(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-100951
(P2005-100951A)
(43)公開日　平成17年4月14日(2005.4.14)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| H01M 2/16 | H01M 2/16 | P | 4F074 |
| C08J 9/36 | C08J 9/36 | CER | 5H021 |
| // H01M 10/40 | C08J 9/36 | CEZ | 5H029 |
| C08L 101:00 | H01M 10/40 | Z | |
| | C08L 101:00 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 29 頁）

(21)出願番号　特願2004-213380 (P2004-213380)
(22)出願日　平成16年7月21日 (2004.7.21)
(31)優先権主張番号　特願2003-208808 (P2003-208808)
(32)優先日　平成15年8月26日 (2003.8.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

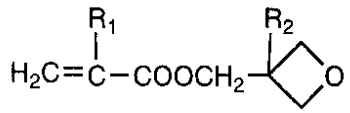
(71)出願人　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(71)出願人　390008866
サンスター技研株式会社
大阪府高槻市明田町７番１号
(74)代理人　100079120
弁理士　牧野　逸郎
(72)発明者　植谷　慶裕
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　喜井　敬介
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムとそれを用いる電池の製造方法

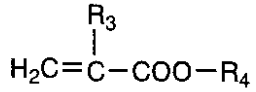
(57)【要約】
【課題】電極／セパレータ間に十分な接着性を有すると共に、内部抵抗が低く、高レート特性にすぐれた電池を製造するために好適に用いることができるセパレータのための反応性ポリマーを担持させた多孔質フイルムと、そのような反応性ポリマー担持多孔質フイルムを用いる電池の製造方法を提供する。
【解決手段】本発明によれば、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させることを特徴とする電池用セパレータのための反応性ポリマーを担持させた多孔質フイルムが提供される。更に、本発明によれば、電極／反応性ポリマー担持多孔質フイルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、多孔質フィルムと電極を接着することからなる電池の製造方法が提供される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルム。
【請求項２】
架橋性ポリマーが３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから選ばれる少なくとも１種のラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体である請求項１に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。
【請求項３】
架橋性ポリマーが３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマー及び／又はエポキシ基を有するラジカル重合性モノマー５～５０重量％と他のラジカル重合性モノマー９５～５０重量％とのラジカル共重合体である請求項１又は２に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。
【請求項４】
反応性ポリマーが不溶分率１～９０％を有するものである請求項１に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。
【請求項５】
３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーが一般式（Ｉ）
【化１】



(I)

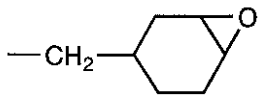
（式中、$R_1$ は水素原子又はメチル基を示し、$R_2$ は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を示す。）
で表される３－オキセタニル基含有（メタ）アクリレートである請求項２又は３に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。
【請求項６】
エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーが一般式（II）
【化２】



(II)

（式中、$R_3$ は水素原子又はメチル基を示し、$R_4$ は式（１）

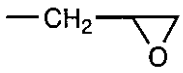
【化３】



(1)

又は式（２）

【化４】



(2)

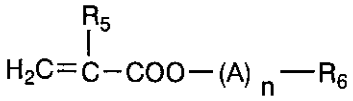
で表されるエポキシ基含有基を示す。）

で表されるエポキシ基含有（メタ）アクリレートである請求項２又は３に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。

【請求項７】

他のラジカル重合性モノマーが一般式（III）

【化５】

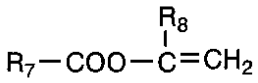


(III)

（式中、$R_5$ は水素原子又はメチル基を示し、Ａは炭素原子数２又は３のオキシアルキレン基を示し、$R_6$ は炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数１～６のフッ化アルキル基を示し、ｎは０～３の整数を示す。）

で表される（メタ）アクリレートと一般式（IV）

【化６】



(IV)

（式中、$R_7$ はメチル基又はエチル基を示し、$R_8$ は水素原子又はメチル基を示す。）

で表されるビニルエステルとから選ばれる少なくとも１種のモノマーである請求項２又は３に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。

【請求項８】

架橋性ポリマーが７０℃以下のガラス転移温度を有するものである請求項１から７のいずれかに記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。

【請求項９】

基材多孔質フィルムが厚み３～５０μｍ、空孔率２０～９５％のものである請求項１に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルム。

【請求項１０】

請求項１から９のいずれかに記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層し

て、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を得、この電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にて、上記反応性ポリマーの少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出させ、カチオン重合させて、電解液の少なくとも一部をゲル化させて、多孔質フィルムと電極を接着することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項１１】

カチオン重合触媒がオニウム塩である請求項１０に記載の電池の製造方法。

【請求項１２】

電解液がカチオン重合触媒を兼ねる電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムから選ばれる少なくとも１種を含むものである請求項１０に記載の電池の製造方法。

【請求項１３】

分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを基材多孔質フィルムに担持させ、上記反応性基の一部をポリカルボン酸と反応させ、反応性ポリマーを一部架橋させ、かくして、基材多孔質フィルム上で反応性ポリマーを形成させることを特徴とする請求項１に記載の電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムの製造方法。

【請求項１４】

架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを含む溶液を剥離性シート上に塗布し、乾燥させて、架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を形成し、これを基材多孔質フィルムに転写して、架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを基材多孔質フィルムに担持させる請求項１３に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルムの製造方法。

【請求項１５】

７０℃以下のガラス転移温度を有する架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を１００℃以下の温度に加熱して、基材多孔質フィルムに転写する請求項１４に記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルムの製造方法。

【請求項１６】

請求項１から９のいずれかに記載の反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層して、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を得、これに電極を接着してなる電極／多孔質フィルム接合体。

【請求項１７】

電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムが１５０℃で１時間加熱した後の面積熱収縮率が２０％以下である請求項１６に記載の電極／多孔質フィルム接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、部分架橋ポリマーからなる反応性ポリマーを基材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反応性ポリマー担持多孔質フィルムと、そのような反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、電極をセパレータに接着してなる電池を製造する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の小型の携帯電子機器のための電源として、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が広く用いられている。このようなリチウムイオン二次電池は、シート状の正、負電極と、例えば、ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとを積層し、又は捲回して、例えば、金属缶からなる電池容器に仕込んだ後、この電池容器に電解液を注入し、密封、封口するという工程を経て製造される。

【０００３】
しかし、近年、上記のような小型の携帯電子機器の一層の小型化、軽量化への要望が非常に強く、そこで、リチウムイオン二次電池についても、更なる薄型化と軽量化が求められており、従来の金属缶容器に代えて、ラミネートフィルム型の電池容器も用いられるようになっている。
【０００４】
このようなラミネートフィルム型の電池容器によれば、従来の金属缶容器に比べて、セパレータと電極の電気的接続を維持するための面圧を電極面に十分に加えることができないので、電池の充放電時の電極活性物質の膨張収縮によって、電極間距離が経時により部分的に大きくなり、電池の内部抵抗が増大して、電池特性が低下するほか、電池内部で抵抗のばらつきが生じることによっても、電池特性が低下するという問題が生じる。
【０００５】
また、大面積のシート状電池を製造する場合には、電極間距離を一定に保つことができず、電池内部の抵抗のばらつきによって、電池特性が十分に得られないという問題もあった。
【０００６】
そこで、従来、このような問題を解決するために、電解液相、電解液を含有する高分子ゲル層及び高分子固相との混合相からなる接着性樹脂層によって電極とセパレータを接合することが提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、ポリフッ化ビニリデン樹脂を主成分とするバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布した後、これに電極を重ね合わせ、乾燥して、電極積層体を形成し、この電極積層体を電池容器に仕込んだ後、電池容器に電解液を注入して、セパレータに電極を接着した電池を得ることも提案されている（例えば、特許文献２参照）。
【０００７】
更に、電解液を含浸させたセパレータと正、負の電極を多孔性の接着性樹脂層で接合して、密着させると共に、上記接着性樹脂層中の貫通孔に電解液を保持させて、セパレータに電極を接着した電池とすることも提案されている（例えば、特許文献３参照）。
【０００８】
しかし、このような方法によれば、セパレータと電極との間に十分な接着力を得るためには、接着性樹脂層の厚さを厚くしなければならず、また、接着性樹脂に対する電解液量を多くできないので、得られる電池においては、内部抵抗が高くなり、サイクル特性や高レート放電特性が十分に得られない問題があった。
【０００９】
また、電池用セパレータのための多孔質フィルムは、従来、種々の製造方法が知られている。一つの方法として、例えば、ポリオレフィン樹脂からなるシートを製造し、これを高倍率延伸する方法が知られている（例えば、特許文献４参照）。しかし、このように高倍率延伸して得られる多孔質フィルムから得られる電池用セパレータは、電池が内部短絡等によって異常昇温した場合のような高温環境下においては、著しく収縮し、場合によっては、電極間の隔壁として機能しなくなるという問題がある。
【００１０】
そこで、電池の安全性を向上させるために、このような高温環境下での電池用セパレータの熱収縮率の低減が重要な課題とされている。この点に関して、高温環境下での電池用セパレータの熱収縮を抑制するために、例えば、超高分子量ポリエチレンと可塑剤を溶融混練し、ダイスからシート状に押し出した後、可塑剤を抽出、除去して、電池用セパレータに用いる多孔質フィルムを製造する方法も知られている（例えば、特許文献５参照）。しかし、この方法によれば、上記の方法とは反対に、得られる多孔質フィルムは、延伸していないので、強度において十分でない問題がある。
【００１１】
また、前述したように、セパレータと電極との間に接着樹脂層を設けた電池によれば、セパレータと電極は接着されているが、高温環境下に置かれた場合は、接着性樹脂層の強

度が低下するので、セパレータの熱収縮が避けられない。
【特許文献１】特開平１０－１７７８６５号公報
【特許文献２】特開平１０－１８９０５４号公報
【特許文献３】特開平１０－１７２６０６号公報
【特許文献４】特開平０９－０１２７５６号公報
【特許文献５】特開平０５－３１０９８９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
本発明は、セパレータに電極を接着してなる電池の製造における上述した問題を解決するためになされたものであって、電極／セパレータ間に十分な接着性を有すると共に、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反応性ポリマーを担持させた多孔質フィルムと、そのような反応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】
【００１３】
本発明によれば、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムが提供される。
【００１４】
また、本発明によれば、このような電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムの製造方法が提供される。即ち、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを基材多孔質フィルムに担持させ、上記反応性基の一部をポリカルボン酸と反応させ、反応性ポリマーを一部架橋させ、かくして、基材多孔質フィルム上で反応性ポリマーを形成させることを特徴とする電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムの製造方法が提供される。
【００１５】
更に、本発明によれば、上述した反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層して、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を得、この電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にて、上記反応性ポリマーの少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出させ、上記反応性ポリマーの有する残存反応性基をカチオン重合させて、反応性ポリマーを更に架橋させ、かくして、電解液の少なくとも一部をゲル化させて、多孔質フィルムと電極を接着することを特徴とする電池の製造方法が提供される。
【発明の効果】
【００１６】
本発明による電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーのそれら反応性基の一部をポリカルボン酸と反応させ、架橋性ポリマーを一部、架橋させて、反応性ポリマーとし、これを基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。
【００１７】
従って、このような反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層して、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体とし、これを電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にて、上記反応性ポリマーの少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出させ、反応性ポリマーの有する残存反応性基をカチオン重合させ、反応性ポリ

マーを更に架橋させて、電解液の少なくとも一部をゲル化させることによって、多孔質フィルムと電極を強固に接着させて、電極／多孔質フィルム接合体を得ることができる。

【００１８】

しかも、本発明の反応性ポリマー担持多孔質フィルムによれば、反応性ポリマーが予め、一部、架橋されているので、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体が電解液中への浸漬時に、反応性ポリマーが電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体からの電解液中への溶出、拡散が抑制されると共に、反応性ポリマーが膨潤し、その結果、少量の反応性ポリマーを用いることによって、電極を多孔質フィルム（セパレータ）に接着することができ、更に、多孔質フィルムがイオン透過性にすぐれて、セパレータとしてよく機能する。また、反応性ポリマーが電解液に過度に溶出、拡散して、電解液に有害な影響を与えることもない。

【００１９】

また、本発明の好ましい態様によれば、比較的低い温度にて架橋性ポリマーの層を基材多孔質フィルムに転写して、担持させることができ、そこで、このような架橋性ポリマーを一部、架橋させることによって、反応性ポリマーをその表面に確実に有する反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得ることができる。更に、本発明によれば、反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、電解液浸潤性にすぐれており、そのような反応性ポリマー担持多孔質フィルムを電池の製造において用いることによって、電池の製造の生産性を高めることができる。

【００２０】

かくして、本発明によれば、電極／セパレータ間に強固な接着を有する電極／セパレータ接合体を電池の製造過程においてその場で形成しつつ、内部抵抗が低く、高レート特性にすぐれた電池を生産性よく容易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

本発明による電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。

【００２２】

本発明において、基材多孔質フィルムは、膜厚３～５０μｍの範囲のものが好ましく用いられる。多孔質フィルムの厚みが３μｍよりも薄いときは、強度が不十分であって、電池においてセパレータとして用いるとき、電極が内部短絡を起こすおそれがある。他方、多孔質フィルムの厚みが５０μｍを越えるときは、そのような多孔質フィルムをセパレータとする電池は電極間距離が大きすぎて、電池の内部抵抗が過大となる。

【００２３】

また、基材多孔質フィルムは、平均孔径０．０１～５μｍの細孔を有し、空孔率が２０～９５％の範囲のものが用いられ、好ましくは、３０～９０％、最も好ましくは、３５～８５％の範囲のものが用いられる。空孔率が余りに低いときは、電池のセパレータとして用いた場合に、イオン伝導経路が少なくなり、十分な電池特性を得ることができない。他方、空孔率が余りに高いときは、電池のセパレータとして用いた場合に、強度が不十分であり、所要の強度を得るためには、基材多孔質フィルムとして厚いものを用いざるを得ず、そうすれば、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくない。

【００２４】

更に、基材多孔質フィルムは、１５００秒／１００ｃｃ以下、好ましくは、１０００秒／１００ｃｃ以下の通気度を有するものが用いられる。通気度が高すぎるときは、電池のセパレータとして用いた場合に、イオン伝導性が低く、十分な電池特性を得ることができない。また、基材多孔質フィルムの強度は、突刺し強度が１Ｎ以上であることが好ましい。突刺し強度が１Ｎよりも小さいときは、電極間に面圧がかかった際に基材が破断し、内部短絡を引き起こすおそれがあるからである。

【００２５】
本発明によれば、基材多孔質フィルムは、上述したような特性を有すれば、特に、限定されるものではないが、耐溶剤性や耐酸化還元性を考慮すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムが好適である。しかし、なかでも、加熱されたとき、樹脂が溶融して、細孔が閉塞する性質を有し、その結果、電池に所謂シャットダウン機能を有せしめることができるところから、多孔質フィルムとしては、ポリエチレン樹脂フィルムが特に好適である。ここに、ポリエチレン樹脂には、エチレンのホモポリマーのみならず、プロピレン、ブテン、ヘキセン等のα－オレフィンとエチレンとのコポリマーを含むものとする。また、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔質フィルムと上記ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとの積層フィルムも、耐熱性にすぐれるところから、基材多孔質フィルムとして、好適に用いられる。

【００２６】
本発明において、架橋性ポリマーは、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有するポリマーをいい、好ましくは、３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから選ばれる少なくとも１種のラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体である。

【００２７】
特に、好ましくは、本発明において、架橋性ポリマーは、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とを有するポリマーか、又は分子中にエポキシ基を有するポリマーをいい、従って、このような架橋性ポリマーは、好ましくは、３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合か、又はエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合によって得ることができる。

【００２８】
既に知られているように、３－オキセタニル基やエポキシ基はカルボキシル基と反応し得ると共に、カチオン重合し得る。本発明によれば、３－オキセタニル基とエポキシ基のこのような反応性を利用して、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーを先ず、これらの反応性基によってポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーとし、これを基材多孔質フィルムに担持させて、電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムとする。

【００２９】
更に、本発明によれば、後述するように、このような反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層して、電極／多孔質フィルム積層体とし、これをカチオン重合触媒を含む電解液、好ましくは、カチオン重合触媒を兼ねる電解質を含む電解液中に浸漬して、前記多孔質フィルム上の部分架橋させた架橋性ポリマー、即ち、反応性ポリマーの少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出、拡散させて、反応性ポリマーをそれが有する残存反応性基のカチオン重合によって更に架橋させ、多孔質フィルムと電極との界面の近傍で電解液をゲル化させることによって、電極と多孔質フィルムを接着させる。

【００３０】
本発明によれば、分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーを得る際に、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマー及び／又はエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーは、その反応性基の合計量が全モノマー量の５～５０重量％、好ましくは、１０～３０重量％の範囲となるように用いられる。従って、３－オキセタニル基を含有する架橋性ポリマーを得る場合であれば、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーは、全モノマー量の５～５０重量％、好ましくは、１０～３０重量％の範囲で用いられ、同様に、エポキシ基を含有する架橋性ポリマーを得る場合であれば、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーは、全モノマー量

の５～５０重量％、好ましくは、１０～３０重量％の範囲で用いられる。

【００３１】

また、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーを併用し、これらを他のラジカル重合性モノマーと共重合させて、３－オキセタニル基とエポキシ基とを共に有する架橋性ポリマーを得る場合にも、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーの合計量が全モノマー量の５～５０重量％、好ましくは、１０～３０重量％の範囲であり、更に、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーのうち、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーが９０重量％以下であるように用いられる。

【００３２】

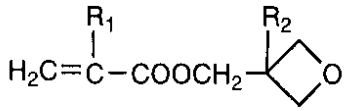
３－オキセタニル基含有架橋性ポリマーやエポキシ基含有架橋性ポリマーを得る際に、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーの合計量が全モノマー量の５重量％よりも少ないときは、上述したように、電解液のゲル化に要する架橋性ポリマー量の増大を招くので、得られる電池の性能が低下する。他方、５０重量％よりも多いときは、形成されたゲルの電解液の保持性が低下して、得られる電池における電極／セパレータ間の接着性が低下する。

【００３３】

本発明によれば、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとして、好ましくは、一般式（Ｉ）

【００３４】

【化１】



(I)

【００３５】

（式中、$R_1$ は水素原子又はメチル基を示し、$R_2$ は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を示す。）

で表される３－オキセタニル基含有（メタ）アクリレートが用いられる。

【００３６】

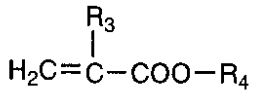
このような３－オキセタニル基含有（メタ）アクリレートの具体例として、例えば、３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、３－メチル－３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、３－エチル－３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、３－ブチル－３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、３－ヘキシル－３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの（メタ）アクリレートは単独で用いられ、又は２種以上が併用される。本発明において、（メタ）アクリレートはアクリレート又はメタクリレートを意味するものとする。

【００３７】

また、本発明によれば、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーとして、好ましくは、一般式（II）

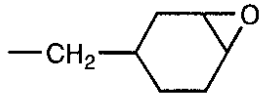
【００３８】

【化２】



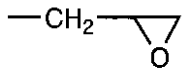
(II)

【００３９】
（式中、$R_3$ は水素原子又はメチル基を示し、$R_4$ は式（１）
【００４０】
【化３】



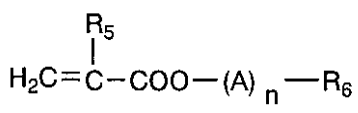
(1)

【００４１】
又は式（２）
【００４２】
【化４】



(2)

【００４３】
で表されるエポキシ基含有基を示す。）
で表されるエポキシ基含有（メタ）アクリレートが用いられる。
【００４４】
このようなエポキシ基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、例えば、具体的には、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの（メタ）アクリレートは単独で用いられ、又は２種以上が併用される。
【００４５】
本発明に従って、３－オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマー及び／又はエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーと共重合させる前記他のラジカル重合性モノマーは、好ましくは、一般式（III）
【００４６】
【化５】

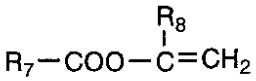


(III)

【００４７】

（式中、$R_5$ は水素原子又はメチル基を示し、Ａは炭素原子数２又は３のオキシアルキレン基（好ましくは、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基）を示し、$R_6$ は炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数１～６のフッ化アルキル基を示し、ｎは０～３の整数を示す。）
で表される（メタ）アクリレートと一般式（IV）

【００４８】
【化６】

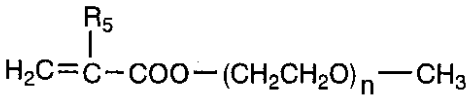


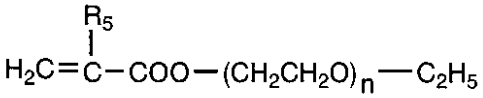
(IV)

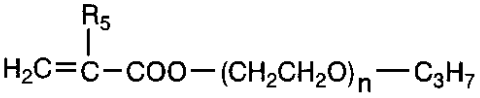
【００４９】
（式中、$R_7$ はメチル基又はエチル基を示し、$R_8$ は水素原子又はメチル基を示す。）
で表されるビニルエステルから選ばれる少なくとも１種である。

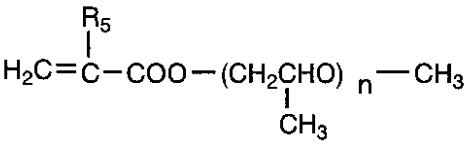
【００５０】
上記一般式（III）で表される（メタ）アクリレートの具体例として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これら以外にも、例えば、

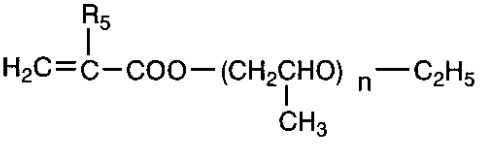
【００５１】
【化７】











【００５２】
等を挙げることができる。式中、ｎは０～３の整数である。

【００５３】

上記一般式（III）で表される（メタ）アクリレートに含まれるもののうち、前述したように、反応性ポリマーのガラス転移点を好ましくは７０℃以下とすることができる他のラジカル重合性モノマーとして、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソオクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等を挙げることができる。

【００５４】

また、上記一般式（IV）で表されるビニルエステルの具体例として、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等を挙げることができる。

【００５５】

分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーは、上述したように、好ましくは、３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから選ばれる少なくとも１種のラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとをラジカル重合開始剤を用いてラジカル共重合させることによって、ラジカル共重合体として得ることができる。このラジカル共重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等、いずれの重合法によってもよいが、重合の容易さ、分子量の調整、後処理等の点から溶液重合や懸濁重合によるのが好ましい。

【００５６】

上記ラジカル重合開始剤は、特に、限定されるものではないが、例えば、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が用いられる。また、このラジカル共重合において、必要に応じて、メルカプタン等のような分子量調整剤を用いることができる。

【００５７】

本発明において、架橋性ポリマーは、その重量平均分子量が１００００以上であることが好ましい。架橋性ポリマーの重量平均分子量が１００００よりも小さいときは、電解液をゲル化するために多量の架橋性ポリマーを必要とするので、得られる電池の特性を低下させる。他方、架橋性ポリマーの重量平均分子量の上限は、特に制限されるものではないが、電解液をゲルとして保持し得るように、３００万程度であり、好ましくは、２５０万程度である。特に、本発明によれば、架橋性ポリマーは、重量平均分子量が１０００００～２０００００００の範囲にあるのが好ましい。

【００５８】

上述したような分子中に３－オキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性ポリマーは、特開２００１－１７６５５５号公報や特開２００２－１１０２４５号公報に記載されているように、既に、知られているものである。

【００５９】

本発明による電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、上述したような架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーとして、基材多孔質フィルムに担持させたものである。このような架橋性ポリマーのポリカルボン酸による架橋は、例えば、特開平１１－４３５４０号公報や特開平１１－１６６６３号公報に記載されているように、架橋性ポリマーの有する３－オキセタニル基やエポキシとポリカルボン酸（即ち、カルボキシル基）との反応によるものである。本発明によれば、３－オキセタニル基やエポキシ基の有するこの反応性を利用して、架橋性ポリマーをポリカルボキシルと反応させ、一部、架橋させて、反応性ポリマーとする。

【００６０】

本発明において、架橋性ポリマーを部分架橋させるためのポリカルボン酸は、分子中に２個以上のカルボキシル基を有し、好ましくは、分子中に２～６個、特に、好ましくは、分子中に２～４個のカルボキシル基を有する有機化合物である。

【００６１】

分子中に２個のカルボキシル基を有するジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マ

ロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸等の炭素原子数２～２０の直鎖脂肪族飽和ジカルボン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ｎ－プロピルマロン酸、ｎ－ブチルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、２，４－ジエチルグルタル酸、１，１，３，５－テトラメチルオクチルコハク酸等の炭素原子数３～２０の分岐鎖脂肪族飽和ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、γ－メチルシトラコン酸、メサコン酸、γ－メチルメサコン酸、イタコン酸、グルタコン酸等の直鎖又は分岐鎖脂肪族不飽和ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、メチルヘキサイソフタル酸、メチルヘキサヒドロテレフタル酸、シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、シクロヘキセン－１，６－ジカルボン酸、シクロヘキセン－３，４－ジカルボン酸、シクロヘキセン－４，５－ジカルボン酸等のテトラヒドロフタル酸、シクロヘキセン－１，３－ジカルボン酸、シクロヘキセン－１，５－ジカルボン酸、シクロヘキセン－３，５－ジカルボン酸等のテトラヒドロイソフタル酸、シクロヘキセン－１，４－ジカルボン酸、シクロヘキセン－３，６－ジカルボン酸等のテトラヒドロテレフタル酸、１，３－シクロヘキサジエン－１，２－ジカルボン酸、１，３－シクロヘキサジエン－１，６－ジカルボン酸、１，３－シクロヘキサジエン－２，３－ジカルボン酸、１，３－シクロヘキサジエン－５，６－ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサジエン－１，２－ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサジエン－１，６－ジカルボン酸等のジヒドロフタル酸、１，３－シクロヘキサジエン－１，３－ジカルボン酸、１，３－シクロヘキサジエン－３，５－ジカルボン酸等のジヒドロイソフタル酸、１，３－シクロヘキサジエン－１，４－ジカルボン酸、１，３－シクロヘキサジエン－２，５－ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサジエン－１，４－ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサジエン－３，６－ジカルボン酸等のジヒドロテレフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドシス－ビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸、メチル－エンドシス－ビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸等の飽和又は不飽和カルボン酸、クロレンディック酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、３－メチルフタル酸、３－エチルフタル酸、３－ｎ－プロピルフタル酸、３－イソプロピルフタル酸、３－ｎ－ブチルフタル酸、３－イソブチルフタル酸、３－ｓ－ブチルフタル酸、３－ｔ－ブチルフタル酸等の３－アルキルフタル酸、２－メチルフタル酸、４－エチルフタル酸、４－ｎ－プロピルフタル酸、４－イソピロピルフタル酸、４－ｎ－ブチルフタル酸、４－イソブチルフタル酸、４－ｓ－ブチルフタル酸、４－ｔ－ブチルフタル酸等の４－アルキルフタル酸、２－メチルイソフタル酸、２－エチルイソフタル酸、２－ｎ－プロピルフタル酸、２－イソピロピルフタル酸、２－ｎ－ブチルフタル酸、２－イソブチルフタル酸、２－ｓ－ブチルフタル酸、２－ｔ－ブチルフタル酸等の２－アルキルフタル酸、４－メチルイソフタル酸、４－エチルイソフタル酸、４－ｎ－プロピルイソフタル酸、４－イソピロピルイソフタル酸、４－ｎ－ブチルイソフタル酸、４－イソブチルイソフタル酸、４－ｓ－ブチルイソフタル酸、４－ｔ－ブチルイソフタル酸等の４－アルキルイソフタル酸、５－メチルイソフタル酸、５－エチルイソフタル酸、５－ｎ－プロピルイソフタル酸、５－イソピロピルイソフタル酸、５－ｎ－ブチルイソフタル酸、５－イソブチルイソフタル酸、５－ｓ－ブチルイソフタル酸、５－ｔ－ブチルイソフタル酸等の５－アルキルイソフタル酸、メチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、ｎ－プロピルテレフタル酸、イソピロピルテレフタル酸、ｎ－ブチルテレフタル酸、イソブチルテレフタル酸、ｓ－ブチルテレフタル酸、ｔ－ブチルテレフタル酸等のアルキルテレフタル酸、ナフタリン－１，２－ジカルボン酸、ナフタリン－１，３－ジカルボン酸、ナフタリン－１，４－ジカルボン酸、ナフタリン－１，５－ジカルボン酸、ナフタリン－１，６－ジカルボン酸、ナフタリン－１，７－ジカルボン酸、ナフタリン－１，８－ジカルボン酸、ナフタリン－２，３－ジカルボン酸、ナフタリン－２，６－ジカルボン酸、ナフタリン－２，７－ジカルボン酸、アントラセン－１，３－ジカルボン酸、アントラセン－１，４－ジカ

ルボン酸、アントラセン－１，５－ジカルボン酸、アントラセン－１，９－ジカルボン酸、アントラセン－２，３－ジカルボン酸、アントラセン－９，１０－ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、２，２’－ビス（カルボキシキフェニル）ヘキサフルオロプロパン等を具体例として挙げることができる。

【００６２】

分子中に３個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸としては、トリカルバリル酸、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸等の脂肪族トリカルボン酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸等の芳香族トリカルボン酸、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸等の炭素原子数４～１３の脂肪族テトラカルボン酸、マレイン化メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸等の脂環式テトラカルボン酸、メロファン酸、プレニト酸、ピロメリト酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸、ヘキサヒドロメリト酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリト酸等を具体例として挙げることができる。

【００６３】

また、本発明においては、上述したようなポリカルボン酸とポリオールとのポリオールエステル、好ましくは、ジカルボン酸とジオール、特に、（ポリ）アルキレングリコールやポリメチレンジオールとのジオールエステルもポリカルボン酸として用いることができる。このようなジオールエステルとして、例えば、エチレングリコールジアジペート等を挙げることができる。

【００６４】

更に、本発明において、ポリカルボン酸は、分子中の複数のカルボキシル基を有するポリマーカルボン酸であってもよい。このようなポリマーカルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体を挙げることができる。

【００６５】

本発明による電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、前記架橋性ポリマーを上述したようなポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させて、反応性ポリマーとし、これを多孔質フィルムに担持させたものである。このように、反応性ポリマーを多孔質フィルムに担持させるには、特に、限定されるものではないが、例えば、架橋性ポリマーをアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の適宜の溶剤にポリカルボン酸と共に溶解させ、この溶液を基材多孔質フィルムにキャスティング、スプレー塗布等、適宜の手段にて塗布、含浸させた後、乾燥して、用いた溶剤を除去し、次いで、このようにして、架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを担持させた多孔質フィルムを適宜の温度に加熱して、上記架橋性ポリマーを上記ポリカルボン酸と反応させ、前述したようにして、架橋性ポリマーを一部、架橋させればよく、このようにして、本発明による電池用セパレータのための反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得る。

【００６６】

本発明によれば、必要に応じて、架橋性ポリマーとポリカルボン酸と共に、触媒としてオニウム塩を多孔質フィルムに担持させてもよい。このようなオニウム塩としては、後述したものを用いることができる。

【００６７】

本発明において、架橋性ポリマーをポリカルボン酸にて部分架橋させた反応性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させる手段、方法は、上記例示に限定されるものではなく、上記例示以外にも、例えば、架橋性ポリマーの溶液を多孔質フィルムに塗布し、乾燥させた後、このような多孔質フィルムにポリカルボン酸の溶液を塗布、含浸し、乾燥させた後、適宜の温度に加熱してもよい。また、別の方法として、架橋性ポリマーを予め、溶剤中でポリカルボン酸と反応させて、一部、架橋させ、反応性ポリマーとした後、この反応性ポリマーを含む溶液を多孔質フィルムに塗布し、乾燥させてもよい。更に、架橋性ポリマーを予め、溶剤中でポリカルボン酸と反応させて、一部、架橋させ、反応性ポリマーとした後、この反応性ポリマーを含む溶液を適宜の剥離性シートに塗布し、乾燥させた後、基材多孔質フィルムに転写してもよい。

【００６８】

しかし、特に、本発明による好ましい方法の１つは、架橋性ポリマーとポリカルボン酸の両方を含む溶液を剥離性シートに塗布し、乾燥させて、剥離性シート上に架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を形成した後、剥離性シートを基材多孔質フィルムに重ねて加熱加圧し、架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を基材多孔質フィルムに転写し、その後、この架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を適宜の温度に加熱して、多孔質フィルム上に反応性ポリマーを形成するものである。

【００６９】

特に、本発明によれば、架橋性ポリマーを製造する際に、３－オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから選ばれる少なくとも１種のラジカル重合性モノマーと共に、他のラジカル重合性モノマーを選択して用いて、これらを共重合させることによって、得られる架橋性ポリマーのガラス転移温度を好ましくは７０℃以下に低下させることができるので、そのような架橋性ポリマーを用いることによって、上述したように、剥離性シート上に架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を形成し、この層を架橋性ポリマーのガラス転移温度以上で１００℃以下の温度に加熱しつつ、基材多孔質フィルムに圧着すれば、基材多孔質フィルムに有害な影響を与えることなく、基材多孔質フィルムに架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を転写することができる。このようにして転写された架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を適宜の温度に加熱すれば、多孔質フィルム上に反応性ポリマー層を容易に形成することができる。

【００７０】

本発明によれば、剥離性シート上の架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を基材多孔質フィルムに転写するに際して、加熱によって基材多孔質フィルムの変形や溶融を生じないように、加熱温度は１００℃以下であることが好ましく、従って、架橋性ポリマーのガラス転移温度も２０～６０℃の範囲にあることが好ましい。

【００７１】

上記剥離性シートとしては、代表的には、ポリプロピレン樹脂シートが好ましく用いられるが、これに限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル、エンジニアプラスチック等のシート、紙（特に、樹脂含浸紙）、合成紙、これらの積層体等が用いられる。これらのシートは、必要に応じて、シリコーン系や長鎖アルキル系等の化合物で背面処理されていてもよい。

【００７２】

このように、架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を基材多孔質フィルムに転写して、基材多孔質フィルム上に架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を形成するときは、例えば、架橋性ポリマーや架橋性ポリマー／ポリカルボン酸の溶液を基材多孔質フィルムの表面に塗布する場合と異なって、多孔質フィルムの内部の細孔内に架橋性ポリマーや架橋性ポリマー／ポリカルボン酸を侵入させることなく、従って、多孔質フィルムの細孔を閉塞することなく、基材多孔質フィルムの表面に架橋性ポリマー／ポリカルボン酸層を確実に形成することができる。

【００７３】

本発明によれば、このようにして、架橋性ポリマーを部分架橋させてなる反応性ポリマーは、１～９０％の範囲の不溶分率、好ましくは、３～７５％の範囲、最も好ましくは、１０～６５％の範囲の不溶分率を有することが望ましい。ここに、上記不溶分率とは、後述するように、部分架橋した反応性ポリマーを担持させた多孔質フィルムをエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（容量比１／１）混合溶媒に室温で攪拌下に２時間浸漬した後、更に、エチルメチルカーボネートに浸漬したときに多孔質フィルム上に残存する反応性ポリマーの割合をいう。

【００７４】

このように、架橋性ポリマーをポリカルボン酸と反応させ、一部、架橋させて、１～９０％の範囲の不溶分率を有する反応性ポリマーを得るには、限定されるものではないが、通常、架橋性ポリマーの有する反応性基１モル部に対して、ポリカルボン酸の有するカルボキシル基が０．０１～１．０モル部、好ましくは、０．０５～０．８モル部、特に好ま

しくは、０．１～０．７モル部となるように用いると共に、架橋性ポリマーとポリカルボン酸との加熱反応条件を調節すればよく、このようにして、所望の不溶分率を有する反応性ポリマーを得ることができる。

【００７５】

一例として、架橋性ポリマーの有する反応性基１モル部に対して、ポリカルボン酸の有するカルボキシル基が０．５～１．０モル部となるように用いると共に、架橋性ポリマーとポリカルボン酸とを５０℃で１０～５００時間、通常、１２～２５０時間加熱反応させることによって、不溶分率１～９０％の反応性ポリマーを得ることができる。

【００７６】

反応性ポリマーの不溶分率が１％よりも少ないときは、後述するように、このような反応性ポリマーを担持させた多孔質フィルムに電極を圧着して、電極／多孔質フィルム積層体とし、これを電解液に浸漬したとき、反応性ポリマーの多くが電解液中に溶出、拡散して、反応性ポリマーを更にカチオン重合させ、架橋させても、電極と多孔質フィルムとの間に有効な接着を得ることができない。他方、反応性ポリマーの不溶分率が９０％よりも多いときは、電極／多孔質フィルム積層体とし、これを電解液に浸漬したとき、反応性ポリマーの膨潤性が低く、得られる電極／多孔質フィルム接合体を有する電池が高い内部抵抗を有することとなり、電池特性に好ましくない。

【００７７】

このように、本発明に従って、架橋性ポリマーにポリカルボン酸を反応させて、その一部を反応、架橋させて、上記不溶分率を有せしめた反応性ポリマーは、電解液に浸漬されたときにも、電解液中への溶出、拡散が抑制される。従って、このような反応性ポリマーを多孔質フィルムに担持させ、これに電極を積層して、電極／多孔質フィルム積層体とし、これを電池容器内に仕込んだ後、この電池容器にカチオン重合触媒を含む電解質を含む電解液を注入すれば、多孔質フィルムと電極との界面の近傍にて、上記電極／多孔質フィルム積層体における反応性ポリマーの一部のみが電解液中で膨潤し、又は電解液中に溶出して、前述したポリカルボン酸による部分架橋に用いられなかった残存反応性基によって、反応性ポリマーは、電解液中のカチオン重合触媒、好ましくは、カチオン重合触媒を兼ねる電解質によってカチオン重合し、更に、架橋し、電解液をゲル化して、電極を多孔質フィルムに密着性よく強固に接着し、かくして、電極／多孔質フィルム（即ち、得られる電池におけるセパレータ）接合体を得ることができる。

【００７８】

即ち、本発明によれば、部分架橋させた反応性ポリマーは、上記範囲の不溶分率を有し、従って、電解液中に浸漬されても、電解液中への溶出、拡散が防止され、又は低減されて、電極と多孔質フィルムとの接着に有効に用いられるので、比較的少量の反応性ポリマーの使用によって、電極と多孔質フィルムとを安定して、しかも、より強固に接着することができる。

【００７９】

更に、本発明の好ましい態様によれば、電解液浸潤性にすぐれる反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得ることができ、このような反応性ポリマー担持多孔質フィルムを電池の製造に用いることによって、その生産効率を高めることができる。反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸潤性とは、後述するように、反応性ポリマー担持多孔質フィルムへの電解液の浸透しやすさの程度である。

【００８０】

本発明の好ましい態様に従って、前述したように、３－オキセタニル基含有（メタ）アクリレートとエポキシ基含有（メタ）アクリレートとその他の（メタ）アクリレートとのラジカル共重合によって架橋性ポリマーを得、この架橋性ポリマーを一部、架橋させて、反応性ポリマーを得、これを多孔質フィルムに担持させて、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得るに際して、上記（メタ）アクリレートモノマーとして、アクリレートモノマーの割合を高めると共に、得られる反応性ポリマーの不溶分率、即ち、架橋密度を過度に大きくしないことによって、電解液浸潤性にすぐれる反応性ポリマー担持多孔質フィルム

を得ることができる。従って、反応性ポリマーは、過度の架橋密度を有しておらず、その分子鎖が柔軟であると共に、ガラス転移温度が低いほど、即ち、ポリマー鎖の運動性が大きいほど、また、電池の製造に用いる電解液に対する親和性が高いほど、高い電解液浸潤性を有するものとみられる。

【００８１】

このように、反応性ポリマー担持多孔質フィルムが高い電解液浸潤性を有するときは、シート状の正極と負極の間にセパレータを介在させた積層体やこのような積層体を円筒状に捲回したものを電池缶に仕込み、この電池缶内に電解液を注入するとき、電解液がセパレータ全体に速やかに浸透し、行き渡り、かくして、電池製造において、その生産性を高めることができる。また、このようにして、電解液がセパレータの全体に行き渡って、電極と多孔質フィルムの接合に寄与して、電極と多孔質フィルムを強固に接着させるため、多孔質フィルムは、例えば、１５０℃のような高温環境下に置かれても、面積熱収縮率が小さく、通常、２０％以下であり、好ましくは、１５％以下である。

【００８２】

このように、本発明による反応性ポリマー担持多孔質フィルムは、電池の製造に好適に用いることができる。以下に、このような反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いる本発明による電池の製造方法について説明する。

【００８３】

本発明において、電極、即ち、負極と正極は、電池によって相違するが、一般に、導電性基材に活物質と、必要に応じて導電剤とを、樹脂バインダーを用いて固着させ、担持させてなるシート状のものが用いられる。

【００８４】

先ず、上述したようなシート状の電極を上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムに積層し、又は捲回して、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を得、次いで、この積層体を金属缶やラミネートフィルム等からなる電池容器内に仕込み、端子の溶接等が必要な場合にはこれを行った後、この電池容器内にカチオン重合触媒を溶解させた電解液を所定量注入し、電池容器を密封、封口して、反応性ポリマー担持多孔質フィルムに担持させた反応性ポリマーを少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にてその少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出、拡散させて、カチオン重合によって架橋させ、電解液の少なくとも一部をゲル化させて、電極を多孔質フィルムと接着し、かくして、多孔質フィルムをセパレータとし、このセパレータに電極が強固に接着された電池を得ることができる。

【００８５】

本発明においては、反応性ポリマーは、その反応性基のカチオン重合による架橋によって、少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にて電解液をゲル化させて、電極と多孔質フィルムとを接着するように機能する。

【００８６】

本発明において、反応性ポリマーは、その構造や多孔質フィルムへの担持量、カチオン重合触媒の種類や量にもよるが、常温においてもカチオン重合させ、架橋させることもできるが、しかし、加熱することによって、カチオン重合を促進することができる。この場合、電池を構成する材料の耐熱性や生産性との兼ね合いにもよるが、通常、４０～１００℃程度の温度で０．５～２４時間程度加熱すればよい。また、電極を多孔質フィルムに接着させるに足る量のポリマーを膨潤させ、又は溶出、拡散させるために、電池容器内に電解液を注入した後、常温で数時間程度、放置してもよい。

【００８７】

本発明において、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体は、反応性ポリマー担持多孔質フィルムに電極が積層されておればよく、従って、電池の構造や形態に応じて、電極／反応性ポリマー担持多孔質フィルム積層体として、例えば、負極／多孔質フィルム／正極、負極／多孔質フィルム／正極／多孔質フィルム等が用いられる。

【００８８】

上記電解液は、電解質塩を適宜の溶媒に溶解してなる溶液である。上記電解質塩としては、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、第三級又は第四級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸等の無機酸、カルボン酸、有機スルホン酸又はフッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用いることができる。これらのなかでは、特に、アルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用いられる。

【００８９】

このようなアルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩の具体例としては、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等のヘキサフルオロリン酸アルカリ金属、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸アルカリ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のトリフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属を挙げることができる。

【００９０】

特に、本発明に従って、リチウムイオン二次電池を得る場合には、電解質塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム等が好適に用いられる。

【００９１】

更に、本発明において用いる上記電解質塩のための溶媒としては、上記電解質塩を溶解するものであればどのようなものでも用いることができるが、非水系の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等の環状エステル類や、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類や、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等の鎖状エステル類を単独で、又は２種以上の混合物として用いることができる。

【００９２】

また、上記電解質塩は、用いる溶媒の種類や量に応じて適宜に決定されるが、通常、得られるゲル電解質において、１～５０重量％の濃度となる量が用いられる。

【００９３】

本発明において、カチオン重合触媒としては、オニウム塩が好ましく用いられる。そのようなオニウム塩として、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、スチボニウム塩、ヨードニウム塩等のカチオン成分と、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、過塩素酸塩等のアニオン成分とからなるオニウム塩を挙げることができる。

【００９４】

しかし、本発明によれば、上述した電解質塩のなかでも、特に、テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムは、それ自体、カチオン重合触媒としても機能するので、電解質塩を兼ねるものとして好ましく用いられる。この場合、テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムは、いずれかを単独で用いてもよく、また、両方を併用してもよい。

【実施例】

【００９５】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、基材多孔質フィルムの物性と電池特性は以下のようにして評価した。

【００９６】

（多孔質フィルムの厚み）

１／１００００ｍｍシックネスゲージによる測定と多孔質フィルムの断面の１００００倍走査型電子頭微鏡写真に基づいて求めた。

【００９７】
（多孔質フィルムの空孔率）
多孔質フィルムの単位面積Ｓ（ｃｍ$^2$）当たりの重量Ｗ（ｇ）、平均厚みｔ（ｃｍ）及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度ｄ（ｇ／ｃｍ$^3$）から下式にて算出した。
【００９８】
空孔率（％）＝（１－（Ｗ／Ｓ／ｔ／ｄ））×１００
【００９９】
（多孔質フィルムの通気度）
ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠して求めた。
【０１００】
（突き刺し強度）
カトーテック（株）製圧縮試験機ＫＥＳ－Ｇ５を用いて突き刺し試験を行った。測定により得られた荷重変位曲線から最大荷重を読みとり、突き刺し強度とした。針は直径１．０ｍｍ、先端の曲率半径０．５ｍｍのものを用いて、２ｃｍ／秒の速度で行った。
【０１０１】
（反応性ポリマーの不溶分率）
既知の量Ａの反応性ポリマーを担持させた反応性ポリマー担持多孔質フィルムを秤量して、その重量Ｂを測定した。次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムをエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（１／１容量比）の混合溶媒に室温で２時間浸漬した後、エチルメチルカーボネートに浸漬して、洗浄し、風乾した。この後、このように処理した反応性ポリマー担持多孔質フィルムを秤量して、その重量Ｃを測定した。反応性ポリマーの不溶分率は次式にて算出した。
【０１０２】
不溶分率（％）＝（（Ａ－（Ｂ－Ｃ））／Ａ）×１００
【０１０３】
（反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸潤性）
１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液に反応性ポリマー担持多孔質フィルムを所定時間浸漬した後、これを電解液から取り出、直ちに２枚の白金電極間に挟み、１ｋＨｚ交流抵抗を測定した。上記浸漬時間を種々変えて、１ｋＨｚ交流抵抗を測定して、抵抗が最小値になる浸漬時間を求めて、電解液湿潤性を評価した。
【０１０４】
（架橋性ポリマーのガラス転移温度）
架橋性ポリマーのガラス転移温度を次のようにして測定した。架橋性ポリマーの溶液を剥離紙上にキャスティングし、乾燥させた後、厚さ０．２～０．５ｍｍ、幅５ｍｍのシートを得、このシートをチャック間距離１０ｍｍとし、セイコー電子工業（株）製ＤＭＳ１２０を用い、曲げモードで１０ｋＨｚでガラス転移温度を求めた。昇温速度５℃／分、温度範囲２０～２００℃とし、ｔａｎδのピーク温度からガラス転移温度を求めた。
【０１０５】
（セパレータ（多孔質フィルム）／電極接合体の面積熱収縮率の測定）
参照電池の作製、各実施例又は各比較例で得た正極／多孔質フィルム／負極積層体を所定の寸法に打ち抜き、これに１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液を含浸させて、試料とした。
【０１０６】
図１に示すように、ＳＵＳ製の円筒容器１の周壁の環状の上端面２にＯリング３を嵌め込んだ容器を用意し、この容器の底部に上記試料４を置き、その上に９ｇ／ｍ$^2$ の面圧を与えるように錘５を載せ、この後、この容器に蓋６を被せて、容器内を密閉した。このように、試料を含む容器を１５０℃の乾燥機に１時間投入した後、放冷して、容器から試料を取り出し、試料のセパレータ（多孔質フィルム）を正負の電極から剥がし、スキャナで

読み込んで、最初に用いた多孔質フィルムの面積と比較して、面積熱収縮率を求めた。

【０１０７】

参考例１

（電極シートの調製）

正極活物質であるコバルト酸リチウム（日本化学工業（株）製セルシードＣ－１０）８５重量部と導電助剤であるアセチレンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）１０重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂（呉羽化学工業（株）製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）５重量部を混合し、これを固形分濃度１５重量％となるように、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを用いてスラリーとした。このスラリーを厚み２０μｍのアルミニウム箔（集電体）上に厚み２００μｍに塗布し、８０℃で１時間、１２０℃で２時間真空乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが１００μｍの正極シートを調製した。

【０１０８】

また、負極活物質であるメソカーボンマイクロビーズ（大阪ガスケミカル（株）製ＭＣＭＢ６－２８）８０重量部と導電助剤であるアセチレンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）１０重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂（呉羽化学工業（株）製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）１０重量部を混合し、これを固形分濃度１５重量％となるように、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを用いてスラリーとした。このスラリーを厚み２０μｍの銅箔（集電体）上に塗工して厚み２００μｍに塗布し、８０℃で１時間乾燥し、１２０℃で２時間乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが１００μｍの負極シートを調製した。

【０１０９】

（参照電池の作製）

厚さ１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突き刺し強度３．０Ｎ）のポリエチレン樹脂製の多孔質フィルム（セパレータ）を用意した。前記参考例１で得た負極シート、上記多孔質フィルム及び前記参考例１で得た正極シートをこの順序に積層して、正極／多孔質フィルム／負極積層体を得た。これをアルミニウムラミネートパッケージに仕込んだ後、パッケージ内に１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液を注入し、次いで、パッケージを封口して、リチウムイオン二次電池を組み立てた。この電池について、０．１ＣｍＡのレートにて３回充放電を行った後に０．１ＣｍＡで充電し、この後、１ＣｍＡで放電して、１ＣｍＡ放電容量Ａを求めた。

【０１１０】

上記セパレータについて、前述した方法にて測定した電解液時間は５秒であり、上記セパレータを用いて得られたセパレータ／電極積層体について、前述した方法にて測定したセパレータの面積熱収縮率は７２％であった。

【０１１１】

（実施例又は比較例による電池の放電特性）

以下の実施例又は比較例にて得られたラミネートシール型リチウムイオン二次電池について、０．１ＣｍＡのレートにて３回充放電を行った後に０．１ＣｍＡで充電し、この後、１ＣｍＡで放電して、１ＣｍＡ放電容量Ｂを求め、上記参照電池の放電容量Ａに対する放電容量Ｂの百分比（％）にて電池特性を評価した。

【０１１２】

製造例１

（架橋性ポリマーＡ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートモノマー成分５重量％、３－オキセタニル基含有モノマー成分２０重量％及びメチルメタクリレートモノマー成分７５重量％）の製造）

還流冷却管を取り付けた５００ｍＬ容量の三つ口フラスコにメチルメタクリレート６０．０ｇ、３－エチル－３－オキセタニルメチルメタクリレート１６．０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート４．０ｇ、炭酸エチレン２２６．６ｇ及び２，２

’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．１５ｇを仕込み、窒素ガスを導入しながら、３０分間攪拌混合した後、７０℃に加熱して、ラジカル重合を８時間行った。この後、得られた反応混合物を４０℃まで冷却した。この反応混合物に炭酸ジエチル２２６．６ｇと２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．１５ｇを加え、再度、７０℃に加熱して、ラジカル重合を更に８時間行った。この後、得られた反応混合物を４０℃まで冷却して、炭酸エチレン／炭酸ジエチル混合物を溶媒とするポリマーの１５重量％濃度の溶液を得た。

【０１１３】

次に、このポリマーの溶液１００ｇを高速ミキサーで攪拌しながら、６００ｍＬメタノール中に投入して、ポリマーを沈殿させた。このポリマーを濾別し、メタノールにて数回洗浄した後、乾燥管に入れ、これに液体窒素を気化させた乾燥窒素ガス（露点温度－１５０℃以下）を流通させて乾燥した後、更に、デシケータ中で６時間真空乾燥して、架橋性ポリマーＡを得た。このようにして得られた架橋性ポリマーＡは純白の粉末であって、ＧＰＣによる分子量測定の結果、重量平均分子量は３４４４００、数平均分子量は１７４５００であった。また、ＤＳＣ測定（示差走査熱量測定）によるガラス転移温度は１１６℃であった。

【０１１４】

製造例２

（架橋性ポリマーＢ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートモノマー成分２５重量％及びメチルメタクリレートモノマー成分７５重量％）の製造）

還流冷却管を取り付けた５００ｍＬ容量の三つ口フラスコにメチルメタクリレート６０．０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート２０．０ｇ、炭酸エチレン２２６．６ｇ及び２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．２４ｇを仕込み、窒素ガスを導入しながら、３０分間攪拌混合した後、７０℃に加熱して、ラジカル重合を８時間行った。この後、得られた反応混合物を４０℃まで冷却した。この反応混合物に炭酸ジエチル２２６．６ｇと２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．２４ｇを加え、再度、７０℃に加熱して、ラジカル重合を更に８時間行った。この後、得られた反応混合物を４０℃まで冷却して、炭酸エチレン／炭酸ジエチル混合物を溶媒とするポリマーの１５重量％濃度の溶液を得た。

【０１１５】

次に、このポリマー溶液１００ｇを製造例１におけると同様に処理して、架橋性ポリマーＢを得た。このようにして得られた架橋性ポリマーＢは純白の粉末であって、ＧＰＣによる分子量測定の結果、重量平均分子量は４２９１００、数平均分子量は１３３６００であった。また、ガラス転移温度は９３℃であった。

【０１１６】

製造例３

（架橋性ポリマーＣ（３，４－エポキシシクロヘキシルアクリレートモノマー成分５重量％、３－オキセタニル基含有モノマー成分２０重量％、メチルメタクリレートモノマー成分３７．５重量％及びｎ－ブチルアクリレートモノマー成分３７．５重量％）の製造）

還流冷却管を取り付けた５００ｍＬ容量の三つ口フラスコに部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度２０００、ケン化度７８～８７モル％）０．０５ｇ、完全ケン化ポリビニルアルコール（重合度２０００、ケン化度９８．５～９９．４モル％）２．０ｇ、イオン交換水２１０．０ｇを仕込み、窒素ガスを導入しながら、攪拌下に９５℃まで昇温して、上記ポリビニルアルコールが完全に溶解したことを確認した後、約３０℃まで冷却した。

【０１１７】

この後、メチルメタクリレート３０．０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルアクリレート４．０ｇ、３－エチル－３－オキセタニルメチルメタクリレート１６．０ｇ、ｎ－ブチルアクリレート３０．０ｇ、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．４ｇ及び炭酸ジエチルを溶媒とする１．０重量％ｎ－ドデカンチオール溶液２．５ｇを仕込み、窒

素ガスを導入しながら、３０分間攪拌混合した後、７０℃に加熱して、ラジカル懸濁重合を５時間行った。

【０１１８】

このようにして得られた反応混合物を５００メッシュの濾過網を用いて、濾過、水洗した後、５００ｍＬ容量三つ口フラスコに入れ、これにイオン交換水３００ｍＬを加え、攪拌しながら、９５℃まで昇温して、残存ポリビニルアルコールを除去するため、熱水洗浄を行い、５００メッシュの濾過網で濾過、水洗後、再度、この熱水洗浄と水洗を繰り返した。この後、メタノールで洗浄して、残存水分を除去した後、常温にて真空乾燥を行って、架橋性ポリマーＣを得た。このようにして得られた架橋性ポリマーＣは、白色微粒子状であって、ＧＰＣによる分子量測定の結果、重量平均分子量は２８１６００、数平均分子量は１０８７００であった。また、ＤＳＣ測定によるガラス転移温度は４３℃であった。

【０１１９】

製造例４

（架橋性ポリマーＤ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートモノマー成分５重量％、３－オキセタニル基含有モノマー成分２０重量％、メチルメタクリレートモノマー成分５０重量％及びｎ－ブチルアクリレートモノマー成分２５重量％）の製造）

製造例３と同様にして、部分ケン化ポリビニルアルコールと完全ケン化ポリビニルアルコールをイオン交換水に加熱下に溶解させた後、冷却し、これにメチルメタクリレート４０．０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート４．０ｇ、３－エチル－３－オキセタニルメチルメタクリレート１６．０ｇ、ｎ－ブチルアクリレート２０．０ｇ、２，２’－アゾビスイソヅチロニトリル０．４ｇ及び炭酸ジエチルを溶媒とする１．０重量％ｎ－ドデカンチオール溶液６．０ｇを仕込み、窒素ガスを導入しながら、３０分間攪拌混合した後、７０℃に加熱して、ラジカル懸濁重合を５時間行った。この後、製造例３と同様にして、熱水洗浄、水洗、メタノール洗浄、真空乾燥を行って、架橋性ポリマーＤを得た。

【０１２０】

このようにして得られた架橋性ポリマーＤは白色微粒子状であって、ＧＰＣによる分子量測定の結果、重量平均分子量は２２４２００、数平均分子量は７９８００であった。また、ＤＳＣ測定によるガラス転移温度は４１℃であった。

【０１２１】

製造例５

（架橋性ポリマーＥ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートモノマー成分５重量％、３－オキセタニル基含有モノマー成分２０重量％、メチルメタクリレートモノマ←成分３７．５重量％及びエチルアクリレートモノマー成分３７．５重量％）の製造）

還流冷却管を取り付けた５００ｍＬ容量の三つ口フラスコにメチルメタクルート３０．０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート４．０ｇ、３－エチル－３－オキセクニルメチルメタクリレート１６．０ｇ、エチルアクリレート３０．０ｇ、酢酸エチル１５０．０ｇ及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１５ｇを仕込み、窒素ガスを導入しながら、３０分間攪拌混合した後、７０℃でラジカル重合を行った。１時間経過したとき、反応混合物の粘度と上昇と共に、ラジカル重合が開始された。そのまま、８時間重合を行った後、約４０℃まで冷却し、再び、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１５ｇを加え、再度、７０℃に加熱して、８時間の後重合を行なった。この後、約４０℃まで冷却し、酢酸エチル９０ｇを加え、全体が均一になるまで攪拌混合して、架橋性ポリマーＥの酢酸エチル溶液（濃度３３．３重量％）を得た。この架橋性ポリマーＥのＧＰＣによる分子量測定の結果、重量平均分子量は７０２００、数平均分子量は３５０００であった。また、ＤＳＣ測定によるガラス転移温度は４７℃であった。

【０１２２】

実施例１

架橋性ポリマーＡを酢酸エチルに加え、室温で攪拌、溶解させて、１０重量％濃度の架橋性ポリマーＡの溶液を得た。別に、１０重量％濃度のアジピン酸のエタノール溶液を調

製した。上記架橋性ポリマーＡの溶液を攪拌しながら、これに上記アジピン酸溶液をゆっくりと滴下して、上記架橋性ポリマーＡとアジピン酸との混合溶液を調製した。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。

【０１２３】

この架橋性ポリマーＡとアジピン酸との混合溶液を基材ポリエチレン樹脂多孔質フィルム（膜厚１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突刺し強度３．０Ｎ）の両面にワイヤーバー（＃７）にて塗工した後、５０℃で加熱して、酢酸エチルとエタノールを揮散させ、かくして、片面当たりの塗布量２．２ｇ／$m^2$ で架橋性ポリマーを担持させてなる架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。次いで、この架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを５０℃の恒温器に４８時間投入して、多孔質フィルムに担持させた上記架橋性ポリマーをアジピン酸と反応させ、上記架橋性ポリマーを一部、架橋させて、かくして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は１９％であった。また、前記電解液への浸漬時間から評価したこの反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸潤性（以下、単に、電解液浸漬時間という。）は１０分であった。

【０１２４】

前記参考例１で得た負極シート、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルム及び前記参考例１で得た正極シートをこの順序に積層して、セパレータ／電極積層体とし、これをアルミニウムラミネートパッケージ内にこのセパレータ／電極積層体を仕込み、１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液を注入した後、パッケージを封口した。この後、７０℃で７時間加熱して、上記反応性ポリマーをカチオン重合させ、架橋させて、電極シートを多孔質フィルム（セパレータ）に接触すると共に、電解液を一部、ゲル化させて、ラミネートシール型電池を得た。

【０１２５】

この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９７％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．２２Ｎ／ｃｍ、負極では０．１０Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は２．０％であった。

【０１２６】

実施例２

実施例１において、架橋性ポリマーＡに代えて、架橋性ポリマーＢを用いた以外は、実施例１と同様にして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は３０％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は２０分であった。

【０１２７】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９３％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．２０Ｎ／ｃｍ、負極では０．１０Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は２．５％であった。

【０１２８】

実施例３

実施例１と同様にして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。この架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを５０℃の恒温器に１２時間投入した以外は、実施例１と同様にし

て、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。この反応性ポリマーの不溶分率は３．０％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は５分であった。

【０１２９】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９０％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．２０Ｎ／ｃｍ、負極では０．２６Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は１．５％であった。

【０１３０】

実施例４

実施例１において、架橋性ポリマーＡに代えて、架橋性ポリマーＢを用いると共に、架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は１．０とした以外は、実施例１と同様にして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は８０％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は３５分であった。

【０１３１】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の８９％であった。また、この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．１０Ｎ／ｃｍ、負極では０．０５Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は５．０％であった。

【０１３２】

実施例５

架橋性ポリマーＣを酢酸エチルに加え、室温で、攪拌、溶解させて、１０重量％濃度の架橋性ポリマー溶液Ｃの溶液を得た。別に、５重量％濃度のアジピン酸のエタノール溶液を調製した。上記架橋性ポリマーＣの溶液を攪拌しながら、これに上記アジピン酸溶液をゆっくり滴下して、上記架橋性ポリマーＣとアジピン酸との混合溶液を調製した。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。

【０１３３】

この架橋性ポリマーとアジピン酸との混合溶液を＃７のワイヤーバーを用いて剥離紙上に塗布した後、５０℃に加熱して、酢酸エチルとエタノールとを揮散させ、剥離紙上に架橋性ポリマーＣ／アジピン酸層を形成した。このような剥離紙を上記架橋性ポリマーＣ／アジピン酸層が基材ポリエチレン樹脂多孔質フィルム（膜厚１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突刺し強度３．０Ｎ）に対面するようにその両面に重ね合わせ、７０℃の熱ロールに通した後、剥離紙を除去して、架橋性ポリマーを片面当りの塗布量１．５ｇ／$m^2$ にて担持させてなる架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。

【０１３４】

次いで、この架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを５０℃の恒温器に４８時間投入して、多孔質フイルムに担持させた上記架橋性ポリマーをアジピン酸と反応させ、上記架橋性ポリマーを一部、架橋させて、かくして、反応性ポリマー担持多孔質フイルムを得た。この反応性ポリマー担持多孔質フイルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は５９％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は１０秒であった。

【０１３５】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミ

ネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９７％であった。また、この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．１５Ｎ／ｃｍ、負極では０．２５Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は１．５％であった。

【０１３６】

実施例６

架橋性ポリマーＣを酢酸エチルに加え、室温で、攪拌、溶解させて、１０重量％濃度の架橋性ポリマー溶液Ｃ溶液を得た。別に、１０重量％濃度のアジピン酸のエタノール溶液を調製した。上記架橋性ポリマーＣの溶液を攪拌しながら、これに上記アジピン酸溶液をゆっくり滴下して、上記架橋性ポリマーＣとアジピン酸との混合溶液を調製した。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。

【０１３７】

この架橋性ポリマーとアジピン酸との混合溶液を＃３のワイヤーバーを用いて剥離紙上に塗布した後、５０℃に加熱して、酢酸エチルとエタノールとを揮散させ、剥離紙上に架橋性ポリマーＣ／アジピン酸層を形成した。このような剥離紙を上記架橋性ポリマーＣ／アジピン酸層が基材ポリエチレン樹脂多孔質フィルム（膜厚１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突刺し強度３．０Ｎ）に対面するようにその両面に重ね合わせ、７０℃の熱ロールに通した後、剥離紙を除去して、架橋性ポリマーを片面当たりの塗布量０．６ｇ／$m^2$ にて担持させてなる架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。

【０１３８】

次いで、この架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを５０℃の恒温器に４８時間投入して、多孔質フイルムに担持させた上記架橋性ポリマーをアジピン酸と反応させ、上記架橋性ポリマーを一部、架橋させて、かくして、反応性ポリマー担持多孔質フイルムを得た。この反応性ポリマー担持多孔質フイルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は４６％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は１０秒であった。

【０１３９】

前記参考例１で得た負極シート、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルム及び前記参考例１で得た正極シートをこの順序に積層して、セパレータ／電極積層体とし、これを温度８０℃、圧力５ｋｇｆ／ｃ$m^2$ で２分間加熱、加圧して、正負の電極シートを上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムに圧着し、仮接着して、負極／多孔質フィルム／正極積層体を得た。

【０１４０】

このセパレータ／電極積層体をアルミニウムラミネートパッケージ内に仕込み、１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液を注入した後、パッケージを封口した。この後、７０℃で７時間加熱して、上記反応性ポリマーをカチオン重合させ、架橋させて、電極シートを多孔質フィルム（セパレータ）に接触すると共に、電解液を一部、ゲル化させて、ラミネートシール型電池を得た。

【０１４１】

この電池の１ＣｍＡの放電容量は、参照電池の放電容量の８７％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの問の接着力を測定したところ、正極では０．１２Ｎ／ｃｍ、負極では０．４１Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は１．５％であった。

【０１４２】

実施例７

実施例５において、架橋性ポリマーＣに代えて、架橋性ポリマーＤを用いると共に、５

０℃の恒温器への投入時間を６０時間とした以外は、実施例５と同様にして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は６５％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は１０秒であった。

【０１４３】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９７％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．１８Ｎ／ｃｍ、負極では０．２０Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は２．０％であった。

【０１４４】

実施例８

製造例５で得られた架橋性ポリマーＥの３３．３重量％濃度の酢酸エチル溶液に酢酸エチルを加えて、１０重量％濃度の溶液とした。実施例５において、架橋性ポリマーＣの１０重量％濃度の酢酸エチル溶液に代えて、上記架橋性ポリマーＥの１０重量％濃度の酢酸エチル溶液を用いると共に、架橋性ポリマーの片面当りの塗布量を２．０ｇ／$m^2$ とし、更に、５０℃の恒温器への投入時間を１６０時間とした以外は、実施例５と同様にして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対するアジピン酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．５とした。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は４９％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は１０秒であった。

【０１４５】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９２％であった。また、この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．０９Ｎ／ｃｍ、負極では０．０８Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は６．０％であった。

【０１４６】

実施例９

架橋性ポリマーＤを酢酸エチルに加え、室温で攪拌、溶解させて、１０重量％濃度の架橋性ポリマーＡの溶液を得た。別に、１０重量％濃度の２，４－ジエチルグルタル酸の酢酸エチル溶液を調製した。上記架橋性ポリマーＤの溶液を攪拌しながら、これに上記２，４－ジエチルグルタル酸の酢酸エチル溶液をゆっくりと滴下して、上記架橋性ポリマーＤと２，４－ジエチルグルタル酸との混合溶液を調製した。架橋性ポリマーの有する反応性基のモル数に対する２，４－ジエチルグルタル酸のカルボキシル基のモル数の比率は０．２とした。

【０１４７】

この架橋性ポリマーＤと２，４－ジエチルグルタル酸との混合溶液を＃７のワイヤーバーを用いて剥離紙上に塗布した後、５０℃に加熱して、酢酸エチルを揮散させ、剥離紙上に架橋性ポリマーＤ／２，４－ジエチルグルタル酸層を形成した。このような剥離紙を上記架橋性ポリマーＤ／２，４－ジエチルグルタル酸層が基材ポリエチレン樹脂多孔質フィルム（膜厚１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突刺し強度３．０Ｎ）に対面するようにその両面に重ね合わせ、７０℃の熱ロールに通した後、剥離紙を除去して、架橋性ポリマーを片面当りの塗布量２．０ｇ／$m^2$ にて担持させてなる架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。

【０１４８】

次いで、この架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを５０℃の恒温器に９６時間投入して

、多孔質フィルムに担持させた上記架橋性ポリマーを２，４－ジエチルグルタル酸と反応させ、上記架橋性ポリマーを一部、架橋させて、かくして、反応性ポリマー担持多孔質フィルムを得た。この反応性ポリマー担持多孔質フィルムにおいて、反応性ポリマーの不溶分率は４１％であった。また、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は１０秒であった。

【０１４９】

次に、この反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて、実施例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡ放電容量は、参照電池の放電容量の９５％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、正極では０．１７Ｎ／ｃｍ、負極では０．１５Ｎ／ｃｍであった。また、上記反応性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は４．０％であった。

【０１５０】

比較例１

ポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体（エルフアトケム製カイナー（Ｋｙｎａｒ）２８０１）をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解させて、１０重量％濃度のポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液をポリエチレン樹脂多孔質フィルム（膜厚１６μｍ、空孔率４０％、通気度３００秒／１００ｃｃ、突刺し強度３．０Ｎ）の両面にワイヤーバー（＃２０）にて塗工した後、６０℃に加熱して、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを揮散させ、かくして、両面にポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体を担持させたポリエチレン樹脂多孔質フィルムを得た。このポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は５分であった。

【０１５１】

前記参考例１で得た負極シート、上記ポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体を担持させた多孔質フィルム及び前記参考例１で得た正極シートをこの順序に積層し、温度８０℃、圧力５ｋｇｆ／ｃｍ$^2$で１分間プレス圧着して、セパレータ／電極積層体を得た。アルミニウムラミネートパッケージ内にこのセパレータ／電極積層体を仕込み、１．０モル／Ｌ濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート（重量比１／１）混合溶媒からなる電解液を注入した後、パッケージを封口して、ラミネートシール型電池を得た。

【０１５２】

この電池の１ＣｍＡの放電容量は、参照電池の放電容量の８５％であった。この電池を分解して、電極とセパレータとの問の接着力を測定したところ、正極では０．２０Ｎ／ｃｍ、負極では０．０９Ｎ／ｃｍであった。また、上記ポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は３０％であった。

【０１５３】

比較例２

比較例１において、ポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体溶液の濃度を５重量％とした以外は、比較例１と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の１ＣｍＡの放電容量は、参照電池の放電容量の９６％であった。この電池を分解して、電極シートとセパレータとの問の接着力を測定したところ、正極では０．０５Ｎ／ｃｍ、負極では０．０Ｎ／ｃｍであった。

【０１５４】

また、この比較例で得たポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体担持多孔質フィルムの電解液浸漬時間は３０秒であった。このポリ（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体担持多孔質フィルムを用いて得られたセパレータ／電極接合体におけるセパレータの面積熱収縮率は６０％であった。

【０１５５】

本発明の反応性ポリマー担持多孔質フィルムを電池の製造に用いることによって、電極がセパレータに強く接着していて、高温環境下においても、セパレータが殆ど収縮せず、従って、安全性にすぐれる電池を得ることができる。更に、実施例５～９にみられるように、好ましい態様によれば、反応性ポリマー担持多孔質フィルムが電解液浸潤性にすぐれており、電池の製造に要する時間を短縮して、生産性高く電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【０１５６】

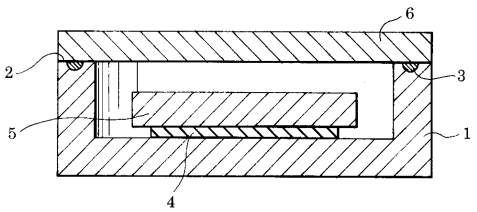
【図１】実施例において、セパレータ（多孔質フィルム）／電極接合体とその面積熱収縮率を測定するための装置を示す図である。

【符号の説明】

【０１５７】

１…円筒容器
４…試料（セパレータ（多孔質フィルム）／電極接合体）
５…錘
６…蓋

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　藤田　茂
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　西川　俊
大阪府高槻市明田町７番１号　サンスター技研株式会社内
(72)発明者　奥野　辰弥
大阪府高槻市明田町７番１号　サンスター技研株式会社内

Ｆターム(参考) 4F074 AA17 AA24 AA33 AA48 AF02 CA01 CE16 CE17 CE56 CE93
CE94 DA49
5H021 BB11 BB12 BB13 EE02 HH01 HH02 HH03 HH06
5H029 AJ02 AJ06 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 CJ05 CJ22 DJ04
DJ09 EJ12 HJ00 HJ01 HJ02 HJ04 HJ14