

(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 12 月 27 日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/191290 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *B32B 37/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067153
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 17 日(17.06.2013)
- (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 2012-138354 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 博彦(HASEGAWA, Hirohiko); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING FLUID, LAMINATED POROUS FILM, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 塗工液、積層多孔質フィルム及び非水電解液二次電池

(57) Abstract: This coating fluid includes: polyvinyl alcohol (PVA), an organic metal compound having boric acid and/or PVA crosslinking characteristics; an inorganic filler; a water-soluble compound having a carboxyl group and/or a sulfonic acid group; and water. As a result of this invention, a coating fluid can be obtained that is useful in the preparation of a laminated porous film having suppressed powder loss and excellent heating shape stability.

(57) 要約: 本発明の塗工液は、ポリビニルアルコール (PVA) と、ホウ酸および／または PVA 架橋性を有する有機金属化合物と、無機フィラーと、カルボキシル基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物と、水と、を含む。本発明によれば、粉落ちが抑制され、かつ加熱形状安定性に優れた積層多孔質フィルムの調製に有用な塗工液得ることができる。



WO 2013/191290 A1

明細書

発明の名称

塗工液、積層多孔質フィルム及び非水電解液二次電池

技術分野

- 5 本発明は、非水電解液二次電池用セパレータとして好適な積層多孔質フィルムの製造に用いられる塗工液、該塗工液を使用して製造される積層多孔質フィルム、及び該積層多孔質フィルムをセパレータとして用いた非水電解液二次電池に関する。

10 背景技術

非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、エネルギー密度が高いためパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などに用いる電池として広く使用されている。

- 15 これらのリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、電池の破損あるいは電池を用いている機器の破損等により内部短絡・外部短絡が生じた場合には、大電流が流れて激しく発熱する。そのため、非水電解液二次電池には一定以上の発熱を防止し、高い安全性を確保することが求められている。

- かかる安全性の確保手段として、異常発熱の際に、セパレータにより、正一負極間のイオンの通過を遮断して、さらなる発熱を防止するシャットダウン機能を付与する方法が一般的である。シャットダウン機能をセパレータに付与する方法としては、異常発熱時に熔融する材質からなる多孔質フィルムをセパレータとして用いる方法が挙げられる。すなわち、該セパレータを用いた電池は、異常発熱時に多孔質フィルムが熔融・無孔化し、イオンの通過を遮断し、さらなる発熱を抑制することができる。

25 このようなシャットダウン機能を有するセパレータとしては例えば、ポリオレフィン製の多孔質フィルムが用いられる。該ポリオレフィン製の多孔質フィルムからなるセパレータは、電池の異常発熱時には、約80～180℃で熔融・無孔化することでイオンの通過を遮断（シャットダウン）することにより、さらなる

発熱を抑制する。しかしながら、発熱が激しい場合などには、前記多孔質フィルムからなるセパレータは、収縮や破膜等により、正極と負極が直接接触して、短絡を起こすおそれがある。このように、ポリオレフィン製の多孔質フィルムからなるセパレータは、形状安定性が不十分であり、短絡による異常発熱を抑制できない場合があった。

- 5 電池の異常発熱の際の安全性を確保する方法として、カルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」と称することがある）やポリビニルアルコール（以下、「PVA」と称することがある）をバインダー樹脂とし、該バインダー樹脂で無機フィラーを接合した多孔質層からなる耐熱層と、基材としてポリオレフィンを主体とする多孔質フィルム（以下、「基材多孔質フィルム」と称する場合がある）とが積層されてなる積層多孔質フィルムからなる非水電解液二次電池用セパレータが提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

先行技術文献

15 特許文献

[特許文献1] 特開2004-227972号公報

[特許文献2] 特開2008-186721号公報

発明の開示

- 20 しかしながら、バインダー樹脂としてCMCを用いた積層多孔質フィルムは、加熱形状安定性に優れるものの、積層多孔質フィルム表面の耐熱層からのフィラーの脱落、いわゆる「粉落ち」の抑制が課題としてあり、またバインダー樹脂としてPVAを用いた耐熱層を有する積層多孔質フィルムには、粉落ちの抑制に優れるものの、加熱形状安定性に課題があった。

- 25 本発明の目的は、粉落ちが抑制され、かつ加熱形状安定性に優れた積層多孔質フィルムの調製に有用な塗工液、及び該塗工液から形成される耐熱層を有する積層多孔質フィルム及び該積層多孔質フィルムをセパレータとして用いた非水電解液二次電池を提供することである。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、以下の発明に係るものである。

< 1 > ポリビニルアルコール（PVA）と、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物と、無機フィラーと、カルボキシル基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物と、水と、を含む塗工液。

5 < 2 > 前記PVA架橋性を有する有機金属化合物が、PVA架橋性を有する有機チタン化合物である前記< 1 >に記載の塗工液。

 < 3 > 前記有機チタン化合物が、チタンラクテートである前記< 2 >に記載の塗工液。

10 < 4 > 前記水溶性化合物が、高分子化合物である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の塗工液。

 < 5 > 前記水溶性化合物が、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる1以上の化合物である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の塗工液。

15 < 6 > ポリビニルアルコール100重量部に対して、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物を10重量部以上40重量部以下含有する前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の塗工液。

 < 7 > 前記無機フィラーが、アルミナである前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の塗工液。

20 < 8 > 前記無機フィラー100重量部に対して、前記水溶性化合物を0.2重量部以上2重量部以下含有する前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の塗工液。

 < 9 > 前記無機フィラー100重量部に対する、ポリビニルアルコールと前記水溶性化合物との合計が2重量部以上8重量部以下である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の塗工液。

25 < 10 > 基材多孔質フィルムの片面又は両面に、前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の塗工液を塗布し、媒体を除去して形成した耐熱層を有してなる積層多孔質フィルム。

 < 11 > 前記< 10 >に記載の積層多孔質フィルムをセパレータとして用いてなる非水電解液二次電池。

本発明によれば、粉落ちが抑制され、かつ加熱形状安定性に優れた積層多孔質フィルム、即ち、基材多孔質フィルム上に、バインダー樹脂としてのPVAと無機フィラーを含む耐熱層が積層された積層多孔質フィルムが効率よく、安定して提供される。該積層多孔質フィルムは非水電解液二次電池用セパレータとして好適である。

＜塗工液＞

本発明の塗工液は、バインダー樹脂としてのPVA、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物、無機フィラー、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物、及び水を含む。

- 10 本発明の塗工液は、基材多孔質フィルム（以下、「A層」と称することがある）と無機フィラー及びバインダー樹脂を含む耐熱層（以下、「B層」と称することがある）とが積層されてなる積層多孔質フィルムにおけるB層の形成に用いられる。

以下、本発明の塗工液の構成成分につき、詳細に説明する。

- 15 ＜ポリビニルアルコール（PVA）＞

- 本発明に係る塗工液において、PVAは、無機フィラーのバインダー樹脂としての機能を有する。PVAはけん化度の高いものの方が好ましいが、完全にけん化されたものよりも一部未けん化のものの方が、塗工液調製時の攪拌の際の泡立ちが少ないことから、けん化度は好ましくは75～95%、より好ましくは80～90%である。またPVAの重合度は、無機フィラーとの結着性の点で200以上が好ましく、水に良好に溶解するという点で5000以下が好ましい。
- 20

なお、必要に応じ、本発明の目的を損なわない程度であれば、他のバインダー樹脂を少量含んでもよい。

＜PVA架橋性を有する化合物＞

- 25 本発明の塗工液において、ホウ酸およびPVA架橋性を有する有機金属化合物は、バインダー樹脂であるPVAに対する架橋性を有する化合物である。該化合物は、A層に塗工液を塗工し、媒体を除去してB層を形成する工程や、B層形成後の加熱処理工程などにおいて、PVAを架橋する作用を有し、本発明に係る積層多孔質フィルムに高い加熱形状維持性を付与する。

ここで、本発明に係るPVA架橋性化合物は、塗工液中で安定に存在する化合物である必要がある。すなわち、塗工液中においては、PVAの架橋が有意に生じず、塗工液の粘性が増大しすぎることがない。

- このようなPVA架橋性化合物として、本発明に係る塗工液の溶媒である水に
- 5 対する溶解性を有するものであればよく、無機酸として、ホウ酸が挙げられ、有機金属化合物として、チタンラクテートなどの水溶性チタン有機化合物、水溶性ジルコニウム有機化合物、水溶性アルミニウム有機化合物および水溶性珪素有機化合物が挙げられ、これらの1種、または必要に応じ2種以上を混合して用いてもよい。また、ホウ酸とPVA架橋性を有する有機金属化合物を混合して用いて
- 10 もよい。

- 本発明の塗工液において、上記PVA架橋性を有する化合物の添加量は、バインダー樹脂としてのPVAの100～200℃における弾性率が低下しない量であればよく、PVA100重量部に対して、10～40重量部が好ましく、15～30重量部がより好ましい。なお、上記割合は、PVA架橋性を有する化合物
- 15 が、2種以上である場合には、すべてのPVA架橋性を有する化合物の合計の重量部である。

なお、架橋されたPVAの上記温度領域における弾性率は、別途PVA単独フィルムを作製し、測定した動的粘弾性から判断することができる。

<カルボン酸基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物>

- 20 本発明の塗工液は、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物（以下、総称して単に「水溶性化合物」と記載する場合がある。）を含む。水溶性化合物は、高分子化合物であることが好ましい。

- カルボン酸基を含有する水溶性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、2-エチルアクリル酸、2-エチルアクリル
- 25 酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -E-メトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などのモノカルボン酸誘導体、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などのジカルボン酸の酸無水物、メチルマレイン酸、ジメチルマレ

イン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸などマレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのジカルボン酸誘導体などの重合体が挙げられる。

- 5 該重合体は、水溶性を損なわない程度に、他の化合物を含んでいてもよい。またアルギン酸やCMCなどの多糖類系高分子が挙げられる。

- スルホン酸基を含有する水溶性化合物としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などの重合体が
- 10 挙げられる。該重合体は、水溶性を損なわない程度に、他の化合物を含んでいてもよい。

- これらの水溶性化合物は、通常、塩として存在し、カルボン酸基やスルホン酸基のカウンターカチオンとしては、塗工液中で良好に分散するものであれば特に
- 15 限定されず、例えばオキソニウムイオンやアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなどが挙げられる。

これらの水溶性化合物やそれらの塩は、1種、または必要に応じ2種以上を混合して用いてもよい。

- これらの中でも、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸およびそれらの塩が、増粘剤としての機能も有し、塗工液に適度な粘度を与え得ることから、
- 20 経時変化安定性にも優れる塗工液の調製を可能にする点で好ましい。

- 上記水溶性化合物の量としては、良好な耐熱層が得られる量であればよく、水溶性化合物の種類や無機フィラーの材質及び被表面積にも依存するが、無機フィラー100重量部に対して0.2～2重量部が好ましい。なお、上記割合は、水
- 25 溶性化合物が、2種以上である場合には、すべての水溶性化合物の合計重量部である。

本発明においては、塗工液、延いては該塗工液から形成されるB層において、PVAと水溶性化合物の合計量は、用いる無機フィラー100重量部に対し2～8重量部であることが好ましい。8重量部より多いと、B層のイオン透過性が不

十分となるおそれがあり、また 2 重量部より少ないと、粉落ち量が増す傾向にある。

<無機フィラー>

- 本発明の塗工液において、無機フィラーとしては、充填材と一般的に呼ばれる無機フィラーを用いることができる。具体的には炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、ガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。なお、これらのフィラーは、単独あるいは 2 種以上を混合して用いることができる。

無機フィラーとしては、これらの中でも耐熱性および化学的安定性の観点から、無機酸化物が好ましく、アルミナが、より好ましい。

- アルミナには、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等の多くの結晶形が存在するが、いずれも好適に使用することができる。この中でも、 α -アルミナが熱的・化学的安定性が高い点で好ましい。

これらのフィラーの材料は、それぞれ単独で用いることができる。2 種以上の材料を混合して用いることもできる。

- 無機フィラーは、無機フィラー材料の製造方法や塗工液作製の際の分散条件によって、球形、長円形、矩形等の形状や、特定の形状を有さない不定形など、様々な形態を取り得、これらの何れもが使用可能である。

- 無機フィラーの含有量は、本発明の塗工液から耐熱層（B 層）を形成した際に、無機フィラー同士の接触により形成される空隙が、バインダー樹脂など他の構成物質により閉塞されることが少なくなり、イオン透過性を良好に保つうえで、塗工液中の全固形分を 100 体積%としたときに、60 体積%以上であることが好ましく、70 体積%以上であることがより好ましい。

<溶媒>

本発明の塗工液における溶媒として、水が必須成分である。かかる溶媒として、水のみでもよいが、水を主体とした溶媒が好適である。ここで、本明細書において、「水を主体とする溶媒」とは、水を 50 重量%以上含む溶媒を意味する。水

を主体とすることで、水溶性の性質を有するPVA、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物および上記水溶性化合物を均一に溶解させることができると共に、無機フィラーを良好に分散させることができる。

- 特にA層へのB層の積層後、使用溶媒の乾燥除去速度を速めることができる点
5 で、水と有機極性溶媒との混合溶媒がより好ましい。

- 混合溶媒用いられる有機極性溶媒としては、水と任意の割合で相溶し、適度な極性を有するアルコールが好適であり、中でもメタノール、エタノール、イソプロパノールが好ましい。水と有機極性溶媒の割合は、塗工性、レベリング性、使用するバインダー樹脂の種類を考慮して選択され、通常、水を50重量%以上、
10 好ましくは70重量%以上含む。

また、該塗工液には、必要に応じて無機フィラーとバインダー樹脂以外の成分を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。そのような成分として、例えば、可塑剤、pH調製剤などが挙げられる。

<塗工液の製造方法>

- 15 上記無機フィラーを分散・混合させて塗工液を得る方法としては、均質な塗工液を得るに必要な方法であれば、特に限定されない。例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法などを挙げることができるが、中でも無機フィラーを高度に分散させることができ、また短時間で無機フィラーと上記水溶性化合物をなじませることが可能となるという点で、高圧分散法が好ましい。
- 20 混合順序としては、塗工液に沈殿物の発生など、特段の障害が生じない限り制限されないが、通常、PVA及び水溶性化合物を含む水溶液に他の成分を添加する方法で行われる。殊に、工業規模での実施時には、無機フィラーの沈降や再凝集などの障害を防止するうえで、PVA及び水溶性化合物を含む水溶液を作製し、
25 該水溶液を攪拌しながら、無機フィラー、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物の順に添加した後に、塗工液の分散・混合を行うことが好ましい。

以下、本発明に係る積層多孔質フィルムにおける基材多孔質フィルム（A層）及び耐熱層（B層）につき、詳細に説明する。

<基材多孔質フィルム（A層）>

A層は、その内部に連結した細孔を有す構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能に構成される。

A層は、高温になると熔融して無孔化する性質があるため、これをセパレータとして使用したときには、異常発熱時に、熔融して無孔化することにより、積層

5 多孔質フィルムにシャットダウンの機能を付与する。

基材多孔質フィルムは、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルム（多孔質ポリオレフィンフィルム）である。ポリオレフィン成分の割合は、A層全体の50体積%以上であることを必須とし、90体積%以上であることが好ましく、95体積%以上であることがより好ましい。

10 また、多孔質ポリオレフィンフィルムのポリオレフィン成分には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 150 \times 10^5$ の高分子量成分が含まれていることが好ましい。A層が多孔質ポリオレフィンフィルムである場合において、ポリオレフィン成分として重量平均分子量100万以上のポリオレフィン成分が含まれると、A層、延いてはA層を含む積層多孔質フィルム全体の強度が高くなり好ましい。

15 当該ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した高分子量の単独重合体又は共重合体が挙げられる。これらの中でもエチレンを主体とする重量平均分子量100万以上の高分子量ポリエチレンが好ましい。

A層の孔径は、イオン透過性および電池のセパレータとした際の正極や負極への粒子が入り込みを防止できる点で、3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がさらに好ましい。

A層の透気度は、通常、ガーレ値で30～1000秒/100ccの範囲であり、好ましくは、50～500秒/100ccの範囲である。

A層が、上記範囲の透気度を有すると、セパレータとして用いた際に、十分な
25 イオン透過性を得ることができる。

A層の膜厚は、積層多孔質フィルムの耐熱層の膜厚を勘案して適宜決定され、4～40 μm が好ましく、7～30 μm がより好ましい。

A層の空隙率は20～80体積%が好ましく、さらに好ましくは30～70体積%である。このような範囲であると、イオン透過性に優れ、非水電解液二次電

池用セパレータとして用いた際に、優れた特性を示す。該空隙率が20体積%未満では電解液の保持量が少なくなる場合があり、80体積%を超えるとシャットダウン発生温度での無孔化が不十分となる、すなわち異常発熱時に電流が遮断できなくなるおそれがある。

- 5 A層の目付としては、積層多孔質フィルムの強度、膜厚、ハンドリング性及び重量、さらには、電池のセパレータとして用いた場合の電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができる点で、通常、 $4 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であり、 $5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

- 10 A層の製法は、特に限定されるものではなく、例えば特開平7-29563号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂に可塑剤を加えてフィルム成形した後、該可塑剤を適当な溶媒で除去する方法や、特開平7-304110号公報に記載されたように、公知の方法により製造した熱可塑性樹脂からなるフィルムを用い、該フィルムの構造的に弱い非晶部分を選択的に延伸して微細孔を形成する方法が挙げられる。例えば、A層が、超高分子量ポリエチレンおよび重量平均分子量1
15 万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下の(1)～(4)の工程を経る方法が好適である。

- すなわち、(1) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、炭酸カルシウム等の無機
20 充填剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程
(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程
(3) 工程(2)で得られたシート中から無機充填材を除去する工程
(4) 工程(3)で得られたシートを延伸してA層を得る工程

また、A層には上記記載の特性を有する市販品を用いることができる。

- 25 <耐熱層(B層)>

B層は、A層に片面又は両面に本発明の塗工液を塗布したのちに、溶媒の除去することにより形成される。形成されるB層において、本発明の塗工液に含まれる無機フィラーが、より強固に結着され、A層が無孔化する温度においても形状

が変化しないため、積層多孔質フィルムに形状維持性の機能が付与されることになる。

塗工液を基材多孔質フィルムに塗布する方法は、均一にウェットコーティングできる方法であれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。

- 5 例えば、キャピラリーコート法、スピンコート法、スリットダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、バーコーター法、グラビアコーター法、ダイコーター法などを採用することができる。形成されるB層の厚さは塗布量、塗工液中の固形分濃度などを調節することによって制御することができる。

- 10 塗工液は、基材多孔質フィルムに直接塗布することも可能であるが、予め基材多孔質フィルムに親水化処理を行うことが好ましい。基材多孔質フィルムを親水化処理することにより、より塗布性が向上し、より均質なB層を得ることができる。この親水化処理は、特に溶媒中の水の濃度が高いときに有効である。

- 15 基材多孔質フィルムの親水化処理法としては、具体的には基材多孔質フィルムを酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

ここで、コロナ処理では、比較的短時間で基材多孔質フィルムを親水化できることに加え、コロナ放電によるポリオレフィン樹脂の改質が、膜の表面近傍のみに限られ、基材多孔質フィルム内部の性質を変化させることなく、高い塗工性を確保できるという利点がある。

- 20 基材多孔質フィルム上に塗布した塗工液からの溶媒の除去は、加熱乾燥による方法や、異なる溶媒中に浸漬させ溶媒置換させる方法などがあるが、加熱乾燥による方法が、加熱により溶媒の除去だけでなく、上記ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物によってPVAの架橋を進行させるうえで好ましい

- 25 なお、塗工液を基材多孔質フィルムの面に塗布した場合、溶媒の乾燥温度は、基材多孔質フィルムの透気度を低下させない温度、即ち、シャットダウンが生じる温度以下である必要があり、十分な架橋反応を進行させるために40℃以上であることが好ましい。溶媒除去後も40℃以上に数秒～数分間加熱することが、

架橋反応を促進させるうえで好ましい。溶媒除去後の加熱工程は、乾燥炉を長くし溶媒除去工程と連続で行うことが簡便で好ましい。

- 5 B層の厚みは、通常0.1 μm 以上10 μm 以下であり、好ましくは2 μm 以上6 μm 以下の範囲である。B層の厚みが厚すぎると、非水電解液二次電池を製造した場合に、該電池の負荷特性が低下するおそれがあり、他方、薄すぎると、該電池の異常発熱が生じたときにポリオレフィン多孔膜の熱収縮に抗しきれずセパレータが収縮するおそれがある。

なお、B層がA層の両面に形成される場合には、上記のB層の厚みは両面の合計厚みを指す。

- 10 B層は、多孔質の膜として形成され、その孔径は、孔を円球形に近似させたときの球の直径として3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がさらに好ましい。孔径の平均の大きさが3 μm を超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じるおそれがある。

- また、B層の空隙率は30～90体積%が好ましく、より好ましくは40～85体積%である。

<積層多孔質フィルム>

- 本発明の積層多孔質フィルムは、上述の本発明に係る塗工液を基材多孔質フィルムの片面または両面に塗布した後、溶媒を除去することによって得られる。また、基材多孔質フィルムの両面にB層を積層する場合においては、片面にB層を形成させた後、他面にB層を積層する逐次積層方法や、基材多孔質フィルムの両面に同時にB層を形成させる同時積層方法が挙げられる。

- 25 本発明の塗工液を用いることにより、粉落ちが抑制され、かつ加熱形状安定性に富み、またイオン透過性に優れる耐熱層（B層）を備えた積層多孔質フィルムを提供することができ、該フィルムは非水電解液二次電池用セパレータとして好適である。

本発明の積層多孔質フィルム全体（A層+B層）の厚みは、通常、5～80 μm であり、好ましくは、5～50 μm であり、特に好ましくは6～35 μm である。積層多孔質フィルム全体の厚みが5 μm 未満では破膜しやすくなる。また、

厚みが厚すぎると、非水二次電池のセパレータとして用いたときに電池の電気容量が小さくなる傾向にある。

本発明の積層多孔質フィルム全体の空隙率は、通常、30～85体積%であり、好ましくは35～80体積%である。

- 5 本発明の積層多孔質フィルムの透気度は、ガーレー値で50～2000秒/100ccが好ましく、50～1000秒/100ccがより好ましい。

かかる範囲の透気度において、その値が小さい方が、本発明の積層多孔質フィルムをセパレータとして用い非水電解液二次電池を製造した場合、より十分なイオン透過性及びサイクル特性を示すことになり、電池として高い負荷特性を発揮し得る。

10

シャットダウンが生じる高温における、積層多孔質フィルムの加熱形状維持率としてはMD方向又はTD方向のうちの小さい方の値が、好ましくは95%以上であり、より好ましくは97%以上である。ここで、MD方向とは、シート成形時の長尺方向、TD方向とはシート成形時の幅方向のことをいう。なお、シャットダウンが生じる高温とは80～180℃の温度であり、通常は130～150℃程度である。

15

なお、本発明の積層多孔質フィルムには、基材多孔質フィルム（A層）と耐熱層（B層）以外の、例えば、接着膜、保護膜等の多孔膜を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

20

本発明の積層多孔質フィルムは、粉落ち量が少ないことが特徴として挙げられる。ここでいう粉落ち量が少ないとは、何かに擦りつけた時（以下、擦れ粉落ち試験とよぶことがある）に剥がれ落ちる耐熱層の量（以下、擦れ粉落ち量と呼ぶことがある）が少ないことを指す。

25

擦れ粉落ち試験は、ある対象物でB層表層を擦ることにより、B層表層からフィラーを脱落させる試験であり、主に表層又は内部のフィラー同士の接着力を評価する方法である。本発明の積層多孔質フィルムは、これを非水電解質二次電池用セパレータとして用いるに際し、該フィルムがロール上を走行する工程が多いため、擦れ粉落ち量が少ないことが重要となる。

<非水電解質二次電池>

本発明の非水電解質二次電池は、上述の本発明の改質積層多孔質フィルムをセパレータとして用いてなる。

以下、本発明の非水電解質二次電池の好適な一例として、リチウム二次電池について説明するが、これに限定されるものではない。

- 5 非水電解液二次電池は、通常、負極シート、セパレータ、正極シートが積層されてなる電極群と非水電解液を含むが、本発明の非水電解液二次電池は、セパレータとして本発明に係る積層多孔質フィルムを用いる。

- 本発明に係る積層多孔質フィルムをセパレータとして用いて非水電解液二次電池を製造すると、高い負荷特性を有し、しかも電池が異常発熱した場合でもセパレータはシャットダウン機能を発揮し、セパレータの収縮による正極と負極の接触が避けられ、安全性の高い非水電解液二次電池となる。
- 10

なお、本発明の非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、ペーパー型、コイン型、円筒型、角形、ラミネート型などのいずれであってもよい。

- 15 正極シートは、通常、正極活物質、導電材および結着剤を含む合剤を集電体上に担持したものをを用いる。具体的には、該正極活物質として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂などを含むものをを用いることができる。該リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、
- 20 平均放電電位が高いという点で、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムなどの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有するリチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物が挙げられる。

- 該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでもよく、特にTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、前記の少なくとも1種の金属元素が0.1～20モル%であるように該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル性が向上するので好ましい。
- 25

該結着剤としては、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。

該導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンプラックなどの炭素質材料が挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンプラックとを混合して用いてもよい。

負極シートとしては、通常、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料及び結着剤を含む合剤、リチウム金属またはリチウム合金を集電体上に担持したものをを用いることができる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンプラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。炭素質材料として、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いため正極と組み合わせた場合大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料が好ましい。

非水電解液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種または2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

より具体的には、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチルー1,3-ジオキサラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、

5 1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドな

10 どのアミド類；3-メチルー2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物または前記の物質にフッ素基を導入したものをを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

これらの中でもカーボネート類を含むものが好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合物がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合物としては、作動温度範囲が広く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合物が好ましい。

20 [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 厚み測定 (単位: μm) :

25 フィルムの厚みは、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機で測定し、5点測定した平均値をフィルムの厚みとした。

(2) 目付 (単位: g/m^2) :

フィルムを一辺の長さ10cmの正方形に切り、重量W(g)を測定した。目付(g/m^2) = $W / (0.1 \times 0.1)$ で算出した。耐熱層(B層)の目付は、

積層多孔質フィルムの目付から基材多孔質フィルム（A層）の目付を差し引いて算出した。

（３）空隙率：

- フィルムを一辺の長さ 10 cm の正方形に切り取り、重量：W（g）と厚み：D（cm）を測定した。サンプル中の材質の重量を算出し、それぞれの材質の重量：W_i（g）を真比重で除し、それぞれの材質の体積を算出して、次式より空隙率（体積％）を求めた。

各材料の目付は製膜に使用した量、比率より算出した。

$$\text{空隙率（体積％）} = 100 - [\{ (W_1 / \text{真比重}_1) + (W_2 / \text{真比重}_2) + \dots + (W_n / \text{真比重}_n) \} / (100 \times D)] \times 100$$

（４）透気度：JIS P8117に準拠して、株式会社東洋精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

（５）加熱形状維持率：

- フィルムを 8 cm × 8 cm に切り出し、その中に 6 cm × 6 cm の四角を書き入れたフィルムを紙に挟んで、150℃に加熱したオープンに入れた。1時間後、オープンからフィルムを取り出し、書き入れた四角の辺の寸法を測定し、加熱形状維持率を計算した。計算方法は以下の通りである。

MD方向の加熱前の書き入れ線長さ：L₁

TD方向の加熱前の書き入れ線長さ：L₂

- 20 MD方向の加熱後の書き入れ線長さ：L₃

TD方向の加熱後の書き入れ線長さ：L₄

MD加熱形状維持率（％）＝（L₃／L₁）×100

TD加熱形状維持率（％）＝（L₄／L₂）×100

（６）擦れ粉落ち試験

- 25 摩擦運動試験機を用いた表面擦り試験で測定した。摩擦運動試験機の擦り部分（2 cm × 2 cm）にザヴィーナミニマックス（KBセーレン株式会社製）を1枚付け、ザヴィーナミニマックスと上記積層多孔質フィルムの耐熱層側を2 kgの加重をかけて接触させ、45 rpmの速度で5往復擦り、擦った部分のフィルムの重量変化から擦れ粉落ち量を求めた。

<基材多孔質フィルム（A層）>

- 超高分子量ポリエチレン粉末（340M、三井化学株式会社製）を70重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精鐵株式会社製）30重量%、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの100重量部に対して、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）0.4重量%、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）0.1重量%、ステアリン酸ナトリウム1.3重量%を加え、さらに全体積に対して38体積%となるように平均粒径0.1 μm の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を、表面温度が150℃の一対のロールにて圧延しシートを作製した。このシートを塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて105℃で6倍に延伸してポリエチレン製多孔質膜からなる基材多孔質フィルムを得た。

膜厚：17.2 μm

目付：6.9 g/m²

透気度：80秒/100cc

実施例1

20 (1) 塗工液の製造

実施例1の塗工液を以下の手順で作製した。

- まず、水-イソプロピルアルコール（IPA）混合溶媒（水：IPA=90：10（重量比））に、アルミナ（住友化学社製AKP-3000）、ポリビニルアルコール（PVA）（和光純薬工業製、和光一級、平均重合度3100～3900、けん化度86～90%）、カルボキシメチルセルロース（第一工業製薬社製 セロゲン3H）、を重量比でアルミナ/PVA/CMC=100/3/1となるように添加し、攪拌混合した。

次いで、PVA100重量部に対してホウ酸が20重量部となるようにホウ酸水溶液を添加し、攪拌混合した。

さらにAPV社ゴーリンホモジナイザー（15MR-8TA型）に60MPaの圧力をかけて混合液を通し、アルミナを分散させた。圧力をかけて液を通す操作を3回実施し、塗工液1を作製した。なお、固形分濃度は23重量%とした。表1に塗工液1の組成を示す。

5 (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

50W/(m²/分)でコロナ処理をした基材多孔質フィルム(A層)上にグラビア塗工機を用いて上記塗工液1を片面塗布し、60℃で乾燥することで、A層上に耐熱層であるB層を形成して実施例1の積層多孔質フィルムを得た。表2に上記方法により得られた実施例1の積層多孔質フィルムの物性を示す。B層膜厚の最大値と最小値の差は0.5μmと小さく、外観も良好であった。

実施例2

(1) 塗工液の製造

15 ホウ酸水溶液の添加を、ゴーリンホモジナイザーでのアルミナ分散処理後に行った以外は実施例1の(1)塗工液の製造と同様の操作で塗工液2を得た。表1に塗工液2の組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

20 塗工液として塗工液2を用いた以外は実施例1の(2)セパレータの製造及び評価と同様の操作で積層多孔質フィルムを得た。表2に上記方法により得られた実施例2の積層多孔質フィルムの物性を示す。B層膜厚の最大値と最小値の差は0.4μmと小さく、外観も良好であった。

実施例3

(1) 塗工液の製造

CMCに代えてポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量25万）を用いた以外は実施例1と同様の操作で塗工液3を得た。表1に塗工液3の組成を示す。

25 (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

塗工液として塗工液3を用いた以外は実施例1の(2)セパレータの製造及び評価と同様の操作で積層多孔質フィルムを得た。表2に上記方法により得られた実施例3の積層多孔質フィルムの物性を示す。B層膜厚の最大値と最小値の差は0.4μmと小さく、外観も良好な積層多孔質フィルムを得た。

実施例 4

(1) 塗工液の製造

ホウ酸水溶液に代えて、有機チタン化合物水溶液（チタンラクテート、商品名：オルガチックスTC-310、マツモトファインケミカル株式会社製）を用いた
5 以外は実施例 1 と同様の操作で塗工液 4 を得た。表 1 に塗工液 4 の組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

塗工液として塗工液 4 を用いた以外は実施例 1 の (2) セパレータの製造及び
評価と同様の操作で積層多孔質フィルムを得た。表 2 に上記方法により得られた
実施例 4 の積層多孔質フィルムの物性を示す。B 層膜厚の最大値と最小値の差は
10 0.3 μm と小さく、外観も良好な積層多孔質フィルムを得た。

比較例 1

(1) 塗工液の製造

ホウ酸水溶液を添加しない以外は実施例 1 と同様の操作で塗工液 5 を得た。表
1 に塗工液 5 の組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

塗工液として塗工液 5 を用いた以外は実施例 1 の (2) セパレータの製造及び
評価と同様の操作で積層多孔質フィルムを得た。表 2 に上記方法により得られた
比較例 1 の積層多孔質フィルムの物性を示す。B 層膜厚の最大値と最小値の差は
0.1 μm と小さく、外観も良好な積層多孔質フィルムを得た。

比較例 2

(1) 塗工液の製造

CMC を添加しない以外は実施例 1 と同様の操作で塗工液 6 を得た。表 1 に塗
工液 6 の組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

50 W / (m^2 / 分) でコロナ処理をした基材多孔質フィルム上にグラビア塗
工機を用いて上記塗工液 6 を片面塗布したところ、塗工面が荒れてしまい、B 層
の膜厚の最大値と最小値の差は 5.9 μm と大きく、外観からも塗工ムラが確認
されるなど、良好な積層多孔質フィルムを得ることができなかった。

比較例 3

(1) 塗工液の製造

CMCを添加しない以外は実施例2と同様の操作を行ったところ、ホウ酸水溶液を添加する際に、アルミナの析出が生じたが、さらに攪拌をすることで比較的均一な塗工液7を得た。表1に塗工液7の組成を示す。

5 (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

50 W/(m²/分)でコロナ処理をした基材多孔質フィルム上にグラビア塗工機を用いて上記塗工液7を片面塗布したところ、塗工面が荒れてしまい、B層の膜厚の最大値と最小値の差は6.3 μmと大きく、外観からも塗工ムラが確認されるなど、良好な積層多孔質フィルムを得ることができなかった。

10 比較例4

(1) 塗工液の製造

CMCに代えてアルキルエーテル(サンモリン11、三洋化成工業株式会社製)を用いた以外は実施例2と同様の操作で塗工液8を得た。表1に塗工液8の組成を示す。

15 (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

50 W/(m²/分)でコロナ処理をした基材多孔質フィルム上にグラビア塗工機を用いて上記塗工液8を片面塗布したところ、塗工面が荒れてしまい、B層の膜厚の最大値と最小値の差は5.3 μmと大きく、外観からも塗工ムラが確認されるなど、良好な積層多孔質フィルムを得ることができなかった。

20 比較例5

(1) 塗工液の製造

CMCとホウ酸を添加しない以外は実施例1と同様の操作で塗工液9を得た。表1に塗工液9の組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

25 塗工液として塗工液9を用いた以外は実施例1の(2)セパレータの製造及び評価と同様の操作で積層多孔質フィルムを得た。表2に上記方法により得られた比較例5の積層多孔質フィルムの物性を示す。

[表1]

	塗工液	無機フィラー	PVA架橋性化合物		水溶性化合物	
			種類	*添加量 (重量部)	種類	**添加量 (重量部)
実施例1	塗工液1	アルミナ	ホウ酸	20	CMC	1
実施例2	塗工液2	アルミナ	ホウ酸	20	CMC	1
実施例3	塗工液3	アルミナ	ホウ酸	20	PAANa	1
実施例4	塗工液4	アルミナ	チタンラクテート	20	CMC	1
比較例1	塗工液5	アルミナ	—	—	CMC	1
比較例2	塗工液6	アルミナ	ホウ酸	20	なし	—
比較例3	塗工液7	アルミナ	ホウ酸	20	なし	—
比較例4	塗工液8	アルミナ	ホウ酸	20	アルキルエーテル	1
比較例5	塗工液9	アルミナ	—	—	なし	—

CMC:カルボキシメチルセルロース
PAANa:ポリアクリル酸ナトリウム

*PVA100重量部に対する重量部

**無機フィラー100重量部に対する重量部

[表2]

	塗工液	膜厚 [μm]		目付 [g/m^2]		空隙率 [体積%]	透気度 (ガーレー) [sec/100cc]	150°C 加熱形状維持率 [%]		粉落ち量 [g/m^2]
		A層+B層	B層	A層+B層	B層	B層	A層+B層	MD	TD	
実施例1	塗工液1	24.3	7.1	16.9	10.0	62	125	97.0	96.0	0
実施例2	塗工液2	24.6	7.4	16.8	9.9	64	97	98.0	98.2	0
実施例3	塗工液3	25.4	8.2	16.3	9.4	69	115	97.7	96.9	0
実施例4	塗工液4	25.1	7.9	18.0	11.1	62	126	96.5	91.6	0
比較例1	塗工液5	24.4	7.2	17.5	10.6	60	127	69.6	81.6	0.05
比較例5	塗工液9	25.0	7.8	18.8	11.9	59	116	61.8	76.4	0

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、粉落ちが抑制され、かつ加熱形状安定性に優れた積層多孔質フィルム、即ち、基材多孔質フィルム上に、バインダー樹脂としてのPVAと無機フィラーを含む耐熱層が積層された積層多孔質フィルムが効率よく、安定して提供される。該積層多孔質フィルムは非水電解液二次電池用セパレータとして好

10 適であるので、本発明は工業的に極めて有用である。

請求の範囲

請求項 1

- ポリビニルアルコール（PVA）と、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物と、無機フィラーと、カルボキシル基および／またはスルホン酸基を有する水溶性化合物と、水と、を含む塗工液。

請求項 2

- 前記PVA架橋性を有する有機金属化合物が、PVA架橋性を有する有機チタン化合物である請求項 1 に記載の塗工液。

請求項 3

前記有機チタン化合物が、チタンラクテートである請求項 2 に記載の塗工液。

15 請求項 4

前記水溶性化合物が、高分子化合物である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 5

- 前記水溶性化合物が、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる 1 以上の化合物である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 6

- ポリビニルアルコール 100 重量部に対して、ホウ酸および／またはPVA架橋性を有する有機金属化合物を 10 重量部以上 40 重量部以下含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 7

前記無機フィラーが、アルミナである請求項 1 から 6 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 8

- 5 前記無機フィラー 100 重量部に対して、前記水溶性化合物を 0.2 重量部以上 2 重量部以下含有する請求項 1 から 7 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 9

- 10 前記無機フィラー 100 重量部に対する、ポリビニルアルコールと前記水溶性化合物との合計が 2 重量部以上 8 重量部以下である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の塗工液。

請求項 10

- 15 基材多孔質フィルムの片面又は両面に、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の塗工液を塗布し、媒体を除去して形成した耐熱層を有する積層多孔質フィルム。

請求項 11

請求項 10 に記載の積層多孔質フィルムをセパレータとして用いる非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i, B32B7/02(2006.01) i, B32B37/00(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)

H01M2/16, B32B7/02, B32B37/00

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 2012-069457 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0020] to [0045] (Family: none)	1-11
A	WO 2010/111087 A1 (ZPOWER, INC.), 30 September 2010 (30.09.2010), [00122] to [00134] & US 2012/0189896 A1 & EP 2412048 A & WO 2010/111087 A1 & CA 2756456 A & AU 2010229083 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
06 August, 2013 (06.08.13)

Date of mailing of the international search report
13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067153

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 2008-186721 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraphs [0028] to [0032] & 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	1-11
A	JP 2012-054229 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 7; paragraphs [0011] to [0043] & WO 2012/018133 A & WO 2012/018133 A1 & TW 201220580 A & CN 103026531 A	1-11
P, A	JP 2013-064116 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text & WO 2013/031872 A & WO 2013/031872 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B37/00(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. H01M2/16, B32B7/02, B32B37/00

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 2012-069457 A（コニカミノルタホールディング株式会社） 2012.04.05, 【0020】 - 【0045】（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2010/111087 A1（Z P O W E R, I N C.）2010.09.30, [00122]-[00134] & US 2012/0189896 A1 & EP 2412048 A & WO 2010/111087 A1 & CA 2756456 A & AU 2010229083 A	1-11

☒ 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

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 8 . 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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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

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 2008-186721 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.08.14, 【0028】 - 【0032】 & 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	1-11
A	JP 2012-054229 A (【請求項 7】, 【0011】 - 【0043】) 2012.03.15, 住友化学株式会社 & WO 2012/018133 A & WO 2012/018133 A1 & TW 201220580 A & CN 103026531 A	1-11
P, A	JP 2013-064116 A (住友化学株式会社) 2013.04.11, 全文 & WO 2013/031872 A & WO 2013/031872 A1	1-11