

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-195072

(P2017-195072A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16	4 J034
C08G 18/82 (2006.01)	C08G 18/82	5 H021

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-84090 (P2016-84090)	(71) 出願人	000003506
(22) 出願日	平成28年4月20日 (2016.4.20)		第一工業製薬株式会社
(11) 特許番号	特許第5988344号 (P5988344)		京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(45) 特許公報発行日	平成28年9月7日 (2016.9.7)	(72) 発明者	金子 文弥
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 聡哉
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	宮村 岳志
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体、二次電池セパレータおよび二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明によれば、増粘剤との配合安定性が良好であり、かつ耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性が良好な二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体が得られる。

【解決手段】

二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体であって、前記ポリウレタン樹脂が、少なくともポリオレフィン系ポリオール（但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く）（A）とポリイソシアネート化合物（B）の反応物である、二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体であって、
前記ポリウレタン樹脂が、少なくともポリオレフィン系ポリオール（但し 1 分子中の水酸基が 2 個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く）（A）とポリイソシアネート化合物（B）の反応物である、
二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体。

【請求項 2】

前記（A）が、
ポリブタジエンポリオール（A 1）、ポリイソブレンポリオール（A 2）、1 分子中の水酸基が 2 個以上の水素添加ポリブタジエンポリオール（A 3）、および水素添加ポリイソブレンポリオール（A 4）からなる群から選ばれる一種以上である、
請求項 1 記載の二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のポリウレタン樹脂水分散体を用いて得られる二次電池セパレータ。

【請求項 4】

正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、前記セパレータが請求項 3 記載の二次電池用セパレータである、二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体、二次電池セパレータおよび二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA（Personal Digital Assistant）などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池を始めとする二次電池などが多用されている。一方ポリウレタン樹脂についてもその特性から幅広い分野で使用されており、二次電池についても利用が行われている（特許文献 1）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2012 - 003841 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、特許文献記載の樹脂では、二次電池セパレータ用として用いた場合に必ずしも性能を満足するものではなかった。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

上記課題を解決すべく、本発明は、
（1） 二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体であって、
前記ポリウレタン樹脂が、少なくともポリオレフィン系ポリオール（但し 1 分子中の水酸基が 2 個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く）（A）とポリイソシアネート化合物（B）の反応物である、

二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体、

(2) 前記(A)が、

ポリブタジエンポリオール(A1)、ポリイソブレンポリオール(A2)、1分子中の水酸基が2個以上の水素添加ポリブタジエンポリオール(A3)、および水素添加ポリイソブレンポリオール(A4)からなる群から選ばれる一種以上である、

(1)記載の二次電池セパレータ用ポリウレタン樹脂水分散体、

(3) (1)または(2)記載のポリウレタン樹脂水分散体を用いて得られる二次電池セパレータ、

(4) 正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、前記セパレータが(3)記載の二次電池用セパレータである、二次電池、

に関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、増粘剤との配合安定性が良好であり、かつポリウレタン樹脂水分散体から得られる皮膜の耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性がいずれも良好であることから、二次電池セパレータ用として好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0008】

<ポリウレタン樹脂水分散体>

本発明のポリウレタン樹脂は、少なくともポリオレフィン系ポリオール(但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く)(A)とポリイソシアネート化合物(B)の反応物である。ポリオレフィン系ポリオールを使用することにより、ポリウレタン樹脂の極性が低くなることで、耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性が良好となる。

好ましくは、ポリオレフィン系ポリオール(但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く)(A)を含有するポリオール、ポリイソシアネート化合物(B)および必要に応じて親水基含有化合物を反応させ、必要に応じて含まれる親水基を中和、または四級化剤で四級化することでウレタンプレポリマーを得、水を用いて乳化し、さらに水または/およびポリアミンで鎖伸長反応することにより得られる。

【0009】

本発明において、ポリオレフィン系ポリオール(但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く)(A)とは、ブタジエンやイソブレンなどの炭素数4~12個のジオレフィン類の重合体および共重合体、炭素数4~12のジオレフィンと炭素数2~22の α -オレフィン類の共重合体のうち、水酸基を含有している化合物である。水酸基を含有させる方法としては、特に制限されないが、例えば、ジエンモノマーを過酸化水素と反応させる方法がある。さらに、残存する二重結合を水素添加することで、飽和脂肪族化してもよい。このようなポリオレフィン系ポリオールとしては、日本曹達(株)製「NISSO-PBG」シリーズ、出光興産(株)製「Polybd」シリーズ、「エポール」などが挙げられる。これらのうち、耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性の観点から、ポリブタジエンポリオール(A1)、ポリイソブレンポリオール(A2)、1分子中の水酸基が2個以上の水素添加ポリブタジエンポリオール(A3)、および水素添加ポリイソブレンポリオールが好ましい(A4)。これらは一種または二種以上を使用することができる。

【0010】

本発明においては、ポリオレフィン系ポリオール(但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く)(A)以外の他のポリオールを併用しても良い。前記他のポリオールとしては、分子中に水酸基を2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、多価アルコール、ポリエテルポリオール、ポリエステルポリ

10

20

30

40

50

オ - ル、ポリエ - テルエステルポリオ - ル、ポリカ - ボネ - トポリオ - ル、ポリアクリルポリオ - ル、ポリアセタ - ルポリオ - ル、ポリブタジエンポリオ - ル、ポリシロキサンポリオ - ル、フッ素ポリオ - ル等の分子末端または分子内に 2 個以上のヒドロキシル基を有する化合物などがあげられる。多価アルコ - ルとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコ - ル、ジエチレングリコ - ル、ブタンジオ - ル、プロピレングリ - ル、ヘキサジオ - ル、ビスフェノ - ル A、ビスフェノ - ル B、ビスフェノ - ル S、水素添加ビスフェノ - ル A、ジブロムビスフェノ - ル A、1, 4 - シクロヘキサジメタノ - ル、ジヒドロキシエチルテレフタレ - ト、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエ - テル、トリメチロ - ルプロパン、グリセリン、ペンタエリスリト - ルなどがあげられる。ポリエ - テルポリオ - ルとしては、特に限定されないが、例えば、多価アルコ - ルのアルキレン誘導体、ポリテトラメチレングリコ - ル、ポリチオエ - テルポリオ - ルなどがあげられる。ポリエステルポリオ - ル、ポリエ - テルエステルポリオ - ルとしては特に限定されないが、例えば、多価アルコ - ル、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、ポリエ - テルポリオ - ル、多価カルボン酸エステルからのエステル化物、ヒマシ油ポリオ - ル、ポリカプロラクトンポリオ - ルなどがあげられる。これらのうち、ポリエ - テルポリオ - ル、ポリエステルポリオ - ルが好ましい。これらは一種または二種以上を使用することができる。また、水酸基を 1 つの化合物と併用しても良い。

10

【0011】

本発明において、前記ポリオ - ル成分の数平均分子量としては、特に限定されないが、増粘剤との配合安定性および物性の観点から 50 ~ 100,000 が好ましく、500 ~ 500,000 がより好ましい。

20

【0012】

本発明において、前記ポリイソシアネート化合物 (B) としては、特に限定されないが、例えば芳香族、脂肪族、脂環族、芳香脂肪等の有機ポリイソシアネ - トがあげられる。これらのうち、耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性の観点から、脂肪族、脂環族、芳香脂肪等の有機ポリイソシアネ - ト、およびこれらの多量変性体 (二量体、三量体等) や、あるいは上記した有機ポリイソシアネ - トと水との反応により生成するビウレット変性体等が好ましい。4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ - ト、イソホロンジイソシアネ - ト、水素添加キシリレンジイソシアネ - ト [ビス (イソシアネナトメチル) シクロヘキサン]、ヘキサメチレンジイソシアネ - ト、リジンジイソシアネ - ト、ノルボルナンジイソシアネ - ト、キシリレンジイソシアネ - ト等の有機ポリイソシアネ - ト、これらの変性体がより好ましい。また 4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ - ト、イソホロンジイソシアネ - トがより好ましい。これらは一種または二種以上を使用することができる。

30

【0013】

本発明において、前記ウレタンプレポリマーを得るために用いるイソシアネ - ト基と水酸基の割合 (モル当量比) は (イソシアネ - ト基 : 水酸基) = 1.1 以上 : 1 であれば特に限定されないが、ウレタンプレポリマー (b) を低粘度とし、また安定な乳化物を得ることができることから 1.5 ~ 3.0 : 1 が好ましく、1.6 ~ 2.2 : 1 であることがより好ましい。これらの範囲であれば、増粘剤との配合安定性が良好である。

40

【0014】

本発明において、ウレタンプレポリマーの平均分子量は、乳化性や乳化安定性の観点から、5000 以下が好ましく、4000 以下が、より好ましい。ここでいう平均分子量とは、仕込み原料の数平均分子量から算出される理論値をいう。

【0015】

本発明において、前記親水性としては、上記アニオン性基、カチオン性基、またはノニオン性基のいずれであっても良く、特に限定されないが、これらのうち、増粘剤との配合安定性、皮膜性能の観点から、アニオン性基またはカチオン性基が好ましい。

【0016】

前記親水性を含有させて導入するための親水性基化合物としては、特に限定されないが

50

、例えば、(ジ)アルカノールカルボン酸又はスルホン酸の3級アミン又はアルカリ金属による中和物、(メトキシ)ポリアルキレンオキサイド、(ジ)アルカノールアミンの有機・無機酸中和物、これらにハロゲン化アルキル又はジアルキル硫酸を反応させた第4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、(ジ)アルカノールカルボン酸又はスルホン酸の3級アミン又はアルカリ金属による中和物、(ジ)アルカノールアミンの有機・無機酸中和物、これにハロゲン化アルキル又はジアルキル硫酸を反応させた第4級アンモニウム塩が好ましい。なお、前記(メトキシ)ポリアルキレンオキサイドは、アルキレンオキサイドとして、少なくともエチレンオキサイドを含有していればよく、他にプロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド等のエチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイドを含有していてもよい。複数種類のアルキレンオキサイドを含有する(メトキシ)ポリアルキレンオキサイドを用いる場合の付加形態(親水性基の導入形態)としては、ブロック付加であってもランダム付加であっても、いずれであってもよい。

10

【0017】

これらの親水性基を導入し得る化合物として、以下のものを例示することができる。

例えば、アニオンタイプとして、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、乳酸、グリシン等のカルボン酸化合物、アミノエチルスルホン酸、スルホイソフタル酸とジオールからなるポリエステルジオール等のスルホン酸化合物を、トリエチルアミン、NaOH、ジメチルアミノエタノール等の3級アルカノールアミンにより中和することによって得られる塩を挙げることができる。増粘剤との配合安定性、皮膚性能の観点から、これらのうち、ジメチロールプロピオン酸、グリシン、アミノエチルスルホン酸のナトリウム塩が好ましい。

20

【0018】

例えば、カチオンタイプとして、ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミンを、ギ酸、酢酸などの有機カルボン酸、塩酸、硫酸等の無機酸で中和した塩、塩化メチル、臭化メチルなどのハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸により4級化したものを挙げることができる。これらのうち、メチルジエタノールアミンと有機カルボン酸との組合せ及びメチルジエタノールアミンとジメチル硫酸との組合せが、工業的に製造することが容易であるという理由により好ましい。

【0019】

前記ウレタンプレポリマー(b)中の親水性基の含有量は、特に限定されない。例えば、かかる含有量は、0.07~2.10 mmol/gが好ましく、0.12~1.80 mmol/gがより好ましく、0.17~1.60 mmol/gがさらに好ましい。上記範囲であれば増粘剤との配合安定性、皮膚性能の観点から好ましい。

30

【0020】

前記鎖伸張に際しては、水またはポリアミンを使用することができる。前記ポリアミンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メタキシレンジアミン、トリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン、ピペラジン、イソホロレンジアミン等の脂環族ポリアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジドのようなポリヒドラジド等が使用できる。前記ポリアミン化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0021】

本発明におけるポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂の固形分としては、特に限定されないが、例えば水分散体に対して、1~60質量%が好ましく、3~55質量%がより好ましく、4~50質量%がさらに好ましい。これらの範囲であれば、増粘剤との配合安定性および作業性の観点から好ましい。

【0022】

さらに、本発明の水分散体には、必要に応じて一般的に使用される各種添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、例えば、耐候剤、抗菌剤、抗カビ剤、顔料、充填材、防錆剤、顔料、染料、造膜助剤、無機架橋剤、有機架橋剤(例えばブロック

50

ドイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、メラミン系架橋剤)、シランカップリング剤、ブロッキング防止剤、粘度調整剤、レベリング剤、消泡剤、分散安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機、有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤等が挙げられる。

【0023】

<二次電池セパレータ>

本発明の二次電池セパレータは、前記ポリウレタン樹脂水分散体を用いて得られる。特に限定されないが、好ましくは、非水電解液に対して安定な絶縁性微粒子と有機バインダとを有する多孔質体である。

【0024】

本発明のセパレータでは、絶縁性微粒子同士を結着する目的で、有機バインダを使用する。有機バインダとしては、電気化学的に安定且つ電解液に対して安定で、更に絶縁性微粒子などを良好に接着できるものであればよいが、前記ポリウレタン樹脂水分散体を用いることが、動的粘弾性の高温における貯蔵弾性率維持の観点から好ましい。他の材料としては、例えば、EVA(酢酸ビニル由来の構造単位が20~35モル%のもの)、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリレート共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。

【0025】

前記多孔質体としては、電子伝導性がなくイオン伝導性があり、非水電解液に対する耐性が高い、孔径の微細な多孔質膜が用いられる。例えばポリオレフィン系(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル)、及びこれらの混合物あるいは共重合体等の樹脂からなる微多孔膜、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、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からなる微多孔膜またはポリオレフィン系の繊維を織ったもの、またはその不織布、絶縁性物質粒子の集合体等が挙げられる。これらの中でも、二次電池用セパレータの厚さを薄くし、電池内の電極活物質層の比率を上げて体積あたりの容量を上げることができると、ポリオレフィン系の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

【0026】

前記多孔質体の厚さは、0.5~40 μ mであることが好ましく、1~30 μ mであることがより好ましく、1~10 μ mであることが特に好ましい。上記範囲にすることで電池内の前記多孔質体による抵抗が小さくなり、また、電池製造時の作業性に優れる。

【0027】

前記多孔質体は、引き裂き強度や、突き刺し強度を上げる目的で、前記多孔質体として用いる層を2以上有する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の積層体、不織布とポリオレフィン系セパレータとの積層体などが挙げられる。

【0028】

前記絶縁性微粒子は、本発明の二次電池セパレータにおいて、その主体となったり、リチウム dendrait に起因する短絡の発生を抑制する作用を有している。絶縁性微粒子としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に電解液や、セパレータ形成用組成物(溶媒を含む組成物)に用いる溶媒に安定であり、高温状態で電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。

【0029】

なお、本明細書でいう「非水電解液に対して安定な絶縁性微粒子」とは、非水電解液(リチウム二次電池の電解液として使用される非水電解液)中で変形および化学的組成変化の起こらない絶縁性微粒子を意味している。また、本明細書でいう「高温状態」とは、具

10

20

30

40

50

体的には150以上の温度であり、このような温度の電解液中で変形および化学的組成変化の起こらない安定な粒子であればよい。また、本明細書でいう「電気化学的に安定な」とは、電池の充放電の際に化学変化が生じないことを意味している。

【0030】

このような絶縁性微粒子の具体例としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；ペーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイトなどの鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物；などが挙げられる。また、金属微粒子； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物（ITO）などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、上記の電気絶縁性の絶縁性微粒子を構成する材料など）で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。絶縁性微粒子には、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0031】

絶縁性微粒子の形態としては、球状、粒子状、板状などいずれの形態であっても良いが、板状であることが好ましい。板状粒子としては、各種市販品が挙げられ、例えば、旭硝子エスアイテック社製「サンラプリー」（ SiO_2 ）、石原産業社製「NST-B1」の粉碎品（ TiO_2 ）、堺化学工業社製の板状硫酸バリウム「Hシリーズ」、「HLシリーズ」、林化成社製「ミクロンホワイト」（タルク）、林化成社製「ベンゲル」（ベントナイト）、河合石灰社製「BMM」や「BMT」（ペーマイト）、河合石灰社製「セラシュールBMT-B」[アルミナ（ Al_2O_3 ）]、キンセイマテック社製「セラフ」（アルミナ）、斐川鉱業社製「斐川マイカ Z-20」（セリサイト）などが入手可能である。

20

【0032】

<二次電池>

本発明の二次電池は、本発明のセパレータを有し、正極、負極、セパレータおよび電解液を備えていれば特に制限はなく、その他の構成、構造については従来公知の構成、構造が採用できる。本発明において、二次電池とは、非水電解液二次電池が好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい

30

【0033】

<ポリウレタン樹脂水分散体の製造方法>

本発明のウレタンポリマーの製造方法としては公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、ポリオール、イソシアネート化合物および必要に応じて親水基含有化合物を30～130で0.5時間～10時間程度の反応条件で反応させ、必要に応じてこれを5～45に冷却して含まれる親水基を中和、または四級化剤で四級化することでウレタンプレポリマーを得る。尚、溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの任意の有機溶媒を使用することができる。さらにウレタンプレポリマーを乳化、鎖伸張することでポリウレタン樹脂水分散体を製造することができる。前記乳化に使用する水としては、ウレタンポリマー100重量部に対して水を100～900重量部を添加することが好ましい。

40

【0034】

<二次電池セパレータの製造方法>

本発明の二次電池セパレータの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、まず、多孔質体上に、絶縁性微粒子及び有機バインダーを含むスラリーを塗布し、乾燥することにより得られる。前記スラリーは、分散媒と、前述した固形分である絶縁性微粒子、有機バインダー及び任意の成分とを混合することによって製造される。スラリー化の粘性調整剤として、水溶性高分子などの増粘剤を使用することもできる。具体的には、カルボキシメチルセルロース塩、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロ

50

ース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロースなどのセルロース類；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダなどのポリカルボン酸系化合物；ポリビニルピロリドンなどのビニルピロリドン構造を有する化合物；ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、キサンタンガム、カラギーナン、グアーガム、カンテン、デンプンなどから選択された1種又は2種以上が使用可能であり、中でもカルボキシメチルセルロース塩が好ましい。本発明においては上記成分を用いることにより、混合方法や混合順序に関わらず、絶縁性微粒子が高度に分散されたスラリーを得ることができる。本発明の二次電池セパレータは、前記ポリウレタン樹脂水分散体を用いて得られる。特に限定されないが、好ましくは、非水電解液に対して安定な絶縁性微粒子と有機バインダとを有する多孔質体である。分散媒としては、上記固形分を均一に分散しうるものであれば特に制限されない。水及び有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、エチルメチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのケトン類；メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素など塩素系脂肪族炭化水素；芳酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。

10

20

【0035】

< 二次電池の製造方法 >

二次電池の具体的な製造方法としては、例えば、正極と負極とを本発明の二次電池用セパレータを介して重ね合わせた積層体を得、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。前記積層体を得る際、積層体に、熱プレスを行うことが好ましい。熱プレスは、加熱とプレスを同時に行う方法である。プレスは、金属ロール、弾性ロールなどを用いたロールプレス機、平板プレス機等を用いて行う。プレスの方式としては、バッチ式プレス、連続式ロールプレスなどが挙げられ、生産性が高められる点で、連続式ロールプレスが好ましい。

30

【0036】

< 物性等 >

本発明の水分散体の実施例記載方法による増粘剤との配合安定性は分離が見られないことが好ましく、分離が全く見られないことがより好ましい。

【0037】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体から得られる皮膜の耐電解液性は、実施例記載の方法において溶解しないことが好ましく、50%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましい。

【0038】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体から得られる皮膜の電解液浸漬前後の強度は、それぞれ、実施例記載の方法において $5 \text{ (N/mm}^2\text{)}$ 以上、 $1 \text{ (N/mm}^2\text{)}$ 以上であることが好ましく、 $8 \text{ (N/mm}^2\text{)}$ 以上、 $2 \text{ (N/mm}^2\text{)}$ 以上であることが、より好ましい。

40

【0039】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体から得られる皮膜の動的粘弾性は、実施例記載の方法において $0.5 \text{ (} 10^6 \text{ Pa)}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \text{ (} 10^6 \text{ Pa)}$ 以上であることが、より好ましい。

【0040】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体から得られる皮膜の密着性は、実施例記載の方法において 0.17 (N/cm) 以上であることが好ましく、 0.15 (N/cm) 以上であ

50

ることが、より好ましい。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

(実施例1)

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにポリオレフィン系ポリオール(A1)(KRASOL LBH-P3000(CRAY VALLEY社製、ポリブタジエンポリオール))74.3重量部、ジメチロールプロピオン酸(Bis-MPA)4.2部、ポリイソシアネート化合物(B-1)(水添化ジフェニルメタンジイソシアネート)21.5重量部、メチルエチルケトン100重量部を加え、75で2時間反応させて、ポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液の不揮発分に対する遊離のイソシアネート基含有量は2.2%であった。次に、この溶液を45まで冷却してトリエチルアミン3.2重量部を添加することにより中和させた後、水186重量部を徐々に加えながらホモジナイザーを使用して乳化反応をさせた。得られた乳化分散体に、ジエチレントリアミン1.6重量部が水27重量部に溶解した水溶液を添加して1時間反応させた後、反応溶媒であるメチルエチルケトンを減圧蒸留することにより、不揮発分(固形分)濃度が35重量%である水性組成物を得た。

10

【0043】

20

(実施例2～6、比較例)

表1の組成に変更した以外は実施例1記載の方法と同様にして、合成した。

使用した化合物を以下に示す。

ポリオレフィン系ポリオール(A2): Poly ip(出光興産社製、官能基数2.3ポリイソブレンポリオール)

ポリオレフィン系ポリオール(A3): ポリテールH(三菱化学社製、官能基数2.3の水素添加ポリブタジエンポリオール)

ポリオレフィン系ポリオール(A4): エポール(出光興産社製、官能基数2.3水素添加ポリイソブレンポリオール)

他のポリオール(A'): ETERNACOLL UH-100(宇部興産社製、ポリカ-ボネ-トポリオール)

30

ポリイソシアネート化合物(B-2): イソホロンジイソシアネ-ト

中和塩(Li): 水酸化リチウム-水和物(ナカライテスク株式会社製)

【0044】

(増粘剤との配合安定性)

ポリウレタン樹脂水分散体/カルボキシメチルセルロース(第一工業製薬製、セロゲンWS-C、増粘剤)を、200rpmで10分攪拌の条件下、100/1(重量比)複合したスラリーの20～24時間静置した後の状態を目視で確認し、以下の様に評価した。

○: 分離が全く見られない

×: 分離が見られる

40

【0045】

下記において評価に用いる電解液は、以下の配合のものを使用した。

浸漬液: エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1/1/1/1(質量比)混合溶液

【0046】

(耐電解液性)

ポリウレタン樹脂水分散体を使用し、下記条件で皮膜を作成した。

皮膜作成条件: 40×15時間+80×6時間+120×20分

皮膜片: 乾燥膜厚=300μm、重量=0.2g

50

作成した皮膜の浸漬前重量を測定した後、60 で3日間電解液に浸漬させ、その後、室温に戻し表面の浸漬液をふき取り浸漬後重量を測定した。下記式に基づいて、重量増加率(%)を算出した。

$$\text{重量増加率}(\%) = (\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}) / \text{浸漬前の重量}$$

【0047】

(電解液浸漬前後の強度)

上記の条件で浸漬した皮膜をJIS-K-6301に準じて、引張速度100mm/minで測定を行った。

【0048】

(動的粘弾性)

上記のとおり作成した皮膜を、動的粘弾性装置Rheogel-E4000 UBM製、昇温速度4/minを用いて測定を行った。

【0049】

(密着性)

蒸留水を添加し樹脂固形分30%に調整後、バーコーターにて乾燥膜厚10μmとなるようポリエチレン多孔膜からなるセパレータフィルムにコートした。得られたコーティングフィルムのコーティング面を支持体に固定した状態で、セパレータの一端を180°方向に引張速度100mm/minで引張って剥がし、密着性を評価した。

【0050】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例
ポリオレフィン系ポリオール(A1)	74.30					77.4	
ポリオレフィン系ポリオール(A2)		70.8					
ポリオレフィン系ポリオール(A3)			74.30	74.30			
ポリオレフィン系ポリオール(A4)					70.8		
他のポリオール(A')							71.1
Bis-MPA	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	6.10
ポリイソシアネート化合物(B-1)	21.50	25.0	21.5	21.5	25.0		22.8
ポリイソシアネート化合物(B-2)						18.4	
アミン伸張剤	DETA	DETA	DETA	DETA	DETA	DETA	DETA
中和塩	TEA	TEA	TEA	Li	TEA	TEA	TEA
増粘剤の配合安定性	○	○	○	○	○	○	×
耐電解液性(%)	29	29	16	14	19	32	溶解
電解液浸漬前の強度(N/mm ²)	11	18	13	17	13	14	25
電解液浸漬後の強度(N/mm ²)	3.3	5.4	5.7	8.5	5.1	2.9	溶解
動的粘弾性(10 ⁶ Pa)	2.9	1.5	6.7	29.8	1.7	1.8	0.2
密着性(N/cm)	0.2	0.21	0.2	0.19	0.2	0.21	0.15

【0051】

表1から明らかとなおり、本発明のポリウレタン樹脂水分散体は、スラリーの配合安定性が良好であり、得られる皮膜の耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性がいずれも良好である。一方、ポリオレフィン系ポリオール(但し1分子中の水酸基が2個未満の水素添加ポリブタジエンポリオールを除く)(A)を使用しない比較例は、耐電解液性、動的粘弾性および密着性いずれも劣ることが分かる。また、SBR(スチレンブタジエンゴム)を用いてスラリーの配合安定性を評価した結果、×であった。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体は、増粘剤との配合安定性が良好であり、得られる皮膜の耐電解液性、電解液浸漬前後の強度保持率、動的粘弾性および密着性がいずれも良好であることから、二次電池セパレータ用として好適に用いることができる。また、これを用いた二次電池セパレータ、二次電池にも好適に用いることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA08 CA04 CA22 CB04 CB08 DB04 DP19 DQ09 HA01 HA07
HC17 HC22 HC46 HC52 HC64 HC67 HC71 JA30 LA16 QB11
QC05
5H021 BB09 BB12 CC04 EE09