうる。また、製法Ｂ－２における反応時間は、１時間～２０時間としうる。

[0071] 上述した製法では、目的とするマレイミド－マレイン酸共重合体における式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）の含有率の制御は、例えば、アミノフェノールの使用量、反応温度及び反応時間を調整することによって容易に行いうる。

[0072] 反応終了後、反応溶液からのマレイミド－マレイン酸共重合体の回収は、例えば、水及びエーテル類などの不活性溶剤を用いて、マレイミド－マレイン酸共重合体を析出させることにより、容易に行いうる。

[0073] 上述の如くして得られるマレイミド－マレイン酸共重合体は、例えば、マレイミド－マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位を、加水分解又は中和することにより、水に可溶にすることができる。具体例としては、（１）マレイミド－マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸単位を高温（８０℃以上１００℃以下）で加水分解する方法；（２）マレイミド－マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位を中和剤で中和する方法が挙げられる。なお、方法（１）においては、加水分解の際に中和剤を混合することが好ましい。また、（２）の方法において、中和剤を混合する際の温度は特に限定されず、例えば室温としうる。

[0074] 中和剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の、アルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウ

ム、水酸化バリウム等の、アルカリ土類金属水酸化物；水酸化アルミニウム等の、長周期律表でIIIＡ属に属する金属の水酸化物などの水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の、アルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩などの炭酸塩；有機アミンなどが挙げられる。有機アミンとしては、例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン等のアルキルアミン類；モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン等のアルコールアミン類；アンモニア等のアンモニア類；などが挙げられる。これらのなかでも、水への可溶化効果の高い点で、ナトリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオンを生じうるものが好ましい。また、中和剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0075] また、水溶性高分子化合物のその他の例を挙げると、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、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等のセルロース誘導体；ポリ（メタ）アクリル酸系重合体などが挙げられる。また、水溶性高分子化合物としては、例えばこれらのアンモニウム塩およびアルカリ金属塩等の塩が挙げられる。中でも、カルボキシメチルセルロースの塩が好ましく、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩が特に好ましい。

[0076] カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩は、市販のものを用いることができる。なお、市販のカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩には、中和に用いたアンモニアが残存している場合があり、その場合、残存しているアンモニアは低分子化合物Ｘとして扱う。

[0077] セルロース誘導体のエーテル化度は、好ましくは０．５以上であり、好ましくは２以下、より好ましくは１．５以下である。なお、ここでエーテル化度とは、セルロースのグルコース単位あたりに３個含まれる水酸基が、平均で何個エーテル化されているかを表す値である。エーテル化度を上記範囲とすることで、スラリー組成物の安定性が高く、固形分の沈降や凝集を生じに

くくすることができる。さらに、セルロース誘導体を用いることにより、塗料の塗工性や流動性が向上する。

上述した水溶性高分子化合物の中でも、カルボキシメチルセルロース及び式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体が好ましい。

また、水溶性高分子化合物は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0078] 水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、好ましくは１０００以上、より好ましくは１５００以上、特に好ましくは２０００以上であり、好ましくは５００００以下、より好ましくは２５００００以下、特に好ましくは１５００００以下である。また特に、式（Ｉ）で表される構造単位（ａ）を含むマレイミドーマレイン酸共重合体の重量平均分子量は、好ましくは５００００以上１０００００以下である。水溶性高分子化合物の重量平均分子量を上記範囲の下限値以上とすることにより水溶性高分子化合物の強度を高くして安定な多孔膜を形成できるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性及び高温保存特性等の耐久性を改善できる。また、上記範囲の上限値以下とすることにより水溶性高分子化合物を柔らかくできるので、例えば多孔膜のセパレータ基材への結着性の改善が可能となる。ここで、水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィ）によって、展開液をＮ，Ｎージメチルホルムアミド（ＤＭＦ）とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、ポリスチレン換算の値として測定しうる。

[0079] 水溶性高分子化合物の量は、多孔膜における量として、通常０．１重量％以上、通常３０重量％以下である。中でも、非導電性粒子として無機粒子を用いる場合、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは５重量％以下である。また、非導電性粒子として有機粒子を用いる場合、好ましくは３重量％以上であり、好ましくは１０重量％以下である。また、水溶性高分子化合物の量は、非導電性粒子１００重量部に対して、好ましくは０．０１重量部以

上、より好ましくは０．１重量部以上、特に好ましくは０．５重量部以上であり、好ましくは２０重量部以下、より好ましくは１５重量部以下、特に好ましくは１０重量部以下である。水溶性高分子化合物の量を前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜の強度及び結着性の向上、並びに、多孔膜用スラリー組成物の塗布性の向上が可能となる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜の強度と空隙率の両方を高くできるので、多孔膜セパレータによる耐短絡性とリチウムイオン二次電池の電池特性の両方を良好にできる。

[0080] ［１．１．２．３．低分子化合物］

多孔膜用スラリー組成物は、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物Ｘを有する。前記の低分子化合物Ｘは、通常、多孔膜用スラリー組成物の膜を乾燥させる時に気化するので、多孔膜にはほとんど残留しない。しかし、前記の乾燥の際に低分子化合物Ｘが除去されることで何らかの作用が働き、多孔膜の耐水性が向上して、多孔膜が水に対して溶け難くなるものと考えられる。

[0081] 前記の低分子化合物Ｘとしては、例えば、アンモニア；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の２級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、シアザビシクロノネン等の３級アミン；などが挙げられる。中でも、アンモニアが好ましい。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0082] 低分子化合物Ｘの分子量は、好ましくは１７以上であり、好ましくは１０００未満、より好ましくは２００以下、特に好ましくは１５０以下である。低分子化合物Ｘの分子量を前記範囲の上限以下にすることにより、多孔膜用スラリー組成物の膜を乾燥させる際に低分子化合物Ｘを安定して気化させて、多孔膜から除去することができる。

[0083] 低分子化合物Ｘの沸点は、通常１００℃以下、好ましくは９０℃以下、より好ましくは８０℃以下である。沸点がこのように低いことにより、多孔膜用スラリー組成物の膜を乾燥させる際に低分子化合物Ｘを安定して気化させ

て、多孔膜から除去することができる。また、下限に制限は無いが、通常－３３℃以上である。

[0084] 多孔膜用スラリー組成物において、低分子化合物Ｘの量は、水溶性高分子化合物１００重量部に対して、好ましくは０．０１重量部以上、より好ましくは０．０５重量部以上、特に好ましくは０．１重量部以上であり、好ましくは５０重量部以下、より好ましくは４０重量部以下、特に好ましくは３０重量部以下である。前記の低分子化合物Ｘの量が前記範囲の下限値以上となることによって、水溶性高分子化合物を中和し溶解させることができる。また、前記範囲の上限値以下となることによって、多孔膜用スラリー組成物の膜を乾燥させる際に低分子化合物Ｘを安定して気化させることができる。

[0085] ［１．１．２．４．水］

多孔膜用スラリー組成物における水の量は、非導電性粒子、水溶性高分子化合物及び低分子化合物Ｘの種類に応じ、多孔膜用スラリー組成物の粘度が塗布に好適な範囲になるように調整することが好ましい。具体的には、前記の非導電性粒子、水溶性高分子化合物及び低分子化合物Ｘ、並びに必要に応じて用いられるバインダー及び任意の成分を合わせた固形分の濃度が、好ましくは２０重量％以上、より好ましくは３０重量％以上、また、好ましくは６０重量％以下、より好ましくは５０重量％以下となる量の水を用いる。

[0086] ［１．１．２．５．バインダー］

多孔膜用スラリー組成物は、バインダーを含むことが好ましい。バインダーを含むことにより、多孔膜の結着性が向上し、撤回時、運搬時等の取扱い時に多孔膜セパレータにかかる機械的な力に対する強度を向上させることができる。

[0087] バインダーとしては様々な重合体成分を用いうる。例えば、スチレン・ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（ＮＢＲ）、水素化ＳＢＲ、水素化ＮＢＲ、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、アクリル重合体などが挙げられる。中でも、バインダーとしてはアクリル重合体が好ましく、（メタ）アクリル酸エステル

単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との共重合体が特に好ましい。

[0088] （メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、$CH_2=CR^5-COOR^6$で表される化合物が挙げられる。ここで、R^5は水素原子またはメチル基を表し、R^6はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。

（メタ）アクリル酸エステル単量体の例を挙げると、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸－２－メトキシエチル、アクリル酸－２－エトキシエチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、ベンジルアクリレートなどのアクリレート；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ｎ－ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、ベンジルメタクリレートなどのメタアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、アクリレートが好ましく、アクリル酸ｎ－ブチルおよびアクリル酸２－エチルヘキシルが、多孔膜の強度を向上できる点で、特に好ましい。また、これらの単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0089] （メタ）アクリロニトリル単量体及び（メタ）アクリロニトリル単量体単位は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0090] （メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との重合比（（メタ）アクリロニトリル単量体／（メタ）アクリル酸エステル単量体）は、好ましくは１／９９以上、より好ましくは５／９５以上であり

、好ましくは３０／７０以下、より好ましくは２５／７５以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との重合比を前記範囲の下限値以上にすることにより、電解液に対するバインダーの膨潤性を抑制して、イオン伝導性の低下を防止できる。また、上限値以下とすることにより、バインダーの強度を高くして、多孔膜セパレータの強度を高くできる。

[0091] また、前記の（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との共重合体は、必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステル単量体及び（メタ）アクリロニトリル単量体以外の共重合成分を更に共重合したものであってもよい。これらの共重合成分に対応する構造単位としては、例えば、酸性基を有するビニル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位、架橋性単量体単位などが挙げられる。

[0092] 酸性基を有するビニル単量体としては、例えば、－ＣＯＯＨ基（カルボキシル基。「カルボン酸基」ともいう。）を有する単量体、－ＯＨ基（水酸基）を有する単量体、－SO_3H基（スルホ基。「スルホン酸基」ともいう。）を有する単量体、－PO_3H_2基を有する単量体、－ＰＯ（ＯＨ）（ＯＲ）基（Ｒは炭化水素基を表す）を有する単量体、及び低級ポリオキシアルキレン基を有する単量体が挙げられる。また、加水分解によりカルボン酸基を生成する酸無水物も同様に使用することができる。

[0093] カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸の無水物、及びこれらの誘導体などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、２－エチルアクリル酸、イソクロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルマレイン酸などが挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

[0094] 水酸基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アリルアルコール、３

ーブテンー１ーオール、５ーヘキセンー１ーオールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸ー２ーヒドロキシエチル、アクリル酸ー２ーヒドロキシプロピル、メタクリル酸ー２ーヒドロキシエチルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式$CH_2=CR^7-COO-(C_nH_{2n}O)_m-H$（mは２ないし９の整数、ｎは２ないし４の整数、$R^7$は水素又はメチル基を表す）で表されるポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；２ーヒドロキシエチルー２’ー（メタ）アクリロイルオキシフタレート、２ーヒドロキシエチルー２’ー（メタ）アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ（メタ）アクリル酸エステル類；２ーヒドロキシエチルビニルエーテル、２ーヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；（メタ）アリルー２ーヒドロキシエチルエーテル、（メタ）アリルー２ーヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリルー３ーヒドロキシプロピルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ（メタ）アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコール（メタ）モノアリルエーテル類；グリセリンモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルー２ークロロー３ーヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリルー２ーヒドロキシー３ークロロプロピルエーテルなどの、（ポリ）アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ（メタ）アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ（メタ）アリルエーテル及びそのハロゲン置換体；（メタ）アリルー２ーヒドロキシエチルチオエーテル、（メタ）アリルー２ーヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの（メタ）アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

[0095] スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸ー２ースルホン酸エチル、２ーアクリルアミドー２ーメチルプロパンスルホン酸、３ーアリロキシー２ーヒドロキシプロパンスルホン

酸などが挙げられる。

[0096] －ＰＯ$_3$Ｈ$_2$基及び／又は－ＰＯ（ＯＨ）（ＯＲ）基（Ｒは炭化水素基を表す）を有する単量体としては、例えば、リン酸－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル－（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

[0097] 低級ポリオキシアルキレン基を有する単量体としては、例えば、ポリ（エチレンオキシド）等のポリ（アルキレンオキシド）などが挙げられる。

[0098] 酸性基を有するビニル単量体としては、これらの中でも、有機セパレーターへの密着性に優れること、及び正極活物質から溶出した遷移金属イオンを効率良く捕捉するという理由からカルボン酸基を有する単量体が好ましく、中でも、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸基を有する炭素数５以下のモノカルボン酸、並びに、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸基を２つ有する炭素数５以下のジカルボン酸が好ましい。さらには、作製したスラリー組成物の保存安定性が高いという観点から、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。

[0099] 前記の（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との共重合体における、酸性基を有するビニル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位の含有割合は、好ましくは１．０重量％以上、より好ましくは１．５重量％以上であり、好ましくは３．０重量％以下、より好ましくは２．５重量％以下である。

[0100] 架橋性単量体単位は、架橋性単量体を重合して得られる構造単位である。架橋性単量体は、加熱又はエネルギー線照射により、重合中又は重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。架橋性単量体の例としては、通常は、熱架橋性を有する単量体を挙げることができる。より具体的には、熱架橋性の架橋性基及び１分子あたり１つのオレフィン性二重結合を有する単官能の架橋性単量体；１分子あたり２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能の架橋性単量体が挙げられる。

[0101] 熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、Ｎ－メチロールアミド基

、オキセタニル基、オキサゾリン基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋及び架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0102] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、ｏ－アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、４，５－エポキシ－２－ペンテン、３，４－エポキシ－１－ビニルシクロヘキセン、１，２－エポキシ－５，９－シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；３，４－エポキシ－１－ブテン、１，２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－９－デセンなどのアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル－４－ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル－４－メチル－３－ペンテノエート、３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類が挙げられる。

[0103] 熱架橋性の架橋性基としてＮ－メチロールアミド基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0104] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－トリフロロメチルオキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－フェニルオキセタン、２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、及び２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－４－トリフロ

ロメチルオキセタンが挙げられる。

[0105] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－メチル－２－オキサゾリン、及び２－イソプロペニル－５－エチル－２－オキサゾリンが挙げられる。

[0106] １分子あたり２つ以上のオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンージアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、及びジビニルベンゼンが挙げられる。

[0107] これらの中でも、架橋性単量体としては、特に、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、及びグリシジルメタクリレートが好ましい。

また、架橋性単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0108] 前記の（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との共重合体における架橋性単量体単位の含有割合は、好ましくは０．１重量％以上であり、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは５重量％以下である。架橋性単量体単位の含有割合を前記範囲とすることにより、重合体の電解液への溶出による、耐熱層の変形を抑制し、二次電池のサイクル

特性を向上することができる。

[0109] バインダーは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0110] バインダーを形成する重合体の重量平均分子量は、好ましくは１０，０００以上、より好ましくは２０，０００以上であり、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは５００，０００以下である。バインダーを形成する重合体の重量平均分子量が上記範囲にあると、多孔膜セパレータの強度及び非導電性粒子の分散性を良好にし易い。

[0111] バインダーのガラス転移温度は、好ましくは－６０℃以上、より好ましくは－５５℃以上、特に好ましくは－５０℃以上であり、通常２０℃以下、好ましくは１５℃以下、より好ましくは５℃以下である。バインダーのガラス転移温度を上記範囲の下限値以上にすることにより、バインダーの強度を高め、多孔膜の強度を向上させることができる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜セパレータの柔軟性を高くすることができる。

[0112] また、バインダーとしては、粒子状のバインダーを用いることが好ましい。粒子状のバインダーを用いることにより、バインダーは非導電性粒子に対して面ではなく点で結着しうる。このため、非導電性粒子同士の間の空隙を大きくして、多孔膜の空隙率を高くできる。この場合、通常、バインダーは、非水溶性の重合体の粒子となる。

[0113] バインダーが粒子状である場合、その粒子状バインダーの体積平均粒径Ｄ５０は、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは７０ｎｍ以上であり、好ましくは５００ｎｍ以下、より好ましくは４００ｎｍ以下である。粒子状バインダーの体積平均粒径Ｄ５０が上記範囲にあることで、得られる多孔膜セパレータの強度および柔軟性を良好にできる。

[0114] 多孔膜用スラリー組成物におけるバインダーの量は、非導電性粒子１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上、より好ましくは０．２重量部以上、特に好ましくは０．５重量部以上であり、好ましくは２０重量部以下、より好ましくは１５重量部以下、特に好ましくは１０重量部以下である

。バインダーの量を前記範囲の下限値以上とすることにより、セパレータ基材と多孔膜との結着性を高くできる。また、上限値以下にすることにより、多孔膜セパレータによるイオン伝導性の低下を防止できる。

[0115] バインダーの製造方法は特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの、いずれの方法を用いてもよい。中でも、水中で重合をすることができ、そのまま多孔膜用スラリー組成物の材料として使用できるので、乳化重合法および懸濁重合法が好ましい。また、バインダーを製造する際、その反応系には分散剤を含ませることが好ましい。分散剤は通常の合成で使用されるものを用いうる。分散剤の量は任意に設定でき、モノマー総量１００重量部に対して、通常０．０１重量部以上１０重量部以下程度である。分散剤を用いることで、スラリー中の固形分の沈降や凝集を抑制できる。

[0116] ［１．１．２．６．その他の成分］

多孔膜用スラリー組成物は、必要に応じて、上述したもの以外の任意の成分を含んでいてもよい。このような成分としては、電池反応に影響を及ぼさないものを用いうる。これらの成分としては、例えば、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物、ピリチオン化合物、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、増粘剤、消泡剤、界面活性剤が挙げられる。また、電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤も挙げられる。また、これらの成分は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0117] ［１．１．２．７．多孔膜用スラリー組成物の状態及び製造方法］

多孔膜用スラリー組成物は、通常、流体状となっている。多孔膜用スラリー組成物において、非導電性粒子は水に分散しており、前記の水溶性高分子化合物及び低分子化合物Ｘは水に溶解している。また、多孔膜用スラリー組成物では、通常、水溶性高分子化合物の一部は水中で遊離しているが、別の一部が非導電性粒子の表面に吸着することによって、非導電性粒子が水溶性高分子化合物の安定な層で覆われて、非導電性粒子の水中での分散性が向上

している。このため、多孔膜用スラリー組成物は、セパレータ基材に塗布する際の塗工性が良好である。また、多孔膜用スラリー組成物がバインダーを含む場合、当該バインダーは水に溶解していてもよく、分散していてもよい。バインダーとして粒子状バインダーを用いる場合、通常は、バインダーは水に分散している。

[0118] 多孔膜用スラリー組成物は、非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、及び低分子化合物Ｘ、並びに、必要に応じてバインダー及び任意の成分を混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機に供給し、混合してもよい。また、任意の順番で複数工程に分けて混合してもよい。また、水溶性高分子化合物が酸性基を有する場合、水溶性高分子化合物は低分子化合物Ｘと塩を形成しうる場合がある。その場合、結果的に水溶性高分子化合物と低分子化合物Ｘとを含む多孔膜用スラリー組成物が得られるのであれば、水溶性高分子化合物と低分子化合物Ｘとを別々に混合する代わりに、水溶性高分子化合物と低分子化合物Ｘとの塩を混合してもよい。

[0119] 混合機としては、例えば、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いてもよい。

[0120] ［１．１．３．塗布］

多孔膜用スラリー組成物を用意した後で、多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材上に塗布する。これにより、多孔膜用スラリー組成物の膜がセパレータ基材上に形成される。

多孔膜用スラリー組成物の塗布方法に制限は無い。塗布方法の例を挙げると、ドクターブレード法、ディップ法、ダイコート法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などが挙げられる。

多孔膜用スラリー組成物の塗布量は、通常、所望の厚みの多孔膜が得られる範囲にする。

[0121] ［１．１．４．乾燥］

セパレータ基材上に多孔膜用スラリー組成物の膜を形成した後で、その膜を乾燥させる。乾燥により、多孔膜用スラリー組成物の膜から水が除去されて、多孔膜が得られる。また、乾燥の際には、低分子化合物Ｘの大部分は気化して多孔膜用スラリー組成物の膜から除去される。これにより、多孔膜の耐水性が顕著に向上し、当該多孔膜は水に溶け難くなる。

[0122] 乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風等の風による乾燥、真空乾燥、赤外線、遠赤外線、電子線などのエネルギー線の照射による乾燥法などが挙げられる。

[0123] 乾燥の際の温度は、好ましくは４０℃以上、より好ましくは４５℃以上、特に好ましくは５０℃以上であり、好ましくは９０℃以下、より好ましくは８０℃以下、特に好ましくは７０℃以下である。乾燥温度を前記範囲の下限以上にすることにより多孔膜用スラリー組成物からの水分と低分子化合物Ｘを効率よく除去できる。また、上限以下とすることによりセパレータ基材の熱による収縮を抑え塗工できる。

[0124] 乾燥時間は、好ましくは５秒以上、より好ましくは１０秒以上、特に好ましくは１５秒以上であり、好ましくは３分以下、より好ましくは２分以下、特に好ましくは１分以下である。乾燥時間を前記範囲の下限以上にすることにより、多孔膜から水を十分に除去できるので、電池の出力特性を向上させることができる。また、上限値以下とすることにより、製造効率を高めることができる。

[0125] ［１．１．５．その他の操作］

多孔膜を得る工程においては、上述した以外の任意の操作を行ってもよい。例えば、金型プレス及びロールプレス等のプレス方法によって、多孔膜に加圧処理を施してもよい。加圧処理を施すことにより、セパレータ基材と多孔膜との結着性を向上させることができる。ただし、過度に加圧処理を行うと、多孔膜の空隙率が損なわれる可能性があるため、圧力および加圧時間を適切に制御することが好ましい。また、残留水分除去のため真空乾燥やドライルーム内で乾燥することが好ましい。加熱処理することも好ましく、これ

によりバインダー内の熱架橋性基が架橋し、より結着力が向上する。

[0126] ［１．１．６．多孔膜］

上述した工程を経ることにより、セパレータ基材上に多孔膜が形成される。この多孔膜は、非導電性粒子及び水溶性高分子化合物、並びに、必要に応じてバインダー及び任意の成分を含む。非導電性粒子、水溶性高分子化合物及びバインダーの量は、通常は、多孔膜用スラリー組成物に含まれていた量と同様になる。

[0127] 多孔膜において非導電性粒子間の空隙は孔を形成しているので、多孔膜は多孔質構造を有する。このため、多孔膜は透液性を有するので、多孔膜によりイオンの移動が妨げられることは無い。したがって、リチウムイオン二次電池において、多孔膜は電池反応を阻害しない。また、非導電性粒子は導電性を有さないので、多孔膜に絶縁性を発現させることができる。さらに、非導電性粒子を含むことにより多孔膜の剛性を高めることができるので、多孔膜セパレータの剛性も高めることが可能となり、短絡を安定して防止することが可能となる。

[0128] この多孔膜は、耐水性に優れ、水に対して溶け難くなっている。すなわち、多孔膜に含まれる水溶性高分子化合物が水に溶出し難くなっている。そのため、多孔膜は、セパレータ基材に対して高い結着性を有する。

また、多孔膜は、乾燥によって水が除去されているので、水分の含有量が少ない。したがって、水によるガス発生を抑制できるので、充放電による放電容量の低下を抑制できる。このため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することが可能である。

[0129] さらに乾燥の際に低分子化合物Ｘが多孔膜用スラリー組成物から除かれるので、多孔膜に残留する低分子化合物Ｘの濃度は、小さくなっている。具体的には、多孔膜における低分子化合物Ｘの濃度は、多孔膜の重量あたり、通常１０００ｐｐｍ以下、好ましくは５００ｐｐｍ以下、より好ましくは２００ｐｐｍ以下である。下限は、理想的には０ｐｐｍであるが、通常は１ｐｐｍ以上である。

[0130] 多孔膜の厚みは、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．２μｍ以上、特に好ましくは０．３μｍ以上であり、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１５μｍ以下、特に好ましくは１０μｍ以下である。多孔膜の厚みを前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜の耐熱性を高くすることができる。また上限値以下とすることにより、多孔膜によるイオン伝導性の低下を抑制することができる。

[0131] ［１．２．接着層を得る工程］

接着層を得る工程では、接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る。この際、多孔膜は高い耐水性を有するので、水を含む接着層用スラリー組成物を塗布しても、多孔膜は溶け難くなっている。

[0132] ［１．２．１．接着層用スラリー組成物］

接着層用スラリー組成物は、粒子状重合体及び水を含む。また、接着層用スラリー組成物は、バインダーを含んでいてもよい。

[0133] ［１．２．１．１．粒子状重合体］

粒子状重合体としては、通常１０℃以上、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上、また、通常１１０℃以下、好ましくは１００℃以下、より好ましくは９０℃以下のガラス転移温度を有する粒子状の重合体を用いる。粒子状重合体のガラス転移温度が前記範囲の下限値以上であることにより、多孔膜セパレータの保存時、運搬時及び取り扱い時において粒子状重合体の軟化を抑制して、ブロッキングを防止できる。また、ガラス転移温度が高い粒子状重合体を用いることにより、接着層の耐熱性が向上する。そのため、リチウムイオン二次電池の使用時に当該電池が高温となっても多孔膜セパレータの剥離を防止でき、電池の安全性を高めることができる。また、上限値以下であることにより、多孔膜セパレータを電極に貼り合せる際に、熱により粒子状重合体を容易に軟化させることができる。また、セパレータ基材等の電池を構成する要素を損なわない低温において接着層の熱融着が可能となる。したがって、熱プレスによる多孔膜セパレータと電極との接着を容易に行うことが可能となる。

[0134] 粒子状重合体は、前記の範囲にガラス転移温度を有する様々な重合体を用いうる。

中でも、粒子状重合体としては、アクリル酸エステル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位（以下、適宜「アクリル酸エステル単量体単位」ということがある。）を含む重合体が好ましい。

アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらは１種類だけを用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0135] 粒子状重合体の単量体の総量におけるアクリル酸エステル単量体の比率は、通常１重量％以上、好ましくは５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上であり、通常９５重量％以下、好ましくは９０重量％以下、より好ましくは８５重量％以下である。アクリル酸エステル単量体の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、接着層と多孔膜との結着性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、接着層の電解液に対する膨潤性を抑制して、多孔膜セパレータのイオン伝導度を高くできる。ここで、粒子状重合体の単量体の総量におけるアクリル酸エステル単量体の比率は、通常、粒子状重合体におけるアクリル酸エステル単量体単位の割合と一致する。

[0136] また、粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を重合して形成される構造を有する構造単位（以下、適宜「エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位」ということがある。）を含む重合体が好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸、エチレン性不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物などが挙

げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。粒子状重合体の水に対する分散性がより高めることができるからである。これらは１種類だけを用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0137] 粒子状重合体の単量体の総量におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体の比率は、通常０．１重量％以上、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは１重量％以上であり、通常９５重量％以下、好ましくは９０重量％以下、より好ましくは８５重量％以下である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜セパレータの耐ブロッキング性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜セパレータと電極との接着強度を高めることができる。ここで、粒子状重合体の単量体の総量におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体の比率は、通常、粒子状重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合と一致する。

[0138] さらに、粒子状重合体としては、芳香族ビニル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位（以下、適宜「芳香族ビニル単量体単位」ということがある。）を含む重合体が好ましい。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0139] 粒子状重合体の単量体の総量における芳香族ビニル単量体の比率は、通常０．１重量％以上、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは１重量％

以上であり、通常９５重量％以下、好ましくは９０重量％以下、より好ましくは８５重量％以下である。芳香族ビニル単量体の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜セパレータの耐ブロッキング性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜セパレータと電極との接着強度を高めることができる。ここで、粒子状重合体の単量体の総量における芳香族ビニル単量体の比率は、通常、粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合と一致する。

[0140] また、粒子状重合体としては、（メタ）アクリロニトリル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位（以下、適宜「（メタ）アクリロニトリル単量体単位」ということがある。）を含む重合体が好ましい。

（メタ）アクリロニトリル単量体としては、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。（メタ）アクリロニトリル単量体は、アクリロニトリルだけを用いてもよく、メタクリロニトリルだけを用いてもよく、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの両方を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0141] 粒子状重合体の単量体の総量における（メタ）アクリロニトリル単量体の比率は、通常０．１重量％以上、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは１重量％以上であり、通常９５重量％以下、好ましくは９０重量％以下、より好ましくは８５重量％以下である。（メタ）アクリロニトリル単量体の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜セパレータと電極との接着強度を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、接着層と多孔膜との結着性を高めることができる。ここで、粒子状重合体の単量体の総量における（メタ）アクリロニトリル単量体の比率は、通常、粒子状重合体における（メタ）アクリロニトリル単量体単位の割合と一致する。

[0142] また、粒子状重合体としては、架橋性基を有するものを用いることが好ましい。そこで、粒子状重合体の単量体としては、架橋性単量体を用いることが好ましい。ここで架橋性単量体とは、加熱により、重合中又は重合後に架

橋構造を形成しうる単量体を表す。

架橋性単量体としては、例えば、熱架橋性を有する単量体が挙げられる。より具体的には、例えば、熱架橋性の架橋性基及び１分子あたり１つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体；１分子あたり２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。

[0143] 熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、Ｎ－メチロールアミド基、オキセタニル基、オキサゾリン基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋及び架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0144] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、ｏ－アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、４，５－エポキシ－２－ペンテン、３，４－エポキシ－１－ビニルシクロヘキセン、１，２－エポキシ－５，９－シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；３，４－エポキシ－１－ブテン、１，２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－９－デセンなどのアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル－４－ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル－４－メチル－３－ペンテノエート、３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類が挙げられる。

[0145] 熱架橋性の架橋性基としてＮ－メチロールアミド基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0146] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－トリフロロメチルオキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－フェニルオキセタン、２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、及び２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－４－トリフロロメチルオキセタンが挙げられる。

[0147] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－メチル－２－オキサゾリン、及び２－イソプロペニル－５－エチル－２－オキサゾリンが挙げられる。

[0148] １分子あたり２つ以上のオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンージアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、及びジビニルベンゼンが挙げられる。

[0149] これらの例示物の中でも、架橋性単量体としては、特に、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、及びグリシジルメタクリレートが好ましい。

また、架橋性単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意

の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0150] 粒子状重合体の単量体の総量における架橋性単量体の比率は、通常０．０１重量％以上、好ましくは０．０５重量％以上であり、通常５重量％以下、好ましくは３重量％以下、より好ましくは２重量％以下である。架橋性単量体の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、多孔膜の強度を高めることができる。また、多孔膜の電解液による膨潤を抑制することができる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜の柔軟性を高くできる。ここで、粒子状重合体の単量体の総量における架橋性単量体の比率は、通常、粒子状重合体における架橋性単量体単位の割合と一致する。

[0151] 粒子状重合体の体積平均粒径Ｄ５０は、好ましくは１０ｎｍ以上、より好ましくは５０ｎｍ以上、特に好ましくは１００ｎｍ以上であり、好ましくは１０００ｎｍ以下、より好ましくは８００ｎｍ以下、特に好ましくは５００ｎｍ以下である。粒子状重合体の体積平均粒径Ｄ５０が上記範囲の下限値以上であることにより、多孔膜中の粒子充填率が高くなることを抑制できるため、多孔膜中のイオン伝導性が低下することを抑制でき、優れたサイクル特性を実現できる。また、上限値以下であることによりスラリーの分散状態の制御がしやすくなるため、均質な所定厚みの多孔膜の製造が容易になる。

[0152] ［１．２．１．２．バインダー］

接着層用スラリー組成物は、バインダーを含んでいてもよい。バインダーを含むことにより、接着層の多孔膜に対する結着性を高めることができる。

[0153] バインダーとしては、例えば、多孔膜用スラリー組成物の項で説明したバインダーと同様のものを用いうる。ただし、ガラス転移温度が粒子状重合体の項で説明した温度範囲に収まる粒子状の重合体は、バインダーではなく、粒子状重合体として取り扱うものとする。

[0154] 接着層用スラリー組成物におけるバインダーの量は、粒子状重合体１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上、より好ましくは０．５重量部以上、特に好ましくは１重量部以上であり、好ましくは２０重量部以下、より好ましくは１５重量部以下、特に好ましくは１０重量部以下である。バ

インダーの量を前記範囲の下限値以上とすることにより、粒子状重合体同士を結着力が向上し、粒子状重合体の剥離を防ぐことができる。また、上限値以下にすることにより、接着層のイオン伝導性が低下することを抑制でき、優れたサイクル特性を実現できる。

[0155] ［１．２．１．３．水］

接着層用スラリー組成物における水の量は、粒子状重合体及び必要に応じて用いられるバインダーの種類に応じ、接着層用スラリー組成物の粘度が塗布に好適な範囲になるように調整することが好ましい。具体的には、前記の粒子状重合体並びに必要に応じて用いられるバインダー及び任意の成分を合わせた固形分の濃度が、好ましくは１０重量％以上、より好ましくは２０重量％以上、また、好ましくは６０重量％以下、より好ましくは５０重量％以下となる量の水を用いる。

[0156] ［１．２．１．４．その他の成分］

接着層用スラリー組成物は、必要に応じて、上述したもの以外の任意の成分を含んでいてもよい。このような成分としては、電池反応に影響を及ぼさないものを用いうる。これらの成分としては、例えば、粘度調整、沈降防止のための水溶性高分子、有機セパレータへの濡れ性向上のための濡れ剤などが挙げられる。また、これらの成分は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0157] ［１．２．１．５．接着層用スラリー組成物の状態及び製造方法］

接着層用スラリー組成物は、通常、流体状となっている。接着層用スラリー組成物において、粒子状重合体は水に分散している。また、バインダーは、水に分散していてもよく、溶解していてもよい。バインダーとして粒子状バインダーを用いる場合、通常は、バインダーは水に分散している。

[0158] 接着層用スラリー組成物の製造方法は、特に限定はされない。通常は、上述した粒子状重合体及び水、並びに、必要に応じて用いられるバインダー及び任意の成分を混合して得られる。混合順序には特に制限は無い。また、混合方法にも特に制限は無い。

[0159] ［１．２．２．塗布］

接着層用スラリー組成物を用意した後で、接着層用スラリー組成物を多孔膜上に塗布する。これにより、接着層用スラリー組成物の膜が多孔膜上に形成される。

接着層用スラリー組成物の塗布方法に制限は無い。塗布方法の例を挙げると、ドクターブレード法、ディップ法、ダイコート法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などが挙げられる。

接着層用スラリー組成物の塗布量は、通常、所望の厚みの接着層が得られる範囲にする。

[0160] ［１．２．３．乾燥］

多孔膜上に接着層用スラリー組成物の膜を形成した後で、その膜を乾燥させる。乾燥により、接着層用スラリー組成物の膜から水が除去されて、接着層が得られる。

[0161] 乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風等の風による乾燥、真空乾燥、赤外線、遠赤外線、電子線などのエネルギー線の照射による乾燥法などが挙げられる。

[0162] 乾燥の際の温度は、好ましくは４０℃以上、より好ましくは４５℃以上、特に好ましくは５０℃以上であり、好ましくは８０℃以下、より好ましくは７５℃以下、特に好ましくは７０℃以下である。乾燥温度を前記範囲の下限以上にすることにより接着層用スラリー組成物からの水分を効率よく除去できる。また、上限以下とすることによりセパレータ基材の熱による収縮を抑え塗工できる。

[0163] 乾燥時間は、好ましくは５秒以上、より好ましくは１０秒以上、特に好ましくは１５秒以上であり、好ましくは３分以下、より好ましくは２分以下、特に好ましくは１分以下である。乾燥時間を前記範囲の下限以上にすることにより、接着層用スラリー組成物からの水分を十分除去できる。また、上限値以下とすることにより、セパレータ基材の熱による収縮を抑えることがで

きる。

[0164] ［１．２．４．その他の操作］

接着層を得る工程においては、上述した以外の任意の操作を行ってもよい。例えば、残留水分除去のため真空乾燥やドライルーム内で乾燥処理を行ってよいし、加熱処理を行ってもよい。

[0165] ［１．２．５．接着層］

上述した工程を経ることにより、多孔膜上に接着層が形成され、多孔膜セパレータが得られる。この接着層は、粒子状重合体並びに必要に応じてバインダー及び任意の成分を含む。粒子状重合体及びバインダーの量は、通常は、接着層用スラリー組成物に含まれていた量と同様になる。

[0166] 接着層において粒子状重合体間の空隙は孔を形成しているので、接着層は多孔質構造を有する。このため、接着層は透液性を有するので、接着層によりイオンの移動が妨げられることは無い。したがって、リチウムイオン二次電池において、接着層によっては電池反応は阻害されない。また、粒子状重合体は導電性を有さないので、接着層に絶縁性を発現させることができる。

[0167] このような接着層においては、加熱することにより粒子状重合体が軟化しうる。そのため、加熱しながら加圧接着することにより、接着層は電極等の他の部材に対して良好に接着しうる。したがって、接着層を備える多孔膜セパレータは、高い接着強度で電極に対して接着可能となっている。また、粒子状重合体が高いガラス転移温度を有するため、接着層は高い耐熱性を有する。そのため、リチウムイオン二次電池の充放電に伴い高温となった場合でも、多孔膜セパレータは電極から剥がれ難くなっている。したがって、短絡をより安定して防止できるので、安全性を向上させることが可能である。

[0168] 接着層の厚みは、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．２μｍ以上、特に好ましくは０．３μｍ以上であり、好ましくは８．０μｍ以下、より好ましくは５．０μｍ以下、特に好ましくは３．０μｍ以下である。接着層の厚みを前記範囲の下限値以上とすることにより多孔膜セパレータと電極との密着強度を高くできる。また、上限値以下とすることにより、多孔膜

セパレータのイオン伝導度を高くできる。

[0169] ［１．３．その他の工程］

本発明の多孔膜セパレータの製造方法では、所望の多孔膜セパレータが得られる限り、上述した以外の工程を行ってもよい。例えば、残留水分除去のため真空乾燥やドライルーム内で乾燥処理を行ってよいし、加熱処理を行ってもよい。

[0170] ［２．多孔膜セパレータ］

本発明の多孔膜セパレータの製造方法で製造される多孔膜セパレータは、セパレータ基材、多孔膜及び接着層をこの順に備える。これらのセパレータ基材、多孔膜及び接着層には電解液が浸透できるので、電池特性に対して多孔膜セパレータが悪影響を及ぼすことは無い。また、多孔膜が接着層用スラリー組成物に溶け出し難いため、多孔膜の強度及び結着性は良好である。したがって、多孔膜セパレータの電極に対する接着強度を高くできるので、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させることができる。さらに、接着層に含まれる粒子状重合体は、多孔膜セパレータの通常の使用環境において軟化し難くなっている。そのため、多孔膜セパレータは優れた耐ブロッキング性を有する。

[0171] 多孔膜セパレータは、セパレータ基材、多孔膜及び接着層以外の構成要素を備えていてもよい。

また、多孔膜及び接着層は、それぞれ、セパレータ基材の片面だけに設けてもよく、両面に設けてもよい。

[0172] ［３．積層体の製造方法］

本発明のリチウムイオン二次電池用積層体の製造方法は、電極と、本発明の多孔膜セパレータの製造方法で製造された多孔膜セパレータとを加圧接着することを含む。

[0173] ［３．１．電極］

電極は、通常、集電体と、集電体上に設けられた電極活物質層とを備える。

[0174] ［３．１．１．集電体］

集電体は、電気導電性を有し且つ電気化学的に耐久性のある材料を用いうる。中でも、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。その中でも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。

[0175] 集電体の形状は特に制限されないが、例えば、厚さ０．００１ｍｍ以上０．５ｍｍ以下のシート状のものが好ましい。

集電体は、電極活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、例えば、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、例えば、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用されうる。

また、電極活物質層との接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0176] ［３．１．２．電極活物質層］

電極活物質層は、電極活物質を含む。以下の説明においては、適宜、電極活物質の中でも特に正極用の電極活物質のことを「正極活物質」、負極用の電極活物質のことを「負極活物質」と呼ぶことがある。

[0177] 電極活物質は、電解液中で電位をかけることにより可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものを用いうる。電極活物質は、無機化合物を用いてもよく、有機化合物を用いてもよい。

[0178] 正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、例えば、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$、$LiFeVO_4$等

のリチウム含有複合金属酸化物；ＴｉＳ$_2$、ＴｉＳ$_3$、非晶質ＭｏＳ$_2$等の遷移金属硫化物；Ｃｕ$_2$Ｖ$_2$Ｏ$_3$、非晶質Ｖ$_2$Ｏ－Ｐ$_2$Ｏ$_5$、ＭｏＯ$_3$、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｖ$_6$Ｏ$_{13}$等の遷移金属酸化物などが挙げられる。一方、有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ－ｐ－フェニレンなどの導電性重合体が挙げられる。

[0179] さらに、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。

また、例えば、鉄系酸化物を炭素源物質の存在下において還元焼成することで、炭素材料で覆われた複合材料を作製し、この複合材料を正極活物質として用いてもよい。鉄系酸化物は電気伝導性に乏しい傾向があるが、前記のような複合材料にすることにより、高性能な正極活物質として使用できる。

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。

これらの正極活物質は、１種類だけを用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0180] 正極活物質の粒子径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択される。負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、正極活物質の体積平均粒子径Ｄ５０は、通常０．１μｍ以上、好ましくは１μｍ以上であり、通常５０μｍ以下、好ましくは２０μｍ以下である。正極活物質の体積平均粒子径Ｄ５０がこの範囲であると、充放電容量が大きい電池を得ることができ、かつ活物質層用スラリー組成物および電極を製造する際の取扱いが容易である。

[0181] 負極活物質は、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維等の炭素質材料；ポリアセン等の導電性重合体；などが挙げられる。また、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄およびニッケル等の金属並びにこれらの合金；前記金属又は合金の酸化物；前記金属又は合金の硫酸塩；なども挙げられる。また、金属リチウム；Ｌｉ－Ａｌ、Ｌｉ－Ｂｉ－Ｃｄ、Ｌｉ－Ｓｎ－Ｃｄ等のリチウム合金；

リチウム遷移金属窒化物；シリコン等を使用してもよい。さらに、電極活物質は、機械的改質法により表面に導電材を付着させたものも使用してもよい。これらの負極活物質は、１種類だけを用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0182] 負極活物質の粒子径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択される。初期効率、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、負極活物質の体積平均粒子径Ｄ５０は、通常１μｍ以上、好ましくは１５μｍ以上であり、通常５０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下である。

[0183] 電極活物質層は、電極活物質の他に、バインダーを含むことが好ましい。バインダーを含むことにより、電極中の電極活物質層の結着性が向上し、電極の撒回時等の工程上においてかかる機械的な力に対する強度が上がる。また、電極中の電極活物質層が脱離しにくくなることから、脱離物による短絡等の危険性が小さくなる。

[0184] 電極活物質層用のバインダーとしては様々な重合体成分を用いうる。例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などを用いてもよい。また、多孔膜セパレータの多孔膜又は接着層の項で説明したものと同様のバインダーを用いてもよい。また、バインダーは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0185] 電極活物質層におけるバインダーの量は、電極活物質１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部以上、より好ましくは０．２重量部以上、特に好ましくは０．５重量部以上であり、好ましくは５重量部以下、より好ましくは４重量部以下、特に好ましくは３重量部以下である。バインダーの量が前記範囲であることにより、電池反応を阻害せずに、電極から電極活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0186] 電極活物質層には、本発明の効果を著しく損なわない限り、電極活物質及

びバインダー以外にも、任意の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、導電材、補強材などが挙げられる。なお、任意の成分は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0187] 導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボン；黒鉛等の炭素粉末；各種金属のファイバー及び箔；などが挙げられる。導電材を用いることにより、電極活物質同士の電気的接触を向上させることができ、特にリチウム二次電池に用いる場合には放電特性を改善できる。

[0188] 補強材としては、例えば、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。

[0189] 導電材及び補強材の使用量は、電極活物質１００重量部に対して、それぞれ、通常０重量部以上、好ましくは１重量部以上であり、通常２０重量部以下、好ましくは１０重量部以下である。

[0190] 電極活物質層の厚みは、正極及び負極のいずれも、通常５μｍ以上、好ましくは１０μｍ以上であり、通常３００μｍ以下、好ましくは２５０μｍ以下である。

[0191] 電極活物質層の製造方法は特に制限されない。電極活物質層は、例えば、電極活物質及び溶媒、並びに、必要に応じてバインダー及び任意の成分を含むスラリーを集電体上に塗布し、乾燥させて製造しうる。溶媒としては、水及び有機溶媒のいずれも使用しうる。

[0192] ［３．２．加圧接着］

電極と多孔膜セパレータとを加圧接着することにより、リチウム二次電池用積層体が得られる。電極が電極活物質層を備える場合、通常は、電極の電極活物質層と多孔膜セパレータの接着層とが向き合うように電極と多孔膜セパレータとを重ねて、接着を行う。

[0193] 接着の際に加える圧力の大きさは、通常０．０１ＭＰａ以上、好ましくは０．０５ＭＰａ以上、より好ましくは０．１ＭＰａ以上であり、通常２ＭＰ

ａ以下、好ましくは１．５ＭＰａ以下、より好ましくは１ＭＰａ以下である。圧力の大きさを前記範囲の下限値以上とすることにより極板と接着層とを十分に接着できる。また、上限値以下とすることにより接着の際に多孔膜セパレータの破膜を防ぐことができる。

[0194] また、接着の際には、通常、多孔膜セパレータを加熱する。このときの具体的な温度は、通常は多孔膜セパレータの接着層に含まれる粒子状重合体のガラス転移温度以上であり、好ましくは４０℃以上、より好ましくは５０℃以上、特に好ましくは６０℃以上、また、好ましくは１００℃以下、より好ましくは９５℃以下、特に好ましくは９０℃以下である。温度を前記範囲の下限値以上とすることにより電極と多孔膜セパレータとを強固に接着できる。また、上限値以下とすることにより、電池を構成する要素の熱による劣化を防止できる。

[0195] 前記のように圧力及び熱を加える時間は、好ましくは０．５秒以上、より好ましくは１秒以上、特に好ましくは２秒以上であり、好ましくは３０秒以下、より好ましくは２０秒以下、特に好ましくは１０秒以下である。圧力及び熱を加える時間を前記範囲の下限値以上とすることにより電極と多孔膜セパレータとを強固に接着できる。また、上限値以下とすることにより、接着の際に多孔膜セパレータの破膜を防ぐことができる。

[0196] 前記のように加圧接着を行うことにより、電極及び多孔膜セパレータを備えるリチウムイオン二次電池用積層体が得られる。この際、多孔膜セパレータの片面だけに電極を接着してもよく、両面に電極を接着してもよい。例えば、セパレータ基材の両面に多孔膜及び接着層を備える多孔膜セパレータを用いる場合には、正極、多孔膜セパレータ及び負極をこの順に備えるリチウムイオン二次電池用積層体を製造しうる。

[0197] ［３．３．その他の処理］

本発明のリチウムイオン二次電池用積層体の製造方法においては、上述した工程に加えて、更に任意の工程を行ってもよい。

例えば、電極とセパレータを巻回または積層後、ラミネートフィルムに包

埋し、電解液を注液し、セルを封した後にセルごと加圧して、電極とセパレータと接着してもよい。

[0198] ［４．リチウムイオン二次電池］

上述した製造方法によって得られた多孔膜セパレータ又はリチウムイオン二次電池用積層体を用いることにより、リチウムイオン二次電池を製造しうる。このリチウムイオン二次電池は、正極、多孔膜セパレータ及び負極をこの順に備え、更に電解液を備える。このリチウムイオン二次電池は、多孔膜セパレータと電極との接着性が高く、また通常は多孔膜セパレータの耐熱性が高いので、高い安全性を有する。

[0199] 多孔膜セパレータとしては、上述した製造方法により製造されたものを用いる。

また、電極としては、例えば、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法の項で説明したものを用いうる。

[0200] 電解液としては、例えば、非水系の溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解したものを使用しうる。リチウム塩としては、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＡｌＣｌ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$Ｌｉ、Ｃ$_4$Ｆ$_9$ＳＯ$_3$Ｌｉ、ＣＦ$_3$ＣＯＯＬｉ、（ＣＦ$_3$ＣＯ）$_2$ＮＬｉ、（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$ＮＬｉ、（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）ＮＬｉなどのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示すＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$Ｌｉは好適に用いられる。これらは１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0201] 支持電解質の量は、電解液に対して、通常１重量％以上、好ましくは５重量％以上であり、また、通常３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下である。支持電解質の量をこの範囲に収めることにより、イオン導電度を高くして、リチウムイオン二次電池の充電特性及び放電特性を良好にできる。

[0202] 電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させうるものを用いる。溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボ

ネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）等のアルキルカーボネート類；γ－ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いため、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。溶媒は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0203] また、電解液には必要に応じて添加剤を含有させうる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（ＶＣ）などのカーボネート系の化合物が好ましい。添加剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0204] また、上記以外の電解液としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質；硫化リチウム、ＬｉＩ、Li_3Nなどの無機固体電解質；などを挙げることができる。

[0205] リチウムイオン二次電池の製造方法としては、例えば、電極、多孔膜セパレータ及びリチウムイオン二次電池用積層体を必要に応じて適切に組み合わせて重ね、電池形状に応じて、巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。また、必要に応じて、ヒューズ、ＰＴＣ素子等の過電流防止素子、リード板、エキスパンドメタルなどを入れ、過充放電の防止、電池内部の圧力上昇の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0206] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の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うる。

以下の説明において、量を表す「％」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

[0207] ［評価方法］

〔水溶性高分子化合物のフィルムの、水に対する再溶解率〕

実施例１～４、６～９、１１及び１２、並びに比較例１～３では、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩及びアンモニアを含む水溶液を用意する。この水溶液としては、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩及びアンモニアを、各実施例及び比較例に係る多孔膜用スラリー組成物と同様の比率で含むものを用いる。

実施例５及び１０では、各実施例で用いた水溶性高分子化合物及び低分子化合物Ｘを、各実施例に係る多孔膜用スラリー組成物と同様の比率で含む水溶液を用意する。

[0208] 厚み２０μｍの銅箔上に、用意した前記水溶液を、乾燥後の厚みが２μｍとなるように塗布し、１２０℃、１０分間で乾燥して、水溶性高分子化合物のフィルムを形成する。これにより、表面に水溶性高分子化合物のフィルムを有する銅箔を得る。この銅箔を１×１ｃｍ^{2}に切り取って、試験片とする。この試験片の重量Ｍ１を測定する。

[0209] また、水溶性高分子化合物のフィルムを形成していない銅箔を、前記の試験片と同じ大きさで切り取り、その重量Ｍ０を測定する。

[0210] さらに、前記の試験片を、２５℃のイオン交換水に１時間に浸漬する。その後、試験片をイオン交換水から取り出し、１２０℃で１０分間乾燥する。乾燥した後で、その試験片の重量Ｍ２を測定する。

[0211] 測定した重量Ｍ０、Ｍ１及びＭ２から、以下の式によって再溶解率ΔＭを算出する。再溶解率ΔＭが小さいほど、形態維持性に優れることを示す。

ΔＭ＝（Ｍ１－Ｍ２）／（Ｍ１－Ｍ０）×１００（％）

Ａ：再溶解率ΔＭが５％未満である

Ｂ：再溶解率ΔＭが５％以上１０％未満である

Ｃ：再溶解率ΔＭが１０％以上１５％未満である

Ｄ：再溶解率ΔＭが１５％以上である

[0212] 〔熱収縮性〕

多孔膜セパレータを、幅５ｃｍ×長さ５ｃｍの正方形に切って試験片とする。試験片を１５０℃の恒温槽に入れ１時間放置した後、正方形の面積変化を熱収縮率として求める。熱収縮率が小さいほど、多孔膜セパレータの熱収縮性が優れることを示す。

Ａ：熱収縮率が１％未満である。

Ｂ：熱収縮率が１％以上５％未満である。

Ｃ：熱収縮率が５％以上１０％未満である。

Ｄ：熱収縮率が１０％以上である。

[0213] 〔電解液中における接着層の接着性〕

多孔膜セパレータを幅５ｃｍ×長さ５ｃｍに切り取り、これに電極活物質層を有する負極（幅４ｃｍ×長さ４ｃｍ）と重ね合わせて、９０℃、０．５ＭＰａ、１０秒間の条件でプレスを行い、多孔膜セパレータと電極活物質層を有する負極とを備える積層体を用意する。用意した積層体を１０ｍｍ幅に切断してサンプルを得る。このサンプルを、電池の製造に用いたものと同じ電解液中に温度６０℃で３日間浸漬する。その後、サンプルを電解液から取り出し、湿った状態で多孔膜セパレータを負極から剥離する。このときの接着性を以下の基準で評価する。多孔膜セパレータを負極の電極活物質から剥離するときに抵抗が大きいほど、電解液中における接着層の接着力の保持特性が高いことを示す。

[0214] また、前記の多孔膜セパレータと負極とを備える積層体と同様にして、多孔膜セパレータと電極活物質層を有する正極とを備える積層体を用意する。この積層体についても、多孔膜セパレータと負極とを備える積層体と同様に、接着性を評価する。ここで、多孔膜セパレータと正極との接着性評価の結果が、多孔膜セパレータと負極との接着性評価の結果と同じである場合には

、多孔膜セパレータと負極との接着性評価の結果のみを記載する。

Ａ：剥離した時に抵抗がある（接着性にすぐれる）。

Ｂ：剥離した時に抵抗が殆どない（接着性に劣る）。

Ｃ：電解液から取り出した時点で既に剥がれている。

[0215] 〔耐ブロッキング性〕

多孔膜セパレータを、幅５ｃｍ×長さ５ｃｍ及び幅４ｃｍ×長さ４ｃｍでそれぞれ正方形に切り取って、試験片を用意する。これら二枚の試験片を重ね合わせる。重ね合わせたが加圧していないサンプル（プレスされていないサンプル）と、重ね合わせた後に温度４０℃、圧力１０ｇ／ｃｍ^{2}で加圧下に置いたサンプル（プレスされているサンプル）とを、それぞれ２４時間放置する。２４時間放置後、サンプルを目視で観察して、重ね合わせた多孔膜セパレータの接着状態（ブロッキング状態）を確認し、下記基準で評価した。ここでブロッキングするとは、重ね合わせた多孔膜セパレータ同士が接着する現象のことをいう。

Ａ：加圧した多孔膜セパレータ同士がブロッキングしないもの。

Ｂ：加圧した多孔膜セパレータ同士がブロッキングするが剥がれるもの。

Ｃ：加圧した二次電池用セパレータ同士がブロッキングし剥がれないもの。

Ｄ：加圧していない多孔膜セパレータ同士がブロッキングするもの。

[0216] 〔低分子化合物Ｘの残存濃度の測定方法〕

多孔膜に含まれる、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物Ｘの定量は、以下に示すパージ＆トラップ／ガスクロマトグラフィー（Ｐ＆Ｔ／ＧＣ）法により行った。

セパレータ基材、多孔膜及び接着層を備える多孔膜セパレータ０．１ｇをパージ容器に入れる。パージ容器にキャリアガスとしてヘリウムガスを５０ｍｌ／分で流しながら、パージ容器内の温度を、１０℃／分の速度で加熱する。加熱前は室温であったパージ容器内の温度は、加熱の開始後に上昇する。温度が１５０℃になったら、１５０℃の温度を３０分間保持する。その後

、１０℃／分の速度で２００℃まで加熱し、発生した揮発成分をトラップ管に捕集する。捕集後は、パージ容器の温度は室温に戻す。

[0217] 次いで、揮発成分を捕集したトラップ管を、１３０℃から２８０℃まで５０℃／分の速度で加熱して、ガスクロマトグラフィーを用いて、下記条件で揮発成分の定量を行う。１５０℃以上２００℃以下の温度に加熱した際に揮発する成分は低分子化合物Ｘであると考えられるので、前記の揮発成分の定量を行うことにより、低分子化合物Ｘの残存濃度を測定しうる。

[0218] ガスクロマトグラフィーの条件は、以下の通りである。

測定装置：アジレント社製ガスクロマトグラフ９８９０（ＦＩＤ法）

データ処理装置：島津製Ｃ－Ｒ７Ａクロマトパック

パージ＆トラップサンプラー：アジレント社製ＴＤＳ

カラム：Ｊ＆W社製ＤＢ－５（Ｌ＝３０ｍ、Ｉ．Ｄ＝０．３２ｍｍ、Ｆｉｌｍ＝０．２５μｍ）

カラム温度：５０℃（保持２分）～２７０℃（１０℃／分昇温）

試料送入温度：２８０℃

検出温度：２８０℃

キャリアガス：ヘリウムガス

流量：１ｍｌ／分

[0219] ［実施例１］

（１．１．メタ（アクリル)重合体の製造）

撹拌機を備えた反応器に、ドデシル硫酸ナトリウムを０．０６部、過硫酸アンモニウムを０．２３部、及びイオン交換水を１００部入れて混合し、混合物Ａ１を得た。この混合物Ａ１は、８０℃に昇温した。

一方、別の容器中で、アクリル酸ブチル８３．８部、メタクリル酸２．０部、アクリロニトリル１２．０部、アリルグリシジルエーテル１．０部、Ｎ－メチロールアクリルアミド１．２部、ドデシル硫酸ナトリウム０．１部、及びイオン交換水１００部を混合して、単量体混合物Ｂ１の分散体を調製した。

この単量体混合物Ｂ１の分散体を、４時間かけて、上記の混合物Ａ１中に、連続的に添加して重合させた。単量体混合物Ｂ１の分散体の連続的な添加中は、反応系の温度は８０℃に維持し、反応を行った。連続的な添加の終了後、さらに９０℃で３時間反応を継続させた。これにより、（メタ）アクリル重合体からなるバインダーを含む水分散体を得た。

[0220] 得られたバインダーを含む水分散体を２５℃に冷却後、これにアンモニア水を添加してｐＨを７に調整した。その後、スチームを導入して未反応の単量体を除去した。その後、直ちに、イオン交換水で固形分濃度の調整を更に行いながら、２００メッシュ（目開き約７７μｍ）のステンレス製金網でろ過を行い、平均粒子径３７０ｎｍ、固形分濃度４０％のバインダーの水分散液を得た。

[0221] （１．２．多孔膜用スラリー組成物の製造）

非導電性粒子としてアルミナ粒子（住友化学社製「ＡＫＰ－３０００」、体積平均粒子径Ｄ５０＝０．４５μｍ、テトラポッド（登録商標）状粒子）を用意した。

粘度調整剤として、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩（ダイセルファインケム社製「ＤＮ１０Ｌ」）を用いた。このカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩は、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩及びアンモニアを含む水溶液の状態で用意した。また、この粘度調整剤の１％水溶液の粘度は、１０ｍＰａ・ｓ以上５０ｍＰａ・ｓ以下であった。

[0222] 非導電性粒子１００部、粘度調整剤としてのカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の前記水溶液をカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩及びアンモニアの合計量で１．５部、及び、イオン交換水を固形分濃度が４０重量％になるように混合し、攪拌した。また、バインダーとして前記工程（１．１）で得た（メタ）アクリル重合体を含む水分散液を固形分で４部混合した。さらに、ポリエチレングリコール型界面活性剤（サンノプコ社製「ＳＮウェット３６６」）０．２部を混合し、多孔膜用スラリー組成物を製造した。

[0223] ここで、粘度調整剤として用いたカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩は、カルボキシメチルセルロースとアンモニアとの中和塩である。このカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を用いて製造した前記の多孔膜用スラリー組成物は、非導電性粒子１００部に対して水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を１．４部含み、水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩１００部に対して低分子化合物Ｘであるアンモニア５部を含む。

このカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を用いて、上述した要領で、水溶性高分子化合物のフィルムの水に対する再溶解率を測定した。

[0224] （１．３．粒子状重合体の製造）

攪拌機付きの５ＭＰａ耐圧容器に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてアクリル酸ブチル２２．２部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてメタクリル酸２部、芳香族ビニル単量体としてスチレン７５部、架橋性単量体としてエチレンジメタクリレート０．８部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１部、イオン交換水１５０部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム０．５部を入れ、十分に攪拌した。その後、６０℃に加温して、重合を開始した。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止し、粒子状重合体を含む水分散液を得た。得られた粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０は０．１５μｍ、ガラス転移温度は７６℃であった。

[0225] （１．４．接着層用スラリー組成物の製造）

前記工程（１．３）で得た粒子状重合体の水分散液を固形分で１００部、及び、バインダとして前記工程（１．１）で得た（メタ）アクリル重合体を固形分で４部混合した。さらに、イオン交換水を混合して固形分濃度を２０％にして、接着層用スラリー組成物を得た。

[0226] （１．５．多孔膜セパレータの製造）

ポリエチレン製の多孔基材からなるセパレータ基材（厚み１６μｍ）を用意した。用意したセパレータ基材の両面に、前記多孔膜用スラリー組成物を塗布し、５０℃で３分間乾燥させた。これにより、１層あたりの厚み３μｍ

の多孔膜をセパレータ基材上に形成した。

[0227] 次いで、各多孔膜の上に、上記接着層用スラリー組成物を塗布し、５０℃で１分間乾燥して、１層当たりの厚み０．５μｍの接着層を形成した。これにより、接着層、多孔膜、セパレータ基材、多孔膜及び接着層をこの順に備える多孔膜セパレータを得た。得られた多孔膜セパレータについて、熱収縮性、電解液中における接着層の接着性、及び、耐ブロッキング性を評価した。

[0228] （１．６．正極の製造）

正極活物質としてスピネル構造を有するマンガン酸リチウム９５部に、バインダーとしてのＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン、クレハ社製、商品名：ＫＦ－１１００）を固形分換算量で３部となるように加え、さらに、アセチレンブラック２部、及びＮ－メチルピロリドン２０部を加えて、これらをプラネタリーミキサーで混合して、正極用の活物質層用スラリー組成物を得た。この正極用の活物質層用スラリー組成物を、厚さ１８μｍのアルミニウム箔の片面に塗布し、１２０℃で３時間乾燥した後、ロールプレスして、全厚みが１００μｍの電極活物質層を有する正極を得た。

[0229] （１．７．負極の製造）

負極活物質として粒径２０μｍ、ＢＥＴ比表面積４．２m^2／ｇのグラファイト９８部と、バインダーとしてＳＢＲ（スチレン－ブタジエンゴム、ガラス転移温度：－１０℃）の固形分換算量１部とを混合し、この混合物にさらにカルボキシメチルセルロース１部を混合し、更に溶媒として水を加えて、これらをプラネタリーミキサーで混合し、負極用の活物質層用スラリー組成物を得た。この負極用の活物質層用スラリー組成物を、厚さ１８μｍの銅箔の片面に塗布し、１２０℃で３時間乾燥した後、ロールプレスして、全厚みが６０μｍの電極活物質層を有する負極を得た。

[0230] （１．８．二次電池用積層体の製造）

前記の正極と多孔膜セパレータと負極とを重ねた。このとき、正極の正極活物質層と多孔膜セパレータの一方の接着層とが接し、また、負極の負極活

物質層と多孔膜セパレータの他方の接着層とが接するようにした。その後、温度８０℃、圧力０．５ＭＰａで１０秒プレスして、正極、多孔膜セパレータ及び負極を加圧接着した。これにより、正極、多孔膜セパレータ及び負極を備える二次電池用積層体を得た。

[0231] （１．９．リチウムイオン二次電池の製造）

ポリプロピレン製パッキンを設けたステンレス鋼製のコイン型外装容器の内底面上に、負極／二次電池用セパレータ／正極の層構造を有する前記の二次電池用積層体を設置し、これらを容器内に収納した。容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ０．２ｍｍのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径２０ｍｍ、厚さ約３．２ｍｍのフルセル型のリチウムイオン二次電池（コインセルＣＲ２０３２）を製造した。電解液としてはエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とをＥＣ：ＤＥＣ＝１：２（２０℃での容積比）で混合してなる混合溶媒に$LiPF_6$を１モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

[0232] ［実施例２］

前記工程（１．２）において、非導電性粒子としてアルミナ粒子の代わりにベーマイト粒子（Ｎａｂａｌｔｅｃ社製「ＡＰＹＲＡＬ　ＡＯＨ　６０」、体積平均粒子径Ｄ５０＝０．９μｍ、板状粒子）を用いた。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0233] ［実施例３］

前記工程（１．２）において、非導電性粒子としてアルミナ粒子の代わりに酸化マグネシウム粒子（タテホ化学社製「ＰＵＲＥＭＡＧ　ＦＮＭ－Ｇ」、体積平均粒子径Ｄ５０＝０．５μｍ、楕円球状粒子と角が丸みを帯びた多面体形状粒子の混合物）を用いた。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0234] ［実施例４］

（ポリマー粒子の製造）

撹拌機を備えた反応器に、ドデシル硫酸ナトリウムを０．０６部、過硫酸アンモニウムを０．２３部、及びイオン交換水を１００部入れて混合し、混合物Ａ４を得た。この混合物Ａ４は、８０℃に加熱した。

[0235] 一方、別の容器中で、アクリル酸ブチル９３．８部、メタクリル酸２．０部、アクリロニトリル２．０部、アリルグリシジルエーテル１．０部、Ｎ－メチロールアクリルアミド１．２部、ドデシル硫酸ナトリウム０．１部、及びイオン交換水１００部を混合して、単量体混合物Ｂ４の分散体を調製した。

[0236] この単量体混合物Ｂ４の分散体を、４時間かけて、上記の混合物Ａ４中に、連続的に添加して重合させた。単量体混合物Ｂ４の分散体の連続的な添加中は、反応系の温度は８０℃に維持し、反応を行った。連続的な添加の終了後、さらに９０℃で３時間反応を継続させた。これにより、平均粒子径３７０ｎｍのシードポリマー粒子Ｃ４の水分散体を得た。

[0237] 次に、撹拌機を備えた反応器に、上記のシードポリマー粒子Ｃ４の水分散体を固形分基準（即ちシードポリマー粒子Ｃ４の重量基準）で２０部、単量体としてエチレングリコールジメタクリレート（共栄社化学株式会社「ライトエステルＥＧ」）を１００部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを１．０部、重合開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（日油社製「パーブチルＯ」）を４．０部、及びイオン交換水を２００部入れ、３５℃で１２時間撹拌することで、シードポリマー粒子Ｃ４に単量体及び重合開始剤を完全に吸収させた。次いで、これを９０℃で５時間重合させた。その後、スチームを導入して未反応の単量体および開始剤分解生成物を除去した。これにより、体積平均粒子径Ｄ５０が６７０ｎｍの非導電性粒子としてポリマー粒子を含む水分散体を得た。

[0238] 前記工程（１．２）において、非導電性粒子としてアルミナ粒子の代わりに前記のポリマー粒子を用いた。以上の事項以外は実施例１と同様にして、

多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0239] ［実施例５］

（５．１．マレイミドーマレイン酸共重合体の製造）

撹拌機を備えた反応器に、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体（株式会社クラレ社製「イソバンー０４」）１００部を入れた。反応器にアンモニアガスを吹き込み、水浴で冷却しながら発熱が止まるまで約１時間反応を行なった。続いてオイルバスで加熱しながらアンモニアガスを圧入し、生成する水を系外に留去しつつ２００℃まで昇温して、イミド化反応を行なった。反応終了後、反応生成物を取り出し、加熱乾燥して、マレイミドーマレイン酸共重合体を得た。得られたマレイミドーマレイン酸共重合体の組成は、イソブチレン単位５０モル％、無水マレイン酸単位１８モル％、マレイン酸単位１２モル％、およびマレイミド単位２０モル％であった。

また、撹拌機を備えた反応器に、得られたマレイミドーマレイン酸共重合体を１００部、濃度２５％のアンモニア水を５４０部入れ、９０℃で５時間攪拌することで、固形分濃度が２０％のマレイミドーマレイン酸共重合体の水溶液を得た。マレイミドーマレイン酸共重合体の重量平均分子量は６００００であった。

[0240] 前記工程（１．２）において、非導電性粒子としてアルミナ粒子の代わりに実施例４で製造したポリマー粒子を用いた。

また、前記工程（１．２）において、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の水溶液の代わりに、前記工程（５．１）で得たマレイミドーマレイン酸共重合体１００部を用いた。この際、マレイミドーマレイン酸共重合体は、水溶液の状態で添加した。得られた多孔膜用スラリーは、水溶性高分子化合物であるマレイミドーマレイン酸共重合体１００部に対して、アンモニア１５部を含む。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0241] ［実施例６］

前記工程（１．３）において、アクリル酸ブチルの量を５２．２部に変更し、スチレンの量を４５部に変更して、接着層の粒子状重合体のガラス転移温度を１５℃に調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0242] ［実施例７］

前記工程（１．３）において、アクリル酸ブチルの量を２７．２部に変更し、スチレンの量を７０部に変更して、接着層の粒子状重合体のガラス転移温度を３５℃に調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0243] ［実施例８］

前記工程（１．３）において、アクリル酸ブチルの量を７．２部に変更し、スチレンの量を９０部に変更して、接着層の粒子状重合体のガラス転移温度を９３℃に調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0244] ［実施例９］

前記工程（１．２）において、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の水溶液の量を、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩とアンモニアとの合計量で７部に変更した。このカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の水溶液は、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩６．６部とアンモニア０．４部とを含む。これにより、多孔膜用スラリー組成物において、水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩１００部に対するアンモニアの量は、５部となった。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0245] ［実施例１０］

カルボキシメチルセルロース及び２－アミノエタノールを含む水溶液を用意した。この水溶液において、カルボキシメチルセルロース１００部に対する２－アミノエタノールの量は１８部であった。なお、この水溶液において、カルボキシメチルセルロースと２－アミノエタノールが反応して水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースと２－アミノエタノールとの中和塩が生成し、一部未反応の２－アミノエタノールが残存している。こうして用意した水溶液を、前記工程（１．２）において、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の水溶液の代わりに用いた。この際の水溶液の量は、カルボキシメチルセルロースと２－アミノエタノールの中和塩１．５部と２－アミノエタノール０．１部とを含む量とした。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0246] ［実施例１１］

前記工程（１．２）において、多孔膜用スラリー組成物にアンモニア水溶液を添加することにより、水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩１００部に対する低分子化合物Ｘであるアンモニアの量を１０部にした。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0247] ［実施例１２］

前記工程（１．２）において、多孔膜用スラリー組成物にアンモニア水溶液を添加することにより、水溶性高分子化合物であるカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩１００部に対する低分子化合物Ｘであるアンモニアの量を２０部にした。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0248] ［比較例１］

前記の工程（１．５）において、接着層を形成しなかった。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0249] ［比較例２］

前記工程（１．３）において、アクリル酸ブチルの量を４．２部に変更し、メタクリル酸の量を１０部に変更し、スチレンの量を８５部に変更して、接着層の粒子状重合体のガラス転移温度を１１２℃に調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0250] ［比較例３］

前記工程（１．３）において、アクリル酸ブチルの代わりにアクリル酸エチル８７．８部を用い、メタクリル酸の量を２部に変更し、スチレンの代わりにアクリロニトリル１０部を用い、エチレンジメタクリレートの量を０．２部に変更して、接着層の粒子状重合体のガラス転移温度を５℃に調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0251] ［比較例４］

前記工程（１．２）において、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の水溶液を用いなかった。

さらに、前記工程（１．５）において、接着層の１層当たりの厚みを１０μｍに変更した。

以上の事項以外は実施例１と同様にして、多孔膜セパレータ、二次電池用積層体及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0252] ［評価結果］

実施例及び比較例の構成を表１～表４に示し、結果を表５～表７に示す。ここで、以下の表における略称の意味は、以下の通りである。

「低分子化合物」欄の水溶性高分子１００部に対する量：多孔膜用スラリー組成物における、水溶性高分子化合物１００重量部に対する低分子化合物

Ｘの量

バインダ組成：バインダーにおける（メタ）アクリロニトリル単量体単位／（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の重量比

低分子化合物の残存量：多孔膜における低分子化合物Ｘの残存量

単量体Ｉ：アクリル酸エステル単量体

単量体II：エチレン性不飽和カルボン酸単量体

単量体III：芳香族ビニル単量体

単量体IV：（メタ）アクリロニトリル単量体

単量体Ｖ：架橋剤単量体

ＣＭＣ１：カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩

ＣＭＣ２：カルボキシメチルセルロースと２－アミノエタノールの中和塩

ＡＣＬ：アクリルゴム

ＢＡ：ブチルアクリレート

ＥＡ：エチルアクリレート

ＭＡＡ：メタクリル酸

ＳＴ：スチレン

ＥＤＭＡ：エチレンジメタクリレート

イソバン：マレイミド－マレイン酸共重合体

[0253]

[表1]

[表1. 実施例1～実施例5の構成]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
多孔膜用 スラリー						
非導電性粒子	種類	アルミナ	ベーマイト	酸化マグネシウム	ポリマー	ポリマー
	形状	粉砕粒子	板	楕円球/多面体形	球	球
水溶性高分子化合物	種類	CMC1	CMC1	CMC1	CMC1	イソバン
	非導電性粒子100部に対する量(部)	1.4	1.4	1.4	1.4	100
低分子化合物	種類	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3
	水溶性高分子100部に対する量(部)	5	5	5	5	15
バインダ	種類	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL
	量(部)	4	4	4	4	4
	バインダ組成	12/83.8	12/83.8	12/83.8	12/83.8	12/83.8
	ガラス転移温度(℃)	-45℃	-45℃	-45℃	-45℃	-45℃
多孔膜	低分子化合物の残存量(ppm)	50ppm	50ppm	50ppm	80ppm	50ppm
	厚み(μm)	3	3	3	3	3
接着層用スラリー						
粒子状重合体	ガラス転移温度(℃)	76	76	76	76	76
	単量体Iの種類	BA	BA	BA	BA	BA
	単量体Iの量(重量%)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
	単量体IIの種類	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体IIの量(重量%)	2	2	2	2	2
	単量体IIIの種類	ST	ST	ST	ST	ST
	単量体IIIの量(重量%)	75	75	75	75	75
	単量体IVの種類	-	-	-	-	-
	単量体IVの量(重量%)	-	-	-	-	-
	単量体Vの種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
	単量体Vの量(重量%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
バインダ	種類	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL
接着層	厚み(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0254]

[表2]

[表2. 実施例6～実施例10の構成]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
多孔膜用 スラリー						
非導電性粒子	種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
	形状	粉砕粒子	粉砕粒子	粉砕粒子	粉砕粒子	粉砕粒子
水溶性高分子化合物	種類	CMC1	CMC1	CMC1	CMC1	CMC2
	非導電性粒子100部に対する量(部)	1.4	1.4	1.4	6.6	1.5
低分子化合物	種類	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	2アミノエタノール
	水溶性高分子100部に対する量(部)	5	5	5	5	18
バインダ	種類	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL
	量(部)	4	4	4	4	4
	バインダ組成	12/83.8	12/83.8	12/83.8	12/83.8	12/83.8
	ガラス転移温度(℃)	-45℃	-45℃	-45℃	-45℃	-45℃
多孔膜	低分子化合物の残存量(ppm)	50ppm	50ppm	50ppm	110pm	300ppm
	厚み(μm)	3	3	3	3	3
接着層用スラリー						
粒子状重合体	ガラス転移温度(℃)	15	35	93	76	76
	単量体Iの種類	BA	BA	BA	BA	BA
	単量体Iの量(重量%)	52.2	27.2	7.2	22.2	22.2
	単量体IIの種類	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体IIの量(重量%)	2	2	2	2	2
	単量体IIIの種類	ST	ST	ST	ST	ST
	単量体IIIの量(重量%)	45	70	90	75	75
	単量体IVの種類	-	-	-	-	-
	単量体IVの量(重量%)	-	-	-	-	-
	単量体Vの種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
	単量体Vの量(重量%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
バインダ	種類	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL
接着層	厚み(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0255]

[表3]

[表3. 実施例11及び12の構成]

		実施例11	実施例12
多孔膜用 スラリー			
非導電性粒子	種類	アルミナ	アルミナ
	形状	粉砕粒子	粉砕粒子
水溶性高分子化合物	種類	CMC1	CMC1
	非導電性粒子100部に対する量(部)	1.4	1.4
低分子化合物	種類	NH_3	NH_3
	水溶性高分子100部に対する量(部)	10	20
バインダ	種類	ACL	ACL
	量(部)	4	4
	バインダ組成	12/83.8	12/83.8
	ガラス転移温度(℃)	-45℃	-45℃
多孔膜	低分子化合物の残存量(ppm)	200ppm	300ppm
	厚み(μm)	3	3
接着層用スラリー			
粒子状重合体	ガラス転移温度(℃)	76	76
	単量体Iの種類	BA	BA
	単量体Iの量(重量%)	22.2	22.2
	単量体IIの種類	MAA	MAA
	単量体IIの量(重量%)	2	2
	単量体IIIの種類	ST	ST
	単量体IIIの量(重量%)	75	75
	単量体IVの種類	-	-
	単量体IVの量(重量%)	-	-
	単量体Vの種類	EDMA	EDMA
	単量体Vの量(重量%)	0.8	0.8
バインダ	種類	ACL	ACL
接着層	厚み(μm)	0.5	0.5

[0256]

[表4]

[表4. 比較例1～比較例4の構成]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
多孔膜用スラリー					
非導電性粒子	種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
	形状	粉砕粒子	粉砕粒子	粉砕粒子	粉砕粒子
水溶性高分子化合物	種類	CMC1	CMC1	CMC1	-
	非導電性粒子100部に対する量(部)	1.4	1.4	1.4	-
低分子化合物	種類	NH_3	NH_3	NH_3	-
	水溶性高分子100部に対する量(部)	5	5	5	-
バインダ	種類	ACL	ACL	ACL	ACL
	量(部)	4	4	4	4
	バインダ組成	12/83.8	12/83.8	12/83.8	12/83.8
	ガラス転移温度(℃)	-45℃	-45℃	-45℃	-45℃
多孔膜	低分子化合物の残存量(ppm)	50ppm	50ppm	50ppm	-
	厚み(μm)	3	3	3	3
接着層用スラリー					
粒子状重合体	ガラス転移温度(℃)	-	112	5	76
	単量体Iの種類	-	BA	EA	BA
	単量体Iの量(重量%)	-	4.2	87.8	22.2
	単量体IIの種類	-	MAA	MAA	MAA
	単量体IIの量(重量%)	-	10	2	2
	単量体IIIの種類	-	ST	-	ST
	単量体IIIの量(重量%)	-	85	-	75
	単量体IVの種類	-	-	AN	-
	単量体IVの量(重量%)	-	-	10	-
	単量体Vの種類	-	EDMA	EDMA	EDMA
	単量体Vの量(重量%)	-	0.8	0.2	0.8
バインダ	種類	-	ACL	ACL	ACL
接着層	厚み(μm)	-	0.5	0.5	10

[0257]

[表5]

[表5. 実施例1～実施例6の結果]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
水に対する再溶解率	A	A	A	A	A	A
熱収縮性	A	A	A	B	A	A
接着層の接着性	A	A	A	A	A	A
耐ブロッキング性	A	A	A	A	A	B

[0258] [表6]

[表6. 実施例7～実施例12の結果]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
水に対する再溶解率	A	A	A	B	B	B
熱収縮性	A	A	A	A	A	A
接着層の接着性	A	B	A	A	A	A
耐ブロッキング性	B	A	A	B	A	B

[0259] [表7]

[表7. 比較例1～比較例4の結果]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
水に対する再溶解率	A	A	A	-
熱収縮性	A	A	A	D
接着層の接着性	C	C	-	A
耐ブロッキング性	A	A	C	A

[0260] [検討]

表から分かるように、本発明によれば、水を含むスラリー組成物を用いて、多孔膜が接着層用のスラリー組成物に溶かされ難く、且つ、電極に対する接着性及び耐ブロッキング性の両方に優れる多孔膜セパレータを製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 非導電性粒子、水溶性高分子化合物、水、並びに、アンモニア及びアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種類の低分子化合物を含む多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材の少なくとも片面に塗布し、乾燥して多孔膜を得る工程、及び、

ガラス転移温度が１０℃以上１１０℃以下である粒子状重合体及び水を含む接着層用スラリー組成物を前記多孔膜上に塗布し、乾燥して接着層を得る工程を含む、リチウムイオン二次電池用の多孔膜セパレータの製造方法。

[請求項2] 前記水溶性高分子化合物が、酸性基を有する、請求項１記載の多孔膜セパレータの製造方法。

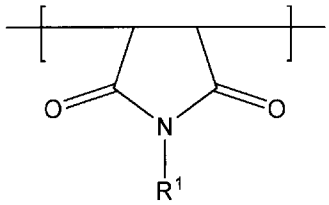
[請求項3] 前記酸性基が、カルボキシル基である、請求項２記載の多孔膜セパレータの製造方法。

[請求項4] 前記多孔膜における前記低分子化合物の濃度が、多孔膜の単位重量あたり１０００ｐｐｍ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の多孔膜セパレータの製造方法。

[請求項5] 前記低分子化合物が、アンモニアである、請求項１～４のいずれか一項に記載の多孔膜セパレータの製造方法。

[請求項6] 前記水溶性高分子化合物が、カルボキシメチルセルロース、及び、下記式（Ｉ）で表される構造単位を含むマレイミドーマレイン酸共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種である、請求項１～５のいずれか一項に記載の多孔膜セパレータの製造方法。

[化1]



(I)

（式（Ｉ）において、Ｒ[1]は水素原子、炭素数１～６のアルキル基、

炭素数３～１２のシクロアルキル基、フェニル基、炭素数１～６のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素数１～６のアルキルオキシ基で置換されたフェニル基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基及びヒドロキシフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

［請求項7］ 電極と、請求項１～６のいずれか一項に記載の製造方法で製造された多孔膜セパレータとを加圧接着することを含む、リチウムイオン二次電池用積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
H01M2/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2011-008966 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claim 1; paragraphs [0008] to [0016], [0025], [0028], [0034] to [0039] (Family: none)	1-7
A	JP 2011-005670 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claim 1; paragraphs [0008] to [0039] (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 October, 2013 (31.10.13)	12 November, 2013 (12.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-167948 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 July 1989 (03.07.1989), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-059271 A (Nitto Denko Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-077052 A (Teijin Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims 1 to 4 & JP 2010-278018 A & JP 4685974 B & WO 2010/098497 A1 & TW 201101560 A	1-7
A	JP 2005-353584 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraph [0017] & US 2008/0044733 A1 & EP 1746675 A1 & WO 2005/112150 A1 & KR 10-0853593 B1 & CN 1973389 A	1-7
P,A	WO 2013/035795 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0071] to [0075] (Family: none)	6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７５３６２

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2011-008966 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.01.13, 【請求項1】, 【0008】-【0016】, 【0025】, 【0028】, 【0034】-【0039】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-005670 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.01.13, 【請求項1】, 【0008】-【0039】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-167948 A (松下電器産業株式会社) 1989.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１３	１２．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９２７１
冨士　美香
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
Ａ	JP 2007-059271 A（日東電工株式会社）2007.03.08, 全文 （ファミリーなし）	1-7
Ａ	JP 2011-077052 A（帝人株式会社）2011.04.14, 【請求項１】-【請求項４】 & JP 2010-278018 A & JP 4685974 B & WO 2010/098497 A1 & TW 201101560 A	1-7
Ａ	JP 2005-353584 A（松下電器産業株式会社）2005.12.22, 【0017】 & US 2008/0044733 A1 & EP 1746675 A1 & WO 2005/112150 A1 & KR 10-0853593 B1 & CN 1973389 A	1-7
Ｐ，Ａ	WO 2013/035795 A1（日本ゼオン株式会社）2013.03.14, [0071] - [0075] （ファミリーなし）	6