

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6302400号
(P6302400)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 G 11/52 (2013.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 G 11/52
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/052
	HO 1 M 10/0569

請求項の数 14 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2014-240306 (P2014-240306)
(22) 出願日	平成26年11月27日 (2014.11.27)
(65) 公開番号	特開2015-128059 (P2015-128059A)
(43) 公開日	平成27年7月9日 (2015.7.9)
審査請求日	平成27年10月6日 (2015.10.6)
審判番号	不服2016-10082 (P2016-10082/J1)
審判請求日	平成28年7月4日 (2016.7.4)
(31) 優先権主張番号	特願2013-245458 (P2013-245458)
(32) 優先日	平成25年11月27日 (2013.11.27)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(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	池見 昌敏 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内 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】

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、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体と、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体と、を单量体単位として有する共重合体を、
熱可塑性ポリマー全量に対して 75 質量 % 以上含み、

前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体の含有割合が、前記共重合体 100 質量 % に対して、10 質量 % 以上であり、

前記熱可塑性ポリマーを含有する層が、前記基材の一面当たりの表面積に対して、5 % 以上の表面被覆率で前記基材の表面上に存在し、

下記のセパレータと正極との接着性試験において、下記付着面積の割合が 50 % 以上である、蓄電デバイス用セパレータ。

セパレータと正極との接着性試験

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) 92.2 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 (PVDF) 3.2 質量 % を、N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130 °C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、正極の活物質塗布量は 250 g / m²、活物質嵩密度は 3

. 0 0 g / c m³ になるようにする。

上記方法により得られた正極を幅 2 0 m m、長さ 4 0 m m に切断する。この正極上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を、電極活物質が浸る程度まで滴下し、この上にセパレータ（サイズ：幅 3 0 m m、長さ 5 0 m m）を、正極の片面全体を覆うように重ねる。得られた積層体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、3 分間プレスを行う。その後、積層体を袋から取り出し、セパレータを正極から剥がしたとき、セパレータ上に残存した電極活物質の付着面積の割合（正極の片面の面積を 1 0 0 % として）を算出する。

【請求項 2】

前記共重合体が、炭素数 4 以上のアルキル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリル酸エステル単量体及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位として有する、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項 3】

前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体の含有割合が、前記共重合体 1 0 0 質量 % に対して、9 0 質量 % 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。

【請求項 4】

前記共重合体が、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位として有し、前記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、前記共重合体 1 0 0 質量 % に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量 % である、請求項 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

【請求項 5】

前記共重合体が、その共重合体 1 0 0 質量 % に対して 1 0 ~ 9 0 質量 % の前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体と、前記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を含む前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体と共に重合可能なその他の単量体と、を単量体単位として有する共重合体を含む、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】

前記その他の単量体が、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体、及び、架橋性単量体のいずれか 1 つ以上を含む、請求項 5 記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

【請求項 7】

前記その他の単量体が、炭素数 4 以上のアルキル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とからなる（メタ）アクリル酸エステル単量体を含み、

前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体及び前記（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合は、共重合体 1 0 0 質量 % に対して 5 0 ~ 9 9 . 9 質量 % である、請求項 5 又は 6 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 8】

前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体が、シクロヘキシリカルアクリレート又はシクロヘキシリルメタクリレートである、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。

40

【請求項 9】

前記共重合体のガラス転移温度が 5 0 以上である、請求項 1 ~ 8 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 10】

前記熱可塑性ポリマーが、ガラス転移温度が 2 0 以下である共重合体粒子をさらに含む、請求項 1 ~ 9 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 11】

前記熱可塑性ポリマーを含有する層が、前記基材の少なくとも片面上にドット状に存在する、請求項 1 ~ 1 0 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 12】

50

前記基材が、ポリオレフィン微多孔膜である、請求項1～11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13】

請求項1～12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。

【請求項14】

請求項1～12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リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス、リチウムイオン二次電池及び其重合体に関する。

【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。

【0003】

20

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。

30

【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、放電特性、安全性（耐熱性）に優れた二次電池を提供することを目的として、多孔質膜上に反応性ポリマーを塗布、乾燥することにより得られる電池用セパレータのための接着剤担持多孔質フィルムが提案されている。同様に、特許文献2でも、ポリオレフィン微多孔膜の表面に、接着性樹脂を含む溶液等を塗布して接着性樹脂を存在させることが提案されている。非水電解液電池等の蓄電デバイスは充放電時に正極または負極の活物質が体積膨張や収縮を繰り返すため、上記接着剤には電極活物質との優れた密着性と同時に、電解液中での優れたクッション性が要求される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-59271号公報

【特許文献2】特開2011-54502号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載された接着剤担持多孔質フィルムによるセパレータは、反応性ポリマーと多孔質膜との密着性が十分ではなく、そのため、電極との接着が十分ではないという問題点がある。また、特許文献1、2に記載された微多孔膜はいずれも、電池を捲回する際のハンドリング性や接着性、リチウムイオン透過性の観点からは、なお改善の余地を有するものである。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、電極との密着性に優れる蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス、リチウムイオン二次電池及び共重合体を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【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] 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、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体と、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体と、を单量体単位として有する共重合体を、熱可塑性ポリマー全量に対して75質量%以上含み、前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体の含有割合が、前記共重合体100質量%に対して、10質量%以上であり、前記熱可塑性ポリマーを含有する層が、前記基材の一面当たりの表面積に対して、5%以上の表面被覆率で前記基材の表面上に存在し、下記のセパレータと正極との接着性試験において、下記付着面積の割合が50%以上である、蓄電デバイス用セパレータ。

20

セパレータと正極との接着性試験

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) 92.2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 (PVDF) 3.2質量%を、N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、正極の活物質塗布量は250g/m²、活物質嵩密度は3.00g/cm³になるようにする。

30

上記方法により得られた正極を幅20mm、長さ40mmに切断する。この正極上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を、電極活物質が浸る程度まで滴下し、この上にセパレータ(サイズ:幅30mm、長さ50mm)を、正極の片面全体を覆うように重ねる。得られた積層体をアルミニウム製のジップ付き袋に入れ、80、10MPaの条件で、3分間プレスを行う。その後、積層体を袋から取り出し、セパレータを正極から剥がしたとき、セパレータ上に残存した電極活物質の付着面積の割合(正極の片面の面積を100%として)を算出する。

40

[2] 前記共重合体が、炭素数4以上のアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とかなる(メタ)アクリル酸エステル单量体及び/又はアミド基を有するエチレン性不飽和单量体を单量体単位として有する、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[3] 前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体の含有割合が、前記共重合体100質量%に対して、90質量%以下である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[4] 前記共重合体が、アミド基を有するエチレン性不飽和单量体を单量体単位として有し、前記アミド基を有するエチレン性不飽和单量体の含有割合が、前記共重合体100質量%に対して、0.1~10質量%である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

50

[5] 前記共重合体が、その共重合体 100 質量 % に対して 10 ~ 90 質量 % の前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体と、前記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体を含む前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体と共に重合可能なその他の单量体と、を单量体単位として有する共重合体を含む、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[6] 前記その他の单量体が、アミド基を有するエチレン性不飽和单量体、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和单量体、及び、架橋性单量体のいずれか 1 つ以上を含む、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[7] 前記その他の单量体が、炭素数 4 以上のアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリル酸エステル单量体を含み、前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体及び前記(メタ)アクリル酸エステル单量体の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して 50 ~ 99.9 質量 % である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[8] 前記シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体が、シクロヘキシルアクリレート又はシクロヘキシルメタクリレートである、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[9] 前記共重合体のガラス転移温度が 50 以上である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[10] 前記熱可塑性ポリマーが、ガラス転移温度が 20 以下である共重合体粒子をさらに含む、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[11] 前記熱可塑性ポリマーを含有する層が、前記基材の少なくとも片面上にドット状に存在する、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[12] 前記基材が、ポリオレフィン微多孔膜である、上記蓄電デバイス用セパレータ。

[13] 上記蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス。

[14] 上記蓄電デバイス用セパレータを備えるリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、電極との密着性に優れる蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス、リチウムイオン二次電池及び共重合体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」とびそれに対応する「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」とびそれに対応する「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」とびそれに対応する「メタクリロイル」を意味する。

【0015】

本実施形態の共重合体は、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体(A)を单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、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体(A)を单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、「エチレン性不飽和单量体」とは、分子内にエチレン性不飽和結合を 1 つ以上有する单量体を意味する。

【0016】

10

20

30

40

50

シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)としては、特に限定されないが、シクロアルキル基を有し、かつエチレン性不飽和結合を1つ有するものが挙げられる。単量体(A)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、アダマンチルメタクリレートなどの、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が挙げられ、本発明による課題をより有効かつ確実に解決する観点から、これらが好ましい。単量体(A)は、より好ましくは、シクロアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリル酸エステル単量体である。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、ターシャリーブチル基が挙げられる。単量体(A)の中では、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。

【0017】

上記共重合体は、様々な品質及び物性を改良するために、その他の単量体(B)を単量体単位として有していてもよい。その他の単量体(B)は、上記単量体(A)とは異なる単量体である。その他の単量体(B)としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b1)、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体(b2)、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b3)、架橋性単量体(b4)、(メタ)アクリル酸エステル単量体(b5)、シアノ基を有するエチレン性不飽和単量体、芳香族基を有するエチレン性不飽和単量体、その他のエチレン性不飽和単量体が挙げられる。その他の単量体(B)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、その他の単量体(B)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。すなわち、その他の単量体(B)は、カルボキシル基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基及び芳香族基からなる群より選ばれる2種以上の基を有するエチレン性不飽和単量体であってもよく、カルボキシル基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基及び芳香族基からなる群より選ばれる2種以上の基をエチレン性不飽和結合と共に有する架橋性単量体であってもよい。

【0018】

なかでも、膨潤状態でのクッショング性向上の観点から、その他の単量体(B)は、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b1)を含むことが好ましい。カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b1)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。

【0019】

また、電極(電極活物質)との密着性向上の観点から、その他の単量体(B)はアミド基を有するエチレン性不飽和単量体(b2)を含むことが好ましい。アミド基を有するエチレン性不飽和単量体(b2)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。

【0020】

また、共重合体の重合安定性向上の観点から、その他の単量体(B)はヒドロキシル基

10

20

30

40

50

を有するエチレン性不飽和単量体(b 3)を含むことが好ましい。ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b 3)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、ヒドロキシプロピルメタクリレート、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などのヒドロキシル基を有する(メタ)ア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、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。

【0021】

10

また、電解液に対する不溶分を適度な量にする観点から、その他の単量体(B)は架橋性単量体(b 4)を含むことが好ましい。架橋性単量体(b 4)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。

【0022】

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、ジビニルベンゼン及び多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。なかでも、少量でもより良好な耐電解液性を発現できる観点から、多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

【0023】

20

多官能(メタ)アクリレート(b 1)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、ペントエリスリトールテトラアクリレート、及びペント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。

【0024】

30

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。

【0025】

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、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、及びメチルグリシジル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、好ましくはグリシジルメタクリレートである。

40

【0026】

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。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。

【0027】

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

50

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。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。

【0028】

加水分解性シリル基を有するエチレン性不飽和单量体としては、例えば、ビニルシラン、-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。

【0029】

架橋性单量体(b4)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。 10

【0030】

また、該共重合体を含む熱可塑性ポリマーの耐酸化性を良好にする観点から、その他の单量体(B)は(メタ)アクリル酸エステル单量体(b5)を含むことが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル单量体(b5)は上記单量体(b1)~(b4)とは異なる单量体である。(メタ)アクリル酸エステル单量体(b5)としては、例えば、エチレン性不飽和結合を1つ有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、より具体的には、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アルキル基を有する(メタ)アクリレート(より好ましくはアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリレート)、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルメタクリレート、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(より好ましくは芳香環と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリレート)が挙げられる。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、炭素数4以上のアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリル酸エステル单量体が好ましく、炭素数6以上のアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とからなる(メタ)アクリル酸エステル单量体がより好ましい。より具体的には、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが好ましく、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートが更に好ましい。これら(メタ)アクリル酸エステル单量体(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。 20

【0031】

シアノ基を有するエチレン性不飽和单量体としては、例えば、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。また、芳香族基を有するエチレン性不飽和单量体としては、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。なかでも、好ましくはスチレンである。 30

【0032】

上記共重合体におけるシクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体(A)の含有割合は、共重合体100質量%に対して、好ましくは10~90質量%である。その下限値は、より好ましくは20質量%であり、更に好ましくは30質量%であり、なおも更に好ましくは40質量%であり、特に好ましくは50質量%である。シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体(A)の含有割合が該範囲内にあると、セパレータの電極(電極活物質)との密着性が向上するため好ましい。さらに、单量体(A)の含有割合が上記範囲内にあると、共重合体の膨潤度は、該单量体(A)の含有割合が上記範囲外である場合と比較して低下しているにも関わらず、膨潤状態でのより良好なクッショニン性が発現 50

する。一方、より好ましい上限値は 80 質量 % である。シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体 (A) の含有割合が 80 質量 % 以下であると、共重合体調製時の重合安定性が向上するため好ましい。なお、上記を言い換えれば、共重合体におけるその他の単量体 (B) の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 90 ~ 10 質量 % である。上限値は、より好ましくは 80 質量 % であり、更に好ましくは 70 質量 % であり、なおも更に好ましくは 60 質量 % であり、特に好ましくは 50 質量 % である。一方、より好ましい下限値は 20 質量 % である。

【 0033 】

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 50 ~ 99.9 質量 % であり、より好ましくは 60 ~ 99.9 質量 % であり、更に好ましくは 70 ~ 99.9 質量 % であり、なおも更に好ましくは 80 ~ 99.9 質量 % である。この段落において、(メタ) アクリル酸エステル単量体は、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 (A) 及びシクロアルキル基を有しない (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b5) の両方を意味する。(メタ) アクリル酸エステル単量体の含有割合が上記範囲内にあると、セパレータが非水系電解液二次電池に用いられる場合、熱可塑性ポリマーの耐酸化性がより良好になる。(メタ) アクリル酸エステル単量体 (b5) としては、炭素数 4 以上のアルキル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とからなる (メタ) アクリル酸エステル単量体が好ましく、炭素数 6 以上のアルキル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とからなる (メタ) アクリル酸エステル単量体がより好ましい。

10

20

【 0034 】

その他の単量体 (B) がカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b1) を含む場合、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 (b1) 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ン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。

【 0035 】

その他の単量体 (B) がアミド基を有するエチレン性不飽和単量体 (b2) を含む場合、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 (b2) の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.1 ~ 10 質量 % であり、より好ましくは 2 ~ 10 質量 % である。アミド基を有するエチレン性不飽和単量体 (b2) 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、10 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。

30

【 0036 】

その他の単量体 (B) がヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b3) を含む場合、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 (b3) の含有割合は、共重合体 100 質量 % に対して、好ましくは 0.1 ~ 10 質量 % であり、より好ましくは 1 ~ 10 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 (b3) 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。

40

【 0037 】

その他の単量体 (B) が架橋性単量体 (b4) を含む場合、共重合体における架橋性単量体 (b4) 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 (b4) 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、5 質量 % 以下であると膨潤状態でのクッショニン性の低下をより抑制することができる。

【 0038 】

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

、 - 50 以上であってもよく、好ましくは 50 以上であり、より好ましくは 50 ~ 120 であり、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。共重合体の T_g が 50 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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

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曲線のことを示す。

【0042】

本実施形態のセパレータは、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は、4.0 倍以下であると好ましく、3.5 倍以下であるとより好ましく、3.0 倍以下であると特に好ましく、2.5 倍以下であると極めて好ましい。この膨潤度が 4.0 倍以下であることにより、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。

【0043】

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水分散体（ラテックス）の形態であってもよい。

【0044】

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、アルキルベンゼンゼンスルフォン酸塩、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ェニルエーテル、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

10

20

30

40

50

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。

【0045】

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単量体が挙げられ、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。）JS-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。

【0046】

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。

【0047】

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、単量体組成物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。

【0048】

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単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（NPS）、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、

10

20

30

40

50

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。

【 0049 】

10

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。

【 0050 】

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。

【 0051 】

20

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。

【 0052 】

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。

【 0053 】

30

共重合体粒子の平均粒径は、好ましくは 100 ~ 250 nm、より好ましくは 15 ~ 250 nm、更に好ましくは 200 ~ 250 nm である。共重合体粒子の平均粒径を 100 nm 以上とすることは、ポリマー層と、その層を担持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 250 nm 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。

【 0054 】

なお、共重合体が単量体単位としてシクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体を有することは、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、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和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シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体を有していると推定できる。また、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和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シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体の割合を求めることが可能である。

40

【 0055 】

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 90 質量 % 以上、より好ましくは

50

95質量%以上、更に好ましくは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。

【0056】

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

【0057】

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。

【0058】

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

【0059】

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ンを用い、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

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

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

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。

【0063】

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

【0064】

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体、不織布とポリオレフィン系微多孔膜との積層体が挙げられる。

30

【0065】

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。

【0066】

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

【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

(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1.0 g / m^2 以下が好ましく、より好ましくは0.07 g / m^2 以上0.80 g / m^2 以下であり、さらに好ましくは0.1 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1.0 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。

【0070】

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。

【0071】

(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、70%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70%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。

【0072】

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。

【0073】

(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。

【0074】

(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での存在形態(パターン)は、特に限定されず、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(D))、亀甲模様状(例えば図1の(E))等

10

20

30

40

50

のような平面形状で存在してもよい。

【0075】

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。

【0076】

10

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、 $5 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 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、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上 $800 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である。当該ポリマー層のドットの平均長径を $20 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 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。

【0077】

20

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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

30

（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。

【0081】

40

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。

【0082】

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、トランスクロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、エアドクタコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、スクイズコーティング法、キャストコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法が挙げられる。

50

【0083】

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ではなく、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。

【0084】

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。

10

【0085】

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5～40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、5.0倍以下であることが好ましい。

【0086】

20

[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。

【0087】

本実施形態のセパレータは、アルミニウム箔に対する剥離強度が10N/m以上であることが好ましい。このことは、本実施形態のセパレータが接着性を有していることを、電極を作製することなく簡便に確かめることが可能であることを意味する。上記の剥離強度は下記のようにして測定される。すなわち、正極集電体としても用いられるアルミニウム箔（富士加工紙株式会社製、厚さ：20μm）を30mm×150mm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て積層体を得た後、その積層体をテフロン（登録商標）シート（ニチアス株式会社製、ナフロン（商標）PTFEシート TOMB0-N0.9000）で挟み、80℃、10MPaの圧力で、積層方向に3分間加圧する。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、JIS K6854-2に準じて島津製作所製のオートグラフAG-IS型（商標）を用いて、引張速度200mm/minで測定する。

30

【0088】

40

[蓄電デバイス]

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。

【0089】

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

50

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。

【0090】

正極材料（正極活物質）としては、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、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。

【0091】

非水電解液としては、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 等のリチウム塩が挙げられる。

【0092】

本実施形態の蓄電デバイスは、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体を得る。次いで、その積層体を、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体を得た後、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。

【0093】

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】

【0094】

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。

【0095】

[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。

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

【0096】

(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 & NORTHRUP社製、商品名「MICROTRAC UP-A150」）を用い、50%粒径(nm)を測定し、平均粒径とした。

【0097】

(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。

10

20

30

40

50

【0098】

(4) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の気孔率

10 cm × 10 cm 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、膜密度を 0.95 (g/cm³) として下記式を用いて計算した。

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

【0099】

(5) 基材(ポリオレフィン微多孔膜)の透気度

JIS P-8117 に準拠し、東洋精器株式会社製のガーレー式透気度計、G-B2 (商標) により測定した透気抵抗度を透気度とした。

【0100】

(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 KES-G5 (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。

【0101】

(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、流体の平均自由行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。

【0102】

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。

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

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。

$$R_{liq} = \text{透水度} / 100$$

【0103】

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。

【0104】

また、 R は気体定数 R (= 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。

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

【0105】

(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

10

20

30

40

50

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。

【0106】

(9) 共重合体のガラス転移温度

共重合体を含む水分散体(固形分=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17mg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(Tg)とした。

【0107】

20

(10) 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のオーブン中に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、エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=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(Wa:g)を測定した。その後、サンプルを150のオーブン中に1時間静置してから、質量を測定し(Wb:g)、下記式より共重合体の電解液に対する膨潤度を算出した。

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

【0108】

30

(11) ポリマー層の表面被覆率

ポリマー層の表面被覆率は、走査型電子顕微鏡(SEM)(型式:S-4800、HITACHI社製)を用いて測定した。サンプルであるセパレータをオスミウム蒸着し、加速電圧1.0kV、50倍の条件にて観察し、下記式から表面被覆率を算出した。なお、SEM画像にて基材(ポリオレフィン微多孔膜)表面の多孔構造が見えない領域をポリマー層領域とした。

ポリマー層の表面被覆率(%)=ポリマー層の面積 ÷ (基材の孔部分を含む面積+ポリマー層の面積) × 100

各サンプルにおける表面被覆率は、上記測定を3回行い、その相加平均値とした。

【0109】

40

(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、10cm × 10cm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。

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 × 100

【0110】

[評価方法]

(13) セパレータと電極との密着性

セパレータと電極との密着性は、以下の手順で評価した。

50

(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 (LiCoO₂) 92.2 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 (PVDF) 3.2 質量%を、N-メチルピロリドン (NMP) 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 20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130°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 250 g / m²、活物質嵩密度は 3.00 g / cm³になるようにした。

【0111】

(負極の作製)

負極活物質として人造グラファイト 96.9 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 12 μm の銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120°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 106 g / m²、活物質嵩密度は 1.35 g / cm³になるようにした。

【0112】

(密着性試験)

上記方法により得られた電極を幅 20 mm、長さ 40 mm に切断した。この電極上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 (富山薬品工業製) を、電極活物質が浸る程度まで滴下し、この上に基材又はセパレータ (サイズ : 幅 30 mm、長さ 50 mm) を、電極の片面全体を覆うように重ねた。得られた積層体をアルミニウム製のジップ付き袋に入れ、80°、10 MPa の条件で、3 分間プレスを行った。その後、積層体を袋から取り出し、基材又はセパレータを電極から剥がした。このとき、基材又はセパレータ上に残存した電極活物質の付着面積の割合 (電極の片面の面積を 100% として) から下記の評価基準にて密着性評価を行った。なお、密着性試験において、基材又はセパレータの片面に無機フィラーが露出している場合には、無機フィラーが露出していない側の面が電極と接するように積層体を作製した。また、実施例 81 及び 82 のセパレータに対する密着性試験においては、塗布液を塗布した面が電極と接するように積層体を作製した。

<評価基準>

- 付着面積の割合が 70% 以上 100% 以下 ... A
- 付着面積の割合が 50% 以上 70% 未満 ... B
- 付着面積の割合が 30% 以上 50% 未満 ... C
- 付着面積の割合が 10% 以上 30% 未満 ... D
- 付着面積の割合が 0% 以上 10% 未満 ... E

【0113】

(クッショニン性試験)

電極として負極を用いた場合に、積層体をアルミニウム製のジップ付き袋から取り出すところまでを密着性試験と同様に行った。次いで、負極から基材又はセパレータを剥離したときの剥離強度を測定し、下記の評価基準にてクッショニン性を評価した。剥離強度は、島津製作所製のオートグラフ AG-I S 型 (商標) を用いて、JIS K 6854-2 に準じて引張速度 200 mm / 分で測定した。

<評価基準>

- 2 N / m 以上の剥離強度を示した場合 ...
- 1 N / m 以上 2 N / m 未満の剥離強度を示した場合 ...
- 1 N / m 未満の剥離強度を示した場合 ... ×。

【0114】

(14) 基材及びセパレータのハンドリング性 (耐ブロッキング性)

10

20

30

40

50

基材又はセパレータと被着体として正極集電体（富士加工紙株式会社製のアルミニウム箔、厚さ：20 μm）とをそれぞれ30 mm × 150 mmに切り取り、重ね合わせた後、その積層体をテフロン（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。各サンプルについて、下記1)及び2)の条件にて積層方向にプレスを行うことによって試験用サンプルを得た。なお、実施例81及び82のセパレータに対する耐プロッキング性試験においては、塗布液を塗布した面が正極集電体と接するように積層体を作製した。

1) 25、5 MPa、3分

2) 40、5 MPa、3分

得られた各試験用サンプルの基材又はセパレータと正極集電体との間の剥離強度を、島津製作所製のオートグラフAG-IS型（商標）を用いて、JIS K6854-2に準じて引張速度200 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>

8 N/m以下…

8 N/m超…×

【0115】

(15) 簡易接着試験

基材又はセパレータと被着体としてアルミニウム箔（富士加工紙株式会社製、厚さ：20 μm）とをそれぞれ30 mm × 150 mmに切り取り、重ね合わせた後、その積層体をテフロン（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。こうして得られた各サンプルについて、80、10 MPaの条件で、3分間、積層方向にプレスを行うことによって試験用サンプルを得た。なお、実施例81及び82のセパレータに対する簡易接着試験においては、塗布液を塗布した面がアルミニウム箔と接するように積層体を作製した。

得られた各試験用サンプルの基材又はセパレータとアルミニウム箔との間の剥離強度を、島津製作所製のオートグラフAG-IS型（商標）を用いて、JIS K6854-2に準じて引張速度200 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>

10 N/m以上…

10 N/m未満…×

【0116】

[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KH1025」（登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液、表中「KH1025」と表記。以下同様。）0.5質量部と、「アデカリアソープSR1025」（登録商標、株式会社ADEKA製25%水溶液、表中「SR1025」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(aq)」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、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体（A）（表中、「シクロアルキル基含有单量体（A）」と表記。以下同様。）としてシクロヘキシリメタクリレート（表中、「CHMA」と表記。以下同様。）25質量部、カルボキシリ基を有するエチレン性不飽和单量体（b1）（表中、「カルボキシリ基含有单量体（b1）」と表記。）としてメタクリル酸（表中、「MAA」と表記。以下同様。）0.1質量部、アクリル酸（表中、「AA」と表記。以下同様。）0.1質量部、アミド基を有するエチレン性不飽和单量体（b2）（表中、「アミド基含有单量体（b2）」と表記。以下同様。

10

20

30

40

50

。)としてアクリルアミド(表中、「A M」と表記。以下同様。)5質量部、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和单量体(b 3)(表中、「ヒドロキシル基含有单量体(b 3)」と表記。以下同様。)として2-ヒドロキシエチルメタクリレート(表中、「2 H E M A」と表記。以下同様。)2質量部、架橋性单量体(b 4)(表中、「架橋性单量体(b 4)」と表記。以下同様。)としてトリメチロールプロパントリアクリレート(A-T M P T、新中村化学工業株式会社製商品名、表中、「A - T M P T」と表記。以下同様。)0.7質量部、上記以外の(メタ)アクリル酸エステル单量体(b 5)(表中、「その他の(メタ)アクリル酸エステル单量体(b 5)」と表記。以下同様。)としてメチルメタクリレート(表中、「M M A」と表記。以下同様。)5.1質量部、ブチルメタクリレート(表中、「B M A」と表記。以下同様。)1.0質量部、ブチルアクリレート(表中、「B A」と表記。以下同様。)1.0質量部、2-エチルヘキシルアクリレート(表中、「2 E H A」と表記。以下同様。)6.0質量部、乳化剤として「アクアロンK H 10 25」(登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液)3質量部、「アデカリアソープS R 10 25」(登録商標、株式会社A D E K A製25%水溶液)3質量部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム(表中、「N a S S」と表記。以下同様。)0.05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52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。
10

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A 1)。得られた水分散体A 1中の共重合体について、上記方法により、Tg、平均粒径、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。
20

【0117】

[合成例2～31]

(水分散体A 2～A 31)

原材料の種類及び配合比を表1～表4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A 2～A 31を得た、なお、表中、「I B X A」は、シクロアルキル基を有するエチレン性不飽和单量体(A)の1種であるイソボルニルアクリレートを意味し、「G M A」は、架橋性单量体(b 4)の1種であるグリシジルメタクリレートを意味し、「M A P T M S」は、架橋性单量体(b 4)の1種である-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを意味する。得られた水分散体A 2～A 31中の共重合体について、上記方法により、Tg、粒子径、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～表4に示す。なお、表中、原材料の組成は質量基準である。
30

【0118】

【表1】

	種別	原材料名	水分散体									
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
初期	乳化剤	KH1025	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		SR1025	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	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
	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
乳化液	シクロアルキル基含有単量体(A)	CHMA	25	0	40	45	55	65	70	0	70	70
		IBXA	0	25	0	0	0	0	0	70	0	0
	カルボキシル基含有単量体(B1)	MAA	0.1	0.1	0.1	0.1	1	1	1	1	3	1
		AA	0.1	0.1	0.1	0.1	1	1	1	1	1	3
	アミド基含有単量体(b2)	AM	5	5	5	5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		HEMA	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
	ヒドロキシル基含有単量体(b3)	GMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		A-TMPT	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
	その他の単量体(B)	MAPTMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(B)合計	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
	架橋性単量体(b4)	MMA	5.1	5.1	5.1	5.1	5	5	5	5	5	5
		BMA	1	1	1	1	5	10	10	10	10	10
		BA	1	1	1	1	31.9	16.9	0	0	0	0
		2EHA	60	60	45	40	0	0	11.8	11.8	9.8	9.8
		(メタ)アクリル酸エステル単量体合計	92.1	92.1	92.1	92.1	96.9	96.9	96.8	96.8	94.8	94.8
	(A)+(B)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	乳化剤	KH1025	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		SR1025	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	NaSS	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	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
	イオン交換水	---	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
ガラス転移温度Tg (°C)			-30	-20	-5	5	35	60	60	80	60	60
粒子径(50%粒径) (nm)			160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
電解液膨潤度 (倍)			1.1	0.7	1.1	1.1	1.7	1.7	1.2	0.5	1.2	1.2

【0119】

10

20

30

【表2】

	種別	原材料名	水分散体									
			A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20
初期	乳化剤	KH1025	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
		SR1025	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	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
	開始剤	APS(aq)	7.5	3.75	3.75	7.5	3.75	7.5	3.75	3.75	7.5	3.75
乳化液	シクロアルキル基 含有単量体(A)	CHMA	60	60	60	60	60	50	50	50	70	70
		IBXA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カルボキシル基 含有単量体(B1)	MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		AA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アミド基 含有単量体(b2)	AM	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		HEMA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ヒドロキシル基 含有単量体(b3)	GMA	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		A-TMPT	0.3	0.3	2.0	2.0	0.3	0.3	0.3	2.0	0.3	0.3
	その他の 単量体 (B)	MAPTMS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		(B)合計	1	1	2.7	2.7	1	1	1	2.7	1	1
	(B)合計	MMA	18.6	18.6	1	1	1	28.6	28.6	1	8.6	8.6
		BMA	1	1	21.3	21.3	23	1	1	31.3	1	1
		BA	8.4	8.4	1	1	1	8.4	8.4	1	8.4	8.4
		2EHA	2	2	5	5	5	2	2	5	2	2
	(メタ)アクリル酸エステル単量体合計			90.0	90.0	88.3	88.3	90.0	90.0	90.0	88.3	90.0
	(A)+(B)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	乳化剤	KH1025	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		SR1025	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	開始剤	APS(aq)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	イオン交換水	---	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
ガラス転移温度Tg (°C)			80	80	65	65	65	80	80	60	80	80
粒子径(50%粒径) (nm)			155	170	190	170	200	150	160	170	170	180
電解液膨潤度 (倍)			1.1	1.1	0.9	0.9	1.0	1.2	1.1	0.9	0.8	0.8

【0120】

10

20

【表3】

	種別	原材料名	水分散体				
			A21	A22	A23	A24	A25
初期	乳化剤	KH1025	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
		SR1025	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	イオン交換水	---	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4
	開始剤	APS(aq)	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
乳化液	シクロアルキル基 含有単量体(A)	CHMA	70	60	60	60	60
		IBXA	0	0	0	0	0
	カルボキシル基 含有単量体(B1)	MAA	1	1	1	1	1
		AA	1	1	1	1	1
	アミド基 含有単量体(b2)	AM	5	7.5	2.5	5	5
		HEMA	2	2	2	2	2
	ヒドロキシル基 含有単量体(b3)	GMA	0.4	0.4	0.4	0.4	0.0
		A-TMPT	2	0.3	0.3	5.0	0.1
	その他の 単量体 (B)	MAPTMS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0
		(B)合計	2.7	1	1	5.7	0.1
	(メタ)アクリル酸 エステル 単量体(b5)	MMA	1	16.1	21.1	17.3	19.5
		BMA	11.3	1	1	1	1
		BA	1	8.4	8.4	5	8.4
		2EHA	5	2	2	2	2
	(メタ)アクリル酸エステル単量体合計		88.3	87.5	92.5	85.3	90.9
	(A)+(B)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	乳化剤	KH1025	3	3	3	3	3
		SR1025	3	3	3	3	3
		NaSS	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	開始剤	APS(aq)	7.5	3.75	3.75	3.75	3.75
	イオン交換水	---	52	52	52	52	52
ガラス転移温度Tg (°C)			80	80	80	80	80
粒子径(50%粒径) (nm)			200	190	160	160	180
電解液膨潤度 (倍)			0.8	0.9	1.2	0.9	1.3

【0 1 2 1】

10

20

【表4】

	種別	原材料名	水分散体						
			A26	A27	A28	A29	A30	A31	
初期	乳化剤	KH1025	0.5	1.8	0.5	0.34	0.34	0.34	
		SR1025	0.5	1.8	0.5	0.34	0.34	0.34	
	イオン交換水	---	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	
乳化液	シクロアルキル基 含有単量体(A)	CHMA	0	0	0	0	0	0	
		IBXA	0	0	0	0	0	0	
	カルボキシル基 含有単量体(B1)	MAA	0.1	1	0.1	0.1	1	1	
		AA	0.1	1	0.1	0.1	1	1	
	アミド基 含有単量体(b2)	AM	5	0	5	5	5	0.1	
		2HEMA	2	2	2	2	2	2	
	ヒドロキシル基 含有単量体(b3)	GMA	0	0	0	0.4	0.4	0.4	
		A-TMPT	0.7	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3	
	その他の 単量体 (B)	MAPTMS	0	0	0	0.3	0.3	0.3	
		(B)合計	0.7	0.7	0.7	1	1	1	
	(メタ)アクリル酸 エステル 単量体(b5)	MMA	40	37.6	40	70	70	70	
		BMA	1.1	1.7	0.7	0	0	0	
		BA	1	1	19.4	19.8	18	18	
		2EHA	50	55	32	2	2	6.9	
	(メタ)アクリル酸エステル単量体合計			92.1	95.3	92.1	91.8	90.0	94.9
	(A) + (B)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	乳化剤	KH1025	3	3	3	3	3	3	
		SR1025	3	3	3	3	3	3	
	開始剤	APS(aq)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
	イオン交換水	---	52	52	52	52	52	52	
ガラス転移温度Tg (°C)			-15	-5	-5	60	60	60	
粒子径(50%粒径) (nm)			160	60	160	160	160	160	
電解液膨潤度 (倍)			2.0	4.0	2.2	3.2	2.3	6.0	

【0122】

[製造例1]

(基材 B 1 の製造)

M v 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、M v 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、M v が 40 万であるホモポリマーのポリプロピレンと M v 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、タンブラーー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、再度タンブラーー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 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。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。

【0123】

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 - ダイを経て表面温度 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、表 5 に示す基材 B 1 を得た。

【0124】

10

20

30

40

50

得られた基材 B 1 について、上記方法により各種物性を測定した。また、得られた基材 B 1 について、上記方法により耐ブロッキング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【 0 1 2 5 】

[製造例 2]

(基材 B 2 の製造)

延伸温度と緩和率の調整をしたこと以外は、製造例 1 と同様の操作により、基材 B 2 を得た。得られた基材 B 2 を製造例 1 と同様に上記方法により評価・試験をした。得られた結果を表 5 に示す。

【 0 1 2 6 】

10

[製造例 3]

(基材 B 3 の製造)

粘度平均分子量 7 0 万のホモポリマーの高密度ポリエチレン 4 7 . 5 質量部と粘度平均分子量 2 5 万のホモポリマーの高密度ポリエチレン 4 7 . 5 質量部と粘度平均分子量 4 0 万のホモポリマーのポリプロピレン 5 質量部とを、タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物 9 9 質量部に対して酸化防止剤としてペントエリスリチル - テトラキス - [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を 1 質量部添加し、再度タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィンを押出機シリンダーにプランジャー・ポンプにより注入した。

20

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 6 7 質量 % (樹脂組成物濃度が 3 3 質量 %) となるように、フィーダー及びポンプを調整した。

【 0 1 2 7 】

溶融混練物を、T - ダイを経て冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、シート状成形物を得た。その後、延伸温度と緩和率の調整をしたこと以外は、製造例 1 と同様の操作により、基材 B 3 を得た。得られた基材 B 3 について、製造例 1 と同様にして、各種物性並びに耐ブロッキング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【 0 1 2 8 】

30

[製造例 4]

(基材 B 4 の製造)

粘度平均分子量 2 0 0 万の超高分子量ポリエチレン 2 5 質量部と粘度平均分子量 7 0 万のホモポリマーの高密度ポリエチレン 1 5 質量部と粘度平均分子量が 2 5 万の高密度ポリエチレン 3 0 質量部と粘度平均分子量 1 2 万でプロピレン単位含有量 1 m o l % の共重合ポリエチレン 3 0 質量部とを、タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物 9 9 質量部に対して酸化防止剤としてペントエリスリチル - テトラキス - [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を 0 . 3 質量部添加し、再度タンブラー・ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィンを押出機シリンダーにプランジャー・ポンプにより注入した。

40

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 6 5 質量 % (樹脂組成物濃度が 3 5 質量 %) となるように、フィーダー及びポンプを調整した。

【 0 1 2 9 】

溶融混練物を、T - ダイを経て冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、シート状成形物を得た。その後、延伸温度と緩和率の調整をしたこと以外は、製造例 1 と同様の操作により、基材 B 4 を得た。得られた基材 B 4 について、製造例 1 と同様にして、各種物性並びに耐ブロッキング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

50

【0130】

[製造例 5]

(基材 B 5 の製造)

延伸温度と緩和率の調整をしたこと以外は、製造例 3 と同様の操作により、基材 B 5 を得た。得られた基材 B 5 について、製造例 1 と同様にして、各種物性並びに耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【0131】

[製造例 6]

(基材 B 6 の製造)

10

粘度平均分子量が 100 万の超高分子量ポリエチレン 19.2 質量部、粘度平均分子量が 25 万の高密度ポリエチレン 12.8 質量部、フタル酸ジオクチル (DOP) 4.8 質量部、微粉シリカ 2.0 質量部を混合造粒した後、先端に T ダイを装着した二軸押出機にて溶融混練した後に押し出し、両側から加熱したロールで圧延し、厚さ 110 μm のシート状に成形した。該成形物から DOP、微粉シリカを抽出除去し微多孔膜を作製した。該微多孔膜を 2 枚重ねて 120 °C で MD 方向に 5 倍、120 °C で TD に 2 倍延伸し、最後に 137 °C で熱処理し基材 B 6 を得た。得られた基材 B 6 について、製造例 1 と同様にして、各種物性並びに耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【0132】

20

[製造例 7]

(基材 B 7 の製造)

水酸化酸化アルミニウム (平均粒径 1.0 μm) 96.0 質量部と、アクリルラテックス (固形分濃度 40 %、平均粒径 145 nm、最低成膜温度 0 °C 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 S N ディスパーサント 5468) 1.0 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、ポリオレフィン樹脂多孔膜 B 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 °C にて乾燥して水を除去し、多孔層を 2 μm の厚さで形成して、基材 B 7 を得た。得られた基材 B 7 について、製造例 1 と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 6 に示す。

30

【0133】

[製造例 8]

(基材 B 8 の製造)

基材 B 1 の一方の表面に製造例 7 と同様の方法で多孔層を 4 μm の厚さで形成して、基材 B 8 を得た。得られた基材 B 8 について、製造例 1 と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 6 に示す。

【0134】

40

[製造例 9]

(基材 B 9 の製造)

基材 B 2 の一方の表面に製造例 7 と同様の方法で多孔層を 3 μm の厚さで形成して、基材 B 9 を得た。得られた基材 B 9 について、製造例 1 と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 6 に示す。

【0135】

[製造例 10]

(基材 B 10 の製造)

基材 B 5 の一方の表面に製造例 7 と同様の方法で多孔層を 7 μm の厚さで形成して、基材 B 10 を得た。得られた基材 B 10 について、製造例 1 と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッショング性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表 6

50

に示す。

【0136】

[製造例11]

(基材B11の製造)

焼成カオリン(カオリナイト($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$))を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 95.0質量部と、アクリルラテックス(固体分濃度40%、平均粒径220nm、最低成膜温度0以下)5.0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)0.5質量部とを180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、基材B3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 $6\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで形成して、基材B11を得た。得られた基材B11について、製造例1と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表6に示す。

【0137】

[製造例12]

(基材B12の製造)

延伸温度と緩和率の調整をしたこと以外は、製造例1と同様の操作により、目付け: 4.6g/m²、膜厚: 7μm、気孔率: 38%、透気度: 150秒、突刺強度: 270g、平均孔径: 0.070μmの基材を得た。前記基材の一方の表面に製造例7と同様の方法で多孔層を3μmの厚さで形成して、基材B12を得た。得られた基材B12について、製造例1と同様にして、耐ブロッキング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表6に示す。

【0138】

上記の他に、基材B13として、セルロース製セパレータ(日本高度紙社製型番「TF40」)を用いた。基材B13について、製造例1と同様にして各種物性を測定したところ、膜厚が58μm、気孔率が76%、透気度が7秒であった。また、基材B14として、テンセル繊維(テンセルジャパン社製)を叩解後抄紙して作製したテンセル製薄膜を用いた。基材B14について、製造例1と同様にして各種物性を測定したところ、膜厚が89μm、気孔率が81%、透気度が2秒であった。さらに、基材B15として、ポリプロピレン製不織布(旭化成せんい社製商品名「エルタス」)を用いた。基材B15について、製造例1と同様にして各種物性を測定したところ、膜厚が98μm、気孔率が82%、透気度が0秒であった。

【0139】

【表5】

基材 No.	B1	B2	B3	B4	B5	B6
目付(g/m ²)	7.0	5.3	6.4	10.0	6.4	8.4
膜厚(μm)	12	9	15	16	18	18
気孔率(%)	40	40	59	38	62	51
透気度(s/100cc)	150	150	75	380	89	90
突刺強度(g)	320	300	440	510	440	400
平均孔径(μm)	0.075	0.066	0.056	0.055	0.051	0.110
多孔層の厚さ(μm)	-	-	-	-	-	-
耐ブロッキング性	25°C O	O	O	O	O	O
	40°C O	O	O	O	O	O
密着性(対正極)	E	E	E	E	E	E
密着性(対負極)	E	E	E	E	E	E
クッション性(対負極)	×	×	×	×	×	×
簡易接着試験	×	×	×	×	×	×

【0140】

【表6】

基材 No.		B7	B8	B9	B10	B11	B12
多孔層の厚さ(μm)		2	4	3	7	6	3
耐ブロックング性	25°C	○	○	○	○	○	○
	40°C	○	○	○	○	○	○
密着性(対正極)		E	E	E	E	E	E
密着性(対負極)		E	E	E	E	E	E
クッション性(対負極)		×	×	×	×	×	×
簡易接着試験		×	×	×	×	×	×

10

【0141】

[実施例1]

水分散体A1を固形分で30質量部、25質量部の水に均一に分散させて、熱可塑性ポリマーを含む塗布液(固形分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。なお、このセパレータにおいて、ポリマー層の表面被覆率は30%であり、ポリマー層の平均厚さは1μmであった。また、SEMにて確認したところ、ポリマー層は基材B1の表面にほぼ円形のドット状に存在していた。

20

得られたセパレータについて、上記方法により、耐ブロックング性、密着性及びクッション性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表7に示す。

【0142】

[実施例2~80、比較例1~6]

水分散体の種類及び混合割合(質量%)、塗布液中の固形分(質量%)、並びに基材の種類を表7~表11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7~表11に示す。

【0143】

【表7】

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
塗布液	組成	水分散体No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	
		混合割合 %	100	100	100	100	80	80	80	80	80	80	
		水分散体No.	—	—	—	—	A3	A3	A3	A3	A3	A3	
		混合割合 %	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	
耐ブロッキング性	25°C	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

			実施例										
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
塗布液	組成	水分散体No.	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	
		混合割合 %	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		水分散体No.	A3										
		混合割合 %	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	
基材No.			B1										
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

20

【0144】

【表8】

			実施例										
			21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
塗布液	組成	水分散体No.	A21	A22	A23	A24	A25	A6	A7	A8	A9	A10	
		混合割合 %	80	80	80	80	80	85	85	85	85	85	
		水分散体No.	A3	A3	A3	A3	A3	A27	A27	A27	A27	A27	
		混合割合 %	20	20	20	20	20	15	15	15	15	15	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1										
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

30

			実施例										
			31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
塗布液	組成	水分散体No.	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	
		混合割合 %	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	
		水分散体No.	A27										
		混合割合 %	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1										
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

40

【0145】

【表9】

			実施例										
			41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
塗布液	組成	水分散体No.	A21	A22	A23	A24	A25	A6	A7	A8	A9	A10	
		混合割合 %	85	85	85	85	85	75	75	75	75	75	
		水分散体No.	A27	A27	A27	A27	A27	A28	A28	A28	A28	A28	
		混合割合 %	15	15	15	15	15	25	25	25	25	25	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1										
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

			実施例										
			51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
塗布液	組成	水分散体No.	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	
		混合割合 %	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
		水分散体No.	A28										
		混合割合 %	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1										
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

20

【0146】

【表10】

			実施例										
			61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	
塗布液	組成	水分散体No.	A21	A22	A23	A24	A25	A3	A15	A15	A15	A15	
		混合割合 %	75	75	75	75	75	50	80	80	80	80	
		水分散体No.	A28	A28	A28	A28	A28	A4	A3	A3	A3	A3	
		混合割合 %	25	25	25	25	25	50	20	20	20	20	
塗布液中の固形分 %			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
基材No.			B1	B1	B1	B1	B1	B1	B2	B3	B4	B5	
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

30

			実施例										
			71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
塗布液	組成	水分散体No.	A15										
		混合割合 %	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		水分散体No.	A3										
		混合割合 %	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	
基材No.			B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	
耐ブロッキング性	25°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
密着性(対正極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
密着性(対負極)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
クッション性(対負極)			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
簡易接着試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

40

【0147】

【表 1 1】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	
塗布液	組成	分散体No.	A26	A27	A28	A29	A30	A31
		混合割合 %	100	100	100	75	75	75
	組成	分散体No.	-	-	-	A28	A28	A28
		混合割合 %	-	-	-	25	25	25
塗布液中の固形分 %		30	30	30	30	30	30	
基材No.		B1	B1	B1	B1	B1	B1	
耐ブロッキング性	25°C	×	×	×	○	○	○	
	40°C	×	×	×	○	○	○	
密着性(対正極)		D	E	E	E	E	E	
密着性(対負極)		A	E	A	A	A	E	
クッショニン性(対負極)		○	×	○	○	○	×	
簡易接着試験		○	○	○	○	○	○	

【0148】

[実施例81]

水酸化酸化アルミニウム(平均粒径1.0 μm)69.0質量部と、分散体A15と分散体A28との固形分質量比75:25の混合液30質量部(固形分換算)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)1.0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、ポリオレフィン樹脂多孔膜B1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た。こうして、基材B1上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、耐ブロッキング性、密着性及びクッショニン性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表12に示す。

【0149】

[実施例82]

水酸化酸化アルミニウム(平均粒径1.0 μm)19.0質量部と、分散体A15と分散体A28との固形分質量比75:25の混合液80質量部(固形分換算)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)1.0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、ポリオレフィン樹脂多孔膜B1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た。こうして、基材B1上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、耐ブロッキング性、密着性及びクッショニン性を評価し、上記簡易接着試験を行った。得られた結果を表12に示す。

【0150】

【表12】

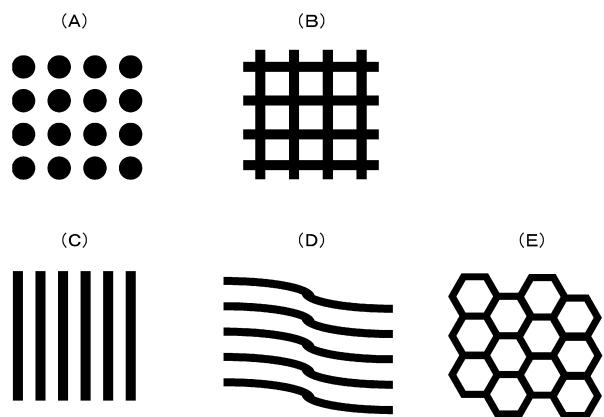
		実施例	
		81	82
耐ブロッキング性	25°C	○	○
	40°C	○	○
密着性(対正極)	B	A	
密着性(対負極)	B	A	
クッショニン性(対負極)	◎	◎	
簡易接着試験	○	○	

【産業上の利用可能性】

【0151】

本発明によれば、電極(電極活性物質)との優れた密着性、さらにはハンドリング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。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 東 孝一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 森 幹芳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 飴山 圭太郎

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 宮澤 博

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

合議体

審判長 池淵 立

審判官 結城 佐織

審判官 小川 進

(56)参考文献 国際公開第2014/157715 (WO, A1)

特開2007-035542 (JP, A)

国際公開第2013/058119 (WO, A1)

国際公開第2013/151144 (WO, A1)

特開2000-306569 (JP, A)

特開2005-100951 (JP, A)

特開2011-000832 (JP, A)

特開2016-033921 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M4/00-4/62

H01M2/16