

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/146342 A1

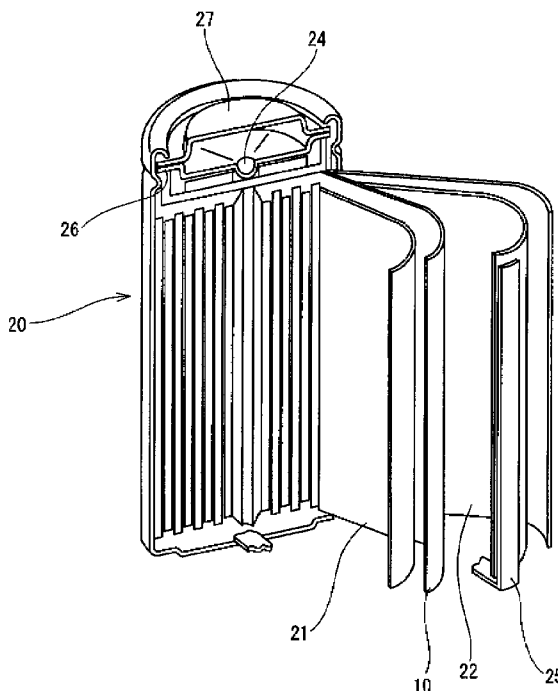
- (51) 国際特許分類:
B32B 5/18 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057378
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-070032 2012年3月26日(26.03.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 裕人(YAMADA, Hiroto); 〒5268660 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 Shiga (JP). 根本 友幸(NEMOTO, Tomoyuki); 〒5268660 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 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER POROUS FILM, SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 積層多孔フィルム、非水電解液二次電池用セパレータ、及び非水電解液二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a multilayer porous film which has extremely high particle fall-off resistance without lowering high air permeability of porous films, and also has excellent electrolyte solution adsorption and excellent heat resistance. This multilayer porous film exhibits excellent characteristics when used as a separator for batteries. A multilayer porous film which has a coating layer that contains a filler and a resin binder on at least one surface of a polyolefin-based resin porous film. This multilayer porous film is characterized in that: the amount of particles having a particle diameter of less than 0.2 μm ($D_{0.2}$) in the filler is 1% or more; the filler has a specific surface area of 5 m^2/g or more but less than 10 m^2/g ; and the multilayer porous film satisfies a specific condition.

(57) 要約: 多孔フィルムの高い透気性を低下させることなく、極めて高い耐粉落ち性を有し、電解液吸着性、耐熱性に優れ、電池用セパレータとして用いた際に、優れた特性を示す積層多孔フィルムを提供する。ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、フィラー及び樹脂バインダーを含有する被覆層を有する積層フィルムであって、当該フィラーにおいて、粒径0.2 μm 未満の粒子量($D_{0.2}$)が1%以上であり、該フィラーの比表面積が5 m^2/g 以上、10 m^2/g 未満であり、かつ、特定の条件を満たすことを特徴とする積層多孔フィルム。

WO 2013/146342 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

積層多孔フィルム、非水電解液二次電池用セパレータ、及び非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、積層多孔フィルムに関し、包装用、衛生用、畜産用、農業用、建築用、医療用、分離膜、光拡散板、電池用セパレータとして利用でき、特に、非水電解液二次電池用セパレータとして好適に利用することができる積層多孔フィルムに関する。本発明はまた、この積層多孔フィルムを用いた非水電解液二次電池用セパレータ及び非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 多数の微細連通孔を有する高分子多孔体は、超純水の製造、薬液の精製、水処理などに使用する分離膜、衣類・衛生材料などに使用する防水透湿性フィルム、あるいは二次電池などに使用する電池用セパレータなど各種の分野で利用されている。

[0003] 二次電池はOA、FA、家庭用電器または通信機器等のポータブル機器用電源として幅広く使用されている。特に機器に装備した場合に容積効率がよく機器の小型化および軽量化につながることからリチウムイオン二次電池を使用したポータブル機器が増加している。一方、大型の二次電池はロードレベリング、UPS、電気自動車をはじめ、エネルギー／環境問題に関連する多くの分野において研究開発が進められ、大容量、高出力、高電圧および長期保存性に優れている点より非水電解液二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池の用途が広がっている。

[0004] リチウムイオン二次電池の使用電圧は通常4.1Vから4.2Vを上限として設計されている。このような高電圧では水溶液は電気分解を起こすので電解液として使うことができない。そのため、高電圧でも耐えられる電解液として有機溶媒を使用したいわゆる非水電解液が用いられている。非水電解

液用溶媒としては、より多くのリチウムイオンを存在させることができる高誘電率有機溶媒が用いられ、該高誘電率有機溶媒としてプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の有機炭酸エステル化合物が主に使用されている。また、リチウムイオン源となる支持電解質として、6フッ化リン酸リチウム等の反応性の高い電解質を溶媒中に溶解させて使用している。

[0005] リチウムイオン二次電池には内部短絡の防止の点から、正極と負極の間にセパレータが介在されている。該セパレータにはその役割から当然絶縁性が要求される。また、リチウムイオンの通路となる透気性と電解液の拡散・保持機能を付与するために微細孔構造である必要がある。これらの要求を満たすため、セパレータとしては多孔性フィルムが使用されている。

[0006] 最近の電池の高容量化に伴い、電池の安全性に対する重要度が増してきている。電池用セパレータの安全に寄与する特性として、シャットダウン特性（以後、「SD特性」と称す）がある。このSD特性は、100～150℃程度の高温状態になると多孔性フィルムの微細孔が閉塞され、その結果電池内部のイオン伝導が遮断されるため、その後の電池内部の温度上昇を防止できるという機能である。この時、多孔性フィルムの微細孔が閉塞される温度のうち最も低い温度をシャットダウン温度（以後、「SD温度」と称す）という。電池用セパレータとして使用する場合は、このSD特性を具備していることが必要となる。

[0007] しかしながら、近年リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化、高容量化に伴い、通常シャットダウン機能が十分に機能せず、電池内部の温度が電池用セパレータの材料として使用されるポリエチレンの融点である130℃前後を超えてさらに上昇し、セパレータの熱収縮に伴う破膜によって、両極が短絡し、発火に至る事故が発生している。そこで、安全性を確保するため、セパレータには現在のSD特性よりもさらに高い耐熱性が求められている。

[0008] 前記要望に対し、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、金属酸化物等の無機微粒子と樹脂バインダーとを含む多孔層を備えた多層

多孔フィルム（特許文献１～３）が提案されている。これらは、多孔フィルム上に α アルミナ等の無機微粒子を高充填させたコート層を設けることで、異常発熱を起こし、ＳＤ温度を越えて温度が上昇し続けた際においても、両極の短絡を防ぐことができ、非常に安全性に優れるものとされている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献１：特開２００４－２２７９７２号公報

特許文献２：特開２００８－１８６７２１号公報

特許文献３：国際公開２００８／１４９９８６号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記特許文献１～３に記載の方法では、一般に樹脂バインダー量に対し非常に多量の無機微粒子を用いる。これにより、高い透気性を発現することができるが、これら製法で得られた積層多孔フィルムを製造ライン等で搬送する場面において、無機微粒子が脱落（粉落ち）し、製造ラインを汚染するという問題があった。

また、これらの積層多孔フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして電池に組み込む場合に要求される適度な電解液吸着性については、従来の技術では全く考慮されていなかった。即ち、非水電解液二次電池用セパレータにあっては、電解液吸着性に優れることが、電池の組み立てに際して、セパレータへの電解液の浸透が速くなり、生産性の面で好ましいが、電解液吸着性が過度に大きいと非水電解液二次電池に組み込んだ際の容量低下が顕著になる。このため、セパレータには、適度な電解液吸着性が要求されるが、従来技術ではこのような適度な電解液吸着性についての考慮がなされていなかった。

[0011] 本発明の課題は、前記問題点を解決することにある。すなわち、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの高い透気性を低下させることなく、極めて高い

耐粉落ち性を有し、電解液吸着性、耐熱性に優れ、電池用セパレータとして用いた際に、優れた特性を発揮する積層多孔フィルムを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の積層多孔フィルムは、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、フィラー及び樹脂バインダーを含有する被覆層を有する積層フィルムであって、当該フィラーにおいて、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 未満の粒子量 ($D_{0.2}$) が1%以上であり、該フィラーの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ、以下の条件(1)を満たすことを特徴とする。

条件(1)：積層多孔フィルムを $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 四方に切り出し、被覆層を上にして厚紙に貼りつけ固定した後、被覆層上に、綿布で底面全体を覆った直径 40mm 、重さ 700g の円柱形の分銅を載せ、該分銅を 50rpm の回転数で10分間回転させることにより被覆層表面を摩擦した後、被覆層の表面を観察したとき、被覆層の脱落部分が分銅の接触面積の10%未満である。

[0013] 本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記フィラーは金属酸化物であることが好ましい。

[0014] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記樹脂バインダーは、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、及びポリアクリル酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0015] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記被覆層は、前記フィラーと前記樹脂バインダーとの総量に占めるフィラーの含有率が、80質量%以上、99.9質量%以下の範囲であることが好ましい。

[0016] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムがポリプロピレン系樹脂を含んでなることが好ましい。

[0017] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムが β 晶活性を有することが好ましい。

[0018] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記被覆層は、被覆層形成用分散液を塗布することにより前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に形成されたものであることが好ましい。

[0019] また、本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記被覆層形成用分散液の分散媒は、水を主成分とすることが好ましい。

[0020] 本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、このような本発明の積層多孔フィルムを用いたことを特徴とする。

[0021] 本発明の非水電解液二次電池は、上記本発明の非水電解液二次電池用セパレータを用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの高い透気性を低下させることなく、極めて高い耐粉落ち性を有し、電解液吸着性、耐熱性に優れ、非水電解液二次電池用セパレータとして用いた際に、優れた特性を発揮する積層多孔フィルムを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の積層多孔フィルムを収容している電池の概略的断面図である。

[図2]広角X線回折測定における積層多孔フィルムの固定方法を説明する図である。

[図3]引き剥がし強度の測定方法を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の積層多孔フィルム、非水電解液二次電池用セパレータ及び非水電解液二次電池の実施形態について詳細に説明する。

なお、本発明において、「主成分」と表現した場合には、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容する意を包含し、特に当該主成分の含有割合を特定するものではないが、主成分は組成物中の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上（100%含む）を占める意を包含するものである。

また、「X～Y」（X，Yは任意の数字）と記載した場合、特にことわら

ない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含するものである。

[0025] [積層多孔フィルム]

以下に、本発明の積層多孔フィルムを構成する各成分について説明する。

[0026] <ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム>

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに用いるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィンを重合した単独重合体または共重合体が挙げられる。また、これらの単独重合体または共重合体を2種以上混合することもできる。この中でもポリプロピレン系樹脂、または、ポリエチレン系樹脂を用いることが好ましく、特に、本発明の積層多孔フィルムの機械的強度、耐熱性などを維持する観点から、ポリプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。

[0027] (ポリプロピレン系樹脂)

本発明に用いるポリプロピレン系樹脂としては、ホモプロピレン（プロピレン単独重合体）、またはプロピレンと、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-デセンなどの α -オレフィンとのランダム共重合体またはブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、本発明の積層多孔フィルムの機械的強度、耐熱性などを維持する観点から、ホモポリプロピレンがより好適に使用される。

[0028] また、ポリプロピレン系樹脂としては、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が80～99%であることが好ましい。より好ましくは83～98%、更に好ましくは85～97%であるものを使用する。アイソタクチックペンタッド分率が低すぎるとフィルムの機械的強度が低下するおそれがある。一方、アイソタクチックペンタッド分率の上限については現時点において工業的に得られる上限値で規定しているが、将来的に工業レベルで更に規則性の高い樹脂が開発された場合についてはこの限

りではない。

アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素－炭素結合による主鎖に対して側鎖である5つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味する。メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975)) に準拠した。

[0029] また、ポリプロピレン系樹脂としては、分子量分布を示すパラメータである M_w/M_n が2.0～10.0であることが好ましい。より好ましくは2.0～8.0、更に好ましくは2.0～6.0であるものが使用される。 M_w/M_n が小さいほど分子量分布が狭いことを意味するが、 M_w/M_n が2.0未満であると押出成形性が低下する等の問題が生じるほか、工業的に生産することも困難である。一方、 M_w/M_n が10.0を超えた場合は低分子量成分が多くなり、積層多孔フィルムの機械的強度が低下しやすい。 M_w/M_n はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によって得られる。

[0030] また、ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は特に制限されるものではないが、通常、MFRは0.5～15g/10分であることが好ましく、1.0～10g/10分であることがより好ましい。ポリプロピレン系樹脂のMFRが0.5g/10分以上であると、成形加工時の樹脂の溶融粘度が高く、十分な生産性を確保することができる。一方、15g/10分以下とすることで、得られる積層多孔フィルムの機械的強度を十分に保持することができる。ポリプロピレン系樹脂のMFRは、JIS K7210に従い、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定される。

[0031] なお、前記ポリプロピレン系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ－・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶融重合法、塊状

重合法、気相重合法、またラジカル開始剤を用いた塊状重合法などが挙げられる。

[0032] ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、商品名「ノバテックPP」、「WINTEC」（以上、日本ポリプロ社製）、「ノティオ」、「タフマーXR」（以上、三井化学社製）、「ゼラス」、「サーモラン」（以上、三菱化学社製）、「住友ノーブレン」、「タフセレン」（以上、住友化学社製）、「プライムポリプロ」、「プライムTPO」（以上、プライムポリマー社製）、「Adflex」、「AdsyI」、「HMS-PP（PF814）」（以上、サンアロマー社製）、「バーシファイ」、「インスパイア」（以上、ダウケミカル社製）など市販されている商品を使用できる。

[0033] （ポリエチレン系樹脂）

本発明に用いるポリエチレン系樹脂としては、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エチレン系共重合体、すなわち、エチレンと、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー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；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル、共役ジエンや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種または2種以上のモノマーとの共重合体または多元共重合体あるいはその混合組成物が挙げられる。エチレン系共重合体は、エチレン単位の含有量が通常50質量%を超えるものである。

[0034] これらのポリエチレン系樹脂の中では、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンの中から選ばれる少なくとも1種のポリエチレン系樹脂が好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましい。

[0035] 前記ポリエチレン系樹脂の密度は、 $0.910 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.940 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましい。密度が

0.910 g/cm³以上であれば適度なSD特性を有することができるため好ましい。一方、密度が0.970 g/cm³以下であれば適度なSD特性を有することができるほか、延伸性が維持される点で好ましい。

ポリエチレン系樹脂の密度は、密度勾配管法を用いてJIS K7112に準じて測定することができる。

[0036] また、前記ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は特に制限されるものではないが、通常MFRは0.03～30 g/10分であることが好ましく、0.3～10 g/10分であることがより好ましい。ポリエチレン系樹脂のMFRが0.03 g/10分以上であれば成形加工時の樹脂の溶融粘度が十分に低いため生産性に優れ好ましい。一方、30 g/10分以下であれば、十分な機械的強度を得ることができるために好ましい。

ポリエチレン系樹脂のMFRは、JIS K7210に従い、温度190℃、荷重2.16 kgの条件で測定される。

[0037] ポリエチレン系樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えば、チーグラ－・ナツタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合方法が挙げられる。ポリエチレン系樹脂の重合方法として、一段重合、二段重合、もしくはそれ以上の多段重合等があり、いずれの方法で製造されたポリエチレン系樹脂も使用可能である。

[0038] (β 晶活性)

本発明の積層多孔フィルムにおいて、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは β 晶活性を有することが好ましい。 β 晶活性は、延伸前の膜状物において β 晶を生成していたことを示す一指標と捉えることができる。延伸前の膜状物中に β 晶を生成していれば、フィラー等の添加剤を使用しない場合においても、延伸を施すことで微細孔が容易に形成されるため、透気特性を有する積層多孔フィルムを得ることができる。

また、仮に、ポリプロピレン系樹脂からなる層以外に、ポリプロピレン系樹脂を含有する層などを積層させる場合には、両層ともに β 晶活性を有する

ことが好ましい。

[0039] 本発明の積層多孔フィルムにおいては、後述する示差走査型熱量計により β 晶に由来する結晶融解ピーク温度が検出された場合、及び／又は、後述する X 線回折装置を用いた測定により β 晶に由来する回折ピークが検出された場合に、「 β 晶活性」を有すると判断される。

[0040] この β 晶活性は、本発明の積層多孔フィルムについて、その積層多孔フィルム全層の状態で測定することができる。

[0041] 以下、 β 晶活性の有無の測定について、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムのポリオレフィン系樹脂が前記ポリプロピレン系樹脂である場合について、具体的に例示する。

[0042] (1) 示差走査型熱量計による場合

この場合、示差走査型熱量計で積層多孔フィルムを 25°C から 240°C まで加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温後 1 分間保持し、次に 240°C から 25°C まで冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温後 1 分間保持し、更に 25°C から 240°C まで加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で再昇温させた際に、ポリプロピレン系樹脂の β 晶に由来する結晶融解ピーク温度 ($T_m\beta$) が検出された場合、 β 晶活性を有すると判断する。

[0043] また、前記積層多孔フィルムの β 晶活性度は、検出されるポリプロピレン系樹脂の α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m\alpha$) と β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m\beta$) を用いて下記式で計算される。

$$\beta \text{ 晶活性度 (\%)} = [\Delta H_m\beta / (\Delta H_m\beta + \Delta H_m\alpha)] \times 100$$

例えば、前記ポリプロピレン系樹脂がホモポリプロピレンの場合は、主に 145°C 以上 160°C 未満の範囲で検出される β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m\beta$) と、主に 160°C 以上 170°C 以下に検出される α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m\alpha$) から計算することができる。また、例えば前記ポリプロピレン系樹脂が、エチレンが 1～4 モル%共重合されているランダムポリプロピレンの場合は、主に 120°C 以上 140°C 未満の範囲で検出される β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m\beta$) と、主に 140°C 以上 165°C 以下の範囲

に検出される α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H_m \alpha$) から計算することができる。

[0044] 前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの β 晶活性度は大きい方が好ましく、具体的には20%以上であることが好ましく、40%以上であることが更に好ましく、60%以上であることが特に好ましい。ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムが20%以上の β 晶活性度を有するものであれば、延伸前の膜状物中においてもポリプロピレン系樹脂の β 晶が多く生成することができることを示し、延伸により微細かつ均一な孔が多く形成され、結果として機械的強度が高く、透気性能に優れた電池用セパレータとすることができる。

β 晶活性度の上限値は特に限定されないが、 β 晶活性度が高いほど前記効果がより有効に得られるので100%に近いほど好ましい。

[0045] (2) X線回折装置による場合

β 晶活性の有無を、特定の熱処理を施した積層多孔フィルムの広角X線回折測定により得られる回折プロファイルから判断する場合、詳細には、ポリプロピレン系樹脂の融点を超える温度である170℃～190℃の熱処理を施し、徐冷して β 晶を生成・成長させた積層多孔フィルムについて広角X線測定を行い、ポリプロピレン系樹脂の β 晶の(300)面に由来する回折ピークが $2\theta = 16.0^\circ \sim 16.5^\circ$ の範囲に検出された場合、 β 晶活性が有ると判断する。

ポリプロピレン系樹脂の β 晶構造と広角X線回折に関する詳細は、Macromol. Chem. 187, 643-652 (1986)、Prog. Polym. Sci. Vol. 16, 361-404 (1991)、Macromol. Symp. 89, 499-511 (1995)、Macromol. Chem. 75, 134 (1964)、及びこれらの文献中に挙げられた参考文献を参照することができる。広角X線回折を用いた β 晶活性の詳細な評価方法については、後述の実施例にて示す。

[0046] 前述した β 晶活性を得る方法としては、前記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用いる方法、及び組成物に β 晶核剤を添加する方法などが挙げられる。

[0047] (β 晶核剤)

本発明で用いる β 晶核剤としては以下に示すものが挙げられるが、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るものではなく、1種のみを用いてもまた2種類以上を混合して用いても良い。

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。そのほか核剤の具体的な種類については、特開2003-306585号公報、特開平08-144122号公報、特開平09-194650号公報に記載されている。

[0048] β 晶核剤の市販品としては、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。

[0049] 前記ポリオレフィン系樹脂に添加する β 晶核剤の割合は、 β 晶核剤の種類

またはポリオレフィン系樹脂の組成などにより適宜調整することが必要であるが、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを構成するポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、0.0001～5質量部であることが好ましく、0.001～3質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることが更に好ましい。ポリオレフィン系樹脂に添加する β 晶核剤の割合が、0.0001質量部以上であれば、製造時において十分にポリオレフィン系樹脂の β 晶を生成・成長させることができ、セパレータとして用いる際にも十分な β 晶活性が確保でき、所望の透気性能が得られる。また、5質量部以下の添加であれば、経済的にも有利になるほか、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム表面への β 晶核剤のブリードなどがなく好ましい。

[0050] (他の成分)

本発明においては、前述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、一般に樹脂組成物に配合される添加剤をポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに適宜添加できる。前記添加剤としては、成形加工性、生産性およびポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの諸物性を改良・調整する目的で添加される、耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂や、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤などの添加剤が挙げられる。

また開孔を促進するためや、成形加工性を付与するために、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、変性ポリオレフィン系樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂もしくはその変性体、エチレン系重合体、ワックス、または低分子量ポリプロピレンを添加しても構わない。

[0051] (ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの層構成)

本発明において、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、単層でも積層でもよく、特に制限されるものではない。中でも、前記ポリオレフィン系樹脂

を含む層（以下「A層」と称する場合がある）の単層フィルム、或いは当該A層の機能を妨げない範囲で、当該A層と他の層（以降「B層」と称する場合がある）との積層フィルムが好ましい。例えば非水電解液二次電池用セパレータとして用いる際には、特開平04-181651号公報に記載されているような高温雰囲気化で孔閉塞し、電池の安全性を確保する低融点樹脂層を積層させることができる。

具体的にはA層／B層を積層した2層構造、A層／B層／A層、若しくは、B層／A層／B層として積層した3層構造などが例示できる。また、他の機能を持つ層と組み合わせて3種3層構造の様な形態も採用可能である。この場合、他の機能を持つ層との積層順序は特に問わない。更に層数としては4層、5層、6層、7層と必要に応じて増やしても良い。

[0052] なお、本発明に用いるポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの物性は、層構成や積層比、各層の組成、製造方法によって自由に調整できる。

[0053] （ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法）

次に本発明に用いるポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法について説明するが、本発明で用いるポリオレフィン系樹脂多孔フィルムはかかる製造方法により製造されたポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに限定されるものではない。

[0054] 具体的には、前記ポリオレフィン系樹脂を用いて、溶融押出により無孔膜状物を作製し、当該無孔膜状物を延伸することにより厚さ方向に連通性を有する微細孔を多数形成した多孔フィルムを得ることができる。

[0055] 無孔膜状物の作製方法は特に限定されず公知の方法を用いてよいが、例えば押出機を用いて熱可塑性樹脂組成物を溶融し、Tダイから押出し、キャストロールで冷却固化するという方法が挙げられる。またチューブラー法により製造した膜状物を切り開いて平面状とする方法も適用できる。

無孔膜状物の多孔化方法としては、特に限定されることなく、湿式による一軸以上の延伸多孔化、乾式による一軸以上の延伸多孔化など、公知の方法を用いてもよい。延伸方法については、ロール延伸法、圧延法、テンター延

伸法、同時二軸延伸法などの手法があり、これらを単独あるいは2つ以上を組み合わせで一軸延伸あるいは二軸延伸を行う。中でも、多孔構造制御の観点から逐次二軸延伸が好ましい。また必要に応じて、延伸の前後にポリオレフィン系樹脂組成物に含まれている可塑剤を溶剤によって抽出、乾燥させる方法も適用される。

[0056] また、本発明において、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを積層構造とする場合の製造方法は、多孔化と積層の順序等によって以下の4つに大別される。

(i) 各層を多孔化したのち、多孔化された各層をラミネートしたり接着剤等で接着したりして積層する方法。

(i i) 各層を積層して積層無孔膜状物を作製し、ついで当該積層無孔膜状物を多孔化する方法。

(i i i) 各層のうちいずれか1層を多孔化したのち、もう1層の無孔膜状物と積層し、多孔化する方法。

(i v) 多孔層を作製した後、無機・有機粒子などのコーティング塗布や、金属粒子の蒸着などを行うことにより積層多孔フィルムとする方法。

本発明においては、その工程の簡略さ、生産性の観点から(i i)の方法を用いることが好ましく、なかでも2層の層間接着性を確保するために、共押出で積層無孔膜状物を作製した後、多孔化する方法が特に好ましい。

[0057] 以下に、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法の詳細を説明する。

まずポリオレフィン系樹脂と、必要であれば他の熱可塑性樹脂、添加剤の混合樹脂組成物を作製する。例えば、ポリプロピレン系樹脂、 β 晶核剤、および所望によりその他添加物等の原材料を、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熔融混練後、カッティングしてペレットを得る。

[0058] 前記のペレットを押出機に投入し、Ｔダイ押出用口金から押出して膜状物を成形する。Ｔダイの種類としては特に限定されない。例えば本発明に用いるポリオレフィン系樹脂多孔フィルムが２種３層の積層構造をとる場合、Ｔダイは２種３層用マルチマニホールドタイプでも構わないし、２種３層用フィードブロックタイプでも構わない。

使用するＴダイのギャップは、最終的に必要なフィルムの厚み、延伸条件、ドラフト率、各種条件等から決定されるが、一般的には０．１～３．０ｍｍ程度、好ましくは０．５～１．０ｍｍである。Ｔダイのギャップが０．１ｍｍ以上であれば生産速度という観点から好ましく、また３．０ｍｍ以下であれば、ドラフト率が大きくなり過ぎないため生産安定性の観点から好ましい。

[0059] 押出成形において、押出加工温度は樹脂組成物の流動特性や成形性等によって適宜調整されるが、概ね１８０～３５０℃が好ましく、２００～３３０℃がより好ましく、２２０～３００℃が更に好ましい。押出加工温度が１８０℃以上の場合、熔融樹脂の粘度が十分に低く成形性に優れ生産性が向上することから好ましい。一方、押出加工温度を３５０℃以下にすることにより、樹脂組成物の劣化、ひいては得られる積層多孔フィルムの機械的強度の低下を抑制できる。

キャストロールによる冷却固化温度は本発明において非常に重要であり、この温度を制御することにより、膜状物中のポリオレフィン系樹脂のβ晶の比率を調整することができる。キャストロールの冷却固化温度は好ましくは８０～１５０℃、より好ましくは９０～１４０℃、更に好ましくは１００～１３０℃である。冷却固化温度を８０℃以上とすることで、膜状物中のβ晶の比率を十分に増加させることができるために好ましい。また、１５０℃以下とすることで押出された熔融樹脂がキャストロールへ粘着し巻き付いてしまうなどのトラブルが起こりにくく、効率よく膜状物化することが可能であるので好ましい。

[0060] 前記温度範囲にキャストロールを設定することで、延伸前の膜状物のポリ

オレフィン系樹脂の β 晶比率は30～100%に調整することが好ましい。延伸前の膜状物のポリオレフィン系樹脂の β 晶比率は40～100%がより好ましく、50～100%が更に好ましく、60～100%が最も好ましい。延伸前の膜状物中の β 晶比率を30%以上とすることで、その後の延伸操作により多孔化が行われやすく、透気特性の良いポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを得ることができる。

延伸前の膜状物中の β 晶比率は、示差走査型熱量計を用いて、該膜状物を25℃から240℃まで加熱速度10℃/分で昇温させた際に、検出されるポリオレフィン系樹脂の α 晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\alpha}$)と β 晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\beta}$)を用いて下記式で計算される。

$$\beta \text{ 晶比率 (\%)} = [\Delta H_{m\beta} / (\Delta H_{m\beta} + \Delta H_{m\alpha})] \times 100$$

[0061] ついで、得られた無孔膜状物を延伸する。延伸工程としては、一軸延伸であっても良いが、少なくとも二軸延伸することがより好ましい。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が、各延伸工程で延伸条件(倍率、温度)を簡便に選択でき、多孔構造を制御し易い逐次二軸延伸がより好ましい。なお、膜状物及びフィルムの長手方向を「縦方向」、長手方向に対して垂直方向を「横方向」と称する。また、長手方向への延伸を「縦延伸」、長手方向に対して垂直方向への延伸を「横延伸」と称する。

なお、長手方向とは、通常、膜状物を押出成形する際の押出方向である。

[0062] 逐次二軸延伸を用いる場合、延伸温度は用いる樹脂組成物の組成、結晶融解ピーク温度、結晶化度等によって適時変える必要があるが、縦延伸での延伸温度は概ね0～130℃が好ましく、より好ましくは10～120℃、更に好ましくは20～110℃の範囲で制御される。また、縦延伸での延伸倍率は2～10倍が好ましく、より好ましくは3～8倍、更に好ましくは4～7倍である。前記範囲内で縦延伸を行うことで、延伸時の破断を抑制しつつ、適度な空孔起点を発現させることができる。

一方、横延伸での延伸温度は概ね100～160℃、好ましくは110～

150℃、更に好ましくは120～140℃である。また、好ましい横延伸倍率は1.2～10倍であり、より好ましくは1.5～8倍、更に好ましくは2～7倍である。前記範囲内で横延伸することで、縦延伸により形成された空孔起点を適度に拡大させ、微細な多孔構造を発現させることができる。

前記延伸工程の延伸速度としては、500～12000%/分が好ましく、1500～10000%/分がさらに好ましく、2500～8000%/分であることが更に好ましい。

[0063] このようにして得られたポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、寸法安定性の改良を目的として熱処理を施すことが好ましい。この際、熱処理温度は好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは140℃以上とすることで、寸法安定性の効果が期待できる。一方、熱処理温度は好ましくは170℃以下、より好ましくは165℃以下、更に好ましくは160℃以下である。熱処理温度が170℃以下であれば、熱処理によってポリオレフィン系樹脂の融解が起こりにくく、多孔構造を維持できるため好ましい。また、熱処理工程中には、必要に応じて1～20%の弛緩処理を施しても良い。

熱処理後、均一に冷却して巻き取ることにより、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムが得られる。

なお、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みは、後述の本発明の被覆層の好適厚みを確保した上で、本発明の積層多孔フィルムの好適厚みが得られるように、適宜設定される。

[0064] <被覆層>

本発明の積層多孔フィルムは、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、フィラーと樹脂バインダーを含有する被覆層を有する。

[0065] (フィラー)

本発明に用いることができるフィラーとしては無機フィラー、有機フィラーなどが挙げられ、特に制約されるものではない。

[0066] 本発明に用いることができる無機フィラーの例としては、具体的には、炭

酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウムなどの金属硫酸塩、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、酸化チタンなどの金属酸化物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化銀、塩化カルシウムなどの金属塩化物、タルク、クレイ、マイカ、モンモリロナイトなどの粘土鉱物が挙げられる。中でも電池用セパレータとして用いた場合、電池に組み込んだ際に化学的に不活性であるという観点で、金属酸化物がより好ましく、アルミナが特に好ましい。

[0067] 本発明に用いることができる有機フィラーの例としては、超高分子量ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、メラミン、ベンゾグアナミンなどの熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂よりなるフィラーが挙げられる。これらの中でも、本発明の積層多孔フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして用いた場合における、耐電解液膨潤性の観点より、架橋ポリスチレンなどが好ましい。

[0068] 本発明においては、前記フィラーは、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 未満の粒子量($D_{0.2}$)が1%以上であることが重要であり、5%以上であることがさらに好ましく、10%以上であることが特に好ましい。 $D_{0.2}$ が1%以上であることにより、被覆層からのフィラーの脱落を大幅に抑え、耐粉落ち性を向上させることが可能となる。なお、 $D_{0.2}$ の上限は特に限定されないが、後述するフィラーの単位重量あたりの比表面積とのバランスを踏まえて調整することができる。

[0069] また、本発明で用いるフィラーの粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子量($D_{1.0}$)は、本発明において規定する条件(1)の耐粉落ち性をより効率よく達成できるという観点から、20%未満であることが好ましく、15%以下であることがさらに好ましく、12%以下であることが特に好ましい。 $D_{1.0}$ が20%

未満であることで、耐粉落ち性の効果をさらに高めることができる。

なお、本発明において「粒径 $0.2\mu\text{m}$ 未満の粒子量 ($D_{0.2}$)」、「粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子量 ($D_{1.0}$)」は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定される値である。

[0070] 一方、本発明においては、前記フィラーの単位重量あたりの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることが重要である。フィラーの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、本発明の積層多孔フィルムを非水電解液二次電池にセパレータとして組み込む際に電解液の浸透が速くなり、生産性が良好となる。また、フィラーの比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であれば、本発明の積層多孔フィルムを非水電解液二次電池にセパレータとして組み込む際に電解液成分の過剰な吸着を抑えられる。

なお、本実施の形態において「フィラーの単位重量あたりの比表面積」は定容量式ガス吸着法により測定される値である。

[0071] 前記フィラーの平均粒径の下限としては、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上である。一方、上限として好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.2\mu\text{m}$ 以下である。前記平均粒径を $0.01\mu\text{m}$ 以上とすることで、本発明の積層多孔フィルムが十分な耐熱性を発現することができるため好ましい。また、前記平均粒径を $1.5\mu\text{m}$ 以下とすることで、前記被覆層におけるフィラーの分散性が向上するという観点から好ましい。

なお、本実施の形態において「フィラーの平均粒径」とは、例えば画像解析装置を用いて、縦方向・横方向それぞれ2方向から当該フィラーを投影した場合の二次元的な投影像の短径と長径を平均した値を、各方向について算出した後にさらに平均した値として算出される。

[0072] (樹脂バインダー)

本発明に用いる樹脂バインダーとしては、前記フィラーと、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムとを良好に接着することができ、電気化学的に安定で、かつ積層多孔フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして使用

する場合に有機電解液に対して安定であれば、特に制限されるものではない。具体的には、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、エチレンー酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が0～20モル%のもの）、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレンーアクリル酸共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデンートリクロロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素系ゴム、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリメタクリル酸及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、シアノエチルセルロース、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、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリNービニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、マレイン酸変性ポリオレフィンなどが挙げられる。これらの樹脂バインダーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。これらの樹脂バインダーの中でもポリオキシエチレン、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸及びその誘導体、マレイン酸変性ポリオレフィンが、水中でも比較的安定であることからより好ましい。

[0073] 前記被覆層において、前記フィラーと前記樹脂バインダーとの総量に占めるフィラーの含有率は、80質量%以上、99.9質量%以下の範囲であることが好ましい。フィラーの含有率は92質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以上であることが特に好ましい。フィラーの含有率がこの範囲内であることにより、前記被覆層が優れた透気性と結着性を維持することができる。

[0074] (揮発性酸)

本発明における被覆層を形成するための塗工液、即ち、被覆層形成用分散

液には、揮発性酸を含有することが好ましい。揮発性酸の例としては、炭酸、硫化水素、亜硫酸ガス等の酸性ガス；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等の低級カルボン酸；硝酸、亜硝酸等のニトロ酸；過塩素酸、次亜塩素酸等のハロゲンオキソ酸；塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸が挙げられる。これらの中でも、少量添加でpHを下げられる点、入手の容易性、酸の安定性が高いという観点で、蟻酸、酢酸、塩酸が好ましい。

[0075] 前記揮発性酸の沸点あるいは分解温度は、 $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-100\sim 120^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。前記揮発性酸の沸点あるいは分解温度が $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることによって、乾燥時に前記揮発性酸が十分に揮発され、電池に悪影響を与えないという効果がある。

[0076] 前記揮発性酸は、前記塗工液100質量%に対して0.001～1質量%含まれていることが好ましい。揮発性酸の含有量は、より好ましくは0.01～0.5質量%であり、更に好ましくは0.05～0.5質量%である。前記揮発性酸が塗工液100質量%に対して0.001質量%以上含まれていることで、所定のpHまで下げることができ、1質量%以下含まれていることで、前記揮発性酸がポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に残留しにくく、物性低下を抑えることができる。

[0077] (被覆層の形成方法)

本発明の積層多孔フィルムにおける被覆層の形成方法としては、共押出法、ラミネート法、塗布乾燥法等の塗布法等が挙げられるが、連続生産性の面で塗布乾燥法により形成することが好ましい。

[0078] 被覆層を塗布法で作成する場合において、用いる塗工液、即ち、被覆層形成用分散液の分散媒としては、フィラー、樹脂バインダーが適度に均一かつ安定に溶解または分散可能な溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、ジオキサン、アセトニトリル、低級アルコール、グリコール類、グリセリン、乳酸エステルなどが挙げられるが

、中でもコスト面、環境負荷の点で水を主成分とすることが好ましく、とりわけ水を分散媒として用いることが好ましい。

[0079] ここで、前記塗工液に前記揮発性酸を含有する場合には、塗工液の pH (pH_1) と、形成される被覆層の pH (pH_2) との差が 0.5 以上となるように塗工液を調製することが好ましい。

前記 pH_1 と前記 pH_2 との差が 0.5 以上であることによって、揮発性酸はフィラーの分散性を向上させるとともに、揮発することによって、本発明の積層多孔フィルムを電池用セパレータとして用いる場合、電池特性を悪化させずに、良好な耐粉落ち性を発揮する効果がある。

[0080] また、前記塗工液に前記揮発性酸を含有する場合には、前記塗工液の pH (pH_1) は 1～6.5 であることが好ましく、2～6.5 であることがより好ましい。前記 pH_1 の下限を 1 以上とすることで、塗工機器への酸腐食を十分に抑制できるために好ましい。一方、前記 pH_1 の上限を 6.5 以下とすることで、フィラーの分散性改善による塗工液の安定性や良好な耐粉落ち性を十分に担保できるために好ましい。

さらにこの場合、前記被覆層の pH (pH_2) は特に限定されないが、6～8 が好ましく、6.5～7.5 がより好ましく、中性である 7 の近傍であることが更に好ましい。前記 pH_2 が所定の範囲内であることによって、揮発性酸が揮発されたことを示唆しており、本発明の積層多孔フィルムを電池用セパレータとして用いる場合、電池特性を悪化させずに、良好な耐粉落ち性を発揮する効果がある。

[0081] 前記フィラー、前記樹脂バインダーを分散媒に溶解または分散させる方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌法等が挙げられる。

[0082] 前記フィラー、前記樹脂バインダーを分散媒に分散させる際、その分散液の安定性の向上、粘性の最適化を図るために分散助剤、安定剤、増粘剤等を

その前後で添加してもよい。

[0083] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面に、塗工液を塗布する工程としては、特に限定されることはない。塗工液の塗布は、押出成形の後、延伸前であってもよいし、縦延伸工程の後であってもよいし、横延伸工程の後であってもよい。

[0084] 前記塗布工程における塗布方式としては、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方式であれば特に限定されない。このような塗布方法としては、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。また、前記塗工液は、その用途に照らし、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの片面だけに塗布されてもよいし、両面に塗布されてもよい。即ち、本発明の積層多孔フィルムにおいて、被覆層は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの片面にのみ形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。

[0085] 塗工液の塗布後、前記分散媒を除去する方法としては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに悪影響を及ぼさない方法であれば、特に限定することなく採用することができる。前記分散媒を除去する方法としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、前記樹脂バインダーに対する貧溶媒に浸漬して樹脂バインダーを凝固させると同時に溶媒を抽出する方法などが挙げられる。

[0086] <積層多孔フィルムの形状及び物性>

本発明の積層多孔フィルムの厚みは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の積層多孔フィルムの厚みはより好ましくは $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。非水電解液二次電池用セパレータとして使用する場合は、厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、実質的に必要な電気絶縁性を得ることができ

、例えば電極の突起部分に大きな力がかかった場合でも、非水電解液二次電池用セパレータを突き破って短絡しにくく安全性に優れる。また、厚みが100 μm 以下であれば、積層多孔フィルムの電気抵抗を小さくすることができるので、電池の性能を十分に確保することができる。

[0087] また、被覆層の厚みとしては、耐熱性の観点から、好ましくは0.5 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、更に好ましくは2 μm 以上、特に好ましくは3 μm 以上である。一方で、被覆層の厚みの上限としては、連通性の観点から、好ましくは90 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは30 μm 以下、特に好ましくは10 μm 以下である。

[0088] 本発明の積層多孔フィルムにおいて、空孔率は30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上が更に好ましい。空孔率が30%以上であれば、連通性を確保し透気特性に優れた積層多孔フィルムとすることができる。

一方、積層多孔フィルムの空孔率の上限については70%以下が好ましく、65%以下がより好ましく、60%以下が更に好ましい。空孔率が70%以下であれば、積層多孔フィルムの強度を十分に保持することができ、ハンドリングの観点からも好ましい。なお、積層多孔フィルムの空孔率は、実施例に記載の方法で測定される。

[0089] 本発明の積層多孔フィルムの透気度は1000秒/100mL以下が好ましく、10~800秒/100mLがより好ましく、50~500秒/100mLが更に好ましい。透気度が1000秒/100mL以下であれば、積層多孔フィルムに連通性があることを示し、優れた透気性能を示すことができるため好ましい。

透気度はフィルム厚み方向の空気の通り抜け難さを表し、具体的には100mLの空気が当該フィルムを通過するのに必要な秒数で表現されている。そのため、数値が小さい方が通り抜け易く、数値が大きい方が通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚み方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルム厚み方向の連通性

が悪いことを意味する。連通性とはフィルム厚み方向の孔のつながり度合いである。本発明の積層多孔フィルムの透気度が低ければ様々な用途に使用することができる。例えば非水電解液二次電池用セパレータとして使用する場合、透気度が低いということはリチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電池性能に優れるため好ましい。

積層多孔フィルムの透気度は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0090] 本発明の積層多孔フィルムは、電池用セパレータとして使用時において、SD特性を有することが好ましい。具体的には、135℃で5秒間加熱後の透気度は10000秒/100mL以上であることが好ましく、より好ましくは25000秒/100mL以上、さらに好ましくは50000秒/100mL以上である。135℃で5秒間加熱後の透気度が10000秒/100mL以上であることで、異常発熱時において空孔が速やかに閉塞し、電流が遮断されるため、電池の破裂等のトラブルを回避することができる。

[0091] 本発明の積層多孔フィルムの150℃における収縮率は、縦方向と横方向のいずれにおいても10%未満が好ましく、9%未満がより好ましく、8%未満であることが更に好ましい。前記150℃における収縮率が10%未満であれば、SD温度を超えて異常発熱した際においても、寸法安定性がよく、耐熱性を有することを示唆しており、破膜を防ぎ、内部短絡温度を向上させることができる。該収縮率の下限としては特に限定しないが、0%以上が好ましい。

積層多孔フィルムの収縮率は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0092] 本発明の積層多孔フィルムのポリオレフィン系樹脂多孔フィルムと被覆層との引き剥がし強度は、1N/15mm以上であることが好ましく、2N/15mm以上であることがより好ましい。前記引き剥がし強度が1N/15mm以上であれば、前記フィラーの脱落の可能性を大幅に低減することができる。

なお、引き剥がし強度は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0093] 一方、本発明の積層多孔フィルムにおいて、被覆層の耐粉落ち性は、上記

の引き剥がし強度の試験よりさらに厳しい基準により評価される。これは、非水電解液二次電池の安全性を鑑みた場合、より過酷な条件においても粉落ちのない積層多孔フィルムをセパレータとして使用する必要があるという要求を踏まえたものである。

すなわち、本発明の積層多孔フィルムを50mm×50mm四方に切り出し、耐粉落ち性を評価する被覆層を上にして厚紙に貼りつけ固定した後、被覆層上に、綿布で底面全体を覆った直径40mm、重さ700gの円柱形の分銅を載せ、該分銅を50rpmの回転数で10分間回転させることにより被覆層表面を摩擦した後、被覆層の表面を観察したとき、被覆層の脱落部分が分銅の接触面積の10%未満であることが重要であり、この割合は8%以下であることが好ましく、6%以下であることが特に好ましい。なお、上記接触面積は綿布で覆った状態の分銅の底面の面積とし、円形近似して直径を実測することにより算出される。

かかる条件を満たす本発明の積層多孔フィルムは、極めて高い耐粉落ち性を有し、非水電解液二次電池用セパレータとしての安全性を備えたものとなる。

なお、本発明の積層多孔フィルムが、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの両面に被覆層を有する場合、この両方の被覆層が上記耐粉落ち性を満たすことが好ましい。

[0094] [電池]

続いて、本発明の積層多孔フィルムを電池用セパレータとして収容している非水電解液二次電池について、図1を参照して説明する。

正極板21、負極板22の両極は、電池用セパレータ10を介して互いに重なるようにして渦巻き状に捲回し、巻き止めテープで外側を止めて捲回体とされる。

前記捲回工程について詳しく説明する。電池用セパレータの片端をピンのスリット部の間に通し、ピンを少しだけ回転させて電池用セパレータの一端をピンに巻きつけておく。この時、ピンの表面と電池用セパレータの被覆層

とが接触している。その後、電池用セパレータを間に挟むようにして正極と負極を配置し、捲回機によってピンを回転させて、正負極と電池用セパレータを捲回する。捲回後、ピンは捲回物から引き抜かれる。

[0095] 前記正極板 21、電池用セパレータ 10 および負極板 22 を一体的に巻き付けた捲回体を有底円筒状の電池ケース内に收容し、正極および負極のリード体 24、25 と溶接する。ついで、前記電解液を電池缶内に注入し、電池用セパレータ 10 などに十分に電解液が浸透した後、電池缶の開口周縁にガasket 26 を介して正極蓋 27 で封口し、予備充電、エージングを行うことにより、筒型の非水電解液二次電池 20 が作製される。

[0096] 電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート、プロピオン酸メチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシメタン、ジメトキシプロパン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランもしくは4-メチルー1,3-ジオキソランなどのエーテル類、またはスルホランなどが挙げられ、これらを単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。なかでも、エチレンカーボネート1質量部に対してメチルエチルカーボネートを2質量部混合した溶媒中に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/L の割合で溶解した電解液が好ましい。

[0097] 負極としてはアルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物をステンレス鋼製網などの集電材料と一体化させたものが用いられる。前記アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどが挙げられる。前記アルカリ金属を含む化合物としては、例えばアルカリ金属とアルミニウム、鉛、インジウム、カリウム、カドミウム、スズもしくはマグネシウムなどとの合金、さらにはアルカリ金属と炭素材料との化合物、低電位のアルカ

リ金属と金属酸化物もしくは硫化物との化合物などが挙げられる。負極に炭素材料を用いる場合、炭素材料としてはリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよく、例えば黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

[0098] 本実施形態では、負極として、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に平均粒径 $10\mu\text{m}$ の炭素材料を混合してスラリーとし、この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み $18\mu\text{m}$ の帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の負極板としたものを用いている。

[0099] 正極としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウムもしくはクロム酸化物などの金属酸化物、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが活物質として用いられ、これらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。

[0100] 本実施形態では、正極としては、下記のようにして作製される帯状の正極板を用いている。すなわち、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)に導電助剤としてリン状黒鉛を(リチウムコバルト酸化物：リン状黒鉛)の質量比90：5で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにする。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の正極板としている。

実施例

[0101] 以下に実施例および比較例を示し、本発明の積層多孔フィルムについて更

に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、積層多孔フィルムの長手方向を「縦方向」、長手方向に対して垂直方向を「横方向」と称する。

[0102] (1) フィラー含有率

被覆層のフィラー含有率は、被覆層形成用分散液中のフィラーと樹脂バインダーとの総量に占めるフィラーの割合とした。

[0103] (2) 固形分率

固形分率は、被覆層形成用分散液 100 質量%に対するフィラーと樹脂バインダーとの総量の比率とした。

[0104] (3) 粒径 0.2 μm 未満の粒子量 ($D_{0.2}$)

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により積算した。

[0105] (4) 粒径 1.0 μm 以上の粒子量 ($D_{1.0}$)

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により積算した。

[0106] (5) 電解液吸着性

定容量式ガス吸着法によりフィラーの単位質量あたりの比表面積を測定し、以下の評価基準にて評価した。

○：比表面積が 5 m^2/g 以上、10 m^2/g 未満。

×：比表面積が 5 m^2/g 未満、又は、10 m^2/g 以上。

[0107] (6) 総厚み (T_a)

積層多孔フィルムの総厚み (T_a) (μm) は、1/1000 mm のダイヤルゲージにて、積層多孔フィルムの面内を不特定に 5 箇所測定し、その平均値として算出した。

[0108] (7) 被覆層の厚み (T_c)

被覆層の厚み (T_c) (μm) は、被覆層形成後の積層多孔フィルムの総厚み (T_a) (μm) と、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム (T_b) (μm) の厚みとの差として算出した。

[0109] (8) 透気度 (ガーレ値)

透気度は、JIS P8117 に準拠して測定した。

[0110] (9) 空孔率

被覆層形成後の積層多孔フィルムとポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを直径4 cmの円形に打ち抜き、総重量: W (mg) を測定した。次に、サンプル中の材質の真密度を配合比より計算で割りだし、ポリオレフィン系樹脂層の真密度 ρ_b (g/cm^3)、被覆層の真密度 ρ_c (g/cm^3) を求め、下記の式により空孔率を算出した。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 - W / (T_b \times 0.01256 \times \rho_b + T_c \times 0.01256 \times \rho_c)$$

[0111] (10) 耐粉落ち性

積層多孔フィルムを50 mm×50 mm四方に切り出し、被覆層を上にして厚紙に貼りつけ固定した後、被覆層上に、綿布（販売元：田中商事、商品名：綿メリヤス、目付け：188 g/m^2 、厚み：550 μm ）で底面全体を覆った直径40 mm、重さ700 gの円柱形の分銅を載せ、この分銅を50 rpmの回転数で10分間回転させることにより被覆層表面を摩擦した後、被覆層の表面を観察し、以下の評価基準により耐粉落ち性を評価した。

なお、綿布は分銅の底面に両面テープを介して弛みが生じないように貼り付けることにより固定した。また、分銅の接触面積は綿布で覆った状態の分銅の底面の面積とし、円形近似して直径を実測することにより算出した。

○：被覆層の脱落部分が分銅の接触面積の10%未満。

×：被覆層の脱落部分が分銅の接触面積の10%以上。

[0112] (11) 引き剥がし強度

JIS Z0237に準拠して、図3に示す方法でポリオレフィン系樹脂多孔フィルムと被覆層との引き剥がし強度を測定した。まず、サンプル41として、積層多孔フィルムを横50 mm×縦150 mmに切り出し、当該サンプル41の縦方向にテープ42として、セロハンテープ（幅15 mm、ニチバン社製、JIS Z1522）を貼付け、当該テープ背面が重なるように180°に折り返し、当該サンプル41から25 mm剥がした。次に、引張試験機（インテスコ社製、インテスコIM-20ST）の下部チャック4

5 にテープ 4 2 を剥がした部分のサンプル 4 1 の片端を滑り止め 4 3 を介して固定し、上部チャック 4 4 にテープを固定し、試験速度 3 0 0 m m / 分にて引き剥がし強度を測定した。測定後、最初の 2 5 m m の長さの測定値は無視し、試験片から引き剥がされた 5 0 m m の長さの引き剥がし強度測定値を平均し、その強度値を引き剥がし強度とした。引き剥がし強度は 1 N / 1 5 m m 以上であれば合格である。

[0113] (1 2) 塗工性

塗工液の塗工性は、以下の評価基準によって評価した。

◎：塗工が可能。目視観察において、粒子の凝集がなく良好な塗膜を形成できる。

○：塗工が可能。目視観察において、塗膜に粒子の凝集が少量確認される。

×：粒子の凝集が多く、塗工困難。

[0114] (1 3) 1 5 0 °C における収縮率

積層多孔フィルムを 1 5 0 m m × 1 0 m m 四方に切り出したサンプルをチャック間 1 0 0 m m となるように印を入れ、1 5 0 °C に設定したオーブン（タバイエスペック社製、タバイギヤオーブン G P H 2 0 0）に当該サンプルを入れ、1 時間静置した。その後、当該サンプルをオーブンから取り出して冷却した後、長さ（m m）を測定し、以下の式にて収縮率を算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = \{ (100 - \text{加熱後の長さ}) / 100 \} \times 100$$

以上の測定は、積層多孔フィルムの縦方向、横方向についてそれぞれ行った。

[0115] (1 4) 耐熱性

耐熱性は、以下の評価基準において評価した。

○：1 5 0 °C、1 時間における収縮率が、縦方向と横方向いずれも 1 0 % 未満

×：1 5 0 °C、1 時間における収縮率が、縦方向と横方向いずれかで 1 0 % 以上

[0116] (15) 示差走査型熱量測定 (DSC)

積層多孔フィルムの試料 10 mg について、株式会社パーキンエルマー製の示差走査型熱量計 (DSC-7) を用いて、窒素雰囲気下で 25℃ から 240℃ まで加熱速度 10℃/分 で昇温後 1 分間保持し、次に 240℃ から 25℃ まで冷却速度 10℃/分 で降温後 1 分間保持し、次に 25℃ から 240℃ まで加熱速度 10℃/分 で再昇温させた。この再昇温時にポリプロピレン系樹脂の β 晶に由来する結晶融解ピーク温度 ($T_m\beta$) である 145~160℃ にピークが検出されるか否かにより β 晶活性の有無を以下の基準にて評価した。

○ : $T_m\beta$ が 145℃ ~ 160℃ の範囲内に検出された (β 晶活性あり)

× : $T_m\beta$ が 145℃ ~ 160℃ の範囲内に検出されなかった (β 晶活性なし)

[0117] (16) 広角 X 線回折測定 (XRD)

図 2 (A) に示すように、積層多孔フィルムを縦 60 mm、横 60 mm 角に切り出したサンプル 32 を、中央部に 40 mm ϕ の円形の孔が形成された 2 枚のアルミ板 (材質: JIS A5052、サイズ: 縦 60 mm、横 60 mm、厚さ 1 mm) 31, 31 の間にはさみ、図 2 (B) に示すように周囲をクリップ 33 で固定した。

積層多孔フィルムのサンプル 32 を 2 枚のアルミ板 31, 31 間に拘束した状態で、設定温度 180℃、表示温度 180℃ である送風定温恒温器 (ヤマト科学株式会社製、型式: DKN602) に入れ 3 分間保持した後、設定温度を 100℃ に変更し、10 分以上の時間をかけて 100℃ まで徐冷を行った。表示温度が 100℃ になった時点で取り出し、サンプル 32 を 2 枚のアルミ板 31, 31 間に拘束した状態のまま、25℃ の雰囲気下で 5 分間冷却したものについて、以下の測定条件で、中央部の 40 mm ϕ の円状の部分について広角 X 線回折測定を行った。図 2 (B) 中、34 はフィルム縦方向を示し、35 はフィルム横方向を示す。

・ 広角 X 線回折測定装置：株式会社マックスサイエンス製、型番：XMP
18A

・ X 線源：CuK α 線、出力：40kV、200mA

・ 走査方法：2 θ / θ スキャン

2 θ 範囲：5° ～ 25°

走査間隔：0.05°

走査速度：5° / min

得られた回折プロファイルについて、ポリプロピレン系樹脂の β 晶の (300) 面に由来するピークより、 β 晶活性の有無を以下のように評価した。

○：2 θ = 16.0 ～ 16.5° の範囲にピークが検出された (β 晶活性あり)

×：2 θ = 16.0 ～ 16.5° の範囲にピークが検出されなかった (β 晶活性なし)

なお、積層多孔フィルムを縦 60mm、横 60mm 角に切り出せない場合は、アルミ板の中央部の 40mm ϕ の円形の孔にサンプルが設置されるように調整しても構わない。

[0118] (17) 塗工液の pH (pH₁)

塗工液の pH は、塗工液を pH 試験紙に一滴垂らし、目視の色判定にて 0.5 刻みで判定した。

[0119] (18) 被覆層の pH (pH₂)

被覆層の pH は、pH 試験紙にイオン交換水を一滴垂らし、被覆層に擦りつけた後、目視の色判定にて 0.5 刻みで判定した

[0120] [ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの作製]

ポリプロピレン系樹脂 (プライムポリマー社製、プライムポリプロ F300SV、密度：0.90g / cm³、MFR：3.0g / 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] ウンデカンを準備した。この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質量部の割合で各原材料をブレンドし、東芝機械株式会社製の同方向二軸押出機（口径：40mmφ、L/D：32）に投入し、設定温度300℃で熔融混合後、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。

[0121] 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℃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。この膜状物について、上述のDSCを用いる方法によりβ晶比率を確認したところ、β晶比率は80%であった。

前記膜状物を、縦延伸機を用いて100℃で縦方向に4.6倍延伸し、その後、横延伸機にて150℃で横方向に2.1倍延伸後、153℃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0.4kW・速度10mm/minでコロナ表面処理を施すことでポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを得た。

[0122] [実施例1]

アルミナ（日本軽金属社製、AHP-200、平均粒径：0.4μm、比表面積：6.1m²/g、D_{0.2}及びD_{1.0}は表1に示す通り）39.4質量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹸化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（pH₁）は7.0であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0123] [比較例1]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-235C、平均粒径：0.5μm、比表面積：6.5m²/g、D_{0.2}及びD_{1.0}は表1に示す通り）39.4質量

部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹼化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。続いて、揮発性酸として塩酸を塗工液100質量%に対して0.07質量%となるように添加した。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（ pH_1 ）は4.5であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0124] [比較例2]

アルミナ（岩谷化学社製、RA-40、平均粒径：1.0 μ m、比表面積：3.0m²/g、 $D_{0.2}$ 及び $D_{1.0}$ は表1に示す通り）39.4質量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹼化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（ pH_1 ）は7.0であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0125] [比較例3]

アルミナ（岩谷化学社製、SA-1、平均粒径：0.6 μ m、比表面積：4.0m²/g、 $D_{0.2}$ 及び $D_{1.0}$ は表1に示す通り）39.4質量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹼化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（ pH_1 ）は7.0であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10

のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0126] [比較例4]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-410、平均粒径：0.5 μm 、比表面積：7.3 m^2/g 、 $D_{0.2}$ 及び $D_{1.0}$ は表1に示す通り）39.4質量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹸化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（ pH_1 ）は7.0であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0127] [比較例5]

アルミナ（電気化学工業社製、ASFP-20、平均粒径：0.2 μm 、比表面積：12.5 m^2/g 、 $D_{0.2}$ 及び $D_{1.0}$ は表1に示す通り）39.4質量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA124、鹸化度：98.0～99.0、平均重合度：2400）0.6質量部を水60.0質量部に分散させた。この時、塗工液の固形分率は40%、塗工液のpH（ pH_1 ）は7.0であった。

得られた塗工液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに目付量#10のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で2分間乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0128] [比較例6]

前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

[0129] [表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
被覆層のフラー含有率	%	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	-
平均粒径	μm	0.4	0.5	1.0	0.6	0.5	0.2	-
フラーの 粒度	粒径 $0.2\mu\text{m}$ 未満の 粒子量 ($D_{0.2}$)	13	<1	<1	<1	<1	20	-
	粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の 粒子量 ($D_{1.0}$)	12	23	92	26	11	<1	-
電解液吸着性	-	○	○	○	○	○	×	-
塗工液のpH (pH_1)	-	7.0	4.5	7.0	7.0	7.0	7.0	-
被覆層のpH (pH_2)	-	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	-
pH_1 と pH_2 の差	-	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	-
積層多孔フィルムの総厚み (T_a)	μm	25	26	31	25	26	24	20
被覆層の厚み (T_o)	μm	5	6	11	5	6	4	-
透気度	秒/100mL	189	184	197	179	182	183	165
空孔率	%	55	54	71	53	52	52	55
耐粉落ち性	-	○	×	×	×	×	○	-
引き剥がし強度	N/15mm	2.8	3.2	<0.1	3.4	2.9	3.1	-
塗工性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
150°Cにおける 収縮率	縦方向	5	3	7	3	4	3	8
	横方向	4	4	17	3	5	3	10
耐熱性	-	○	○	×	○	○	○	×
DSC	-	○	○	○	○	○	○	○
XRD	-	○	○	○	○	○	○	○

[0130] 表1より、実施例1で得た本発明の積層多孔フィルムは、極めて高い耐粉

落ち性を有し、しかも優れた電解液吸着性、耐熱性、透気特性を有するものであった。

一方、比較例 1 ～ 4 で得た積層多孔フィルムは、実施例 1 のものと比べ、被覆層に用いたフィラーの粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 未満の粒子量 ($D_{0.2}$) が極めて少なく、厳しい試験で評価される耐粉落ち性が不十分であった。また、比較例 2 で得た積層多孔フィルムは、被覆層に用いたフィラーの粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子量 ($D_{1.0}$) が非常に多く、そのためとりわけ密着性が悪く、引き剥がし強度や耐粉落ち性のみならず耐熱性も不十分であった。

比較例 5 で得た積層多孔フィルムは、耐粉落ち性は合格レベルであったが、実施例 1 のものと比べてフィラーの比表面積が大きく、電解液吸着が著しいものであった。

また、比較例 6 のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、被覆層が積層されていなかったため、耐熱性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の積層多孔フィルムは、透気特性と耐熱性が要求される種々の用途に応用することができる。リチウムイオン二次電池用セパレータ；使い捨て紙オムツ、生理用品等の体液吸収用パットもしくはベッドシート等の衛生材料；手術衣もしくは温湿布用基材等の医療用材料；ジャンパー、スポーツウェアもしくは雨着等の衣料用材料；壁紙、屋根防水材、断熱材、吸音材等の建築用材料；乾燥剤；防湿剤；脱酸素剤；使い捨てカイロ；鮮度保持包装もしくは食品包装等の包装材料等の資材として極めて好適に利用できる。

[0132] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

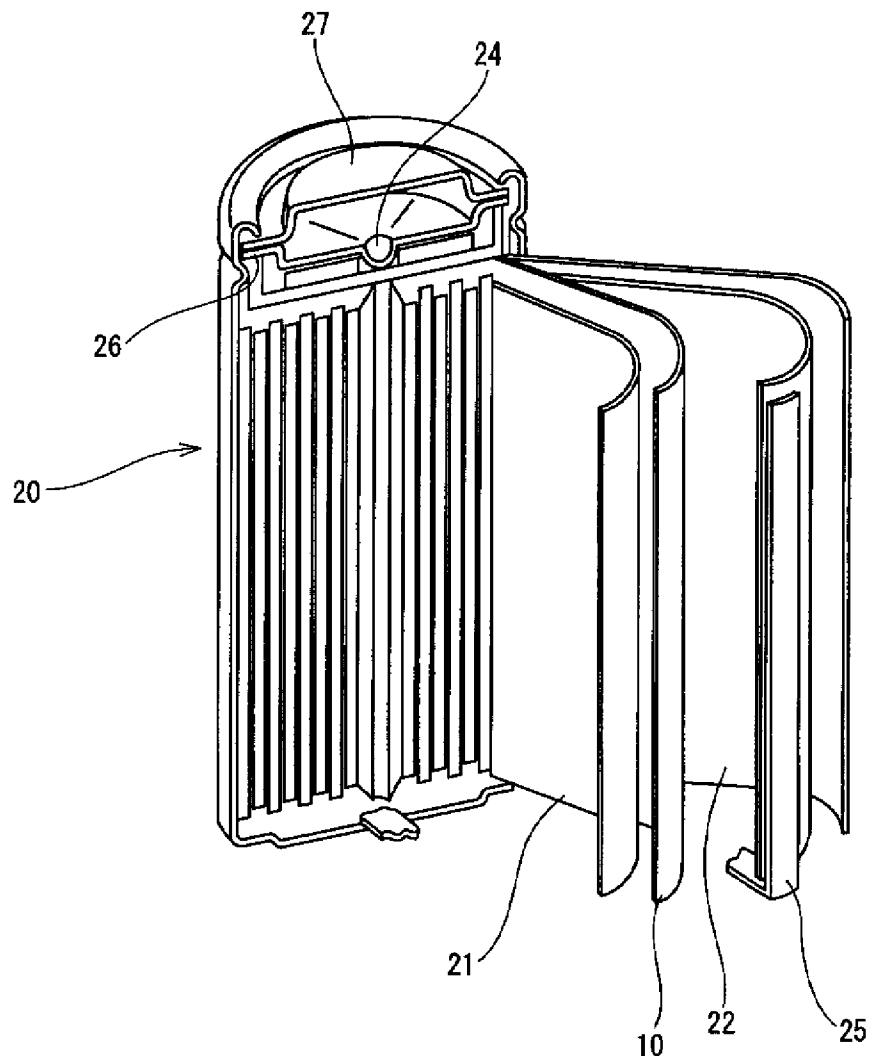
なお、本出願は、2012年3月26日付で出願された日本特許出願（特願2012-070032）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、フィラー及び樹脂バインダーを含有する被覆層を有する積層フィルムであって、当該フィラーにおいて、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 未満の粒子量 ($D_{0.2}$) が1%以上であり、該フィラーの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ、以下の条件(1)を満たすことを特徴とする積層多孔フィルム。
- 条件(1)：積層多孔フィルムを $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 四方に切り出し、被覆層を上にして厚紙に貼りつけ固定した後、被覆層上に、綿布で底面全体を覆った直径 40mm 、重さ 700g の円柱形の分銅を載せ、該分銅を 50rpm の回転数で10分間回転させることにより被覆層表面を摩擦した後、被覆層の表面を観察したとき、被覆層の脱落部分が分銅の接触面積の10%未満である。
- [請求項2] 前記フィラーが金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項3] 前記樹脂バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、及びポリアクリル酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項4] 前記被覆層において、前記フィラーと前記樹脂バインダーとの総量に占めるフィラーの含有率が、80質量%以上、99.9質量%以下の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項5] 前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムがポリプロピレン系樹脂を含んでなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項6] 前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムが β 晶活性を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。

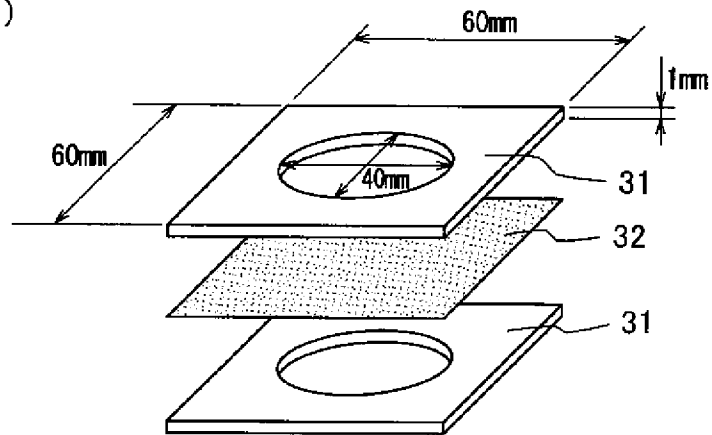
- [請求項7] 前記被覆層が、被覆層形成用分散液を塗布することにより、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に形成されたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項8] 前記被覆層形成用分散液の分散媒が、水を主成分とすることを特徴とする請求項7に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムを用いた非水電解液二次電池用セパレータ。
- [請求項10] 請求項9に記載の非水電解液二次電池用セパレータを用いた非水電解液二次電池。

[図1]

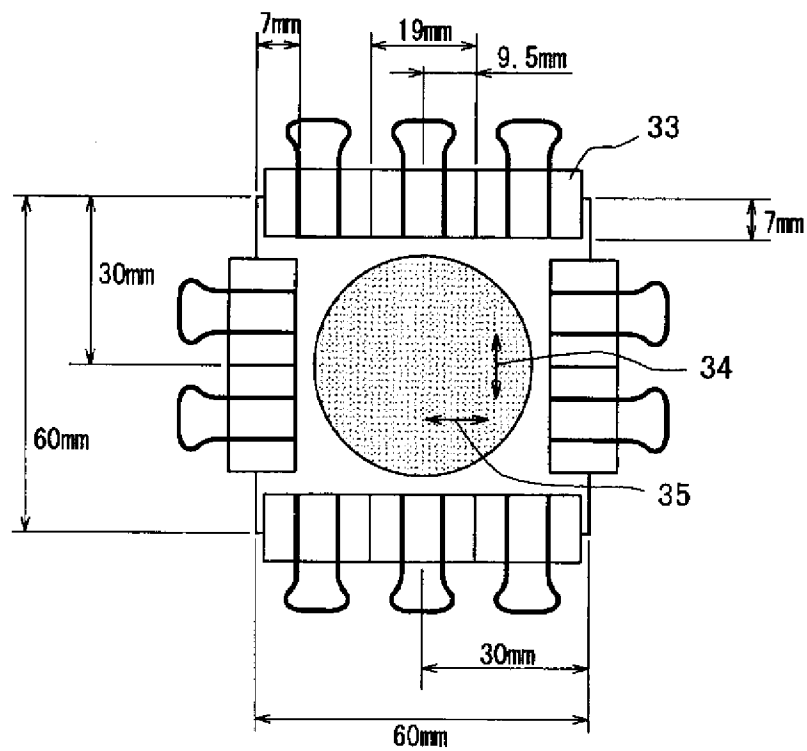


[図2]

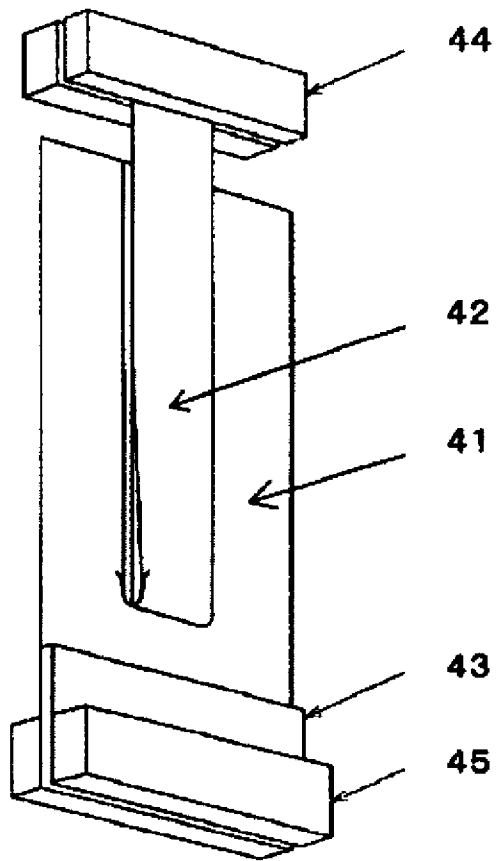
(A)



(B)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/18(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i, H01M2/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, H01M2/14-2/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-123383 A (Teijin Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-311221 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text & US 2010/0159318 A1 & EP 2151321 A1 & WO 2008/140120 A1 & CN 101678663 A & KR 10-2010-0017776 A & TW 200922790 A	1-10
A	JP 2011-65850 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2013 (28.03.13)Date of mailing of the international search report
09 April, 2013 (09.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-227972 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-65088 A (Toray Industries, Inc.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-186722 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text & US 2010/0285348 A1 & EP 2116372 A1 & WO 2008/093575 A1 & KR 10-2009-0094473 A & CN 101600571 A & TW 200903885 A & KR 10-2012-0043164 A & CN 102642345 A & CN 102642365 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B5/18(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01M2/14-2/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-123383 A（帝人株式会社）2010.06.03, 文献全体（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2008-311221 A（住友化学株式会社）2008.12.25, 文献全体 & US 2010/0159318 A1 & EP 2151321 A1 & WO 2008/140120 A1 & CN 101678663 A & KR 10-2010-0017776 A & TW 200922790 A	1-10
A	JP 2011-65850 A（日立マクセル株式会社）2011.03.31, 文献全体（ファミリーなし）	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鏡 宣宏

4 S

9 3 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-227972 A (住友化学工業株式会社) 2004. 08. 12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-65088 A (東レ株式会社) 2010. 03. 25, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-186722 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008. 08. 14, 文献 全体 & US 2010/0285348 A1 & EP 2116372 A1 & WO 2008/093575 A1 & KR 10-2009-0094473 A & CN 101600571 A & TW 200903885 A & KR 10-2012-0043164 A & CN 102642345 A & CN 102642365 A	1-10