

(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2015-201323

(P2015-201323A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 9
	HO 1 M 2/16 M	
	HO 1 M 10/0566	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-79158 (P2014-79158)
 (22) 出願日 平成26年4月8日 (2014.4.8)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 鈴木 純次
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内
 Fターム(参考) 5H021 BB04 BB12 BB13 BB19 CC04
 EE02 EE04 EE22 HH01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、積層多孔質フィルムを切断するときの粉落ちが抑制されたセパレータの製造方法を提供することである。

【解決手段】ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを切断してセパレータを製造する方法であって、スリット刃によりフィラー層面から切断することを特徴とするセパレータの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを切断してセパレータを製造する方法であって、スリット刃によりフィラー層面から切断することを特徴とするセパレータの製造方法。

【請求項 2】

多孔質基材層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が 50 重量 % を超える塗工液を塗布し、媒体除去してフィラー層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が 50 重量 % を超える塗工液を塗布し、媒体を除去して樹脂層を形成して積層多孔質フィルムを得、得られた積層多孔質フィルムをスリット刃によりフィラー層面から切断する請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 3】

積層多孔質フィルムを走行させながら切断する請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら切断する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

積層多孔質フィルムを切断した後に巻き取る請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法により得られるセパレータを含む非水電解液二次電池。

【請求項 7】

ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを切断する方法であって、スリット刃によりフィラー層面から切断することを特徴とする積層多孔質フィルムの切断方法。

【請求項 8】

多孔質基材層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が 50 重量 % を超える塗工液を塗布し、媒体除去してフィラー層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が 50 重量 % を超える塗工液を塗布し、媒体を除去して樹脂層を形成して積層多孔質フィルムを得、得られた積層多孔質フィルムをスリット刃によりフィラー層面から切断する請求項 7 に記載の切断方法。

30

【請求項 9】

積層多孔質フィルムを走行させながら切断する請求項 7 又は 8 に記載の切断方法。

【請求項 10】

積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら切断する請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の切断方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、セパレータの製造方法に関する。さらに、本発明は、この製造方法により得られるセパレータを含む非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、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。これらのリチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池では、通常、正極と負極との間にセパレータが介在する。

50

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン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・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、異常発熱時に溶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、この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溶融・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。

10

【 0 0 0 4 】

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。このポリオレフィン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、溶融して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、ポリオレフィン多孔質フィルムからなるセパレータが熱収縮することにより、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、ポリオレフィン多孔質フィルムからなるセパレータは、高温での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。

20

【 0 0 0 5 】

高温での収縮を抑制し形状安定性に優れたセパレータとして、ポリオレフィンを主体とした多孔質基材層の一方の面に無機フィラーを主体としたフィラー層を有し、他方の面に融点が 100 ~ 130 の樹脂粒子を主体とした樹脂層を有するセパレータが提案されている（特許文献 1 参照）。特許文献 1 では、かかるセパレータについて、樹脂層を設けることで、多孔質基材層の熱収縮温度に到達する前に樹脂粒子が溶融して多孔質基材層を無孔被膜化し、また、フィラー層を設けることで、多孔質基材層の熱収縮温度に到達した場合でもこのフィラー層の存在により電極間の短絡を防止することが記載されている。

【 0 0 0 6 】

セパレータは、生産性に優れることから、まず幅広の積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールを得、次いでフィルムロールを所望する幅になるように、フィルムの長手方向に切断することで得られる。所望する幅によっては、1本のフィルムロールから2本以上得ることができる。また、フィルムロールの切断は、通常、スリット刃が使用される。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2011 - 198532 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 0 8 】

しかしながら、多孔質基材層の一方の面にフィラー層を有し、他方の面に樹脂層を有する積層多孔質フィルムをスリット刃で切断したところ、得られるセパレータの切断部において、樹脂層の脱落、いわゆる粉落ちが生じることがあることがわかった。セパレータから粉落ちが生じると、シャットダウン機能などの性能が期待通りに発現しないことや、電池を組み立てる際に脱落した粉により装置が汚染されるなどの不具合が生じるおそれがある。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、積層多孔質フィルムを切断するときに生じる粉落ちが抑制されたセパレータの製造方法を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち本発明は、＜１＞～＜１３＞に係るものである。

＜１＞ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを切断してセパレータを製造する方法であって、スリット刃によりフィラー層面から切断することを特徴とするセパレータの製造方法。

10

＜２＞多孔質基材層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が５０重量％を超える塗工液を塗布し、媒体除去してフィラー層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が５０重量％を超える塗工液を塗布し、媒体を除去して樹脂層を形成して積層多孔質フィルムを得、得られた積層多孔質フィルムをスリット刃によりフィラー層面から切断する前記＜１＞に記載の製造方法。

＜３＞積層多孔質フィルムを走行させながら切断する前記＜１＞又は＜２＞に記載の製造方法。

＜４＞積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら切断する前記＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の製造方法。

＜５＞積層多孔質フィルムを切断した後に巻き取る前記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の製造方法。

20

＜６＞前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の製造方法により得られるセパレータを含む非水電解液二次電池。

＜７＞ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを切断する方法であって、スリット刃によりフィラー層面から切断することを特徴とする積層多孔質フィルムの切断方法。

＜８＞多孔質基材層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が５０重量％を超える塗工液を塗布し、媒体除去してフィラー層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が５０重量％を超える塗工液を塗布し、媒体を除去して樹脂層を形成して積層多孔質フィルムを得、得られた積層多孔質フィルムをスリット刃によりフィラー層面から切断する前記＜７＞に記載の切断方法。

30

＜９＞積層多孔質フィルムを走行させながら切断する前記＜７＞又は＜８＞に記載の切断方法。

＜１０＞積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら切断する前記＜７＞～＜９＞のいずれかに記載の切断方法。

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、積層多孔質フィルムを切断するときに生じる粉落ちを抑制することができる。

40

【発明を実施するための形態】**【0013】**

以下、本発明について詳しく説明するが、本発明は当該形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内において、自由に種々変形して実施可能である。

【0014】

本発明の製造方法は、ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層の一方の面に、無機粒子を主体として含むフィラー層を、他方の面に樹脂粒子を主体として含む樹脂層を有する積層多孔質フィルムを、スリット刃によりフィラー層面から切断してセパレータを製造する方法である。

【0015】

50

本発明の製造方法において、積層多孔質フィルムは、スリット刃により、フィラー層面から切断される。つまりは、積層多孔質フィルムはフィラー層、多孔質基材層及び樹脂層の順に切断される。

【0016】

このように、積層多孔質フィルムを、フィラー層から切断することで、この切断時に生じる粉落ちを抑制することができる。

【0017】

本発明の製造方法により、積層多孔質フィルムを切断するときに生じる粉落ちを抑制することができる理由は明らかではないが、次のように考えることができる。

【0018】

積層多孔質フィルムの表面に配置される層は、フィラー層と樹脂層であるが、樹脂粒子を主体として含む樹脂層は、無機粒子を主体として含むフィラー層と比較して脆い傾向にあり、そのためフィルムに外力が付与されると、フィラー層と比べて樹脂層からのほうが粉落ちが生じやすい。また、フィルムをスリット刃により切断するとき、通常、フィルムに最も大きい外力が付与されるのは、フィルムにスリット刃が当接され押し圧されるときである。そこで、フィラー層にスリット刃を当接するようにして積層多孔質フィルムを切断することで、樹脂層にスリット刃が当接され押し圧されることはなくなり、さらに、フィラー層にスリット刃が当接され押し付けられるとき、樹脂層は多孔質基材層を支持体として保持されて外力が緩和されることになるので、積層多孔質フィルムを切断するときに生じる粉落ちが抑制されると考えられる。

【0019】

積層多孔質フィルムを切断するとき、積層多孔質フィルムを、床と水平に、かつ多孔質基材層に対してフィラー層が天井側、樹脂層が床側となるよう配置することが好ましい。そして、積層多孔質フィルムをこのように配置するとき、スリット刃を天井側から、すなわちフィラー層側から積層多孔質フィルムに当接するようにする。

【0020】

積層多孔質フィルムは、通常、長尺である。長尺の積層多孔質フィルムの切断は、固定された積層多孔質フィルムに対してスリット刃を積層多孔質フィルムの長手方向に移動させながら行ってもよいし、固定されたスリット刃に対して積層多孔質フィルムをその長手方向に走行させながら行ってもよいが、後者が好ましい。

【0021】

積層多孔質フィルムが長尺であるとき、積層多孔質フィルムを繰り出しロールに巻回してフィルムロールとし、この積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら、切断方向がフィルムの長手方向となるようにスリット刃により切断してもよい。製造装置の設置面積を縮小することが可能であることから、フィルムロールを使用することが好ましい。

【0022】

また、長尺の積層多孔質フィルムを切断した後、巻取りロールに巻回してフィルムロールとしてもよい。例えば、上述のフィルムロールから積層多孔質フィルムを繰出す場合であれば、積層多孔質フィルムを巻回してなるフィルムロールから、積層多孔質フィルムを繰出しながら切断方向がフィルムの長手方向となるように切断し、その後巻取りロールに巻取ってフィルムロールとすることができる。

【0023】

スリット刃としては、例えば、カミソリ刃、丸刃が挙げられる。スリット方式としては、例えば、レザーカット方式、シャーカット方式、スコアカット方式が挙げられる。中でも、安価であり、かつ操作が簡単であることからレザーカット方式が好ましい。

【0024】

スリット刃の回転速度や積層多孔質フィルムへの押し圧力などの条件は、用いる積層多孔質フィルムの種類に応じて適宜設定すればよい。

【0025】

スリット刃は、１枚のみを用いてもよいし、複数枚を用いてもよい。例えば、１本の積層多孔質フィルムのフィルムロールから、３本のフィルムロールを得るのであれば、２枚のスリット刃をフィルムの幅方向に所定の間隔毎に配置すればよく、スリット刃の枚数は、切断後に所望するフィルムロールの本数に応じて調整すればよい。

【００２６】

積層多孔質フィルムとしては、後述するものが用いられる。

【００２７】

本発明の製造方法にかかる一実施形態としては、積層多孔質フィルムが繰出される順に、繰り出しロール、スリット刃、巻取りロールを備える。積層多孔質フィルムは繰り出しロールに巻回されてフィルムロールとなっており、繰り出しロールを回転することにより積層多孔質フィルムがフィルムロールから連続して繰り出される。繰り出された積層多孔質フィルムは、スリット刃により所望の幅に切断され、そして巻取りロールに順次巻き取られていく。また、繰り出された積層多孔質フィルムを挟み込むように、スリット刃と上下対になるようにロールが備えられていることが好ましい。このロールを備えることで、積層多孔質フィルムは、フィラー層面にスリット刃に当接され押し圧されたとき、樹脂層面がロールに押し付けられ支持されるようになり、その結果、積層多孔質フィルムにスリット刃から付与された外力は緩和され、粉落ちが抑制される。ロールとしては、金属ロール又は樹脂ロールが好ましい。

10

【００２８】

（積層多孔質フィルム）

20

本発明の製造方法で用いられる積層多孔質フィルムについて説明する。積層多孔質フィルムは、ポリオレフィン为主体として含む多孔質基材層（以下、「Ａ層」と称す場合がある。）と、無機粒子为主体として含むフィラー層（以下、「Ｂ層」と称す場合がある。）と、樹脂粒子为主体として含む樹脂層（以下、「Ｃ層」と称す場合がある。）とを有する積層多孔質フィルムである。なお、Ａ層は、電池が激しく発熱した時に、溶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。また、Ｂ層は、シャットダウンが生じる高温における耐熱性を有しているので、Ｂ層を有する積層多孔質フィルムは高温でも形状安定性を有する。また、Ｃ層は、Ａ層の熱収縮温度に到達する前に樹脂粒子が溶融して多孔質基材層を無孔被膜化する。

30

【００２９】

積層多孔質フィルムにおけるＡ層は、正極及び負極の短絡を防止するセパレータ本来の機能を有している。また、後述するＢ層やＣ層の支持体としての機能や、シャットダウン機能、例えば８０以上（より好ましくは１００以上）１５０以下で、セパレータの空孔が閉塞する性質、を確保することもできる。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池の温度がＡ層の主体となる成分である熱可塑性樹脂の融点（ＪＩＳ Ｋ ７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度）以上に達したときには、Ａ層に含まれるポリオレフィンが溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

【００３０】

Ａ層はポリオレフィン为主体として含む多孔質層である。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。これらのポリオレフィンは、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

40

上記ポリオレフィンの中でも、エチレンを主体とする高分子量ポリエチレンが好ましい。

【００３１】

本発明において、Ａ層が、ポリオレフィン为主体として含むとは、Ａ層の構成成分の全体積中、ポリオレフィンの含有割合が５０体積％を超えることを意味する。Ａ層におけるポリオレフィンの含有割合は、Ａ層の構成成分の全体積中、７０体積％以上であることが好ましく、９０体積％以上であることがより好ましく、９５体積％以上であることがさら

50

に好ましい。

【0032】

A層には、A層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含んでいてもよい。

【0033】

A層は、非水電解液二次電池用セパレータとして非水電解液二次電池に使用した場合に、電解液への溶解を防止する点から、重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることが好ましく、A層に含まれるポリオレフィンの重量平均分子量が前記所定の範囲であることが好ましい。

【0034】

10

A層の空隙率は、好ましくは30～80体積%であり、より好ましくは40～70体積%である。空隙率が30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が生じる高温における無孔化が不十分となる、すなわち電池が激しく発熱したときに電流が遮断できなくなる恐れがある。

【0035】

A層の厚みは、好ましくは5～50 μm であり、より好ましくは5～30 μm である。厚みが5 μm 未満であると、シャットダウンが生じる高温における無孔化が不十分となる恐れがあり、50 μm を超えると、積層多孔質フィルムの厚みが厚くなり、電池の容量が小さくなる恐れがある。

【0036】

20

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る。A層の透気度は、通常、ガーレ値で50～400秒/100ccであり、好ましくは、50～300秒/100ccである。A層の孔径は3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がさらに好ましい。

【0037】

A層の目付は、通常4～15 g/m^2 であり、好ましくは5～12 g/m^2 である。目付けが4 g/m^2 未満であると、積層多孔質フィルムの強度が不十分となる恐れがあり、15 g/m^2 を超えると、積層多孔質フィルムの厚みが厚くなり、電池の容量が小さくなる恐れがある。

【0038】

30

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、ポリオレフィン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ポリオレフィン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。前記超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が100万を超えるポリオレフィンであることが好ましい。

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

40

(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B膜を得る工程

を含む方法、又は

(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、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

50

(3) 工程(2)で得られたシートを延伸して延伸シートを得る工程
(4) 工程(3)で得られた延伸シートから無機充填剤を除去してB膜を得る工程
を含む方法である。

【0039】

なお、A層は、上記記載の特性を有する市販品を用いることができる。

【0040】

積層多孔質フィルムにおけるB層は、無機粒子を主体として含む多孔質層である。B層は、無機粒子を主体として含む多孔質層であることで、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であり、さらに、積層多孔質フィルムに高温における形状安定性を付与することが可能である。

10

【0041】

本発明において、B層が、無機粒子を主体として含むとは、B層の構成成分の全重量中、無機粒子の含有割合が50重量%を超えることを意味する。B層における無機粒子の含有割合は、B層の構成成分の全重量中、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、95重量%以上であることがさらに好ましい。

【0042】

無機粒子としては、例えば、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、チタニア、ベーマイト、アルミナ、マイカ、ゼオライト、ガラス等が挙げられる。無機粒子の材料としては、アルミナ、ベーマイト、シリカ、チタニアが好ましく、アルミナがより好ましい。アルミナとしては、 α -アルミナが好ましい。これらの無機粒子の材料は、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

20

【0043】

無機粒子は通常平均粒径が3 μ m未満であり、1 μ m未満が好ましい。また無機粒子の形状は特に制限がなく、板状、粒状、繊維状などが好適に用いられる。

【0044】

B層には、B層の機能を損なわない範囲で、無機粒子以外の成分を含まれていてもよく、例えば、有機バインダが含まれていてもよい。

【0045】

有機バインダは、通常重合体であって、かかる重合体としては、無機粒子同士、及びA層と無機粒子とを結着させる性能を持ち、電池の電解液に対して不溶であり、電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。有機バインダは、水溶性重合体であってもよいし、非水溶性重合体であってもよいが、中でも、環境及び製造コストの点から、水溶性重合体が好ましい。水溶性重合体としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等が挙げられ、中でも、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウムが好ましく、セルロースエーテルがさらに好ましい。これらの有機バインダは、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

30

セルロースエーテルとしては、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等が挙げられ、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、長時間にわたる使用における劣化が少ないのでCMCが最も好ましい。

40

【0046】

セルロースエーテルは塩であってもよく、CMCの塩としては、CMCの金属塩が挙げられる。CMCの金属塩は加熱形状維持特性に優れ、とりわけ、CMCナトリウムは汎用的で入手が容易であるためより好ましい。

【0047】

B層が無機粒子と有機バインダを含むとき、無機粒子の重量割合は、有機バインダ1重

50

量部に対して、通常 1 ~ 100 重量部であり、好ましくは 10 ~ 50 重量部である。無機粒子の重量割合が、上記特定の範囲であることで、イオン透過性を保ちつつ、強度に優れた B 層を得ることができる。

【0048】

また、B 層は、無機粒子や有機バインダ以外にも、例えば、分散剤、可塑剤、pH 調整剤等を含んでいてもよい。

【0049】

B 層の厚みは、好ましくは 0.1 ~ 15 μm であり、より好ましくは 0.5 ~ 10 μm 以下である。厚みが 1 μm 未満であると、電池が激しく発熱したときに A 層の熱収縮に抗しきれず積層多孔質フィルムが収縮する恐れがあり、15 μm を超えると、非水電解液二次電池を製造した場合に、該電池の出力特性が低下する恐れがある。

10

【0050】

B 層の孔径は、孔を球形に近似したときの球の直径として好ましくは 3 μm 以下であり、より好ましくは 1 μm 以下である。孔径の平均の大きさ又は孔径が 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恐れがある。また、B 層の空隙率は、好ましくは 30 体積% ~ 70 体積% であり、より好ましくは 40 体積% ~ 60 体積% である。

【0051】

積層多孔質フィルムにおける C 層は、樹脂粒子を主体として含む。C 層が樹脂粒子を主体として含むことで、C 層内に適度な空隙が保たれることになり、この C 層を有する積層多孔質フィルムを含む非水二次電池は、電池抵抗が低減され、出力特性が良好なものとなる。そして、C 層は、シャットダウン機能を有するものであり、特に A 層が、ポリプロピレンなどの高融点のポリオレフィンを主体として含む層である場合に、その機能がより有効に作用するものである。本発明において、C 層が、樹脂粒子を主体として含むとは、C 層の構成成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が 50 重量% を超えることを意味する。前記シャットダウン機能をより有効に作用させるために、C 層における樹脂粒子の含有割合は、C 層の構成成分の全重量中、70 重量% 以上であることが好ましく、80 重量% 以上であることがより好ましく、90 重量% 以上であることがさらに好ましい。

20

【0052】

樹脂粒子としては、例えば、低密度ポリエチレン (LDPE)、低分子量ポリエチレン、アイオノマー等が挙げられる。これらの樹脂粒子の材料は、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

30

【0053】

C 層には、C 層の機能を損なわない範囲で、樹脂粒子以外の成分を含んでいてもよく、例えば、有機バインダを含んでいてもよい。

【0054】

有機バインダは、通常重合体であって、かかる重合体としては、樹脂粒子同士、及び A 層と樹脂粒子とを結着させる性能を持ち、電池の電解液に対して不溶であり、電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。有機バインダは、水溶性重合体であってもよいし、非水溶性重合体であってもよいが、中でも、樹脂粒子との結着性の点から、非水溶性重合体が好ましい。非水溶性重合体としては、スチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、フッ素系ゴム、スチレン - ブタジエンゴム等が挙げられ、中でも、スチレン - ブタジエンゴムが好ましい。これらの有機バインダは、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

40

【0055】

C 層が樹脂粒子と有機バインダを含むとき、樹脂粒子の重量割合は、有機バインダ 1 重量部に対して、通常 1 ~ 100 重量部であり、好ましくは 10 ~ 50 重量部である。樹脂粒子の重量割合が、上記特定の範囲であることで、イオン透過性を保ちつつ、強度にすぐれた C 層を得ることができる。

【0056】

50

また、C層には、樹脂粒子や有機バインダ以外にも、強度や酸化性を高めるなどの理由で、上述のB層に含まれるものと同様の無機粒子を、シャットダウン機能に支障がない程度に含まれていてもよいし、分散剤、可塑剤、pH調製剤等が含まれていてもよい。

【0057】

積層多孔質フィルムは、A層に対するB層の目付比（B層目付（ g/m^2 ）/A層目付（ g/m^2 ））が、0.2～3.0であることが好ましい。A層に対するB層の目付比が、前記範囲であることで、この積層多孔質フィルムから得られるセパレータにおいて、高い耐熱性を付与しつつ、良好な透気度を維持することができる。

【0058】

また、積層多孔質フィルムは、A層に対するC層の目付比（C層目付（ g/m^2 ）/A層目付（ g/m^2 ））が、0.1～2.0であることが好ましい。A層に対するC層の目付比が、前記範囲であることで、この積層多孔質フィルムから得られるセパレータにおいて、高いシャットダウン特性を付与しつつ、かつ、良好な透気度を維持することができる。

10

【0059】

そして、積層多孔質フィルムにおけるA層に対するB層の目付比と、A層に対するC層の目付比とを夫々上記所定の範囲とすることで、積層多孔質フィルムから得られるセパレータは、安全性が高く、かつ出力特性に優れたものとすることができる。

【0060】

積層多孔質フィルム全体（A層+B層+C層）の厚みは、通常5～75 μm であり、好ましくは10～50 μm である。積層多孔質フィルム全体の厚みが5 μm 未満であると、積層多孔質フィルムが破膜しやすくなる恐れがあり、75 μm を超えると、積層多孔質フィルムの厚みが厚くなり、電池の容量が小さくなる恐れがある。

20

【0061】

積層多孔質フィルムの透気度は、好ましくは50～500 $\text{sec}/100\text{cc}$ である。透気度が500 $\text{sec}/100\text{cc}$ を超えると、電池特性（イオン透過性、負荷特性）を損なうことになる。

【0062】

本発明の積層多孔質フィルムには、本発明の目的を損なわない範囲で、A層、B層及びC層以外の、例えば、接着層、保護層等の多孔質層が含まれていてもよい。

30

【0063】

次に、積層多孔質フィルムの製造方法について説明する。積層多孔質フィルムの製造方法としては、A層、B層及びC層を別々に製造してそれぞれを積層する方法、A層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が50%を超える塗工液を塗工してB層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が50%を超える塗工液を塗工してC層を形成する方法等が挙げられるが、より簡便であることから後者の方法が好ましい。

【0064】

A層の一方の面に、媒体を除く成分の全重量中、無機粒子の含有割合が50重量%を超える塗工液を塗工してB層を形成し、他方の面に、媒体を除く成分の全重量中、樹脂粒子の含有割合が50重量%を超える塗工液を塗工してC層を形成する方法として、例えば、以下の各工程を含む方法が挙げられる。

40

（1）無機粒子、有機バインダ及び媒体を含むスラリー（B層形成用スラリー）をA層上に塗工し、得られた塗工膜から媒体を除去する

（2）樹脂粒子、有機バインダ及び媒体を含むスラリー（C層形成用スラリー）をA層上に塗工し、得られた塗工膜から媒体を除去する

ここで、塗工膜とは、A層上に塗工された膜である。塗工膜から媒体を除去することにより、B層及びC層が得られ、このB層及びC層はA層上に積層される。上記工程（1）及び工程（2）の実施順序に特に制限はない。

【0065】

50

上記の方法におけるスラリーは、例えば、媒体中に有機バインダを溶解又は膨潤させ（塗工が可能であるのならば有機バインダが膨潤した液でもよい。）、さらに無機粒子又は樹脂粒子をそれに添加して均一になるまで混合する方法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。また、混合順序も、沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り、特に限定されない。

【0066】

B層形成用スラリーに含まれる無機粒子及び有機バインダは、B層に含まれる無機粒子及び有機バインダとして上述したものと同一ものを用いることができる。媒体は、無機粒子が均一かつ安定に分散させることができる媒体あればよい。具体的には、水、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、トルエン、キシレン、ヘキサン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどを単独、又は相溶する範囲で複数混合することが挙げられる。中でも、プロセスや環境負荷の点から、媒体の80重量%以上が水であることが好ましく、水のみがより好ましい。

10

【0067】

C層形成用スラリーに含まれる、樹脂粒子及び有機バインダは、C層に含まれる樹脂粒子及び有機バインダとして上述したものと同一ものを用いることができる。媒体は、樹脂粒子が均一かつ安定に分散させることができる媒体あればよい。具体的には、水、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、トルエン、キシレン、ヘキサン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどを単独、又は相溶する範囲で複数混合することが挙げられる。中でも、プロセスや環境負荷の点から、媒体の80重量%以上が水であることが好ましく、水のみがより好ましい。

20

【0068】

また、スラリーには、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、界面活性剤、pH調整剤、分散剤、可塑剤を添加することができる。

【0069】

B層形成用スラリーにおける無機粒子の含有割合は、媒体を除く成分の合計量100重量%に対して、50重量%を超え、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、95重量%以上であることがさらに好ましい。

30

【0070】

B層形成用スラリーにおける有機バインダの濃度は、有機バインダ及び媒体の合計量100重量%に対して、通常0.2重量%～3.0重量%であり、好ましくは0.2重量%～2.5重量%である。有機バインダの濃度が0.2重量%未満であると、無機粒子間やA層とB層の界面の密着性が低下し、塗工膜の剥がれが生じ、A層上に連続膜としてのB層を形成できなくなるおそれがあり、3.0重量%を超えると、得られた積層多孔質フィルムの透気度が悪化してしまう場合がある。また、塗工に適したスラリー粘度を得よう、有機バインダの分子量等を適宜選択することができる。

40

【0071】

B層形成用スラリー中の固形分濃度は、好ましくは6～50重量%であり、より好ましくは9～40重量%である。固形分濃度が、6重量%未満では、スラリーから媒体を除去しにくくなる場合があり、50重量%を越えると、形成されるB層の厚みが厚くなりやすくなるため、所望する厚みのB層を形成するために、A層上に該スラリーを薄く塗らなければならない場合がある。

【0072】

C層形成用スラリーにおける樹脂粒子の含有割合は、媒体を除く成分の合計量100重量%に対して、50重量%を超え、70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましい。

50

【0073】

C層形成用スラリーにおける有機バインダの濃度は、有機バインダ及び媒体の合計量100重量%に対して、通常0.2重量%～3.0重量%であり、好ましくは0.2重量%～2.5重量%である。有機バインダの濃度が0.2重量%未満であると、樹脂粒子間やA層とC層の界面の密着性が低下し、塗工膜の剥がれが生じ、A層上に連続膜としてのC層を形成できなくなるおそれがあり、3.0重量%を超えると、得られた積層多孔質フィルムの透気度が悪化してしまう場合がある。また、塗工に適したスラリー粘度を得よう、有機バインダの分子量等を適宜選択することができる。

【0074】

C層形成用スラリー中の固形分濃度は、好ましくは6～50重量%であり、より好ましくは9～40重量%である。固形分濃度が、6重量%未満では、スラリーから媒体を除去しにくくなる場合があり、50重量%を超えると、形成されるC層の厚みが厚くなりやすくなるため、所望する厚みのC層を形成するために、A層上に該スラリーを薄く塗らなければならない場合がある。

10

【0075】

スラリーをA層に塗布する方法は、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。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、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。形成されるB層又はC層の厚さは、スラリーの塗布量、スラリー中の有機バインダの濃度、有機バインダに対する無機粒子又は樹脂粒子の重量比を調節することによって制御することができる。

20

【0076】

媒体として水を含む場合、スラリーをA層上に塗布する前に、あらかじめA層に親水化処理を行うことが好ましい。A層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層又はC層を得ることができる。この親水化処理は、特に媒体中の水の濃度が高いときに有効である。

A層の親水化処理は、いかなる方法でもよく、具体的には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、コロナ処理は、比較的短時間でA層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の改質が、A層の表面近傍のみに限られ、A層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。

30

【0077】

塗工膜からの媒体の除去は、乾燥による方法が一般的である。除去方法の例として、該媒体には溶解することができるが有機バインダを溶かさない溶媒を準備し、塗工膜を該溶媒中に浸漬して該媒体を該溶媒に置換することにより、有機バインダを析出させ、媒体を除去し、溶媒を乾燥により除去する方法が挙げられる。なお、スラリーをA層の上に塗工した場合、媒体又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。

【0078】

(非水電解液二次電池)

次に、本発明の非水電解液二次電池について説明する。本発明の非水電解液二次電池は、本発明の製造方法により得られたセパレータを含む。非水電解液二次電池は、正極と、負極と、該正極と該負極の対向面間に挟まれたセパレータと、非水電解液とを備える。以下に、本発明の非水電解液二次電池について、当該電池がリチウム電池に代表される非水電解液二次電池である場合を例として、各構成要素について説明するが、これらに限定されるものではない。

40

【0079】

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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種又は2種

50

以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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が好ましい。

【0080】

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-ジオキソラン-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又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。

10

【0081】

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、又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及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

【0082】

正極は、通常、正極活物質、導電材及び結着剤を含む正極合剤を正極集電体上に担持したものをを用いる。正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法；有機溶媒をさらに用いて正極合剤ペーストを得て、該ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥して、得られたシートをプレスして、正極合剤を正極集電体に固着する方法などが挙げられる。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。正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの導電体を用いることができるが、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlが好ましい。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、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。

30

【0083】

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及び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。

40

【0084】

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

50

ピレンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0085】

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。

【0086】

負極としては、例えばリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属又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、カーボンブラック、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。

10

【0087】

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、特にリチウムイオン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負極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法；溶媒などをさらに用いて負極合剤ペーストを得て、該ペーストを負極集電体に塗工、乾燥して、得られたシートをプレスして、負極合剤を負極集電体に固着する方法等が挙げられる。

20

【0088】

なお、本発明の電池の形状は、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、角形などのいずれであってもよい。

【0089】

本発明の積層多孔質フィルムは、電池、特に非水電解液二次電池の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を含む非水電解液二次電池は、高い出力特性を有し、異常発熱が起こった場合でも、積層多孔質フィルムはシャットダウン機能を発揮し、さらなる発熱を抑制することができ、さらに、発熱が激しい場合であっても、積層多孔質フィルムの収縮が抑制されることで、正極と負極の接触を避けることができる。

30

【実施例】

【0090】

以下に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。

【0091】

なお、積層多孔質フィルムの物性等は以下の方法で測定した。

(1) A層目付(単位: g/m^2)

ポリエチレン多孔質フィルムから、一辺の長さ0.08mの正方形のサンプルを切り出し、切り出したサンプルの重量W(g)を測定して、A層の目付($=W/(0.08 \times 0.08)$)を算出した。

(2) B層目付(単位: g/m^2)

コロナ処理を行ったポリエチレン多孔質フィルム(A層)の一方の面にB層形成用スラリーを塗工し、次いで、70で30秒間乾燥して、A層の一方の面にB層のみを有する2層構成の積層フィルムを作製した。作製した積層フィルムから、一辺の長さ0.08mの正方形のサンプルを切り出し、切り出したサンプルの重量W(g)を測定して、該積層フィルムの目付($=W/(0.08 \times 0.08)$)を算出した。そして算出した積層フィルムの目付から、A層目付を差し引くことで、B層目付を算出した。

40

(3) C層目付(単位: g/m^2)

コロナ処理を行ったポリエチレン多孔質フィルム(A層)の一方の面にC層形成用スラリーを塗工し、次いで、60で5分間乾燥して、A層の一方の面にC層のみを有する2層構成の積層フィルムを作製した。作製した積層フィルムから、一辺の長さ0.08mの

50

正方形のサンプルを切り出し、切り出したサンプルの重量 W (g) を測定して、該積層フィルムの目付 ($= W / (0.08 \times 0.08)$) を算出した。そして算出した積層フィルムの目付から、A 層目付を差し引くことで、C 層目付を算出した。

(4) 厚み測定 (単位: μm)

積層多孔質フィルムの厚みは、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。

(5) 透気度 (単位: $\text{sec} / 100 \text{cc}$)

積層多孔質フィルムの透気度は、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。

(6) 粉落ち評価

積層多孔質フィルムを切断して得られたセパレータの切断部の粉落ち量を目視で評価し、粉落ち量が僅かであった場合を○、粉落ち量が多量であった場合を×と判定した。

【0092】

A 層、B 層、C 層の形成に使用した多孔質層、無機粒子、樹脂粒子、有機バインダは次の通りである。

< A 層 >

多孔質層: 市販のポリエチレン多孔質フィルム (膜厚: $12 \mu\text{m}$ 、目付: $7.2 \text{g} / \text{m}^2$ 、透気度: $212 \text{sec} / 100 \text{cc}$)

< B 層 >

無機粒子: 市販の α -アルミナ (住友化学株式会社製「AKP3000」)

有機バインダ: 市販のカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) (株式会社ダイセル製「CMC1110」)

< C 層 >

樹脂粒子: 市販のポリエチレンワックス

有機バインダ: 市販のスチレン-ブタジエンゴム (SBR) (日本エイアンドエル株式会社製「AL2001」)

【0093】

(実施例 1)

< B 層形成用スラリーの作製 >

α -アルミナ、CMC 及び水を、 α -アルミナ 100 重量部に対して、CMC が 3 重量部、固形分濃度 (CMC + α -アルミナ) が 27.7 重量% となるように混合し、混合液を得た。高圧分散装置 (株式会社スギノマシン製「スターバースト」) を用いた高圧分散条件 ($100 \text{MPa} \times 3$ パス) にて該混合液を処理することで、B 層形成用スラリーを調製した。

【0094】

< C 層形成用スラリーの作製 >

ポリエチレンワックス、SBR、水及びイソプロピルアルコールを、ポリエチレンワックス 100 重量部に対して、SBR が 3 重量部、固形分濃度 (SBR + ポリエチレンワックス) が 20.0 重量%、かつ、溶媒組成が水 95 重量%、イソプロピルアルコール 5 重量% となるように混合し、C 層形成用スラリーを調製した。

【0095】

< 積層多孔質フィルムの製造 >

両面に対してコロナ処理を行ったポリエチレン多孔質フィルム (A 層) の一方の面に B 層形成用スラリーを、他方の面に C 層形成用スラリーを塗工し、次いで、乾燥して、A 層の一方の面に B 層を、他方の面に C 層を有する積層多孔質フィルムを作製し、さらに巻回して積層多孔質フィルムのフィルムロールを得た。作製した積層多孔質フィルムの物性を評価した結果を表 1 に示す。

【0096】

< セパレータの製造 >

得られたフィルムロールから積層多孔質フィルムを、床と水平に、かつ A 層に対して B

10

20

30

40

50

層が天井側、C層が床側となるように繰出しながら、積層多孔質フィルムの長手方向が切断方向となるように、レーザー刃をB層面から押し当てて切断して、セパレータを得た。得られたセパレータの粉落ちを評価した結果を表1に示す。

【0097】

(比較例1)

実施例1と同様にして得られたフィルムロールから積層多孔質フィルムを、床と水平に、かつA層に対してB層が床側、C層が天井側となるように繰出しながら、積層多孔質フィルムの長手方向が切断方向となるように、レーザー刃をC層面から押し当てて切断して、セパレータを得た。得られたセパレータの粉落ちを評価した結果を表1に示す。

【0098】

10

【表1】

	目付(g/m ²)			厚み(μm)			透気度 (sec/100cc)	切断方向	粉落ち
	A層	B層	C層	A層	B層	C層			
実施例1	4.8	7.3	3.9	9.3	5.2	6.7	134	B層側から	○
比較例1	4.8	7.3	3.9	9.3	5.2	6.7	134	C層側から	×

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

< 産業上の利用可能性 >

本発明によれば、積層多孔質フィルムを切断するときに生じる粉落ちを抑制することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ04 CJ22 CJ30 DJ04 DJ17 EJ03 EJ12
HJ01