

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-64704

(P2017-64704A)

(43) 公開日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 1/28 (2006.01)	B05D 1/28	4D075
B05D 7/04 (2006.01)	B05D 7/04	4F040
B05C 1/08 (2006.01)	B05C 1/08	5H021
H01M 2/14 (2006.01)	H01M 2/14	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-188320 (P2016-188320)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年9月27日 (2016. 9. 27)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-197123 (P2015-197123)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成27年10月2日 (2015. 10. 2)	(74) 代理人	100127498
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 長谷川 和哉
		(74) 代理人	100146329
			弁理士 鶴田 健太郎
		(72) 発明者	芝 竜太郎
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	峰本 恭年
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗工方法、塗工装置、および機能性フィルムの製造方法

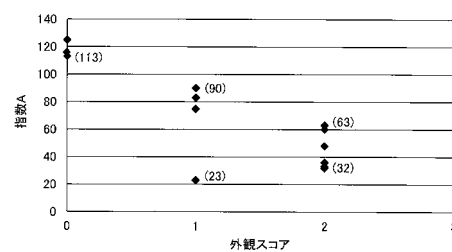
(57) 【要約】

【課題】 フィルム上に均一に塗工液を塗布する。

【解決手段】 グラビアロールの直径を a (mm) とし、フィルムの搬送速度に対する上記グラビアロールの周速の比率を b とし、グラビアロールの外周の単位面積あたりに設けられた、グラビアロールの凹部の容積を c (mL/m^2) としたとき、 $0 < a \times c / b < 113$ を満たす。

【選択図】 図8

図 8



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラビアロールを用いてフィルムを塗布するリバースグラビア方式の塗工方法であって、

、

上記グラビアロールの直径を a (mm) とし、

上記フィルムの搬送速度に対する上記グラビアロールの周速の比率を b とし、

上記グラビアロールの外周の単位面積あたりに設けられた、上記グラビアロールの凹部の容積を c (mL/m²) としたとき、

$$0 < a \times c / b < 113$$

を満たすことを特徴とする塗工方法。

10

【請求項 2】

$$a \times c / b \leq 90$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の塗工方法。

【請求項 3】

$$15 \leq a \times c / b$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の塗工方法。

【請求項 4】

$$32 \leq a \times c / b \leq 63$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の塗工方法。

【請求項 5】

上記グラビアロールの表面には、上記凹部を構成する複数の溝が形成されていることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の塗工方法。

20

【請求項 6】

$$20 \leq a \leq 180$$

を満たすことを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の塗工方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の塗工方法を用いることを特徴とする機能性フィルムの製造方法。

【請求項 8】

フィルムの搬送方向に対してリバース方向に回転するグラビアロールを備えており、

30

上記グラビアロールの直径を a (mm) とし、

上記フィルムの搬送速度に対する上記グラビアロールの周速の比率を b とし、

上記グラビアロールの外周の単位面積あたりに設けられた、上記グラビアロールの凹部の容積を c (mL/m²) としたとき、

$$0 < a \times c / b < 113$$

を満たすことを特徴とする塗工装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗工方法、塗工装置、および機能性フィルムの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

基材としてのフィルムの表面に塗工液を塗布する塗工方法として、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、グラビアコート法などが知られている。グラビアコート法は、表面に凹凸が形成されたグラビアロールを塗工液に浸し、グラビアロールを基材に接触させることで凹部に溜った塗工液を基材に塗布する塗工方法であり、電池用の耐熱セパレータの製造工程において、多孔質フィルム基材に耐熱層を形成する工程などに用いられる。

【0003】

特許文献 1 には、特定の条件下での積層熱可塑性樹脂フィルムの製造方法が記載されて

50

いる。上記製造方法によれば、塗布液を塗布した後のフィルム表面において、塗布液に含まれる粒子の凝集体を中心として樹脂成分が山のすその状に広がってなる微細な欠点が続なってできる連弾状塗布筋欠点の発生を抑制することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-297829号公報（2006年11月2日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

しかしながら、塗工条件によっては、塗工液が、グラビアロールの表面の凹部の形状に対応する模様を有するように塗布されてしまい、塗工液の厚みが不均一となることがある。さらには、フィルムの全面に塗工液が塗布されず、フィルムの表面が露出してしまうことがある。

【0006】

本発明は、前記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、フィルム全面に均一に塗工液を塗布するための塗工方法、塗工装置、および機能性フィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

上記の課題を解決するために、本発明の一実施形態に係る塗工方法は、グラビアロールを用いてフィルムを塗布するリバースグラビア方式の塗工方法であって、上記グラビアロールの直径を a （mm）とし、上記フィルムの搬送速度に対する上記グラビアロールの周速の比率を b とし、上記グラビアロールの外周の単位面積あたりに設けられた、上記グラビアロールの凹部の容積を c （ mL/m^2 ）としたとき、 $0 < a \times c / b < 113$ を満たすことを特徴とする（以下、上記 b を回転比率ということがある）。

【0008】

上記の方法によれば、フィルムを露出させることなく、フィルム全面に均一に塗工液を塗布することができる。

【0009】

30

また、上記塗工方法において、 $a \times c / b \leq 90$ を満たすことが好ましい。これにより、より確実に、フィルムを露出させることなく、フィルム全面に均一に塗工液を塗布することができる。

【0010】

また、上記塗工方法において、 $15 \leq a \times c / b$ を満たすことが好ましい。これにより、適切な搬送張力でフィルムを搬送しながら、フィルムを露出させることなく、フィルム全面に均一に塗工液を塗布することができる。

【0011】

また、上記塗工方法において、 $32 \leq a \times c / b \leq 63$ を満たすことが好ましい。これにより、グラビアロールの凹部の形状に応じた模様を生じさせることなく塗工液を塗布することができる。

40

【0012】

上記グラビアロールの表面には、上記凹部を構成する複数の溝が形成されていてもよい。

【0013】

また、上記塗工方法において、 $20 \leq a \leq 180$ を満たすことが好ましい。

【0014】

上記の課題を解決するために、本発明の一実施形態に係る塗工装置は、フィルムの搬送方向に対してリバース方向に回転するグラビアロールを備えており、上記グラビアロールの直径を a （mm）とし、上記フィルムの搬送速度に対する上記グラビアロールの周速の

50

比率を b とし、上記グラビアロールの外周の単位面積あたりに設けられた、上記グラビアロールの凹部の容積を c (mL/m^2) としたとき、 $0 < a \times c / b < 113$ を満たすことを特徴とする。

【0015】

上記の課題を解決するために、本発明の一実施形態に係る機能性フィルムの製造方法は、上記塗工方法を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、フィルム上に均一に塗工液を塗布するための塗工方法、塗工装置、および機能性フィルムの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】リチウムイオン二次電池の断面構成を示す模式図である。

【図2】図1に示されるリチウムイオン二次電池の各状態における様子を示す模式図である。

【図3】他の構成のリチウムイオン二次電池の各状態における様子を示す模式図である。

【図4】本発明の実施形態に係る塗工装置の構成を示す概略図であり、(a)は塗工装置の構成を示す側面図であり、(b)はグラビアロールの斜視図である。

【図5】グラビアロールの回転比率と目付量との関係を示すグラフである。

【図6】(a)は直径150mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工したときの耐熱層の表面状態を示す写真であり、(b)は直径50mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工したときの耐熱層の表面状態を示す写真である。

【図7】(a)は、各実施例1～10および各比較例1～3の製造方法の塗工条件と、得られた耐熱セパレータの外観の状態を示す表であり、(b)は、各実施例4～6、9～10、および各比較例1～3の製造方法によって得られた耐熱セパレータの耐熱層の目付量を示す表である。

【図8】各実施例および各比較例の塗工条件の塗工工程を含む製造方法で製造した耐熱セパレータの外観スコアと指数Aとの関係を示すグラフである。

【図9】(a)は直径が150mmのグラビアロールとセパレータとの接触部分を示し、(b)は直径が50mmのグラビアロールとセパレータとの接触部分を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について、図1～図9に基づいて詳細に説明する。以下では、本発明の一実施形態に係る機能性フィルムの一例として、リチウムイオン二次電池などの電池用の耐熱セパレータについて説明し、本発明の一実施形態に係る塗工方法および塗工装置として、セパレータに耐熱層4となる塗工液を塗布する塗工方法および塗工装置について説明する。

【0019】

〔実施形態1〕

＜リチウムイオン二次電池の構成＞

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、それゆえ、現在、パーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末等の機器、自動車、航空機等の移動体に用いる電池として、また、電力の安定供給に資する定置用電池として広く使用されている。

【0020】

図1は、リチウムイオン二次電池1の断面構成を示す模式図である。

【0021】

図1に示されるように、リチウムイオン二次電池1は、カソード11と、セパレータ12と、アノード13とを備える。リチウムイオン二次電池1の外部において、カソード1

10

20

30

40

50

1とアノード13との間に、外部機器2が接続される。そして、リチウムイオン二次電池1の充電時には方向Aへ、放電時には方向Bへ、電子が移動する。

【0022】

<セパレータ>

セパレータ12は、リチウムイオン二次電池1の正極であるカソード11と、その負極であるアノード13との間に、これらに挟持されるように配置される。セパレータ12は、カソード11とアノード13との間を分離しつつ、これらの間におけるリチウムイオンの移動を可能にする。セパレータ12は、その材料として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなどが用いられる。

【0023】

図2は、図1に示されるリチウムイオン二次電池1の各状態における様子を示す模式図である。図2の(a)は通常の様子を示し、(b)はリチウムイオン二次電池1が昇温したときの様子を示し、(c)はリチウムイオン二次電池1が急激に昇温したときの様子を示す。

【0024】

図2の(a)に示されるように、セパレータ12には、多数の孔Pが設けられている。通常、リチウムイオン二次電池1のリチウムイオン3は、孔Pを介し往来できる。

【0025】

ここで、例えば、リチウムイオン二次電池1の過充電、または、外部機器の短絡に起因する大電流等により、リチウムイオン二次電池1は、昇温することがある。この場合、図2の(b)に示されるように、セパレータ12が融解または柔軟化し、孔Pが閉塞する。そして、セパレータ12は収縮する。これにより、リチウムイオン3の往来が停止するため、上述の昇温も停止する。

【0026】

しかし、リチウムイオン二次電池1が急激に昇温する場合、セパレータ12は、急激に収縮する。この場合、図2の(c)に示されるように、セパレータ12は、破壊されることがある。そして、リチウムイオン3が、破壊されたセパレータ12から漏れ出すため、リチウムイオン3の往来は停止しない。ゆえに、昇温は継続する。

【0027】

<耐熱セパレータ>

図3は、他の構成のリチウムイオン二次電池1の各状態における様子を示す模式図である。図3の(a)は通常の様子を示し、(b)はリチウムイオン二次電池1が急激に昇温したときの様子を示す。

【0028】

図3の(a)に示されるように、リチウムイオン二次電池1は、耐熱層4をさらに備えてよい。この耐熱層4は、セパレータ12に設けることができる。図3の(a)は、セパレータ12に、機能層としての耐熱層4が設けられた構成を示している。以下、セパレータ12に耐熱層4が設けられたフィルムを、耐熱セパレータ12a(機能性フィルム)とする。

【0029】

図3の(a)に示す構成では、耐熱層4は、セパレータ12のカソード11側の片面に積層されている。なお、耐熱層4は、セパレータ12のアノード13側の片面に積層されてもよいし、セパレータ12の両面に積層されてもよい。そして、耐熱層4にも、孔Pと同様の孔が設けられている。通常、リチウムイオン3は、孔Pと耐熱層4の孔とを介し往来する。耐熱層4は、その材料として、例えば全芳香族ポリアミド(アラミド樹脂)を含む。

【0030】

図3の(b)に示されるように、リチウムイオン二次電池1が急激に昇温し、セパレータ12が融解または柔軟化しても、耐熱層4がセパレータ12を補助しているため、セパレータ12の形状は維持される。ゆえに、セパレータ12が融解または柔軟化し、孔Pが

10

20

30

40

50

閉塞するとどまる。これにより、リチウムイオン3の往来が停止するため、上述の過放電または過充電も停止する。このように、セパレータ12の破壊が抑制される。

【0031】

＜耐熱セパレータの製造方法＞

以下、本実施形態の耐熱セパレータの製造方法について説明する。

【0032】

耐熱セパレータ12aの製造方法は、セパレータ12を形成するセパレータ形成工程と、セパレータ12の表面に耐熱層4となる塗工液を塗布する塗工工程と、塗工液を乾燥させることにより耐熱層4とする乾燥工程とを含む。なお、耐熱層4を積層後、必要に応じて、耐熱セパレータ12aを製品幅などの狭幅にスリットし、スリット耐熱セパレータとしてよい。塗工工程では、グラビアコーター方式の塗工装置により、基材の表面に塗工液を均一にウェットコーティングする。

10

【0033】

なお、本実施形態では、セパレータ12の表面に耐熱層4を形成した耐熱セパレータ12aを製造するために、耐熱層4となる塗工液を塗布する塗工工程について説明するが、本発明の製造方法はこれに限られない。すなわち、セパレータ12には、耐熱層4以外の他の機能層を付与してもよく、この場合、塗工工程では機能層に対応する塗工液を塗布してもよい。

【0034】

本発明の塗工方法において用いられる塗工液は、フィラーとバインダーと溶媒とを含む。

20

【0035】

フィラーとしては、有機物からなるフィラーおよび無機物からなるフィラーが挙げられる。有機物からなるフィラーとしては、具体的には、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単量体の単独重合体或いは2種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレンー6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレンーエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸；等からなるフィラーが挙げられる。無機物からなるフィラーとしては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライト、ガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。フィラーは、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0036】

上記フィラーのうち、無機物からなるフィラーが好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、ベーマイト等の無機酸化物からなるフィラーがより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、およびアルミナからなる群から選択される少なくとも1種のフィラーがさらに好ましく、アルミナ、ベーマイトが特に好ましい。アルミナには、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等の多くの結晶形が存在するが、何れも好適に使用することができる。この中でも、熱的安定性および化学的安定性が特に高いため、 α -アルミナが最も好ましい。

40

【0037】

また、フィラーの平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ がより好ましい。フィラーの形状としては、球状、瓢箪状が挙げられる。なお、フィラーの平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）にて、25個ずつ粒子を任意に抽出して、それぞれにつき粒径（直径）を測定して、10個の粒径の平均値として算出する方法や、BET比表面積を測定し球状近似することで平均粒径を算出する方法がある。SEMによる平均粒径算出時は、フィ

50

ラーの形状が、球形以外の場合は、粒子における最大長を示す方向の長さをその粒径とする。

【0038】

また、粒径、および／または比表面積が異なる2種類以上のフィラーを混用することもできる。

【0039】

機能層の形成に使用されるバインダー樹脂は、機能層を構成するフィラー同士、フィラーと基材フィルムとを結着させる役割を有する。かかるバインダー樹脂としては、塗工液に使用される溶媒に溶解又は分散可能であり、かつ、電池の電解質に不溶であり、またその電池の使用範囲で電気化学的に安定である樹脂が好ましい。バインダー樹脂としては、プロセスや環境負荷の点で塗工液の溶媒に水系溶媒を使用できるため、水分散性ポリマーや水溶性ポリマーが好ましい。なお、「水系溶媒」とは、水を50重量%以上含み、水分散性ポリマーの分散性や水溶性ポリマーの溶解性を損なわない範囲で、エタノール等の他の溶媒や添加成分を含む溶媒を意味する。

【0040】

水分散性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体やエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレンーブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリル酸エステル共重合体、メタアクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリアミド、ポリエステルなどの融点やガラス転移温度が180℃以上の樹脂が挙げられる。

【0041】

アクリル酸エステル共重合体、メタアクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂は、フィラーとフィラー、またはフィラーと基材フィルムとの結着性が高く好ましい。

【0042】

また、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルなどの融点やガラス転移温度が180℃以上の樹脂は、耐熱性が高く、積層多孔フィルムの加熱形状維持率を向上させるため好ましい。耐熱性樹脂の中でもポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリアミドがより好ましく、ポリアミドがさらに好ましい。

【0043】

水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等が挙げられる。水溶性ポリマーの中でもセルロースエーテルが好ましく用いられる。セルロースエーテルとして具体的には、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、シアンエチルセルロース、オキシエチルセルロース等が挙げられ、化学的な安定性に優れたCMC、HECが特に好ましい。また、水溶性ポリマーは、塩が存在する場合にはそれらの塩も含む。

【0044】

また、非水溶媒を用いる場合には、ポリフッ化ビニリデンなどの含フッ素樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリル等を用いることができる。

【0045】

また、これらのバインダー樹脂は、１種又は必要に応じ２種以上を混合して用いてもよい。

【００４６】

上述の通り、機能層におけるフィラーとバインダー樹脂との割合は、機能層の用途に応じて適宜決定されるが、前記バインダー樹脂に対するフィラーの重量比で、１～１００であることが好ましく、２～９９が好ましい。特に機能層が耐熱層である場合には、４～９９が好ましい。

【００４７】

上記塗工液の粘度は、好ましくは１０～５０ｃＰ、より好ましくは１５～３０ｃＰの粘度を有する。

【００４８】

図４は、本実施形態の塗工装置の構成を示す概略図であり、（ａ）は塗工装置の構成を示す側面図であり、（ｂ）はグラビアロールの斜視図である。

【００４９】

図４の（ａ）に示されるように、塗工装置は、セパレータ１２を搬送するための駆動ローラ１５と、表面に凹凸の彫刻加工が施されたグラビアロール２０と、セパレータ１２をグラビアロール２０に押し付けるためのガイドロール１６と、塗工液３１を貯留するパン３０と、ドクターブレード３２とを備えている。

【００５０】

グラビアコーター方式の塗工方法は、グラビアロール２０を塗工液３１に浸すことによってグラビアロール２０の表面の凹部に塗工液３１を溜め、グラビアロール２０の表面の余分な塗工液３１をドクターブレード３２で掻き落とした後、ガイドロール１６を用いて基材としてのセパレータ１２をグラビアロール２０に押し付けることによって、グラビアロール２０の凹部に溜った塗工液をセパレータ１２に転移させる塗工方法である。なお、セパレータ１２をグラビアロール２０に押し付ける圧力は、セパレータ１２の張力と、ガイドロール１６によるセパレータ１２の押し付け深さによって適宜調整することができる。ガイドロール１６によるセパレータ１２の押し付け深さは、例えば５ｍｍとしてもよい。

【００５１】

図４の（ａ）に示されるように、本実施形態の塗工装置を用いた塗工方法は、搬送中のセパレータ１２を、グラビアロール２０の外周のうちセパレータ１２の搬送方向とは反対の方向（リバース方向）に進行する部分に接触させる、いわゆるリバースグラビア方式、特にリバースグラビアキス方式の塗工方法である。

【００５２】

図４の（ｂ）に示されるように、塗工液３１を溜めるための凹部２１として、表面に斜線状の複数の溝が形成されたグラビアロール２０を用いることができる。溝はロール本体の中心軸と所定角度を成すようにらせん状に形成されている。溝と、ロール本体の中心軸との成す角度は本実施形態では４５°であるが、必要に応じて、例えば３０～６０°の範囲で変化させたものを用いても良い。溝の断面形状は三角形であり、溝の底の角度は４５±１５°であり、溝のピッチ（隣接する溝の底の間隔）は１００～１５０μｍであり、溝の深さは１３０～１５０μｍである。溝の断面形状が三角形である場合、溝のピッチ、溝の底の角度、溝の深さによって、グラビアロール２０の外周面における凹部２１の容積が定まる。また、溝の断面形状は底に平坦な部分を有する台形状であってもよい。平坦部分に対する斜面の角度は１１０±１０°であり、平坦部分の長さは１～８０μｍであり、溝のピッチ（隣接する溝の底の中間点の間隔）は１００～１５０μｍであり、溝の深さは１３０～１５０μｍである。溝の断面形状が台形状である場合、平坦部分の長さ、溝のピッチ、平坦部分に対する斜面の角度、溝の深さによって、グラビアロール２０の外周面における凹部２１の容積が定まる。

【００５３】

なお、グラビアロール２０の凹部２１の形状はこれに限られず、様々な形状の凹部２１

10

20

30

40

50

を備えるグラビアロールを用いることができる。

【0054】

グラビアコーター方式の塗工方法では、グラビアロール20の凹部21の容積、回転数、直径などの塗工条件を適切に設定することによって、所望の塗工量（目付量）で塗工液を塗布することができる。

【0055】

図5は、グラビアロールの回転比率と目付量との関係を示すグラフである。図5中、曲線C1は、直径が50mmのグラビアロールを用いた場合の回転比率と目付量との関係を示す曲線であり、曲線C2は、直径が80mmのグラビアロールを用いた場合の回転比率と目付量との関係を示す曲線であり、曲線C3は、直径が150mmのグラビアロールを用いた場合の回転比率と目付量との関係を示す曲線である。なお、グラビアロール20の回転比率とは、セパレータ12のライン速度に対するグラビアロール20の回転速度比率（周速の比率）である。

【0056】

図5に示されるように、回転比率と目付量との関係を示す曲線は、概ね上に凸の放物線の形状を有している。より詳しくは、グラビアロール20の直径が50mmの場合、回転比率が約200%のときに目付量が最大になり、グラビアロール20の直径が80mmの場合、回転比率が約170%のときに目付量が最大になり、グラビアロール20の直径が150mmの場合、回転比率が約150%のときに目付量が最大になる。図5に示される回転比率と目付量との関係に基づいて、グラビアロール20の回転比率を制御することによって、所望の目付量で塗布することができる。

【0057】

目付量の最大値に対応する回転比率以下の領域では、回転比率の上昇に対して目付量の変化が直線的であるため目付量の制御が容易であるのに対して、目付量の最大値に対応する回転比率よりも大きい領域では、回転比率の上昇に対して目付量の変化が直線的でないため目付量の制御が困難である。そのため、目付量の最大値に対応する回転比率以下の領域で回転比率を制御することで、目付量を調整することが好ましい。

【0058】

従来の一般的な塗工条件では、目付量が不均一となることがあり、その結果、製造される耐熱セパレータの耐熱層4の厚みが不均一となり、中には外観不良となる場合がある。

【0059】

図6は、耐熱セパレータの耐熱層の表面状態を示す写真であり、(a)は直径150mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工したときの耐熱層の表面状態を示す写真であり、(b)は直径50mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工したときの耐熱層の表面状態を示す写真である。

【0060】

図6の(b)に示されるように、直径50mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工した場合、塗工液を均一に塗布することができ、乾燥後の耐熱層4の表面状態は良好である。これに対して、図6の(a)に示されるように、直径150mmのグラビアロールを用いて、回転比率を70%として塗工した場合、乾燥後の耐熱層4の表面に凹凸形状が現れる。この耐熱層4の表面の凹凸形状は、グラビアロール20の表面の溝の形状が転写されたものであり、グラビアロール20の表面の溝の形状に応じて塗工量が多い箇所と少ない箇所とが生じたことによるものと考えられる。

【0061】

本実施形態の耐熱セパレータの製造方法は、塗工工程において塗工液を均一に塗工することによって、乾燥後の耐熱層4の外観を良好とし、また耐熱層4の厚みの均一性を向上させるための塗工条件で塗工するものである。以下、耐熱セパレータの製造方法を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0062】

<実施例>

10

20

30

40

50

(セパレータ形成工程)

超高分子量ポリエチレン粉末（340M、三井化学社製）を70重量%および重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精錬社製）30重量%と、該超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計量100重量部に対して、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）を0.4重量%、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）を0.1重量%、ステアリン酸ナトリウムを1.3重量%加え、更に全体積に対して38体積%となるように平均孔径0.1 μ mの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。

10

【0063】

該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が150℃の一對のロールにて圧延しシートを作成した。このシートを塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて幅方向に延伸することによって、膜厚が18.2 μ m、目付量（単位面積あたりの質量）が7.2g/m²、透気度が89秒/100mlのセパレータを得た。

【0064】

(塗工工程)

(1) 塗工液の調製

塗工液を以下の手順で作製した。まず、媒体として、5重量%イソプロピルアルコール水溶液にカルボキシメチルセルロース（CMC、第一工業製薬株式会社製セロゲン3H）を溶解させてCMC溶液を得た（CMC濃度：0.70重量%対CMC溶液）。

20

【0065】

次いで、CMC換算で100重量部のCMC溶液に対して、アルミナ（AKP3000、住友化学株式会社製）を3500重量部、添加、混合して、ゴーリンホモジナイザーを用いた高圧分散条件（60MPa）にて3回処理することにより、塗工液を調製した。B型粘度計を用いて、23℃、100rpmの測定条件で測定したときの塗工液の粘度は、20cPであった。

【0066】

(2) 塗工条件

以下、塗工条件の例について、実施例1～10および比較例1～3の塗工条件として詳細に説明する。また、各実施例1～10および各比較例1～3の塗工条件の一覧を図7の(a)に示す。

30

【0067】

(実施例1)

実施例1の塗工条件では、直径が50mmであり、単位面積あたりの凹部21の容積が100mL/m²であるグラビアロール20を用いた。また、セパレータ12のライン速度（搬送速度）を30m/minとし、回転比率を60%とした。

【0068】

(実施例2)

実施例2の塗工条件では、直径が50mmであり、単位面積あたりの凹部21の容積が100mL/m²であるグラビアロール20を用いた。また、セパレータ12のライン速度（搬送速度）を30m/minとし、回転比率を80%とした。

40

【0069】

(実施例3)

実施例3の塗工条件では、直径が50mmであり、単位面積あたりの凹部21の容積が100mL/m²であるグラビアロール20を用いた。また、セパレータ12のライン速度（搬送速度）を30m/minとし、回転比率を150%とした。

【0070】

(実施例4)

50

実施例 4 の塗工条件では、直径が 80 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 60 m/min とし、回転比率を 80 % とした。

【0071】

（実施例 5）

実施例 5 の塗工条件では、直径が 80 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 60 m/min とし、回転比率を 100 % とした。

【0072】

（実施例 6）

実施例 6 の塗工条件では、直径が 80 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 60 m/min とし、回転比率を 150 % とした。

【0073】

（実施例 7）

実施例 7 の塗工条件では、直径が 150 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 100 % とした。

【0074】

（実施例 8）

実施例 8 の塗工条件では、直径が 150 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 120 % とした。

【0075】

（実施例 9）

実施例 9 の塗工条件では、直径が 150 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 30 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 200 % とした。

【0076】

（実施例 10）

実施例 10 の塗工条件では、直径が 150 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 250 % とした。

【0077】

（比較例 1）

比較例 1 の塗工条件では、直径が 50 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 100 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 40 % とした。

【0078】

（比較例 2）

比較例 2 の塗工条件では、直径が 150 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 60 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 80 % とした。

【0079】

（比較例 3）

比較例 3 の塗工条件では、直径が 80 mm であり、単位面積あたりの凹部 21 の容積が 100 mL/m^2 であるグラビアロール 20 を用いた。また、セパレータ 12 のライン速度（搬送速度）を 30 m/min とし、回転比率を 70 % とした。

【0080】

< 塗工評価結果 >

10

20

30

40

50

図7の(a)は、各実施例1～10および各比較例1～3の製造方法の塗工条件と、得られた耐熱セパレータの外観の状態を示す表であり、図7の(b)は、各実施例4～6、9～10、および各比較例1～3の製造方法によって得られた耐熱セパレータの耐熱層4の目付量を示す表である。また、図7の(a)の表中に、グラビアロールの直径(ロール直径)と、グラビアロールの単位面積あたりの凹部21の容積との積を、回転比率で除した値である指数Aを示す。

【0081】

すなわち、グラビアロールの直径をa(mm)とし、グラビアロールの回転比率をb(%)とし、グラビアロールの単位面積あたりの凹部21の容積をc(mL/m²)としたとき、指数Aは以下の式(1)で表される。

$$A = a \times c / b \quad \text{式(1)}$$

図7の(a)の表中の外観スコアは、各実施例および各比較例の塗工条件で塗工し、乾燥工程を経て製造した耐熱セパレータ12aを目視および顕微鏡で外観を評価し、評価結果を数値化したものである。具体的には、基材であるセパレータ12が露出しており、電池用の耐熱セパレータ12aとしての使用に耐えないものは外観スコアを「0」とし、耐熱層4の表面に縞模様が形成されているものは外観スコアを「1」とし、縞模様が形成されておらず、外観が良好なものは外観スコアを「2」とした。

【0082】

図7の(b)の表中に示す耐熱セパレータの耐熱層4の目付量(Za)を、以下の方法で算出した。第一に、塗工前のセパレータ12の一部を10cm×10cmの正形状に切り取って、セパレータ12の単位面積あたりの質量(Xa)を算出した。次に、塗工工程および乾燥工程を経て得られた耐熱セパレータ12aの一部を10cm×10cmの正形状に切り取って、耐熱セパレータ12aの単位面積あたりの質量(Xb)を算出した。耐熱セパレータ12aの単位面積あたりの質量(Xb)から、セパレータ12の単位面積あたりの質量(Xa)を差し引くことにより、耐熱層4の目付量(Za)を算出した。各実施例4～6、9～10、および各比較例1～3の塗工条件について、3つの耐熱セパレータ12aを製造し、各耐熱セパレータ12aにおける耐熱層4の目付量(目付量1～3)と、目付量1～3の標準偏差とを算出した。

【0083】

なお、実施例4の塗工条件では、目付量が5.5g/m²となるようにグラビアロールの回転比率を調整して塗工した。実施例5の塗工条件では、目付量が7.2g/m²となるようにグラビアロールの回転比率を調整して塗工した。実施例6の塗工条件では、目付量が7.6g/m²となるようにグラビアロールの回転比率を調整して塗工した。実施例9の塗工条件では、目付量が2.5g/m²となるようにグラビアロールの回転比率を調整して塗工した。実施例10の塗工条件では、目付量が5.5g/m²となるようにグラビアロールの回転比率を調整して塗工した。

【0084】

<好ましい塗工条件>

(外観)

図8は、各実施例および各比較例の塗工条件の塗工工程を含む製造方法で製造した耐熱セパレータの外観スコアと指数Aとの関係を示すグラフである。

【0085】

図9は、グラビアロールとセパレータとの接触部分を示す拡大図であり、(a)は直径が150mmのグラビアロールとセパレータとの接触部分を示し、(b)は直径が50mmのグラビアロールとセパレータとの接触部分を示す。

【0086】

図9に示されるように、グラビアロール20の凹部21に溜った塗工液31は、表面張力によってセパレータ12に付着した後、塗工液31を溜めていた凹部21を構成する凸部によって均され、平坦化される。

【0087】

10

20

30

40

50

ここで、セパレータ12の搬送速度（ライン速度）を d （ m/min ）とし、グラビアロール20の回転数を B （ rpm ）とすると、グラビアロール20の回転比率 b （ $\%$ ）は、以下の式（2）で表される。

$$b = 0.001 \times a \times \pi \times B / d \quad \text{式（2）}$$

式（1）と式（2）とから、指数 A は、以下の式（3）で表される。

$$A = (c \times d) / (0.001 \times B \times \pi) \quad \text{式（3）}$$

式（3）から、グラビアロール20の回転数 B が大きく、ライン速度 d とグラビアロールの容積 c とが小さい程、指数 A の値は小さい。また、指数 A は、ライン速度 d （ m/min ）をグラビアロール20の回転数 B （ rpm ）で除した値（ c/B ）に比例する。これはすなわち、グラビアロール20の回転数（ rpm ）に対して、ライン速度（ m/min ）が大きく、グラビアロール20の単位面積あたりの塗工液31の量が多い場合、表面張力によって凹部21から出てセパレータ12に付着した塗工液31が、凸部によって均されることなく凹部21の形状に対応する形状を保ったままグラビアロール20から離れてしまうことが要因として考えられる。そのため、グラビアロール20の溝形状の転写を防止するために、セパレータ12に付着した塗工液31を均し、より平坦化することが好ましく、そのためには、指数 A の値を小さくするような塗工条件とすることが好ましい。

【0088】

図8に示されるように、指数 A が113以上のときは、外観スコアが0であった。そのため、塗工工程では、指数 A が0より大きく113未満（ $0 < A < 113$ ）となるような塗工条件で塗工することが好ましい。これにより、セパレータ12を露出させることなく、セパレータ12全面に均一に塗工液を塗工し、耐熱層4を形成することができる。

【0089】

また、指数 A が90以下のときは、外観スコアが1以上であった。そのため、塗工工程では、指数 A が90以下（ $A \leq 90$ ）となるような塗工条件で塗工することが好ましい。これにより、セパレータ12全面に、より均一に塗工液を塗工し、耐熱層4を形成することができる。

【0090】

さらに、指数 A が32以上63以下のときは、外観スコアが2であった。そのため、塗工工程では、指数 A が32以上63以下（ $32 \leq A \leq 60$ ）となるような塗工条件で塗工することが好ましい。これにより、グラビアロール20の凹部21の形状に応じた縞模様を生じさせることなく塗工液を均一に塗工し、耐熱層4を形成することができる。

【0091】

また、図7の（b）に示されるように、実施例4～6の塗工条件で塗工して得られた耐熱層4の目付量の標準偏差に比べて、実施例9～10の塗工条件で塗工して得られた耐熱層4の目付量の標準偏差は大きい。これは、実施例9の塗工条件では回転比率が200%であり、実施例10の塗工条件では回転比率が250%であり、図5を参照して説明した回転比率の好ましい値の範囲を超えており、目付量の制御性が低下したためである。

【0092】

（搬送速度と指数 A との関係）

塗工工程ではセパレータ12を搬送しながら塗工するが、搬送張力が小さすぎる場合、セパレータ12に皺が生じてしまい、搬送張力が大きすぎる場合、セパレータ12が破れるおそれがある。

【0093】

そのため、適切な搬送張力でフィルムを搬送しながら塗工するために、塗工工程における搬送速度（ライン速度）は、概ね、20～60（ m/min ）の範囲内の速度に設定することが好ましい。グラビアロールの回転数、直径、容積は、上記ライン速度に応じて設定される。以下、詳細に説明する。

【0094】

（回転数）

図5を参照して説明したように、目付量の制御性の観点から、目付量の最大値に対応す

る回転比率以下の領域で回転比率を制御することが好ましい。

【0095】

回転比率の上昇に対する目付量の変化が特に直線的となる領域で目付量を調整するために、回転比率は、150%以下であることが好ましく、120%以下であることが特に好ましい。また、回転比率の値を過度に小さく設定すると、搬送されるセパレータに対して全面に均一に塗布することができなくなるため、塗工液を均一に塗布するために、回転比率は、40%以上であることが好ましく、60%以上であることが特に好ましい。

【0096】

ライン速度に応じてグラビアロール20の回転数を調整することにより、回転比率を上記範囲内の値に設定することが好ましい。

10

【0097】

(ロール径)

グラビアロール20の直径は適宜設定することができるが、所望の回転比率で塗工するために、グラビアロール20の直径が小さいほどグラビアロール20をより高速で回転させる必要があり、グラビアロール20の直径が大きいほどグラビアロール20をより低速で回転させる必要がある。

【0098】

しかしながら、グラビアロール20の回転数を過度に高く設定した場合、また、過度に低く設定した場合、目付量の安定性が低下してしまう。そのため、グラビアロール20の直径は、20mm以上180mm以下であることが好ましく、30mm以上150mm以下であることが特に好ましい。

20

【0099】

(容積)

グラビアロール20の凹部21の容積は適宜設定することができるが、容積を過度に小さく設定した場合、所望の目付量で塗工するためにグラビアロール20を高速で回転させる必要があり、また、容積が大きい場合、目付量の均一性が損なわれるおそれがある。

【0100】

そのため、グラビアロールの容積は、 10 mL/m^2 以上であり、 120 mL/m^2 以下であることが好ましく、 20 mL/m^2 以上であり、 100 mL/m^2 以下であることがより好ましく、 60 mL/m^2 以上であることが特に好ましい。

30

【0101】

グラビアロール20の回転比率、直径、容積の好ましい数値範囲から、指数Aの値が上述した数値範囲に入るように適切な塗工条件を選択し、塗工することによって、セパレータ12全面に均一に塗工液を塗工し、耐熱層4を形成することができる。

【0102】

また、上記の通り、適切な搬送張力でフィルムを搬送しながら塗工するためには、回転比率は120%以下であることが特に好ましく、グラビアロール20の直径は30mm以上であることが特に好ましく、グラビアロール20の凹部21の容積は 60 mL/m^2 以上であることが特に好ましい。従って、指数Aは、15以上であることが特に好ましい。

【0103】

40

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【符号の説明】

【0104】

4 耐熱層

12 セパレータ (フィルム)

12a 耐熱セパレータ (機能性フィルム)

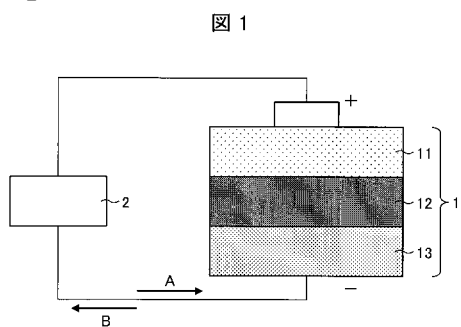
20 グラビアロール

21 凹部

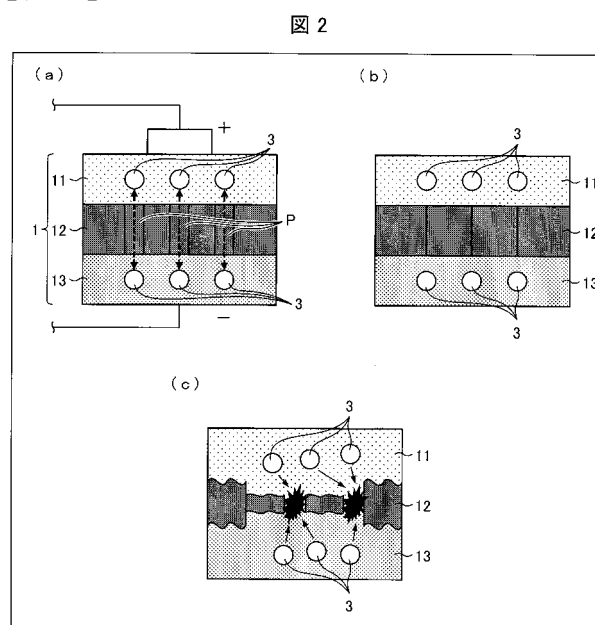
50

3 1 塗工液

【図 1】

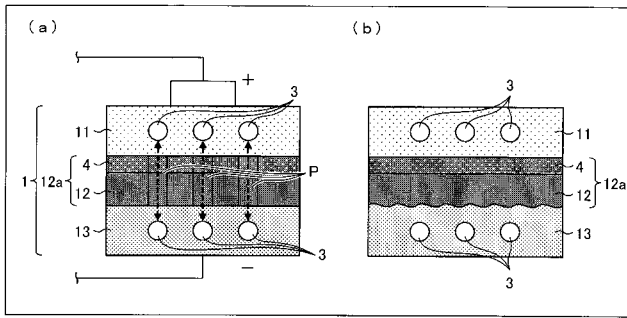


【図 2】



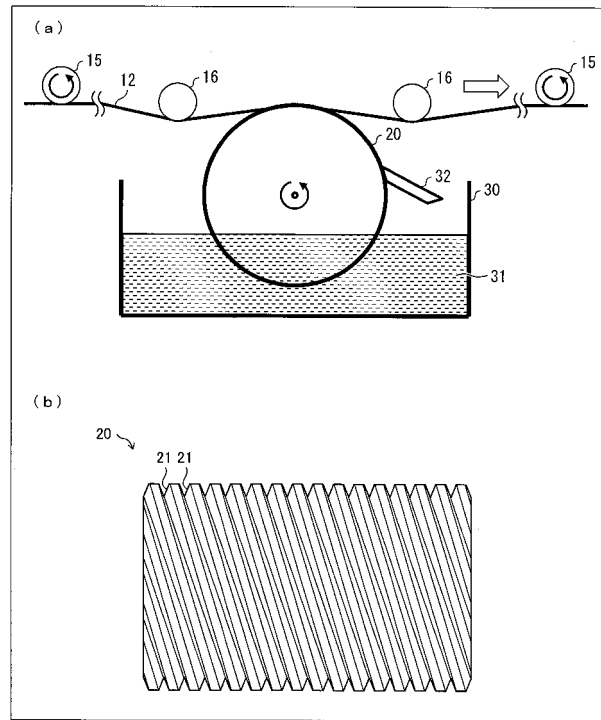
【図 3】

図 3



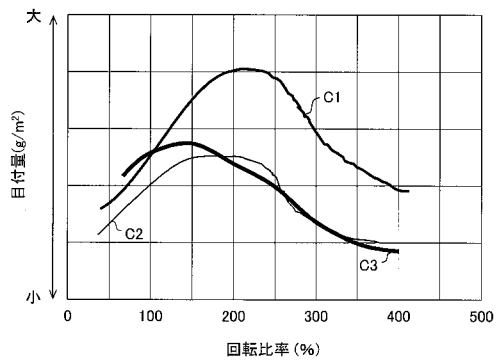
【図 4】

図 4



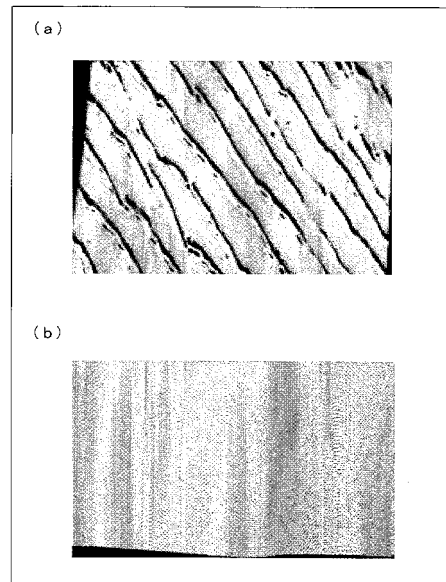
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



【図 7】

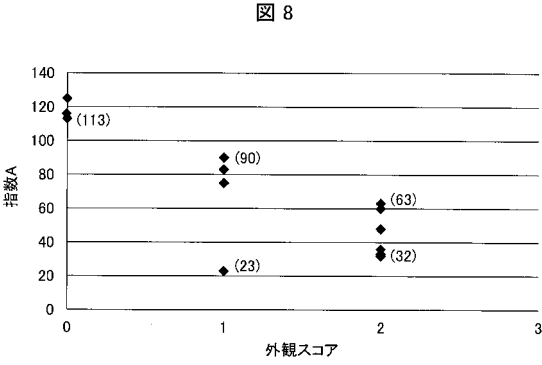
(a)

	ロール直径(a) [mm]	回転比率(b) [%]	ライン速度(d) [m/min]	容積(g) [mL/m ²]	指数A (ac/b)	外観スコア
実施例1	90	60	30	100	83	1
実施例2	90	80	30	100	63	2
実施例3	90	150	30	100	33	2
実施例4	80	80	60	60	60	2
実施例5	80	100	60	60	48	2
実施例6	80	150	60	60	32	2
実施例7	150	100	30	60	90	1
実施例8	150	120	30	60	75	1
実施例9	150	200	30	30	23	1
実施例10	150	250	30	60	36	2
比較例1	90	40	30	100	125	0
比較例2	150	80	30	60	113	0
比較例3	80	70	30	100	114	0

(b)

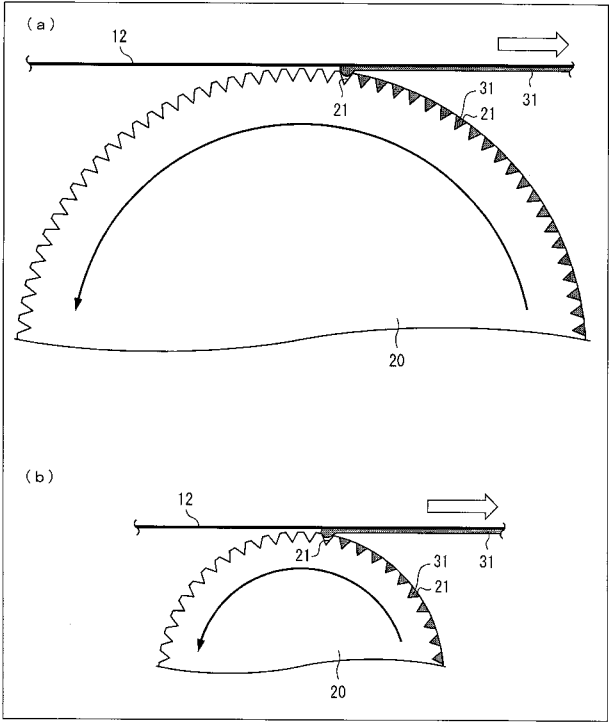
	目付量1 [g/m ²]	目付量2 [g/m ²]	目付量3 [g/m ²]	目付量の 標準偏差
実施例4	5.42	5.48	5.55	0.06
実施例5	7.16	7.20	7.28	0.06
実施例6	7.61	7.64	7.67	0.03
実施例9	2.52	2.86	3.00	0.25
実施例10	5.36	5.48	5.64	0.14
比較例2	7.72	7.75	7.44	0.30

【図 8】



【図 9】

図 9



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 AC25 AC27 AC72 AC84 AC88 AC92 AC93 AC94 AC95 CA18
DC21 EB12 EB13 EB14 EB16 EB18 EB19 EB22 EB37 EB39
EB53
4F040 AA12 AA22 AA24 BA12 BA24 BA26 CB06
5H021 BB12 BB19 CC04