

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-138288

(P2016-138288A)

(43) 公開日 平成28年8月4日(2016.8.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 1/00 (2006.01)	C09D 1/00	4D075
B32B 5/18 (2006.01)	B32B 5/18	4F100
B32B 27/20 (2006.01)	B32B 27/20 Z	4J038
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32 Z	
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 303B	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-86973 (P2016-86973)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成28年4月25日 (2016.4.25)		三菱樹脂株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-528772 (P2015-528772) の分割		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
原出願日	平成26年12月25日 (2014.12.25)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2014-834 (P2014-834)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成26年1月7日 (2014.1.7)	(74) 代理人	100119666
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	山田 裕人
			滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
		(72) 発明者	根本 友幸
			滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液及び積層多孔フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】粘度安定性の高いアルミナ分散液を得ること、及び該アルミナ分散液を用いてポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に被覆層を形成した場合に、優れた平滑性を有する積層多孔フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】アルミナを分散媒に分散させてなる、積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液であって、B型粘度計を用いて周速100rpmで測定した、分散液作製後1時間静置時の粘度 η_1 と、分散液作製後72時間静置時の粘度 η_{72} との比 η_{72}/η_1 が0.1以上10未満であり、かつ η_{72} が10～3000mPa・sの範囲であることを特徴とする積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナを分散媒に分散させてなる、積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液であって、B型粘度計を用いて周速100rpmで測定した、分散液作製後1時間静置時の粘度 η_1 と、分散液作製後72時間静置時の粘度 η_{72} との比 η_{72}/η_1 が0.1以上1.0未満であり、かつ η_{72} が10～3000mPa・sの範囲であることを特徴とする積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

【請求項 2】

熱重量分析において前記アルミナを昇温速度10℃/分で加熱した際の、250℃におけるアルミナの質量 W_{250} と、400℃におけるアルミナの質量 W_{400} が、25℃におけるアルミナの質量 W に対して以下の関係を有す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の被覆層形成用分散液。

$$(W_{250} - W_{400}) / W \geq 0.00390$$

【請求項 3】

前記アルミナの結晶構造中における酸化アルミニウム分子に対する水分子の含有モル比($Al_2O_3 \cdot xH_2O$ における x)が1.0未満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の被覆層形成用分散液。

【請求項 4】

前記アルミナが α アルミナ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の被覆層形成用分散液。

【請求項 5】

前記分散媒が、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、及び乳酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

【請求項 6】

前記分散媒が、水と炭素数1～4の低級アルコールとの混合分散媒であ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の被覆層形成用分散液。

【請求項 7】

樹脂バインダーを含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の被覆層形成用分散液。

【請求項 8】

前記樹脂バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、及びポリアクリル酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

【請求項 9】

前記アルミナと前記樹脂バインダーとの総量に占める前記アルミナの含有率が80質量%以上、99.9質量%以下であることを特徴とする請求項7又は8に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

【請求項 10】

酸成分を10質量ppm以上、10000質量ppm以下含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

【請求項 11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液を、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布する工程と、前記分散媒を除去する工程とを含むことを特徴とする、積層多孔フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液及び積層多孔フィルムの製造方法に関する。本発明の分散液を用いて製造される積層多孔フィルムは、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することができる。

【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O A、F A、家庭用電器又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及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、高電圧及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。溶媒中で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セパレータが正極と負極の間に介在されている。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SD特性が十分に機能せず、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するおそれがある。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

10

20

30

40

50

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方法とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２００４－２２７９７２号公報

【特許文献２】特開２００８－１８６７２１号公報

【特許文献３】国際公開２００８／１４９９８６号

【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】

【００１０】

しかしながら、アルミナなどの無機粒子は、焼成条件・保存条件の微妙な違いにより表面状態が変化しやすく、多孔フィルム上に被覆層を形成するために、無機粒子を分散媒に分散させた分散液を作製した際に粘度が安定せず、その結果生産性が安定しないという問題があった。粘度の安定しない分散液を使用して積層多孔フィルムを作製しようとした場合、分散液の粘度ムラにより、積層多孔フィルムの平滑性が著しく損なわれるという現象が生じる。このようなフィルムは外観が良くないのみならず、フィルムの搬送性、すなわち、「すべり」が悪く、枚葉に切り出したり重ねたりする際にハンドリング性が著しく損なわれるという問題があった。

【００１１】

本発明の課題は、前記問題点を解決することにある。すなわち、粘度安定性に優れるアルミナ分散液及び該分散液を用いた積層多孔フィルムの製造方法を提供することにある。このことによって、多孔フィルム上に被覆層を形成する際の生産性を安定させるとともに、分散液の粘度ムラをなくし、積層多孔フィルムの平滑性を向上させるものである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者は前記課題を鑑みて鋭意検討を行った結果、アルミナを分散媒に分散させてなる、積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液について、分散液作製後１時間静置時の粘度 η_1 と、分散液作製後７２時間静置時の粘度 η_{72} との比 η_{72}/η_1 を特定の範囲に制御することによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は以下の通りである。

【００１３】

〔１〕アルミナを分散媒に分散させてなる、積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液であって、B型粘度計を用いて周速１００rpmで測定した、分散液作製後１時間静置時の粘度 η_1 と、分散液作製後７２時間静置時の粘度 η_{72} との比 η_{72}/η_1 が０．１以上１．０未満であり、かつ η_{72} が１０～３０００mPa・sの範囲であることを特徴とする積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔２〕熱重量分析において前記アルミナを昇温速度１０℃／分で加熱した際の、２５０℃におけるアルミナの質量 W_{250} と、４００℃におけるアルミナの質量 W_{400} が、２５℃におけるアルミナの質量 W に対して以下の関係を有することを特徴とする〔１〕に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

$$(W_{250} - W_{400}) / W \geq 0.00390$$

〔３〕前記アルミナの結晶構造中における酸化アルミニウム分子に対する水分子の含有モル比（ $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ における x ）が１．０未満であることを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔４〕前記アルミナが α アルミナであることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記

10

20

30

40

50

載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔５〕前記分散媒が、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、及び乳酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔６〕前記分散媒が、水と炭素数１～４の低級アルコールとの混合分散媒であることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔７〕樹脂バインダーを含有することを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔８〕前記樹脂バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、及びポリアクリル酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする〔７〕に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔９〕前記アルミナと前記樹脂バインダーとの総量に占める前記アルミナの含有率が８０質量％以上、９９．９質量％以下であることを特徴とする〔７〕又は〔８〕に記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔１０〕酸成分を１０質量ｐｐｍ以上、１００００質量ｐｐｍ以下含有することを特徴とする〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液。

〔１１〕〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の積層多孔フィルムの被覆層形成用分散液を、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布する工程と、前記分散媒を除去する工程とを含むことを特徴とする、積層多孔フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によれば、粘度安定性に優れたアルミナ分散液が得られる。また、該分散液を用いてポリオレフィン系樹脂多孔フィルム上に被覆層を形成する、本発明の製造方法は、生産性やハンドリング性に優れ、製造される積層多孔フィルムは、優れた平滑性を有し、さらには耐熱性や透気性にも優れ、特に非水電解液二次電池用セパレータとして用いた際に優れた特性を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【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。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

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質量％を含む）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。

【００１７】

〔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。

【００１８】

<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

10

20

30

40

50

ィンを重合した単独重合体又は共重合体が挙げられる。また、これらの単独重合体又は共重合体を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、又は、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。

【0019】

(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）、又はプロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネンもしくは1-デセンなど α -オレフィンとのランダム共重合体又はブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、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。

10

【0020】

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。

20

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)) に準拠する。

【0021】

また、ポリプロピレン系樹脂の分子量分布を示すパラメータである M_w/M_n は、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、さらに好ましくは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。

30

ポリプロピレン系樹脂の 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）法によって測定される。

【0022】

前記ポリプロピレン系樹脂の密度は、0.890～0.970 g/cm³であることが好ましく、0.895～0.970 g/cm³であることがより好ましく、0.900～0.970 g/cm³であることが更に好ましい。密度が0.890 g/cm³以上であれば適度なSD特性を有することができる。一方、0.970 g/cm³以下であれば適度なSD特性を有することができる他、延伸性を維持することができる。

40

ポリプロピレン系樹脂の密度は、密度勾配管法を用いてJIS K7112（1999年）に準じて測定される。

【0023】

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0.5～15 g/10分であることが好ましく、1.0～10 g/10分であることがより好ましく、1.0～5 g/10分であることがさらに好ましい。MFRが0.5 g/10分以上とすることで、成形加工時の樹脂の溶融粘度が高く、十分な生産性を確保することができる。一方、15 g/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（1999年）に従い、温度23

50

0℃、荷重 2.16 kg の条件で測定される。

【0024】

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、懸濁重合法、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。

【0025】

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（株）製）、「ノティオ」、「タフマー XR」（以上、三井化学（株）製）、「ゼラス」、「サーモラン」（以上、三菱化学（株）製）、「住友ノーブレン」、「タフセレン」（以上、住友化学（株）製）、「プライムポリプロ」、「プライム TPO」（以上、（株）プライムポリマー製）、「Adflex」、「Adsyl」、「HMS-PP (PF814)」（以上、サンアロマー（株）製）、「バーシファイ」、「インスパイア」（以上、ダウケミカル（株）製）など市販されている商品を使用できる。

【0026】

（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共重合体、すなわち、エチレンとプロピレン、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 種又は 2 種以上のモノマーとの共重合体又は多元共重合体あるいはその混合組成物が挙げられる。エチレン系重合体のエチレン単位の含有量は通常 50 質量%を超えるものである。

【0027】

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。

【0028】

前記ポリエチレン系樹脂の密度は、0.910～0.970 g/cm³ であることが好ましく、0.930～0.970 g/cm³ であることがより好ましく、0.940～0.970 g/cm³ であることが更に好ましい。密度が 0.910 g/cm³ 以上であれば適度な SD 特性を有することができるため好ましい。一方、0.970 g/cm³ 以下であれば適度な SD 特性を有することができるほか、延伸性が維持される点で好ましい。

ポリエチレン系樹脂の密度は、密度勾配管法を用いて JIS K 7112（1999 年）に準じて測定される。

【0029】

また、前記ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は特に制限されるものではないが、通常 MFR は 0.03～30 g/10 分であることが好ましく、0.3～10 g/10 分であることがより好ましい。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 K 7210（1999 年）に従い、温度 190℃、荷重 2.16 kg の条件で測定される。

【0030】

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、いずれの方法のポリエチレン系樹脂も使用可能である。

【0031】

(他の成分)

本発明においては、前述した樹脂のほか、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前記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、生産性及びポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの諸物性を改良・調整する目的で添加される、耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂やシリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤又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、各種樹脂や、ワックス等の低分子量化合物を添加しても構わない。

【0032】

(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、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）との積層が好ましい。なお、B層がA層とは異なる前記ポリオレフィン系樹脂を含む層であっても構わない。

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ることで3種3層の様な形態も可能である。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。

【0033】

(ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法)

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法は、従来公知の多孔性フィルムの製造方法を好適に用いることができ、特に限定されるものではないが、通常、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを形成するための前駆体である無孔膜状物を作製し、これを多孔化することによってポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを形成する方法が好ましく採用される。

【0034】

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを形成するための前駆体である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。

【0035】

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つ以上組み合わせて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。さらに、寸法安定性の改良を目的として、延伸の後に熱処理や弛緩処理を施すこともできる。

【0036】

なお、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムにポリプロピレン系樹脂を用いる場合には、前記無孔膜状物にいわゆるβ晶を生成させることが好ましい。無孔膜状物中に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、優れた透気特性を有する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。

ポリプロピレン系樹脂の無孔膜状物中にβ晶を生成させる方法としては、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を添加する方法、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。

【0037】

(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訳ではなく、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。

【0038】

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

【0039】

前記ポリプロピレン系樹脂に添加するβ晶核剤の割合は、β晶核剤の種類又はポリプロピレン系樹脂の組成などにより適宜調整することが必要であるが、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プロピレン系樹脂100質量部に対し、0.0001～5質量部であることが好ましい。また、0.001～3質量部がより好ましく、0.01～1質量部がさらに好ましい。

β晶核剤の割合がポリプロピレン系樹脂100質量部に対して0.0001質量部以上であれば、製造時において十分にポリプロピレン系樹脂のβ晶を生成・成長させることができ、非水電解液二次電池用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、β晶核剤の割合がポリプロピレン系樹脂100質量部に対して5質量部以下であれば、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。

【0040】

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にする場合、製造方法は、多孔化と積層の順序等によって以下の3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。

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

(iii) 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。

本発明においては、その工程の簡略さ、生産性の観点から(ii)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

10

20

30

40

50

製した後、多孔化する方法が特に好ましい。

【0041】

前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みが $5 \mu\text{m}$ 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用セパレータとして用いる場合に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、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、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みが $100 \mu\text{m}$ 以下であれば、本発明の積層多孔フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして用いる場合に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。

10

【0042】

<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、アルミナと樹脂バインダーを含有する被覆層を有する。

【0043】

(アルミナ)

本発明に用いることができるアルミナは、すなわち酸化アルミニウム (Al_2O_3) 分子の結晶であって、一般的には水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の焼成 (バィヤー法) や、アルミニウムアルコキシドのゲルの熱処理 (アルコキシド法) 等によって製造する。これらの方法で得られるアルミナとしては、その遷移形態に応じて、 α アルミナ、 γ アルミナ、 θ アルミナ、 κ アルミナ、擬ベーマイトなどが挙げられる。遷移とは、出発物質を精製することで酸化アルミニウムの単結晶に至るまでの結晶形態の変化を指し、 α アルミナが実質的に酸化アルミニウムの単結晶である。また、 γ アルミナ、 θ アルミナ、 κ アルミナ、擬ベーマイト等は、酸化アルミニウムの結晶構造中にわずかな水分子を含む構造 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $0 < x < 1.0$) であり、いわゆる水和物となっている。さらに、一般に γ アルミナ等より著しく水分子を結晶構造中に含む酸化アルミニウム系化合物をベーマイトと呼び、結晶構造中の酸化アルミニウムに対する水分子の含有モル比 $x = 1.0 \sim 1.5$ である。

20

本発明においては、後述するアルミナの熱重量分析における質量減少を規定範囲とすると共に、被覆層形成用分散液の粘度安定性を高める観点、及び、非水電解液二次電池用セパレータとして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から、結晶構造中の酸化アルミニウム分子に対する水分子の含有モル比 x ができるだけ小さいアルミナが好ましく、酸化アルミニウムの単結晶である α アルミナが特に好ましい。より具体的には、結晶構造中の酸化アルミニウム分子に対する水分子の含有モル比 x が、好ましくは 1.0 未満、より好ましくは 0.5 以下、さらに好ましくは 0.1 以下、特に好ましくは 0.01 以下であって、実質的に $x = 0$ が最も好ましい。

30

【0044】

本発明においては、熱重量分析において前記アルミナを昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した際の、 250°C におけるアルミナの質量 W_{250} と、 400°C におけるアルミナの質量 W_{400} が、 25°C におけるアルミナの質量 W に対して以下の関係を有することが重要である。

40

$$(W_{250} - W_{400}) / W \geq 0.00350$$

$250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ におけるアルミナの質量減少はアルミナ表面の活性水酸基が関与していると推測され、 $(W_{250} - W_{400}) / W$ の値が 0.00350 以上であれば、後述するように被覆層形成用分散液を作製した際の粘度安定性が極めて高くなるという効果がある。但し、粘度安定性が単なるアルミナの吸水性に起因するものであるとは必ずしも言えず、 $(W_{250} - W_{400}) / W$ の値と粘度安定性の技術的関連性の詳細は明らかではない。

【0045】

$$(W_{250} - W_{400}) / W \text{ の値の下限としては、より好ましくは } 0.00360 \text{ 以上}$$

50

、更に好ましくは0.00370以上である。一方、 $(W_{250} - W_{400}) / W$ の値の上限としては特に限定されないが、通常0.0500以下が好ましく、より好ましくは0.0100以下、さらに好ましくは0.00500以下である。 $(W_{250} - W_{400}) / W$ の値が0.0500以下であれば、本発明の積層多孔フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして用いた場合、電池に組み込んだ際に発泡するおそれが小さくなるため好ましい。

【0046】

本発明の積層多孔フィルムには、上記の条件を満たすアルミナを適宜選択して用いることができる。また、上記条件を満たさないアルミナについては、例えば高温高湿条件で処理することにより、上記条件を満たすアルミナを調製することができ、これを本発明の積層多孔フィルムに用いることができる。この際の処理条件は、好ましくは温度60～100℃、相対湿度50～100%であり、より好ましくは温度70～100℃、相対湿度60～90%である。処理時間は、上記条件を満たすアルミナが得られる範囲で適宜選択することができる。

【0047】

前記アルミナの平均粒径の下限としては、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.1μm以上、さらに好ましくは0.2μm以上である。一方、上限として好ましくは3.0μm以下、より好ましくは1.5μm以下、よりさらに好ましくは1.0μm以下である。前記平均粒径を0.01μm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3.0μm以下とすることで、前記被覆層におけるアルミナ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「アルミナの平均粒径」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方向から当該アルミナ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。

【0048】

前記アルミナの比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。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、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。より具体的には、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、本実施の形態において「アルミナの比表面積」は定容量式ガス吸着法により測定される値である。

【0049】

前記アルミナを用いた被覆層形成用分散液は粘度安定性に優れており、後述するように、前記アルミナと、イソプロピルアルコールと、水を混合し、これをビーズミル処理して分散液を作製した後、B型粘度計（東機産業（株）製「TVB10H」）にて100rpmの周速にて測定した、静置後1時間の分散液の粘度 η_1 と、静置後72時間後の分散液の粘度 η_{72} の比 η_{72} / η_1 の値の上限は10未満であることが好ましく、5未満であることがより好ましく、3未満であることがさらに好ましく、1未満であることが特に好ましい。また、下限は0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがさらに好ましく、0.3以上であることが特に好ましい。

【0050】

また、前記 η_{72} の値は、10～3000mPa・sの範囲であることが好ましく、15～2500mPa・sの範囲であることがより好ましく、20～2000mPa・sの範囲であることがさらに好ましく、20～1500mPa・sの範囲であることがよりさらに好ましく、20～1000mPa・sの範囲であることが特に好ましい。

前記 η_{72} / η_{1} の値や前記 η_{72} の値に係る範囲であれば、被覆層形成用分散液が長期保存性に優れ、該分散液を前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布して被覆層を形成する際の生産性（塗工性）に優れるため好ましい。

【0051】

（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、前記アルミナと、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、ポリオキシエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が0～20モル%のもの）、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレンーアクリル酸共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデンートリクロロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素系ゴム、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリメタクリル酸及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、シアノエチルセルロース、ポリビニルアルコール、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリNービニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、マレイン酸変性ポリオレフィンなどが挙げられる。これらの樹脂バインダーは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わ

10

20

【0052】

前記被覆層において、前記アルミナと前記樹脂バインダーとの総量に占めるアルミナの含有率は、80質量%以上、99.9質量%以下の範囲であることが好ましい。アルミナの含有率は92質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、98質量%以上が特に好ましい。アルミナ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。

30

【0053】

（酸成分）

本発明における被覆層の形成に用いられる被覆層形成用分散液には、酸成分を含有していることが望ましい。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。酸成分の添加は被覆層の均一性を向上する効果がある。

【0054】

前記酸成分は、25℃希薄水溶液下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以上であることが好ましい。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シ酸；塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化イオン；燐酸、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、燐酸が好ましい。酸成分が上述の条件を満たすことで、アルミナの凝集を抑え、被覆層形成用分散液のポットライフを向上するという効果がある。

40

【0055】

本発明における被覆層の形成に用いられる被覆層形成用分散液には、前記酸成分を10

50

質量ppm以上、10000質量ppm以下含有していることが好ましい。前記酸成分の含有量は30質量ppm以上、9000質量ppm以下であることがより好ましく、50質量ppm以上、8000質量ppm以下であることが更に好ましい。

含有量が10質量ppm以上であれば、均一性に優れた塗膜が得られるという効果があるため好ましい。また、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。

【0056】

(被覆層の形成方法)

本発明の積層多孔フィルムにおける被覆層の形成方法としては、共押出法、ラミネート法、塗布乾燥法等の塗布法が挙げられるが、連続生産性の面で塗布法により形成することが好ましい。すなわち、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面に、被覆層形成用分散液を塗布して被覆層を形成することが好ましい。

10

【0057】

塗布法で被覆層を形成する場合において、被覆層形成用分散液の分散媒はアルミナ、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。中でも、コスト低減や環境負荷低減の観点から、分散媒は、炭素数1~4の低級アルコールを含有することが好ましい。該低級アルコールとしては、炭素数1~4の1価のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

上記の中でも、分散媒は水と炭素数1~4の低級アルコールとの混合分散媒が好ましく、水と炭素数1~4の1価のアルコールとの混合分散媒がより好ましく、水とイソプロピルアルコールとの混合分散媒がさらに好ましい。

分散媒中の炭素数1~4の低級アルコールの含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下の範囲である。

【0058】

前記アルミナ及び前記樹脂バインダーを分散媒に溶解または分散させる方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスペンザー、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。

30

【0059】

前記アルミナ及び前記樹脂バインダーを分散媒に分散させて、被覆層形成用分散液を作製する際、その分散液の安定性を向上、粘性の最適化をするために分散助剤、安定剤、増粘剤等をその前後で添加してもよい。

【0060】

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面に、被覆層形成用分散液を塗布する工程としては、特に限定されることはない。すなわち前記被覆層形成用分散液の塗布は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの作製工程において、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。

40

【0061】

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、リバーシロールコーター法、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、前記被覆層形成用分散液は、その用途に照らし、ポリオレフィン系樹脂多孔フィ

50

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。

【0062】

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

10

【0063】

<積層多孔フィルムの形状及び物性>

本発明の積層多孔フィルムの厚みは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の積層多孔フィルムの厚みはより好ましくは $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。非水電解液二次電池用セパレータとして使用する場合、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、電池の性能が十分に確保することができる。

【0064】

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。

20

【0065】

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、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る、ハンドリングの観点からも好ましい。

30

【0066】

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、 $50 \sim 500 \text{ 秒}/100 \text{ mL}$ が更に好ましく、 $50 \sim 300 \text{ 秒}/100 \text{ mL}$ がよりさらに好ましい。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時間（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。

40

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。

【0067】

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°C で5秒間加熱後の透気度は $10000 \text{ 秒}/1$

50

00 mL以上であることが好ましく、より好ましくは25000秒/100 mL以上、さらに好ましくは50000秒/100 mL以上である。135℃で5秒間加熱後の透気度が10000秒/100 mL以上とすることで、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。

【0068】

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することができる。該収縮率の下限としては特に限定しないが、0%以上がより好ましい。

10

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。

【0069】

本発明の積層多孔フィルムにおいては、被覆層の表面平滑性が向上することが重要な効果である。表面平滑性については後述の実施例に記載の方法で測定されるザラつき量で評価することができ、ザラつき量が少ないほど表面平滑性に優れたフィルムとなる。ザラつき量は100個/mm²未満であることがフィルムの搬送トラブルや外観不良を軽減できるという点で好ましく、80個/mm²未満であることがさらに好ましい。下限については、特に制限は無く0個/mm²以上であることが理想であるが、現実的には10⁻¹⁰個/mm²以上であることが好ましい。

20

【0070】

〔非水電解液二次電池〕

続いて、本発明の前記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する。

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。

30

【0071】

前記正極板21、電池用セパレータ10及び負極板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、正極及び負極のリード体24、25と溶接する。ついで、前記電解質を電池缶内に注入し、電池用セパレータ10などに十分に電解質が浸透した後、電池缶の開口周縁にガスケット26を介して正極蓋27を封口し、予備充電、エージングを行い、筒型の非水電解液二次電池20を作製する。

【0072】

電解液としては、リチウム塩を電解液とし、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-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二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(LiPF₆)を1.0mol/Lの割合で溶解した電解質が好ましい。

40

【0073】

50

負極としてはアルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物をステンレス鋼製網などの集電材料と一体化させたものが用いられる。前記アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどが挙げられる。前記アルカリ金属を含む化合物としては、例えばアルカリ金属とアルミニウム、鉛、インジウム、カリウム、カドミウム、スズもしくはマグネシウムなどとの合金、さらにはアルカリ金属と炭素材料との化合物、低電位のアルカリ金属と金属酸化物もしくは硫化物との化合物などが挙げられる。負極に炭素材料を用いる場合、炭素材料としてはリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよく、例えば黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

【0074】

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。

【実施例】

【0075】

以下に実施例及び比較例を示し、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。

【0076】

<評価方法>

(1) 熱重量分析

アルミナを25mg (=Wとする) 秤取し、熱重量分析装置(ティー・エイ・インスツルメント社製「Q5000IR」)にて25℃から10℃/分の昇温速度で加熱し、250℃でのアルミナの質量 W_{250} 、400℃でのアルミナの質量 W_{400} をそれぞれ測定し、 $(W_{250} - W_{400}) / W$ の値を計算して求めた。

【0077】

(2) 分散液の粘度

アルミナ、イソプロピルアルコール、イオン交換水を後述の実施例及び比較例の通り所定量混合し、所定の条件にてビーズミル処理を行ない、分散液を得た。作製後1時間後と72時間後の分散液の粘度をB型粘度計(東機産業(株)製「TVB10H」)にて100rpmの周速にて測定し、それぞれ η_1 、 η_{72} (mPa・s)とした。

【0078】

(3) 分散液の粘度安定性

分散液の粘度安定性については、下記の通り評価した。

○： η_{72} / η_1 の値が10未満

×： η_{72} / η_1 の値が10以上

【0079】

(4) 表面平滑性(ザラつき量)

ザラつき量は、微細形状測定機((株)小阪研究所製「ET4000A」)を用いて、積層多孔フィルムの被覆層側表面について300 μ m×400 μ mの視野角を観察し、周囲よりも5 μ m以上突き出た凸部の個数を集計した。表面平滑性は、このザラつき量の値をもって以下の基準で評価した。

○：ザラつき量が100個/mm²未満

×：ザラつき量が100個/mm²以上

【0080】

(5) 積層多孔フィルムの総厚み

積層多孔フィルムの総厚みは、1/1000mm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。

10

20

30

40

50

【0081】

(6) 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。

【0082】

(7) 透気度（ガーレー値）

透気度は、J I S P 8 1 1 7（2009年）に準拠して測定した。

【0083】

(8) 150℃における収縮率

実施例・比較例で作製した積層多孔フィルムを長さ150mm×幅10mmのサイズに切り出し、長さ方向に100mmの間隔で2点印を入れてサンプルを作製し、150℃に設定したオープン（タバイエスベック社製「タバイギヤオープンGPH200」）に当該サンプルを入れ、1時間静置した。当該サンプルをオープンから取り出して冷却した後、印を入れた2点間の長さを測定し、以下の式にて収縮率を算出した。

収縮率（％）＝100－加熱後の長さ

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。

【0084】

(9) 耐熱性

耐熱性は、以下の評価基準において評価した。

○：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10％以上

【0085】

<実施例・比較例>

(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（日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP FY6HA」、密度：0.90g/cm³、MFR：2.4g/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）製の同方向二軸押出機（口径：40mmφ、L/D：32）に投入し、設定温度300℃で溶融混合後、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、原料ペレットを作製した。

【0086】

前記の原料ペレットを押出機に投入し、溶融してTダイ（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。

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。続いて弛緩処理を行い、さらに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。

【0087】

[実施例1]

αアルミナ（日本軽金属（株）製「LS-410」、平均粒径：0.5μm、比表面積：6.9m²/g）について、温度80℃、相対湿度80％に設定した恒温恒湿槽に3日間静置し、放冷後取り出した。得られた処理後のαアルミナの熱重量分析による（W₂₅₀－W₄₀₀）/Wの値は0.00428であった。得られたαアルミナを52.6質量部、イソプロピルアルコール5.3質量部、イオン交換水42.1質量部混合し、ビーズミル処理を行い、分散液を得た。使用したビーズミルの詳細条件は下記のとおりであった。

装置：アイメックス社製NVM-1.5

ビーズ：φ 0.5 mmジルコニア製 充填率 85%

周速：10 m/秒

吐出量：350 mL/分

得られた分散液を1週間静置したのち、該分散液61.8質量部、5質量%ポリビニルアルコール（クラレ（株）製「PVA-124」）水溶液9.9質量部、イオン交換水28.3質量部を混合し、全量に対し、70質量ppmとなるよう塩酸を加えることで、固形分濃度33質量%の被覆層形成用の分散液を得た。

得られた被覆層形成用の分散液を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：25 L/インチ、深度290 μm、セル容量145 mL/m²）を用いて塗布した後、45℃の乾燥炉にて乾燥させて被覆層を形成し、積層多孔フィルムを得た。

10

得られた積層多孔フィルムの評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0088】

[実施例2]

実施例1で使用したαアルミナと同グレード（日本軽金属（株）製「LS-410」）であるが別ロットのαアルミナについて、温度80℃、相対湿度80%に設定した恒温恒湿槽に3日間静置し、放冷後取り出した。得られた処理後のαアルミナの熱重量分析による（W₂₅₀ - W₄₀₀）/Wの値は0.00390であった。この処理後のαアルミナを用いて、実施例1と同様にして積層多孔フィルムを得た。

得られた積層多孔フィルムの評価を行い、その結果を表1にまとめた。

20

【0089】

[比較例1]

実施例1で使用したαアルミナと同一ロットのαアルミナを、恒温恒湿槽に入れずに用いた点以外、実施例1と同様にし、積層多孔フィルムを得た。αアルミナの熱重量分析による（W₂₅₀ - W₄₀₀）/Wの値は0.00249であった。

得られた積層多孔フィルムの評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0090】

[比較例2]

実施例2で使用したαアルミナと同一ロットのαアルミナを、恒温恒湿槽に入れずに用いた点以外、実施例1と同様にし、積層多孔フィルムを得た。αアルミナの熱重量分析による（W₂₅₀ - W₄₀₀）/Wの値は0.00348であった。

30

得られた積層多孔フィルムの評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0091】

[比較例3]

実施例1で使用したαアルミナと同一ロットのαアルミナを、恒温恒湿槽に入れずに用いた。アルミナの熱重量分析による（W₂₅₀ - W₄₀₀）/Wの値は0.00249であった。このαアルミナ44.6質量部、イソプロピルアルコール5.8質量部、イオン交換水49.6質量部を混合し、ビーズミル処理を行ない、分散液を得た。ビーズミルの詳細条件は下記のとおりであった。

装置：アイメックス社製NVM-1.5

40

ビーズ：φ 0.5 mmジルコニア製 充填率 85%

周速：10 m/秒

吐出量：350 mL/分

得られた分散液を1週間静置したのち、該分散液72.8質量部、5質量%ポリビニルアルコール（クラレ（株）製「PVA-124」）水溶液9.9質量部、イオン交換水17.3質量部を混合し、全量に対し、70質量ppmとなるよう塩酸を加えることで、固形分濃度33質量%の被覆層形成用の分散液を得た。得られた被覆層形成用の分散液を実施例1と同様にポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布し乾燥させて被覆層を形成し、積層多孔フィルムを得た。

得られた積層多孔フィルムの物性評価を行い、その結果を表1にまとめた。

50

【0092】

[比較例4]

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

【0093】

【表1】

表1

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
$(W_{250}-W_{400})/W$		-	0.00428	0.00390	0.00249	0.00348	0.00249	-
1時間後の分散液の粘度(η_1)	mPa・s		227	67	13	71	10	-
72時間後の分散液の粘度(η_{72})	mPa・s		107	42	60000<	60000<	60000<	-
分散液の粘度安定性	-		○	○	×	×	×	-
ザラつき量	個/mm ²		<100	<100	250	333	333	-
表面平滑性	-		○	○	×	×	×	-
総厚み	μm		24	24	25	25	25	20
被覆層の厚み	μm		4	4	5	5	5	0
透気度		秒/100mL	190	188	187	191	191	157
150℃における熱収縮率	縦方向	%	4	4	4	4	5	13
	横方向	%	5	4	5	5	4	12
耐熱性		-	○	○	○	○	○	×

【0094】

表1より明らかである通り、実施例1及び2で作製した分散液は粘度安定性に優れ、これを用いて被覆層を形成したため、表面平滑性に優れる積層多孔フィルムを得ることができた。

一方、比較例1及び2で得た積層多孔フィルムは、実施例に比べ、分散液の粘度安定性が悪く、表面平滑性の低いフィルムとなった。

比較例3で得た積層多孔フィルムも、比較例1と同様、分散液の粘度安定性が悪く、表面平滑性の低いフィルムとなった。比較例3の分散液は実施例1の分散液より水の分量が多いものであるにも関わらず、粘度安定性が悪いことから、分散液の粘度安定化効果が単にアルミナの吸水に起因するものだけでないことが示唆されている。

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いため、耐熱性が不十分であった。

【0095】

本発明の分散液により製造された積層多孔フィルムは、透気特性が要求される種々の用途に応用することができる。具体的には、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。

【符号の説明】

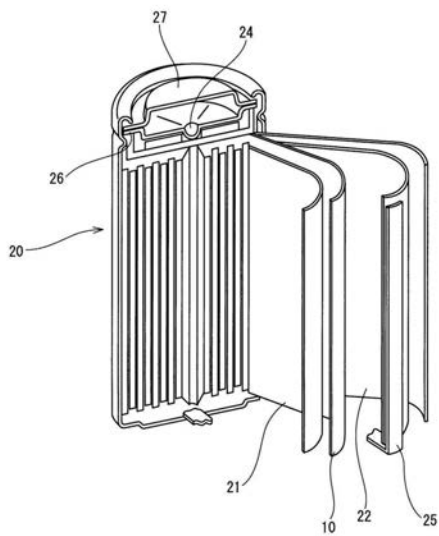
【0096】

10 非水電解液二次電池用セパレータ

20 二次電池

- 2 1 正極板
- 2 2 負極板
- 2 4 正極リード体
- 2 5 負極リード体
- 2 6 ガスケット
- 2 7 正極蓋

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C O 9 D 201/00**(2006.01)**

F I

C O 9 D 201/00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4D075 CA18 CA23 CA42 CA48 DA07 DB36 DC01 DC19 DC30 DC36
EA07 EB07 EB17 EB19 EB22 EC02 EC30
4F100 AA19A AA19C AJ06A AJ06C AK00A AK00C AK03B AK07 AK19A AK19C
AK21A AK21C AK25A AK25C AL05A AL05C AS00A AS00C BA02 BA03
BA06 BA07 BA10A BA10B BA10C DE01A DE01C DJ00B EH46A EH46C
EJ86A EJ86C GB41 JA06A JA06C JA11A JA11C JK15 YY00A YY00C
4J038 AA001 BA021 CD111 CE021 CG001 HA161 JA18 JA20 JA21 JA56
JA74 JB12 JB23 JB27 KA06 MA10 MA15 PA19 PB01 PB02
PB09 PC08