

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/011555 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066673

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 22 日(22.07.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-166356 2010 年 7 月 23 日(23.07.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 開発 信和
(KAIHATSU, Nobukazu) [JP/JP]; 〒1008246 東京都
千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン
株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒
1010051 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 1 番

1 7 号 東京堂神保町第 3 ビル 2 階 前田・
鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: SECONDARY BATTERY POROUS MEMBRANE, SLURRY FOR SECONDARY BATTERY POROUS MEMBRANE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池多孔膜、二次電池多孔膜用スラリー及び二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide: a porous membrane which is produced using a slurry for a porous membrane having excellent long-term storage stability and which is capable of improving safety and high-temperature cycle characteristics of a secondary battery that is obtained using the porous membrane; and a secondary battery using the porous membrane. [Solution] A porous membrane of the present invention is characterized by containing: a binder that contains a polymerization unit composed of a (meth)acrylate ester monomer, a polymerization unit composed of a vinyl monomer having an acidic group and a polymerization unit composed of an α,β -unsaturated nitrile monomer; non-conductive particles; an isothiazoline compound; and a chelate compound. This porous membrane is also characterized in that the content of the isothiazoline compound is 0.001-1.0 part by mass relative to 100 parts by mass of the binder and the content of the chelate compound is 0.001-1.0 part by mass relative to 100 parts by mass of the binder.

(57) 要約: 【課題】 長期保存安定性に優れる多孔膜用スラリーを用いて製造され、得られる二次電池の高温でのサイクル特性及び安全性を向上させることができる多孔膜、該多孔膜を用いた二次電池を提供すること。 【解決手段】 本発明の多孔膜は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α,β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物とを含み、前記イソチアゾリン系化合物の含有量が、前記バインダー 100 質量部に対し、0.001~1.0 質量部であり、前記キレート化合物の含有量が、前記バインダー 100 質量部に対し、0.001~1.0 質量部であることを特徴とする。

WO 2012/011555 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池多孔膜、二次電池多孔膜用スラリー及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は多孔膜に関し、さらに詳しくはリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電極またはセパレーターの表面に形成され、柔軟性及び電池のサイクル特性の改善に寄与しうる二次電池多孔膜に関する。また本発明は、かかる多孔膜を形成するための二次電池多孔膜用スラリー、及び、かかる多孔膜を備えた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 実用化されている電池の中でも、リチウムイオン二次電池は最も高いエネルギー密度を示し、特に小型エレクトロニクス用に多く使用されている。また、小型用途に加えて自動車向けへの展開も期待されている。その中で、リチウムイオン二次電池の長寿命化と、安全性のさらなる向上が要望されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、一般に集電体に担持された電極合剤層（以下において「電極活物質層」と表すこともある。）を含む正極および負極、セパレーターおよび非水電解液を具備する。電極合剤層は、平均粒径5～50 μm 程度の電極活物質とバインダーとを含む。電極は集電体上に粉末の電極活物質を含んだ合剤スラリーを塗布して電極合剤層を形成して作製される。また、正極と負極を隔離するためのセパレーターとしては、厚さ10～50 μm 程度の非常に薄いセパレーターが使用されている。リチウムイオン二次電池は、電極とセパレーターとの積層工程や所定の電極形状に裁断する裁断工程等を経て製造される。しかし、この一連の製造工程を通過する間に、電極合剤層から活物質が脱落し、脱落した活物質の一部が異物として電池内に含まれてしまうことがある。

[0004] このような異物は、粒径が5～50 μm 程度であり、セパレーターの厚み

と約同程度であるため、組み立てられた電池内でセパレーターを貫通し、短絡を引き起こすという問題を誘発する。また、電池の作動時には、発熱を伴う。この結果、延伸ポリエチレン樹脂などからなるセパレーターも加熱される。延伸ポリエチレン樹脂などからなるセパレーターは、概して150℃以下の温度でも収縮しやすく、電池の短絡を導きやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時（例えば釘刺し試験時）、瞬時に短絡し、反応熱が発生し、短絡部が拡大する。

[0005] そこで、このような課題を解決するため、電極表面に多孔性保護膜を設けることが提案されている。多孔性保護膜を設けることで、電池の作成過程における活物質の脱落を防止し、また電池作動時の短絡を防止している。さらに保護膜が多孔性であるため、保護膜中に電解液が浸透し、電池反応を阻害することもない。

[0006] 一方、負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができるグラファイト等の炭素材、リチウム金属又はこれらの合金や TiO_2 、 SnO_2 などのような金属酸化物も使用されているが、負極活物質中に、極微量の鉄など導電性不純物が含まれることがあり、これらは充放電に伴い、負極表面に樹状の金属析出物を形成する為、電池の容量や寿命の低下、安全性低下への課題がある。正極活物質としては、鉄、マンガン、コバルト、クロム及び銅などの遷移金属を含有する活物質が用いられている。これらの活物質を用いた二次電池は充放電を繰り返すと、遷移金属イオンが電解液中に溶出し、結果として電池容量やサイクル特性が低下することがあり、大きな課題となっている。

[0007] また、正極から溶出した遷移金属イオンが負極表面において還元され析出することにより、樹状の金属析出物を形成し、これがセパレーターを破損することで、電池としての安全性が低下することも大きな問題とされている。

[0008] 特許文献1には、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性重合体と、アクリロニトリルーアクリレート共重合体からなる樹脂結着剤に、無機フィラーを分散したスラリーを用いて形成される多孔膜が記載されている。特許文

献2には、エチルアクリレートとイタコン酸とアクリロニトリルとを含むバインダーと、無機フィラーとからなる水系スラリーを用いて形成される多孔膜が記載されている。また、該多孔膜を電極の活物質層上に積層して作製された二次電池が記載されている。さらにまた、特許文献2には、コバルトを含有する正極活物質を用いることが記載されており、優れたフィラー分散性と室温でのサイクル特性の向上が確認されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際特許公開WO2005/011043号

特許文献2：国際特許公開WO2009/123168号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、本発明者の検討によれば、特許文献1及び2に記載の水系スラリーは、製造後の貯蔵タンクでの保存中、コンテナやポリ容器等の輸送容器に充填出荷中などにおいて長期保存をすると、該スラリーの粘度変化が生じたり、更には凝集物が発生したりすることがあった。その結果、均一な膜厚の多孔膜を製造することができないことがあった。

[0011] 更に、特許文献2に記載の二次電池は高温での充放電を繰り返すと、遷移金属イオン（コバルトイオン）が電解液中に溶出し、結果として電池容量が低下するという問題があること、並びに、溶出した遷移金属イオンが負極表面に樹状析出することにより、電池の寿命（サイクル特性）や安全性が低下するという問題があることがわかった。

[0012] したがって、本発明は、長期保存安定性に優れる多孔膜用スラリーを用いて製造され、得られる二次電池の高温でのサイクル特性及び安全性を向上させることができる多孔膜、該多孔膜を用いた二次電池を提供することを目的としている。

[0013] そこで、本発明者が検討した結果、特定組成のバインダーと、非導電性粒

子と、特定量範囲のイソチアゾリン系化合物と、特定量範囲のキレート化合物とを含有させることで、多孔膜用スラリーの長期保存安定性が良好になると共に、得られる多孔膜の柔軟性が向上し、かつ、該多孔膜を用いた二次電池の高温でのサイクル特性及び安全性を向上させることができることを見出した。

課題を解決するための手段

[0014] このような課題の解決を目的とした本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) (メタ) アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α , β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物とを含み、

前記イソチアゾリン系化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部であり、

前記キレート化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部である二次電池多孔膜。

[0015] (2) 前記イソチアゾリン系化合物が、ベンゾイソチアゾリン系化合物と2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オンとからなり、

前記ベンゾイソチアゾリン系化合物と前記2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オンとの質量比が2/8～8/2の範囲である(1)に記載の二次電池多孔膜。

[0016] (3) 前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位の含有割合が50～98質量%であり、前記酸性基を有するビニルモノマーの重合単位の含有割合が1.0～3.0質量%であり、前記 α , β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位の含有割合が1.0～50質量%である(1)または(2)に記載の二次電池多孔膜。

[0017] (4) 前記バインダーが、架橋性を有する重合単位を更に含んでなり、

前記架橋性を有する重合単位の含有割合が0.01～2.0質量%である(1)～(3)のいずれかに記載の二次電池多孔膜。

[0018] (5) (メタ) アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物と、溶媒とを含み、

前記イソチアゾリン系化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部であり、

前記キレート化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部である二次電池多孔膜用スラリー。

[0019] (6) 正極、負極、セパレーター及び電解液を含む二次電池であって、

前記正極、前記負極及び前記セパレーターのいずれかに、(1)～(4)のいずれかに記載の多孔膜が積層されてなる二次電池。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、二次電池多孔膜が、(メタ) アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、特定量のイソチアゾリン系化合物と、特定量のキレート化合物とを含むことで、該多孔膜の柔軟性が向上する。また、該多孔膜を用いた二次電池の高温でのサイクル特性及び安全性が向上する。さらにまた、該多孔膜を形成するための二次電池多孔膜用スラリーは、長期保存安定性に優れる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の(1) 二次電池多孔膜、(2) 二次電池多孔膜用スラリー、及び(3) 二次電池について順次説明する。

[0022] (1) 二次電池多孔膜

本発明の二次電池多孔膜（以下、「多孔膜」と表すことがある。）は、二次電池の正極と負極との間に設置される多孔性の膜であり、特定組成のバインダーと、非導電性粒子と、特定量のイソチアゾリン系化合物と、特定量のキレート化合物とを含有する。多孔膜は、セパレーターや電極に積層して用いられる。なお、当該多孔膜は、それ自体セパレーターとしても機能しうる

。

[0023] (バインダー)

バインダーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなる。具体的には、バインダーとしての重合体中に、前記各重合単位を含むことを特徴とする。

[0024] 本発明において(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらの中でも、電解液に溶出せずに電解液への適度な膨潤によるリチウムイオンの伝導性を示すこと、加えて活物質の分散においてポリマーによる橋架け凝集を起こしにくいことから、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が7～13のアクリル酸アルキルエステルである、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレートが好ましく、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が8～10のオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレートがより好ま

しい。

[0025] 本発明における、酸性基を有するビニルモノマーは、酸性を示す基を有するビニルモノマーであればよいが、その中で酸性基の好ましいものとしては、 $-\text{COOH}$ 基（カルボン酸基）、 $-\text{OH}$ 基（水酸基）、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基（スルホン酸基）、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基、 $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})$ 基（Rは炭化水素基を表す）、及び低級ポリオキシアルキレン基が挙げられる。また、加水分解によりカルボン酸基を生成する酸無水物基を有するビニルモノマーも同様に使用することができる。

[0026] カルボン酸基を有するモノマーとしては、モノカルボン酸及びその誘導体やジカルボン酸、及びこれらの誘導体などが挙げられる。モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸などマレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステル；が挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

[0027] 水酸基を有するモノマーとしては、（メタ）アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン

性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ (m は2ないし9の整数、 n は2ないし4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す) で表されるポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'- (メタ) アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'- (メタ) アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ (メタ) アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類； (メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、 (メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、 (メタ) アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、 (メタ) アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、 (メタ) アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、 (メタ) アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、 (メタ) アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ (メタ) アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコール (メタ) モノアリルエーテル類；グリセリンモノ (メタ) アリルエーテル、 (メタ) アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、 (メタ) アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、 (ポリ) アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ (メタ) アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ (メタ) アリルエーテル及びそのハロゲン置換体； (メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、 (メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの (メタ) アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

[0028] スルホン酸基を有するモノマーとしては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、 (メタ) アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 (メタ) アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など

が挙げられる。

[0029] $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基及び／又は $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})$ 基（Rは炭化水素基を表す）を有するモノマーとしては、リン酸-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

[0030] 低級ポリオキシアルキレン基を有するモノマーとしては、ポリ（エチレンオキシド）等のポリ（アルキレンオキシド）などが挙げられる。

[0031] これらの中でも、得られる多孔膜が、後述する電極活物質層またはセパレーターへの密着性に優れること及び、正極活物質から溶出した遷移金属イオンを効率良く捕捉するという理由からカルボン酸基を有するモノマーが好ましく、中でも、アクリル酸やメタクリル酸などのカルボン酸基を1つ有する炭素数5以下のモノカルボン酸や、マレイン酸やイタコン酸などのカルボン酸基を2つ有する炭素数5以下のジカルボン酸が好ましい。さらには、作製したスラリーの保存安定性が高いという観点から、アクリル酸やメタクリル酸が好ましい。

[0032] 本発明において α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位としては、バインダーの機械的強度及び結着力の向上という観点から、アクリロニトリルやメタクリロニトリルが好ましい。

[0033] 本発明において、バインダーにおける（メタ）アクリル酸エステルモノマーの重合単位（以下「成分A」と表すことがある。）の含有割合は、好ましくは50～98質量%、より好ましくは60～97.5質量%、特に好ましくは70～95質量%である。また、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位（以下「成分B」と表すことがある。）の含有割合は、好ましくは1.0～3.0質量%、より好ましくは1.5～2.5質量%である。また、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位（以下、「成分C」と表すことがある。）の含有割合は、好ましくは1.0～50質量%、より好ましくは2.5～40質量%、特に好ましくは5.0～30質量%である。成分A、成分B及び成分Cの含有割合が上記範囲であると、バインダーの機械的強度、

柔軟性、製造安定性及び保存安定性が向上すると共に、十分なバインダーの結着力を得ることができるため、本発明の多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性が向上する。

[0034] 本発明において、使用するバインダーが、上記の成分A、成分B、成分C以外に、架橋性を有する重合単位を更に含んでいることが好ましい。本発明における、架橋性を有する重合単位は、架橋性基を有するモノマーの重合単位であればよい。

前記バインダー中に架橋性基を有するモノマーの重合単位を導入する方法としては、バインダー中に光架橋性の架橋性基を導入する方法や熱架橋性の架橋性基を導入する方法が挙げられる。これら中でも、バインダー中に熱架橋性の架橋性基を導入する方法は、多孔膜用スラリー塗布後に基材（電極またはセパレーター）に加熱処理を行うことにより、バインダーを架橋させることができ、さらに電解液への溶解を抑制でき、強靱で柔軟な多孔膜付基材を得ることができると共に電池の寿命特性を向上させるため好ましい。バインダー中に熱架橋性の架橋性基を導入する場合において、熱架橋性の架橋性基を有する1つのオレフィン性二重結合を持つ単官能性モノマーを用いる方法と、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つ多官能性モノマーを用いる方法がある。

[0035] 1つのオレフィン性二重結合を持つ単官能性モノマーに含まれる熱架橋性の架橋性基としては、エポキシ基、N-メチロールアミド基、オキセタニル基、及びオキサゾリン基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エポキシ基が架橋及び架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0036] エポキシ基を含有するモノマーとしては、炭素-炭素二重結合およびエポキシ基を含有するモノマーが挙げられる。

炭素-炭素二重結合およびエポキシ基を含有するモノマーとしては、たとえば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、 α -アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシ

ド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；が挙げられる。

[0037] N-メチロールアミド基を含有するモノマーとしては、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0038] オキシタニル基を含有するモノマーとしては、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキシタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-トリフロロメチルオキシタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-フェニルオキシタン、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキシタン、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-4-トリフロロメチルオキシタンなどが挙げられる。

[0039] オキサゾリン基を含有するモノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

[0040] 少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つ多官能性モノマーとしてはアリルアクリレートまたはアリルメタクリレート、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-メタクリレート、ジプロピ

レングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、または多官能性アルコールの他のアリルまたはビニルエーテル、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリアリルアミン、トリメチロールプロパノンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドおよび／またはジビニルベンゼンが好ましい。特にアリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび／またはトリメチロールプロパンメタクリレート等が挙げられる。

[0041] これらの中でも、架橋密度が向上しやすいことから、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を有する多官能性モノマーが好ましく、更に架橋密度の向上および共重合性が高いという観点の理由でアリルアクリレートまたはアリルメタクリレート等のアリル基を有するアクリレート又はメタアクリレートが好ましい。

[0042] バインダー中の架橋性基を有するモノマーの重合単位の含有割合は、重合時の、架橋性基を含有するモノマーの配合量と同じであり、当該モノマー量として、モノマー全量100質量%に対して、好ましくは0.01～2.0質量%、より好ましくは0.05～1.5質量%、特に好ましくは0.1～1.0質量%の範囲である。架橋性基を有するモノマーの重合単位としては熱架橋性の架橋性基を有するモノマーの重合単位であるのが好ましい。バインダー中の架橋性基を有する重合単位の含有割合は、バインダーを製造する時のモノマー仕込み比により制御できる。特に、バインダー中の熱架橋性の架橋性基の含有割合が上記範囲内にあることで、バインダーの保存安定性が向上すると共に、本発明の多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性が向上する。

[0043] 熱架橋性の架橋性基は、前記バインダーを製造する際に、上述のモノマーに加えて熱架橋性の架橋基を含有するモノマー、並びに／又はこれらと共重合可能な他のモノマーとを共重合することでバインダー中に導入することができる。

[0044] 本発明に用いるバインダーは、上述したモノマー成分以外に、これらと共重合可能なモノマーを含んでいてもよい。これらと共重合可能なモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；アクリルアミド；が挙げられる。これらのモノマーを、適宜の手法により共重合させることにより、前記構成のバインダーが得られる。

[0045] 本発明に用いるバインダーは、分散媒（水または有機溶媒）に分散された分散液または溶解された溶液の状態で使用される（以下、これらを総称して「バインダー分散液」と記載することがある。）。本発明においては、環境保護の観点に優れ、乾燥速度が速いという観点から分散媒として水を用いることが好ましい。また、分散媒として有機溶媒を用いる場合、N-メチルピロリドン（NMP）等の有機溶剤が用いられる。

[0046] バインダーが分散媒に粒子状で分散している場合において、粒子状で分散しているバインダーの平均粒径（分散粒子径）は、50～500 nmが好ましく、70～400 nmがさらに好ましく、最も好ましくは100～250 nmである。バインダーの平均粒径がこの範囲であると得られる電極の強度および柔軟性が良好となる。

[0047] バインダーが分散媒に粒子状で分散している場合において、分散液の固形分濃度は、通常15～70質量％であり、20～65質量％が好ましく、30～60質量％がさらに好ましい。固形分濃度がこの範囲であると、後述する多孔膜用スラリーを製造する際における作業性が良好である。

[0048] 本発明に用いるバインダーのガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは-50～25℃、より好ましくは-45～15℃、特に好ましくは-40～5℃

である。バインダーの T_g が前記範囲にあることにより、本発明の多孔膜が優れた強度と柔軟性を有するため、該多孔膜を用いた二次電池の出力特性を向上させることができる。なお、バインダーのガラス転移温度は、様々なモノマーを組み合わせることによって調製可能である。

[0049] 本発明に用いるバインダーである重合体の製造方法は特に限定はされず、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。重合に用いる重合開始剤としては、たとえば過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、または過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

[0050] 本発明に用いるバインダーは、バインダーの製造工程において、バインダー分散液に含まれる粒子状の金属を除去する粒子状金属除去工程を経て得られたものであることが好ましい。バインダーに含まれる粒子状金属成分の含有量が10 ppm以下であることにより、後述する多孔膜用スラリー中のポリマー間の経時での金属イオン架橋を防止し、粘度上昇を防ぐことができる。さらに二次電池の内部短絡や充電時の溶解・析出による自己放電増大の懸念が少なく、電池のサイクル特性や安全性が向上する。

[0051] 前記粒子状金属除去工程におけるバインダー分散液から粒子状の金属成分を除去する方法は特に限定されず、例えば、濾過フィルターによる濾過により除去する方法、振動ふるいにより除去する方法、遠心分離により除去する方法、磁力により除去する方法等が挙げられる。中でも、除去対象が金属成分であるため磁力により除去する方法が好ましい。磁力により除去する方法としては、金属成分が除去できる方法であれば特に限定はされないが、生産性および除去効率を考慮すると、好ましくはバインダーの製造ライン中に磁

気フィルターを配置することで行われる。

[0052] 本発明に用いるバインダーの製造工程において、上記の重合法に用いられる分散剤は、通常の合成で使用されるものでよく、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェート塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤；ゼラチン、無水マレイン酸ースチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、重合度700以上かつケン化度75%以上のポリビニルアルコールなどの水溶性高分子などが例示され、これらは単独でも2種類以上を併用して用いても良い。これらの中でも好ましくは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩であり、更に好ましくは、耐酸化性に優れるという点から、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩である。分散剤の添加量は任意に設定でき、モノマー総量100質量部に対して通常0.01～10質量部程度である。

[0053] 本発明に用いるバインダーが分散媒に分散している時のpHは、5～13が好ましく、更には5～12、最も好ましくは10～12である。バインダーのpHが上記範囲にあることにより、バインダーの保存安定性が向上し、さらには、機械的安定性が向上する。

[0054] バインダーのpHを調整するpH調整剤は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの長周期律表でⅠⅠⅠA属に属する金属の水酸化物などの水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などの炭酸塩；などが例示され、有機アミンとしては、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミンなどのアルキルアミン類；モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミンなどのアルコールアミン類；アンモニア水などのアンモニア類；などが挙げられる。これらのなかでも、結着性や操作性の観点からアルカリ金属水酸化物が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが好ましい。

[0055] 多孔膜中のバインダーの含有割合は、好ましくは0.5～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1～5質量%である。多孔膜中のバインダーの含有割合が上記範囲にあることで、本発明の多孔膜から後述する非導電性粒子が脱落（粉落ち）することを防止し、多孔膜の柔軟性を向上させることができるため、該多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0056] （非導電性粒子）

本発明に用いる非導電性粒子は、二次電池（リチウムイオン二次電池やニッケル水素二次電池など）の使用環境下で安定に存在し、電気化学的にも安定であることが望まれる。非導電性粒子としては、例えば各種の無機粒子や有機粒子を使用することができる。電池の性能に悪影響を及ぼす金属のコンタミネーション（以下において「金属異物」と表すことがある。）が少ない粒子を低コストで製造できる点からは、有機粒子が好ましい。

[0057] 無機粒子としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、 BaTiO_2 、 ZrO 、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物粒子；シリコーン、ダイヤモンド

ド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子等が用いられる。これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等されていてもよく、また単独でも2種以上の組合せからなるものでもよい。これらの中でも電解液中での安定性と電位安定性の観点から酸化物粒子であることが好ましい。

[0058] 有機粒子としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子粒子などが例示できる。

また、これらの有機粒子を構成する有機樹脂（高分子）は、前記例示の材料の混合物、変性体、誘導体、共重合体（ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、架橋体（前記の耐熱性高分子の場合）であってもよい。

[0059] また、カーボンブラック、グラファイト、 SnO_2 、ITO、金属粉末などの導電性金属及び導電性を有する化合物や酸化物の微粉末の表面を、非電気伝導性の物質で表面処理することによって、電気絶縁性を持たせて非導電性粒子として使用することも可能である。これらの非電気伝導性物質処理粒子は、2種以上併用して用いてもよい。

[0060] 本発明においては、非導電性粒子として、金属異物の含有量が100ppm以下のものを用いることが好ましい。金属異物または金属イオンが多く含まれる非導電性粒子を用いると、後述する多孔膜用スラリー中において、前記金属異物又は金属イオンが溶出し、これが多孔膜用スラリー中のポリマーとイオン架橋を起こし、多孔膜用スラリーが凝集し結果として多孔膜の多孔性が下がる。そのため、該多孔膜を用いた二次電池のレート特性（出力特性）が悪化する恐れがある。前記金属としては、特にイオン化しやすいFe、

NiおよびCr等の含有が最も好ましくない。従って、非導電性粒子中の金属含有量としては好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下である。上記含有量が少ないほど電池特性の劣化が起こりにくくなる。ここでいう「金属異物」とは、非導電性粒子以外の金属単体を意味する。非導電性粒子中の金属異物の含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma) を用いて測定することができる。

[0061] 本発明に用いる非導電性粒子の体積平均粒子径 (D_{50} 、以下において「50%体積累積径」と表すことがある。) は、好ましくは5nm~10 μ m、より好ましくは10nm~5 μ m、特に好ましくは100nm~2 μ mである。非導電性粒子の体積平均粒子径を前記範囲とすることにより、後述する多孔膜用スラリーの分散状態の制御がしやすくなるため、均質な所定厚みの多孔膜の製造が容易になる。また、多孔膜中の粒子充填率が高くなることを抑制することができるため、多孔膜中のイオン伝導性が低下することを抑制することができる。さらにまた、本発明の多孔膜を薄く形成することができる。非導電性粒子の体積平均粒子径を、200nm~2 μ mの範囲にすると、分散、塗布の容易さ、空隙のコントロール性に優れるので特に好ましい。

[0062] また、本発明に用いる非導電性粒子のBET比表面積は、非導電性粒子の凝集を抑制し、後述する多孔膜用スラリーの流動性を好適化する観点から具体的には、0.9~200m²/gであることが好ましく、1.5~150m²/gであることがより好ましい。

[0063] 非導電性粒子が有機粒子である場合、該有機粒子は高い耐熱性を有することが、多孔膜に耐熱性を付与し、二次電池の安定性を向上させる観点から好ましい。具体的には、熱天秤分析において昇温速度10℃/分で加熱したときに10重量%減量する温度が、好ましくは250℃以上、より好ましくは300℃以上、特に好ましくは350℃以上である。

一方、当該温度の上限は特に制限されないが、例えば450℃以下とすることができる。

[0064] 非導電性粒子の粒子径分布（C V 値）は、好ましくは0.5～40%、より好ましくは0.5～30%、特に好ましくは0.5～20%である。非導電性粒子の粒子径分布を前記範囲とすることにより、非導電性粒子間において所定の空隙を保つことができるため、本発明の二次電池中においてリチウムの移動を阻害し抵抗が増大することを抑制することができる。なお、非導電性粒子の粒子径分布（C V 値）は、非導電性粒子の電子顕微鏡観察を行い、200個以上の粒子について粒子径を測定し、平均粒子径および粒子径の標準偏差を求め、（粒子径の標準偏差）／（平均粒子径）を算出して求めることができる。C V 値が大きいほど、粒子径のバラツキが大きいことを意味する。

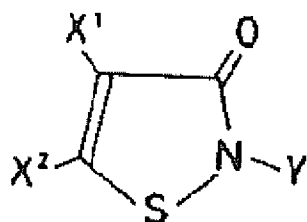
[0065] 本発明に用いる非導電性粒子の形状は、球状、針状、棒状、紡錘状、板状等であり、特に限定されないが、球状、針状、紡錘状が好ましい。また、非導電性粒子として、多孔性粒子を使用することもできる。多孔膜中における非導電性粒子の含有量は、好ましくは70～99質量%、より好ましくは75～99質量%、特に好ましくは80～99質量%である。多孔膜中における非導電性粒子の含有量を、前記範囲とすることにより、高い熱安定性を示す多孔膜を得ることができる。また、非導電性粒子の多孔膜からの脱離（粉落ち）を抑制することができるため、高い強度を示す多孔膜を得ることができる。

[0066] （イソチアゾリン系化合物）

本発明の多孔膜には、特定量のイソチアゾリン系化合物が含まれる。本発明の多孔膜は、特定量のイソチアゾリン系化合物を含有することで、菌類の繁殖を抑制することができるため、該多孔膜を形成するための多孔膜用スラリーにおける異臭の発生や該スラリーの増粘を防ぐことができ、長期保存安定性に優れる。

[0067] イソチアゾリン系化合物は、防腐剤として良く知られた化合物であり、一般的には下記構造式（1）で示される。

[化1]



... (1)

[0068] (式中、Yは水素又は置換されていてもよい炭化水素基を、X¹及びX²は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基をそれぞれ示す。なお、X¹、X²が共同して芳香環を形成してもよい。なお、X¹及びX²は、それぞれ同一でもよく、相異なってもよい。)

[0069] まず、上記構造式(1)で表されるイソチアゾリン系化合物について説明する。

上記構造式(1)において、Yは水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を示す。Yで示される置換されていてもよい炭化水素基の置換基としては、例えばヒドロキシル基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)、炭素数6～10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、炭素数1～4のアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)及び炭素数6～10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ基等)等が挙げられる。前記置換基の中では、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。これらの置換基は1～5個、好ましくは1～3個の範囲で前記炭化水素基の水素を置換していてもよく、また前記置換基はそれぞれ同一でもよく、相異なってもよい。

[0070] Yで示される置換されていてもよい炭化水素基の該炭化水素基としては、例えば炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基等が挙げられる。前記炭化水素基の中では炭素数1～10の

アルキル基や炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましい。

[0071] 前記炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ノニル基及びデシル基等が挙げられる。これらアルキル基の中では、例えばメチル基、エチル基等の炭素数 1 ～ 3 のアルキル基や、例えばオクチル基、tert-オクチル基等の炭素数 7 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がより好ましい。

[0072] 前記炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基等が挙げられる。前記アルケニル基の中では、ビニル基、アリル基が好ましい。

[0073] 前記炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基としては、例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。前記アルキニル基の中では、エチニル基、プロピニル基が好ましい。

[0074] 前記炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。前記シクロアルキル基の中では、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0075] 前記炭素数 6 ～ 14 のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。前記アリール基の中では、フェニル基が好ましい。

[0076] 以上説明したように、Yで示される置換されていてもよい炭化水素基として種々のものが挙げられるが、これら炭化水素基の中では、メチル基やオクチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0077] 上記構造式 (1) において、X¹及びX²は、同一又は相異なる水素原子、

ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基をそれぞれ示す。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、これらの中では塩素原子が好ましい。

[0078] 前記炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アルキル基の中では、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましい。以上説明した置換基の中で、 X^1 としては水素原子又は塩素原子がより好ましく、塩素原子がさらに好ましい。また、 X^2 としては水素原子又は塩素原子がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

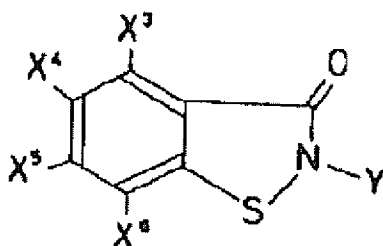
[0079] 上記構造式 (1) で表されるイソチアゾリン系化合物の具体例としては、例えば 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-シクロヘキシル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-*t*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。

これらの化合物の中では、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下において「CIT」と表すことがある。）、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下において「MIT」と表すことがある。）、2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下において「OIT」と表すことがある。）、4, 5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンが好ましく、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンや2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンがより好ましい。

[0080] 下記構造式 (2) は、上記構造式 (1) において、 X^1 、 X^2 が共同して芳香環を形成したもののうち、ベンゼン環を形成した場合（ベンゾイソチアゾ

リン系化合物)を示す。

[化2]



… (2)

[0081] (式中、Yは構造式(1)の場合と同様であり、X³～X⁶は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基をそれぞれ示す。)

[0082] 上記構造式(2)において、X³～X⁶は、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1～4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基等)、炭素数1～4のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)等が挙げられるが、これらの中では、ハロゲン原子や炭素数1～4のアルキル基が好ましい。これらX³～X⁶は、それぞれ同一でもよく、相異なってもよい。

[0083] 上記構造式(2)で表わされるベンゾイソチアゾリン系化合物としては、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン(以下において「BIT」と表すことがある。)、N-メチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。

[0084] これらイソチアゾリン系化合物は、単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。本発明の多孔膜用スラリーの長期保存安定性と本発明の多孔膜を用いた電池特性(サイクル特性)においては、これらの中でも、ベンゾイソチアゾリン系化合物が含まれることが好ましく、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンが含まれることが特に好ましい。また、本発明に用いるイソチアゾリン系化合物として、ベンゾイソチアゾリン系化合物と2

ーメチルー４－イソチアゾリンー３－オン（MIT）とを組み合わせる用いることが、多孔膜用スラリーの長期保存安定性と多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性を向上させる観点で、さらに好ましく、中でも１，２－ベンズイソチアゾリンー３－オン（BIT）と２－メチルー４－イソチアゾリンー３－オン（MIT）とを組み合わせる用いることが特に好ましい。ベンゾイソチアゾリン系化合物とMITとを併用した場合の質量比（ベンゾイソチアゾリン系化合物／MIT）は、好ましくは２／８～８／２、より好ましくは３／７～７／３である。

[0085] イソチアゾリン系化合物の含有量は、上述のバインダー１００質量部（固形分換算）に対し、０．００１～１．０質量部、好ましくは０．００５～０．５質量部、より好ましくは０．０１～０．１質量部である。イソチアゾリン系化合物の含有量が０．００１質量部未満では、多孔膜用スラリー中における菌類の繁殖を抑制することができないため、多孔膜用スラリーの長期保存安定性が低下する。また、多孔膜用スラリー中における菌類の繁殖に伴い、多孔膜用スラリーが変性し、多孔膜用スラリーの粘度が増加する。その結果、多孔膜用スラリーの取扱いが困難になると共にピール強度が低下する。イソチアゾリン系化合物の含有量が１．０質量部を超えると、それ以上の防腐効果が望めないばかりか、本発明の多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性が低下する。

[0086] なお、本発明においては、本発明の効果を妨げない範囲において、上記のイソチアゾリン系化合物以外の防腐剤を使用することを何ら妨げるものではない。

[0087] （キレート化合物）

本発明の多孔膜には、特定量のキレート化合物が含まれる。本発明の多孔膜は特定量のキレート化合物を含有するため、該多孔膜を用いた二次電池の充放電時に電解液中に溶出する遷移金属イオンを捕捉し、遷移金属イオンに起因した二次電池のサイクル特性と安全性の低下を防ぐことができる。

[0088] キレート化合物は、特に限定されないが、好ましくは、アミノカルボン酸

系キレート化合物、ホスホン酸系キレート化合物、グルコン酸、クエン酸、リンゴ酸及び酒石酸からなる群より選択される。これらの中でも特に、リチウムイオンを捕捉することなく、遷移金属イオンを選択的に捕捉可能なキレート化合物が好適に用いられ、特に下記のようなアミノカルボン酸系キレート化合物及びホスホン酸系キレート化合物が好ましく用いられる。

[0089] アミノカルボン酸系キレート化合物としては、エチレンジアミン四酢酸（以下において「EDTA」と表すことがある。）、ニトリロ三酢酸（以下において「NTA」と表すことがある。）、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸（以下において「DCTA」と表すことがある。）、ジエチレントリアミン五酢酸（以下において「DTPA」と表すことがある。）、ビス-（アミノエチル）グリコールエーテル-N, N, N', N'-四酢酸（以下において「EGTA」と表すことがある。）、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸（以下において「HEDTA」と表すことがある。）及びジヒドロキシエチルグリシン（以下において「DHEG」と表すことがある。）からなる群より選択されることが好ましい。

[0090] ホスホン酸系キレート化合物としては、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸（以下において「HEDP」と表すことがある。）が好ましい。

[0091] キレート化合物の含有量は、上述のバインダー100質量部（固形分換算）に対し、0.001～1.0質量部、好ましくは0.005～0.5質量部、より好ましくは0.01～0.3質量部である。キレート化合物の含有量が0.001質量部未満では、遷移金属イオンの捕捉能に乏しいため、二次電池のサイクル特性が低下する。また、1.0質量部を超えると、それ以上の遷移金属捕捉効果が望めないだけでなく、本発明の多孔膜を用いた二次電池のサイクル特性が低下することがある。

[0092] また、本発明の多孔膜には、上述のバインダー100質量部（固形分換算）に対し、好ましくは0.001～1.0質量部、より好ましくは0.00

5～0.5質量部、特に好ましくは0.01～0.1質量部のピリチオン化合物が含まれることが好ましい。

[0093] ところで、工業用抗菌組成物として用いられる物質においては、抗菌効果と安全性とが相反し、抗菌力に優れた物質は変異原性を有する等、安全性に問題を有する傾向がある。前記イソチアゾリン系化合物の中でも、CITは、高い抗菌効果を有するが変異原性を有し、又はアレルギーを引き起こし易いといった安全性の問題があることが知られている。また系中のpHが9以上になると抗菌力の低下が大きい。MITは、安全性は高いが、CITに比して抗菌効果がやや劣り、またCIT同様、アルカリ性で安定性が低下する。BITは、比較的安定性が高いが、即効性がやや低く、また系中のpHが9以上になるとやはり抗菌力が徐々に低下してしまう。

[0094] ピリチオン化合物はアルカリ性でも安定である為、イソチアゾリン系化合物と併用使用することにより、アルカリ性条件下においても、防腐性能効果を延長でき、相乗効果により高い抗菌効果が得ることができる。

[0095] ピリチオン化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩；アンモニウム塩等の一価塩、及びカルシウム、マグネシウム、亜鉛、銅、アルミニウム、鉄等の多価塩が挙げられるが、水溶性である一価塩が好ましく、特に二次電池への汎用性及びサイクル特性の観点からナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩が好ましい。好ましいピリチオン化合物として、具体的には、ナトリウムピリチオン、カリウムピリチオン、リチウムピリチオンが挙げられる。これらの中でも、ナトリウムピリチオンが溶解度も高く好ましい。

[0096] 本発明の多孔膜は、上述したバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物と、溶媒とを含んでなるスラリー（多孔膜用スラリー）を所定の基材上に塗布・乾燥して得られる。

[0097] 多孔膜用スラリーには、上記成分のほかに、さらに任意の成分が含まれていてもよい。かかる任意の成分としては、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、上記バインダー以外の結着剤、増粘剤、消泡剤や、電解液分解抑制等の

機能を有する電解液添加剤等の成分を挙げることができる。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0098] 分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は用いる非導電性粒子に応じて選択される。多孔膜中の分散剤の含有割合は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には10質量%以下である。

[0099] レベリング剤としてはアルキル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。前記界面活性剤を混合することにより、本発明の多孔膜用スラリーを所定の基材に塗工する際に発生するはじきを防止し、電極の平滑性を向上させることができる。

[0100] 酸化防止剤としてはフェノール化合物、ハイドロキノン化合物、有機リン化合物、硫黄化合物、フェニレンジアミン化合物、ポリマー型フェノール化合物等が挙げられる。ポリマー型フェノール化合物は、分子内にフェノール構造を有する重合体であり、重量平均分子量が200～1000、好ましくは600～700のポリマー型フェノール化合物が好ましく用いられる。

[0101] 上記バインダー以外の結着剤としては、後述の電極用結着剤に使用されるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、軟質重合体などを用いることができる。

[0102] 増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリ（メタ）アクリル酸およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸、酸化スターチ、リン酸

スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、アクリロニトリルブタジエン共重合体水素化物などが挙げられる。増粘剤の使用量がこの範囲であると、本発明の多孔膜用スラリーの塗工性や、本発明の多孔膜と後述する電極活物質層やセパレーターとの密着性が良好である。本発明において、「(変性)ポリ」は「未変性ポリ」又は「変性ポリ」を意味し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」又は「メタアクリル」を意味する。

[0103] 消泡剤としては、金属石鹼類、ポリシロキサン類、ポリエーテル類、高級アルコール類、パーフルオロアルキル類などが用いられる。消泡剤を混合することにより、結着剤の消泡工程を短縮することができる。

[0104] 電解液添加剤は、後述する合剤スラリー中及び電解液中に使用されるビニレンカーボネートなどを用いることができる。電解液添加剤を混合することにより、電池のサイクル寿命が優れる。

[0105] その他には、フュームドシリカやフュームドアルミナなどのナノ微粒子が挙げられる。

前記ナノ微粒子を混合することにより多孔膜形成用スラリーのチキソ性をコントロールすることができ、さらにそれにより得られる多孔膜のレベリング性を向上させることができる。

[0106] 前記任意の成分の多孔膜中の含有割合は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には各成分10質量%以下であり、任意の成分の含有割合の合計が、40質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。ただし、非導電性粒子、前記所定のバインダー、及び任意の成分（但し結着剤を除く）の合計が100質量%に満たない場合は、任意成分としての結着剤の含有割合を適宜増量し、組成物を得ることができる。

[0107] (多孔膜の製造方法)

本発明の多孔膜を製造する方法としては、(I)上記のバインダー、非導電性粒子、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを所定の基材（正極、負極またはセパレーター）上に塗布し、次いで乾燥する方法；(II)上記のバインダー、非導電性粒子、イソチアゾ

リン系化合物、キレート化合物及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを基材（正極、負極またはセパレーター）に浸漬後、これを乾燥する方法；（１１１）上記のバインダー、非導電性粒子、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを、剥離フィルム上に塗布、成膜し、得られた多孔膜を所定の基材（正極、負極またはセパレーター）上に転写する方法；が挙げられる。この中でも、（１）多孔膜用スラリーを基材（正極、負極またはセパレーター）に塗布し、次いで乾燥する方法が、多孔膜の膜厚を制御しやすいことから最も好ましい。

[0108] 本発明の多孔膜は、前述の（１）～（１１１）の方法で製造されるが、その詳細な製造方法を以下に説明する。

（１）の方法では、多孔膜用スラリーを、所定の基材（正極、負極またはセパレーター）上に塗布し、乾燥することで本発明の多孔膜は製造される。

[0109] 該スラリーを基材上に塗布する方法は特に制限されず、例えば、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。中でも、均一な多孔膜が得られる点でグラビア法が好ましい。

[0110] 乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、使用する溶媒の種類によって変えることができる。溶媒を完全に除去するために、例えば、N-メチルピロリドン等の揮発性の低い溶媒を用いる場合には送風式の乾燥機で120℃以上の高温で乾燥させることが好ましい。逆に揮発性の高い溶媒を用いる場合には100℃以下の低温において乾燥させることもできる。多孔膜を後述するセパレーター上に形成する際は、セパレーターの収縮を起こさずに乾燥させることが必要の為、100℃以下の低温での乾燥が好ましい。

[0111] （１１）の方法では、多孔膜用スラリーを基材（正極、負極またはセパレーター）に浸漬し、乾燥することで本発明の多孔膜は製造される。該スラリーを基材に浸漬する方法は特に制限されず、例えば、ディップコーター等で

ディップコーティングすることで浸漬することができる。

乾燥方法としては、上述の（１）の方法での乾燥方法と同じ方法が挙げられる。

[0112] （１１１）の方法では、多孔膜用スラリーを剥離フィルム上に塗布、成膜し、剥離フィルム上に形成された多孔膜を製造する。次いで、得られた多孔膜を基材（正極、負極またはセパレーター）上に転写することで本発明の多孔膜は製造される。

塗布方法としては、上述の（１）の方法での塗布方法と同じ方法が挙げられる。転写方法は特に限定されない。

[0113] （１）～（１１１）の方法で得られた多孔膜は、次いで、必要に応じ、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により基材（正極、負極またはセパレーター）と多孔膜との密着性を向上させることもできる。ただし、この際、過度に加圧処理を行うと、多孔膜の空隙率が損なわれることがあるため、圧力および加圧時間を適宜に制御する。

[0114] 多孔膜の膜厚は、特に限定はされず、多孔膜の用途あるいは適用分野に応じて適宜に設定されるが、薄すぎると均一な膜を形成できず、逆に厚すぎると電池内での体積（重量）あたりの容量（capacity）が減ることから、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0115] 本発明の多孔膜は、基材（正極、負極またはセパレーター）の表面に成膜され、後述する電極活物質層やセパレーターの保護膜として特に好ましく用いられる。なお、当該多孔膜はそれ自体、セパレーターとしても機能しうる。本発明の多孔膜は、二次電池の正極、負極またはセパレーターの何れの表面に成膜されてもよく、正極、負極およびセパレーターの全てに成膜されてもよい。

[0116] （２）二次電池多孔膜用スラリー

本発明の二次電池多孔膜用スラリー（本明細書において、「多孔膜用スラリー」と表すことがある。）は、前記の二次電池多孔膜を形成するためのスラリーであり、固形分として上記のバインダー、非導電性粒子、イソシアゾ

リン系化合物、キレート化合物及び任意の成分を、後述する溶媒に均一に分散したものである。溶媒としては、固形分（バインダー、非導電性粒子、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物及び任意の成分）を均一に分散し得るものであれば特に制限されない。なお、スラリー中、一部の成分は溶解していてもよい。

[0117] 多孔膜用スラリーに用いる溶媒としては、水およ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。

[0118] これらの溶媒は、単独で使用しても、これらを2種以上混合して混合溶媒として使用してもよい。これらの中でも特に、非導電性粒子の分散性にすぐれ、沸点が低く揮発性の高い溶媒が、短時間でかつ低温で除去できるので好ましい。具体的には、アセトン、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、キシレン、水、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が好ましい。

[0119] 多孔膜用スラリーの固形分濃度は、前記のように、該スラリーを塗布や浸漬に用いることが可能な程度でかつ、流動性を有する粘度になる限り特に限定はされないが、一般的には10～50質量%程度である。

[0120] 固形分以外の成分は、乾燥の工程により揮発する成分であり、前記溶媒に加え、例えば、非導電性粒子及びバインダーの調製及び添加に際しこれらを

溶解または分散させていた媒質をも含む。

[0121] 本発明の多孔膜用スラリーは、本発明の多孔膜を形成するためのものである。多孔膜用スラリーの固形分全量中の、バインダー及び非導電性粒子の含有割合は、当然ながら、本発明の多孔膜について上述した通りとされる。即ち、バインダーの含有割合は、好ましくは0.5～20質量%、非導電性粒子の含有割合は、好ましくは70～99質量%である。

[0122] (多孔膜用スラリーの製造方法)

多孔膜用スラリーの製造方法は、特に限定はされず、上記のバインダー、非導電性粒子、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物、溶媒及び必要に応じ添加される任意の成分を混合して得られる。

[0123] 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かかわらず、非導電性粒子が高度に分散された多孔膜用スラリーを得ることができる。混合装置は、上記成分を均一に混合できる装置であれば特に限定されず、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを使用することができるが、中でも高い分散シェアを加えることができる、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置を使用することが特に好ましい。なお、上述したバインダー分散液の製造の際に、上記キレート化合物を添加し、キレート化合物の存在下においてバインダーを構成するモノマーを重合し、その後加熱減圧蒸留により未反応モノマーを除去、冷却後、非導電性粒子、イソチアゾリン系化合物及び任意の成分を添加・混合することで、多孔膜用スラリーを製造することもできる。本発明において、上記キレート化合物は、加熱減圧蒸留により未反応モノマーを除去の際に添加してもよく、またイソチアゾリン系化合物添加の際に同時に添加してもよい。また上記キレート剤は、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩の形で添加してもよい。

[0124] 多孔膜用スラリーの粘度は、均一塗工性、スラリー経時安定性の観点から、好ましくは10～10,000 mPa・S、更に好ましくは50～500 mPa・sである。前記粘度は、B型粘度計を用いて25℃、回転数60 r

p mで測定した時の値である。

[0125] (3) 二次電池

本発明の二次電池は、正極、負極、セパレーター及び電解液を含み、正極、負極及びセパレーターのいずれかに、上述の多孔膜が積層されてなる。

[0126] 二次電池としては、リチウムイオン二次電池やニッケル水素二次電池等が挙げられるが、安全性向上が最も求められており多孔膜導入効果が最も高いこと、加えてレート特性向上が課題として挙げられていることからリチウムイオン二次電池が好ましい。以下、リチウムイオン二次電池に使用する場合について説明する。

[0127] (正極および負極)

正極、負極は、一般に、電極活物質を必須成分として含む電極活物質層が、集電体に付着してなる。

[0128] <電極活物質>

リチウムイオン二次電池用電極に用いられる電極活物質は、電解質中で電位をかける事により可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものであればよく、無機化合物でも有機化合物でも用いることができる。

[0129] リチウムイオン二次電池正極用の電極活物質（正極活物質）は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 V_2O — P_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸

化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0130] リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。正極活物質の粒子径は、電池の任意の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm である。50%体積累積径がこの範囲であると、充放電容量が大きい二次電池を得ることができ、かつ電極用スラリーおよび電極を製造する際の取扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0131] リチウムイオン二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ、ピッチ系素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子化合物などがあげられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属やこれらの合金、前記金属又は合金の酸化物や硫酸塩が用いられる。加えて、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。電極活物質は、機械的改質法により表面に導電付与材を付着させたものも使用できる。負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効率、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常1～50 μm 、好ましくは15～30 μm である。

[0132] <活物質層用結着剤>

本発明において、電極活物質層は電極活物質の他に、結着剤（以下、「活物質層用結着剤」と記載することがある。）を含む。活物質層用結着剤を含むことにより電極中の電極活物質層の結着性が向上し、電極の捲回時等の工程上においてかかる機械的な力に対する強度が上がり、また電極中の電極活

物質層が脱離しにくくなることから、脱離物による短絡等の危険性が小さくなる。

[0133] 活物質層用結着剤としては様々な樹脂成分を用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明の多孔膜に用いるバインダーを活物質層用結着剤として用いることもできる。

[0134] 更に、下に例示する軟質重合体も活物質層用結着剤として使用することができる。

ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ブチルアクリレート・スチレン共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル・グリシジルメタクリレート共重合体などの、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体の単独重合体またはそれと共重合可能なモノマーとの共重合体である、アクリル系軟質重合体；

ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などのイソブチレン系軟質重合体；

ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン・スチレンランダム共重合体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などジエン系軟質重合体；

ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのケイ素含有軟質重合体；

液状ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ－１－ブテン、エチレン・ α －オレフィン共重合体、プロピレン・ α －オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのオレフィン系軟質重合体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、酢酸ビニル・スチレン共重合体などビニル系軟質重合体；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴムなどのエポキシ系軟質重合体；

フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン－プロピレンゴムなどのフッ素含有軟質重合体；

天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどのその他の軟質重合体などが挙げられる。これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

[0135] 電極活物質層における活物質層用結着剤の量は、電極活物質１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．２～４質量部、特に好ましくは０．５～３質量部である。電極活物質層における活物質層用結着剤量が前記範囲であることにより、電池反応を阻害せずに、電極から活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0136] 活物質層用結着剤は、電極を作製するために溶液もしくは分散液として調製される。その時の粘度は、通常１～３００，０００ｍＰａ・ｓの範囲、好ましくは５０～１０，０００ｍＰａ・ｓである。前記粘度は、Ｂ型粘度計を用いて２５℃、回転数６０ｒｐｍで測定した時の値である。

[0137] ＜その他の任意の添加剤＞

本発明において、電極活物質層には、上記の電極活物質と活物質層用結着剤の他に、導電性付与材や補強材などの任意の添加剤を含有していてもよい。導電付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボ

ンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。導電性付与材を用いることにより電極活物質同士の電氣的接触を向上させることができる。導電性付与材や補強材の使用量は、電極活物質 100 質量部に対して通常 0～20 質量部、好ましくは 1～10 質量部である。また、本発明に用いるイソチアゾリン系化合物やキレート化合物を、電極活物質層中に含んでもよい。

[0138] <電極活物質層の形成>

電極活物質層は、電極活物質、活物質層用結着剤及び溶媒を含むスラリー（以下、「合剤スラリー」と呼ぶことがある。）を集電体に付着させて形成することができる。

[0139] 溶媒としては、活物質層用結着剤を溶解または粒子状に分散するものであればよいが、溶解するものが好ましい。活物質層用結着剤を溶解する溶媒を用いると、活物質層用結着剤が電極活物質や任意の添加剤の表面に吸着することにより、電極活物質などの分散が安定化する。

[0140] 合剤スラリーに用いる溶媒としては、水およ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、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；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。これらの溶媒は、単独または2種以

上を混合して、乾燥速度や環境上の観点から適宜選択して用いることができる。

[0141] 合剤スラリーには、さらに増粘剤などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることができる。増粘剤としては、合剤スラリーに用いる溶媒に可溶な重合体が用いられる。具体的には、本発明の多孔膜で例示した増粘剤を用いることができる。増粘剤の使用量は、電極活物質 100 質量部に対して、0.5～1.5 質量部が好ましい。増粘剤の使用量が前記範囲であると、合剤スラリーの塗工性及び集電体との密着性が良好である。

[0142] さらに、合剤スラリーには、上記成分の他に、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。また、これらは後述する電解液に含有せしめて用いてもよい。

[0143] 合剤スラリーにおける溶媒の量は、電極活物質や活物質層用結着剤などの種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。具体的には、合剤スラリー中の、電極活物質、活物質層用結着剤および導電性付与材などの任意の添加剤を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40～80質量%となる量に調整して用いられる。

[0144] 合剤スラリーは、電極活物質、活物質層用結着剤、必要に応じて添加される導電性付与材などの任意の添加剤、および溶媒を、混合機を用いて混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機に供給し、混合してもよい。合剤スラリーの構成成分として、電極活物質、活物質層用結着剤、導電性付与材及び増粘剤を用いる場合には、導電性付与材および増粘剤を溶媒中で混合して導電性付与材を微粒子状に分散させ、次いで活物質層用結着剤、電極活物質を添加してさらに混合することがスラリーの分散性が向上するので好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができるが、ボールミルを用いると導電性付与材や

電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

[0145] 合剤スラリーの粒度は、好ましくは $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。スラリーの粒度が上記範囲にあると、導電性付与材の分散性が高く、均質な電極が得られる。

[0146] 集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、リチウムイオン二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、リチウムイオン二次電池の負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ $0.001\sim 0.5\text{ mm}$ 程度のシート状のものが好ましい。集電体は、合剤の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、電極合剤層の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0147] 電極活物質層の製造方法は、前記集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に電極活物質層を層状に結着させる方法であればよい。例えば、前記合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥し、次いで、 120°C 以上で1時間以上加熱処理して電極活物質層を形成する。合剤スラリーを集電体へ塗布する方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

[0148] 次いで、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により電極活物質層の空隙率を低くすることが好ましい。空隙率の好ましい範囲は $5\sim 15\%$ 、より好ましくは $7\sim 13\%$ である。空隙率が高すぎると充電効率や放電

効率が悪化する。空隙率が低すぎる場合は、高い体積容量が得難かったり、電極活物質層が剥がれ易く不良を発生し易いといった問題を生じる。さらに、硬化性の重合体を用いる場合は、硬化させることが好ましい。

[0149] 電極活物質層の厚みは、正極、負極とも、通常5～300 μm であり、好ましくは10～250 μm である。

[0150] (セパレーター)

リチウムイオン二次電池用セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂や芳香族ポリアミド樹脂を含んでなるセパレーターなどの公知のものが用いられる。

[0151] 本発明に用いるセパレーターとしては、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が用いられ、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、前述の多孔膜用スラリーの塗工性が優れ、セパレーター全体の膜厚を薄くし電池内の活物質比率を上げて体積あたりの容量を上げることができるため、ポリオレフィン系の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0152] セパレーターの厚さは、通常0.5～40 μm 、好ましくは1～30 μm 、更に好ましくは1～10 μm である。この範囲であると電池内でのセパレーターによる抵抗が小さくなる。また、前述の多孔膜用スラリーをセパレーターに塗工する際の作業性が良い。

[0153] 本発明において、セパレーターの材料として用いるポリオレフィン系の樹脂としては、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良い。これらポリエチレンに用いる重合触媒も特に制限はなく、チーグラ－・ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。機械強度と高透過性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1200万以下が好ましく、より好ましくは20万以上300万以下である。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、一種類または二種類以上を混合して使用することができる。また重合触媒も特に制限はなく、チーグラ－・ナッタ系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。また立体規則性にも特に制限はなく、アイソタクチックやシンジオタクチックやアタクチックを使用することができるが、安価である点からアイソタクチックポリプロピレンを使用するのが望ましい。さらに本発明の効果を損なわない範囲で、ポリオレフィンにはポリエチレン或いは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。

[0154] ポリオレフィン系のセパレーターを作製する方法としては、公知公用のものが用いられ、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンを溶融押し出しフィルム製膜した後に、低温でアニーリングさせ結晶ドメインを成長させて、この状態で延伸を行い非晶領域を延ばす事で微多孔膜を形成する乾式方法；炭化水素溶媒やその他低分子材料とポリプロピレン、ポリエチレンを混合した後に、フィルム形成させて、次いで、非晶相に溶媒や低分子が集まり島相を形成し始めたフィルムを、この溶媒や低分子を他の揮発し易い溶媒を用いて除去する事で微多孔膜が形成される湿式方法；などが選ばれる。この中でも、抵抗を下げる目的で、大きな空隙を得やすい点で、乾式方法が好ましい。

[0155] 本発明に用いるセパレーターは、強度や硬度、熱収縮率を制御する目的で、任意のフィラーや繊維化合物を含んでも良い。また、本発明の多孔膜を積層する場合に、セパレーターと多孔膜との密着性を向上させたり、電解液に

対する表面張力を下げて液の含浸性を向上させる目的で、あらかじめ低分子化合物や高分子化合物で被覆処理したり、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行っても良い。特に、電解液の含浸性が高く前記多孔膜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。

[0156] (電解液)

電解液としては、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、特に制限はないが、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。これらは、二種以上を併用してもよい。解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0157] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、ジメチルカーボネート (DMC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、メチルエチルカーボネート (MEC) などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；が好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類が好ましい。用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0158] 電解液中における支持電解質の濃度は、通常 1 ～ 30 質量%、好ましくは 5 ～ 20 質量%である。また、支持電解質の種類に応じて、通常 0.5 ～ 2.5 モル/L の濃度で用いられる。支持電解質の濃度が低すぎても高すぎてもイオン導電度は低下する傾向にある。用いる電解液の濃度が低いほど重合体粒子の膨潤度が大きくなるので、電解液の濃度によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0159] (二次電池の製造方法)

リチウムイオン二次電池の具体的な製造方法としては、正極と負極とをセパレーターを介して重ね合わせ、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。本発明の多孔膜は、正極、負極、及びセパレーターのいずれかに形成されてなる。本発明の多孔膜を、正極、負極、セパレーターに形成する方法は、上述した (I) または (II) の方法の通りである。また、上述の (III) の方法の通り、独立で多孔膜のみを正極、負極またはセパレーターに積層することも可能である。必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC 素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

[0160] 本発明の二次電池においては、本発明の多孔膜を、正極又は負極の電極活物質層表面に形成することが好ましい。本発明の多孔膜を電極活物質層表面に形成することにより、セパレーターが熱による収縮を起こしても、正極・負極間の短絡を起こすことがなく、高い安全性が保たれる。加えて、本発明の多孔膜を電極活物質層表面に形成することにより、セパレーターがなくても、多孔膜がセパレーターとしての機能を果たすことができ、低コストで二次電池の作製が可能になる。また、セパレーターを用いた場合においても、セパレーター表面に形成されている孔を埋めることがないため、より高いレート特性を発現することができる。

実施例

[0161] 以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および％は、特記しない限り質量基準である。実施例および比較例において、各種物性は以下のように評価する。

[0162] <多孔膜付電極または多孔膜付セパレーターの柔軟性>

電極またはセパレーターを幅 1 c m × 長さ 5 c m の矩形に切って試験片とする。多孔膜用スラリーを塗工していない側の面を下にして机上に置き、長さ方向の中央（端部から 2. 5 c m の位置）、塗工していない側の面に直径 1 m m のステンレス棒を短手方向に横たえて設置する。このステンレス棒を中心にして試験片を多孔膜層が外側になるように 1 8 0 度折り曲げる。1 0 枚の試験片について試験し、各試験片の多孔膜層の折り曲げた部分について、ひび割れまたは剥がれの有無を観察し、下記の基準により判定する。ひび割れまたは剥がれが少ないほど、多孔膜が柔軟性に優れることを示す。

A : 1 0 枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられない。

B : 1 0 枚中 1 ~ 2 枚にひび割れまたは剥がれがみられる。

C : 1 0 枚中 3 ~ 4 枚にひび割れまたは剥がれがみられる。

D : 1 0 枚中 5 ~ 6 枚にひび割れまたは剥がれがみられる。

E : 1 0 枚中 7 ~ 9 枚にひび割れまたは剥がれがみられる。

F : 1 0 枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられる。

[0163] <多孔膜用スラリーの保存安定性>

J I S Z 8 8 0 3 : 1 9 9 1 に準じて単一円筒形回転粘度計（2 5 ℃、回転数 = 6 0 r p m、スピンドル形状 : 4）により粘度を測定し、測定開始後 1 分の値を求め、これをスラリー粘度とする。スラリー作製 1 4 日後のスラリー粘度の値をスラリー作製 1 時間後のスラリー粘度の値で割ったものを粘性変化率とし、以下の基準で評価する。粘性変化率が低いほどスラリー安定性に優れることを示す。

A : 5 % 未満

B : 5 % 以上 1 0 % 未満

C : 10%以上15%未満

D : 15%以上20%未満

E : 20%以上25%未満

F : 25%以上

[0164] <高温サイクル特性>

10セルのフルセルコイン型電池を50℃雰囲気下、0.2Cの定電流法によって4.3Vに充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返し電気容量を測定した。10セルの平均値を測定値とし、50サイクル終了時の電気容量と5サイクル終了時の電気容量の比(%)で表される充放電容量保持率を求め、これをサイクル特性の評価基準とする。この値が高いほど高温サイクル特性に優れることを示す。

A : 80%以上

B : 70%以上80%未満

C : 60%以上70%未満

D : 50%以上60%未満

E : 40%以上50%未満

F : 40%未満

[0165] (実施例1)

<バインダーの作製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、および重合性モノマーとして、2-エチルヘキシルアクリレート77.7部、アクリロニトリル20部、メタクリル酸2部、アリルメタクリレート0.3部を混合してモノマー混合物を得た。このモノマー混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了し、バインダーを含む水

分散液（バインダー分散液）を得た。重合転化率は99%以上であった。

[0166] ＜イソチアゾリン系化合物及びキレート化合物の添加＞

得られたバインダー分散液を25℃に冷却後、アンモニア水を添加してpHを7に調整し、その後スチームを導入して未反応のモノマーを除去した。その後、直ちに、バインダーの固形分100部に対して、BIT 0.025部、MIT 0.025部、EDTA 0.25部を添加、混合し、イオン交換水で固形分濃度調整を更に行いながら、200メッシュ（目開 約77μm）のステンレス製金網でろ過を行い、固形分濃度40%のバインダー組成物を得た。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比（BIT/MIT）は、5/5であった。

[0167] ＜多孔膜用スラリーの作製＞

増粘剤として、エーテル化度が0.8～1.0で、1%水溶液粘度が10～20mPa・sであるカルボキシメチルセルロース（ダイセル化学工業株式会社製ダイセル1220）を用いて、1%水溶液を調製した。

[0168] 非導電性粒子（積水化成成品工業社製、架橋ポリスチレンSBX、平均粒子径1.0μm、鉄含有量：13ppm未満）：カルボキシメチルセルロース：バインダーの固形分質量比が100：4：5になるように混合し、水中にビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリーを調製した。なお、スラリーにおける水以外の原料（固形分の合計）の含有量は、50質量%となるようにした。この多孔膜用スラリーの保存安定性の評価結果を表1に示す。

[0169] ＜負極用電極組成物および負極の製造＞

負極活物質として粒子径20μm、比表面積4.2m²/gのグラファイト98部と、活物質層用結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）5部（固形分相当）とを混合し、更にN-メチルピロリドンを加えてプラネタリーミキサーで混合してスラリー状の負極用電極組成物（負極用合剤スラリー）を調製した。この負極用電極組成物を厚さ10μmの銅箔の片面に塗布し、110℃で3時間乾燥した後、ロールプレスして厚さ60μmの負極活物質層を有する負極を得た。

[0170] <正極用電極組成物および正極の製造>

正極活物質としてスピネル構造を有するマンガン酸リチウム 92 部と、アセチレンブラック 5 部、活物質層用結着剤として PVDF（ポリフッ化ビニリデン）3 部（固形分相当）とを加え、さらに NMP で固形分濃度 87% に調整した後にプラネタリーミキサーで 60 分混合した。さらに NMP で固形分濃度 84% に調整した後に 10 分間混合してスラリー状の正極用電極組成物（正極用合剤スラリー）を調製した。この正極用電極組成物を厚さ $18\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、 120°C で 3 時間乾燥した後、ロールプレスして厚さ $50\ \mu\text{m}$ の正極活物質層を有する正極を得た。

[0171] <多孔膜付セパレーターの作製>

乾式法により製造された単層のポリプロピレン製セパレーター（気孔率 55%、厚さ $25\ \mu\text{m}$ ）上に、前記多孔膜用スラリーを乾燥後の多孔膜の厚さが $5\ \mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで 90°C で 10 分間乾燥することにより、多孔膜を形成し、多孔膜付セパレーターを得た。この多孔膜付セパレーターの柔軟性の評価結果を表 1 に示す。

[0172] <二次電池の作製>

次いで、得られた正極を直径 $13\ \text{mm}$ 、負極を直径 $14\ \text{mm}$ 、多孔膜付セパレーターを直径 $18\ \text{mm}$ の円形に切り抜いた。正極電極の正極活物質層面側に、セパレーターの多孔膜面が対向するようにセパレーターを介在させ、互いに電極活物質層が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔が接触するように負極を配置し、更に負極の銅箔上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.8\ \text{mm}$ 、ステンレス鋼厚さ $0.25\ \text{mm}$ ）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ $0.2\ \text{mm}$ のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ約 $3.2\ \text{mm}$ のフルセル型コインセルを製造した（コインセル CR2032）。なお、電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）

とをEC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

このフルセル型コインセルの高温サイクル特性の評価結果を表1に示す。

[0173] (実施例2)

<バインダーの作製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、および重合性モノマーとして、2-エチルヘキシルアクリレート93.7部、アクリロニトリル5部、メタクリル酸1部、アリルメタクリレート0.3部を混合してモノマー混合物を得た。このモノマー混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了し、バインダー分散液を得た。重合転化率は99%以上であった。

[0174] 上記のバインダー分散液を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、イソチアゾリン系化合物及びキレート化合物の添加をして多孔膜用スラリーを得、評価を行った。結果を表1に示す。

[0175] <多孔膜付負極の作製>

実施例1において作製した負極の負極活物質層上に、前記多孔膜用スラリーを乾燥後の多孔膜の厚さが5μmとなるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで90℃で10分間乾燥することにより、多孔膜を形成し、多孔膜付負極を得、評価を行った。結果を表1に示す。

[0176] <二次電池の作製>

実施例1の多孔膜付セパレーターに代えて、乾式法により製造された単層のポリプロピレン製セパレーター(気孔率55%、厚さ25μm)を用い、実施例1の負極に代えて、上記の多孔膜付負極を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

す。

[0177] (実施例3)

EDTAの添加量を0.01部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0178] (実施例4)

非導電性粒子として架橋ポリスチレン粒子の代わりに、日本軽金属製高純度アルミナAHP200（平均粒径：0.4 μm ）を用い、EDTAの添加量を0.4部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0179] (実施例5)

EDTAに代えて、DCTAを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0180] (実施例6)

非導電性粒子として架橋ポリスチレン粒子の代わりに、石原産業社製酸化チタンCR-EL（平均粒径：0.3 μm ）を用い、EDTAに代えて、HEDTAを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー及び多孔膜用スラリーを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0181] <多孔膜付正極の作製>

実施例1において作製した正極の正極活物質層上に、前記多孔膜用スラリーを乾燥後の多孔膜の厚さが5 μm となるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで90℃で10分間乾燥することにより、多孔膜を形成し、多孔膜付正極を得、評価を行った。結果を表1に示す。

[0182] <二次電池の作製>

実施例1の多孔膜付セパレーターに代えて、乾式法により製造された単層のポリプロピレン製セパレーター（気孔率55%、厚さ25 μm ）を用い、

実施例 1 の正極に代えて、上記の多孔膜付正極を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0183] (実施例 7)

EDTA に代えて、HEDP を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0184] (実施例 8)

HEDTA に代えて、クエン酸を用いたこと以外は、実施例 6 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0185] (実施例 9)

BIT の添加量を 0.04 部とし、MIT の添加量を 0.04 部としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比 (BIT/MIT) は、5/5 であった。

[0186] (実施例 10)

BIT の添加量を 0.15 部とし、MIT の添加量を 0.15 部とし、HEDTA に代えて、EDTA を用いたこと以外は、実施例 6 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比 (BIT/MIT) は、5/5 であった。

[0187] (実施例 11)

BIT の添加量を 0.005 部とし、MIT の添加量を 0.045 部としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比 (BIT/MIT) は、1/9 であった。

[0188] (実施例 12)

B I Tの添加量を0.0125部とし、M I Tの添加量を0.0375部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比(B I T/M I T)は、2.5/7.5であった。

[0189] (実施例13)

B I Tの添加量を0.035部とし、M I Tの添加量を0.015部としたこと以外は、実施例10と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比(B I T/M I T)は、7/3であった。

[0190] (実施例14)

B I Tの添加量を0.05部とし、M I Tを添加しなかったこと以外は、実施例10と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比(B I T/M I T)は、10/0であった。

[0191] (実施例15)

B I T及びM I Tの代わりに、C I T 0.025部及びO I T 0.025部を添加したこと以外は、実施例10と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0192] (実施例16)

B I T及びM I Tの代わりに、O I T 0.05部を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0193] (比較例1)

非導電性粒子として石原産業社製酸化チタンC R-E L (平均粒径: 0.3 μ m)の代わりに、積水化成工業社製架橋ポリメタクリル酸メチル粒子(平均粒子径1.0 μ m)を用い、B I T及びM I Tを添加しなかったこと以

外は、実施例 10 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0194] (比較例 2)

B I T の添加量を 2 部とし、M I T の添加量を 2 部としたこと以外は、実施例 10 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、イソチアゾリン系化合物の質量比 (B I T / M I T) は、5 / 5 であった。

[0195] (比較例 3)

E D T A を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0196] (比較例 4)

E D T A の添加量を 4 部としたこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、バインダー、多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0197] (比較例 5)

<バインダーの作製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水 70 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部および過硫酸カリウム 0.3 部をそれぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水 50 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、および重合性モノマーとして、2-エチルヘキシルアクリレート 39.7 部、アクリロニトリル 60 部、アリルメタクリレート 0.3 部を混合してモノマー混合物を得た。このモノマー混合物を 4 時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに 70℃で 3 時間攪拌して反応を終了し、バインダーを含む水分散液を得た。重合転化率は 99%以上であった。

[0198] 上記のバインダーを含む水分散液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の

操作を行って、イソチアゾリン系化合物及びキレート化合物の添加をして多孔膜用スラリー及び二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0199]

[表1]

表1	実施例																比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5
バインダー組成 (質量%)	77.7	93.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7	39.7
2-エチルヘキシルアクリレート	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
メタクリル酸	20	5	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	60
アクリロニトリル	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
アルルメタクリレート	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機	有機
非導電性粒子	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
イソシアゾリン系化合物(質量部/バインダー100部)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
EIT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
MIT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
CIT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
OIT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イソシアゾリン系化合物質量比(EIT/MIT)	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
キレート化合物(質量部/バインダー100部)	0.25	0.25	0.01	0.4					0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	4	0.25
EDTA																					
DGTA				0.25																	
HEDTA						0.25															
HEDP							0.25														
クエン酸								0.25													
評価結果																					
多孔膜付基材特性	A	A	B	B	A	B	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	D	B	B	B	F
多孔膜用スラリー保存安定性	A	B	A	A	B	A	B	A	B	B	C	B	B	C	B	B	F	C	B	C	E
二次電池高品質サイクル特性	A	B	B	C	A	B	B	C	B	C	D	B	A	C	C	B	F	F	F	F	E

[0200] 表1の結果から、以下のことがいえる。

(メタ) アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α , β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物とを含み、イソチアゾリン系化合物の含有量が、バインダー100質量部に対し、0.001~1.0質量部であり、キレート化合物の含有量が、バインダー100質量部に対し、0.001~1.0質量部である多孔膜（実施例1~16）が形成された電極あるいはセパレーターは、柔軟性が良好である。また、該多孔膜が形成された電極あるいはセパレーターを用いる二次電池は、高温サイクル特性が良好である。さらにまた、該多孔膜を形成するための多孔膜用スラリーは、保存安定性が良好である。

特に、特定のキレート化合物を含み、キレート化合物の含有量が、バインダー100質量部に対し、0.01~0.3質量部の範囲にあり、イソチアゾリン系化合物の含有量が、バインダー100質量部に対し、0.01~0.1質量部であり、かつイソチアゾリン系化合物として、BITとMITとを含み、その質量比（BIT/MIT）が所定範囲である場合（実施例1~3, 5~7, 9, 13）は、多孔膜用スラリーの保存安定性が良好であり、また、得られた二次電池は、優れた高温サイクル特性を示す。

一方、イソチアゾリン系化合物を所定量含まない場合（比較例1, 2）、キレート化合物を所定量含まない場合（比較例3, 4）、及び、バインダーの重合単位中に酸性基を有するビニルモノマーが含まれない場合（比較例5）においては、柔軟性、スラリー保存安定性、高温サイクル特性において劣り、特に高温サイクル特性が実施例1~16と比べて大きく劣っている。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物とを含み、
- 前記イソチアゾリン系化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部であり、
- 前記キレート化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部である二次電池多孔膜。
- [請求項2] 前記イソチアゾリン系化合物が、ベンゾイソチアゾリン系化合物と2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとからなり、
- 前記ベンゾイソチアゾリン系化合物と前記2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの質量比が2/8～8/2の範囲である請求項1に記載の二次電池多孔膜。
- [請求項3] 前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位の含有割合が50～98質量%であり、前記酸性基を有するビニルモノマーの重合単位の含有割合が1.0～3.0質量%であり、前記 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位の含有割合が1.0～50質量%である請求項1または2に記載の二次電池多孔膜。
- [請求項4] 前記バインダーが、架橋性を有する重合単位を更に含んでなり、
- 前記架橋性を有する重合単位の含有割合が0.01～2.0質量%である請求項1～3のいずれかに記載の二次電池多孔膜。
- [請求項5] (メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合単位、酸性基を有するビニルモノマーの重合単位、及び、 α 、 β -不飽和ニトリルモノマーの重合単位を含んでなるバインダーと、非導電性粒子と、イソチアゾリン系化合物と、キレート化合物と、溶媒とを含み、
- 前記イソチアゾリン系化合物の含有量が、前記バインダー100質量部に対し、0.001～1.0質量部であり、

前記キレート化合物の含有量が、前記バインダー 100 質量部に対し、0.001～1.0 質量部である二次電池多孔膜用スラリー。

[請求項6]

正極、負極、セパレーター及び電解液を含む二次電池であって、
前記正極、前記負極及び前記セパレーターのいずれかに、請求項 1～4 のいずれかに記載の二次電池多孔膜が積層されてなる二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01M2/16, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/096451 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0046] to [0060]; examples & US 2010/0221965 A1 & CN 101796669 A & KR 10-2010-0040955 A	1-6
A	JP 2001-303480 A (Nippon A & L Inc.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; paragraphs [0009] to [0018]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 11-121012 A (Yuasa Corp.), 30 April 1999 (30.04.1999), claims; examples; paragraph [0039] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2011 (05.10.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2011-165430 A (Nippon A & L Inc.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/02, H01M2/16, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/096451 A1（日立マクセル株式会社）2009.08.06, 特許請求の範囲, [0046]-[0060], 実施例 & US 2010/0221965 A1 & CN 101796669 A & KR 10-2010-0040955 A	1-6
A	JP 2001-303480 A（日本エイアンドエル株式会社）2001.10.31, 特許請求の範囲, [0009]-[0018], 実施例（ファミリーなし）	1-6
A	JP 11-121012 A（株式会社ユアサコーポレーション）1999.04.30, 特許請求の範囲, 実施例, [0039]（ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

土橋 敬介

4 X

3 8 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, A	JP 2011-165430 A (日本エイアンドエル株式会社) 2011.08.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6