

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5991894号
(P5991894)

(45) 発行日 平成28年9月14日 (2016. 9. 14)

(24) 登録日 平成28年8月26日 (2016. 8. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/04 (2006. 01)

H O 1 M 4/04 Z

H O 1 M 4/02 (2006. 01)

H O 1 M 4/02 Z

H O 1 M 2/16 (2006. 01)

H O 1 M 2/16 M

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62

請求項の数 4 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2012-212981 (P2012-212981)
 (22) 出願日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)
 (65) 公開番号 特開2014-67632 (P2014-67632A)
 (43) 公開日 平成26年4月17日 (2014. 4. 17)
 審査請求日 平成27年1月29日 (2015. 1. 29)

前置審査

(73) 特許権者 000162434
 協立化学産業株式会社
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号
 (74) 代理人 110001508
 特許業務法人 津国
 (72) 発明者 上村 太一
 千葉県木更津市潮見 4-18-2 協立化
 学産業株式会社 木更津 R & D センター内
 審査官 神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- アミノ酸、セラミック粒子、結着剤及び溶媒を含む、電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリ。

【請求項 2】

- アミノ酸以外のイオン性成分の量が 1 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリ。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリを用いて得られる保護用セラミック複合多孔質膜を有する、電池電極又はセパレーター。

【請求項 4】

請求項 3 記載の電池電極又はセパレーターを有する電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリ、これを用いて得られる保護用セラミック複合多孔質膜をその表面に有する電池電極又はセパレーター、及びこの電池電極又はセパレーターを含む電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

軽量で電圧が高く容量も大きい非水系のリチウムイオン一次電池及び二次電池、カルシウムイオン一次電池及び二次電池、マグネシウムイオン一次電池及び二次電池、ナトリウムイオン一次電池及び二次電池、充電及び放電レート特性の良い電気二重層キャパシタは、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器、電動工具や車などのパワーツール用の電源として一部実用化されている。しかし、従来の電池では耐熱性や耐圧崩性の悪さに由来する安全性が低く、また製造の段階で入る導電性の異物がセパレーターを突き抜けショートしてしまう問題がある。また内部抵抗が高く、ハイレートにおける充電及び放電特性が実用上十分ではなく、充電及び放電容量も十分ではなく、長期間使用した場合の活物質層の劣化も激しい。

【 0 0 0 3 】

10

上記のように、十分な安全性を提供できない一つの理由として、導電性異物の混入やデントライトの発生、電池の破損などによってセパレーターによる絶縁性が破れ、ショートして発熱した際、熱暴走的に破壊が進行してしまうことを防ぐ仕組みや耐熱性が不十分であることが挙げられる。

【 0 0 0 4 】

上記の問題の改善策として、集電体に塗布される活物質塗布層に、アルミナ粉末やシリカ粉末を結着剤とともに溶媒に分散させた微粒子スラリーを塗布することで多孔質膜を形成し、活物質が電極から脱落することを保護する方法が考案されている（特許文献 1）。このような多孔性保護膜はデントライトの発生を抑えたり多孔質膜が電解液を保持する層としても働いたりし、多孔性保護膜がイオン供給源となることで内部抵抗を下げ、ハイレートにおける放電特性の向上にも寄与する。また、電極表面の不均一さに伴う電極反応の集中に由来する局所的な劣化の加速を該多孔性保護膜が緩衝均一化することで、長期間使用した場合の活物質層の劣化を防ぐ効果も有る。

20

【 0 0 0 5 】

一方、電極とセパレーターとを接着層で接着した電池において、接着層が、ポリフッ化ビニリデンと微粉末アルミナを、N - メチルピロリドンに懸濁溶解させて得られる接着性樹脂溶液を用いて得られる多孔性樹脂層であり、溶媒が蒸散したときの経路を利用して連続した多孔質の保護層を形成する方法が考案されている（特許文献 2）。このような方法は、多孔性樹脂層の貫通孔に液体電解液が保持されることにより、電極電解質界面の良好なイオン伝導性を確保できる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 7 - 2 2 0 7 5 9

【特許文献 2】W O 1 9 9 9 / 0 2 6 3 0 7

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 に記載された方法では、セラミックスラリーの安定性が悪いため粒子同士が凝集し空隙率の低下と空隙の連続性が下がり、イオン伝導性が低く、車載用などのパワー用途向けの電池として内部抵抗が高く、ハイレートにおける充電及び放電サイクル特性を達成できず、特に内部抵抗の高さに由来する充電及び放電ロスによって航続距離が不十分であった。また、特許文献 2 に記載された方法では、溶媒の蒸散と共にセラミック粒子が凝集するため、蒸散した溶媒量に対して空隙率が大幅に低くなる問題がある。

40

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、電極又はセパレーター表面を保護し電池の安全性を高めるため、あるいは、電解液含浸層としてイオン源となり電池特性を向上させるために用いられる電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜が、実用上十分なイオン伝導性が無く、ハイレートにおける充電及び放電サイクル特性を達成できず、内部抵抗の高さに由来する充電及び放電ロスが大きいという従来技術の問題点を解決することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、従来技術の上記問題点を解決すべく検討したところ、特許文献1及び特許文献2に開示されているような従来の電池において、電解液が含浸されイオン伝導性を担当する多孔質構造の連続性が低く、これによりイオンが連続的に移動できないことが、電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜のイオン伝導性が悪い原因であることを見出した。また、本発明者は、アミノ酸、セラミック粒子、結着剤及び溶媒を含む電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーが、前記スラリーを用いることにより得られる保護多孔質膜の空隙率を増加させることができ、これにより空隙の連続性を高め、内部抵抗が低く安全性の電池が得られることを見出した。

10

【0010】

本発明は、アミノ酸、セラミック粒子、結着剤及び溶媒を含む電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーである。

【0011】

本発明は、アミノ酸以外のイオン性成分の量が1000ppm以下である電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーである。

【0012】

本発明は、前記電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを用いて得られる保護用セラミック複合多孔質膜を有する電池電極又はセパレーターである。

20

【0013】

本発明は、前記電池電極及び/又はセパレーターを有する電池である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを電池電極及び/又はセパレーターにコートして、溶媒を蒸散させることにより保護用セラミック複合多孔質膜が得られ、これにより、事故による電池の圧壊や導電性の異物の混入や熱暴走等によるセパレーターの融解等に伴う正負極のショートを防ぐことができる。また、本発明の保護用セラミック複合多孔質膜が、電極又はセパレーター表面の電解液の保持層や電解液中のイオンの脱溶媒和層となる事でイオン伝導抵抗を低減させるため、ハイレートで充電及び放電でき、長期間多サイクル充電及び放電した後や、充電した状態で高温放置されたときの電池特性の劣化を防ぐことができるという効果を奏する。よって、本発明の電池は、耐熱性が高く、内部抵抗が低く、充電及び放電サイクル特性に優れ、充電及び放電容量が大きく、長期間多サイクル充電及び放電した後の活物質層の劣化が小さく、長寿命である。

30

【0015】

本発明によれば、セラミック粒子、結着剤及び溶媒を含む電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合組成物にアミノ酸を配合することで、セラミック粒子同士の凝集を、混和から組成物での保存、更に溶媒を乾燥固化させて、保護用セラミック多孔質膜層を形成する過程において防ぐことができるため、粒子同士の凝集による保護用セラミック複合多孔質膜の空隙率の低減を防ぐことができる。また、アミノ酸以外のイオン性成分の量を1000ppm以下にすることによってセラミック粒子同士の凝集を、混和から組成物での保存、更に溶媒を乾燥固化させて、保護用セラミック多孔質膜層を形成する過程において防ぐことができるため、粒子同士の凝集による保護用セラミック複合多孔質膜の空隙率の低減を防ぐことができる。このように、保護用セラミック複合多孔質膜中の空隙率を、前記アミノ酸の添加によってセラミック粒子同士の凝集を防ぐことで高めることが出来、さらに空隙率の増加に伴い空隙の連続性も高めることが出来る。そのため、内部抵抗が低く安全性の高い電池が提供できる。このような高い空隙率は、本発明のアミノ酸を用いることで得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜を有する電池

50

用電極の断面図である。

【図2】図2は、電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、(1)アミノ酸、(2)セラミック粒子、(3)結着剤、及び(4)溶媒を有する。

【0018】

[アミノ酸]

本発明の(1)アミノ酸について説明する。アミノ酸は一分子中に、アミノ基 - NH R_1 (式中、 R_1 は、水素原子または有機基(例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基であり、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基は、アミノ基及びカルボキシル基が結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。)である)とカルボキシル基 - COOH の両方の官能基を持つ有機物を指す。本発明において、アミノ酸は、セラミックスラリーの製造におけるセラミック粒子の混和及び保存時、更に乾燥して保護多孔質膜を形成する際に凝集を防ぐ成分である。

【0019】

アミノ酸として、 α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸が挙げられ、カルボキシル基とアミノ基とが同一炭素原子に結合した構造を有している α -アミノ酸が好ましい。 α -アミノ酸において、アミノ基及びカルボキシル基以外の基は、水素原子の他に、置換基を有していても良い $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基、ヘテロアリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アラルキル基、及びヘテロアリールアルキル基が挙げられる。

【0020】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、及びドデシルが挙げられる。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基は、 $-S-$ 、又は $-S-S-$ で中断されていることができる。

【0021】

$\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基が挙げられる。

【0022】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、及びデセニル基が挙げられる。

【0023】

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基として、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、及びビフェニル基が挙げられる。

【0024】

$\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アラルキル基は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、ここで $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシルが挙げられる。よって、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アラルキル基として、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

【0025】

ヘテロアリール基としては、例えば、フリル基、ピリジル基、ピロリル基、チエニル基、インドリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリミジル基、及びキノリル基が挙げられる。

【0026】

これらの置換基は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)；

10

20

30

40

50

ヒドロキシ基；メルカプト基；炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）；アミノ基（ $-NH_2$ ）；カルボキシ基；カルバモイル基（ $-C(=O)-NH_2$ ）；グアジニノ基（ $-NH-C(=NH)-NH_2$ ）；シアノ基；ニトロ基；で置換されていてもよい。

【0027】

アミノ酸の具体例として、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、パリンが挙げられる。アミノ酸は、溶媒に対する溶解性やセラミックの種類にあわせ適宜選択して用いることができ、単独で使用しても、又は 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0028】

溶媒に分散させたセラミック粒子の表面には溶媒との電気陰性度の差から電気二重層が発生し、静電的に捕らえられた溶媒分子が層になることで粒子同士が反発しあい凝集を防ぐのだが、塩基性のアミノ基と酸性のカルボキシ基の両方を有するアミノ酸を添加することによって、セラミックの表面電位の状況によらず表面をアミノ基やカルボキシ基で覆うことが出来、その静電的な反発力によってセラミック粒子同士の凝集を更に強固に防ぐことが出来る。このような効果は、他のイオン性不純物との酸塩基反応により阻害されるため、アミノ酸以外の成分のイオン性不純物が少ない、具体的には、アミノ酸以外のイオン性成分の量が好ましくは 1000 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下であれば、凝集を防ぐ効果が高く、同じ凝集を防ぐ効果を少ないアミノ酸添加量で達成することも出来る。イオン性成分の除去は水洗やイオン交換性樹脂、限外ろ過など各種公知の方法で実施することが出来る。

20

【0029】

本発明のセラミックスラリーにおいて、アミノ酸の含有量は、セラミック粒子 100 重量部に対し 0.01 ~ 100 重量部の範囲であることが好ましく、0.1 ~ 20 重量部であることが更に好ましい。このような含有量であれば、作製したセラミックスラリーを 60 で 1 ヶ月放置した際の初期に対するセラミック粒子の凝集粒子径が 10 倍以内、好ましくは 2 倍以内とすることができる。ここで、凝集粒子径は、レーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置で測定された粒子径をいう。

30

【0030】

[セラミック粒子]

本発明の(2)セラミック粒子について説明する。セラミック粒子は各種公知のセラミック粒子を用いることができる。例えば、アルミナ（例えば、コランダム）、シリカ、ジルコニア、ベリリア、酸化マグネシウム、チタニア、酸化鉄等の金属酸化物の粉末や、コロイダルシリカやチタニアゾル、アルミナゾル等のゾル、タルク、カオリナイト、スメクタイト等の粘土鉱物、炭化ケイ素、炭化チタン、等の炭化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の窒化物、窒化ホウ素、ホウ化チタン、酸化ホウ素等のホウ化物、ムライト等の複合酸化物、水酸化リチウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、等の水酸化物、チタン酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、珪酸マグネシウム、珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、ガラス、セラミック粒子の多孔質体（例えば、シリカゲルや多孔質アルミナ、各種ゼオライト、珪藻土等）等が挙げられる。このようなセラミック粒子は、1 種類、又は 2 種類以上を適宜組み合わせ使用することができる。セラミック粒子の大きさは、0.001 ~ 100 μm の範囲が好ましく、更に好ましくは 0.005 ~ 10 μm の範囲である。

40

【0031】

セラミック粒子の表面は各種カップリング剤で修飾することができる。カップリング剤として、シラン系カップリング剤及びチタン系カップリング剤が挙げられる。

【0032】

50

シラン系カップリング剤としては、フッ素系のシランカップリング剤として、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、臭素系のシランカップリング剤として、(2-ブromo-2-メチル)プロピオニルオキシプロピルトリエトキシシラン、オキセタン変性シランカップリング剤として、東亜合成株式会社製カップリング剤(商品名:TESOX)、あるいは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル)- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(市販品として、KBM-403(信越化学工業株式会社製))、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、シアノヒドリンシリルエーテル等のシランカップリング剤が挙げられる。

10

【0033】

チタン系カップリング剤として、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセトネート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、チタニウムラクテートアンモニウム塩、テトラステアリルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、イソプロピルトリオクタノルチタネート、イソプロピルジメタクリイソステアロイルチタネート、チタニウムラクテートエチルエステル、オクチレングリコールチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、トリエステアリルイソプロピルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンホルニルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ブチルチタネートダイマー、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を挙げることができる。

20

30

【0034】

カップリング剤として、チタン系カップリング剤、及び、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル)- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びシアノヒドリンシリルエーテルが好ましい。シラン系カップリング剤及びチタン系カップリング剤は、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0035】

このようなカップリング剤は、電池電極表面やセパレーター表面と相互作用を起こすことで、密着力を向上させることができる。また、セラミック粒子の表面をこれらカップリング剤で被覆することで、カップリング剤分子による排斥効果でセラミック粒子の間に隙間が出来、その間をイオンが伝導することでイオン伝導性を向上させることも出来る。また、セラミック粒子の表面の活性水素をシランカップリング剤で置換することで表面吸水の量を減らすことが出来るため、非水系電池内に特性低下の原因になる水分の量を減らすことが出来る。また、セラミック粒子は、表面をグラフト重合で形成された高分子鎖で被覆された粒子でありえる。このような高分子として、後述する結着剤において例示され

50

る高分子が挙げられる。

【0036】

チタン系のカップリング剤は等電点のpHが7以上の無機粒子に対してより好ましく適応でき、シランカップリング剤には等電点のpHが7未満の無機粒子に対してより好ましく適応できる。無機粒子の等電点のpHは、JIS R 1638「ファインセラミック粉末の等電点測定方法」で規定した方法で測定した数値を用いることが出来、シリカ（pH約1.8）、カオリン（pH約5.1）、ムライト（pH約6.3；ケイ素とアルミニウムの比率を変えることで、等電点のpHをコントロールできる）、チタニア（アナターゼ型）（pH約6.2）、酸化スズ（pH約6.9）、ペーライト（pH約7.7）、 γ -アルミナ（pH約7.9）、 α -アルミナ（pH約9.1）、ベリリア（pH約10.1）、水酸化鉄； $\text{Fe}(\text{OH})_2$ （pH約12.0）、水酸化マンガン（pH約12.0）、水酸化マグネシウム（pH約12.4）等を例示する事が出来る。

10

【0037】

[結着剤]

本発明の(3)結着剤について説明する。本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、結着剤を含む。結着剤として、固体（例えば、粒子状）の結着剤又は液体の結着剤が挙げられる。結着剤は、溶媒に分散した状態、溶媒に溶解した状態、又は溶媒に分散した状態及び溶媒に溶解した状態であることもできる。

【0038】

[固体の結着剤]

20

固体の結着剤としては、各種公知の固体の結着剤を用いることが出来る。固体の結着剤として、熱可塑性の有機物の粒子、有機物の結晶、及び熱融着時に架橋する有機物の粒子が挙げられる。固体の結着剤の平均粒子径は特に限定されず、0.01～500 μm とすることができる。

【0039】

熱可塑性の有機物の粒子は、ホットメルトで粒子を熱融着させることで結着させることができるものであれば特に限定されず、熱可塑性の高分子の粒子が挙げられる。

【0040】

熱可塑性の高分子として、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリ塩化ビニル、セルロイド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコール構造を有する高分子、カーボネート基を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、ポリイソブレン、クロロプレンゴム、アクリルゴム、シアノ基を有する高分子、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アクリル・ビニルアルコール共重合体、エポキシ樹脂、オキシタン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、多糖類、ポリイミド、ポリアミドイミド、シリコーン、 β -ジケトン構造を有する高分子及びこれらの共重合体、プレポリマー、アロイ又は誘導体が例示できる。

30

【0041】

40

シアノ基を有する高分子誘導体として、具体的には、シアノエチル化ビニルアルコール、シアノエチル化カルボキシメチルセルロース、シアノエチル化プルラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化澱粉、シアノエチル化エステル化澱粉、シアノエチル化デキストリン、シアノエチル化コラーゲン、及びニトリルゴム等が例示できる。ポリエチレングリコール構造を有する高分子誘導体として、具体的には、ポリエチレングリコールアクリル酸アミドスチレン共重合体、ポリエチレングリコールポリ乳酸共重合体、ポリエチレングリコール鎖をペンダントしたポリビニルアルコール等が例示できる。 β -ジケトン構造を有する高分子として、具体的には、アセト酢酸アリル等の β -ジケトン構造を有するビニル化合物とアクリル酸エステルとをラジカル共重合することで作製できる β -ジケトン構造を有するポリアクリルエステル共重合体や更に酢酸ビニルと共重合したポリビニ

50

ルアルコール等が例示できる。カーボネート基を有する高分子として、具体的には、ポリカーボネート、 CO_2 -philic Copolymer (CO_2 親媒性コポリマー) 等が例示できる。

【0042】

これらの熱可塑性の有機物の粒子は、単独で用いてもよく、また複数の組合せで用いてもよい。熱可塑性の有機物の粒子として、イオンと相互作用しやすく、イオン伝導の観点で、シアノ基を有する高分子誘導体の粒子、ポリエチレングリコール構造を有する高分子誘導体の粒子、 β -ジケトン構造を有する高分子の粒子、及びカーボネート基を有する高分子の粒子が好ましく、シアノ基を有する高分子誘導体の粒子、ポリエチレングリコール構造を有する高分子の粒子、及びカーボネート基を有する高分子の粒子がより好ましい。

10

【0043】

熱可塑性の有機物の粒子は、 $-40 \sim 300$ の範囲に融点や軟化点を有する程度に分子量や架橋密度を調整できる。

【0044】

熱可塑性の有機物の粒子は、乾燥粉末として用いることもできるし、界面活性剤や水溶性高分子による保護コロイド粒子にすることで水性エマルジョンとして用いることもできる。また、融点を調整する目的で、更にエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、及びイソホロンなどの沸点が80 以上の高沸点溶媒を加えたものを用いることもできる。

【0045】

20

[有機物の結晶]

有機物の結晶としては、ヒドラジド結晶、酸無水物結晶、アミン結晶、イミダゾール結晶、及びトリアジン結晶やこれらの混晶が例示できる。有機物の結晶の融点は、40 以上であるのが好ましく、 $50 \sim 300$ であるのがより好ましい。

【0046】

ヒドラジド結晶として、アジピン酸ジヒドラジド(融点 $177 \sim 180$)、1,3-ビス(ヒドラジンカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(融点 120)、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド(融点 160)等が例示できる。酸無水物結晶として、無水マレイン酸(融点 53)、無水フタル酸(融点 131)、無水ピロメリット酸(融点 286)等が例示できる。アミン結晶として、尿素(融点 132)、ジシアンジアミド(融点 208)等が例示できる。イミダゾール結晶として、イミダゾール(融点 $89 \sim 91$)、2-メチルイミダゾール(融点 $140 \sim 148$)、フェニルイミダゾール(融点 $174 \sim 184$)等が例示できる。トリアジン結晶として、2,4-ジアミノ-6-ピニル-S-トリアジン(融点 240)、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン(融点 170)等が例示できる。有機物の結晶は、融点や軟化点を調整する目的で2種類以上を混ぜて固溶体にして用いることも出来る。

30

【0047】

[熱融着時に架橋する有機物の粒子]

熱融着時に架橋する有機物の粒子は、各種公知の潜在性硬化型の固形樹脂の粒子である。潜在性硬化型の固形樹脂として、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物、(メタ)アクリル酸エステル、及び活性水素基を有するプレポリマーが挙げられる。よって、熱融着時に架橋する有機物の粒子として、固形のエポキシ樹脂に潜在性の熱開始剤を配合した粒子；固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物に潜在性の熱開始剤を配合した粒子；固形の(メタ)アクリル酸エステルと、硬化剤又は開始剤とを含む系である粒子；並びに、活性水素基を有するプレポリマーと架橋剤との組み合わせである粒子；が挙げられる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを示す。

40

【0048】

固形のエポキシ樹脂としては、DIC株式会社製；EPICLON 1050(軟化点

50

64～74 のビスフェノールA型エポキシ樹脂)、DIC株式会社製; EPICLON N-660 (軟化点62～70 のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、DIC株式会社製; EPICLON N-770 (軟化点65～75 のフェノールノボラック型エポキシ樹脂)、DIC株式会社製; HP-7200HH (軟化点88～98 のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂)、DIC株式会社製; EPICLON HP-4700 (軟化点85～95 のナフタレン型エポキシ樹脂)、ナガセケムテックス株式会社製; EX-721 (融点94～96 の単官能固形エポキシフタルイミド骨格)、ナガセケムテックス株式会社製; EX-171 (融点40 のラウリルアルコール(EO)15グリシジルエーテル)等が例示できる。

【0049】

オキシラン化合物としては、オキセタン化合物が挙げられる。オキシラン化合物は、具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシブピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、3,3'-(1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコースビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変

10

20

30

40

50

性ジペンタエリスリトールヘキサス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プロピレンオキシド(PO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、オキセタニルシルセスキオキサン等が例示できる。

10

【0050】

エポキシ樹脂やオキシラン化合物に対する潜在性の熱開始剤は、カチオン重合用触媒であり、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム・テトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウム・テトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・トリルクミルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のヨードニウム塩；

20

トリアリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩；

トリフェニルピレニルメチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩；

30

(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート；

o-ニトロベンジルシリルエーテルとアルミニウムアセチルアセトナートとの組み合わせ；

シルセスキオキサンとアルミニウムアセチルアセトナートとの組み合わせ；

等が例示できる。

【0051】

熱開始剤の配合量は、固形のエポキシ樹脂又は前記固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物100重量部に対して、0.001~50重量部であるのが好ましく、0.01~20重量部であるのがより好ましく、0.1~10重量部であるのが更に好ましい。

40

【0052】

固形のエポキシ樹脂に潜在性の熱開始剤を配合したもの、及び固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物に潜在性の熱開始剤を配合したものは、更にカルボン酸、カルボン酸無水物、アミン、及びヒドラジド等の硬化剤粒子を含有させてもよい。これにより、熱融着時に架橋反応を進行させることも出来る。硬化剤粒子を配合することで、熱融着と同時に架橋反応を進行させることができ、互いに連続相になりかつ架橋された構造を得ることが出来る。硬化剤の配合量は、固形のプレポリマー粒子100重量部に対して、1~500重量部であるのが好ましく、より好ましくは2~200重量部である。

【0053】

50

固形のエポキシ樹脂に潜在性の熱開始剤を配合したものである粒子、又は固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物に潜在性の熱開始剤を配合したものである粒子は、前記固形のエポキシ樹脂又は前記固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物、潜在性の熱開始剤、及び場合により配合される硬化剤を、混合して、次いで粉碎することにより、固形のプレポリマー粒子として製造することができる。また、固形のエポキシ樹脂の粒子又は前記固形のエポキシ樹脂とオキシラン化合物との混合物の粒子、開始剤粒子、及び硬化剤粒子を、混合することにより、固形のプレポリマー粒子として得てもよい。

【0054】

固形の(メタ)アクリル酸エステルと、硬化剤又は開始剤とを含む系としては、熱硬化性の系として、メタクリル酸エステルと熱開始剤の混合物(EBECRYL 767(ダイセル・サイテック株式会社製):パーヘキサHC(日油株式会社製)=100:5混合物)が例示でき、光硬化性の系として、メタクリル酸エステルと光開始剤の混合物(EBECRYL 740-40TP(ダイセル・サイテック株式会社製):1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン=100:5)等が例示できる。

【0055】

活性水素基を有するプレポリマーと架橋剤との組合せにおける架橋剤として、カルボン酸やカルボン酸無水物、金属キレート等が例示できる。活性水素基を有するプレポリマーと架橋剤との組合せとしては、ポリビニルアルコールとポリカルボン酸及びそれら誘導体との混合物、ポリビニルアルコールやその誘導体と金属キレートやアルコキシドとの混合物等、ホウ酸を例示することが出来る。ポリカルボン酸の例として、クエン酸、ブタンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン(酸無水物)、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテート(酸無水物)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート(酸無水物)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、アスパラギン酸、ピロメリット酸、メリット酸、含リンエステル基テトラカルボン酸、フェニルエチニルフタル酸、オキシジフタル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びその誘導体などを例示できる。中でも芳香族カルボン酸が反応性の観点で好ましく、カルボン酸が1分子中に3以上置換されているものが反応性や架橋密度の観点で好ましい。また、例示したポリカルボン酸の内、酸無水物に相当するものを使用することも出来る。金属キレートとしては、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)、の様なチタンキレートやアルコキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリブトキシモノステアレートのようなジルコニウムキレートやアルコキシド、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミキレート、など各種公知の金属化合物を例示することが出来る。また、活性水素基を有するプレポリマーと架橋剤との組合せは、場合により前記の硬化剤及び熱開始剤を含有することができる。活性水素基を有するプレポリマーと架橋剤との組合せである粒子は、活性水素基を有するプレポリマー、架橋剤、並びに場合により存在する硬化剤及び開始剤を、混合する際に熱で反応しないように、これらに対する良溶媒中で混合し、薄くキャストして溶媒を室温で乾燥させたものを、冷却しながら粉碎することで製造でき熱融着時に架橋する有機物粒子型の結着剤として用いることができる。

【0056】

熱融着時に架橋する有機物粒子を結着剤として含む電極電池又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、スラリーをコートした後に、溶媒を蒸散させることで、スラリーと

10

20

30

40

50

電池電極又はセパレーターとを融着させると同時及び／又は融着後に、加熱やエネルギー線の照射によって架橋を進行させることができる。これにより、機械的強度に優れ耐熱性の高い保護膜が得られる。

【 0 0 5 7 】

[液状の結着剤]

本発明の結着剤として液状の結着剤を使用することが出来る。

【 0 0 5 8 】

液状の結着剤としては、各種公知の液状の結着剤を用いることが出来る。液状の結着剤として、具体的には、液状のプレポリマーと開始剤との混合物；固形高分子物質を溶媒に溶かしたものの；ゾルゲル反応によって固形の無機物になるもの；及び、水ガラスが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

(液状のプレポリマーと開始剤との混合物)

液状のプレポリマーと開始剤との混合物として、光ラジカル開始剤又は熱ラジカル発生剤と、(メタ)アクリル基、アリル基、ビニル基、マレイミド基などを有する化合物との組み合わせ；光カチオン開始剤又は熱カチオン開始剤と、エポキシ基、オキセタン環等のオキシラン環、ビニルエーテル、環状アセタールなどを有する化合物との組み合わせ；並びに、光アニオン開始剤と、エポキシ基を有する化合物及び／又はシアノアクリレート基を有する化合物との組合せ；を例示できる。なお、(メタ)アクリル基は、アクリル基及びメタクリル基を含む。

【 0 0 6 0 】

光ラジカル開始剤又は熱ラジカル発生剤と、(メタ)アクリル基、アリル基、ビニル基、マレイミド基などを有する化合物との組み合わせについて説明する。

【 0 0 6 1 】

光ラジカル開始剤として、4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - ジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、1 - ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 などのアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルサルファイド、3 , 3 ' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系；チオキサントン、2 - クロルチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジクロロチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、及び2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系；1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 (O - エトキシカルボニル) オキシム、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、9 , 10 - フェナントレンキノン、カンファークイノン、ジベンゾスベロン、2 - エチルアントラキノン、4 ' , 4 '' - ジエチルイソフタロフェノン、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、1 - [4 - (3 - メルカプトプロピルチオ) フェニル] - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オン、1 - [4 - (10 - メルカプトデカニルチオ) フェニル] - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オン、1 - (4 - { 2 - [2 - (2 - メルカプト - エトキシ) エトキシ] エチルチオ } フェニル) - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オン、1 - [3 - (メルカプトプロピルチオ

)フェニル]-2-ジメチルアミノ-2-ベンジル-プロパン-1-オン、1-[4-(3-メルカプトプロピルアミノ)フェニル]-2-ジメチルアミノ-2-ベンジル-プロパン-1-オン、1-[4-(3-メルカプト-プロポキシ)フェニル]-2-メチル-2-モルホリン-4-イル-プロパン-1-オン、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム、-アリルベンゾイン、-アリルベンゾインアリールエーテル、1,2-オクタンジオン、1-4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、及び1,3-ビス(p-ジメチルアミノベンジリデン)アセトンなどを例示することができる。光ラジカル開始剤のうち、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、イソブチルチオキサントンのような分子間水素引き抜き型の光開始剤に対しては、電子供与体(水素供与体)を開始助剤として添加できる。このような電子供与体として、活性水素を有する脂肪族アミン及び芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとして、具体的には、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンが例示できる。芳香族アミンとして、具体的には、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、及び4-ジメチルアミノ安息香酸エチルが例示できる。

10

【0062】

20

熱ラジカル発生剤としては、4-アジドアニリン塩酸塩、及び4,4'-ジチオビス(1-アジドベンゼン)などのアジ化物；4,4'-ジエチル-1,2-ジチオラン、テトラメチルチウラムジスルフィド、及びテトラエチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド；オクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、及びm-トルイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド；ジ-n-プロピルペルオキシジカルボナート、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボナート、及びジ-(2-エトキシエチル)ペルオキシジカルボナートのようなペルオキシジカルボナート；t-ブチルペルオキシイソブチラート、t-ブチルペルオキシピバラート、t-ブチルペルオキシオクタノアート、オクチルペルオキシオクタノアート、t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、t-ブチルペルオキシネオドデカノアート、オクチルペルオキシネオドデカノアート、t-ブチルペルオキシラウラート、及びt-ブチルペルオキシベンゾアートのようなペルオキシエステル；ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチル)ヘキシン-3のようなジアルキルペルオキシド；2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、及びn-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレラートのようなペルオキシケタール；メチルエチルケトンペルオキシドのようなケトンペルオキシド；p-メンタンヒドロペルオキシド、及びクメンヒドロペルオキシドなどの過酸化物；2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチルニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、及び2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾニトリル類；2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピ

30

40

50

オンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(4-フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]などのアゾアミド類；2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、及び2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアルキルアゾ化合物類；並びに、その他ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、及び2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオネート]などのアゾ化合物；ピリジン；遷移金属を有する開始剤(例えば、塩化銅(I)及び塩化銅(II))；メチル2-プロモプロピオネート、エチル2-プロモプロピオネート、エチル2-プロモイソブチレートなどのハロゲン化合物；が例示出来る。

【0063】

上述の熱ラジカル発生剤に対して、分解促進剤を併用することができる。分解促進剤として、チオ尿素誘導体、有機金属錯体、アミン化合物、ホスフェート化合物、トルイジン誘導体、アニリン誘導体が例示できる。

【0064】

チオ尿素誘導体として、N, N'-ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジブチルチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N, N'-ジエチレンチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素、及びN, N'-ジラウリルチオ尿素が挙げられ、好ましくは、テトラメチルチオ尿素またはベンゾイルチオ尿素である。有機金属錯体として、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸バナジウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸バナジウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸鉄、及びステアリン酸マンガンなどが例示できる。アミン化合物として、アルキル基またはアルキレン基の炭素数が1~18の整数で表わされる1~3級のアルキルアミン類またはアルキレンジアミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリスジエチルアミノメチルフェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7、2-メチルイミダゾール、及び2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが例示できる。ホスフェート化合物として、メタクリルホスフェート、ジメチルクリルホスフェート、モノアルキルアシッドフォスフェート、ジアルキルフォスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスファイト、及びトリアルキルホスファイトなどが例示できる。トルイジン誘導体として、N, N-ジメチル-p-トルイジン、及びN, N-ジエチル-p-トルイジンなどが例示できる。アニリン誘導体として、N, N-ジメチルアニリン、及びN, N-ジエチルアニリンなどが例示できる。

【0065】

(メタ)アクリル基、アリル基、ビニル基、又はマレイミド基を有する化合物は、液状のプレポリマーである。(メタ)アクリル基を有する化合物としては、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(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、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(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、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ア
 クリレート、ポリエチレングリコール400ジ(メタ)アクリレート、プリプロピレング
 リコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート
 、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシエチルフタレ
 ート、N-(メタ)アクリロキシ-N-カルボキシピペリジン、N-(メタ)アクリロキシ
 シ-N,N-ジカルボキシメチル-p-フェニレンジアミン、ヒドロキシナフトキシプロ
 ピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシエチルホスホリスフェニル、4-(メ
 タ)アクリロキシエチルトリメリット酸、(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、長
 鎖脂肪族(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリ
 レート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレ
 ート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ECH変性ブチル(メタ)
 アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)
 アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-シアノ
 エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニ
 ル(メタ)アクリレート、脂環式変性ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、2
 ,3-ジブromoプロピル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレ
 ート、ジシクロペンテニロキシエチル(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-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エ
 トキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アク
 リレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレ
 ート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(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、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチ
 ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメチ
 ルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソボニル
 (メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリ
 レート、ラウリル(メタ)アクリレート、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキ
 シシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール
 (メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ
 テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール10
 00(メタ)アクリレート、メトキシジブropiレングリコール(メタ)アクリレート、メ
 トキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、
 ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチ
 ル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピ
 ル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレ
 ングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アク
 リレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、EO(EO=エ
 チレンオキサイド)変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)
 アクリレート、EO変性リン酸(メタ)アクリレート、EO変性リン酸(メタ)アクリレ
 ート、EO変性フタル酸(メタ)アクリレート、EO,PO(PO=プロピレンオキサイ
 ド)変性フタル酸(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール90(メタ)アクリレ
 ート、ポリエチレングリコール200(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール4
 00(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロ
 ピレングリコール500(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール800(メタ
)アクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレ
 ート、ステアリル(メタ)アクリレート、EO変性コハク酸(メタ)アクリレート、スル
 ホン酸ナトリウムエトキシ(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アク
 リレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリ
 レート、アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレ
 ート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アク
 リレート、(メタ)アクリル化イソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリ

10

20

30

40

50

コール) アジペート、E O 変性ビスフェノールA ジ(メタ) アクリレート、E O 変性ビスフェノールS ジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールF ジ(メタ) アクリレート、E O 変性ビスフェノールAD ジ(メタ) アクリレート、E O 変性ビスフェノールAF ジ(メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ(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、ECH 変性ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ) アクリレート、シルセスキオキサン(メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、グリセロール(メタ) アクリレート、グリセロールジ(メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、E O 変性リン酸ジ(メタ) アクリレート、E O 変性リン酸トリ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール200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、テトラブromoビスフェノールA ジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコール(メタ) アクリレート、トリグリセロールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(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、E O 変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリス(アクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル) イソシアヌレート、亜鉛ジ(メタ) アクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、クロレンド酸ジ(メタ) アクリレート、メトキシエーテル(メタ) アクリレート、及び2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアミニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミンアニオンなどが例示できる。

【0066】

ビニル基を有する化合物として、酢酸ビニル、クロロエチレン、ビニルトリメトキシシラン、1 - ビニル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサン、ビニルアセテート、等が例示できる。アリル基を有する化合物として、アリルアルコール、3 - アミノプロペン、臭化アリル、塩化アリル、ジアリルエーテル、ジアリルスルフィド、アリシン、二硫化アリル、アリルイソチオシアネート、等が例示できる。マレイミド基を有する化合物として、マレイミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、4, 4' - ジフェニルメタンマレイミド、m - フェニレンマレイミド、ビスフェノールA ジフェニルエーテルビスマレイミド、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、4 - メチル - 1, 3 - フェニレンビスマレイミド、及び1, 6' - ビスマレイミド - (2, 2, 4 - トリメチル) ヘキサン等が例示できる。これらの化合物のなかで、(メタ) アクリル基、及びビニル基を有する化合物が好ましい。これらの化合物は、光ラジカル開始剤の不存在下であっても、電子線で硬化させることができる。

【0067】

光ラジカル開始剤及び熱ラジカル発生剤は、2以上を組み合わせることもできる。これら光ラジカル開始剤及び熱ラジカル発生剤は、液状のプレポリマーである(メタ) アクリル基、アリル基、ビニル基、又はマレイミド基を有する化合物100重量部に対して、0.01 ~ 50重量部添加するのが好ましく、より好ましくは0.1 ~ 20重量部、

10

20

30

40

50

更に好ましくは1～10重量部である。光ラジカル開始剤及び熱ラジカル発生剤を併用するときは、上記の含有量は、光ラジカル開始剤及び熱ラジカル発生剤の合計の含有量である。また、電子供与体の含有量は、光ラジカル開始剤100重量部に対して、10～500重量部であるのが好ましい。分解促進剤の含有量は、熱ラジカル発生剤100重量部に対して、1～500重量部であるのが好ましい。

【0068】

光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤又は光アニオン開始剤と、エポキシ基、オキセタン環等のオキシラン環、ビニルエーテル、環状アセタールなどを有する化合物との組み合わせについて説明する。

【0069】

光カチオン開始剤として、前記したエポキシ樹脂やオキシラン化合物に対する潜在性の熱開始剤における、シルセスキオキサンとアルミニウムアセチルアセトナートとの組み合わせ以外の化合物が挙げられる。

【0070】

光カチオン開始剤に増感剤を併用することができる。このような増感剤として、9,10-ブトキシアントラセン、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ベンゾフラビン、セトフラビンT、ペリレン、ピレン、アントラセン、フェノチアジン、1,2-ベンズアセトラセン、コロネン、チオキサントン、フルオレノン、ベンゾフェノン、及びアントラキノン等が例示できる。

【0071】

熱カチオン開始剤として、前記したエポキシ樹脂やオキシラン化合物に対する潜在性の熱開始剤が挙げられる。

【0072】

光アニオン開始剤として、o-ニトロベンジルアルコール化合物で2官能性以上のイソシアネートをブロックした2-ニトロベンジルカルバメート化合物、及びキノンジアジドスルホン酸エステル化合物とN-アルキルアジリジン化合物との組み合わせなどが例示出来る。光アニオン開始剤は、エポキシ基を有する化合物、シアノアクリレート基を有する化合物を重合させるために用いられる。

【0073】

エポキシ基、シアノアクリレート基、エピスルフィド、オキセタン環、スピロオルトカーボネート、又はビニルエーテル基を有する化合物は、液状のプレポリマーであり、光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤及び/又は光アニオン開始剤で架橋する反応性置換基を有する化合物である。

【0074】

エポキシ基を有する化合物は、(3',4'-エポキシシクロヘキサン)メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド、1-メチル-4-(2-メチルオキシラニル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)修飾イブシロン-カプロラクトン、エポキシ化ポリブタジエン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロセキサン付加物、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、-オレフィンエポキシド、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、-ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジヒドロキシナフタレン・ジグ

10

20

30

40

50

リシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂、シルセスキオキサン型エポキシ樹脂、イソブレン型エポキシ樹脂、イソボニル骨格、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、エポキシ変性シリコン、及びエポキシ変性シルセスキオキサンなどが例示できる。

【 0 0 7 5 】

シアノアクリレート基を有する化合物は、メチルシアノアクリレート、及びエチルシアノアクリレートが例示できる。

【 0 0 7 6 】

エピスルフィドを有する化合物は、上述のエポキシ基を有する化合物の酸素原子が硫黄原子に置換された化合物であり、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、1 - ブテンスルフィド、2 - ブテンスルフィド、イソブチレンスルフィド、1 - ペンテンスルフィド、2 - ペンテンスルフィド、1 - ヘキセンスルフィド、1 - オクテンスルフィド、1 - ドデセンスルフィド、シクロペンテンスルフィド、シクロヘキセンスルフィド、スチレンスルフィド、ビニルシクロヘキセンスルフィド、3 - フェニルプロピレンスルフィド、3, 3, 3 - トリフルオロプロピレンスルフィド、3 - ナフチルプロピレンスルフィド、3 - フェノキシプロピレンスルフィド、3 - ナフトキシプロピレンスルフィド、ブタジエンモノスルフィド、及び3 - トリメチルシリルオキシプロピレンスルフィドなどが例示できる。

【 0 0 7 7 】

オキセタン環を有する化合物としては、前記したオキセタン化合物が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

スピロオルトカーボネートを有する化合物としては、スピログリコールジアリルエーテル、及びビスシクロオルトエステルなどが例示できる。

【 0 0 7 9 】

ビニルエーテルを有する化合物としては、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、9 - ヒドロキシノニルビニルエーテル、4 - ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチルプロパントリビニルエーテル、及びペンタエリスリトールテトラビニルエーテルなどが例示できる。

【 0 0 8 0 】

エポキシ基、シアノアクリレート基、エピスルフィド、オキセタン環、スピロオルトカーボネート、又はビニルエーテル基を有する化合物は、オキセタン環を有する化合物が好ましい。

【 0 0 8 1 】

光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤及び光アニオン開始剤は、2以上を組み合わせることもできる。これら光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤及び光アニオン開始剤は、液状のプレポリマーであるエポキシ基、シアノアクリレート基、エピスルフィド、オキセタン環、スピロオルトカーボネート、又はビニルエーテル基を有する化合物100重量部に対して、0.01～50重量部添加するのが好ましく、より好ましくは0.1～20重量部、更に好ましくは1～10重量部である。光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤及び光アニオン開始剤を併用するときは、上記の含有量は、光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤及び光アニオン開始剤の合計の含有量である。また、増感剤の含有量は、光カチオン開始剤100重量部に対して、5～500重量部であるのが好ましい。

【 0 0 8 2 】

(固形の高分子物質を溶媒に溶かした液状の結着剤)

固形の高分子物質を溶媒に溶かした液状の結着剤として、前述の高分子粒子を溶媒に溶かしたものと及び溶媒に懸濁したものが例示できる。溶媒としては、固形高分子を溶かすことが出来る溶媒から適宜選択することが出来、2以上を混合して用いることもできる。

【 0 0 8 3 】

固形の高分子物質として、完全ケン化ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製 ; クラレポバール P V A - 1 2 4 、日本酢ビ・ポバール株式会社製 ; J C - 2 5 等) 、部分ケン化ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製 ; クラレポバール P V A - 2 3 5 、日本酢ビ・ポバール株式会社製 ; J P - 3 3 等) 変性ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製 ; クラレ K ポリマー K L - 1 1 8 、クラレ C ポリマー C M - 3 1 8 、クラレ R ポリマー R - 1 1 3 0 、クラレ L M ポリマー L M - 1 0 H D 、日本酢ビ・ポバール株式会社製 ; D ポリマー D F - 2 0 、アニオン変性 P V A A F - 1 7 、アルキル変性 P V A Z F - 1 5 、カルボキシメチルセルロース (ダイセル工業株式会社製 ; H - C M C 、 D N - 1 0 0 L 、1 1 2 0 、2 2 0 0 、日本製紙ケミカル株式会社製 ; M A C 2 0 0 H C 等) 、ヒドロキシエチルセルロース (ダイセル工業株式会社製 ; S P - 4 0 0 等) 、ポリアクリルアミド (M T アクアポリマー株式会社製 ; アコフロック A - 1 0 2) 、ポリオキシエチレン (明成化学工業株式会社製 ; アルコックス E - 3 0) 、エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス株式会社製 ; E X - 6 1 4 、ジャパンケムテックス株式会社製 ; エピコート 5 0 0 3 - W 5 5 等) 、ポリエチレンイミン (日本触媒株式会社製 ; エポミン P - 1 0 0 0) 、ポリアクリル酸エステル (M T アクアポリマー株式会社製 ; アコフロック C - 5 0 2 等) 、並びに糖類及びその誘導体 (和光純薬工業株式会社 ; キトサン 5 、日澱化学株式会社製 ; エステル化澱粉乳華、グリコ株式会社製 ; クラスターデキストリン、ポリスチレンスルホン酸 (東ソー有機化学株式会社製 ; ポリナス P S - 1 0 0 等) 等の水溶性高分子は、水に溶かした状態で用いることが出来る。

【 0 0 8 4 】

固形の高分子物質として、アクリル酸エステル重合エマルジョン (昭和電工株式会社製 ; ポリゾール F - 3 6 1 、F - 4 1 7 、S - 6 5 、S H - 5 0 2) 、及びエチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョン (株式会社クラレ製 ; パンフレックス O M - 4 0 0 0 N T 、O M - 4 2 0 0 N T 、O M - 2 8 N T 、O M - 5 0 1 0 N T) 等のエマルジョンは、水に懸濁した状態で用いることが出来る。また、固形の高分子物質として、ポリフッ化ビニリデン (株式会社クレハ製 ; クレハ K F ポリマー # 1 1 2 0) 、変性ポリビニルアルコール (信越化学工業株式会社製 ; シアノレジン C R - V) 、変性プルラン (信越化学工業株式会社製 ; シアノレジン C R - S) 等の高分子は、N - メチルピロリドン (N M P) に溶かした状態で用いることが出来る。

【 0 0 8 5 】

固形の高分子物質を溶媒に溶かした液状の結着剤として、水溶性高分子を水に溶かした液状の結着剤、及びエマルジョンを水に懸濁した結着剤が好ましい。

【 0 0 8 6 】

固形の高分子物質を溶媒に溶かした液状の結着剤は、加熱及び / 又は減圧することで溶媒を除去し固化することが出来る。このような結着剤は、保護用セラミック複合多孔質膜中で電解液を含浸しゲル電解層となることで保護用セラミック複合多孔質膜のイオン伝導性を高めることも出来る。

【 0 0 8 7 】

(ゾルゲル反応によって固形の無機物となる液状の結着剤)

ゾルゲル反応によって固形の無機物となる液状の結着剤としては、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン、アルミニウムイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス (アセチルアセトネート) 、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジオクチロキシビス (オクチレングリコレート) 、チタ

ンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)、チタンジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)、乳酸チタン、ポリヒドロキシチタンステアレート、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、などを例示する事が出来る。また、これらはゾルゲル反応用の触媒を添加する事ができる。ゾルゲル反応用の触媒として、無機成分を加水分解し重縮合させる反応のための触媒であれば特に限定されない。このような触媒として、塩酸のような酸；水酸化ナトリウムのようなアルカリ；アミン；あるいはジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、テトラアルキルチタネート等の有機チタネート化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物；ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等の有機金属触媒等を挙げることができる。これらの中でも、市販品としてジブチルスズ化合物(三共有機化学(株)製SCAT-24)を具体的に挙げることができる。これらの化合物は、1種類、又は2種類以上を組み合わせる使用することができる。

【0088】

(水ガラス)

ゾルゲル反応によって固形の無機物となる液状の結着剤の他に、固形の無機物が得られる液状の結着剤として、水ガラスを例示できる。具体的には、JIS規格表K1408の1号水ガラス、2号水ガラス、3号水ガラスや、メタ珪酸ナトリウム1種、メタ珪酸ナトリウム2種、1号珪酸カリ、2号珪酸カリ、及び珪酸リチウム等を用いる事が出来る。

【0089】

結着剤の含有量は、粒子間に発生する空隙を埋めず、更に実用上十分な量の添加量であるのが好ましい。本発明のスラリーにおいて、結着剤の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.01~49重量部が好ましく、0.5~30重量部がより好ましく、1~20重量部がさらに好ましい。

【0090】

[溶媒]

本発明の(4)溶媒について説明する。本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、安定剤として添加するアミノ酸を溶かし、蒸散に伴う空隙を発生させまた流動性を調整するために溶媒を有する。溶媒の蒸散は、加熱乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、又はこれらの組み合わせにより行うことができる。また、電池に使用する電解液溶媒を事前に添加しておき、電解質の含浸をアシストさせることも出来る。

【0091】

溶媒としては、炭化水素(プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、イソヘキサン、シクロヘキサン、n-オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、テレピン油、ピネン等)、ハロゲン系炭化水素(塩化メチル、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、臭化メチル、臭化エチル、クロロベンゼン、クロロプロモメタン、プロモベンゼン、フルオロジクロロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジフルオロクロロエタン等)、アルコール(メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、2-オクタノール、n-ドデカノール、ノナノール、シクロヘ

10

20

30

40

50

キサノール、グリシドール等)、エーテル、アセタール(エチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル、フラン、フルフラール、2-メチルフラン、シネオール、メチラルール)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、ジイソブチルケトン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等)、エステル(ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸-*n*-アミル、酢酸メチルシクロヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、ステアリン酸ブチル等、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等)、多価アルコールとその誘導体(エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル等)、脂肪酸及びフェノール(ギ酸、酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸、酪酸、イソ吉草酸、フェノール、クレゾール、*o*-クレゾール、キシレノール等)、窒素化合物(ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジアミルアミン、アニリン、モノメチルアニリン、*o*-トルイジン、*o*-クロロアニリン、ジクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、アセトニトリル、ピリジン、*N*-ピコリン、2,4-ルチジン、キノリン、モルホリン等)、硫黄、リン、その他化合物(二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、4,4'-ジエチル-1,2-ジチオラン、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、メタンチオール、プロパンスルトン、リン酸トリエチル、リン酸トフェニル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、ホウ酸アミル等)、無機溶剤(液体アンモニア、シリコンオイル等)、水等の液体を例示することができる。

【0092】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーには、塗工装置に合わせて粘度調整のために、任意の比率で溶媒を添加することが可能である。本発明のラリーは、塗工性の観点から、1~10,000 mPa・sの粘度が好ましく、2~5,000 mPa・sの粘度がより好ましく、3~1,000 mPa・sの粘度がさらに好ましい。このような粘度とするための溶媒の種類及び含有量は適宜決定できる。本発明において、粘度は、コーンプレート型回転粘度計で求めた値である。

【0093】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の粒子、コアシェル型の発泡剤、塩、イオン性を有する液体、カップリング剤、安定剤、防腐剤、及び界面活性剤を含むことができる。

【0094】

[その他の粒子]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、更に、その他の粒子として、有機フィラー、炭素系フィラーからなる群より選択される1以上の粒子を含むことができる。

【0095】

有機フィラーの具体例として、アクリル樹脂やエポキシ樹脂、ポリイミド等の高分子のうち三次元的に架橋して融点が無い高分子やセルロースの粒子やファイバー、フレークなどが挙げられる。有機フィラーは、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0096】

炭素系フィラーの具体例として、グラファイト、アセチレンブラック、及びカーボンナノチューブが挙げられる。炭素系フィラーは、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。炭素系フィラーは、絶縁性が損なわれない程度に添加できる粒子で

ある。

【0097】

その他の粒子の大きさは、 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0098】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、上述のその他の粒子を、空隙率や空隙の連続性を落とさない範囲で添加することができ、セラミック粒子100重量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量部であるのが好ましく、 $0.1 \sim 5$ 重量部であるのがより好ましい。

【0099】

[コアシェル型の発泡剤]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、コアシェル型の発泡剤を含むことができる。このような発泡剤として、EXPANCEL（日本フィライト株式会社製）などを用いることが出来る。シェルは有機物であるから、電解液に対する長期信頼性が乏しい。そのため、このコアシェル型発泡剤を更に無機物で被覆したものをを用いることもできる。このような無機物として、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ベリリア、酸化マグネシウム、チタニア、及び酸化鉄等の金属酸化物；コロイダルシリカやチタニアゾル、アルミナゾル等のゾル；シリカゲル、及び活性アルミナ等のゲル；ムライト等の複合酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄等の水酸化物；並びに、チタン酸バリウムを例示することが出来る。これらの無機物は、ゾルゲル反応や加熱によりセラミック粒子表面に被覆させることが出来る。また、無機物の被覆の前に、表面をクロメート処理やプラズマ処理、PVAやカルボキシメチルセルロース、澱粉などの水溶性高分子及びこれらに前述のポリカルボン酸を加えてエステル架橋させた配合物で表面処理することで密着性を上げることもできる。

【0100】

一定の温度になると軟化するシェルと、加熱による蒸発などによって体積が膨張する材料からなるコアを組み合わせたコアシェル型発泡剤を用いることで、電池が熱暴走した際に、発泡剤が発泡することで、電極間距離を広げることができ、これによりシャットダウン機能を発揮することができる。さらに、シェル部が大きく膨張することで、電極間距離を広げることができ、これによりショートなどを防ぐことができる。また、発熱が収まっても膨張したシェル部がその形状を維持するため、再び電極間が狭まり再度ショートすることを防ぐことも出来る。また、コアシェル型発泡剤を無機物で被覆することで、充放電時の電気分解の影響を低減でき、更に無機物表面の活性水素基がイオン伝導する際のカウンターイオンとなることで、イオン伝導性を効率よく高めることも出来る。

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、上記コアシェル型発泡剤を、セラミック粒子及び結着剤の合計100重量部に対して、 $1 \sim 99$ 重量部含むのが好ましく、 $10 \sim 98$ 重量部含むのがより好ましく、 $20 \sim 97$ 重量部含むのがさらに好ましい。

【0101】

[塩]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、各種イオン源となる塩を配合することができる。これによって、イオン伝導性を向上させる事が出来る。使用する電池の電解質を加えることも出来る。リチウムイオン電池の場合は、電解質として、水酸化リチウム、珪酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホン）イミド、及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウム等を例示でき、ナトリウムイオン電池の場合は、水酸化ナトリウム、及び過塩素酸ナトリウム等を例示できる。カルシウムイオン電池の場合は、電解質として、水酸化カルシウム、及び過塩素酸カルシウム等を例示できる。マグネシウムイオン電池の場合は、電解質として、過塩素酸マグネシウム等を例示できる。電気二重層キャパシタの場合は、電解質

10

20

30

40

50

として、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、及びテトラエチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド等を例示できる。

【0102】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、上記塩を、セラミック粒子及び結着剤の合計100重量部に対して、0.1～300重量部含むのが好ましく、0.5～200重量部含むのがより好ましく、1～100重量部含むのがさらに好ましい。上記塩は、粉体で添加したり、多孔質にして添加したり、配合成分に溶解させて用いても良い。

【0103】

[イオン性を有する液体]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、イオン性を有する液体を含むことができる。イオン性を有する液体は、前記塩が溶媒に溶解した溶液又はイオン性液体であり得る。塩が溶媒に溶解した溶液として、六フッ化リン酸リチウム、又はホウフッ化テトラエチルアンモニウム等の塩が、ジメチルカーボネート等の溶媒に溶解した溶液が例示できる。

【0104】

イオン性液体の例としては、1,3-ジメチルイミダゾリウムメチルスルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロミド等のイミダゾリウム塩誘導体；3-メチル-1-プロピルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド等のピリジニウム塩誘導体；テトラブチルアンモニウムヘプタデカフルオロオクタンスルフォネート、テトラフェニルアンモニウムメタンスルフォネート等のアルキルアンモニウム誘導体；テトラブチルフォスフォニウムメタンスルフォネート等のホスホニウム塩誘導体；ポリアルキレングリコールと過塩素酸リチウムの複合体等の複合化導電性付与剤等を示すことができる。

【0105】

イオン性を有する液体の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.01～40重量部であるのが好ましく、0.1～30重量部であるのがより好ましく、0.5～5重量部であるのがさらに好ましい。

【0106】

[カップリング剤]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、さらに、カップリング剤を含むことができる。カップリング剤は、好ましいものを含め、先に例示したカップリング剤が例示できる。カップリング剤の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.001～10重量部含むのが好ましく、0.01～5重量部含むのがより好ましい。

【0107】

[安定剤]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、安定剤を選択して含むことができる。このような安定剤としては、具体的には2,6-ジ-tert-ブチル-フェノール、2,4-ジ-tert-ブチル-フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチル-フェノール、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル-アニリノ)-1,3,5-トリアジン等によって例示されるフェノール系酸化防止剤；アルキルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン等によって例示される芳香族アミン系酸化防止剤；ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ビス[2-メチル-4-{3-n-アル

10

20

30

40

50

キルチオプロピオニルオキシ}-5-tert-ブチル-フェニル]スルフィド、2-メルカプト-5-メチル-ベンゾイミダゾール等によって例示されるサルファイド系ヒドロペルオキシド分解剤；トリス(イソデシル)ホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスファートジエチルエステル、ナトリウムビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスファート等によって例示されるリン系ヒドロペルオキシド分解剤；フェニルサリチラート、4-tert-オクチルフェニルサリチラート等によって例示されるサリチレート系光安定剤；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等によって例示されるベンゾフェノン系光安定剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等によって例示されるベンゾトリアゾール系光安定剤；フェニル-4-ピペリジニルカルボナート、セバシン酸ビス-[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル]等によって例示されるヒンダードアミン系光安定剤；[2,2'-チオ-ビス(4-t-オクチルフェノラート)]-2-エチルヘキシルアミン-ニッケル-(II)によって例示されるNi系光安定剤；シアノアクリレート系光安定剤；シュウ酸アニリド系光安定剤；フラーレン、水添フラーレン、水酸化フラーレン等のフラーレン系光安定剤等を挙げることができる。これらの安定剤は、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

10

20

【0108】

安定剤の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.01~10重量部であるのが好ましく、0.05~5重量部であるのがより好ましく、0.1~1重量部であるのがさらに好ましい。

【0109】

[防腐剤]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、さらに、防腐剤を含むことができ、これにより、該スラリーの保存安定性を調節できる。

【0110】

防腐剤としては、安息香酸、サリチル酸、デヒドロ酢酸、ソルビン酸のような酸、安息香酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、及びソルビン酸カリウムのような塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのようなイソチアゾリン系防腐剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びエチレングリコールなどのアルコール類、パラヒドロキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール、塩化ベンザルコニウム、塩酸クロルヘキシジン等が挙げられる。

30

【0111】

これらの防腐剤は、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することが出来る。

【0112】

防腐剤の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.0001~1重量部であるのが好ましく、0.0005~0.5重量部であるのがより好ましい。

40

【0113】

[界面活性剤]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、ぬれ性や消泡性を調節する目的で、さらに、界面活性剤を含むことができる。また、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、さらにイオン伝導性を向上する目的で、イオン性の界面活性剤を含むことができる。

【0114】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤として、石ケン、ラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩(例えば、ドデシル

50

ベンゼンスルホン酸リチウムなどの、ドデシルベンゼンスルホン酸塩)、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、
- オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、及びノナフルオロブタンスルホン酸塩等が挙げられ、カウンターカチオンとしてはナトリウムイオンやリチウムイオン等を用いる事が出来る。リチウムイオン電池においてはリチウムイオンタイプの界面活性剤がより好ましく、ナトリウムイオン電池においてはナトリウムイオンタイプの界面活性剤がより好ましい。

【0115】

10

両性界面活性剤としては、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、脂肪酸アルキルベタイン、スルホベタイン、アミオキサイド等が挙げられる。

【0116】

非イオン(ノニオン)型界面活性剤としては、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型化合物、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のアルキルエーテル型化合物、ポリオキシソルピタンエステル等のエステル型化合物、アルキルフェノール型化合物、フッ素型化合物、シリコン型化合物等が挙げられる。

【0117】

20

界面活性剤は、1種類、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0118】

界面活性剤の含有量は、セラミック粒子100重量部に対して、0.01~50重量部であるのが好ましく、0.05~20重量部であるのがより好ましく、0.1~10重量部であるのがさらに好ましい。

【0119】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、電池電極又はセパレーターを保護するために用いられる。すなわち、本発明のスラリーは、電池電極又はセパレーターの少なくとも表面に形成される保護用セラミック複合多孔質膜のためのスラリーとして用いられ、その一部が電池電極やセパレーター内部に入り込んでいても良い。

30

【0120】

[電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーの製造]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、上記成分を混合し攪拌することによって作製できる。攪拌は、プロペラ式ミキサー、プラネタリーミキサー、ハイブリッドミキサー、ニーダー、乳化用ホモジナイザー、及び超音波ホモジナイザー等の攪拌装置を用いて行うことができる。また、必要に応じて加熱又は冷却しながら攪拌することもできる。更に、ビーズミルやロールミルを用いてセラミック粒子を粉砕し粒子径を揃えたり小さくしたりすることもできる。

【0121】

セラミックスラリーに含まれる粗大粒子は、フィルタリングで取り除くことができる。フィルタリングは、例えば、1~10 μ mの大きさの目開きを有するメッシュに、セラミックスラリーを通過させることにより行うことができる。

40

【0122】

本発明のセラミックスラリーの製造方法において、製造時に混入する磁性異物を、磁石を用いて取り除くこともできる。

【0123】

[電池電極又はセパレーター表面保護方法]

本発明の電池電極又はセパレーター表面保護方法は、電池電極又はセパレーター表面に、上記の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーの層を少なくとも1層以上形成し、前記溶媒を蒸散させることで空隙を有する保護用セラミック複合多孔質膜を形成

50

する工程を含む。本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜によって、電池電極又はセパレーターの表面は保護される。

【0124】

[電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法]

本発明は、前記電池電極又はセパレーター表面保護方法において、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを用いて得られる保護用セラミック複合多孔質膜にも関する。すなわち、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを用いて得られる保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法は、結着剤が溶媒に溶解した状態である場合、電池電極又はセパレーター表面に、前記電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーのコート層を少なくとも1層以上形成する工程、及び溶媒を蒸散させる工程を含む。また、結着剤が溶媒に溶解しない固体の場合は、電池電極又はセパレーター表面に、前記電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーのコート層を少なくとも1層以上形成する工程、溶媒を蒸散させる工程、及び前記溶媒を蒸散させる温度条件で固体の結着剤が熱融着しない場合は前記固体の結着剤を加熱融着する工程を含む。

10

【0125】

[保護用セラミック複合多孔質膜スラリーのコート層の形成方法]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法において、電池電極やセパレーターに対する保護用セラミック複合多孔質膜スラリーのコート層の形成は、グラビアコーターやスリットダイコーター、スプレーコーター、ディッピングなどを利用することが出来る。コート層の厚さは0.01~100 μ mの範囲が好ましく、電気特性及び密着性の観点から0.05~50 μ mの範囲が更に好ましい。本発明において、コート層の乾燥厚み、つまり保護用セラミック複合多孔質膜の厚みが、0.01~100 μ mの範囲が好ましく、0.05~50 μ mの範囲が更に好ましい。保護用セラミック複合多孔質膜の厚みがあまり薄いと電子電導に対する絶縁性が悪くなり、ショート危険性が増す。保護用セラミック複合多孔質膜の厚みが厚すぎると抵抗が厚みに比例して上がるためイオン伝導に対する抵抗が高くなり、電池の充放電特性が低下する。

20

【0126】

[溶媒の蒸散方法]

溶媒は、加熱したり真空にしたりすることで蒸散させることが出来、加熱法としては熱風炉や赤外線ヒーター、ヒートロールなどを用いることができ、真空乾燥はチャンバー内に保護用セラミック複合多孔質膜スラリーの塗膜をいれ真空にすることで乾燥できる。また、昇華性がある溶媒を用いる場合、凍結乾燥させることで溶媒を蒸散させることも出来る。加熱法における加熱温度及び加熱時間は、溶媒が蒸散する温度及び時間であれば特に限定されず、例えば80~120で、0.1時間~2時間とすることができる。溶媒を蒸散させることにより、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーの溶媒を除いた成分が、電池電極又はセパレーターと密着し、結着剤がホットメルト粒子の場合は熱融着することで本発明の保護用セラミック複合多孔質膜が形成される。

30

【0127】

[加熱方法]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法において、結着剤を粒子状で使用する場合、結着剤同士を熱融着させて固化させることができる。その場合、粒子が完全に熔融する温度で熱融着させて固化させることも出来るし、有機物粒子の表面だけが熱溶解して溶着し相互に密着した状態で冷却することで粒子同士が点で密着し隙間が開いた状態で固化させることも出来る。前者の熱融着固化によれば、連続相になっている部分が多く、イオン伝導性や機械的強度及び耐熱性が高い。後者の熱融着固化によれば、連続相になっている部分が少ない分、融着した有機物粒子を通じたイオン伝導性や機械的強度及び耐熱性には劣るが、粒子間の空隙に電解液が含浸することでイオン伝導性を向上させることが出来る。また、後者はランダムに隙間が開いた構造になるため、デントライトが発生した場合、その直線的な成長を妨げることでショートを防ぐ効果を高めることも出来る。ホットメルトの際の加熱融着方法は、熱風やホットプレート、オー

40

50

ブン、赤外線、超音波融着など各種公知の方法を用いることが出来、加熱時にプレスすることで保護剤層の密度を高めることも出来る。また、冷却は自然冷却の他、冷却ガス、放熱板への押し付けなど各種公知の方法を用いることが出来る。また、結着剤が溶融する温度まで加熱する場合は、結着剤が溶融する温度で、0.1～1000秒加熱することができる。

【0128】

[磁場及び / 又は電場配向]

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法では、磁場及び / 又は電場を用いて配合材料を配向させた状態で固化することができる。これにより、イオン伝導性や機械的強度及び耐熱性に異方性がある保護用セラミック複合多孔質膜を形成できる。前述の高分子材料の場合、延伸することで磁化率及び / 又は誘電率に異方性を与えることが出来るので、磁場及び / 又は電場で配向させることが出来る。また、セルロース等の異方性がある繊維を用いることもできる。このような高分子を延伸して作製したファイバーや繊維を粉碎して粒子にし、長軸方向を電極面に垂直に立つように配向させることでイオン伝導性を向上させることが出来る。有機物結晶に付いては、結晶磁気及び / 又は誘電率異方性があるものは磁場及び / 又は電場で配向出来、前述の通りの効果を発揮させることが出来る。磁場及び / 又は電場は静磁場及び / 又は電場でも回転磁場及び / 又は電場のような時間変動磁場及び / 又は電場でも良く、磁場と電場は同時に印加しても良い。

【0129】

上記の工程を含む、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法により、保護用セラミック複合多孔質膜をその表面に有する電池電極又はセパレーターが得られる。なお、保護用セラミック複合多孔質膜の少なくとも一部が、電池電極やセパレーター内部に入り込んで形成されていても良い。保護用セラミック複合多孔質膜の空隙率は、47%以上であり、47～90%であるのが好ましく、47～80%であるのがより好ましい。

【0130】

[電極及び / 又はセパレーター]

本発明は、上記電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜で保護されたか、上記電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の製造方法により製造した保護用セラミック複合多孔質膜を有する電池電極及び / 又はセパレーターに関する。

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜で保護された電池電極又はセパレーターは、本発明のスラリーを電池電極又はセパレーターにコートして、次いで溶媒を蒸散させることで製造できる。電池電極としては、公知の各種電池や電気二重層型キャパシタの正極及び / 又は負極を例示でき、これらの少なくとも一面に電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを塗布又は含浸することができる。セパレーターとしては、ポリプロピレンやポリエチレン製の多孔質材料やセルロース製やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル製の不織布などを例示でき、これらの両面又は片面に塗布したり少なくとも一部を含浸させたり出来る。本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーは、対向するセパレーターや電極に密着させた状態で用いることができ、溶媒が蒸散しないうちにセパレーターと電極とを密着させてから乾燥させたり電池組み立て後にホットプレスを行ったりすることでこれら部材を密着させることも出来る。

【0131】

[電池]

本発明は、本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーで保護された電池電極及び / 又はセパレーターを含む電池に関する。電池の製造は、公知の方法によって行うことができる。また、電池は電解液を保護用セラミック複合多孔質膜に含浸させてイオン伝導性を付与したり保護用セラミック複合多孔質膜自体にイオン伝導性を持たせ固体電解質膜として電池に組み込みこんだりすることも出来る。

【実施例】

【0132】

以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。添加量の表示は、断りが無い場合は重量部又は重量%である。

【0133】

[試験例1]

セラミックスラリー中のイオン性不純物の量は以下の方法で測定し、算出した。

(測定試料作製)

自動乳鉢(日陶科学株式会社製; ANM-200、アルミナ乳鉢)にセラミックスラリーに使う配合比率のうち溶媒以外の成分の合計量が1gになる量でのセラミック粒子を入れ、2時間すりつぶした後、その他の原料を加え更に2時間すりつぶした。その後、イオン交換水を99g入れ更に2時間すりつぶした。攪拌後、蒸散した分の水を追加しPTFE製の200ml耐圧容器に入れ120℃で24時間加圧加熱した。蒸散した水を追加したのち10,000Gで1時間遠心分離し、50nmのマイクロポアフィルターでフィルタリングしながら、上澄みをデカンテーションで50g分取した。

(導電率測定)

測定は、上澄みをイオン交換水で100倍に希釈したものをイオンクロマトグラフィー(日本ダイオネクス社製; ICS-500、AS11HCカラム; アニオン、CS11HC1アニオン)で測定し、カチオンとアニオンのトータル量を計算し、イオン性成分の量をppmで算出した。なお、本実施例で検出されたのは、トータルイオン成分中の5%程度がCl⁻で5%程度が有機酸(酢酸、プロピオン酸等)、70%程度がNa⁺イオン、20%程度がK⁺イオン、であった。これは高分子合成の際の添加剤であったりセラミック粒子の製造過程で混入したりしたものである。

[試験例2]

セラミックスラリー中に含まれるアミノ酸の添加量を以下の方法で測定した。

(測定試料作製と測定)

イオン交換水、セラミック粒子、及びアミノ酸のみを含み、その他の材料を配合する直前の分散液50gを200mlのアルミナ製るつぼに入れ、120℃×24時間加熱した後重量を測定し乾燥重量を求め、更に1200℃×24時間加熱し残った灰分との重量差をアミノ酸添加量として算出した。

[試験例3]

セラミックスラリーの安定性を以下の方法で測定した。

(測定試料作製)

50mlのガラス製スクリー管瓶に各種セラミックスラリーを30g入れ60℃で1ヶ月静置し、その後セラミックスラリーを30mg/Lの濃度になるように水に分散させたものを100ml作製し、バッチセルに入れて、次いで装置組みつけの攪拌子で10分間攪拌した。

(粒子径及び粒度分布の測定)

堀場製作所株式会社製; レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置Particla LA-950V2を用いて平均粒子径を測定した。

[試験例4]

後述する実施例及び比較例で製造したリチウムイオン二次電池について、下記の特性を測定した。

(初期容量測定)

初期容量を出すために0.015mAの定電流で電圧が4.15Vになるまで充電し、次いで4.2Vまで0.01mAの定電流で電圧が4.2Vになるまで充電し、ついで4.2Vの定電圧で2時間充電した。その後、0.01mAの定電流で電圧が3.5Vになるまで放電した。これを3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。

(初期内部抵抗)

初期容量を測定したセルを4.2Vの電位にし、その電位をセンターに±15mVの電

10

20

30

40

50

圧変化で 1 k H z のインピーダンスを測定した。

(レート特性)

初期容量から放電レートを求めて、放電レート別の放電容量を測定した。充電は毎回 10 時間かけて定電流で 4 . 2 V まで電圧を上げた後、 4 . 2 V 定電圧で 2 時間充電した。その後、 10 時間かけて定電流で 3 . 5 V になるまで放電し、このときの放電容量を 0 . 1 C の放電容量とした。次に同様に充電した後 0 . 1 C で求めた放電容量から 1 時間で放電が完了する電流値で放電しそのときの放電容量を求め 1 C のときの放電容量とした。同様に、 3 C 、 10 C 、 30 C のときの放電用量を求め、 0 . 1 C の時の放電容量を 100 % としたときの容量維持率を算出した。

(サイクル寿命)

1 C で 4 . 2 V まで充電し、 4 . 2 V の定電圧で 2 時間充電したあと 1 C で 3 . 5 V まで放電する充電及び放電試験を実施した。このとき、放電容量が最初の 1 回目の放電に対して何 % になるかを計算し、容量が 80 % を下回ったときの充電及び放電回数を寿命とした。

(耐熱絶縁性試験)

1 C で 4 . 2 V まで充電し、 4 . 2 V の定電圧で 2 時間充電し満充電にした状態で、 25 から 260 まで 1 時間に 10 ずつ昇温させ、その後およそ 25 まで 1 時間に 20 ずつ冷却する試験を実施し、耐久試験後の抵抗を前記「 (初期内部抵抗) 」の測定法で確認した。評価基準は以下の通りであった。

1 k H z のインピーダンスが

; 10 M 以上
: 100 ~ 10 M
: 1 ~ 100 k

x : 1 k 未満

(耐熱外観確認 (耐熱剥離試験))

試験法は、前述の耐熱絶縁試験と同じで、試験後の電池を分解して内部の様子を確認した。評価基準は以下の通りであった。

: 正極と負極のダイレクトタッチは無く絶縁状態が保たれており電池電極保護層は電極及び / 又はセパレーターに密着していた

: 正極と負極のダイレクトタッチは無く絶縁状態が保たれているが電池電極保護層は一部浮きが見られるが剥離はしていない

: 脱離が進行し、正負極の一部がむき出しになっている

x : 正負極がタッチしショートしている状態

[試験例 3]

後述する実施例及び比較例で製造した多孔質膜について、下記の特性を測定した。

(空隙率)

直径 50 mm 、深さ 20 mm のアルミパンに、溶媒と結着剤とセラミック粒子とアミノ酸から成る電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーを 3 g 入れ、 60 x 3 時間乾燥させ皮膜を作製した。これを 10 mm 角で切り取り、重量を測定した後、厚みをマイクロゲージで 100 点、幅と高さを 20 点測定し体積を求め、実測した重量と体積からかさ密度を求めた (かさ密度 = 重量 / 体積) 。配合した材料の比重と組成比から真密度を計算で求め、見掛けの密度と真密度から空隙率を算出した (空隙率 % = (1 - かさ密度 / 真密度) x 100) 。

【 0134 】

[実施例 1]

実施例 1 では、セパレーター保護用セラミックスラリーを正極にコートして、溶媒を蒸散させることにより得られる保護用セラミック複合多孔質膜を有する正極を用いてリチウムイオン二次電池を製造する方法を説明する。

【 0135 】

(電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーの製造)

(セラミックスラリー 1 の作製)

100 L ポリプロピレン製タンクにイオン交換水 50 L とアスパラギン酸 1.3 kg を加え 1 時間攪拌。そこへ、石英粒子 (株式会社龍森製; A-1) 50 kg を加え、12 時間攪拌して分散液を作製した。これを冷却しながらベッセル容積 20 L のビーズミル (0.5 mm ジルコニアビーズ 80 % 充填、周速 10 m/s) を用いて 1 週間循環粉碎して微粉碎スラリーを作製した。微粉碎スラリーを目開き 5 μ m のナイロンメッシュでフィルタリングし、更に 2 T の電磁石で磁性異物を取り除き、工程で抜けたイオン交換水を加えて水を 48.7 %、アスパラギン酸を 1.3 %、石英を 50.0 % 含む分散液 98.0 kg を作製した。

前記スラリー 50 kg に更にエチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョン (株式会社クレハ製; パンフレックス OM-4000 NT) を 1.5 kg 加え 6 時間攪拌して、電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリー (セラミックスラリー 1) を得た。

【0136】

(正極の製造)

冷却ジャケット付きの 10 L プラネタリーミキサーに、PVdF (ポリフッ化ビニリデン) の 15 % NMP (N-メチルピロリドン) 溶液 (株式会社クレハ製; クレハ KF ポリマー #1120) 530 部、コバルト酸リチウム (略称 = LCO) (日本化学工業株式会社製; セルシード C-5H) 1140 部、アセチレンブラック (電気化学工業株式会社製; デンカブラック HS-100) 120 部、NMP 5400 部を加え液温が 30 $^{\circ}$ C を超えないように冷却しながら均一になるまで攪拌した。これを、圧延アルミ集電体 (日本製箔株式会社製; 幅 300 mm、厚さ 20 μ m) に幅 180 mm、厚さ 200 μ m で塗工し、130 $^{\circ}$ C 温風炉で 30 秒乾燥させた。これを線圧 530 kgf/cm でロールプレスした。プレス後の正極活物質層の厚みは 22 μ m であった。

【0137】

(負極の製造)

冷却ジャケット付きの 10 L プラネタリーミキサーに、PVdF の 15 % NMP 溶液 (株式会社クレハ製; クレハ KF ポリマー #9130) 520 部、グラファイト (日本黒鉛株式会社製; GR-15) 1180 部、NMP 4100 部を加え液温が 30 $^{\circ}$ C を超えないように冷却しながら均一になるまで攪拌した。これを、圧延銅箔集電体 (日本製箔株式会社製; 幅 300 mm、厚さ 20 μ m) に幅 180 mm、厚さ 200 μ m で塗工し、100 $^{\circ}$ C 温風炉で 2 分間乾燥させた。これを線圧 360 kgf/cm でロールプレスした。プレス後の負極活物質層の厚みは 28 μ m であった。

【0138】

(保護用セラミック複合多孔質膜を有する正極の製造)

前記正極に前記セラミックスラリー 1 を乾燥厚みが 2 μ m になるようにグラビアコーターを用いて塗工し、60 $^{\circ}$ C \times 120 秒温風炉で加熱し、電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の厚みが 2 μ m である、保護用セラミック複合多孔質膜を有する正極を製造した。

【0139】

(リチウムイオン二次電池の製造)

負極及び保護用セラミック複合多孔質膜を有する正極を、短辺に 10 mm の幅で両端に活物質層が塗工されていない領域が含まれるように 40 mm \times 50 mm でカットし、金属がむき出しになっている部分に正極はアルミのタブを、負極にニッケルのタブを抵抗溶接で接合した。セパレーター (セルガード株式会社製; #2400) を幅 45 mm、長さ 120 mm にカットし、3 つに折り返してその間に正極及び負極が対向するように挟み込み、これを幅 50 mm 長さ 100 mm のアルミラミネートセルを二つ折りにしたもので挟み、タブが当たる部分にシーラントを挟み込んだ上でシーラント部分とそれに直交する辺を熱ラミネートして袋状にした。これを 100 $^{\circ}$ C の真空オーブンに 24 時間入れて真空乾燥させ、次いでドライブローブボックス中で 6 フッ化リン酸リチウム / EC : DEC = 1 : 1 1 M 電解液 (キシダ化学株式会社製; LBG-96533) を注入し、真空含浸した

10

20

30

40

50

後、余った電解液を扱き出し、真空シーラーで接合密封して、リチウムイオン二次電池を製造した。

[実施例 2]

実施例 2 では、セパレーター保護用セラミックスラリ-をセパレーターにコートして、溶媒を蒸散させることにより得られる保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターを用いてリチウムイオン二次電池を製造する方法を説明する。

【 0 1 4 0 】

(セラミックスラリ- 2 の作製)

1 0 0 L ポリプロピレン製タンクにイオン交換水 5 0 L とアスパラギン酸 1 k g を加え 1 時間攪拌した。そこへ、コランダム (昭和電工株式会社製 ; A - 5 0 - F) 1 0 0 k g を加え、1 2 時間攪拌して 6 7 % 分散液を作製した。これを冷却しながらベッセル容積 2 0 L のビーズミル (0 . 3 m m ジルコニアビーズ 8 0 % 充填、周速 1 0 m / s) を用いて 1 週間循環粉碎して微粉碎スラリ-を作製した。前記微粉碎スラリ-を目開き 5 μ m のナイロンメッシュでフィルタリングし、1 0 0 L ポリプロピレン製タンク内に溜めて 2 日間静置した後、容積の 1 / 5 の上澄み層をポンプで除去した後、残り 3 / 5 を中間層としてポンプで分取して 1 0 0 L のポリプロピレン製タンクに溜め、容器の底に残った 1 / 5 を沈降層として除去した。分取した 3 / 5 に付いては抜けたイオン交換水を加えて 6 7 % にした後、5 0 L のポリプロピレン製のタンクに溜め更に 2 日間静置した後、同様に上澄み層と沈降層とを除去した。この中間層を分取する操作をポリプロピレン製のタンクの容量を 2 0 L に変えて後 3 回繰り返した後、最終的に分取した中間層から更に 2 T の電磁石で磁性異物を取り除き、工程で抜けたイオン交換水を加えて水を 3 4 . 6 % 、アスパラギン酸を 0 . 4 0 % 、コランダムを 6 5 . 0 % 含む分散液 1 3 0 . 0 k g を作製した。

前記分散液 3 k g に水 1 k g を加え、更にポリオキシエチレン (明成化学工業株式会社製 ; アルコックス E - 3 0) 0 . 1 k g 加え 6 時間攪拌して溶解させ、次いでドデシルベンゼンスルホン酸リチウムの 5 5 % 水溶液 0 . 0 0 5 k g を加え更に 2 時間攪拌し、最後に工程で抜けたイオン交換水を加え、水 4 9 . 7 % 、アスパラギン酸 0 . 3 0 % 、コランダム 4 7 . 5 % 、ポリオキシエチレン 2 . 4 % 、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム 0 . 1 0 % の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリ- (セラミックスラリ- 2) を 4 . 1 k g 得た。

【 0 1 4 1 】

(正極の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

【 0 1 4 2 】

(負極の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

【 0 1 4 3 】

(保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターの製造)

セパレーター (セルガード株式会社製 ; # 2 4 0 0) に厚みが片面 1 μ m 、両面合わせて 2 μ m になるように前記セラミックスラリ- 2 をグラビアコーターを用いて塗工し、6 0 \times 1 2 0 秒温風炉で加熱し、電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜の乾燥厚みが 2 μ m である、保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターを製造した。

【 0 1 4 4 】

(リチウムイオン二次電池の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

[実施例 3]

実施例 3 では、セパレーター保護用セラミックスラリ-をセパレーターにコートして、溶媒を蒸散させることにより得られる保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターを用いてリチウムイオン二次電池を製造する方法を説明する。

【 0 1 4 5 】

(セラミックスラリー 3 の作製)

100 L ポリプロピレン製タンクにイオン交換水 50 L とコランダム (昭和電工株式会社製; A-50-F) 100 kg を加え、12 時間攪拌して 67% 分散液を作製した。これを冷却しながらベッセル容積 20 L のビーズミル (0.3 mm ジルコニアビーズ 80% 充填、周速 10 m/s) を用いて 1 週間循環粉碎して分散液を作製した。そこに、イオン交換性樹脂 (三菱化学株式会社製; ダイイオン SK-1BH と SA-10AOH の 1:2 混合物) 50 kg を入れ 12 時間攪拌しイオン交換を実施した。前記イオン交換性樹脂を含む分散液を目開き 5 μm のナイロンメッシュでフィルタリングし、コランダムを 68% 含む分散液 140 kg を作製した。これを、100 L ポリプロピレン製タンク内に入れ、アスパラギン酸を 0.952 kg 加えて 12 時間攪拌した。それを、2 日間静置した後、容積の 1/5 の上澄み層をポンプで除去した後、残り 3/5 を中間層としてポンプで分取して 100 L のポリプロピレン製タンクに溜め、容器の底に残った 1/5 を沈降層として除去した。分取した 3/5 に付いては抜けたイオン交換水を加えて 67% にした後、50 L のポリプロピレン製のタンクに溜め更に 2 日間静置した後、同様に上澄み層と沈降層とを除去した。この中間層を分取する操作をポリプロピレン製のタンクの容量を 20 L に変えて後 3 回繰り返した後、最終的に分取した中間層から更に 2 T の電磁石で磁性異物を取り除き、工程で抜けたイオン交換水を加えて水を 34.6%、アスパラギン酸を 0.40%、コランダムを 65.0% 含む分散液 130.0 kg を作製した。

10

前記分散液 3 kg に水 1 kg を加え、更にポリオキシエチレン (明成化学工業株式会社製; アルコックス E-30) 0.1 kg 加え 6 時間攪拌して溶解させ、次いでドデシルベンゼンスルホン酸リチウムの 55% 水溶液 0.005 kg を加え更に 2 時間攪拌し、最後に工程で抜けた分の水を加え、水 49.7%、アスパラギン酸 0.30%、コランダム 47.5%、ポリオキシエチレン 2.4%、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム 0.1% の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリー (セラミックスラリー 3) を 4.1 kg 得た。

20

【0146】

(正極の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

【0147】

(負極の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

30

【0148】

(保護用セラミック複合多孔質膜を有するセパレーターの製造)

実施例 3 の方法で製造した。

【0149】

(リチウムイオン二次電池の製造)

実施例 1 の方法で製造した。

[比較例 1]

電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜を有さない電極及びセパレーターを用いたこと以外は実施例 1 と同じ方法で、リチウムイオン二次電池を製造した。

40

【0150】

[比較例 2]

アスパラギン酸を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同じ方法で、リチウムイオン二次電池を製造した。

[比較例 3]

アスパラギン酸を添加しなかったこと以外は実施例 2 と同じ方法で、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0151】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 2 ~ 3 のセラミックスラリーの組成を表 1 に示す。なお、表 1 の数値は重量%である。また、実施例 1 ~ 3 及び比較例 2 ~ 3 のセラミックスラリーの特

50

性、並びに実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 で得られる電池特性を表 2 にまとめる。

【 0 1 5 2 】

【表 1】

	セラミック粒子		結着剤		アミノ酸	添加剤	溶媒
	α -石英	コランダム	エチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョン	ホリオキシエチレン			
実施例 1	48.5	-	2.9	-	1.3	-	47.3
実施例 2	-	47.5	-	2.4	0.3	0.1	49.7
実施例 3	-	47.5	-	2.4	0.3	0.1	49.7
比較例 2	48.5	-	4.2	-	-	-	47.3
比較例 3	-	47.5	-	2.7	-	0.1	49.7

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

【表 2】

	初期容量 (mAh)	初期 内部抵抗 (Ω)	レート特性容量維持率(%)				サイクル 寿命	イオン性 不純物量 (ppm)	耐熱 絶縁性	耐熱 剥離性	空隙率 (%)	初期 粒子径 (μm)	60°C× 1ヵ月後 粒子径 (μm)
			1C	3C	10C	30C							
実施例1	15	2.6	99	96	73	52	680	750	○	○	47	0.6	0.6
実施例2	15	2.3	99	97	75	60	720	550	○	○	50	0.4	0.4
実施例3	16	2.2	99	98	77	63	790	50	◎	◎	55	0.4	0.4
比較例1	13	3.5	99	92	66	35	320	-	×	×	-	-	-
比較例2	14	3.1	99	93	68	41	550	750	△	△	41	0.6	15
比較例3	15	2.8	99	95	71	48	580	550	△	△	46	0.4	45

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明の電池電極又はセパレーター保護用セラミックスラリーによれば、内部抵抗が低く、耐熱安全性に優れ、電気化学的な耐久性が従来のもものよりも良いため、長期信頼性に優れた電池を提供できる。

10

20

30

40

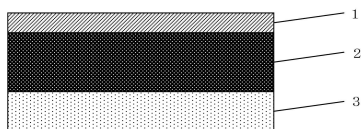
50

【 0 1 5 5 】

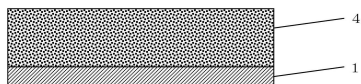
[符号の説明]

- 1 電池電極又はセパレーター保護用セラミック複合多孔質膜
- 2 活物質層
- 3 集電体
- 4 セパレーター

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-244818(JP,A)
特開2009-123523(JP,A)
特開平06-196199(JP,A)
特開2008-016313(JP,A)
特開2010-102868(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02、4/04、2/16