

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7601289号  
(P7601289)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 M 50/443 (2021.01)	H 0 1 M	50/443		E
H 0 1 M 50/449 (2021.01)	H 0 1 M	50/443		B
	H 0 1 M	50/449		

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号	特願2024-530360(P2024-530360)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和5年5月18日(2023.5.18)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/018521		東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(87)国際公開番号	WO2024/004420	(74)代理人	100149445
(87)国際公開日	令和6年1月4日(2024.1.4)		弁理士 大野 孝幸
審査請求日	令和6年7月4日(2024.7.4)	(74)代理人	100163290
(31)優先権主張番号	特願2022-105818(P2022-105818)		弁理士 岩本 明洋
(32)優先日	令和4年6月30日(2022.6.30)	(74)代理人	100186646
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 丹羽 雅裕
早期審査対象出願		(72)発明者	松村 優佑
			日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地
			D I C 株式会社 堺工場内
		(72)発明者	植村 幸司
			日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地
			D I C 株式会社 堺工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物、リチウムイオン二次電池セパレータ機能層用スラリー、及びリチウムイオン二次電池用セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機粒子(A)、水性媒体(B)、及び分散安定剤(C)を含有するリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物であって、前記有機粒子(A)の体積平均粒子径が6~9.5µmであり、前記有機粒子(A)における粒子径2µm以下の粒子の体積比率が30%以下であり、前記分散安定剤(C)を0.1~20質量%含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物。

【請求項2】

前記有機粒子(A)の混合溶剤(炭酸エチレン/炭酸エチルメチル/炭酸ジエチル=40/20/40(25における体積比))に対する、膨潤率が300%以下であり、ゲル分率が90%以上である請求項1記載のリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物を含有するリチウムイオン二次電池セパレータ機能層用スラリー。

【請求項4】

請求項3記載のリチウムイオン二次電池セパレータ機能層用スラリーを用いて得られた塗膜を有する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、リチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物、機能層用スラリー、及びリチウムイオン二次電池用セパレータに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、二次電池においては、電池部材間の接着性の向上を目的とした接着層、並びに、耐熱性および強度などの向上を目的とした多孔膜層などを備える電池部材が使用されている。具体的には、集電体上に電極合材層を設けてなる電極基材上にさらに接着層および/または多孔膜層を形成してなる電極、並びに、セパレータ基材上に接着層および/または多孔膜層を形成してなるセパレータが電池部材として使用されている。そして当該接着層および多孔膜層は、通常、所望の機能を発揮するための成分と、結着材成分と、水などの分散媒とを含有するスラリー状の接着層用または多孔膜層用スラリー組成物を、電極基材またはセパレータ基材などの適切な基材上に供給し、乾燥することで形成される。

10

## 【0003】

そこで、近年では、二次電池の更なる性能向上を達成すべく、基材上に設けられる接着層および多孔膜層の改良が試みられている（例えば、特許文献1参照）。この文献には、コア部および当該コア部の外表面を部分的に覆うシェル部を備えるコアシェル構造を有する粒子状重合体と、アクリル重合体を含有する結着材とを、リチウムイオン二次電池用接着層の形成に用いる技術が開示されている。また、アルミナと、アクリル重合体を含有する結着材とを、リチウムイオン二次電池用多孔膜の形成に用いる技術が開示されている。そして、セパレータ基材上に、上述した多孔膜、更に当該多孔膜層上に上述した接着層を設けることにより、電解液中における電極およびセパレータ間の接着性を高め、低温出力特性および高温サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造を実現させている。

20

## 【0004】

しかしながら、このような接着層及び多孔膜層をセパレータ上に形成する方法は、作業工程が煩雑になることから、簡便化が求められていた。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】国際公開第2015/064411号

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明が解決しようとする課題は、電極との密着性及び耐熱収縮性に優れるセパレータが1コートで得られるリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の粒子径を有する有機粒子及び水性媒体を含有する水性樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

40

## 【0008】

すなわち、本発明は、有機粒子(A)及び水性媒体(B)を含有するリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物であって、前記有機粒子(A)の体積平均粒子径が6~20 $\mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物に関するものである。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明のリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物を含有する機能層用スラリーをセパレータに塗布することにより、電極との密着性及び耐熱収縮性に優れるセパレ

50

ータが得られることから、リチウムイオン二次電池のセパレータに好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物は、有機粒子(A)及び水性媒体(B)を含有するリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物であって、前記有機粒子(A)の体積平均粒子径が6~20 $\mu$ mであるものである。

【0011】

まず、前記有機粒子(A)について説明する。前記有機粒子(A)の体積平均粒子径は6~20 $\mu$ mであるが、6 $\mu$ m以上であることで、得られる多孔膜層とセパレータ及び電極との密着性が優れたものになり、20 $\mu$ m以下であることで、分散安定性に優れたものになる。なお、分散安定性がより向上することから、前記有機粒子(A)の体積平均粒子径は6~15 $\mu$ mが好ましい。

10

【0012】

また、前記有機粒子(A)のCV値は、電極とセパレータ間の密着性がより向上することから、0~80%が好ましい。

【0013】

前記有機粒子(A)のガラス転移温度は、10~110が好ましい。10以上であればセパレーターロールに巻き取る場合にブロッキングしにくくなり作業性が向上する。110以下であれば電極およびセパレータ間の接着性がより向上する。

20

【0014】

前記有機粒子(A)の電解液として使用される混合溶剤(炭酸エチレン/炭酸エチルメチル/炭酸ジエチル=40/20/40(25における体積比))に対する膨潤率は、300%以下が好ましく、150%以下がより好ましい。

【0015】

また、前記有機粒子(A)の前記混合溶剤に対するゲル分率は、90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

【0016】

前記有機粒子(A)を形成する有機成分としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂が挙げられるが、アクリル樹脂が好ましい。

30

【0017】

前記アクリル樹脂は、例えば、アクリル単量体、ビニル単量体等の単量体原料をラジカル重合することにより得られる。

【0018】

前記単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸などのカルボキシル基を有する単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)

40

50

アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシメチルアミド基を有する単量体、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシメチルアミド基を有する単量体などの窒素原子を有する単量体；グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基を有する(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；スチレン、*o*-メチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロメチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル等のビニル単量体；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシリル基を有する単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート単量体などが挙げられる。なお、これらの単量体は、単独で用いることも2種以上併用することもできる

10

20

## 【0019】

前記単量体としては、前記有機粒子(A)の混合溶剤に対する膨潤率及びゲル分率がより向上することからアルコキシシリル基を有する単量体、ジ(メタ)アクリレート単量体等の架橋性単量体を使用することが好ましい。

## 【0020】

前記単量体原料中の前記架橋性単量体は、0.1~20質量%が好ましい。0.1質量%以上であれば混合溶剤に対する膨潤率及びゲル分率がより向上する。20質量%以下であれば電極およびセパレータ間の接着性がより向上する。

## 【0021】

なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方をいい、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルとメタクリロイルの一方又は両方をいい、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの一方又は両方をいう。

30

## 【0022】

体積平均粒子径は6~20 $\mu$ mである前記有機粒子(A)の製造方法としては、各種の方法が挙げられるが、特別な添加剤を用いることなく簡単な操作で前記有機粒子(A)を得られることから、懸濁重合法が好ましい。

## 【0023】

前記懸濁重合法により、前記有機粒子(A)としてアクリル樹脂粒子を得る方法としては、例えば、前記単量体原料及び重合開始剤を含む重合性単量体成分と臨界ミセル濃度(界面活性剤が、水溶液でミセルを形成する最低濃度)以上の界面活性剤を含む水溶液とからなる混合液を攪拌してエマルジョンを調整し、このエマルジョンに分散安定剤を含む水溶液を加えて界面活性剤の濃度を臨界ミセル濃度未満とした後、50~100の温度でラジカル重合する方法が挙げられる。

40

## 【0024】

前記重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物；tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルハイ

50

ドロパーオキサイド等の有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物などが挙げられる。なお、これらの重合体開始剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0025】

前記水性媒体（B）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみを使用することが特に好ましい。

10

#### 【0026】

前記水性媒体（B）は、前記有機粒子（A）を懸濁重合法により製造する際に使用される水性媒体をそのまま使用することが、簡便であり好ましい。

#### 【0027】

前記乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸ハーフエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩等の陰イオン性乳化剤；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ルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系等の非イオン性乳化剤；アルキルアンモニウム塩等の陽イオン性乳化剤；アルキル（アミド）ペタイン、アルキルジメチルアミノオキシド等の両イオン性乳化剤などが挙げられる。なお、これらの乳化剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの乳化剤は、臨界ミセル濃度以上であり、臨界ミセル濃度の0.1～10倍であるのが好ましい。

20

#### 【0028】

前記アクリル単量体及び重合開始剤を含む重合性単量体成分と界面活性剤を含む水溶液とからなる混合液の攪拌は、特に剪断を与えながら攪拌することが好ましく、例えば、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波分散装置、高圧噴射型分散装置、スタティックミキサーなどの攪拌装置を使用することができる。剪断を与えながら攪拌することにより、体積平均粒子径が6～20μmのエマルジョンを容易に調製できる。

30

#### 【0029】

上記のようにして得られたエマルジョンに分散安定剤を含む水溶液を加えて、エマルジョン中の界面活性剤の濃度が臨界濃度の0.01～1.0未満の分散液とした後、懸濁重合することで体積平均粒子径は6～20μmの前記有機粒子が得られる。

#### 【0030】

前記分散安定剤としては例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性樹脂などがあげられる。なお、これらの分散安定剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

40

#### 【0031】

本発明のリチウムイオン二次電池セパレータ用水性樹脂組成物は、前記有機粒子（A）、及び、水性媒体（B）を含有するものであるが、前記懸濁重合法により得られた樹脂粒子（A）が水性媒体（B）に分散したものであることが好ましい。

#### 【0032】

また、必要に応じて脱溶剤工程を経ることにより、本発明の水性樹脂組成物中の有機溶剤量を低減することができる。

50

## 【 0 0 3 3 】

前記方法で得られた本発明の水性樹脂組成物は、塗工作業性がより向上することから、水性樹脂組成物の全量に対して前記有機粒子（A）を5～60質量%含有するものが好ましく、10～50質量%含有するものがより好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

また、本発明の水性樹脂組成物は、塗工作業性がより向上することから、水性樹脂組成物の全量に対して前記水性媒体（B）を95～40質量%含有するものが好ましく、90～50質量%含有するものがより好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の水性樹脂組成物は、必要に応じて、亜硝酸ナトリウムやヒドロキノンなどの水溶性重合禁止剤を含んでもよい。

10

## 【 0 0 3 6 】

また、本発明の水性樹脂組成物は、必要に応じて、硬化剤、硬化触媒、潤滑剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、pH調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、補強剤、触媒、抗菌剤、防カビ剤、防錆剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、顔料を併用することができる。

20

## 【 0 0 3 7 】

本発明のリチウムイオン二次電池セパレータ機能層用スラリーは、本発明の水性樹脂組成物、非導電性粒子、及び水溶性重合体を含有するものである。機能層用スラリーにおいて、非導電性粒子100質量部に対して、水性樹脂組成物中の有機粒子（A）を0.1～100質量%、水溶性重合体を0.1～100質量%含有することが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

前記非導電性粒子としては、例えば、無機粒子や有機粒子を使用することができるが、無機粒子が好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

前記無機粒子としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、BaTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、アルミナ-シリカ複合酸化物等の酸化物粒子、窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物粒子、シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子、タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子などを挙げられるが、これらの中でも、酸化アルミニウム（アルミナ）が好ましい。なお、これらの無機粒子は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

30

## 【 0 0 4 0 】

また、前記有機粒子としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、そして、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子粒子などを挙げることができる。なお、これらの有機粒子は単独で用いることも2種以上併用することもできる。

40

## 【 0 0 4 1 】

前記水溶性重合体としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマー及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸若しくはフマル酸とビニルアルコールの共重合

50

体等のポリビニルアルコール化合物；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。なお、これらの水溶性重合体は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0042】

前記粒子状重合体としては、例えば、架橋ポリ(メタ)アクリル酸粒子、架橋ポリ(メタ)アクリル酸エステル粒子、架橋ポリスチレン粒子、(メタ)アクリル酸エステルとスチレンとの共重合架橋樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、ナイロン粒子、ポリイミド粒子、ポリアミドイミド粒子、フェノール樹脂粒子、ポリテトラフルオロエチレン粒子、フッ素樹脂粒子、シリコン樹脂粒子などが挙げられる。なお、これらの粒子状重合体は、単独で

10

【0043】

本発明における機能層は、上述の機能層用スラリーをセパレータ上に塗工することにより形成することができる。上記機能層用スラリー組成物を基材上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、機能層用スラリー組成物を基材の片面だけに塗布してもよく、両面に塗布してもよい。

【0044】

基材上の機能層用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように基材上の機能層用スラリー組成物を乾燥することで、基材上に機能層を形成した本発明のセパレータを得ることができる。

20

【0045】

本発明のセパレータと極材との密着性は、10N/m以上が好ましい。

【0046】

また、本発明のセパレータの熱収縮率は5%以下が好ましい。

【実施例】

【0047】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

30

【0048】

有機粒子の粒子径は、レーザー回折法を用いて測定した。具体的には、有機粒子を含む水分散液(固形分濃度25質量%)を試料とし、レーザー回折式粒子径分布測定装置(Malvern Panalytical社製、「マスターサイザー2000」)により得られた粒度分布(体積基準)において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径として求め、体積平均粒子径( $\mu\text{m}$ )とした。

【0049】

有機粒子の電解液に対するゲル率は、有機粒子の水分散液を108で4時間乾燥して水を除去することで厚さ300 $\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。フィルム片の約1gを精秤し、フィルム片の質量を $W_0$ とした。このフィルム片を、約100gの混合溶剤(EC/MEC/DEC(25における体積混合比)=40/20/40)に60で72時間浸漬した。その後、混合溶剤からフィルム片を引き揚げた。引き揚げたフィルム片の混合溶剤をタオルでふき取り、次いで108で4時間真空乾燥して、その質量(不溶分の質量) $W_1$ を計測した。そして、以下の式に従って、有機粒子の混合溶剤に対するゲル分率(%)を算出した。

40

$$\text{混合溶剤に対するゲル分率}(\%) = (W_1 / W_0) \times 100$$

【0050】

有機粒子の電解液に対する膨潤率は、有機粒子の水分散液を108で4時間乾燥して水を除去することで厚さ300 $\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。フィルム片の約1gを精秤し、フィルム片の質量を $W_0$ とした。このフィルム片を、約100gの混合溶剤(EC/M

50

EC/DEC(25における体積混合比) = 40/20/40)に60で72時間浸漬した。その後、混合溶剤からフィルム片を引き揚げた。引き揚げたフィルム片の混合溶剤をタオルでふき取り、その質量 $W_1$ を計測した。そして、以下の式に従って、有機粒子の混合溶剤に対する膨潤率(%)を算出した。

$$\text{混合溶剤に対する膨潤率}(\%) = (W_1 / W_0) \times 100 - 100$$

#### 【0051】

ガラス転移温度(Tg)の算出方法は、測定試料10mgをアルミパンに計量し、示差熱分析測定装置(TA Instruments製「QA-100」)にて、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲-100~500の間で、昇温速度10/minで、常温常湿下で、DSC曲線を測定した。この昇温過程で、微分信号(DDSC)が0.05mW/min/mg以上となるDSC曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点でのDSC曲線の接線との交点を、ガラス転移温度(Tg)として求めた。

10

#### 【0052】

(実施例1：水性樹脂組成物(1)の合成)

スチレン121.4g、アクリル酸2-エチルヘキシル76.2g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.4gからなる混合液にt-ブチルパーオキシオクトエート1.00gを溶解し、重合性単量体成分とした。これとは別に、水200.0gにアルキルベンゼンスルホネート(第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」)3.00gを溶解した。この水溶液に上記の重合性単量体成分を混合し、T.K.Homomixer(特殊機化工業株式会社製)を用いて回転数6000rpmで10分間攪拌した。得られたエマルションを攪拌機および温度計を備えた容量2Lの反応容器内に入れ、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製「44-88」)8.0gを水430.7gに溶解した水溶液をさらに加えて、窒素気流中で攪拌しながら75で5時間重合を行った。その後85に昇温し、2時間重合を行い、水性樹脂組成物(1)を得た。水性樹脂組成物(1)中の有機粒子(A-1)の体積平均粒子径は7.2μmであった。

20

#### 【0053】

(実施例2：水性樹脂組成物(2)の合成)

T.K.Homomixerの回転数を3500rpmに変更した以外は実施例1と同様にして、水性樹脂組成物(2)を得た。水性樹脂組成物(2)中の有機粒子(A-2)の体積平均粒子径は9.5μmであった。

30

#### 【0054】

(実施例3：水性樹脂組成物(3)の合成)

スチレン140.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル57.1g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.4gからなる混合液にt-ブチルパーオキシオクトエート1.00gを溶解し、重合性単量体成分とした以外は、実施例1と同様にして、水性樹脂組成物(3)を得た。水性樹脂組成物(3)中の有機粒子(A-3)の体積平均粒子径は6.8μmであった。

#### 【0055】

(実施例4：水性樹脂組成物(4)の合成)

メタクリル酸メチル121.4g、アクリル酸2-エチルヘキシル76.2g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.4gからなる混合液にt-ブチルパーオキシオクトエート1.00gを溶解し、重合性単量体成分とした以外は、実施例1と同様にして、水性樹脂組成物(4)を得た。水性樹脂組成物(4)中の有機粒子(A-4)の体積平均粒子径は7.0μmであった。

40

#### 【0056】

(実施例5：水性樹脂組成物(5)の合成)

スチレン121.4g、アクリル酸2-エチルヘキシル76.2g、エチレングリコールジメタクリレート2.4gからなる混合液にt-ブチルパーオキシオクトエート1.00gを溶解し、重合性単量体成分とした以外は、実施例1と同様にして、水性樹脂組成物

50

(5)を得た。水性樹脂組成物(5)中の有機粒子(A-5)の体積平均粒子径は6.2 μmであった。

【0057】

(比較例1：水性樹脂組成物(R1)の合成)

T.K.Homomixerの回転数を1000rpmに変更した以外は実施例1と同様にして、水性樹脂組成物(R1)を得た。水性樹脂組成物(R1)中の有機粒子(RA-1)の体積平均粒子径は1.9 μmであった。

【0058】

(比較例2：水性樹脂組成物(R2)の合成)

スチレン121.4g、アクリル酸2-エチルヘキシル76.2gからなる混合液にt-ブチルパーオキシオクトエート1.00gを溶解し、重合性単量体成分とした。これとは別に、水200.0gにアルキルベンゼンスルホネート(第一工業製薬株式会社製「ネオゲンS-20F」)3.00gを溶解した。この水溶液に上記の重合性単量体成分を混合し、T.K.Homomixer(特殊機化工業株式会社製)を用いて回転数800rpmで10分間攪拌した。得られたエマルションを攪拌機および温度計を備えた容量2Lの反応容器内に入れ、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製「44-88」)8.0gを水430.7gに溶解した水溶液をさらに加えて、窒素気流中で攪拌しながら75で5時間重合を行った。その後85に昇温し、2時間重合を行い、水性樹脂組成物(R2)を得た。水性樹脂組成物(R2)中の有機粒子(A-1)の体積平均粒子径は3.2 μmであった。

【0059】

(比較例3：水性樹脂組成物(R3)の合成)

攪拌機及び温度計を備えた反応器に、イオン交換水70g、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム(花王ケミカル社製「エマル2F」)0.15g、および重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5gをそれぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60に昇温した。

一方、別の容器に、イオン交換水50g、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5g、重合性単量体としてブチルアクリレート94g、アクリロニトリル2g、メタクリル酸2g、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド1g、およびアリルグリシジルエーテル1gを供給し、混合することにより、単量体混合物を得た。当該単量体混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。なお、単量体混合物の添加中は、温度60下で重合反応を続けた。添加終了後、さらに温度70下で3時間攪拌して重合反応を終了し、水性樹脂組成物(R3)を得た。水性樹脂組成物(R3)中の有機粒子(RA-3)の体積平均粒子径は、0.3 μmであった。

【0060】

[機能層用スラリーの調製]

ポリビニルアルコール(DIC株式会社製「DICNAL VA-29」)30.0質量部と分散剤(テツタニ株式会社製「BYK-154」)0.36質量部の混合溶液にホモディスペーで000回転にて攪拌しながらアルミナ(住友化学株式会社製「AKP-3000」)30.0質量部を徐々に加え、5分間分散を行った。均一になったのち、上記で得た水性樹脂組成物6.0質量部、イオン交換水15.8質量部添加し、ホモディスペーで5000rpmにて10分間分散を行った。得られたスラリーを100メッシュの金網でろ過することで機能層スラリーを得た。

【0061】

[セパレータの製造]

厚み12 μmのポリエチレンセパレータ基材に機能層スラリーをパーコーターにて乾燥膜厚4 μとなるように塗工し、機能層を有するセパレータを得た。乾燥温度は80、乾燥時間は1分とした。

【0062】

[密着性の評価]

10

20

30

40

50

以下の通りピール強度を測定し、密着性を評価した。具体的には、負極（宝泉株式会社製、HS-LIB-N-Gr-001）の合材層とセパレータ上の機能層とが対向するように温度80℃下、荷重6.5MPaにて1分間プレスすることにより、負極およびセパレータを貼り合わせた試験サンプルを作成した。これを幅20mm、高さ120mmに切り出し、負極表面に両面テープを貼り付けたあと、両面テープで金属板に固定した。

試験片のうちセパレータ側の一端を、10mm/秒の速度で鉛直方向に引張って剥がしたときの応力を測定した。この電極とのピール強度の値が大きいほど好ましい。

使用機器：株式会社島津オートグラフAG-10KNX Plus

使用治具：引張用チャック

試験速度：100mm/min

使用セル：50N

測定温度：室温

【0063】

[耐熱収縮性の評価]

機能層を塗工したセパレータを5cm角に切り、試験片を厚紙に挟み、内温150℃の乾燥機で1時間加熱後取り出した。対面する2辺の midpoint 同士の距離を測定し、収縮後の寸法(mm)とした。得られた初期寸法と、収縮後の寸法を用い、下記計算式にてMD方向(長手方向)の長さ、及びTD方向(横手方向)の長さを計算し、その平均値から熱収縮率(%)を得た。この熱収縮率の値が小さいほど好ましい。

熱収縮率(%) = { 初期寸法(mm) - 収縮後の寸法(mm) } / 初期寸法(mm) × 100

【0064】

上記の実施例1～5及び比較例1～3の評価結果を表1及び2に示す。

【0065】

【表1】

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
有機粒子(A)	体積平均粒子径_μm	7.2	9.5	6.8	7.0	6.2
	CV値	69	74	70	58	60
	粒子径が2μm以下の粒子の体積比率_%	17	18	15	15	14
	ガラス転移温度_℃	21	21	36	21	21
	混合溶剤に対するゲル率_%	99	99	99	97	98
	混合溶剤に対する膨潤分率_%	84	77	77	98	89
評価結果	負極との密着性_N/m	11.5	15.6	13.2	13.5	14.0
	熱収縮率_%	4	3	3	3	4

【0066】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2		比較例1	比較例2	比較例3
有機粒子	体積平均粒子径_μm	1.9	3.2	0.3
	CV値	54	71	32
	粒子径が2μm以下の粒子の体積比率_%	51	34	100
	ガラス転移温度_°C	20	21	20
	混合溶剤に対するゲル率_%	100	66	83
	混合溶剤に対する膨潤分率_%	75	396	178
評価結果	負極との密着性_N/m	密着しない	3.5	密着しない
	熱収縮率_%	4	5	5

## 【0067】

本発明の水性樹脂組成物である実施例1～5のものを塗布したセパレータは、電極との密着性及び耐熱収縮性に優れることが確認された。

## 【0068】

一方、比較例1～3は、有機粒子(A)の体積平均粒子径が本発明の下限よりも小さい例であるが、電極との密着性が不十分であることが確認された。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 梶川 正浩

日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 中国特許出願公開第111293262(CN, A)

特開2000-260413(JP, A)

特開2013-211160(JP, A)

特開2019-010883(JP, A)

特開2004-241135(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 50/443

H01M 50/449