

(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2017-177449
(P2017-177449A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(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 Z	4 F 0 7 4
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 L	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/22 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	5 E 0 7 8
C O 8 J 9/42 (2006.01)	H O 1 M 2/16 M	5 H 0 2 1
H O 1 G 11/52 (2013.01)	B 3 2 B 5/22	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-65942 (P2016-65942)	(71) 出願人 000006035
(22) 出願日 平成28年3月29日 (2016. 3. 29)	三菱ケミカル株式会社
	東京都千代田区丸の内1-1-1
(出願人による申告) 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) 「超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人 100078732
	弁理士 大谷 保
	(74) 代理人 100119666
	弁理士 平澤 賢一
	(74) 代理人 100171022
	弁理士 平澤 玉乃
	(72) 発明者 田畑 大樹
	滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
	(72) 発明者 根本 友幸
	滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
	最終頁に続く

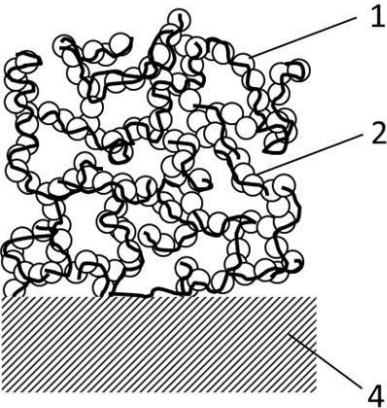
(54) 【発明の名称】 積層多孔フィルム

(57) 【要約】

【課題】電気化学素子用セパレータとして好適に用いられ、軽量でかつ薄型であってもセパレータとしての実用的な透気特性及び耐熱収縮性を維持できる積層多孔フィルムを提供する。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有する積層多孔フィルムであって、該塗工層はアルミナ粒子とバインダー樹脂とから形成された3次元網目構造を有し、該アルミナ粒子は遷移アルミナ粒子を含み、かつ、600℃で燃焼させた時の灰分量が30質量%未満である積層多孔フィルムである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有する積層多孔フィルムであって、該塗工層はアルミナ粒子とバインダー樹脂とから形成された 3 次元網目構造を有し、該アルミナ粒子は遷移アルミナ粒子を含み、かつ、600℃で燃焼させた時の灰分量が 30 質量%未満である積層多孔フィルム。

【請求項 2】

前記多孔フィルムがポリオレフィン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムである、請求項 1 に記載の積層多孔フィルム。

【請求項 3】

面内圧力 2 g/cm^3 の押圧条件下、150℃で 20 分加熱した時の流れ方向の収縮率及び該流れ方向に対し垂直な方向の収縮率がいずれも 3.0%以下である、請求項 2 に記載の積層多孔フィルム。

【請求項 4】

前記バインダー樹脂がポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレン-ビニルアセテート共重合体、プルラン、シアノエチルプルラン、シアノエチルスクロース、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、及びポリイミドからなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 1～3 のいずれか 1

【請求項 5】

前記 3 次元網目構造により形成される孔径が、前記アルミナ粒子の平均 1 次粒子径よりも大きい、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層多孔フィルム。

【請求項 6】

JIS K 3832:1990 に準拠してバブルポイント法により測定される前記多孔フィルムの最大細孔径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層多孔フィルム。

【請求項 7】

前記多孔フィルムと前記塗工層との厚み比が $1:1 \sim 30:1$ である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層多孔フィルム。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の積層多孔フィルムからなるセパレータ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のセパレータを有する電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は積層多孔フィルムに関する。より詳しくは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面に所定のアルミナ含有層を有する、電気化学素子用セパレータとしての使用に適した積層多孔フィルムに関する。以下、電気化学素子用セパレータを単に「セパレータ」と称することがある。

【0002】

近年、エネルギー保存技術への関心がますます高まりつつある。モバイル機器や電気自動車のエネルギーまでその適用分野が広がるに伴い、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。

【0003】

二次電池は、化学エネルギーと電気エネルギーの可逆的な相互変換を用いて充電と放電を繰り返し行うことができる化学電池であって、ニッケル-水素二次電池とリチウム二次電池とに大別できる。これらのうち、リチウム二次電池には、リチウム金属二次電池、リ

10

20

30

40

50

チウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウムイオンポリマー二次電池などがある。

【0004】

一般に、リチウム二次電池は、電極（正極及び負極）、及びセパレータからなる電極群と、前記電極群を収納しアルミニウムがラミネートされたケースと、から構成されている。前記電極群はスタッキング（stacking）形態を有している。上記電極は、正極の場合にはアルミニウム箔に活物質をコートして使用し、負極の場合には銅箔に活物質をコートして使用する。このような形態とすることで電池の面積化が可能となるので電池容量を増大させることができ、また、電池を簡易化できるという長所がある。一方で電極とセパレータとを単純積層する場合、セパレータと電極の凹凸により界面が不均一となる。その結果、充放電サイクルにおいて電極に対する電解液の湿潤状態が不均一になり、電極上における電解液の局所的な枯渇や、局所的な電極反応が続くことで、電極の劣化を加速させ、電池の寿命を短縮させるおそれがある。また、電極に対する電解液の湿潤状態が不均一な状態が続くと、電極反応が局所的に起こるようになり、電解液に由来する金属リチウムが局所的に析出し、安全性の面でも問題を引き起こし得る。

【0005】

上記のような課題を解決する技術として、ゲル状ポリマーをセパレータの表面に塗工することが知られている（特許文献1）。ゲル状ポリマーとは、電解液と接触すると、電解液を吸収し、膨潤する高分子を意味する。ゲル状ポリマーを塗工したセパレータは、電解液非膨潤性のポリマーを塗工したセパレータに対してサイクル特性に優れる。これは、膨潤したゲル状ポリマーにより電極とセパレータとの界面が密着し、電極上での局所的な電解液の枯渇や不均一な電極反応が防止された結果であると推察される。

このようなゲル状ポリマーとしてフッ化ビニリデン系ポリマーが知られており、フッ化ビニリデン系ポリマーを表層に有するセパレータが実用化されている。

【0006】

また、現在生産されているリチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池では、正極と負極との間の短絡を防止するために、ポリオレフィン系のセパレータが採用されている。しかしながらポリオレフィンは200℃以下で溶融する性質を有しているため、内部及び／又は外部の刺激により電池が高温となる場合、ポリオレフィン系セパレータは熱収縮あるいは溶融により体積変化又は流動が起こり、その結果、正極と負極との間の短絡が起こり、ひいては電池が爆発するおそれがある。この理由から、高温環境下でも熱収縮が起こらず、膜形状を維持できるセパレータの開発が望まれている。またポリオレフィン系のセパレータ表面は、電解液のぬれ性が低いという課題もあった。

【0007】

上述したポリオレフィン系セパレータの問題点を改善するために、多孔性のポリオレフィン系のセパレータ膜基材の少なくとも一部の領域に、無機物粒子とバインダー高分子との混合物が塗布された活性層を含んでなる有無機複合多孔性セパレータ膜が提案されている（特許文献2）。前記ポリオレフィン系のセパレータ膜基材に塗布された前記活性層内の無機物粒子は、該活性層の物理的形態を維持する一種のスペーサの役割をすることで、電池が過熱したとき、該基材が熱収縮することを抑制する。また、活性層中の無機物粒子同士の間には空き空間（interstitial volume）が存在し、これにより微細気孔が形成されている。

【0008】

特許文献2の実施例には、ポリエチレンセパレータ膜基材上に、無機物粒子と、バインダー高分子としてフッ化ビニリデン系ポリマー（PVdF-CrTFE）を用いて形成された活性層を有するセパレータが記載されている。特許文献2によると、このセパレータは疑似内部短絡実験、局部圧壊実験、及び過充電実験により、安全性の向上が確認されている。また、0.5C～2Cの放電レート特性は、従来のポリエチレンセパレータと同等の性能を有することが記載されている。

【0009】

このように近年では、従来のポリオレフィン系セパレータ単体では電池の高性能化のニーズに対応しきれなくなっており、ポリオレフィン系セパレータの表面に機能層を付与することが有効である。前述した無機物粒子やゲル状ポリマーを塗工したセパレータは、その代表例であり、既に商品化されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2006-525624号公報

【特許文献2】特表2008-524824号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

近年の様々なニーズに応えるために、ポリオレフィン系セパレータの表面に、特許文献1に記載されたゲル状ポリマーや、特許文献2に記載された無機物粒子及びバインダー高分子の混合物を塗布した場合、該セパレータが本来有するイオン透過性をいくらか悪化させることになる。これは前記ゲル状ポリマーやバインダー高分子が、ポリオレフィン系セパレータとの界面において該セパレータの微細孔を閉塞すること、セパレータ内をイオンが移動する際に、無機物粒子が存在するとこれを迂回するために該イオンの行路長が長くなること、並びに、ゲル状ポリマーや前記混合物の塗布膜表面に非多孔性の膜が形成されたりすることなどが原因である。

【0012】

実際に、特許文献2に記載されているようなセパレータは、無機物粒子及びバインダー高分子の混合物を塗布して活性層を形成することにより、セパレータの透気抵抗の悪化が生じる上に、電池評価においては、2C程度の充放電レートでは特に問題にならない場合でも、充放電レートがさらに大きくなった場合には、容量が著しく低下することが知られており、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle; HEV)に搭載されるような高い充放電レートが求められる電池には適さないという課題があった。このように、無機物粒子及びバインダー高分子の混合物の塗布により形成される層(以下「塗布層」ともいう)がセパレータのイオン透過性に及ぼす影響を極力小さくする技術が望まれていた。

【0013】

また、特許文献2の[0042]に記載がある通り、無機物粒子同士の間隙により形成される空き空間を使用した気孔の孔径は、無機物粒子の粒子径よりも小さくなることが知られている。つまり、特許文献2の実施例に記載されているような、気孔径が $0.05\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の実用的な多孔層を得るためには、使用する無機物粒子の粒子径はさらに大きい必要があり、同様の技術のほとんどが、D50が $0.2\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の無機物粒子を用いて実施されている。ところが、このような粒子径の無機物粒子が存在すると、該粒子を含む塗布層を有するセパレータ内をイオンが移動する際に行路長を増大させ、セパレータの透気特性を悪化させる上、塗布層の塗布乾燥工程においては、無機物粒子の沈降により該塗布層内で該粒子が厚み方向に偏在するなど、製造上の問題を引き起こすことがあった。

【0014】

セパレータ表面に形成される前記塗布層において一般的に用いられる無機物粒子として α -アルミナが挙げられる。しかしながら α -アルミナは比重が約 $4\text{g}/\text{cm}^3$ と大きく、その粒子径もビーズミル等のBreak-Down法により調整するため、粒子径が不揃いである上に、 50nm 以下の粒子とすることは原理上困難である。サブミクロン径の α -アルミナ粒子同士の間隙により形成される気孔は、該粒子を迂回した形状の連通孔となるために曲路率(単位は無次元で、任意の曲路に対して行路長を膜厚で割った値を平均したもの)が大きくなることから、該気孔が形成された塗布層を有するセパレータを用いると、電池の内部抵抗値が高くなるという課題を抱えていた。

また、 α -アルミナ粒子を含む塗布層を形成したセパレータは、塗布層を形成していないセパレータよりも軽量性の点で劣る。例えば、空孔率50%、厚み20 μ mのポリオレフィン系セパレータの表面に、従来法により5 μ m厚みの α -アルミナ粒子及びバインダー樹脂を含む塗布層を形成した場合、得られるセパレータの総質量の約40%は α -アルミナ粒子に由来する質量であり、セパレータの総質量もバインダー樹脂等を含めると70%以上増加することになる。当然ながらセパレータの厚み増加に伴い必要な電解液量も増えるため、多数の電池を搭載する電気自動車などでは、kg単位の重量増加を余儀なくされ、電池モジュールのエネルギー密度が低下するという課題があった。

【0015】

本発明の目的は、以上のような課題を解決し、電気化学素子用セパレータとして好適に用いられ、軽量でかつ薄型であってもセパレータとしての実用的な透気特性及び耐熱収縮性を維持できる積層多孔フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有する積層多孔フィルムにおいて、該塗工層に所定の成分を使用して3次元網目構造を形成させることにより、上記課題を解決できることを見出した。

【0017】

すなわち、本発明の要旨は下記である。

[1] ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有する積層多孔フィルムであって、該塗工層はアルミナ粒子とバインダー樹脂とから形成された3次元網目構造を有し、該アルミナ粒子は遷移アルミナ粒子を含み、かつ、600℃で燃焼させた時の灰分量が30質量%未満である積層多孔フィルム。

[2] 前記多孔フィルムがポリオレフィン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムである、上記[1]に記載の積層多孔フィルム。

[3] 面内圧力2g/cm³の押圧条件下、150℃で20分加熱した時の流れ方向の収縮率及び該流れ方向に対し垂直な方向の収縮率がいずれも3.0%以下である、上記[2]に記載の積層多孔フィルム。

[4] 前記バインダー樹脂がポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレン-ビニルアセテート共重合体、プルラン、シアノエチルプルラン、シアノエチルスクロース、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、及びポリイミドからなる群から選ばれる1種以上である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。

[5] 前記3次元網目構造により形成される孔径が、前記アルミナ粒子の平均1次粒子径よりも大きい、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。

[6] JIS K3832:1990に準拠してバブルポイント法により測定される前記多孔フィルムの最大細孔径が0.001～0.5 μ mである、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。

[7] 前記多孔フィルムと前記塗工層との厚み比が1:1～30:1である、上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。

[8] 上記[1]～[7]のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムからなるセパレータ。

[9] 上記[8]に記載のセパレータを有する電気化学素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、電気化学素子用セパレータとして用いた際に、セパレータとしての実

10

20

30

40

50

用的な透気特性及び耐熱収縮性を有する、軽量でかつ薄型の積層多孔フィルムを提供することができる。該積層多孔フィルムは、ニッケル-水素電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウムイオンポリマー二次電池などのリチウム二次電池、キャパシタ等の電気化学素子用のセパレータとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明における塗工層の3次元網目構造の模式図である。

【図2】本発明における塗工層の3次元網目構造の模式図である。

【図3】本発明における塗工層の形成過程を示す模式図である。

【図4】本発明における塗工層の形成過程を示す模式図である。

【図5】従来のアルミナを含有する塗工層の形成過程を示す模式図である。

【図6】実施例1における塗工層の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図7】比較例1における塗工層の断面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施形態の例について説明するが、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また、電気化学素子用セパレータを単に「セパレータ」と称することがある。

【0021】

〔積層多孔フィルム〕

本発明の積層多孔フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有する積層多孔フィルムであって、該塗工層はアルミナ粒子とバインダー樹脂とから形成された3次元網目構造を有し、該アルミナ粒子が遷移アルミナ粒子を含み、かつ、600℃で燃焼させた時の灰分量が30質量%未満である。

前記塗工層は、前記多孔フィルムの少なくとも一方の面に、前記アルミナ粒子及び前記バインダー樹脂を含有する塗工液を塗工することにより形成できる。本発明者は、前記塗工層中でアルミナ粒子が形成する高次構造に着目して検討した結果、該塗工層における高次構造を、 α -アルミナよりも低比重な遷移アルミナの粒子と、バインダー樹脂とから形成された3次元網目構造とすることで、セパレータとして用いた際の実用的な耐熱性、耐熱収縮性を維持しつつ、軽量化、薄型化が可能であることを見出したものである。

【0022】

前述したように、セパレータ表面に形成される、アルミナを含有する塗工層において一般的に用いられているアルミナは α -アルミナである。 α -アルミナは遷移アルミナを1000℃以上の高温で焼成することで得られ、該焼成工程でアルミナ粒子同士が融合して α -アルミナ粒子が形成されるため、比較的大きな粒子が得られる。このことから、セパレータのアルミナ含有塗工層において α -アルミナ粒子を用いると、粒子同士の隙間により形成される空き空間を形成し易く、結果、透気特性に優れるセパレータが得られるという利点があった。

しかしながら本発明者らは、あえて1次粒子径が小さい遷移アルミナ粒子と、バインダー樹脂を用いることで、該遷移アルミナ粒子の1次粒子径よりも大きな気孔を有する3次元網目構造膜を得ることに成功した。

この3次元網目構造を有する塗工層は、従来公知の技術とは明らかに異なる高次構造を有しており、従来の α -アルミナ粒子同士の隙間により形成される空き空間を利用した塗工層よりも透気特性に優れ、かつ、熱収縮抑制効果も大きいことを見出した。さらに、この3次元網目構造を有する塗工層は、アルミナの含有量が従来の1/5程度であるにも関わらず、従来と同等の透気特性及び熱収縮抑制効果を有していた。

【0023】

本明細書において「3次元網目構造」とは、積層多孔フィルムの面方向及び断面方向に

10

20

30

40

50

、アルミナ粒子とバインダー樹脂とが3次元的に連なって形成された網目状の構造をいい、具体的には、図1及び図2の模式図に示されるような構造である。図1及び図2において、1は遷移アルミナ粒子、2はバインダー樹脂、4は多孔フィルムであり、多孔フィルム4上に、遷移アルミナ粒子1とバインダー樹脂2とが連なった3次元網目構造が形成されている。但し、図1におけるバインダー樹脂2は鎖状高分子の形態であり、図2におけるバインダー樹脂2は樹脂粒子の形態である。3次元網目構造により形成される孔径は、遷移アルミナ粒子1の平均1次粒子径よりも大きい。当該3次元網目構造を形成しているかどうかの確認は、走査電子顕微鏡（SEM）あるいは透過型電子顕微鏡（TEM）等の顕微鏡観察により判断することができる。例えば、図6は後述する本願実施例1における塗工層の表面のSEM画像である。

10

【0024】

図3及び図4は本発明における塗工層の形成過程を示す模式図である。塗工層5は、遷移アルミナ粒子1、バインダー樹脂2、及び分散媒3を含む塗工液を多孔フィルム4に塗工することにより形成される。但し、図3におけるバインダー樹脂2は鎖状高分子の形態であり、図4におけるバインダー樹脂2は樹脂粒子の形態である。本発明に用いる遷移アルミナ粒子1は1次粒子のD50が5～50nm程度と小さいものであり、塗工液、及び塗工直後のWet膜（図2左）中では、遷移アルミナ粒子1は1次粒子の状態か、又は1次粒子が数個凝集した凝集粒子の状態が存在している。また本発明に用いるバインダー樹脂2は、図3及び図4においては塗工液、及び塗工直後のWet膜（図3左及び図4左）中に分散している形態を図示しているが、この形態に限られず、分散媒3中に溶解して

20

いてもよい。このWet膜を乾燥させて分散媒3を除去することにより、遷移アルミナ粒子1とバインダー樹脂2とが3次元的に連なり、図3右及び図4右に示すような3次元網目構造を有する塗工層5が多孔フィルム4の表面に形成される。バインダー樹脂2は、遷移アルミナ粒子1のバインダーとしての作用を有しており、かつ3次元網目構造の骨材にもなっている。

30

遷移アルミナ粒子1は従来使用されていた α -アルミナ粒子と比較して1次粒子径及び比重が小さいので、前記塗工液及びその塗工直後のWet膜中において沈降し難い。そのため、塗工層中でアルミナ粒子が沈降して、多孔フィルム4の孔を閉塞して積層多孔フィルムの透気特性を悪化させるという従来の問題を回避でき、かつ、塗工層中で前述したような3次元網目構造を形成できるものである。

また、図3右及び図4右の模式図にも示されるように、該3次元網目構造により形成される孔径は、遷移アルミナ粒子1の平均1次粒子径よりも大きい。そのため本発明における塗工層5は、平均1次粒子径が小さい遷移アルミナ粒子を用いても透気特性が良好になる。さらに、塗工層5を有する本発明の積層多孔フィルムは、遷移アルミナ粒子1の含有量が少なくても多孔フィルム4に由来する熱収縮も抑えることができるので、優れた透気特性と耐熱収縮性を維持しつつ、軽量化、薄型化が可能になる。

【0025】

図5は従来のアルミナを含有する塗工層の形成過程を示す模式図である。図5の塗工層7は、 α -アルミナ粒子6、バインダー樹脂2（樹脂粒子の形態）、及び分散媒3を含む塗工液を多孔フィルム4に塗工することにより形成される。 α -アルミナ粒子6は遷移アルミナ粒子1と比較して1次粒子径及び比重が大きいので、塗工層7は本発明における塗工層5のような3次元網目構造は有しておらず、塗工層7の形成過程において、Wet膜中で α -アルミナ粒子6同士の堆積、及び、バインダー樹脂2による α -アルミナ粒子6の結着が生じる（図5中央）。このWet膜を乾燥させて分散媒3を除去すると、 α -アルミナ粒子6同士の空隙により形成された空き空間を有する塗工層7が形成されるものである。

40

図5右の模式図にも示されるように、前記空き空間による孔径は、 α -アルミナ粒子6の平均1次粒子径よりも小さいものである。そのため本発明の積層多孔フィルムにおける塗工層5と比較すると透気特性は低くなる。さらに、塗工層7中には1次粒子径の大きい α -アルミナ粒子6が存在するので、塗工層7を有するセパレータ内をイオンが移動する

50

際にはイオンの行路長が長くなり、その結果、セパレータに適用した際のセパレータ抵抗も高くなる傾向がある。

【0026】

以下、本発明の積層多孔フィルムを構成する部材について説明する。

<多孔フィルム>

本発明に用いる多孔フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔フィルムである。本発明において「主成分」とは、全構成成分に対する割合が50質量%超、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90～100質量%の成分をいう。

当該多孔フィルムとしては、ポリオレフィン系樹脂を主成分とし、セパレータ性能の点から、好ましくは1000秒/100mL以下の透気度を有するフィルムであれば特に制限なく使用することができる。多孔フィルムの透気度は、より好ましくは300秒/100mL以下、さらに好ましくは200秒/100mL以下である。透気度はJIS P 8117:2009に準拠して測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

【0027】

前記ポリオレフィン系樹脂におけるオレフィンとしては、例えば、エチレン、又は、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンが挙げられる。これらの中でも、多孔化が容易で機械的強度にも優れる観点から、前記ポリオレフィン系樹脂はポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。

【0028】

ポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、又はプロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネンもしくは1-デセンなど α -オレフィンとのランダム共重合体又はブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、機械的強度、耐熱性の観点から、ホモポリプロピレンがより好適に使用される。

【0029】

本発明に用いる多孔フィルムの製造方法には特に制限はなく、湿式法と乾式法のいずれを用いて製造されたものでもよい。中でも、当該多孔フィルムは乾式法により製造されたものであることが好ましく、多孔化の容易性及び生産性の観点から、前述したポリオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる無孔膜状物を延伸して得られる、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムであることがより好ましい。さらに好ましくは、本発明に用いる多孔フィルムは、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムである。当該延伸多孔フィルムは、繊維系の不織布基材と比較して、表面の凹凸が少ない上に、表面に明確な界面を持つために、塗工プロセスにおいて表面に厚みの均一な塗工層を設けることができるため好ましい。また、当該延伸多孔フィルムは繊維系の不織布基材よりも厚み方向へ潰れにくく、セパレータに適用した際に、充放電による経時の厚み変化が小さいという利点も有する。以下、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムを例にとって説明する。

【0030】

当該ポリプロピレン系樹脂を主成分とする延伸多孔フィルムは、例えば、結晶形態の一つである β 晶を多く含むポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる無孔膜状物を延伸することで得られる。 β 晶を利用した多孔構造形成は、延伸過程においてポリプロピレン系樹脂中の β 晶が、 α 晶に転移する過程で多孔化が生じるため、多孔構造は緻密であり、従来公知である無機フィラーや非相溶性有機物の添加による多孔化と比較し、粒径や分散径に依存しないことから、多孔構造の調製に有利である。

【0031】

β 晶を多く含むポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂組成物を得る方法としては、該樹脂組成物中にポリプロピレン系樹脂の α 晶の生成を促進させる物質を添加しない方法や、特許第3739481号公報に記載されているように過酸化ラジカルを発生させる処

理を施したポリプロピレン系樹脂を添加する方法、及び前記樹脂組成物中にβ晶核剤を添加する方法等が挙げられる。中でも、前記樹脂組成物にβ晶核剤を添加してβ晶活性を得る方法が好ましい。β晶核剤を添加することで、より均質に効率的にポリプロピレン系樹脂のβ晶の生成を促進させることができる。

【0032】

β晶核剤としては、例えば、アミド化合物；テトラオキサスピロ化合物；キナクリドン類；ナノスケールのサイズを有する酸化鉄；1，2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウムもしくはコハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどに代表されるカルボン酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウムもしくはナフタレンスルホン酸ナトリウムなどに代表される芳香族スルホン酸化合物；二もしくは三塩基カルボン酸のジもしくはトリエステル類；フタロシアニンブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料；有機二塩基酸である成分Aと周期表第2族金属の酸化物、水酸化物もしくは塩である成分Bとからなる二成分系化合物；環状リン化合物とマグネシウム化合物からなる組成物などが挙げられる。

これらの中でも、アミド化合物、テトラオキサスピロ化合物、及びキナクリドン類からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0033】

市販されているβ晶核剤の具体例としては、新日本理化社製β晶核剤「エヌジェスターNU-100」、β晶核剤の添加されたポリプロピレン系樹脂の具体例としては、Aristech社製ポリプロピレン「Bepol B-022SP」、Borealis社製ポリプロピレン「Beta(β)-PP BE60-7032」、mayzo社製ポリプロピレン「BNX BETAPP-LN」などが挙げられる。

β晶核剤としては上記に例示したもの以外でも、ポリプロピレン系樹脂のβ晶の生成、成長を増加させるものであれば特に限定されず、また2種類以上を混合して用いてもよい。

【0034】

前記樹脂組成物中のβ晶核剤の含有量は、β晶核剤の種類又はポリプロピレン系樹脂の組成などにより適宜調整することができるが、該樹脂組成物中のポリプロピレン系樹脂100質量部に対し0.0001～5.0質量部が好ましく、0.001～3.0質量部がより好ましく、0.01～1.0質量部がさらに好ましい。0.0001質量部以上であれば、製造時において十分にポリプロピレン系樹脂のβ晶を生成成長させ、十分なβ晶活性が確保でき、所望の透気特性を有する多孔フィルムが得られる。一方、5.0質量部以下であれば、経済的にも有利になるほか、フィルム表面へのβ晶核剤のブリードなどがなく好ましい。

【0035】

その他、前記樹脂組成物には、その性質を損なわない程度に、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、結晶核剤、着色剤、帯電防止剤、加水分解防止剤、滑剤、難燃剤などの各種添加剤を適宜含有させてもよい。またその性質を損なわない程度に他の樹脂を含有させてもよい。

【0036】

前記樹脂組成物は、例えば、前記成分を、好ましくはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー型ミキサー等を用いて、または袋の中に全成分を入れてハンドブレンドにて混合した後、一軸あるいは二軸押出機、ニーダー等、好ましくは二軸押出機で溶融混練後、カッティングして、樹脂組成物からなるペレットを得る。次いで、該ペレットを押出機に投入して押出成形し、キャストロールにより冷却固化して、無孔膜状物を形成することができる。

さらに、前記無孔膜状物を少なくとも一軸方向に延伸することで多孔化し、本発明に用いる多孔フィルムを得ることができる。延伸は一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよい。一軸延伸は縦一軸延伸であってもよいし、横一軸延伸であってもよい。二軸延伸は同時二軸延伸であってもよいし、逐次二軸延伸であってもよい。延伸条件を選択でき、多孔構造を

制御し易いという点では逐次二軸延伸が好ましい。

なお本明細書において、無孔膜状物の流れ方向（MD）への延伸を「縦延伸」といい、流れ方向に対して垂直方向（TD）への延伸を「横延伸」という。

【0037】

延伸倍率及び延伸温度は、任意に選択できるが、一軸延伸あたりの延伸倍率は1.1～10倍が好ましく、より好ましくは1.5～8.0倍であり、さらに好ましくは1.5～5.0倍である。一軸延伸あたりの延伸倍率を1.1倍以上とすることで延伸による多孔化が十分に行われる。また、10倍以下とすることで、気孔の変形が抑制される。延伸温度は、多孔化により十分な透気特性を得る観点から、好ましくは80～160℃であり、より好ましくは90～155℃である。

さらに、得られた多孔フィルムには、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じてコロナ処理、プラズマ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面加工、ミシン目加工などを施すことができる。

【0038】

JIS K 3832：1990に準拠したバブルポイント法により測定される多孔フィルムの最大細孔径（以下、当該最大細孔径を「FBP（ファーストバブルポイント）径」ともいう）は、0.001～0.5μmであることが好ましい。FBP径は、より好ましくは0.01～0.1μm、さらに好ましくは0.015～0.050μmである。FBP径が0.001μm以上であれば、本発明の積層多孔フィルムをセパレータに適用した際にセパレータが目詰まりする心配がなく、またFBP径が小さい方が、多孔フィルムが同じ透気度である場合にはより緻密な多孔構造になっていることを意味するため、FBP径が0.5μm以下であれば電池用セパレータとして用いた際に、電池内部の不均一性による電池性能の低下も抑制できると考えられる。

一方、電池が高性能になればなるほど電池用セパレータの多孔構造には均一性が求められてくる。すなわち、多孔フィルムのFBP径についても、0.5μmより大きい範囲であっても、本発明の積層多孔フィルムをセパレータに適用した際の電池の安定性やセパレータの多孔構造の均一性の観点から、電解液中のリチウムイオンの行き来を遮らない範囲で小さい孔径にすることが好ましい。

また、前記バブルポイント法により測定される多孔フィルムの平均流量細孔径（以下、当該平均流量細孔径を「MFP径」ともいう）は、0.0001～0.2μmが好ましく、0.001～0.1μmがより好ましい。

多孔フィルムのFBP径及びMFP径は、JIS K 3832：1990に準拠したバブルポイント法にて、パームポロメータ（PMI社製、500PSIタイプ）を用いて測定することができる。

また多孔フィルムの厚みは、特に限定されないが、得られる積層多孔フィルムの透気特性及び機械的強度の両立の観点から、好ましくは3～50μm、より好ましくは5～30μmの範囲である。多孔フィルムの厚みは、例えばダイアルゲージにより測定することができる。

【0039】

<塗工層>

本発明の積層多孔フィルムは、前記多孔フィルムの少なくとも一方の面にアルミナを含有する塗工層を有し、該塗工層はアルミナ粒子とバインダー樹脂とから形成された3次元網目構造を有するものである。当該塗工層を有することにより、本発明の積層多孔フィルムはセパレータに適用した際に、軽量でかつ薄型であってもセパレータとしての実用的な透気特性及び耐熱収縮性に優れるものとなる。塗工層の3次元網目構造については前述した通りである。

本発明における塗工層は、従来のα-アルミナを含有する塗工層と比較すると非常に均一な構造であり、塗工層の表面のSEM画像を2値化し、フィルムの流れ方向（MD）あるいは該流れ方向に対し垂直な方向（TD）に画像を複数に分割した場合、それぞれの分割画像で、前記3次元網目構造により形成される気孔又は該3次元網目構造を形成する骨

材に対応する部分の面積率の標準偏差が非常に小さくなる。つまり、気孔の存在率が均一であることを意味する。本発明における塗工層は、その表面を10万倍で観察したSEM画像をMDに0.15 μm おきに分割した時の、それぞれのエリアにおける、骨材に対応する部分の面積率の標準偏差は3以下が好ましい。より好ましくは2以下である。標準偏差が3以下であれば、塗工層中の気孔の分布のバラつきが小さく、本発明の積層多孔フィルムを電池用セパレータに適用した際に、電解液中のリチウムイオンの還元反応により析出する金属リチウムが樹枝状に成長したりリチウムデンドライト発生リスクを低くできる。

SEM画像の2値化、分割、面積率算出、標準偏差算出は「A像くん」（旭化成エンジニアリング（株）製、商品名）などの画像解析ソフトにて可能である。なお、塗工層における上記面積率の絶対値は、2値化のしきい値やその他の設定条件によって変化するが、各エリアの面積率の標準偏差に関しては、バラツキの指標なので設定条件の影響をほとんど受けず、大きく変化することがないことがわかっている。

【0040】

（アルミナ粒子）

本発明で用いるアルミナ粒子は、遷移アルミナ粒子を含むことを特徴とする。本明細書において「遷移アルミナ粒子」とは、結晶構造が α 以外のアルミナの粒子をいい、より具体的には、結晶構造が γ 、 θ 、及び δ からなる群から選ばれる1つ以上であるアルミナの粒子をいう。なお以下の記載において、「遷移アルミナ粒子を含むアルミナ粒子」を単に「（前記）アルミナ粒子」と称することがある。

塗工層において上記のような遷移アルミナ粒子を用いることで、塗工層の形成に用いる塗工液、及び塗工直後のWet膜中でのアルミナ粒子の沈降を抑制することができ、塗工層において均一な3次元網目構造を形成することが可能である。また、遷移アルミナ粒子は α -アルミナ粒子と比較して硬度が低いため、積層多孔フィルムの製造設備の摩耗を抑制し、製品への異物混入のリスクを低減する効果も期待できる。

本発明の効果を得る観点から、塗工層に含まれる全アルミナ粒子に対する遷移アルミナ粒子の含有量は、好ましくは50質量%超、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、よりさらに好ましくは90～100質量%、特に好ましくは100質量%である。

【0041】

前記アルミナ粒子の製造方法には特に制限はないが、前述したとおり、Break-Down法では微細な粒子が得られにくいことから、Build-Up法により製造されたアルミナ粒子が好ましい。Build-Up法により製造されたアルミナ粒子はBreak-Down法により製造されたものに比べて、粒子径も揃っていることから、より均一な3次元網目構造を形成しやすいためである。

【0042】

前記アルミナ粒子の平均1次粒子径は5～50 nmが好ましく、8～40 nmがより好ましい。アルミナ粒子の平均1次粒子径が50 nm以下であれば、3次元網目構造を形成しやすく、塗工層の形成に用いる塗工液及び塗工直後のWet膜中での沈降の問題も生じない。また、アルミナ粒子の平均1次粒子径が5 nm以上であれば、形成される3次元網目構造及び孔径が小さくなりすぎず、セパレータの抵抗の増大を引き起こさない。

前記アルミナ粒子の平均1次粒子径は、具体的にはTEM観察及び画像解析ソフトによる画像解析により求められる。

【0043】

前記アルミナ粒子の1次粒子の形状には特に制限はないが、後述するバインダー樹脂と3次元網目構造を形成する観点からは、球状であることが好ましい。また、アルミナ粒子の1次粒子は互いに凝集及び／又は結着してアルミナ2次粒子（凝集粒子）を形成してもよい。アルミナ2次粒子のD50は10～1000 nmが好ましく、50～500 nmがより好ましく、100～300 nmがさらに好ましい。上記のBuild-Up法でアルミナ粒子を製造する際には、ある程度凝集したアルミナ2次粒子として得られる場合

があるので、アルミナ粒子のスラリーを製造する際には、該アルミナ粒子の2次粒子のD50が上記の範囲となるように粉碎及び分散することが好ましい。

また、アルミナ粒子の1次粒子を意図的に凝集させ、所定の粒径の2次粒子を調製することもできる。例えば、アルミナ粒子のスラリーが水系の場合はpHをコントロールし、アルミナの等電点付近とすることで、該粒子を凝集させることが可能である。また、従来公知の造粒技術を使用して所定の2次粒子を調製することができる。造粒の際には公知の造粒用バインダーを使用することができる。

前記アルミナ粒子の2次粒子のD50は、スラリーの状態で動的光散乱法により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

【0044】

前記アルミナ粒子のBET比表面積は $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。BET比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、水分吸着能が低いため、本発明の積層多孔フィルムをセパレータに適用した際に、セパレータを透過して電気化学素子に持ち込まれる水分量を少なくすることができる。また、BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、3次元網目構造を形成しやすい。

また、前記アルミナ粒子の真比重は $3.0 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $3.1 \sim 3.4 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。前記アルミナ粒子の真比重がこの範囲にあることで、真比重が約 4 g/cm^3 の α -アルミナ粒子を用いた塗工層を有する積層多孔フィルムよりも軽量にできる。当該真比重は、JIS R9301-2-1:1999（ピクノメータ法）により求められる。

【0045】

（バインダー樹脂）

本発明に用いるバインダー樹脂の種類には特に制限はないが、電解液と接触すると電解液を吸収し、膨潤する性質の樹脂が好ましい。この観点からは、ポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレン-ビニルアセテート共重合体、プルラン、シアノエチルプルラン、シアノエチルスクロース、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、及びポリイミドからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。より好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール、及びポリアクリロニトリルからなる群から選ばれる1種以上であり、接着性の点から、さらに好ましくはポリオレフィン系樹脂及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれる1種以上である。

【0046】

〔ポリオレフィン系樹脂〕

前記バインダー樹脂に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂等が挙げられる。中でも、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、及びポリメチルペンテン系樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、ポリエチレン系樹脂がより好ましい。

【0047】

前記バインダー樹脂に用いられるポリエチレン系樹脂の例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、及び、エチレンを主成分とする共重合体が挙げられる。エチレンを主成分とする共重合体（エチレン系共重合体）としては、例えば、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数3～10の α -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；共役ジエン；非共役ジエンのような不飽和化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマーとの共重合体、あるいは該共重合体の混合物が挙げられる。該共重合体は、ランダム共

重合体でもブロック共重合体でもよい。エチレン系共重合体中のエチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、通常50質量%を超えるものである。

前記重合体は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステルによりグラフト変性等された変性体でもよい。

【0048】

前記バインダー樹脂に用いられるポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン(プロピレン単独重合体)、及び、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、及び1-デセンなどの α -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；共役ジエン；非共役ジエンのような不飽和化合物とのランダム共重合体又はブロック共重合体などが挙げられる。共重合体中のプロピレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、通常50質量%を超えるものである。前記重合体は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステルによりグラフト変性等された変性体でもよい。

【0049】

前記バインダー樹脂に用いられるポリペンテン系樹脂としては、ホモポリペンテン(ペンテン単独重合体)、及び、ペンテンと、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、及び1-デセンなどの α -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；共役ジエン；非共役ジエンのような不飽和化合物とのランダム共重合体又はブロック共重合体などが挙げられる。共重合体中のペンテン単位の含有量は、全単量体単位に対して、通常50質量%を超えるものである。前記重合体は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステルによりグラフト変性等された変性体でもよい。

【0050】

前記バインダー樹脂に用いられるポリメチルペンテン系樹脂は、その構成単位として、少なくともメチルペンテン単位を含むオレフィンの単独重合体又は共重合体である。メチルペンテンとしては、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらのメチルペンテンは、単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。これらのメチルペンテンのうち、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0051】

ポリメチルペンテン系樹脂は、他のオレフィン系モノマーを共重合単位として含んでもよい。他のオレフィン系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数2~20の α -オレフィン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセンなどの環状オレフィン、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエンなどのジエン類などが挙げられる。これら他のオレフィン系モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせ使用してもよい。これら他のオレフィン系モノマーのうち、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2~6の α -オレフィン、特に、エチレン、プロピレンなどの炭素数2~4の α -オレフィンが好ましい。

【0052】

ポリメチルペンテン系樹脂において、メチルペンテンと他のオレフィン系モノマーとの割合(モル比)は、メチルペンテン/他のオレフィン系モノマー=100/0~50/50程度の範囲から選択でき、好ましくは100/0~85/15、さらに好ましくは100/0~90/10(特に99.9/0.1~90/10)程度である。

【0053】

ポリメチルペンテン系樹脂は、メチルペンテンと、オレフィン系モノマー以外の他の共

重合成分であるモノマー（他のモノマーという）との共重合体。であってもよい。

他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、（メタ）アクリル酸エステル〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル等の（メタ）アクリル酸の炭素数 1～6 のアルキルエステル〕、不飽和カルボン酸又はその無水物〔例えば、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）シトラコン酸、（無水）イタコン酸など〕、ビニルエステル類（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）などが例示できる。他のモノマーは、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

【0054】

ポリメチルペンテン系樹脂において、他のモノマーの割合は、メチルペンテンの合計 100 モルに対して、例えば、0～50 モル、好ましくは 0～30 モル、さらに好ましくは 0～10 モル程度の範囲から選択できる。

またポリメチルペンテン系樹脂は、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステルによりグラフト変性等された変性体でもよい。

【0055】

前記ポリオレフィン系樹脂の中でも、前記アルミナ粒子との親和性、塗工液を調製する際の分散媒への分散容易性の観点から、ポリオレフィン系樹脂は低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンを主成分とする共重合体、及びこれらの変性体からなる群から選ばれる 1 種以上のポリエチレン系樹脂が好ましく、共重合体単位又は変性体単位として不飽和カルボン酸エステル単位を含有するポリエチレン系樹脂がより好ましい。

前記ポリオレフィン系樹脂の市販品としては、ユニチカ（株）製の「アローベース」等が挙げられる。

【0056】

〔ポリフッ化ビニリデン系樹脂〕

前記バインダー樹脂に用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンを主成分とするものであれば特に制限はなく、例えば、フッ化ビニリデン単独重合体、フッ化ビニリデンー 4 フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリクロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンー 6 フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデンー 4 フッ化エチレンー 6 フッ化プロピレン共重合体、及びこれらの混合物を使用することができる。

【0057】

〔（メタ）アクリレート系樹脂〕

（メタ）アクリレート系樹脂としては、各種（メタ）アクリレートを主成分とするものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等の、（メタ）アクリル酸の炭素数 1～6 のアルキルエステルの単独重合体、及びこれらの混合物を使用することができる。当該（メタ）アクリレート系樹脂は、重合性官能基を有していてもよい。

【0058】

〔セルロース系樹脂〕

セルロース系樹脂としては、セルロース；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどの、炭素数 1～6 のアルキル基を有するアルキルセルロース；ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース；セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースエステル；及び、上記以外の、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、並びにこれらの混合物を使用することができる。中でも、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれる 1 種以上が好ましい。

【0059】

〔ポリアルキレンオキシド〕

ポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、及びこれらの共重合体、並びにこれらの混合物を使用することができる。

【0060】

〔ポリビニルアルコール〕

ポリビニルアルコールとしては特に制限はないが、水への溶解性、耐電解液特性の点から、鹸化度が60～100mol%であることが好ましく、80～100mol%であることがより好ましい。また、接着性、塗布性の点から、ポリビニルアルコールの平均重合度は好ましくは1000～10000、より好ましくは1500～5000である。

10

【0061】

バインダー樹脂の形態には特に制限はなく、水や有機溶剤などの溶媒に溶かして使用してもよいし、樹脂粒子などの形態で使用してもよい。

バインダー樹脂が樹脂粒子の形態である場合、その製造方法には特に制限はないが、各種乳化方法により製造された樹脂乳化物であることが好ましい。樹脂乳化物は、粉碎などのBreak-Down法により製造されたものに比べて、粒子径の揃った微粒子を低コストで得やすいからである。

【0062】

前記樹脂粒子の1次粒子のD50は10～300nmが好ましく、15～200nmがより好ましく、50～180nmがさらに好ましい。樹脂粒子の1次粒子のD50が300nm以下であれば、該粒子が沈降し難く、前記塗工層において3次元網目構造を形成しやすい。また、樹脂粒子の1次粒子のD50が10nm以上であれば、形成される3次元網目構造及び孔径が小さくなりすぎず、本発明の積層多孔フィルムをセパレータに適用した際にセパレータの抵抗の増大を引き起こさない。樹脂粒子の1次粒子のD50は動的光散乱法により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

20

【0063】

本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記塗工層中の前記バインダー樹脂の含有量は、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上、さらに好ましくは3.0質量%以上、よりさらに好ましくは5.0質量%以上である。塗工層中のバインダー樹脂の含有量が1.5質量%以上であれば、塗工層からの前記アルミナ粒子の脱落が起こりにくい。また、積層多孔フィルムの透気特性及び耐熱収縮性の観点からは、塗工層中のバインダー樹脂の含有量は、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下、よりさらに好ましくは20質量%以下である。

30

【0064】

前記塗工層の厚みは、0.3～20μmが好ましく、0.5～10μmがより好ましく、0.5～5.0μmがさらに好ましく、1.0～3.0μmがよりさらに好ましい。塗工層の厚みが0.3μm以上であれば、積層多孔フィルムの熱収縮を十分に抑えることができる。また、塗工層の厚みが20μm以下であれば、積層多孔フィルムの灰分量を低く抑えることができるので、軽量化及び薄型化の点で有利である。さらに、該塗工層にクラックが入り難くなり、また、多孔フィルムからの脱落も起こりにくくなる。

40

なお積層多孔フィルムが前記多孔フィルムの両面に塗工層を有する態様である場合、「塗工層の厚み」とは、塗工層の合計厚みをいう。

【0065】

塗工層の形成方法には特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、前記アルミナ粒子、バインダー樹脂、及び分散媒を含有する塗工液を調製した後に、前記多孔フィルム上に塗工し、次いで乾燥して、分散媒を除去する方法が好ましい。塗工方法にも特に制限はなく、従来公知のあらゆる塗工方式を用いることができる。

【0066】

前記塗工液は、例えば、水及び炭素数1～4のアルコールからなる群から選ばれる1種

50

以上の分散媒に、前記アルミナ粒子とバインダー樹脂とを添加して分散処理を行うことで調製できる。または、バインダー樹脂が樹脂粒子の形態である場合には、前記アルミナ粒子のスラリーと、前記樹脂粒子の分散液とをそれぞれ調製した後、これらを混合することにより調製できる。アルミナ粒子のスラリーの分散媒は水系分散媒であることが好ましく、分散媒としては例えば、水、炭素数1～4のアルコールが好適である。

樹脂粒子の分散液における分散媒も水系分散媒であることが好ましく、上記と同様の分散媒を用いることができる。塗工液の調製時に、必要に応じ水、炭素数1～4のアルコール、及び任意の添加剤等をさらに添加してもよい。

塗工液の固形分濃度は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

上記塗工液を、所望の厚みとなるように多孔フィルムに塗工し、次いで乾燥して前記分散媒を除去することで塗工層が形成され、本発明の積層多孔フィルムを得ることができる。乾燥温度は分散媒の種類等によって適宜選択できるが、30～100℃の範囲が好ましい。

【0067】

本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記多孔フィルムと前記塗工層との厚み比は1：1～30：1であることが好ましく、1：1～25：1がより好ましく、1：1～20：1がさらに好ましく、3：1～20：1がよりさらに好ましく、5：1～15：1がよりさらに好ましい。前記多孔フィルムと前記塗工層との厚み比が上記範囲であると、セパレータに適用した際の透気特性を実用的な範囲に維持しつつ、熱収縮を抑えることができる。

塗工層の厚み、並びに多孔フィルムと塗工層との厚み比は、積層多孔フィルムの断面をSEM観察することにより求められる。

また本発明の積層多孔フィルムの総厚みは、透気特性及び機械的強度、並びに軽量化、薄型化の観点から、好ましくは3.3～90μm、より好ましくは5.5～50μmである。積層多孔フィルムの総厚みは、例えばダイヤルゲージにより測定することができる。

【0068】

<積層多孔フィルムの特性>

本発明の積層多孔フィルムは、600℃で燃焼させた時の灰分量が30質量%未満であることを特徴とする。従来のアルミナ粒子を塗布した積層多孔フィルムは、熱収縮防止等の機能を発現するために30質量%以上の灰分量が必要であったが、本発明の積層多孔フィルムは、当該灰分量が30質量%未満であることから、アルミナ粒子による増加質量は50%未満となるので、軽量化することができる。この観点から、本発明の積層多孔フィルムは、600℃で燃焼させた時の灰分量が好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは18質量%以下である。また、耐熱収縮性の観点からは、当該灰分量は、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。

上記灰分量は、積層多孔フィルムを空気雰囲気下、熱重量分析(TGA)を行うことにより測定できる。具体的には、TGA測定において120℃で吸着水分を乾燥させた後、600℃まで昇温して保持し、アルミナ粒子以外の成分を燃焼させて、120℃乾燥後の質量に対する、600℃燃焼後の質量の割合を求める。より具体的には、上記灰分量は、実施例に記載の方法で測定できる。

【0069】

本発明の積層多孔フィルムは、セパレータに適用した際に電気化学素子の内部抵抗を下げる観点から、透気度が1000秒/100mL以下が好ましく、300秒/100mL以下がより好ましく、200秒/100mL以下がさらに好ましい。

【0070】

また本発明の積層多孔フィルムは、セパレータに適用した際に、電気化学素子が過熱された場合にも安全性を確保する観点から、面内圧力2g/cm³の押圧条件下、150℃で20分加熱した時の流れ方向(MD)の収縮率及び該流れ方向に対し垂直な方向(TD

10

20

30

40

50

）の収縮率がいずれも 3.0 % 以下であることが好ましい。より好ましくは、上記 MD 及び TD の収縮率がいずれも 2.5 % 以下、さらに好ましくは 2.0 % 以下、よりさらに好ましくは 1.5 % 以下である。なお、ここでいう MD 及び TD は、使用した多孔フィルムの MD 及び TD である。

当該収縮率は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0071】

[セパレータ]

本発明のセパレータは、本発明の積層多孔フィルムからなるものである。本発明のセパレータの好ましい態様、及び好ましい特性は前記積層多孔フィルムにおいて記載したものと同一である。本発明のセパレータは後述する電気化学素子用のセパレータとして好適である。

10

【0072】

[電気化学素子]

本発明の電気化学素子は、本発明のセパレータを有するものである。当該電気化学素子としては、ニッケル-水素電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウムイオンポリマー二次電池などのリチウム二次電池、アルミ電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタのようなコンデンサ系デバイスが挙げられる。これらの中でも、リチウム二次電池が好ましい。

【実施例】

【0073】

20

以下、本発明を実施例、比較例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における各種評価及び分析方法は以下の通りである。

【0074】

<FBP 径及びMBP 径>

多孔フィルムの FBP 径及び MBP 径は、バームポロメータ（PMI 社製、500 PSI タイプ）を用いて、JIS K 3832：1990 に準拠したバブルポイント法により測定した。

【0075】

<アルミナ粒子の平均 1 次粒子径>

30

アルミナ粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、旭化成エンジニアリング（株）製画像処理ソフト「A 像くん」にて、画像から粒子抽出を行い、平均 1 次粒子径を求めた。

【0076】

<分散粒子径及び多分散指数>

大塚電子（株）製の光散乱光度計「ELS-Z」を用いて、動的光散乱法により、スラリー、分散液、又は塗工液中のアルミナ粒子及び樹脂粒子の分散粒子径、並びに多分散指数を測定した。

【0077】

<塗工層の厚み>

40

積層多孔フィルムの面内を不特定に 3箇所切り出し、イオンミリングにより断面を出した切片を走査型電子顕微鏡（SEM）で 5000 倍の倍率で観察して、塗工層の厚みを求めた。厚みの数値は 0.5 μm 単位で四捨五入した。

【0078】

<高次構造観察>

積層多孔フィルムの塗工層の表面及び断面を、SEM を用いて 10 万倍の倍率で観察した。なお、実施例で得られた積層多孔フィルムは、いずれも、アルミナ粒子の 1 次粒子とバインダー樹脂とが 3 次元網目構造を形成しており、アルミナ粒子の平均 1 次粒子径よりも大きい孔を形成していることがわかった。

【0079】

50

＜塗工層の骨材部分の面積率の標準偏差＞

塗工層の表面を倍率10万倍でSEM観察し、塗工層表面のビットマップイメージを得た。次に、旭化成エンジニアリング（株）製画像処理ソフト「A像くん」でビットマップイメージを開き、フレームをトリミング除去した後、しきい値0の2次微分2値化法で2値化イメージを得た。得られた2値化イメージを区分ピッチ0.15μmでMD軸を13分割し、それぞれのエリアにおいて、3次元網目構造を形成しているアルミナ粒子及びバインダー樹脂（骨材）部分の面積率を求めた。13区分の面積率を累計したときの標準偏差を求めた。

【0080】

＜透気度＞

JIS P8117：2009に準拠して、多孔フィルム及び積層多孔フィルムの透気度（秒/100mL）を王研式透気度計により測定した。透気度の値が小さいほど連通性が高く、セパレータとしての性能が良好であることを示す。

判定基準は、透気度が300秒/100mL以下であるものを「○」、300秒/100mL超、1000秒/100mL以下であるものを「△」、1000秒/100mL超であるものを「×」とした。

【0081】

＜TD熱収縮率＞

積層多孔フィルムをMD100mm×TD100mm四方に切り出して平滑なガラス板2枚の間に挟み、さらに、積層多孔フィルムへの面圧力が2g/cm²となるように重りを乗せて調整した。その状態のまま150℃に設定したオーブン（タバイエスベック社製「タバイギヤオーブンGPH200」）に入れ、20分加熱した。加熱後、積層多孔フィルムをオーブンから取り出して自然冷却し、40℃以下になったところで重りを取り除き、TD方向に最も収縮した部分のTD長さ（mm）を測定し、以下の式から150℃加熱時の熱収縮率を算出した。

TD熱収縮率（％）＝{（加熱前のTD長さ－加熱後のTD長さ）／（加熱前のTD長さ）}×100

判定基準は、TD熱収縮率が3.0％以下であるものを「○」、3.0％超であるものを「×」とした。

なお、本実施例及び比較例では、多孔フィルムとしてMDに対してTDの収縮が大きい傾向にある乾式二軸製法のフィルムを使用しているため、TDの熱収縮率のみ測定した。

【0082】

＜灰分量＞

熱重量測定装置（TA Instrument社製「Q5000」）にて熱重量分析（TGA）を行った。測定試料である積層多孔フィルムを空気雰囲気下、120℃で30分間保持し、吸着水分を除去した。次に600℃まで昇温し、30分間保持した後の質量を求め、下記式から積層多孔フィルムの灰分量を算出した。なお、3回測定の平均値を積層多孔フィルムの灰分量の測定値とした。

灰分量（％）＝（600℃30分加熱後の質量）／（120℃30分加熱後の質量）×100

【0083】

＜軽量性＞

積層多孔フィルムの軽量性の判定基準は、3.5cm×3.5cm角に切り出した積層多孔フィルムの質量が、同じ大きさの、塗工層を有しない未塗工多孔フィルムの質量と比較して、増加質量が50質量％以下であるものを「○」、50質量％超であるものを「×」とした。

増加質量（％）＝（（積層多孔フィルムの質量）－（未塗工多孔フィルムの質量））／（未塗工多孔フィルムの質量）×100

【0084】

製造例1（多孔フィルムの作製）

ポリプロピレン系樹脂（（株）プライムポリマー製「プライムポリプロ F300SV」、密度： 0.90 g/cm^3 、MFR： 3.0 g/10分 ）と、 β 晶核剤として、3,9-ビス[4-(N-シクロヘキシルカルバモイル)フェニル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンを用いた。前記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して、 β 晶核剤を0.2質量部の割合でブレンドし、東芝機械（株）製の同方向二軸押出機（口径： $40\text{ mm}\phi$ 、L/D：32）に投入し、設定温度 300°C で溶融混合後、水槽にてストランドを冷却固化し、ペレタイザーにてストランドをカットし、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを作製した。

前記のペレットを用いて、Tダイ押出機の口金より押出し、 124°C のキャストイングロールで冷却固化させて膜状物を作製した。前記膜状物を、縦延伸機を用いて 100°C で縦方向に4.6倍延伸し、その後、横延伸機にて 150°C で横方向に2.1倍延伸後、 153°C で熱固定を行った。

続いてVETAPHONE社製ジェネレータ「CP1」を使用し、出力 0.4 kW 、速度 10 m/min でコロナ表面処理を施すことで、ポリプロピレン系樹脂からなる多孔フィルムを得た。

得られた多孔フィルムの厚みを、 $1/1000\text{ mm}$ のダイヤルゲージにて面内を不特定に5箇所測定し、その平均値として算出したところ $20\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかった。また、多孔フィルムの透気度は 152 秒/100 mL であり、FBP径は $0.045\text{ }\mu\text{m}$ 、MFP径は $0.0196\text{ }\mu\text{m}$ であった。

また、 $3.5\text{ cm}\times 3.5\text{ cm}$ 角に切り出した積層多孔フィルムの質量は 98 mg であった。

【0085】

実施例 1

（塗工液の調製）

結晶構造が θ 、 δ 及び γ である遷移アルミナ粒子（日本アエロジル（株）製「AEROXIDE Alu65」、平均1次粒子径： 20 nm 、真比重： 3.2 g/cm^3 ） 20 g と、脱イオン水 71.5 g と、酢酸 0.5 g を混合した液体を、ポットミルで分散、解砕した。さらに、バインダー樹脂として、アクリル酸エステル単位を含有するポリエチレン樹脂の乳化物（ユニチカ（株）製「アローベース CD-1010」、カチオン分散型、固形分濃度： $20\text{ 質量}\%$ 、分散粒子径D10： 69 nm 、D50： 134 nm 、D90： 265 nm 、多分散指数： 0.192 ）を 8 g 、イソプロピルアルコール（IPA）を 21 g 混合し、塗工液を得た。

【0086】

（積層多孔フィルムの作製）

前記多孔フィルムをガラス定盤上に貼り付け、塗工液をバーコーターにて多孔フィルムの片面に塗布し、 45°C の温風で乾燥させて、多孔フィルムの片面に塗工層を有する積層多孔フィルムを得た。

得られた積層多孔フィルムを前記方法により評価した。結果を表1に示す。

【0087】

実施例 2

結晶構造が θ 、 δ 及び γ である遷移アルミナ粒子（日本アエロジル（株）製「AEROXIDE Alu65」、平均1次粒子径： 20 nm 、真比重： 3.2 g/cm^3 ） 20 g と、脱イオン水 77.9 g と、酢酸 0.5 g を混合した液体に、バインダー樹脂として、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製「PVA124」、鹸化度： $98.0\sim 99.0\text{ mol}\%$ 、平均重合度： 2400 ） 1.6 g を加え、ポットミルで分散、解砕した後、イソプロピルアルコール（IPA）を 21 g 混合し、塗工液を得た。

上記塗工液を用いて、実施例1と同様に積層多孔フィルムの作製を行った。得られた積層多孔フィルムを前記方法により評価した結果を表1に示す。

【0088】

比較例 1

結晶構造が α である α -アルミナ粒子（日本軽金属（株）製、低ソーダアルミナ「LS-235C」、平均1次粒子径：0.59 μm 、真比重：3.9 g/cm^3 ）20gと、脱イオン水79.1gと、酢酸0.5gを混合した液体に、バインダー樹脂として、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製「PVA124」、鹸化度：98.0～99.0mol%、平均重合度：2400）を加え、ポットミルで分散、解砕した後、イソプロピルアルコール（IPA）を21g混合し、塗工液を得た。塗工液中の α -アルミナ粒子の分散粒子径は0.53 μm であった。

上記塗工液を用いて、実施例1と同様に積層多孔フィルムの作製を行った。この積層多孔フィルムの塗工層の高次構造を観察したところ、3次元網目構造は形成されておらず、アルミナ粒子とバインダー樹脂が従来技術と同様の粒子堆積構造を形成し、アルミナ粒子の平均1次粒子径より小さい孔を形成していることがわかった。

10

また、得られた積層多孔フィルムを前記方法により評価した結果を表1に示す。

【0089】

比較例2～3

塗工層の厚みを表1に示すとおりに変更したこと以外は比較例1と同様に積層多孔フィルムの作製を行った。得られた積層多孔フィルムを前記方法により評価した結果を表1に示す。

比較例2で調製した塗工液の分散粒子径を前記方法により測定し、アルミナ粒子とバインダー樹脂との間で凝集していないことを確認した。

【0090】

比較例4

結晶構造が α である α -アルミナ粒子（日本軽金属（株）製、低ソーダアルミナ「LS-235C」、平均1次粒子径：0.59 μm 、真比重：3.9 g/cm^3 ）20gと、脱イオン水71.5gと、酢酸0.5gを混合した液体を、ポットミルで分散、解砕した。このときの α -アルミナ粒子の分散粒子径は0.53 μm であった。さらに、バインダー樹脂として、アクリル酸エステル単位を含有するポリエチレン樹脂の乳化物（ユニチカ（株）製「アローベース CD-1010」、カチオン分散型、固形分濃度：20質量%、分散粒子径D10：69nm、D50：134nm、D90：265nm、多分散指数：0.192）を8g、イソプロピルアルコール（IPA）を21g混合し、塗工液を得た。

30

上記塗工液を用いて、実施例1と同様に積層多孔フィルムの作製を行った。この積層多孔フィルムの塗工層の高次構造を観察したところ、3次元網目構造は形成されておらず、アルミナ粒子とバインダー樹脂が従来技術と同様の粒子堆積構造を形成し、アルミナ粒子の平均1次粒子径より小さい孔を形成していることがわかった。

また、得られた積層多孔フィルムを前記方法により評価した結果を表1に示す。

【0091】

比較例5

多孔フィルムのいずれの面にも塗工層を形成せず、前記方法で透気度及びTD熱収縮率を測定した。結果を表1に示す。

【0092】

40

【表 1】

表1

		固形分 濃度 (質量%)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
塗工液 配合 (g)	アルミナ粒子A (遷移アルミナ)	100	20	20	-	-	-	-	未塗工
	アルミナ粒子B (α -アルミナ)	100	-	-	20	20	20	20	
	バインダー樹脂A PVA124	100	-	1.6	0.4	0.4	0.4	-	
	バインダー樹脂B アローベース CD-1010	20	8	-	-	-	-	8	
	脱イオン水	0	71.5	77.9	79.1	79.1	79.1	71.5	
	酢酸	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	イソプロピルアルコール	0	21	21	21	21	21	21	
塗工層中の バインダー樹脂含有量(質量%)			7.4	7.4	2.0	2.0	2.0	7.4	-
塗工層の厚み(μm)			2.5	3.0	4.0	3.0	2.0	2.0	-
塗工層の高次構造			3次元 網目構造	3次元 網目構造	粒子堆積 構造	粒子堆積 構造	粒子堆積 構造	粒子堆積 構造	-
塗工層の骨材部分の面積率の標準偏差			1.1	0.9	10.2	9.8	10.3	10.5	-
積層多孔フィルムの灰分量(質量%)			12	15	41	32	21	19	0
フィルム 評価	透気度(秒/100mL)		180	158	161	158	155	332	152
	判定		○	○	○	○	○	△	○
	TD熱収縮率(%) 150°C		0.7	2.5	1.7	2.0	4.2	10.2	14.6
	判定		○	○	○	○	×	×	×
	積層多孔フィルム質量 (mg/3.5cm×3.5cm)		129	133	173	162	137	136	98
	軽量性(増加質量%)		32	36	77	65	40	39	0
判定			○	○	×	×	○	○	○

【0093】

表より、塗工層において α -アルミナ粒子を用いた比較例1～4では、積層多孔フィルムの熱収縮を抑えるためには積層多孔フィルムの灰分量を高くしなければならないため、軽量で薄型の積層多孔フィルムを得ることができない。図7は比較例1の断面SEM写真であるが、塗工層の高次構造が図5の模式図のような従来の粒子堆積構造であり、該高次構造を有する塗工層では軽量化が困難である。

これに対し、実施例1及び2のように塗工層において遷移アルミナ粒子を用いた場合には、積層多孔フィルムの灰分量が30質量%未満であっても熱収縮を抑えることができ、軽量化が可能となることがわかる。図6は実施例1の断面SEM写真であり、塗工層の高次構造が図1又は図2の模式図のような3次元網目構造であるのがわかる（なお、図6において最表層の孔が閉塞して見えるのはリデポジションの影響である）。このような微細な網目構造が形成された塗工層を有することで、本発明の積層多孔フィルムは、優れた透気特性及び低熱収縮性を維持したまま、軽量化及び薄型化が可能となる。さらに、実施例1及び2では塗工層の骨材部分の面積率の標準偏差は3以下であり、比較例よりも塗工層の孔分布が均一であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明によれば、電気化学素子用セパレータとして用いた際に、セパレータとしての実用的な透気特性及び耐熱収縮性を有する、軽量でかつ薄型の積層多孔フィルムを提供することができる。該積層多孔フィルムは、ニッケル-水素電池、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウムイオンポリマー二次電

池などのリチウム二次電池、キャパシタ等の電気化学素子用のセパレータとして好適である。

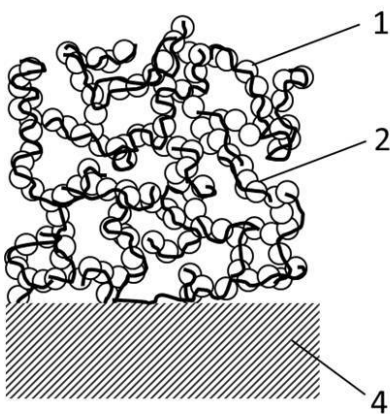
【符号の説明】

【0095】

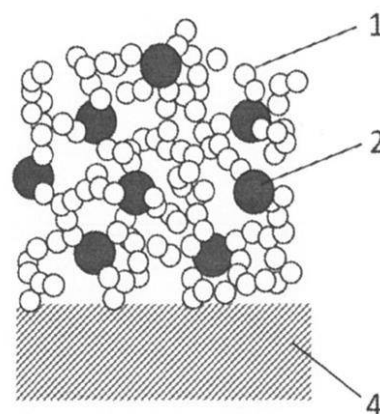
- 1 遷移アルミナ粒子
- 2 バインダー樹脂
- 3 分散媒
- 4 多孔フィルム
- 5 本発明における塗工層
- 6 α -アルミナ粒子
- 7 アルミナ粒子同士の間隙により空き空間が形成された従来の塗工層

10

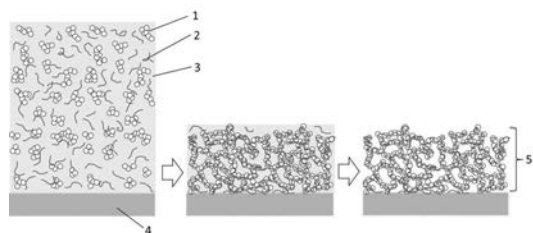
【図 1】



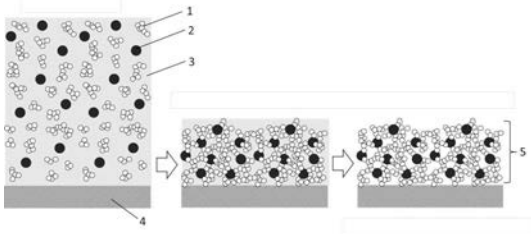
【図 2】



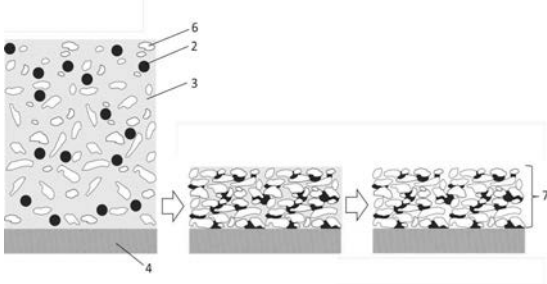
【図 3】



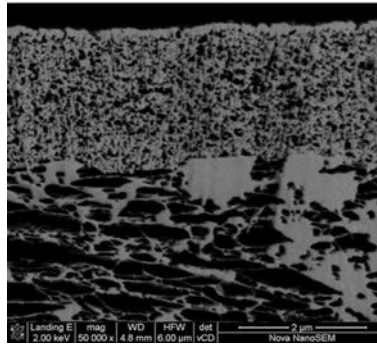
【図 4】



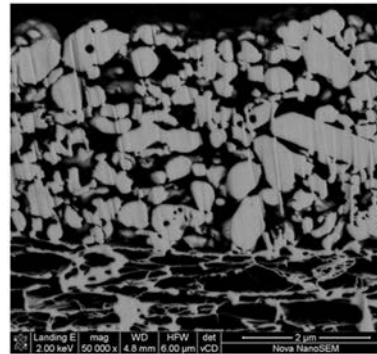
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
H 0 1 G	9/02	(2006.01)	C 0 8 J	9/42	C E S
			H 0 1 G	11/52	
			H 0 1 G	9/02	3 0 1

F ターム (参考)	4F074	AA24	AB05	AD13	AG20	BC15	CA01	CA03	CA04	CA06	CA07
		CD11	CE02	CE16	CE47	CE75	CE98	DA02	DA03	DA10	DA18
		DA20	DA22	DA23	DA49						
	4F100	AA19B	AK01B	AK04A	AK04B	AK19B	AK25B	BA02	CB00B	DE01B	DJ10A
		EH46B	EJ37A	GB41	JA03	JD02					
	5E078	AA09	AB02	AB06	CA02	CA06	CA07	CA09	CA19		
	5H021	BB05	BB12	BB20	CC04	EE02	EE03	EE04	EE05	EE06	EE10
		EE11	EE15	EE22	EE23	EE24	EE32	HH01	HH03		