

(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1月31日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/015228 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
B32B 23/08 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068533
- (22) 国際出願日: 2012年7月13日(13.07.2012)
- (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 2011-161131 2011年7月22日(22.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 信田 浩志 (SHINODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 長谷川 博彦(HASEGAWA, Hirohiko) [JP/JP]; 〒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). 篠原 泰雄(SHINOHARA, Yasuo) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (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33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, 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, 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, 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), ユーロピア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2013/015228 A1

(54) Title: MULTILAYER POROUS FILM AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 積層多孔質フィルム及び非水電解液二次電池

(57) Abstract: The present invention provides a multilayer porous film and a nonaqueous electrolyte secondary battery. The multilayer porous film is obtained by laminating a heat-resistant layer that contains a binder resin and a filler and a porous base film that is mainly composed of a polyolefin. Not less than 70% by weight of the binder resin is composed of a polymer that has an alicyclic hydrocarbon group, and the weight ratio of the filler is 20 or more when the total weight of the binder resin is taken as 1. The non-aqueous electrolyte secondary battery contains the multilayer porous film as a separator.

(57) 要約: 本発明は、積層多孔質フィルムおよび非水電解液二次電池を提供する。前記積層多孔質フィルムは、バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層とポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムであって、前記バインダー樹脂の70重量%以上が脂環式炭化水素基を有する重合体からなり、かつ、前記バインダー樹脂全重量を1としたときの前記フィラーの重量割合が20以上である。前記非水電解液二次電池は、前記積層多孔質フィルムをセパレータとして含む。

明 細 書

積層多孔質フィルム及び非水電解液二次電池

5 技術分野

本発明は、積層多孔質フィルムに関し、更に詳しく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に関する。

背景技術

10 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。

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により内部短絡または外部短絡が生じた場合には、大電流が流れて発熱することがある。そのため、
15 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。

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-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持たせ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持たせる方法として
20 は、異常発熱時に熔融でき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。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および無孔化することにより、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 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（以下、「多孔質ポリオレフィンフィルム」と称す場合がある。）が用いられる。該多孔質ポリオレフィン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℃で熔融および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、場合によっては、多孔質ポリオレフィン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。多孔質ポリオレフィン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る。

- 5 特許文献1では、高温での形状安定性に優れた非水電解液二次電池用セパレータとして、フィラーと水溶性ポリマーを含む耐熱層と、基材としてのポリオレフィン製の多孔質フィルム（以下、「基材多孔質フィルム」と称す場合がある。）とが積層された積層多孔質フィルムが提案され、該積層多孔質フィルムをセパレータとして用いることにより、負荷特性、サイクル性、安全性により優れた非水電解液二次電池を与えることができることが報告されている。

該積層多孔質フィルムは、バインダー樹脂としての水溶性ポリマーとフィラーと媒体とを含む塗工スラリーを基材多孔質フィルムに塗工した後、媒体を除去することにより、水溶性ポリマーとフィラーとを含む耐熱層を基材多孔質フィルム上に積層することにより得ることができる。

- 15 しかしながら、さらに高容量かつ高安全性の非水電解液二次電池が求められているため、積層多孔質フィルムのイオン透過性及び形状安定性をさらに高める必要があり、未だ改善の余地がある。

- 20 他方、特許文献2では、耐熱性の高い芳香族系高分子の耐熱層を形成させる方法が提案されている。前記耐熱層は、高温での形状安定性を向上させる効果を有する。しかしながら、基材多孔質フィルム上に該耐熱層を設けると、セパレータのイオン透過性が悪くなることが多く、得られる非水電解液二次電池の負荷特性が不十分となってしまう。

先行技術文献

25 特許文献

特許文献1：特開2004-227972号公報

特許文献2：特開2008-300362号公報

発明の概要

本発明の目的は、高温での形状安定性およびイオン透過性をさらに高めた、非水電解液二次電池用セパレータとして好適に用いることのできる、積層多孔質フィルムを提供することである。

本発明は、下記を提供する。

- 5 < 1 > バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層とポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムであって、
前記バインダー樹脂の70重量%以上が脂環式炭化水素基を有する重合体からなり、かつ、前記バインダー樹脂全重量を1としたときの前記フィラーの重量割合が20以上である積層多孔質フィルム。
- 10 < 2 > 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、グルコピラノース骨格を有する重合体である< 1 >の積層多孔質フィルム。
- < 3 > 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、親水性官能基を有する< 1 >または< 2 >の積層多孔質フィルム。
- < 4 > 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及び澱粉からなる群から選ばれる1種以上の重合体である< 1 >から< 3 >のいずれかの積層多孔質フィルム。
- 15 < 5 > 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、カルボキシメチルセルロース、またはヒドロキシエチルセルロース、または両方である< 4 >の積層多孔質フィルム。
- 20 < 6 > 前記フィラーが、無機フィラーである< 1 >から< 5 >のいずれかの積層多孔質フィルム。
- < 7 > 前記無機フィラーがアルミナからなる< 6 >の積層多孔質フィルム。
- < 8 > < 1 >から< 7 >のいずれかの積層多孔質フィルムをセパレータとして含む非水電解液二次電池。
- 25

発明を実施するための形態

<積層多孔質フィルム>

本発明は、バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層とポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムであって、前記バインダー樹脂の7.0重量%以上が脂環式炭化水素基を有する重合体からなり、かつ、前記バインダー樹脂全重量を1としたときの前記フィラーの重量割合が20以上である積層多孔質フィルムに関する。

基材多孔質フィルム（以下、「A層」と称す場合がある）は、その内部に連結した細孔を有する構造を持ち、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能である。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、積層多孔質フィルムをセパレータとして使用したときには、電池の異常発熱時に、A層は熔融して無孔化することにより、積層多孔質フィルムにシャットダウンの機能を付与する。

耐熱層（以下、「B層」と称す場合がある）は、基材多孔質フィルムが無孔化する温度における耐熱性を有しており、積層多孔質フィルムに形状維持性の機能を付与する。B層はバインダー樹脂とフィラーと媒体（溶媒、分散媒）を含む塗工スラリーをA層に塗工し、媒体を除去して製造することができる。

積層多孔質フィルムは、A層の片面又は両面にB層が積層された形態を有する。A層の片面にB層が積層された形態は、積層工程が簡略化できる点で好ましく、A層の両面にB層が積層された形態は、得られる積層多孔質フィルムがカールしにくくなり、ハンドリングの点で好ましい。

積層多孔質フィルム全体（A層+B層）の厚みは、フィルム強度および得られる二次電池の容量のバランスを考慮して、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。

積層多孔質フィルムの透気度は、ガーレ値で50～500秒/100ccが好ましく、50～300秒/100ccがより好ましい。

このような範囲の透気度であると、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した場合、十分なイオン透過性を示し、電池として高い負荷特性が得られる。

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。上記範囲により、シャットダウン温度を超える温度における積層多孔質フィルムの短絡防止機能をより高めることができる。なお、シャットダウンが生じる温度は80～180℃の温度であり、通常は130～150℃程度である。

積層多孔質フィルムには、基材多孔質フィルムと耐熱層以外の多孔膜、例えば、接着膜、保護膜等が本発明の目的を著しく損なわない範囲で含まれていてもよい。

10 以下、基材多孔質フィルム（A層）、耐熱層（B層）、並びに積層多孔質フィルムについての物性、製造方法について詳細に説明する。

<基材多孔質フィルム（A層）>

15 A層は、その内部に連結した細孔を有する構造を持ち、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であり、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムであり、積層多孔質フィルムの基材となる。

なお、A層は、ポリオレフィンを主成分として有するため、積層多孔質フィルムを非水電解液二次電池のセパレータとして用いても、電解液に溶解しない。

20 A層におけ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。

25 A層のポリオレフィン成分には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることが好ましい。特にA層のポリオレフィン成分として重量平均分子量100万以上のポリオレフィン成分が含まれると、A層、さらにはA層を含む積層多孔質フィルム全体の強度が高くなるため好ましい。

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-ヘキセンなどのオレフィンを重合した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単独重合したポリエチレンが好ましく、重量平均分子量100万以上の高分子量ポリエチレンがより好まし

い。また、プロピレンを単独重合したポリプロピレンもポリオレフィンとして好ましい。

A層の透気度は、通常、ガーレ値で30～500秒/100ccの範囲であり、好ましくは、50～300秒/100ccの範囲である。

- 5 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、十分なイオン透過性を得ることができる。

A層の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、シャットダウン機能を得ることができる点で、20～80体積%が好ましく、30～75体積%がより好ましい。

- 10 A層の孔径は、積層多孔質フィルムを電池のセパレータとした際に、十分なイオン透過性が得られ、また、正極や負極の粒子の入り込みを防止することができる点で、3μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましい。

- A層の膜厚は、積層多孔質フィルムの積層数を勘案して適宜決定される。特にA層を基材として用い、A層の片面あるいは両面にB層を形成する場合において、
- 15 は、A層の膜厚は、得られる二次電池のシャットダウン特性および容量のバランスを考慮して、通常4～50μmであり、好ましくは5～30μmである。

- 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、4～20g/m²
- 20 であり、5～12g/m²が好ましい。

- A層の製造方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、
- 25 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及び重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成される場合には、製造コストの観点から、以下に示すような方法により製造することが好ましい。

(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

5 (3) 工程(2)で得られたシート中から無機充填剤を除去する工程

(4) 工程(3)で得られたシートを延伸してA層を得る工程

なお、A層は、市販品であってもよく、上記の特性を有することが好ましい。

<耐熱層(B層)>

10 B層は、バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層である。B層に含まれるバインダー樹脂は、その70重量%以上が脂環式炭化水素基を有する重合体からなる。脂環式炭化水素基を有する重合体は、ポリオレフィンを主成分とするA層との接着性が高いため、A層上にB層を積層した場合に、B層がA層から剥離しづらくなる。さらに、脂環式炭化水素基を有する重合体は、融点あるいは分解温度

15 が200℃以上であり、耐熱性が高いため、A層がシャットダウンする100～180℃程度の温度においても、溶解や分解することはない。

B層は、上記脂環式炭化水素基を有する重合体以外のバインダー樹脂を含んでもよいが、上述のようにB層中のバインダー樹脂成分のうち70重量%以上が脂環式炭化水素基を有する樹脂である必要がある。70重量%未満であると、

20 高温での形状安定性が不十分となる。

バインダー樹脂成分における脂環式炭化水素基を有する重合体の割合は90重量%以上であることが好ましく、100重量%であることがさらに好ましい。

脂環式炭化水素基を有する重合体の中でも、グルコピラノース骨格を有する樹脂が好ましい。

25 該重合体はさらに親水性官能基を有する重合体であることが好ましい。親水性官能基としては特にイオン性官能基、アルキレンオキシ基、アルコキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基であることが好ましい。なお、イオン性官能基とは、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基及び、アンモニウム基及びその塩からなる基等が挙げられる。

該重合体の中でも、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及び澱粉からなる群から選ばれる1種以上の重合体であることが好ましい。

上記カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースとして、炭素数1~2のアルキル基を有するものが好ましく、具体的には、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、シアンエチルセルロース、オキシエチルセルロース等が挙げられ、より好ましくは化学的な安定性に優れたCMC、HECあるいは両方であり、特にCMC
5
10
15
20
25

これらの脂環式炭化水素基を有する重合体は、単独でも2種類以上を混合使用して用いてもよい。

フィラーとしては、無機または有機のフィラーを用いることができる。有機フィラーとして具体的には、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独あるいは2種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリメタクリレート等の有機物からなるフィラーが挙げられ、無機フィラーとして具体的には炭酸カルシウム、タルク、クレイ、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
20
25

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、無機フィラーが好ましく、無機酸化物フィラーがより好ましく、アルミナフィラーが特に好ましい。

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・化学的安定性が特に高いため、最も好ましい。

- 5 無機フィラーの形状は、対象となる無機物の製造方法や塗工スラリー作製の際の分散条件によって、球形、長円形、短形、瓢箪形等の形状や、特定の形状を有さない不定形など、様々なものが存在するがいずれも用いることができる。

- フィラーの平均粒径は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。フィラーの形状としては、球状、瓢箪状が挙げられる。なお、フィラーの平均粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、25個ずつ粒子を任意に抽出して、それぞれにつき粒径 (直径) を測定して、25個の粒径の平均値として算出する方法や、BET比表面積を測定し、球状近似することで平均粒径を算出する方法がある。なお、SEMによる平均粒径算出時は、フィラーの形状が球状以外の場合は、フィラーにおける最大長を示す方向の長さをその粒径とする。なお、B層には粒径や比表面積が異なる2種以上のフィラーを同時に含ませてもよい。

- 15 フィラーの比表面積は、 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

B層において、目的とする耐熱性と形状安定性を得るためには、バインダー樹脂全重量を1としたときの前記フィラーの重量割合が、20以上であることが必要であり、25以上であることが好ましい。

- 20 この重量割合が、20未満であると、バインダー樹脂によりB層が閉塞されて、イオン透過性が不十分となる。

前記前記フィラーの重量割合が大きくなりすぎると、相対的にバインダー樹脂が不足してB層の形状が維持できなくなるおそれがあるため、フィラーの重量割合は、通常、80以下であり、50以下が好ましい。

- 25 B層の厚みは、通常 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である。B層が厚すぎると、A層も含めた積層多孔質フィルム全体の厚みが厚くなりすぎて、セパレータとして用いた際に電池の電気容量が小さくなるおそれがある。一方、B層が薄すぎると、該電池の異常発熱が生じ

たときにポリオレフィンを主成分とするA層の熱収縮に抗しきれず、セパレータ（積層多孔質フィルム）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、B層の厚みは両面の合計厚みとする。

- 5 B層は、多孔質層であるが、その孔径は、孔を球形に近似し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。これらの範囲により、炭素粉の脱落による短絡をより防ぐことができる。B層の空隙率は55%~90%が好ましい。この範囲により、イオン透過性および高温での形状安定性のバランスにより優れた積層多孔質フィルムを得ることができる。

10

<積層多孔質フィルムの製造方法>

積層多孔質フィルムの製造方法は、上述の積層多孔質フィルムが得ることができれば特に限定されないが、フィラー、バインダー樹脂および媒体（溶媒、分散媒）を含む塗工スラリーをA層の上に直接塗工し媒体を除去する方法が簡便であるため好ましい。

15

また、A層の両面にB層を積層する場合においては、片面にB層を形成させた後に他面にB層を積層する逐次積層方法や、A層の両面に同時にB層を形成させる同時積層方法が挙げられる。

20

塗工スラリーは、例えば、媒体中に樹脂を溶解や膨潤させた液、または樹脂の乳化液にさらにフィラーを添加して均一になるまで混合することによって得ることができる。

混合の方法としては特に制限はなく、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機など従来公知の分散機を使用することができる。

25

塗工スラリーにおける媒体は限定されないが、水やエタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、t-ブチルアルコール、アセトン、エチルメチルケトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒、若しくは水と有機溶媒の混合溶媒等が用いられる。

塗工スラリーに含まれる、バインダー樹脂、フィラーは、上述と同じである。

本発明の目的を損なわない範囲で塗工スラリーに界面活性剤、pH調整剤、分散剤、可塑剤等を添加することができる。

塗工スラリー中のバインダー樹脂の濃度は、（樹脂+媒体）の重量に対して、0.3重量%以上2.0重量%以下が好ましく、より好ましくは0.40重量%
5 以上1.5重量%以下である。また、バインダー樹脂は塗工に適した粘度となるよう分子量等を適宜選択して用いればよい。

上記塗工スラリー中のフィラー濃度は、6～50重量%が好ましく、より好ましくは10～40重量%である。

塗工スラリーをA層に塗工する方法は、均一にウェットコーティングできる方法
10 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。例えば、キャピラリーコート法、スピコート法、スリットコート法、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、フレキシ印刷法、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。B層の厚さは塗工膜の厚み、樹脂の塗工スラリー中の濃度、フィラーの樹脂
15 に対する比を調節することによって制御することができる。なお、支持体としては、樹脂製のフィルム、金属製のベルト、ドラム等を用いることができる。

媒体の除去は、乾燥による方法が一般的である。該媒体に溶解し、しかも用いた樹脂を溶かさな
い別の溶媒を準備し、塗工後で乾燥前の膜を該溶媒中に浸漬して該媒体を該溶媒に置換して樹脂を析出させ、媒体を除去し、溶媒を乾燥により
20 除去することもできる。なお、塗工スラリーをA層の上に塗工した場合、媒体または溶媒の乾燥温度は、A層の透気度を低下させない温度が好ましい。

<非水電解液二次電池>

積層多孔質フィルムは、電池、特にリチウム二次電池などの非水電解液二次電池
25 池のセパレータとして好適に使用することができる。

リチウム二次電池などの非水電解液二次電池の非水電解液二次電池用セパレータ以外の構成要素について以下に説明するが、セパレータの使用方法はこれらに限定されるものではない。

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 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種のフッ素含有リチウム塩を含むものが好ましい。

非水電解液としては、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-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、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どのアミド類；3-メチル-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、これらの2種以上を混合して用いてもよい。

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。

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シートであり、具体的には、該正極活物質としてリチウムイオンで

ープかつ脱ドーブできる材料を含み、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ことができる。該リチウムイオンでドーブかつ脱ドーブできる材料としては、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、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 α -NaFeO₂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。

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-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-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-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-ヘキサフルオロプロピレン-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、カーボンブ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ブラックとを混合して用いてもよい。

負極シートとしては、例えばリチウムイオンでドーブかつ脱ドーブできる材料を負極集電体に担持したシート、リチウム金属またはリチウム合金などを用いることができる。リチウムイオンでドーブかつ脱ドーブできる材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子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でドーブかつ脱ドーブできる酸化物、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、平均放電電位が低いため、正極と組み合わせたときに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。

- 負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、
5 特にリチウム二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗工乾燥後プレスするなどして圧着する方法が挙げられる。

- 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、
10 角型、ラミネート型などのいずれであってもよい。

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、かつ電池が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、より安全性の高い非水電解液二次電池が得られる。

15

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。なお、実施例及び比較例において積層多孔質フィルムの物性等は以下の方法(1)～(5)で測定した。

- 20 (1) 厚み測定 (単位: μm) :

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、その重量W(g)を測定した。目付は、次の式により算出した。B層の目付は、積層多孔質フィルムの目付から
25 基材多孔質フィルム(A層)の目付を差し引いて算出した。

$$\text{目付} (\text{g}/\text{m}^2) = W / (0.1 \times 0.1)$$

- (3) 空隙率:

フィルムを一辺の長さ10cm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計算で割り出し、それぞれの

材質の重量： W_i (g) を真比重で割り、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。

$$5 \quad \text{空隙率 (体積\%)} = 100 - [\{ (W_1 / \text{真比重}_1) + (W_2 / \text{真比重}_2) + \dots + (W_n / \text{真比重}_n) \} / (100 \times D)] \times 100$$

(4) 透気度：

JIS P 8117 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式デンソメータで測定した。

(5) 加熱形状維持率：

- 10 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°C に加熱したオーブンに入れた。1 時間後、オーブ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：L 1

- 15 TD 方向の加熱前の書き入れ線長さ：L 2

MD 方向の加熱後の書き入れ線長さ：L 3

MD 方向の加熱後の書き入れ線長さ：L 4

MD 加熱形状維持率 (%) = $(L_3 / L_1) \times 100$

TD 加熱形状維持率 (%) = $(L_4 / L_2) \times 100$

20

(6) 耐熱層の形成に使用した原材料

耐熱層 (B 層) の形成に使用した原材料は次の通りである。

<バインダー樹脂>

カルボキシメチルセルロース (CMC)：第一工業製薬株式会社 セロゲン 3

25 H

ヒドロキシエチルセルロース (HEC)：住友精化株式会社 CF-X

ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 溶液：株式会社クレハ #7305 (溶媒：N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP)、固形分：5%)

アクリルエマルジョン：昭和電工株式会社 ポリゾールAP-4735（分散媒：水、固形分：50%）

<フィラー>

- 5 フィラー（a1）：住友化学株式会社製AKP-G008、平均粒径：0.024 μm 、比表面積：70 m^2/g 、粒子形状：略球状
- フィラー（a2）：住友化学株式会社製AKP-G07、平均粒径：0.024 μm 、比表面積：70 m^2/g 、粒子形状：略球状
- フィラー（a3）：住友化学株式会社製スミコランダムAA-03、平均粒径：0.42 μm 、比表面積：4.8 m^2/g 、粒子形状：略球状
- 10 フィラー（a4）：住友化学株式会社製AKP-3000、平均粒径：0.54 μm 、比表面積：4.3 m^2/g 、粒子形状：瓢箪型

実施例1

（1）塗工スラリーの製造

- 15 実施例1の塗工スラリーを以下の手順で作製した。まず、水-エタノール混合溶媒（水：エタノール=2：1（重量比））にCMCを溶解させて、CMC濃度0.6重量%（対[CMC+溶媒]）のCMC溶液を得た。次いで、CMC100重量部のCMC溶液に対して、フィラー（a1）を500重量部、フィラー（a3）を3000重量部添加し、混合して、ゴーリンホモジナイザーを用いた
- 20 高圧分散条件（60MPa）にて3回処理することで実施例1の塗工スラリーを作製した。表1に実施例1の塗工スラリーの組成を示す。

（2）基材多孔質フィルムの調製

- 25 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、日本精錬株式会社製）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°C の一對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°C で 6 倍に延伸して下記の物性を有する基材多孔質フィルムを得た。

<基材多孔質フィルムの物性>

- 膜厚： $15.5\ \mu\text{m}$
目付： $7\ \text{g}/\text{m}^2$
空隙率： 51 体積%
透気度： 110 秒/ $100\ \text{cc}$

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

基材多孔質フィルムA1（A層）の一方の面にグラビアコーターを用いて上記塗工スラリーを塗工し、乾燥し、A層の片面にB層が積層した実施例1の積層多孔質フィルムを得た。表2に上記評価方法により得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を示す。

実施例2

20 (1) 塗工スラリーの製造

表1に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表1に示す割合で使用した以外は実施例1の塗工スラリーの作製方法と同様にして実施例2の塗工スラリーを得た。実施例2の塗工スラリー中の各成分の濃度を表1に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

25 上記実施例1(2)と同様の方法にて、基材多孔質フィルム（A層）を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

実施例2の塗工スラリーを使用した以外は実施例1と同様な操作で、表2に示すA層上にB層を塗工し、実施例2の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表2に示す。

5 実施例3, 4

(1) 塗工スラリーの製造

表1に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表1に示す割合で使用した以外は実施例1の塗工スラリーの作製方法と同様にして実施例3, 4の塗工スラリーを得た。実施例3, 4の塗工スラリー中の各成分の濃度を表1に示す。

10 (2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例1(2)に準じる方法にて、基材多孔質フィルム(A層)を作製した。

<基材多孔質フィルム>

膜厚：17.0 μm

15 目付：8 g / m^2

空隙率：52体積%

透気度：120秒 / 100cc

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

20 実施例3, 4の塗工スラリーを使用した以外は実施例1と同様な操作で、表2に示すA層上にB層を塗工し、実施例3, 4の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表2に示す。

実施例5

(1) 塗工スラリーの製造

25 表1に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表1に示す割合で使用した以外は実施例1の塗工スラリーの作製方法と同様にして実施例5の塗工スラリーを得た。実施例5の塗工スラリー中の各成分の濃度を表1に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例 1 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

5 実施例 5 の塗工スラリーを使用した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、表 2 に示す A 層の一方の面上に B 層を積層した。次いで、A 層のもう一方の面に、同様に B 層を積層することで、A 層の両面に B 層を積層した実施例 5 の積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表 2 に示す。なお、B 層の厚みは、両面に設けられた B 層の合計厚みである。

10 実施例 6 ~ 9

(1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は実施例 1 の塗工スラリーの作製方法と同様にして実施例 6 ~ 9 の塗工スラリーを得た。実施例 6 ~ 9 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

15 (2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例 1 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

20 実施例 6 ~ 9 の塗工スラリーを使用した以外は実施例 5 と同様な操作を行い、表 2 に示す A 層上に B 層を塗工し、実施例 6 ~ 9 の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表 2 に示す。なお、B 層の厚みは、両面に設けられた B 層の合計厚みである。

比較例 1

25 (1) 塗工スラリーの製造

比較例 1 の塗工スラリーを以下の手順で作製した。

まず、PVDF 溶液 (固形分 5%) に、PVDF 濃度 1.2 重量% (対 [PVDF + NMP]) となるように NMP を添加し、攪拌し、PVDF 溶液を得た。

次いで、PVDF 100重量部のPVDF溶液に対して、フィラー（a 1）を470重量部、フィラー（a 3）を2830重量部添加し、混合して、ゴーリンホモジナイザーを用いた高圧分散条件（60MPa）にて3回処理することで比較例1の塗工スラリーを作製した。表1に比較例1の塗工スラリーの組成を示す。

5 (2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例3, 4(2)と同様の方法にて、基材多孔質フィルム（A層）を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

10 得られた基材多孔質フィルム（A層）上にグラビアコーターを用いて上記塗工スラリーを塗工し、乾燥した。次いで、フィルムを水洗浄、乾燥し、A層の片面にB層が積層した比較例1の積層多孔質フィルムを得た。表2に上記評価方法により得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を示す。

比較例2

15 (1) 塗工スラリーの製造

表1に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表1に示す割合で使用した以外は比較例1の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例2の塗工スラリーを得た。比較例2の塗工スラリー中の各成分の濃度を表1に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

20 上記実施例3, 4(2)と同様の方法にて、基材多孔質フィルム（A層）を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

25 比較例2の塗工スラリーを使用した以外は実施例1と同様な操作を行い、表2に示すA層上にB層を塗工し、比較例2の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表2に示す。

比較例3

(1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は比較例 1 の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例 3 の塗工スラリーを得た。比較例 3 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

- 5 上記実施例 1 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

- 比較例 3 の塗工スラリーを使用した以外は実施例 1 と同様な操作を行い、表 2 に示す A 層上に B 層を塗工し、比較例 3 の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表 2 に示す。
- 10

比較例 4

(1) 塗工スラリーの製造

比較例 4 の塗工スラリーを以下の手順で作製した。

- 15 まず、水-エタノール混合溶媒 (水 : エタノール = 2 : 1 (重量比)) に溶解させて、CMC 濃度 0.25 重量% (対 [CMC + 溶媒]) の CMC 溶液を得た。
- 次いで、CMC 30 重量部の CMC 溶液に対して、フィラー (a 1) を 500 重量部、フィラー (a 3) を 3000 重量部添加し、混合して、ゴーリンホモジナイザーを用いた高圧分散条件 (60 MPa) にて 3 回処理した。その後、アクリルエマルジョンを 100 重量部添加し、攪拌式ホモジナイザーで分散することで比較例 4 の塗工スラリーを作製した。表 1 に比較例 4 の塗工スラリーの組成を示す。
- 20

(2) 基材多孔質フィルムの調製

- 上記実施例 3, 4 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。
- 25

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

多孔質フィルム A 2 (A 層) 上にグラビアコーターを用いて上記塗工スラリーを塗工し、乾燥し比較例 4 の積層多孔質フィルムを得た。表 2 に上記評価方法により得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を示す。

比較例 5, 6

(1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は比較例 5
1 の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例 5, 6 の塗工スラリーを得た。
比較例 5, 6 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例 1 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製し
た。

10 (3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

比較例 5, 6 の塗工スラリーを使用した以外は比較例 1 と同様な操作を行い、
表 2 に示す A 層の一方の面上に B 層を積層した。次いで、A 層のもう一方の面に、
同様に B 層を積層することで、A 層の両面に B 層を積層した比較例 5, 6 の積層
多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表
15 2 に示す。なお、B 層の厚みは、両面に設けられた B 層の合計厚みである。

比較例 7

(1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は比較例
20 4 の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例 7 の塗工スラリーを得た。比較
例 7 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

上記実施例 1 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製し
た。

25 (3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

比較例 7 の塗工スラリーを使用した以外は比較例 4 と同様な操作を行い、表 2
に示す A 層の一方の面上に B 層を積層した。次いで、A 層のもう一方の面に、同
様に B 層を積層することで、A 層の両面に B 層を積層した比較例 7 の積層多孔質

フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表 2 に示す。なお、B 層の厚みは、両面に設けられた B 層の合計厚みである。

比較例 8

5 (1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は比較例 4 の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例 8 の塗工スラリーを得た。比較例 8 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

10 上記実施例 3, 4 (2) と同様の方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

比較例 8 の塗工スラリーを使用した以外は比較例 4 と同様な操作を行い、表 2 に示す A 層の一方の面上に B 層を積層した。次いで、A 層のもう一方の面に、同様に B 層を積層することで、A 層の両面に B 層を積層した比較例 8 の積層多孔質
15 フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表 2 に示す。なお、B 層の厚みは、両面に設けられた B 層の合計厚みである。

比較例 9

20 (1) 塗工スラリーの製造

表 1 に示す樹脂、フィラー、溶媒を、表 1 に示す割合で使用した以外は実施例 1 の塗工スラリーの作製方法と同様にして比較例 9 の塗工スラリーを得た。比較例 9 の塗工スラリー中の各成分の濃度を表 1 に示す。

(2) 基材多孔質フィルムの調製

25 上記実施例 1 (2) に準じる方法にて、基材多孔質フィルム (A 層) を作製した。

<基材多孔質フィルム>

膜厚：18.2 μm

目付：7.0 g/m^2

空隙率：59体積%

透気度：89秒/100cc

(3) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

- 比較例9の塗工スラリーを使用した以外は実施例5と同様な操作を行い、表2
- 5 に示すA層上にB層を塗工し、比較例9の積層多孔質フィルムを作製した。得られた積層多孔質フィルムの固形分重量比、物性を表2に示す。なお、B層の厚みは、両面に設けられたB層の合計厚みである。

表 1

塗工液	固形分仕込量										塗工液に対する濃度													
	バインダー樹脂					ファイラー					バインダー樹脂			ファイラー										
	脂環式		脂環式以外			脂環式		(a1)			(a2)			(a3)			(a4)							
	種類	重量部	種類	重量部	重量%	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
実施例1	CMC	100	-	-	100	500	-	3000	-	3000	-	-	-	-	0.5	0	0.5	17.4	54.8	27.4	0	0	0	0
実施例2	CMC	100	-	-	100	-	-	3000	-	-	3000	-	-	0.8	0	0.8	22.6	53.6	23.0	0	0	0	0	0
実施例3	HEC	100	-	-	100	500	-	3000	-	3000	-	-	-	0.5	0	0.5	17.4	54.8	27.4	0	0	0	0	0
実施例4	HEC	100	-	-	100	-	-	-	-	-	3500	-	-	0.7	0	0.7	22.8	53.6	23.0	0	0	0	0	0
実施例5	CMC	100	-	-	100	500	-	3000	-	3000	-	-	-	0.5	0	0.5	17.4	54.8	27.4	0	0	0	0	0
実施例6	CMC	100	-	-	100	-	200	-	3000	-	-	-	-	0.5	0	0.5	17.3	57.5	24.6	0	0	0	0	0
実施例7	CMC	100	-	-	100	-	-	-	3500	-	-	-	-	0.5	0	0.5	17.4	57.5	24.6	0	0	0	0	0
実施例8	HEC	100	-	-	100	500	-	3000	-	3000	-	-	-	0.5	0	0.5	17.4	54.8	27.4	0	0	0	0	0
実施例9	HEC	100	-	-	100	-	-	-	3500	-	-	-	-	0.7	0	0.7	22.8	53.6	23.0	0	0	0	0	0
比較例1	-	-	PVDF	100	0	470	-	2830	-	2830	-	-	-	0	1.2	1.2	38.6	0	0	0	0	60.3	0	63.8
比較例2	-	-	PVDF	100	0	-	-	-	2500	-	2500	-	-	0	1.4	1.4	34.8	0	0	0	0	63.8	0	63.8
比較例3	-	-	PVDF	100	0	430	-	2570	-	2570	-	-	-	0	1.2	1.2	35.1	0	0	0	0	63.8	0	63.8
比較例4	CMC	30	アクリル	100	23	500	-	3000	-	3000	-	-	-	0.2	0.6	0.8	22.2	53.9	23.1	0	0	63.8	0	63.8
比較例5	-	-	PVDF	100	0	430	-	2570	-	2570	-	-	-	0	1.2	1.2	35.1	0	0	0	0	63.8	0	63.8
比較例6	-	-	PVDF	100	0	430	-	2570	-	2570	-	-	-	0	1.2	1.2	35.1	0	0	0	0	63.8	0	63.8
比較例7	CMC	30	アクリル	100	23	500	-	3000	-	3000	-	-	-	0.2	0.6	0.8	22.2	53.9	23.1	0	0	63.8	0	63.8
比較例8	CMC	20	アクリル	100	17	-	-	-	3500	-	3500	-	-	0.1	0.6	0.8	22.2	53.9	23.1	0	0	63.8	0	63.8
比較例9	CMC	100	-	-	100	-	-	-	1500	-	1500	-	-	1.4	0	1.4	21.6	53.9	23.1	0	0	63.8	0	63.8

*CMC:カルボキシメチルセルロース

*HEC:ヒドロキシエチルセルロース

*PVDF:ポリフッ化ビニリデン

*アクリル:アクリルエマルジョン(ポリゾールAP-4735)

*NMP:N-メチル-2-ピロリドン

表 2

	塗工面	厚み (μm)		目付 (g/m^2)		空隙率 (体積%)		透気度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	加熱形状維持率 (%)	
		A層+B層	B層	A層+B層	B層	A層+B層	B層	A層+B層	MD	TD
実施例1	片面	22.8	7.4	17.7	10.7	55	62	179	98	98
実施例2	片面	24.0	7.9	20.0	13.0	54	57	169	100	99
実施例3	片面	26.2	9.1	22.8	15.2	54	56	165	99	99
実施例4	片面	28.2	10.3	25.0	17.2	54	56	145	99	98
実施例5	両面	24.4	9.2	21.1	14.4	55	59	150	98	99
実施例6	両面	23.9	9.0	16.4	9.5	58	72	155	99	99
実施例7	両面	23.5	7.6	17.9	10.9	56	62	149	98	98
実施例8	両面	24.6	8.6	19.5	12.5	56	62	172	98	99
実施例9	両面	24.0	8.0	19.3	12.3	55	60	157	99	99
比較例1	片面	25.4	8.2	24.8	17.0	50	46	241	54	87
比較例2	片面	25.2	7.9	23.7	15.9	50	47	227	15	40
比較例3	片面	20.3	5.8	19.8	13.3	48	40	223	36	73
比較例4	片面	27.1	10.1	18.8	11.1	59	71	153	15	40
比較例5	両面	24.5	9.3	24.2	17.1	51	52	278	85	93
比較例6	両面	20.2	5.1	20.2	13.3	46	2	287	44	78
比較例7	両面	26.6	11.0	19.9	12.8	59	69	146	15	40
比較例8	両面	26.2	9.5	19.0	11.4	57	69	163	14	52
比較例9	両面	25.3	7.1	17.1	10.1	59	61	713	98	99

産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、加熱時の形状維持性の高い耐熱層を有し、イオン透過性に優れた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が提供することができる。本発明によれば、高温での寸法安定性にとりわけ優れ、かつイオン透過性にも優れた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が提供される。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
- 10 解液二次電池は、電池が発熱してもセパレータが正極と負極が直接接触することを防止し、かつ高出力・高容量の非水電解液二次電池となるので、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

5 バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層とポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムであって、

前記バインダー樹脂の70重量%以上が脂環式炭化水素基を有する重合体からなり、かつ、前記バインダー樹脂全重量を1としたときの前記フィラーの重量割合が20以上である積層多孔質フィルム。

10 請求項 2

前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、グルコピラノース骨格を有する重合体である請求項1記載の積層多孔質フィルム。

請求項 3

15 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、親水性官能基を有する請求項1または2記載の積層多孔質フィルム。

請求項 4

20 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及び澱粉からなる群から選ばれる1種以上の重合体である請求項1から3のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

請求項 5

25 前記脂環式炭化水素基を有する重合体が、カルボキシメチルセルロース、またはヒドロキシエチルセルロース、または両方である請求項4記載の積層多孔質フィルム。

請求項 6

前記フィラーが、無機フィラーである請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

請求項 7

- 5 前記無機フィラーが、アルミナからなる請求項 6 記載の積層多孔質フィルム。

請求項 8

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の積層多孔質フィルムをセパレータとして含む非水電解液二次電池。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B23/08(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)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, H01M10/0566

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2011-110704 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraphs [0001], [0074] to [0075], [0107] to [0114] (Family: none)	1-8
X	JP 2009-224343 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0012], [0022], [0024] (Family: none)	1-8
A	JP 2008-508391 A (LG Chem, Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), entire text & US 2006/0046149 A1 & EP 1784876 A1 & WO 2006/025662 A1 & KR 10-2006-0021221 A & CN 101002347 A	1-8

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
30 August, 2012 (30.08.12)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)

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 (IPC))

Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B23/08(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01M2/14-2/18, H01M10/0566

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
X	JP 2011-110704 A (三菱樹脂株式会社) 2011.06.09 特許請求の範囲, 段落【0001】、【0074】 - 【0075】、 【0107】 - 【0114】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2009-224343 A (住友化学株式会社) 2009.10.01 特許請求の範囲, 段落【0012】、【0022】、【0024】 (ファミリーなし)	1-8

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

30.08.2012

国際調査報告の発送日

11.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

星 功介

4 S

4439

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2008-508391 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.03.21 文献全体 & US 2006/0046149 A1 & EP 1784876 A1 & WO 2006/025662 A1 & KR 10-2006-0021221 A & CN 101002347 A	1-8