(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2018-130966
(P2018-130966A)
(43)公開日　平成30年8月23日(2018.8.23)

(51)Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
B32B 5/18	(2006.01)	B32B	5/18		4F100
B32B 27/20	(2006.01)	B32B	27/20	Z	5H021
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	Z	
B32B 23/08	(2006.01)	B32B	23/08		
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	M	

審査請求 有　請求項の数 13　ＯＬ　（全 20 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-94060(P2018-94060)
(22)出願日　平成30年5月15日(2018.5.15)
(62)分割の表示　特願2016-512803(P2016-512803)の分割
原出願日　平成27年4月6日(2015.4.6)
(31)優先権主張番号　特願2014-80029(P2014-80029)
(32)優先日　平成26年4月9日(2014.4.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　100127498
弁理士　長谷川　和哉
(74)代理人　100146329
弁理士　鶴田　健太郎
(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

最終頁に続く

(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)【要約】
【課題】イオン透過性に優れ、かつ高温環境下に曝されてもその優れたイオン透過性が保持される、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を提供する。
【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と、無機粒子を主体として含むフィラー層と、樹脂粒子を主体として含むとともにアニオン系界面活性剤を含む樹脂層とを有する積層多孔質フィルム。
【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と、無機粒子を主体として含むフィラー層と、樹脂粒子を主体として含むとともにアニオン系界面活性剤を含む樹脂層とを有する積層多孔質フィルム。
【請求項２】
樹脂粒子が、フィッシャー・トロプシュワックスである請求項１に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項３】
多孔質基材層の一方の面にフィラー層を、他方の面に樹脂層を有する請求項１又は２に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項４】
多孔質基材層に対するフィラー層の目付比が、０．２～３．０であり、多孔質基材層に対する樹脂層の目付比が、０．１～２．０である請求項１～３のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項５】
無機粒子が、アルミナ、ベーマイト、シリカ及びチタニアからなる群から選ばれる１種以上である請求項１～４のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項６】
無機粒子が、α－アルミナである請求項１～５のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項７】
フィラー層が、有機バインダを含む請求項１～６のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項８】
有機バインダが、水溶性高分子である請求項７に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項９】
水溶性高分子が、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース及びヒドロキシアルキルセルロースからなる群から選ばれる１種以上である請求項８に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項１０】
樹脂層が、有機バインダを含む請求項１～９のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項１１】
有機バインダが、非水溶性高分子である請求項１０に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項１２】
非水溶性高分子が、エチレン－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からなる群から選ばれる１種類以上である請求項１１に記載の積層多孔質フィルム。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか１項に記載の積層多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、積層多孔質フィルムに関する。さらに、本発明は、この積層多孔質フィルム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。

【０００３】

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、内部短絡及び外部短絡のうちいずれか一方、あるいは両方が生じた場合には、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。

【０００４】

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、正極と負極との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して無孔化し、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。

【０００５】

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、短絡を起こす恐れがある。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。

【０００６】

高温での収縮が抑制された形状安定性に優れるセパレータとして、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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【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】

【０００８】

しかしながら、セパレータには優れたイオン透過性も求められる。特許文献１では、多孔質基材層にフィラー層及び樹脂層を積層して多層構成としたセパレータについて、具体的なイオン透過性の評価まではなされておらず、イオン透過性について改善の余地がある。

【０００９】

また、セパレータは、その製造や使用において高温環境下に曝されることがある。多層構成のセパレータは、後述するように、高温環境下に曝されるとイオン透過性が低下する恐れがある。

【００１０】

多層構成のセパレータの製造において、フィラー層や樹脂層の形成は、通常ポリオレフ

ィンを主体とした多孔質基材層上に、フィラー層又は樹脂層を形成する成分を含有する塗工液を塗工し、得られた塗工膜を乾燥し媒体を除去することでなされる。この乾燥は、生産性を向上させるため、より高い温度で行われることがある。乾燥温度が高温であると、得られるセパレータのイオン透過性が低下する恐れがあることがわかった。

【００１１】

非水電解液二次電池の製造工程において、セパレータは高温環境下に曝されることがある。非水電解液二次電池の製造工程には、通常加熱乾燥工程や熱プレス工程が含まれ、これら工程においてセパレータは高温環境下に曝される。これら工程を経ることで、セパレータのイオン透過性が低下する恐れがあることがわかった。

【００１２】

非水電解液二次電池はその使用環境が高温環境となることがあり、そのような使用環境においてセパレータは高温環境下に曝されることになる。例えば、電気自動車に非水電解液二次電池を用いる場合であれば、通常非水電解液二次電池はボンネット内に配されるが、炎天下のボンネット内は高温環境となる。このように使用環境が高温環境となると、セパレータのイオン透過性が低下する恐れがあることがわかった。

【００１３】

本発明の目的は、イオン透過性に優れ、かつ高温環境下に曝されてもその優れたイオン透過性が保持される、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を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

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、本発明に至った。

【００１５】

すなわち本発明は、＜１＞～＜１３＞の発明に係るものである。

【００１６】

＜１＞ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層と、無機粒子を主体として含むフィラー層と、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であって、

樹脂粒子が、示差走査熱量測定により得られる吸熱曲線が条件（１）及び（２）を満たす樹脂粒子である積層多孔質フィルム。

条件（１）：ＤＤＳＣの値が０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度が、７０℃以上である

条件（２）：５０℃以上７０℃以下の範囲における吸熱曲線の面積から算出される吸熱量が－２０．０Ｊ／ｇ以上である

＜２＞樹脂粒子が、フィッシャー・トロプシュワックスである前記＜１＞に記載の積層多孔質フィルム。

【００１７】

＜３＞多孔質基材層の一方の面にフィラー層を、他方の面に樹脂層を有する前記＜１＞又は＜２＞に記載の積層多孔質フィルム。

【００１８】

＜４＞多孔質基材層に対するフィラー層の目付比が、０．２～３．０であり、多孔質基材層に対する樹脂層の目付比が、０．１～２．０である前記＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

【００１９】

＜５＞無機粒子が、アルミナ、ベーマイト、シリカ及びチタニアからなる群から選ばれる１種以上である前記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

【００２０】

＜６＞無機粒子が、α－アルミナである前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

【００２１】

＜７＞フィラー層が、有機バインダを含む前記＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の積層

多孔質フィルム。
【００２２】
＜８＞有機バインダが、水溶性高分子である前記＜７＞に記載の積層多孔質フィルム。
【００２３】
＜９＞水溶性高分子が、カルボキシメチルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、澱粉、ポリビニルアルコール、アクリル酸及びアルギン酸からなる群から選ばれる１種以上である前記＜８＞に記載の積層多孔質フィルム。
【００２４】
＜１０＞樹脂層が、有機バインダを含む前記＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。
【００２５】
＜１１＞有機バインダが、非水溶性高分子である前記＜１０＞に記載の積層多孔質フィルム。
【００２６】
＜１２＞非水溶性高分子が、エチレン－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、フッ素系ゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群から選ばれる１種類以上である前記＜１１＞に記載の積層多孔質フィルム。
【００２７】
＜１３＞前記＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池。
【発明の効果】
【００２８】
本発明によれば、イオン透過性に優れ、かつ高温環境下に曝されてもその優れたイオン透過性が保持される、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得られる。
【発明を実施するための形態】
【００２９】
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。
【００３０】
本発明の積層多孔質フィルムは、ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層（以下、「Ａ層」と称する場合がある。）と、無機粒子を主体として含むフィラー層（以下、「Ｂ層」と称する場合がある。）と、特定の樹脂粒子（以下、「樹脂粒子」と称する場合がある。）を主体として含む樹脂層（以下、「Ｃ層」と称する場合がある。）とを有する積層多孔質フィルムである。積層多孔質フィルムは、Ａ層、Ｂ層及びＣ層を有し、Ｃ層が特定の樹脂粒子を主体として含む層であることから、イオン透過性に優れ、かつ高温環境下に曝されてもその優れたイオン透過性が保持される。
【００３１】
そして、積層多孔質フィルムは、高温で乾燥を行って得たものであってもイオン透過性が優れることから、高温での短時間の乾燥が可能となり、生産性に優れる。また、積層多孔質フィルムは、非水電解液二次電池の製造において高温環境下に曝されたり、高温環境下で使用されたりしても優れたイオン透過性が保持されることから、非水電解液二次電池用セパレータとして好適に用いられる。
【００３２】
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。
（ポリオレフィンを主体として含む多孔質基材層（Ａ層））

本発明の積層多孔質フィルムにおけるＡ層について説明する。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ポリオレフィンの融点（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。

【００３３】
Ａ層はポリオレフィンを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。

【００３４】
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。

【００３５】
本発明において、Ａ層が、ポリオレフィンを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成分の割合は、Ａ層全体の５０体積％を超え、好ましくは７０体積％以上であり、より好ましくは９０体積％以上であり、さらに好ましくは９５体積％以上である。

【００３６】
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が含まれていてもよい。

【００３７】
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$１×１０^{５}$～$１５×１０^{６}$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。

【００３８】
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。

【００３９】
Ａ層の厚みは、好ましくは５～５０μｍであり、より好ましくは５～３０μｍである。厚みが５μｍ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、５０μｍ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。

【００４０】
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３μｍ以下が好ましく、１μｍ以下がさらに好ましい。

【００４１】
Ａ層の目付は、通常４～１５ｇ／$ｍ^{２}$であり、好ましくは５～１２ｇ／$ｍ^{２}$である。目付けが４ｇ／$ｍ^{２}$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、１５ｇ／$ｍ^{２}$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。

【００４２】
　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。

【００４３】
　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
（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する工程
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
（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する工程
を含む方法である。

【００４４】
　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。
（無機粒子を主体として含むフィラー層（Ｂ層））
　次に、本発明の積層多孔質フィルムにおけるＢ層について説明する。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。

【００４５】
　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、Ｂ層全体の５０重量％を超え、好ましくは７０重量％以上であり、より好ましくは９０重量％以上であり、さらに好ましくは９５重量％以上である。

【００４６】
　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。

【００４７】
　無機粒子は通常平均粒径が３μｍ未満であり、１μｍ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。

【００４８】

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が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。
【００４９】
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。
【００５０】
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。
【００５１】
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。
【００５２】
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。
【００５３】
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調製剤等を含んでいてもよい。
【００５４】
Ｂ層の厚みは、好ましくは０．１～１５μｍであり、より好ましくは０．５～１０μｍ以下である。厚みが１μｍ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、１５μｍ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。
【００５５】
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３μｍ以下であり、より好ましくは１μｍ以下である。孔径の平均の大きさ又は孔径が３μｍ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。
（樹脂粒子を主体として含む樹脂層（Ｃ層））
次に、本発明の積層多孔質フィルムにおけるＣ層について説明する。Ｃ層は樹脂粒子を主体として含む多孔質層であり、この樹脂粒子は、示差走査熱量測定により得られる吸熱曲線が条件（１）及び（２）を満たす樹脂粒子である。
条件（１）：吸熱曲線のＤＤＳＣの値が０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度が、７０℃以上である
条件（２）：５０℃以上７０℃以下の範囲における融解曲線の面積から算出される吸熱量が－２０Ｊ／ｇ以上である。
【００５６】

ここで、ＤＤＳＣの値とは、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で得られる熱流（ｍＷ）の値を、時間（ｍｉｎ）で微分し、微分して得られた値を樹脂の重量（ｍｇ）で除して得られる値であり、変化率を示すものである。

【００５７】

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電解液二次電池は、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。

【００５８】

樹脂粒子は、示差走査熱量測定により得られる吸熱曲線のＤＤＳＣの値が０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度が、７０℃以上である。吸熱曲線のＤＤＳＣの値が０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度が７０℃未満であると、積層多孔質フィルムの透気度が悪化する。透気度が悪化する理由としては、Ｃ層を形成する際の乾燥工程で、樹脂粒子が溶解することでＣ層の空隙が減少し、その結果として、積層多孔質フィルムの透気度が悪化することが考えられる。積層多孔質フィルムの透気度が悪化することにより、積層多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池は電池抵抗が高くなり、出力特性が低下する。また、吸熱曲線のＤＤＳＣの値が０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度が７０℃未満であると、非水電解液二次電池の製造において積層多孔質フィルムの透気度が悪化しやすく、さらに、非水電解液二次電池の高温環境下での使用において積層多孔質フィルムの透気度が悪化しやすい。

【００５９】

また、樹脂粒子は、示差走査熱量測定により得られる吸熱曲線において、５０℃以上７０℃以下の範囲における融解曲線の面積から算出される吸熱量が－２０Ｊ／ｇ以上である。吸熱量が－２０Ｊ／ｇ未満であると、積層多孔質フィルムの透気度が悪化する。透気度が悪化する理由としては、Ａ層上にＣ層を形成する際の乾燥工程で、樹脂粒子が溶解することでＣ層の空隙が減少し、その結果として、積層多孔質フィルムの透気度が悪化することが考えられる。積層多孔質フィルムの透気度が悪化することにより、積層多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池は電池抵抗が高くなり、出力特性が低下することがある。また、吸熱量が－２０Ｊ／ｇ未満であると、非水電解液二次電池の製造において積層多孔質フィルムの透気度が悪化しやすく、さらに、非水電解液二次電池の高温環境下での使用において積層多孔質フィルムの透気度が悪化しやすい。吸熱量は、－１５Ｊ／ｇ以上０Ｊ／ｇ以下であることが好ましく、－１０Ｊ／ｇ以上０Ｊ／ｇ以下であることがより好ましく、－５Ｊ／ｇ以上０Ｊ／ｇ以下であることがさらに好ましく、中でも０Ｊ／ｇであることが特に好ましい。

【００６０】

樹脂粒子の示差走査熱量測定は、昇温速度を１０℃／ｍｉｎとして測定すればよい。また、示差走査熱量測定により得られる吸熱曲線での、５０℃以上７０℃以下の範囲における吸熱量は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２２の規定に準じて、算出することができる。

【００６１】

樹脂粒子としては、例えば、フィッシャー・トロプシュワックス、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。中でも、安価で、且つ、直鎖状構造を有することから本用途に適した物性を発現するフィッシャー・トロプシュワックスが好ましい。さらに、低融点成分含量を除いた分留したフィッシャー・トロプシュワックスがより好ましい。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。
【００６２】
　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が含まれていてもよく、例えば、有機バインダを含んでいてもよい。
【００６３】
　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。
【００６４】
　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。
【００６５】
　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が、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、界面活性剤等が含まれていてもよい。界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等が挙げられ、中でも、シャットダウン機能を向上させる観点から、アニオン系が好ましい。
（積層多孔質フィルム）
　本発明の積層多孔質フィルムは、Ａ層と、Ｂ層と、Ｃ層を有する積層多孔質フィルムであり、高温での形状安定性の点から、Ａ層の一方の面にＢ層を、他方の面にＣ層を有していることが好ましい。
【００６６】
　積層多孔質フィルムにおいて、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、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。
【００６７】
　また、積層多孔質フィルムにおいて、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、高いシャットダウン特性を付与しつつ、良好な透気度を維持することができる。
【００６８】
　そして、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、安全性が高く、かつ出力特性に優れた積層多孔質フィルムを得ることができる。
【００６９】
　積層多孔質フィルム全体（Ａ層＋Ｂ層＋Ｃ層)の厚みは、通常５～７５μｍであり、好ましくは１０～５０μｍである。積層多孔質フィルム全体の厚みが５μｍ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、７５μｍ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。
【００７０】
　積層多孔質フィルムの透気度は、好ましくは５０～９００ｓｅｃ／１００ｃｃである。透気度が９００ｓｅｃ／１００ｃｃを超えると、電池特性（イオン透過性、負荷特性）を

損なうことがある。

【００７１】

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。

【００７２】

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、無機粒子を主体として含有する塗工液を塗工してＢ層を形成し、他方の面に、樹脂粒子を主体として含有す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。

【００７３】

Ａ層の一方の面に、無機粒子を主体として含有する塗工液を塗工してＢ層を形成し、他方の面に、樹脂粒子を主体として含有す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。

（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。

【００７４】

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。

【００７５】

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じものを用いることができる。媒体は、無機粒子を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。

【００７６】

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じものを用いることができる。樹脂粒子としては、Ｃ層に含まれる樹脂粒子として上述したものと同じものを水に分散させた水系エマルションを用いてもよい。水系エマルションは、保存安定性が向上することから、界面活性剤を含むものが好ましい。界面活性剤としては、Ｃ層に含まれていてもよい界面活性剤として例示したものと同じものが挙げられ、中でも、アニオン系が好ましい。樹脂粒子として、樹脂粒子と界面活性剤を含む水系エマルションを用いることで、得られるＣ層中に界面活性剤が含まれることになり、界面活性剤がアニオン系である場合には、得られるＣ層のシャットダウン機能が向上する。媒体は、樹脂粒子を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。

【００７７】

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。界面活性剤をスラリーに添加することで、スラリーの保存安定性を向上させることができる。界面活性剤としては、上述のＣ層または水系エマルションに含まれていてもよい界面活性剤として例示したものと同じものが挙げられる。Ｃ層形成用スラリーに界面活性剤を添加する場合、得られるＣ層中に界面活性剤が含まれることになる。

【００７８】

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恐れがあり、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るよう、有機バインダの分子量等を適宜選択することができる。

【００７９】

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くなる場合がある。

【００８０】

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恐れがあり、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るよう、有機バインダの分子量等を適宜選択することができる。

【００８１】

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％を越えると、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くなる場合がある。

【００８２】

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。

【００８３】

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。

【００８４】
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。
【００８５】
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。
【００８６】
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、該媒体を溶解することができるが有機バインダを溶解しない溶媒を準備し、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。
（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イオン二次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。
【００８７】
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、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、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、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、及び$LiC(CF_3SO_2)_3$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。
【００８８】
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。
【００８９】
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。
【００９０】

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、乾燥してシートを得、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プ及び脱ドープ可能な材料を含み、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プ及び脱ドープ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α－$NaFeO_2$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。

【００９１】

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。

【００９２】

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－ヘキサフロ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。

【００９３】

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。

【００９４】

負極としては、例えばリチウムイオンをドープ及び脱ドープ可能な材料、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プ及び脱ドープ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プ及び脱ドープを行う酸化物、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。

【００９５】

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し、乾燥してシートを得、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。

【００９６】

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。

【００９７】
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。
実施例
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。
【００９８】
なお、樹脂粒子及び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）樹脂粒子の示差走査熱量測定
セイコーインスツル株式会社製のＤＳＣ２００を用いて、昇温速度を１０℃／ｍｉｎとして測定した。測定して得られた吸熱曲線から、吸熱曲線のＤＤＳＣの値が、０．１０ｍＷ／ｍｉｎ／ｍｇ以上となる温度（以下、「温度α」と称する場合がある。）を求め、また、５０℃以上７０℃以下の範囲における吸熱曲線の面積から吸熱量（以下、「吸熱量β」と称する場合がある。）を算出した。
（２）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／（０．０８×０．０８））を算出した。
（３）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層を有する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／（０．０８×０．０８））を算出した。そして算出した積層フィルムの目付から、Ｂ層塗工前のフィルムの目付（Ａ層目付）を差し引くことで、Ｂ層目付を算出した。
（４）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、８０℃で５分間乾燥して、Ａ層の一方の面にＣ層を有する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／（０．０８×０．０８））を算出した。そして算出した積層フィルムの目付から、Ｃ層塗工前のフィルムの目付（Ａ層目付け）を差し引くことで、Ｃ層目付を算出した。
（５）厚み測定（単位：μｍ）
積層多孔質フィルムの厚みは、株式会社ミツトヨ製の高精度デジタル測長機で測定した。
（６）透気度（単位：ｓｅｃ／１００ｃｃ）
積層多孔質フィルムの透気度は、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式デンソメータで測定した。
（７）高温環境下静置後の透気度（単位：ｓｅｃ／１００ｃｃ）
まず、積層多孔質フィルムを８０℃に設定したオーブン内に１時間静置した。次いで、オーブンから取り出した積層多孔質フィルムの透気度を、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式デンソメータで測定した。
（８）積層多孔質フィルムの膜抵抗（α、単位：Ω・ｃｍ^2）
積層多孔質フィルムから、測定用サンプルとして、直径１７ｍｍの円形状の測定用サンプルを切り出した。また、２０３２型コインセルの部材（上蓋、下蓋、ガスケット、スペーサー（直径１５．５ｍｍ、厚み０．５ｍｍの円形状のＳＵＳ製スペーサー）×２枚、ウェーブワッシャー）（宝泉社から購入）を用意した。
【００９９】

まず、アルゴンガスを充填し、露点温度を－８０℃以下としたグローブボックス内にて、下蓋の上に、下蓋側から順に、スペーサー、測定用サンプル、スペーサーを載置した。

【０１００】

そして、直径１７ｍｍの円形状の測定用サンプルを固定するようにガスケットを置き、スペーサーの上にウェーブワッシャーを設置した。次いで、ウェーブワッシャーを設置したセルに、$ＬｉＰＦ_6$にエチレンカーボネート（ＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）およびエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）の混合溶媒（ＥＣ／ＤＭＣ／ＥＭＣ＝３０／３５／３５［体積比］）を配合した濃度１Ｍの電解液（キシダ化学株式会社製）を注液した。注液後、セルを約－８０ｋＰａの圧力で１０分間静置し、測定用サンプルに電解液を含浸させせた。その後、セルに上蓋をかぶせ、コインセルカシメ器で密閉してサンプルセルを得た。

【０１０１】

得られたサンプルセルをオーブンに入れ、１５℃／ｍｉｎで昇温した。交流インピーダンス測定装置を用いて振幅５ｍＶ、周波数１０ｋＨｚにて、セル温度が９０℃、１００℃、１２０℃及び１４０℃となるときの各温度での該セルの抵抗を測定した。各抵抗値にガスケットで覆われていない実測定面積（１．８８$ｃｍ^2$（＝（１．５５ｃｍ／２）^{2}×π））を乗じて得られる各値を、上記各温度での積層多孔質フィルムの膜抵抗の値（Ω・$ｃｍ^2$）とした。

【０１０２】

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：１２μｍ、目付：７．２ｇ／$ｍ^2$、透気度：２１２ｓｅｃ／１００ｃｃ）

＜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１：フィッシャー・トロプシュワックス（温度α：７３℃、吸熱量β：０．０Ｊ／ｇ、粒径：１．０μｍ（粒径の値はレーザー回折法に基づき測定して得た値である。））

樹脂粒子２：市販のポリエチレンワックス（温度α：４５℃、吸熱量β：－２３．８Ｊ／ｇ、粒径：１．０μｍ（粒径の値はコールターカウンター法に基づき測定して得た値である。））

樹脂粒子３：市販のポリエチレンワックス（温度α：５０℃、吸熱量β：－２５．３：Ｊ／ｇ、粒径：２．５μｍ（粒径の値はコールターカウンター法に基づき測定して得た値である。））

樹脂粒子４：市販のポリエチレンワックス（温度α：６５℃、吸熱量β：－５０．２Ｊ／ｇ、粒径：１．０μｍ（粒径の値はコールターカウンター法に基づき測定して得た値である。））

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」）

（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（１００ＭＰａ×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。

＜Ｃ層形成用スラリーの作製＞

アニオン系の界面活性剤を含有する水に分散された樹脂粒子１、ＳＢＲ、水及びイソプロピルアルコールを、樹脂粒子固形分１００重量部に対して、ＳＢＲが３重量部、固形分濃度（ＳＢＲ＋樹脂粒子）が３０．０重量％、かつ、溶媒組成が水８０重量％、イソプロピルアルコール２０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。

＜積層多孔質フィルムの製造＞

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、７０℃で３０秒間乾燥してＢ層を、Ａ層の他方の面に、Ｃ層形成用スラリーを塗工し、８０℃で５分間乾燥してＣ層を形成して、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得た。得られ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。また、下式に基づき、得られた積層多孔質フィルムを高温環境下に静置したことによる透気度の上昇量を算出した。その算出結果を表１に示す。この透気度の上昇量が小さいほど、積層多孔質フィルムは高温環境下に曝されてもイオン透過性が保持されることを意味する。

透気度の上昇量＝高温環境下静置後の透気度－高温環境下静置前の透気度

また、得られた積層多孔質フィルムの膜抵抗を測定した。その測定結果を表１に示す。

（比較例１）

Ｃ層形成用スラリーの作製において、アニオン系の界面活性剤を含有する水に分散された樹脂粒子１の代わりに、ノニオン系の界面活性剤を含有する水に分散された樹脂粒子２を用いた以外は、実施例１と同様の操作をして、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物性を評価した結果を表１に示す。また、実施例１と同様にして、高温環境下静置前後での積層多孔質フィルムの透気度の上昇量を算出した。その算出結果を表１に示す。また、実施例１と同様にして、得られた積層多孔質フィルムの膜抵抗を測定した。その測定結果を表１に示す。

（比較例２）

Ｃ層形成用スラリーの作製において、アニオン系の界面活性剤を含有する水に分散された樹脂粒子１の代わりに、界面活性剤を含有しない水に分散された樹脂粒子３を用いた以外は、実施例１と同様の操作をして、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物性を評価した結果を表１に示す。また、実施例１と同様にして、高温環境下静置前後での積層多孔質フィルムの透気度の上昇量を算出した。その算出結果を表１に示す。

（比較例３）

Ｃ層形成用スラリーの作製において、アニオン系の界面活性剤を含有する水に分散された樹脂粒子１の代わりに、界面活性剤を含有しない水に分散された樹脂粒子４を用いた以外は、実施例１と同様の操作をして、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物性を評価した結果を表１に示す。また、実施例１と同様にして、高温環境下静置前後での積層多孔質フィルムの透気度の上昇量を算出した。その算出結果を表１に示す。また、実施例１と同様にして、得られた積層多孔質フィルムの膜抵抗を測定した。その測定結果を表１に示す。

【０１０３】

【表１】

	C層形成用スラリーに含まれる界面活性剤	A層目付 [g/m^2]	B層目付 [g/m^2]	C層目付 [g/m^2]	A層膜厚 [μm]	B層膜厚 [μm]	C層膜厚 [μm]	透気度 [sec/100cc]	80℃/1hr 保持後の透気度上昇 [sec/100cc]	膜抵抗[Ω・cm^2] 90℃	膜抵抗[Ω・cm^2] 100℃	膜抵抗[Ω・cm^2] 120℃	膜抵抗[Ω・cm^2] 140℃
実施例	アニオン系	7.2	10.0	6.6	11.9	5.9	9.9	581	0	3.9×10^1	6.5×10^1	2.7×10^5	4.4×10^5
比較例1	ノニオン系	7.2	10.0	7.4	11.9	5.9	7.9	2282	3250	3.7×10^1	3.2×10^2	7.2×10^3	2.5×10^5
比較例2	無し	7.2	10.0	6.6	11.9	5.9	11.2	977	1650				
比較例3	無し	7.2	8.9	7.7	11.9	5.3	10.9	796	316	2.8×10^1	3.6×10^1	7.8×10^3	3.6×10^5

【産業上の利用可能性】

【０１０４】

本発明によれば、イオン透過性に優れ、かつ高温環境下に曝されてもその優れたイオン透過性が保持される、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

、及びこの積層多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	ＦＩ			テーマコード（参考）
	Ｈ０１Ｍ	2/16	Ｐ	
	Ｈ０１Ｍ	2/16	Ｌ	

Ｆターム(参考) 4F100 AA01B AA19B AA20B AA21B AJ06B AJ11C AK01B AK01C AK03A AK04
AK17C AK68C AK71C AK73C AN02C BA03 BA07 BA10B BA10C CA16C
CA23B DE01B DE01C DJ00A EJ55 GB41 JB07C JB09B JD02 JG01
JL11B JL11C YY00B YY00C
5H021 EE02 EE03 EE04 EE05 EE10 EE15 EE22 HH00