

(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2016-182822

(P2016-182822A)

(43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/32 (2006.01)	B 3 2 B 5/32	5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	L
	H 0 1 M 2/16	P

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-89511 (P2016-89511)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年4月27日 (2016.4.27)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-539327 (P2015-539327) の分割		東京都中央区新川二丁目27番1号
原出願日	平成27年7月27日 (2015.7.27)	(74) 代理人	100127498
			弁理士 長谷川 和哉
(31) 優先権主張番号	特願2014-175488 (P2014-175488)	(74) 代理人	100146329
(32) 優先日	平成26年8月29日 (2014.8.29)		弁理士 鶴田 健太郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	村上 力
(31) 優先権主張番号	特願2014-175489 (P2014-175489)		大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
(32) 優先日	平成26年8月29日 (2014.8.29)		8号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	緒方 俊彦
(31) 優先権主張番号	特願2014-175490 (P2014-175490)		大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
(32) 優先日	平成26年8月29日 (2014.8.29)		8号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、セパレータ及び非水二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】非水電解液二次電池のセパレータにおけるカールの発生が抑制された積層体及びその利用技術の提供。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂からなる第一の多孔体と、第二の多孔体と、を積層した積層体からなるセパレータを構成する前記積層体において、2点の露点(20℃、-30℃)における含水率の差が1000ppm以下であり、第二の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔の開孔部の面積が30%以下、好ましくは5%以下であることにより、積層体のカールの発生を抑制した積層体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂からなる第 1 の多孔層と、第 2 の多孔層とを積層させた積層体であって、

前記積層体における、(ア)露点 20℃雰囲気での含水率と、(イ)露点 -30℃雰囲気での含水率と、の差が、1000ppm 以下であり、

前記第 2 の多孔層の表面における、0.5 μm^2 以上の孔の開孔部の面積が 30% 以下であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

露点 20℃雰囲気における、(ウ)前記第 1 の多孔層の含水量と、(エ)前記第 2 の多孔層の含水量と、の差が、10mg/m² 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記第 2 の多孔層の表面における、0.5 μm^2 以上の孔の開孔部の面積が 5% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記第 2 の多孔層が、直径 1 μm 以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する、又は樹脂微粒子を含むものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 5】

前記第 2 の多孔層が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 6】

前記樹脂微粒子が、炭素数 2～4 の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記積層体における、(ア)露点 20℃雰囲気での含水率と、(イ)露点 -30℃雰囲気での含水率と、の差が、100ppm 以上であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 8】

前記露点 20℃雰囲気における、(ウ)前記第 1 の多孔層の含水量と、(エ)前記第 2 の多孔層の含水量と、の差が、1mg/m² 以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の積層体から構成されるセパレータ。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のセパレータを備えた非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体、セパレータ及びその利用に関し、更に詳しくは、非水電解液二次電池用セパレータに用いられる積層体、当該積層体を用いたセパレータ及びこれを備えた非水二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、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に用いる電池として広く使用されている。

【0003】

リチウム二次電池に代表されるこれら非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、それ故に、電池の破損或いは電池を用いている機器の破損によって内部短絡又は外部短絡

10

20

30

40

50

が生じた場合には、大電流が流れて発熱することがある。そのため、非水電解液二次電池には、一定量以上の発熱を防止することによって、高い安全性を確保することが求められている。

【0004】

非水電解液二次電池の安全性を確保する手段としては、異常な発熱が生じたときに、セパレータによって正極及び負極間のイオンの通過を遮断して、更なる発熱を防止するシャットダウン機能を付与する方法が一般的である。つまり、非水電解液二次電池においては、正極と負極との間に配置されるセパレータに、例えば正極及び負極間の内部短絡等が原因となって当該電池内に異常な電流が流れたときに、その電流を遮断して過大電流が流れることを阻止（シャットダウン）して更なる発熱を抑制する機能を付与する方法が一般的である。ここで、前記シャットダウンは、通常の使用温度を超えた場合に、熱によってセパレータが溶融し、当該セパレータに形成されている細孔を閉塞することによってなされる。そして、セパレータは、前記シャットダウンを行った後、電池内が或る程度の高温になっても熱によって破壊されることなく、シャットダウンした状態を維持することが好ましい。

10

【0005】

前記セパレータとしては、異常な発熱が生じたときに例えば約80～180℃で溶融するポリオレフィンの主成分とする多孔質フィルムが一般的に用いられている。しかしながら、前記多孔質フィルムからなるセパレータは、高温での形状安定性が不充分であり、シャットダウン機能を発現しても、収縮や破膜等が生じると、正極と負極とが直接、接触して、内部短絡を起こすおそれがある。つまり、前記多孔質フィルムからなるセパレータは、内部短絡による異常な発熱を十分に抑制することができないおそれがあり、従って、より高い安全性を確保することができるセパレータが求められている。

20

【0006】

耐熱性に優れた多孔質フィルムとして、例えば、特許文献1には、ポリオレフィンの微多孔膜に芳香族アラミド等の芳香族重合体からなる耐熱多孔層を積層した多孔質フィルムが提案されている。

【0007】

また、リチウム二次電池の大型化に伴い、セパレータのカールが顕在化しやすくなる傾向がある。セパレータにカールが発生すると、製造時のハンドリングが悪くなるため、捲回不良や組み立て不良等、電池の作製に問題が生じる場合がある。かかる課題を解決する技術として、例えば、特許文献2には、特定の単量体を含む単量体組成物を共重合して得られる共重合体を含む組成物であって、前記単量体組成物中における不飽和カルボン酸単量体の割合が1.0質量%未満であり、前記架橋性単量体以外の単量体から計算される共重合体のTgが-25℃以下である多層多孔膜用共重合体組成物と、無機粒子を含む多孔層形成用塗布液を用いて得られる多層多孔膜が、高温環境下においても熱収縮が抑制され、かつ耐カール性を有するものとして提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

40

【特許文献1】特開2009-205959号公報

【特許文献2】特開2012-221889号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述のように、種々のセパレータが開発されているが、良好な電池特性を得るためにはこれだけでは十全ではない。特に、カールの発生を抑制する技術については、更なる改善の余地がある。

【0010】

本発明は、前記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、カールの発生

50

が抑制されたセパレータ用の積層体及び当該積層体の利用技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題に鑑み鋭意検討した結果、(A)セパレータを構成する積層体における吸湿特性とカール発生とが密接に関連していること、(B)積層体の吸湿特性が特定の範囲内である場合、カールの発生を抑制できること、(C)セパレータを構成する積層体の第2の多孔層の形状とカール発生とが密接に関連していること、及び(D)第2の多孔層の形状が特定のものである場合、カールの発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

【0012】

(1)ポリオレフィン系樹脂からなる第1の多孔層と、第2の多孔層とを積層させた積層体であって、前記積層体における、(ア)露点20℃雰囲気での含水率と、(イ)露点-30℃雰囲気での含水率と、の差が、1000ppm以下であり、第2の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔の開孔部の面積が30%以下である積層体。

【0013】

(2)露点20℃雰囲気における、(ウ)前記第1の多孔層の含水量と、(エ)前記第2の多孔層の含水量と、の差が、 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である(1)に記載の積層体。

【0014】

(3)第2の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔の開孔部の面積が5%以下である(1)又は(2)に記載の積層体。

【0015】

(4)前記第2の多孔層が、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する、又は樹脂微粒子を含むものである(1)～(3)のいずれかに記載の積層体。

【0016】

(5)前記第2の多孔層が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む(1)～(4)のいずれかに記載の積層体。

【0017】

(6)前記樹脂微粒子が、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂である(4)に記載の積層体。

【0018】

(7)前記積層体における、(ア)露点20℃雰囲気での含水率と、(イ)露点-30℃雰囲気での含水率と、の差が、100ppm以上である(1)～(6)のいずれかに記載の積層体。

【0019】

(8)前記露点20℃雰囲気における、(ウ)前記第1の多孔層の含水量と、(エ)前記第2の多孔層の含水量と、の差が、 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上である(1)～(7)のいずれかに記載の積層体。

【0020】

(9)前記(1)～(8)のいずれかに記載の積層体から構成されるセパレータ。

【0021】

(10)前記(9)に記載のセパレータを備えた非水二次電池。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る積層体によれば、電池のセパレータとして用いた際に、カールの発生を抑制できるという効果を奏する。それゆえ、電池作製の際のハンドリングが良好となり、また電池性能の向上も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明に係る積層体の第2の多孔層の表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像である。

10

20

30

40

50

【図 2】従来の積層体（比較例 4）の第 2 の多孔層の表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A 以上 B 以下」を意味する。

10

【0025】

〔1. 積層体〕

本発明に係る積層体は、ポリオレフィン系樹脂からなる第 1 の多孔層と、第 2 の多孔層とを積層させた積層体である。

【0026】

本発明においては、前記積層体の吸湿特性が重要である。本発明者らは、セパレータを構成する積層体の吸湿特性とセパレータにおけるカールの発生とが密接に関連していること、そして積層体の吸湿特性が特定の範囲内である場合、カールの発生を抑制できることを見出した。具体的には、前記第 1 の多孔層と第 2 の多孔層とを積層させた積層体における、（ア）露点 20℃雰囲気での含水率と、（イ）露点 -30℃雰囲気での含水率との差が、1000ppm 以下であることが好ましい。また、前記（ア）と（イ）との差は 800ppm 以下であることが好ましく、600ppm 以下であることがより好ましく、500ppm 以下であることがさらに好ましく、400ppm 以下であることが特に好ましい。なお、前記（ア）及び（イ）の値は、後述する実施例に記載の方法により算出する。

20

【0027】

前記（ア）と（イ）との差が前記数値以下である場合、すなわち異なる 2 つの露点（20℃と -30℃との）間における含水率の差が所定値以下である場合、前記積層体をセパレータとして使用する際に、カールの発生を抑制できる。この作用機序について、露点を低くした場合の積層体の水分率の変化量が所定値より大きい場合、積層体にカールが発生するため、積層体の水分率の変化量を所定値以下に制御することが重要であると、本発明者らは推測している。

30

【0028】

また、前記積層体における、前記（ア）と（イ）との差が 100ppm 以上であることが好ましい。かかる数値以上であれば、前記積層体をセパレータとして使用する際に電解液が浸透し易く、レート特性等に対して悪影響を及ぼしにくい。

【0029】

さらに、他の重要な吸湿特性として、露点 20℃雰囲気における、（ウ）前記第 1 の多孔層の含水量と、（エ）前記第 2 の多孔層の含水量と、の差が、10mg/m² 以下であることが好ましい。また、前記（ウ）と（エ）との差は、8mg/m² 以下であることが好ましく、7mg/m² 以下であることがより好ましく、6mg/m² 以下であることがさらに好ましく、5mg/m² 以下であることが特に好ましい。前記（ウ）及び（エ）の値は、後述の実施例に記載の方法により算出する。

40

【0030】

前記（ウ）と（エ）との差が、上述した数値以下である場合、前記積層体をセパレータとして使用する際に、カールの発生を抑制できる。これは、積層体を構成する第 1 の多孔層が保持する水分量と第 2 の多孔層が保持する水分量との差が所定値より大きい場合、積層体にカールが発生するため、第 1 の多孔層及び第 2 の多孔層の水分量の差を制御することが重要であると、本発明者らは推測している。なお、第 2 の多孔層が保持する水分量が少ないほど、水分による電池内での副反応を起こさず、電池特性を低下させないため好ま

50

しい。

【0031】

また、前記（ウ）と（エ）との差は、 1 mg/m^2 以上であることが好ましい。かかる範囲であれば、前記積層体をセパレータとして使用する際に電解液が浸透し易く、レート特性等に対して悪影響を及ぼしにくい。

【0032】

また、本発明においては、前記積層体を構成する第2の多孔層の形状が重要である。本発明者らは、セパレータを構成する積層体の第2の多孔層の形状とセパレータにおけるカールの発生とが密接に関連していること、そして第2の多孔層の形状が特定のものである場合、カールの発生を抑制できることを見出した。具体的には、第2の多孔層の表面（第1の多孔層が積層された側と反対側の表面）における、 $0.5\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上のマクロ孔の開孔部の面積は30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、とりわけ好ましくは5%以下である。また、イオン透過性の観点から好ましくは0.001以上であり、より好ましくは0.1%以上である。なお、第2の多孔層の表面における、 $0.5\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上のマクロ孔の開孔部の面積は、後述する実施例に記載の方法により算出する。前記第2の多孔層の表面における $0.5\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上のマクロ孔の開孔部の面積が上述した範囲内であれば、カールの発生を効果的に抑制し得るため、好ましい。

【0033】

次に、本発明に係る積層体を構成する第1の多孔層、第2の多孔層について説明する。

【0034】

〔1-1. 第1の多孔層〕

第1の多孔層は、ポリオレフィン系樹脂からなるものであればよく、微多孔膜であることが好ましい。すなわち、第1の多孔層は、その内部に連結した細孔を有す構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であるポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムであることが好ましい。また、電池が発熱したときに溶融して、積層体（換言すれば、セパレータ）を無孔化することにより、該積層体にシャットダウン機能を付与するものであり得る。第1の多孔層は、1つの層からなるものであってもよいし、複数の層から形成されるものであってもよい。

【0035】

第1の多孔層におけるポリオレフィン成分の割合は、第1の多孔層に含まれる成分全体の50体積%以上であることを必須とし、90体積%以上であることが好ましく、95体積%以上であることがより好ましい。第1の多孔層のポリオレフィン成分には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることが好ましい。特に第1の多孔層のポリオレフィン成分として重量平均分子量100万以上のポリオレフィン成分が含まれることにより、第1の多孔層及び第1の多孔層を含む積層体全体の強度が高くなるため好ましい。

【0036】

ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した高分子量の単独重合体又は共重合体を挙げることができる。第1の多孔層は、これらのポリオレフィンを単独にて含む層、及び／又は、これらのポリオレフィンの2種以上を含む層、であり得る。特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンが好ましい。なお、第1の多孔層は、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

【0037】

第1の多孔層は、その内部に連結した細孔を有する構造であり、一方の面から他方の面に気体、液体及びイオン等が透過可能である。その透過率は、通常、透気度で表される。第1の多孔層の透気度は、通常、ガーレ値で30～1000秒/100ccの範囲であり、好ましくは、50～800秒/100ccの範囲である。第1の多孔層が、上記範囲の透気度を有すると、セパレータとして用いた際に、十分なイオン透過性を得ることができ

る。

【0038】

第1の多孔層の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、確実にシャットダウン機能を得ることができる点で、20～80体積%が好ましく、30～70体積%がより好ましい。空隙率が20体積%未満では電解液の保持量が少なくなるおそれがあり、89体積%を超えるとシャットダウンが生じる降温における無孔化が不十分となるおそれがある。すなわち、電池が激しく発熱したとくに電流が遮断できなくなるおそれがある。

【0039】

第1の多孔層の孔径は、本発明のセパレータを電池に組み込んだ際に、十分なイオン透過性が得られ、また、正極や負極への粒子の入り込みを防止することができる点で、3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がより好ましい。

【0040】

第1の多孔層の膜厚は、積層体の積層数を勘案して適宜決定される。特に第1の多孔層を基材として用い、第1の多孔層の片面（又は両面）に第2の多孔層を形成する場合において、第1の多孔層の膜厚は、4～40 μm が好ましく、5～30 μm がより好ましい。厚さが4 μm 未満であると、第1の多孔層の強度が不十分となるおそれがあり、50 μm を超えると厚くなり過ぎ、電池容量が小さくなるおそれがある。

【0041】

第1の多孔層の目付は、積層体の強度、膜厚、ハンドリング性及び重量、さらには、電池のセパレータとして用いた場合の電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くできる点で、通常、4～15 g/m^2 であり、5～12 g/m^2 が好ましい。

【0042】

このような第1の多孔層としては、例えば、特開2013-14017号公報の多孔質ポリオレフィン層、特開2012-54229号公報のポリオレフィン多孔膜及び特開2014-040580号公報のポリオレフィン基材多孔質フィルムなどを好適に利用できる。

【0043】

第1の多孔層の製造方法についても、公知の手法を用いることができ、特に限定されない。例えば、特開平7-29563号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂に可塑剤を加えてフィルム成形した後、該可塑剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

【0044】

具体的には、例えば、第1の多孔層が、超高分子量ポリエチレン及び重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下に示すような方法により製造することが好ましい。

(a) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、炭酸カルシウム等の無機充填剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程

(b) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程

(c) 工程(b)で得られたシート中から無機充填剤を除去する工程

(d) 工程(c)で得られたシートを延伸して第1の多孔層を得る工程

その他、上述した各特許文献に記載の方法を利用してもよい。

【0045】

また、第1の多孔層については上述した特性を有する市販品を用いてもよい。

【0046】

第1の多孔層の含水率は、それを構成する原料によって調整することができるが、第1の多孔層を親水化処理することによって調整することもできる。親水化処理することにより、第1の多孔層の含水率を所望の値とすることによって本発明の積層体を得ることができる。親水化処理としては、酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

【0047】

〔 1 - 2 . 第 2 の多孔層 〕

第 2 の多孔層は、上述した吸湿特性を示すものであればよく、具体的な構成は特に限定されない。第 2 の多孔層は、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層であり得る。また、第 2 の多孔層は、第 1 の多孔層の片面に、積層体の最外層として設けられ、セパレータとして使用する際に電極と接着し得る層であってもよい。

【 0 0 4 8 】

第 2 の多孔層は、複数の層から構成されるものであってもよい。例えば、第 2 の多孔層は、耐熱層及び機能層の少なくとも一方を含むものである構成を例示できる。第 2 の多孔層が耐熱層と機能層からなる場合、前記第 1 の多孔層と、機能層との間に耐熱層を設けてもよい（すなわち、第 1 の多孔層／耐熱層／機能層の順の積層体となる）。他の態様として、前記第 1 の多孔層／機能層／耐熱層の順の積層体としてもよい。さらに他の態様として、機能層と耐熱層とで、前記第 1 の多孔層を挟み込む構造であってもよい（すなわち、耐熱層／第 1 の多孔層／機能層）。ただし、セパレータの厚みを薄くするためには、第 2 の多孔層は機能層のみからなることが好ましい。電池の高容量化に寄与するためである。

【 0 0 4 9 】

以下、機能層と耐熱層について説明する。

【 0 0 5 0 】

第 2 の多孔層の含水率は、それを構成する原料によって調整することができるが、第 2 の多孔層を親水化処理することによって調整することもできる。親水化処理することにより、第 2 の多孔層の含水率を所望の値とすることによって本発明の積層体を得ることができる。親水化処理としては、酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

< 機能層 >

第 2 の多孔層を構成する機能層としては、上述した吸湿特性を示すものであればよく、その構成は特に限定されないが、例えば、直径 1 μm 以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する樹脂からなるものであることが好ましい。かかる樹脂は、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、単に「P V D F 系樹脂」と称する場合もある。）を含むものであることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

P V D F 系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体（すなわちポリフッ化ビニリデン）；フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ヘキサフロロプロピレン、テトラフロロエチレン、トリフロロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1 種類又は 2 種類以上を用いることができる。P V D F 系樹脂は、乳化重合又は懸濁重合で合成し得る。

【 0 0 5 3 】

P V D F 系樹脂は、その構成単位としてフッ化ビニリデンが 9 5 モル % 以上（より好ましくは 9 8 モル % 以上）含まれていることが好ましい。フッ化ビニリデンが 9 5 モル % 以上含まれていると、電池製造時の加圧や加熱に耐え得る機械的強度と耐熱性とを確保しやすい。

【 0 0 5 4 】

機能層は、ヘキサフロロプロピレンの含有量が異なる 2 種類の P V D F 系樹脂（下記の第一の樹脂と第二の樹脂）を含有する態様も好ましい。

- ・第一の樹脂：ヘキサフロロプロピレンの含有量が 0 モル % 超 1 . 5 モル % 以下であるフッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン共重合体、又はフッ化ビニリデン単独重合体（ヘキサフロロプロピレンの含有量が 0 モル %）
- ・第二の樹脂：ヘキサフロロプロピレンの含有量が 1 . 5 モル % 超であるフッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン共重合体

前記２種類のＰＶＤＦ系樹脂を含有する機能層は、いずれか一方を含有しない機能層に比べて、電極との密着性が向上する。また、前記２種類のＰＶＤＦ系樹脂を含有する機能層は、いずれか一方を含有しない機能層に比べて、第１の多孔層との接着性が向上し、これら層間の剥離力が向上する。第一の樹脂と第二の樹脂との混合比（質量比、第一の樹脂：第二の樹脂）は、１５：８５～８５：１５が好ましい。

【００５５】

ＰＶＤＦ系樹脂は、重量平均分子量が３０万～３００万であることが好ましい。重量平均分子量が３０万以上であると、第２の多孔層が電極との接着処理に耐え得る力学物性を確保でき、十分な密着性が得られる。一方、重量平均分子量が３００万以下であると、塗工成形する際の塗工液の粘度が高くなり過ぎず成形性に優れる。重量平均分子量はより好ましくは３０万～２００万の範囲であり、更に好ましくは５０万～１５０万の範囲である。

10

【００５６】

ＰＶＤＦ系樹脂のフィブリル径は、サイクル特性の観点から、１０ｎｍ～１０００ｎｍであることが好ましい。

【００５７】

前記機能層は、ＰＶＤＦ系樹脂以外の他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、スチレンーブタジエン共重合体；アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体；ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル類；などが挙げられる。

20

【００５８】

さらに、前記機能層は、無機物又は有機物からなるフィラーを含んでいてもよい。フィラーを含有することで、セパレータの滑り性や耐熱性を向上し得る。フィラーとしては、非水電解液に安定であり、且つ、電気化学的に安定な、有機フィラー及び無機フィラーのいずれでもよい。

【００５９】

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリシリコーン、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレンージビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物等の架橋高分子微粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミド等の耐熱性高分子微粒子；などが挙げられる。

30

【００６０】

有機フィラーを構成する樹脂（高分子）は、前記に例示した分子種の混合物、変性体、誘導体、共重合体（ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、架橋体であってもよい。

【００６１】

無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；などが挙げられる。難燃性付与や除電効果の観点からは、金属水酸化物が好ましい。

40

【００６２】

各種のフィラーは、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してよい。

【００６３】

フィラーの体積平均粒子径は、良好な密着性とすべり性の確保及びセパレータの成形性の観点から、０．０１μｍ～１０μｍであることが好ましい。その下限値としては０．１

50

μm 以上がより好ましく、上限値としては $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0064】

フィラーの粒子形状は任意であり、球形、楕円形、板状、棒状、不定形のいずれでもよい。電池の短絡防止の観点からは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【0065】

フィラーは、機能層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものであるが、フィラーが板状の粒子や凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって機能層の表面に形成される凹凸がより微細になり、電極との密着性がより良好である。

10

【0066】

前記機能層においては、P V D F系樹脂及びフィラーの総量に占めるフィラーの割合が、1質量%～30質量%であることが好ましい。フィラーの含有割合が1質量%以上であると、機能層の表面に微細な凹凸を形成してセパレータの滑り性を向上させる効果が発揮されやすい。この観点では、フィラーの含有割合は3質量%以上がより好ましい。一方、フィラーの含有割合が30質量%以下であると、機能層及びセパレータの機械的強度が保たれ、例えば電極とセパレータとを重ねて捲き回して電極体を作製する際に、セパレータに割れなどが発生しにくい。この観点では、フィラーの含有割合は20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。

【0067】

機能層においては、セパレータをスリットした際にスリット端面にケバ立ちや折れ曲がり、スリット屑の混入が発生するのを抑制する観点で、P V D F系樹脂及びフィラーの総量に占めるフィラーの割合が、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上がより好ましい。

20

【0068】

機能層の平均厚は、電極との密着性と高エネルギー密度を確保する観点から、第1の多孔層の片面において $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0069】

機能層は、イオン透過性の観点から十分に多孔化された構造であることが好ましい。具体的には、空孔率が30%～60%であることが好ましい。機能層は、平均孔径が 20nm ～ 100nm であることが好ましい。

30

【0070】

機能層の表面粗さは、十点平均粗さ(Rz)で、 $0.8\mu\text{m}$ ～ $8.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.9\mu\text{m}$ ～ $6.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ が更に好ましい。十点平均粗さ(Rz)は、J I S B 0 6 0 1-1 9 9 4 (又はJ I S B 0 6 0 1-2 0 0 1のRzjis)に準じた方法により測定される値である。具体的には、Rzは、小坂研究所社製のET4000を用いて、測定長 1.25mm 、測定速度 0.1mm/秒 、温湿度 $25^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ の条件にて測定される値である。

【0071】

機能層の動摩擦係数は、 $0.1\sim 0.6$ が好ましく、 $0.1\sim 0.4$ がより好ましく、 $0.1\sim 0.3$ が更に好ましい。動摩擦係数は、J I S K 7 1 2 5に準じた方法により測定される値である。具体的には、本発明における動摩擦係数は、ヘイドン社製のサーフェイスプロパティテスターを用いて測定される値である。

40

【0072】

機能層の塗工量は、電極との密着性及びイオン透過性の観点から、第1の多孔層の片面において $0.5\text{g/m}^2\sim 1.5\text{g/m}^2$ であることが好ましい。

【0073】

また、第2の多孔層を構成する機能層は、樹脂微粒子を含むものであってもよい。前記樹脂微粒子は、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂又はP V

50

D F系樹脂であることが好ましい。またこのような機能層は、樹脂微粒子に加えてバインダー樹脂を含むものであってもよい。前記バインダー樹脂は、樹脂微粒子同士を結着させる性質を有し、電池の電解液に対して不溶性であり、電池の使用環境下で電気化学的に安定である重合体（すなわち、バインダー樹脂）が好ましい。また、バインダー樹脂は、水溶性の重合体であってもよいし、非水溶性の重合体であってもよい。

【0074】

バインダー樹脂としては、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ーテトラフルオロエチ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やその水素化物、メタ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、ポリイミド、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、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類、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の重合体が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独、又は、二種以上を混合して用いることができる。セルロースエーテル類としては、例えば、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る。

【0075】

また、機能層のその他の態様として、機能層は、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂又はP V D F系樹脂を含む微粒子の集合体層を挙げることができる。この機能層には、さらに有機化合物及び無機化合物の少なくとも一方を含むフィラーが含まれている。フィラーの含有量は、第1の実施形態においては、微粒子とフィラーの合計質量に対して20質量%～80質量%であり、第2の実施形態においては、微粒子の体積とフィラーの体積との合計体積に対するフィラーの体積が15体積%～90体積%である。また、機能層1層当たりの微粒子の含有量は、0.1 g/m²～6.0 g/m²である。フィラーは、上述したものを好適に例示できる。

【0076】

機能層がかかる構成であることで、セパレータのイオン透過性及びハンドリング性に優れ、かつ、電極とセパレータを熱プレスにより接合した場合に良好な密着性を確保することができる。

【0077】

機能層は、前記微粒子を集合体として含む微粒子の集合体層となってもよい。ここで「微粒子の集合体層」としては、例えば、次の(i)の構成と、(ii)の構成とが挙げられる。

(i)の構成は、微粒子が一次粒子で第1の多孔層に固定化された構成、又は、微粒子同士もしくは微粒子とフィラーとの凝集体（二次粒子）として第1の多孔層に固定化された構成である。

(ii)の構成は、互いに隣接する複数の微粒子同士又は微粒子とフィラーとが一体的に連結されて層状になっていて、この層における微粒子の少なくとも一部が第1の多孔層の表面に固定されて、層状をなす全体が第1の多孔層に固定（一体化）した構成である。

【0078】

なお、微粒子が集合体となっていることは、セパレータ表面（機能層表面）を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope; SEM）で観察することにより確認することができる。

【0079】

機能層は、十分なイオン透過性を有するものであれば、その構造は特に制限されるものではない。イオン透過性という観点からは、機能層は多孔化された構造であることが好ましい。多孔化された機能層を接着性多孔質層ともいう。

【0080】

また、前記微粒子は、機能層中において粒子形状を保持していることが好ましい。

【0081】

ここでいう「粒子形状を保持している」とは、例えば走査型電子顕微鏡で本発明の非水系二次電池用セパレータを観察した際に、前記微粒子の粒子界面を識別できる状態のことをいう。

【0082】

微粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

【0083】

微粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であることで、非水系二次電池用セパレータの滑り性及びハンドリング性に優れる。一方、微粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることで、機能層を均一に薄い厚みとし易い。

【0084】

機能層の1層当たりにおける微粒子の質量は、 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 6.0\text{g}/\text{m}^2$ であるが、 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0085】

機能層の1層当たりにおける微粒子の質量が $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることで、セパレータと電極との密着性が高まる。また、機能層の1層当たりにおける微粒子の質量が $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることで、イオンがセパレータを透過し易く、電池の負荷特性を向上することができる。

【0086】

機能層は、電解液を含んだ状態で圧着又は熱プレスすることによって電極と接着する層である。

【0087】

また、前記樹脂微粒子が、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂であることが好ましい。例えば、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体であることが好ましい。

【0088】

微粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

【0089】

炭素数2～4の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等を挙げることができ、好ましくはエチレンである。炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂は、これらの炭素数2～4の α -オレフィンと、その他のモノマーとの共重合体でもよい。その他のモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の脂肪酸ビニル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル等の炭素数1～16のアルキル基を有するアクリル酸エステル；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等の炭素数1～16のアルキル基を有するメタクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネート、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシエチルメタクリレート等の酸性基含有ビニルモノマー；スチレン、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等の芳香族ビニルモノマー；1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン；及びアクリロニトリル；等が挙げられる。中でも脂肪酸ビ

10

20

30

40

50

ニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましく、酢酸ビニル、アクリル酸エチルがより好ましい。

【0090】

炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位を有する樹脂は、好ましくは、炭素数2～4の α -オレフィンと、その他のモノマーに由来する構造単位とを有する樹脂であり、より好ましくは、脂肪酸ビニル、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種に由来する構造単位と、炭素数2～4の α -オレフィンに由来する構造単位と、を有する樹脂である。

【0091】

<耐熱層>

耐熱層は、耐熱性材料を含み、シャットダウンが生じる高温において耐熱性を有している層であればよく、その他の構成は特に限定されない。耐熱層も、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層であることが好ましい。

【0092】

第2の多孔層が耐熱層を含む場合、当該第2の多孔層は、高温でも形状安定性を有することができる。なお、本明細書において、耐熱性材料とは、第1の多孔層が溶融する温度（例えば、第1の多孔層がポリエチレンからなる場合は、約130℃）において、溶融又は熱分解しない材料と定義する。

【0093】

耐熱性材料としては、例えば、耐熱性樹脂、並びに、フィラーを含む耐熱性樹脂組成物などが挙げられる。

【0094】

耐熱性樹脂としては、例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、セルロースエーテル類などが挙げられる。これらの耐熱樹脂は、単独、又は、二種以上を混合して用いることができる。

【0095】

上述した耐熱性樹脂の中でも、耐熱性をより高める点で、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドが好ましく、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドがより好ましい。さらに好ましくは、芳香族ポリアミド（パラ配向芳香族ポリアミド、メタ配向芳香族ポリアミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の含窒素芳香族重合体であり、とりわけ好ましくは芳香族ポリアミドである。耐熱性の観点で特に好ましいものは、パラ配向芳香族ポリアミド（以下、「パラアラミド」ともいう。）である。

【0096】

パラアラミドは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドとの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位又はそれに準じた配向位（例えば、4, 4'-ビフェニレン、1, 5-ナフタレン、2, 6-ナフタレン等のような反対方向に同軸又は平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。パラアラミドとしては、例えば、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド/2, 6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等のパラ配向型又はパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが挙げられる。

【0097】

芳香族ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンとの縮重合で製造される全

10

20

30

40

50

芳香族ポリイミドが好ましい。二酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。ジアミンとしては、例えば、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3, 3'-メチレンジアニリン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、1, 5'-ナフタレンジアミンが挙げられる。

【0098】

芳香族ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、芳香族二酸無水物及び芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。芳香族二酸無水物としては、例えば、無水トリメリット酸が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートが挙げられる。

【0099】

セルロースエーテル類としては、例えば、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る。中でも、化学的、熱的な安定性に優れたCMC、HECが好ましく、CMCがより好ましい。

【0100】

フィラーとしては、有機のフィラー、又は、無機のフィラーを用いることができる。有機のフィラーとしては、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独あるいは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-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド(ポリフッ化ビニリデン系樹脂)等のフッ素系樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリレート等からなる微粒子が挙げられる。

【0101】

無機のフィラーとしては、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、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、アルミナ(例えば、 α -アルミナ)、マイカ、ゼオライト、ガラス等からなる微粒子が挙げられる。

【0102】

また、前記フィラーの水和物のような、前記フィラーに類似の物質を用いてもよい。これらのフィラーは、単独、又は、二種以上を混合して用いることができる。

【0103】

前記フィラーの中でも、化学安定性、高温における形状安定性をより高める点で、無機酸化物のフィラーが好ましく、中でも α -アルミナがより好ましい。

【0104】

なお、フィラーは、第2の多孔層におけるイオン透過性を確保するのに十分な程度の孔を形成することのできるものであることが好ましい。

【0105】

フィラーの重量割合は、耐熱性樹脂及びフィラーの合計100重量%あたり、20~9

10

20

30

40

50

9重量%であり得るが、好ましくは30～99重量%であり、より好ましくは40～99重量%であり、より好ましくは50～99重量%であり、更に好ましくは60～99重量%である。フィラーの重量割合が前記特定の範囲であることで、イオン透過性と、粉落ちのしにくさとのバランスに優れる第2の多孔層が得られる。なお、粉落ちとは、積層多孔質フィルムからフィラーが剥がれる現象である。

【0106】

耐熱層には、耐熱層の機能を損なわない範囲で、耐熱性材料以外の成分が含まれていてもよい。そのような成分として、例えば、分散剤、可塑剤、pH調製剤が挙げられる。

【0107】

耐熱層の厚みは、1～25 μm 以下であり得るが、好ましくは5～20 μm 以下の範囲である。厚みが1 μm 以上であると、事故等により電池の発熱が生じたときに、第1の多孔層の熱収縮を抑制でき、セパレータが収縮する虞を回避できる。一方、厚みが25 μm 以下である場合、第2の多孔層の厚みが厚くなり過ぎず、電池の容量が小さくなる虞を回避できる。

【0108】

〔2. 積層体を用いたセパレータ〕

本発明の積層体は、セパレータ（例えば、非水二次電池用セパレータ）として利用可能である。かかるセパレータは、機械強度と電池としたときのエネルギー密度の観点から、全体の膜厚が5 μm ～35 μm であることが好ましく、10 μm ～20 μm であることがより好ましい。

【0109】

セパレータの空孔率は、電極との密着性、ハンドリング性、機械的強度、及びイオン透過性の観点から、30%～60%であることが好ましい。

【0110】

セパレータのガーレ値（JIS P8117）は、機械強度と膜抵抗のバランスがよい点で、50秒/100cc～800秒/100ccであることが好ましい。セパレータは、イオン透過性の観点から、第1の多孔層のガーレ値と、前記第1の多孔層上に第2の多孔層を設けたセパレータのガーレ値との差が、300秒/100cc以下であることが好ましく、150秒/100cc以下であることがより好ましく、100秒/100cc以下であることが更に好ましい。

【0111】

セパレータの曲路率は、イオン透過性の観点から、1.5～2.5であることが好ましい。

【0112】

セパレータの膜抵抗は、電池の負荷特性の観点から、1 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ～10 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましい。ここで膜抵抗とは、セパレータに電解液を含浸させたときの抵抗値であり、交流法にて測定される。当然、電解液の種類、温度によって異なるが、上記の数値は電解液として1M LiBF₄—プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート（質量比1/1）を用い、20℃にて測定した数値である。

【0113】

セパレータの105℃における熱収縮率は、MD方向、TD方向ともに、10%以下であることが好ましい。熱収縮率がこの範囲にあると、セパレータの形状安定性とシャットダウン特性のバランスがとれたものとなる。より好ましくは5%以下である。

【0114】

〔3. セパレータの製造方法〕

本発明に係る積層体を用いたセパレータの製造方法についても、当該セパレータを得ることができれば特に限定されず、種々の方法にて製造し得る。

【0115】

例えば、第2の多孔層の機能層として、PVD F系樹脂を用いる場合であれば、PVD F系樹脂を含む塗工液を第1の多孔層（基材）上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層

10

20

30

40

50

のP V D F系樹脂を固化させることで、第2の多孔層を第1の多孔層上に一体的に形成する方法で製造し得る。

【0116】

P V D F系樹脂を含む第2の多孔層は、例えば次の湿式塗工法によって形成することができる。まず、P V D F系樹脂を溶媒に溶解させ、これにフィラーを分散させて塗工液を調製してもよい。この塗工液を第1の多孔層に塗工し、次いで、適切な凝固液に浸漬することで、相分離を誘発しつつP V D F系樹脂を固化させる。この工程を経て、第1の多孔層上には、P V D F系樹脂を含む多孔質構造の層が形成される。その後、水洗と乾燥を行って、多孔質構造の層から凝固液を除去する。

【0117】

例えば、以下の方法を挙げることができる。

(方法1)

(a) P V D F系樹脂が溶媒に溶解した溶液を調製する。

(b) 該溶液を第1の多孔層に塗工し、塗工膜を形成する。

(c) 湿潤状態の該塗工膜を、該P V D F系樹脂を溶解しない溶媒への浸漬等の手段で、前記塗工膜からP V D F系樹脂を析出させる。

(d) 必要に応じて湿潤状態の該P V D F系樹脂が析出した塗工膜を、該P V D F系樹脂を溶解しない溶媒に、さらに浸漬させ洗浄する。

(e) 湿潤状態の該P V D F系樹脂が析出した塗工膜を乾燥する。

(方法2)

(a) 必要に応じバインダー樹脂が水に溶解した水溶液に、P V D F系樹脂が分散した塗工膜を調製する。このとき、P V D F系樹脂は微粒子であってもよい。

(b) 塗工液を第1の多孔層に塗工し、塗工膜を形成する。

(c) 水を乾燥除去する。

【0118】

このような方法によって製造された第2の多孔層は、通常、直径1 μ m以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する。直径1 μ m以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有することは、走査型電子顕微鏡によって第2の多孔層の表面を観察することで確認することができる。

【0119】

本発明に好適な湿式塗工法の詳細は、以下のとおりである。

【0120】

塗工液の調製に用いる、P V D F系樹脂を溶解する溶媒（以下、「良溶媒」とも称する。）としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が好適に用いられる。

【0121】

良好な多孔質構造を形成する観点からは、相分離を誘発する相分離剤を良溶媒に混合させることが好ましい。相分離剤としては、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。ただし、トリプロピレングリコール、及びエチレングリコール等の沸点が150℃を超える親水性の相分離剤を良溶媒に混合させないのが好ましい。ポリオレフィン系樹脂からなる第1の多孔層は、80℃～150℃で熔融変形するため、本発明に係る積層体は、150℃を超える温度での乾燥を行なうことができない。そのため、沸点が150℃を超える親水性の相分離剤は、積層体中に残存し易く、露点20℃雰囲気での含水率を上昇させる傾向がある。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で添加することが好ましい。

【0122】

溶媒としては、良好な多孔質構造を形成する観点から、良溶媒を60質量%以上、相分離剤を5質量%～40質量%含む混合溶媒が好ましい。塗工液は、良好な多孔質構造を形成する観点から、P V D F系樹脂が3質量%～10質量%の濃度で含まれていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0123】

また、塗工液は、第2の多孔層に滑り性を付与する観点と良好な多孔質構造を形成する観点から、P V D F系樹脂及びフィラーの総量に占めるフィラーの割合が1質量%～30質量%であることが好ましく、3質量%～28質量%であることがより好ましい。

【0124】

凝固液（P V D F系樹脂を溶解しない溶媒）は、塗工液の調製に用いた良溶媒と相分離剤、及び水から構成されるのが一般的である。良溶媒と相分離剤の混合比はP V D F系樹脂の溶解に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが一般的である。水の濃度は、多孔質構造の形成及び生産性の観点から、40質量%～90質量%であることが好ましい。上記良溶媒と同様の理由により、凝固液にも沸点が150℃を超える親水性の相分離剤は含まれないのが好ましい。

10

【0125】

第1の多孔層への塗工液の塗工は、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、グラビアコーターなど従来の塗工方式を適用してよい。

【0126】

第2の多孔層は、上述した湿式塗工法以外にも、乾式塗工法で製造し得る。ここで、乾式塗工法とは、P V D F系樹脂、フィラー及び溶媒を含んだ塗工液を第1の多孔層に塗工し、この塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、多孔層を得る方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて塗工層が緻密になり易く、また、塗工液の良溶媒が第2の多孔質中に残存し易いので、良好な多孔質構造を得られる点で湿式塗工法のほうが好ましい。

20

【0127】

乾式塗工法においては、多孔質構造を形成するためにP V D F系樹脂を溶解する溶媒として、良溶媒と該良溶媒よりも沸点が高い貧溶媒との混合溶媒を使用することがあるが、積層体のカールを抑制するという観点では、このような混合溶媒を用いることは好ましくない。当該混合溶媒を用いた場合、良溶媒が先に蒸発し、貧溶媒が残存することで多孔層の孔が形成される。つまり、貧溶媒が蒸発した跡が孔となるが、このような方法によって第2の多孔層を形成した場合、前記孔の大きさが大きくなる傾向がある。具体的には、第2の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上のマクロ孔の開孔部の面積が30%を超える傾向がある。

30

【0128】

前記孔の大きさが大きくなり、第2の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上のマクロ孔の開孔部の面積が30%を超える場合、第1の多孔層と、第2の多孔層との界面における、第2の多孔層の孔の大きさも大きくなり、第1の多孔層と、第2の多孔層との接着点が粗雑になる。その結果、湿度の変化に伴う第1の多孔層の収縮応力を、第2の多孔層が抑えることができなくなり積層体のカールが発生する。

【0129】

セパレータは、第2の多孔層を独立したシートとして作製し、この第2の多孔層を第1の多孔層に重ねて、熱圧着や接着剤によって複合化する方法によっても製造し得る。第2の多孔層を独立したシートとして作製する方法としては、P V D F系樹脂及びフィラーを含む塗工液を剥離シート上に塗工し、上述した湿式塗工法あるいは乾式塗工法を適用して第2の多孔層を形成し、剥離シートから第2の多孔層を剥離する方法が挙げられる。

40

【0130】

また、第2の多孔層が耐熱層である場合は、第1の多孔層と第2の多孔層とを別々に作製し貼合する方法、第2の多孔層の成分と媒体とを含む塗工液を作製し、第1の多孔層上に塗布し媒体を除去する方法が挙げられ、後者の方法が簡便であり好ましい。

【0131】

媒体は、溶媒又は分散媒であり、第2の多孔層の成分が均一かつ安定に溶解又は分散させることができる媒体であればよい。媒体としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、トルエン、キシレン、ヘキサン、N-メチルピ

50

ロリドン、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド等が挙げられる。媒体は単独で用いても、相溶する範囲で複数混合して用いてもよい。

【0132】

プロセスや環境負荷の点で、媒体は、80重量%以上が水であることが好ましく、水のみであることがより好ましい。

【0133】

前記塗工液を第1の多孔層に塗布する塗布方法は、均一にウェットコーティングできる方法であれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。塗布方法としては、例えば、キャピラリーコート法、スピンコート法、スリットダイコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、バーコーター法、グラビアコーター法、ダイコーター法等が挙げられる。第2の多孔層の厚さは前記塗工液の塗布量、前記塗工液中の重合体の濃度、前記塗工液が微粒子を含む場合、微粒子の重合体に対する比を調節することによって制御することができる。通常、第1の多孔層への前記塗工液の塗布、及び第1の多孔層に塗布した前記塗工液からの媒体の除去は、第1の多孔層を搬送しながら、連続して行われる。このようにすることで、第1の多孔層が長尺であっても、連続的に第1の多孔層と第2の多孔層を積層することが可能である。

10

【0134】

前記塗工液を得る方法としては、均質な塗工液を得ることができる方法であれば、特に限定されない。前記塗工液が、ポリオレフィン以外の重合体の他に、他の成分、特にフィラーを含む場合は、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等の方法が好ましく、より均一に分散させることが容易であるという点で、高圧分散法がより好ましい。その際の混合順序も、沈殿物が発生する等特段の問題がない限り、重合体とフィラー等のその他成分を一度に媒体に添加して混合してもよいし、任意の順番で媒体に添加して混合してもよいし、それぞれを媒体に溶解又は分散した後に混合する等任意である。

20

【0135】

前記塗工液の媒体が水を含む場合、前記塗工液を第1の多孔層上に塗布する前に、あらかじめ第1の多孔層に親水化処理を行うことが好ましい。第1の多孔層を親水化処理することにより、より塗布性が向上し、より均質な第2の多孔層を得ることができる。この親水化処理は、特に媒体中の水の濃度が高いときに有効である。

【0136】

親水化処理としては、酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

30

【0137】

比較的短時間で第1の多孔層を親水化できることに加え、コロナ放電によるポリオレフィンの改質が、第1の多孔層の表面近傍のみに限られ、第1の多孔層内部の性質を変化させることなく、高い塗布性を確保できるという点から、コロナ処理が好ましい。

【0138】

第1の多孔層上に塗布した前記塗工液からの媒体の除去は乾燥が簡便であり好ましい。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられ、加熱乾燥が好ましい。使用する媒体にも依存するが、乾燥温度は30～80℃であることが好ましく、50～80℃がより好ましい。30℃以上であれば十分な乾燥速度が得られ、80℃以下であれば、外観が良好な積層多孔質フィルムが得られる。

40

【0139】

また、第2の多孔層として、PVD F系樹脂を含む微粒子を用いる場合を例に挙げて説明する。セパレータの製造方法は、PVD F系樹脂を含む微粒子と有機化合物及び無機化合物の少なくとも一方を含むフィラーとを含有する水系分散物を第1の多孔層の片面又は両面に塗工する塗工工程と、塗工された水系分散物を乾燥する乾燥工程とを有し、セパレータを製造する。

【0140】

セパレータの製造方法を上記構成とすることで、水系分散物の溶媒を蒸発させることに

50

よって、本発明の非水系二次電池用セパレータを製造することができる。そのため、セパレータの製造に一般に用いられるアセトン等の有機溶剤を扱う設備が不要であり、セパレータの製造コストを低減することができるため、生産性高くセパレータを製造することができる。

〔塗工工程〕

塗工工程では、P V D F系樹脂を含む微粒子と有機化合物及び無機化合物の少なくとも一方を含むフィラーとを含有し、前記フィラーの含有量が、前記微粒子及び前記フィラーの合計質量に対して、20質量%以上80質量%以下である水系分散物を、前記微粒子が、1層当たり0.1g/m²～6.0g/m²となるように、第1の多孔層の片面又は両面に塗工する。

10

〔水系分散物〕

水系分散物は、まず、P V D F系樹脂を含む微粒子と、有機化合物及び無機化合物の少なくとも一方を含むフィラーとを、それぞれ、溶媒に、固体状態で、分散、懸濁、又は乳化することで調製される。得られた水系分散物が、第1の多孔層に塗工する塗工液となる。水系分散物は、エマルションであっても、サスペンションであってもよい。

【0141】

水系分散物の溶媒としては、少なくとも水が用いられ、さらに、水以外の溶媒を加えてもよい。

【0142】

水以外の溶媒としては、P V D F系樹脂及びフィラーを溶解せず、固体状態で、分散、懸濁又は乳化し得る溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤が挙げられる。

20

【0143】

本発明において、水系エマルションとは、P V D F系樹脂を含む微粒子とフィラーを、水又は、水と上記有機溶剤との混合液に乳化したものである。

【0144】

環境、安全及び経済的な観点からは、水、又は、水とアルコールとの混合液にP V D F系樹脂を含む微粒子とフィラーをした水系エマルションを使用することが好ましい。

30

【0145】

水系分散物の組成は、水と、微粒子と、フィラーとを含有していればよいが、さらに、フィラーの含有量が、微粒子及びフィラーの合計質量に対して、20質量%以上80質量%以下となる量、又は、微粒子の体積とフィラーの体積との合計体積に対するフィラーの体積が15体積%以上90体積%以下であることが好ましい。

【0146】

また、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で、公知の増粘剤をさらに含有していてもよいし、水系分散物における微粒子及びフィラーの分散性を向上するために、公知の界面活性剤を含有していてもよい。

【0147】

水系分散物中のP V D F系樹脂を含む微粒子の含有量は、水系分散物の全質量に対し、1質量%～50質量%であることが好ましい。微粒子の濃度を調節することで、非水系二次電池用セパレータに存在するP V D F系樹脂を含む微粒子の質量を調整することができる。

40

【0148】

第1の多孔層（例えば、ポリオレフィン微多孔膜）への水系分散物の塗工には、例えば、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、スプレーコートなど従来の塗工方式を適用することが可能である。P V D F系樹脂を含む微粒子を第1の多孔層の表裏両面に固定化する場合、水系分散物を片面ずつ塗工して乾燥してもよい。生産性の観点からは、水系分散物を両面同時に第1の多

50

孔層へ塗工し、水系分散物を乾燥することが好ましい。

〔乾燥工程〕

乾燥工程では、塗工工程で第1の多孔層に塗工された水系分散物を乾燥する。

【0149】

第1の多孔層（たとえば、ポリオレフィン微多孔膜）の少なくとも一方の面に塗工された水系分散物を乾燥させることで、水系分散物の溶媒を蒸発しつつPVD F系樹脂を含む微粒子の集合体とフィラーとを含む機能層を形成する。

【0150】

乾燥工程を経ることにより得られた機能層中のPVD F系樹脂を含む微粒子は、粒子形状を保持していることが好ましい。また、乾燥工程を行うことにより、PVD F系樹脂微粒子がバインダーとして機能して、機能層全体が、ポリオレフィン微多孔膜等の第1の多孔層上に一体的に形成された状態となる。

【0151】

〔4. 非水二次電池〕

本発明に係る非水二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極と、負極と、既述したセパレータを備えるものであればよく、その他の構成は特に限定されない。非水二次電池は、負極と正極とが上述したセパレータを介して対向した構造体に電解液が含浸された電池要素が、外装材内に封入された構造を有する。非水二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適である。なお、ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。上述したセパレータを用いて製造された非水二次電池は、セパレータのハンドリング性に優れるので、製造歩留まりが高い。

【0152】

正極は、正極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

【0153】

正極活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0154】

バインダー樹脂としては、例えばPVD F系樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

【0155】

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

【0156】

負極は、負極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質としては、リチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には、例えば、炭素材料；ケイ素、スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；などが挙げられる。

【0157】

バインダー樹脂としては、例えばPVD F系樹脂、スチレンーブタジエンゴムなどが挙げられる。本発明のセパレータは、負極バインダーとしてスチレンーブタジエンゴムを用いた場合でも、負極に対し十分な密着性を確保できる。

導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

【0158】

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等

10

20

30

40

50

が挙げられる。また、上記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

【0159】

電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。

【0160】

非水系溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；などが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

10

【0161】

電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート／鎖状カーボネート）20／80～40／60で混合し、リチウム塩を0.5M～1.5M溶解したものが好適である。

【0162】

外装材としては、金属缶やアルミラミネートフィルム製パック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型等がある。

【0163】

非水二次電池は、例えば、正極と負極との間に上述したセパレータを配置した積層体に、電解液を含浸させて外装材（例えばアルミラミネートフィルム製パック）に収容し、前記外装材の上から前記積層体をプレスすることで製造し得る。

20

【0164】

また、セパレータとして、PVD F系樹脂を使用する場合、当該セパレータは電極と重ねることによって接着し得る。したがって、電池製造において前記プレスは必須の工程ではないが、電極とセパレータとの密着性を高めるためには、プレスを行うことが好ましい。さらに電極とセパレータとの密着性を高めるために、プレスは加熱しながらのプレス（熱プレス）とすることが好ましい。

【0165】

正極と負極との間にセパレータを配置する方式は、正極、セパレータ、負極をこの順に少なくとも1層ずつ積層する方式（いわゆるスタック方式）でもよく、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に捲き回す方式でもよい。

30

【実施例】

【0166】

以下の各実施例、比較例及び参考例において、積層体の吸湿性、カール特性等の物性は、以下の方法で測定した。

【0167】

（1）積層体の吸湿性

・積層体の含水率：

積層体を8cm×8cm角の正方形を3枚切り出し、室温下、露点20℃並びに-30℃で1日保持した後、微量水分測定装置（株式会社三菱化学アナリティック製；CA-200、VA-230）を用いて、200mL/minの流速で窒素気流下、150℃に加熱して検出される水分量を測定した。150℃で加熱する前の積層体の全重量に対する上記水分量の割合を含水率（質量%）として求めた。

40

【0168】

・含水率差：

露点20℃での含水率から、露点-30℃での含水率を差し引いた値を含水率差とした。

【0169】

・特定露点でのポリオレフィン多孔膜（第1の多孔層）と塗工膜（第2の多孔層）との含水量差：

露点20℃でのポリオレフィン多孔膜及び塗工膜それぞれの含水率に、1平方メートルあ

50

たりのポリオレフィン又は塗工膜重量を積算し、ポリオレフィン多孔膜及び塗工膜それぞれの1平方メートルあたりの含水量を算出し、これらの差の接待値を、ポリオレフィン多孔膜と塗工膜との含水量差とした。

【0170】

(2) 第2の多孔層の表面における、 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔の開孔部の面積の測定

走査型電子顕微鏡（株式会社 日立ハイテクノロジーズ製、SU1510）を用いて、第2の多孔層の表面を2000倍で観察し、その画像をアメリカ国立衛生研究所（NIH：National Institutes of Health）が発行する画像解析のフリーソフトIMAGEJを用いて、孔が検出できる輝度で分離した。孔内が全て孔面積として検出できるように、孔内にある輝度の穴を埋めた。その後、測定範囲から、面積が $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔を全て検出し、その面積の合計を算出した。測定範囲の総面積から面積が $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の孔が占める割合を算出した。

10

【0171】

(3) カール測定

積層体を $8\text{cm}\times 8\text{cm}$ 角の正方形に切り出し、室温下、露点 -30°C で一日保持した後、端部の持ち上がった高さを測定した。また、外観を以下の基準で判断した。なお、Cは完全にカールした状態を示し、A及びBの状態が好ましく、Aが最も好ましい状態とする。

- ・A：端部の持ち上がりなし。
- ・B：端部の持ち上がりはあるが、端部以外の大部分は持ち上がりがなく、平坦な状態。
- ・C：両端部が近づき、筒状に巻き込んだ状態。

20

【0172】

(実施例1)

PVDF系樹脂（アルケマ社製；商品名「KYNAR 2801」）を、固形分が7質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と称する場合もある。）に、 65°C 、30分の情景で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜（厚さ $17\mu\text{m}$ 、空隙率36%）上に、ドクターブレード法により、塗工液中のPVDF系樹脂の1平方メートルあたり 1.0g となるように塗布した。得られた塗布物である積層体を、塗膜がNMP湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、 25°C で5分間静置させ、積層多孔質フィルム（1-i）を得た。得られた積層多孔質フィルム（1-i）を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、 25°C で5分間静置させ積層多孔質フィルム（1-ii）を得た。得られた積層多孔質フィルム（1-ii）を 65°C で5分間乾燥させて、塗工セパレータ（1）を得た。得られた塗工セパレータ（1）の評価結果を表1に示す。なお、塗工セパレータ（1）が有する第2の多孔層は、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する。

30

【0173】

(実施例2)

塗工液中のPVDF系樹脂の1平方メートルあたりの量が 3.0g となるように変更した点以外は、実施例1と同様の方法で、塗工セパレータ（2）を得た。得られた塗工セパレータ（2）の評価結果を表1に示す。なお、塗工セパレータ（2）が有する第2の多孔層は、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する。

40

【0174】

(比較例1)

アルミナ微粒子（住友化学社製；商品名「AKP3000」）100重量部、カルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム製；品番1110）3重量部の混合物に、固形分が29質量%となるように水を添加し、得られた混合物を自転・公転ミキサー「あわとり練太郎」（株式会社シンキー製；登録商標）で室温下、 2000rpm 、30秒の条件で2回攪拌・混合した。得られた混合物に、2-プロパノール14質量部を加え、混合し、固形分が28質量%の塗工液を得た。得られた塗工液を、コロナ処理 $20\text{W}/(\text{m}^2/\text{分})$ を施したポリエチレンの多孔膜（厚さ $17\mu\text{m}$ 、空隙率36%）上に、塗工液中の

50

アルミナ微粒子とカルボキシメチルセルロースとの重さの和が、1平方メートルあたり7.0gとなるように、ドクターブレード法により塗布した。得られた塗布物である積層体を65℃で5分間乾燥させて、積層多孔質フィルム(3)を得た。得られた積層多孔質フィルム(3)の評価結果を表1に示す。なお、積層多孔質フィルム(3)が有する第2の多孔層は、直径1μm以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有さない。

【0175】

(比較例2)

PVDF系樹脂(アルケマ社製;商品名「KYNAR2801」)を、固形分が7質量%となるように、ジメチルアセトアミド/トリプロピレングリコール=7/3[WR]の混合溶媒に、65℃、30分の条件で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ17μm、空隙率36%)上に、ドクターブレード法により、塗工液中のPVDF系樹脂の1平方メートルあたり1.0gとなるように塗布した。得られた塗布物である積層体を、塗膜が混合溶媒湿潤状態のままで水/ジメチルアセトアミド/トリプロピレングリコール=57/30/13[WR]中に浸漬し、25℃で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(2-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(2-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25℃で5分間静置させ積層多孔質フィルム(2-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(2-ii)を65℃で5分間乾燥させて、塗工セパレータ(4)を得た。得られた塗工セパレータ(4)の評価結果を表1に示す。なお、塗工セパレータ(4)が有する第2の多孔層は、直径1μm以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する。

【0176】

(比較例3)

積層多孔質フィルム(2-ii)を65℃で1時間乾燥させた点以外は、比較例2と同様の方法で、塗工セパレータ(5)を得た。得られた塗工セパレータ(5)の評価結果を表1に示す。なお、塗工セパレータ(5)が有する第2の多孔層は、直径1μm以下の骨格が三次元網目状に連結した構造を有する。

【0177】

(比較例4)

PVDF系樹脂(アルケマ社製;商品名「KYNAR2801」)を、固形分が7質量%となるように、アセトン(良溶媒)/2-プロパノール(貧溶媒)/水=130/10/5[WR]の混合溶媒に、40℃、30分の条件で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ17μm、空隙率36%)上に、ドクターブレード法により、塗工液中のPVDF系樹脂の1平方メートルあたり1.0gとなるように塗布した。得られた塗布物である積層体を、湿度40%に調整したボックス内で、25℃で5分間乾燥させて、塗工セパレータ(6)を得た。得られた塗工セパレータ(6)の評価結果を表1に示す。

【0178】

(参考例1)

実施例1及び2、並びに比較例1、2、3及び4で使用したポリエチレンの多孔膜の評価結果を表1に示す。

【0179】

【表 1】

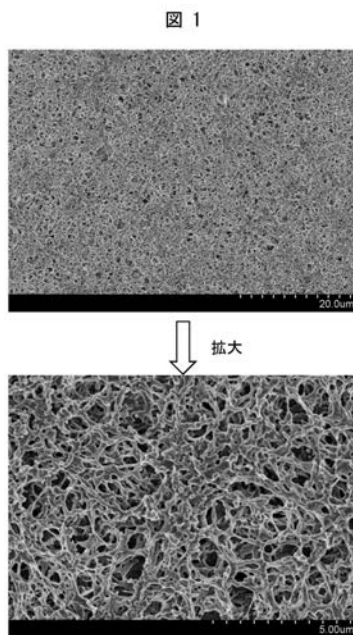
	セパレータ含水率 (wtppm)		含水率差 (wtppm)	露点20℃での 第1の多孔層と 第2の多孔層との 含水量差 (mg/m ²)	第2の多孔層 表面における 0.5μm ² 以上の 孔が占める割合	カール
	露点 -30℃	露点 20℃				
実施例1	161	445	284	4	3%	A
実施例2	253	577	324	2	26%	A
比較例1	926	2632	1706	35	—	C
比較例2	152	4946	4794	46	—	C
比較例3	88	2215	2127	16	—	B
比較例4	60	579	519	3	61%	B
参考例	33	450	417	—	—	A

【産業上の利用可能性】

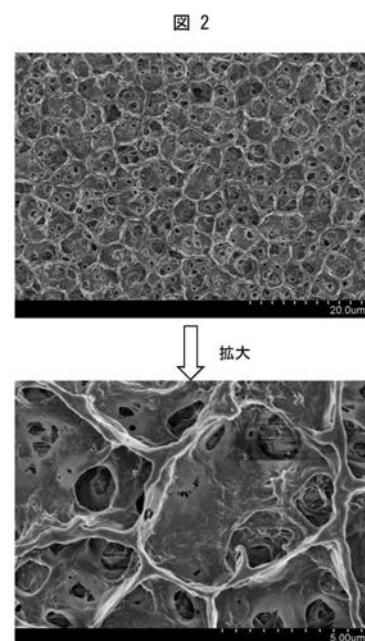
【0180】

本発明は、非水電解液二次電池の製造分野において広範に利用することができる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2014-175491(P2014-175491)

(32)優先日 平成26年8月29日(2014.8.29)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 有瀬 一郎

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 倉金 孝輔

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 吉丸 央江

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK03A AK03B AK04 AK08B AK19B BA02 DE01B DJ00A DJ00B

EH46 GB56

5H021 CC03 CC04 EE02 EE04 EE10 EE15 EE23 HH01 HH03 HH04

HH09