(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7598467号
(P7598467)

(45)発行日　令和6年12月11日(2024.12.11)

(24)登録日　令和6年12月3日(2024.12.3)

(51)国際特許分類

H01M 50/42 (2021.01)	H01M	50/42	
H01M 50/449 (2021.01)	H01M	50/449	
H01M 50/451 (2021.01)	H01M	50/451	
H01M 50/443 (2021.01)	H01M	50/443	M
H01M 50/403 (2021.01)	H01M	50/403	D

FI

請求項の数　12　（全31頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-531892(P2023-531892)
(86)(22)出願日　令和4年6月24日(2022.6.24)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/025239
(87)国際公開番号　WO2023/276867
(87)国際公開日　令和5年1月5日(2023.1.5)
審査請求日　令和5年10月19日(2023.10.19)
(31)優先権主張番号　特願2021-108376(P2021-108376)
(32)優先日　令和3年6月30日(2021.6.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都中央区八重洲二丁目２番１号
(74)代理人　110003812
弁理士法人いくみ特許事務所
(72)発明者　富田 嘉彦
千葉県袖ケ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内
(72)発明者　李 維
千葉県袖ケ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内
(72)発明者　松本 剛
千葉県袖ケ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内
(72)発明者　香川 靖之
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、二次電池セパレータの製造方法、および、二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＳＰ値１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上の水溶性ポリマーと、

ＳＰ値１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$未満の非水溶性ポリマーとの複合ポリマーを含み、

前記水溶性ポリマーは、第１反応性官能基を含み、

前記非水溶性ポリマーは、前記第１反応性官能基に化学結合可能な第２反応性官能基を含み、

前記複合ポリマーにおいて、

前記第１反応性官能基の少なくとも一部と、

前記第２反応性官能基の少なくとも一部とが化学結合している、二次電池セパレータ用コート材原料。

【請求項２】

前記水溶性ポリマーの前記第１反応性官能基が、カルボキシ基を含み、

前記非水溶性ポリマーの前記第２反応性官能基が、グリシジル基を含む、請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。

【請求項３】

前記水溶性ポリマーは、

（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位と、

カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位とを有し、

前記非水溶性ポリマーは、
（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位と、
グリシジル基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位とを有する請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
【請求項４】
前記水溶性ポリマーおよび前記非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、
前記水溶性ポリマーが、５０質量部以上９９質量部以下であり、
前記非水溶性ポリマーが、１質量部以上５０質量部以下である、請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
【請求項５】
前記水溶性ポリマーの重量平均分子量が、１万以上２０万以下である、請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
【請求項６】
前記水溶性ポリマーのガラス転移温度が、１５０℃以上２４０℃以下である、請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
【請求項７】
前記非水溶性ポリマーのガラス転移温度が、－４０℃以上５０℃以下である、請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料。
【請求項８】
請求項１に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を含むことを特徴とする、二次電池セパレータ用コート材。
【請求項９】
さらに、無機充填剤と分散剤とを含む
ことを特徴とする、請求項８に記載の二次電池セパレータ用コート材。
【請求項１０】
多孔膜と、
前記多孔膜の少なくとも片面に配置される請求項８に記載の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜と
を備えることを特徴とする、二次電池セパレータ。
【請求項１１】
多孔膜を準備する工程、および、
前記多孔膜の少なくとも片面に、請求項８に記載の二次電池セパレータ用コート材を塗布する工程を備える
ことを特徴とする、二次電池セパレータの製造方法。
【請求項１２】
正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に配置される請求項１０に記載される二次電池セパレータとを備えることを特徴とする、二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、二次電池セパレータの製造方法、および、二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、二次電池内には、正極と負極とを隔離し、電解液中のイオンを通過させるためのセパレータが備えられている。
【０００３】
このようなセパレータとしては、例えば、ポリオレフィン多孔膜が知られており、また、セパレータの表面に、種々の機能層を設けることが知られている。
【０００４】

セパレータに形成される機能層としては、例えば、アルミナおよび樹脂を含む機能層用組成物を、ポリエチレン製セパレータ基材に塗布および乾燥させて得られる機能層が知られている。機能層用組成物として、アクリルアミド、メタクリル酸およびジメチルアクリルアミドを重合させて得られる水溶性重合体と、ｎ－ブチルアクリレート、メタクリル酸、アクリロニトリル、Ｎ－メチロールアクリルアミドおよびアリルグリシジルエーテルを重合させて得られる粒子状重合体と、アルミナと、分散剤と、界面活性剤との混合物が、提案されている（例えば、特許文献１（実施例１）参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】国際公開２０１７／０２６０９５号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

一方、セパレータの形状が、熱による収縮で変化すると、正極と負極との間でショートする可能性がある。そのため、機能層には、耐熱性が要求される。しかし、上記の機能層は、耐熱性が十分ではないという不具合がある。

【０００７】

また、二次電池のセパレータは、発電のためにイオンを通過させる必要がある。そのため、機能層には、透気性が要求される。しかし、上記した機能層は、セパレータの透気性を低下させるという不具合がある。

【０００８】

さらに、機能層には、セパレータに対する密着性の向上が要求されている。しかし、上記した機能層は、セパレータに対する密着性が十分ではないという不具合がある。

【０００９】

加えて、機能層用組成物には、機能層の生産性の観点から、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性が要求されている。

【００１０】

本発明は、優れた耐熱性、透気性および密着性を兼ね備える二次電池セパレータを得ることができ、さらに、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性にも優れる二次電池セパレータ用コート材原料、その二次電池セパレータ用コート材原料を含む二次電池セパレータ用コート材、その二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備える二次電池セパレータ、その二次電池セパレータの製造方法、および、その二次電池セパレータを備える二次電池である。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明［１］は、ＳＰ値１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上の水溶性ポリマーと、ＳＰ値１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$未満の非水溶性ポリマーとの複合ポリマーを含み、前記水溶性ポリマーは、第１反応性官能基を含み、前記非水溶性ポリマーは、前記第１反応性官能基に化学結合可能な第２反応性官能基を含み、前記複合ポリマーにおいて、前記第１反応性官能基の少なくとも一部と、前記第２反応性官能基の少なくとも一部とが化学結合している、二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１２】

本発明［２］は、前記水溶性ポリマーの前記第１反応性官能基が、カルボキシ基を含み、前記非水溶性ポリマーの前記第２反応性官能基が、グリシジル基を含む、上記［１］に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１３】

本発明［３］は、前記水溶性ポリマーは、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位と、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位とを有し、前記非水溶性ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位と、グリシ

ジル基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位とを有する、上記［１］または［２］に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１４】

本発明［４］は、前記水溶性ポリマーおよび前記非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、前記水溶性ポリマーが、５０質量部以上９９質量部以下であり、前記非水溶性ポリマーが、１質量部以上５０質量部以下である、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１５】

本発明［５］は、前記水溶性ポリマーの重量平均分子量が、１万以上２０万以下である、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１６】

本発明［６］は、前記水溶性ポリマーのガラス転移温度が、１５０℃以上２４０℃以下である、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１７】

本発明［７］は、前記非水溶性ポリマーのガラス転移温度が、－４０℃以上５０℃以下である、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を、含んでいる。

【００１８】

本発明［８］は、上記［１］～［７］のいずれか一項に記載の二次電池セパレータ用コート材原料を含む、二次電池セパレータ用コート材を、含んでいる。

【００１９】

本発明［９］は、さらに、無機充填剤と分散剤とを含む、上記［８］に記載の二次電池セパレータ用コート材を、含んでいる。

【００２０】

本発明［１０］は、多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に配置される上記［８］または［９］に記載の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備える、二次電池セパレータを、含んでいる。

【００２１】

本発明［１１］は、多孔膜を準備する工程、および、前記多孔膜の少なくとも片面に、上記［８］または［９］に記載の二次電池セパレータ用コート材を塗布する工程を備える、二次電池セパレータの製造方法を、含んでいる。

【００２２】

本発明［１２］は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に配置される上記［１０］に記載される二次電池セパレータとを備える、二次電池を、含んでいる。

【発明の効果】

【００２３】

本発明の二次電池セパレータ用コート材原料は、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの複合ポリマーを含み、水溶性ポリマーは、第１反応性官能基を含み、非水溶性ポリマーは、第１反応性官能基に化学結合可能な第２反応性官能基を含み、複合ポリマーにおいて、第１反応性官能基の少なくとも一部と、第２反応性官能基の少なくとも一部とが化学結合している。

【００２４】

そのため、本発明の二次電池セパレータ用コート材原料は、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性に優れる。さらに、本発明の二次電池セパレータ用コート材原料によれば、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを得られる。

【００２５】

本発明の二次電池セパレータ用コート材は、上記の二次電池セパレータ用コート材原料を含むため、二次電池セパレータの生産性の向上を図ることができる。さらに、本発明の

二次電池セパレータ用コート材は、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを得られる。

【００２６】

本発明の二次電池セパレータは、上記の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備えるため、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。

【００２７】

本発明の二次電池セパレータの製造方法によれば、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを、効率よく製造できる。

【００２８】

本発明の二次電池は、上記の二次電池セパレータを備えているため、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。その結果、本発明の二次電池は、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

本発明の二次電池セパレータ用コート材原料は、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの複合ポリマーを含んでいる。複合ポリマーは、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとを含み、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとは化学結合している。すなわち、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが化学結合することによって、複合ポリマーが形成されている。

【００３０】

水溶性ポリマーは、二次電池セパレータ用コート材原料の水に対する溶解性を向上させるポリマーである。水溶性ポリマーは、比較的親水性であり、水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上である。

【００３１】

なお、ＳＰ値は、Ｍｉｌｌｉｏｎ Ｚｉｌｌｉｏｎ Ｓｏｆｔｗａｒｅ社の計算ソフトＣＨＥＯＰＳ（ｖｅｒｓｉｏｎ４．０）にて算出できる。また、該計算ソフトで用いられる計算手法は、Ｃｏｍｐｕｔａｔｉｏｎａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ａ．Ａ．Ａｓｋａｄｓｋｉｉ、Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ Ｉｎｔｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂ （２００５／１２／３０））Ｃｈａｐｔｅｒ ＸＩＩに記載されている（以下同様）。

【００３２】

水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、より具体的には、１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、好ましくは、１３．２（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、より好ましくは、１３．４（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上である。また、水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、例えば、２０．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、好ましくは、１８．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、より好ましくは、１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下である。

【００３３】

水溶性ポリマーは、第１反応性官能基を含んでいる。第１反応性官能基は、非水溶性ポリマー（後述）の第２反応性官能基（後述）に化学結合するための官能基である。第１反応性官能基としては、例えば、カルボキシ基、水酸基、グリシジル基、イソシアネート基およびリン酸基が挙げられる。複合ポリマーの生産容易性の観点から、第１反応性官能基として、好ましくは、カルボキシ基が挙げられる。

【００３４】

水溶性ポリマーは、水溶性ポリマー原料（モノマー組成物）を、公知の方法で重合することにより得られる。水溶性ポリマー原料は、水溶性ポリマーのＳＰ値が上記範囲となり、かつ、上記の第１反応性官能基が水溶性ポリマーに含まれるように、適宜選択される。

【００３５】

より具体的には、水溶性ポリマー原料は、例えば、（メタ）アクリルアミドと、第１反応性官能基含有モノマーとを含有する。なお、（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを示す（以下同様）。

【００３６】
水溶性ポリマー原料が、（メタ）アクリルアミドを含んでいれば、水溶性ポリマーは、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位を有するため、水溶性（ＳＰ値）を良好に調整できる。
【００３７】
（メタ）アクリルアミドとしては、アクリルアミドおよびメタクリルアミドが挙げられ、好ましくは、メタクリルアミドが挙げられる。
【００３８】
第１反応性官能基含有モノマーは、上記した第１反応性官能基と、エチレン性二重結合とを含有するモノマーである。第１反応性官能基含有モノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有ビニルモノマー、水酸基含有ビニルモノマー、グリシジル基含有ビニルモノマー、イソシアネート基含有ビニルモノマーおよびリン酸基含有ビニルモノマーが挙げられる。
【００３９】
カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびこれらの塩が挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸が挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水フマル酸が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。
【００４０】
水酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、１－メチル－２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、および、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。
【００４１】
グリシジル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、および、アリルグリシジルエーテルが挙げられる。
【００４２】
イソシアネート基含有ビニルモノマーとしては、例えば、イソシアナトメチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、３－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、１－メチル－２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、および、４－イソシアナトブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。
【００４３】
リン酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、アシッドホスフォオキシエチル（メタ）アクリレート、および、モノ（２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）ホスフェートが挙げられる。
【００４４】
これら第１反応性官能基含有モノマーは、単独使用または２種類以上併用できる。なお、第１反応性官能基含有モノマーが２種類以上併用される場合、第１反応性官能基含有モノマーの種類は、第１反応性官能基同士で結合しないように適宜選択される。
【００４５】
第１反応性官能基含有モノマーとして、好ましくは、カルボキシ基含有ビニルモノマーが挙げられる。水溶性ポリマー原料が、カルボキシ基含有ビニルモノマーを含んでいれば、水溶性ポリマーは、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位を有するため、優れた水溶性を得ることができる。
【００４６】
また、水溶性ポリマー原料は、任意成分として、共重合性モノマー（以下、第１共重合

性モノマーと称する。）を含有することができる。第１共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミドおよび／または第１反応性官能基含有モノマーと共重合可能なモノマーが挙げられる。

【００４７】

第１共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数１～２０のアルキル部分を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。そのようなアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｓ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、および、オクタデシル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

【００４８】

また、第１共重合性モノマーとしては、例えば、３級アミノ基含有ビニルモノマー、４級アンモニウム基含有ビニルモノマー、シアノ基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマー、および、アセトアセトキシ基含有ビニルモノマーが挙げられる。

【００４９】

３級アミノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、および、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジ－ｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、および、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、および、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

【００５０】

４級アンモニウム基含有ビニルモノマーとしては、例えば、上記３級アミノ基含有モノマーに４級化剤を作用させた４級化物が挙げられる。４級化剤としては、例えば、エピハロヒドリン、ハロゲン化ベンジルおよびハロゲン化アルキルが挙げられる。

【００５１】

シアノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。

【００５２】

スルホン酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、および、アクリルアミドｔ－ブチルスルホン酸が挙げられる。また、スルホン酸基含有ビニルモノマーとしては、塩も挙げられる。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が挙げられる。スルホン酸基含有モノマーの塩として、より具体的には、例えば、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、および、メタリルスルホン酸アンモニウムが挙げられる。

【００５３】

アセトアセトキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アセトアセトキシエチルが挙げられる。

【００５４】

さらに、第１共重合性モノマーとしては、例えば、ビニルエステル類、芳香族ビニルモノマー、不飽和カルボン酸アミド（（メタ）アクリルアミドを除く。）、複素環式ビニル

化合物、ハロゲン化ビニリデン化合物、α－オレフィン類、ジエン類、および、架橋性ビニルモノマーも挙げられる。ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルが挙げられる。芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエンおよびクロロスチレンが挙げられる。不飽和カルボン酸アミドとしては、例えば、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドが挙げられる。複素環式ビニル化合物としては、例えば、ビニルピロリドンが挙げられる。ハロゲン化ビニリデン化合物としては、例えば、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンが挙げられる。α－オレフィン類としては、例えば、エチレンおよびプロピレンが挙げられる。ジエン類としては、例えば、ブタジエンが挙げられる。架橋性ビニルモノマーとしては、例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコール鎖含有ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。

【００５５】

これら第１共重合性モノマーは、単独使用または２種類以上併用することができる。第１共重合性モノマーとして、耐熱性および透気性の観点から、好ましくは、３級アミノ基含有ビニルモノマーが挙げられる。

【００５６】

また、第１反応性官能基と第２反応性官能基との組み合わせによって、後述する第２反応性官能基と反応できない（または、反応可能であるが、反応速度などの観点からほとんど反応しない）種類の第１反応性官能基を含有する第１反応性官能基含有モノマーは、第１共重合性モノマーに分類される。水溶性の度合い（ＳＰ値）を調整する観点から、第１共重合性モノマーとして、好ましくは、第１反応性基含有モノマーとして上記した水酸基含有ビニルモノマーが挙げられる。

【００５７】

また、好ましくは、第１共重合性モノマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有しない。すなわち、水溶性ポリマー原料は、好ましくは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有しない。より具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有していないモノマー組成物は、好ましくは、水溶性ポリマー原料であり、後述する非水溶性ポリマー原料とは区別される。

【００５８】

水溶性ポリマー原料において、各モノマーの割合は、水溶性ポリマーのＳＰ値が上記範囲となり、かつ、水溶性ポリマーが上記の第１反応性官能基を含むように、適宜選択される。

【００５９】

例えば、水溶性ポリマー原料は、（メタ）アクリルアミドおよび第１反応性官能基含有モノマーからなるか、または、（メタ）アクリルアミド、第１反応性官能基含有モノマーおよび第１共重合性モノマーからなる。

【００６０】

水溶性ポリマー原料は、好ましくは、（メタ）アクリルアミドおよびカルボキシ基含有ビニルモノマーからなるか、または、（メタ）アクリルアミド、カルボキシ基含有ビニルモノマーおよび第１共重合性モノマーからなる。

【００６１】

（メタ）アクリルアミドの含有割合は、優れた耐熱性を得る観点から、水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、４０質量部以上、好ましくは、５０質量部以上、より好ましくは、６０質量部以上、さらに好ましくは、７０質量部以上である。また、（メタ）アクリルアミドの含有割合は、優れた耐熱性を得る観点から、水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、９７質量部以下、好ましくは、９６質量部以下、より好ましくは、９５質量部以下である。

【００６２】

また、第１反応性官能基含有モノマーの含有割合は、水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、３質量部以上、好ましくは、８質量部以上、より好ましくは、１０質量部以上である。また、第１反応性官能基含有モノマーの含有割合は、水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、６０質量部以下、好ましくは、４０質量部以下、より好ましくは、３０質量部以下、さらに好ましくは、２０質量部以下である。

【００６３】

また、水溶性ポリマー原料において、第１共重合性モノマーの含有割合は、水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、４０質量部以下、好ましくは、２０質量部以下、より好ましくは、１５質量部以下であり、例えば、０質量部以上である。

【００６４】

そして、水溶性ポリマーは、上記した水溶性ポリマー原料を、後述する方法で重合することにより得られる。水溶性ポリマーにおける各モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、水溶性ポリマー原料中の各モノマーの含有率と、同一である。

【００６５】

すなわち、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位の含有率は、優れた耐熱性を得る観点から、水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、４０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上、より好ましくは、６０質量％以上、さらに好ましくは、７０質量％以上である。また、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位の含有率は、優れた耐熱性を得る観点から、水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、９７質量％以下、好ましくは、９６質量％以下、より好ましくは、９５質量％以下である。

【００６６】

また、第１反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位の含有率が、水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、３質量％以上、好ましくは、８質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上である。また、第１反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位の含有率が、水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、６０質量％以下、好ましくは、４０質量％以下、より好ましくは、３０質量％以下、さらに好ましくは、２０質量％以下である。

【００６７】

また、第１共重合性モノマーに由来する繰り返し単位の含有率が、水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、４０質量％以下、好ましくは、２０質量％以下、より好ましくは、１５質量％以下であり、例えば、０質量％以上である。

【００６８】

水溶性ポリマーの重量平均分子量（ＧＰＣ法による標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量）は、耐熱性および透気性の観点から、例えば、５千以上、好ましくは、１万以上、より好ましくは、３万以上、さらに好ましくは、５万以上である。また、水溶性ポリマーの重量平均分子量（ＧＰＣ法による標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算重量平均分子量）は、低粘性の観点から、例えば、５０万以下、好ましくは、２０万以下、より好ましくは、１５万以下、さらに好ましくは、１０万以下、とりわけ好ましくは、８万以下である。

【００６９】

水溶性ポリマーの重量平均分子量が上記範囲であれば、とりわけ貯蔵安定性、均一分散性および低粘性の向上を図ることができる。なお、重量平均分子量の測定方法は、後述する実施例に準拠する。

【００７０】

また、水溶性ポリマーのガラス転移温度は、耐熱性および透気性の観点から、例えば、１００℃以上、好ましくは、１５０℃以上、より好ましくは、２００℃以上、さらに好ましくは、２１０℃以上である。また、水溶性ポリマーのガラス転移温度は、二次電池セパレータ用コート材を塗工した塗工層の柔軟性の観点から、例えば、３００℃以下、好ましくは、２４０℃以下、より好ましくは、２３０℃以下、さらに好ましくは、２２０℃以下である。

【００７１】
水溶性ポリマーのガラス転移温度が上記範囲であれば、とりわけ耐熱性、透気性および密着性を兼ね備える二次電池セパレータを得ることができ、さらに、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性の向上を図ることができる。なお、ガラス転移温度は、ＦＯＸの式により算出される（以下同様）。
【００７２】
水溶性ポリマーの比重は、例えば、１．０２以上、好ましくは、１．０５以上である。また、水溶性ポリマーの比重は、例えば、１．２０以下、好ましくは、１．１５以下である。
【００７３】
非水溶性ポリマーは、二次電池セパレータ用コート材原料の密着性を向上させるポリマーである。非水溶性ポリマーは、比較的疎水性であり、非水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$未満である。
【００７４】
非水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、より具体的には、１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$未満、好ましくは、１２．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、より好ましくは、１２．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、さらに好ましくは、１１．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下である。また、非水溶性ポリマーのＳＰ値（溶解度パラメータ）は、例えば、７．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、好ましくは、８．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、より好ましくは、９．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上である。
【００７５】
非水溶性ポリマーは、第２反応性官能基を含んでいる。第２反応性官能基は、上記の水溶性ポリマーの第１反応性官能基に化学結合するための官能基である。第２反応性官能基としては、例えば、カルボキシ基、水酸基、グリシジル基、イソシアネート基およびリン酸基が挙げられる。第２反応性官能基は、第１反応性官能基の種類に応じて適宜選択される。
【００７６】
より具体的には、例えば、第１反応性官能基がカルボキシ基を含む場合、第２反応性官能基としては、例えば、カルボキシル基に対して結合可能なグリシジル基が選択される。
また、例えば、第１反応性官能基が水酸基を含む場合、第２反応性官能基としては、例えば、水酸基に対して結合可能なイソシアネート基が選択される。また、例えば、第１反応性官能基がグリシジル基を含む場合、第２反応性官能基としては、グリシジル基に対して結合可能なカルボキシル基および／またはリン酸基が選択される。また、例えば、第１反応性官能基がイソシアネート基を含む場合、第２反応性官能基としては、イソシアネート基に対して結合可能な水酸基が選択される。また、例えば、第１反応性官能基がリン酸基を含む場合、第２反応性官能基としては、リン酸基に対して結合可能なグリシジル基が選択される。複合ポリマーの生産容易性の観点から、第２反応性官能基として、好ましくは、グリシジル基が挙げられる。
【００７７】
非水溶性ポリマーは、非水溶性ポリマー原料（モノマー組成物）を、公知の方法で重合することにより得られる。水溶性ポリマー原料は、非水溶性ポリマーのＳＰ値が上記範囲となり、かつ、上記の第２反応性官能基が非水溶性ポリマーに含まれるように、適宜選択される。
【００７８】
より具体的には、非水溶性ポリマー原料（モノマー組成物）は、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、第２反応性官能基含有モノマーとを含有する。
【００７９】
非水溶性ポリマー原料が、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含んでいれば、非水溶性ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位を有するため、非水溶性（ＳＰ値）を良好に調整できる。

【００８０】
（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、上記した（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、より具体的には、炭素数１～２０のアルキル部分を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、好ましくは、炭素数１～４のアルキル部分を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられ、より好ましくは、ｎ－ブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。
【００８１】
第２反応性官能基含有モノマーは、上記した第２反応性官能基と、エチレン性二重結合とを含有するモノマーである。第２反応性官能基含有モノマーとしては、例えば、上記したカルボキシ基含有ビニルモノマー、上記した水酸基含有ビニルモノマー、上記したグリシジル基含有ビニルモノマー、上記したイソシアネート基含有ビニルモノマーおよび上記したリン酸基含有ビニルモノマーが挙げられる。
【００８２】
これら第２反応性官能基含有モノマーは、単独使用または２種類以上併用できる。なお、第２反応性官能基含有モノマーが２種類以上併用される場合、第２反応性官能基含有モノマーの種類は、第２反応性官能基同士で結合しないように適宜選択される。
【００８３】
第２反応性官能基含有モノマーは、第１反応性官能基含有モノマーの種類に応じて、適宜選択される。すなわち、第１反応性官能基および第２反応性官能基が、上記した組み合わせとなるように、適宜選択される。
【００８４】
より具体的には、例えば、第１反応性官能基含有モノマーがカルボキシ基含有ビニルモノマーを含む場合、第２反応性官能基としては、例えば、グリシジル基含有ビニルモノマーが選択される。また、例えば、第１反応性官能基含有モノマーが水酸基含有ビニルモノマーを含む場合、第２反応性官能基含有モノマーとしては、例えば、イソシアネート基含有ビニルモノマーが選択される。また、例えば、第１反応性官能基含有モノマーがグリシジル基含有ビニルモノマーを含む場合、第２反応性官能基含有モノマーとしては、カルボキシル基含有ビニルモノマーおよび／またはリン酸基含有ビニルモノマーが選択される。
また、例えば、第１反応性官能基含有モノマーがイソシアネート基含有ビニルモノマーを含む場合、第２反応性官能基含有モノマーとしては、水酸基含有ビニルモノマーが選択される。また、例えば、第１反応性官能基含有モノマーがリン酸基含有ビニルモノマーを含む場合、第２反応性官能基含有モノマーとしては、グリシジル基含有ビニルモノマーが選択される。
【００８５】
第２反応性官能基含有モノマーとして、好ましくは、グリシジル基含有ビニルモノマーが挙げられる。非水溶性ポリマー原料が、グリシジル基含有ビニルモノマーを含んでいれば、非水溶性ポリマーは、グリシジル基含有ビニルモノマーに由来する繰り返し単位を有するため、生産性よく複合ポリマーが得られる。
【００８６】
また、非水溶性ポリマー原料は、任意成分として、共重合性モノマー（以下、第２共重合性モノマーと称する。）を含有することができる。第２共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび／または第２反応性官能基含有モノマーと共重合可能なモノマーが挙げられる。
【００８７】
第２共重合性モノマーとしては、例えば、上記した３級アミノ基含有ビニルモノマー、上記した４級アンモニウム基含有ビニルモノマー、上記したシアノ基含有ビニルモノマー、上記したスルホン酸基含有ビニルモノマー、上記したアセトアセトキシ基含有ビニルモノマー、上記したビニルエステル類、上記した芳香族ビニルモノマー、上記した不飽和カルボン酸アミド（（メタ）アクリルアミドを含む）、上記した複素環式ビニル化合物、上

記したハロゲン化ビニリデン化合物、上記したα－オレフィン類、上記したジエン類、および、上記した架橋性ビニルモノマーが挙げられる。

【００８８】

これら第２共重合性モノマーは、単独使用または２種類以上併用することができる。第２共重合性モノマーとして、密着性の観点から、好ましくは、芳香族ビニルモノマーが挙げられる。

【００８９】

なお、第１反応性官能基と第２反応性官能基との組み合わせによって、上記した第１反応性官能基と反応できない（または、反応可能であるが、反応速度などの観点からほとんど反応しない）種類の第２反応性官能基を含有する第２反応性官能基含有モノマーは、第２共重合性モノマーに分類される。非水溶性の度合い（ＳＰ値）を調整する観点から、第２共重合性モノマーとして、好ましくは、第２反応性基含有モノマーとして上記したカルボキシ基含有ビニルモノマーおよび水酸基含有ビニルモノマーが挙げられる。

【００９０】

また、非水溶性ポリマー原料は、好ましくは、実質的に、シアノ基含有ビニルモノマー（具体的には、（メタ）アクリロニトリル）を含まない。実質的に、シアノ基含有ビニルモノマーを含まないとは、非水溶性ポリマー原料に対して、シアノ基含有ビニルモノマーが、例えば、２．０質量％以下、好ましくは、１．０質量％以下であることを意味する。

シアノ基含有ビニルモノマーを配合すると、二次電池セパレータ用コート材（後述）の耐電解液性が低下する場合がある。そのため、非水溶性ポリマー原料は、好ましくは、シアノ基含有ビニルモノマーを含まない。

【００９１】

非水溶性ポリマー原料において、各モノマーの割合は、非水溶性ポリマーのＳＰ値が上記範囲となり、かつ、非水溶性ポリマーが上記の第２反応性官能基を含むように、適宜選択される。

【００９２】

例えば、非水溶性ポリマー原料は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび第２反応性官能基含有モノマーからなるか、または、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、第２反応性官能基含有モノマーおよび第２共重合性モノマーからなる。

【００９３】

非水溶性ポリマー原料は、好ましくは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびグリシジル基含有ビニルモノマーからなるか、または、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、グリシジル基含有ビニルモノマーおよび第２共重合性モノマーからなる。

【００９４】

例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合は、優れた密着性を得る観点から、非水溶性ポリマー原料１００質量部に対して、例えば、２０質量部以上、好ましくは、３０質量部以上である。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合は、優れた密着性を得る観点から、非水溶性ポリマー原料１００質量部に対して、例えば、９９質量部以下、好ましくは、９０質量部以下、より好ましくは、８０質量部以下、さらに好ましくは、７０質量部以下である。

【００９５】

また、第２反応性官能基含有モノマーの含有割合（総量）は、非水溶性ポリマー原料１００質量部に対して、例えば、１質量部以上、好ましくは、２質量部以上、より好ましくは、３質量部以上、さらに好ましくは、４質量部以上である。また、第２反応性官能基含有モノマーの含有割合（総量）は、非水溶性ポリマー原料１００質量部に対して、例えば、３０質量部以下、好ましくは、２０質量部以下、より好ましくは、１０質量部以下である。

【００９６】

また、非水溶性ポリマー原料において、第２共重合性モノマーの含有割合は、非水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、０質量部以上、好ましくは、１０質

量部以上、より好ましくは、２０質量部以上、さらに好ましくは、３０質量部以上である。また、非水溶性ポリマー原料において、第２共重合性モノマーの含有割合は、非水溶性ポリマー原料の総量１００質量部に対して、例えば、８０質量部以下、好ましくは、７０質量部以下である。

【００９７】

そして、非水溶性ポリマーは、上記した非水溶性ポリマー原料を、後述する方法で重合することにより得られる。非水溶性ポリマーにおける各モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマー原料中の各モノマーの含有率と、同一である。

【００９８】

すなわち、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、優れた密着性を得る観点から、例えば、２０質量％以上、好ましくは、４０質量％以上である。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９０質量％以下、より好ましくは、８０質量％以下、さらに好ましくは、７０質量％以下である。

【００９９】

また、第２反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、１質量％以上、好ましくは、２質量％以上、より好ましくは、３質量％以上、さらに好ましくは、４質量％以上である。また、第２反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、例えば、３０質量％以下、好ましくは、２０質量％以下、より好ましくは、１０質量部以下である。

【０１００】

また、第１共重合性モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、０質量％以上、好ましくは、１０質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上、さらに好ましくは、３０質量％以上であり、例えば、７０質量％以下である。

【０１０１】

また、第２共重合性モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、０質量％以上、好ましくは、１０質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上、さらに好ましくは、３０質量％以上である。また、第２共重合性モノマーに由来する繰り返し単位の含有率は、非水溶性ポリマーの総量に対して、例えば、８０質量％以下、好ましくは、７０質量％以下である。

【０１０２】

非水溶性ポリマーのガラス転移温度は、透気性および密着性の観点から、例えば、－６０℃以上、好ましくは、－４０℃以上、より好ましくは、－２０℃以上、さらに好ましくは、０℃以上である。また、非水溶性ポリマーのガラス転移温度は、低粘性および密着性の観点から、例えば、７０℃以下、好ましくは、５０℃以下、より好ましくは、３０℃以下、さらに好ましくは、１０℃以下である。

【０１０３】

非水溶性ポリマーのガラス転移温度が上記範囲であれば、とりわけ耐熱性、透気性および密着性を兼ね備える二次電池セパレータを得ることができ、さらに、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性の向上を図ることができる。

【０１０４】

非水溶性ポリマーの比重は、例えば、０．８５以上、好ましくは、０．８９以上である。また、非水溶性ポリマーの比重は、例えば、０．９８以下、好ましくは、０．９５以下である。

【０１０５】

水溶性ポリマーの比重と非水溶性ポリマーの比重との差は、例えば、０．０４以上、好ましくは、０．１０以上である。また、水溶性ポリマーの比重と非水溶性ポリマーの比重

との差は、例えば、０．３５以下、好ましくは、０．２５以下である。
【０１０６】
次に、複合ポリマーおよび二次電池セパレータ用コート材原料を製造する方法について、説明する。
【０１０７】
具体的には、複合ポリマーおよび二次電池セパレータ用コート材原料の製造方法として、例えば、第１方法および第２方法が挙げられる。第１方法では、例えば、水溶性ポリマー原料を重合し、水溶性ポリマーを得た後に、水溶性ポリマー存在下で、非水溶性ポリマー原料を重合する。第２方法では、まず、非水溶性ポリマー原料を重合し、非水溶性ポリマーを得た後に、非水溶性ポリマー存在下で、水溶性ポリマー原料を重合する。好ましくは、第１方法が挙げられる。
【０１０８】
第１方法は、水溶性ポリマー原料を重合してなる水溶性ポリマーを得る工程（第１工程）と、水溶性ポリマーの存在下で、非水溶性ポリマー原料を重合してなる水溶性ポリマーを得るとともに、第１反応性官能基の少なくとも一部と第２反応性官能基の少なくとも一部とを化学結合させる工程（第２工程）とを備えている。
【０１０９】
より具体的には、第１工程では、まず、水溶性ポリマー原料を重合させ、水溶性ポリマーを得る。水溶性ポリマーの合成では、水に、公知の重合開始剤を配合し、水中に水溶性ポリマー原料を滴下して、水溶性ポリマー原料を重合させる。また、水溶性ポリマーの重合においては、製造安定性の向上を図る観点から、必要に応じて、公知の乳化剤（界面活性剤）を配合できる。
【０１１０】
重合条件は、水溶性ポリマー原料の種類に応じて、適宜設定される。例えば、常圧下において、重合温度が、例えば、３０℃以上、好ましくは、５０℃以上である。また、重合温度が、例えば、９５℃以下、好ましくは、８５℃以下である。また、重合時間が、例えば、１時間以上、好ましくは、２時間以上である。また、重合時間が、例えば、３０時間以下、好ましくは、２０時間以下である。
【０１１１】
また、非水溶性ポリマーの重合においては、製造安定性の向上を図る観点から、例えば、公知の添加剤を、適宜の割合で配合できる。添加剤としては、例えば、ｐＨ調整剤、金属イオン封止剤、分子量調節剤（連鎖移動剤）が挙げられる。
【０１１２】
これにより、水溶性ポリマー原料が重合され、水溶性ポリマーが得られる。水溶性ポリマーは、第１反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位を有する。すなわち、水溶性ポリマーは、分子中に、第１反応性官能基を含んでいる。
【０１１３】
また、水溶性ポリマーは、水に溶解された水溶液として得られる。水溶液において、水溶性ポリマーの固形分濃度は、目的および用途に応じて、適宜設定される。
【０１１４】
次いで、第２工程では、水溶性ポリマー存在下で、非水溶性ポリマー原料を重合する。より具体的には、非水溶性ポリマー原料を水中に乳化させ、その乳化液を、上記の水溶性ポリマーの水溶液に添加し、非水溶性ポリマー原料を重合させる。
【０１１５】
重合条件は、非水溶性ポリマー原料の種類に応じて、適宜設定される。例えば、常圧下において、重合温度が、例えば、３０℃以上、好ましくは、５０℃以上である。また、重合温度が、例えば、９５℃以下、好ましくは、８５℃以下である。また、重合時間が、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１．５時間以上である。また、重合時間が、例えば、２０時間以下、好ましくは、１０時間以下である。
【０１１６】

これにより、非水溶性ポリマー原料が重合され、非水溶性ポリマーが得られる。非水溶性ポリマーは、第２反応性官能基含有モノマーに由来する繰り返し単位を有する。すなわち、非水溶性ポリマーは、分子中に、第２反応性官能基を含んでいる。

【０１１７】

そして、この方法では、非水溶性ポリマーの生成とともに、非水溶性ポリマー中の第２反応性官能基の少なくとも一部が、水溶性ポリマー中の第１反応性官能基の少なくとも一部と、化学結合する。

【０１１８】

より具体的には、例えば、第１反応性官能基がカルボキシ基を含む場合、そのカルボキシ基は、第２反応性官能基としてのグリシジル基と化学結合する。また、例えば、第１反応性官能基が水酸基を含む場合、その水酸基は、第２反応性官能基としてのイソシアネート基と化学結合する。また、例えば、第１反応性官能基がグリシジル基を含む場合、そのグリシジル基は、第２反応性官能基としてのカルボキシル基および／またはリン酸基と化学結合する。また、例えば、第１反応性官能基がイソシアネート基を含む場合、そのイソシアネート基は、第２反応性官能基としての水酸基と化学結合する。また、例えば、第１反応性官能基がリン酸基を含む場合、そのリン酸基は、第２反応性官能基としてのグリシジル基と化学結合する。

【０１１９】

なお、これらの反応条件は、第１反応性官能基の種類、および、第２反応性官能基の種類に応じて適宜設定される。第１反応性官能基および第２反応性官能基の反応は、通常、第２工程における非水溶性ポリマーの合成と同時に進行する。

【０１２０】

その結果、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとを化学結合させることができ、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの複合ポリマーが得られる。これにより、複合ポリマーを含む分散液（二次電池セパレータ用コート材原料）が得られる。

【０１２１】

この分散液において、二次電池セパレータ用コート材原料の含有量（分散液の固形分濃度）は、例えば、５質量％以上であり、また、例えば、５０質量％以下である。

【０１２２】

このような二次電池セパレータ用コート材原料において、非水溶性ポリマーの質量に対する、水溶性ポリマーの質量の比率は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、水溶性ポリマーおよび非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、水溶性ポリマーが、耐熱性の観点から、例えば、４０質量部以上、好ましくは、５０質量部以上、より好ましくは、６０質量部以上、さらに好ましくは、７０質量部以上、とりわけ好ましくは、８０質量部以上である。また、水溶性ポリマーおよび非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、水溶性ポリマーが、透気性および密着性の観点から、例えば、９９．９質量部以下、好ましくは、９９質量部以下、より好ましくは、９７質量部以下、さらに好ましくは、９５質量部以下である。

【０１２３】

また、水溶性ポリマーおよび非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、非水溶性ポリマーが、透気性および密着性の観点から、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、１質量部以上、より好ましくは、３質量部以上、より好ましくは、５質量部以上である。

また、水溶性ポリマーおよび非水溶性ポリマーの総量１００質量部に対して、非水溶性ポリマーが、耐熱性の観点から、例えば、６０質量部以下、好ましくは、５０質量部以下、より好ましくは、４０質量部以下、さらに好ましくは、３０質量部以下、とりわけ好ましくは、２０質量部以下である。

【０１２４】

なお、非水溶性ポリマーの質量および水溶性ポリマーの質量は、非水溶性ポリマー原料および水溶性ポリマー原料の仕込みの量から算出することができる。すなわち、上記の水溶性ポリマーの質量とは、水溶性ポリマー原料の質量を意味し、上記の非水溶性ポリマー

の質量とは、非水溶性ポリマー原料の質量を意味する。

【０１２５】

そして、本発明の二次電池セパレータ用コート材原料は、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの複合ポリマーを含み、水溶性ポリマーは、第１反応性官能基を含み、非水溶性ポリマーは、第１反応性官能基に化学結合可能な第２反応性官能基を含み、複合ポリマーにおいて、第１反応性官能基の少なくとも一部と、第２反応性官能基の少なくとも一部とが化学結合している。

【０１２６】

そのため、上記の二次電池セパレータ用コート材原料は、貯蔵安定性、均一分散性および低粘性に優れる。さらに、上記の二次電池セパレータ用コート材原料によれば、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを得られる。

【０１２７】

とりわけ、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが、複合ポリマーを形成せず、単に混合されている場合、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの比重差によって分離を生じる。また、分離を抑制するために、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとを個別に用意し、使用時にこれらを混合することも検討されるが、作業が煩雑であり、さらに、混合物は均一分散性に劣る。

【０１２８】

これに対して、上記の二次電池セパレータ用コート材原料では、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが化学結合し、複合ポリマーを形成しているため、比重差による分離を抑制でき、優れた貯蔵安定性を得られる。さらに、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが化学結合し、複合ポリマーを形成しているため、使用時における混合工程が不要であり、作業性および均一分散性に優れる。

【０１２９】

さらに、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが化学結合しておらず、複合ポリマーを形成していない場合、水溶性ポリマー間の相互作用が大きいため、高粘度化を惹起する。

【０１３０】

これに対して、上記の二次電池セパレータ用コート材原料では、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが化学結合し、複合ポリマーを形成しているため、水溶性ポリマーが非水溶性ポリマーに固定される。そのため、水溶性ポリマー間の相互作用が抑制され、その結果、高粘度化が抑制されて、優れた低粘性が得られる。

【０１３１】

そして、本発明の二次電池セパレータ用コート材は、上記の二次電池セパレータ用コート材原料と、必要により、無機充填剤と、分散剤とを含んでいる。

【０１３２】

二次電池セパレータ用コート材原料の配合割合は、二次電池セパレータ用コート材原料と、無機充填剤と、分散剤との総量（以下、二次電池セパレータ用コート材成分とする。

【０１３３】

）１００質量部（固形分）に対して、例えば、０．１質量部以上（固形分）であり、また、例えば、１０質量部以下（固形分）である。

【０１３４】

無機充填剤としては、例えば、酸化物、窒化物、炭化物、硫酸物、水酸化物、ケイ酸物および鉱物が挙げられる。酸化物としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛および酸化鉄が挙げられる。窒化物としては、例えば、窒化ケイ素、窒化チタンおよび窒化ホウ素が挙げられる。炭化物としては、例えば、シリコンカーバイドおよび炭酸カルシウムが挙げられる。硫酸物としては、例えば、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムが挙げられる。水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウムおよび水酸化酸化アルミニウムが挙げられる。ケイ酸物としては、例えば、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂およびガラスが挙げられる。鉱物としては、例えば、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト

、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベストおよびゼオライトが挙げられる。無機充填剤として、好ましくは、酸化物および水酸化物が挙げられ、より好ましくは、酸化アルミニウムおよび水酸化酸化アルミニウムが挙げられる。

【０１３５】

無機充填剤の配合割合は、二次電池セパレータ用コート材成分１００質量部（固形分）に対して、例えば、５０質量部以上（固形分）であり、また、例えば、９９．７質量部以下（固形分）である。

【０１３６】

分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウムおよびポリカルボン酸ナトリウムが挙げられる。分散剤がポリカルボン酸アンモニウムであれば、上記の二次電池セパレータ用コート材原料および無機充填剤を均一に分散させることができ、厚みが均一な塗布膜（後述）を得ることができる。

【０１３７】

分散剤の配合割合は、二次電池セパレータ用コート材成分１００質量部（固形分）に対して、例えば、０．１質量部以上（固形分）であり、また、例えば、５質量部以下（固形分）である。

【０１３８】

二次電池セパレータ用コート材を得るには、まず、水に、無機充填剤および分散剤を上記の割合で配合し、無機充填剤分散液を調製する。

【０１３９】

次いで、その無機充填剤分散液に、二次電池セパレータ用コート材原料（または二次電池セパレータ用コート材原料を含む分散液）を上記の割合で配合し、撹拌する。これにより、二次電池セパレータ用コート材が得られる。

【０１４０】

撹拌方法は、特に限定されず、公知の攪拌装置が使用される。撹拌装置としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散および撹拌羽根が挙げられる。

【０１４１】

二次電池セパレータ用コート材は、例えば、水に分散された分散液として得られる。また、二次電池セパレータ用コート材には、必要により、公知の添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば、親水性樹脂、増粘剤、湿潤剤、消泡剤およびｐＨ調整剤が挙げられる。添加剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

【０１４２】

上記の二次電池セパレータ用コート材は、上記の二次電池セパレータ用コート材原料を含むため、二次電池セパレータの生産性の向上を図ることができる。さらに、上記の二次電池セパレータ用コート材は、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを得られる。

【０１４３】

そして、この二次電池セパレータ用コート材は、二次電池セパレータのコート材として、好適に用いることができる。

【０１４４】

本発明の二次電池セパレータは、公知の方法により製造することができる。

【０１４５】

この方法では、まず、多孔膜を準備する。多孔膜としては、例えば、ポリオレフィン多孔膜および芳香族ポリアミド多孔膜が挙げられ、好ましくは、ポリオレフィン多孔膜が挙げられる。ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンが挙げられる。多孔膜は、必要に応じて、表面処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理およびプラズマ処理が挙げられる。

【０１４６】
多孔膜の厚みは、例えば、１μｍ以上、好ましくは、５μｍ以上である。また、多孔膜の厚みは、例えば、４０μｍ以下、好ましくは、２０μｍ以下である。
【０１４７】
次いで、この方法では、多孔膜の少なくとも片面に、上記のセパレータ用コート材を塗布する。その後、必要により、セパレータ用コート材を乾燥させ、これにより塗布膜を得る。
【０１４８】
塗布方法としては、特に制限されないが、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、マイクログラビアコート法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法およびスプレー塗布法が挙げられる。
【０１４９】
乾燥条件として、乾燥温度は、例えば、４０℃以上であり、また、例えば、８０℃以下である。乾燥後の塗布膜の厚みは、例えば、１μｍ以上、好ましくは、２μｍ以上である。また、乾燥後の塗布膜の厚みは、例えば、１０μｍ以下、好ましくは、８μｍ以下である。
【０１５０】
これにより、多孔膜と、多孔膜の少なくとも片面に配置される上記した二次電池セパレータ用コート材の塗布膜とを備えた二次電池セパレータが製造される。
【０１５１】
なお、上記した説明では、多孔膜の少なくとも片面に、二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を配置したが、多孔膜の両面に、上記の塗布膜を配置することもできる。
【０１５２】
上記の二次電池セパレータは、上記の二次電池セパレータ用コート材の塗布膜を備えるため、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。
【０１５３】
また、上記の二次電池セパレータの製造方法によれば、耐熱性、透気性および密着性に優れる二次電池セパレータを、効率よく製造できる。
【０１５４】
そして、この二次電池セパレータは、二次電池のセパレータとして、好適に用いることができる。
【０１５５】
本発明の二次電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に配置される上記の二次電池セパレータと、正極、負極および上記の二次電池セパレータに含浸される電解質とを備える。
【０１５６】
正極としては、例えば、正極用集電体と、正極用集電体に積層される正極活物質とを備える公知の電極が用いられる。
【０１５７】
正極用集電体としては、公知の導電材料が挙げられる。導電材料としては、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子および導電性ガラスが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。
【０１５８】
正極活物質としては、特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩およびリチウム含有硫酸塩が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。
【０１５９】
負極としては、例えば、負極用集電体と、負極用集電体に積層される負極活物質とを備

える公知の電極が用いられる。
【０１６０】
負極用集電体としては、例えば、銅およびニッケルが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。
【０１６１】
負極活物質としては、例えば、グラファイト、ソフトカーボンおよびハードカーボンが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。
【０１６２】
二次電池が、リチウムイオン電池である場合、電解質としては、例えば、リチウム塩がカーボネート化合物に溶解された溶液が挙げられる。カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）およびエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）が挙げられる。
【０１６３】
そして、二次電池を製造するには、例えば、二次電池のセパレータを、正極と、負極との間に挟み込み、これらを電池筐体（セル）に収容して、電解質を電池筐体に注入する。
【０１６４】
これにより、二次電池を得ることができる。
【０１６５】
上記の二次電池は、上記の二次電池セパレータを備えているため、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。その結果、上記の二次電池は、生産性、耐熱性、透気性および密着性に優れる。
【実施例】
【０１６６】
以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。また、以下の記載において特に言及がない限り、「部」および「％」は質量基準である。
【０１６７】
１．二次電池セパレータ用コート材原料の調製
実施例１～２３および比較例１～６
撹拌機、還流冷却器付きのセパラブルフラスコに、蒸留水６００部と、ラウリル硫酸ナトリウム（界面活性剤）１部とを仕込み、７０℃まで昇温させた。次いで、セパラブルフラスコに過硫酸カリウム（ＫＰＳ、重合開始剤）を表１～表４の記載に従って添加した。
【０１６８】
表１～表４の記載に従って準備した水溶性ポリマー原料１００部を、３００部の蒸留水に溶解させた。次いで、その溶液を、窒素ガスで置換した上記のセパラブルフラスコに、７５℃で１８０分かけて連続的に添加した。その後、水溶性ポリマー原料を７５℃で４時間撹拌し、重合を完結させた。これにより、カルボキシ基（第１反応性官能基）を有する水溶性ポリマーの水溶液を得た。
【０１６９】
次いで、表１～表４の記載に従って準備した非水溶性ポリマー原料を、石鹸水で乳化させた。次いで、その乳化液を、上記の水溶性ポリマーの水溶液に一括添加した。これらの混合物を、撹拌しながら７５℃で４時間撹拌し、重合を完結させた。これにより、グリシジル基（第２反応性官能基）を有する非水溶性ポリマーを得た。また、これとともに、水溶性ポリマーのカルボキシ基と非水溶性ポリマーのグリシジル基とを反応させ、水溶性ポリマーおよび非水溶性ポリマーが化学結合した複合ポリマーを得た。なお、比較例１～６の非水溶性ポリマーは、グリシジル基（第２反応性官能基）を有しておらず、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとが反応しなかった。そのため、比較例１～６では、複合ポリマ

ーを得られず、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの混合ポリマーを得た。

【０１７０】

これにより、複合ポリマーの分散液または混合ポリマーの分散液（以下、ポリマー分散液）として、セパレータ用コート材原料を得た。分散液の固形分濃度は、１０．０質量％であった。

【０１７１】

また、非水溶性ポリマーおよび水溶性ポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ、単位：℃）を、下記のＦＯＸ式により算出した。

【０１７２】

$$1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \cdots + W_n/Tg_n \quad (1)$$

［式中、Ｔｇは共重合体のガラス転移温度（単位：Ｋ）、Tg_i（ｉ＝１、２、・・・ｎ）は、単量体ｉが単独重合体を形成するときのガラス転移温度（単位：Ｋ）、W_i（ｉ＝１、２、・・・ｎ）は、単量体ｉの全単量体中の質量分率を表す。］

【０１７３】

また、非水溶性ポリマーおよび水溶性ポリマーの溶解性パラメータ（ＳＰ値、単位：$(cal/cm^3)^{1/2}$）を、Ｍｉｌｌｉｏｎ Ｚｉｌｌｉｏｎ Ｓｏｆｔｗａｒｅ社の計算ソフトＣＨＥＯＰＳ（ｖｅｒｓｉｏｎ４．０）にて算出した。計算手法は、Ｃｏｍｐｕｔａｔｉｏｎａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ａ．Ａ．Ａｓｋａｄｓｋｉｉ、Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ Ｉｎｔｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂ（２００５／１２／３０））Ｃｈａｐｔｅｒ ＸＩＩに記載されている方法を採用した。

【０１７４】

また、水溶性ポリマーの重量平均分子量を、以下の方法および条件で測定した。すなわち、水溶性ポリマーの重合が完結した時点で、水溶性ポリマーをサンプリングした。次いで、ＧＰＣ装置（装置名：Ｐ ＫＰ－２２、フロム社）を用いて、サンプルの重量平均分子量（Ｍｗ）を求めた。なお、測定条件を下記する。また、重量平均分子量は、標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算分子量である。

【０１７５】

・サンプル濃度：０．１（ｗ／ｖ）％
・サンプル注入量：１００μＬ
・溶離液：０．２Ｍ $NaNO_3$／アクリロニトリル（ＡＮ）＝９０／１０
・流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ
・測定温度：４０℃
・カラム：ＳｈｏｄｅｘｏｈＰＡＫ ＳＢ－８０６Ｍ ＨＱ ×２

【０１７６】

比較例７

国際公開ＷＯ２０１７／０２６０９５号の実施例１に準拠して、セパレータ用コート材原料としての分散液を得た。

【０１７７】

すなわち、撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、表１～表４の記載に従って、水溶性ポリマー原料を仕込み、窒素ガスで反応系内の酸素を除去した。次いで、撹拌下、重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液７部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３部をフラスコに投入した後、室温から８０℃まで昇温し、３時間保温して、水溶性ポリマー原料を重合させた。その後、イオン交換水１６２部を加え、水溶性ポリマーの水溶液を得た。

【０１７８】

別途、撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水７０部、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム０．１５部、および、重合開始剤としてのペルオキソ二硫酸アンモニウム０．５部を供給し、気相部を窒素ガスで置換して、６０℃に昇温した。その後、表１～表４の記載に従って、反応器に、非水溶性ポリマー原料を連続的に添加し、添加中は６０℃で重合させ、添加終了後は７０℃で３時間撹拌してから反応を終了させた。これにより、非水溶

性ポリマーの分散液を得た。
【０１７９】
そして、得られた水溶性ポリマーの分散液と、非水溶性ポリマーの分散液とを混合し、セパレータ用コート材原料として、混合ポリマーの分散液（ポリマー分散液）を得た。なお、混合比率は、水溶性ポリマー１質量部に対して、粒子状ポリマーが２質量部となる割合とした。
【０１８０】
比較例８
撹拌機、還流冷却器付きのセパラブルフラスコに、蒸留水６００部と、ラウリル硫酸ナトリウム（界面活性剤）１部とを仕込み、７０℃まで昇温させた。次いで、セパラブルフラスコに過硫酸カリウム（ＫＰＳ、重合開始剤）を表５の記載に従って添加した。
【０１８１】
表５の記載に従って準備した高ＳＰ値ポリマー原料１００部を、３００部の蒸留水に入荷させた。なお、乳化剤として、ラウリル硫酸ナトリウム（界面活性剤）２部を添加した。次いで、その乳化液を、窒素ガスで置換した上記のセパラブルフラスコに、７５℃で１８０分かけて連続的に添加した。その後、乳化液を、７５℃で２時間撹拌し、重合を完結させた。これにより、カルボキシ基（第１反応性官能基）を有する高ＳＰ値ポリマーの水分散液を得た。
【０１８２】
次いで、表５の記載に従って準備した低ＳＰ値ポリマー原料を、ラウリル硫酸ナトリウム（界面活性剤）１部で乳化させた。次いで、その乳化液を、上記の高ＳＰ値ポリマーの水分散液に一括添加した。これらの混合物を、撹拌しながら７５℃で４時間撹拌し、重合を完結させた。これにより、グリシジル基（第２反応性官能基）を有する低ＳＰ値ポリマーを得た。また、これとともに、高ＳＰ値ポリマーと低ＳＰ値ポリマーとがグリシジル基とカルボキシ基で結合したコアシェル水分散液を得た。
【０１８３】
比較例９
国際公開ＷＯ２０１０／１３４５０１号の実施例１に準拠して、セパレータ用コート材原料としての分散液を得た。
【０１８４】
すなわち、撹拌機付きのオートクレーブに、トルエン２３０部と、アクリル酸ｎ－ブチル５０部と、スチレンオリゴマー５０部と、ｔ－ブチルパーオキシー２－エチルヘキサネート（重合開始剤）１部とを入れ、十分に撹拌した。なお、スチレンオリゴマーは、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー（東亜合成化学工業社製、商品名ＡＳ－６、ＳＰ値９．９（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$）であった。
【０１８５】
その後、オートクレーブを、９０℃に加温して、上記の各成分を重合させた。これにより、重合体（以下、グラフトポリマーと称する。）の溶液を得た。グラフトポリマーの主鎖は、アクリル酸ｎ－ブチル（電解液に対する膨潤性を示す成分）により構成されていた。また、グラフトポリマーの側鎖は、スチレン（電解液に対する膨潤性を示さない成分）により構成されていた。
【０１８６】
溶液の固形分濃度から重合転化率を算出した。重合添加率は、約９８％であった。グラフトポリマーの重量平均分子量は約５万であった。グラフトポリマーのガラス転移温度は２５℃であった。
【０１８７】
２．二次電池セパレータ用コート材および二次電池セパレータの製造
各実施例および各比較例の二次電池セパレータ用コート材原料を使用して、二次電池セパレータ用コート材を調製し、二次電池セパレータを得た。
【０１８８】

すなわち、顔料として、水酸化酸化アルミニウム（大明化学社製、ベーマイトＧｒａｄｅＣ０６、粒子径：０．７μｍ）１００質量部、分散剤として、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプコ社製、ＳＮディスパーサント５４６８）３．０質量部（固形分換算）を、１１０質量部の水に均一に分散させて顔料分散液を得た。次いで、この顔料分散液に、ポリマー分散液（二次電池セパレータ用コート材原料）を、固形分換算で５質量部となるよう添加し、更に固形分が４０質量％となるよう水を加えて調整し、１５分間撹拌して二次電池セパレータ用コート材を調製した。

【０１８９】

一方、ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面を、コロナ処理した。より具体的には、ポリオレフィン樹脂多孔膜として、品番ＳＷ５０９Ｃ＋（膜厚９．６μｍ、空隙率４０．６％、透気度１５８ｇ／１００ｍｌ、面密度５．５ｇ／ｍ^2、常州星源新能源材料有限公司）を準備した。次いで、ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面を、Ａ４サイズにカットし、その後、ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面を、スイッチバック自動走行式コロナ表面処理装置（ウェッジ株式会社製）により、出力０．１５ＫＷ、搬送スピード３．０ｍ／ｓ×２回、および、コロナ放電距離９ｍｍの条件で、コロナ処理した。

【０１９０】

次いで、ワイヤーバーを用いて、コロナ処理したポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、上記の二次電池セパレータ用コート材を塗工した。塗工後、５０℃で乾燥することにより、ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に５μｍの塗布膜を形成した。

【０１９１】

これにより、二次電池セパレータを製造した。

【０１９２】

３．評価

（１）耐熱性

二次電池セパレータを５ｃｍ×５ｃｍに切り出し、これを試験片とした。この試験片を１５０℃×１時間オーブン内に放置した後、各辺の長さを測定し、熱収縮率を算出した。

また、耐熱性に関して次の基準で優劣を評価した。

【０１９３】

◎　：熱収縮率が１５％未満であった。
○　：熱収縮率が１５％以上２５％未満であった。
△　：熱収縮率が２５％以上６５％未満であった。
△△：熱収縮率が６５％以上８０％未満であった。
×　：熱収縮率が８０％以上であった。

【０１９４】

（２）透気性

二次電池セパレータについて、旭精工社製の王研式透気度平滑度試験機により、ＪＩＳ－Ｐ－８１１７に準じて測定した透気抵抗度を求めた。透気抵抗度が小さいほど、イオン透過性に優れると評価した。また、イオン透過性に関して次の基準で優劣を評価した。

【０１９５】

◎：透気抵抗度が１８０ｓ／１００ｍＬ未満であった。
○：透気抵抗度が１８０ｓ／１００ｍＬ以上２２０ｓ／１００ｍＬ未満であった。
△：透気抵抗度が２２０ｓ／１００ｍＬ以上３００ｓ／１００ｍＬ未満であった。
×：透気抵抗度が３００ｓ／１００ｍＬ以上であった。

【０１９６】

（３）密着性

二次電池セパレータを５ｃｍ×１０ｃｍに切り出し、これを試験片とした。ＪＩＳ　Ｚ１５２２に準ずる方法で二次電池セパレータ用コート材の塗布膜に、セロハン粘着テープを貼り付け、１８０°ピール試験を実施した。その際、セロハン粘着テープの引っ張り速度は１０ｍｍ／分とした。測定は３回実施し、その平均値を算出した。また、密着性に関して次の基準で優劣を評価した。

【０１９７】
◎　：接着強度の平均値が７０Ｎ／ｍ以上であった。
○　：接着強度の平均値が５０Ｎ／ｍ以上７０Ｎ／ｍ未満であった。
△　：接着強度の平均値が２０Ｎ／ｍ以上５０Ｎ／ｍ未満であった。
△△：接着強度の平均値が１Ｎ／ｍ以上２０Ｎ／ｍ未満であった。
×　：接着強度の平均値が１Ｎ／ｍ未満であった。
【０１９８】
（４）貯蔵安定性
二次電池セパレータ用コート材原料の貯蔵安定性を、以下の方法で評価した。すなわち、ポリマー分散液（二次電池セパレータ用コート材原料）１Ｌを、４０℃の恒温槽に保管した。半年後に、複合ポリマーの分散液の粘度変化およびｐＨ変化を測定した。さらに、複合ポリマーの分散液の外観変化（層分離および色相）を、目視で観察した。そして、粘度変化、ｐＨ変化および外観変化をそれぞれ１～４点で評価し、最も低い点数によって、貯蔵安定性を評価した。評価基準を下記する。
【０１９９】
・粘度変化
４点：０％以上５％以下
３点：５％超過１０％以下
２点：１０％超過３０％以下
１点：３０％超過
【０２００】
・ｐＨ変化
４点：０以上０．５以下
３点：０．５超過１．０以下
２点：１．０超過２．０以下
１点：２．０超過
【０２０１】
・外観変化
４点：外観変化なし。
３点：僅かな外観変化あり。
２点：外観変化あり。
１点：顕著な外観変化あり。
【０２０２】
・総合評価（貯蔵安定性）
◎：粘度変化、ｐＨ変化および外観変化の評価における最低点が、４点。
○：粘度変化、ｐＨ変化および外観変化の評価における最低点が、３点。
△：粘度変化、ｐＨ変化および外観変化の評価における最低点が、２点。
×：粘度変化、ｐＨ変化および外観変化の評価における最低点が、１点。
【０２０３】
（５）均一分散性
二次電池セパレータ用コート材原料の均一分散性を、以下の方法で評価した。すなわち、上記二次電池セパレータ用コート材のゼータ電位を、ゼータ電位測定装置（大塚電子株式会社製ＥＬＳＺ－２０００）濃厚系セルにて、１０回測定した。そして、下記の基準により、均一分散性を評価した。
【０２０４】
◎：ゼータ電位の測定１０回中の最大値と最小値の差が、測定１０回の平均値に対して５％未満。
○：ゼータ電位の測定１０回中の最大値と最小値の差が、測定１０回の平均値に対して５％以上１０％未満。
△：ゼータ電位の測定１０回中の最大値と最小値の差が、測定１０回の平均値に対して

１０％以上１５％未満。
　×：ゼータ電位の測定１０回中の最大値と最小値の差が、測定１０回の平均値に対して１５％以上。
【０２０５】
（６）低粘性
　二次電池セパレータ用コート材原料の低粘性を、以下の方法で評価した。すなわち、ポリマー分散液の固形分濃度を１０質量％に調整し、その分散液の２５℃における粘度をＢＭ型粘度計にて測定した。評価基準を下記する。
【０２０６】
　◎：１０００ｍＰａ・ｓ未満
　○：１０００ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ未満
　△：２０００ｍＰａ・ｓ以上６０００ｍＰａ・ｓ未満
　×：６０００ｍＰａ・ｓ以上
【０２０７】

【表１】

表1

No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合処方（質量部）	水溶性ポリマー原料	Mam	75	75	75	75	84	84	75	75
		Am	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mac	13	13	13	13	16	-	13	13
		Ac	-	-	-	-	-	16	-	-
	非水溶性ポリマー原料	HEMA	12	12	12	12	-	-	12	12
		DMAEMA	-	-	-	-	-	-	-	-
		DMAM	-	-	-	-	-	-	-	-
		St	20	40	55	40	40	40	40	40
		MMA	-	-	-	-	-	-	-	-
		BA	65	45	30	45	45	45	45	45
		2EHA	-	-	-	-	-	-	-	-
		HEMA	5	5	5	5	5	5	5	5
		Mac	5	5	5	5	5	5	5	5
		GMA	5	5	5	5	5	5	5	5
		AN	-	-	-	-	-	-	-	-
		N-MAM	-	-	-	-	-	-	-	-
		AGE	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤	KPS	1	1	0.8	2	2	2	1	5
	非水溶性ポリマー／水溶性ポリマー（質量比）		7/93	1/99	7/93	7/93	7/93	7/93	20/80	7/93
物性	水溶性ポリマー	Mw	10万	10万	19万	5万	5万	6万	10万	1万
		Tg	211	211	211	211	243	236	211	211
		SP値	13.57	13.57	13.57	13.57	13.57	13.68	13.57	13.57
	非水溶性ポリマー	Tg	-19	9	30	9	9	9	9	9
		SP値	10.07	10.06	10.05	10.06	10.06	10.06	10.06	10.06
評価	耐熱性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	透気性		○	○	◎	○	○	○	◎	○
	密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	均一分散性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	低粘性		○	○	○	◎	◎	○	◎	◎

【０２０８】

【表２】

表2

No.			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
配合処方（質量部）	水溶性ポリマー原料	Mam	35	75	75	75	-	75	75	75
		Am	40	-	-	-	60	-	-	-
		Mac	13	13	5	13	40	13	13	13
		Ac	-	-	-	-	-	-	-	-
		HEMA	12	12	12	12	-	12	12	12
		DMAEMA	-	-	8	-	-	-	-	-
		DMAM	-	-	-	-	-	-	-	-
	非水溶性ポリマー原料	St	40	5	20	20	40	40	40	40
		MMA	-	5	-	-	-	-	-	-
		BA	45	-	65	65	45	45	45	45
		2EHA	-	70	-	-	-	-	-	-
		HEMA	5	10	5	5	5	5	5	5
		Mac	5	5	5	5	5	5	5	5
		GMA	5	5	5	5	5	5	5	5
		AN	-	-	-	-	-	-	-	-
		N-MAM	-	-	-	-	-	-	-	-
		AGE	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤	KPS	0.8	2	1	1	1.5	2	2	2
	非水溶性ポリマー／水溶性ポリマー（質量比）		7/93	7/93	7/93	50/50	7/93	0.5/99.5	50/50	55/45
物性	水溶性ポリマー	Mw	25万	5万	12万	10万	29万	5万	5万	5万
		Tg	176	211	188	211	150	211	211	211
		SP値	13.88	13.57	13.17	13.57	13.82	13.57	13.57	13.57
	非水溶性ポリマー	Tg	9	-40	-19	-19	9	9	9	9
		SP値	10.06	9.13	10.07	10.07	10.06	10.06	10.06	10.06
評価	耐熱性		◎	◎	◎	△	◎	◎	△	△△
	透気性		◎	○	○	◎	△	△	◎	◎
	密着性		○	◎	◎	◎	○	△	◎	◎
	貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	均一分散性		△	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
	低粘性		△	◎	○	◎	△	○	◎	◎

【０２０９】

【表３】

表３

No.			実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
配合処方（質量部）	水溶性ポリマー原料	Mam	75	75	75	42	75	75	75
		Am	-	-	-	-	-	-	-
		Mac	13	13	13	13	13	13	13
		Ac	-	-	-	-	-	-	-
		HEMA	12	12	12	45	12	12	12
		DMAEMA	-	-	-	-	-	-	-
		DMAM	-	-	-	-	-	-	-
	非水溶性ポリマー原料	St	40	40	40	40	5	2	68
		MMA	-	-	-	-	-	-	-
		BA	45	45	45	45	-	83	17
		2EHA	-	-	-	-	80	-	-
		HEMA	5	5	5	5	5	5	5
		Mac	5	5	5	5	5	5	5
		GMA	5	5	5	5	5	5	5
		AN	-	-	-	-	-	-	-
		N-MAM	-	-	-	-	-	-	-
		AGE	-	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤	KPS	8	0.9	0.8	2	2	2	2
非水溶性ポリマー／水溶性ポリマー（質量比）			7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93
物性	水溶性ポリマー	Mw	0.5万	20万	25万	5万	5万	5万	5万
		Tg	211	211	211	135	211	211	211
		SP値	13.57	13.57	13.57	13.18	13.57	13.57	13.57
	非水溶性ポリマー	Tg	9	9	9	9	-50	-40	60
		SP値	10.06	10.06	10.06	10.06	8.79	10.08	10.04
評価	耐熱性		△	◎	◎	△△	◎	◎	◎
	透気性		△	○	○	○	△	○	◎
	密着性		◎	○	○	◎	△	○	△△
	貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	均一分散性		◎	○	△	◎	◎	◎	◎
	低粘性		◎	○	△	◎	○	○	○

【０２１０】

【表４】

表4

No.			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合処方（質量部）	水溶性ポリマー原料	Mam	75	75	75	75	84	84	-
		Am	-	-	-	-	-	-	90
		Mac	13	13	13	13	16	-	9
		Ac	-	-	-	-	-	16	-
		HEMA	12	12	12	12	-	-	-
		DMAEMA	-	-	-	-	-	-	-
		DMAM	-	-	-	-	-	-	1
	非水溶性ポリマー原料	St	20	40	55	40	40	40	94.8
		MMA	-	-	-	-	-	-	-
		BA	65	45	30	45	45	45	-
		2EHA	-	-	-	-	-	-	-
		HEMA	10	10	10	10	10	10	-
		Mac	5	5	5	5	5	5	1
		GMA	-	-	-	-	-	-	-
		AN	-	-	-	-	-	-	2
		N-MAM	-	-	-	-	-	-	1.2
		AGE	-	-	-	-	-	-	1
	重合開始剤	KPS	1	1	0.8	2	2	2	-
非水溶性ポリマー／水溶性ポリマー（質量比）			7/93	20/80	50/50	20/80	7/93	7/93	33/67
物性	水溶性ポリマー	Mw	10万	10万	19万	5万	5万	6万	28万
		Tg	211	211	211	211	243	236	155
		SP値	13.57	13.57	13.57	13.57	13.68	13.68	14.49
	非水溶性ポリマー	Tg	-19	9	30	9	9	9	-45
		SP値	10.21	10.2	10.19	10.2	10.2	10.2	10.02
評価	耐熱性		◎	○	△	○	◎	◎	×
	透気性		○	◎	◎	◎	◎	◎	×
	密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	貯蔵安定性		×	×	×	×	×	×	×
	均一分散性		×	×	×	×	×	×	×
	低粘性		×	△	△	△	×	×	△

【０２１１】

【表５】

表5

No.		比較例8	比較例9
配合処方（質量部）	高ＳＰ値ポリマー原料	Mam	60
		Mac	10
		St	20
		BA	10
	低ＳＰ値ポリマー原料	St	20
		BA	65
		HEMA	5
		Mac	5
		GMA	5
	重合開始剤	KPS	2
	高ＳＰ値ポリマー／低ＳＰ値ポリマー（質量比）		7/93
物性	高ＳＰ値ポリマー	Mw	測定不可
		Tg	154
		SP値	12.4
	低ＳＰ値ポリマー	Tg	-19
		SP値	10.07
評価	耐熱性		×
	透気性		△
	密着性		×
	貯蔵安定性		◎
	均一分散性		◎
	低粘性		◎

グラフトポリマー

Mw =約5万

Tg =約25°C

×

△

○

◎

◎

△

【０２１２】

なお、表中の水溶性ポリマー原料の配合処方（質量部）は、水溶性ポリマー１００質量部に対する原料成分（モノマー）の配合量を示す。また、非水溶性ポリマー原料の配合処方（質量部）は、非水溶性ポリマー１００質量部に対する原料成分（モノマー）の配合量を示す。また、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーとの比率は、表中の「非水溶性ポリマー／水溶性ポリマー（質量比）」に従う。

【０２１３】

また、表中の高ＳＰ値ポリマー原料の配合処方（質量部）は、高ＳＰ値ポリマー１００質量部に対する原料成分（モノマー）の配合量を示す。また、低ＳＰ値ポリマー原料の配合処方（質量部）は、低ＳＰ値ポリマー１００質量部に対する原料成分（モノマー）の配合量を示す。また、高ＳＰ値ポリマーと低ＳＰ値ポリマーとの比率は、表中の「高ＳＰ値ポリマー／低ＳＰ値ポリマー（質量比）」に従う。

【０２１４】

また、表中の略号の詳細を下記する。

Ｍａｍ：メタクリルアミド

ＡＭ：アクリルアミド

Ｍａｃ：メタクリル酸

Ａｃ：アクリル酸

ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート

ＤＭＡＥＭＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート

ＤＭＡＭ：ジメチルアクリルアミド

Ｓｔ：スチレン

ＭＭＡ：メチルメタクリレート

ＢＡ：ｎ－ブチルアクリレート

２ＥＨＡ：２－エチルヘキシルアクリレート

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート

ＡＮ：アクリロニトリル

Ｎ－ＭＡＭ：Ｎ－メチロールアクリルアミド

ＡＧＥ：アリルグリシジルエーテル

ＫＰＳ：過硫酸カリウム

Ｔｇ：ガラス転移温度、単位：℃

ＳＰ値：溶解度パラメータ、単位：（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$

【０２１５】

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

【産業上の利用可能性】

【０２１６】

本発明の二次電池セパレータ用コート材原料、二次電池セパレータ用コート材、二次電池セパレータ、二次電池セパレータの製造方法、および、二次電池は、二次電池分野において、好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ

Ｈ０１Ｍ　50/434(2021.01)		Ｈ０１Ｍ	50/434
Ｈ０１Ｍ　50/446(2021.01)		Ｈ０１Ｍ	50/446

千葉県袖ケ浦市長浦５８０番地３２　三井化学株式会社内

審査官　冨士 美香

(56)参考文献　国際公開第２０１８／１７３７１７（WO，Ａ１）
特開２０１９－１９２３３９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１６１７８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　５０／４０