(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115516703 B
(45)授权公告日 2024.04.19

(21)申请号 202180033554.X
(22)申请日 2021.05.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115516703 A
(43)申请公布日 2022.12.23
(30)优先权数据
2020-089599 2020.05.22 JP
2020-198675 2020.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/019319 2021.05.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/235538 JA 2021.11.25
(73)专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 甲斐信康 加门庆一 田中宽子
佃明光 今津直树
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
H01M 50/409(2006.01)
B32B 5/22(2006.01)
C08F 20/22(2006.01)
C08F 20/26(2006.01)
C08L 27/14(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C08K 3/01(2006.01)
(56)对比文件
CN 101652884 A,2010.02.17
CN 102439769 A,2012.05.02
CN 103620820 A,2014.03.05
CN 108448032 A,2018.08.24
JP 2014222649 A,2014.11.27
JP 2020077618 A,2020.05.21
US 2017062828 A1,2017.03.02
US 2019207189 A1,2019.07.04
审查员 刘文军

权利要求书1页 说明书29页

(54)发明名称

多孔性膜、二次电池用隔板及二次电池

(57)摘要

以低成本提供具有优异的热尺寸稳定性和与电极的粘接性,并且具有优异的电池特性的多孔性膜。一种多孔性膜,其具有多孔质基材、和多孔质层,在多孔质基材的至少一面具有含有粒子A的多孔质层,粒子A具有包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且为30质量%以下。

CN 115516703 B

1.一种多孔性膜,其具有多孔质基材、和多孔质层,所述多孔质层在多孔质基材的至少一面且含有粒子A,粒子A具有:

包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或

包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,

在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,所述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且为30质量%以下。

2.根据权利要求1所述的多孔性膜,所述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度为-100℃以上且0℃以下。

3.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体为选自丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基丙酯中的至少1个。

4.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物为进一步包含每1分子具有2个以上反应性基的单体的共聚物,粒子A所含有的所述每1分子具有2个以上反应性基的单体的含有率为1质量%以上且10质量%以下。

5.根据权利要求4所述的多孔性膜,所述每1分子具有2个以上反应性基的单体为每1分子具有2个以上反应性基的(甲基)丙烯酸酯。

6.根据权利要求4所述的多孔性膜,所述每1分子具有2个以上反应性基的单体为亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯或氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

7.根据权利要求4所述的多孔性膜,所述每1分子具有2个以上反应性基的单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度为-50℃以上且0℃以下。

8.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物进一步包含选自(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯中的至少1个单体。

9.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物进一步包含具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体或被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单体。

10.根据权利要求9所述的多孔性膜,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,所述具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率为20质量%以上且80质量%以下。

11.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述粒子A所包含的含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于20质量%且为80质量%以下。

12.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述多孔质层含有由无机粒子制成的粒子B。

13.根据权利要求12所述的多孔性膜,在将多孔质层的全部构成成分设为100质量%时,所述多孔质层所包含的粒子B的含有率为60质量%以上且95质量%以下。

14.根据权利要求1或2所述的多孔性膜,所述多孔质层含有不含氟的有机粒子C。

15.一种二次电池用隔板,其是使用权利要求1~14中任一项所述的多孔性膜而成的。

16.一种二次电池,其是使用权利要求15所述的二次电池用隔板而成的。

多孔性膜、二次电池用隔板及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔性膜、二次电池用隔板以及二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池那样的二次电池被广泛使用于电动汽车、混合动力车、插电式混合动力车等汽车用途、智能手机、平板、便携电话、笔记本个人电脑、数字照相机、数字摄像机、便携游戏机等便携式数字设备、电动工具、电动自行车、电动助力辅助自行车等。

[0003] 锂离子电池一般而言具有二次电池用隔板和电解质介于将正极活性物质叠层于正极集电体所成的正极、与将负极活性物质叠层于负极集电体所成的负极之间的构成。

[0004] 作为二次电池用隔板,使用了聚烯烃系多孔质基材。作为二次电池用隔板所要求的特性,可举出:在多孔结构中包含电解液,能够进行离子迁移的特性;以及在锂离子电池异常发热了的情况下,通过热进行熔融从而多孔结构被封闭,使离子迁移停止,从而使放电停止的关闭特性。

[0005] 此外,随着二次电池的高容量化、高输出化,对二次电池用隔板要求高安全性,要求用于防止由在高温时二次电池用隔板热收缩而发生的正极与负极的接触引起的短路的、热尺寸稳定性。

[0006] 进一步,在二次电池的制造工序中,为了在搬运叠层了正极、隔板、负极的叠层体时,维持叠层体结构,或为了在将卷绕了的正极、隔板、负极的叠层体插入到圆筒型、方型等的罐的情况下,将叠层体热压后插入时不使形状崩溃,或为了通过将叠层体热压从而将更多的叠层体放入罐中,使能量密度高,进一步为了在层压模中,在插入到外装材料后不使形状变形,要求含浸电解液前的隔板与电极的粘接性。

[0007] 此外另一方面,对锂离子电池也要求高输出化、长寿命化这样的优异的电池特性,要求在不使高输出特性降低的情况下,表现良好的电池特性的持续性。

[0008] 进一步要求以低成本提供满足上述特性的二次电池用隔板。

[0009] 对于这些要求,在专利文献1中,通过将形成在耐热层上的粘接层叠层从而谋求与电极的粘接性与耐粘连性的兼有。此外,在专利文献2中,通过粒子状聚合物的粒径与无机粒子的粒径满足特定的关系从而提高与电极的粘接性。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利第6191597号公报

[0013] 专利文献2:国际公开第2018/034094号

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 如上所述,要求通过二次电池的制造工序中的热压工序而电极与隔板的粘接性。此外也要求优异的电池特性,需要以低成本实现热尺寸稳定性、粘接性、以及高输出特性和

电池特性的长寿命化的兼有。

[0016] 本发明的目的是鉴于上述问题,以低成本提供具有优异的热尺寸稳定性和与电极的粘接性,并且具有优异的电池特性的多孔性膜。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 因此,本发明人等为了提供具有优异的热尺寸稳定性和与电极的粘接性,并且具有优异的电池特性的低成本多孔性膜,反复进行了深入研究。其结果可知,在专利文献1和2所记载的耐粘连性试验中,试验条件不充分,在适当的试验条件下在专利文献1所记载的技术中,耐粘连性不充分,发现如果使耐粘连性提高则与电极的粘接性变得不充分。此外发现,通过进行热压从而粘接层溶胀,填埋电极活性物质、隔板的空隙从而空隙率降低,离子输送率下降因此电池特性也降低。进一步,专利文献1中,由于在耐热层上涂覆粘接剂层因此是高成本的二次电池用隔板,因此在专利文献1和2所记载的技术中,难以以低成本实现热尺寸稳定性、粘接性、和电池特性的兼有。

[0019] 为了解决上述课题,本发明的多孔性膜具有以下构成。

[0020] (1)一种多孔性膜,其具有多孔质基材、和多孔质层,所述多孔质层在多孔质基材的至少一面且含有粒子A,粒子A具有包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且为30质量%以下。

[0021] (2)根据(1)所述的多孔性膜,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度为-100℃以上且0℃以下。

[0022] (3)根据(1)或(2)所述的多孔性膜,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体为选自丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基丙酯中的至少1个。

[0023] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的多孔性膜,上述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物为进一步包含每1分子具有2个以上反应性基的单体的共聚物,粒子A所含有的上述每1分子具有2个以上反应性基的单体的含有率为1质量%以上且10质量%以下。

[0024] (5)根据(4)所述的多孔性膜,上述每1分子具有2个以上反应性基的单体为每1分子具有2个以上反应性基的(甲基)丙烯酸酯。

[0025] (6)根据(4)或(5)所述的多孔性膜,上述每1分子具有2个以上反应性基的单体为亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯或氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0026] (7)根据(4)~(6)中任一项所述的多孔性膜,上述每1分子具有2个以上反应性基的单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度为-50℃以上且0℃以下。

[0027] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的多孔性膜,上述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物进一步包含选自(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯中的至少1个单体。

[0028] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的多孔性膜,上述包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物进一步包含具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体或被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0029] (10)根据(9)所述的多孔性膜,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,上述具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率为20质量%以上且80质量%以下。

[0030] (11)根据(1)~(10)中任一项所述的多孔性膜,上述粒子A所包含的含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于20质量%且为80质量%以下。

[0031] (12)根据(1)~(11)中任一项所述的多孔性膜,上述多孔质层含有由无机粒子构成的粒子B。

[0032] (13)根据(12)所述的多孔性膜,在将多孔质层的全部构成成分设为100质量%时,上述多孔质层所包含的粒子B的含有率为60质量%以上且95质量%以下。

[0033] (14)根据(1)~(13)中任一项所述的多孔性膜,上述多孔质层含有不含有氟的有机粒子C。

[0034] (15)一种二次电池用隔板,其是使用(1)~(14)中任一项所述的多孔性膜而成的。

[0035] (16)一种二次电池,其是使用(15)所述的二次电池用隔板而成的。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明的多孔性膜,由于具有多孔质基材、和在多孔质基材的至少一面且含有粒子A的多孔质层,粒子A具有包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且为30质量%以下,因此获得能够以低成本提供具有优异的热尺寸稳定性和与电极的粘接性,并且具有优异的电池特性的二次电池的多孔性膜。

具体实施方式

[0038] 本发明的多孔性膜是由多孔质基材和多孔质层构成,在多孔质基材的至少一面叠层了含有粒子A的多孔质层的多孔性膜。

[0039] 以下,对本发明的多孔性膜详细说明。

[0040] [多孔质层]

[0041] (粒子A)

[0042] 本发明中的多孔质层含有粒子A。粒子A具有:包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。

[0043] 在本说明书中,所谓“由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物”,是指由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。此外,所谓“由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物”,是指由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物或包含具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。进一步,作为构成粒子A的“有机树脂”,有时是指由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物、由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物、由构成特定的单体组的单体形成的均聚物、和由含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的共聚物。

[0044] 通过含有由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物或由含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的共聚物,从而可以使粒子A的表面自由能降低,

在将含有粒子A的涂覆液涂覆于多孔质基材时,可以将粒子A偏置在表面侧,可以提高多孔质层与电极的粘接性。在本发明中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0045] 作为含氟(甲基)丙烯酸酯单体,可举出2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3,3-五氟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基(甲基)丙烯酸酯、3-(全氟丁基)-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基(甲基)丙烯酸酯、3-全氟己基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,3H-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,5H-八氟戊基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,7H-十二氟庚基(甲基)丙烯酸酯、1H-1-(三氟甲基)三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,3H-六氟丁基(甲基)丙烯酸酯、1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(全氟辛基)乙基(甲基)丙烯酸酯等。含氟(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0046] 在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,粒子A所包含的含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含有率优选为大于20质量%,更优选为22质量%以上,进一步优选为25质量%以上,更加优选为30质量%以上。此外,优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更加优选为40质量%以下,最优选为35质量%以下。通过为上述范围,从而获得充分的与电极的粘接性。

[0047] 另外,粒子A所包含的含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含有率可以使用公知的方法来测定。例如,首先从多孔质膜上使用水和醇等有机溶剂使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得多孔质层所包含的构成成分。在所得的构成成分中添加溶解有机树脂成分的有机溶剂而仅溶解有机树脂成分。接着,从有机树脂成分溶解了的溶液使有机溶剂干燥,仅提取有机树脂成分。可以使用所得的有机树脂成分,通过核磁共振法(^{1}H-NMR、^{19}F-NMR、^{13}C-NMR)、红外吸收分光法(IR)、X射线光电子能谱法(XPS)、荧光X射线分析法(EDX)、和元素分析法、裂解气相色谱质谱分析计(裂解GC/MS)等,由显示含氟(甲基)丙烯酸酯单体的信号强度算出。特别是可以通过裂解GC/MS而确认了含氟(甲基)丙烯酸酯单体的存在有无后,通过^{13}C-NMR(在固体NMR试样管中填充上述有机树脂成分与适当量的溶剂(氘代氯仿),在静置一晚后利用DD/MAS法测定),来求出含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含有率。

[0048] 构成含氟(甲基)丙烯酸酯单体的含氟(甲基)丙烯酸酯的氟原子数优选为3以上且13以下。更优选为3以上且9以下,进一步优选为3以上且5以下。通过为上述范围,从而可以兼有粒子A的低表面自由能化与涂覆性。在氟原子数为3以上的情况下粒子A的表面自由能的降低变得充分,与电极的粘接性变得充分。此外,在氟原子数为13以下的情况下,确保对多孔质基材的涂覆性,生产性提高。

[0049] 另外,含氟(甲基)丙烯酸酯的氟原子数可以使用公知的方法测定。例如,首先从多孔质膜上使用水和醇等有机溶剂使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得多孔质层所包含的构成成分。在所得的构成成分中添加溶解有机树脂成分的有机溶剂而仅溶解有机树脂成分。接着,从有机树脂成分溶解了的溶液使有机溶剂干燥,仅提取有机树脂成分。可以使用所得的有机树脂成分,通过核磁共振法(^{1}H-NMR、^{19}F-NMR、^{13}C-NMR)、红外吸收分光法(IR)、X射线光电子能谱法(XPS)、荧光X射线分析法(EDX)、和元素分析法、裂解气相色谱质谱分析计(裂解GC/MS)等,从而由显示含氟(甲基)丙烯酸酯单体的信号强度算出。其中裂解GC/MS是特别有用的。

[0050] 粒子A通过含有由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物、或由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的共聚物和含氟(甲基)丙烯酸酯单体,从而可以调整粒子A的玻璃化转变温度,使与电极的粘接性优异。

[0051] 作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸7-羟基庚酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯等。具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用1种、也可以以任意的比率组合使用2种以上。特别优选为丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基丙酯。

[0052] 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度优选为-100℃以上,更优选为-70℃以上,进一步优选为-50℃以上。由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物的玻璃化转变温度优选为0℃以下,更优选为-10℃以下,进一步优选为-20℃以下。这里本说明书中的所谓玻璃化转变温度,是按照JIS K7121:2012,通过差示扫描量热测定(DSC)而测定的中间点玻璃化转变温度。中间点玻璃化转变温度是从各基线的延长了的直线在纵轴方向上处于等距离的直线、与玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线相交的点的温度。

[0053] 在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,粒子A所含有的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且为30质量%以下。优选为2.5质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为10质量%以上,更加优选为超过10质量%,特别优选为12质量%以上,最优选为14质量%以上。此外,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下。通过粒子A所含有的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%,从而获得充分的与电极的粘接性,通过与电解液的亲和性提高从而电池特性提高,此外,通过与多孔质基材、无机粒子的粘接性提高从而可以提高热尺寸稳定性。进一步,获得粒子形成后的稳定性优异的粒子。此外,通过为30质量%以下,从而获得粒子形成后的稳定性优异的粒子,此外通过抑制过剩的对电解液的溶胀从而可以提高电池特性和电解液中的与电极的粘接性。

[0054] 另外,粒子A所包含的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率可以使用公知的方法测定。例如,首先从多孔质膜上使用水和醇等有机溶剂使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得多孔质层所包含的构成成分。在所得的构成成分中添加溶解有机树脂成分的有机溶剂而仅溶解有机树脂成分。接着,从有机树脂成分溶解了的溶液使有机溶剂干燥,仅提取有机树脂成分。使用所得的有机树脂成分,通过核磁共振法(^{1}H-NMR、^{19}F-NMR、^{13}C-NMR)、红外吸收分光法(IR)、X射线光电子能谱法(XPS)、荧光X射线分析法(EDX)、和元素分析法、裂解气相色谱质谱分析计(裂解GC/MS)等,从而可以由显示具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的信号强度算出。特别是可以通过裂解GC/MS而确认了具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的存在有无后,通过^{13}C-NMR(在固体NMR试样管中填充上述有机树脂成分和适当量的溶剂(氘代氯仿),在静置一晚后利用DD/MAS法测定),求出具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率。

[0055] 包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物优选进一步包含每1分子具有2个以上反应性基的单体。通过含有每1分子具有2个以上反应性基的单体,从而可以获得抑制了对电解液的溶胀性的耐电解液性优异,并且与电极的粘接性、

电解液中的与电极的粘接性优异的聚合物粒子。所谓“由每1分子具有2个以上反应性基的单体形成的聚合物”,是指由每1分子具有2个以上反应性基的单体形成的均聚物或包含每1分子具有2个以上反应性基的单体的共聚物。

[0056] 在将粒子A整体设为100质量%时,每1分子具有2个以上反应性基的单体的含量优选为1质量%以上且10质量%以下。更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,特别优选为6质量%以上。此外,更优选为9质量%以下,进一步优选为8质量%以下。通过使每1分子具有2个以上反应性基的单体为1质量%以上,从而获得充分的与电极的粘接性,此外通过抑制过剩的对电解液的溶胀从而可以提高电池特性。进一步,通过抑制对电解液的溶胀,从而耐电解液性提高,也可以提高电解液中的与电极的粘接性。此外,通过为10质量%以下,从而可以为稳定性优异的聚合物粒子。

[0057] 作为由每1分子具有2个以上反应性基的单体形成的聚合物,可以使用在进行聚合时能够形成交联结构的单体。作为每1分子具有2个以上反应性基的单体,特别优选使用每1分子具有2个以上反应性基的(甲基)丙烯酸酯单体,更优选使用亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 更具体而言,每1分子具有2个以上反应性基的单体可举出具有热交联性的交联性基和每1分子具有1个以上烯烃性双键的单官能性单体、每1分子具有2个以上烯烃性双键的多官能性单体。烯烃性双键每1分子可以为1个,也可以为2个以上。作为热交联性的交联性基的例子,可举出环氧基、N-羟甲基酰胺基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、和它们的组合。

[0059] 作为具有作为热交联性的交联性基的环氧基和每1分子具有1个以上烯烃性双键的单官能性单体的例子,可举出乙烯基缩水甘油基醚、烯丙基缩水甘油基醚、丁烯基缩水甘油基醚、邻烯丙基苯基缩水甘油基醚等不饱和缩水甘油基醚;丁二烯单环氧化物、氯丁二烯单环氧化物、4,5-环氧-2-戊烯、3,4-环氧-1-乙烯基环已烯、1,2-环氧-5,9-环十二碳二烯等二烯或多烯的单环氧化物;3,4-环氧-1-丁烯、1,2-环氧-5-己烯、1,2-环氧-9-癸烯等烯基环氧化物;以及丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、巴豆酸缩水甘油酯、4-庚烯酸缩水甘油酯、山梨酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、4-甲基-3-戊烯酸缩水甘油酯、3-环已烯甲酸的缩水甘油酯、4-甲基-3-环已烯甲酸的缩水甘油酯等不饱和羧酸的缩水甘油酯类。

[0060] 作为具有作为热交联性的交联性基的N-羟甲基酰胺基和每1分子具有1个以上烯烃性双键的单官能性单体的例子,可举出N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等具有羟甲基的(甲基)丙烯酰胺类。

[0061] 作为具有作为热交联性的交联性基的氧杂环丁烷基和每1分子具有1个以上烯烃性双键的单官能性单体的例子,可举出3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、2-((甲基)丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、和2-((甲基)丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷。

[0062] 作为具有作为热交联性的交联性基的噁唑啉基和每1分子具有1个以上烯烃性双键的单官能性单体的例子,可举出2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异

丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、和2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉。

[0063] 作为每1分子具有2个以上烯烃性双键的多官能性单体的例子，可举出(甲基)丙烯酸烯丙酯、亚乙基二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷-三(甲基)丙烯酸酯、双丙甘醇二烯丙基醚、聚二醇二烯丙基醚、三甘醇二乙烯基醚、氢醌二烯丙基醚、四烯丙基氧基乙烷、三羟甲基丙烷-二烯丙基醚、除上述以外的多官能性醇的烯丙基或乙烯基醚、三烯丙基胺、亚甲基双丙烯酰胺、二乙烯基苯、亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0064] 每1分子具有2个以上反应性基的单体的由单体形成的均聚物的玻璃化转变温度优选为-50℃以上且0℃以下为好。更优选为-45℃以上且0℃以下为好。

[0065] 在本发明中，包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的混合物可以任意地包含由选自特定的单体组中的单体形成的聚合物。此外，包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物可以为任意地包含选自特定的单体组中的单体的共聚物。通过为包含选自特定的单体组中的单体的共聚物，从而可以将粒子A的表面自由能和玻璃化转变温度调整为规定的条件。

[0066] 此外，也可以为以由选自特定的单体组中的单体形成的聚合物作为核，在其周边使包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物作为壳而形成的核壳型。本说明书中的所谓核壳型，除了壳部整面被覆了核部的物质以外，还包含部分被覆核部，核部与壳部共存的物质。

[0067] 作为构成特定的单体组的单体，可举出不饱和羧酸单体、(甲基)丙烯酸酯单体、苯乙烯系单体、烯烃系单体、二烯系单体、酰胺系单体等。

[0068] 作为这些构成特定的单体组的单体，可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等不饱和羧酸；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸十二烷基酯、2-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、2-二乙基氨基乙基丙烯酸酯、2-二丙基氨基乙基丙烯酸酯、2-二苯基氨基乙基丙烯酸酯、3-(N,N-二甲基氨基)丙基丙烯酸酯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸二环戊基酯、丙烯酸二环戊烯酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、叔丁基环己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、2-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、2-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、2-二丙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、2-二苯基氨基乙基甲基丙烯酸酯、3-(N,N-二甲基氨基)丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸二环戊基酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯等甲基丙烯酸酯等。更优选可举出(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯

酸正丁酯等。构成特定的单体组的单体可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0069] 在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,粒子A所含有的、选自特定的单体组中的单体的含有率优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,最优选为50质量%以上。此外,优选为80质量%以下。更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,最优选为65质量%以下。通过使粒子A所含有的特定的单体组的含有率为20质量%以上,从而获得充分的与电极的粘接性。此外通过为80质量%以下,从而可以抑制对电解液的溶胀性,获得优异的电池特性和电解液中的与电极的粘接性。

[0070] 在特定的单体组中,以粒子A的制作时的粒子熔合性减少作为目的,优选(甲基)丙烯酸酯单体的至少1个为具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体或被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单体。即,包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物可以进一步包含具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体、或被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单体。在具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的情况下,粒子熔合性减少变得显著,因此是进一步优选的。

[0071] 作为粒子A所含有的、具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,最优选为50质量%以上。此外,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,最优选为65质量%以下。通过使粒子A所含有的具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率为20质量%以上,从而获得充分的与电极的粘接性。此外通过为80质量%以下,从而可以抑制对电解液的溶胀性,获得优异的电池特性和电解液中的与电极的粘接性。

[0072] 此外,作为将玻璃化转变温度调整为规定的温度的目的、或提高对构成二次电池的非水电解液的链状碳酸酯的耐化学性的目的,可以将苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、羟基甲基苯乙烯等苯乙烯系、乙烯、丙烯等烯烃系、丁二烯、异戊二烯等二烯系、丙烯酰胺等酰胺系等单体包含于形成粒子A的共聚物。它们之中,可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合包含2种以上。

[0073] 形成粒子A的、由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物、由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的均聚物、和由含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的共聚物的聚合方法没有特别限定,可以使用例如溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等任一方法。作为聚合方法,可以使用例如离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等任一方法。通过聚合而获得粒子A分散于水系溶剂的水溶液。可以直接使用这样操作而获得的水溶液,或可以从水溶液取出粒子A而使用。优选在有机树脂中任意地包含构成特定的单体组的单体,此外,通过为共聚物,从而可以抑制对电解液的溶胀性、提高粘接强度。

[0074] 在进行聚合时,作为乳化剂,可以举出阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、两性表面活性剂等。它们之中,可以单独使用1种,也组合使用2种以上。

[0075] 作为阳离子性表面活性剂,可举出例如,烷基吡啶鎓氯化物、烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、烷基二甲基苄基氯化铵等。

[0076] 作为阴离子性表面活性剂,可举出例如,烷基硫酸酯钠盐、烷基苯磺酸钠盐、琥珀酸二烷基酯磺酸钠盐、烷基二苯基醚二磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸钠盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸钠盐等。它们之中,优选为月桂基硫酸酯钠盐、十二烷基苯磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸钠盐、月桂基硫酸钠等。

[0077] 作为非离子性表面活性剂,可举出例如,聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯等。一般而言,使用聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0078] 作为两性表面活性剂,可举出例如,月桂基甜菜碱、羟基乙基咪唑啉硫酸酯钠盐、咪唑啉磺酸钠盐等。

[0079] 此外,作为乳化剂,也可以使用全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磺酸盐、全氟烷基磷酸酯、全氟烷基聚氧乙烯、全氟烷基甜菜碱、全氟烷氧基氟羧酸铵等氟系表面活性剂。

[0080] 进一步,可以使用能够与含氟(甲基)丙烯酸酯单体共聚的、所谓反应性乳化剂例如苯乙烯磺酸钠盐、烯丙基烷基磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚硫酸铵盐、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚等,特别优选为2-(1-烯丙基)-4-壬基苯氧基聚乙二醇硫酸酯铵盐与2-(1-烯丙基)-4-壬基苯氧基聚乙二醇的并用。

[0081] 包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物的合计每100质量份,乳化剂的使用量优选为0.05质量份以上且10质量份以下。

[0082] 作为聚合引发剂,可以使用过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等水溶性聚合引发剂、或将这些水溶性聚合引发剂与还原剂组合了的氧化还原系聚合引发剂。它们之中,优选为过硫酸钾、过硫酸铵。作为还原剂,可举出例如,焦亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、L-抗坏血酸或其盐、甲醛合次硫酸氢钠、硫酸亚铁、葡萄糖等。它们之中,优选为L-抗坏血酸或其盐。

[0083] 包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物的合计每100质量份,聚合引发剂的使用量优选为0.1质量份以上且3质量份以下。

[0084] 本说明书中的所谓粒子A,除了具有粒子形状的物质以外,还包含部分造膜,与周边的粒子和粘合剂熔合的物质。其形状没有特别限制,可以为球状、多边形状、扁平状、纤维状等的任一者。

[0085] 粒子A的平均粒径优选为0.01μm以上。更优选为0.08μm以上,进一步优选为0.1μm以上,最优选为0.12以上。此外,优选为5μm以下,更优选为1μm以下,进一步优选为0.5μm以下,最优选为0.3μm以下。通过使平均粒径为0.01μm以上,从而成为多孔质结构,电池特性变得良好。此外,通过为5μm以下,从而多孔质层的膜厚变得适当,可以抑制电池特性的降低。

[0086] 粒子A的平均粒径可以使用以下方法测定。使用场致发射型扫描电子显微镜((株)日立制作所制S-3400N),对于多孔质层的表面,获得倍率3万倍的图像,在由无机粒子和有机树脂粒子构成的多孔质层中获得仅无机粒子含有的元素的EDX图像。图像尺寸为4.0μm×3.0μm,像素数为1,280像素×1,024像素,1像素的大小为3.1nm×2.9nm。在所得的EDX图像中将除无机粒子以外的粒子设为粒子A。在不能通过目视区别时将在元素分析中含有氟元素的物质设为粒子A。在图像上描绘完全包围1个粒子的面积最小的正方形或长方形,即,描绘粒子的端部与正方形或长方形的4边相接的正方形或长方形,在正方形的情况下将1边的长度设为粒径,在长方形的情况下将长边的长度(长轴径)设为粒径,对图像上的全部粒子A

测定各自的粒径,将其算术平均值设为平均粒径。在拍摄到的图像中观察不到50个粒子A的情况下,拍摄多个图像,以该多个图像所包含的全部粒子A的合计成为50个以上的方式测定粒子A,将其算术平均值设为平均粒径。

[0087] 从与电极的粘接性的观点考虑,粒子A优选为不包含无机成分的有机树脂粒子。通过使粒子A为有机树脂粒子,从而有时可以赋予更牢固的与电极的粘接性。

[0088] 粒子A的玻璃化转变温度优选为10℃以上,进一步优选为20℃以上,最优选为35℃以上。此外,优选为100℃以下,更优选为80℃以下,进一步优选为70℃以下,最优选为60℃以下。通过使玻璃化转变温度为10℃以上,从而抑制对电解液的溶胀性,电池特性变得良好。此外通过为100℃以下,从而与电极的粘接性变得良好。为了使玻璃化转变温度为适当的范围,可以从特定的单体组适当选择。

[0089] (粒子B)

[0090] 在本发明中,多孔质层优选含有粒子B。粒子B为无机粒子,通过多孔质层包含无机粒子从而可以赋予热尺寸稳定性和抑制由异物引起的短路。

[0091] 具体而言,作为无机粒子,可举出氧化铝、勃姆石、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铁、氧化镁等无机氧化物粒子、氮化铝、氮化硅素等无机氮化物粒子、氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性的离子结晶粒子等。在粒子B中特别优选为具有高强度化效果的氧化铝、此外具有粒子A与粒子B的分散工序的部件磨损减少效果的勃姆石、硫酸钡。进一步可以使用这些粒子B的1种,也可以混合使用2种以上。

[0092] 所使用的无机粒子的平均粒径优选为0.05μm以上。更优选为0.10μm以上,进一步优选为0.20μm以上。此外,优选为5.0μm以下。更优选为3.0μm以下,进一步优选为1.0μm以下,特别优选为0.6μm以下。通过为0.05μm以上,从而可以抑制透气度增加,因此电池特性变得良好。此外,由于孔隙直径变小因此有时电解液的含浸性降低而对生产性带来影响。通过为5.0μm以下,从而不仅获得充分的热尺寸稳定性,而且多孔质层的膜厚变得适当,可以抑制电池特性的降低。

[0093] 另外粒子B的平均粒径使用以下方法进行测定而获得。使用场致发射型扫描电子显微镜((株)日立制作所制S-3400N),对于多孔质层的表面,获得了倍率3万倍的图像,在由无机粒子和有机树脂粒子构成的多孔质层中获得仅粒子B(无机粒子)含有的元素的EDX图像。此时的图像尺寸为4.0μm×3.0μm。另外,像素数为1,280像素×1,024像素,1像素的大小为3.1nm×2.9nm。接下来描绘完全包围从所得的EDX图像识别的粒子B(无机粒子)的1个粒子的面积最小的正方形或长方形,即,描绘粒子的端部与正方形或长方形的4边相接的正方形或长方形,在正方形的情况下设为1边的长度,在长方形的情况下设为长边的长度(长轴径),对图像上的全部粒子B测定各自的粒径,将其算术平均值设为平均粒径。另外,在拍摄到的图像中观察不到50个粒子的情况下,拍摄多个图像,以该多个图像所包含的全部的粒子B的合计成为50个以上的方式测定粒子B,将其算术平均值设为平均粒径。

[0094] 作为所使用的粒子B的形状,可举出球状、板状、针状、棒状、椭圆状等,可以为任一形状。其中,从表面修饰性、分散性、涂覆性的观点考虑优选为球状。

[0095] (粘合剂)

[0096] 本发明的多孔质层为了使构成多孔质层的粒子A和粒子B彼此密合,和为了使这些粒子与多孔质基材密合,可以含有粘合剂。作为粘合剂,优选为在电池的使用范围中电化学

稳定的树脂。此外,粘合剂可举出可溶于有机溶剂的粘合剂、水溶性粘合剂、乳液粘合剂等,可以为单独,也可以组合使用。

[0097] 在使用可溶于有机溶剂的粘合剂和水溶性粘合剂的情况下,粘合剂本身的优选的粘度在浓度为15质量%时,优选为10000mPa·s以下。更优选为8000mPa·s以下,进一步优选为5000mPa·s以下。通过在浓度为15质量%时使粘度为10000mPa·s以下,从而可以抑制涂布剂的粘度上升,粒子A向表面偏置,从而与电极的粘接性提高。

[0098] 此外,在使用乳液粘合剂的情况下,关于分散剂,作为水、有机溶剂,可举出乙醇等醇系溶剂、丙酮等酮系溶剂等,但水分散系从操作性、与其它成分的混合性方面考虑是优选的。乳液粘合剂的粒径为30~1000nm,优选为50~500nm,更优选为70~400nm,进一步优选为80~300nm。通过使乳液粘合剂的粒径为30nm以上从而可以抑制透气度的上升,电池特性变得良好。此外,通过为1000nm以下,从而获得多孔质层与多孔质基材的充分的密合性。

[0099] 粘合剂所使用的树脂可举出例如,聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚1,1-二氟乙烯、1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚碳酸酯、聚缩醛、聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、丙烯酸系树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、氨基甲酸酯等树脂。它们之中通过使用丙烯酸系树脂,从而通过与粒子A的相互作用而获得更牢固的密合性,因此是特别优选的。此外通过使用聚1,1-二氟乙烯、1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(以下,有时称为“聚1,1-二氟乙烯系树脂”。),从而电解液中的与电极的粘接性进一步提高,因此是特别优选的。这些树脂可以使用1种或根据需要混合使用2种以上。

[0100] 此外,聚1,1-二氟乙烯系树脂的1,1-二氟乙烯含有率优选为构成树脂的成分之中的80质量%以上且小于100质量%。更优选为85质量%以上,此外为99质量%以下。进一步优选为90质量%以上,此外为98质量%以下。如果1,1-二氟乙烯含有率小于80质量%,则得不到充分的力学强度,与电极的粘接性表现但其强度弱因此有时易于剥离。此外,在1,1-二氟乙烯含有率为100质量%的情况下,耐电解液性降低,因此有时不能获得充分的粘接性。

[0101] 使用水溶性粘合剂的情况下的添加量相对于粒子A与粒子B的合计量,优选为0.5质量%以上。更优选为1质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上。此外,优选为10质量%以下。更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下。通过使水溶性粘合剂的添加量为0.5质量%以上,从而获得多孔质层与多孔质基材的充分的密合性。此外,通过为10质量%以下,从而可以抑制透气度上升,电池特性变得良好。

[0102] 使用乳液粘合剂的情况下的添加量相对于粒子A与粒子B的合计量,优选为1质量%以上。更优选为5质量%以上,进一步优选为7.5质量%以上,最优选为10质量%以上。此外,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。通过使乳液系粘合剂的添加量为1质量%以上,从而获得多孔质层与多孔质基材的充分的密合性。此外,通过为30质量%以下,从而可以抑制透气度上升,电池特性变得良好。特别是通过为7.5质量%以上且20质量%以下从而不仅促进粒子A与粒子B的密合和这些粒子对基材的密合,而且与粒子A显示相互作用,与电极的粘接性、和电解液中的与电极的粘接性也提高。

[0103] (多孔质层的形成)

[0104] 本发明的多孔性膜是在多孔质基材的至少一面叠层了含有粒子A的多孔质层的多孔性膜,粒子A具有包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲

基)丙烯酸酯单体的共聚物,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率为2质量%以上且30质量%以下。通过为这样的多孔性膜,从而获得具有优异的热尺寸稳定性和与电极的粘接性,并且具有优异的电池特性的低成本多孔性膜,但以下对该多孔质层的形成方法进行说明。

[0105] 多孔质层可以含有粒子A,任意地含有粒子B。在将多孔质层的全部构成成分设为100质量%时,多孔质层优选含有2质量%以上的粒子A。此外,优选含有30质量%以下。粒子A更优选为4质量%以上。此外更优选含有20质量%以下,进一步优选为6质量%以上且15质量%以下。通过使多孔质层中的粒子A的含有率为2质量%以上,从而获得充分的与电极的粘接性。此外,通过使多孔质层中的粒子A的含有率为30质量%以下,从而获得充分的热尺寸稳定性。多孔质层中的粒子A的含有率的测定只要使用公知的方法即可。例如,首先从多孔质膜上使用水和醇等有机溶剂使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得多孔质层所包含的构成成分。在测定了所得的构成成分总量的质量后,在所得的构成成分中添加溶解有机树脂成分的有机溶剂而仅溶解有机树脂成分。接着,从有机树脂成分溶解了的溶液使有机溶剂干燥,仅提取有机树脂成分。使用所得的有机树脂成分,通过核磁共振法(^{1}H-NMR、^{19}F-NMR)、红外吸收分光法(IR)、X射线光电子能谱法(XPS)、荧光X射线分析法(EDX)、气相色谱质谱分析、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析(MALDI-TOF-MS)、和元素分析法等,测定仅粒子A的质量。可以由(粒子A的质量/构成成分总量的质量)×100的式子算出多孔质层中的粒子A的含有率。

[0106] 在将多孔质层的全部构成成分设为100质量%时,多孔质层中的粒子B的含有率优选为60质量%以上。更优选为65质量%以上,进一步优选为70质量%以上,最优选为75质量%以上。此外,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。通过使多孔质层中的粒子B的含有率为60质量%以上,从而获得充分的热尺寸稳定性。此外,通过多孔质层中的粒子B的含有率为95质量%以下,从而粒子A的含有率变得充分,获得与电极的粘接性。多孔质层中的粒子B的含有率的测定只要使用公知的方法即可,例如,首先从多孔质膜上使用水和醇等有机溶剂使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得多孔质层所包含的构成成分。在测定了所得的构成成分总量的质量后,将构成成分在有机树脂成分熔化/分解的程度的高温下燃烧,测定作为无机成分的仅粒子B的质量。可以由(粒子B的质量/构成成分总量的质量)×100的式子算出多孔质层中的粒子B的含有率。

[0107] 多孔质层可以含有不含有氟的有机粒子C。即,作为电极粘接助剂和基材密合助剂,可以添加有机粒子C。如果添加有机粒子C,则与粒子A相互作用,一部分偏置在表面从而有时提高多孔质层与电极的粘接性。此外,通过存在于多孔质层与多孔质基材的界面从而有时提高基材密合性。作为有机粒子C所使用的树脂,是不含有氟的树脂,可举出例如丙烯酸系树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、氨基甲酸酯等。从与电极的粘接性,与多孔质基材的密合性方面考虑,优选使用丙烯酸系树脂、聚乙烯、聚丙烯。此外,有机粒子C的熔点优选为10℃以上。更优选为20℃以上,进一步优选为30℃以上,最优选为40℃以上。此外,优选为100℃以下。更优选为90℃以下,进一步优选为80℃以下,最优选为70℃以下。通过使熔点为10℃以上,从而对电解液的溶胀性可以抑制,电池特性变得良好。此外通过为100℃以下,从而获得充分的与电极的粘接性,获得与多孔质基材的密合性。

[0108] 有机粒子C的添加量相对于粒子A与粒子B的合计量优选为0.1质量%以上。更优选

为0.3质量％以上,进一步优选为0.5质量％以上,最优选为1.0质量％以上。此外,优选为30质量％以下,更优选为25质量％以下,进一步优选为20质量％以下,更加优选为10质量％以下,特别优选为5质量％以下,最优选为3质量％以下。通过使有机粒子C的添加量为0.1质量％以上,从而获得与电极的充分的粘接性,此外获得多孔质层与多孔质基材的充分的密合性。此外,通过为10质量％以下,从而可以抑制透气度上升,电池特性变得良好。

[0109] 有机粒子C的粒径优选为10nm以上。更优选为30nm以上,进一步优选为50nm以上,最优选为80nm以上。此外,优选为500nm以下,更优选为400nm以下,进一步优选为300nm以下,更加优选为250nm以下,特别优选为200nm以下,最优选为150nm以下。通过使有机粒子C的粒径为10nm以上,从而可以抑制透气度上升,电池特性变得良好。此外,通过为500nm以下,从而偏置在表面,获得充分的粘接性。

[0110] 本说明书中的所谓有机粒子C,除了具有粒子形状的物质以外,还包含部分造膜,与周边的粒子和粘合剂熔合的物质。其形状没有特别限制,可以为球状、多边形状、扁平状、纤维状等的任一者。

[0111] 构成多孔质层的粒子A和粒子B通过使其分散为规定的浓度而被调制为水系分散涂覆液。水系分散涂覆液通过将粒子A和粒子B分散于溶剂而调制。作为水系分散涂覆液的溶剂,至少使用水,进一步,可以加入除水以外的溶剂。作为除水以外的溶剂,只要不溶解粒子A和粒子B,在固体状态下直接能够分散的溶剂,就没有特别限定。可举出例如,甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲基乙基酮、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等有机溶剂。从对环境的负荷低、安全性和经济的观点考虑,优选使用水、或水与醇的混合液。

[0112] 此外,可以在涂覆液中根据需要添加粘合剂、造膜助剂、分散剂、增稠剂、稳定剂、消泡剂、流平剂、电极粘接助剂等。造膜助剂为了调整粒子A的造膜性,使与多孔质基材的密合性提高而被添加,具体而言,可举出丙二醇、二甘醇、乙二醇、丁基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂、溶纤剂乙酸酯、テキサノール等。这些造膜助剂可以使用1种或根据需要混合使用2种以上。造膜助剂的添加量相对于涂覆液总量优选为0.1质量％以上且10质量％以下,更优选为1质量％以上且8质量％以下,进一步优选为2质量％以上且6质量％以下。通过为0.1质量以上,从而可以获得充分的造膜性,通过为10质量％以下,从而在将涂覆液涂覆于多孔质基材时,可以防止涂覆液向多孔质基材被含浸,使生产性提高。

[0113] 作为涂覆液的分散方法,只要使用公知的方法即可。可举出球磨机、珠磨机、砂磨机、辊磨机、均化器、超声波均化器、高压均化器、超声波装置、油漆摇动器等。可以将这些多个混合分散机组合而阶段性地进行分散。

[0114] 接下来,将所得的涂覆液涂覆在多孔质基材上,进行干燥,将多孔质层叠层。作为涂覆方法,只要通过公知的方法进行涂覆即可。可以利用例如,浸渍涂布、凹版涂布、缝模涂布、刮刀涂布、逗点涂布、轻触涂布、辊涂布、棒涂布、喷射涂装、浸涂、旋转涂布、网版印刷、喷墨印刷、移印、其它种类的印刷等。不限定于它们,只要根据所使用的粒子A、粒子B、粘合剂、分散剂、流平剂、所使用的溶剂、基材等的优选的条件来选择涂覆方法即可。此外,为了使涂覆性提高,例如,可以对多孔质基材进行电晕处理、等离子体处理等涂覆面的表面处理。多孔质层只要被叠层在多孔质基材的至少一面即可,但为了表现充分的与电极的粘接性而优选叠层在两面。

[0115] 此外,多孔质层也能够在涂覆粒子B而叠层了耐热层后涂覆粒子A而叠层粘接层,但由于为多阶段的涂覆因此变为高成本,此外通过多孔质层的表面整面成为粒子A从而也具有发生由粘接层彼此引起的粘连的可能性。进一步,也具有二次电池制造时的卷绕后的从芯的抽取性也恶化的可能性。此外,为了使粒子B与粒子B彼此和多孔质基材密合而需要添加大量的粘合剂,也具有电池特性降低的可能性,是不优选的。与此相对,通过将粒子A与粒子B预先混合而用一个涂覆液叠层多孔质层,从而变为低成本,此外通过使多孔质层的表面存在粒子A和粒子B两者,从而可以也提高耐粘连性和抽取性。此外,通过粒子A也担负粘合剂的作用,从而可以也抑制添加的粘合剂量,可以具有优异的电池特性。基于这些,多孔质层优选将粒子A与粒子B预先混合而用一个涂覆液叠层。

[0116] 多孔质层的膜厚优选为1.0μm以上。更优选为大于1.0μm,进一步优选为2.0μm以上,更加优选为2.5μm以上,最优选为4.0μm以上。此外,优选为10.0μm以下。更优选为8.0μm以下,进一步优选为7.0μm以下,更加优选为6.0μm以下,特别优选为5.0μm以下。这里所谓的多孔质层的膜厚,在多孔质基材的一面具有多孔质层的多孔性膜的情况下,是指该多孔质层的膜厚,在多孔质基材的两面具有多孔质层的多孔性膜的情况下,是指该两者的多孔质层的膜厚的合计。通过使多孔质层的膜厚为1.0μm以上,从而获得充分的热尺寸稳定性和与电极的粘接性。此外,通过为10.0μm以下,从而成为多孔质结构,电池特性变得良好。此外,有时在成本方面也变得有利。

[0117] [多孔质基材]

[0118] 在本发明中所谓的多孔质基材,是指在内部具有孔隙的基材。此外,在本发明中,作为多孔质基材,可举出例如在内部具有孔隙的多孔膜、无纺织物、或由纤维状物形成的多孔膜片等。作为构成多孔质基材的材料,优选由电绝缘性,电稳定,对电解液也稳定的树脂构成。此外,从赋予关闭功能的观点考虑所使用的树脂优选为熔点为200℃以下的热塑性树脂。这里的所谓关闭功能,是在锂离子电池异常发热了的情况下,通过热进行熔融从而将多孔结构封闭,使离子迁移停止,使放电停止的功能。

[0119] 作为热塑性树脂,可举出例如聚烯烃系树脂,上述多孔质基材优选为聚烯烃系多孔质基材。此外,上述聚烯烃系多孔质基材更优选为熔点为200℃以下的聚烯烃系多孔质基材。作为聚烯烃系树脂,具体而言,可举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、和将它们组合了的混合物等,可举出例如含有聚乙烯90质量%以上的单层的多孔质基材、由聚乙烯和聚丙烯形成的多层的多孔质基材等。

[0120] 作为多孔质基材的制造方法,可举出通过将聚烯烃系树脂制成片后进行拉伸从而多孔质化的方法、通过使聚烯烃系树脂溶解于液体石蜡等溶剂而制成片后提取溶剂从而多孔质化的方法。

[0121] 多孔质基材的厚度优选为3μm以上且50μm以下,更优选为5μm以上,此外30μm以下。通过多孔质基材的厚度为50μm以下从而可以抑制多孔质基材的内阻的增加。此外,通过多孔质基材的厚度为3μm以上,从而能够制造多孔质基材,此外获得充分的力学特性。

[0122] 另外,多孔质基材的厚度可以将截面进行显微镜观察来测定。在叠层了多孔质层的情况下,将多孔质基材与多孔质层的界面间的垂直距离作为多孔质基材的厚度而测定。切出为100mm×100mm尺寸5片,对各5片观察该样品的中央部,进行测定,将其平均值设为多孔质基材的厚度。

[0123] 多孔质基材的透气度优选为50秒/100cc以上且1,000秒/100cc以下。更优选为50秒/100cc以上且500秒/100cc以下。通过使透气度为50秒/100cc以上从而可以获得充分的力学特性。此外,通过为1,000秒/100cc以下,从而获得充分的离子迁移性,电池特性变得良好。

[0124] [二次电池]

[0125] 本发明的多孔性膜可以适合用于锂离子电池等的二次电池用隔板。锂离子电池成为二次电池用隔板和电解质介于将正极活性物质叠层于正极集电体的正极、与将负极活性物质叠层于负极集电体的负极之间的构成。

[0126] 正极是由活性物质、粘合剂树脂、和导电助剂构成的正极材料被叠层在集电体上的物质,作为活性物质,可举出$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$Li(NiCoMn)O_2$等层状结构的含有锂的过渡金属氧化物、$LiMn_2O_4$等尖晶石型锰氧化物、和$LiFePO_4$等铁系化合物等。作为粘合剂树脂,只要使用耐氧化性高的树脂即可。具体而言,可举出氟树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为导电助剂,使用了炭黑、石墨等碳材料。作为集电体,金属箔是适合的,特别是往往使用铝箔。

[0127] 负极是由活性物质和粘合剂树脂构成的负极材料被叠层在集电体上的物质,作为活性物质,可举出人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳等碳材料、锡、硅等锂合金系材料、Li等金属材料、和钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)等。作为粘合剂树脂,使用氟树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为集电体,金属箔是适合的,特别是往往使用铜箔。

[0128] 电解液成为在二次电池中在正极与负极之间使离子迁移的场所,成为使电解质在有机溶剂中溶解了的构成。作为电解质,可举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、和$LiClO_4$等,但从在有机溶剂中的溶解性、离子电导率的观点考虑,适合使用$LiPF_6$。作为有机溶剂,可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等,可以混合使用这些有机溶剂的2种以上。

[0129] 作为二次电池的制作方法,首先将活性物质和导电助剂分散在粘合剂树脂的溶液中而调制电极用涂布液,将该涂布液涂覆在集电体上,使溶剂干燥从而分别获得正极、负极。干燥后的涂覆膜的膜厚优选为50μm以上且500μm以下。在所得的正极与负极之间以与各个电极的活性物质层相接的方式配置二次电池用隔板,封入到铝层压膜等外装材料,注入电解液后,设置负极引线、安全阀,将外装材料密封。这样操作而获得的二次电池的电极与二次电池用隔板的粘接性高,并且具有优异的电池特性,此外,能够以低成本制造。

[0130] 实施例

[0131] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受其任何限制。以下显示在本实施例中使用的测定法。

[0132] [测定方法]

[0133] (1)透气度

[0134] 使用王研式透气度测定装置(旭精工(株)社制EG01-5-1MR),按照JIS P 8117(2009)测定了100mm×100mm尺寸的中央部。对试样3片实施上述测定,将测量得到的值进行平均,将其平均值设为透气度(秒/100cc)。

[0135] (2)多孔质层的膜厚

[0136] 利用切片机切出样品截面,将该截面利用场致发射型扫描电子显微镜((株)日立

制作所制S-800,加速电压26kV)进行观察,将距与多孔质基材的界面最高的地方设为厚度,在一面的情况下仅测量一面,在两面的情况下两面都测量,将其合计设为多孔质层的膜厚。测量了100mm×100mm尺寸的样品的中央部。对试样5片实施上述测定,将被测量得到的值进行了平均。

[0137] (3)多孔质层所包含的粒子B(无机粒子)的含有率

[0138] 从10cm×10cm的多孔质膜上使用水40g使多孔质层脱离,使水和醇等有机溶剂充分干燥而获得了多孔质层所包含的构成成分。在测定了所得的构成成分总量的质量后,将构成成分在有机树脂成分熔融/分解的程度的高温下燃烧,测定了仅无机粒子的质量。由(无机粒子的质量/构成成分总量的质量)×100的式子以质量%算出多孔质层中的无机粒子的含有率。

[0139] (4)涂膜外观

[0140] 使100×200mm尺寸的试样载置在黑色的图画纸上,观察涂膜外观,基于以下指标,进行了评价。

[0141] •涂膜外观为优:无涂覆条纹、涂覆凹陷

[0142] •涂膜外观为良:若干确认到涂覆条纹、涂覆凹陷的任一者

[0143] •涂膜外观为合格:若干确认到涂覆条纹、涂覆凹陷

[0144] •涂膜外观为差:确认到涂覆条纹、涂覆凹陷,评价困难

[0145] (5)热收缩率(热尺寸稳定性)

[0146] 从100mm×100mm尺寸的试样3片,测定从各试样的一边的中点到对边的中点的长度,在150℃的烘箱中在无张力下进行了30分钟热处理。在热处理后取出试样,测定与热处理前相同位置的中点间的长度,由以下式子算出热收缩率。从1片试样同时算出2个位置,将全部数值的平均值设为热收缩率(热尺寸稳定性),将小于5%设为秀,将5%以上且小于10%设为优,将10%以上且小于20%设为良,将20%以上且小于40%设为合格,将40%以上设为差。

[0147] 热收缩率(%)=[(热处理前的中点间的长度-热处理后的中点间的长度)/(热处理前的中点间的长度)]×100。

[0148] (6)与电极的粘接性评价1

[0149] 将活性物质为$Li(Ni_{5/10}Mn_{2/10}Co_{3/10})O_2$、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为乙炔黑和石墨的正极15mm×100mm和多孔性膜以活性物质与多孔质层接触的方式设置,利用热辊压制机以0.5MPa、80℃、0.2m/分钟进行热压,使用镊子手动使其剥离,将粘接强度以下述4阶段进行了评价。同样地,也测定活性物质为石墨、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为炭黑的负极与多孔性膜的粘接强度,将正极和负极各自的评价结果统一了的平均粘接强度判定为粘接强度。

[0150] •粘接强度为秀:在更强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0151] •粘接强度为优:在强的力下电极与多孔性膜剥离了

[0152] •粘接强度为良:在稍微强的力下电极与多孔性膜剥离了

[0153] •粘接强度为合格:在弱的力下电极与多孔性膜剥离了

[0154] •粘接强度差:在极弱的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0155] (7)与电极的粘接性评价2

[0156] 将活性物质为$Li(Ni_{5/10}Mn_{2/10}Co_{3/10})O_2$、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为乙炔黑和石墨的正极20mm×50mm和多孔性膜25mm×55mm以活性物质与多孔质层接触的方式设置,以70℃/5MPa/10秒进行热压,使电极与多孔性膜粘接。接下来使用镊子手动使其剥离,将粘接强度以下述5阶段进行了评价。同样地,也测定活性物质为石墨、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为炭黑的负极与多孔性膜的粘接强度,将正极和负极各自的评价结果统一了的平均粘接强度判定为粘接强度。

[0157] • 粘接强度为秀:在更强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0158] • 粘接强度为优:在强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0159] • 粘接强度为良:在稍微强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0160] • 粘接强度为合格:在弱的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0161] • 粘接强度为差:在极弱的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0162] (8)电解液中的与电极的粘接性评价

[0163] 将活性物质为$Li(Ni_{5/10}Mn_{2/10}Co_{3/10})O_2$、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为乙炔黑和石墨的正极20mm×50mm和多孔性膜25mm×55mm以活性物质与多孔质层接触的方式设置在铝层压组件上,使电解液1g渗入后,使用真空密封器进行封入而制作出试验单元。这里,电解液使用了在碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯=1:1(体积比)的混合溶剂中,使作为溶质的$LiPF_6$以成为浓度1摩尔/升的方式溶解而制作出的物质。接下来,将该试验单元以60℃/2MPa/120秒进行热压,使电极与多孔性膜粘接。然后,将单元拆卸,使用镊子手动使其剥离,将粘接强度以下述5阶段进行了评价。

[0164] 同样地,也测定活性物质为石墨、粘合剂为1,1-二氟乙烯树脂、导电助剂为炭黑的负极与多孔性膜的粘接强度,将正极和负极各自的评价结果统一了的平均粘接强度判定为粘接强度。

[0165] • 粘接强度为秀:在更强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0166] • 粘接强度为优:在强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0167] • 粘接强度为良:在稍微强的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0168] • 粘接强度为合格:在弱的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0169] • 粘接强度为差:在极弱的力下电极与多孔性膜剥离了。

[0170] (9)电池制作

[0171] 关于正极片,将作为正极活性物质的$Li(Ni_{5/10}Mn_{2/10}Co_{3/10})O_2$ 92质量份、作为正极导电助剂的乙炔黑和石墨各2.5质量份、作为正极结着剂的聚1,1-二氟乙烯3质量份使用行星式混合机而分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中,将所得的正极浆料在铝箔上涂布、干燥、轧制而制作(涂布目付:9.5mg/cm^2)。

[0172] 将该正极片切出为40mm×40mm。此时,不带有活性物质层的集电用的极耳粘接部在上述活性物质面的外侧以成为5mm×5mm的大小的方式切出。将宽度5mm、厚度0.1mm的铝制的极耳与极耳粘接部进行了超声波焊接。

[0173] 关于负极片,使作为负极活性物质的天然石墨98质量份、作为增稠剂的羧基甲基纤维素1质量份、作为负极结着剂的苯乙烯-丁二烯共聚物1质量份使用行星式混合机分散在水中,将所得的负极浆料在铜箔上涂布、干燥、轧制而制作(涂布目付:5.5mg/cm^2)。

[0174] 将该负极片切出为45mm×45mm。此时,不带有活性物质层的集电用的极耳粘接部

在上述活性物质面的外侧以成为5mm×5mm的大小的方式切出。将与正极极耳相同尺寸的铜制的极耳与极耳粘接部进行了超声波焊接。

[0175] 接下来,将多孔性膜切出为55mm×55mm,在多孔性膜的两面将上述正极与负极以活性物质层隔开多孔性膜的方式重叠,以正极涂布部全部与负极涂布部对置的方式配置而获得了电极组。在1片90mm×200mm的铝层压膜中夹入上述正极/多孔性膜/负极,将铝层压膜的长边折叠,将铝层压膜的长边2边热熔合,制成袋状。

[0176] 使用了在碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯=1:1(体积比)的混合溶剂中,使作为溶质的$LiPF_6$以成为浓度1摩尔/升的方式溶解而制作出的电解液。在制成袋状的铝层压膜中注入电解液1.5g,一边使其减压含浸一边使铝层压膜的短边部热熔合而制成层压型电池。

[0177] (10)放电负荷特性

[0178] 将放电负荷特性利用下述步骤进行试验,利用放电容量维持率进行了评价。

[0179] 使用上述层压型电池,测定在25℃下以0.5C进行了放电时的放电容量、和以10C进行了放电时的放电容量,由(10C下的放电容量)/(0.5C下的放电容量)×100算出放电容量维持率。这里,充电条件设为0.5C、4.3V的恒流充电,放电条件设为2.7V的恒流放电。制作上述层压型电池5个,将除去放电容量维持率成为最大、最小的结果后的3个测定结果的平均设为容量维持率。将放电容量维持率小于40%设为差,将40%以上且小于45%设为合格,将45%以上且小于50%设为良,将50%以上且小于55%设为优,将55%以上设为秀。

[0180] (11)充放电循环特性

[0181] 将上述层压型电池的充放电循环特性利用下述步骤进行试验,利用放电容量维持率进行了评价。

[0182] 〈第1~300循环〉

[0183] 将充电、放电设为1循环,将充电条件设为2C、4.3V的恒流充电,将放电条件设为2C、2.7V的恒流放电,在25℃下将充放电重复进行300次。

[0184] 〈放电容量维持率的算出〉

[0185] 以(第300循环的放电容量)/(第1循环的放电容量)×100算出放电容量维持率。制作5个上述层压型电池,将除去放电容量维持率成为最大、最小的结果后的3个测定结果的平均设为容量维持率。将放电容量维持率小于45%设为充放电循环特性差,将45%以上且小于50%设为合格,将50%以上且小于60%设为充放电循环特性良,将60%以上且小于70%设为充放电循环特性优,将70%以上设为充放电循环秀。

[0186] (实施例1)

[0187] 将离子交换水120份、アデカリアソープSR-1025(アデカ株式会社制乳化剂)1份加入到反应器中,开始搅拌。在其中在氮气气氛下添加2,2'-偶氮二(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)(和光纯药工业(株))0.4份,将由2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(3FMA)30份、丙烯酸环己酯(CHA)57份、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA,均聚物Tg:-80℃)6份、聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯PDE-600(日油株式会社制,将该PDE-600进行了聚合的均聚物的Tg:-34℃)7份、アデカリアソープSR-1025(アデカ株式会社制乳化剂)9份、离子交换水115份构成的单体混合物在60℃下经2小时连续地滴加,在滴加结束后经4小时进行聚合处理,制造出包含由共聚物的有机树脂形成的粒子A(平均粒径182nm,玻璃化转变温度41℃)的分散液A。

[0188] 使用平均粒径0.5μm的氧化铝粒子(氧化铝)作为粒子B,对粒子B添加了作为溶剂

的与粒子B相同量的水、和作为分散剂的羧基甲基纤维素2质量％后，利用珠磨机进行分散，调制出分散液B。

[0189] 使分散液A与分散液B以多孔质层所包含的粒子A的含有率成为13.6质量％、粒子B的含有率成为70质量％的方式分散在水中，利用搅拌机进行混合，进一步作为粘合剂添加相对于粒子A与粒子B的合计量为18质量％的丙烯酸系乳液粘合剂(丙烯酸系粒子，100nm)，调制出涂覆液。

[0190] 将所得的涂覆液使用线棒而在聚乙烯多孔质基材(厚度9μm，透气度60秒/100cc)上进行两面涂覆，在热风炉(干燥设定温度50℃)内，进行干燥直到所含有的溶剂挥发，形成多孔质层，获得了本发明的多孔性膜。关于所得的多孔性膜，将多孔质层的膜厚、透气度、涂膜外观、热收缩率(热尺寸稳定性)、与电极的粘接性评价1和评价2、电解液中的与电极的粘接性、放电负荷特性以及充放电循环特性的测定结果示于表2中。

[0191] (实施例2)

[0192] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚，除此以外，与实施例1同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0193] (实施例3)

[0194] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-1所示的含有率，除此以外，与实施例1同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0195] (实施例4)

[0196] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚，除此以外，与实施例3同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0197] (实施例5)

[0198] 将粒子A的组成变更为表1-1所示的组成，除此以外，与实施例1同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0199] (实施例6)

[0200] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚，除此以外，与实施例5同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0201] (实施例7)

[0202] 将粒子A的组成变更为表1-1所示的组成，除此以外，与实施例1同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0203] (实施例8)

[0204] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚，除此以外，与实施例7同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0205] (实施例9)

[0206] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-1所示的含有率，除此以外，与实施例7同样地操作，获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0207] (实施例10)

[0208] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚，除此以外，与实施例9同样地操作，获得了本

发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0209] (实施例11)

[0210] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-2所示的含有率,除此以外,与实施例7同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0211] (实施例12)

[0212] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例11同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0213] (实施例13)

[0214] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-2所示的含有率,除此以外,与实施例7同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0215] (实施例14)

[0216] 将粒子A的组成变更为表1-2所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0217] (实施例15)

[0218] 使粒子B为硫酸钡,除此以外,与实施例7同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0219] (实施例16)

[0220] 使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例15同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0221] (实施例17)

[0222] 将多孔质层所包含的粒子A的含有率和有机粒子C(聚乙烯,熔点80℃,平均粒径100nm)相对于粒子A与粒子B的合计量添加了1.2质量%,除此以外,与实施例10同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0223] (实施例18)

[0224] 将多孔质层所包含的粒子A的含有率和有机粒子C(聚丙烯,熔点60℃,平均粒径100nm)相对于粒子A与粒子B的合计量添加了1.3质量%,除此以外,与实施例10同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0225] (实施例19)

[0226] 将粒子A的组成变更为表1-2所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0227] (实施例20)

[0228] 将粒子A的组成变更为表1-2所示的组成,使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0229] (实施例21)

[0230] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0231] (实施例22)

[0232] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表3中。

[0233] (实施例23)

[0234] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0235] (实施例24)

[0236] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中

[0237] (实施例25)

[0238] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0239] (实施例26)

[0240] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0241] (实施例27)

[0242] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0243] (实施例28)

[0244] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,使多孔质层的膜厚为表2所示的膜厚,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0245] (实施例29)

[0246] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0247] (实施例30)

[0248] 将粒子A的组成变更为表1-3所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0249] (实施例31)

[0250] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0251] (实施例32)

[0252] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0253] (实施例33)

[0254] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得

了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0255] (实施例34)

[0256] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0257] (实施例35)

[0258] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0259] (实施例36)

[0260] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0261] (实施例37)

[0262] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0263] (实施例38)

[0264] 将粒子A的组成变更为表1-4所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0265] (实施例39)

[0266] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-4所示的含有率,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0267] (实施例40)

[0268] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与丙烯酸系乳液粘合剂的添加量为表1-4所示的含有率,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0269] (实施例41)

[0270] 使多孔质层所包含的乳液粘合剂为由1,1-二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物构成的树脂(聚1,1-二氟乙烯系树脂,1,1-二氟乙烯含有率95质量%),除此以外,与实施例5同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0271] (实施例42)

[0272] 使多孔质层所包含的粒子A和粒子B的含有率与乳液粘合剂的添加量为表1-4所示的含有率,除此以外,与实施例41同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0273] (实施例43)

[0274] 使多孔质层所包含的乳液粘合剂为由1,1-二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物构成的树脂(聚1,1-二氟乙烯系树脂,1,1-二氟乙烯含有率80质量%),除此以外,与实施例5同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0275] (比较例1)

[0276] 将粒子A的组成变更为表1-5所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0277] (比较例2)

[0278] 不使用粒子A而制作涂覆液,使多孔质层所包含的粒子B的含有率为表1-5所示的含有率,除此以外,与实施例1同样地操作,获得了本发明的多孔性膜。将多孔性膜的测定结果示于表2中。

[0279] (比较例3)

[0280] 将粒子A的组成变更为表1-5所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作而将粒子A聚合了,但得不到维持了粒子形状的稳定的粒子A。

[0281] 根据表,实施例1～43由于都是具有多孔质基材、和多孔质层,在多孔质基材的至少一面具有含有粒子A的多孔质层,粒子A具有包含由含氟(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物和由具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的混合物、或包含含氟(甲基)丙烯酸酯单体和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物,在将粒子A的全部构成成分设为100质量%时,上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于2质量%且30质量%以下的多孔性膜,因此获得充分的热尺寸稳定性、与电极的粘接性、和良好的电池特性。

[0282] 另一方面,比较例1由于具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率为2质量%以下,因此得不到充分的与电极的粘接性。比较例2由于不添加粒子A,因此得不到充分的与电极的粘接性。比较例3由于具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的含有率大于30质量%,因此得不到稳定的粒子A。

[0283] [表1-1]

[0284]

表1-1

	粒子A							粒子B	有机粒子C	粘合剂
	含氟(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	每1分子具有2个以上反应性基的单体及其含有率(质量%)	具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单元及其含有率(质量%)	平均粒径(nm)	玻璃化转变温度(℃)	多孔质层所包含的粒子A的含有率(质量%)	种类和多孔质层所包含的粒子B的含有率(质量%)	种类和添加量(质量%)	种类和添加量(质量%)
实施例1	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例2	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例3	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	9.9	氧化铝 75质量%	-	丙烯酸系乳液 16.0质量%
实施例4	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	9.9	氧化铝 75质量%	-	丙烯酸系乳液 16.0质量%
实施例5	3FMA 30质量%	4HBA 10质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 53质量%	-	181	40	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例6	3FMA 30质量%	4HBA 10质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 53质量%	-	181	40	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例7	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例8	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例9	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	9.9	氧化铝 75质量%	-	丙烯酸系乳液 16.0质量%
实施例10	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	9.9	氧化铝 75质量%	-	丙烯酸系乳液 16.0质量%

[0285] [表1-2]

[0286]

表1-2

	粒子A								粒子B	有机粒子C	粘合剂
	含氟(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	每1分子具有2个以上反应性基的单体及其含有率(质量%)	具有单环基的环状烃基(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单体单元及其含有率(质量%)	平均粒径(nm)	玻璃化转变温度(℃)	多孔质层所包含的粒子A的含有率(质量%)	种类和多孔质层所包含的粒子B的含有率(质量%)	种类和添加量(质量%)	种类和添加量(质量%)
实施例11	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	5.6	氧化铝 80质量%	-	丙烯酸系乳液 15.0质量%
实施例12	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	5.6	氧化铝 80质量%	-	丙烯酸系乳液 15.0质量%
实施例13	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	0.8	氧化铝 91质量%	-	丙烯酸系乳液 6.9质量%
实施例14	3FMA 24质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 55质量%	-	187	37	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例15	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	13.6	硫酸钡 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例16	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	13.6	硫酸钡 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例17	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	9	氧化铝 75质量%	聚乙烯 1.2质量%	丙烯酸系乳液 16.1质量%
实施例18	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 49质量%	-	186	39	9	氧化铝 75质量%	聚丙烯 1.3质量%	丙烯酸系乳液 16.0质量%
实施例19	3FMA 24质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 3质量%	CHA 67质量%	-	180	38	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例20	3FMA 24质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 3质量%	CHA 67质量%	-	180	38	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%

[0287] [表1-3]

[0288]

表1-3

	粒子A								粒子B	有机粒子C	粘合剂
	含氟(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	每1分子具有2个以上反应性基含有率(质量%)	具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	被1个以上烷基取代了的丙烯酸酯单元及其含有率(质量%)	平均粒径(nm)	玻璃化转变温度(℃)	多孔质层所包含的粒子A的含有率(质量%)	种类和多孔质层所包含的粒子B的含有率(质量%)	种类和添加量(质量%)	种类和添加量(质量%)
实施例21	3FMA 23质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 70质量%	-	185	40	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例22	3FMA 23质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 70质量%	-	185	40	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例23	3FMA 22质量%	4HBA 3质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 74质量%	-	188	40	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例24	3FMA 22质量%	4HBA 3质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 74质量%	-	188	40	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例25	3FMA 22质量%	4HBA 2.5质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 74.5质量%	-	179	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例26	3FMA 22质量%	4HBA 2.5质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯1质量%	CHA 74.5质量%	-	179	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例27	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯7质量%	-	MMA28质量% BA21质量%	186	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例28	3FMA 30质量%	4HBA 14质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯7质量%	-	MMA28质量% BA21质量%	186	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例29	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	氨基甲酸酯丙烯酸酯7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%
实施例30	3FMA 22质量%	4HBA 2.5质量%	氨基甲酸酯丙烯酸酯1质量%	CHA 74.5质量%	-	179	41	13.6	氧化铝70质量%	-	丙烯酸系乳液18.0质量%

[0289] [表1-4]

[0290]

表1-4

	粒子A								粒子B	有机粒子C	粘合剂
	含氟(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	每1分子具有2个以上反应性基的单体及其含有率(质量%)	具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单元及其含有率(质量%)	平均粒径(nm)	玻璃化转变温度(℃)	多孔质层所包含的粒子A的含有率(质量%)	种类和多孔质层所包含的粒子B的含有率(质量%)	种类和添加量(质量%)	种类和添加量(质量%)
实施例31	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	25.6	氧化铝 70质量%	-	水溶性丙烯酸系 3质量%
实施例32	3FMA 22质量%	4HBA 2.5质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 1质量%	CHA 74.5质量%	-	179	41	25.6	氧化铝 70质量%	-	水溶性丙烯酸系 3质量%
实施例33	3FMA 23质量%	4HBA 6质量%	-	CHA 71质量%	-	177	43	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例34	3FMA 22质量%	4HBA 2.5质量%	-	CHA 75.5质量%	-	184	43	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例35	3FMA 32质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 10质量%	CHA 52质量%	-	180	43	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例36	3FMA 45质量%	4HBA 30质量%	-	CHA 25质量%	-	180	44	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例37	3FMA 20质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 1质量%	CHA 73质量%	-	177	38	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例38	3FMA 15质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 1质量%	CHA 78质量%	-	175	32	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例39	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	23.7	氧化铝 60质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
实施例40	3FMA 30质量%	4HBA 6质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 57质量%	-	182	41	28.8	氧化铝 55质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%

[0291] [表1-5]

[0292]

表1-5

	粒子A								粒子B	有机粒子C	粘合剂
	含氟(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	每1分子具有2个以上反应性基的单体及其含有率(质量%)	具有单环基的环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体及其含有率(质量%)	被1个以上烷基取代了的(甲基)丙烯酸酯单元及其含有率(质量%)	平均粒径(nm)	玻璃化转变温度(℃)	多孔质层所包含的粒子A的含有率(质量%)	种类和多孔质层所包含的粒子B的含有率(质量%)	种类和添加量(质量%)	种类和添加量(质量%)
实施例41	3FMA 30质量%	4HBA 10质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 53质量%	-	182	41	13.6	氧化铝 70质量%	-	1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 18.0质量%
实施例42	3FMA 30质量%	4HBA 10质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 53质量%	-	182	41	13.6	氧化铝 70质量%	-	1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 24.0质量%
实施例43	3FMA 30质量%	4HBA 10质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 53质量%	-	182	41	13.6	氧化铝 70质量%	-	1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 18.0质量%
比较例1	3FMA 30质量%	4HBA 2质量%	-	CHA 68质量%	-	216	45	13.6	氧化铝 70质量%	-	丙烯酸系乳液 18.0质量%
比较例2	-	-	-	-	-	-	-	0	氧化铝 83质量%	-	丙烯酸系乳液 18.5质量%
比较例3	3FMA 30质量%	4HBA 35质量%	聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯 7质量%	CHA 28质量%	-	-	-	-	-	-	-

[0293] [表2]

[0294] 表2

[0295]

	多孔质层的膜厚(μm)	透气度(秒/100cc)	涂膜外观	热收缩率(热尺寸稳定性)	与电极的粘接性评价 1	与电极的粘接性评价 2	电解液中的与电极的粘接性	放电负荷特性	充放电循环特性
实施例 1	6.0	173	优异	优秀	优异	优异	优异	良好	良好
实施例 2	4.0	142	优异	优异	优异	优异	优异	优异	优异
实施例 3	6.0	165	优异	优秀	良好	良好	优异	优异	优异
实施例 4	4.0	125	优异	优秀	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 5	6.0	180	优异	优秀	优异	优异	良好	良好	良好
实施例 6	4.0	155	优异	优异	优异	优异	良好	优异	优异
实施例 7	6.0	216	优异	优秀	优秀	优秀	合格	良好	良好
实施例 8	4.0	165	优异	优异	优秀	优秀	合格	优异	优异
实施例 9	6.0	185	优异	优秀	优异	优异	合格	优异	优异
实施例 10	4.0	135	优异	优秀	优异	优异	合格	优秀	优秀
实施例 11	6.0	136	优异	优秀	优异	优异	合格	优秀	优秀
实施例 12	4.0	114	优异	优秀	优异	优异	合格	优秀	优秀
实施例 13	6.0	117	优异	优秀	合格	合格	合格	优秀	优秀
实施例 14	6.0	213	优异	优秀	优秀	优秀	合格	良好	良好
实施例 15	6.0	203	优异	优秀	优秀	优秀	合格	良好	良好
实施例 16	4.0	159	优异	优异	优秀	优秀	合格	优异	优异
实施例 17	4.0	139	优异	优秀	优秀	优秀	合格	优秀	优秀
实施例 18	4.0	142	优异	优秀	优秀	优秀	合格	优秀	优秀
实施例 19	6.0	216	优异	优秀	优异	优异	优异	优异	优异
实施例 20	4.0	165	优异	优异	优异	优异	优异	优秀	优秀
实施例 21	6.0	205	优异	优秀	优异	优异	良好	优异	优异
实施例 22	4.0	160	优异	优异	优异	优异	良好	优秀	优秀
实施例 23	6.0	202	优异	优秀	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 24	4.0	163	优异	优异	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 25	6.0	200	优异	优秀	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 26	4.0	158	优异	优异	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 27	6.0	180	优异	优秀	优秀	优秀	合格	良好	良好
实施例 28	4.0	147	优异	优异	优秀	优秀	合格	优异	优异
实施例 29	6.0	185	优异	优秀	优秀	优秀	优异	良好	良好
实施例 30	6.0	195	优异	优秀	良好	良好	优异	优秀	优秀
实施例 31	6.0	180	优异	优秀	优异	优异	优异	优异	优异
实施例 32	6.0	190	优异	优秀	合格	合格	优异	优秀	优秀
实施例 33	6.0	182	优异	优秀	良好	良好	合格	良好	良好
实施例 34	6.0	189	优异	优秀	合格	合格	合格	优异	优异
实施例 35	6.0	180	优异	优秀	优异	优秀	优秀	良好	良好
实施例 36	6.0	182	优异	优秀	优秀	优秀	合格	合格	合格
实施例 37	6.0	190	优异	优秀	良好	良好	良好	良好	良好
实施例 38	6.0	195	优异	优秀	合格	合格	良好	良好	良好
实施例 39	6.0	220	优异	良好	优秀	优秀	优异	良好	良好
实施例 40	6.0	230	优异	合格	优秀	优秀	优秀	良好	良好
实施例 41	6.0	185	优异	优秀	优异	优异	优异	良好	良好
实施例 42	6.0	210	优异	优秀	优异	优异	优秀	良好	良好
实施例 43	6.0	190	优异	优秀	优异	优异	优异	良好	良好
比较例 1	6.0	165	优异	优秀	差	差	差	良好	良好
比较例 2	6.0	130	优异	优秀	差	差	差	良好	良好
比较例 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-