

(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2016-134247

(P2016-134247A)

(43) 公開日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 2/16 (2006.01)</b>	H01M 2/16	L 4F100
<b>B32B 27/32 (2006.01)</b>	H01M 2/16	P 5H021
<b>B32B 27/40 (2006.01)</b>	B32B 27/32	101
<b>B32B 5/18 (2006.01)</b>	B32B 27/40	
	B32B 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2015-6964 (P2015-6964)  
 (22) 出願日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

(71) 出願人 000004503  
 ユニチカ株式会社  
 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地  
 (74) 代理人 100100158  
 弁理士 鮫島 睦  
 (74) 代理人 100103115  
 弁理士 北原 康廣  
 (72) 発明者 丸岡 恵理  
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ  
 株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 吉永 輝政  
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ  
 株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池セパレータ用コーティング材料およびスラリー、二次電池セパレータ、および二次電池

(57) 【要約】

【課題】セパレータ製造時において低温乾燥させても、セパレータにおける接着性、透気性、耐電解液性、高温時の寸法安定性、および浸み込み性が同時に良好な二次電池セパレータ用コーティング材料を提供すること。

【解決手段】酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)が水性媒体中に分散されてなり、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン樹脂(B)の質量比(A)/(B)が99/1~50/50の範囲であることを特徴とする二次電池セパレータ用コーティング材料。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) およびポリウレタン樹脂 (B) が水性媒体中に分散されてなり、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) の質量比 (A) / (B) が 99 / 1 ~ 50 / 50 の範囲であることを特徴とする二次電池セパレータ用コーティング材料。

**【請求項 2】**

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が、炭素数 2 ~ 6 の不飽和炭化水素成分 50 ~ 99 質量% および不飽和カルボン酸成分 0.5 ~ 20 質量% を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池セパレータ用コーティング材料。

10

**【請求項 3】**

ポリウレタン樹脂 (B) が、ポリエーテル型ポリウレタン樹脂、ポリエステル型ポリウレタン樹脂またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池セパレータ用コーティング材料。

**【請求項 4】**

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) およびポリウレタン樹脂 (B) の数平均粒子径 (A + B) が 0.5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二次電池セパレータ用コーティング材料。

**【請求項 5】**

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) およびポリウレタン樹脂 (B) の粒径分布における分散度が 1 ~ 2.6 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の二次電池セパレータ用コーティング材料。

20

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコーティング材料および非導電性粒子を含むセパレータ形成用スラリー。

**【請求項 7】**

多孔性基材の少なくとも片面に、請求項 6 に記載のスラリーを塗布してなる多孔質層を有する二次電池セパレータ。

**【請求項 8】**

多孔性基材を構成する素材がポリオレフィン系樹脂である請求項 7 に記載の二次電池セパレータ。

30

**【請求項 9】**

請求項 7 または 8 のいずれかに記載のセパレータを具備する二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、セパレータ用コーティング材料、そのコーティング材料を用いたセパレータ形成用スラリー、そのスラリーを用いて製造された二次電池セパレータ、およびそのセパレータを用いた二次電池に関する。

**【背景技術】**

40

**【0002】**

近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能二次電池の開発が積極的に進められている。二次電池の例としては、リチウム化合物を用いた非水電解液二次電池 (リチウムイオン電池)、カドミウムを用いて得られるニッケル - カドミウム二次電池 (ニカド電池)、水素吸蔵合金を用いて得られるニッケル - 水素二次電池 (Ni - MH 電池) などが挙げられる。

**【0003】**

このような二次電池は一般に、電解液中において、正極と負極との間にセパレータが配置された構造を有する。

**【0004】**

50

二次電池の正極および負極はそれぞれ所定の活物質粒子および所望の添加剤を金属集電体の表面に結着させてなるものである。たとえば、活物質粒子を集電体表面に結着させるために、ポリマーを水性媒体中に溶解または分散させたバインダーが使用される。このような電極用バインダーには、活物質粒子を金属集電体表面に結着させるための結着性だけでなく、電解液中においても当該結着性を維持するための耐電解液性が要求されている。

【0005】

電極用バインダーとしては、種々のバインダーが報告されている（例えば、特許文献1～4）。

【0006】

二次電池のセパレータは、正極と負極との間で短絡を防止しつつ、充放電時においてリチウムイオンなどのイオンを透過させる多孔質体である。二次電池のセパレータは、過充電などにより二次電池の熱暴走が生じた際には、高温時の安全機能として、基材である熱可塑性樹脂が溶解し空孔を塞ぐことで電流を遮断するシャットダウン性能を有しており、安価でシャットダウン性能を発揮する温度域の観点からポリオレフィン多孔性基材がセパレータとして広く用いられている。

特にセパレータの耐熱性を付与させるための提案は多く、例えば、耐熱性を有する非導電性粒子をバインダーによって多孔性基材に接着させることで、高温時の寸法安定性を高める方法が提案されている。非導電性粒子を多孔性基材表面に接着させるために、一例として、ポリマーを水性媒体中に溶解または分散させたコーティング材料が使用されている。このようなコーティング材料には、電極用バインダーと類似の要求特性、すなわち非導電性粒子を多孔性基材表面に接着させるための接着性、および電解液中においても当該接着性を維持するための耐電解液性が要求されている。また、セパレータの要求特性としては、熱暴走時（高温環境下）のセパレータの寸法安定性（耐熱性）、充放電時に電解液中でイオンを透過させるためのセパレータの透気性、およびセパレータを電解液に浸したときに、速やかに電解液がセパレータに浸透できる浸み込み性が求められている。さらに、二次電池セパレータ用コーティング材料は、塗工後に100程度の高温で乾燥されることもあるが、多孔性基材がポリオレフィンである場合、基材の変形防止の観点から、さらに低温での乾燥が求められる。

【0007】

しかしながら、セパレータ用コーティング材料として、従来の電極用バインダーを使用すると、多孔性基材の空孔を詰まらせ二次電池性能が低下するという問題を生じることがあった。そこで、セパレータの透気性を確保しようとバインダー量を減量すると、非導電性粒子同士および非導電性粒子・多孔性基材間の接着性が低下し、高温時の寸法安定性が得られず安全性に問題が生じた。また、従来の電極用バインダーを使用して低温乾燥により製造されたセパレータは、非導電性粒子・多孔性基材および非導電性粒子・非導電性粒子の接着性、透気性、耐電解液性、および高温時の寸法安定性を同時に良好に確保するのが困難であり、結果として十分に優れた二次電池性能を発揮することはできなかった。

【0008】

種々のセパレータ用コーティング材料を用いたセパレータが報告されているが（引用文献5, 6）、いずれも低温乾燥させた場合、セパレータにおける接着性、透気性、耐電解液性、および高温時の寸法安定性が同時に良好で、さらに電解液の浸み込み性も良好なコーティング材料の開発には至っていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8-50894号公報

【特許文献2】WO2008/029502A1

【特許文献3】JP2010-55972A

【特許文献4】特開2010-277959号公報

【特許文献5】JP2013-237203A

10

20

30

40

50

【特許文献6】JP2013-173283A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、セパレータ製造時において低温乾燥させても、セパレータにおける接着性、透気性、耐電解液性、および高温時の寸法安定性が良好で、さらにセパレータ内部への電解液の浸み込み性も良好な二次電池セパレータ用コーティング材料を提供することを目的とする。

【0011】

本明細書中、セパレータに関する接着性は、所定の透気性を維持しつつ、非導電性粒子同士および非導電性粒子 - 多孔性基材間の十分な結合を達成する観点からの接着性を意味し、透気性を考慮する必要のない電極に関する結着性とは区別して使用するものとする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)が水性媒体中に分散されてなり、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン樹脂(B)の質量比(A)/(B)が99/1~50/50の範囲であることを特徴とする二次電池セパレータ用コーティング材料に関する。

【0013】

本発明はまた、上記コーティング材料および非導電性粒子含むセパレータ形成用スラリーに関する。

20

【0014】

本発明はまた、多孔性基材の少なくとも片面に、上記スラリーを塗布してなる多孔質層を有するセパレータに関する。

【0015】

本発明はまた、上記セパレータを具備する二次電池に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係るセパレータ用コーティング材料を用いて形成されたセパレータは、セパレータ製造時において低温乾燥させても、接着性、透気性、耐電解液性、高温時の寸法安定性が良好で、さらに電解液の浸み込み性も良好である。その結果、当該セパレータを用いた二次電池は充放電特性および高温保存安定性などの二次電池特性に優れている。

30

【発明を実施するための形態】

【0017】

〔セパレータ用コーティング材料〕

本発明に係るセパレータ用コーティング材料は、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびウレタン樹脂(B)が水性媒体に分散された水性分散体である。

【0018】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)はモノマー単位として不飽和炭化水素成分および不飽和カルボン酸成分を含む酸変性ポリオレフィン樹脂である。酸変性ポリオレフィン樹脂は、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子 - 多孔性基材間の接着性および酸変性ポリオレフィン樹脂の水性化の観点から、主成分のモノマー単位として炭素原子数2~6の不飽和炭化水素成分を酸変性ポリオレフィン樹脂の構成成分全量に対して50~99質量%含有すること好ましく、より好ましくは60~99質量%、さらに好ましくは70~99質量%、最も好ましくは73~95質量%含有する。

40

【0019】

炭素原子数2~6の不飽和炭化水素成分の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のアルケン類や、ブタジエンやイソプレン等のジエン類が挙げられる。不飽和炭化水素成分として2種類以上の化合物が含有されてもよく、その場合、そ

50

これらの合計量が上記範囲内であればよい。

【0020】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、高温時の寸法安定性の観点から、炭素原子数2～6の不飽和炭化水素成分として、プロピレンを主成分とすることが好ましい。プロピレンを主成分とする、とは、プロピレンが炭素原子数2～6の不飽和炭化水素成分の全量に対して50質量%以上、好ましくは60～100質量%含まれるという意味である。

【0021】

酸変性ポリオレフィン樹脂の特に好ましい構成は、不飽和炭化水素成分として、プロピレンのみまたは、プロピレンおよびエチレンの2成分のみまたは、プロピレン、ブテンおよびエチレンの3成分のみを含有することである。この場合の好ましい構成比率は、この2成分または3成分の総和を100質量%としたときに、プロピレン8～99質量%、ブテン0～90質量%、エチレン1～49質量%であり、より好ましい比率は、プロピレン50～99質量%、ブテン0～40質量%、エチレン1～40質量%である。

10

【0022】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、その分散性、分散時の粒子径、分散度のさらなる向上の点から、その構造中にモノマー単位として不飽和カルボン酸成分を酸変性ポリオレフィン樹脂の構成成分全量に対して0.5～20質量%有していることが好ましい。不飽和カルボン酸成分は、0.5～15質量%であることが好ましく、0.5～12質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましく、1～8質量%であることが特に好ましい。

20

【0023】

不飽和カルボン酸成分は、1分子中、少なくとも1つのラジカル重合性結合（特に二重結合）と少なくとも1つのカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸およびその無水物である。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アリルコハク酸等を挙げることができる。そのほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等のように、分子内（モノマー単位内）に少なくとも1個のカルボキシル基または酸無水物基を有する化合物を挙げることでもできる。不飽和カルボン酸成分として2種類以上の化合物が含有されてもよく、その場合、これらの合計量が上記範囲内であればよい。なかでも、ポリオレフィン樹脂への導入のし易さの点から、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂に導入された酸無水物単位は、乾燥状態では酸無水物構造を取りやすく、水性媒体中では、その一部または全部が開環してカルボン酸またはその塩の構造となる傾向がある。

30

【0024】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、水性化がし易くなる点や様々な材料に対する接着性が向上する点から、（メタ）アクリル酸エステルを酸変性ポリオレフィン樹脂の構成成分全量に対して20質量%以下の割合で含有していてもよい。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

40

【0025】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、上記成分以外に下記の成分を、酸変性ポリオレフィン樹脂の構成成分全量に対して20質量%以下含有していてもよい。例えば、1-オクテン、ノルボルネン類等の炭素数7以上のアルケン類やジエン類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸ジエステル類；（メタ）アクリル酸アミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビ

50

ニル等のビニルエステル類；ビニルアルコール；2-ヒドロキシエチルアクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル；スチレン；置換スチレン；ハロゲン化ビニル類；ハロゲン化ビリニデン類；一酸化炭素；二酸化硫黄などが挙げられる。これらの混合物を用いることもできる。

【0026】

不飽和カルボン酸成分は、酸変性ポリオレフィン樹脂中に共重合されていればよく、その共重合形態の具体例としては、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。グラフト共重合する場合は、例えば、ラジカル発生剤の存在下、不飽和カルボン酸成分を含まないポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸とを、ポリオレフィン樹脂の融点以上に加熱溶解して反応させる方法や、ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱、攪拌して反応させる方法が挙げられる。操作が簡便である点から前者の方法が好ましい。グラフト共重合に使用するラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、エチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等の有機過酸化物類や、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル類が挙げられる。これらは、反応温度にもとづいて適宜選択して使用すればよい。

10

【0027】

酸変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、透気性、耐電解液性、高温時の寸法安定性のさらなる向上の観点から、20,000以上であることが好ましく、20,000~150,000であることがより好ましく、30,000~120,000であることがさらに好ましく、30,000~100,000であることが特に好ましく、30,000~90,000であることが最も好ましい。樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン樹脂を標準として求めることができる。

20

【0028】

ただし、一般にポリオレフィン樹脂は、溶剤に対して難溶であり、このため分子量測定が困難となる場合がある。そのような場合には、溶融樹脂の流動性を示すメルトフローレート（MFR）値を分子量の目安とするのがよい。

30

【0029】

酸変性ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート値（ISO1133に準ずる190、21.2N荷重）は、1~300g/10分であることが好ましく、2~200g/10分であることがより好ましく、3~100g/10分であることがさらに好ましく、3~80g/10分であることが特に好ましい。メルトフローレート値が300g/10分を超えると、接着性が低下する傾向にある。一方、メルトフローレート値が1g/10分未満であると、水性分散体が得難くなる傾向にある。

【0030】

酸変性ポリオレフィン樹脂の融点は、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、耐熱性のさらなる向上の観点から、70~200であることが好ましく、80~180であることがより好ましく、85~175であることがさらに好ましく、90~170であることが最も好ましい。樹脂の融点は、DSC（Perkin Elmer社製DSC-7）により求めることができる。

40

【0031】

酸変性ポリオレフィン樹脂としては、組成、分子量および/または融点が異なる2種以上の酸変性ポリオレフィン樹脂が含有されてもよい。このとき、2種以上の酸変性ポリオレフィン樹脂全体の構成成分の比率が上述の範囲となればよい。各酸変性ポリオレフィン樹脂の構成成分の比率が上述の範囲であることが好ましい。

50

## 【0032】

本発明に使用される酸変性ポリオレフィン樹脂として、次のものを挙げることができる。例えば、アメリカのレキセン (Rexene) 社製の「レクスタック (REXTAC)」、ドイツのヒュルス (Huls) 社製の「ベストプラスト408」や「ベストプラスト708」、宇部レキセン社製の「ウベタックAPAO」等の市販の樹脂を用い、これらの市販樹脂に前記の方法で不飽和カルボン酸成分を導入した酸変性ポリオレフィン樹脂を挙げることができる。上記の市販樹脂のうち、ベストプラスト408、ベストプラスト708を用いることが好ましい。またボンダインHX-8290 (住友化学工業社製) をそのまま用いることもできる。

## 【0033】

ポリウレタン樹脂 (B) は、主鎖中にウレタン結合を含有する高分子であり、例えばポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応で得られるものである。ポリウレタン樹脂 (B) の具体例として、例えば、ポリエーテル型ポリウレタン樹脂、ポリエステル型ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂またはこれらの混合物が挙げられる。ポリウレタン樹脂は、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、耐熱性のさらなる向上の観点から、ポリエーテル型ポリウレタン樹脂もしくはポリエステル型ポリウレタンであることが好ましい。

## 【0034】

ポリエーテル型ポリウレタン樹脂とは、ポリウレタンを構成するポリオール成分としてポリエーテルポリオールを含むものであり、すなわち少なくともポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物である。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレンポリオール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシテトラメチレンポリオールなどが挙げられる。なかでもポリエチレングリコールとポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルジオールが入手しやすいため好ましい。接着性の観点から、ポリテトラメチレングリコールがより好ましい。ポリオール成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどの他のポリオールをさらに用いてもよい。ポリエーテル型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分の分子量は特に限定されないが、1000~10000の範囲のものが好ましく、1000~5000が特に好ましい。

## 【0035】

ポリエーテル型ポリウレタン樹脂を構成するポリイソシアネート成分としては、芳香族、脂肪族および脂環族の公知ジイソシアネート類の1種または2種以上の混合物を用いることができる。ジイソシアネート類の具体例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメチルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート、およびこれらのアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体などが挙げられ、中でも低温接着性を向上させる理由からイソホロンジイソシアネートが好ましい。

## 【0036】

ポリエステル型ポリウレタン樹脂とは、ポリウレタンを構成するポリオール成分としてポリエステルポリオールを含むものであり、すなわち少なくともポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物である。ポリエステルポリオールとしては、前記のポリエーテルポリオールと、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸などの多塩基性カルボン酸との縮合物が挙げられる。ポリエステル型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分

10

20

30

40

50

の分子量は特に限定されないが、ポリエーテル型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分と同様の分子量が好ましい。ポリエステル型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、前記のポリエーテルポリオールで例示したポリオールを用いてもよい。

【0037】

ポリエステル型ポリウレタン樹脂を構成するポリイソシアネート成分としては、前記のポリエーテルポリオールで例示したポリイソシアネートと同様のポリイソシアネートが挙げられる。

【0038】

ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂とは、ポリウレタンを構成するポリオール成分としてポリカーボネートポリオールを含むものであり、すなわち少なくともポリカーボネートポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物である。ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分の分子量は特に限定されないが、ポリエーテル型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分と同様の分子量が好ましい。ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂を構成するポリオール成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、前記のポリエーテルポリオールで例示したポリオールをさらに用いてもよい。

10

【0039】

ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂を構成するポリイソシアネート成分としては、前記のポリエーテルポリオールで例示したポリイソシアネートと同様のポリイソシアネートが挙げられる。

20

【0040】

ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、透気性、高温時の寸法安定性、および浸み込み性のさらなる向上の観点から、50,000~500,000であることが好ましく、70,000~300,000であることがより好ましい。樹脂の重量平均分子量は、酸変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量と同様の方法により求めることができる。

【0041】

本発明のセパレータ用コーティング材料は、上記の酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)を水性媒体に分散したものである。

30

【0042】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン樹脂(B)の質量比(A)/(B)は、99/1~50/50とする必要があり、さらに低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、耐電解液性、高温時の寸法安定性、および浸み込み性のさらなる向上の観点から、95/5~50/50とすることが好ましく、90/10~50/50がより好ましく、85/15~50/50であることが特に好ましく、70/30~55/45であることが最も好ましい。ポリウレタン樹脂(B)が少なすぎると、得られる二次電池セパレータ用コーティング材料はポリウレタン樹脂(B)の添加効果がほとんど見られず、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、高温時の寸法安定性、および浸み込み性が低下し、結果として充放電特性および高温保存安定性などの二次電池特性が低下する。一方、ポリウレタン樹脂(B)が多すぎると、得られる二次電池セパレータ用コーティング材料は電解液や酸、アルカリへの耐性が低下し、膨潤しやすいものとなり、結果として充放電特性および高温保存安定性などの二次電池特性が低下する。

40

【0043】

本発明の二次電池セパレータ用コーティング材料の製造方法としては、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン樹脂(B)が水性媒体中に均一に混合・分散される方法であれば、限定されるものではなく、たとえば、それぞれ予め調製された、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体とポリウレタン樹脂(B)の水性分散体とを混合する方法や、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン樹脂(B)を混合し、水や溶媒と

50

共に攪拌・加熱を行って水性分散体を得る方法が挙げられる。前記いずれの方法でも、所望の成分比の二次電池セパレータ用コーティング材料を簡便に調製できるが、前者の方法がより簡便であり、好ましい。また、いずれの方法においても、さらに水または後述の有機溶剤などを添加して固形分濃度を調整できることは言うまでもない。

【0044】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体において、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)中のカルボキシル基は、塩基性化合物によってその一部が中和されていることが好ましい。塩基性化合物によってカルボキシル基または酸無水物基をアニオン化し、アニオンの静電的反発力によって水性媒体中における樹脂微粒子間の凝集が防がれ、良好な分散化が達成される。塩基性化合物の添加量は、酸変性ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基(酸無水物基1モルはカルボキシル基2モルとみなす)に対して0.3~3倍当量であることが好ましく、0.5~2倍当量がより好ましく、0.6~1.5倍当量が特に好ましい。0.3倍当量未満では、塩基性化合物の添加効果が認められず、3倍当量を超えると、臭気の問題や多孔質層の乾燥時間が長くなる問題がある。

10

【0045】

塩基性化合物として、多孔質層形成時に揮発するアンモニア又は有機アミン化合物が、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性化、多孔質層の接着性や耐電解液性の面から好ましく、中でも沸点が30~250、さらには50~200の有機アミン化合物が好ましい。

【0046】

有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。なかでも、後述する水性分散体中の樹脂粒子の粒子径および分散度を好ましい範囲にする観点から、N,N-ジメチルエタノールアミンが好ましい。

20

【0047】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体は、例えば、加圧下、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)、塩基性化合物および水性媒体を密閉容器中で加熱、攪拌することで得ることができる。水性媒体は、水を主成分とする液体であり、前記した塩基性化合物を予め含有していてもよい。後述する水溶性の有機溶剤もまた水性媒体に予め含有されていてもよいし、または水性媒体と同時に容器中に添加されてもよい。

30

【0048】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体中の固形分濃度は、水性分散体の取扱い性の観点から、水性分散体の総量に対して1~50質量%であることが好ましく、3~40質量%であることがより好ましく、5~40質量%であることが特に好ましい。

【0049】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体の製造においては、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性媒体への分散化を促進し、分散粒子径を小さくするために、分散化の際に有機溶剤を添加することが好ましい。使用する有機溶剤量は、水性媒体中の50質量%以下であることが好ましく、1~45質量%であることがより好ましく、2~40質量%であることがさらに好ましく、3~35質量%であることが特に好ましい。

40

【0050】

有機溶剤としては、良好な水性分散体を得るという点から、20における水に対する溶解性が10g/リットル以上のものが好ましい。さらに好ましい溶解性は20g/リットル以上、特に好ましい溶解性は50g/リットル以上である。また有機溶剤としては、コーティング材料やスラリーからの除去の容易さの点から、沸点が250未満のものが好ましく、50以上かつ185未満のものが特に好ましい。

【0051】

50

使用される有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類や；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類や；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類や；酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類や；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体や；1-メトキシ-2-プロパノールや；1-エトキシ-2-プロパノールや；3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールや；メトキシブタノールや；アセトニトリルや；ジメチルホルムアミドや；ジメチルアセトアミドや；ジアセトンアルコールや；アセト酢酸エチルや；1,2-ジメチルグリセリンや；1,3-ジメチルグリセリンや；トリメチルグリセリンや；*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶剤は2種以上を混合して使用してもよい。

10

20

30

40

50

**【0052】**

上記の有機溶剤の中でも、樹脂の水性化促進に効果が高いという点から、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、*N*-メチルピロリドンが好ましい。これらの中でも水酸基を分子内に1つ有する有機溶剤がより好ましく、少量の添加で樹脂を水性化できる点から*n*-プロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールアルキルエーテル類がさらに好ましく、後述する水性分散体中の樹脂粒子の粒子径および分散度を好ましい範囲にする観点から、テトラヒドロフランが特に好ましい。

**【0053】**

酸変性ポリオレフィン樹脂の分散化の際に上記の有機溶剤を用いた場合には、分散化の後に、その一部を、一般に「ストリッピング」と呼ばれる脱溶剤処理によって系外へ留去させ、有機溶剤量の低減を図ることができる。ストリッピングにより、水性分散体中の有機溶剤含有量は、10質量%以下とすることができる。これを5質量%以下とすれば、環境上好ましい。

**【0054】**

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体においては、不揮発性水性分散化助剤を実質的に含有しないことが好ましい。不揮発性水性分散化助剤を含む水性分散体を用いた場合、不揮発性水性分散化助剤は電極形成後にも残存し、樹脂を可塑化することにより、電極の特性、例えば耐電解液特性を悪化させるためである。「不揮発性水性分散化助剤を実質的に含有しない」とは、こうした助剤を酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体の製造時に用いず、得られる水性分散体が結果的にこの助剤を含有しないことを意味する。したがって、こうした水性分散化助剤は、含有量がゼロであることが特に好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、二次電池セパレータ用コーティング材料中の不揮発性成分(固形分)に対して3質量%以下、好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%未満程度含まれていても差し支えない。

**【0055】**

本明細書でいう沸点とは、全て常圧(大気圧)における沸点の意味である。また、常圧において沸点を有さない水性分散化助剤は、本発明でいう不揮発性水性分散化助剤に該当するものとする。ここで、「不揮発性」とは、沸点が250以上であることを指し、「水性分散化助剤」とは、水性分散体の製造において、水性化の促進や水性分散体の安定化

の目的で添加される薬剤や化合物のことをいう。

【0056】

不揮発性水性分散化助剤としては、乳化剤などが挙げられ、その具体例としては、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、あるいは両性乳化剤が挙げられ、一般に乳化重合に用いられるもののほか、界面活性剤類も含まれる。

【0057】

アニオン性乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩、ビニルスルホサクシネート等が挙げられる。

10

【0058】

ノニオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体などのポリオキシエチレン構造を有する化合物やポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのソルビタン誘導体等が挙げられる。

【0059】

両性乳化剤としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。

20

【0060】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の水性分散体としては市販のものを使用することができる。例えば、日本製紙ケミカル社製のスーパークロンシリーズ(E-723、E-503など)、住友精化社製のザイクセンシリーズ(ザイクセンA、ザイクセンL)、三井化学社製のケミパールシリーズ(S-100、S-75Nなど)、ユニチカ社製のアローベースシリーズ(SB-1200、SE-1200など)等が挙げられる。

【0061】

ポリウレタン樹脂(B)の水性分散体は、ウレタン樹脂(B)が水性媒体中に分散されたものである。水性媒体は、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体と同様の水性媒体であり、上記の有機溶剤を含有してもよい。

30

【0062】

ポリウレタン樹脂(B)の水性分散体中の固形分濃度は、水性分散体の取扱い性の観点から、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体においてと同様の範囲内の固形分濃度であることが好ましい。

【0063】

B型粘度計で25 条件下にて測定したポリウレタン樹脂(B)水性分散体の粘度は、水性分散体の取扱い性の観点から、1~500 mPa・sであることが好ましく、1~250 mPa・sであることがより好ましい。

【0064】

ポリウレタン樹脂(B)の水性分散体においては、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体と同様に、不揮発性水性分散化助剤を実質的に含有しないことが好ましい。

40

【0065】

ポリウレタン樹脂(B)の水性分散体としては市販のものを使用することができる。

ポリエーテル型ポリウレタン樹脂の水性分散体として、例えば、アデカ社製のアデカボнтаイターHUX-320およびHUX-980、第一工業製薬社製のスーパーフレックスシリーズ(110、130)、楠本化成社製のNeoRezシリーズ(R-966、R-600、R-650)などが挙げられる。

ポリエステル型ポリウレタン樹脂の水性分散体として、例えば、アデカ社製のアデカボнтаイターHUX-380が挙げられる。

ポリカーボネート型ポリウレタンの水性分散体として、例えば、三井武田ケミカル社製

50

のタケラックW - 6010が挙げられる。

【0066】

本発明のセパレータ用コーティング材料中に分散している酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)の粒径分布における分散度(体積平均粒径(D<sub>v</sub>)/数平均粒子径(D<sub>n</sub>))は、セパレータの透気性を確保しながらも、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子-多孔性基材間のより一層、良好な接着を達成する観点から、1~2.6が好ましく、より好ましくは1~2.3、最も好ましくは1~2.1である。このような分散度を達成することにより、実施例で測定されるセパレータの透気度および低温接着性について、透気度300秒/100ml以下を確保しつつ、4.0N/cm以上の接着性を簡便に達成できる。より好ましくは透気度280秒/100ml以下を確保しつつ、4.8N/cm以上の低温接着性を簡便に達成できる。最も好ましくは透気度250秒/100ml以下を確保しつつ、5.1N/cm以上の低温接着性を簡便に達成できる。セパレータの透気度が300秒/100mlを超えると、二次電池の電池特性が低下する。なお、透気度の下限は好ましくは210秒/100mlである。低温接着性の上限は通常、5.5N/cm、好ましくは6.0N/cmである。

10

【0067】

分散度(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)は1に近いほど、粒子がシャープな粒度分布を持つことになり、1より大きい程、粒子径にばらつきが大きい。

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)の数平均粒子径(D<sub>n</sub>)および体積平均粒子径(D<sub>v</sub>)は、微粒物質の粒子径を測定するために一般的に使用されている動的光散乱法によって測定される。

20

【0068】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)数平均粒子径(D<sub>n</sub>)は、セパレータの透気性を確保しながらも、低温乾燥によるセパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子-多孔性基材間のより一層、良好な接着を達成する観点から、0.5μm以下であることが好ましく、0.3μm以下であることがより好ましく、0.15μm以下であることが特に好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)の体積平均粒子径(D<sub>v</sub>)は、同様の観点から、1.0μm以下であることが好ましく、0.7μm以下であることがより好ましく、0.25μm以下であることが特に好ましい。数平均粒子径、体積平均粒子径の好ましい下限は通常、0.01μmである。

30

【0069】

本発明のセパレータ用コーティング材料中の固形分濃度は、コーティング材料の取扱い性の観点から、コーティング材料の総量に対して1~50質量%であることが好ましく、3~40質量%であることがより好ましく、5~30質量%であることが特に好ましい。

【0070】

本発明のセパレータ用コーティング材料には、必要とされる性能に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂分散体を加えることができる。樹脂分散体としては、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)以外の樹脂(以下、「他の樹脂」と称す)などの樹脂分散体が挙げられる。

40

【0071】

樹脂分散体に分散している樹脂の粒径分布における分散度および数平均粒子径はそれぞれ、前記した本発明のセパレータ用コーティング材料中に分散している酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)の粒径分布における分散度および数平均粒子径と同様の範囲内であることが好ましい。

【0072】

他の樹脂の具体例としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-(メタ)アクリル酸-共重合体、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ブタジエン樹脂、アクリロニトリ

50

ル - ブタジエン樹脂、ポリ(メタ)アクリロニトリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、変性ナイロン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0073】

[セパレータ形成用スラリーおよびセパレータ]

本発明の二次電池セパレータ用コーティング材料を用いてセパレータを製造するときには、まず、セパレータ用コーティング材料および非導電性粒子を混合して、セパレータ形成用スラリーを製造する。そして、このスラリーを多孔性基材の少なくとも片面、好ましくは両面、に塗布し、乾燥し、所望により、ロールプレスを用いて成形することにより、セパレータを製造する。このほかに、多孔性基材をセパレータ形成用スラリーに浸したのち、乾燥して、セパレータを製造することもできる。

10

#### 【0074】

非導電性粒子は、正極と負極との短絡を防止できる程度の非導電性を有する粒子であれば特に限定されず、無機粒子、有機粒子またはそれらの混合物が使用される。

無機粒子の具体例として、例えば、電気絶縁性の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等を挙げることができる。具体的にはアルミナ( $Al_2O_3$ )、マグネシア( $MgO$ )、チタニア( $TiO_2$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、シリカ( $SiO_2$ )、窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )、窒化アルミニウム( $AlN$ )、窒化硼素( $BN$ )、窒化チタン( $TiN$ )、炭化ケイ素( $SiC$ )、炭化ホウ素( $B_4C$ )、カオリナイトと非結晶の石英の結合物等を好適に用いることができる。これら無機粒子は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、耐熱性や塗料に加工した際の密着性を考慮するとシリカ、カオリナイト、アルミナが好ましい。

20

#### 【0075】

有機粒子の具体例として、例えば、超高分子量ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、メラミン、ベンゾグアナミン等が挙げられる。

#### 【0076】

非導電性粒子の数平均粒子径は、通常、 $0.1 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \mu m$ であり、 $0.5 \sim 4 \mu m$ が特に好ましい。

30

数平均粒子径は、電子顕微鏡により得た写真を、粒子径計測器で解析する方法により測定された値を用いている。

#### 【0077】

セパレータ形成用スラリーにおける、セパレータ用コーティング材料と非導電性粒子との配合比は、低温乾燥によるセパレータにおける透気性、耐熱性および多孔性基材と非導電性粒子との接着性のさらなる向上と浸み込み性のさらなる向上の観点から、当該コーティング材料中の酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)の合計含有量と非導電性粒子の含有量との含有質量比が $70/30 \sim 1/99$ 、好ましくは $50/50 \sim 1/99$ 、より好ましくは $40/60 \sim 1/99$ となるような比率であることが好ましい。

40

#### 【0078】

セパレータ形成用スラリーには、この他、必要に応じてレベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、触媒、光触媒、UV硬化剤、濡れ剤、浸透剤、柔軟剤、増粘剤、分散剤、撥水剤、帯電防止剤、老化防止剤、加硫促進剤などの各種薬剤、顔料あるいは染料、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ガラス繊維、オキシラン環含有化合物、および水溶性ポリマー等を添加してもよい。これらは、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0079】

50

水溶性ポリマーの具体例としては、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、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸またはアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸また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、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸などが例示される。中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体が効果的である。

#### 【0080】

セパレータ形成用スラリーを製造する条件や方法は、特に限定されず、たとえばセパレータ用コーティング材料、非導電性粒子および所望の他の添加剤を常温若しくは適当に制御された温度で混合した後、機械的分散処理、超音波分散処理等を適用することができる。非導電性粒子および他の添加剤は、予め濡れ剤と水とに分散させてから、セパレータ用コーティング材料と混合してもよい。

10

#### 【0081】

セパレータ形成用スラリーの分散性を高めるために、分散処理装置を用いてもよい。高剪断力を与えてスラリーと壁面との剪断力により分散を行わせる分散処理装置として、コロイドミル、ロールミルのほか、ボールミルやサンドミルに代表されるメディアミルが挙げられる。また、スラリーにジェット流を発生させ、スラリーの速度差すなわち処理物同士の液-液間の剪断により分散を行わせる分散処理装置として、ホモジナイザー型分散処理装置が挙げられる。分散処理装置としてこのホモジナイザー型分散処理装置を用いることが好ましい。

20

#### 【0082】

セパレータ形成用スラリーの製造においては、濡れ剤として少量の水溶性ポリマーを加えてもよい。水溶性ポリマーは前記水溶性ポリマーのことであり、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体が効果的である。これらのセルロース誘導体は、非導電性粒子、多孔性基材の各材料間の濡れ性を向上させる。その配合量は、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)、ポリウレタン樹脂(B)および非導電性粒子の合計質量100質量部に対して0.01~3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~1質量部、さらに好ましくは0.01~0.5質量部である。

30

#### 【0083】

多孔性基材は、微細な多孔構造を有する基材であれば特に限定されない。多孔性基材の、強度、強度分布プロファイル、破断強度、伸度、硬度、一定条件下での伸度保持率、突き刺し伸度、破断伸度、一定条件下での熱収縮率、一定割合(%)で収縮する際の収縮温度、曲路率、ヤング率、引き裂き強度、孔径、銀圧入法により測定した平均細孔直径、繊維の平均太さ、目付、繊維径、空孔率、厚み、厚み偏差、透気抵抗、有機溶媒の浸透性、有機溶媒の浸透速度、有機溶媒の浸透時間変化率、有機溶媒へ溶解度、有機溶媒へ膨潤性、ゲル分率、ガラス転移温度、メルトフローレート、固有粘度、分子量、分子量分布、融点、軟化点、結晶化度、延伸倍率、接着強度、動・静の摩擦係数、表面の粗さ、クッション率、ループスティフネスなどの各種特性や、各種特性の組み合わせやその割合、一定条件で処理した際の各種特性の保持率などは公知のものを採用することができる。さらにはこのような各種特性や、各種特性の組み合わせやその割合、一定条件で処理した際の各種特性の保持率などは、セパレータへの加工適正、セパレータとしての保存性、安定性、安全性、耐久性、接着性、耐薬品性、難燃性、耐熱性、形状保持性、シワの抑制、通気性、電解液浸透性、耐電解液性、シャットダウン性、耐異物性、突き刺し特性、セパレータを二次電池に組み込む際の加工適正、二次電池とした際の二次電池の保存性、安定性、安全性、耐久性、耐薬品性、難燃性、耐熱性、形状保持性、形状保持性、出力特性、電池特性などの各種性能を考慮して適宜設計すればよい。

40

#### 【0084】

50

本発明の効果をより顕著に発揮するための多孔性基材の形態としては、微多孔フィルム、不織布、織編物、ナノファイバー布帛、紙などが好ましく、微多孔フィルム、不織布がより好ましく、微多孔フィルムが特に好ましい。これらは単独でも複数を組み合わせても構わない。また、多孔性基材の材料としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アラミド系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、セルロース系樹脂などが挙げられ、中でもポリオレフィン系樹脂が好ましい。ここで「～系樹脂」とは、「～樹脂」を含む樹脂組成物のことであり、「～樹脂」単体、「～樹脂」が共重合された樹脂組成物、「～樹脂」がブレンドされた樹脂組成物などが挙げられる。

**【0085】**

ポリオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムとしては、例えば、国際公開W O 1 0 / 1 0 4 0 7 7号記載のポリオレフィン第1および第2微多孔層、特開2013-023673号公報記載のポリプロピレンを含む微多孔性フィルム、特開2011-233542号公報記載のポリオレフィン製微多孔膜、国際公開W O 1 0 / 0 7 0 9 3 0号記載のポリオレフィン製微多孔膜、国際公開W O 0 9 / 1 3 6 6 4 8号記載のポリオレフィン製微多孔膜、特開2013-032505号公報記載の多孔性ポリオレフィンフィルム、特開2012-229406号公報記載のポリオレフィン系樹脂を含む多孔性樹脂フィルム、特開2012-177106号公報記載の多孔性ポリプロピレンフィルム、特開2012131990号公報記載のポリオレフィン系多孔フィルム、特開2012-072380号公報記載の多孔性ポリプロピレンフィルム、特開2013-014103号公報記載のポリオレフィン系多孔性樹脂フィルム、特開2012-007156号公報記載の多孔性ポリプロピレンフィルム、特開2011-171290号公報記載のポリオレフィン系多孔フィルム、特開2011-168048号公報記載のポリプロピレン樹脂を含む多孔性樹脂フィルム、国際公開W O 1 0 / 0 0 8 0 0 3号記載のポリオレフィン系多孔フィルム、国際公開W O 0 7 / 0 4 6 2 2 6号記載のポリプロピレンを主成分とする微多孔フィルム、特開2013-026165号公報記載のポリオレフィン製の多孔質膜、特開2011-065850号公報記載のポリオレフィン製微多孔質膜などに例示される公知のものを用いることが可能である。中でも、晶法や晶核剤などを用いて得られる晶分率を高めたポリプロピレンの微多孔フィルムは好適である。

10

20

**【0086】**

ポリオレフィン系樹脂からなる不織布としては、例えば、特開2011-210701号公報記載のポリオレフィン系不織布、特開2011-070904号公報記載のポリプロピレン繊維を使用した不織布、特開2006-236991号公報記載の複合高強度ポリプロピレン系繊維の融着成分が融着した不織布、国際公開W O 0 4 / 0 7 3 0 9 4号記載の不織布などに例示される公知のものを用いることが可能である。

30

**【0087】**

ポリエステル系樹脂からなる不織布としては、例えば、特開2012-138235号公報記載の湿式不織布、特開2010-238448号公報記載のポリエステル系短繊維を含有してなる不織布、国際公開W O 0 6 / 1 2 3 8 1 1号記載のポリエチレンテレフタレートからなる不織布などに例示される公知のものを用いることが可能である。

40

**【0088】**

次に、多孔性基材の少なくとも片面に、セパレータ形成用スラリーを塗布および乾燥して多孔質層を積層する方法について説明する。本発明のセパレータ形成用スラリーは、多孔性基材の少なくとも片面に塗布した後、塗布したセパレータ形成用スラリー中の水性媒体の一部または全てを乾燥することで多孔質層を形成することができる。

**【0089】**

セパレータ形成用スラリーの塗布および乾燥方法としては、公知の方法、例えばグラビアロールコーティング、リバーロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法などにより多孔性基材表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥処理又は乾燥のための加熱処理

50

に供することにより水性媒体の一部または全てを乾燥し、均一な塗膜、即ち多孔質層を多孔性基材表面に密着させて形成することができる。

【0090】

本発明のセパレータ形成用スラリーを用いると、乾燥温度は特に限定されず、50～120の範囲で良好に乾燥することができるが、本発明においては、80以下、特に50～80、好ましくは55～70、より好ましくは55～65の低温で乾燥を行っても、セパレータにおける非導電性粒子同士および非導電性粒子と多孔性基材との接着性、透気性、耐電解液性、および高温時の寸法安定性の向上を達成することができる。乾燥時間は、塗布されたスラリー中の水性媒体の少なくとも一部、好ましくは全てを乾燥させることができる時間であり、通常は30秒～10分間、好ましくは45秒～5分間である。乾燥の後に、エージング処理などの熟成処理を施しても構わない。

10

【0091】

なお、スラリーの塗布前に多孔性基材の塗布面に、予め表面活性化処理がなされていても構わない。表面活性化処理としては、例えば、コロナ放電処理、フレームプラズマ処理、大気圧プラズマ処理、低圧プラズマ処理、オゾン処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、薬品処理、溶剤処理、アンカーコート処理、プライマー処理などが挙げられる。

【0092】

本発明における多孔質層の厚みとしては、耐熱性、電解液の透過性、浸透性および電池性能の観点から、0.5～10 $\mu$ mの範囲とすることが好ましく、1～9 $\mu$ mであることがより好ましく、2～8 $\mu$ mであることが特に好ましく、3～7 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

20

【0093】

上記の方法で、多孔性基材の少なくとも片面に多孔質層を積層することで、本発明の二次電池セパレータを得ることが可能となる。本発明の二次電池セパレータには、その表面の少なくとも一部に、多孔性基材および多孔質層以外の、別の機能層を設けても構わない。機能層としては、例えば、公知の添加剤や安定剤からなる層、帯電防止層、易接着層、滑り層、レベリング層、難燃化層、電解液との馴染を良くする層、酸化防止層、潤軟化層などが挙げられる。機能層の厚さは、包装材料としての適性、積層する場合の加工性を考慮して決定すればよく、特に制限されない。

【0094】

本発明の二次電池セパレータにおける、強度、強度分布プロファイル、破断強度、伸度、硬度、一定条件下での伸度保持率、突き刺し伸度、破断伸度、ヤング率、引き裂き強度、一定割合(%)で収縮する際の収縮温度、曲路率、孔径、銀圧入法により測定した平均細孔直径、繊維の平均太さ、目付、繊維径、空孔率、厚み、厚み偏差、透気抵抗、有機溶媒の浸透性、有機溶媒の浸透速度、有機溶媒の浸透時間変化率、有機溶媒へ溶解度、有機溶媒へ膨潤性、ゲル分率、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、メルトフローレート、固有粘度、分子量、分子量分布、融点、軟化点、結晶化度、延伸倍率、接着強度、動・静の摩擦係数、表面の粗さ、クッション率、ループスティフネスなどの各種特性や、各種特性の組み合わせやその割合、一定条件で処理した際の各種特性の保持率、多孔性基材の各種特性と多孔質層の各種特性の組合せやその割合などは、セパレータとしての保存性、安定性、安全性、耐久性、接着性、耐薬品性、難燃性、耐熱性、形状保持性、シワの抑制、通気性、電解液浸透性、耐電解液性、シャットダウン性、耐異物性、突き刺し特性、セパレータを二次電池に組み込む際の加工適正、二次電池とした際の二次電池の保存性、安定性、安全性、耐久性、耐薬品性、難燃性、耐熱性、形状保持性、形状保持性、出力特性、電池特性などの各種性能を考慮して適宜設計すればよい。

30

40

【0095】

スラリーを塗布する前の多孔性基材の透気度は通常、150～700秒/100mLであり、好ましくは150～500秒/100mLである。異なる多孔性基材を2種以上、または同種の多孔性基材を2枚以上、重ねて使用してもよく、その場合、当該重ね合わせ後の多孔性基材の透気度が上記範囲内であればよい。

50

## 【0096】

本明細書中、透気度は100mLの空気を透過させるのに要する時間で表され、具体的には後述する方法で測定された値を用いている。

## 【0097】

本発明で得られるセパレータは、透気度が通常、210～300秒/100mLであり、好ましくは210～280秒/100mL、より好ましくは210～250秒/100mLである。

## 【0098】

## [二次電池]

本発明のセパレータ形成用スラリーを用いて形成されたセパレータは、電解液中、セパレータを電極間の短絡の防止のために使用するあらゆる二次電池に使用可能である。電解液としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類；水酸化カリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液に水酸化ナトリウム及びまたは水酸化リチウムを添加したアルカリ性水溶液類； - ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；イオン性液体などが挙げられる。本発明において好ましい電解液は、カーボネート類である。

10

## 【0099】

本発明のセパレータ形成用スラリーを用いて形成されたセパレータを使用できる二次電池として、例えば、リチウム化合物を用いた非水電解液二次電池（リチウムイオン電池）、カドミウムを用いて得られるニッケル-カドミウム二次電池（ニカド電池）、水素吸蔵合金を用いて得られるニッケル-水素二次電池（Ni-MH電池）などが挙げられる。

20

## 【0100】

このような二次電池は、上述した方法で作製されたセパレータと、電極と、電解液とを、常法に従って容器に封入することにより作製される。このとき、電極や電解液などの、セパレータ以外の構成部材は、それぞれ公知のものを使用できる。

## 【0101】

例えば、リチウムイオン電池のセパレータ以外の構成部材として、電解液としては、カーボネート類、好ましくはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水溶媒の1種類、または2種類以上混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウムなどの支持電解塩が添加されたものを用いる。正極は、コバルト酸リチウムなどの活物質に、金属粉やカーボンなどの導電性材料とバインダーとを添加し、N-メチル-2-ピロリドンの存在下で混練・調製したペーストを、ドクターブレードにより金属集電体に塗布し、乾燥することにより、バインダーによってコバルト酸リチウムなどの活物質と導電性材料とを相互に結着し、これをさらに金属集電体に結着したものである。負極は、活物質である炭素材料にバインダーを添加し、水等の存在下で混練・調製したペーストを、ドクターブレードにより金属集電体に塗布し、乾燥することにより、バインダーによってカーボン材料を金属集電体に結着したものである。

30

## 【実施例】

## 【0102】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例によって何ら制限されるものではない。

40

## 【0103】

各種の特性は、以下の方法によって測定または評価した。

## 【0104】

(セパレータ用コーティング材料の体積平均粒子径、数平均粒子径の測定)

日機装株式会社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150(MODEL No. 9340、動的光散乱法)を用い、体積平均粒子径(D<sub>v</sub>)、数平均粒子径(D<sub>n</sub>)および分散度(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)を求めた。ここで、粒子径算出に用いる樹脂の屈折率は1.50とした。

50

最も好ましい分散度 A ; 2 . 1 以下 ;  
 より好ましい分散度 B ; 2 . 3 以下 ;  
 好ましい分散度 C ; 2 . 6 以下 ;

## 【 0 1 0 5 】

( 透気度の測定 )

二次電池セパレータについて、J I S P 8 1 1 7 に準拠した方法で透気度の測定を行った。なお、測定は、旭精工株式会社製のデジタル型王研式透気度試験器 ( E G 0 1 型 ) を用いて測定した。セパレータを装置にセットして、空気 1 0 0 m l が通過するのに要する時間を測定した。場所を変えて 5 回測定し、その平均値を算出した。透気度が高いほど、電池内部抵抗が低く、電池性能に優れる。二次電池セパレータとしては、製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が 6 0 のものを使用した。

10

; 2 5 0 秒 / 1 0 0 m l 以下 ;  
 ; 2 8 0 秒 / 1 0 0 m l 以下 ;  
 ; 3 0 0 秒 / 1 0 0 m l 以下 ( 実用上問題なし ) ;  
 x ; 3 0 0 秒 / 1 0 0 m l 超。

## 【 0 1 0 6 】

( 接着性 )

二次電池セパレータから、幅 2 . 5 c m 、長さ 1 0 c m の測定サンプルを切り出し、微多孔フィルムの塗料塗工していない面を十分な厚みを有する鋼板に両面テープで貼り合わせた。塗料塗工した多孔質層側にセロハンテープ ( ニチバン社製、C T - 1 8 、1 8 m m 幅 ) を貼り付け、その一辺から 1 8 0 ° の方向に 5 0 m m / 分の速度で引き剥がしたときの応力を測定した。なお測定は各サンプル 3 回実施し、その平均値を剥離強度とし接着性を評価した。二次電池セパレータとしては、製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が 6 0 のものと 1 0 0 のものを使用した。乾燥温度が 6 0 の場合の接着性は「低温接着性」として、1 0 0 の場合の接着性は単に「接着性」として表に示した。

20

; 5 . 1 N / c m 以上 ;  
 ; 4 . 8 N / c m 以上 ;  
 ; 4 . 0 N / c m 以上 ( 実用上問題なし ) ;  
 x ; 4 . 0 N / c m 未満。

30

## 【 0 1 0 7 】

( 耐電解液性 )

セパレータ用コーティング材料を 8 0 、1 0 0 、1 2 0 でそれぞれ 2 時間ずつ乾燥し、5 0 0 m g のシート状乾燥物を作製した。乾燥物を電解液 ( エチレンカーボネート / ジエチルカーボネート / メチルエチルカーボネート ( 1 / 1 / 1 重量比 ) ) に浸漬し、6 0 で 2 週間保存し、電解液から取り出し後、表面の電解液を軽くふき取り重量と厚みを測定し、重量変化率、厚み変化率を算出した。

## 【 数 1 】

$$\text{重量変化率}[\%] = ((\text{電解液浸漬後重量}[\text{g}] - \text{電解液浸漬前重量}[\text{g}]) / \text{電解液浸漬前重量}[\text{g}]) \times 100$$

40

$$\text{厚み変化率}[\%] = ((\text{電解液浸漬後厚み}[\mu\text{m}] - \text{電解液浸漬前厚み}[\mu\text{m}]) / \text{電解液浸漬前厚み}[\mu\text{m}]) \times 100$$

## 【 0 1 0 8 】

重量変化率 :

; 1 4 % 以下 ;  
 ; 1 9 % 以下 ;  
 ; 2 4 % 以下 ( 実用上問題なし ) ;  
 x ; 2 4 % 超。

厚み変化率 :

; 5 % 以下 ;

50

- ; 10%以下;
- ; 15%以下(実用上問題なし);
- x; 15%超。

## 【0109】

(耐熱性(135 熱収縮率))

二次電池セパレータをMD方向およびTD方向に長さ150mm×幅10mmの長方形に切り出し試験片とした。試験片に100mmの間隔で標線を描き、3.5gのおもりを吊して135に加熱した熱風オープン内に1時間設置し加熱処理を行った。熱処理後、試験片を取り出し、室温で24時間静置し、標線間距離を測定し、加熱前後の標線間距離の変化から熱収縮率を算出し、寸法安定性の指標とした。測定は各試験片ともMD方向およびTD方向に3サンプル実施して平均値で評価を行った。二次電池セパレータとしては、製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が60のものを使用した。

10

MD方向:

- ; 1.6%以下;
- ; 2.6%以下;
- ; 3.6%以下(実用上問題なし);
- x; 3.6%超。

TD方向:

- ; 2.3%以下;
- ; 3.5%以下;
- ; 4.7%以下(実用上問題なし);
- x; 4.7%超。

20

## 【0110】

(浸み込み性)

二次電池セパレータの表面に電解液(エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを1:2の体積比で混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.2mol/Lの濃度で溶解させた溶液)10μmを滴下し、浸み込むまでの時間を評価した。二次電池セパレータとしては、製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が60のものを使用した。

30

- ; 100秒以下;
- ; 120秒以下;
- ; 150秒以下;
- x; 150秒超。

## 【0111】

(充放電サイクル試験)

以下の方法に従って二次電池を製造し、試験を行った。

・正極の作製

正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>:85質量部、導電助剤であるアセチレンブラック:10質量部、およびバインダーであるPVDF:5質量部を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ15μmのアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面320mm、裏面250mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が150μmになるように正極合剤層の厚みを調整し、幅43mmになるように切断して、長さ340mm、幅43mmの正極を作製した。更に、この正極のアルミニウム箔の露出部にアルミニウム製のタブを接続した。

40

## 【0112】

・負極の作製

負極活物質である黒鉛:90質量部と、バインダーであるSBR:2質量部と粘度調整剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC):3質量部を、水を加え均一になるよう

50

に混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ10 $\mu$ mの集電体の両面に、活物質塗布長が表面20mm、裏面260mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が142 $\mu$ mになるように負極合剤層の厚みを調整し、幅45mmになるように切断して、長さ330mm、幅45mmの負極を作製した。更に、この負極の銅箔の露出部に銅製のタブを接続した。

#### 【0113】

##### ・電池の組み立て

上記のようにして得られた正極と負極とを、本発明で得られたセパレータを介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み4.2mm、幅34mmの角形状の電池ケース内に挿入し、電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを1：2の体積比で混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.2mol/Lの濃度で溶解させた溶液）を注入し、電池ケースの開口部を封止し、リチウム二次電池を作製した。電池組み立て後の予備充電（化成充電）では、電池の定格容量750mAhに対して20%にあたる電気量となるように、150mAで4.2Vまでの定電流充電と、その後4.2Vでの定電圧充電を、合計6時間行い、その後、150mAで3Vまで定電流放電を行った。

10

#### 【0114】

##### ・試験方法

二次電池を、25 $^{\circ}$ Cの恒温槽中で、前述の予備充電の後、0.5C-4.0V定電流定電圧充電後、0.5C-2.5V定電流放電を繰り返し行うことにより、サイクル特性の評価を行った。初期容量を100%とし、500サイクル後の電池容量を求め、維持率を算出した。二次電池としては、二次電池セパレータの製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が60 $^{\circ}$ Cのものとして使用した。

20

；86%以上；

；83%以上；

；80%以上（実用上問題なし）；

×；80%未満。

#### 【0115】

##### （高温保存安定性）

二次電池を、前述の予備充電の後、充放電サイクル試験と同じ条件で0.5C-4.0V定電流定電圧の充放電を5サイクル繰り返し充電した後、50 $^{\circ}$ Cの恒温槽に電池を入れて2週間貯蔵した。その後、電池を取り出して0.5C-2.5V定電流放電を行い、高温保存後の放電容量維持率を算出した。なお、50 $^{\circ}$ Cの恒温槽で貯蔵する直前の放電容量を100%とした。二次電池としては、二次電池セパレータの製造過程において、二次電池セパレータ用スラリーの乾燥温度が60 $^{\circ}$ Cのものとして使用した。

30

；75%以上；

；70%以上；

；65%以上（実用上問題なし）；

×；65%未満。

#### 【0116】

##### （不飽和カルボン酸単位の含有量）

ポリオレフィン樹脂の酸価をJIS K5407に準じて測定し、その値から不飽和カルボン酸単位の含有量を求めた。

40

#### 【0117】

##### （不飽和カルボン酸単位以外の単位の構成）

オルトジクロロベンゼン（d<sub>4</sub>）中で、120 $^{\circ}$ Cにて、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR分析（パリアン社製の分析装置を使用、300MHz）を行い求めた。<sup>13</sup>C-NMR分析では、定量性を考慮したゲート付きデカップリング法を用いて測定した。

#### 【0118】

##### （ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量）

50

重量平均分子量は、GPC分析（東ソー社製HLC-8020、カラムはSHODEX社製KF-804L2本、KF805L1本を連結して用いた。）を用い、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、流速1ml/min、40 の条件で測定した。約10mgの樹脂をテトラヒドロフラン5.5mLに溶解し、PTFEメンブランフィルターでろ過したものを測定用試料とした。ポリスチレン標準試料で作製した検量線から重量平均分子量を求めた。テトラヒドロフランに溶解し難い場合はオルトジクロロベンゼンで溶解した。

**【0119】**

（ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート（MFR））

樹脂のMFRはISO1133の記載に準じて190、21.2N荷重で測定した。

10

**【0120】**

（ポリオレフィン樹脂の融点）

DSC（Perkin Elmer社製DSC-7）を用いて、-50 から200まで昇温速度10 /分で昇温させた後、10 /分で急冷して-50 で5分間保持した。その後、-50 から200まで昇温速度10 /分で再昇温させて融点を測定した。

**【0121】**

（コーティング材料の固形分濃度）

セパレータ用コーティング材料を適量秤量し、これを150 で残存物（固形分）の質量が恒量に達するまで加熱したのち、秤量することにより、固形分濃度を求めた。

20

**【0122】**

（スラリーの乾燥塗布量）

スラリーの塗布前後の多孔性基材の重量から塗布量を求めた。塗布後の重量は完全に乾燥させた後の重量である。

**【0123】**

（ポリオレフィン樹脂「P-1」の製造）

プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン/エチレン=81.8/18.2質量%、重量平均分子量85,000）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を180 に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸14.0gとラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキシド6.0gとをそれぞれ2時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-1」を得た。

30

**【0124】**

（ポリオレフィン樹脂「P-2」の製造）

無水マレイン酸の量を30gに変更した以外は、ポリオレフィン樹脂「P-1」と同じ方法で、ポリオレフィン樹脂「P-2」を得た。

**【0125】**

（ポリオレフィン樹脂「P-3」の製造）

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラスト708、プロピレン/ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3質量%）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を170 に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸30.0gとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキシド6.0gとをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-3」を得た。

40

**【0126】**

（ポリオレフィン樹脂「P-4」の製造）

50

プロピレン/1-ブテン共重合体(質量比:プロピレン/1-ブテン=70/30)280gを4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、系内温度を170に保って攪拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸25.0gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド6.0gをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-4」を得た。

**【0127】**

(ポリオレフィン樹脂「P-5」の製造)

プロピレン重合体280gを4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、系内温度を200に保って攪拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸25.0gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド6.0gをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-5」を得た。

10

**【0128】**

(酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体A-1~A-4、A-6の製造)

ポリオレフィン樹脂として、表1に示した特性を有したポリオレフィン樹脂「P-1」~「P-5」を用いた。攪拌機を備えたヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器に、ポリオレフィン樹脂「P-1」~「P-5」のいずれかを75g、テトラヒドロフラン(THFと略す)を90g、N,N-ジメチルエタノールアミン4.5g及び蒸留水130.5gを仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を140~145に保ってさらに30分間攪拌した。その後、ヒーターの電源を切り60まで自然冷却した。冷却後60に保持し、攪拌及び減圧下で脱溶剤を行い、必要に応じて水を添加し、媒体を水に置換した。300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で加圧濾過(空気圧0.2MPa)し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体を得た。

20

ポリオレフィン樹脂として、表1に示したポリオレフィン樹脂「P-1」~「P-5」から、それぞれコーティング材料(水性分散体)「A-1」~「A-4」、「A-6」が得られた。固形分濃度は25質量%であった。

30

**【0129】**

(酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体A-5の製造)

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0gのポリオレフィン樹脂(ボンダインHX-8290、住友化学工業社製)、60.0gのイソプロパノール(和光純薬社製)、2.2gのトリエチルアミン(和光純薬社製)および177.8gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を120に保ってさらに20分間攪拌した。その後、ヒーターの電源を切り60まで自然冷却した。冷却後60に保持し、攪拌及び減圧下で脱溶剤を行い、必要に応じて水と1.5gのN,N-ジメチルエタノールアミンを添加し、媒体を水に置換した。300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で加圧濾過(空気圧0.2MPa)し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体A-5を得た。

40

**【0130】**

水性分散体における各樹脂の特性を表1に示した。

【表 1】

酸変性ポリオレフィン樹脂	組成(質量%)					樹脂特性		
	プロピレン	エチレン	1-ブテン	アクリル酸 エステル	無水 マレイン酸	重量平均 分子量	MFR (g/10 min)	融点 (°C)
P-1	80.6	17.9	0	0	1.5	50000	—	165
P-2	79.4	17.6	0	0	3.0	40000	—	142
P-3	62.8	23.2	11.0	0	3.0	80000	—	138
P-4	68.3	0	29.2	0	2.5	70000	—	90
HX-8290	0	80.0	0	18.0	2.0	—	65	81
P-5	98.0	0	0	0	2.0	—	50	160

10

## 【0131】

(ポリウレタン樹脂水性分散体 U - 1)

ポリエーテル型ポリウレタン樹脂水性分散体(楠本化成社製; NeoRez R - 600、固形分濃度 33 質量%、水分 67 質量%、100 mPa・s / 25 )を使用した。

## 【0132】

(ポリウレタン樹脂水性分散体 U - 2)

ポリエステル型ポリウレタン樹脂水性分散体(アデカ社製; アデカボンタイター HUX - 380、固形分濃度 37 質量%、水分 63 質量%、25 mPa・s / 25 )を使用した。

20

## 【0133】

(ポリウレタン樹脂水性分散体 U - 3)

ポリカーボネート型ポリウレタン樹脂水性分散体(三井武田ケミカル社製; タケラック W - 6010、固形分濃度 30 質量%、水分 70 質量%、30 mPa・s / 25 )を使用した。

## 【0134】

【表 2】

ウレタン種	
U-1	ポリエーテル型
U-2	ポリエステル型
U-3	ポリカーボネート型

30

## 【0135】

(ポリプロピレン微多孔フィルムの製造)

93.0 質量%のホモポリプロピレン、6.5 質量%のエチレン - オクテン - 1 共重合体 [MFR 18 g / 10 分 (190・2.16 Kg)]、0.3 質量%の N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、0.2 質量%の酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 I R G A N O X 1010)をドライブレンドした混合物を、二軸押出機に供給し、290 で溶融混練を行いペレット化した。次いでこのペレットを単軸押出機に供給して 210 で溶融押出を行い、20 μm カットの焼結フィルターで異物を除去したあと、Tダイから表面温度を 115 に制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに 12 秒間接するようにキャストして未延伸シートを得た。次いで、115 のセラミックロールで予熱を行いフィルムの MD 方向に 5 倍延伸を行った。一旦冷却後、次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、TD 方向に 145 で 7 倍に延伸した。そのまま、TD 方向に 10% のリラックスを掛けながら 150 で 5 秒間の熱セットし、厚み 20 μm のポリプロピレン微多孔フィルムを得た。得られたポリプロピレン微多孔フィルムの MD 方向の 135 熱収縮率は 5%、TD 方向の 135 熱

40

50

収縮率は18%であった。透気度は210秒/100mLであった。

【0136】

(ポリエチレン微多孔フィルムの製造)

93.0質量%のホモポリエチレンを用い、6.5質量%のエチレン-オクテン-1共重合体〔MFR18g/10分(190・2.16Kg)〕、0.3質量%のN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミド、0.2質量%の酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製IRGANOX1010)をドライブレンドした混合物を、二軸押出機に供給し、220で溶融混練を行いペレット化した。次いでこのペレットを単軸押出機に供給して210で溶融押出を行い、20μmカットの焼結フィルターで異物を除去したあと、Tダイから表面温度を115に制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに12秒間接するようにキャストして未延伸シートを得た。次いで、115のセラミックロールで予熱を行いフィルムのMD方向に5倍延伸を行った。一旦冷却後、次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、TD方向に145で7倍に延伸した。そのまま、TD方向に10%のリラックスを掛けながら150で5秒間の熱セットし、厚み20μmのポリエチレン微多孔フィルムを得た。得られたポリエチレン微多孔フィルムのMD方向の135熱収縮率は7%、TD方向の135熱収縮率は18%であった。透気度は210秒/100mLであった。

10

【0137】

<実施例1>

酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「A-1」とポリウレタン樹脂水性分散体「U-1」(ポリテル型)を、酸変性ポリオレフィン樹脂(固形分25質量%)とポリウレタン樹脂(固形分33質量%)の固形分質量比が80/20になるように配合し、固形分が25質量%になるように必要に応じて水を添加した。室温で5分間、混合攪拌し、コーティング材料「C-1」を得た。コーティング材料における体積平均粒子径、数平均粒子径および分散度を表3に示す。

20

【0138】

7gのコーティング材料「C-1」、8gの数平均粒子径が1.5μmのシリカ粒子、5gのイソプロパノール、80gの蒸留水を室温で混合し攪拌し、二次電池セパレータ用スラリー(塗料)を得た。

【0139】

得られた二次電池セパレータ用スラリーを1枚のポリプロピレン微多孔フィルムの片面(溶融押出時にドラムに接触した面)に、乾燥後の多孔質層の厚みが4μmになるようにワイヤーバー(12)を用いてバーコーター方式で塗布し、60または100で1分間乾燥させて多孔質層を形成し、二次電池セパレータを作製した。

30

【0140】

<実施例2~11、比較例1~4>

表3または表4に示す酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体とポリウレタン樹脂水性分散体の固形分質量比とスラリー中の非導電性粒子の含有質量比を、表3または表4に示したように配合した以外は、実施例1と同様の操作を行い、二次電池セパレータ用スラリーと二次電池セパレータを得た。なお、実施例7、比較例2はポリエチレン微多孔フィルムを用いた。

40

【0141】

<比較例5>

酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「A-1」とテルペン樹脂エマルジョン「T-1」(ナノレットR-1050、ヤスハラケミカル株式会社製)を、酸変性ポリオレフィン樹脂(固形分)と「T-1」の固形分質量比が60/40になるように配合し、室温で5分間、混合攪拌し、コーティング材料「C-14」を得た。

【0142】

7gのコーティング材料「C-14」、8gの数平均粒子径が1.5μmのシリカ粒子、5gのイソプロパノール、80gの蒸留水を室温で混合し攪拌し、二次電池セパレータ

50

用スラリー（塗料）を得た。

【0143】

得られた二次電池セパレータ用スラリーを用いたこと以外、実施例1と同様の方法により、二次電池セパレータを作製した。

【0144】

各実施例／比較例で得られたコーティング材料およびセパレータの評価結果および当該セパレータを用いた二次電池の評価結果を表3および表4に示した。

【0145】

【表 3】

スラリー成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	
コーティング 材料 (水性 分散体)	種類	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	
	酸変性ポリオレフィン樹脂(A)水性分散体	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-1	A-1	A-1	
	ウレタン樹脂(B)水性分散体	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-2	U-1	
	固形分質量比(A)/(B)	80/20	60/40	50/50	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	
	体積平均粒子径(Dv)(μm)	0.15	0.12	0.10	0.06	0.25	0.15	0.12	0.28	0.16	0.17	0.12	
	数平均粒子径(Dn)(μm)	0.07	0.06	0.05	0.03	0.11	0.07	0.07	0.07	0.16	0.07	0.06	
	分散度(Dv / Dn)	2.1 A	2.0 A	2.0 A	2.0 A	2.2 B	2.1 A	1.7 A	1.8 A	2.4 C	2.4 C	2.0 A	
	非導電性粒子(種類; 平均一次粒子径)	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	シリカ 1.5 μm	
	スラリー中の非導電性粒子の含有質量比 <sup>(1)</sup>	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92	
	セルレータ 特性	低温接着性(60℃乾燥)(N/cm)	4.9○	5.1◎	5.2◎	5.5◎	5.4◎	4.9○	5.0○	5.0○	4.7△	4.0△	5.7◎
電池特性	接着性(100℃乾燥)(N/cm)	5.3◎	5.6◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	透気度(秒/100ml) <sup>(2)</sup>	234◎	231◎	228◎	220◎	250◎	233◎	215◎	246◎	248◎	225◎	268○	
	耐電解液性	重量変化% <sup>(2)</sup> 厚み変化% <sup>(2)</sup>	13◎ 5◎	14◎ 5◎	19○ 8○	13◎ 5◎	16○ 8○	19○ 10○	20△ 11△	13◎ 5◎	18○ 9○	23△ 13△	14◎ 5◎
	耐熱性 MD 方向 <sup>(2)</sup>	1.6◎(1.3◎)	1.5◎(1.2◎)	1.3◎	1.5◎	1.9○	3.0△	1.7○	1.7○	2.6○	2.6○	3.6△	2.6○
	耐熱性 TD 方向 <sup>(2)</sup>	2.3◎(2.2◎)	2.1◎(2.0◎)	2.1◎	2.2◎	2.6○	4.2△	2.4○	2.4○	3.4○	3.3○	4.3△	3.5○
	浸み込み性(秒) <sup>(2)</sup>	120○	100◎	90◎	98◎	98◎	97◎	98◎	98◎	98◎	98◎	100◎	120○
	充放電サイクル試験 <sup>(2)</sup>	85○(88◎)	87◎(89◎)	85○	88◎	85○	83○	86◎	86◎	83○	84◎	80△	80△
	高温保存安定性 <sup>(2)</sup>	73○(76◎)	77◎(79◎)	75◎	78◎	72○	68△	75◎	75◎	70○	76◎	65△	69△
	(1) 酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)ノ非導電性粒子の含有質量比。												
	(2) 二次電池セルレータ製造時のスラリーの乾燥温度が60℃の場合の評価結果である(括弧内の評価結果は乾燥温度が100℃の場合の評価結果である)。												

10

20

30

40

50

【表 4】

スラリー成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
種類	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
酸変性ポリオレフィン樹脂(A)水性分散体	A-1	A-5	-	A-1	A-1
ウレタン樹脂(B)水性分散体	-	-	U-1	U-1	T-1
固形分質量比(A)/(B)	100/0	100/0	0/100	30/70	60/40
体積平均粒子径(Dv)( $\mu\text{m}$ )	0.15	0.12	0.03	0.09	0.14
数平均粒子径(Dn)( $\mu\text{m}$ )	0.07	0.08	0.02	0.04	0.07
(A)+(B)	2.1 A	1.5 A	1.5 A	2.3 B	2.0 A
分散度(Dv / Dn)	シカ	シカ	シカ	シカ	シカ
非導電性粒子(種類、平均一次粒子径)	1.5 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$
スラリー中の非導電性粒子の含有質量比 <sup>(1)</sup>	8/92	8/92	8/92	8/92	8/92
低温接着性(60°C乾燥)(N/cm)	2.9 x	3.8 x	5.2 ⊙	5.1 ⊙	4.3 Δ
接着性(100°C乾燥)(N/cm)	5.1 ⊙	-	-	-	-
透気度(秒/100ml) <sup>(2)</sup>	235 ⊙	220 ⊙	210 ⊙	240 ⊙	235 ⊙
耐電解液性	11 ⊙	8 ⊙	60 x	53 x	溶解
重量変化% <sup>(2)</sup>	5 ⊙	5 ⊙	23 x	23 x	溶解
厚み変化% <sup>(2)</sup>	4.0 x (1.6 ⊙)	3.8 x	2.6 ⊙	2.3 ⊙	3.8 x
耐熱性 MD 方向(% <sup>(2)</sup> )	6.2 x (2.3 ⊙)	5.8 x	3.7 Δ	3.5 ⊙	4.4 Δ
耐熱性 TD 方向(% <sup>(2)</sup> )	180 x	170 x	75 ⊙	80 ⊙	60 ⊙
浸み込み性(% <sup>(2)</sup> )	71 x (86 ⊙)	75 x	72 x	72 x	52 x
充放電サイクル試験(% <sup>(2)</sup> )	53 x (75 ⊙)	55 x	58 x	59 x	45 x
高温保存安定性(% <sup>(2)</sup> )					

(1) 酸変性ポリオレフィン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B) / 非導電性粒子の含有質量比。

(2) 二次電池セパレータ製造時のスラリーの乾燥温度が60°Cの場合の評価結果である(括弧内の評価結果は乾燥温度が100°Cの評価結果のものである)。

10

20

30

40

## 【0147】

表3から明らかのように、実施例1～11で得られた二次電池セパレータ用スラリー(塗料)は、低温接着性、耐電解液性に優れていた。これらを用いた二次電池は、サイクル特性、高温保存安定性に優れた結果を示していた。

## 【0148】

一方、比較例1、2で得られた二次電池セパレータ用スラリーは、コーティング材料が

50

酸変性ポリオレフィン樹脂（A）のみからなるものであったため、低温接着性に劣るものであった。この二次電池セパレータ用スラリーを用いた二次電池は、サイクル特性、高温保存安定性に劣るものであった。

比較例3、4で得られた二次電池セパレータ用スラリーは、コーティング材料がウレタン樹脂のみであったか、またはウレタンの比率が大きいものであったため、耐電解液性に劣るものであった。この二次電池セパレータ用スラリーを用いた二次電池は、サイクル特性、高温保存安定性に劣るものであった。

比較例5で得られた二次電池セパレータ用スラリーは、テルペン系樹脂を用いた粘着剤であり、低温接着性に優れるものの電解液に溶解してしまうため、二次電池セパレータ用スラリーとして用いることが出来ない。

【産業上の利用可能性】

【0149】

本発明のセパレータ用コーティング材料および非導電性粒子を含むセパレータ形成用スラリーを用いて製造されたセパレータを備えた二次電池は、特にその用途に制限はないが、例えば自動車、携帯電子機器、バックアップ電源等の用途に有用である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK03A AK51A AK70A AK71A AL07A BA02 CC00A DJ00B EH46A GB41  
GB56  
5H021 BB12 CC03 CC04 EE04 EE09 HH01 HH03