

(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2021-44153

(P2021-44153A)

(43) 公開日 令和3年3月18日(2021.3.18)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H 0 1 M 50/409 (2021.01) H 0 1 M 2/16 P 5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2019-165523 (P2019-165523)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	令和1年9月11日 (2019.9.11)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人	100106518
			弁理士 松谷 道子
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(72) 発明者	太田 有紀
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	岩崎 秀治
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		Fターム(参考)	5H021 EE15 EE17 HH01 HH02 HH06 HH07

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】初期出力特性の高い非水電解質電池を提供でき、かつ、高い機械的強度を有する非水電解質電池用セパレータ、およびその製造方法、ならびに前記非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池を提供すること。

【解決手段】

架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、前記多孔膜は、下記式(1-1)または下記式(1-2)：

$$1.6 \quad (T_A - T_B) / (M_B - M_A) \quad (1-1)$$

$$0.5 \quad (T_A - T_B) \quad (1-2)$$

〔式(1-1)および式(1-2)中、 T_A () はエチレン変性量27モル%の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 T_B () は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 M_A (モル%) はエチレン変性量27モル%の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表し、 M_B (モル%) は前記多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表す、ただし、 $M_A < M_B$ である〕を満足する、ここで、 $M_A < M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式(1-1)を満足し、 $M_A = M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式(1-2)を満足する、非水電解質電池用セパレータ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、前記多孔膜は、下記式 (1 - 1) または下記式 (1 - 2) :

$$1.6 \quad (T_A - T_B) / (M_B - M_A) \quad (1 - 1)$$

$$0.5 \quad (T_A - T_B) \quad (1 - 2)$$

〔式 (1 - 1) および式 (1 - 2) 中、 T_A () はエチレン変性量 27 モル% の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 T_B () は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 M_A (モル%) はエチレン変性量 27 モル% の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表し、 M_B (モル%) は前記多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表す、ただし、 $M_A < M_B$ である〕

を満足する、ここで、 $M_A < M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式 (1 - 1) を満足し、 $M_A = M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式 (1 - 2) を満足する、非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記多孔膜は、下記式 (2) :

$$0.5 \quad (Q_B / Q_A) < 1.0 \quad (2)$$

〔式 (2) 中、 Q_A は未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を表し、 Q_B は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を表す〕

を満足する、請求項 1 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 3】

前記架橋構造は、多官能性エポキシドおよび / または多官能性イソシアネートに由来する架橋構造を含む、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記多孔膜の空隙率は 20 % 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記多孔膜は、1 μ m 以上 50 μ m 未満の厚みを有する平膜状である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率は 27 ~ 60 モル% であり、かつ、ケン化度は 80 モル% 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池用セパレータ、およびこれを含む非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器などの携帯端末や電気自動車およびハイブリット自動車等の普及に伴い、種々の非水電解質電池が開発されている。リチウムイオン二次電池などの非水電解質電池は、その用途に応じて形態、容量および性能等において異なるが、一般的に、セパレータ (分離膜) を介して正極と負極を設置し、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiTFSI$ (リチウム (ビストリフルオロメチルスルホニルイミド))、 $LiFSI$ (リチウム (ビスフルオロスルホニルイミド)) のようなりチウ

10

20

30

40

50

ム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

【 0 0 0 3 】

上記のような構造を有する非水電解質電池では水系電池と比較して、外熱による温度上昇、過充電、内部短絡や外部短絡等による発煙、発火、破裂等の危険性が生じやすく、高い安全性が要求されている。従来、安全性を確保するため、非水電解質電池を構成するセパレータの多くは多孔膜（多孔質フィルム）からなり、電池内部の温度が上昇すると孔の閉塞により電流やイオンの流れを遮断する、いわゆるシャットダウン機能を有する。そのようなセパレータとしてポリオレフィン系樹脂からなる多孔膜が広く採用されており、例えば、より高い安全性の向上を目的としてフィラー粒子およびバインダーを含む被覆層を設けた、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質のセパレータが提案されている（特許文献 1）。また、多孔膜としては、湿式凝固法により製造されるエチレン - ビニルアルコール共重合体からなる多孔膜が知られており（特許文献 2）、エチレン - ビニルアルコール共重合体多孔膜のセパレータ用途としての使用も提案されている（特許文献 3）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 0 9 1 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開昭 4 9 - 1 1 3 8 5 9 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開昭 5 6 - 4 9 1 5 7 号 公 報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 に記載されるような、多孔膜にフィラー粒子やバインダーを含む被覆層を設けたセパレータでは、電気素子の内部抵抗が増加して出力特性の低下が生じやすく、充放電サイクルが進むにつれて容量が急激に低下することによりサイクル寿命が短くなるといった問題がある。また、多孔膜に被覆層を設ける工程が必要となるため、生産コストの上昇や生産性の低下といった問題もある。

一方、特許文献 2 および特許文献 3 に記載されるようなエチレン - ビニルアルコール共重合体多孔膜は、非水電解質電池のセパレータとしての機械的強度や電池構成部材としての性能において十分でない場合があった。特に、非水電解質電池の作製において、これらのセパレータを含む非水電解質電池は、注液工程後の抵抗が十分に低下または安定化するまでに長時間を要することがあった。そのため、前記注液工程直後の出力特性、すなわち、初期出力特性を向上できるセパレータが求められている。

30

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、初期出力特性の高い非水電解質電池を提供でき、かつ、高い機械的強度を有する非水電解質電池用セパレータ、およびその製造方法、ならびに前記非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、非水電解質電池用セパレータが、架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、さらに、エチレン変性量 2 7 モル % の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の融点を T_A 、エチレン変性量を M_A 、前記多孔膜の融点を T_B 、前記多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を M_B としたとき、 $M_A < M_B$ である場合には、前記融点の差 $(T_A - T_B)$ と、前記エチレン変性量の差 $(M_B - M_A)$ との比 $(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$ が、または $M_A = M_B$ である場合には、前記融点の差 $(T_A - T_B)$ が、特定の範囲内にある多孔膜によれば、初期出力特性が高く、かつ、高い機械的強度を有する非水電解質電池用セパレータが得られることを見出し、本発明を完成した。

40

50

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、以下の好適な態様を提供するものである。

[1] 架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、前記多孔膜は、下記式 (1 - 1) または下記式 (1 - 2) :

$$1.6 \quad (T_A - T_B) / (M_B - M_A) \quad (1 - 1)$$

$$0.5 \quad (T_A - T_B) \quad (1 - 2)$$

[式 (1 - 1) および式 (1 - 2) 中、 T_A () はエチレン変性量 27 モル% の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 T_B () は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 M_A (モル%) はエチレン変性量 27 モル% の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表し、 M_B (モル%) は前記多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表す、ただし、 $M_A = M_B$ である]

を満足する、ここで、 $M_A < M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式 (1 - 1) を満足し、 $M_A = M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式 (1 - 2) を満足する、非水電解質電池用セパレータ。

[2] 前記多孔膜は、下記式 (2) :

$$0.5 \quad (Q_B / Q_A) < 1.0 \quad (2)$$

[式 (2) 中、 Q_A は未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を表し、 Q_B は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を表す]

を満足する、前記 [1] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[3] 前記架橋構造は、多官能性エポキシドおよび / または多官能性イソシアネートに由来する架橋構造を含む、前記 [1] または [2] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[4] 前記多孔膜の空隙率は 20 % 以上である、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[5] 前記多孔膜は、1 μ m 以上 50 μ m 未満の厚みを有する平膜状である、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[6] 前記架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率は 27 ~ 60 モル% であり、かつ、ケン化度は 80 モル% 以上である、前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[7] 前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、高い初期出力特性と高い機械的強度とを両立した非水電解質電池用セパレータ、およびその製造方法、ならびに前記非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池を提供することができる。

また、本発明は、初期出力特性が高いため、注液工程に要する時間が短縮され、生産効率の高い非水電解質電池を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 1 】

[非水電解質電池用セパレータ]

本発明の非水電解質電池用セパレータ (以下、「本発明のセパレータ」ともいう) は、架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、非水電解質電池における正極と負極を隔離し、かつ、電解液を通液もしくは保持して正極と負極との間でイオンを通すイオン輸送性を有する。

【 0 0 1 2 】

本発明のセパレータにおいて、前記多孔膜は、下記式(1-1)または下記式(1-2)：

$$1.6 \leq (T_A - T_B) / (M_B - M_A) \quad (1-1)$$

$$0.5 \leq (T_A - T_B) \quad (1-2)$$

〔式(1-1)および式(1-2)中、 T_A () はエチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 T_B () は前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される融点を表し、 M_A (モル%) はエチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表し、 M_B (モル%) は前記多孔膜を構成するエチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を表す、ただし、 $M_A = M_B$ である〕

10

を満足する、ここで、 $M_A < M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式(1-1)を満足し、 $M_A = M_B$ である場合、前記多孔膜は前記式(1-2)を満足する。

【0013】

すなわち、 $M_A < M_B$ である場合、前記融点の差($T_A - T_B$)の、前記エチレン変性量の差($M_B - M_A$)に対する比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)は、1.6以上である。前記比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)が大きいほど、エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体と比較して、前記多孔膜は、架橋度が高いおよび/または結晶性が低いことを表す。前記比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)が上記下限値未満であると、セパレータの機械的強度、および、電解液との親和性向上を両立できない。また、本発明において、前記比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)は、セパレータの機械的強度、および電解液との親和性の観点から、好ましくは1.7以上、より好ましくは1.8以上、さらに好ましくは2以上である。また、セパレータの耐熱性および機械的強度の観点から、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下である。なお、前記融点は、示差走査熱量計によって測定でき、詳細には、実施例に記載の方法により測定できる。また、前記エチレン変性量は $^1\text{H-NMR}$ によって測定できる。

20

【0014】

また、 $M_A = M_B$ である場合、前記融点の差($T_A - T_B$)は、0.5以上である。前記融点の差($T_A - T_B$)が大きいほど、エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体と比較して、前記多孔膜は、架橋度が高いおよび/または結晶性が低いことを表す。前記融点の差($T_A - T_B$)が0.5未満であると、セパレータの電解液との親和性が低下し、初期出力特性の低下が生じる。また、本発明において、 $M_A = M_B$ である場合の前記融点の差($T_A - T_B$)は、機械的強度の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上である。また、耐熱性の観点から、好ましくは40以下、より好ましくは35以下、さらに好ましくは33以下、特に好ましくは30以下である。

30

【0015】

前記エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体とは、ケン化度100モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を示す。また、前記エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体の水酸基変性量は、50~73モル%であってよく、好ましくは55~73モル%、より好ましくは60~73モル%、さらに好ましくは73モル%である。なお、前記水酸基変性量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定できる。

40

【0016】

$M_A < M_B$ である場合には前記比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)が、 $M_A = M_B$ である場合には前記融点の差($T_A - T_B$)が、上記範囲内であると、本発明のセパレータを構成する多孔膜が適度な架橋構造および/または結晶性を有するため、高い初期出力特性と高い機械的強度とを両立した非水電解質電池用セパレータを得ることができると考えられる。さらに、注液工程に要する時間を短縮できるため、生産効率の高い非水電解質電池を提供することができる。また、前記比率($(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$)または前記

50

融点の差 ($T_A - T_B$) が上記範囲内であると、本発明のセパレータを構成する前記多孔膜の電解液に対する濡れ性が向上すると考えられる。なお、本明細書中、「初期出力特性」とは、非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池を作製するための注液工程の直後（例えば、5分後）の出力特性を示す。具体的には、「初期出力特性が高い」とは、注液後の抵抗変化率が小さいこと、および/または、注液後、抵抗が十分に低下または安定化するまでに要する時間が短いことを示す。

【0017】

本発明において、 $M_A < M_B$ である場合、前記融点の差 ($T_A - T_B$) は、前記式 (1 - 1) を満足する限り制限されないが、機械的強度の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは5以上である。また、耐熱性の観点から、好ましくは40以下、より好ましくは35以下、さらに好ましくは33以下、特に好ましくは30以下である。前記融点の差 ($T_A - T_B$) が大きいほど、エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体と比較して、前記多孔膜は、機械的強度に優れる。前記融点の差 ($T_A - T_B$) が上記下限値以上であると、電解液との親和性が向上しやすく、初期出力特性が向上しやすい。また、前記融点の差 ($T_A - T_B$) が上記上限値以下であると、初期出力特性と機械的強度との両立がしやすくなる。

【0018】

前記式 (1 - 1) 中の前記 ($T_A - T_B$) / ($M_B - M_A$) において、 M_A は27モル%であり、 T_A は、通常一定の値である。そのため、前記比率 ($T_A - T_B$) / ($M_B - M_A$) は、 M_B および T_B を調整することにより、所定の範囲に調整できる。なお、 T_B は、前記多孔膜を構成するエチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量 M_B 、ケン化度、架橋構造または架橋度などにより調整できる。具体的には、前記多孔膜を構成するエチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量 M_B を低下させると、前記エチレン変性量の差 ($M_B - M_A$) を小さくして、前記比率 ($T_A - T_B$) / ($M_B - M_A$) を大きくできる。また、前記エチレン変性量 M_B または前記架橋度を低下させると、前記多孔膜の融点 (T_B) が高くなり、前記融点の差 ($T_A - T_B$) を小さくして、前記比率 ($T_A - T_B$) / ($M_B - M_A$) を小さくできる。また、前記エチレン変性量 M_B または前記架橋度を高くすると、前記多孔膜の融点 (T_B) が低くなり、前記融点の差 ($T_A - T_B$) を大きくして、前記比率 ($T_A - T_B$) / ($M_B - M_A$) を大きくできる。また、前記架橋構造および架橋度は、後述の架橋剤の種類、および架橋剤の含有量または添加量により調整できる。

【0019】

また、前記式 (1 - 2) 中の前記 ($T_A - T_B$) において、 T_A は、通常一定の値である。そのため、前記融点の差 ($T_A - T_B$) は、 T_B を調整することにより、所定の範囲に調整できる。 T_B は、前記多孔膜を構成するエチレン-ビニルアルコール系共重合体のケン化度、架橋構造または架橋度などにより調整できる。具体的には、前記架橋度を低下させると、前記多孔膜の融点 (T_B) が高くなり、前記融点の差 ($T_A - T_B$) を小さくできる。また、前記架橋度を高くすると、前記多孔膜の融点 (T_B) が低くなり、前記融点の差 ($T_A - T_B$) を大きくできる。また、前記架橋構造および架橋度は、後述の架橋剤の種類、および架橋剤の含有量または添加量により調整できる。

【0020】

また、本発明のセパレータを構成する前記多孔膜の融点 (T_B) は、前記式 (1 - 1) または前記式 (1 - 2) を満足する限り、特に制限されないが、耐熱性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは110以上、さらに好ましくは120以上である。また、機械的強度および初期出力特性の観点から、好ましくは250以下、より好ましくは230以下、さらに好ましくは210以下である。

【0021】

前記エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体の粘度平均重合度は特に制限されず、前記多孔膜を構成する架橋構造を有するエチレン-ビニル

10

20

30

40

50

アルコール系共重合体と同程度の粘度平均重合度であってよく、例えば、互いの粘度平均重合度の差は、好ましくは $\pm 20\%$ 以内、より好ましくは $\pm 15\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 10\%$ 以内である。

【0022】

(架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体)

本発明のセパレータは、架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体 (以下、単に、架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体とも称する) から構成される多孔膜からなる。本発明において、前記架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体を構成する架橋前のエチレン - ビニルアルコール系共重合体としては、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体などのエチレン - ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものを用いることができる。本発明において、前記エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量 (エチレン含有率) は、好ましくは $27 \sim 60$ モル%である。また、本発明において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量は、より好ましくは 27 モル%超、さらに好ましくは 30 モル%以上であり、また、より好ましくは 55 モル%以下、さらに好ましくは 50 モル%以下である。エチレン変性量が上記下限値以上であると、得られる多孔膜の耐水性を向上させやすくなり、また、エチレン変性量が上記上限値以下であると、エチレン - ビニルアルコール系共重合体が適度な親水性を有するため、多孔膜への加工がしやすくなる。

【0023】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体におけるケン化度は、好ましくは 80 モル%以上であり、より好ましくは 90 モル%以上であり、さらに好ましくは 95 モル%以上である。ケン化度が上記下限値以上であると、成形性が良好であり、高い機械的強度を有するセパレータを得ることができ得る。ケン化度の上限は特に限定されるものではないが、 100 モル%以下であり、完全ケン化 (すなわち、ケン化度 100 モル%) のものを用いることが特に好ましい。なお、通常、ケン化度が 99 モル%以上であれば、完全ケン化であると判断される。本発明の一実施態様において、本発明のセパレータを形成するためのエチレン - ビニルアルコール系共重合体としては、エチレン含有率が $20 \sim 60$ モル%であり、かつ、ケン化度が 80 モル%以上のものが好ましい。

【0024】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体の共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0025】

本発明において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン単位およびビニルアルコール単位以外に、これらの単位と共重合し得る単量体に由来する構造単位 (以下、「他の構造単位」ともいう) が含まれていてもよい。そのような他の構造単位としては、例えば、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセンなどの α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、あるいはモノまたはジアルキルエステルなど；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸またはその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N - ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。エチレン - ビニルアルコール系共重合体が、他の単量体に由来する構造単位を含む場合、その含有量は 15 モル%以下であることが好ましく、 10 モル%以下であることがより好ましい。

【0026】

本発明において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体は架橋構造を有している。架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体は、架橋構造を有することにより、多孔膜 (セパレータ) の機械的強度を向上できると共に、初期出力特性を向上できる。前記初期出力特性の向上は、前記共重合体が架橋構造を有することにより、前記共重合体の結晶性が低

10

20

30

40

50

下および電解液との親和性が向上して、前記共重合体から構成される多孔膜（セパレータ）の非水電解質電池の電解液に対する濡れ性が向上するためであると考えられる。

【0027】

前記架橋構造は、前記架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体を構成する、架橋前（架橋構造が導入される前）のエチレン - ビニルアルコール系共重合体中のビニルアルコール単位に含まれる水酸基と反応し得る少なくとも2つの官能基を有する化合物（以下、「架橋剤」ともいう）に由来する構造である。前記架橋前のエチレン - ビニルアルコール系共重合体と架橋剤とを反応させることにより、ビニルアルコール単位中の水酸基を架橋点として形成される架橋構造として導入し得る。

【0028】

本発明において、架橋前のエチレン - ビニルアルコール系共重合体に架橋構造を導入し得る架橋剤としては、例えば、多官能性イソシアネート、多官能性エポキシド、多官能性アルデヒド、多官能性カルボン酸などの有機架橋剤；ホウ素化合物、ケイ素化合物などの無機架橋剤などが挙げられる。これらの架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの架橋剤のうち、有機架橋剤を用いることが好ましい。

【0029】

前記多官能性イソシアネートは、特に制限されず、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート、芳香族イソシアネートのいずれであってもよく、これらのイソシアネートのポリマーであってもよい。前記脂肪族イソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチ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（HDI）、2, 2, 4 - または 2, 4, 4' - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイソシアネートなどの芳香族トリイソシアネートなどが挙げられる。これらの多官能性イソシアネートのうち、初期出力特性、機械的強度および耐電位性の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートが好ましい。

【0030】

前記多官能性エポキシドとしては、特に制限されず、例えば、エピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンと、ヒドロキシル基を2個以上有する化合物とから合成されるグリシジルエーテル型のものが挙げられる。具体的には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールなどのフェノール性化合物とホルムアルデヒドの縮合によって得られるノボラック形のフェノール系縮合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリントリグリシジルエーテル、ポリグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの多官能性エポキシドのうち、機械的強度の観点から、より好ましくはジグリシジルエーテルの高分子量体、さらに好ましくは入手性の観点からポリエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

【0031】

前記多官能性アルデヒドとしては、グリオキサル、グルタルアルデヒド、ノナンジアル、イソフタルジアルデヒドなどのジアルデヒドおよびこれらのジアセタールなどが挙げられる。

【0032】

前記多官能性カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；テレフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；クエン酸などのトリカルボ

10

20

30

40

50

ン酸などが挙げられる。

【0033】

これらの架橋剤のうち、初期出力特性および機械的強度の観点から、多官能性イソシアネート、多官能性エポキシドが特に好ましい。架橋剤が多官能性イソシアネートおよび／または多官能性エポキシドであると、初期出力特性と機械的強度とをより高いレベルで両立できる。架橋剤が多官能性イソシアネートおよび／または多官能性エポキシドであると、初期出力特性および機械的強度を向上できる理由の詳細は明らかではないが、多官能性イソシアネートおよび／または多官能性エポキシドは、100 以下の条件下において架橋剤と水酸基（ヒドロキシル基）との反応性が高く架橋構造を形成架橋し易いこと、および、これらの架橋剤は、脱離基を有していないため、架橋剤と水酸基（ヒドロキシル基）とが反応して架橋構造を形成する際に、水などの脱離が生じず、生成した化合物に適度な電解液親和性を付与でき得ることに起因すると考えられる。

10

【0034】

架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体において、上記架橋構造を導入する架橋剤に由来する構造単位の含有量は、架橋前エチレン・ビニルアルコール系共重合体の水酸基量に対して、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上、さらに好ましくは0.5モル%以上であり、また、好ましくは15モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。架橋構造を導入する架橋剤に由来する構造単位の含有量が上記範囲内であると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体と架橋剤との分子間で適度な架橋構造が形成され、得られるセパレータの、機械的強度や初期出力特性を高めることができる。また、前記架橋剤の含有量が上記上限値以下であると、適度な範囲内の融点を有する、すなわち、高い耐熱性を有するセパレータを得やすくなる。前記架橋剤の含有量が下限値以上であると、初期出力特性および機械的強度を向上しやすくなる。

20

【0035】

架橋前のエチレン・ビニルアルコール系共重合体への架橋構造の導入は、該共重合体から多孔膜を形成するための製膜工程前または製膜工程後に、未架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体と上述したような架橋剤とを反応させることにより行うことができる。この場合、架橋剤の添加量は、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の総質量に対して、好ましくは0.001～12質量%、より好ましくは0.01～8質量%、さらに好ましくは0.05～5質量%である。また、エチレン・ビニルアルコール系共重合体への架橋構造の導入は、凝固液に架橋剤を添加して行ってもよく、この場合、架橋剤の添加量は、凝固液の総質量に対し、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。なお、架橋構造が導入されているか否かは、例えば赤外分光法や元素分析等で得られた膜の架橋剤由来のピークが観測されるか否かで確認することができる。

30

【0036】

架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の融点は、好ましくは110～220 である。前記融点が上記上限値以下であると、多孔質膜を成形しやすく、また、前記融点が上記下限値以上であると、耐熱性の高いセパレータを得やすい。本発明において、前記融点は、より好ましくは210 以下、さらに好ましくは200 以下であり、また、より好ましくは110 以上、さらに好ましくは120 以上である。なお、前記融点は、示差走査熱量計によって測定できる。

40

【0037】

本発明において、架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法により調製することができる。

【0038】

本発明のセパレータは、架橋構造を有するエチレン・ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなる。本発明のセパレータ（多孔膜）における架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の含有量は、セパレータの総質量に対して、通常、90質量%以

50

上であり、好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは97質量%以上である。本発明のセパレータは、実質的に架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる多孔膜（すなわち、セパレータの総質量に対する架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の含有量が100質量%）からなっているもよい。

【0039】

本発明のセパレータにおいて、前記多孔膜は、示差走査熱量計により測定される、未架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を Q_A 、前記多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量を Q_B としたとき、前記式(2)を満足することが好ましい。すなわち、前記 Q_A と前記 Q_B との比(Q_B / Q_A)は、好ましくは0.5以上1.0未満である。前記吸熱ピーク熱量の比(Q_B / Q_A)の値が小さいほど、未架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体と比較して、前記多孔膜の架橋度が高いおよび/または結晶性が低いことを意味する。

10

【0040】

前記吸熱ピーク熱量の比(Q_B / Q_A)が上記範囲内であると、本発明のセパレータを構成する多孔膜が適度な架橋構造および/または結晶性を有するためか、高い初期出力特性と高い機械的強度とを両立した非水電解質電池用セパレータを得やすい。本発明において、前記吸熱ピーク熱量の比(Q_B / Q_A)は、初期出力特性の観点から、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.75以上であり、また、機械的強度の観点から、より好ましくは0.99以下、さらに好ましくは0.98以下、特に好ましくは0.95以下である。

20

【0041】

前記結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量(Q_A)を有する未架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体は、前記多孔膜を構成する架橋構造を有するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の、架橋構造が導入される前のエチレン・ビニルアルコール系共重合体を意味する。前記架橋構造が導入される前のエチレン・ビニルアルコール系共重合体としては、架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体を得るための原料の未架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体を用いてもよく、架橋エチレン・ビニルアルコール系共重合体の構造をNMR分析などにより決定し、同様の構造を有する未架橋のエチレン・ビニルアルコール系共重合体を用いてもよい。

【0042】

前記吸熱ピーク熱量の比(Q_B / Q_A)は、前記多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の架橋構造または架橋度、および前記多孔膜の膜構造などにより調整でき、例えば前記架橋度を上昇させると、吸熱ピーク熱量の比(Q_B / Q_A)は、低下する。また、前記架橋構造および架橋度は、後述の架橋剤の種類および架橋剤の含有量または添加量により調整できる。

30

【0043】

なお、「結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量」は、示差走査熱量計により測定される、1サイクル目の融点の吸熱ピークにおける吸熱量を意味する。前記結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量は、示差走査熱量計によって測定でき、詳細には、実施例に記載の方法により測定できる。

40

【0044】

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、非水電解質電池の電解液に対して高い濡れ性を有しており、吸液性も高い。本発明のセパレータを構成する多孔膜の吸液性を示す吸液高さは、好ましくは1.5mm以上、より好ましくは1.8mm以上、さらに好ましくは2mm以上である。前記吸液高さが上記下限値以上であると、前記多孔膜の電解液に対する濡れ性が向上しやすく、初期出力特性を高めやすい。さらに、注液工程に要する時間を短縮しやすいため、生産効率の高い非水電解質電池を提供でき得る。また、前記吸液高さは、好ましくは3.5mm以下、より好ましくは3.0mm以下、さらに好ましくは2.8mm以下である。前記吸液高さが上記上限値以下であると、セパレータの電解液の保持性を低く維持しやすいため、セルの設計容量を高めやすく、結果として、高容量の電池を

50

作製しやすい。なお、前記吸液高さは、大きさ5 mm×60 mmの前記多孔膜の端0.5 mmを、炭酸プロピレンに1分間浸漬したときに、前記多孔膜が前記炭酸プロピレンを吸い上げた高さを示し、詳細には、実施例に記載の方法で測定できる。

【0045】

本発明のセパレータを構成する多孔膜の炭酸プロピレンに対する接触角（静的接触角）は、好ましくは45°以下、より好ましくは38°以下、さらに好ましくは35°以下である。前記接触角が上記上限値以下であると、前記多孔膜の濡れ性が向上し、初期出力特性の向上および注液工程に要する時間を短縮しやすい。また、前記多孔膜の接触角は、好ましくは20°以上、より好ましくは25°以上、さらに好ましくは30°以上である。前記多孔膜の接触角が上記下限値以上であると、セパレータの電解液の保持性を低く維持しやすいため、セルの設計容量を高めやすく、結果として、高容量の電池を作製しやすい。なお、前記接触角は、液滴法により、接触角計を用いて測定でき、詳細には、実施例に記載の方法で測定できる。

10

【0046】

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、高い機械的強度を有している。本発明のセパレータを構成する多孔膜の引張強度は、好ましくは110～250 kg/cm²、より好ましくは120～200 kg/cm²、さらに好ましくは130～170 kg/cm²である。なお、前記引張強度は、JIS K 7162-1Bに基づき、引張試験機を用いて測定できる。

【0047】

本発明のセパレータを構成する多孔膜の空隙率は、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上である。空隙率が上記下限値以上であると、電解液の通液性に優れ、イオンパスがしやすくなるため、抵抗を下げやすくなる。また、空隙率は、好ましくは80%以下、より好ましくは75%以下、さらに好ましくは70%以下である。空隙率が上記上限値以下であると、多孔膜の強度を高めやすくなるため、このようなセパレータを用いることにより内部短絡を生じ難い非水電解質電池を得やすくなる。なお、空隙率は、膜の厚み、重量およびポリマーの密度より測定、算出することができる。詳細な測定および算出方法は、後述する実施例に記載の通りである。

20

【0048】

本発明のセパレータを構成する多孔膜における平均細孔径は、好ましくは0.01 μm以上、より好ましくは0.1 μm以上、さらに好ましくは0.5 μm以上であり、また、好ましくは4 μm以下、より好ましくは3.5 μm以下、さらに好ましくは3 μm以下である。平均細孔径が上記下限値以上であると、電解液に対する十分な通液性を確保しやすくなり、抵抗を下げやすい。また、平均細孔径が上記上限値以下であると、電極同士の接触を防止し、内部短絡を生じ難い非水電解質電池を得やすくなる。なお、上記平均細孔径は、電子顕微鏡（SEM）観察により求められるセパレータ（多孔膜）表面の細孔における値である。

30

【0049】

多孔膜における細孔の形状は、特に制限されるものではなく、例えば、モノリス形状、ハニカム形状、円板状、多角形板状などが挙げられる。中でも、高い電解液輸送性を有しながら、短絡しにくい三次元網目構造の骨格と空隙をそれぞれ連続に有する形状を含むモノリス形状が好ましい。

40

【0050】

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、特に限定されるものではないが、平膜状であることが好ましい。平膜状とは、シート状、フィルム状、板状などの平らな形状の膜を意味する。前記多孔膜の厚みは、好ましくは1 μm以上50 μm未満であり、より好ましくは3 μm以上、さらに好ましくは5 μm以上であり、また、より好ましくは40 μm以下であり、さらに好ましくは30 μm以下である。多孔膜の厚みが上記下限値以上であると、多孔膜の強度が十分に高く、割れの発生を抑えて短絡を生じ難いセパレータを得やすく

50

なる。また、多孔膜の厚みが上記上限値以下であると、電解液の通液性が良好であり、電池抵抗を低くしやすい。

【0051】

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、初期出力特性が高く、注液工程後の抵抗値の変化が小さい。本発明のセパレータを構成する多孔膜の、注液から5分後の抵抗値に対する、注液から1時間後の抵抗値の変化率（抵抗変化率）は、好ましくは0.89～1.0であり、より好ましくは0.90以上、さらに好ましくは0.92以上である。前記抵抗変化率が上記範囲内であると、注液工程に要する時間を短縮できるため、非水電解質電池の生産効率を向上しやすい。なお、前記抵抗値は、インピーダンス測定装置および周波数応答アナライザを用いて、交流インピーダンス測定を行うことにより測定でき、詳細には実施例に記載の方法で測定できる。

10

【0052】

〔非水電解質電池用セパレータの製造方法〕

本発明のセパレータの製造方法は、特に制限されず、例えば、架橋エチレン-ビニルアルコール系共重合体、または架橋前のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を含む溶液を湿式凝固させて製造でき、エチレン-ビニルアルコール系共重合体への架橋構造の導入は、製膜工程前であっても、製膜工程後であってもよく、例えば、使用する架橋剤の溶解性および反応性に応じて適宜選択できる。

【0053】

本発明のセパレータの製造方法は、エチレン-ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液（多孔膜形成用混合液）を湿式凝固させる工程（以下、「凝固工程」ともいう）を含む。多孔膜形成用混合液を構成するエチレン-ビニルアルコール系共重合体としては、本発明のセパレータに関して先に記載したようなエチレン-ビニルアルコール系共重合体と同様のものを用いることができる。

20

【0054】

多孔膜形成用混合液に用いる溶媒は、エチレン-ビニルアルコール系共重合体の溶解性の観点から、水およびアルコールを含む混合溶媒である。前記混合溶媒において、水と混合し得るアルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、エチレン-ビニルアルコール系共重合体の溶解性の観点から、多孔膜形成用混合液に用いる溶媒は、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよび1-プロパノールからなる群から選択される1種以上のアルコールとの混合溶媒であることが好ましい。

30

【0055】

水およびアルコールを含む混合溶媒において、水とアルコールとの混合比率（水/アルコール）は、体積比で好ましくは20/80～70/30、より好ましくは25/75～65/35である。上記範囲の比率で水およびアルコールを含む混合溶媒を用いることにより、多孔膜の形成に適する固形分濃度のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を含む多孔膜形成用混合液を容易に調製しやすい。前記湿式法による製造方法において、多孔膜形成用混合液に用いる混合溶媒は、エチレン-ビニルアルコール系共重合体を溶解し得るものである限り、水およびアルコール以外の溶媒を少量含んでもよいが、水およびアルコールからなる混合溶媒であることが好ましい。

40

【0056】

多孔膜形成用混合液におけるエチレン-ビニルアルコール系共重合体の固形分濃度は、好ましくは3～50質量%、より好ましくは5～45質量%である。エチレン-ビニルアルコール系共重合体の固形分濃度が上記範囲であると、多孔膜形成用混合液の取扱性が良好であり、湿式凝固による多孔膜の形成を行いやすい。

【0057】

また、製膜工程前に、エチレン-ビニルアルコール系共重合体へ架橋構造を導入する場合、多孔膜形成用混合液は、本発明のセパレータを構成するエチレン-ビニルアルコール

50

系共重合体中に架橋構造を導入するための架橋剤を含んでいてもよい。この場合、架橋剤の添加量は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体の総質量に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 2 質量 %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 8 質量 %、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 質量 % である。

【 0 0 5 8 】

さらに、多孔膜形成用混合液は、本発明の効果を損なわない範囲において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体以外的高分子化合物（共重合体）、並びに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、消泡剤およびアンチブロッキング剤などの無機微粉体や有機物等の添加剤を含んでいてもよい。この場合、エチレン - ビニルアルコール系共重合体以外の上記成分の含有量は、多孔膜形成用混合液の固形分に対して、通常、1 0 質量 % 以下であり、好ましくは 5 質量 % 以下である。なお、多孔膜形成用混合液の固形分とは、多孔膜形成用混合液から溶媒を除いた成分の合計量のことをいう。

10

【 0 0 5 9 】

多孔膜形成用混合液は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体、並びに、必要に応じて架橋剤や添加剤等の他の成分を、水およびアルコールを含む混合溶媒と混合、攪拌して、エチレン - ビニルアルコール系共重合体を溶解させることにより得ることができる。得られた多孔膜形成用混合液を、凝固液中に浸漬することにより凝固させ、湿潤膜を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

また、多孔膜形成用混合液の温度は、好ましくは 2 0 ~ 9 0 、より好ましくは 3 0 ~ 8 0 である。多孔膜形成用混合液の温度が上記範囲内の条件下、凝固工程を行うことにより、所望の細孔径及び膜厚に制御しやすくなる。

20

【 0 0 6 1 】

凝固液中への多孔膜形成用混合液の浸漬は、凝固後に所望の形状および膜厚を有する湿潤膜を得られる限り、特に限定されるものではなく、例えば、多孔膜形成用混合液を基材に塗布した後、該基材とともに多孔膜形成用混合液を凝固液中に浸漬してもよいし、スリットを通して多孔膜形成用混合液を凝固液中に直接投入して行ってもよい。多孔膜形成用混合液を基材に塗布する方法としては、具体的に、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、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。また、多孔膜形成用混合液を凝固液中に直接投入する方法としては、例えば、Tダイ法、インフレーション法などによる押し出しが挙げられる。

30

【 0 0 6 2 】

多孔膜形成用混合液を塗布し得る基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ガラス等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

凝固液としては、多孔膜形成用混合液を凝固させ得る溶液であれば特に限定されず、例えば、水、水および有機溶媒の混合溶液などが挙げられる。水と混合し得る有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1 - プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。多孔膜形成用混合液に対する凝固能力が高く、均一な細孔を得やすくなることから、凝固液としては、水または水および有機溶媒の混合溶液が好ましく、さらに溶媒の調製や廃棄が容易であることから、水または水およびアルコールの混合溶液がより好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

凝固液は、製膜工程前に、エチレン - ビニルアルコール系共重合体へ架橋構造を導入する場合、本発明のセパレータを構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体中に架橋構造を導入するための架橋剤を含んでいてもよい。この場合、架橋剤の添加量は、本発明のセパレータを形成するための凝固液の総質量に対して好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 %

50

、より好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。

【0065】

凝固液中の水の含有量は、凝固液の総質量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。言い換えると、凝固液が水と有機溶媒（好ましくはアルコール）とからなる場合、凝固液中の有機溶媒の含有量は、凝固液の総質量に対して、好ましくは50質量%未満、より好ましくは40質量%未満、さらに好ましくは30質量%未満である。凝固液中の水の含有量の上限値は特に限定されるものではなく、水のみからなるもの（すなわち、100質量%）であってもよい。水の含有量が高いほど凝固速度が速くなる傾向にあるため、凝固液中の水の含有量が多いほど好ましいが、セパレータの連続生産を行う場合、多孔膜形成用混合液から持ち込まれるアルコールが存在するため、通常、水の含有量の上限値は98%程度である。

10

【0066】

凝固液の温度は、好ましくは10～70℃、より好ましくは15℃以上、さらに好ましくは20℃以上、特に好ましくは30℃以上であり、また、より好ましくは65℃以下である。凝固液の温度が上記範囲内の条件下、凝固工程を行うことにより、所望の細孔径および膜厚に制御しやすくなる。

【0067】

本発明の製造方法において、多孔膜形成用混合液の凝固液中への浸漬時間は、好ましくは1秒～30分間であり、好ましくは3秒以上、より好ましくは5秒以上であり、また、好ましくは25分以下、より好ましくは20分以下である。浸漬時間が長すぎると、凝固液中で過度な膨潤が起こり、極端な場合には空隙率の減少が生じて、生産性の低下が生じ得る。

20

【0068】

本発明のセパレータの製造方法においては、凝固工程により得られた湿潤膜に対して、溶媒を除去するための乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法としては、特に限定されず、例えば、自然乾燥；温風、熱風、低湿風による通気乾燥；加熱乾燥；減圧／真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥、およびこれらの組み合わせにより行ってもよい。凝固工程において形成された細孔および空隙を乱すことなく生産効率を向上させ得る観点からは、通気乾燥が好ましい。乾燥条件は、用いる溶媒の種類や湿潤膜内に含まれる溶媒量等に応じて、得られる多孔膜を損傷（例えば、応力集中による亀裂の発生）しない範囲で、できる限り早く溶媒を除去できるように適宜決定すればよい。例えば、乾燥温度は、通常10～150℃、好ましくは25～110℃であり、乾燥時間は、通常1～90分程度である。

30

【0069】

製膜工程後に、エチレン・ビニルアルコール系共重合体へ架橋構造を導入する場合、凝固工程により得られた湿潤膜、または前記湿潤膜を乾燥処理して得られる乾燥膜を、本発明のセパレータを構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体中に架橋構造を導入するための架橋剤を含む溶液または分散液に浸漬してもよい。前記溶液または前記分散液の溶媒としては、架橋剤を溶解または分散できる限り、特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの有機溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記溶媒は、架橋剤の溶解性の観点から、アセトンなどのケトン類、およびテトラヒドロフランなどのエーテル類が好ましい。また、前記溶媒に対する架橋剤の添加量は、架橋剤を含む溶液または分散液に対して、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%質量部である。

40

【0070】

さらに、多孔膜の平滑性を向上させるため、溶媒を除去した多孔膜に圧延処理を施してもよい。圧延方法としては、例えば、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

50

【 0 0 7 1 】

〔 非水電解質電池 〕

本発明の非水電解質用セパレータは、架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、エチレン変性量 27 モル % の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の、示差走査熱量計により測定される融点を T_A 、エチレン変性量を M_A 、前記多孔膜の示差走査熱量計により測定される融点を T_B 、前記多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン変性量を M_B としたとき、 $M_A < M_B$ である場合には前記融点の差 $(T_A - T_B)$ と、前記エチレン変性量の差 $(M_B - M_A)$ との比 $(T_A - T_B) / (M_B - M_A)$ が、または $M_A = M_B$ である場合には、前記融点の差 $(T_A - T_B)$ が、特定の範囲内にある多孔膜によれば、初期出力特性に優れた非水電解質電池を得ることができる。したがって、本発明は、本発明の非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池も対象とする。

10

【 0 0 7 2 】

本発明の非水電解質電池は、本発明のセパレータを含む。非水電解質電池としては、例えば、リチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

本発明の非水電解質電池には、本発明のセパレータに加えて、一般に、正極と負極と電解液とが含まれる。本発明の非水電解質電池は、公知の材料および技術を用いて製造することができる。

20

【 0 0 7 4 】

(正極)

正極としては、リチウムイオン二次電池などの非水電解質電池に通常使用される正極が特に制限なく使用される。例えば、正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $Cu_2V_2O_3$ 、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や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが使用される。また、正極活物質を、負極において例示した導電助剤と、 SBR 、 NBR 、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルコールなどのバインダーとを、水や常圧における沸点が 100 以上 300 以下の溶媒などに混合して調製した正極用スラリーを、例えば、アルミニウムなどの正極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて正極とすることができる。

30

【 0 0 7 5 】

(負極)

負極としては、リチウムイオン二次電池などの非水電解質電池に通常使用される負極が特に制限なく使用される。例えば、負極活物質としては、黒鉛、ハードカーボン、 Si 系酸化物、 Li 金属などが使用される。また、負極活物質を、金属粉、導電性ポリマー、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、 SBR 、 NBR 、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどのバインダーとを、水や常圧における沸点が 100 以上 300 以下の溶媒（例えば、 N - メチル - 2 - ピロリドンなど）に混合して調製した負極用スラリーを、例えば、銅箔などの負極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて負極とすることができる。

40

【 0 0 7 6 】

(電解液)

本発明の非水電解質電池における電解液として、電解質を溶媒に溶解させた電解液を使用することができる。電解液は、通常のリチウムイオン二次電池などの非水電解質電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質および正極活物質の種類に応じて、電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質としては、例えば、従来公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_6$ 、

50

LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0077】

このような電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は、特に限定されるものではない。具体例としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； - ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2 - エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの無機酸エステル類；ジグライム類；トリグライム類；スルホラン類；3 - メチル - 2 - オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類などが挙げられ、これらは単独もしくは2種以上混合して使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などを加えることができる。

【0078】

（バインダー）

負極や正極に用いるバインダーとしては、特に、本発明のセパレータと同種の材料である、ビニルアルコール、ビニルアセタールおよび/またはビニルエステルを含む共重合体を有する高分子化合物を用いることで、本発明のセパレータとの電極位置ずれや、活物質脱落防止による生産性向上が期待される。このため、バインダーとして本発明のセパレータと同種の材料を用いることがより好ましい。一方、入手容易性と生産性向上のバランスから、SBR系エマルションを用いることも好適な態様の1つである。

【0079】

本発明の非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法に従い製造することができる。例えば、負極と正極とを、本発明のセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する方法が挙げられる。本発明において、非水電解質電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型などいずれであってもよい。

【実施例】

【0080】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0081】

以下に、後述の実施例および比較例で得られたセパレータ（多孔膜）の各物性の測定方法を示す。

【0082】

〔融点〕

エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の融点（ T_A ）および多孔膜の融点（ T_B ）を、以下の条件で、示差走査熱量計（DSC）により、エチレン変性量27モル%の未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体（クラレ製、商品名：L171B、水酸基変性量：73モル%）と、実施例および比較例で得られた多孔膜とを試料としてそれぞれ測定した。得られた融点 T_A および融点 T_B から、融点の差（ $T_A - T_B$ ）を算出した。なお、前記融点は、各試料の1サイクル目の吸熱ピーク値とした。融点 T_A は190であった。

測定条件：

測定装置：T A I n s t r u m e n t s J a p a n I n c . D I S C O V E R Y

D S C / D S C 2 5

サンプル重量：3 . 5 m g

昇温速度：1 0 / 分

走査温度：0 ~ 2 0 0

【 0 0 8 3 】

[吸熱ピーク熱量]

未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量 (Q_A) と、多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量 (Q_B) とを、以下の条件で、示差走査熱量計 (D S C) により、実施例および比較例で得られた多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体の原料 (未架橋エチレン - ビニルアルコール系共重合体) と、実施例および比較例で得られた多孔膜とを試料としてそれぞれ測定した。得られた吸熱ピーク熱量 (Q_A) および吸熱ピーク熱量 (Q_B) から、吸熱ピーク熱量の比 (Q_B / Q_A) を算出した。なお、前記吸熱ピーク熱量は、各試料の 1 サイクル目のピークの値とした。

10

測定条件：

測定装置：T A I n s t r u m e n t s J a p a n I n c . D I S C O V E R Y

D S C / D S C 2 5

サンプル重量：3 . 5 m g

昇温速度：1 0 / 分

走査温度：0 ~ 2 0 0

【 0 0 8 4 】

[空隙率の算出]

多孔膜の空隙率は、所定のサイズ (1 7 m m) に打ち抜いた試料の厚みおよび質量を測定し、次式に従い算出した。

空隙率 = { 1 - (セパレータの理論体積 / セパレータの見かけ体積) } × 1 0 0

セパレータの理論体積 = (セパレータの質量) / (理論的な密度)

セパレータの見かけ体積 = (厚み) × (セパレータの面積)

【 0 0 8 5 】

[吸液性 (吸液高さ)]

溶媒として、炭酸プロピレンを容器内に 2 0 μ l (容器底から 2 m m 程度) 入れた。セパレータを長手方向：5 m m、幅方向：6 0 m m の大きさにカットして試験片を作製した。ドラフト内 (露点 - 4 0) で、前記試験片の幅方向の先端 0 . 5 m m を前記溶媒に浸け、1 分経過後に毛細管現象によって吸い上げられた溶媒の液面からの高さ (吸液高さ) を測定した。評価は 1 サンプルにつき 1 0 回測定を行い、その平均値を電解液吸液高さとした。

30

【 0 0 8 6 】

[接触角]

セパレータの炭酸プロピレンに対する接触角は、接触角計を用いて液滴法により、以下の条件で測定した。なお、評価は、1 サンプルにつき 1 0 回測定を行い、その平均値を接触角とした。

40

測定条件：

測定装置：D M 7 0 0、協和界面科学株式会社製

温度：2 5

溶媒：炭酸プロピレン (P C)

液滴量：1 . 5 μ l

【 0 0 8 7 】

[引張強度]

引張強度は、J I S K 7 1 6 2 - 1 B の試験片にて、以下の条件で引張試験機によ

50

り算出した。

測定条件：

測定装置：オートグラフ A G 5 0 0 0 B、島津製作所社製

温度：25

チャック間距離：70 mm

試験速度：500 mm/分

試験片：ダンベル型（試験部の幅10 mm）、試験片の厚み10 μ m

【0088】

〔抵抗変化率〕

本発明のセパレータの抵抗変化率は、以下の条件で作製した膜抵抗測定用セルについて、それぞれ、前記膜抵抗測定用セルの作製から5分後および前記非水電解質電池の作製から1時間後に抵抗値を以下の方法で測定し、次式に従い算出した。

抵抗変化率 = 該セルの作製から1時間後の抵抗値 / 該セルの作製から5分後の抵抗値（セルの作製）

実施例及び比較例で得られたセパレータを5.1 × 5.0 cmのサイズに切り出した。次いで、厚さ20 μ mのアルミニウム箔を4.8 × 4.5 cmおよび4.9 × 4.7 cmのサイズにそれぞれ切出し、リードタブを付けた。これら2枚のアルミニウム箔で、上記サイズに切り出したセパレータ1枚を挟み込んだ。このアルミニウム箔で挟み込んだ該セパレータをアルミラミネートバックの中に、リードタブがアルミラミネートバックの外に出るようにして設置した。次いで、前記アルミラミネートバックに、電解液（エチレンカーボネート（EC）/エチルメチルカーボネート（EMC）/ジメチルカーボネート（DMC）= 1 / 1 / 1、1.0 M LiPF₆）60 μ lを減圧封入して、膜抵抗測定用セルを作製した。

（膜抵抗の算出方法）

作製したセルを25℃の恒温槽中に入れ、インピーダンス測定装置（ポテンショノガルバノスタット（SI1287、ソーラトロン社製）および周波数応答アナライザ（FRA、ソーラトロン社製））にて交流インピーダンス測定を実施し、振幅10 mV、周波数100 kHzにおける抵抗値を測定した。

【0089】

〔実施例1〕

（1）多孔膜形成用混合液の調製

エチレン変性量44 mol%のエチレン-ビニルアルコール共重合体ペレット（クラレ製、E105B）を、水と1-プロパノールとの混合溶媒（水 / 1-プロパノール = 40 / 60 体積比）に、70℃3時間で溶解させ、固形分濃度10質量%の多孔膜形成用混合液を調製した。

（2）多孔膜の作製

上記で得られた多孔膜形成用混合液を、水平台の上に置いたガラス板からなる基材上にバーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いて塗布（多孔膜形成用混合液の温度：50℃）した後、多孔膜形成用混合液をガラス板基材ごと40℃の水浴に10分間浸漬させ、凝固させた。次いで、エチレン-ビニルアルコール共重合体からなる湿潤膜を取り出し、基材から剥離した後、風乾後、100℃1時間乾燥した。

（3）架橋膜の作製

アセトン（富士フイルム和光純薬株式会社製）に、架橋剤として、ヘキサメチレンジイソシアナート（東京化成株式会社製）を1質量%の割合で溶解させた。次いで、この架橋剤を含むアセトン溶液に、上記（2）で作製した多孔膜を2分間浸漬した。その後取り出し、風乾後、80℃2時間加熱して、架橋多孔質膜からなるセパレータを得た。

（4）圧延

得られたセパレータを膜厚10 μ mになるように。室温にてロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。

（5）セパレータ（多孔膜）の物性測定

10

20

30

40

50

得られたセパレータ（多孔膜）の結晶性（融点、吸熱ピーク熱量）、空隙率、吸液性、接触角、引張強度および抵抗変化率を、それぞれ、上記の方法に従い測定および算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

[実施例 2]

（ 1 ）添着層形成用溶液

エチレン変性量 4 4 モル % のエチレン - ビニルアルコール共重合体ペレット（クラレ製、E 1 0 5 B、完全けん化品）を、水と 1 - プロパノールとの混合溶媒（水 / 1 - プロパノール = 4 0 / 6 0 体積比）に、7 0 3 時間で溶解し、固形分濃度 1 0 質量 % の溶液を調製した。

10

（ 2 ）架橋剤添加

エチレン - ビニルアルコール共重合体に対し、5 質量 % の水系ポリイソシアナート（A Q 1 0 5、株式会社東ソー製）を、溶液中のエチレン - ビニルアルコール共重合体の固形分濃度が 8 質量 % になるように水と 1 - プロパノールとの混合溶媒（水 / 1 - プロパノール = 4 0 / 6 0 体積比）に添加し、ペンシルミキサーにより分散させた。その後（ 1 ）で得られた固形分濃度 1 0 質量 % の溶液に、上記調整した A Q 1 0 5 分散液を添加し活況剤添加溶液を調整した。

（ 3 ）セパレータの作製

上記で得られた多孔膜形成用混合液を、水平台の上に置いたガラス板からなる基材上にバーコーター（T 1 0 1、松尾産業株式会社製）を用いて塗布（多孔膜形成用混合液の温度：5 0 ）した後、多孔膜形成用混合液をガラス板基材ごと 4 0 の上記で得られた凝固液に 1 0 分間浸漬させ、凝固させた。次いで、エチレン - ビニルアルコール共重合体からなる湿潤膜を取り出し、基材から剥離した後、風乾後、1 0 0 で 2 時間乾燥することにより多孔膜からなるセパレータを得た。

20

（ 4 ）圧延

得られたセパレータを膜厚 1 0 μ m になるように。室温にてロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。

（ 5 ）セパレータ（多孔膜）の物性測定

得られたセパレータ（多孔膜）の結晶性（融点、吸熱ピーク熱量）、空隙率、吸液性、接触角、引張強度および抵抗変化率を、それぞれ、上記の方法に従い測定および算出した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 9 1 】

[実施例 3]

（ 1 ）添着層形成用溶液の調製

エチレン変性量 4 4 モル % のエチレン - ビニルアルコール共重合体ペレット（クラレ製、E 1 0 5 B、完全けん化品）を、水と 1 - プロパノールとの混合溶媒（水 / 1 - プロパノール = 4 0 / 6 0 体積比）に、7 0 3 時間で溶解し、固形分濃度 1 0 質量 % の溶液を調製した。

（ 2 ）架橋剤添加

エチレン - ビニルアルコール共重合体に対し、5 質量 % のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（東京化成株式会社製）を、溶液中のエチレン - ビニルアルコール共重合体の固形分濃度が 8 質量 % になるように水と 1 - プロパノールとの混合溶媒（水 / 1 - プロパノール = 4 0 / 6 0 体積比）に溶解させた。その後（ 1 ）で得られた固形分濃度 1 0 質量 % の溶液に、上記調整したポリエチレングリコールジグリシジルエーテル溶液を添加し、架橋剤を含む多孔膜形成用混合液を調整した。

40

（ 3 ）多孔膜形成用混合液として、上記（ 2 ）で得られたポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを含む多孔膜形成用混合液を用いた以外は、実施例 2 と同様にセパレータの作製、および圧延処理を行い、各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

[実施例 4]

50

エチレン変性量 32 モル % のエチレン-ビニルアルコール共重合体ペレット (クラレ製、F101B) を用いた以外は、実施例 1 と同様にセパレータを作製し、各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0093】

[比較例 1]

多孔膜形成用混合液のエチレン-ビニルアルコール共重合体の固形分濃度を 8 質量 % にして多孔膜を作製し、さらに、得られた多孔膜を、架橋剤を含むアセトン溶液に浸漬しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0094】

10

[比較例 2]

エチレン変性量 32 モル % のエチレン-ビニルアルコール共重合体ペレット (クラレ製、F101B、完全けん化品) を用いた以外は、比較例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0095】

[比較例 3]

架橋剤としてテレフタル酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を用いたこと以外は実施例 3 と同様の方法によってセパレータの作製し、各物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0096】

20

【表 1】

Iブレン-ビニルアルコール系 共重合体		架橋剤	セパレータ（多孔膜）物性									
Iブレン 変性量M _B [mol%]	Iブレン 変性量差 (M _B -M _A) [mol%]	種類	結晶性				空隙率 [%]	吸液性		接触角 [°]	引張強度 [kg/cm ²]	抵抗 変化率 [倍]
			融点 (T _B) [°C]	融点の 差 (T _A -T _B) [°C]	(T _A -T _B)/ (M _B -M _A)	吸熱比 [°] - 熱量比 (Q _B /Q _A)		吸液 高さ [mm]				
実施例 1	44	17	HDI	155	35	2.1	0.81	60	2.1	35	148	0.93
実施例 2	44	17	A Q105	161	29	1.7	0.93	56	2.5	33	169	0.92
実施例 3	44	17	ホーリIブレン [®] グリコール ジブレン [®] グリコール	160	30	1.8	0.8	51	2.2	30	143	0.94
実施例 4	32	5	HDI	174	16	3.2	0.79	55	2.2	29	164	0.93
比較例 1	44	17	-	165	26	1.5	1.0	53	0	48	88	0.87
比較例 2	32	5	-	183	7	1.4	1.0	55	0	46	94	0.85
比較例 3	44	17	テレフタル酸	165	26	1.5	1.0	55	0	40	121	0.88

本発明に従う実施例 1 ~ 4 では、比較例 1 ~ 3 と比較して、引張強度および初期出力特性を示す抵抗変化率の向上が示された。さらに、実施例 1 ~ 4 では、吸液性の向上および接触角の低減が確認されたことから、実施例 1 ~ 4 のセパレータは、電解液への濡れ性も向上していることが示された。これらの結果から、本発明のセパレータは、電池の生産効率を低下させる要因である電解液注液工程に要する時間を短縮することができ、非水電解質電池の生産効率を向上することができると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明のセパレータは、初期出力特性が高く、かつ、高い機械的強度を有するため、本発明のセパレータを構成部材として含む本発明の非水電解質電池は、初期出力特性が高く、生産効率が高いことが確認された。さらに、本発明の架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなるセパレータを含む本発明の非水電解質電池は、安全性が高く、かつ、内部抵抗の上昇を生じ難く、高電池容量等の優れた電池特性を有する。本発明の非水電解質電池は、様々な用途に好適に用いることができ、例えば、小型化、薄型化、軽量化および高性能化の要求される携帯端末や、高容量化および大電流での充放電特性などの性能が要求される電気自動車等の大型機器に用いられる電池として有用である。