

(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
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/002701 A1

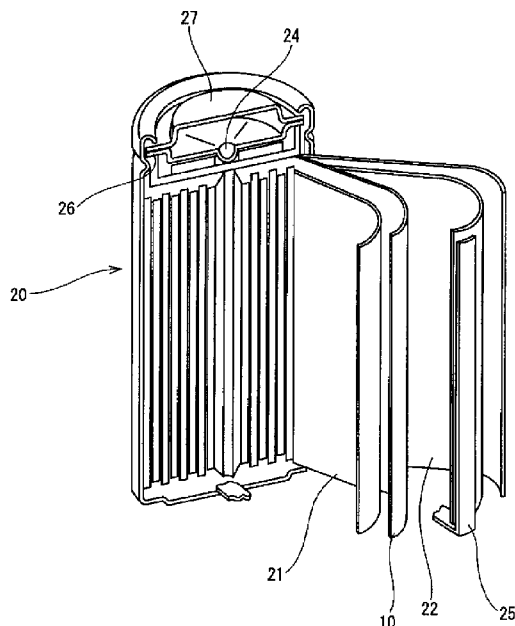
- (51) 国際特許分類:
B32B 5/18 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065453
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-146603 2012 年 6 月 29 日(29.06.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒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, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED POROUS FILM, SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS 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 laminated porous film having a coated layer formed, by using a coating fluid, on at least one surface of a porous film. The coating fluid used has excellent stability and coating properties. The formed coated layer does not decrease the original high air permeability of the porous film. The laminated porous film has excellent thermal resistance and adhesion properties, and has excellent handling without curling occurring when used as a separator for a battery. The laminated porous film has a coated layer containing a filler and a resin binder, said coated layer formed, using the coating fluid, on at least one surface of a polyolefin-based resin porous film. The laminated porous film fulfills the conditions of 1) and 2). 1) The average circularity of the filler is 0.3-0.7. 2) The first acid dissociation constant for an acid component included in the coating fluid is no more than 5 in a dilute aqueous solution at 25°C, and a second acid dissociation constant is not present or is at least 7.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

多孔フィルムの少なくとも片面に、塗工液を用いて被覆層を形成した積層多孔フィルムであって、用いる塗工液の安定性および塗工性に優れ、また、形成される被覆層が多孔フィルム本来の高い透気性を低下させることなく、耐熱性、結着性に優れ、電池用セパレータとして用いた際に、カールが生じず優れたハンドリング性を有する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、塗工液を用いて形成された、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多孔フィルムであって、以下の 1) 及び 2) の条件を満たす積層多孔フィルム。 1) フィラーの平均円形度が 0.3 以上、0.7 2) 塗工液に含まれる酸成分の 25℃希薄水溶液中における第一酸解離定数が 5 以下で、第二酸解離定数が存在しないか又は 7 以上

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、通常の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１～５）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。

[0009] 中でも、特許文献４においては、無機微粒子を板状粒子とすることにより内部短絡による安全性を確保しようとしており、一方、特許文献５においては、より真円に近い円形度分布を有するフィラー粒子を用いることにより多孔層の空孔率を維持しようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 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

特許文献４：特開２００８－３０５７８３号公報

特許文献５：国際公開２０１２／０２３１９９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、前記特許文献１～５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。この際、一般的な円形度の低い粒子、特に特許文献４に記載されているような板状粒子は再凝集しやすく、塗工液の安定性や塗工性に劣るため、均一な膜を得ることが難しいという問題があった。

一方、特許文献５に記載されているような円形度の高い無機微粒子を用いることで、優れた外観、均一性を有する耐熱層を形成することができるが、その等方性の高さゆえ、粒子が密に充填するために塗布乾燥プロセスにおける耐熱層の熱収縮による歪みを解放することが難しく、そのためカールが生じやすい。カールの顕著な多孔性フィルムは、セパレータとして用いた際、

電池の作成プロセスにおけるハンドリング性・歩留まりが低下するという問題が生じる。

[0012] 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、多孔フィルムの少なくとも片面に、塗工液を用いて被覆層を形成した積層多孔フィルムであって、用いる塗工液の安定性および塗工性に優れ、また、形成された被覆層が、多孔フィルム本来の高い透気性を低下させることなく、耐熱性、結着性に優れ、また、カールが生じず、電池用セパレータとして用いた際に優れたハンドリング性を有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

[0013] 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、塗工液を用いて形成された、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多孔フィルムであって、以下の１）及び２）の条件を満たすことを特徴とする。

１）該フィラーの平均円形度が０．３以上、０．７未満である。

２）該塗工液が、酸成分を含有しており、該酸成分の２５℃希薄水溶液中における第一酸解離定数（ pK_{a1} ）が５以下であり、かつ第二酸解離定数（ pK_{a2} ）が存在しないか又は７以上である。

[0014] 本発明において、前記塗工液は、前記酸成分を１０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下含有していることが好ましい。

[0015] また、本発明において、前記フィラーは金属酸化物であることが好ましい。

[0016] また、本発明において、前記フィラーの比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。

[0017] また、本発明において、前記被覆層における、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。

[0018] また、本発明において、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムはポリプロピレンを含んでなることが好ましい。

[0019] また、本発明において、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。

[0020] また、本発明において、前記被覆層は、塗布乾燥法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ることが好ましい。

[0021] また、本発明において、前記塗工液の溶媒は、水を主成分とすることが好ましい。

[0022] 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。

[0023] 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

[0024] 本発明によれば、安定性、塗工性に優れた塗工液を用いて、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム本来の高い透気性を低下させることなく、耐熱性、結着性に優れた被覆層をポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に設けることが可能であり、また、カールし難く、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ハンドリング性を有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

[0025] [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

[0026] 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。

[0027] [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。

[0028] <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。

[0029] (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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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熔融粘度が高く、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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] （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。

[0036] 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。

[0037] 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/cm^3 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/cm^3 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。

[0038] 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 $0.03 \sim 30 \text{ g/10分}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/10分}$ 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°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定される。

[0039] 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。

[0040] (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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] (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℃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、更に25℃から240℃まで加熱速度10℃/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。

[0045] 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℃以上160℃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℃以上170℃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℃以上140℃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℃以上165℃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。

[0046] 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。

[0047] (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

細な評価方法については、後述の実施例にて示す。

[0048] 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。

[0049] (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。

[0050] 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N U-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

ー 7 0 3 2」、M a y z o 社製ポリプロピレン「BNX BETAPP-LN」などが挙げられる。

[0051] 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。

[0052] (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、熔融粘度改良剤、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。

[0053] (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。

[0054] 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。

[0055] (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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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溶融混練後、カッティングしてペレットを得る。

[0060] 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。

[0061] 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、溶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溶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。

[0062] 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。

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

[0063] 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。

[0064] 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、横延伸での延伸倍率は1.2～10倍が好ましく、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。

[0065] 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。

[0066] <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。本発

明において、この被覆層は、塗工液を用いて形成される。

[0067] (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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 本発明においては、前記フィラーの平均円形度が、0.3以上、0.7未満であることが重要である。前記フィラーの平均円形度の下限としては、より好ましくは0.35以上、更に好ましくは0.4以上である。一方、前記フィラーの平均円形度の上限として、より好ましくは0.65以下、更に好ましくは0.6以下である。

前記フィラーの平均円形度を0.3以上とすることで、前記フィラーの比

表面積の過度な上昇に起因する吸着水分量を抑えることができるため好ましい。また、前記円形度を0.7未満とすることで、被覆層においてフィラー粒子が密に充填しすぎないために、塗布乾燥プロセスにおける被覆層の熱収縮による歪みを解放することが可能となり、本発明の積層多孔フィルムのカールの発生を抑えることができるという観点から好ましい。

なお、本発明において「フィラーの平均円形度」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実際の外周長 L と、当該投影像と同一の面積を有する真円の外周長 L' の比 L'/L の値を、各方向について算出した後に平均した値として算出される。

[0071] また、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 $3.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 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 $3.0\mu\text{m}$ 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。

また、前記フィラーの単位重量あたりの比表面積は、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。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ため好ましい。また、フィラーの比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 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吸着を抑えられるため好ましい。

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。

[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-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-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-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-ヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデン-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-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-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-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] (酸成分)

本発明における被覆層の形成に用いられる塗工液には、酸成分を含有していることが重要である。当該酸成分は、本発明の積層多孔フィルムにおいては、酸そのものとして被覆層に残存していても良いし、被覆層中のアルカリ性不純物と反応して形成された塩として残存していても良い。

[0075] 前記酸成分は、25℃希薄水溶液中における第一酸解離定数 (pK_{a1}) が5以下であり、かつ第二酸解離定数 (pK_{a2}) が存在しないか又は7以上であることが重要である。25℃希薄水溶液中における第一酸解離定数 (pK_{a1}) が5以下である酸成分は、非水電解液に対し副反応を起こさないような少量の添加量でフィラーの分散性を十分高める効果がある。また、25℃希薄水溶液中における第二酸解離定数 (pK_{a2}) が存在しないか7以上である酸成分は、フィラーの不純物として含まれる溶出性の多価陽イオンとキレートを生じにくく、フィラーの凝集を生じにくくする効果がある。より好ましい酸成分は第一酸解離定数 (pK_{a1}) が4.5以下、例えば1.0～4.5で、第二酸解離定数 (pK_{a2}) が存在しないか又は7.5以上、例えば、7.5～15のものである。

[0076] このような特性を有する酸成分の例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等の低級1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；リン酸、サリチル酸、グリコール酸、乳酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸等、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、硝酸、塩酸、リン酸が好ましい。これらの酸成分は、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。

[0077] 本発明における被覆層の形成に用いられる塗工液には、前記酸成分を 10 質量 ppm 以上、10000 質量 ppm 以下含有していることが好ましい。塗工液中の前記酸成分の含有量は 100 質量 ppm 以上、9000 質量 ppm 以下であることがより好ましく、1000 質量 ppm 以上、8000 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。

前記酸成分の含有量が 10 質量 ppm 以上であれば、塗工液の安定性や塗工性に優れ、良好な塗膜が得られるという効果があるため好ましい。また、酸成分の含有量が 10000 質量 ppm 以下であれば、非水電解液二次電池の性能に悪影響を与えないため好ましい。

[0078] (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は、上記の酸成分を含有する塗工液を用いて形成される。その形成方法としては、転写法や、塗布乾燥法等の塗布法が挙げられるが、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。

[0079] 被覆層を塗布法で作成する場合において用いる塗工液の溶媒としては、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溶媒の主成分として用いることが好ましく、とりわけ水を溶媒として用いることが好ましい。

[0080] 前記フィラー、前記樹脂バインダーを溶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。

前記の酸成分は、前記フィラーと前記樹脂バインダーを溶媒に溶解または

分散させるときに添加してもよく、溶解または分散後に添加してもよい。

[0081] 前記フィラー、前記樹脂バインダーを溶媒に溶解または分散させる際、得られる塗工液の安定性の向上、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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 塗工液の塗布後、前記溶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。前記溶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。

[0085] <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5～100 μ 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、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 $100 \mu\text{m}$ 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。

[0086] 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 $0.5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 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 $90 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。

[0087] 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。

[0088] 本発明の積層多孔フィルムの透気度は $1000 \text{ 秒} / 100 \text{ mL}$ 以下が好ましく、 $10 \sim 800 \text{ 秒} / 100 \text{ mL}$ がより好ましく、 $50 \sim 500 \text{ 秒} / 100 \text{ mL}$ が更に好ましい。透気度が $1000 \text{ 秒} / 100 \text{ mL}$ 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 100 mL 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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/cm以上であることが好ましく、2N/cm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/cm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。

[0092] [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。

[0093] 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収容し、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。

[0094] 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。

[0095] 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ピング、脱ドーピング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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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

[0099] 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。

[0100] (1) フィラー含有率

被覆層のフィラー含有率は、塗工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。

[0101] (2) 固形分率

固形分率は、塗工液 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。

[0102] (3) フィラーの平均円形度

フィラーの平均円形度は、画像解析装置を用いて、縦方向、横方向の 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実際の外周長 L と、当該投影像と同一の面積を有する真円の外周長 L' の比 L'/L の値を、各方向について算出した後に平均した値として算出した。

[0103] (4) 塗工液安定性

塗工液安定性は、当該塗工液を作成後 15 分静置し、外観を観察し、以下の評価基準にて判定した。

○：フィラーの沈降した層と上澄みの層が目視で判別できない。

×：フィラーの沈降した層と上澄みの層が目視で判別できる。

[0104] (5) 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。

×：粒子の凝集が多く、塗工困難。

[0105] (6) 総厚み

積層多孔フィルムの総厚みは、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。

[0106] (7) 被覆層の厚み

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

[0107] (8) 透気度（ガーレ値）

透気度は、J I S P 8 1 1 7に準拠して測定した。

[0108] (9) 耐カール性

耐カール性は、積層多孔フィルムをA4サイズに切り出し、アースにより十分に除電した後、SUS平板上に載せ、各頂点がSUS板に対し浮上している高さを合計することで積算カール量を算出し、以下の判定基準により判定した。

○：積算カール量が15 mm未満で耐カール性に優れる。

×：積算カール量が15 mm以上で耐カール性に劣る。

[0109] (10) 引き剥がし強度

J I S Z 0 2 3 7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、J I S Z 1 5 2 2）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45にテープ42を剥がした部分のサンプル41の片端を滑り止め43を介して固定し、上部チャック44にテープを固定し、試験速度300mm/分にて引き剥がし強度を測定した。測定後、最初の25mmの長さの測定値は無視し、試験片から引き剥がされた50mmの長さの引き剥がし強度測定値を平均し、その強度値を幅1cm（10mm）あたりの強度に換算して引き剥がし強度とした。

[0110] (11) 結着性

結着性については、上記の引き剥がし強度の測定結果から以下の評価基準により評価した。

○：引き剥がし強度が1N/cm以上。

×：引き剥がし強度が1N/cm未満。

[0111] (12) 150℃における収縮率

積層多孔フィルムを150mm×10mm四方に切り出したサンプルをチャック間100mmとなるように印を入れ、150℃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GPH200）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（mm）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。

[0112] (13) 耐熱性

耐熱性は、上記の収縮率の測定結果から以下の評価基準により評価した。

○：150℃、1時間における収縮率が、縦方向と横方向いずれも10%未満

×：150℃、1時間における収縮率が、縦方向と横方向いずれかで10%以上

[0113] (14) 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)

[0114] (15) 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、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。

[0115] [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：40mm ϕ 、L/D：32)に投入し、設定温度300℃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。

[0116] 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10m/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。

[0117] [実施例1]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-235C、平均粒径：0.5μm、平均円形度：0.48）39.4質量部、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質量部混合し、ホモジナイザーにて周速9m/秒で10分間処理することで固形分率40%の塗工液を得た。続いて、酸成分として塩酸（ $pK_{a1} = -8.0$ 、 $pK_{a2} = \text{なし}$ ）を塗工液中の含有量が7000質量ppmとなるように添加した。

得られた塗工液を固形分率33%まで水で希釈し、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムにグラビアロール（格子型、線数：25L/インチ、深度290μm、セル容量145mL/m²）を用いて塗布した後、45℃の乾燥炉にて乾燥させた。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、塗工液の安定性及び塗工性の評価結果と共に、その結果を表1にまとめた。

[0118] [実施例2]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-410、平均粒径：0.5μm、平均円形度：0.52）39.4質量部、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質量部混合し、ホモジナイザーにて周速9m/秒で10分間処理することで固形分率40%の塗工液を得た。続いて、酸成分として塩酸（ $pK_{a1} = -8.0$ 、 $pK_{a2} = \text{なし}$ ）を塗工液中の含有量が35質量

p p mとなるように添加した。

得られた塗工液を固形分率33%まで水で希釈した後、実施例1におけると同様にポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布乾燥して積層多孔フィルムを得、その評価結果を表1にまとめた。

[0119] [実施例3]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-235C、平均粒径：0.5 μ m、平均円形度：0.48）39.4質量部、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質量部混合し、ホモジナイザーにて周速9m/秒で10分間処理することで固形分率40%の塗工液を得た。続いて、酸成分としてアスコルビン酸（ $pK_{a1}=4.2$ 、 $pK_{a2}=11.6$ ）を塗工液中の含有量が2500質量p p mとなるように添加した。

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分間乾燥させて積層多孔フィルムを得、その評価結果を表1にまとめた。

[0120] [比較例1]

アルミナ（住化アルケム社製、AA-03、平均粒径：0.3 μ m、平均円形度：0.75）39.4質量部、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質量部混合し、ホモジナイザーにて周速9m/秒で10分間処理することで固形分率40%の塗工液を得た。続いて、酸成分として塩酸（ $pK_{a1}=-8.0$ 、 $pK_{a2}=\text{なし}$ ）を塗工液中の含有量が35質量p p mとなるように添加した。

得られた塗工液を固形分率33%まで水で希釈した後、実施例1におけると同様にポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布乾燥して積層多孔フィルムを得、その評価結果を表1にまとめた。

[0121] [比較例2]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-235C、平均粒径：0.5 μ m、平

均円形度：0.48）39.4質量部、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%であった。この塗工液に対し、酸成分としてシュウ酸（ $pK_{a1}=1.3$ 、 $pK_{a2}=4.3$ ）を7000質量ppmの含有量となるように添加した。

得られた塗工液を用いて実施例2におけると同様に、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布、乾燥して積層多孔フィルムを得、その評価結果を表1にまとめた。

[0122] [比較例3]

アルミナ（日本軽金属社製、LS-410、平均粒径：0.5 μ m、平均円形度：0.52）39.4質量部、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質量部混合し、ホモジナイザーにて周速9m/秒で10分間処理することで固形分率40%の塗工液を得た。この際、酸成分の添加は行なわなかった。

得られた塗工液を固形分率33%まで水で希釈した後、実施例1におけると同様にポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布乾燥して積層多孔フィルムを得、その評価結果を表1にまとめた。

[0123] [比較例4]

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。

[0124]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
フィラーの平均円形度		-	0.48	0.52	0.48	0.75	0.48	0.52	-
酸成分	種類	-	塩酸	塩酸	アスコルビン酸	塩酸	シュウ酸	なし	-
	pKa1	-	-8.0	-8.0	4.2	-8.0	1.3	-	-
	pKa2	-	なし	なし	11.6	なし	4.3	-	-
塗工液	安定性	-	○	○	○	○	×	○	-
	塗工性	-	○	○	○	○	×	×	-
積層多孔フィルム総厚み		μm	27	25	25	25	29	26	20
被覆層の厚み		μm	7	5	5	5	9	6	0
透気度		秒/100mL	184	179	196	213	188	185	157
耐カール性		-	○	○	○	×	○	○	○
引き剥がし強度		N/cm	2.1	2	2.1	2.4	2.2	1.7	-
結着性		-	○	○	○	○	○	○	-
150℃における熱収縮率	縦方向	%	4	4	5	4	7	4	8
	横方向	%	1	5	4	1	12	1	10
耐熱性		-	○	○	○	○	×	○	×

[0125] 表 1 より明らかなように、本発明例である実施例 1 ～ 3 で用いた塗工液は、安定性、塗工性に優れ、また、このような塗工液を用いて製造された実施例 1 ～ 3 の積層多孔フィルムは、被覆層の透気性、耐熱性、及び結着性に優れ、カールが生じず、優れたハンドリング性を有する積層多孔フィルムであった。

[0126] 一方、比較例 1 で得た積層多孔フィルムは、実施例 1 のものと比べ、フィラーの平均円形度が高く、フィラーがより密に充填したため、乾燥収縮時の歪みを緩和できず、結果としてカールが生じた。

比較例 2 で得た積層多孔フィルムは、塗工液に添加した酸成分の第二酸解離定数 (pK_{a2}) が低いため、多価の陰イオンを多く含んでいた。そのためフィラー中のアルミニウム分、カルシウム分、マグネシウム分といった多価陽イオンとキレートを生じ、これが凝集剤として働いたため、塗工液の安定性や塗工性が著しく低下した。その結果、得られた積層多孔フィルムは耐熱性が不十分であった。

比較例 3 で得た積層多孔フィルムは、塗工液に酸成分が添加されていない為、フィラーが解膠されずフィルム上に凝集物が確認された。

比較例 4 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

[0127] 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。

[0128] 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６月２９日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－１４６６０３）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、塗工液を用いて形成された、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多孔フィルムであって、以下の1) 及び2) の条件を満たすことを特徴とする積層多孔フィルム。
- 1) 該フィラーの平均円形度が0.3以上、0.7未満である。
- 2) 該塗工液が、酸成分を含有しており、該酸成分の25℃希薄水溶液中における第一酸解離定数 (pK_{a1}) が5以下であり、かつ第二酸解離定数 (pK_{a2}) が存在しないか又は7以上である。
- [請求項2] 前記塗工液が、前記酸成分を10質量ppm以上、10000質量ppm以下含有してい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又は2に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項4] 前記前記フィラーの比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満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1～4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ポリプロピレンを含んでな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1～6のいずれか1項に記載の積層多孔フィルム。
- [請求項8] 前記被覆層が、塗布乾燥法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

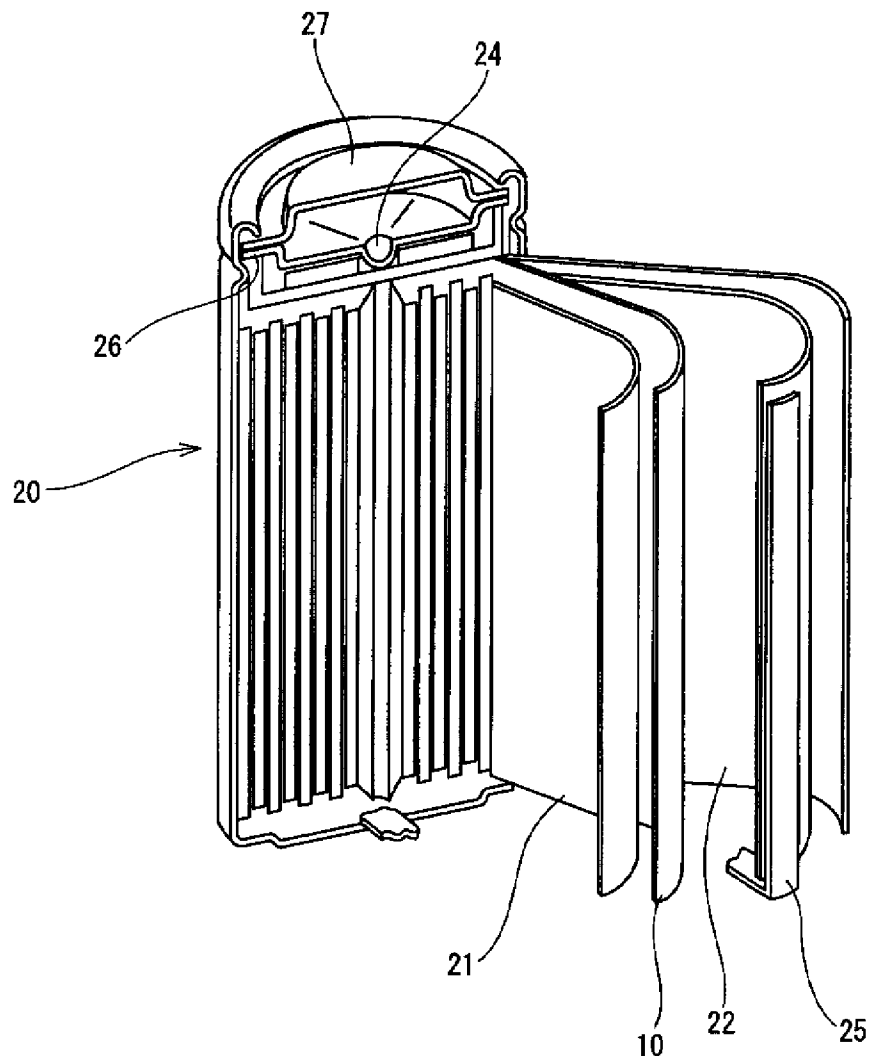
に記載の積層多孔フィルム。

[請求項9] 前記塗工液の溶媒が、水を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の積層多孔フィルム。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 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。

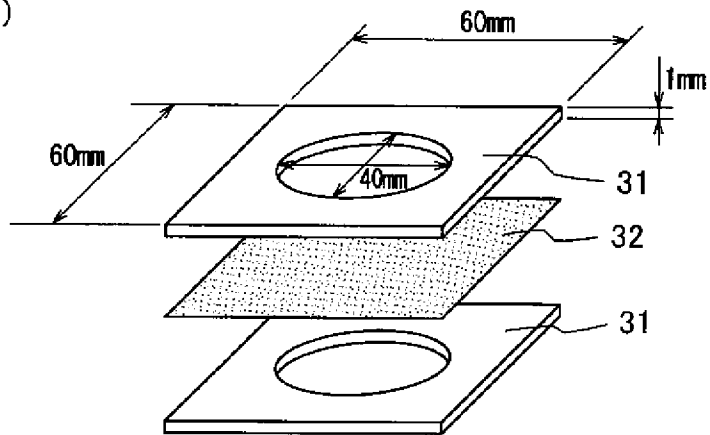
[請求項11] 請求項 10 に記載の非水電解液二次電池用セパレータを用いた非水電解液二次電池。

[図1]

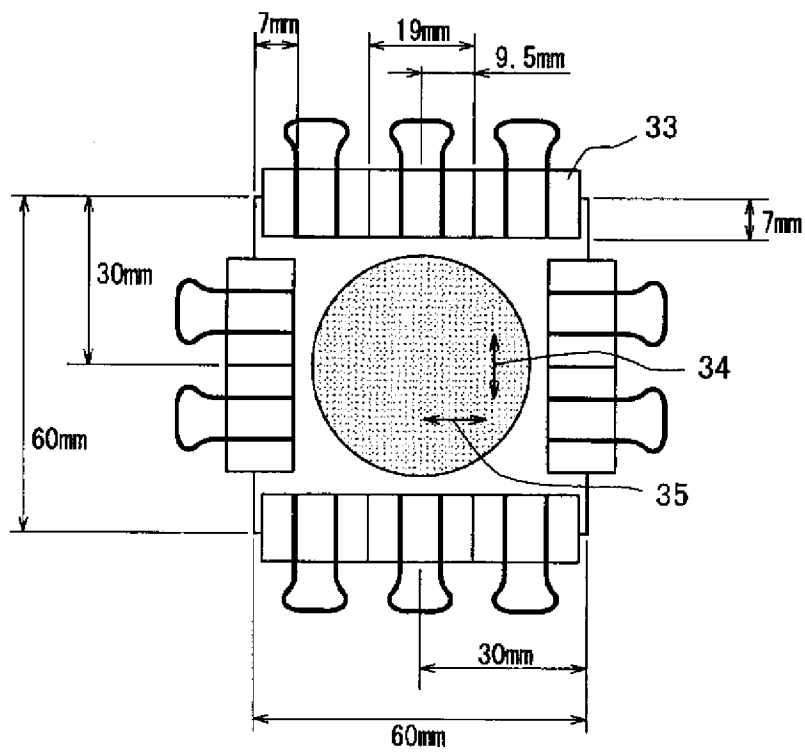


[図2]

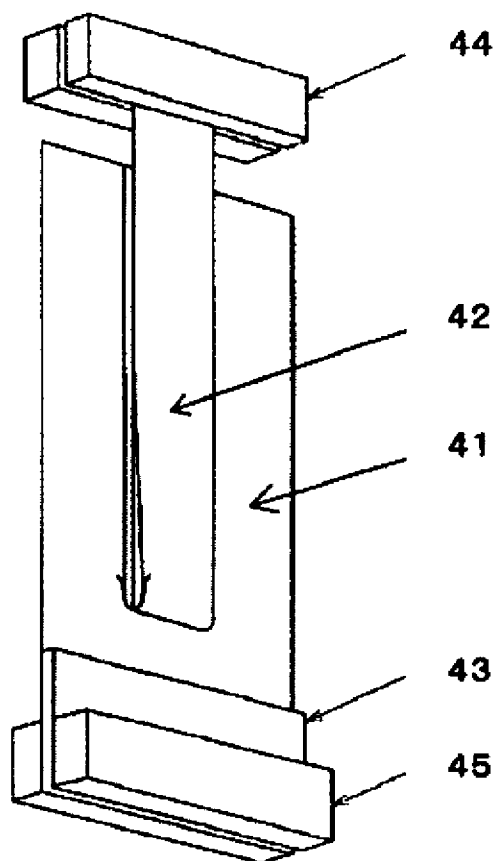
(A)



(B)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065453

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)

B32B5/18, B32B27/32, H01M2/16

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.
P, A	WO 2013/080867 A1 (Toray Industries, Inc.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0041], [0042] (Family: none)	1-11
A	WO 2008/149986 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0036], [0039], [0048] & US 2010/0203396 A1 & EP 2153990 A1	1-11
A	WO 2012/042965 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraph [0081] & CN 102883885 A	1-11

☐ 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
21 June, 2013 (21.06.13)Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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. B32B5/18, B32B27/32, H01M2/16

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
P A	WO 2013/080867 A1（東レ株式会社）2013.06.06, [0 0 4 1], [0 0 4 2]（ファミリーなし）	1 - 1 1
A	WO 2008/149986 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2008.12.11, [0 0 3 6], [0 0 3 9], [0 0 4 8] & US 2010/0203396 A1 & EP 2153990 A1	1 - 1 1
A	WO 2012/042965 A1（三菱樹脂株式会社）2012.04.05, [0 0 8 1] & CN 102883885 A	1 - 1 1

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 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 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）

山崎 利直

4 S

2 9 3 2

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