

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6630620号
(P6630620)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 2/16 (2006.01)

HO 1 M 2/16

P

HO 1 G 11/52 (2013.01)

HO 1 M 2/16

L

HO 1 G 11/52

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2016-86501 (P2016-86501)
 (22) 出願日 平成28年4月22日 (2016.4.22)
 (62) 分割の表示 特願2014-14829 (P2014-14829)
 の分割
 原出願日 平成26年1月29日 (2014.1.29)
 (65) 公開番号 特開2016-139622 (P2016-139622A)
 (43) 公開日 平成28年8月4日 (2016.8.4)
 審査請求日 平成29年1月17日 (2017.1.17)
 審判番号 不服2018-7464 (P2018-7464/J1)
 審判請求日 平成30年5月31日 (2018.5.31)

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 鮎山 圭太郎
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン微多孔膜からなる基材と、その基材の少なくとも片面上の少なくとも一部に形成された、電極と接着する熱可塑性ポリマーを含有する層と、を備える蓄電デバイス用セパレータであって、

前記熱可塑性ポリマーがガラス転移温度を少なくとも2つ有しており、

前記ガラス転移温度のうち少なくとも1つは20未満の領域に存在し、

前記ガラス転移温度のうち少なくとも1つは20以上の領域に存在し、

前記ガラス転移温度が20以上の領域に存在する熱可塑性ポリマーが、芳香族ビニル化合物単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体とを単量体単位として有する第1の共重合体を含み、

前記ガラス転移温度が20未満の領域に存在する熱可塑性ポリマーが、(メタ)アクリル酸エステル単量体を単量体単位として有する第2の共重合体を含み、

前記ガラス転移温度が20未満の領域に存在する熱可塑性ポリマーと、前記ガラス転移温度が20以上の領域に存在する熱可塑性ポリマーとの混合比が、質量基準で50:50~5:95である、

蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 2】

下記(1)及び(2)の少なくとも一方の剥離強度が、4mN/mm以上である、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(1) アルミニウム箔(富士加工紙(株)製アルミニウム箔、厚さ: 20 μm)に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを2:3の比率(体積比)にて混合した電解液に濡らした前記蓄電デバイス用セパレータを、前記熱可塑性ポリマーを含有する層の側から重ね合わせ、それらを重ね合わせた方向に80°、10 MPaの圧力で2分間加圧した後、前記アルミニウム箔と前記蓄電デバイス用セパレータとの間を引張速度50 mm/分で剥離した際の90°剥離強度。

(2) アルミニウム箔(富士加工紙(株)製アルミニウム箔、厚さ: 20 μm)に、前記蓄電デバイス用セパレータを、前記熱可塑性ポリマーを含有する層の側から重ね合わせ、それらを重ね合わせた方向に80°、10 MPaの圧力で2分間加圧した後、前記アルミニウム箔と前記蓄電デバイス用セパレータとの間を引張速度50 mm/分で剥離した際の90°剥離強度。10

【請求項3】

下記(3)の剥離強度が40 mN/mm以下である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(3) 重ね合わせた20 mm × 100 mmの前記セパレータ2枚と、それらのセパレータを挟んだ2枚のPTFEシートとを備えるサンプルを、温度25°、圧力10 MPaの条件で2分間加圧した後、前記サンプルにおけるセパレータ同士を引張速度50 mm/分で剥離した際の90°剥離強度。

【請求項4】

前記(メタ)アクリル酸エステル単量体が、(メタ)アクリル酸の炭化水素エステルを含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。20

【請求項5】

前記第1の共重合体が有する、740 cm⁻¹~770 cm⁻¹の波数における赤外吸収ピーク強度に対する1720 cm⁻¹~1750 cm⁻¹の波数における赤外吸収ピーク強度の比が、1~18である、請求項1~4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項6】

前記第1の共重合体における単量体単位としての前記(メタ)アクリル酸エステル単量体は、炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体及びシクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体である、請求項1~5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。30

【請求項7】

前記熱可塑性ポリマーを含有する層の担持量は、固形分として0.05 g/m²以上1.50 g/m²以下である、請求項1~6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス。

【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、蓄電デバイス及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池を中心とした非水電解液電池の開発が活発に行われている。通常、非水電解液電池には、微多孔膜(セパレータ)が正負極間に設けられている。このようなセパレータは、正負極間の直接的な接触を防ぎ、微多孔中に保持した電解液を通じイオンを透過させる機能を有する。50

【0003】

非水電解液電池のサイクル特性や安全性を向上するために、セパレータの改良が検討されている。また、近年、ポータブル機器の小型化、薄型化により、リチウムイオン二次電池などの蓄電デバイスにも小型化、薄型化が求められている。一方で、長時間携帯することを可能にするために体積エネルギー密度を向上させることによる高容量化も図られている。

【0004】

従来、セパレータには、異常加熱した場合には速やかに電池反応が停止される特性（ヒューズ特性）、高温になっても形状を維持して正極物質と負極物質が直接反応する危険な事態を防止する性能（ショート特性）等の、安全性に関する性能が求められている。それらに加えて、最近では、充放電電流の均一化、及びリチウムデンドライト抑制の観点から、セパレータには電極との密着性の向上も求められている。

10

【0005】

セパレータと電池電極との密接性を良くすることにより、充放電電流の不均一化が起これにくくなり、また、リチウムデンドライトが析出しにくくなるため、結果として充放電サイクル寿命を長くすることが可能となる。

【0006】

このような事情のもと、セパレータに接着性を持たせる試みとして、例えば、特許文献1では、接着性、耐擦過性及び耐摩耗性を向上することを意図して、細孔を有する多孔性基材と基材表面及び基材内に存在する一部の細孔からなる群より選ばれる少なくとも1つの領域上に形成されたコート層とを含む微多孔膜であって、コート層がスチレン-ブタジエンを含有する微多孔膜が提案されている。また、特許文献2では、リチウムイオン二次電池の正極及び負極と、それらの間に配置されるセパレータを接着させるためのポリマーであって、電池特性を低下させることなく、セパレータの熱収縮を抑制することができ、より薄いセパレータを使用可能にするリチウムイオン二次電池用ポリマーの提供を意図して、正極、負極及び電解液を備えるリチウムイオン二次電池の前記正極及び前記負極と、それらの間に配置されるセパレータとを接着させるためのポリマーであって、（A）カチオン重合性を有するモノマーコニットと、（B）前記電解液に対する親和性を付与するモノマーコニットと、（C）前記電解液に対する難溶性を付与するモノマーコニットと、（D）アニオン性及びノニオン性の親水基を含むモノマーコニットとを含み、乳化重合または懸濁重合によるラジカル重合によって得られるポリマーであり、エチレンカーボネート（E C）とジエチルカーボネート（D E C）の混合溶媒〔E C : D E C = 5 : 5（重量比）〕への溶出率が10重量%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用ポリマーが提案されている。さらには、特許文献3では、電極/セパレータ間に十分な接着性を有すると共に、電解液による膨潤性にすぐれ、内部抵抗が低く、高レート特性にすぐれた電池を製造するために好適に用いることができるセパレータのための架橋性ポリマーを担持させた多孔質フィルムと、そのような架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを用いる電池の製造方法の提供を意図して、分子中に複数のカチオン重合性官能基を有すると共に、側鎖に特定の構造のオキシアルキレン基を有する架橋性ポリマーを多孔質フィルムに担持させてなる電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2006/062349号

【特許文献2】特開2006-278235号公報

【特許文献3】特開2008-311126号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

50

しかしながら、本発明者らが、特許文献1～3に記載されたものを始めとする従来のセパレータについて検討したところ、特許文献1に記載されたような技術では、コート層の耐酸化性が十分ではないことが明らかになった。また、特許文献2及び3に記載されたようなセパレータは、電解液に対する膨潤性が高いために、却って電極との接着性（本明細書において、「密着性」と同義である。）に更に改善の余地があることが判明した。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、電極との接着性に優れ、かつ耐酸化性にも優れた蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、基材の少なくとも片面の少なくとも一部に特定のポリマーを有する蓄電デバイス用セパレータであれば、上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] ポリオレフィン微多孔膜からなる基材と、その基材の少なくとも片面上の少なくとも一部に形成された、電極と接着する熱可塑性ポリマーを含有する層と、を備える蓄電デバイス用セパレータであって、

前記熱可塑性ポリマーがガラス転移温度を少なくとも2つ有しており、

20

前記ガラス転移温度のうち少なくとも1つは20未満の領域に存在し、

前記ガラス転移温度のうち少なくとも1つは20以上の領域に存在し、

前記ガラス転移温度が20以上の領域に存在する熱可塑性ポリマーが、芳香族ビニル化合物単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体とを単量体単位として有する第1の共重合体を含み、

前記ガラス転移温度が20未満の領域に存在する熱可塑性ポリマーが、（メタ）アクリル酸エステル単量体を単量体単位として有する第2の共重合体を含み、

前記ガラス転移温度が20未満の領域に存在する熱可塑性ポリマーと、前記ガラス転移温度が20以上の領域に存在する熱可塑性ポリマーとの混合比が、質量基準で50：50～5：95である、蓄電デバイス用セパレータ。

30

[2] 下記（1）及び（2）の少なくとも一方の剥離強度が、4mN/mm以上である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

（1）アルミニウム箔（富士加工紙（株）製アルミニウム箔、厚さ：20μm）に、エチレンカーボネットとジエチルカーボネットとを2：3の比率（体積比）にて混合した電解液に濡らした前記蓄電デバイス用セパレータを、前記熱可塑性ポリマーを含有する層の側から重ね合わせ、それらを重ね合わせた方向に80、10MPaの圧力で2分間加圧した後、前記アルミニウム箔と前記蓄電デバイス用セパレータとの間を引張速度50mm/分で剥離した際の90°剥離強度。

（2）アルミニウム箔（富士加工紙（株）製アルミニウム箔、厚さ：20μm）に、前記蓄電デバイス用セパレータを、前記熱可塑性ポリマーを含有する層の側から重ね合わせ、それらを重ね合わせた方向に80、10MPaの圧力で2分間加圧した後、前記アルミニウム箔と前記蓄電デバイス用セパレータとの間を引張速度50mm/分で剥離した際の90°剥離強度。

40

[3] 下記（3）の剥離強度が40mN/mm以下である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

（3）重ね合わせた20mm×100mmの前記セパレータ2枚と、それらのセパレータを挟んだ2枚のPTFEシートとを備えるサンプルを、温度25、圧力10MPaの条件で2分間加圧した後、前記サンプルにおけるセパレータ同士を引張速度50mm/分で剥離した際の90°剥離強度。

[4] 前記（メタ）アクリル酸エステル単量体が、（メタ）アクリル酸の炭化水素エステ

50

ルを含む、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[5] 前記第1の共重合体が有する、前記740 c m⁻¹~770 c m⁻¹の波数における赤外吸収ピーク強度に対する1720 c m⁻¹~1750 c m⁻¹の波数における赤外吸収ピーク強度の比が、1~18である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[6] 前記第1の共重合体における単量体単位としての前記(メタ)アクリル酸エステル単量体は、更に炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体及びシクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[7] 前記熱可塑性ポリマーを含有する層の担持量は、固形分として0.05 g / m²以上1.50 g / m²以下である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[8] 上記蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、電極との接着性に優れ、かつ耐酸化性にも優れた蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】(A)~(E)は、本発明のセパレータが備える熱可塑性ポリマーを含有する層の平面形状を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」と略記する。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。また、本明細書における「(メタ)アクリル」とは「アクリル」及びそれに対応する「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味する。

【0015】

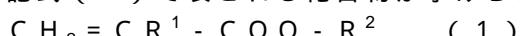
本実施形態に係る共重合体は、芳香族ビニル化合物単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体とを単量体単位として有する共重合体である。また、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、基材と、その基材の少なくとも片面上の少なくとも一部に形成された熱可塑性ポリマーを含有する層(以下、「ポリマー層」という。)を備えており、上記熱可塑性ポリマーが、芳香族ビニル化合物単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体とを単量体単位として有する共重合体を含むものである。ここで、「芳香族ビニル化合物」とは、分子内に芳香環及びビニル基を有する化合物であり、それら以外の基及び原子を有していてもよい。また、本明細書において、「エチレン性不飽和単量体」とは、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ以上有する単量体を意味する。

【0016】

芳香族ビニル化合物単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン、及び-メチルスチレンが挙げられる。これらのなかでも、本発明による効果をより有効且つ確実に奏する観点から、好ましくはスチレンである。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0017】

(メタ)アクリル酸エステル単量体は特に耐酸化性を高めるために用いられるものであり、特に限定されないが、エチレン性不飽和結合を1つ有するものが好ましく、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。



式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は置換基を有していてもよくかつ鎖内にヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示す。すなわち、(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

リル酸エステル単量体は、(メタ)アクリル酸の炭化水素エステルを含むと好ましい。基1価の炭化水素基としては、例えば、直鎖であっても分岐していてもよい鎖状アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が挙げられる。また、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基及びフェニル基が挙げられ、ヘテロ原子としては、例えば酸素原子が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステル単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0018】

R^2 の1種である鎖状アルキル基として、より具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基及びイソプロピル基である炭素原子数が1~3の鎖状アルキル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基及びラウリル基などの炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基が挙げられる。また、 R^2 の1種であるアリール基としては、例えばフェニル基が挙げられる。

そのような R^2 を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体の具体例としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどの鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、フェニルアクリレート及びフェニルメタクリレートなどの芳香環を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0019】

これらの中では、電極(電極活物質)との密着性向上の観点から、炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基を有する単量体、より具体的には、 R^2 が炭素原子数4以上の鎖状アルキル基である(メタ)アクリル酸エステル単量体が好ましい。より具体的には、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。なお、炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基における炭素原子数の上限は特に限定されず、例えば14であってもよいが、7が好ましい。これら(メタ)アクリル酸エステル単量体(b5)は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0020】

(メタ)アクリル酸エステル単量体は、上記炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基を有する単量体に代えて、あるいはこれに加えて、 R^2 としてシクロアルキル基を有する単量体も含むと好ましい。これによっても、電極との密着性が更に向上する。

そのようなシクロアルキル基を有する単量体としては、より具体的には、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、アダマンチルアクリレート及びアダマンチルメタクリレートが挙げられる。シクロアルキル基の脂環を構成する炭素原子の数は、4~8が好ましく、6及び7がより好ましく、6が特に好ましい。また、シクロアルキル基は置換基を有していても有していないてもよい。置換基としては、例えば、メチル基及びターシャリーブチル基が挙げられる。これらの中では、シクロヘキシルアクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートが共重合体調製時の重合安定性が良好である点で好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0021】

また、共重合体の重合安定性向上の観点から、(メタ)アクリル酸エステル単量体は、置換基としてヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体を含んでもよく、それに加えて、鎖内に酸素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体を含んでもよい。そのような単量体としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート及びポリエチレングリコールメタクリレートが挙げられる。これらは1種を単独

10

20

30

40

50

で又は2種以上を組み合わせて用いられる。なかでも、好ましくはヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレートである。ヒドロキシエチルアクリレート及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートを使用することで、共重合体の重合安定性が向上する傾向にある。

【0022】

さらに、共重合体は、置換基としてフェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体として、例えば、ベンジルアクリレート及びベンジルメタクリレートを含んでもよい。

【0023】

また、本実施形態に係る共重合体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体として、上記のものに代えて、あるいは加えて、好ましくは上記のものに加えて、架橋性単量体を含むことが好ましい。架橋性単量体としては、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種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0024】

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としては、例えば、多官能(メタ)アクリレートが挙げられ、少量でもより良好な耐電解液性を発現できる観点から、これが好ましい。

【0025】

多官能(メタ)アクリレートとしては、2官能(メタ)アクリレート、3官能(メタ)アクリレート、4官能(メタ)アクリレートであってもよく、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アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオ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、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びペンタエリスリトールテトラメタクリレートが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。なかでも、上記と同様の観点から、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0026】

架橋性単量体の中でも、多官能(メタ)アクリレートが架橋度のばらつきが少ない点で特に好ましい。

【0027】

また、本実施形態に係る共重合体は、様々な品質及び物性を改良するために、上記以外の単量体を単量体単位として更に有してもよい。そのような単量体としては、例えば、上記以外の、シクロアルキル基を有する単量体、ヒドロキシル基を有する単量体、架橋性単量体、カルボキシル基を有する単量体、アミド基を有する単量体、及びシアノ基を有する単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。また、本実施形態に係る単量体は、上記各単量体のうち2種以上に同時に属するものであってもよい。

【0028】

膨潤状態でのクッション性向上の観点から、共重合体は、カルボキシル基を有する単量体を単量体単位として有することが好ましい。カルボキシル基を有する単量体としては、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体が好ましい。カルボキシル基を有するエ

10

20

30

40

50

チレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸のハーフエステル、マレイン酸のハーフエステル及びスマール酸のハーフエステルなどのモノカルボン酸単量体、並びに、イタコン酸、スマール酸及びマレイン酸などのジカルボン酸単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。なかでも、同様の観点から、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸であり、より好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸である。

【0029】

また、電極（電極活物質）との密着性向上の観点から、共重合体は、アミド基を有する単量体を単量体単位として有すると好ましい。同様の観点から、アミド基を有する単量体は、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体であると好ましく、そのような単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド及びマレイミドが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。なかでも、好ましくはアクリルアミド及びメタクリルアミドである。アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを使用することで、セパレータの電極（電極活物質）との密着性が更に向上する傾向がある。

【0030】

ヒドロキシル基を有する単量体としては、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体が好ましい。

【0031】

また、電解液に対する不溶分を適度な量にする観点から、共重合体は、架橋性単量体を単量体単位として有することが好ましい。架橋性単量体としては、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種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0032】

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としては、例えば、ジビニルベンゼンが挙げられる。また、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としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体、メチロール基を有するエチレン性単量体、アルコキシメチル基を有するエチレン性不飽和単量体、及び加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0033】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アリルグリシジルエーテルが挙げられる。メチロール基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、及びジメチロールメタクリルアミドが挙げられる。アルコキシメチル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、及びN-ブトキシメチルメタクリルアミドが挙げられる。加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルシランが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0034】

シアノ基を有する単量体としては、シアノ基を有するエチレン性不飽和単量体が好ましく、具体的には、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルが挙げられる。

【0035】

上記共重合体における芳香族ビニル化合物単量体の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは5~95質量%である。その下限値は、より好ましくは10質量%であり、更に好ましくは25質量%であり、特に好ましくは40質量%である。芳香族ビニル化合物単量体の含有割合が5質量%以上であると、レート特性が向上するため好まし

10

20

30

40

50

い。一方、より好ましい上限値は 85 質量 % であり、更に好ましい上限値は 75 質量 % である。芳香族ビニル化合物単量体の含有割合が 95 質量 % 以下であると、セパレータの電極（電極活物質）との密着性の点で好ましい。

【 0036 】

上記共重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 5 ~ 95 質量 % である。その下限値は、より好ましくは 15 質量 % であり、更に好ましくは 20 質量 % であり、特に好ましくは 30 質量 % である。（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合が 5 質量 % 以上であると、基材への結着性及び耐酸化性の点で好ましい。一方、より好ましい上限値は 92 質量 % であり、更に好ましい上限値は 80 質量 % であり、特に好ましい上限値は 60 質量 % である。（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合が 95 質量 % 以下であると、基材との密着性が向上するため好ましい。

【 0037 】

共重合体が、（メタ）アクリル酸の炭化水素エステルを単量体単位として有する場合、その含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは、3 ~ 92 質量 % であり、より好ましくは 10 ~ 90 質量 % であり、更に好ましくは 15 ~ 75 質量 % であり、特に好ましくは 25 ~ 55 質量 % である。この単量体の含有割合が 3 質量 % 以上であると耐酸化性の向上の点で好ましく、92 質量 % 以下であると、基材との結着性が向上するため好ましい。

【 0038 】

共重合体が、カルボキシル基を有する単量体を単量体単位として有する場合、共重合体におけるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量 % である。カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合が、0.1 質量 % 以上であると、セパレータは膨潤状態でのクッショニ性が向上する傾向にあり、5 質量 % 以下であると、重合安定性が良好な傾向にある。

【 0039 】

共重合体が、アミド基を有する単量体を単量体単位として有する場合、共重合体におけるアミド基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量 % である。アミド基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合が 0.1 質量 % 以上であると、電極（電極活物質）との密着性が更に向上する傾向にあり、5 質量 % 以下であると、共重合体を調製する際の重合安定性がより向上する傾向にある。

【 0040 】

共重合体が、ヒドロキシル基を有する単量体を単量体単位として有する場合、共重合体におけるヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量 % である。ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合が上記範囲内にあると、共重合体を調製する際の重合安定性がより向上する傾向にある。

【 0041 】

共重合体が、架橋性単量体を単量体単位として有する場合、共重合体における架橋性単量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.01 ~ 10 質量 % であり、より好ましくは 0.1 ~ 5 質量 % であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 質量 % である。架橋性単量体の含有割合が 0.01 質量 % 以上であると耐電解液性がさらに向上し、10 質量 % 以下であると膨潤状態でのクッショニ性の低下をより抑制することができる。

【 0042 】

共重合体のガラス転移温度（以下、「Tg」とも表記する。）は、特に限定されないが、-50 以上であってもよく、好ましくは 20 以上であり、より好ましくは 20 ~ 120 であり、さらに好ましくは 20 ~ 100 である。共重合体の Tg が 20 以上であると、上記共重合体を含むポリマー層を備えるセパレータの最表面がべたつくのを

10

20

30

40

50

抑制でき、ハンドリング性が向上する傾向にある。また、 T_g が 120 以下であると、セパレータの電極（電極活物質）との密着性がより良好になる傾向にある。

【0043】

また、共重合体がガラス転移温度を少なくとも 2 つ有しており、それらガラス転移温度のうち少なくとも 1 つは 20 未満の領域に存在し、それらのガラス転移温度のうち少なくとも 1 つは 20 以上の領域に存在することが好ましい。共重合体のガラス転移温度のうち少なくとも 1 つが 20 未満の領域に存在することにより、基材が微多孔膜である場合に、微多孔膜との密着性に優れ、その結果、セパレータと電極との密着性に更に優れるという効果を奏する傾向にある。同様の観点から、共重合体のガラス転移温度のうち少なくとも 1 つは 15 以下の領域に存在することがより好ましく、更に好ましくは -30 以上 15 以下の領域に存在する。上記 20 未満の領域に存在するガラス転移温度は、共重合体と微多孔膜との密着性を一層高めつつ、ハンドリング性を更に良好に保持する点から、-30 以上 15 以下の領域にのみ存在することが好ましい。10

【0044】

さらに、共重合体のガラス転移温度のうち少なくとも 1 つが 20 以上の領域に存在することにより、セパレータと電極との接着性及びハンドリング性に更に優れるという効果を奏する傾向にある。同様の観点から、共重合体のガラス転移温度のうち少なくとも 1 つが 20 以上 120 以下の領域に存在することがより好ましく、更に好ましくは 50 以上 120 以下の領域に存在する。上記範囲にガラス転移温度が存在することで、更に良好なハンドリング性を付与できる。さらに、電池作製時の加圧により発現する電極とセパレータとの間の密着性を一層高めることができる。上記 20 以上の領域に存在するガラス転移温度は、共重合体と微多孔膜との密着性を一層高めつつ、ハンドリング性を更に良好に保持する点から、20 以上 120 以下の領域にのみ存在することが好ましい。20

【0045】

ここで、ガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）で得られる DSC 曲線から決定される。具体的には、DSC 曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の変曲点における接線との交点により決定される。

【0046】

また、「ガラス転移」は DSC において試験片であるポリマーの状態変化に伴う熱量変化が吸熱側に生じたものを指す。このような熱量変化は DSC 曲線において階段状変化の形状として観測される。「階段状変化」とは、DSC 曲線において、曲線がそれまでの低温側のベースラインから離れ新たな高温側のベースラインに移行するまでの部分を示す。なお、階段状変化とピークとが組み合わされたものも階段状変化に含まれることとする。30

【0047】

さらに、「変曲点」とは、階段状変化部分の DSC 曲線のこう配が最大になるような点を示す。また、階段状変化部分において、上側を発熱側とした場合に、上に凸の曲線が下に凸の曲線に変わる点と表現することもできる。「ピーク」とは、DSC 曲線において、曲線が低温側のベースラインから離れてから再度同じベースラインに戻るまでの部分を示す。「ベースライン」とは、試験片に転移及び反応を生じない温度領域の DSC 曲線のことと示す。40

【0048】

本実施形態において、共重合体又は熱可塑性ポリマー（以下「共重合体等」という。）のガラス転移温度、すなわち T_g は、例えば、共重合体等を製造するのに用いるモノマーの種類及び各モノマーの配合比を変更することにより適宜調整できる。共重合体等の T_g は、共重合体又は熱可塑性ポリマーの製造に用いられる各モノマーについて一般に示されているそのホモポリマーの T_g （例えば、「ポリマーハンドブック」（A WILEY - INTERSCIENCE PUBLICATION）に記載）とモノマーの配合比から概略で推定することができる。例えば約 100 の T_g のポリマーを与えるスチレン、メチルメタクリレート、及びアクリルニトリルなどのモノマーを高比率で配合した共重合体等は、高い T_g を有する。また、例えば約 -80 の T_g のポリマーを与えるブタジエン50

や約 - 50 の T_g のポリマーを与える n - プチルアクリレ - ト及び 2 - エチルヘキシルアクリレ - トなどのモノマーを高い比率で配合した共重合体等は、低い T_g を有する。

また、ポリマーの T_g は FOX の式 (下記式 (2)) より概算することができる。なお、共重合体等のガラス転移温度としては、上記 DSC を用いた方法により測定したものを採用する。

$$1 / T_g = W_1 / T_{g1} + W_2 / T_{g2} + \dots + W_i / T_{gi} + \dots + W_n / T_{gn} \quad (2)$$

ここで、式 (2) 中において、 T_g (K) は、コポリマーの T_g を示し、 T_{gi} (K) は、各モノマー i のホモポリマーの T_g を示し、 W_i は、各モノマーの質量分率を示す。

【0049】

本実施形態に係る共重合体が有する、 $740 \text{ cm}^{-1} \sim 770 \text{ cm}^{-1}$ の 波数 における赤外吸収ピーク強度に対する $1720 \text{ cm}^{-1} \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の 波数 における赤外吸収ピーク強度の比が、1 ~ 1.8 であると好ましい。この赤外吸収ピーク強度の比は、共重合体が、単量体単位として、芳香族ビニル化合物単量体及び (メタ) アクリル酸エステル単量体を有する場合に 2 ~ 1.5 であることがより好ましく、5 ~ 1.0 であることがさらに好ましい。なお、前者のピークは芳香族ビニル化合物単量体の芳香環に由来し、後者のピークは (メタ) アクリル酸エステル単量体の (メタ) アクリロイル基に由来すると考えられる。したがって、かかる熱可塑性ポリマーは、芳香族ビニル化合物単量体と (メタ) アクリル酸エステル単量体との合計を 100 質量%とした場合、芳香族ビニル化合物単量体を例えれば約 5 質量% ~ 50 質量% 含むことになるので、電極への接着性とハンドリング性のバランスの観点から好ましい。なお、かかる赤外吸収ピーク強度の比は、下記実施例に記載の赤外吸収分析から求めることができる。

【0050】

本実施形態のセパレータにおいて、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒 (質量比 2 : 3) に対する共重合体の膨潤度が 0.5 倍 ~ 6.0 倍以下であると好ましく、1.0 倍 ~ 5.0 倍であるとより好ましい。この膨潤度が 6.0 倍以下であることにより、セパレータのイオン抵抗が低下するのをより有効かつ確実に抑制することにより、蓄電デバイスの信頼性をより高めることができ、レート特性を向上させると共に、膜強度も更に高めることが可能となる。なお、ポリマー層が 2 種以上の共重合体を含む場合、膨潤度は、各々の共重合体の膨潤度の加重平均とする。

【0051】

共重合体は、例えば、通常の乳化重合法によって得られる。乳化重合の方法に関しては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、水性媒体中で上述の単量体、界面活性剤、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じて用いられる他の添加剤成分を基本組成成分とする分散系において、上記各単量体からなる単量体組成物を重合することにより共重合体が得られる。重合に際しては、供給する単量体組成物の組成を全重合過程で一定にする方法や、重合過程で逐次又は連続的に変化させることによって、生成する樹脂分散体の粒子の形態的な組成変化を与える方法等、必要に応じて様々な方法が利用できる。共重合体を乳化重合により得る場合、例えば、水と、その水中に分散した粒子状の共重合体とを含む分散体 (ラテックス) の形態であってもよい。

【0052】

界面活性剤は、一分子中に少なくとも 1 つ以上の親水基と 1 つ以上の親油基とを有する化合物である。界面活性剤としては、例えば、非反応性のアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンズルフォン酸塩、アルキルナフタレンスルフォン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸塩、ナフタレンスルフォン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、及び、非反応性のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多環フ

10

20

30

40

50

エニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、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ソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。これらの他に、親水基と親油基とを有する界面活性剤の化学構造式の中にエチレン性二重結合を導入した、いわゆる反応性界面活性剤を用いてもよい。

【0053】

反応性界面活性剤の中のアニオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸基、スルホネート基又は硫酸エステル基及びこれらの塩を有するエチレン性不飽和单量体が挙げられ、スルホン酸基、又はそのアンモニウム塩若しくはアルカリ金属塩である基（アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基）を有する化合物であることが好みしい。具体的には、例えば、アルキルアリルスルホコハク酸塩（例えば、三洋化成株式会社製エレミノール（商標）JS-20、花王株式会社製ラテムル（商標。以下同様。）S-120、S-180A、S-180が挙げられる。）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル塩（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロン（商標。以下同様。）HS-10が挙げられる。）、-〔1-〔（アリルオキシ）メチル〕-2-（ノニルフェノキシ）エチル〕- - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩（例えば、株式会社ADEKA製アデカリーソープ（商標。以下同様。）SE-10Nが挙げられる。）、アンモニウム= -スルホナト- - 1-（アリルオキシメチル）アルキルオキシポリオキシエチレン（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-10が挙げられる。）、スチレンスルホン酸塩（例えば、東ソー有機化学株式会社製スピノマー（商標）NaSSが挙げられる。）、-〔2-〔（アリルオキシ）-1-（アルキルオキシメチル）エチル〕- - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩（例えば、株式会社ADEKA製アデカリーソープSR-10が挙げられる。）、ポリオキシエチレンポリオキシブチレン（3-メチル-3-ブテニル）エーテルの硫酸エステル塩（例えば、花王株式会社製ラテムルPD-104が挙げられる。）が挙げられる。

【0054】

また、反応性界面活性剤の中のノニオン性界面活性剤としては、例えば、-〔1-〔（アリルオキシ）メチル〕-2-（ノニルフェノキシ）エチル〕- - ヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、株式会社ADEKA製アデカリーソープNE-20、NE-30、NE-40が挙げられる。）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50が挙げられる。）、-〔2-〔（アリルオキシ）-1-（アルキルオキシメチル）エチル〕- - ヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、株式会社ADEKA製アデカリーソープER-10が挙げられる。）、ポリオキシエチレンポリオキシブチレン（3-メチル-3-ブテニル）エーテル（例えば、花王株式会社製ラテムルPD-420が挙げられる。）が挙げられる。

【0055】

上記各種界面活性剤の中でも、反応性界面活性剤が好ましく、より好ましくはアニオン性の反応性界面活性剤であり、さらに好ましくはスルホン酸基を有する反応性界面活性剤である。界面活性剤は、单量体組成物100質量部に対して0.1~5質量部用いることが好みしい。界面活性剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0056】

ラジカル重合開始剤としては、熱又は還元性物質によりラジカル分解して单量体の付加重合を開始させるものであり、無機系開始剤及び有機系開始剤のいずれも用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、水溶性又は油溶性の重合開始剤を用いることができる。水溶性の重合開始剤としては、例えば、ペルオキソニ硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物-還元剤のレドックス系が挙げられる。ペルオキソニ硫酸塩としては、例えば、ペルオキソニ硫酸カリウム（KPS）、ペルオキソニ硫酸ナトリウム（N

10

20

30

40

50

P S)、及びペルオキソニ硫酸アンモニウム (APS) が挙げられ、過酸化物としては、例えば、過酸化水素、t - ブチルハイドロパーオキサイド、t - ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、及び過酸化ベンゾイルが挙げられ、水溶性のアゾビス化合物としては、例えば、2 , 2 - アゾビス (N - ヒドロキシエチルイソブチルアミド)、2 , 2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 2 塩化水素、4 , 4 - アゾビス (4 - シアノペニタン酸) が挙げられ、過酸化物 - 還元剤のレドックス系としては、例えば、上記過酸化物にナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、L - アスコルビン酸、及びその塩、第一銅塩、並びに第一鉄塩等の還元剤の1種又は2種以上を組み合わせたものが挙げられる。

10

【0057】

ラジカル重合開始剤は、単量体組成物100質量部に対して、好ましくは0.05~2質量部用いることができる。ラジカル重合開始剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0058】

なお、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体 (A) と、その他の単量体 (B) とを含む単量体組成物を乳化重合し、重合体粒子が溶媒 (水) 中に分散した分散体を形成する場合、得られた分散体の固形分としては、30質量%~70質量%であることが好ましい。

【0059】

また、分散体は、長期の分散安定性を保つため、そのpHを5~12の範囲に調整されることが好ましい。pHの調整には、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びジメチルアミノエタノール等のアミン類を用いることが好ましく、アンモニア (水) 又は水酸化ナトリウムによりpHを調整することがより好ましい。

20

【0060】

本実施形態の水分散体は、上記特定の単量体を含む単量体組成物を共重合して得られる共重合体を、水中に分散した粒子 (共重合体粒子) として含む。水分散体には、水及び共重合体以外に、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や、分散剤、滑剤、増粘剤、殺菌剤等が含まれていてもよい。

【0061】

共重合体粒子の平均粒径は、好ましくは50~750nm、より好ましくは100~400nm、更に好ましくは130~180nmである。共重合体粒子の平均粒径を50nm以上とすることは、ポリマー層と、その層を持たした後述の基材とを備えるセパレータの透気度を、より良好に維持できることから好ましい。また、共重合体粒子の平均粒径を750nm以下とすることは、水分散体の分散安定性を確保する観点から好ましい。共重合体粒子の平均粒径は、下記実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

30

【0062】

なお、共重合体が単量体単位として芳香族ビニル化合物単量体と (メタ) アクリル酸エステル単量体とを有することは、熱分解ガスクロマトグラフィーによって確認できる。より具体的には、上記のうちのそれぞれの単量体のホモポリマーを熱分解ガスクロマトグラフィーによって測定し、予め、その熱分解物の保持時間を決定する。次いで、共重合体を熱分解ガスクロマトグラフィーによって同様の条件にて測定し、同じ保持時間に熱分解物のピークを有する場合、同共重合体単量体単位として上記の単量体を有していると推定できる。また、上記のうちのそれぞれの単量体のホモポリマーを内部標準として、共重合体単量体単位中のそれぞれの単量体の割合を求めることが可能である。

40

【0063】

本実施形態のセパレータは、基材の少なくとも片面の少なくとも一部にポリマー層を有するので、熱プレスの工程を経て、電極及びセパレータ間を接着させることができる。すなわち、ポリマー層は、接着層として機能し得るものである。

熱可塑性ポリマーは、その全量に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは

50

90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上、上記共重合体を含む。その熱可塑性ポリマーは、上記共重合体以外に、本発明の課題解決を損なわない程度の、その他の成分を含んでもよい。

【0064】

本実施形態に用いる基材は、それ自体が、従来セパレータとして用いられていたものであってもよい。基材としては、電子伝導性がなくイオン伝導性があり、有機溶媒の耐性が高い、孔径の微細な多孔質膜であると好ましい。そのような多孔質膜としては、例えば、ポリオレフィン系（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン及びポリ塩化ビニル）、及びそれらの混合物又は共重合体等の樹脂を主成分として含む微多孔膜、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фон、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ポリシクロオレフィン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂を主成分として含む微多孔膜、ポリオレフィン系の纖維を織ったもの（織布）、ポリオレフィン系の纖維の不織布、紙、並びに、絶縁性物質粒子の集合体が挙げられる。これらの中でも、塗工工程を経てポリマー層を得る場合に塗工液の塗工性に優れ、セパレータの膜厚をより薄くして、電池等の蓄電デバイス内の活物質比率を高めて体積当たりの容量を増大させる観点から、ポリオレフィン系の樹脂を主成分として含むポリオレフィン微多孔膜が好ましい。なお、ここで「主成分として含む」とは、50質量%を超えて含むことを意味し、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、なおも更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上含み、100質量%であってもよい。

10

20

【0065】

基材の厚さは、好ましくは0.5～40μmであり、より好ましくは1～30μmであり、更に好ましくは1～10μmである。基材の厚さがこの範囲内にあると、電池等の蓄電デバイス内でのセパレータによる抵抗がより小さくなり、また、ポリマー層を、塗工工程を経て得る場合に、基材への塗工時の作業性が更に良好になる。

【0066】

本実施形態において、基材の材料として用いられるポリオレフィン系の樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のホモポリマー、コポリマー、更にはこれらの混合物が挙げられる。ポリエチレンとしては、低密度、中密度、高密度のポリエチレンが挙げられ、突き刺し強度や機械的な強度の観点から、高密度のポリエチレンが好ましい。また、これらのポリエチレンは柔軟性を付与する目的から2種以上を混合してもよい。これらポリエチレンの製造の際に用いられる重合触媒も特に制限はなく、例えば、チーグラー・ナッタ系触媒、フィリップス系触媒及びメタロセン系触媒が挙げられる。高機械強度と高透過性とを両立させる観点から、ポリエチレンの粘度平均分子量は10万以上120万以下であると好ましく、より好ましくは20万以上300万以下である。

30

【0067】

なお、粘度平均分子量(M_v)は、ASTM-D4020に基づき、溶剤としてデカリニを用い、測定温度135℃で測定された極限粘度[η]から、下記式により算出される。

$$\text{ポリエチレン: } [\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67} \text{ (Chiangの式)}$$

40

$$\text{ポリプロピレン: } [\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0068】

ポリプロピレンとしては、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーが挙げられ、1種類又は2種類以上を混合して用いることができる。また、重合触媒も特に制限はなく、例えば、チーグラー・ナッタ系触媒及びメタロセン系触媒が挙げられる。また、ポリプロピレンの立体規則性にも特に制限はなく、アイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのいずれであってもよい。ただし、安価である点からアイソタクチックポリプロピレンを用いるのが好ましい。さらに本発明による効果を損なわない範囲で、基材にはポリエチレン及びポリプロピレン以外のポリオレフィン、及び酸化防止剤、核剤などの添加剤を適量添加してもよい。

50

【0069】

ポリオレフィン系の樹脂を主成分として含む基材を作製する方法は、公知のものであってもよい。その作製方法としては、例えば、乾式の作製方法及び湿式の作製方法が挙げられる。乾式の作製方法では、例えば、まず、ポリプロピレン又はポリエチレンなどのポリオレフィン系の樹脂を溶融押出によりフィルムを製膜する。その後に、低温でフィルムをアニーリングして結晶ドメインを成長させ、この状態で延伸して非晶領域を延ばすことによって基材としての微多孔膜を形成する。また、湿式の作製方法では、例えば、まず、炭化水素溶媒やその他の低分子材料とポリプロピレン又はポリエチレンなどのポリオレフィン系の樹脂を混合した後にフィルム状に成形する。次いで、非晶相に溶媒や低分子材料が集まり島相を形成し始めたフィルムを、それらの溶媒や低分子材料を他の揮発しやすい溶媒を用いて除去することで、基材としての微多孔膜を形成する。10

【0070】

基材としての不織布又は紙を作製する方法は、公知のものであってもよい。その作製方法としては、例えば、ウェブをバインダーに浸漬、乾燥して纖維間結合させるケミカルボンド法；ウェブに熱溶融性纖維を混ぜ込み、その纖維を部分的に溶融し纖維間結合させるサーマルボンド法；ウェブに刺のあるニードルを繰り返し突き刺し、纖維を機械的に絡めるニードルパンチ法；高圧の水流をノズルからネット（スクリーン）を介してウェブに噴射し、纖維間を絡める水流交絡法が挙げられる。

【0071】

本実施形態に用いる基材は、強度や硬度、熱収縮率を制御する目的で、フィラー（無機フィラー又は有機フィラー）や纖維化合物を含んでもよい。また、基材が非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜の層を積層したものである場合に、密着性を向上させたり、電解液との表面張力を下げて液の含浸性を向上させる目的で、予め低分子化合物や高分子化合物で基材表面を被覆処理したり、紫外線などの電磁線処理、コロナ放電・プラズマガスなどのプラズマ処理を基材表面に施してもよい。特に、電解液の含浸性が高く、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜の層との密着性を得やすい点から、カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基などの極性基を含有する高分子化合物で被覆処理するのが好ましい。20

【0072】

本実施形態に用いる基材は、引き裂き強度や、突刺強度を高める目的で、上述の基材同士を重ねた多層構造であってもよい。具体的には、ポリエチレン微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜との積層膜、不織布とポリオレフィン系微多孔膜との積層膜が挙げられる。30

【0073】

基材の透気度は、特に限定されないが、蓄電デバイスの性能を高める観点から、好ましくは $10 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以上、より好ましくは $50 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以上であり、好ましくは $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下、より好ましくは $500 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下である。透気度を $10 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以上とすることは、蓄電デバイスの自己放電をより抑制する観点から好ましい。一方、 $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下とすることは、更に良好な充放電特性を得る観点から好ましい。

【0074】

また、同様の観点から、基材の気孔率は、蓄電デバイスの性能を高めると共に機械的強度を向上させる観点から好ましくは 20% 以上、より好ましくは 35% 以上であり、好ましくは 90% 以下、好ましくは 80% 以下である。気孔率を 20% 以上とすることは、更に優れたセパレータの透過性を確保する観点から好ましい。一方、90% 以下とすることは、更に優れた突刺強さを確保する観点から好ましい。40

【0075】

さらに、基材の突刺強度は、セパレータとしての信頼性向上の観点及び熱収縮を抑制する観点から、好ましくは $200 \text{ g} / 20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $300 \text{ g} / 20 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $2000 \text{ g} / 20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1000 \text{ g} / 20 \mu\text{m}$ 以下である。突刺強度が $200 \text{ g} / 20 \mu\text{m}$ 以上であることは、電池捲回時における脱落した活物質等による破膜を一層抑制する観点から好ましい。また、充放電に伴う電極の膨50

張収縮によって短絡する懸念を更に抑制する観点からも好ましい。一方、2000 g / 20 μm 以下とすることは、加熱時の配向緩和による幅収縮をより低減できる観点から好ましい。

【0076】

これら透気度、気孔率及び突刺強度は、実施例に記載の方法に準じて測定される。

【0077】

(ポリマー層の基材に対する担持量)

本実施形態におけるポリマー層の基材に対する担持量は、固形分で0.05 g / m^2 以上1.50 g / m^2 以下が好ましく、より好ましくは0.07 g / m^2 以上1.00 g / m^2 以下であり、更に好ましくは0.10 g / m^2 以上0.70 g / m^2 以下である。その層の基材に対する担持量を0.05 g / m^2 以上1.50 g / m^2 以下とすることは、得られるセパレータにおいて、ポリマー層と基材との接着力を一層向上させる一方で、基材の孔を閉塞することによるサイクル特性(透過性)の低下を一層抑制する観点から好ましい。

【0078】

ポリマー層の基材に対する担持量は、例えば、塗布液の熱可塑性ポリマー又は共重合体濃度や熱可塑性ポリマー溶液の塗布量を変更することにより調整することができる。ただし、担持量の調整方法は上記に限定されない。

【0079】

(表面被覆率)

本実施形態では、ポリマー層が、基材の一面当たりの表面積に対して、80%以下の表面被覆率で基材の表面上に存在することが好ましく、より好ましくは50%以下、更に好ましくは45%以下、特に好ましくは40%以下の表面被覆率で基材の表面上に存在する。また、ポリマー層が5%以上の表面被覆率で基材の表面上に存在することが好ましい。このポリマー層の表面被覆率を80%以下とすることは、熱可塑性ポリマー(例えば、上記共重合体)による基材の孔の閉塞を更に抑制し、セパレータの透過性を一層向上する観点から好ましい。一方、表面被覆率を5%以上とすることは、電極との接着性を一層向上する観点から好ましい。

【0080】

本実施形態におけるポリマー層の表面被覆率は、例えば、後述のセパレータの製造方法において、基材に塗布する塗布液中の熱可塑性ポリマー又は共重合体濃度、塗布液の塗布量、塗布方法及び塗布条件を変更することにより調整することができる。ただし、表面被覆率の調整方法は、それらに限定されない。また、本実施形態におけるポリマー層の表面被覆率は、下記実施例に記載の方法に準じて測定される。

【0081】

(ポリマー層の平均厚さ)

本実施形態のセパレータにおけるポリマー層の平均厚さは、特に限定されないが、2.0 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは1.0 μm 以下、更に好ましくは0.5 μm 以下である。ポリマー層の平均厚さを2.0 μm 以下とすることは、ポリマー層による透過性低下を抑制すると共に、セパレータをロールとして保管した際のポリマー層同士又はポリマー層と基材との貼り付きを効果的に抑制する観点から好ましい。本実施形態におけるポリマー層の平均厚さは、例えば、基材に塗布する塗布液における熱可塑性ポリマー又は共重合体濃度や塗布液の塗布量、塗布方法及び塗布条件を変更することにより調整することができる。ただし、ポリマー層の平均厚さの調整方法は、それらに限定されない。

【0082】

(基材上のポリマー層の存在形態)

本実施形態におけるポリマー層の基材上の存在形態(パターン)は、特に限定されず、基材の全面に亘って存在してもよく、あるいは、例えば図1に黒塗りで示す平面形状を有していてもよい。すなわち、ポリマー層は、例えば、ドット状(例えば図1の(A))、格子目状(例えば図1の(B))、線状(例えば図1の(C))、縞状(例えば図1の

10

20

30

40

50

(D)）、亀甲模様状（例えば図1の(E)）等のような平面形状で存在してもよい。

【0083】

これらの中では、透過性を確保する観点、及び電極との均一な接着性を一層向上させる観点から、ポリマー層が基材の少なくとも片面上にドット状に存在することが好ましい。「ドット状」とは、基材上にポリマー層が島状に存在し、ポリマー層が存在しない部分が海状になっている海島構造の状態を示す。なお、ポリマー層が島状に独立して存在しても、その一部が連続的な面を形成していてもよいが、ポリマー層が殆どの部分で連続し、基材の大部分がポリマー層で覆われた状態である場合（海島構造の海がポリマー層であるような場合）は含まない。

【0084】

ポリマー層が島状に独立して存在する場合、島状のドットの間隔（隣り合う島状ドットの端部間の距離）は、5 μm～500 μmであることが、電極への密着性とサイクル特性との両立の点から好ましい。また、ドットの大きさ（1つのドットの最も長い径；長径）は、特に限定されないが、平均で、20 μm以上1000 μm以下が好ましく、より好ましくは30 μm以上800 μm以下、更に好ましくは50 μm以上500 μm以下である。当該ポリマー層のドットの平均長径を20 μm以上1000 μm以下とすることは、電極との接着性を確保する観点から好ましい。

【0085】

ポリマー層のドットの平均長径は、例えば、塗布液の共重合体又は熱可塑性ポリマー濃度、塗布液の塗布量、塗布方法、及び塗布条件を変更することにより調整することができる。ただし、ポリマー層のドットの平均長径を調整する方法は、それらに限定されない。

【0086】

また、本実施形態では、熱可塑性ポリマーがガラス転移温度を少なくとも2つ有していることが好ましい。これにより、電極への接着性とハンドリング性とのバランスをより良好に両立することができる。

【0087】

本実施形態では、用いる熱可塑性ポリマーのガラス転移温度のうち少なくとも1つが20未満の領域に存在することが好ましい。これにより、基材との密着性に一層優れ、その結果、セパレータは電極との密着性により優れるという効果を奏する。同様の観点から、用いる熱可塑性ポリマーのガラス転移温度のうち少なくとも1つが、15以下の領域に存在することがより好ましく、更に好ましくは-30以上15以下の領域に存在する。熱可塑性ポリマーと基材との密着性を高めつつ、ハンドリング性を更に良好に保持する点から、20未満の領域に存在するガラス転移温度が-30以上15以下の領域にのみ存在することが好ましい。

【0088】

本実施形態では、用いる熱可塑性ポリマーのガラス転移温度のうち少なくとも1つが20以上の領域に存在することが好ましい。これにより、セパレータと電極との接着性及びハンドリング性に更に優れるという効果を奏する。また、用いる熱可塑性ポリマーのガラス転移温度のうち少なくとも1つが20以上120以下の領域に存在することがより好ましく、更に好ましくは50以上120以下である。上記範囲にガラス転移温度が存在することで、更に良好なハンドリング性を付与できる。さらに、電池作製時の加圧により発現する電極とセパレータとの間の密着性を一層高めることができる。熱可塑性ポリマーと基材との密着性を一層高めつつ、ハンドリング性を更に良好に保持する点から、20以上の領域に存在するガラス転移温度は、20以上120以下の領域にのみ存在することが好ましく、50以上120以下の領域にのみ存在することがより好ましい。

【0089】

熱可塑性ポリマーがガラス転移温度を少なくとも2つ有することは、例えば、2種類以上の熱可塑性ポリマーをブレンドする方法や、コアシェル構造を備える熱可塑性ポリマーを用いる方法によって達成できるが、これらの方法に限定されない。コアシェル構造とは

10

20

30

40

50

、中心部分に属するポリマーと、外殻部分に属するポリマーが異なる組成からなる、二重構造の形態をしたポリマーである。

【0090】

特に、ポリマーブレンドやコアシェル構造は、ガラス転移温度の高いポリマーと低いポリマーとを組み合せることにより、熱可塑性ポリマー全体のガラス転移温度を制御できる。また、熱可塑性ポリマー全体に複数の機能を付与できる。例えば、ブレンドの場合は、特にガラス転移温度が20以上の領域に存在するポリマーと、ガラス転移温度が20未満の領域に存在するポリマーとを、2種類以上ブレンドすることで、耐ベタツキ性と基材への塗れ性とを更に良好に両立することができる。ブレンドする場合の混合比としてはガラス転移温度が20以上の領域に存在するポリマーと、ガラス転移温度が20未満の領域に存在するポリマーとの比が0.1:99.9~99.9:0.1の範囲であることが好ましく、より好ましくは、5:95~95:5であり、更に好ましくは50:50~95:5であり、特に好ましくは60:40~90:10である。コアシェル構造の場合は、外殻ポリマーの種類を変えることにより、ポリオレフィン微多孔膜など他材料に対する接着性や相溶性の調整ができ、中心部分に属するポリマーの種類を変更することで、例えば熱プレス後の電極への接着性を高めたポリマーに調整することができる。また、粘性の高いポリマーと弾性の高いポリマーとを組み合わせて粘弾性の制御をすることもできる。

10

【0091】

なお、コアシェル構造を備える熱可塑性ポリマーのシェルのガラス転移温度は、特に限定されないが、20未満が好ましく、15以下がより好ましく、-30以上15以下が更に好ましい。また、コアシェル構造を備える熱可塑性ポリマーのコアのガラス転移温度は、特に限定されないが、20以上が好ましく、20以上120以下がより好ましく、50以上120以下が更に好ましい。

20

【0092】

本実施形態におけるセパレータは、耐熱性の指標であるショート温度が、好ましくは150以上であり、より好ましくは160以上である。ショート温度を150以上とすることは、蓄電デバイスの安全性の観点から好ましい。なお、ショート温度は、特許第4733232号公報に記載の方法により測定される。

【0093】

30

また、本実施形態におけるセパレータは、後述の方法で測定される電極との密着性が50%以上であることが好ましい。

【0094】

(熱可塑性ポリマー担持蓄電デバイス用セパレータの製造方法)

本実施形態において、共重合体を含む熱可塑性ポリマーを基材の少なくとも一方の面(片面)に担持する方法は、特に限定されない。例えば、熱可塑性ポリマーを含有する塗布液を基材の少なくとも一方の面に塗布した後、必要に応じて塗布液の溶媒又は分散媒を除去する方法が挙げられる。

【0095】

塗布液に含まれる溶媒又は分散媒は、特に限定されないが、水が好ましい。塗布液を基材に塗布する際に、塗布液が基材の内部にまで入り込んでしまうと、共重合体を含む熱可塑性ポリマーが、基材の孔の表面及び内部を閉塞し透過性が低下しやすくなる。この点、塗布液の溶媒又は分散媒として水を用いる場合には、基材の内部に塗布液が入り込み難くなり、共重合体を含む熱可塑性ポリマーは主に基材の外表面上に存在しやすくなるため、透過性の低下をより効果的に抑制できるので好ましい。また、水と併用可能な溶媒又は分散媒としては、例えば、エタノール及びメタノールを挙げることができる。

40

【0096】

塗布液を基材に塗布する方法については、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定ではなく、例えば、グラビアコーティング法、小径グラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、トランクファロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコー

50

ター法、ナイフコーナー法、エアドクタコーナー法、ブレードコーナー法、ロッドコーナー法、スクイズコーナー法、キャストコーナー法、ダイコーナー法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法が挙げられる。

【0097】

本実施形態においては、塗布液の塗布に先立ち、基材表面に表面処理を施すことが、塗布液をより塗布しやすくなると共に基材と熱可塑性ポリマーとの接着性が向上するため、好ましい。表面処理の方法は、基材の構造（例えばポリオレフィン微多孔膜の多孔質構造）を著しく損なわない方法であれば特に限定はなく、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、及び紫外線酸化法が挙げられる。

【0098】

本実施形態において、基材に塗布した塗布液から溶媒を除去する場合には、基材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、基材としてポリオレフィン微多孔膜を用いる場合、基材を固定しながらそ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、共重合体に対する貧溶媒に浸漬して共重合体を凝固させると同時に溶媒を抽出する方法が挙げられる。

【0099】

また、共重合体が共重合体粒子を含み、基材がポリオレフィン微多孔膜である場合、上記共重合体の粒子と基材であるポリオレフィン微多孔膜との密着性を高める目的で、ガラス転移温度（Tg）が20℃以下である共重合体粒子を混合して用いることもできる。Tgが20℃以下の共重合体粒子は、共重合体粒子の全量に対して5～50質量%含まれることが好ましい。また、上記Tgが20℃以下の共重合体の膨潤度は、特に限定されないが、密着性をより有効に発現する観点から、10～100倍以下であることが好ましい。

【0100】

【蓄電デバイス用セパレータ】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスは、特に限定されないが、例えば、非水系電解液二次電池等の電池、コンデンサー及びキャパシタが挙げられる。それらの中でも、本発明による作用効果による利益がより有効に得られる観点から、電池が好ましく、非水系電解液二次電池がより好ましく、リチウムイオン二次電池が更に好ましい。本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、基材上にポリマー層を備えるため、捲回時のハンドリング性、電極活物質との接着性、及び透過性にも優れる。

【0101】

本実施形態のセパレータは、特に限定されないが、下記の方法で測定される、熱可塑性ポリマーを含有する層側を正極集電体のアルミニウム箔に80、10MPaの圧力で2分間加圧した場合の剥離強度（以下、「加熱剥離強度」ともいう。）が条件1及び条件2のいずれかにおいて4mN/mm以上であることが好ましい。加熱剥離強度が上記範囲にあるセパレータは、後述の蓄電デバイスに適用する際に、電極とセパレータとの密着性に優れる点で好ましい。

【0102】

（条件1）

被着体として正極集電体（富士加工紙（株）製アルミニウム箔、厚さ：20μm）を30mm×150mmに切り取る。一方、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを2:3の比率（体積比）にて混合した電解液（富山薬品工業製）に、セパレータ（サイズ：幅20mm、長さ100mm）を浸漬して十分に濡らした後に引き上げる。次いで、上記集電体に十分に濡らしたセパレータをそのポリマー層側から重ね合わせた後、それを2枚のテフロン（登録商標）シート（ニチアス（株）製ナフロンPTFEシート TOMBONo.9000（製品名））で挟む。それらに対して80、10MPaの条件下、2分間プレスを行って得られた積層体を加熱剥離強度試験用（条件1）のサンプルとする。得られた試験用サンプルのセパレータと集電体との間の90°剥離強度を、（株）イマダ製のフォースゲージZP5N及びMX2-500N（製品名）を用いて、引張速度50mm/分で測定する。

10

20

30

40

50

【0103】

(条件2)

被着体として正極集電体(富士加工紙(株)製アルミニウム箔、厚さ:20μm)を30mm×150mmに切り取り、その集電体にセパレータ(サイズ:幅20mm、長さ100mm)をそのポリマー層側から重ね合せた後、それらを2枚のテフロン(登録商標)シート(ニチアス(株)製ナフロンPTFEシートTOMB0-No.9000(製品名))で挟む。これらに対して80、10MPaの条件で、2分間プレスを行って得られた積層体を加熱剥離強度試験用(条件2)のサンプルとする。得られた試験用サンプルのセパレータと集電体との間の90°剥離強度を、(株)イマダ製のフォースゲージZP5N及びMX2-500N(製品名)を用いて、引張速度50mm/分で測定する。

10

【0104】

また、本実施形態のセパレータをエチレンカーボネット:ジエチルカーボネット=2:3(質量比)の混合溶媒に十分浸漬した後に、上記と同様にしてアルミニウム箔と重ね合わせプレスしたサンプルについて、上記と同様に測定した剥離強度が4mN/mm以上であることも好ましい。

【0105】

また、本実施形態におけるセパレータは、後述の実施例に記載の方法に準じて測定される、2枚重ねて、その積層方向に、温度25、圧力5MPaで3分間加圧した後の90°剥離強度(以下、「常温剥離強度」ともいう。)が40mN/mm以下であることが好ましく、20mN/mm以下であることがより好ましい。これにより、セパレータが耐ブロッキング性に更に優れ、そのハンドリング性がより良好になるという効果が得られる。

20

【0106】

さらに驚くべきことに、本発明者らは常温剥離強度及び加熱剥離強度が上記範囲内であることで、本実施形態のセパレータを電極に加熱プレスした際の密着性が更に向上することを見出した。このような効果が得られる理由は定かでないが、常温剥離強度が上記範囲内にあることは、本実施形態のセパレータの熱可塑性ポリマーを含有する層において、その最表面側にガラス転移温度の高い熱可塑性樹脂が多く存在し、かつ、基材側にガラス転移温度の低い熱可塑性樹脂が多く存在していることを示していると考えられる。すなわち、熱可塑性ポリマーを含有する層の最表面側にガラス転移温度の高い熱可塑性樹脂が多く存在することでベタツキ性が更に抑制され、また、ガラス転移温度の高い熱可塑性樹脂は電極との密着性に優れるため、結果としてベタツキ性が低く、かつ電極への密着性に優れたセパレータが得られたものと考えられる。一方、熱可塑性ポリマーを含有する層の基材側にガラス転移温度の低い熱可塑性樹脂が多く存在することで、基材と熱可塑性樹脂との接着性が向上する結果、基材と熱可塑性樹脂との界面における剥離が抑制され、結果として電極への密着性に優れたセパレータが得られたものと考えられる。

30

【0107】

[積層体]

本実施形態に係る積層体は、上記セパレータと電極とが積層したものである。本実施形態のセパレータは、電極と接着することにより積層体として用いることができる。ここで、「接着」とは、セパレータと電極との剥離強度が、好ましくは4mN/mm以上、より好ましくは6mN/mm以上、さらに好ましくは8mN/mm以上であることをいう。

40

【0108】

積層体は、捲回時のハンドリング性及び蓄電デバイスのレート特性に優れ、さらには、熱可塑性ポリマーと基材との接着性及び透過性にも優れる。そのため、積層体の用途としては、特に限定されないが、例えば、非水電解液二次電池等の電池やコンデンサー、キャパシタ等の蓄電デバイス等に好適に用いられる。

【0109】

本実施形態の積層体に用いられる電極としては、後述の蓄電デバイスの項目に記載のものを用いることができる。

【0110】

50

本実施形態のセパレータを用いて積層体を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、本実施形態のセパレータと電極とを重ね、必要に応じて加熱及び／又はプレスして製造することができる。上記加熱及び／又はプレスは電極とセパレータとを重ねる際に行うことができる。また、電極とセパレータとを重ねた後に円または扁平な渦巻き状に巻回して得られる巻回体に対して加熱及び／又はプレスを行うことで製造することもできる。

【0111】

また、積層体は、正極 - セパレータ - 負極 - セパレータ、又は負極 - セパレータ - 正極 - セパレータの順に平板状に積層し、必要に応じて加熱及び／又はプレスして製造することもできる。

【0112】

より具体的には、本実施形態のセパレータを幅 10 ~ 500 mm (好ましくは 80 ~ 500 mm)、長さ 200 ~ 4000 m (好ましくは 1000 ~ 4000 m) の縦長形状のセパレータとして作製し、当該セパレータを、正極 - セパレータ - 負極 - セパレータ、又は負極 - セパレータ - 正極 - セパレータの順で重ね、必要に応じて加熱及び／又はプレスして製造することができる。

【0113】

上記加熱時の温度としては、40 ~ 120 が好ましい。加熱時間は 5 秒 ~ 30 分が好ましい。上記プレス時の圧力としては、1 ~ 30 MPa が好ましい。プレス時間は 5 秒 ~ 30 分が好ましい。また、加熱とプレスの順序は、加熱をしてからプレスをしても、プレスをしてから加熱をしても、プレスと加熱を同時に行ってもよい。このなかでも、プレスと加熱を同時に行なうことが好ましい。

【0114】

【蓄電デバイス】

本実施形態のセパレータは、電池やコンデンサー、キャパシタ等におけるセパレータや物質の分離に用いることができる。特に、非水電解液電池用セパレータとして用いた場合に、電極への密着性と優れた電池性能を付与することが可能である。本実施形態の蓄電デバイスは、蓄電デバイス用セパレータを備えるものであり、それ以外の構成は、従来知られているものと同様であってもよい。蓄電デバイスは、特に限定されないが、例えば、非水系電解液二次電池等の電池、コンデンサー及びキャパシタが挙げられる。それらの中でも、本発明による作用効果による利益がより有効に得られる観点から、電池が好ましく、非水系電解液二次電池がより好ましく、リチウムイオン二次電池が更に好ましい。以下、蓄電デバイスが非水系電解液二次電池である場合についての好適な態様について説明する。

【0115】

本実施形態のセパレータを備える非水系電解液二次電池は、そのセパレータ以外に、正極、負極及び非水電解液を備える。正極、負極及び非水電解液は特に限定されず、公知のものを用いることができる。

【0116】

正極材料 (正極活物質) としては、特に限定されないが、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMnO_4 、オリビン型 LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物が挙げられる。また、負極材料としては、特に限定されないが、例えば、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体等の炭素材料；シリコン、スズ、金属リチウム、各種合金材料が挙げられる。正極及び負極はそれぞれ集電体を備えてもよく、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔が挙げられ、負極集電体としては、例えば銅箔が挙げられる。

【0117】

非水電解液としては、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いることができ、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。また、電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチ

10

20

30

40

50

ウム塩が挙げられる。

【0118】

本実施形態の蓄電デバイスは、特に限定されないが、例えば、下記のようにして製造される。すなわち、本実施形態のセパレータを幅10～500mm（好ましくは80～500mm）、長さ200～4000m（好ましくは1000～4000m）の縦長形状のセパレータとして作製する。次に、当該セパレータを、正極及び負極と共に、正極-セパレータ-負極-セパレータ、又は負極-セパレータ-正極-セパレータの順で重ねて積層物を得る。次いで、その積層物を、円筒形の又は扁平な渦巻状に巻回して巻回体を得る。そして、当該巻回体を電池缶内に収納し、更に電解液を注入することにより、蓄電デバイスが得られる。また、本実施形態の蓄電デバイスは、正極-セパレータ-負極-セパレータ-正極、又は負極-セパレータ-正極-セパレータ-負極の順に平板状に積層して積層物を得た後、袋状のフィルム内に収容してラミネートし、そこに電解液を注入する工程を経て製造することもできる。また、上記巻回体として上述の積層体を円又は扁平な渦巻き状に巻回したもの用いて製造することもできる。また、蓄電デバイスは、正極-セパレータ-負極-セパレータ、又は負極-セパレータ-正極-セパレータの順に平板状に積層したもの、または上述の積層体を袋状のフィルムでラミネートし、電解液を注入する工程と、場合によって加熱及び／又はプレスを行う工程を経て製造することもできる。上記の加熱及び／又はプレスを行う工程は、上記電解液を注入する工程の前及び／又は後に行うことができる。

【0119】

なお、上述した各種パラメータについては、特に断りのない限り、後述する実施例における測定法に準じて測定される値である。

【実施例】

【0120】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明をするが、本発明は実施例に限定されるものではない。以下の合成例、製造例、実施例及び比較例において用いられた各種物性の測定方法や評価方法は、以下のとおりである。

【0121】

【測定方法】

(1) 固形分

得られた共重合体の水分散体をアルミ皿上に約1g精秤し、このとき量り取った水分散体の質量を(a)gとした。それを、130の熱風乾燥機で1時間乾燥し、乾燥後の共重合体の乾燥質量を(b)gとした。下記式により固形分を算出した。

$$\text{固形分} = (b) / (a) \times 100 \quad [\%]$$

【0122】

(2) 共重合体粒子の平均粒径

光散乱法による粒径測定装置（LEED & NORTH RUP社製、商品名「MICRO TRAC UPA150」）を用い、50%粒径(nm)を測定し、平均粒径とした。

【0123】

(3) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の目付

10cm×10cm角の試料を基材から切り取り、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倍することで1m²当たりの膜の目付(g/m²)を算出した。

【0124】

(4) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の気孔率

10cm×10cm角の試料を基材から切り取り、その体積(cm³)と質量(g)を求める膜密度を0.95(g/cm³)として下記式を用いて計算した。

$$\text{気孔率} = (1 - \text{質量} / \text{体積} / 0.95) \times 100$$

【0125】

(5) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の透気度

10

20

30

40

50

J I S P - 8 1 1 7 に準拠し、東洋精器株式会社製のガーレー式透気度計、G - B 2 (商標)により測定した透気抵抗度を透気度とした。

【0126】

(6) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の突刺強度

カトーテック製のハンディー圧縮試験器K E S - G 5 (商標)を用いて、開口部の直径11.3 mmの試料ホルダーで基材を固定した。次に固定された基材の中央部に対して、先端の曲率半径が0.5 mmである針を用い、突刺速度2 mm / secの条件で、25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突刺強度(g)を得た。

【0127】

(7) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の平均孔径

キャピラリー内部の流体は、流体の平均自由工程がキャピラリーの孔径より大きいときはクヌーセンの流れに、小さい時はポアズイユの流れに従うことが知られている。そこで、基材の透気度測定における空気の流れがクヌーセンの流れに、また、基材の透水度測定における水の流れがポアズイユの流れに従うと仮定した。

【0128】

平均孔径d(μm)は、空気の透過速度定数 R_{gas} (m³ / (m² · sec · Pa))、水の透過速度定数 R_{liq} (m³ / (m² · sec · Pa))、空気の分子速度(m / sec)、水の粘度(Pa · sec)、標準圧力 P_s (= 101325 Pa)、気孔率(%)、膜厚L(μm)から、下記式を用いて求めた。

$$d = 2 \times (R_{liq} / R_{gas}) \times (16 / 3Ps) \times 10^6$$

ここで、 R_{gas} は透気度(秒)から下記式を用いて求めた。

$$R_{gas} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 10^{1325}))$$

また、 R_{liq} は透水度(cm³ / (cm² · sec · Pa))から下記式を用いて求めた。

$$R_{liq} = \text{透水度} / 100$$

【0129】

なお、透水度は次のようにして求めた。直径41 mmのステンレス製の透液セルに、予めエタノールに浸しておいた基材をセットし、その基材のエタノールを水で洗浄した後、約50000 Paの差圧で基材に水を透過させ、120秒間経過した際の透水量(cm³)より、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水度とした。

【0130】

また、 R は気体定数(= 8.314)、絶対温度T(K)、円周率 π 、空気の平均分子量M(= 2.896 × 10⁻² kg / mol)から下記式を用いて求めた。

$$= ((8R \times T) / (\pi \times M))^{1/2}$$

【0131】

(8) ポリマー層の平均厚さ

走査型電子顕微鏡(SEM)「型式S-4800、HITACHI社製」を用い、セパレータの断面観察により測定した。より具体的には、セパレータを1.5 mm × 2.0 mm程度に切り取り、ルテニウム染色した。ゼラチンカプセル内に染色後のサンプルとエタノールとを収容し、液体窒素により凍結させた後、ハンマーでサンプルを割断した。次いで、サンプルをオスミウム蒸着し、加速電圧1.0 kV、30000倍にて観察し、ポリマー層の平均厚さを算出した。なお、SEM画像にて基材(ポリオレフィン微多孔膜)断面の多孔構造が見えない最表面領域をポリマー層領域とした。

【0132】

(9) 共重合体のガラス転移温度

共重合体を含む水分散体(固体分=38~42質量%、pH=9.0)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17 mg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、測定条件は下記の通り

10

20

30

40

50

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。

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。

【0133】

(10)共重合体の赤外吸収分析

BIORAD製の赤外吸収分析装置(製品名「FTS-60A/896 UMA300」)を用い以下のようにして測定した。共重合体の水分散液を60にて24時間真空乾燥し、白色の測定サンプルを得た。これをめのう製乳鉢で粉碎した。同様にKBrを用意し、めのう製乳鉢で粉碎した。KBr 100mgに対して、測定サンプルを0.5mg加え、測定サンプルとKBrをめのう製乳鉢で十分にすり混ぜた後、錠剤を作製し、その錠剤をサンプルにして測定を行った。なお、測定前にバックグラウンドの測定を行った。

測定モード：顕微透過法

検出器：MCT

ビームスプリッター：KBr(臭化カリウム)

スキャンスピード：20kHz

積算回数：64回

分解能： 4 cm^{-1}

測定波数： $4000\sim700\text{ cm}^{-1}$

得られた赤外吸収スペクトルから、 $740\text{ cm}^{-1}\sim770\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で最も赤外吸収強度が大きい波数での赤外吸収ピーク強度($A(A_r)$)と、 $1720\text{ cm}^{-1}\sim1750\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で最も赤外吸収強度が大きい波数での赤外吸収ピーク強度($A(A_c)$)を求め、 $740\text{ cm}^{-1}\sim770\text{ cm}^{-1}$ の波数における赤外吸収ピーク強度と、 $1720\text{ cm}^{-1}\sim1750\text{ cm}^{-1}$ の波数における赤外吸収ピークとの強度比($A(A_c)/A(A_r)$)を算出した。

【0134】

(11)共重合体の電解液に対する膨潤度

共重合体を含む水分散体を130のオープン中に1時間静置して乾燥させた。乾燥させて得られた共重合体の膜を0.5gになるように切り取った。切り取ったサンプルを、エチレンカーボネット：ジエチルカーボネット=2:3(質量比)の混合溶媒10gと一緒に50mLのバイアル瓶に入れ、1日混合溶媒を浸透させた後、サンプルを取り出し、上記混合溶媒にて洗浄し、質量(W_a :g)を測定した。その後、サンプルを150のオープン中に1時間静置してから、質量を測定し(W_b :g)、下記式により共重合体の電解液に対する膨潤度を算出した。

共重合体の電解液に対する膨潤度(倍) = $(W_a - W_b) \div (W_b)$

【0135】

(12)ポリマー層の基材に対する担持量

基材(ポリオレフィン微多孔膜)及びセパレータのそれぞれについて、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切り出したサンプル3枚の総質量を測定し、下記式により、サンプル中のポリマー層の担持量(固形分)を測定した。

10

20

30

40

50

ポリマー層の担持量 (g / m²) = [(セパレータ 3 枚の総質量) - (基材 3 枚の総質量)] ÷ 3 × 1 0 0

【 0 1 3 6 】

[評価方法]

(1 3) セパレータと電極との接着性

セパレータと電極との密着性は、以下の手順で評価した。

(正極の作製)

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (L i C o O₂) 9 2 . 2 質量 % 、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックそれぞれ 2 . 3 質量 % 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (P V D F) 3 . 2 質量 % を、 N - メチルピロリドン (N M P) 中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔の片面にダイコーダーで塗布し、 1 3 0 で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。この時、正極の活物質塗布量は 2 5 0 g / m² 、活物質嵩密度は 3 . 0 0 g / c m³ になるようにした。 10

【 0 1 3 7 】

(負極の作製)

負極活物質として人造グラファイト 9 6 . 9 質量 % 、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩 1 . 4 質量 % とスチレン - ブタジエンコポリマー水分散体 1 . 7 質量 % を、精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ 1 2 μ m の銅箔の片面にダイコーダーで塗布し、 1 2 0 で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。この時、負極の活物質塗布量は 1 0 6 g / m² 、活物質嵩密度は 1 . 3 5 g / c m³ になるようにした。 20

【 0 1 3 8 】

(セパレータと電極との接着性試験)

上記方法により得られた正極を幅 1 7 m m 、長さ 5 0 m m に切断した。一方、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 2 : 3 の比率 (体積比) にて混合した電解液 (富山薬品工業製) に、セパレータ (サイズ : 幅 2 0 m m 、長さ 1 0 0 m m) を浸漬して十分に濡らした後に引き上げた。次いで、上記電極に十分に濡らしたセパレータをポリマー層側の面で重ねた。得られた積層物をアルミニウム製のジップ付き袋に入れ、 8 0 、 1 0 M P a の条件で、 2 分間プレスを行って電極とセパレータとの積層体を得た。その後、積層体を袋から取り出して密着性試験用のサンプルとした。得られた試験用サンプルの基材と電極との間の 9 0 ° 剥離強度を、 (株) イマダ製のフォースゲージ Z P 5 N 及び M X 2 - 5 0 0 N (製品名) を用いて、引張速度 5 0 m m / 分で測定した。剥離強度の値に基づいて、下記の評価基準により評価した。 30

< 評価基準 >

6 m N / m m 以上 ...

4 m N / m m 以上 6 m N / m m 未満 ...

4 m N / m m 未満 ... ×

(セパレータの接着性試験)

アルミニウム箔 (富士加工紙株式会社製、厚さ : 2 0 μ m) を 2 0 m m × 1 0 0 m m に切り取り、そのアルミニウム箔に本実施形態のセパレータにおけるポリマー層側の面を重ね合わせた後、 2 枚のテフロン (登録商標) シート (ニチアス株式会社製、ナフロン (商標) P T F E シート T O M B O - N o . 9 0 0 0) で挟み、 8 0 、 1 0 M P a の圧力で、積層方向に 2 分間加圧した。そうして得られたサンプルにおいて、アルミニウム箔及びセパレータ間の剥離強度を、 (株) イマダのフォースゲージ Z P 5 N 及び M X 2 - 5 0 0 N を用いて、引張速度 5 0 m m / 分で測定した。剥離強度の値に基づいて、下記の評価基準により評価した。 40

< 評価基準 >

4 m N / m m 以上 ...

4 m N / m m 未満 ... ×

【0139】

(14) セパレータのハンドリング性(耐ブロッキング性；常温剥離強度試験)

20 mm × 100 mm に切り取ったセパレータ 2 枚を準備し、それらを重ね合わせた後、2 枚のテフロン(登録商標)シート(ニチアス株式会社製のナフロン(商標)PTFE シート TOMBO - No. 9000)で挟んだ。得られたサンプルについて、温度 25 °C、圧力 10 MPa の条件で 2 分間プレスを行った。プレス後のサンプルにおけるセパレータ同士の 90 °C 剥離強度を、(株)イマダ製のフォースゲージ ZP5N 及び MX2-500N を用いて、引張速度 50 mm / 分で測定した。剥離強度の値に基づいて、下記の評価基準により評価した。

<評価基準>

40 mN / mm 以下 ...

40 mN / mm 超 ... ×

10

【0140】

(15) 耐酸化性の評価

NC セルによるトリクル試験後のセパレータ表面の黒色化具合を観察して耐酸化性を評価した。詳細には、水分散液を塗布したセパレータを 18 mm 、上記「(13) セパレータと電極との密着性」にて作製した正極及び上記負極を 16 mm の円形(円板)に切り出し、正極と負極との活物質面が対向するよう、正極、セパレータ及び負極の順に積層した後に、蓋付きステンレス金属製容器に収納した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミニウム箔と、それぞれ接するように配置した。この容器内に上記電解液を注入して密閉し、その状態で室温にて 1 日放置して電池を得た。なお、電解液は、エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート = 1 / 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiPF₆ を濃度 1.0 mol / L となるように溶解させることにより調製したものを用いた。次いで、25 °C の雰囲気下、6 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 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 3 時間充電を行った。次に 6 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。次に、60 °C の雰囲気下、6 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 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 3 時間充電を行った。次いで、4.2 V を保持するように充電を続けた状態にて 60 °C の雰囲気下で 4 日間保存を行った後、6 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。この電池からセパレータを取り出し、付着物を取り除くためにジメトキシエタン、エタノール、及び 1 規定の塩酸中で各 15 分間の超音波洗浄を行った。その後、空気中にて乾燥し、セパレータの正極接触面側の水分散液塗布部の黒色変色具合を目視にて観察し、耐酸化性の評価を行った。黒色に変色した割合が面積あたりで 5 % 以下のものを、10 % 以下のものを、10 % を超えるものを × と判定した。

20

【0141】

(16) レート特性

セパレータを 18 mm 、上記「(13) セパレータと電極との密着性」にて作製した正極及び上記負極を 16 mm の円形(円板)に切り出し、正極と負極との活物質面が対向するよう、正極、セパレータ及び負極の順に積層した後に、蓋付きステンレス金属製容器に収納した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミニウム箔と接するように配置した。この容器内に上記電解液を注入して密閉し、その状態で室温にて 1 日放置した。なお、電解液は、エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート = 1 / 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiPF₆ を濃度 1.0 mol / L となるように溶解させることにより調製したものを用いた。その後、25 °C の雰囲気下、2 mA (0.3 C) の電流値で電池電圧が 4.2 V になるまで充電し、その電圧に到達後、そのまま 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により、合計 8 時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、6 mA (1 C) の電流値で電池電圧が 3.0 V になるまで放電(定電流放電)して放電容量を測定した。次いで、上記

30

40

50

と同様にして充電を行った後、12 mA (2 C) の電流値で電池電圧が3.0 V になるまで放電 (定電流放電) して放電容量を測定した。

前者 (1 C) の放電容量に対する後者 (2 C) の放電容量の割合を容量維持率 (%) と定義し、容量維持率が 90 % 以上の場合を 、 70 % 以上 90 % 未満の場合を 、 70 % 未満の場合を × として、レート特性を評価した。

【0142】

[合成例 1]

(水分散体 A1)

攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取りつけた反応容器に、イオン交換水 70.4 質量部と、乳化剤として「アクアロン KH 1025」(登録商標、第一工業製薬株式会社製 25 % 水溶液、表中「KH 1025」と表記。以下同様。) 2.0 質量部と、「アデカリアソープ SR 1025」(登録商標、株式会社 ADEKA 製 25 % 水溶液、表中「SR 1025」と表記。以下同様。) 0.5 質量部とを投入した。次いで、反応容器内部の温度を 80 に昇温し、80 の温度を保ったまま、過硫酸アンモニウムの 2 % 水溶液 (表中「APS (a q)」と表記。以下同様。) を 7.5 質量部添加した。過硫酸アンモニウム水溶液を添加終了した 5 分後に、乳化液を滴下槽から反応容器に 150 分かけて滴下した。なお、乳化液は、芳香族ビニル化合物単量体 (表中、「Ar ビニル化合物単量体」と表記。) として、スチレン (表中、「St」と表記。以下同様) 7.8 質量部、(メタ)アクリル酸エステル単量体として、メチルメタクリレート (表中、「MMA」と表記。以下同様。) 2.0 質量部、アクリル酸 (表中、「AA」と表記。以下同様。) 1.0 質量部、メタクリル酸 (表中、「MAA」と表記。以下同様。) 1.0 質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート (A-TMP-T、新中村化学工業株式会社製商品名、表中、「A-TMP-T」と表記。以下同様。) 1.0 質量部、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (表中、「ACSi」と表記。以下同様) 0.5 質量部、乳化剤として「アクアロン KH 1025」(登録商標、第一工業製薬株式会社製 25 % 水溶液) 2.0 質量部、過硫酸アンモニウムの 2 % 水溶液 7.5 質量部、及びイオン交換水 5.2 質量部の混合物をホモミキサーにより 5 分間混合させて作製した。

乳化液の滴下終了後、反応容器内部の温度を 80 に保ったまま 90 分間維持し、その後室温まで冷却した。得られたエマルジョンを、水酸化アンモニウム水溶液 (25 % 水溶液) で pH = 9.0 に調整し、濃度 40 % の水分散体を得た (水分散体 A1)。得られた水分散体 A1 中の共重合体について、上記方法により、Tg、平均粒径、赤外吸収ピーク強度の比及び電解液に対する膨潤度を測定した。得られた結果を表 1 に示す。

【0143】

[合成例 2 ~ 10]

(水分散体 A2 ~ A10)

原材料の種類及び配合比を表 1 に示すように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、水分散体 A2 ~ A10 を得た、なお、表中、「BA」は、ブチルアクリレートを意味する。得られた水分散体 A2 ~ A10 中の共重合体について、上記方法により、Tg、粒子径、赤外吸収ピーク強度の比及び電解液に対する膨潤度を測定した。得られた結果を表 1 に示す。なお、表中、原材料の組成は質量基準である。

【0144】

【表1】

	種別	原材料名	分散体										
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A12
初期	乳化剤	KH1025	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
		SR1025	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	イオン交換水	---	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4
	開始剤	APS(aq)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
乳化液	Arビニル化合物単量体	St	78	50	32	10	10	10	0	0	0	0	10
	(メタ)アクリル酸エステル単量体	MMA	20	48	66	88	58	58	38	80	50	35	48
		BA	0	0	0	0	20	0	60	18	48	63	20
		EHA	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	20
		AA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		MAA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		A-TMPT	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		AcSi	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	単量体合計		101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5
	乳化剤	KH1025	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	開始剤	APS(aq)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	イオン交換水	---	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
	ガラス転移温度Tg (°C)		95	95	95	95	57	55	-10	62	7	-14	60
	粒子径(50%粒径) (nm)		150	150	150	150	140	140	165	155	160	165	160
	赤外吸収ピーク強度比(A(Ac)/A(Ar))		2	5	8	12	12	12	19	19	19	19	12
	電解液膨潤度(倍)		3.6	4.4	4.8	5.0	3.8	4.4	6.0	6.8	6.2	6.2	4.8

【0145】

[製造例1]

(基材B1-1の製造)

Mvが70万であり、ホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、Mvが30万であり、ホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、Mvが40万であるホモポリマーのポリプロピレンとMvが15万であるホモポリマーのポリプロピレンとの混合物(質量比=4:3)10質量部とを、タンブラー式ブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを1質量部添加し、再度タンブラー式ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、窒素雰囲気下で二軸押出機ヘ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7.59×10-5m²/s)を押出機シリンドーにプランジャーポンプにより注入した。押し出される全混合物中に占める流動パラフィンの割合が65質量部となるように、すなわち、ポリマー濃度が35質量部となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

【0146】

次いで、それらを二軸押出機内で230に加熱しながら溶融混練し、得られた溶融混練物を、T-DAYを経て表面温度80に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ成形(cast)して冷却固化することにより、シート状成形物を得た。このシートを同時二軸延伸機にて倍率7×6.4倍、温度112下で延伸した後、塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去後乾燥し、テンター延伸機にて温度130、横方向に2倍延伸した。その後、この延伸シートを幅方向に約10%緩和して熱処理を行い、基材B1-1を得た。

【0147】

得られた基材B1-1について、上記方法により各種物性を測定した。その結果を表2に示す。

[基材B2-1の製造]

水酸化酸化アルミニウム(平均粒径1.0μm)96.0質量部とアクリルラテックス(固体分濃度40%、平均粒径145nm、最低成膜温度0以下)4.0質量部と、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノブコ社製SNディスパーサント5468)1

10

20

30

40

50

.0質量部とを100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、基材B1-1の表面にマイクログラビアコーティングを用いて塗布した。60にて乾燥して水を除去し、多孔層を2μmの厚さで形成して、ポリオレフィン微多孔膜B2-1を得た。得られたポリオレフィン微多孔膜である基材B2-1を基材B1-1と同様に上記方法により評価した。得られた結果を表2に示す。

【表2】

ポリオレフィン微多孔膜 No.	B1-1	B2-1
目付(g/m ²)	7.0	ポリオレフィン 微多孔膜 B1-1に 水酸化酸化 アルミニウムを 2μm塗工
膜厚(μm)	12	
気孔率(%)	40	
透気度(s/100cc)	150	
突刺強度(g)	320	
平均孔径(μm)	0.075	
無機フィラー層の厚さ(μm)	-	2
セパレータの接着性	×	×
セパレータと電極との接着性	×	×
セパレータのハンドリング性	○	○
耐酸化性の評価	-	-
レート特性	◎	◎

【0148】

[実施例1]

固体分で80質量部の水分散体A1と、固体分で20質量部の水分散体A7とを、水に均一に分散させて、熱可塑性ポリマーを含む塗布液(固体分30質量%)を調製した。次いで、基材B1の片面にマイクログラビアコーティングを用いて、ポリマー層がドット状になるように塗布液を塗布した。その後、60にて塗布後の塗布液を乾燥して水を除去した。さらに、基材B1のもう片面にも同様に塗布液を塗布し、再度上記と同様にして乾燥させた。こうして、基材B1の両面にポリマー層を形成したセパレータを得た。

得られたセパレータについて、上記方法により、ハンドリング性、接着性、耐酸化性及びレート特性を評価した。得られた結果を表3に示す。

【0149】

[比較例1]

塗布液として、旭化成ケミカルズ社製のステレンブタジエンポリマー(グレード名:L1571、粒子径:200nm、ガラス転移温度:0)を用いた以外は実施例1と同様にしてセパレータを得た。得られたセパレータについて、上記方法により、ハンドリング性、接着性、耐酸化性及びレート特性を評価した。得られた結果を表3に示す。

【0150】

[実施例2~9、比較例2~4]

水分散体の種類及び混合割合(質量%)、ポリマー層のパターン、並びに、塗布液中の固体分(質量部)を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして塗布液を調製し、セパレータを作製した。得られたセパレータの各種物性及び評価・試験結果を表3に示す。

【0151】

10

20

30

40

50

【表3】

			実施例									比較例			
塗布液	組成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	
		水分散体No. A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A12	A12	A11	A8	A9	A10	
		混合割合 質量部 80	80	80	80	80	80	80	80	-	-	80	80	80	
		水分散体No. A7	A7	-	A7	A7	A7								
		混合割合 質量部 20	20	20	20	20	20	20	20	-	-	20	20	20	
		塗布液中の固形分 %	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
基材No.		B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B2-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	
パターン		ドット	全面	ドット	ドット	全面									
ポリマー層の基材に対する担持量 0.5		0.5	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	
ポリマー層の平均厚さ 1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
セパレータと電極との接着性 ○		○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
セパレータの接着性 ○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
セパレータのハンドリング性 ○		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	
耐酸化性の評価 ○		○	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	
レート特性 ◎		◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	○	×	×	×	×	

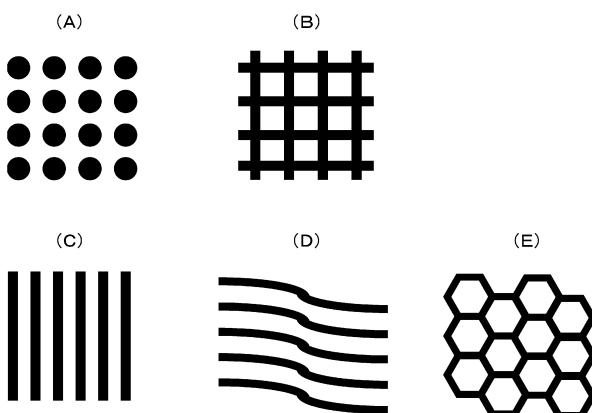
【産業上の利用可能性】

【0152】

本発明によれば、電極（電極活物質）との優れた密着性、さらには耐酸化性にも優れるセパレータを提供できる。したがって、本発明は、非水系電解液二次電池等の電池やコンデンサー、キャパシタ等の蓄電デバイス用セパレータとして有用であり、これらの分野に産業上の利用可能性がある。

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮澤 博
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 東 孝一郎
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 池見 昌敏
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

合議体

審判長 池淵 立
審判官 亀ヶ谷 明久
審判官 粟野 正明

(56)参考文献 国際公開第2013/151144 (WO, A1)
国際公開第2013/047853 (WO, A1)
国際公開第2011/040562 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC H01M 2/16