



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202437596 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112146185 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : *H01M50/449 (2021.01)* *C09D129/04 (2006.01)*
C09D161/28 (2006.01) *C09D7/61 (2018.01)*

(30)優先權：2022/12/01 日本 2022-192774
2023/02/16 日本 2023-022373

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
日本

(72)發明人：山口剛 YAMAGUCHI, TSUYOSHI (JP)；富田嘉彥 TOMITA, YOSHIHIKO (JP)；
香川靖之 KAGAWA, YASUYUKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱
二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材、二次電池分隔件及二次電池

(57)摘要

本發明的二次電池分隔件用塗佈材原料，係含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚
乙烯醇之反應生成物的樹脂，或含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇。



【發明摘要】

【中文發明名稱】 二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材、二次電池分隔件及二次電池

【中文】

本發明的二次電池分隔件用塗佈材原料，係含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂，或含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材、二次電池分隔件及二次電池

【技術領域】

【0001】

本發明係關於二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材、二次電池分隔件及二次電池，詳言之，關於二次電池分隔件用塗佈材原料、含有該二次電池分隔件用塗佈材原料的二次電池分隔件用塗佈材、具備該二次電池分隔件用塗佈材之塗佈膜的二次電池分隔件、以及具備該二次電池分隔件的二次電池。

【先前技術】

【0002】

習知在二次電池內係具備有將正極與負極予以隔離、用於使電解液中的離子通過之分隔件。

【0003】

此種分隔件已知有如聚烯烴多孔膜。

【0004】

另一方面，在分隔件的表面上，有為了賦予各種物性而設置塗佈層的情形。此種塗佈層係例如在分隔件表面上塗佈二次電池分隔件用塗佈材，經乾燥所形成。

【0005】

此種二次電池分隔件用塗佈材例如已被提案含有二次電池分隔件用塗佈材原料與無機充填劑的二次電池分隔件用塗佈材(例如參照專利文

獻 1)；該二次電池分隔件用塗佈材原料係含有由含甲基丙烯醯胺與甲基丙烯酸的水溶性聚合物原料進行聚合所成的水溶性聚合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本專利特開 2021-103676 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】

另一方面，若因熱造成收縮，導致分隔件形狀出現變化，則正極與負極間會有發生短路的情形。所以，對塗佈層被要求具有耐熱性。

【0008】

本發明係提供耐熱性與離子穿透性均優異的二次電池分隔件用塗佈材原料、含有該二次電池分隔件用塗佈材原料的二次電池分隔件用塗佈材、具備該二次電池分隔件用塗佈材之塗佈膜的二次電池分隔件、以及具備該二次電池分隔件的二次電池。

(解決問題之技術手段)

【0009】

本發明形態[1]係一種二次電池分隔件用塗佈材原料，其含有屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂；或含有上述具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與上述聚乙烯醇。

【0010】

本發明形態[2]係如上述[1]所記載的二次電池分隔件用塗佈材原料，

其中，含有上述樹脂，上述酸性基係磺酸基。

【0011】

本發明形態[3]係如上述[1]所記載的二次電池分隔件用塗佈材原料，其中，含有上述具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與上述聚乙烯醇，且上述聚乙烯醇的含有比例相對於上述改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂 100 質量份，係 5 質量份以上且未滿 50 質量份。

【0012】

本發明形態[4]係一種二次電池分隔件用塗佈材，為含有：上述[1]~[3]中任一項所記載的二次電池分隔件用塗佈材原料、與無機粒子。

【0013】

本發明形態[5]係一種二次電池分隔件，為具備有：多孔膜、以及配置於上述多孔膜至少單面的上述[4]所記載二次電池分隔件用塗佈材之塗佈膜。

【0014】

本發明形態[6]係一種二次電池，為具備有：正極、負極、以及配置於上述正極與上述負極間的上述[5]所記載之二次電池分隔件。

(對照先前技術之功效)

【0015】

本發明的二次電池分隔件用塗佈材原料，係含有屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂，或含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇。所以，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0016】

本發明的二次電池分隔件用塗佈材係含有本發明的二次電池分隔件

用塗佈材原料。所以，其耐熱性、離子穿透性均優異。

【0017】

本發明的二次電池分隔件，係具備有：本發明二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜。所以，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0018】

本發明的二次電池係具備有本發明的二次電池分隔件。所以，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【實施方式】

【0019】

二次電池分隔件用塗佈材原料係含有屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂，或含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇。以下，針對二次電池分隔件用塗佈材原料為含有屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂的第 1 發明形態，以及二次電池分隔件用塗佈材原料為含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇的第 2 發明形態，依序進行詳述。

【0020】

1.二次電池分隔件用塗佈材原料

<<第 1 發明形態>>

二次電池分隔件用塗佈材原料係含有：屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂。

【0021】

樹脂係具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇的反應生成物。

【0022】

＜具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂＞

具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂(以下亦稱「改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂」)，係改質脛甲基三聚氰胺的縮聚物。

【0023】

改質脛甲基三聚氰胺係脛甲基三聚氰胺、與酸成分的反應生成物。

【0024】

[脛甲基三聚氰胺]

脛甲基三聚氰胺係三聚氰胺、與甲醛或仲甲醛的反應生成物。使用仲甲醛時，將仲甲醛水解為甲醛之後，再與三聚氰胺進行反應。

【0025】

當使三聚氰胺與甲醛進行反應時，將水、三聚氰胺及甲醛予以混合，並施行加熱。

【0026】

甲醛相對於三聚氰胺 1 莫耳的摻含量，詳細容後述，從增加分子量的觀點而言，例如係 3.0 以上、較佳係超過 3.0、更佳係 3.2 以上、進而更佳係 3.3 以上，又，例如係 5.0 以下、較佳係 4.0 以下。

【0027】

加熱條件的加熱溫度例如係 40℃以上、較佳係 50℃以上，又，例如係 90℃以下、較佳係 80℃以下。又，加熱時間例如係 0.5 小時以上、較佳係 2 小時以上，又，例如係 6 小時以下。

【0028】

再者，上述反應中，pH 係 3.0 以上、較佳係 4.0 以上、更佳係 8.0 以上、進而更佳係 9.0 以上、特佳係 10.0 以上，又，例如係 13.0 以下、

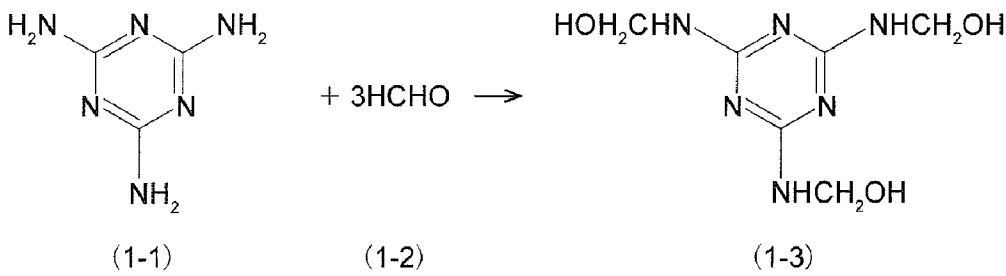
較佳係 12.0 以下、進而更佳係 11.8 以下。pH 係可添加鹼(例如氫氧化鈉)而作調整。

【0029】

藉此，由三聚氰胺(下述一般式(1-1))與甲醛(下述一般式(1-2))進行反應，可獲得脛甲基三聚氰胺(下述一般式(1-3))。

[化 1]

化 1



【0030】

脛甲基三聚氰胺(上述一般式(1-3))較佳係三聚氰胺的胺基之 6 個氫中，3 個氫被改質為脛甲基的三脛甲基三聚氰胺，或者脛甲基三聚氰胺係三聚氰胺的胺基之 6 個氫中，4 個被改質為脛甲基的四脛甲基三聚氰胺。

【0031】

[改質脛甲基三聚氰胺]

如上述，改質脛甲基三聚氰胺係脛甲基三聚氰胺、與酸成分的反應生成物。

【0032】

酸成分係可與脛甲基三聚氰胺之脛甲基產生反應的成分。而且，酸成分係藉由與脛甲基三聚氰胺的脛甲基產生反應，而用於將酸性基導入至脛甲基三聚氰胺的成分。

【0033】

酸成分可舉例如羧酸、磷酸及亞硫酸。

【0034】

羧酸可舉例如順丁烯二酸、琥珀酸、酞酸、甲醯基苯甲酸、胺基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、及胺基酸(例如甘胺酸)。又，羧酸亦包括其鹽及無水物。羧酸的鹽可舉例如順丁烯二酸鈉、及琥珀酸鈉。羧酸的無水物可舉例如順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、及酞酸酐。

【0035】

磷酸可舉例如磷醯基苯甲酸、及胺苯基磷酸。又，磷酸亦包括其鹽。磷酸的鹽可舉例如磷醯基苯甲酸鈉。

【0036】

亞硫酸可舉例如磺基苯甲酸、甲醯基苯磺酸、對胺苯磺酸、焦亞硫酸、及亞硫酸。亞硫酸亦包括其鹽。亞硫酸的鹽可舉例如亞硫酸氫鈉、亞硫酸鈉、及焦亞硫酸鈉。亞硫酸較佳可舉例如亞硫酸氫鈉、對胺苯磺酸、焦亞硫酸鈉。亞硫酸更佳可舉例如亞硫酸氫鈉。

【0037】

酸成分較佳可舉例如亞硫酸。

【0038】

酸成分係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0039】

又，改質羥甲基三聚氰胺係藉由使羥甲基三聚氰胺與酸成分進行反應便可獲得。

【0040】

當使羥甲基三聚氰胺與酸成分進行反應時，係將水、羥甲基三聚氰胺及酸成分予以混合並加熱。

【0041】

酸成分的摻含量相對於羥甲基三聚氰胺 1 莫耳，例如係 0.44 莫耳以上、較佳係 0.50 莫耳以上、更佳係 0.60 莫耳以上、進而更佳係 0.70 莫耳以上，又，例如係 1.00 莫耳以下、較佳係 0.90 莫耳以下、更佳係 0.80 莫耳以下。

【0042】

加熱條件的加熱溫度例如係 50°C 以上、較佳係 70°C 以上，又，例如係 100°C 以下、較佳係 90°C 以下。又，加熱時間例如係 0.5 小時以上、較佳係 1 小時以上，又，例如係 6 小時以下。

【0043】

藉此，羥甲基三聚氰胺與酸成分進行反應，可獲得改質羥甲基三聚氰胺。詳言之，將羥甲基三聚氰胺的羥甲基中之 1 個，利用酸成分可改質為源自酸成分的酸性基。

【0044】

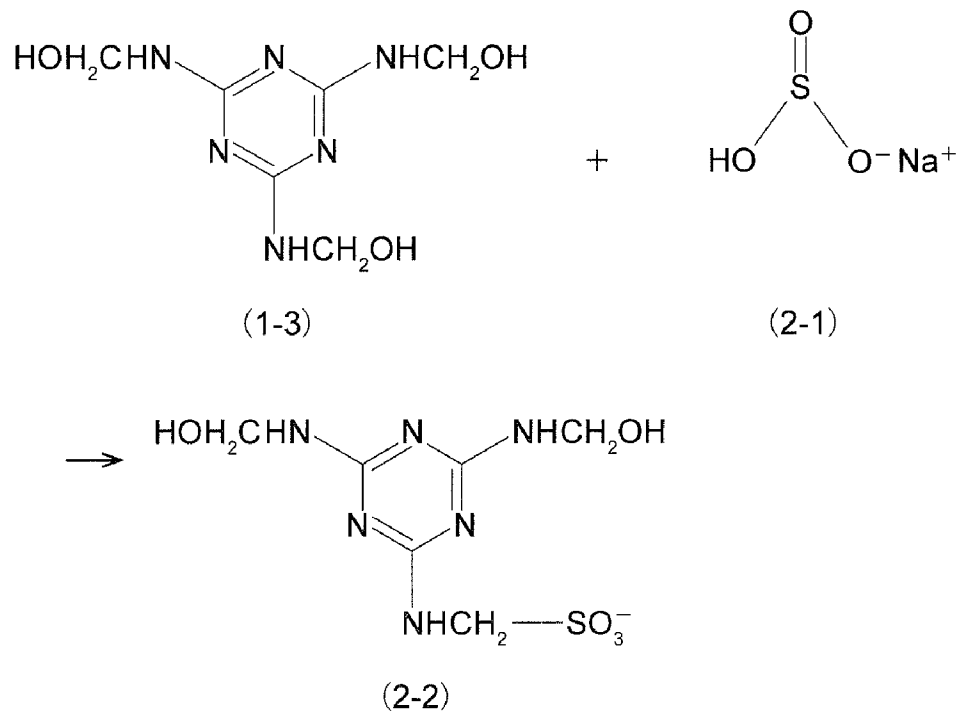
即，改質羥甲基三聚氰胺具有源自酸成分的酸性基。詳言之，當酸成分為羧酸時，改質羥甲基三聚氰胺係具有羧基作為酸性基。又，當酸成分為磷酸時，改質羥甲基三聚氰胺係具有磷酸基作為酸性基。又，當酸成分為亞硫酸時，改質羥甲基三聚氰胺係具有磺酸基作為酸性基。酸性基較佳可舉例如磺酸基。

【0045】

更詳言之，當酸成分為亞硫酸氫鈉時，由羥甲基三聚氰胺(下述一般式(1-3))與亞硫酸氫鈉(下述一般式(2-1))進行反應，則可獲得改質羥甲基三聚氰胺(下述一般式(2-2))。下述一般式(2-2)所示改質羥甲基三聚氰胺係具有磺酸基作為酸性基。

[化 2]

化 2



【0046】

改質脛甲基三聚氰胺較佳可舉例如上述一般式(2-2)所示改質脛甲基三聚氰胺。

【0047】

又，如上述，改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂係改質脛甲基三聚氰胺(具酸性基的改質脛甲基三聚氰胺)的縮聚物。有關改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的製造方法容後敘述。

【0048】

< 聚乙烯醇 >

聚乙烯醇係當將該樹脂使用為二次電池分隔件用塗佈材原料時，用於賦予潤濕性、提升密接性的成分。

【0049】

聚乙烯醇可舉例如未改質聚乙烯醇、及改質聚乙烯醇。

【0050】

改質聚乙烯醇可舉例如陰離子性基改質聚乙烯醇(例如：羧基改質聚乙烯醇、磺基改質聚乙烯醇)、及疏水基改質聚乙烯醇。改質聚乙烯醇較佳可舉例如陰離子性基改質聚乙烯醇。改質聚乙烯醇更佳可舉例如羧基改質聚乙烯醇。

【0051】

聚乙烯醇較佳可舉例如改質聚乙烯醇。

【0052】

聚乙烯醇的皂化值例如係 70mol%以上、較佳係 85mol%以上、更佳係 90mol%以上、進而更佳係 95mol%以上，又，例如係 100mol%以下、較佳係 99mol%以下。

【0053】

聚乙烯醇係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0054】

再者，聚乙烯醇亦可調製為聚乙烯醇的水溶液。聚乙烯醇的水溶液中，聚乙烯醇的固形份濃度例如係 5 質量%以上，又，例如係 50 質量%以下。

【0055】

<樹脂之製造方法>

樹脂係藉由使改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇進行反應而可獲得。

【0056】

詳言之，樹脂係藉由將改質脛甲基三聚氰胺施行脫水縮合，而製造改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂，並藉由使該改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂

與聚乙烯醇進行反應而可獲得。即，此種樹脂係藉由將改質脛甲基三聚氰胺施行脫水縮合，獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂後，再藉由使乙烯醇反應而獲得的樹脂有所區分。

【0057】

具體而言，首先在水中摻合改質脛甲基三聚氰胺及聚乙烯醇。接著，將改質脛甲基三聚氰胺進行脫水縮合，並使經脫水縮合獲得的改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇進行反應。

【0058】

上述脫水縮合時，藉由改質脛甲基三聚氰胺的 2 個脛甲基進行脫水縮合，而獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂。

【0059】

再者，改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇進行反應時，改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的脛甲基、與聚乙烯醇的脛基產生反應。脛甲基與脛基的反應係例如：Journal of Cleaner Production Volume 255, 10 May 2020, 120062, 「Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects」所記載。

【0060】

再者，該反應中，例如添加酸(例如硫酸)，依 pH5 以上且未滿 8，在水中進行加熱。

【0061】

加熱條件的加熱溫度例如係 50℃以上、較佳係 60℃以上，又，例如係 90℃以下、較佳係 80℃以下。又，加熱時間例如係 1 小時以上、較佳係 2 小時以上，又，例如係 6 小時以下。

【0062】

改質脛甲基三聚氰胺的摻合比例相對於改質脛甲基三聚氰胺及聚乙烯醇總量 100 質量份，例如係 70 質量份以上、較佳係 80 質量份以上、更佳係 85 質量份以上，又，例如係 99 質量份以下、較佳係 95 質量份以下。

【0063】

再者，聚乙烯醇的摻合比例相對於改質脛甲基三聚氰胺及聚乙烯醇總量 100 質量份，例如係 1 質量份以上、較佳係 5 質量份以上，又，例如係 30 質量份以下、較佳係 20 質量份以下、更佳係 15 質量份以下。

【0064】

依上述，改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇進行反應，而獲得樹脂(樹脂的水溶液)。

【0065】

另外，從上述三聚氰胺起至樹脂的反應係可被連續或分割實施。

【0066】

樹脂的水溶液中，改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的固形份濃度例如係 10 質量%以上、較佳係 15 質量%以上，又，例如係 40 質量%以下。

【0067】

此種樹脂具有與改質脛甲基三聚氰胺相同的酸性基。

【0068】

另外，上述說明中，使脛甲基三聚氰胺與酸成分進行反應，獲得改質脛甲基三聚氰胺，接著，藉由改質脛甲基三聚氰胺的脫水縮合獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂，但視酸成分的摻合量，並非全部的脛甲基三聚氰胺均會與酸成分進行反應，而有殘留脛甲基三聚氰胺的情形。此種情形

下，羥甲基三聚氰胺的 3 個羥甲基與改質羥甲基三聚氰胺的 2 個羥甲基進行縮合。

【0069】

樹脂係具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇的反應生成物。所以，耐熱性、離子穿透性及儲存安定性均優異。

【0070】

又，二次電池分隔件用塗佈材原料係含有上述樹脂(上述樹脂的水溶液)。

【0071】

再者，二次電池分隔件用塗佈材原料中，視需要尚可依適當比例摻合例如：潤濕劑、分散劑、親水性樹脂、濕潤劑、消泡劑、pH 調節劑等添加劑。即，二次電池分隔件用塗佈材原料係視需要可含有添加劑。另外，添加劑可在上述樹脂製造時及/或製造後摻合。

【0072】

另一方面，因為該二次電池分隔件用塗佈材原料含有使用聚乙烯醇獲得的樹脂，因而潤濕性優異。所以，二次電池分隔件用塗佈材原料即使未含有潤濕劑，潤濕性仍優異。即，二次電池分隔件用塗佈材原料較佳係含有上述樹脂，且不含有潤濕劑。

【0073】

二次電池分隔件用塗佈材原料中，上述樹脂的固形份濃度例如係 10 質量%以上、較佳係 15 質量%以上，又，例如係 40 質量%以下。

【0074】

二次電池分隔件用塗佈材原料係含有上述樹脂。所以，耐熱性、離子穿透性及儲存安定性均優異。

【0075】

<<第 2 發明形態>>

二次電池分隔件用塗佈材原料係含有：具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇。

【0076】

<具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂>

具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂，係與第 1 發明形態的具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂相同。即，具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂係改質脛甲基三聚氰胺的縮聚物。改質脛甲基三聚氰胺係脛甲基三聚氰胺與酸成分的反應生成物。

【0077】

脛甲基三聚氰胺係三聚氰胺與甲醛的反應生成物。

【0078】

甲醛相對於三聚氰胺 1 莫耳的摻含量，例如係 2.4 莫耳以上、較佳係 2.6 莫耳以上、更佳係 2.8 莫耳以上、進而更佳係 2.9 莫耳以上，又，例如係 5.0 以下、較佳係 4.0 以下、更佳係 3.3 莫耳以下、進而更佳係 3.1 莫耳以下。

【0079】

甲醛相對於三聚氰胺 1 莫耳的摻含量若在上述下限以上、及上述上限以下，則三聚氰胺的 3 個胺基幾乎全部均可改質為脛甲基。

【0080】

再者，三聚氰胺與甲醛進行反應時，加熱溫度、加熱時間及 pH 均與第 1 發明形態相同。

【0081】

經甲基三聚氰胺較佳可舉例如三聚氰胺的 3 個胺基全部被改質為經甲基的三經甲基三聚氰胺。

【0082】

再者，如上述，改質經甲基三聚氰胺係經甲基三聚氰胺與酸成分的反應生成物。

【0083】

酸成分可舉例如第 1 發明形態中所列舉的酸成分。酸成分較佳係可舉例如亞硫酸。

【0084】

酸成分係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0085】

再者，如同第 1 發明形態，改質經甲基三聚氰胺係藉由使經甲基三聚氰胺與酸成分進行反應而可獲得。具體而言，當使經甲基三聚氰胺與酸成分進行反應時，係將水、經甲基三聚氰胺及酸成分予以混合並加熱。

【0086】

酸成分的摻含量相對於經甲基三聚氰胺 1 莫耳，例如係 0.10 莫耳以上、較佳係 0.15 莫耳以上、更佳係 0.30 莫耳以上、進而更佳係 0.40 莫耳以上、特佳係 0.43 莫耳以上，又，例如係未滿 0.70 莫耳、較佳係 0.65 莫耳以下、更佳係 0.60 莫耳以下、再更佳係 0.50 莫耳以下。

【0087】

加熱條件係相同於第 1 發明形態的加熱條件。

【0088】

藉此，由經甲基三聚氰胺與酸成分進行反應而獲得改質經甲基三聚氰胺。詳言之，可將經甲基三聚氰胺的經甲基中之 1 個，利用酸成分改

質為源自酸成分的酸性基。酸性基較佳係磺酸。

【0089】

又，如上述，具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂係改質羥甲基三聚氰胺(具酸性基的改質羥甲基三聚氰胺)之縮聚物。

【0090】

當將改質羥甲基三聚氰胺進行縮合聚合時，例如 pH 係添加例如酸(例如硫酸)，依 pH5 以上且未滿 8，在水中加熱改質羥甲基三聚氰胺。

【0091】

加熱條件的加熱溫度例如係 50°C 以上、較佳係 60°C 以上，又，例如係 90°C 以下、較佳係 80°C 以下。又，加熱時間例如係 1 小時以上、較佳係 2 小時以上，又，例如係 6 小時以下。

【0092】

然後，添加鹼(例如氫氧化鈉)，將 pH 調整為例如係 11 以上且 13 以下，並停止縮合聚合反應。

【0093】

依上述，改質羥甲基三聚氰胺的 2 個羥甲基進行脫水縮合，獲得改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂(改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂的水分散液)。

【0094】

另外，上述從三聚氰胺起至改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂的反應，係可連續或分割實施。

【0095】

改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂的水分散液中，改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂的固形份濃度例如係 10 質量%以上、較佳係 15 質量%以上，又，例如係 40 質量%以下。

【0096】

此種改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂，係具有與改質脛甲基三聚氰胺相同的酸性基。

【0097】

改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的含有比例，相對於改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇總量 100 質量份，例如係 60 質量份以上、較佳係 70 質量份以上、更佳係 80 質量份以上，又，例如係 98 質量份以下、較佳係 90 質量份以下。

【0098】

另外，上述說明中，使脛甲基三聚氰胺與酸成分進行反應，可獲得改質脛甲基三聚氰胺，接著，藉由改質脛甲基三聚氰胺的脫水縮合可獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂，但視酸成分的摻含量，並非全部的脛甲基三聚氰胺均會與酸成分進行反應，而有殘留脛甲基三聚氰胺的情形。此種情形下，脛甲基三聚氰胺的 3 個脛甲基與改質脛甲基三聚氰胺的 2 個脛甲基進行縮合。

【0099】

< 聚乙烯醇 >

聚乙烯醇係可舉例如在第 1 發明形態中所列舉的聚乙烯醇。聚乙烯醇較佳係可舉例如陰離子性基改質聚乙烯醇。改質聚乙烯醇更佳係可舉例如羧基改質聚乙烯醇。

【0100】

聚乙烯醇的皂化值係與第 1 發明形態所列舉的皂化值相同。

【0101】

聚乙烯醇係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0102】

聚乙烯醇的含有比例相對於改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂 100 質量份，例如係 3 質量份以上，從提升耐熱性的觀點而言，較佳係 5 質量份以上、更佳係 6 質量份以上、進而更佳係 10 質量份以上，又，例如係 60 質量份以下，從提升耐熱性與離子穿透性的觀點而言，較佳係未滿 50 質量份、更佳係 40 質量份以下、進而更佳係 30 質量份以下、特佳係 20 質量份以下。

【0103】

再者，聚乙烯醇的含有比例相對於改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇總量 100 質量份，例如係 2 質量份以上，從提升耐熱性的觀點而言，較佳係 10 質量份以上，又，例如係 40 質量份以下，從提升耐熱性與離子穿透性的觀點而言，較佳係 30 質量份以下、更佳係 20 質量份以下。

【0104】

再者，聚乙烯醇亦可調製為聚乙烯醇的水溶液。聚乙烯醇的水溶液中，聚乙烯醇的固形份濃度例如係 5 質量%以上，又，例如係 50 質量%以下。

【0105】

<二次電池分隔件用塗佈材原料之調製>

二次電池分隔件用塗佈材原料係分別獨立封裝調製具酸性基之改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂(改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的水分散液)、及聚乙烯醇。然後，該等係待使用時才摻合。

【0106】

再者，在二次電池分隔件用塗佈材原料中，視需要可依適當比例摻合

潤濕劑、分散劑、親水性樹脂、濕潤劑、消泡劑、pH 調節劑等添加劑。即，二次電池分隔件用塗佈材原料係視需要含有添加劑。另外，添加劑可摻合於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂及/或聚乙烯醇中。

【0107】

另一方面，因為該二次電池分隔件用塗佈材原料係含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇，因此其潤濕性優異。所以，二次電池分隔件用塗佈材原料即使不含潤濕劑，潤濕性仍優異。即，二次電池分隔件用塗佈材原料較佳係僅含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇，且不含潤濕劑。

【0108】

因為二次電池分隔件用塗佈材原料係含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、及聚乙烯醇，因此其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0109】

又，此種二次電池分隔件用塗佈材原料(第 1 發明形態及第 2 發明形態)特別適合用作為二次電池分隔件用塗佈材的原料。

【0110】

以下，針對使用該二次電池分隔件用塗佈材原料所獲得的二次電池分隔件用塗佈材，進行詳述。

【0111】

2.二次電池分隔件用塗佈材

二次電池分隔件用塗佈材係含有上述二次電池分隔件用塗佈材原料、與無機粒子。

【0112】

無機粒子可舉例如氧化物、氮化物、碳化物、硫酸物、氫氧化物、及

鈦酸鉀。氧化物可舉例如氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂、氧化銻、氧化釷、氧化鋇、氧化鋅、及氧化鐵。氮化物可舉例如氮化矽、氮化鈦、及氮化硼。碳化物可舉例如碳化矽、及碳酸鈣。硫酸物可舉例如硫酸鎂、及硫酸鋁。氫氧化物可舉例如氫氧化鋁、及羥基氧化鋁。矽酸物可舉例如滑石、高嶺石、狄克石、珍珠石、埃洛石、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、雲母、鎂鋁蛇紋石、膨潤土、石綿、沸石、矽酸鈣、矽酸鎂、矽藻土、矽砂、及玻璃。

【0113】

無機粒子較佳可舉例如氫氧化物。無機粒子更佳可舉例如羥基氧化鋁。

【0114】

無機粒子的平均中數粒徑 D50 例如係 0.1 μm 以上、較佳係 0.5 μm 以上，又，例如係 5 μm 以下、較佳係 1 μm 以下。

【0115】

無機粒子係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0116】

相關無機粒子的摻合比例請容後述。

【0117】

再者，在製造二次電池分隔件用塗佈材時，首先在水中摻合無機粒子、以及視需要的分散劑，而調製得無機粒子的水分散液。當有摻合分散劑時，二次電池分隔件用塗佈材含有分散劑。

【0118】

分散劑可舉例如聚羧酸銨、聚羧酸鈉。分散劑較佳可舉例如聚羧酸銨。

【0119】

分散劑(固形份)的摻合比例相對於無機粒子 100 質量份，例如係 0.1 質量份以上、較佳係 0.5 質量份以上，又，例如係 10 質量份以下、較佳係 3 質量份以下。

【0120】

分散劑係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0121】

其次，在無機粒子的水分散液中，摻合二次電池分隔件用塗佈材原料(二次電池分隔件用塗佈材原料的水分散液)，並進行攪拌。

【0122】

攪拌方法並無特別限定，可舉例如球磨機、珠磨機、行星式球磨機、振動球磨機、砂磨機、膠體磨碾機、磨碎器、輥碎機、高速攪拌葉分散、攪拌器、分散機、均質機、高速碰撞研磨機、超音波分散、及攪拌葉片。

【0123】

再者，在二次電池分隔件用塗佈材中，視需要可依適當比例摻合上述添加劑。即，二次電池分隔件用塗佈材係視需要含有上述添加劑。又，二次電池分隔件用塗佈材較佳係未含有潤濕劑。

【0124】

該等添加劑係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0125】

藉此可獲得二次電池分隔件用塗佈材。又，此種二次電池分隔件用塗佈材可依分散於水中的水分散液形式而獲得。

【0126】

二次電池分隔件用塗佈材的水分散液之固形份濃度，例如係 10 質量

%以上、較佳係 20 質量%以上、更佳係 30 質量%以上，又，例如係 50 質量%以下。

【0127】

再者，二次電池分隔件用塗佈材(固形份)中，二次電池分隔件用塗佈材原料(固形份)的含量，相對於二次電池分隔件用塗佈材原料(固形份)與無機粒子總量 100 質量份，例如係 3.0 質量份以上、較佳係 4.2 質量份以上，又，例如係 10.0 質量份以下、較佳係 7.0 質量份以下、更佳係 6.0 質量份以下。又，無機粒子的含量相對於二次電池分隔件用塗佈材原料(固形份)與無機粒子總量 100 質量份，係 90.0 質量份以上、較佳係 93.0 質量份以上、更佳係 94.0 質量份以上，又，例如係 97.0 質量份以下、較佳係 95.8 質量份以下。

【0128】

再者，二次電池分隔件用塗佈材(固形份)中，二次電池分隔件用塗佈材原料(固形份)的含量相對於無機粒子總量 100 質量份，例如係 3.0 質量份以上、較佳係 4.0 質量份以上、更佳係 4.4 質量份以上，又，例如係 10.0 質量份以下、較佳係 7.0 質量份以下、更佳係 6.0 質量份以下、再更佳係 5.0 質量份以下。

【0129】

二次電池分隔件用塗佈材係含有二次電池分隔件用塗佈材原料。所以，具備使用該二次電池分隔件用塗佈材所獲得塗佈膜的二次電池分隔件，係耐熱性與離子穿透性均優異。

【0130】

以下，針對使用該二次電池分隔件用塗佈材所獲得的二次電池分隔件，進行詳述。

【0131】**3.二次電池分隔件**

二次電池分隔件係具備有：多孔膜、以及在多孔膜至少單面上配置的二次電池分隔件用塗佈材之塗佈膜。

【0132】**[多孔膜]**

多孔膜可舉例如聚烯烴多孔膜、及芳香族聚醯胺多孔膜。聚烯烴多孔膜可舉例如聚乙烯多孔膜、及聚丙烯多孔膜。多孔膜較佳可舉例如聚烯烴多孔膜。

【0133】

多孔膜的厚度例如係 $1\mu\text{m}$ 以上、較佳係 $5\mu\text{m}$ 以上，又，例如係 $40\mu\text{m}$ 以下、較佳係 $20\mu\text{m}$ 以下。

【0134】**[塗佈膜]**

塗佈膜係對多孔膜賦予耐熱性。塗佈膜係由二次電池分隔件用塗佈材形成。

【0135】

塗佈膜的厚度例如係 $1\mu\text{m}$ 以上，又，例如係 $10\mu\text{m}$ 以下、較佳係 $8\mu\text{m}$ 以下。

【0136】**[二次電池分隔件之製造方法]**

二次電池分隔件之製造方法係包括有：準備多孔膜的第 1 步驟、以及在多孔膜至少單面上塗佈分隔件用塗佈材的第 2 步驟。

【0137】

(第 1 步驟)

第 1 步驟係準備多孔膜。

【0138】

(第 2 步驟)

第 2 步驟係在多孔膜至少單面塗佈二次電池分隔件用塗佈材，然後，視需要施行乾燥。藉此獲得塗佈膜。

【0139】

當在多孔膜至少單面塗佈二次電池分隔件用塗佈材時，首先視需要對多孔膜的單面施行表面處理，而在多孔膜的單面上形成表面處理層。即，在此情形下，二次電池分隔件具備有：多孔膜、表面處理層、以及二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜。

【0140】

表面處理可舉例如電暈放電處理、輝光放電處理、電漿處理、及臭氧處理。從提升離子穿透性的觀點而言，該製造方法較佳係未實施表面處理。換言之，二次電池分隔件較佳係未設有表面處理層。

【0141】

再者，塗佈二次電池分隔件用塗佈材的塗佈方法並無特別的限制，可舉例如線棒塗佈法、凹版塗佈法、小徑凹版塗佈法、反向輥式塗佈法、轉印輥塗佈法、吻合式塗佈法、浸塗法、微凹版塗佈法、刀式塗佈法、氣刀塗佈法、刮刀塗佈法、棒塗法、擠壓塗佈法、澆鑄塗佈法、模具塗佈法、網版印刷法、及噴霧塗佈法。塗佈方法較佳可舉例如線棒塗佈法。

【0142】

乾燥溫度例如係 40℃以上，又，例如係 80℃以下。

【0143】

藉此可製得具備有：多孔膜、以及設置於多孔膜至少單面之上述二次電池分隔件用塗佈材塗佈膜的二次電池分隔件。

【0144】

另外，上述說明係在多孔膜至少單面配置二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜，但亦可在多孔膜雙面配置上述塗佈膜。

【0145】

該二次電池分隔件係具備有上述二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜。所以，二次電池分隔件的耐熱性與離子穿透性均優異。因此，該二次電池分隔件可適用於二次電池的製造。

【0146】

4.二次電池

二次電池係具備有：正極、負極、配置於正極與負極間之上述二次電池分隔件、以及含潤於正極、負極及上述二次電池分隔件中的電解質。

【0147】

正極係使用例如具備有：正極用集電體、以及積層於正極用集電體之正極活性物質的公知電極。

【0148】

正極用集電體可舉例如鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、煅燒碳、導電性高分子、導電性玻璃等導電材料。

【0149】

正極活性物質並無特別的限制，可舉例如含鋰之過渡金屬氧化物、含鋰之磷酸鹽、含鋰之硫酸鹽等公知之正極活性物質。

【0150】

該等正極活性物質係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0151】

負極可使用例如具備有：負極用集電體、以及積層於負極用集電體之負極活性物質的公知電極。

【0152】

負極用集電體可舉例如銅、鎳等導電材料。

【0153】

負極活性物質並無特別的限制，可舉例如碳活性物質。碳活性物質可舉例如石墨、軟碳、硬碳。

【0154】

該等負極活性物質係可單獨使用或併用 2 種以上。

【0155】

電解質係當採用鋰離子電池作為二次電池時，可舉例如鋰鹽經溶解於碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸乙基甲酯(EMC)等碳酸酯化合物中的溶液。

【0156】

再者，在製造二次電池時，例如將二次電池的分隔件夾入於正極與負極之間，再將該等收容於電池框體(槽)中，並將電解質注入於電池框體中。藉此，可獲得二次電池。

【0157】

上述二次電池係具備有上述二次電池分隔件。因此，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0158】

<作用效果>

第 1 發明形態的二次電池分隔件用塗佈材原料係含有：具酸性基之

改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂。因此，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0159】

詳言之，樹脂係使用耐熱性優異的具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂所獲得。因此其耐熱性優異。

【0160】

再者，因為樹脂係使用聚乙烯醇所獲得，因此其潤濕性優異。所以，其可均勻形成塗佈膜。依此可提升耐熱性與離子穿透性。

【0161】

再者，因為樹脂的潤濕性優異，因而例如在將含有該樹脂的二次電池分隔件用塗佈材原料塗佈於多孔膜的表面時，即使未對多孔膜表面施行表面處理(例如電暈放電處理)，仍可形成塗佈膜。

【0162】

若對多孔膜的表面施行表面處理，則二次電池分隔件用塗佈材原料與多孔膜間之相互作用增強，有二次電池分隔件用塗佈材原料其中一部分進入至多孔膜的孔中之情形。依此會有離子穿透性降低的情形。

【0163】

另一方面，根據此二次電池分隔件用塗佈材原料，因為即使未對多孔膜的表面施行表面處理，仍可形成塗佈膜，因此可抑制二次電池分隔件用塗佈材原料其中一部分進入至多孔膜的孔中。所以，可更加提升離子穿透性。

【0164】

再者，該樹脂的儲存安定性亦優異。

【0165】

詳言之，從提升潤濕性的觀點而言，針對預先使改質羥甲基三聚氰胺進行縮合聚合，以獲得具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂，再對該改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂添加聚乙烯醇進行檢討。即，此種情形係於後段才添加聚乙烯醇。

【0166】

但是，此種情形下，在添加聚乙烯醇後，若儲存一定期間，則因聚乙烯醇的羥基、與改質羥甲基三聚氰胺樹脂的羥甲基間之相互作用，而發生凝膠化。

【0167】

另一方面，該樹脂係藉由使由改質羥甲基三聚氰胺進行脫水縮合，並事先使經脫水縮合獲得的具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇進行反應而獲得。即，此種情形下係預先添加聚乙烯醇。

【0168】

藉由預先使改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇進行反應，則可抑制上述凝膠化。其理由雖尚未明確，但藉由預先使改質羥甲基三聚氰胺樹脂與聚乙烯醇進行反應，聚乙烯醇的羥基因反應而被消耗，因此在儲存時可減少聚乙烯醇的羥基，結果被推測可提升儲存安定性。

【0169】

第 2 發明形態的二次電池分隔件用塗佈材原料係含有：具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、及聚乙烯醇。因此，其耐熱性與離子穿透性均優異。

【0170】

詳言之，二次電池分隔件用塗佈材原料係含有耐熱性優異的具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂。因此其耐熱性優異。

【0171】

再者，因為二次電池分隔件用塗佈材原料含有聚乙烯醇，因此潤濕性優異。所以，其可均勻地形成塗佈膜。以此，其可提升耐熱性與離子穿透性。

【0172】

再者，因為二次電池分隔件用塗佈材原料的潤濕性優異，因此即使未對多孔膜的表面施行表面處理(例如電暈放電處理)，仍可形成塗佈膜。

【0173】

若對多孔膜的表面施行表面處理，則二次電池分隔件用塗佈材原料與多孔膜間之相互作用增強，而有二次電池分隔件用塗佈材原料其中一部分進入至多孔膜的孔中之情形。以此其有離子穿透性降低的情形。

【0174】

另一方面，根據此二次電池分隔件用塗佈材原料，因為即使未對多孔膜的表面施行表面處理，仍可形成塗佈膜，因此其可抑制二次電池分隔件用塗佈材原料其中一部分進入至多孔膜的孔中。所以，其可更加提升離子穿透性。

【0175】

二次電池分隔件用塗佈材係含有上述二次電池分隔件用塗佈材原料。所以，耐熱性與離子穿透性均優異。

【0176】

二次電池分隔件係具備有上述二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜。所以，耐熱性與離子穿透性均優異。

【0177】

二次電池係具備有上述二次電池分隔件。所以，其耐熱性與離子穿透

性均優異。

[實施例]

【0178】

以下記載中所使用的摻合比例(含有比例)、物性值、參數等具體數值，可替代為上述「實施方式」中所記載之對應該等的摻合比例(含有比例)、物性值、參數等該項記載的上限值(定義為「以下」、「未滿」的數值)、或下限值(定義為「以上」、「超過」的數值)。又，以下記載中在無特別聲明之前提下，「份」及「%」均指質量基準。

【0179】

<成分詳細>

以下針對各實施例及各比較例所使用成分的商品名稱及縮寫，進行詳述。

AF17：羧基改質聚乙烯醇、皂化值超過 96mol%、JAPAN VAM & POVAL 公司製

GOHSENX CKS-50：磺基改質聚乙烯醇、皂化值 99mol%、三菱化學公司製

GOHSENX WO-320：親水基改質聚乙烯醇、皂化值 98.5mol%、三菱化學公司製

KURARAY POVAL 5-98：未改質聚乙烯醇、皂化值 98mol%~99mol%、KURARAY 公司製

KURARAY POVAL 60-98：未改質聚乙烯醇、皂化值 98mol%~99mol%、KURARAY 公司製

KURARAY POVAL 44-88：未改質聚乙烯醇、皂化值 87mol%~89mol%、KURARAY 公司製

KURARAY POVAL 5-74：未改質聚乙炔醇、皂化值
72.5~74.5mol%、KURARAY 公司製

潤濕劑：乙炔系界面活性劑、OLFINE E1010、日信化學工業公司製

聚羧酸銨：分散劑、聚羧酸銨水溶液、商品名 SN5468、SANNOPCO
公司製

【0180】

<<第 1 發明形態>>

<聚乙炔醇的水溶液調製>

在具備攪拌機的分離式燒瓶中裝填入水 100 質量份，一邊攪拌，一邊逐次少許添加各聚乙炔醇(AF17、GOHSENX CKS-50、GOHSENX WO-320、及 KURARAY POVAL 5-98)10 質量份，升溫至 95℃，保持 5 小時。待確認到聚乙炔醇已完全溶解後，經冷卻再添加適量水，針對各聚乙炔醇，調製 10%的聚乙炔醇水溶液。

【0181】

<樹脂之製造>

[製造例 1]

將水 33.0 質量份、及 37%甲醛 114.8 質量份，裝填入具備有攪拌機、溫度計及回流管的四口燒瓶中，進行攪拌混合。又，在攪拌下添加三聚氰胺 51 份。接著，升溫至 60℃，利用 40%氫氧化鈉水溶液調整為 pH11.0 後，進一步依 67℃進行 2 小時反應，冷卻至 50℃。藉此可獲得經甲基三聚氰胺。

【0182】

其次，添加亞硫酸氫鈉 32 質量份，利用 40%氫氧化鈉水溶液調整為 pH11.5，依 80℃進行 4 小時反應。藉此獲得改質經甲基三聚氰胺。其次，

添加 AF17 的水溶液(10%)150 質量份、及水 342 質量份後，利用 40%硫酸將 pH 調整為 6.6，以 72℃進行 8 小時反應後，利用 25%氫氧化鈉水溶液調整為 pH12.0 而停止反應。然後，添加適量水。藉此可獲得樹脂(樹脂的水溶液)(固形份濃度 16 質量%)。

【0183】

[製造例 2~製造例 4]

根據與製造例 1 同樣的順序，獲得樹脂(樹脂的水溶液)(固形份濃度 16 質量%)。其中，各成分的處方係依照表 1 變更。另外，表 1 所記載的數值係質量份(固形份)。

【0184】

[比較製造例 1]

在具有攪拌機及回流冷卻的分離式燒瓶中，裝填入蒸餾水 200.0 質量份，經氮氣置換後，升溫至 80℃。接著，添加過硫酸銨 0.6 質量份後，歷時 3 小時連續添加下述單體組成物，進而保持 3 小時而完成聚合。添加氨水調整為 pH9.0，接著進一步添加適量水，可獲得固形份 16.0%的水溶性聚合物之水溶液。

{單體組成物}

甲基丙烯醯胺	95.0 質量份
甲基丙烯酸	5.0 質量份
25%氨水	5.0 質量份
蒸餾水	300.0 質量份

【0185】

[參考製造例 1]

將水 692.0 質量份、及 37%甲醛 277.8 質量份，裝填入具攪拌機、

溫度計及回流管的四口燒瓶中，施行攪拌混合。進而在攪拌下添加三聚氰胺 144.0 份。升溫至 60℃，利用 25% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH11.0 後，進而依 75℃ 進行 3 小時反應，冷卻至 60℃。藉此可獲得脛甲基三聚氰胺。

【0186】

其次，添加作為酸成分之亞硫酸氫鈉 50.9 質量份，以 80℃ 進行 2 小時反應。藉此可獲得改質脛甲基三聚氰胺。

【0187】

其次，經冷卻至 40℃ 以下之後，添加水將固形份濃度調整為 20 質量%。進而利用 40% 硫酸調整為 pH6.8，以 70℃ 進行 3 小時縮合後，利用 25% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH12.0 並停止反應。接著，添加適量水，可獲得樹脂(樹脂的水溶液)(固形份濃度 18 質量%)。

【0188】

<二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材及二次電池分隔件之製造>

[實施例 1]

(二次電池分隔件用塗佈材原料之製造)

將製造例 1 的樹脂使用為二次電池分隔件用塗佈材原料。

【0189】

(二次電池分隔件用塗佈材之製造)

依照表 2 所記載的處方，在水 123 質量份中添加分散劑。接著，一邊利用分散機(1000rpm)攪拌，一邊徐緩添加作為無機粒子之軟水鋁石(經基氧化鋁、Nabaltec 製、商品名「Apyral AOH60」、平均中數粒徑 D50：0.9μm)100 質量份。經添加後，進而利用均質機(5000rpm)施行攪

拌。藉此可獲得無機粒子水分散液(無機粒子的固形份濃度 45 質量%)。

【0190】

其次，在無機粒子水分散液中摻合二次電池分隔件用塗佈材原料，添加適量水並攪拌。

【0191】

然後，利用 300 篩目(過濾粒度 $48\mu\text{m}$)過濾器進行過濾。藉此製得二次電池分隔件用塗佈材(二次電池分隔件用塗佈材的分散液)。二次電池分隔件用塗佈材分散液的固形份濃度係 40 質量%。

【0192】

(二次電池分隔件之製造)

[第 1 步驟]

多孔膜係準備聚烯烴多孔膜(無表面處理(電暈處理))。

【0193】

[第 2 步驟]

使用線棒在聚烯烴多孔膜其中一面，塗佈上述二次電池分隔件用塗佈材(二次電池分隔件用塗佈材的分散液)，然後以 50°C 施行乾燥。藉此，在聚烯烴多孔膜其中一面，形成二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜(厚度 $4\mu\text{m}$ 及厚度 $2\mu\text{m}$)。藉此製得二次電池分隔件。

【0194】

[實施例 2~實施例 4、比較例 1 及參考例 1]

依照實施例 1 同樣的順序，獲得二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材及二次電池分隔件。其中，各成分的處方係依照表 2 變更。另外，表 2 所記載的數值係質量份(固形份)。又，比較例 1 係摻合屬於二次電池分隔件用塗佈材原料的製造比較例 1 之水溶性聚合物水

溶液、以及 E1010，製造二次電池分隔件用塗佈材。又，參考例 1 係摻合屬於二次電池分隔件用塗佈材原料的製造參考例 1 之樹脂、與 AF 水溶液(10%)，而製造二次電池分隔件用塗佈材。

【0195】

<評價>

[耐熱性]

將各實施例、各比較例及各參考例的二次電池分隔件切取為 5cm×5cm，設為試驗片。將該試驗片在 150℃烤箱內放置 1 小時。在放置前後分別測定試驗片各邊的長度。從收縮前的各邊長度、與收縮後的各邊長度，依照下式(1)計算出收縮率。結果如表 2 所示。

收縮率(%)={收縮前 1 邊的平均長度(cm)-收縮後的 1 邊平均長度(cm)}/收縮前的 1 邊平均長度(cm)×100 (1)

【0196】

[離子穿透性]

針對各實施例、各比較例及各參考例的二次電池分隔件，使用旭精工公司製的王研式透氣度平滑度試驗機，求取根據 JIS-P-8117 所測定的透氣阻力。將透氣度相對於多孔膜自身透氣度的降低量設為 Δ 透氣度。具體而言，根據下式(2)計算出 Δ 透氣度。Δ 透氣度越小，被評價為離子穿透性越優異。結果如表 2 所示。

Δ 透氣度=所測定之透氣度-180(多孔膜自身的透氣度) (2)

【0197】

[儲存安定性]

針對各製造例及各製造參考例的樹脂、及比較例 1 的水溶性聚合物之水溶液，測定以 40℃保管 1 個月時的黏度變化量。黏度係使用東機產

業公司製 VISCOMETER，依 60rpm、25°C 施行測定。又，黏度變化量係根據下式(3)計算。結果如表 2 所示。

黏度變化量=(依 40°C 保管 1 個後的黏度-剛聚合後的黏度)/剛聚合後的黏度 (3)

【0198】

< 探討 >

相較於使用丙烯酸系水溶性聚合物的比較例 1，如使用屬於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙醇醇之反應生成物之樹脂的實施例 1~實施例 4，可知其耐熱性較優異。

【0199】

相較於後段才添加聚乙醇醇的參考例 1 之下，如預先添加聚乙醇醇的實施例 1~實施例 4，可知其儲存安定性較優異。

【0200】

< 第 2 發明形態 >

< 具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂之製造 >

[製造例 5]

將水 692.0 質量份、及 37% 甲醛 277.8 質量份(3.43 莫耳)，裝填入具攪拌機、溫度計及回流管的四口燒瓶中，施行攪拌混合。進而在攪拌下添加三聚氰胺 144.0 質量份(1.14 莫耳)。升溫至 60°C，利用 25% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH11.0 後，進而依 75°C 進行 3 小時反應，冷卻至 60°C。藉此可獲得羥甲基三聚氰胺。

【0201】

其次，添加作為酸成分之亞硫酸氫鈉 50.9 質量份(0.489 莫耳)，以 80°C 進行 2 小時反應。藉此可獲得改質羥甲基三聚氰胺。

【0202】

其次，經冷卻至 40℃以下之後，添加水將固形份濃度調整為 20 質量%。進而利用 40%硫酸調整為 pH6.8，以 70℃進行 3 小時縮合後，利用 25%氫氧化鈉水溶液調整為 pH12.0 而停止反應。藉此獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂(改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的水分散液)。接著，添加適量水，將改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂水分散液的固形份濃度調整為 18 質量%。

【0203】**[製造例 6]**

將水 692.0 質量份、及 37%甲醛 259.3 質量份(3.20 莫耳)，裝填入具攪拌機、溫度計及回流管的四口燒瓶中，並施行攪拌混合。進而在攪拌下添加三聚氰胺 144.0 質量份(1.14 莫耳)。升溫至 60℃，利用 25%氫氧化鈉水溶液調整為 pH11.0 後，進而以 75℃進行 3 小時反應，冷卻至 60℃。藉此獲得脛甲基三聚氰胺。

【0204】

其次，添加作為酸成分之亞硫酸氫鈉 33.9 質量份(0.426 莫耳)，以 80℃進行 2 小時反應。藉此可獲得改質脛甲基三聚氰胺。

【0205】

其次，經冷卻至 40℃以下之後，添加水將固形份濃度調整為 20 質量%。進而利用 40%硫酸調整為 pH6.8，以 70℃進行 3 小時縮合後，利用 25%氫氧化鈉水溶液調整為 pH12.0 而停止反應。藉此獲得改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂(改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂的水分散液)。接著，添加適量水，將改質脛甲基三聚氰胺縮合樹脂水分散液的固形份濃度調整為 18 質量%。

【0206】

<丙烯酸系水溶性聚合物之製造>

[製造例 7]

在具有攪拌機及回流冷卻的可分離式燒瓶中，裝填入蒸餾水 200.0 質量份，經氮氣置換後，升溫至 80℃。接著，添加過硫酸銨 0.6 質量份後，歷時 3 小時連續添加下述單體組成物，再保持 3 小時而完成聚合。添加氨水調整為 pH9.0，接著進而添加適量水，可獲得固形份 20.0%的水溶性聚合物之水溶液。

{單體組成物}

甲基丙烯酸鹽胺	95.0 質量份
甲基丙烯酸	5.0 質量份
25%氨水	5.0 質量份
蒸餾水	300.0 質量份

【0207】

<聚乙烯醇之調製>

各 聚 乙 烯 醇 (KURARAY POVAL 60-98、AF17、KURARAY POVAL 44-88、KURARAY POVAL 5-74)係由如下所調製。具體而言，在裝設有攪拌機的分離式燒瓶中裝填入水 100 質量份，一邊攪拌、一邊逐次少量添加聚乙烯醇 10 質量份，然後升溫至 95℃，保持 3 小時。待確認到聚乙烯醇已完全溶解之後，經冷卻，添加適量水，可調製得聚乙烯醇的 10%水溶液。

【0208】

<二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材及二次電池分隔件之製造>

[實施例 5~實施例 11、及比較例 2~比較例 4]

(二次電池分隔件用塗佈材原料之製造)

依照表 3 所記載的處方，分別準備具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇。藉此製得二次電池分隔件用塗佈材原料。又，比較例 4 係取代具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂，而改為使用丙烯酸系水溶性聚合物。另外，表 3 所記載的數值係固形份的數值。

【0209】

(二次電池分隔件用塗佈材之製造)

依照表 3 所記載的處方，在水 123 質量份中添加分散劑。接著，一邊利用分散機(1000rpm)攪拌，一邊徐緩添加無機粒子之軟水鋁石(羥基氧化鋁、Nabaltec 製、商品名「Apyral AOH60」、平均中數粒徑 D50：0.9 μ m)100 質量份。經添加後，進而利用均質機(5000rpm)施行攪拌。藉此可獲得無機粒子水分散液(無機粒子的固形份濃度 45 質量%)。

【0210】

其次，在無機粒子水分散液中摻合二次電池分隔件用塗佈材原料(具體而言係將個別準備的具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂(或丙烯酸系水溶性聚合物)、與聚乙烯醇予以混合摻合)，添加適量水並攪拌。

【0211】

然後，將其利用 300 篩目(過濾粒度 48 μ m)過濾器進行過濾。藉此製得二次電池分隔件用塗佈材(二次電池分隔件用塗佈材的分散液)。二次電池分隔件用塗佈材分散液的固形份濃度係 40 質量%。

【0212】

(二次電池分隔件之製造)

[第 1 步驟]

多孔膜係準備聚烯烴多孔膜(未施行表面處理(電暈處理))。

【0213】

[第 2 步驟]

使用線棒在聚烯烴多孔膜其中一面，塗佈上述二次電池分隔件用塗佈材(二次電池分隔件用塗佈材的分散液)，然後以 50℃施行乾燥。藉此，在聚烯烴多孔膜其中一面形成二次電池分隔件用塗佈材的塗佈膜(厚度 4 μ m)。藉此可製得二次電池分隔件。

【0214】

<評價>

[耐熱性]

依照與第 1 發明形態同樣地評價耐熱性。結果如表 3 所示。

【0215】

[離子穿透性]

依照與第 1 發明形態同樣地評價離子穿透性。結果如表 3 所示。

【0216】

<探討>

相較於未含有聚乙烯醇的比較例 2、以及未含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂的比較例 3 與比較例 4 之下，如含有具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂、與聚乙烯醇的實施例 5~實施例 11，可知其耐熱性較優異、且具有較優異的離子穿透性。

【0217】

[表 1]

表 1

製造例・製造參考例 No.			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造參考例 1
樹脂	甲醛		42.476	42.476	42.476	42.476	102.786
	三聚氰胺		51	51	51	51	144.0
	酸成分	亞硫酸氫鈉	32	32	32	32	50.9
	聚乙 烯 醇	AF17	15	—	—	—	—
		GOHSENX CKS-50	—	15	—	—	—
		GOHSENX WO-320	—	—	15	—	—
		KURARAY POVAL 5-98	—	—	—	15	—
	甲醛相對於三聚氰胺 1 莫耳的摻含量 (mol)		3.5	3.5	3.5	3.5	3
	酸成分相對於羥甲基三聚氰胺 1 莫耳的摻含量 (mol)		0.75	0.75	0.75	0.75	0.43

【0218】

[表 2]

表 2

實施例・比較例・參考例 No.				實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	參考例 1
二次電池 隔板用 塗佈材	樹脂	製造例 1		5	—	—	—	—	—
		製造例 2		—	5	—	—	—	—
		製造例 3		—	—	5	—	—	—
		製造例 4		—	—	—	5	—	—
		製造例 1		—	—	—	—	4	—
		製造參考例 1		—	—	—	—	—	4
	無機粒子	羥基氧化鋁		100	100	100	100	100	100
	添加劑	分散劑	聚羧酸銨	1	1	1	1	1	1
		潤濕劑	E1010	—	—	—	—	0.6	—
		聚乙烯醇	AF17	—	—	—	—	—	0.6
評價	耐熱性	收縮率 (%)	2μm	22	21	25	25	80	22
			4μm	7	9	12	9	22	13
	離子 穿透性	Δ透氣度 (s/100ml)	2μm	20	20	30	30	40	20
			4μm	25	30	40	35	80	30
	儲存 安定性	黏度變化量		0.2	0.2	0.1	0.2	-0.7	無限大 (3 日時發生凝膠化)

【0219】

[表 3]

表 3

實施例・比較例 No.				比較例 2	比較例 3	比較例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11		
二次電池 隔板用 塗佈材	二次電池 隔板用 塗佈材 原料	具酸性基之 改質羥甲基三聚氰胺 縮合樹脂		製造例 5	4	—	—	4	4	—	4	4	4	4	
				製造例 6	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	
		丙烯酸系水溶性聚合物		製造例 7	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	
		聚乙烯醇	未改質聚乙烯醇	KURARAY POVAL 60-98	—	4.6	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—
				KURARAY POVAL 44-88	—	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—	—
				KURARAY POVAL 5-74	—	—	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—
		羧基改質聚乙烯醇	AF17	—	—	—	0.6	—	—	—	—	0.2	2.0	1.6	
		潤濕劑		E1010	0.6	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	
		聚乙烯醇相對於具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂 100 質量份的含有比例(質量份)			15	—	—	15	15	15	15	5	50	4	
	無機粒子		羧基氧化鋁	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	分散劑		聚羧酸鈉	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
評價	耐熱性		收縮率(%)	30	25	40	13	13	14	13	10	13	21		
	離子穿透性		Δ透氣度	75	300	75	30	35	45	75	20	75	18		

【0220】

另外，上述發明形態係以本發明的例示實施形態所提供，惟其僅止於例示性而已，並非為限定性之解釋。舉凡由熟習此技術者所可輕易思及的本發明變化例，其均被涵括於後述申請專利範圍中。

【0221】

本發明的二次電池分隔件用塗佈材原料、二次電池分隔件用塗佈材、二次電池分隔件，可適用於二次電池的製造。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種二次電池分隔件用塗佈材原料，係含有：具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與聚乙烯醇之反應生成物的樹脂；或含有上述具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與上述聚乙烯醇。

【請求項2】 如請求項 1 之二次電池分隔件用塗佈材原料，其中，含有上述樹脂，
上述酸性基係磺酸基。

【請求項3】 如請求項 1 之二次電池分隔件用塗佈材原料，其中，含有上述具酸性基之改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂與上述聚乙烯醇，

上述聚乙烯醇的含有比例相對於上述改質羥甲基三聚氰胺縮合樹脂 100 質量份，係 5 質量份以上且未滿 50 質量份。

【請求項4】 一種二次電池分隔件用塗佈材，係含有：請求項 1 之二次電池分隔件用塗佈材原料、與無機粒子。

【請求項5】 一種二次電池分隔件，係具備有：
多孔膜、以及
配置於上述多孔膜至少單面的請求項 4 之二次電池分隔件用塗佈材之塗佈膜。

【請求項6】 一種二次電池，係具備有：正極、負極、以及配置於上述正極與上述負極間的請求項 5 之二次電池分隔件。