

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7305895号
(P7305895)

(45)発行日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(24)登録日 令和5年6月30日(2023.6.30)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	50/489 (2021.01)	H O 1 M	50/489
H O 1 G	11/06 (2013.01)	H O 1 G	11/06
H O 1 G	11/52 (2013.01)	H O 1 G	11/52
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525
H O 1 M	50/417 (2021.01)	H O 1 M	50/417
請求項の数 17 (全44頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-574091(P2022-574091)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	令和4年3月2日(2022.3.2)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/008796		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2022/186257	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和4年9月9日(2022.9.9)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和4年11月1日(2022.11.1)	(74)代理人	100109346
(31)優先権主張番号	特願2021-35688(P2021-35688)		弁理士 大貫 敏史
(32)優先日	令和3年3月5日(2021.3.5)	(74)代理人	100117189
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 江口 昭彦
早期審査対象出願		(74)代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	町田 直貴
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
			旭化成株式会社内
		(72)発明者	内田 優紀
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィンを含む層（A）と、
前記層（A）の少なくとも一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含む層（B）と、
を備えるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、
前記リチウムイオン二次電池用セパレータのプロピレンカーボネート中における140℃下での熱収縮率S1が、5％以下である、リチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項2】

ポリオレフィンを含む層（A）と、
前記層（A）の少なくとも一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含む層（B）と、
を備えるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、
前記ポリアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、
アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる1種以上を含み、
前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含み、
プロピレンカーボネート中における前記層（A）と前記層（B）との間の界面剥離強度Hが3N／m以上である、リチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項3】

前記層（Ａ）の目付換算突刺強度が、 $40\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である、請求項１又は２に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項４】

前記リチウムイオン二次電池用セパレータのプロピレンカーボネート中における 140°C 下での熱収縮率 S_1 が、 5% 以下である、請求項２に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項５】

前記リチウムイオン二次電池用セパレータの空気中における 150°C 下での熱収縮率 S_2 が、 5% 以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項６】

前記熱収縮率 S_1 が、 2.5% 以下である、請求項１又は４のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項７】

前記リチウムイオン二次電池用セパレータの厚み T が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項８】

層（Ｂ）の厚み T_B と前記厚み T との比が、 T_B/T として、 $0.1\sim0.3$ である、請求項７に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項９】

リチウムイオン二次電池用セパレータの突刺強度が、 200 gf 以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１０】

層（Ａ）における層（Ｂ）側の表面をATR-IRで測定した際の $1734\text{ cm}^{-1}/2918\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比が、 $0.025\sim0.125$ である、請求項１～９のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１１】

前記ポリアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項１、３～１０のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１２】

前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含む、請求項１、３～１１のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１３】

前記無機フィラーの $D50$ 粒子径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項１～１２のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１４】

前記リチウムイオン二次電池用セパレータの透気度が、 $50\sim500\text{ 秒}/100\text{ cc}$ である、請求項１～１３のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１５】

前記層（Ａ）の透気度が、 $10\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以上 $1000\text{ sec}/100\text{ cm}^3$ 以下である、請求項１～１４のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項１６】

Li と Co と Ni とを含む正極と、

前記正極に対向する負極と、

前記正極と前記負極との間に配される、請求項１～１５のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレータと、

を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極中の Li 以外の金属中の前記 Co 及び Ni の含有比率が、それぞれ、 20 mol

10

20

30

40

50

l % 以下及び 60 mol % 以上である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 17】

前記層 (A) の目付換算突刺強度が、 $40 \text{ gf} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、

前記リチウムイオン二次電池用セパレータの厚み T が $3 \mu\text{m}$ 以上 $16 \mu\text{m}$ 以下であり、

層 (B) の厚み T_B と前記厚み T との比が、 T_B / T として、 $0.1 \sim 0.3$ であり、

リチウムイオン二次電池用セパレータの突刺強度が、 200 gf 以上であり、

層 (A) における層 (B) 側の表面を ATR-IR で測定した際の $1734 \text{ cm}^{-1} / 2918 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比が、 $0.025 \sim 0.125$ であり、

前記ポリアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる 1 種以上を含み、

前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含み、

前記無機フィラーの D50 粒子径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用セパレータの透気度が、 $50 \sim 500 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ であり、

前記層 (A) の透気度が、 $30 \sim 450 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ である、請求項 1 に記載の リチウムイオン二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池 (LiB) に代表される蓄電デバイスの開発が活発に行われている。一般に、蓄電デバイスは、正極と負極との間にセパレータを介在させた発電要素に、電解液を含浸させて構成される。このセパレータ中には微小な孔が形成されており、蓄電デバイスを通常使用する際はリチウムイオンを透過し、蓄電デバイスの異常発熱時にはリチウムイオンの透過を遮断し、熱暴走を防止する機能を有するものである。

セパレータとしては、例えば、特許文献 1 において、非導電性粒子と、酸性基を含有する単量体単位を有する水溶性重合体と、粒子状重合体とを含むスラリーであって、水溶性重合体の量が所定の範囲にあり、且つ、非導電性粒子の BET 比表面積が所定の範囲にあるスラリーを、ポリオレフィン系基材に塗工して得られるセパレータ (無機塗工セパレータ) が提案されている。かかるセパレータは、リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性及び安全性を向上させるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2019-140114 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特にハイグレード車載 LiB において、近年、電気自動車の航続距離を延ばすために、電池の高容量化の試みが盛んである。ここで、正極中の Ni 比率を向上させると容量が向上することと、希少金属である Co 量が減り、低コスト化できることから、正極材料のハイニッケル化が一つのトレンドとなっている。

ただし、正極材料のニッケル含有比率が増えると、熱分解温度が下がり、発熱量も大きくなるため、これまででは熱暴走に至らなかった電池温度でも発火や熱暴走等の事故につながる可能性がある。このような動作環境を想定すれば、電池の安全性を担保させる役割を果たすセパレータには、収縮、破膜に伴う僅かな短絡も許されなくなっている。

他方、電池容量の向上の観点から、充放電反応に寄与しないセパレータには薄膜化が求

10

20

30

40

50

められており、セパレータの絶対強度を担保するべく、単位樹脂重量当たりの強度を向上させることが求められている。しかしながら、このようなセパレータは熱により収縮しやすく、電池の熱的安全性が低下する傾向にある。また、セパレータの熱収縮率は一般的に空気中で測定されているが、電池の発熱時、無機塗工セパレータの塗工層において結着剤として機能する高分子材料は、カーボネート系電解液中で膨潤することで強度が低下し、塗工層の強度や、塗工層とポリオレフィン系基材との結着強度が低下する傾向にある。そのため、空気中で測定した熱収縮が低い無機塗工セパレータであっても、電解液で満たされた電池内においては熱収縮が増大し、安全性を担保できなくなる可能性がある。このような状況において従来の無機塗工セパレータでは安全性を担保できなくなりつつある。

上述のとおり、特許文献 1 に記載の技術は、電解液中での熱収縮を抑制し、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合であっても安全性を確保できるセパレータとする観点から、更なる改善の余地がある。

【0005】

本発明は、上記従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、電解液中での熱収縮を抑制し、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にであっても安全性を確保できる蓄電デバイス用セパレータを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、所定の成分を含む層を有し、所定環境下での熱収縮率が所定範囲にある及び／又は所定条件下で測定される層間の界面剥離強度が所定範囲にあるセパレータであれば、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にであっても安全性を確保できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕

ポリオレフィンを含む層（A）と、

前記層（A）の少なくとも一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含む層（B）と、

を備える蓄電デバイス用セパレータであって、

前記蓄電デバイス用セパレータのプロピレンカーボネート中における 140°C 下での熱収縮率 S_1 が、5 % 以下である、蓄電デバイス用セパレータ。

〔2〕

ポリオレフィンを含む層（A）と、

前記層（A）の少なくとも一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含む層（B）と、

を備える蓄電デバイス用セパレータであって、

前記ポリアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる 1 種以上を含み、

前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含み、

プロピレンカーボネート中における前記層（A）と前記層（B）との間の界面剥離強度 H が 3 N/m 以上である、蓄電デバイス用セパレータ。

〔3〕

前記層（A）の目付換算突刺強度が、 $40\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔4〕

前記蓄電デバイス用セパレータの空気中における 150°C 下での熱収縮率 S_2 が、5 % 以下である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔5〕

前記熱収縮率 S_1 が、 2.5% 以下である、[1]、[3]、[4] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

前記蓄電デバイス用セパレータの厚み T が $3\mu\text{m}$ 以上 $16\mu\text{m}$ 以下である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[7]

層 (B) の厚み T_B と前記厚み T との比が、 T_B/T として、 $0.1 \sim 0.3$ である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[8]

蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が、 200gf 以上である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[9]

層 (A) における層 (B) 側の表面を ATR-IR で測定した際の $1734\text{cm}^{-1}/2918\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク比が、 $0.025 \sim 0.125$ である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[10]

前記ポリアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、[1]、[3] ~ [9] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[11]

前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含む、[1]、[3] ~ [10] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[12]

前記無機フィラーの D_{50} 粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下である、[1] ~ [11] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[13]

前記蓄電デバイス用セパレータの透気度が、 $50 \sim 500\text{秒}/100\text{cc}$ である、[1] ~ [12] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[14]

前記層 (A) の透気度が、 $30 \sim 450\text{秒}/100\text{cc}$ である、[1] ~ [13] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[15]

Li と Co と Ni とを含む正極と、

前記正極に対向する負極と、

前記正極と前記負極との間に配される、[1] ~ [14] のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータと、

を備える蓄電デバイスであって、

前記正極中の Li 以外の金属中の前記 Co 及び Ni の含有比率が、それぞれ、 $20\text{mol}\%$ 以下及び $60\text{mol}\%$ 以上である、蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、電解液中での熱収縮を抑制し、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあっても安全性を確保できる蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。本明細書における「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」、及び

10

20

30

40

50

それに対応する「メタクリル」を意味する。また、本明細書での「～」とは、特に断りが
ない場合、その両端の数値を上限値、及び下限値として含む意味である。

【0010】

〔蓄電デバイス用セパレータ〕

本実施形態の第1の態様に係る蓄電デバイス用セパレータ（以下、「第1のセパレータ
」ともいう。）は、ポリオレフィンを含む層（A）と、前記層（A）の少なくとも一面上
に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系
分散剤とを含む層（B）と、を備える蓄電デバイス用セパレータであって、前記蓄電デバ
イス用セパレータのプロピレンカーボネート中における140℃下での熱収縮率S1が、
5%以下である。第1のセパレータは、上記構成を有するため、電解液中での熱収縮を抑制
し、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあっては安全性を確保できる。

10

また、本実施形態の第2の態様に係る蓄電デバイス用セパレータ（以下、「第2のセパ
レータ」ともいう。）は、ポリオレフィンを含む層（A）と、前記層（A）の少なくとも
一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリ
ル酸系分散剤とを含む層（B）と、を備える蓄電デバイス用セパレータであって、前記ポ
リアクリル酸系分散剤が、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル
酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる1種
以上を含み、前記水溶性バインダが、セルロースエーテルを含み、プロピレンカーボネ
ート中における前記層（A）と前記層（B）との間の界面剥離強度Hが3N/m以上である
。上記構成を有する第2のセパレータもまた、電解液中での熱収縮を抑制し、ニッケル含
有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあっては安全性を確保できる。

20

なお、本明細書において、特に断りがない限り、蓄電デバイス用セパレータに関する以
降の説明は、第1のセパレータ及び第2のセパレータの双方に係るものとする。また、「
本実施形態の蓄電デバイス用セパレータ」は第1のセパレータ及び第2のセパレータを包
含するものとして説明する。

【0011】

（層（A））

層（A）は、ポリオレフィンを含むものであり、蓄電デバイス用セパレータの基材とし
て機能する。層（A）は、ポリオレフィンを主成分として含むことが好ましく、層（A）
におけるポリオレフィンの含有量としては、層（A）の全質量に対して、好ましくは75
質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に
好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上である。上記含有量の上限は
特に限定されず、100質量%であってもよい。

30

【0012】

層（A）の形態としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィンの微多孔質体
が挙げられる。ポリオレフィンの微多孔質体としても特に限定されないが、例えば、ポリ
オレフィンの膜、ポリオレフィン系繊維の織物（織布）、ポリオレフィン系繊維の不織布
等が挙げられる。

【0013】

（ポリオレフィン）

ポリオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-
ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等をモノマーとし
て用いて得られる、単独重合体、共重合体及び多段重合体等が挙げられ、これらの重合体
を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。ポリオレフィンは、層（A）にセ
パレータとして適切な熔融粘度、シャットダウン及びメルトダウン特性を付与する観点か
ら、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体からなる群から選択される少
なくとも一つを含むことが好ましく、ポリエチレンを含むことがより好ましい。また、本
実施形態においては、諸物性を調整する観点から、ポリオレフィンがポリプロピレンを含
むものであってもよく、例えば、ポリオレフィンがエチレン-プロピレン共重合体、又は
ポリエチレンとポリプロピレンの混合物を含むものであってもよい。

40

50

【0014】

ポリエチレンの具体例としては、特に限定されないが、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、高分子量ポリエチレン（HMWPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）等が挙げられる。

【0015】

本実施形態において、高分子量ポリエチレン（HMWPE）とは、粘度平均分子量（ M_v ）が10万以上のポリエチレンを意味する。一般に、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の M_v は、100万以上であるため、本実施形態における高分子量ポリエチレン（HMWPE）は、定義上、UHMWPEを包含する。

10

【0016】

本実施形態において、高密度ポリエチレンとは密度 $0.942 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレンをいう。なお、本実施形態においてポリエチレンの密度とは、JIS K 7112（1999）に記載のD）密度勾配管法に従って測定した値をいう。

【0017】

ポリプロピレンの具体例としては、特に限定されないが、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、及びアタクティックポリプロピレン等が挙げられる。

【0018】

エチレンとプロピレンとの共重合体の具体例としては、特に限定されないが、エチレン-プロピレンランダム共重合体、及びエチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

20

【0019】

層（A）におけるポリオレフィン（PO）がポリエチレン（PE）を含む場合、PE含有量は、層（A）を構成する樹脂成分の全質量を基準として、50質量%以上100質量%以下であり、ヒューズ特性又はメルトダウン特性の観点から、好ましくは85質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは90質量%以上95質量%以下である。

【0020】

層（A）におけるPOがポリプロピレン（PP）を含む場合、PP含有量は、層（A）を構成する樹脂成分の全質量を基準として、0質量%より大きく50質量%未満であり、熔融粘度及びヒューズ特性の観点から、好ましくは0質量%より大きく20質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上10質量%以下である。

30

【0021】

層（A）は、上記に挙げたポリオレフィン以外の樹脂を含んでいてもよい。かかる樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ポリフッ化ビニリデン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

【0022】

（メルトインデックス）

層（A）の190℃でのメルトインデックス（MI）は、製膜時にポリオレフィンを含む樹脂組成物（以下、「ポリオレフィン樹脂組成物」ともいう。）の高粘度を抑制して不良品の発生を抑制するという観点から、 $0.02 \text{ g/10min} \sim 0.5 \text{ g/10min}$ であることが好ましく、 $0.05 \text{ g/10min} \sim 0.3 \text{ g/10min}$ であることがより好ましい。より詳細には、 $0.02 \text{ g/10min} \sim 0.50 \text{ g/10min}$ であることが好ましく、 $0.05 \text{ g/10min} \sim 0.30 \text{ g/10min}$ であることがより好ましい。

40

【0023】

（目付換算突刺強度）

層（A）の目付（ g/m^2 ）に換算されたときの突刺強度（以下、「目付換算突刺強度」という。）は、例えば $30 \text{ gf/(g/m}^2)$ 以上とすることができ、 $40 \text{ gf/(g/m}^2)$ 以上であることが好ましい。層（A）が $40 \text{ gf/(g/m}^2)$ 以上の目付換算

50

突刺強度を有する場合、蓄電デバイスの衝撃試験において層（Ａ）が破断し難くなる傾向にある。層（Ａ）の強度を維持しながら蓄電デバイスの安全性、例えば耐衝撃性を向上させるという観点から、目付換算突刺強度は、より好ましくは $50\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、更に好ましくは $60\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、より更に好ましくは $70\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、一層好ましくは $80\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、より一層好ましくは $90\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上である。目付換算突刺強度は、限定されるものではないが、例えば、 $200\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下であってもよく、 $150\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下であってもよく、 $120\text{ g f} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下であってもよい。

上記目付換算突刺強度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。また、上記目付換算突刺強度は、例えば、後述する方法等により目付及び突刺強度の値を適宜調整することにより、上記範囲に調整することができる。より具体的には、例えば、ポリオレフィン樹脂組成物の分子量、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率を調整することで上記範囲に調整することができる。

【００２４】

（目付）

層（Ａ）の目付は、強度を向上させる観点から、好ましくは $1.5\text{ g} / \text{m}^2$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ g} / \text{m}^2$ 以上であり、更に好ましくは $2.5\text{ g} / \text{m}^2$ 以上であり、また蓄電デバイスの容量を向上させる観点から、好ましくは $7.0\text{ g} / \text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $6.5\text{ g} / \text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $5.5\text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。層（Ａ）の目付は、後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、ダイリップ間隔、延伸工程における延伸倍率等を制御することにより調整することができる。

【００２５】

（突刺強度）

層（Ａ）の目付に換算されていない突刺強度（以下、単に「突刺強度」という。）については、衝撃試験において層（Ａ）の破断を抑制する観点から、 100 g f 以上であることが好ましく、より好ましくは 200 g f 以上であり、更に好ましくは 250 g f 以上であり、より更に好ましくは 300 g f 以上であり、一層好ましくは 350 g f 以上であり、より一層好ましくは 400 g f 以上であり、特に好ましくは 450 g f 以上である。また、層（Ａ）の製膜時の安定性の観点から、上記突刺強度は、 1000 g f 以下であることが好ましく、より好ましくは 900 g f 以下である。

ただし、上記突刺強度の下限値は、上述した例に限定されず、製膜および電池製造を安定して実施できる値であれば採用することができる。また、上記突刺強度の上限値としても、上述した例に限定されず、他の特性とのバランスで適宜設定することができる。

上記突刺強度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

ポリオレフィン樹脂組成物を押出成形して層（Ａ）を得ることを想定すると、押出時に成形品に掛かる剪断力又は延伸による分子鎖の配向の増加により、上記突刺強度を高めることができる。残留応力の増加を避けて熱安定性を向上させる観点から、剪断力又は延伸による分子鎖の配向が過度に増加しないように制御することが好ましい。

【００２６】

（厚み）

層（Ａ）の厚みは、強度や耐電圧性を向上させる観点から、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。より詳細には、好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、蓄電デバイスの容量を向上させる観点から、層（Ａ）の厚みは、好ましくは $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。より詳細には、好ましくは $12.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $11.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。層（Ａ）の厚みは、後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、ダイリップ間隔、延伸工程における延伸倍率等を制御することにより調整することができる。

【0027】

(気孔率)

層(A)の気孔率は、透過性の観点から、好ましくは20%以上であり、より好ましくは30%以上であり、更に好ましくは35%以上であり、また膜強度や耐電圧の観点から、好ましくは70%以下であり、より好ましくは60%以下であり、更に好ましくは50%以下である。

上記気孔率は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

また、上記気孔率は、例えば、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率等を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整することができる。

10

【0028】

(透気度)

層(A)の透気度は、複数の電極間に層(A)を介して過剰な電流が流れないようにするという観点から、好ましくは $10 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以上、より好ましくは $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以上であり、更に好ましくは $80 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以上であり、また透過性の観点から、好ましくは $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下であり、より好ましくは $300 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下であり、更に好ましくは $200 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下であり、特に好ましくは $160 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下である。

上記透気度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

また、上記透気度は、例えば、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率等を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整することができる。

20

【0029】

(吸収ピーク比)

層(A)の表面上に層(B)を形成する前に、層(A)にコロナ放電処理やプラズマ処理等を実施することによって表面性状を調整することが好ましい。かかる表面性状は、ATR-IRによって確認することができ、より具体的には、層(A)の表面をATR-IRで測定した際の $1734 \text{ cm}^{-1} / 2918 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比によって確認することができる。本実施形態において、層(A)における層(B)側の表面をATR-IRで測定した際の $1734 \text{ cm}^{-1} / 2918 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比は、例えば0.010~0.180とすることができ、0.025~0.125であることが好ましい。

30

上記吸収ピーク比が0.025以上である場合、層(A)の表面に形成されたカルボニル基、カルボキシル基を主とする酸素原子含有官能基と、層(B)中の非水溶性バインダ、及び水溶性バインダとの相互作用が大きくなり、結果として電解液中での熱収縮を十分に抑制できる傾向にある。また、上記吸収ピーク比が0.125以下である場合、層(B)を形成する際の塗工液中に含まれる樹脂成分の層(A)の孔への過度な含浸を抑制し、結果として透過性が向上する傾向にある。

上記観点から、上記吸収ピーク比は0.040~0.105であることがより好ましく、更に好ましくは0.055~0.085である。

上記吸収ピーク比は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

また、上記吸収ピーク比は、例えば、後述する好ましい条件によりコロナ放電処理やプラズマ放電処理を行う等によって調整することができる。

40

【0030】

(粘度平均分子量)

層(A)の粘度平均分子量(Mv)は、好ましくは400,000以上1,300,000以下であり、より好ましくは450,000以上1,200,000以下であり、更に好ましくは500,000以上1,150,000以下である。層(A)のMvが400,000以上であると、溶融成形の際のメルトテンションが大きくなり、成形性が良好になると共に、重合体同士の絡み合いによって高い膜強度が得られる傾向にある。Mvが1,300,000以下であると、原料の均一な溶融混練が容易となり、シート成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にあるだけでなく、蓄電デバイス用セパレータとして使用し

50

た際に、温度上昇時に孔が閉塞され易く、良好なヒューズ機能が得られる傾向にもある。

M_v は、ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度 $[\eta]$ から求めることができる。

ポリエチレンの M_v は次式により算出できる。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンについては、次式により M_v を算出できる。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0031】

(平均孔径)

層(A)は、リチウムイオン二次電池用セパレータへの適用、特にラミネート型リチウムイオン二次電池用セパレータとしての適用の観点から、イオン伝導性を有し、有機溶媒に対する耐性が高く、かつ孔径の微細なものが好ましい。そのため、層(A)の平均孔径は、好ましくは0.03 μm 以上0.70 μm 以下、より好ましくは0.04 μm 以上0.20 μm 以下、更に好ましくは0.05 μm 以上0.10 μm 以下、より更に好ましくは0.055 μm 以上0.09 μm 以下である。層(A)の平均孔径は、イオン伝導性と耐電圧性の観点から、0.03 μm 以上0.70 μm 以下であることが好ましい。

平均孔径は、例えば、ポリオレフィン樹脂組成物の組成比、ポリオレフィン又は可塑剤の種類、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、及び熱固定時の緩和率等を制御すること、並びにこれらを組み合わせることにより調整することができる。平均孔径は、ハーフトライ法に準拠し、パームポロメータを用いて測定することができる。

【0032】

(層(B))

層(B)は、層(A)の少なくとも一面上に配され、かつ、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含むものである。層(B)は、蓄電デバイス用セパレータにおいて特に熱による収縮を抑制する機能を有する。

【0033】

(厚み)

層(B)の厚みは、耐熱性を向上させる観点から、0.5 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは0.6 μm 以上であり、更に好ましくは0.7 μm 以上であり、より更に好ましくは1.0 μm 以上である。また、蓄電デバイスの容量を向上させる観点から、層(B)の厚みは、5 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは4 μm 以下であり、更に好ましくは3 μm 以下である。より詳細には、5.0 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは4.0 μm 以下であり、更に好ましくは3.0 μm 以下である。

層(B)は層(A)の片面上のみに形成されていてもよいし、層(A)の両面に形成されていてもよい。層(B)が層(A)の両面に形成されている場合、層(B)の合計厚みとして上述した範囲に包含されていることが好ましい。

層(B)の厚みは、後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、層(B)を形成する際に用いる塗工液の量や当該塗工液の塗布条件等により調整することができる。

【0034】

(無機フィラー)

層(B)における無機フィラーとしては、特に限定されないが、耐熱性及び電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。そのような無機フィラーとしては、以下に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、及び酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム又はベーマイト、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフ

10

20

30

40

50

イライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、及びケイ砂等のセラミックス；並びにガラス繊維などが挙げられる。これらの中でも、アルミナ、ベーマイト、及び硫酸バリウムから成る群から選ばれる少なくとも1つが、リチウムイオン二次電池内での安定性の観点から好ましい。また、ベーマイトとしては、電気化学素子の特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトが好ましい。無機フィラーは、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

【0035】

無機フィラーの形状としては、例えば、板状、鱗片状、多面体、針状、柱状、粒状、球状、紡錘状、ブロック状等が挙げられ、上記形状を有する無機フィラーを複数種組み合わせ

10

【0036】

無機フィラーのアスペクト比としては、1.0以上3.0以下であることが好ましく、より好ましくは、1.1以上2.5以下である。アスペクト比が3.0以下であることで、蓄電デバイス用セパレータの水分吸着量を低減し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点、及び層（A）の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。

無機フィラーのアスペクト比は、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。

【0037】

無機フィラーの比表面積としては、 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは、 $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $16\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。より詳細には、 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $18.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは、 $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $16.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合、蓄電デバイス用セパレータの水分吸着量を低減し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合、層（A）の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。無機フィラーの比表面積は、BET吸着法を用いて測定することができる。

20

【0038】

無機フィラーの体積平均粒子径D50は、例えば1.0 μm 以下とすることができ、0.10 μm 以上0.70 μm 以下であることが好ましい。D50が0.10 μm 以上である場合、蓄電デバイス用セパレータの水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、D50が0.70 μm 以下であることで、層（A）の融点を超えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。上記観点から、D50は、0.10 μm 以上0.60 μm 以下であることがより好ましく、更に好ましくは0.10 μm 以上0.50 μm 以下であり、より更に好ましくは0.10 μm 以上0.49 μm 以下である。

30

無機フィラーの体積平均粒子径D50は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

40

無機フィラーの体積平均粒子径D50を上記のように調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機フィラーを粉碎し、所望の粒径分布を得る方法、複数の粒径分布のフィラーを調製した後にブレンドする方法等が挙げられる。

【0039】

層（B）から再分散させた無機フィラーの粒子径は、例えば1.0 μm 以下とすることができ、0.10 μm 以上0.70 μm 以下であることが好ましい。層（B）から再分散させた無機フィラーの粒子径が0.10 μm 以上である場合、蓄電デバイス用セパレータの水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、層（B）から再分散させた無機フィラーの粒子径が0.70 μm 以下であることで、層（A

50

）の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。上記観点から、層（Ｂ）から再分散させた無機フィラーの粒子径は、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、更に好ましくは $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より更に好ましくは $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.49\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

層（Ｂ）から再分散させた無機フィラーの粒子径は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

層（Ｂ）から再分散させた無機フィラーの粒子径を上記のように調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機フィラーを粉碎し、所望の粒径分布を得る方法、複数の粒径分布のフィラーを調製した後にブレンドする方法等が挙げられる。

【００４０】

層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径は、例えば $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、蓄電デバイス用セパレータの水分吸着量を抑制し、サイクルを重ねた時の容量劣化を抑制する観点から好ましく、層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径が $0.70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることで、層（Ａ）の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。上記観点から、層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径は、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、更に好ましくは $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より更に好ましくは $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.49\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

層（Ｂ）中の無機フィラーの一次粒子径を上記のように調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機フィラーを粉碎し、所望の粒径分布を得る方法、複数の粒径分布のフィラーを調製した後にブレンドする方法等が挙げられる。

【００４１】

層（Ｂ）中の無機フィラーの最大粒子径は、耐熱性の観点から、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。上記最大粒子径は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【００４２】

層（Ｂ）における無機フィラーの含有量としては、層（Ｂ）の質量を基準として、 $80\text{ 質量}\%$ 以上 $99\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $85\text{ 質量}\%$ 以上 $98\text{ 質量}\%$ 以下であり、更に好ましくは $90\text{ 質量}\%$ 以上 $98\text{ 質量}\%$ 以下であり、より更に好ましくは $92\text{ 質量}\%$ 以上 $98\text{ 質量}\%$ 以下である。上記含有量が $80\text{ 質量}\%$ 以上である場合、イオン透過性の観点、及び層（Ａ）の融点を越えた温度における変形を抑制する観点から好ましい。また、上記含有量が $99\text{ 質量}\%$ 以下である場合、無機フィラー同士の結着力又は無機フィラーと層（Ａ）との界面結着力を維持する観点で好ましい。

【００４３】

（非水溶性バインダ）

層（Ｂ）における非水溶性バインダは、水中において粒子状で分散する、ガラス転移温度が 10°C 以下の粒子状重合体と定義される。水中において粒子状で分散することは、以下に限定されないが、例えば、後述する実施例に記載の方法に基づいて非水溶性バインダの粒子径分布が測定可能であることや、 25°C において重合体乾燥物 1.0 g を 100 g の水に溶解した際に、不溶分が $90\text{ 質量}\%$ 以上であること等から確認することができる。非水溶性バインダは、無機フィラーを電解液中で点状に結着させるものと考えられ、耐熱性と透過性を両立するものである。非水溶性バインダの具体例としては、以下に限定されないが、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリル・ブタジエン系ラテックス、アクリルラテックス(メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、及びアクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体な

10

20

30

40

50

ど)等が挙げられる。分子設計の自由度の観点から、アクリルラテックスが好ましい。アクリルラテックスを構成し得るアクリル酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアメタクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらのアクリル酸エステルは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0044】

非水溶性バインダは、電解液に対する不溶分を適度な量にする観点から、架橋性単量体単位を含んでいてもよい。架橋性単量体単位を構成し得るモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性の二重結合を2個以上有している単量体、重合中又は重合後に自己架橋構造を与える官能基を有する単量体が挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記モノマーの具体例としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、ポリオキシプロピレンジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0045】

非水溶性バインダが電解液で膨潤しても水素結合により無機フィラー、水溶性バインダ、及びポリアクリル酸系分散剤並びに層(A)との結着力を担保する観点から、さらに、バインダ成分の電解液膨潤度を抑制することで電解液中でのバインダ強度を高める観点から、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基と水素結合する官能基を有するアクリルラテックス、及び／又は重合中又は重合後に自己架橋構造を与える官能基を有するアクリルラテックスであることが好ましい。かかるアクリルラテックスとしては、前述したアクリル酸エステルに由来する単位に加え、アクリル酸等に由来する単位、アクリルアミド等に由来する単位及び／又はグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート等に由来する単位を有する共重合体等が挙げられる。

上記のような共重合体の重合方法は特に限定されないが、乳化重合が好ましい。乳化重合の方法としては、特に限定されず、既知の方法を用いることができる。単量体、及びその他の成分の添加方法については、特に限定されず、一括添加方法、分割添加方法、及び連続添加方法の何れも採用することができ、重合方法は、一段重合、二段重合、又は三段階以上の多段階重合のいずれも採用することができる。

非水溶性バインダは、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

【0046】

非水溶性バインダの体積平均粒子径としては、結着力と透過性の観点から、10～500nmであることが好ましい。上記体積平均粒子径が10nm以上である場合、層(A)の孔の過度な閉塞を防止して透過性が向上する傾向にあり、上記体積平均粒子径が500nm以下である場合、結着力の低下を防止し、耐熱性が向上する傾向にある。同様の観点から、上記粒子径は20～350nmであることがより好ましく、更に好ましくは30～200nmである。

上記体積平均粒子径は後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、非水溶性バインダを製造する際の重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、pH、攪拌速度により調整することができる。

【0047】

非水溶性バインダのガラス転移温度(T_g)は、結着性の観点から、-40℃以上10℃以下であることが好ましい。上記ガラス転移温度が-40℃以上であると、非水溶性バインダの凝集力が上がり、耐熱性が向上する傾向にあり、上記ガラス転移温度が10℃以下であると、非水溶性バインダの粘着性が確保され、結着性が向上する傾向にある。同様の観点から、上記ガラス転移温度は-40℃以上0℃以下であることがより好ましく、更

10

20

30

40

50

に好ましくは -40°C 以上 -5°C 以下である。

ガラス転移温度は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。

ガラス転移温度は、例えば、非水溶性バインダを製造する際の重合時間、重合温度、原料組成比により調整することができる。

【0048】

非水溶性バインダの含有量としては、結着力と透過性の観点から、層（B）における無機フィラーの含有量を100質量%として、1～12質量%であることが好ましく、より好ましくは1～10質量%であり、さらに好ましくは2～8質量%であり、よりさらに好ましくは3～6質量%以下である。

【0049】

（水溶性バインダ）

層（B）における水溶性バインダは、 25°C において、重合体1.0gを100gの水に溶解した際に、不溶分が1.0質量%未満となる、重量平均分子量が20,000以上の重合体と定義され、電解液中で無機フィラーを被膜状に結着させ、耐熱性に寄与する機能を有する。

第1のセパレータの層（B）における水溶性バインダの具体例としては、以下に限定されないが、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、セルロースエーテル、ポリアクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリビニルアセトアミド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、キサンタンガム、グァーガム等が挙げられる。これらの中でも、剛直な分子構造により電解液中での強度を発現させる観点から、セルロースエーテルが好ましく、カルボキシメチルセルロースナトリウムがとりわけ好ましい。

第2のセパレータの層（B）における水溶性バインダは、セルロースエーテルを含む。第2のセパレータの層（B）における水溶性バインダは、セルロースエーテルの他に、PVA、PVP、ポリアクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリビニルアセトアミド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、キサンタンガム、グァーガム等を含んでいてもよい。

第1のセパレータ及び第2のセパレータの双方において、水溶性バインダは、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。また、水溶性バインダは、上記から選択される少なくとも1種と他の共重合成分との共重合体であってもよい。

重量平均分子量は後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、水溶性バインダを製造する際の重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、攪拌速度等により調整することができる。

層（B）に水溶性バインダが含まれていることは、例えばセパレータを水に浸漬させ、水溶成分を水層に溶解させ、得られた水層成分をろ過し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等で分子量を測定し、水層成分の乾固物を赤外分光装置や核磁気共鳴装置、エネルギー分散型X線分光装置等で解析することで検出できる。

【0050】

セルロースエーテルのエーテル化度は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上であり、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下である。エーテル化度とは、セルロース中の無水グルコース単位1個当たりの水酸基のカルボキシメチル基等への置換体への置換度のことをいう。エーテル化度は、理論的には0～3の値を取りうる。エーテル化度が上記範囲にある場合は、セルロースエーテルの水への溶解性と結着強度に優れる傾向にある。エーテル化度は、例えばセルロースエーテルの灰分を中和滴定することによって測定することができる。

【0051】

水溶性バインダの重量平均分子量は、好ましくは20,000以上、より好ましくは50,000以上であり、好ましくは600,000以下、より好ましくは400,000以下である。水溶性バインダの重量平均分子量を前記範囲の下限値以上にするにより、水溶性バインダの強度を高めることができるため、結着強度を高め、耐熱性を向上させ

10

20

30

40

50

ることができる。また、上限値以下にすることにより、粘度の上昇を抑制できるので、塗工性を高めることができる。

【0052】

水溶性バインダの含有量としては、透過性、耐熱性及び塗工性の観点から、層（B）における無機フィラーの含有量を100質量%として、0.05～2.4質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～2.4質量%であり、さらに好ましくは0.1～2.0質量%であり、よりさらに好ましくは0.15～2.0質量%であり、一層好ましくは0.2～1.0質量%であり、より一層好ましくは0.3～0.8質量%である。

【0053】

（ポリアクリル酸系分散剤）

層（B）におけるポリアクリル酸系分散剤は、25℃において、重合体1.0gを100gの水に溶解した際に、不溶分が1.0重量%未満となる、重量平均分子量が500以上10,000以下のアクリル酸骨格を持つ重合体と定義され、無機フィラー表面に吸着し、分散性と電解液中での結着性に寄与する。

第1のセパレータの層（B）におけるポリアクリル酸系分散剤の具体例としては、以下に限定されないが、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸リチウム及びアクリル酸アンモニウムをモノマーとして用いて得られる、単独重合体及び共重合体等が挙げられる。これらの中でも、分散性及び電解液への低膨潤性の観点から、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、そのようなポリアクリル酸系分散剤の具体例としては、以下に限定されないが、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリル酸リチウム等が挙げられる。

第2のセパレータの層（B）におけるポリアクリル酸系分散剤は、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩、及び、アクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体、からなる群より選ばれる1種以上を含む。第2のセパレータの層（B）におけるポリアクリル酸系分散剤は、ポリアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩及びアクリル酸の一価の金属イオンの中和塩とアクリル酸との共重合体を除く、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸リチウム及びアクリル酸アンモニウムをモノマーとして用いて得られる、単独重合体及び共重合体等を含んでいてもよい。

第1のセパレータ及び第2のセパレータの双方において、ポリアクリル酸系分散剤は、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

層（B）にポリアクリル酸系分散剤が含まれていることは、例えばセパレータを水に浸漬させ、水溶成分を水層に溶解させ、得られた水層成分をろ過し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等で分子量を測定し、水層成分の乾固物を赤外分光装置や核磁気共鳴装置、エネルギー分散型X線分光装置等で解析することで検出できる。

【0054】

ポリアクリル酸系分散剤の重量平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上であり、好ましくは10,000以下、より好ましくは8,000以下である。水溶性バインダの重量平均分子量を前記範囲の下限値以上にするることにより、ポリアクリル酸系分散剤が無機フィラーに吸着した際の立体安定性を高めることができるため、結着強度や耐熱性が向上する傾向にある。また、上限値以下にすることにより、粘度の上昇を抑制できるので、塗工性が高まる傾向にある。

重量平均分子量は後述する実施例に記載の方法により測定することができ、例えば、ポリアクリル酸系分散剤を製造する際の重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、攪拌速度等により調整することができる。

【0055】

ポリアクリル酸系分散剤の含有量としては、透過性と分散性を向上させる観点から、層（B）における無機フィラーの含有量を100質量%として、0.1～2.4質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～2.0質量%であり、よりさらに好ましくは0.2～1.0質量%であり、よりさらに好ましくは0.3～0.8質量%である。

【0056】

(蓄電デバイス用セパレータの物性)

(熱収縮率S1)

第1のセパレータのプロピレンカーボネート中における140℃下での熱収縮率S1は、5%以下である。熱収縮率S1が5%以下であることにより、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあって、電池内でのセパレータの加熱による変形を抑制し、正負極間の短絡を防止することができる。かかる観点から、熱収縮率S1は5.0%以下であることが好ましく、より好ましくは4.5%以下であり、さらに好ましくは4.0%以下であり、よりさらに好ましくは3.5%以下であり、一層好ましくは3.0%以下であり、より一層好ましくは2.5%以下であり、さらに一層好ましくは2.0%以下であり、よりなお一層好ましくは1.5%以下であり、さらになお一層好ましくは1.0%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.5%以下である。

10

第2のセパレータにおいては、熱収縮率S1を限定する趣旨ではないが、上記と同様の観点から上述した範囲にあることが好ましい。すなわち、第2のセパレータのプロピレンカーボネート中における140℃下での熱収縮率S1は、5%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0%以下であり、さらに好ましくは4.0%以下であり、よりさらに好ましくは3.5%以下であり、一層好ましくは3.0%以下であり、より一層好ましくは2.5%以下であり、さらに一層好ましくは2.0%以下であり、よりなお一層好ましくは1.5%以下であり、さらになお一層好ましくは1.0%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.5%以下である。

20

熱収縮率S1は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

熱収縮率S1は、例えば、層(A)の表面に後述した好ましい条件でコロナ放電処理等の表面処理を実施すること、層(B)として非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを併用すること等により、上述した範囲となる傾向にある。また、前述した因子に加え、無機フィラーの体積平均粒子径D50を前述した好ましい範囲に調整することで、値として更に小さくなる傾向にある。

【0057】

(熱収縮率S2)

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの空気中における150℃下での熱収縮率S2は、5%以下であることが好ましい。熱収縮率S2が5%以下であることにより、安全性がより向上する傾向にある。かかる観点から、熱収縮率S2は5.0%以下であることが好ましく、さらに好ましくは4.0%以下であり、よりさらに好ましくは3.5%以下であり、一層好ましくは3.0%以下であり、より一層好ましくは2.5%以下であり、さらに一層好ましくは2.0%以下であり、よりなお一層好ましくは1.5%以下であり、さらになお一層好ましくは1.0%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.5%以下である。

30

熱収縮率S2は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

熱収縮率S2は、例えば、層(B)として非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを併用すること等により、上述した範囲となる傾向にある。また、前述した因子に加え、無機フィラーの体積平均粒子径D50を前述した好ましい範囲に調整することで、値として更に小さくなる傾向にある。

40

【0058】

(厚み)

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの厚みTは、耐熱性、透過性及び電池容量の観点から、3μm以上16μm以下であることが好ましい。より詳細には3.0μm以上16.0μm以下であることが好ましい。厚みTが3μm以上である場合、耐熱性が向上する傾向にあり、厚みTが16μm以下である場合、透過性及び電池容量が向上する傾向にある。同様の観点から、厚みTは3μm以上15μm以下であることがより好ましく、更に好ましくは3μm以上14μm以下である。より詳細には3.0μm以上15.0μm以下であることがより好ましく、更に好ましくは3.0μm以上14.0μm以下である。

50

また、強度及び安全性の観点から、層（Ｂ）の厚み T_B と厚み T との比が、 T_B/T として、 $0.1 \sim 0.3$ であることが好ましい。より詳細には $0.10 \sim 0.30$ であることが好ましい。 T_B/T が 0.3 以下である場合、強度が向上する傾向にあり、 T_B/T が 0.1 以上である場合、安全性が向上する傾向にある。同様の観点から、 T_B/T は、 $0.14 \sim 0.27$ であることがより好ましく、更に好ましくは $0.18 \sim 0.25$ である。

厚み T 及び T_B/T は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【００５９】

（突刺強度）

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの突刺強度は、衝撃試験においてセパレータの破断を抑制する観点から、 100 gf 以上であることが好ましく、より好ましくは 200 gf 以上であり、更に好ましくは 250 gf 以上であり、より更に好ましくは 300 gf 以上であり、一層好ましくは 350 gf 以上であり、より一層好ましくは 400 gf 以上であり、特に好ましくは 450 gf 以上である。また、層（Ａ）の製膜時の安定性の観点から、上記突刺強度は、 1000 gf 以下であることが好ましく、より好ましくは 900 gf 以下である。

上記突刺強度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

上記突刺強度は、例えば、層（Ａ）のポリオレフィン樹脂組成物の分子量、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率により調整することができる。

【００６０】

（目付換算突刺強度）

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの目付換算突刺強度、 $20\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上であることが好ましい。蓄電デバイス用セパレータが $20\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上の目付換算突刺強度を有する場合、蓄電デバイスの衝撃試験において層（Ａ）が破断し難くなる傾向にある。層（Ａ）の強度を維持しながら蓄電デバイスの安全性、例えば耐衝撃性を向上させるという観点から、目付換算突刺強度は、より好ましくは $25\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上であり、更に好ましくは $35\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上であり、より更に好ましくは $40\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上であり、一層好ましくは $45\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上であり、より一層好ましくは $50\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である。目付換算突刺強度は、限定されるものではないが、例えば、 $150\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下であってもよく、 $130\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下であってもよく、 $100\text{ gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下であってもよい。

上記目付換算突刺強度は、後述する実施例に記載の方法により突刺強度及び目付を測定し、算出することができる。

上記目付換算突刺強度は、例えば、層（Ａ）のポリオレフィン樹脂組成物の分子量、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、層（Ｂ）の目付によって調整することができる。

【００６１】

（透気度）

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの透気度は、安全性を確保しつつ電池の抵抗を下げる観点から、 $30 \sim 500\text{ 秒}/100\text{ cc}$ であることが好ましい。上記透気度が $30\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以上である場合、大電流が流れることを効果的に防止でき、上記透気度が $500\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以下である場合、電池の抵抗が低下する傾向にある。同様の観点から、上記透気度は、 $50 \sim 500\text{ 秒}/100\text{ cc}$ であることがより好ましく、更に好ましくは $50 \sim 400\text{ 秒}/100\text{ cc}$ であり、よりさらに好ましくは $50 \sim 300\text{ 秒}/100\text{ cc}$ である。

上記透気度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

上記透気度は、例えば、層（Ａ）の透気度や、層（Ｂ）の厚み、無機フィラーの体積平均粒子径、非水溶性バインダ、水溶性バインダ、ポリアクリル酸系分散剤の含有量等により調整することができる。

【００６２】

10

20

30

40

50

(界面剥離強度H)

第2のセパレータのプロピレンカーボネート中における前記層(A)と前記層(B)との間の界面剥離強度Hは、耐熱性の観点から、 3 N/m 以上である。同様の観点から、第2のセパレータの界面剥離強度Hは 4 N/m 以上であることが好ましく、より好ましくは 5 N/m 以上であり、よりさらに好ましくは 8 N/m 以上であり、一層好ましくは 10 N/m 以上であり、より一層好ましくは 12 N/m 以上である。また、第2のセパレータの界面剥離強度Hは、透過性の観点から 40 N/m 以下であることが好ましい。同様の観点から、界面剥離強度Hは 35 N/m 以下であることがより好ましく、更に好ましくは 25 N/m 以下である。

第2のセパレータが、電解液中での熱収縮を抑制し、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあっては、安全性を確保できる理由としては、以下に限定する趣旨ではないが、次のように推測される。すなわち、第2のセパレータは、界面剥離強度Hが 3 N/m 以上であることから、蓄電デバイス用のセパレータとして適用したとき、電解液中においても、層(B)が層(A)に強く結着するものと評価され、それによって所定のポリアクリル酸系分散剤および水溶性バインダを含む層(B)が有する熱収縮抑制能力をより効果的に発現させることができ、したがってハイニッケル正極でも安全性を確保できるものと考えられる。

第1のセパレータにおいては、界面剥離強度Hを限定する趣旨ではないが、上記と同様の観点から上述した範囲にあることが好ましい。すなわち、第1のセパレータのプロピレンカーボネート中における前記層(A)と前記層(B)との間の界面剥離強度Hは、耐熱性の観点から、 3 N/m 以上であることが好ましい。同様の観点から、第1のセパレータの界面剥離強度Hは 4 N/m 以上であることがより好ましく、更に好ましくは 5 N/m 以上であり、よりさらに好ましくは 8 N/m 以上であり、一層好ましくは 10 N/m 以上であり、より一層好ましくは 12 N/m 以上である。また、第1のセパレータの界面剥離強度Hは、透過性の観点から 40 N/m 以下であることが好ましい。同様の観点から、第1のセパレータの界面剥離強度Hは 35 N/m 以下であることがより好ましく、更に好ましくは 25 N/m 以下である。

上記界面剥離強度Hは、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

上記界面剥離強度Hは、例えば、層(A)の表面に後述した好ましい条件でコロナ放電処理等の表面処理を実施すること、層(B)として非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを併用すること等により、上述した範囲となる傾向にある。また、前述した因子に加え、無機フィラーの体積平均粒子径、非水溶性バインダ、水溶性バインダ、ポリアクリル酸系分散剤の含有量等により調整することができる。

【0063】

[蓄電デバイス用セパレータの製造方法]

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの製造方法は特に限定されず、層(A)を作製する工程と、当該層(A)の少なくとも一面上に層(B)を形成する工程を含むことができる。

【0064】

層(A)の作製する工程においては、種々公知の方法が採用でき、例えば、

(1) ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを熔融混練してシート状に成形後、必要に応じて延伸した後、孔形成材を抽出することにより多孔化させる方法、

(2) ポリオレフィン樹脂組成物を熔融混練して高ドロワー比で押出した後、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させることにより多孔化させる方法、

(3) ポリオレフィン樹脂組成物と無機充填材とを熔融混練してシート上に成形した後、延伸によってポリオレフィンと無機充填材との界面を剥離させることにより多孔化させる方法、

(4) ポリオレフィン樹脂組成物を溶解後、ポリオレフィンに対する貧溶媒に浸漬させてポリオレフィンを凝固させると同時に溶剤を除去することにより多孔化させる方法、等が挙げられる。

【0065】

以下、層（A）を製造する方法の一例として、ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを溶融混練してシート状に成形後、孔形成材を抽出する方法について説明する。

【0066】

まず、ポリオレフィン樹脂組成物と上記の孔形成材を溶融混練する。溶融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂及び必要によりその他の添加剤を押出機、フィーダー、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入することで、樹脂成分を加熱溶融させながら任意の比率で孔形成材を導入して混練する方法が挙げられる。

【0067】

孔形成材としては、可塑剤、無機材又はそれらの組み合わせを挙げることができる。

可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィンの融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。可塑剤の中でも、流動パラフィンは、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン及び／又はポリプロピレンの場合には、これらとの相溶性が高く、溶融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤の界面剥離が起こり難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

無機材としては、特に限定されず、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの無機材の中でも、電気化学的安定性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニアが好ましく、抽出が容易である点から、シリカが特に好ましい。

【0068】

次に、溶融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、溶融混練物を、Tダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、特に限定されないが、例えば、金属、水、空気、又は可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むことは、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるためより好ましい。溶融混練物をTダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は200 μm 以上3,000 μm 以下であることが好ましく、500 μm 以上2,500 μm 以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が200 μm 以上であると、メヤニ等が低減され、スジ、欠点等の膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断等のリスクを低減できる傾向にある。一方、ダイリップ間隔が3,000 μm 以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる傾向にある。

【0069】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向が増加する傾向にある。圧延面倍率は1倍を超えて3倍以下であることが好ましく、1倍を超えて2倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が1倍を超えると、面配向が増加し最終的に得られる層（A）の膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が3倍以下であると、表層部分と中心内部の配向差が小さく、膜の厚さ方向に均一な多孔構造を形

10

20

30

40

50

成できる傾向にある。

【0070】

次いで、シート状成形体から孔形成材を除去して層（A）とする。孔形成材を除去する方法としては、例えば、抽出溶剤にシート状成形体を浸漬して孔形成材を抽出し、十分に乾燥させる方法が挙げられる。孔形成材を抽出する方法はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。層（A）の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、層（A）中の孔形成材残存量は層（A）全体の質量に対して1質量%未満にすることが好ましい。

【0071】

孔形成材を抽出する際に用いられる抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒で、かつ孔形成材に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヒドロフルオロエーテル、ヒドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。また、孔形成材として無機材を用いる場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を抽出溶剤として用いることができる。

【0072】

また、上記シート状成形体または層（A）を延伸することが好ましい。延伸は前記シート状成形体から孔形成材を抽出する前に行ってもよい。また、前記シート状成形体から孔形成材を抽出した層（A）に対して行ってもよい。さらに、前記シート状成形体から孔形成材を抽出する前と後に行ってもよい。

【0073】

延伸処理としては、一軸延伸又は二軸延伸のいずれも好適に用いることができるが、得られる層（A）の強度等を向上させる観点から二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られる層（A）が裂け難くなり、高い突刺強度を有するものとなる。

【0074】

延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、シャットダウン性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。

【0075】

ここで、同時二軸延伸とは、MD（層（A）を連続成形する際の機械方向）の延伸とTD（層（A）のMDを90°の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、MD及びTDの延伸が独立して施される延伸方法をいい、MD又はTDに延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

【0076】

延伸倍率は、面倍率で20倍以上100倍以下の範囲であることが好ましく、25倍以上70倍以下の範囲であることがより好ましい。各軸方向の延伸倍率は、MDに4倍以上10倍以下、TDに4倍以上10倍以下の範囲であることが好ましく、MDに5倍以上8倍以下、TDに5倍以上8倍以下の範囲であることがより好ましい。総面積倍率が20倍以上であると、得られる層（A）に十分な強度を付与できる傾向にあり、一方、総面積倍率が100倍以下であると、延伸工程における膜破断を防ぎ、高い生産性が得られる傾向にある。

【0077】

層（A）には、収縮を抑制する観点から熱固定を目的として熱処理を施すことが好まし

10

20

30

40

50

い。熱処理の方法としては、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び／又は、延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で行う緩和操作が挙げられる。延伸操作を行った後に緩和操作を行っても構わない。これらの熱処理は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0078】

延伸操作は、膜のMD及び／又はTDに1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上の延伸を施すことが、さらなる高強度かつ高気孔率な層(A)が得られる観点から好ましい。

【0079】

緩和操作は、膜のMD及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MD、TD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は、1.0以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましく、0.95以下であることがさらに好ましい。緩和率は膜品位の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MD、TD両方向で行ってもよいが、MD或いはTD片方だけ行ってもよい。

【0080】

この可塑剤抽出後の延伸及び緩和操作は、プロセスコントロールの観点及び400℃はんだ試験における穴面積の制御の観点から、好ましくはTDに行う。延伸及び緩和操作における温度は、ポリオレフィン樹脂の融点(以下、「Tm」ともいう。)より低いことが好ましく、Tmより1℃から25℃低い範囲がより好ましい。延伸及び緩和操作における温度が上記範囲であると、熱収縮率低減と気孔率とのバランスの観点から好ましい。

【0081】

次いで、層(A)の少なくとも一面上に層(B)を形成する。層(B)を形成する工程においては、例えば、当該層(B)を形成するための塗工液を層(A)に塗工する。本実施形態においては、熱収縮率S1を所望とする範囲に調整する観点から、層(B)を形成する工程を実施する前に、層(A)における層(B)側の表面をコロナ放電処理等によって親水化することが好ましい。かかる親水化処理としては、処理の均一性の観点から、コロナ放電処理又はプラズマ処理が好ましく、コロナ放電処理がより好ましい。コロナ放電処理を実施する場合、層(A)における層(B)側の表面をATR-IRで測定した際の $1734\text{ cm}^{-1}/2918\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比が、0.025~0.125となるような処理条件であることが好ましい。かかる処理条件としては特に限定されないが、コロナ処理強度、放電電極と層(A)までの距離等によって調整することができる。例えば、コロナ処理強度を $1\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 50\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ とすることが好ましい。コロナ処理強度が $1\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ 以上の場合、層(A)への放電が安定的に行われる傾向にある。コロナ処理強度が $50\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ 以下の場合、層(A)への放電ダメージが少なく、セパレータの耐電圧性が優れる傾向にある。同様の観点から、上記吸収ピーク比は、より好ましくは $3\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 45\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ であり、更に好ましくは $5\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 35\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ であり、より更に好ましくは $7\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 30\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ であり、一層好ましくは $9\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 25\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ であり、より一層好ましくは $11\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ 以上 $20\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ 未満であり、特に好ましくは $13\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})\sim 15\text{ W}/(\text{m}^2/\text{min})$ である。

【0082】

上記の親水化は、プラズマ処理によって実施することもできる。その場合、プラズマ処理の実施条件としては、層(A)における層(B)側の表面をATR-IRで測定した際の $1734\text{ cm}^{-1}/2918\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク比が、0.025~0.125となるような処理条件であることが好ましい。かかる処理条件としては特に限定されないが、例えば、プラズマ処理時の印加電圧を大きくすることで、上記吸収ピーク比の値は大きくなる傾向にあることを踏まえ、適宜条件を調整することができる。

【0083】

層（Ｂ）を形成するための塗工液としては、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含むものを使用することができる。これらの成分を併用することで、無機フィラーと非水溶性バインダと水溶性バインダとポリアクリル酸系分散剤とを含む層（Ｂ）が形成され、結果として蓄電デバイス用セパレータのプロピレンカーボネート中における１４０℃下での熱収縮率Ｓ１が５％以下となる。塗工液を層（Ａ）に塗工した後、乾燥することで、塗工液の溶媒を除去し、層（Ｂ）を形成し、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを得ることができる。

【００８４】

塗工液は、無機フィラー、非水溶性バインダ、水溶性バインダ、ポリアクリル酸系分散剤を均一に分散、溶解させる観点から水を含むことが好ましい。溶解性、分散性を損なわない範囲で、水以外に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の溶媒が含まれていてもよい。

【００８５】

塗工液には、分散安定化又は塗工性の向上、さらに層（Ｂ）の表面部の接触角の調整、耐熱性向上を目的としたバインダの架橋のために、界面活性剤等の増粘剤；湿潤剤；消泡剤；酸、アルカリを含むＰＨ調整剤、架橋剤等の各種添加剤を加えてもよい。これら添加剤の総添加量は、無機フィラー１００質量部に対して、その有効成分（添加剤が溶媒に溶解している場合は溶解している添加剤成分の質量）は２０質量部以下が好ましく、より好ましくは１０質量部以下、さらに好ましくは５質量部以下であり、よりさらに好ましくは３質量部以下であり、一層好ましくは１質量部以下であり、より一層好ましくは０．５質量部以下である。

【００８６】

添加剤については、アニオン性界面活性剤として、例えば、高級脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルファスルホ脂肪酸メチルエステル塩、メチルタウリン酸塩等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド等が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルアミノオキシド等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩等が挙げられる。その他、フッ素系界面活性剤やセルロース誘導体、ポリカルボン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩などの高分子界面活性剤等が挙げられる。架橋剤としては、例えば、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属キレート系架橋剤が挙げられる。金属キレート系架橋剤としては、特に限定されないが、炭酸ジルコニウムアンモニウム等が挙げられる。

【００８７】

無機フィラーとポリアクリル酸系分散剤とを、塗布液の媒体に分散又は溶解させる方法については、塗工工程に必要な塗布液の分散特性を実現できる方法であれば特に限定はない。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、攪拌羽根等による機械攪拌等が挙げられる。

【００８８】

塗工液を層（Ａ）に塗工する方法については、必要とする層厚又は塗工面積を実現できる方法であれば特に限定はなく、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法

10

20

30

40

50

、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗工法等が挙げられる。

【0089】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法については、層（A）に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はない。例えば、層（A）を固定しながら、層（A）を構成する材料の融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。またデバイス特性に著しく影響を及ぼさない範囲においては溶媒を一部残存させてもよい。

【0090】

〔任意の層〕

上記で説明した蓄電デバイス用セパレータは、層（A）及び層（B）のいずれかの表面上に、さらに任意の層を設けてもよい。すなわち、層（A）の片面に層（B）が配される場合にあっては、さらに、層（B）の面上に任意の層を設けた態様、層（A）の面上に任意の層を設けた態様、並びに層（A）及び層（B）の両方の面上に任意の層を設けた態様のいずれもが本実施形態に包含される。また、層（A）の両面に層（B）が配される場合にあっては、さらに、一方の層（B）の面上に任意の層を設けた態様、及び両方の層（B）の面上に任意の層を設けた態様のいずれもが本実施形態に包含される。

【0091】

任意の層としては、例えば、接着層として機能し得る熱可塑性ポリマー含有層が挙げられる。熱可塑性ポリマー含有層の存在形態（パターン）は、例えば、多層多孔膜の全面にわたって熱可塑性ポリマーが相互に分散して存在する状態でもよく、海島状に存在する状態でもよい。熱可塑性ポリマーが海綿状に存在する場合、その配置パターンとしては、例えば、ドット状、ストライプ状、格子状、縞状、亀甲状、ランダム状等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。この他、任意の層としては、本実施形態における層（B）に該当しない多孔層も挙げられる。

これら任意の層の、種類、総数、存在形態（パターン）、及び厚さは、特に限定されず、本実施形態の作用効果を阻害しない範囲内とすることを考慮して適宜調整することができる。

【0092】

〔蓄電デバイス〕

本実施形態の蓄電デバイスは、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを含む。本実施形態の蓄電デバイスの構成の典型例としては、以下に限定されないが、正極と、蓄電デバイス用セパレータと、負極と、所望により電解液とを備えるものが挙げられる。

蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

正極、負極、電解液及びその他の蓄電デバイス部材については、蓄電デバイスの種類に応じて種々公知のものを適宜使用することができる。

【0093】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、ニッケル含有量の多い正極材料と組み合わせた場合にあっては安全性を確保できるため、かかる蓄電デバイス用セパレータを含む本実施形態の蓄電デバイスは、ニッケル含有量の多い正極材料を正極に適用することが好ましい。すなわち、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、LiとCoとNiとを含む

10

20

30

40

50

正極と、前記正極に対向する負極と、前記正極と前記負極との間に配される、請求項1～13のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、を備える蓄電デバイスであって、前記正極中のLi以外の金属中の前記Co及びNiの含有比率が、それぞれ、20mol%以下及び60mol%以上であることが好ましい。

本実施形態においては、電池安定性及びコストの観点から、Coの含有比率が0.1～20mol%であることが好ましい。Coの含有比率が20mol%以下である場合、製造コストを低減できる傾向にある。Coの含有比率が0.1mol%以上である場合、電池安定性が向上する傾向にある。同様の観点から、Coの含有比率が1～15mol%であることがより好ましく、更に好ましくは3～10mol%である。

また、本実施形態においては、電池安定性及び電池容量の観点から、Niの含有比率が60～99mol%であることが好ましい。Niの含有比率が60mol%以上である場合、電池容量が向上する傾向にある。Niの含有比率が99mol%以下である場合、電池安定性が向上する傾向にある。同様の観点から、Niの含有比率が70～97mol%であることがより好ましく、更に好ましくは80～95mol%である。

【実施例】

【0094】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてさらに具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

各種物性は、以下の測定方法及び評価方法により測定及び評価した。特に断りのない限り、評価は温度23℃、湿度40%の環境下で行った。

【0095】

【厚み(μm)】

東洋精機(株)社製の微小測厚器「KBM(登録商標)」を用いて、室温23±2℃で各層の厚みを測定した。

【0096】

【気孔率(%)】

層(A)から10cm×10cm角の試料を切り取り、その体積(cm³)と質量(g)を求め、それらと密度(g/cm³)より、次式を用いて気孔率を計算した。

$$\text{気孔率}(\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{密度}) / \text{体積} \times 100$$

【0097】

【透気度(100cc/sec)】

JIS P-8117に準拠して測定を行った。すなわち、東洋精器(株)製のガーレー式透気度計「G-B2(登録商標)」を用いて温度23℃、湿度40%の雰囲気下で層(A)又はセパレータの透気抵抗度を測定し透気度とした。

【0098】

【目付(g/m²)】

10cm×10cm角の試料を層(A)又はセパレータから切り取り、株式会社島津製作所製の電子天秤AEL-200(商品名)を用いて質量を測定した。得られた質量を100倍にすることで1m²当たりの試料の目付(g/m²)を算出した。

【0099】

【突刺強度(gf)】

カトーテック製のハンディー圧縮試験器KES-G5(登録商標)を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーで層(A)又はセパレータを固定した。次に固定された層(A)の表面又はセパレータ(層(A)側)の表面の中央部を、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/secで、温度23℃、湿度40%の雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重としての突刺強度(gf)を得た。

また、前述のとおり測定された目付の値に基づいて、目付換算突刺強度(gf/(g/m²))を算出した。

【0100】

【吸収ピーク比】

コロナ処理を行った後の層（A）の表面に対し、アジレント・テクノロジー（株）社製 670-IR を用い、プリズムにゲルマニウムを使用し、入射角 45 度にて一回反射 ATR 法を用い、積算回数 256 回、分解能 4 cm^{-1} で IR スペクトルを採取した。得られたチャートに対し、解析ソフト Agilent Resolution Pro を用い、 1600 cm^{-1} 、 1900 cm^{-1} 、 2700 cm^{-1} 、 3000 cm^{-1} を補正点とし、直線タイプでベースライン補正を行った。得られたスペクトルからピークを検出し、表面処理によって形成されるカルボニル基由来の 1734 cm^{-1} の吸収ピーク強度と、層（A）に含まれるポリエチレン由来の 2918 cm^{-1} の吸収ピーク強度の比を吸収ピーク比とした。

【0101】

〔無機フィラーの体積平均粒子径〕

塗工液をレーザー式粒度分布測定に供した。すなわち、マイクロトラック・ベル（株）製の測定装置（商品名「マイクロトラック MT3300EX」）を用いて、無機フィラーの体積平均粒子径分布を測定した。必要に応じて、ベースラインとして水又は非水溶性バインダの粒子径分布を用いて、無機フィラーの粒子径分布を調整した。累積頻度が 50% となる粒径（D50 粒子径）を無機フィラーの体積平均粒子径とした。

【0102】

〔層（B）から再分散させた無機フィラーの粒子径〕

セパレータの層（B）中の無機フィラーを再分散させ、レーザー式粒度分布測定に供した。具体的には分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム（SAN NOPCO 社製「SN ディスパーサント 5468」）を固形分換算で 1 wt% となるように調整した水溶液 10 mL 中に 100 cm^2 のサイズに切り出したセパレータを 24 時間浸漬させたのち、スパチュラ等で層（B）を擦り取り、サンプルとした。マイクロトラック・ベル（株）製の測定装置（商品名「マイクロトラック MT3300EX」）を用いて、無機フィラーの粒子径分布を測定した。粒子径測定の前には、装置に備え付けられた超音波照射機で 70 秒間超音波照射を行い、無機フィラーを再分散させた。このとき得られた粒子径分布のピークトップの値を層（B）から再分散させた無機フィラーの粒子径として採用した。再分散させた粒子の凝集等によりピークが二山以上となった場合は、粒子径が最も小さいピークの値を採用した。

【0103】

〔層（B）中の無機フィラーの一次粒子径〕

セパレータを凍結切断し、C ペースト及び Os コーティングにより、導通処理を行い、その後、表面走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー製 HITACHI S-4800）を用いて、撮影倍率 1~3 万倍（10 個以上の粒子数が観測されるように粒子径に応じて任意に設定）、加速電圧 1.0 kV の設定で層（B）の断面 SEM 像の電子画像を 3 視野撮影した。「一次粒子径」は個々の粒子が単独でマトリックス中に分散している状態での粒子径、または凝集していても、その中で構成されている最小の粒子径と定義した。観察した視野に存在する各無機フィラーに外接する円の直径をランダムに 10 点計測し、その平均値を採用した。

【0104】

〔層（B）中の無機フィラーの最大粒子径〕

セパレータを凍結切断し、C ペースト及び Os コーティングにより、導通処理を行い、その後、表面走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー製 HITACHI S-4800）を用いて、撮影倍率 1~3 万倍（10 個以上の粒子数が観測されるように粒子径に応じて任意に設定）、加速電圧 1.0 kV の設定で層（B）の断面 SEM 像の電子画像を 3 視野撮影した。観察した視野に存在する各無機フィラーに外接する円の直径を計測し、その最大値を無機フィラーの最大粒子径とした。

【0105】

〔非水溶性バインダの体積平均粒子径〕

非水溶性バインダを含む水分散体を光散乱法による粒径測定に供した。すなわち、LE

10

20

30

40

50

ED & NORTHROP 社製の測定装置（商品名「MICROTRAC UPA150」）を用い、非水溶性バインダの体積平均粒子径分布を測定した。累積頻度が50%となる粒径（D50 粒子径）を非水溶性バインダの体積平均粒子径とした。

【0106】

[非水溶性バインダのガラス転移温度]

非水溶性バインダを含む水分散体を、アルミ皿に適量とり、130℃の熱風乾燥機で30分間乾燥した。乾燥後の乾燥皮膜約10mgを測定用アルミ容器に詰め、DSC測定装置（島津製作所社製、型番：DSC6220）にて窒素雰囲気下におけるDSC曲線及びDDSC曲線を得た。なお、測定条件は下記のとおりとした。

（1 段目昇温プログラム）

70℃で開始し、毎分15℃の速度で昇温した。110℃に到達後、その温度で5分間維持した。

（2 段目降温プログラム）

110℃から毎分30℃の速度で降温した。−50℃に到達後、その温度で4分間維持した。

（3 段目昇温プログラム）

−50℃から毎分15℃の速度で130℃まで昇温した。この3段目の昇温時にDSC及びDDSCのデータを取得した。

【0107】

得られたDSC曲線におけるベースラインを高温側に延長した直線と、変曲点における接線との交点をガラス転移温度（T_g）とした。

【0108】

[水溶性バインダ及びポリアクリル酸系分散剤の重量平均分子量]

水溶性バインダ又はポリアクリル酸系分散剤を130℃で5時間乾燥させ、試料とした。試料0.1gを100mLの溶離液に溶解させた後、メンブランフィルターを用いて濾過し測定試料とした。各測定試料についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日立ハイテクサイエンス社製、「Chromaster」）にて重量平均分子量（M_w）を測定した。

カラム：GF-710HQ， 310HQ

溶離液（水溶性バインダ）：50mM NaCl水溶液

溶離液（ポリアクリル酸系分散剤）：50mM リン酸塩緩衝液（pH7.0）／アセトニトリル＝90／10

検量線：Easivial PEG／PEO（ポリエチレングリコール／オキシド）

【0109】

[界面剥離強度H]

層（B）が上になるようにセパレータをステンレス板にエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（EVA樹脂）で固定した。試料が浸る程度にセパレータ上にプロピレンカーボネートを滴下し、24時間静置した。その後表面に付着した余分な液を除去し、測定サンプルとした。ダイブラ・ウィンテス社製NN-04型のSAICAS（Surface And Interfacial Cutting Analysis System）を用い、温度23℃、湿度40%の環境下にて測定に供した。具体的には、幅1mmのダイヤモンド切削刃を垂直方向に0.1μm/s，水平方向に2μm/sの速度に制御させながら層（B）を切削し、垂直方向の変位量が層（B）の厚みに達するまで事前に切削を行った。

切削刃が層（A）と層（B）の界面に到達したのち、水平方向に2μm/sの速度で10秒間塗工層を剥離させながら、剥離時に計測される、切削刃単位幅あたりの水平力の平均値をプロピレンカーボネート中における層（A）と層（B）との間の界面剥離強度Hの値として採用した。

【0110】

[熱収縮率S1（%）]

セパレータをMD方向に50mm、TD方向に50mmに切り取り、テフロンシート（

10

20

30

40

50

厚み100 μ m、60mm四方)で挟んだ。この積層体をアルミニウム製ラミネートフィルムで構成される包装体(厚み35 μ m、100mm四方)に収納し、プロピレンカーボネートを0.5mL注入し、セパレータをプロピレンカーボネートで浸し、残りの一片を封口し、サンプルとした。サンプルを24時間静置保管したのち、140℃のオーブン中に1時間静置した。サンプルをオーブンから取り出し冷却した後、セパレータの各方向の長さ(mm)を測定し、以下の式にて熱収縮率を算出した。測定はMD方向、TD方向で行い、数値の大きい方を採用した。

$$\text{熱収縮率 } S1 (\%) = \{ (50 - \text{加熱後の長さ}) / 50 \} \times 100$$

【0111】

[熱収縮率S2(%)]

セパレータをMD方向に100mm、TD方向に100mmに切り取り、150℃のオーブン中に1時間静置した。このとき、温風が直接サンプルに当たらないよう、サンプルを2枚の紙に挟んだ。サンプルをオーブンから取り出し冷却した後、セパレータの各方向の長さ(mm)を測定し、以下の式にて熱収縮率を算出した。測定はMD方向、TD方向で行い、数値の大きい方を採用した。

$$\text{熱収縮率 } S2 (\%) = \{ (100 - \text{加熱後の長さ}) / 100 \} \times 100$$

【0112】

[安全性評価1(オーブン加熱試験)]

(1) 正極の作製

正極活物質としてのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$)粉末85質量部と、導電助剤としてのアセチレンブラック6質量部と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)9質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを、アルミニウム箔からなる厚さ20 μ mの集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が130 μ mになるように正極合剤層の厚みを調整した。短辺90mm、長辺150mmの長方形シートに、短辺上部に長さ20mmの活物質未塗工のアルミニウム箔をリードタブとした正極(正極シート)を作製した。

(2) 負極の作製

負極活物質としての黒鉛91質量部と、バインダとしてのPVdF9質量部とを、NMPを溶剤として均一になるように混合して、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ15 μ mの集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が130 μ mになるように負極合剤層の厚みを調整した。短辺90mm、長辺150mmの長方形シートに、短辺上部に長さ20mmの活物質未塗工の銅箔をリードタブとした負極(負極シート)を作製した。

(3) 非水電解液の調製

非水電解液としてエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート=1：1：1(体積比)の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度1.0mol/Lとリットルとなるように溶解させて調製した。

(4) セル作製

上記の正極シート73枚、負極シート74枚を交互に重ね、それぞれをセパレータにて隔離することで電極板積層体を作製した。セパレータは155mm幅の帯状のセパレータで、これを交互に九十九折に折りたたむことで電極板積層体を作製した。この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製ラミネートフィルムに収納し、3辺をヒートシールした。なお正極リードタブ、負極リードタブをラミネートフィルム1辺から導出させた。さらに、乾燥後、この容器内に上記の非水電解液を注入し、残りの1辺を封口した。このようにして作製されるリチウムイオン二次電池は、容量が40Ahとなるように設計された。

(5) 加熱試験

上記のとおり作製したリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下、放電電流0.5C

10

20

30

40

50

で電池電圧 4.2 V まで充電した。充電した電池をオープンに投入し、室温から 150℃ まで 5℃/分 で昇温し、150℃ で所定の時間放置し、発火状況を確認した。なお、下記基準に基づいて試験結果を評価した。

- S : 放置時間 90 分以上でも発火しなかった。
- A : 放置時間 70 分以上 90 分未満で発火した。
- B : 放置時間 50 分以上 70 分未満で発火した。
- C : 放置時間 30 分以上 50 分未満で発火した。
- D : 昇温中に又は放置時間 30 分未満で発火した。

【0113】

[安全性評価 2 (衝突試験)]

上記の安全性評価 1 で作製したリチウムイオン二次電池を、25℃ の環境下、0.5 C の定電流で充電し、4.2 V まで充電した。

次に、25℃ の環境下、充電後のリチウムイオン二次電池を平坦な面に横向きに置き、電池の中央部を横切るように、直径 15.8 mm のステンレスの丸棒を配置した。丸棒は、その長軸がセパレータの長手方向と平行となるように配置した。電池の中央部に配置した丸棒から電池の縦軸方向に対して、直角に衝撃が加わるように、18.2 kg の錘を 61 cm の高さから落下させた。衝突後、電池の表面温度を測定した。5 セルずつ試験を行い、下記基準に基づいて評価した。なお、電池の表面温度は、電池の外装体の底側から 1 cm の位置を熱電対 (K 型シールタイプ) で測定した温度とした。

- A : 全てのセルにおいて、表面温度が 30℃ 以下。
- B : 表面温度が 30℃ 超過 100℃ 以下のセルがあるが、全てのセルにおいて表面温度が 100℃ 以下。
- C : 発火はしないが、1 個以上のセルで表面温度が 100℃ を超過。
- D : 1 個以上のセルで発火。

【0114】

[レート特性]

上記の安全性評価 1 で作製したリチウムイオン二次電池を、25℃ において、放電電流 0.5 C で電池電圧 4.2 V まで充電し、さらに 4.2 V を保持するようにして電流値を 3 mA から絞り始めるという方法で、合計約 6 時間、電池作製後の最初の充電を行い、その後電流で電池電圧 3.0 V まで放電した。

次に、25℃ において、電流値 6 mA (約 1.0 C) で電池電圧 4.2 V まで充電し、さらに 4.2 V を保持するようにして電流値 6 mA から絞り始めるという方法で、合計約 3 時間充電を行い、その後電流値 60 mA で電池電圧 3.0 V まで放電して、その時の放電容量を 1 C 放電容量 (mAh) とした。

次に、25℃ において、電流値 6 mA (約 1.0 C) で電池電圧 4.2 V まで充電し、さらに 4.2 V を保持するようにして電流値を 6 mA から絞り始めるという方法で、合計約 3 時間充電を行い、その後電流値 60 mA (約 1.0 C) で電池電圧 3.0 V まで放電して、その時の放電容量を 10 C 放電容量 (mAh) とした。

1 C 放電容量に対する 10 C 放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

$$10\text{ C でのレート特性 (\%)} = (10\text{ C 放電容量} / 1\text{ C 放電容量}) \times 100$$

10 C でのレート特性を以下の基準で評価した。

- A : 22% 以上の 10 C でのレート特性
- B : 22% 未満の 10 C でのレート特性

【0115】

[サイクル特性]

上記レート試験を行った電池を、温度 25℃ の条件下で、放電電流 1 C で放電終止電圧 3 V まで放電を行った後、充電電流 1 C で充電終止電圧 4.2 V まで充電を行った。これを 1 サイクルとして充放電を繰り返した。そして、初期容量 (第 1 回目のサイクルにおける容量) に対する 300 サイクル後の容量保持率を用いて、以下の基準でサイクル特性を評価した。

サイクル特性の評価基準

A：85%以上の容量維持率

B：85%未満の容量維持率

【0116】

[実施例1]

(層(A)の作製)

粘度平均分子量800,000のポリエチレン100質量部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量部添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等の混合物を得た。得られた混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン(37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

10

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が72質量%(樹脂組成物濃度が28質量%)となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃であり、スクリュウ回転数100rpm、吐出量230kg/hで行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み1450μmのゲルシートを得た。

20

次に、ゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.4倍、設定温度127℃とした。次に、塩化メチレン槽に導き、塩化メチレン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後、塩化メチレンを乾燥除去し、多孔化体を得た。

次に、多孔化体をTDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は126℃で、TD最大倍率を1.5倍、緩和率は0.86とし、厚さ9.0μmの層(A)を得た。

【0117】

(層(B)の形成)

層(A)の表面上に層(B)を形成するための塗工液としては、表1に記載の材料の混合液を使用した。すなわち、無機フィラーとしての水酸化酸化アルミニウム(ベーマイト、ブロック状;D50=0.40μm)100質量部と、水100質量部と、分散剤1(ポリアクリル酸ナトリウム;重量平均分子量6,000;1.0gを100gの水に溶解した際の不溶分1.0質量%未満)0.5質量部を混合し、ビーズミル処理を行った。ビーズミル処理は、条件として、ビーズ径0.1mm、ミル内の回転数2000rpmで行った。処理後の混合液に、非水溶性バインダとしてのアクリルラテックス1(ブチルアクリレートに由来する単位80質量%、メチルメタクリレートに由来する単位16質量%、アクリル酸に由来する単位3質量%及びアクリルアミドに由来する単位1質量%を有する共重合体;D50=150nm,Tg=-28℃)4質量部と、水溶性バインダ1(カルボキシメチルセルロースナトリウム;重量平均分子量360,000;エーテル化度=0.9;1.0gを100gの水に溶解した際の不溶分1.0質量%未満)0.5質量部と、添加剤1(ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル(花王社製エマルゲンLS-110))0.1質量部を混合し、塗工液を調製した。

30

層(A)の一面に、処理強度15W/(m²/min)でコロナ放電処理を実施した。かかる処理後の表面にグラビアコーターを用いて塗工液を塗工した。その後、層(A)上の塗布液を60℃にて乾燥して、水を除去し、層(A)の一面に、厚み3.0μmの層(B)を形成して、セパレータを得た。

40

得られたセパレータの物性と、当該セパレータを備える電池の評価結果を表1に示す。

【0118】

[実施例2~68及び比較例1~14]

層(A)及び層(B)として表1~12に記載のものを使用したことを除き、実施例1と同様にして当該蓄電デバイス用セパレータを作製し、その評価を行った。

50

なお、層（Ａ）の目付についてはキャストするゲルシートの厚みを制御することにより、気孔率及び透気度については二軸延伸温度と熱固定温度制御することにより、突刺強度及び目付換算突刺強度については、二軸延伸温度と二軸延伸倍率を制御することにより、それぞれ、各表に記載の数値となるように調整した。

また、実施例２，１８，２８，５３（及び後述する実施例７０）のみ、層（Ａ）の両面に厚み１．５μｍの層（Ｂ）を形成した（層（Ｂ）の合計厚み３．０μｍ）。

【０１１９】

〔実施例６９〕

実施例３３の層（Ａ）が露出している面に、処理強度１０Ｗ／（ｍ^２／ｍｉｎ）でコロナ放電処理を実施した。かかる処理後の表面にドット径２００μｍ、深さ５μｍにドット型刻印されたグラビアロールを用いて下記アクリルラテックス５の水分散体（固形分３０質量％）をパターン塗布し、６０℃にて乾燥して塗工液の水を除去した。コロナ放電処理を除いた同様の工程を層（Ｂ）面に対しても行い熱可塑性ポリマー含有層が両面に付与されたセパレータを得た。セパレータ上に形成されたドットの径は２５０μｍ、ドット同士の間隔は３００μｍであった。

アクリルラテックス５：ブチルアクリレートに由来する単位１５質量％、メチルメタクリレートに由来する単位８２質量％及びアクリル酸に由来する単位３質量％を有する共重合体；Ｄ５０＝５００ｎｍ；Ｔｇ＝６８℃

【０１２０】

〔実施例７０〕

実施例５３の層（Ａ）が露出している面と層（Ｂ）が露出している面の両方にドット径２００μｍ、深さ５μｍにドット型刻印されたグラビアロールを用いてアクリルラテックス５の水分散体（固形分３０質量％）をパターン塗布し、６０℃にて乾燥して塗工液の水を除去し、熱可塑性ポリマー含有層が両面に付与されたセパレータを得た。セパレータ上に形成されたドットの径は２５０μｍ、ドット同士の間隔は３００μｍであった。

【０１２１】

実施例２７、４７のセパレータについて、層（Ｂ）中の無機フィラーの最大粒子径を断面観察から計測したところ、最大粒子径はそれぞれ０．８５μｍ、１．９２μｍであった。

【０１２２】

10

20

30

40

50

【表 1】

	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
層(A)	層(A)の厚み $T_A(\mu\text{m})$	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	250	250	250	250	250	250
	目付換算突刺強度(gf/(g/m ²))	47	47	47	47	47	47
	30ナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
層(B)	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダTg(°C)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー-1	水溶性ポリマー-1	水溶性ポリマー-1	水溶性ポリマー-1	水溶性ポリマー-1	水溶性ポリマー-1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚み $T_B(\mu\text{m})$	3.0 (片面1.5/1.5)	3.0 (片面1.5/1.5)	4.5	4.0	3.5	2.5
その他	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚 $T(\mu\text{m})$	12.0	12.0	13.5	13.0	12.5	11.5
	T_B/T	0.25	0.25	0.33	0.31	0.28	0.22
	突刺強度(gf)	250	250	250	250	250	250
セパレータ	透気度(sec/100cc)	160	160	168	168	165	158
	界面剥離強度H(N/m)	12	12	12	12	12	12
	熱収縮率S1(%)	1.0	1.0	0.2	0.4	0.8	1.2
	熱収縮率S2(%)	1.3	1.3	0.0	0.0	0.6	1.7
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オープン加熱試験)	S	S	S	S	S	S
	安全性評価2(衝突試験)	C	C	C	C	C	C
	レート特性	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	B	B	A	A

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
層(A)	層(A)の厚み T_A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m^2)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度($\text{sec}/100\text{cc}$)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	250	250	250	250	250	250
	目付換算突刺強度($\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$)	47	47	47	47	47	47
	コロナ処理強度($\text{W}/(\text{m}^2/\text{min})$)	15	15	15	3	3	25
	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.013	0.025	0.100
	無機フイラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機フイラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
層(B)	層(B)から再分散させた無機フイラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フイラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	ラテックス1	ラテックス1	ラテックス1	ラテックス1	ラテックス1	ラテックス1	ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダ T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フイラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フイラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
その他	水溶性バインダ量(無機フイラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚み T_B (μm)	1.5	1.0	0.8	3.0	3.0	3.0
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレーターの膜厚 T (μm)	10.5	10.0	9.8	12.0	12.0	12.0
	T_B/T	0.14	0.10	0.08	0.25	0.25	0.25
	突刺強度(gf)	250	250	250	250	250	250
	透気度($\text{sec}/100\text{cc}$)	150	150	150	160	160	165
	界面剥離強度 H (N/m)	12	12	12	3	4	9
	熱収縮率 $S1$ (%)	2.0	2.2	2.7	4.9	2.4	1.2
リチウムイオン二次電池	熱収縮率 $S2$ (%)	3.3	4.1	4.6	1.5	1.4	1.3
	安全性評価1(オーブン加熱試験)	S	A	B	B	A	S
	安全性評価2(衝突試験)	C	C	C	C	C	C
	レート特性	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	A	A	A	A

【0124】

【表 3】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
層(A)	層(A)の厚み T_A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/ m^2)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	250	250	340	340	340	340
	目付換算突刺強度(gf/(g/ m^2))	47	47	64	64	64	64
	コナ処理強度(W/(m^2/min))	35	50	15	15	15	15
	吸収ピーク比	0.125	0.175	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
層(B)	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダ T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚み T_B (μm)	3.0	3.0	3.0	4.5 (片面1.5/1.5)	4.0	3.5
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚 T (μm)	12.0	12.0	12.0	13.5	13.0	12.5
	T_B/T	0.25	0.25	0.25	0.33	0.31	0.28
	突刺強度(gf)	250	250	340	340	340	340
	透気度(sec/100cc)	190	330	160	168	168	165
	界面剥離強度H(N/m)	22	32	12	12	12	12
	熱収縮率S1(%)	0.8	0.7	1.3	0.4	0.6	1.0
	熱収縮率S2(%)	1.1	0.9	1.6	0.3	0.8	1.5
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1 (オーブン加熱試験)	S	S	S	S	S	S
	安全性評価2 (衝突試験)	C	C	B	B	B	B
	レート特性	A	B	A	A	A	A
	サイクル特性	A	B	A	A	A	A

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	340	340	340	340	450	450
層(B)	目付換算突刺強度(W/(m ² /min))	64	64	64	64	85	85
	コロナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダTg(°C)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚みT _B (μm)	2.5	2.0	1.5	1.0	3.0	3.0 (片面1.5/1.5)
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	11.5	11.0	10.5	10.0	12.0	12.0
	T _B /T	0.22	0.18	0.14	0.10	0.25	0.25
	突刺強度(gf)	340	340	340	340	450	450
	透気度(sec/100cc)	158	154	150	150	160	160
	界面剥離強度H(N/m)	12	12	12	12	12	12
	熱収縮率S1(%)	1.5	1.8	2.5	3.3	3.8	1.7
	熱収縮率S2(%)	2.3	3.2	4.0	4.9	6.4	2.2
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オーブン加熱試験)	S	S	A	B	S	S
	安全性評価2(衝突試験)	B	B	B	B	A	A
	レート特性	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	A	A	A	A

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 5】

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
層(A)の厚み $T_A(\mu\text{m})$	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
気孔率(%)	40	40	40	40	40	40	40
透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140	140
突刺強度(gf)	450	450	450	450	450	450	450
目付換算突刺強度(gf/(g/m ²))	85	85	85	85	85	85	85
コロナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15	15
吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
無機フィラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150	150
非水溶性バインダ $T_g(^{\circ}\text{C})$	-28	-28	-28	-28	-28	-28	-28
非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4	4
分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
層(B)の厚み $T_B(\mu\text{m})$	4.5	4.0	3.5	2.5	2.0	1.5	1.0
熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-	-
セパレータの膜厚 $T(\mu\text{m})$	13.5	13.0	12.5	11.5	11.0	10.5	10.0
T_B/T	0.33	0.31	0.28	0.22	0.18	0.14	0.10
突刺強度(gf)	450	450	450	450	450	450	450
透気度(sec/100cc)	168	168	165	158	154	150	150
界面剥離強度H(N/m)	12	12	12	12	12	12	12
熱収縮率S1(%)	0.6	0.9	1.2	2.0	2.4	4.0	4.3
熱収縮率S2(%)	0.9	1.3	2.3	3.1	3.9	4.6	6.4
安全性評価1(オープン加熱試験)	S	S	S	S	A	B	C
安全性評価2(衝突試験)	A	A	A	A	A	A	A
レート特性	A	A	A	A	A	A	A
サイクル特性	B	B	A	A	A	A	A

【0127】

【表 6】

	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	450	450	450	450	450	450
	目付換算突刺強度(gf/(g/m ²))	85	85	85	85	85	85
	コロナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	アルミナ	硫酸バリウム
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
層(B)	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス2	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダT _g (℃)	-28	-23	-28	-28	-28	-28
	分散剤種	4	4	4	7	4	4
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤2	添加剤1	添加剤1	添加剤1
その他	層(B)の厚みT _B (μm)	0.8	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	9.8	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	T _B /T	0.08	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	突刺強度(gf)	450	450	450	450	450	450
	透気度(sec/100cc)	150	160	170	180	160	160
	界面剥離強度H(N/m)	12	12	12	27	12	12
	熱収縮率S1(%)	4.8	1.5	1.6	1.7	1.6	1.5
	熱収縮率S2(%)	8.4	1.4	1.3	1.4	2.2	2.1
	安全性評価1(オープン加熱試験)	C	S	S	S	S	S
リチウムイオン 二次電池	安全性評価2(衝突試験)	A	A	A	A	A	A
	レート特性	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	A	A	A	A

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

【表 7】

	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	190	450	450	450	450	450
	目付換算突刺強度(gf/(g/m ²))	36	85	85	85	85	85
	コロナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ペーサイト	ペーサイト	ペーサイト	ペーサイト	ペーサイト	ペーサイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.90	0.70	0.30
層(B)	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.92	0.66	0.32
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.91	0.69	0.29
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダT _g (℃)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤2	分散剤3	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚みT _B (μm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	T _B /T	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	突刺強度(gf)	190	450	450	450	450	450
	透気度(sec/100cc)	160	160	160	150	153	200
	界面剥離強度H(N/m)	12	12	12	9	10	15
	熱収縮率S1(%)	0.5	1.8	2.5	3.8	2.7	1.4
	熱収縮率S2(%)	1.1	2.4	2.7	7.9	3.7	1.9
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オープン加熱試験)	S	S	A	C	B	S
	安全性評価2(衝突試験)	C	A	A	A	A	A
	レート特性	A	A	A	A	A	B
	サイクル特性	A	A	A	A	A	B

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

【表 8】

	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	140	140
	突刺強度(gf)	450	450	510	450	450	450
層(B)	目付換算突刺強度(gf/(g/m ²))	85	85	96	85	85	85
	コナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
	吸収レージク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.10	0.05	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.11	0.06	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.12	0.05	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダT _g (℃)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	12	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.8
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚みT _B (μm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	総可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	T _B /T	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	突刺強度(gf)	450	450	510	450	450	450
	透気度(sec/100cc)	240	360	160	430	170	230
	界面剥離強度H(N/m)	8	5	12	12	13	14
	熱収縮率S1(%)	1.2	0.9	2.0	2.1	1.2	1.0
	熱収縮率S2(%)	1.0	0.5	2.6	2.5	1.8	1.3
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オープン加熱試験)	S	S	S	B	S	S
	安全性評価2(衝突試験)	A	A	A	A	A	A
	レート特性	B	B	A	B	A	A
	サイクル特性	B	B	A	B	A	A

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

【表 9】

	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.3	5.3	4.7	3.9
	気孔率(%)	40	40	40	40	45	55
	透気度(sec/100cc)	140	140	140	140	90	65
	突利強度(gf)	450	450	450	450	300	250
層(B)	目付換算突利強度(gf/(g/m ²))	85	85	85	85	64	64
	コロナ処理強度(W/(m ² /min))	15	15	15	15	15	15
	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダT _g (°C)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
層(B)	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	2.4	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	1.0	1.8	2.4	0.5	0.5
	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚みT _B (μm)	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	12.0	12.0	12.0	12.0	11.0	11.0
	T _g /T	0.25	0.25	0.25	0.25	0.18	0.18
セパレータ	突利強度(gf)	450	450	450	450	300	250
	透気度(sec/100cc)	430	180	250	480	123	76
	界面剥離強度H(N/m)	16	14	15	18	12	12
	熱収縮率S1(%)	0.8	1.4	1.2	1.0	1.8	1.6
	熱収縮率S2(%)	1.0	1.8	1.5	1.4	2.8	2.4
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オーブン加熱試験)	S	S	S	S	S	S
	安全性評価2(衝突試験)	A	A	A	A	B	C
	レート特性	B	A	A	B	A	A
	サイクル特性	A	A	A	A	A	A

【0131】

10

20

30

40

50

【表 10】

	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70
層(A)	層(A)の厚み T_A (μm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	目付(g/m^2)	4.4	3.5	2.4	3.9	3.5	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	55	40	40
	透気度($\text{sec}/100\text{cc}$)	115	93	62	65	93	140
	突刺強度(gf)	280	230	160	400	370	450
	目付換算突刺強度($\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2)$)	64	66	67	103	106	96
	コロナ処理強度($\text{W}/(\text{m}^2/\text{min})$)	15	15	15	15	15	15
層(B)	吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	無機フィラー種	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	150	150	150	150
	非水溶性バインダ T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-28	-28	-28	-28	-28	-28
	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	4	4	4	4
	分散剤種	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1
	層(B)の厚み T_B (μm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0 (片面1.5/1.5)
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	アクリル ラテックス5(片面)	アクリル ラテックス5(片面)
	セパレータの膜厚 T (μm)	9.5	7.5	5.0	11.0	7.5	13.0
	T_B/T	0.21	0.20	0.20	0.18	0.20	0.25
	突刺強度(gf)	280	230	160	400	370	450
	透気度($\text{sec}/100\text{cc}$)	125	103	70	75	153	165
	界面剥離強度 H (N/m)	12	12	12	12	12	12
セパレータ	透気度($\text{sec}/100\text{cc}$)	1.7	1.4	1.1	2.2	2.0	1.5
	熱収縮率 $S1$ (%)	2.5	2.0	1.6	3.5	3.6	2.3
	熱収縮率 $S2$ (%)	S	S	S	A	S	S
	安全性評価1(オープン加熱試験)	C	C	C	A	B	A
	安全性評価2(衝突試験)	A	A	A	A	A	A
	レート特性	A	A	A	A	A	A
リチウムイオン 二次電池	サイクル特性	A	A	A	A	A	A

【0132】

【表 1 1】

	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
層(A)	層(A)の厚みT _A (μm)	9.0	9.0	10.0	10.0	12.0	9.0
	目付(g/m ²)	5.3	5.3	5.9	5.9	5.3	5.3
	気孔率(%)	40	40	40	40	40	40
	透気度(sec/100cc)	190	190	155	155	70	140
	突利強度(gf)	450	450	495	495	311	450
層(B)	目付換算突利強度(gf/(g/m ²))	85	85	84	84	59	85
	コロナ処理強度(W/(m ² /min))	0	0	15	15	0	0
	吸収ピーク比	0	0	0.075	0.075	0.075	0
	無機フィラー種	アルミナ	アルミナ	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機フィラー粒子径体積平均粒子径(μm)	0.60	0.60	0.30	0.30	0.30	0.40
	層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径(μm)	0.58	0.58	0.32	0.32	0.32	0.40
	層(B)中の無機フィラーの一次粒子径(μm)	0.59	0.59	0.29	0.29	0.29	0.42
	非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス3	アクリル ラテックス3	なし	アクリル ラテックス3	なし	アクリル ラテックス1
	非水溶性バインダ粒子径(nm)	150	150	-	150	-	150
	非水溶性バインダT _g (°C)	-29	-29	-	-29	-	-28
その他	非水溶性バインダ比率(無機フィラー比wt%)	4	4	0	6	5	4
	分散剤種	分散剤4	分散剤4	分散剤5	分散剤5	分散剤3	分散剤1
	分散剤比率(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	1.0	0.3	5.0	0.5
	水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー2	なし	なし	水溶性ポリマー1
	水溶性バインダ量(無機フィラー比wt%)	0.5	0.5	4.0	0.0	0.0	0.5
	その他の添加剤	添加剤3	添加剤3	なし	なし	なし	添加剤1
	層(B)の厚みT _B (μm)	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	3.0
	熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-
	セパレータの膜厚T(μm)	19.0	19.0	12.0	12.0	14.0	12.0
	T _g /T	0.16	0.16	0.17	0.17	0.14	0.25
セパレータ	突利強度(gf)	250	250	495	495	311	450
	透気度(sec/100cc)	210	210	210	215	101	160
	界面剥離強度H(N/m)	0	0	2	8	0	0
	熱収縮率S1(%)	18.8	18.8	29.5	15.2	12.0	16.3
	熱収縮率S2(%)	2.5	2.5	3.0	1.3	9.6	1.2
リチウムイオン 二次電池	安全性評価1(オーブン加熱試験)	D	D	D	D	D	D
	安全性評価2(衝突試験)	D	D	A	A	C	A
	レート特性	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	B	B	B	A

【0 1 3 3】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
層(A)の厚み $T_A(\mu\text{m})$	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
目付 (g/m^2)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
気孔率 $(\%)$	40	40	40	40	40	40	40
透気度 $(\text{sec}/100\text{cc})$	140	140	140	140	140	140	140
突刺強度 (gf)	450	450	450	450	250	250	250
目付換算突刺強度 $(\text{gf}/(\text{g}/\text{m}^2))$	85	85	85	85	47	47	47
コロナ処理強度 $(\text{W}/(\text{m}^2/\text{min}))$	15	15	15	15	15	15	15
吸収ピーク比	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
無機フィラー種	ペーザイト	ペーザイト	ペーザイト	ペーザイト	ペーザイト	ペーザイト	ペーザイト
無機フィラー粒子径体積平均粒子径 (μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	1.00	0.60
層(B)から再分散させた無機フィラーの粒子径 (μm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.96	0.58
層(B)中の無機フィラーの一次粒子径 (μm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.99	0.59
非水溶性バインダ種	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス1	アクリル ラテックス3	アクリル ラテックス4	アクリル ラテックス3
非水溶性バインダ粒子径 (nm)	150	150	150	150	150	350	150
非水溶性バインダ $T_g(^{\circ}\text{C})$	-28	-28	-28	-28	-29	-29	-29
非水溶性バインダ比率 $(\text{無機フィラー}-\text{比wt}\%)$	4	4	4	4	4	4	4
分散剤種	分散剤5	分散剤6	分散剤1	分散剤1	なし	分散剤5	分散剤5
分散剤比率 $(\text{無機フィラー}-\text{比wt}\%)$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5
水溶性バインダ種	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー3	水溶性ポリマー2	水溶性ポリマー1	水溶性ポリマー2	水溶性ポリマー2
水溶性バインダ量 $(\text{無機フィラー}-\text{比wt}\%)$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他の添加剤	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	添加剤1	なし	なし
層(B)の厚み $T_B(\mu\text{m})$	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
熱可塑性ポリマー含有層	-	-	-	-	-	-	-
セパレータの膜厚 $T(\mu\text{m})$	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
T_B/T	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
突刺強度 (gf)	450	450	450	450	250	250	250
透気度 $(\text{sec}/100\text{cc})$	160	160	160	160	160	160	160
界面剥離強度 $H(\text{N}/\text{m})$	10	8	8	10	4	2	11
熱収縮率 $S1(\%)$	8.2	10.3	15.8	14.7	28.1	15.8	9.1
熱収縮率 $S2(\%)$	3.8	3.9	2.5	2.6	46.5	39.0	3.2
安全性評価1 (オープン加熱試験)	D	D	D	D	D	D	D
安全性評価2 (衝突試験)	A	A	A	A	C	C	C
レート特性	A	A	A	A	A	A	A
サイクル特性	A	A	A	A	A	A	A

【0 1 3 4】

各表におけるアクリルラテックス2～4、分散剤2～6、水溶性ポリマー2～3、及び添加剤2～3としては、次の材料を使用した。

【0 1 3 5】

アクリルラテックス2：ブチルアクリレートに由来する単位70質量%、メチルメタクリレートに由来する単位16質量%、アクリル酸に由来する単位3質量%、アクリルアミドに由来する単位1質量%及びグリシジルメタクリレートに由来する単位10質量%を有する共重合体； $D50=150\text{nm}$ ； $T_g=-23^{\circ}\text{C}$

アクリルラテックス3：ブチルアクリレートに由来する単位80質量%、メチルメタ

10

20

30

40

50

クリレートに由来する単位 17 質量% 及びアクリル酸に由来する単位 3 質量% を有する共重合体； $D50 = 150 \text{ nm}$ ； $T_g = -29^\circ\text{C}$

アクリルラテックス 4：ブチルアクリレートに由来する単位 80 質量%、メチルメタクリレートに由来する単位 17 質量% 及びアクリル酸に由来する単位 3 質量% を有する共重合体； $D50 = 350 \text{ nm}$ ； $T_g = -29^\circ\text{C}$

【0136】

分散剤 2：ポリアクリル酸リチウム（重量平均分子量 6,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

分散剤 3：アクリル酸ナトリウムに由来する単位 50 質量% とアクリロニトリルに由来する単位 50 質量% とを有する共重合体（重量平均分子量 6,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

10

分散剤 4：アクリル酸ナトリウムに由来する単位 89 質量% と 3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムに由来する単位 11 質量% の共重合体（重量平均分子量 6000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

分散剤 5：ポリアクリル酸アンモニウム（重量平均分子量 6,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

分散剤 6：ポリアクリル酸（重量平均分子量 6,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

【0137】

水溶性ポリマー 2：ポリビニルアルコール（重量平均分子量 150,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

20

水溶性ポリマー 3：ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 360,000；1.0 g を 100 g の水に溶解した際の不溶分 1.0 質量% 未満）

【0138】

添加剤 2：ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル（花王社製エマルゲン LS-110；無機フィラー量に対して 0.10 質量%）及び炭酸ジルコニウムアンモニウム（金属キレート系架橋剤；無機フィラー量に対して 1.0 質量%）

添加剤 3：ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル（花王社製エマルゲン LS-110；無機フィラー量に対して 0.50 質量%）

【0139】

30

本出願は、2021年3月5日出願の日本特許出願（特願2021-035688号）に基づくものであり、それらの内容はここに参照として取り込まれる。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	50/42 (2021.01)	H 0 1 M	50/42	
H 0 1 M	50/429 (2021.01)	H 0 1 M	50/429	
H 0 1 M	50/434 (2021.01)	H 0 1 M	50/434	
H 0 1 M	50/443 (2021.01)	H 0 1 M	50/443	B
H 0 1 M	50/446 (2021.01)	H 0 1 M	50/443	E
H 0 1 M	50/451 (2021.01)	H 0 1 M	50/443	M
H 0 1 M	50/46 (2021.01)	H 0 1 M	50/446	
		H 0 1 M	50/451	
		H 0 1 M	50/46	

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 細木原 睦士

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 川村 裕二

(56)参考文献 国際公開第2021/020061 (WO, A1)

特開2006-027024 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 50/40-50/497

H 0 1 M 4/00-4/62

H 0 1 G 11/00-11/86