

(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  
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181287 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) H01G 9/048 (2006.01)  
B32B 7/025 (2019.01) H01G 11/68 (2013.01)  
B32B 15/09 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006459

(22) 国際出願日: 2024年2月22日(22.02.2024)

(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 2023-029449 2023年2月28日(28.02.2023) JP  
特願 2023-029451 2023年2月28日(28.02.2023) JP  
特願 2023-029452 2023年2月28日(28.02.2023) JP  
特願 2023-202422 2023年11月30日(30.11.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 千代 敏弘 (SENDAI Toshihiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 新田 優也 (NITTA Yuya); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 東大路 卓司 (HIGASHIOJI Takuji);

〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POLYESTER FILM, RESIN CURRENT-COLLECTOR, RESIN CURRENT-COLLECTOR FOR BIPOLAR BATTERY, ELECTRODE FOR HYPERBOLIC BATTERY, ENERGY STORAGE ELEMENT, SECONDARY BATTERY, ELECTRIC VEHICLE, AND ELECTRIC FLYING OBJECT

(54) 発明の名称: ポリエステルフィルム、樹脂集電体、双極型電池用樹脂集電体、双曲型電池用電極、蓄電素子、二次電池、電動自動車、および電動飛行体

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polyester film with excellent conductivity, uniform conductivity in the thickness direction within the film plane, and minimal reduction in conductivity due to processing, and a resin current-collector for a bipolar battery with minimal variation in battery characteristics, and solves the problem with a polyester film that satisfies (1) to (3) below. (1) A volume resistivity at 23°C and 65% RH of  $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$  or greater and less than  $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ . (2) A film thickness of 1  $\mu\text{m}$  or more and less than 500  $\mu\text{m}$ . (3) Having a polyester resin layer (P1 layer) containing 1.0-30 mass% of conductive particles, the conductive particles being a carbon material.

(57) 要約: 導電性に優れ、フィルム面内の厚み方向の導電性が均一で加工による導電性低下が小さいポリエステルフィルム、および電池特性のバラツキの小さい双極型電池用樹脂集電体を提供することを課題とし、以下の(1)~(3)を満たすポリエステルフィルムとすることで当該課題を解決する。

(1) 23°C 65% RHにおける体積抵抗率が  $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$  以上  $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$  未満。  
(2) フィルム厚みが 1  $\mu\text{m}$  以上 500  $\mu\text{m}$  未満。  
(3) 導電粒子を 1.0 質量% 以上 30 質量% 以下含有するポリエステル樹脂層 (P1層) を有し、前記導電粒子がカーボン材である。

WO 2024/181287 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

ポリエステルフィルム、樹脂集電体、双極型電池用樹脂集電体、双曲型電池用電極、蓄電素子、二次電池、電動自動車、および電動飛翔体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルフィルム、樹脂集電体、双極型電池用樹脂集電体、双曲型電池用電極、蓄電素子、二次電池、電動自動車、および電動飛翔体に関するものである。

### 背景技術

[0002] ポリエステル樹脂はその加工性の良さから、様々な工業分野に利用されている。また、これらポリエステル樹脂をフィルム状に加工した製品（ポリエステルフィルム）は工業用途、光学製品用途、包装用途、磁気記録テープ用途など今日の生活において重要な役割を果たしている。

[0003] 近年、環境保護のために二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモーター駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン電池に加えて、金属リチウム負極を用いたリチウム負極電池、全固体電池、空気電池などの次世代電池が挙げられる。また自動車以外にも、次世代モビリティとしてドローンや空飛ぶ車、空飛ぶ通信基地局などの開発も進められており、軽量で高エネルギー密度の二次電池が切望されている。

[0004] リチウムイオン電池などの二次電池において、従来、集電体として金属箔（金属集電箔）が用いられてきたが、近年、金属箔に代わって樹脂フィルムからなる樹脂フィルム集電体が提案されている。樹脂フィルム集電体では、金属集電箔と比較して軽量であり、電池の単位重量あたりの出力向上が期待される。

[0005] また近年、コンパクトかつ高出力なリチウムイオン電池として双極型リチウムイオン電池の開発が盛んになっている。電池セルにて生じる電流を集電箔の端に取り付けた電極タブから取り出し、複数の電池セル間を繋ぐ従来のリチウムイオン電池とは異なり、双極型リチウムイオン電池では複数の発電セルを最外層に配される集電箔同士を介して積層し、集電箔の厚み方向に電流を流す構成になる。前述の構成とすることで、従来の電池に存在した電極端子、配線および電池セル保護用の外装体を削減することができ、電池サイズを大幅削減できる。また、集電箔を面方向に流れていた電流がより集電箔の厚み方向に流れることで流れる電流に対する抵抗を低減させることができ、電池出力を上げることができる。

[0006] 一方でフィルム集電箔を双極型電池向けに作製するためには、厚み方向の導電性を付与する必要がある。

[0007] 例えば、特許文献1～3には、双曲型樹脂集電体向けに、ポリオレフィン樹脂やイミド基を含有する樹脂を主成分とし導電性フィラーを高濃度に含有する樹脂集電体用材料、該樹脂集電体用材料を有する樹脂集電体が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2011/092938号

特許文献2：特開2019-179732号公報

特許文献3：国際公開第2015/005116号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1～3にはポリオレフィンフィルムやイミド基含有樹脂を用いた樹脂集電体について開示されているが、これを参考に耐熱性や寸法安定性の観点などからポリエステルフィルムを用いた樹脂集電体を作製したところ、二次電池の集電体として用いた場合に電池セルで発生する電

流値が優れる一方で、ポリエステルフィルム面内の導電性が不均一であったり、集電体を作成するために張力をかけたり曲げたりした際に導電性が低下することがあるため、作製する電池セルの性能にバラツキが発生する問題があることが分かった。

[0010] 本発明は、導電性に優れ、フィルム面内の厚み方向の導電性が均一で加工による導電性低下が小さいポリエステルフィルム、および電池特性のバラツキの小さい双極型電池用樹脂集電体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明の好ましい一態様は以下の構成を取る。

[I] 以下の(1)～(3)を満たすポリエステルフィルム。

(1) 23℃65%RHにおける体積抵抗率が $1.0 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満。

(2) フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。

(3) 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有し、前記導電粒子がカーボン材である。

[II] 以下の(1')～(3')を満たす、ポリエステルフィルム。

(1') フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。

(2') 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有する。

(3') 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'を含有する。

[III] 前記P1層が次の(4)～(6)を満たす[II]に記載のポリエステルフィルム。

(4) 前記P1層に含有される導電粒子がカーボン材である。

(5) 前記P1層がエーテル結合を主鎖に有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有する。

(6) 前記P1層が融点の異なる少なくとも2つのポリエステル樹脂を含有

する。

[IV] 次の(7)を満たす[III]に記載のポリエステルフィルム。

(7) 前記P1層は前記ポリエステルフィルムの少なくとも一方の最表層であり、前記P1層はジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする層からなる。

[V] 前記導電粒子がカーボン材であり、ポリエステルフィルムに含有されるカーボン材の体積基準平均分散径が、 $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.90\mu\text{m}$ 以下であり、分散個数が $1.5\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $5.0\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下である[I]～[IV]のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[VI] 前記導電粒子がカーボン材であり、前記カーボン材100質量%中、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびアセチレンブラックより選ばれる1種以上を合計で80質量%以上含有する[I]～[V]のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[VII] 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'の少なくとも2種類の導電粒子を含有し、以下の方法で求めた前記P1層における前記導電粒子C2'の占める面積(SC2')に対する前記導電粒子C1'の占める面積(SC1')の割合が0.5倍以上5倍以下である[I]～[VI]のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

<各導電粒子が占める面積の測定方法>

走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6700)を用いた観察倍率5000倍の断面像(画像内寸法:縦 $18.5\mu\text{m}$ ×横 $25\mu\text{m}$ )を、画像解析ソフト(プラネترون(株)製、Image-Pro Plus Version 4.0 for "Windows"(登録商標))を用いて、以下の解析を行う。

[0012] (i) 画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を $25\mu\text{m}$ として設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

[0013] (二値化処理条件)

- ・『 $3\times 3$ 』選択
- ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得られた値を用いる
- ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示

二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

[0014] (粒子検出条件)

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
- ・『オブジェクトを測定』をチェック選択  
(オブジェクト抽出オプション条件)
- ・4連結／8連結：4連結を選択
- ・『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択
- ・平滑化：0
- ・境界上を除外：『全ての境界』を選択。

[0015] (粒子解析条件)

得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト比 (Aspect値) および面積 (Area値) を用いて得られる画像内の各導電粒子のアスペクト比および面積を求める。

[0016] 5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が

1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値（例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する）をアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）のアスペクト比とする。

同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比とする。

[0017] 5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）、およびアスペクト比5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおける導電粒子C1'および導電粒子C2'のアスペクト比とする。

前記個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）の面積の総和（SC1'）を求める。続いてアスペクト比が5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）の面積の総和（SC2'）を求め、前記SC1'を前記SC2'で除した値を、サンプルの有する前記P1層における前記導電粒子C2'の占める面積（SC2'）に対する前記導電粒子C1'の占める面積（SC1'）の割合と見なす。

[V111] 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満のカーボン材C1および、アスペクト比が5以上のカーボン材C2の少なくとも2種類のカーボン材を含有し、以下の方法で求めた前記P1層における前記カーボン材C2の占める面積（SC2）に対する前記カーボン材C1の占める面積（SC



1) の割合が0.5倍以上5倍以下である [I] ~ [VII] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

<各カーボン材が占める面積の測定方法>

走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-6700）を用いた観察倍率5000倍の断面像（画像内寸法：縦18.5 $\mu$ m×横25 $\mu$ m）を、画像解析ソフト（プラネترون（株）製、Image-Pro Plus Version 4.0 for “Windows”（登録商標））を用いて、以下の解析を行う。

[0018] (i) 画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を25 $\mu$ mとして設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

[0019] (二値化処理条件)

- ・『3×3』選択
  - ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得られた値を用いる
  - ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示
- 二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

[0020] (粒子検出条件)

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
  - ・『オブジェクトを測定』をチェック選択
- (オブジェクト抽出オプション条件)
- ・4連結／8連結：4連結を選択
  - ・『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択

- ・平滑化：0
- ・境界上を除外：『全ての境界』を選択。

[0021] (粒子解析条件)

得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト比 (Aspect 値) および面積 (Area 値) を用いて得られる画像内の各カーボン材のアスペクト比および面積を求める。

[0022] 5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値 (例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する) をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C1) のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C1) のアスペクト比とする。

同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C2) のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C2) のアスペクト比とする。

[0023] 5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C1)、およびアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C2) のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおけるカーボン材C1およびカーボン材C2のアスペクト比とする。

前記個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材 (カーボン材C1) の面積の総和 (SC1) を求める。続

いてアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材（カーボン材C2）の面積の総和（SC2）を求め、前記SC1を前記SC2で除した値を、サンプルの有する前記P1層における前記カーボン材C2の占める面積（SC2）に対する前記カーボン材C1の占める面積（SC1）の割合と見なす。

[IX] 前記P1層が融点の異なる少なくとも2つのポリエステル樹脂を含有する [I] ~ [VIII] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[X] 前記P1層がジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\alpha$ ）、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\beta$ ）を主成分とする [I] ~ [VIII] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[XI] 前記導電粒子がカーボン材であり、前記P1層の少なくとも片側にP1層よりもカーボン材の含有量が低いポリエステル樹脂層（P2層）をポリエステルフィルムの最外層として有し、前記P1層におけるカーボン材の含有量を $M_{P1}$ （質量%）、前記P2層におけるカーボン材の含有量を $M_{P2}$ （質量%）としたとき、 $M_{P1} - M_{P2} \geq 0.1$ を満たす、[I] ~ [X] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[XII] 前記P2層がジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\alpha$ ）、またはジオール成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\beta$ ）を主成分とする [XI] に記載のポリエステルフィルム。

[XIII] 前記P1層がエーテル結合を主鎖に有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有する [I] ~ [XII] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[XIV] 一軸配向または二軸配向している、[I] ~ [XIII] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[XV] フィルム面内の長手方向および幅方向の内、少なくとも片方の破断強度が60MPa以上300MPa以下である [I] ~ [XIV] のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

[XV I] 少なくとも、金属および／または金属系化合物からなる層、[I] ~ [XV] のいずれかに記載のポリエステルフィルム、金属および／または金属系化合物からなる層をこの順で有する積層ポリエステルフィルム。

[XV I I] 次の(8)を満たす[XV I]に記載の積層ポリエステルフィルム。

(8) 前記ポリエステルフィルムの両側最表層が前記P 1層であり、前記P 1層の両側表面上に金属および／または金属系化合物からなる層を有する。

[XV I I I] 片側表面における金属および／または金属系化合物からなる層がアルミニウム元素を含み、反対側表面における金属および／または金属系化合物からなる層が銅元素を含む[XV I]または[XV I I]に記載の積層ポリエステルフィルム。

[X I X] 前記銅元素を含む金属および／または金属系化合物からなる層が、ジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする層と接する[XV I I I]に記載の積層ポリエステルフィルム。

[X X] 前記ポリエステルフィルム表面と金属および／または金属系化合物からなる層との密着力が両面とも2 N / 15 mm以上である[XV I] ~ [X I X] のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[X X I] 積層ポリエステルフィルムの貫通方向の体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 以下である[XV I] ~ [X X] のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[X X I I] [I] ~ [XV] のいずれかに記載のポリエステルフィルム、または[XV I] ~ [X X I] のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルムからなる樹脂集電体。

[X X I I I] [X X I I] に記載の双極型電池用樹脂集電体。

[X X I V] [X X I I I] に記載の双極型電池用樹脂集電体を有する双曲型電池用電極であり、

前記双極型電池用樹脂集電体はポリエステルフィルムの少なくとも片側表層として、ジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\alpha$ ）、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\beta$ ）を主成分とする表層を有し、

前記双極型電池用電極は、前記双極型電池用樹脂集電体の前記表層側に負極活物質層を備え、前記表層とは反対側に正極活物質層を備える双極型電池用電極。

[XXV] [XXIII] に記載の双極型電池用樹脂集電体、または [XXIV] に記載の双極型電池用電極を備える蓄電素子。

[XXVI] [XXIV] に記載の双極型電池用電極を少なくとも2つ有する蓄電素子であり、

前記蓄電素子は少なくとも前記双極型電池用樹脂集電体、正極活物質層、電解質層、負極活物質層、および前記双極型電池用樹脂集電体をこの順で繰り返し積層された構成を有し、

前記双極型電池用樹脂集電体はポリエステルフィルムの少なくとも片側表層としてジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\alpha$ ）、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\beta$ ）を主成分とする表層を有し、

前記表層側に負極活物質層を有する、蓄電素子。

[XXVII] [XXV] または [XXVI] に記載の蓄電素子を備える二次電池。

[XXVIII] [XXVII] に記載の二次電池を搭載した電動自動車。

[XXIV] [XXVII] に記載の二次電池を搭載した電動飛行体。

## 発明の効果

[0024] 本発明により、導電性に優れ、フィルム面内の厚み方向の導電性が均一で加工による導電性低下が小さいポリエステルフィルム、および電池特性のバ

ラツキの小さい双極型電池用樹脂集電体を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0026] 本発明の好ましい一態様は、以下の(1)～(3)を満たすポリエステルフィルムである。

(1) 23℃65%RHにおける体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満。

(2) フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。

(3) 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有し、前記導電粒子がカーボン材である。

[0027] また、本発明の別の好ましい一態様は、以下の(1')～(3')を満たすポリエステルフィルムである。

(1') フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。

(2') 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有する。

(3') 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'を含有する。

[0028] 本態様とすることにより、フィルム厚み方向に良好な体積抵抗率を有し、導電性に優れ、フィルム面内の厚み方向の導電性が均一なポリエステルフィルムとすることができる。

[0029] (ポリエステルフィルム)

本発明で言うポリエステルフィルムとは、ポリエステル樹脂を主成分とするフィルムを示す。ここでいう主成分とは対象物の全成分100質量%において、50質量%を超えて含有される成分を示す。

[0030] 本発明で言うポリエステル樹脂はジカルボン酸構成成分とジオール構成成分を重縮合してなるものである。なお、本明細書内において、構成成分とはポリエステルを加水分解することで得ることが可能な最小単位のことを示す。なお、本願において、ジカルボン酸構成成分とジオール構成成分を重縮合

してなるポリエステル樹脂をジカルボン酸成分とジオール成分とを含むポリエステル樹脂、ということがある。

[0031] かかるポリエステル樹脂を構成するジオール構成成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール類および、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロブタンジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジメタノール、スピログリコールなどの脂環式ジオール類、上述の複数のジオール成分が複数個連なったものなどが挙げられる。

[0032] かかるポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸構成成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

[0033] かかるジカルボン酸成分とジオール成分とを含むポリエステル樹脂の例としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート (PCT)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等を挙げることができる。これらポリエステル樹脂には本願効果に影響のない範囲で、ポリエステルのジカルボン酸成分の一部としてイソフタル酸やナフタレンジカルボン酸が、ジオール成分の一部に1, 3-ブタンジオールや1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジメタノールが共重合されていてもよい。

[0034] (二軸配向ポリエステルフィルム)

本発明のポリエステルフィルムは、フィルムの機械強度、熱寸法安定性を

向上させる観点から、二軸配向していることがより好ましい。ここでいう二軸配向とは、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。二軸配向ポリエステルフィルムは、一般に未延伸状態の熱可塑性樹脂フィルムをフィルムの製膜機軸方向（以下、長手方向と称することがある）および幅方向に延伸し、その後熱処理を施し配向結晶化を完了させることにより、得ることができる。

[0035] 本発明のポリエステルフィルムは、後述する体積抵抗率測定に従って得られる23℃65%RHにおける体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満であることが好ましい。

[0036] 体積抵抗率はフィルムの厚み方向の導電性を反映した数値であり、フィルム厚みに依存しない数値である。本発明のポリエステルフィルムの23℃65%RHにおける体積抵抗率を $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満とすることで、導電性に優れ、双極型電池用樹脂集電体として使用する場合において、電池に流れる電流値を高めることができ、十分な電池性能を示すことができる。また、本発明のポリエステルフィルムの23℃65%RHにおける体積抵抗率を $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満とすることで、厚み方向に導電パスが十分に形成され、本発明のポリエステルフィルムを電池部材として加工する際に引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる。23℃65%RHにおける体積抵抗率に関して、より好ましくは $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下である。

[0037] 本発明のポリエステルフィルムの23℃65%RHにおける体積抵抗率を $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上とすることで、後述のフィルム製膜のキャスト工程にて、静電印加法によりキャストフィルムを作製する場合に、印加ムラによるシワや厚みムラなく未延伸フィルムを得ることができ、製膜後のポリエステルフィルムのシワや厚みムラにより、後述する金属および／または金属系化合物からなる層（以下、M層という）を設けた場合に表面欠陥が発生することを抑制でき、樹脂集電体として蓄電素子に組み込んだ場合に電流値の低



下やばらつきが大きくなることを抑制することができる。

[0038] 静電印加法は、ポリエステル樹脂層を帯電させ金属キャストドラムに密着させ冷却し未延伸シートを得る手法であるが、ポリエステルフィルムの体積抵抗率が低いと帯電による電荷がキャストドラム側に流れだし、キャストドラムとの密着性が低下し印加ムラとなる場合がある。

[0039] 本発明のポリエステルフィルムの23℃65%RHにおける体積抵抗率に関して、より好ましくは $1.0 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $1.5 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上であり、特に好ましくは $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以上である。

[0040] 本発明のポリエステルフィルムは、後述する手法によって求められるフィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

[0041] フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上であることで、フィルム製膜中における後述するP1層を基点とした破れ発生を抑制でき製膜性が向上する。また、引っ張りに強くなり電池部材として加工する際に変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる。フィルム厚みはより好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上であり、最も好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上である。また、フィルム厚みが $500 \mu\text{m}$ 未満であることで、双極型電池用樹脂集電体として組み込んだ場合に電池サイズが増大することを最小限に留めることができる。フィルム厚みはより好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下である。

[0042] また、本発明のポリエステルフィルムの厚みを $80 \mu\text{m}$ 以下とする場合は、本発明のポリエステルフィルムが一軸配向または二軸配向ポリエステルフィルムであること、特に、二軸配向ポリエステルフィルムであることがフィルムの強度を高め電池部材として加工する際に変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる観点からより好ましい形態である。

[0043] (P1層：導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエス

テル樹脂層)

本発明のポリエステルフィルムは、導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有することが好ましい。

[0044] 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するP1層を有することで前述のフィルムの体積抵抗率を好ましい範囲に制御することができ、ポリエステルフィルム厚み方向に良好な導電性を発現することができる。

[0045] 導電粒子は、金属粒子、金属酸化物粒子、導電樹脂粒子およびカーボン材より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、前記導電粒子はカーボン材を含むことがより好ましく、前記導電粒子はカーボン材であることがさらに好ましい。

[0046] 導電粒子として用いられる金属粒子としては、金、銀、銅、スズ、ニッケル、インジウム、アルミニウムおよび鉄の元素より選ばれる1種を主成分として含む粒子、やステンレス、ニッケル-インジウム合金などの金属粒子を例示することができる。

[0047] 導電粒子として用いられる金属酸化物粒子としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化亜鉛などを例示することができる。また、酸化アルミ、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、ガラスなどの無機粒子の表面に、前記金属粒子にて例示した金属、および前記金属酸化物にて例示した金属酸化物からなる被膜層を有する粒子も同様に用いることができる。

[0048] 導電粒子として用いられる導電樹脂粒子としては、ポリアセチレンやポリ-p-フェニレン、ポリフルオレン、ポリ-p-フェニレンビニレンなど主鎖骨格に共役二重結合構造を有する樹脂、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)/ポリスチレンスルホン酸(PSS)、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレンなどのチオフェン系樹脂、ポリアニリン、ポリピロールなどが例示できる。

[0049] 前記カーボン材とは、ラマン分光測定にて、Gバンドと一般に称されるグラファイト構造(sp<sup>2</sup>結合)に由来する1580cm<sup>-1</sup>付近、およびDバンドと一般に称されるダイヤモンド構造(sp<sup>3</sup>結合)に由来する1350cm

-1付近にピークが観測される材料のことを示す。

[0050] P1層が含有する導電粒子の量を1.0質量%以上とすることで、体積抵抗率を低減しフィルムの導電性を高めることができる。また、厚み方向の導電性を均一なものとするすることができる。P1層が含有する導電粒子の濃度としては1.5質量%以上であることがより好ましく、更に好ましくは2.0質量%以上である。

[0051] P1層が含有する導電粒子の量を30質量%以下とすることで、本発明のポリエステルフィルムの製膜工程にて吐出乱れが起こることを抑制でき、また延伸時に導電粒子を起点に破れや微小な空気層（以下、ボイドと称することがある）が多数発生してフィルムの延伸時の破れが起こることを抑制できる。ボイドが多数発生することを抑制できることから厚み方向の導電性を均一なものとすることもできる。またフィルムにおいては、P1層が含有する導電粒子の量を30質量%以下とすることで、フィルムの機械強度が大幅に低下することを抑制できる。これにより電池部材として加工する際に変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる。また本発明のポリエステルフィルムを集電体として蓄電素子に搭載した際に、電池の充放電に伴う熱変形や外部応力による微小な変形によりポリエステルフィルムが破断し、電池特性が低下してしまうことを抑制できる。P1層が含有する導電粒子の量としてはより好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下であり、特に好ましくは10質量%以下、最も好ましくは5質量%以下である。

[0052] 前記カーボン材は、前記カーボン材100質量%中、ファーネスブラック、アセチレンブラック、単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブ、薄層カーボンナノチューブに代表されるカーボンナノチューブ、炭素繊維、グラフェン、ケッチェンブラック、ファイバー状カーボン、フラーレン、およびグラファイトより選ばれる1種以上を合計で80質量%以上含有することが好ましく、少量の添加で導電性を付与する観点からは、前記カーボン材は、前記カーボン材100質量%中、ケッチェンブラック、カーボン

ナノチューブおよびアセチレンブラックより選ばれる1種以上を合計で80質量%以上100質量%以下含有することがより好ましい。

[0053] 本発明のポリエステルフィルムは、前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'の少なくとも2種類の導電粒子を含有することが好ましい。前記P1層に含有される導電粒子のアスペクト比の求め方は後述する。導電粒子が金属粒子、金属酸化物粒子、導電樹脂粒子およびカーボン材のいずれであっても、同様の測定方法でアスペクト比を求めることができる。

[0054] 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'の少なくとも2種類の導電粒子を含有することで、いずれかの導電粒子を単独で含有する場合よりも少量でフィルムの体積抵抗率を好ましい範囲とすることができる。また、厚み方向に導電パスが十分に形成され、本発明のポリエステルフィルムを電池部材として加工する際に引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる。また、導電粒子の含有量が少なくてもよくなるため、フィルムの機械的強度を高くすることができる。

[0055] 引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた場合においても導電性が著しく低下することを抑制できる点について、以下の通り説明できると考えられる。アスペクト比が5以上の導電粒子は、導電粒子の長軸方向に高い導電性を有し電子を長距離伝達させる機能を有する一方で、引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた際に導電粒子の間隔が広がると、接続点が切断されやすい。アスペクト比が1以上5未満の導電粒子は、アスペクト比が5以上の導電粒子に比べサイズが小さく球に近い形状をとる。アスペクト比の異なる少なくとも2種類の導電粒子を前記P1層に含有させる場合、引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた際にアスペクト比が5以上導電粒子の切断された導電パスの間にアスペクト比が1以上5未満の導電粒子が入り込むことで、導電パスの切断を抑制することができる。

[0056] また前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および

、アスペクト比が5以上の導電粒子C 2' の少なくとも2種類の導電粒子を含有することで、本発明のポリエステルフィルムが加熱された際の導電性低下を抑制することができる。これは、本発明のポリエステルフィルムが高温状況下で樹脂分子鎖の運動性が増大することで、含有する導電粒子の分散状態が変化した場合も、アスペクト比が5以上導電粒子の切断された導電パスの間にアスペクト比が1以上5未満の導電粒子が入り込み導電パスの切断を抑制することができるためである。このため、本発明のポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用いた蓄電素子は稼働中に温度が上昇した場合も電流値の低下が抑制される。

[0057] また、上記同様の観点から本発明のポリエステルフィルムは、前記P 1層が、アスペクト比が1以上5未満のカーボン材C 1および、アスペクト比が5以上のカーボン材C 2の少なくとも2種類のカーボン材を含有することが好ましい。

[0058] ここで、アスペクト比が1以上5未満のカーボン材C 1は、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、およびフラーレンより選ばれる1種以上であることが好ましく、導電性に優れる観点から、アスペクト比が1以上5未満のカーボン材C 1はアセチレンブラックおよび／またはケッチェンブラックであることがより好ましい。

[0059] また、アスペクト比が5以上のカーボン材C 2は単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブ、炭素繊維、およびグラフェンより選ばれる1種以上であることが好ましく、中でも単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブ、および炭素繊維より選ばれる1種がより好ましい。

[0060] 本発明のポリエステルフィルムについて、以下の方法で求めた前記P 1層における前記カーボン材C 2の占める面積（SC 2）に対する前記カーボン材C 1の占める面積（SC 1）の割合が0.5倍以上5倍以下であることが好ましく、当該割合が0.5倍以上5.0倍以下であることが好ましい。

<各カーボン材が占める面積の測定方法>

走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-6700）を用いた観察倍

率5000倍の断面像（画像内寸法：縦18.5 $\mu\text{m}$ ×横25 $\mu\text{m}$ ）を、画像解析ソフト（プラネトロン（株）製、Image-Pro Plus Version 4.0 for “Windows”（登録商標））を用いて、以下の解析を行う。

[0061] （i）画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を25 $\mu\text{m}$ として設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

[0062] （二値化処理条件）

- ・『3×3』選択
- ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得られた値を用いる
- ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示

二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

[0063] （粒子検出条件）

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
- ・『オブジェクトを測定』をチェック選択  
（オブジェクト抽出オプション条件）
- ・4連結／8連結：4連結を選択
- ・『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択
- ・平滑化：0
- ・境界上を除外：『全ての境界』を選択。

[0064] （粒子解析条件）

得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト比（A

s p e c t 値) および面積 (A r e a 値) を用いて得られる画像内の各カーボン材のアスペクト比および面積を求める。

[0065] 5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値(例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する)をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)のアスペクト比とする。

[0066] 同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比とする。

[0067] 5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)、およびアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおけるカーボン材C1およびカーボン材C2のアスペクト比とする。

[0068] 前記個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)の面積の総和(SC1)を求める。続いてアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)の面積の総和(SC2)を求め、前記P1層における前記カーボン材C1の占める面積(SC1)に対する前記カーボン材C2の占める面積(SC2)の割合とする。なお、導電粒子が金属粒子、金属酸化物粒子、導電樹脂粒

子およびカーボン材のいずれであっても、同様の測定方法で面積比を求めることができる。

[0069] 前記P 1層における前記カーボン材C 1の占める面積（SC 1）に対する前記カーボン材C 2の占める面積（SC 2）の割合を0.5倍以上とすることでアスペクト比が1以上5未満であるカーボン材C 1が、アスペクト比が5以上のカーボン材C 2の間に入り込み、引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた際の導電パス切断を抑制する効果がより得られる。特に、ポリエステルフィルムに金属蒸着などの張力がかかる加工を施した後の電気特性低下を抑制することができる。また、前記P 1層における前記カーボン材C 1の占める面積を前記カーボン材C 2の占める面積の5倍以下とすることで、カーボン材の含有量を増やすことなく導電性を得ることができるため機械的強度に優れたフィルムとすることができ、張力をかけても伸びにくいフィルムとすることができ、引っ張りや折れ曲げといった変形を受けた際の導電パス切断を抑制する効果が得られる。前記P 1層における前記カーボン材C 1の占める面積（SC 1）に対する前記カーボン材C 2の占める面積（SC 2）の割合としては、より好ましくは1.0倍以上である。前記P 1層における前記カーボン材C 1の占める面積（SC 1）に対する前記カーボン材C 2の占める面積（SC 2）の割合として、より好ましくは4.5倍以下であり、さらに好ましくは4.0倍以下である。

[0070] また、上記同様の観点から本発明のポリエステルフィルムは、前記P 1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C 1' および、アスペクト比が5以上の導電粒子C 2' の少なくとも2種類の導電粒子を含有し、上記同様の方法で求めた前記P 1層における前記導電粒子C 1' の占める面積が前記導電粒子C 2' の占める面積の0.5倍以上5倍以下であることが好ましい。

[0071] 本発明のポリエステルフィルムにおいて、含有される導電粒子がカーボン材であり、前記P 1層において、後述する手法により求められる含有されるカーボン材の体積基準平均分散径が0.15  $\mu\text{m}$ 以上0.90  $\mu\text{m}$ 以下であ



り、分散個数が1.5個/ $\mu\text{m}^2$ 以上5.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。体積基準平均分散径が0.15 $\mu\text{m}$ 以上であることは、P1層に含有するカーボン材がほどよく集合することであり、フィルム厚み方向に電子が伝導する際の中継点としての役割を発現することを表している。これは、カーボン材が過度に分散し単体で存在する場合には、カーボン材の分子構造から、電子の移動が直線方向もしくは、平面方向に制限されるため、厚み方向の電子伝導性が向上しない場合がある。一方で、複数のカーボン材が適度に規則性を持たず集合した場合、カーボン材が3次元的に広がることで、電子の移動範囲が広がるため、ポリエステルフィルム内に存在するカーボン材の集合体同士を伝って電子を効率良く伝達することができ、厚み方向の電子伝導性が向上するためである。前記P1層に含有されるカーボン材の体積基準平均分散径は、より好ましくは0.20 $\mu\text{m}$ 以上である。

[0072] また、体積基準平均分散径が0.90 $\mu\text{m}$ 以下であることでフィルム延伸時や引張張力がかかった際のカーボン材を基点としたフィルム破れを抑制することができる。カーボン材の体積基準平均分散径はカーボン含有濃度に応じて増大する傾向にあり、カーボン材を、30質量%を超えて含有させた場合、体積基準平均分散径を0.90 $\mu\text{m}$ 以下にすることは非常に困難になる。体積基準平均分散径のより好ましい範囲としては0.80 $\mu\text{m}$ 以下である。

[0073] 本発明のポリエステルフィルムにおいて、含有される導電粒子がカーボン材であり、前記P1層において、後述する手法により求められる含有されるカーボン材の分散個数が1.5個/ $\mu\text{m}^2$ 以上5.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。前記P1層が含有するカーボン材の分散個数が1.5個/ $\mu\text{m}^2$ 以上5.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下であることは、前記電子導電の中継点となる程度によく集合したカーボン材がフィルム内に適度に存在することを表している。

[0074] 含有されるカーボン材の体積基準平均分散径が0.15 $\mu\text{m}$ 以上0.90 $\mu\text{m}$ 以下であり、分散個数が1.5個/ $\mu\text{m}^2$ 以上5.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下であ

ることは、導電性の中継点となるカーボン材が十分量にフィルム内に存在することであり、このような態様とすることによりポリエステルフィルムの体積抵抗率を好ましい範囲により容易に制御することができる。

[0075] 本発明のポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用いる場合、電池内での電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制する観点から、ポリエステルフィルムのうち、最も負極に近い側の表層はジカルボン酸成分と炭素数が3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\alpha$ ）を主成分として構成されることが好ましい。なお、ジカルボン酸成分と炭素数が3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂、とはジカルボン酸構成成分と炭素数が3以上16以下のジオール構成成分を重縮合してなるものである。

[0076] 炭素数3以上16以下のジオール成分を用いることで、ポリエステル樹脂の分解点になりうるエステル結合周辺の分子運動性を低減させることができる。それにより、周辺に存在する電解液、電解質、添加剤に由来するエステル結合を分解する分子等と、ポリエステル樹脂のエステル結合に近づくことを防ぐことができる。なお、エステル結合を分解する分子等としては水分子や水素イオン、アルコール類、カルボン酸類などが挙げられる。

[0077] 特に炭素数3以上16以下の環状ジオール成分を用いる場合はジオール成分の立体構造が大きくなることで、前記エステル結合を分解する分子等がポリエステル樹脂のエステル結合に近づくことをより防ぐことができる。また炭素数3以上16以下の脂肪族ジオール成分を用いる場合は、脂肪族ジオール成分同士が自己集合することでポリエステル樹脂分子鎖が密に積み重なり、前記エステル結合を分解する分子等がポリエステル樹脂分子鎖の分子間に侵入することを抑制することができる。

[0078] 当該ジオール成分の炭素数を16以下とすることで、ポリエステル重合工程においてジオール成分同士が凝集することなく重合反応を進行させることができフィルムに好適な分子量のポリエステル樹脂を作製することができる。ジオール成分の炭素数はより好ましくは12以下、さらに好ましくは9以

下である。特に好ましいポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（PCT）を挙げることができる。

[0079] また、P1層が、カーボン材を1.0質量%以上30質量%以下含有し、かつ当該P1層が樹脂 $\alpha$ を主成分とし、当該炭素数3以上16以下のジオール成分が、炭素数が3以上の脂肪族ジオール類である場合、炭素数が3以上となる脂肪族成分が、P1層に含有させるカーボン材が有するグラファイト構造および／またはダイヤモンド構造部分と親和性が高いため、親和性の高いカーボン材をより均一に分散させることができる。

[0080] 本発明のポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用いる場合、電池内での電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制する観点から、ポリエステルフィルムのうち、最も負極に近い側の表層はジオール成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂 $\beta$ ）を主成分とすることが好ましい。なお、ジオール成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂、とはジオール構成成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸構成成分を重縮合してなるものである。また、当該ポリエステルフィルムのうち最も負極に近い側の表層は前記P1層に相当するものであることがより好ましい。

[0081] 炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分を用いることで、ポリエステル樹脂の分解点になりうるエステル結合周辺の分子運動性を低減させることができる。それにより、周辺に存在する電解液、電解質、添加剤に由来するエステル結合を分解する分子等と、ポリエステル樹脂のエステル結合に近づくことを防ぐことができる。

[0082] 特に、炭素数が9以上16以下の芳香族ジカルボン酸成分や炭素数が9以上16以下の脂肪族ジカルボン酸成分を用いる場合、ジカルボン酸成分同士が自己集合することで、ポリエステル樹脂分子鎖が密に積み重なり、前記エステル結合を分解する分子等がポリエステル樹脂分子鎖の分子間に侵入することを抑制することができる。

[0083] ジカルボン酸成分の炭素数を16以下とすることで、ポリエステル重合工程においてジカルボン酸成分同士が凝集することなく重合反応を進行させることができフィルムに好適な分子量のポリエステル樹脂を作製することができる。ジカルボン酸成分の炭素数はより好ましくは14以下である。特に好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンナフタレート（PEN）を挙げることができる。

[0084] すなわち、本発明のポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用いる場合、電池内での電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制する観点から、前記P1層は前記ポリエステルフィルムの少なくとも一方の最表層であり、前記P1層は樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする層からなることが好ましい。

[0085] 本発明のポリエステルフィルムにおけるP1層は、融点の異なる少なくとも2つのポリエステル樹脂を含有することが、ポリエステルフィルム面内方向の体積抵抗率のバラツキを低減する観点から好ましい。ここで融点の異なる2つ以上のポリエステル樹脂を含有するとは、後述する示差走査熱量計測定にて、同時に2つ以上の異なる温度の融解熱量ピークが確認されることを意味する。これは、熱処理を行い、融点の低いポリエステル樹脂のみを溶融させることで、P1層内に含有する導電粒子を基点としたボイド（空気層）を埋めることで、ポリエステルフィルムの体積抵抗率が部分的に上昇することを抑制できるためである。熱処理方法として、特に後述するフィルム製膜時の熱処理工程にて、熱処理を行い、融点の低いポリエステル樹脂のみを溶融させる方法を採用すると、効率よくボイドを埋めることができ、とりわけ延伸に伴うボイドを効率よく埋めることができる。他にも製膜済みのフィルムを適宜温める方法によっても熱処理を行うことができる。

[0086] 上記同様の観点から、本発明のポリエステルフィルムにおけるP1層は、融点の異なる少なくとも2つのポリエステル樹脂を含有することがより好ましい。

[0087] 融点の異なる2つのポリエステル樹脂を含有する場合において、2つの融

点の差は10℃以上離れることで前記ポイドを埋める効果を発現しやすくなるため好ましい。2つの融点の差はより好ましく15℃以上、更に好ましくは20℃以上である。

[0088] 本発明のポリエステルフィルムにおけるP1層が、融点の異なる3つ以上のポリエステル樹脂を含有する場合、融点の異なる3つ以上のポリエステル樹脂において、最も融点が高いポリエステル樹脂と2番目に融点の高いポリエステル樹脂の融点の差が10℃以上離れることで前記ポイドを埋める効果を発現しやすくなるため好ましい。

[0089] 本発明のP1層が融点255℃のポリエチレンテレフタレートを含有する場合、融点の低いポリエステル樹脂として融点が235℃以下のポリエステル樹脂をP1層に併せて含有することが好ましい。

[0090] 特にP1層に含有される融点の低いポリエステル樹脂を構成するジオール成分が、前述の炭素数が3以上16以下となる脂肪族ジオール類であることがより好ましい形態である。これは炭素数が3以上となる脂肪族ジオール類をポリエステル樹脂の成分として用いることで、P1層に含有させるカーボン材が有するグラファイト構造および／またはダイヤモンド構造部分との親和性が向上するためである。このカーボン材との親和性向上により、ポリエステルフィルム内で融点の低いポリエステル樹脂が均一に分散するのに伴い、親和性の高いカーボン材も一緒に均一分散することできるため、前述のポイドを埋める効果と相まってフィルム面内での体積抵抗率のバラツキをさらに低減させることができるためである。

[0091] 本発明のポリエステルフィルムの前記P1層は、エーテル結合を主鎖に有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

[0092] エーテル結合を主鎖に有する化合物は、炭化水素の主鎖を中性的で無極性のエーテル結合で繋いだ構造をしており、極性の少ないカーボン材表面との親和性に優れると共にエーテル結合に由来する柔軟性からカーボン材の表面に追従する様に付着することができる。それによりカーボン材同士の過度な凝集を抑制し、フィルム内に分散させることができるため、カーボン材の含

有量が少なくてもポリエステルフィルムの体積抵抗率を低減させることができる。

[0093] エーテル結合を主鎖に有する化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの直鎖状炭化水素を有するポリエーテル化合物およびこれらの変性体や、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）などの芳香族エーテル化合物およびこれらの変性体などを例示できる。中でもカーボン材のグラファイト構造（ $sp^2$ 結合）、およびダイヤモンド構造（ $sp^3$ 結合）との親和性を高める観点、および分子の柔軟性を高める観点から、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの直鎖状炭化水素を有するポリエーテル化合物が好ましい。また、前記ポリエステル樹脂と直鎖状炭化水素を有するポリエーテル化合物との共重合体を用いてもよい。

[0094] 前記エーテル結合を主鎖に有する化合物をポリエステルフィルムに含有させる方法としては、ポリエステル樹脂、およびカーボン材もしくはカーボン材を含有するマスタペレットと共に混ぜ合わせ溶融押出にてシート化する手法を挙げることができる。より好ましい方法としては、カーボン材とポリエステル樹脂とを混ぜ合わせマスタペレットを作成する際に前記エーテル結合を主鎖に有する化合物を混ぜ込むことで前記エーテル結合を主鎖に有する化合物とカーボン材を含有するマスタペレットを作成し、その後ポリエステル樹脂と混ぜ合わせ溶融押出にてシート化する手法が、カーボン材の凝集を抑制する観点から好ましい。

[0095] 前記P1層が含有する前記エーテル結合を主鎖に有する化合物の含有量は、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。前記エーテル結合を主鎖に有する化合物の含有量を0.01質量%以上とすることで、カーボン材の凝集抑制の効果をより得ることができる。前記P1層が含有する前記エーテル結合を主鎖に有する化合物のより好ましい含有量は0.03質量%以上であり、さらに好ましくは0.05質量%以上であり、特に好まし

くは0.10質量%以上である。

[0096] また、前記エーテル結合を主鎖に有する化合物の含有量を10質量%以下とすることでポリエステルフィルムを二軸延伸させる際に、延伸による分子配向が過度に抑制され機械強度が低下し工程中のフィルム破れが発生することを抑制することができる。これにより、ポリエステルフィルムの体積抵抗率と破断伸度と破断強度のいずれをも好ましい範囲とすることができる。

[0097] 本発明のポリエステルフィルムの破断伸度としては、フィルム面内の長手方向および幅方向の内、少なくとも片方の破断伸度が25%以上120%以下であることが好ましい。当該破断伸度を25%以上とすることで、本発明のポリエステルフィルムを集電体として蓄電素子に組み込んだ場合、蓄電素子の駆動により発生する熱で蓄電素子が膨張変形し、組み込まれたポリエステルフィルムが破断することで蓄電素子としての性能が低下することを抑制できる。また、引っ張りや曲げに強くなり電池部材として加工する際に変形を受けた場合においても、ポリエステルフィルムが破断することで導電粒子の導電パスが切断され導電性が著しく低下することを抑制できる。また当該破断伸度を120%以下とすることで、本発明のポリエステルフィルムの結晶性が低くなってしまい、それにより蓄電素子に組み込んだ場合に蓄電素子を充放電させた場合に生じる熱で経時的にポリエステルフィルムの結晶化が進行し、わずかな衝撃で破断し電池特性が低下することを抑制できる。

[0098] 前記破断伸度はより好ましくは30%以上であり、さらに好ましくは40%以上、最も好ましくは90%以上である。また、前記破断伸度はより好ましくは110%以下であり、さらに好ましくは100%以下である。

[0099] 本発明のポリエステルフィルムの破断伸度としては、ポリエステルフィルムのロール巻き出し方向を長手方向、長手方向に対して面内に90°回転させた方向をポリエステルフィルムの幅方向とした場合、長手方向と幅方向の少なくとも片方の破断伸度が前記好ましい範囲を満たすことがより好ましい。また、長手方向と幅方向のいずれの破断伸度も前記好ましい範囲を満たすことがさらに好ましい。

[0100] 本発明のポリエステルフィルムの破断強度としては、フィルム面内の長手方向および幅方向の内、少なくとも片方の破断強度が60MPa以上300MPa以下であることが好ましい。当該破断強度を60MPa以上とすることで本発明のポリエステルフィルムを集電体として蓄電素子に組み込んだ場合、蓄電素子を運搬する際に僅かな衝撃が加わった際にポリエステルフィルムが破断することで蓄電素子としての性能が低下することを抑制できる。当該破断強度はより好ましくは70MPa以上であり、さらに好ましくは75MPa以上であり、最も好ましくは100MPa以上である。また、当該破断強度を60MPa以上とすることで、本発明のポリエステルフィルムにロールtoロールでの金属蒸着工程など、搬送中にロールに抱き合わせた状態で高温の熱をフィルムが受ける工程において、フィルム搬送時の張力下で微量の熱変形が発生することでポリエステルフィルム内のカーボン材による導電パス形成が阻害され体積抵抗率が增大することを抑制できる。また、本発明のポリエステルフィルムを電池素子に組みこまれた際に、電池素子が落下や衝突など大きな衝撃が加わった際も、ポリエステルフィルムが変形破断することを抑制することで、電池特性の大幅低下や短絡による電池素子の発火することを抑制できる。

[0101] また当該破断強度を300MPa以下とすることで本発明のポリエステルフィルムを集電体として蓄電素子に組み込んだ場合、蓄電素子を充放電時にポリエステルフィルムが破断し、蓄電素子としての性能が低下することを抑制できる。これは以下の通りに説明できる。ポリエステルフィルムの結晶化が適度に進むことで破断強度が上がる一方で、フィルム変形への耐久性が落ちる。このため、電池素子の充放電を繰り返す際に電池部材の体積変化が、ポリエステルフィルムに変形ダメージとして蓄積しポリエステルフィルムの破断を誘発するためであると考えられる。

[0102] 本発明のポリエステルフィルムの破断強度としては、ポリエステルフィルムのロール巻き出し方向を長手方向、長手方向に対して面内に90°回転させた方向をポリエステルフィルムの幅方向とした場合、長手方向と幅方向の



少なくとも片方の破断強度が前記好ましい範囲を満たすことがより好ましい。長手方向と幅方向のいずれの破断強度も前記好ましい範囲を満たすことがさらに好ましい。

[0103] 本発明のポリエステルフィルムに含有される前記カーボン材と前記ポリエステル樹脂、前記エーテル結合を主鎖に有する化合物との親和性は、後述するハンセン溶解度パラメータ値を用いることで評価することができる。ハンセン溶解度パラメータ値は異なる2つの材質の混ざりやすさを表す数値であり、カーボン材とポリエステル樹脂、前記エーテル結合を主鎖に有する化合物それぞれのハンセン溶解度パラメータ値間の差（以下、 $\Delta H S P$  値（ $M P a^{1/2}$ ）と称することがある）を小さくすることでカーボン材の樹脂中での凝集を抑制し、ポリエステルフィルムの体積抵抗率を好ましい範囲に制御することができる。ポリエステルフィルムに含有されるポリエステル樹脂とカーボン材との $\Delta H S P$  値が $6 M P a^{1/2}$ 以下、かつ前記エーテル結合を主鎖に有する化合物とカーボン材との $\Delta H S P$  値が $6 M P a^{1/2}$ 以下であることが好ましい。ここでカーボン材のハンセン溶解度パラメータ値はアスペクト比で分けることなく含まれるカーボン材全体から求めるものとする。

[0104] それぞれの $\Delta H S P$  値は $6 M P a^{1/2}$ 以下であることで前記カーボン材の凝集抑制とフィルム内分散を向上できる。それぞれの $\Delta H S P$  値のさらに好ましい範囲としては $5 M P a^{1/2}$ 以下であり、特に好ましくは $4.5 M P a^{1/2}$ 以下である。

[0105] また、前記P1層が含有する前記ポリエステル樹脂と前記エーテル結合を主鎖に有する化合物との $\Delta H S P$  値は $8 M P a^{1/2}$ 以下であることが好ましい。前記ポリエステル樹脂と前記エーテル結合を主鎖に有する化合物との $\Delta H S P$  値が $8 M P a^{1/2}$ 以下であることで、ポリエステル樹脂中でエーテル結合を主鎖に有する化合物が凝集することによる、カーボン材の凝集を抑制することができる。

[0106] 前記エーテル結合を主鎖に有する化合物が複数の化合物の共重合体である場合、各共重合成分の $\Delta H S P$  値と、各共重合成分の化合物中の含有比率（

百分率)とを掛けて足し合わせた値を、その複数の化合物の共重合体が有する $\Delta H S P$ 値とする。

[0107] (P2層:P1層よりもカーボン材の含有量が少ないポリエステル樹脂層)

本発明のポリエステルフィルムは、P1層が含有する導電粒子がカーボン材であり、前記P1層の少なくとも片側にP1層よりもカーボン材の含有量が低いポリエステル樹脂層(P2層)をポリエステルフィルムの最外層として有し、前記P1層におけるカーボン材の含有量を $M_{P1}$ (質量%)、前記P2層におけるカーボン材の含有量を $M_{P2}$ (質量%)としたとき、 $M_{P1} - M_{P2} \geq 0.1$ を満たすことが好ましい。

[0108] これはフィルム製膜の静電印加法を用いたキャスト工程において、キャストドラムとP2層が接するように共押出を行い未延伸フィルム化することで、P1層の体積抵抗率が低い場合も、帯電電荷がキャストドラムに流出することを体積抵抗率の高いP2層で受け止め、印加ムラの発生を抑制できるためである。ほかにも、ロールtoロールでの金属蒸着工程など、搬送中にロールに抱き合わせた状態で高温の熱をフィルムが受ける工程において、帯電による冷却ロールへの密着強化により、フィルムが熱劣化することを抑制することができる。

[0109] 本発明のポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用い、P2層を負極側に配して用いる場合、電池内での電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制する観点からは、P2層が樹脂 $\alpha$ 、または、樹脂 $\beta$ を主成分とすることが、前記P1層の項に記載の理由と同じく好ましい。

[0110] 本発明のポリエステルフィルムの積層構成としてはP2層/P1層の2層構成であってもP2層/P1層/P2層やP1層/P2層/P1層の3層構成のいずれであってもよいが、P2層/P1層の2層構成、またはP2層/P1層/P2層の3層構成とすることが好ましい。

[0111] 前記P2層におけるカーボン材の含有量 $M_{P2}$ (質量%)は0.1質量%以上であることが好ましい。前記P2層と前記P1層を積層する場合に2つの

P 2 層の間に P 1 層を挟むようにした場合において、P 1 層の有する電気特性を低下させることを抑制できるためである。

[0112] 前記 P 1 層のポリエステルフィルム全体に占める割合としては 55% 以上であることが好ましい。ここで P 1 層のポリエステルフィルム全体に占める割合とは、P 1 層の厚みをポリエステルフィルム厚みで除することで得られる百分率割合である。複数の P 1 層がポリエステルフィルム中存在する場合は、それらの複数の P 1 層の合計厚みを P 1 層厚みとして扱う。前記 P 1 層のポリエステルフィルム全体に占める割合が 55% 以上であることでポリエステルフィルム全体としての導電性がより発現し、双極型電池用樹脂集電体として用いる場合に双極型電池の特性を向上することができる。前記 P 1 層のポリエステルフィルム全体に占める割合は、より好ましくは 65% 以上である。

[0113] (二軸配向ポリエステルの製造方法)

次に、本発明のポリエステルフィルムを二軸配向フィルムとする場合の製造方法について例を挙げて説明するが、本発明は、かかる例によって得られる物のみ限定して解釈されるものではない。

[0114] 本発明に用いられるポリエステルフィルムを得る方法としては、常法による重合方法が採用できる。例えば、前述のジカルボン酸成分またはそのエステル形成性誘導体と、前述のジオール成分またはそのエステル形成性誘導体とを公知の方法でエステル交換反応あるいはエステル化反応させた後、熔融重合反応を行うことによって得ることができる。また、必要に応じ、熔融重合反応で得られたポリエステルを、ポリエステルの融点温度以下にて、固相重合反応を行ってもよい。

[0115] 本発明のポリエステルフィルムは、従来公知の製造方法で得ることが出来る。具体的には本発明のポリエステルフィルムは、必要に応じて乾燥した原料を押し出し機内で加熱熔融し、口金から冷却したキャストドラム上に押し出してシート状に加工する方法（熔融キャスト法）を使用することができる。その他の方法として、原料を溶媒に溶解させ、その溶液を口金からキャストド

ラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して膜状とし、次いでかかる膜層から溶媒を乾燥除去させてシート状に加工する方法（溶液キャスト法）等も使用することができる。

- [0116] 2層以上のポリエステルフィルムを溶融キャスト法により製造する場合、二軸配向ポリエステルフィルムを構成する層毎に押出機を用い、各層の原料を溶融せしめ、これらを押出装置と口金の間に設けられた合流装置にて溶融状態で積層したのち口金に導き、口金から表面温度20℃以上60℃以下に冷却されたキャストドラム上に押し出し密着させ、シート状に加工し未延伸フィルムを成膜する方法（共押出法）が好適に用いられる。特にキャストドラム温度を40℃以上とすることで、樹脂の冷却が遅れキャストドラムに一時的に密着しやすくなるため、後述の静電印加法による未延伸フィルムとキャストドラムの密着性をより向上できる場合がある。
- [0117] 本発明のポリエステルフィルムが含有するカーボン材を分散させる方法としては、カーボン材を含有するマスタペレットを作成する際に、カーボン材と親和性の高い、主鎖にエーテル化合物、および炭素数が3以上となる脂肪族からなるジオール成分を有するポリエステル樹脂を含有することが好ましい。
- [0118] また、2種類以上のアスペクト比の異なるカーボン材を含有させる場合は、各種カーボン材を単独で含有するマスタペレットを作成し、ポリエステルフィルム製膜時に混合し用いることが好ましい。これはカーボン材とポリエステル樹脂を混練しマスタペレットを作成するに当たり、カーボン材を分散させる混練温度、混練時の剪断応力が異なるためである。複数種を同時に混練しマスタペレットを作成する場合、カーボン材の少なくとも一方が混練時に凝集することがある。
- [0119] カーボン材の分散を行うためのマスタペレットの作成方法としては、二軸混練機を用いて混練を行うことが好ましい。
- [0120] 未延伸フィルムをキャストドラムに密着させる手法としては、押し出したポリエステル樹脂を、高電圧印加を伴う帯電処理装置を用いて帯電させ、キ

キャストドラムと密着させる静電印加法や、キャストドラムとニップロールでポリエステル樹脂を挟み密着させる手法、風圧をかけて樹脂を押さえつけキャストドラムと密着させる手法などから好適に選んで使用することができる。幅方向に均一に密着させる観点では静電印加法を用いることが好ましい。

[0121] (逐次二軸延伸)

未延伸フィルムを二軸延伸する場合の延伸条件に関しては、本発明のポリエステルフィルムがポリエステル樹脂を主成分とする場合、長手方向の延伸としては、未延伸フィルムを70℃以上に加熱されたロール群にて長手方向に延伸し、20℃以上50℃以下の温度に設定したロール群で冷却することが好ましい。長手方向の延伸における加熱ロール温度の下限についてはシートの延伸性を損なわない限り特に制限はないが、使用するポリエステル樹脂のガラス転移温度を超えることが好ましい。また、長手方向の延伸倍率の好ましい範囲は1.4倍以上5倍以下である。より好ましい範囲としては2倍以上4倍以下である。長手方向の延伸倍率が1.4倍以上であると、配向結晶化が進行しフィルム強度を向上することができる。一方で、延伸倍率を5倍以下とすることで延伸に伴うポリエステル樹脂の配向結晶化が過度に進行し脆くなり製膜時の破れが発生することを抑制できる。

[0122] 長手方向に延伸した工程フィルム（一軸延伸フィルム）に次いで、長手方向に直角な方向（幅方向）の延伸を施す。一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、70℃以上160℃以下の温度に加熱された雰囲気中にて、長手方向に直角な方向（幅方向）への1.4倍以上5倍以下の延伸することが好ましい。

[0123] その後、延伸されたフィルムを熱処理し内部の配向構造の安定化を行うことが好ましい。熱処理時にフィルムの受けた熱履歴温度に関しては、後述する示差走査熱量計（DSC）にて測定される融点温度の直下に現れる微小吸熱ピーク（T<sub>meta</sub>と称することがある。）温度にて確認することができるが、テンター装置設定温度としてはポリエステル（融点255℃）が主成分である場合には、テンター内の最高温度が210℃以上245℃以下であ

るように設定することが好ましく、他の熱可塑性樹脂を主成分とする際は、当該主成分となる樹脂の融点（℃）－45℃以上、当該主成分となる樹脂の融点（℃）－10℃以下に設定することが好ましい。熱処理温度を210℃以上とすることで二軸配向したポリエステルフィルムの寸法安定性を向上させることができる。また、熱処理温度を245℃以下とすることでポリエステルフィルムの融解に伴うフィルム破れの発生を抑制し生産性良く製造することができる。より好ましい熱処理温度の範囲は、220℃以上であることがより好ましく、また、235℃以下であることがより好ましい。

[0124] 熱処理時にポリエステルフィルムの受けた熱履歴温度を表す  $T_{meta}$  の温度範囲としては、ポリエステル樹脂を主成分とする場合、前述の理由から200℃以上235℃以下であることが好ましい。より好ましい  $T_{meta}$  の温度範囲は、210℃以上がより好ましく、225℃以下であることがより好ましい。

[0125] 更に熱処理した後に寸法安定性を付与することを目的として、1%以上6%以下の範囲で弛緩処理（リラックス処理）を行ってもよい。弛緩処理を1%以上とすることで二軸配向ポリエステルフィルムを高温環境下で用いる場合の寸法安定性を向上でき、6%以下とすることで、二軸配向ポリエステルフィルムに適度な張力をかけ続け、厚みムラが悪化するのを防ぐことができる。

[0126] 延伸倍率は、長手方向と幅方向それぞれ1.4倍以上5倍以下とすることが好ましいが、その面積倍率（長手方向の延伸倍率×幅方向の延伸倍率）は2倍以上25倍以下であることが好ましく、9倍以上20倍以下であることがより好ましい。面積倍率を2倍以上とすることで得られる二軸配向ポリエステルフィルムの分子配向を促進させ耐久性を向上させることができ、含有するカーボンを面内方向に均一に分散させることで、体積抵抗率のバラツキを減少させることができる。これにより電池特性のバラツキを低減させることができる。また、面積倍率を25倍以下とすることで延伸時の破れ発生を抑制することができる。面積倍率の下限値としては、4倍以上がより好まし

く、5倍以上がさらに好ましい。

[0127] (M層：金属および／または金属系化合物からなる層)

本発明の積層ポリエステルフィルムについて、少なくとも、金属および／または金属系化合物からなる層、前記ポリエステルフィルム、金属および／または金属系化合物からなる層をこの順で有することが好ましく、前記ポリエステルフィルムの両面に金属および／または金属系化合物からなる層(M層)が設けられることがより好ましい。

[0128] 本発明におけるM層を設ける手法としては特に限定されないが、真空条件もしくはアルゴンガスなどの不活性ガスを封入した減圧条件下にて、蒸着、スパッタリング、またはエレクトロプレーティングにて設ける手法(以下、総じて蒸着法と称することがある)や、金属箔もしくは金属化合物の箔とポリエステルフィルムを直接または接着層を介して貼り合わせる手法、金属塩を含有する溶液を用い電気化学反応により金属層を設ける手法(電解メッキ法、無電解メッキ法)を用いることができることができる。中でも、ポリエステルフィルムロールを用いて連続的にM層をフィルム上に形成する観点からは蒸着法を用いることが好ましい。

[0129] 真空蒸着法を用いる場合、真空チャンバー内にポリエステルロールを予め設置し、巻き出したフィルムを冷却ロールに密着させながら、ポリエステルフィルム表面に加熱気化させた金属および／または金属化合物を固化付着させ、M層を設けた後、再度フィルムロールとして巻き上げることが好ましい形態である。

[0130] ここで、真空チャンバー内は、 $9.0 \times 10^{-3}$  Pa以下となる真空条件、もしくはアルゴンガス等の不活性ガスを封入し $9.0 \times 10^{-3}$  Pa以上 $1 \times 10^{-1}$  Pa以下に減圧した条件のいずれも好適に使用することができる。また、前記M層は、スパッタリングで第1のM層を設けた後に、真空蒸着による第2のM層を設けるなど2段階以上の蒸着工程を連続的に行うことで形成してもよい。

[0131] 真空蒸着法は、誘導加熱蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザービーム蒸着法

、電子ビーム蒸着法などがあるが、その中でも蒸着源の発熱量の大きい電子ビーム蒸着法、レーザービーム蒸着法、誘導加熱蒸着法が好適に用いられる。蒸着源の発熱量は、所望の厚みのM層を形成するまで、大きくする必要があり、基材表面温度が十分高いことが必要であるが、実測することが困難であるため、蒸着後のM層が所望な厚みであることを確認して、十分な熱量であるかどうかを判断することができる。

[0132] ただし、蒸着源の発熱量を必要な熱量まで上昇させると、通常の真空蒸着法の冷却機能の管理では樹脂フィルムの温度が上昇して、熱ダメージにより樹脂フィルムの機械特性が低下する、さらには樹脂フィルムが溶解する可能性があるため、蒸着中は温度が上昇しすぎないように、フィルムを均一に冷却出来るように冷却機能を管理しながら蒸着することが好ましい。具体的には、冷媒で十分冷やされた金属製の板もしくは金属ロールからなる冷却機構で蒸着面の裏面から均一に冷却することが好ましい。均一に冷却するためには樹脂フィルムと冷却機構の間に隙間を作らずに密着させることが必須となる。密着性の向上により、樹脂フィルム表面が受ける熱ダメージを軽減し、樹脂フィルムの機械特性低下を抑制することができる。

[0133] 例えば、冷却機構の金属ロールにキズがあるとキズの部分が隙間となり、キズ部分で樹脂フィルムが冷却できず、樹脂フィルムへの熱ダメージが増大する。また、異物が樹脂フィルムと冷却機構の金属ロールに入り込むと、異物で樹脂フィルムが冷却できず熱ダメージが増大する。蒸着源の発熱量を必要な熱量まで上昇させると、通常の真空蒸着法では許容される金属ロールのキズや異物混入が問題となるため、金属ロールのキズや異物混入の管理は更に厳しくする必要がある。

[0134] 本発明におけるM層を、所望の金属層厚みとする場合、1回の蒸着（巻き出し、蒸着、巻取りの一式を1回の蒸着と定義する）で形成する方法が生産性、抵抗特性および品位・品質の観点からは好ましいが、例えば、1回の蒸着で50nm厚のアルミニウム蒸着層を形成する薄膜蒸着を20回繰り返して（前記の一式を20回繰り返す）、総厚み1μmのアルミニウム金属層を



形成するなどしてもよい。

- [0135] M層を構成する金属元素の例としては、金、銀、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、鉄、アルミニウム、チタン、コバルト、マンガン、カドミウム、パラジウムを挙げることができ、前記金属元素の単体からなる金属層でもよく、前記金属元素と酸素、窒素、フッ素、炭素、ホウ素、塩素、硫黄、リンが混合された金属化合物からなる層であってもよい。また、ポリエステルフィルムに設けるM層の金属元素は両面とも同じであっても、異なってもよい。
- [0136] 双極型電池用樹脂集電体として用いる場合、積層フィルム両面に存在するM層は、片側が銅元素を用いたM層であり、反対側がアルミニウム元素を用いたM層であることが好ましい形態である。
- [0137] 本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、ポリエステルフィルム（P1層、P2層）と金属および／または金属系化合物からなる層の積層構成としては、少なくとも、金属および／または金属系化合物からなる層、前記ポリエステルフィルム、金属および／または金属系化合物からなる層をこの順で有することが好ましい。具体的には以下の構成を例示することができる。ポリエステルフィルムが単層の場合、M層／P1層／M層の構成もしくは、M層とは異なる金属元素からなる金属および／または金属系化合物からなる層（M'層）を有するM層／P1層／M'層とすることが好ましい。
- [0138] ポリエステルフィルムが2層以上の場合にはM層／P1層／P2層／M層、M層／P1層／P2層／M'層、またはM層／P2層／P1層／P2層／M層、M層／P2層／P1層／P2層／M'層であることが好ましい。なお、双極型電池用の樹脂集電体として用いる場合に、活物質層と樹脂集電体界面での接触抵抗を低減させ、電池特性の低下を抑制する観点から、本発明の積層ポリエステルフィルムは、前記ポリエステルフィルムの両側最表層が前記P1層であり、前記P1層の両側表面上に金属および／または金属系化合物からなる層を有することがより好ましい。
- [0139] また、本発明のポリエステルフィルム（P1層、またはP2層）には、M層との密着性を向上させることを目的に、本発明の効果が失われない範囲で

、ポリエステル樹脂を主成分としないアンカー層やアンダーコート層が設けられていてもよい。前記ポリエステル樹脂を主成分としないアンカー層やアンダーコート層（U層）の厚みとしては $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記U層の厚みとしては $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることで前記ポリエステルフィルムと前記M層との密着性をより発現できる。また前記U層の厚みが $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることで、本発明の積層ポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として用いた場合に、組み込む双極型電池の大型化をとどめることができる。

[0140] 本発明の積層ポリエステルフィルムが有するM層の厚みは特に限定されないが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが、樹脂集電体として用いる場合に金属層の厚みムラに応じた電気特性の低下を最小限に抑えられるため好ましい。M層の厚みはより好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である。またM層の厚みを $5\ \mu\text{m}$ 以下とすることで電池用樹脂集電体として用いる場合に電池重量の増加を小さくすることができるため好ましい。より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0141] 本発明の積層ポリエステルフィルムにおける前記ポリエステルフィルムの最表層と前記M層との密着力が両面とも $2\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上であることが好ましい。前記積層ポリエステルフィルムにおける前記ポリエステルフィルムの最表層と前記M層との密着力が両面とも $2\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上であることで、M層を有する積層ポリエステルフィルムを集電体として蓄電素子に組み込んだ場合に、集電体が衝撃や熱などのストレスを受けた変形した場合に端部の前記ポリエステルと前記M層の界面が剥離し、他の電池部材が界面内に侵入することで、蓄電素子の充放電反応の効率を低減し電池特性が低下することを抑制することができる。当該密着力は両面とも、より好ましくは $2.5\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上であり、さらに好ましくは $3.5\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上である。

[0142] 本発明の積層ポリエステルフィルムは、前記ポリエステルフィルムの両側表面に、M層を有し、後述の方法で測定して得られる前記M層を有する積層

ポリエステルフィルムの貫通方向の体積抵抗率（以下、貫通抵抗率と称する場合がある）が、 $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 以下であることが好ましい。前記貫通抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上であることで、本発明の積層ポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として蓄電素子に組み込んだ場合に、蓄電素子が破損した際に短絡し発生する熱暴走や蓄電素子からの発火をポリエステルフィルムが抵抗となることで抑制することができる。また、前記貫通抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 以下であることで、本発明の積層ポリエステルフィルムを双極型電池用樹脂集電体として双極型蓄電素子に組み込んだ場合に、双極型蓄電素子の内部抵抗が増大し電池出力が低下することを抑制できる。前記貫通抵抗率の範囲としては、 $1.0 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下がより好ましい。

[0143] [樹脂集電体]

本発明の樹脂集電体は、前記ポリエステルフィルムを有し、前記ポリエステルフィルムの両側表面にM層を有する構成をとることが好ましい。体積抵抗率が良好な前記ポリエステルフィルムを用いることで、本発明の樹脂集電体は貫通抵抗率として表される厚み方向の導電性に優れる。また、M層とポリエステルフィルムとの密着性が良好である。これにより、後述する双曲型電池用集電体として好適に用いることができる。

[0144] [双曲型電池用集電体]

本発明の双曲型電池用集電体は、前記集電体構成において、前記ポリエステルフィルムの両側表面に異なるM層を有する構成をとることが好ましい。厚み方向の導電性に優れる前記集電体を用いることで、双曲型電池に組み込んだ場合に、後述する電流値安定性に優れ、また電池特性のバラツキを抑えることができる。加えて優れた機械特性を有すること、前記双曲型電池用集電体を組み込んだ双曲型電池は変形や衝撃といった外部ストレスに対して優れた耐久性を示す。さらに、前記ポリエステルフィルム中に含有されるカーボン材の形状を制御することで、高温環境下でも安定した電池駆動を実現する。

[0145] 本発明の双曲型電池用集電体が有する前記M層を構成する金属元素としては、リチウムイオン電池として用いる場合に、片側はアルミニウム、残る片側は銅であることがより好ましい形態である。

[0146] 本発明の双曲型電池用集電体は、ポリエステルフィルム of の少なくとも片側表層として、樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする表層を有することが好ましい。

[0147] 前記樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする表層は、電池内の負極側にて電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制する効果を有するため、これを負極側に配することが好ましい。より好ましくは銅元素を含むM層が、樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする層と接する構成である。

[0148] 本発明の双曲型電池用集電体は、電池内の負極側にて電気化学反応によるポリエステル樹脂の分解を抑制することを目的に、ポリエステルフィルム of の少なくとも片側表層として樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする表層を有し、当該表層側に負極活物質層を備え、前記負極活物質層を備える表層側とは反対側に正極活物質層を備えることが好ましい。より好ましい構成としては、前記負極活物質層／銅を主成分とする金属層／樹脂 $\alpha$ 、または樹脂 $\beta$ を主成分とする層、をこの順で有する構成である。本構成をとることで本発明の双曲型電池用集電体の有する効果を長期間にわたり発現することができる。

[0149] [蓄電素子]

本発明の蓄電素子は、正極、負極を含む電極組立体からなる。電解液を含有してもよく、その場合、正極と負極との間に介されたセパレータを含むことが好ましい。電解液を含まない固体電解質からなる蓄電素子も好ましく例示される。また、電極組立体を収容する電池ケースを備えていてもよい。

[0150] このような蓄電素子としては、例えば、一次電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサ等が挙げられるが、本発明において二次電池を指す。

[0151] 二次電池としては、例えば、リチウム二次電池、鉛蓄電池、ニッケル・カドニウム電池、ニッケル・水素電池、ニッケル・鉄蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄

電池、二酸化マンガン・リチウム二次電池、コバルト酸リチウム・炭酸系二次電池、バナジウム・リチウム二次電池等が挙げられる。

[0152] これらの中でも、長期に利用できることから、二次電池が好ましく、有機溶媒を利用することにより高エネルギー密度を実現しているリチウム二次電池がより好ましい。

[0153] 電池ケースとしては、例えば、アルミニウム製のケース、内面がニッケルメッキされた鉄製のケース、アルミニウムラミネートフィルムからなるケース等を用いることができる。

[0154] 電池ケースの形状は、パウチ型、円筒型、角型、コイン型等が挙げられる。これらの中でも、高エネルギー密度を実現でき、低コストで自由に形状を設計できることから、パウチ型が好ましい。

[0155] 正極は、活物質、バインダー樹脂、および導電助剤からなる正極材が集電体上に積層されたものである。活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li(NiCoMn)O}_2$ 、などの層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのスピネル型マンガン酸化物、および $\text{LiFePO}_4$ などの鉄系化合物などが挙げられる。バインダー樹脂としては、耐酸化性が高い樹脂を使用すればよい。具体的には、フッ素含有樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料などが挙げられる。集電体としては、金属箔が好適であり、特にアルミニウム箔が用いられることが多い。

[0156] 負極は、活物質およびバインダー樹脂からなる負極材が集電体上に積層されたものである。活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素材料、スズ、シリコンなどのリチウム合金系材料、リチウムなどの金属材料、およびチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) などが挙げられる。バインダー樹脂としては、フッ素含有樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂などが挙げられる。集電体としては、金属箔が好適であり、特に銅箔が用いられることが多い。

[0157] 本発明の蓄電素子ではポリエステルフィルムの両面に真空蒸着加工により

、片面に銅層およびそれとは反対の面にアルミニウム層を設けたフィルムによる双極型電池用樹脂集電体を用いることが好ましい。

[0158] 本発明の蓄電素子は、電解液を含有する場合には、電解液は、二次電池等の電気化学素子の中で正極と負極との間でイオンを移動させる場となっており、電解質を有機溶媒にて溶解させた構成をしている。

[0159] 電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、および $\text{LiClO}_4$ などが挙げられるが、有機溶媒への溶解性、イオン電導度の観点から $\text{LiPF}_6$ が好適に用いられている。

[0160] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロ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などが挙げられ、これらの有機溶媒を2種類以上混合して使用してもよい。

[0161] 以下、蓄電素子の中でも好ましく用いられるリチウム二次電池の作製方法について説明する。

[0162] リチウム二次電池の作製方法としては、まず活物質と導電助剤をバインダー樹脂溶液中に分散して電極用塗布液を調製し、この塗布液を集電体上に塗工して、溶媒を乾燥させることで正極、負極がそれぞれ得られる。乾燥後の塗工膜の膜厚は $50\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。さらに、好ましくはロールプレス法などの方法で、集電体上に形成した活物質層に圧力を加え、緻密化し、集電体を薄膜化することが好ましい。

[0163] 得られた正極と負極の間にリチウム二次電池用セパレータを、それぞれの電極の活物質層と接するように配置し、アルミニウムラミネートフィルム等の外装材に封入し、電解液を注入後、負極リードや安全弁を設置し、外装材を封止する。

[0164] このようにして得られたリチウム二次電池は、電極との接着性が高く、かつ優れた電池特性を有し、また、低コストでの製造が可能となる。

[0165] [二次電池]

前述の方法などで作成する蓄電素子は、蓄電素子の用途や要求される電池

容量に対応するために、複数の蓄電素子を直列に接続し、二次電池として使用する場合がある。その場合、複数の蓄電素子を直列に接続し電圧管理や温度管理、安全装置を備えた二次電池、もしくは複数の蓄電素子を直列に接続しケースに入れたモジュールユニットを複数個直列または並列に接続し、電圧管理や温度管理、安全装置を具備した二次電池とすることが好ましい。蓄電素子同士をタブリード線（電流取り出し線）で接続し、樹脂製あるいは金属製のモジュールケースに収容することで、二次電池として使用されることが好ましく例示される。

[0166] [電動自動車]

前述の方法などで作成する二次電池は、優れた電池特性および耐久性から電気自動車に搭載することが好ましい形態の一つである。電気自動車とは、走行時に必要な駆動エネルギーの一部または全部を二次電池から供給される自動車のことである。電気自動車の種類としては二次電池バッテリーのみを搭載したBEV (Battery Electric Vehicle)、ガソリンなどの化石燃料と二次電池バッテリーの両方を搭載したHEV (Hybrid Electric Vehicle) およびPHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) を挙げることができる。いずれの用途においても本発明の二次電池を好適に用いることができる。

[0167] [電動飛翔体]

前述の方法などで作成する二次電池は、優れた電池特性および耐久性から電動飛翔体に搭載することが好ましい形態の一つである。電動飛翔体とは、飛行時の必要な駆動エネルギーの一部または全部を二次電池から供給される飛翔体のことである。具体的には、ドローン、成層圏通信プラットフォーム用飛行機 (HAPS)、エアメトロ、エアタクシーに代表される電動航空機などを挙げることができる。いずれの用途においても本発明の二次電池を好適に用いることができる。

[0168] [特性の評価方法]

## A. ポリマー特性

## (i) 固有粘度 (IV)

オルトクロロフェノール100mLに、測定試料（ポリエステル樹脂（原料）又は本発明のポリエステルフィルム）を溶解させ（溶液濃度C（測定試料重量／溶液体積）＝1.2g／100mL）、その溶液の25℃での粘度を、オストワルド粘度計を用いて測定する。また、同様に溶媒の粘度を測定する。得られた溶液粘度、溶媒粘度を用いて、下記式（1）により、 $[\eta]$ を算出し、得られた値をもってポリエステルフィルム全体の固有粘度（IV）とする。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C \quad \dots (1)$$

（ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、Kはハギンス定数（0.343とする）である。）

なお、測定試料を溶解させた溶液に無機粒子などの不溶物がある場合は、以下の方法を用いて測定を行う。

(1-1) オルトクロロフェノール100mLに測定試料を溶解させ、溶液濃度が1.2g／100mLよりも濃い溶液を作成する。ここで、オルトクロロフェノールに供した測定試料の重量を測定試料重量とする。

(1-2) 次に、不溶物を含む溶液を濾過し、不溶物の重量測定と、濾過後の濾液の体積測定を行う。

(1-3) 濾過後の濾液にオルトクロロフェノールを追加して、（測定試料重量（g）－不溶物の重量（g））／（濾過後の濾液の体積（mL）＋追加したオルトクロロフェノールの体積（mL））が、1.2g／100mLとなるように調整する。

（例えば、測定試料重量2.0g／溶液体積100mLの濃厚溶液を作成したときに、該溶液を濾過したときの不溶物の重量が0.2g、濾過後の濾液の体積が99mLであった場合は、オルトクロロフェノールを51mL追加する調整を実施する。（（2.0g－0.2g）／（99mL＋51mL）＝1.2g／100mL））



(1-4) (1-3) で得られた溶液を用いて、25℃での粘度を、オストワルド粘度計を用いて測定し、得られた溶液粘度、溶媒粘度を用いて、上記式(1)により、 $[\eta]$ を算出し、得られた値をもって固有粘度( $IV$ )とする。前記(1-1)～(1-4)に従い得られた本発明のポリエステルフィルムの固有粘度を $IV_F$ ( $dl/g$ )とする。

[0169] B. フィルム厚み

(i) ポリエステルフィルム厚み $T$

ポリエステルフィルムの総厚みは、ダイヤルゲージを用い、JIS K 7130(1992年)A-2法に準じて、フィルムを10枚重ねた状態で任意の5ヶ所について厚さを測定する。その平均値を10で除してポリエステルフィルム厚み $T$ ( $\mu m$ )とする。

(ii) 積層厚み( $T_{P1}$ 、 $T_{P2}$ 、 $T_M$ )

本発明のポリエステルフィルム断面を、フィルム幅方向に平行な方向にミクロトームで切り出す。該断面に白金パラジウムを用いたスパッタ処理を施した後、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6700)を用いて3kVの加速電圧印加条件にて、5000～20000倍の倍率で観察し、積層されたポリエステルフィルムを構成する層(P1層、P2層)および金属および/または金属化合物層(M層)の厚み比率を求める。求めた積層比率と前記(i)項で得た全層フィルム厚みから、各層の厚み( $T_{P1}$ 、 $T_{P2}$ 、 $T_M$ )を算出する。

[0170] C. M層の構成元素

本発明の積層ポリエステルフィルムの表面に白金パラジウムを用いたスパッタ処理を施した後、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6700)および具備されるエネルギー分散型X線分光法(EDX)検出器(オックスフォード(株)製、AZtecLiv Standard UltimateMax65)を用いて金属元素の同定を行う。

[0171] 加速電圧は0.5kVから30kVで変更し測定を行い、検出された元素を前記金属および/または金属化合物層(M層)を構成する元素とする。こ

の際、白金およびパラジウムは除外し、全ての加速電圧での測定を通じて白金もしくはパラジウムのみが検出される場合、それらを前記金属および／または金属化合物層（M層）を構成する元素とする。

[0172] D. カーボン材分散評価

前記B項と同様に、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-6700）を用いた観察倍率5000倍の断面像（画像内寸法：縦18.5 $\mu$ m×横25 $\mu$ m）を、画像解析ソフト（プラネترون（株）製、Image-Pro Plus Version 4.0 for “Windows”（登録商標））を用いて、以下の解析を行いカーボン材の体積基準平均分散径および、分散個数を求める。

[0173] (i) 画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を25 $\mu$ mとして設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

[0174] (二値化処理条件)

- ・『3×3』選択
- ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得られた値を用いる
- ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示

二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

[0175] (粒子検出条件)

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
  - ・『オブジェクトを測定』をチェック選択
- (オブジェクト抽出オプション条件)

- ・ 4 連結／8 連結：4 連結を選択
- ・ 『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択
- ・ 平滑化：0
- ・ 境界上を除外：『全ての境界』を選択。

[0176] (粒子解析条件)

『カウント／サイズ』コマンド画面内の『測定』タブから以下を選択する。

- ・ カウント（補正済み）
- ・ 直径（平均）

ここで『直径（平均）』とは、平均直径であり、検出されたオブジェクトの重心を通る径を $2^\circ$ 刻みで測定し、それを平均した値である。

[0177] (i i) カーボン材の分散個数

前記 (i) 項にて得られる『カウント（補正済み）』の値をその画像内のカーボン材の個数とし、5つの異なる視野における『カウント（補正済み）』の値の平均値を、測定視野面積（縦 $18.5\mu\text{m}$ ×横 $25\mu\text{m}$ = $462.5\mu\text{m}^2$ ）で除したものを、サンプルの有するカーボン材の分散個数（個/ $\mu\text{m}^2$ ）とする。

[0178] (i i i) カーボン材の体積基準平均分散径

前記 (i) 項にて検出された各粒子の『直径（平均）』を用いて、下記式 (2) に従い体積基準平均分散径を求める。5つの異なる視野に関して、体積基準平均分散径を求めそれらの平均値をサンプルの有するカーボン材の体積基準平均分散径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) とする。

$$R (\mu\text{m}) = (\sum (\text{直径 (平均)})^2 \times \text{個数}) / (\sum (\text{直径 (平均)}) \times \text{個数}) \dots \text{式 (2)}。$$

[0179] (i v) カーボン材のアスペクト比

前記 (i) 項と同様にして、得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト比 (Aspect 値) を用いて得られる画像内のカーボン材のアスペクト比を求める。

[0180] 5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以

下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値（例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する）をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材（カーボン材C1）のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材（カーボン材C1）のアスペクト比とする。

[0181] 同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材（カーボン材C2）のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材（カーボン材C2）のアスペクト比とする。

[0182] 5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材（カーボン材C1）、およびアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材（カーボン材C2）のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおけるカーボン材C1およびカーボン材C2のアスペクト比とする。

[0183] (v) カーボン材C2の占める面積（SC2）に対する前記カーボン材C1の占める面積（SC1）の割合

前記(i v)項の個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材（カーボン材C1）の面積の総和（SC1）を求める。続いてアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材（カーボン材C2）の面積の総和（SC2）を求め、前記SC1を前記SC2で除した値を、サンプルの有する前記P1層における前記カーボン材C2の占める面積（SC2）に対する前記カーボン材C1の占める面積（SC1）の割合と見なす。

[0184] E. 体積抵抗率測定

本発明のポリエステルフィルムの異なる場所から10cm×10cmに10枚サンプリング後、温度23℃、湿度65%の環境下にて1日調湿を行った後、体積抵抗率を以下の手法に従い測定する。

(i) 抵抗率計測定

低抵抗率計（三菱化学製、ロレスターGPシリーズ MCP-T360）を体積抵抗率測定モード（単位：Ωcm）にて測定を行う。測定に際してサンプルのフィルム厚みを低抵抗率計に入力し測定を行う。10枚のサンプル全てに対して測定を行いそれらの平均値をサンプルの有する体積抵抗率とする。

[0185] 前記低抵抗率計を用いた測定にて体積抵抗率が測定上限外を示した場合は以下の手順に従い、高抵抗率計（ハイレスターUPシリーズ MCP-HT450）を用いて手測を行う。付属のレジテーブル上にサンプルを配したのち、付属のURSプローブを押しつけ、電圧10V条件下、1分間保持した後の体積抵抗値を求める。10枚のサンプル全てに対して測定を行いそれらの平均値をサンプルの有する体積抵抗率とする。

[0186] 上述でも体積抵抗率が測定上限外となる場合、電圧設定を500V、1000Vと変更していき測定値の得られた条件の内最も電圧の低い条件の値をサンプルの有する体積抵抗率とする。なお、測定は23℃65%RH環境下で行う。

[0187] (ii) 体積抵抗率の面内バラツキ評価

前項(i)で測定した10枚のサンプルを測定し得られる、10回測定値の最大値、最小値および平均値を用いて以下の式(3)により得られる値をサンプルの有する体積抵抗率の面内バラツキ値とする。

$$\text{(面内バラツキ値)} = 100 \times (\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{平均値}) \cdots \text{式(3)}$$

F. DSC測定

本発明のポリエステルフィルムやその原料を示差走査熱量計(DSC)と

して(株)リガク社製Thermo Plus Evo2シリーズ DSC  
Vestaを用いて、サンプル約5mgをアルミニウム製受皿上にて室温  
から昇温速度20℃/分で300℃まで昇温し5分間保持(1st Run測  
定)する。そのとき観測されるガラス転移に由来する発熱ピークの温度をガ  
ラス転移温度(T<sub>g</sub>)、融解の吸熱ピークのピーク温度を融点(T<sub>m</sub>)とし  
、3回測定の平均値をサンプルの有するガラス転移温度(T<sub>g</sub>)および融点  
(T<sub>m</sub>)とする。

[0188] 本発明のポリエステルフィルムのDSCチャートにおいて、前記融点温度  
の直前に現れる微小吸熱ピークT<sub>meta</sub>と区別が困難な場合は、前述の1  
st Run測定に加えて以下の測定を実施する。昇温速度20℃/分で30  
0℃まで昇温し5分間保持した後、液体窒素を用いて急冷を行い、再度昇温  
速度20℃/分で300℃まで昇温する(2nd Run測定)。融点ピーク  
の個数と温度を確認し、1st Run測定から消失したピークを融点温度の  
直前に現れる微小吸熱ピークT<sub>meta</sub>とし、1st Run測定データから  
排除する。

[0189] G. カーボン材の含有量、カーボン種の同定

(i) カーボン材の添加量

本発明のポリエステルフィルムにおけるP1層、またはP2層部分を20  
0mlのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に投入してポリエス  
テル樹脂を溶解する。溶解が終了した該溶液に200mlの水を加え、つい  
で該液体を遠心分離器にかけて粒子を沈降させ、上澄み液を取り除く。粒子  
にはさらに水を加えて洗浄、遠心分離を2回繰り返す。このようにして得ら  
れた粒子を乾燥させ、その質量を量ることで各層に含有される粒子の含有量  
(質量%)を算出する。本発明のポリエステルフィルムの異なる3箇所に関  
して前述の操作を行い、得られる粒子の含有量をサンプルが含有するカーボ  
ン材の含有量とする。

[0190] カーボン材が次項(ii)の同定分析によって複数種確認された場合は、  
次項(ii)で観測されたカーボン材の存在比率を用い、各カーボン材の含

有濃度を求める。

[0191] (i i) カーボン種の同定

前記1項で得られたカーボン材の粒子をラマン分光法にて、Gバンドと一般に称されるグラファイト構造 ( $sp^2$ 結合) に由来する  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近、およびDバンドと一般に称されるダイヤモンド構造 ( $sp^3$ 結合) に由来する  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のピークを観測しそれらのピーク強度比から同定を行う。同定する際は、公知のラマンスペクトルデータベース、および市販のカーボン材を測定し得られるピーク強度データと比較を行う。加えて、前記(i)項で得られたカーボン材を透過型電子顕微鏡(TEM)にて5万~50万倍にて観察し得られた形状を観察し、前項のラマン分光結果を合わせてサンプル内に存在するカーボン材の種類を同定する。観測されたカーボン材が複数有る場合、前記TEMにて観測される各カーボン材の個数を体積比率に換算した値を各カーボン材の存在比率とする。

[0192] H. ポリエステルフィルム構成する樹脂および化合物の定量評価

(i) エーテル結合を主鎖に有する化合物の同定

本発明のポリエステルフィルムの全層、P1層、P2層部分をメタノール中に浸漬させ、可溶部分を遠心分離にて分離、上澄み液を採取することでポリエステルフィルムに含有されるエーテル結合を主鎖に有する化合物を抽出する。抽出液をマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)で測定を行う。得られた質量スペクトルと後述の核磁気共鳴法( $^1\text{H-NMR}$ )のスペクトルから含有化合物の構造の同定を行う。

[0193] 同様に本発明のポリエステルフィルムの全層、P1層、またはP2層部分を50mg計量し、重メタノール( $\text{Methanol-}d_4$ )にてエーテル結合を主鎖に有する化合物を抽出し、内部標準物質としてOctamethylcyclotetrasiloxane(OMTS) 2,63mgを添加した重メタノール( $\text{Methanol-}d_4$ )を0.7ml加え可溶部分を溶解させた後、遠心分離を行う。遠心分離の上澄み液を採取して核磁気共鳴法( $^1\text{H-NMR}$ )にて測定する。添加した内部標準物質のNMRスペクトル面

積と抽出物のスペクトル面積の比率から、試料中に含まれる化合物の定量を行う。

[0194] (<sup>1</sup>H-NMR測定条件)

使用装置：ECA-400 (JEOL RESONANCE製)

測定方法：single pulse

観測周波数：399.8MHz

パルス幅：6.45s (45 pulse)

ロック溶媒：重メタノール (Methanol-d<sub>4</sub>)

化学シフト基準：重溶媒残存プロトン (3.35 ppm)

観測幅：約8000Hz (約-2 ppm~18 ppm)

データポイント数：32768

待ち時間：30秒

積算回数：128回

測定温度：室温 (21℃)

試料回転数：15Hz。

[0195] (i i) ポリエステルを構成する樹脂の定量解析

前記 (i) と同様にして、本発明のポリエステルフィルムの全層、P1層、P2層部分からを1, 1, 1, 2, 2, 2-ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール (HFIP) の等量混合溶液に浸漬させ、可溶部分を遠心分離にて分離、上澄み液を採取することでポリエステルフィルムに含有される樹脂成分を抽出する。抽出液をマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) で測定を行う。得られた質量スペクトルと後述の核磁気共鳴法 (<sup>1</sup>H-NMR) のスペクトルから含有化合物の構造の同定を行う。

[0196] 本発明のポリエステルフィルムの全層、P1層、またはP2層部分を50mg計量し、内部標準物質としてOctamethylcyclotetraasiloxane (OMTS) 2.63mgを添加する。重1, 1, 1, 2, 2, 2-ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール (HFIP-d<sub>2</sub>) を0



． 7 m l 加え可溶部分を溶解させた後、遠心分離を行う。遠心分離の上澄み液を採取して核磁気共鳴法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) にて測定する。添加した内部標準物質のNMRスペクトル面積と抽出物のスペクトル面積の比率から、試料中に含まれる化合物の定量を行う。

[0197] ( $^1\text{H-NMR}$ 測定条件)

使用装置：E C A - 4 0 0 ( J E O L R E S O N A N C E 製 )

測定方法：s i n g l e p u l s e

観測周波数：3 9 9 . 8 M H z

パルス幅：6 . 4 5 s ( 4 5 p u l s e )

ロック溶媒：H F I P - d <sub>2</sub>

化学シフト基準：重溶媒残存プロトン ( 4 . 4 1 p p m )

観測幅：約 8 0 0 0 H z ( 約 - 2 p p m ~ 1 8 p p m )

データポイント数：3 2 7 6 8

待ち時間：3 0 秒

積算回数：1 2 8 回

測定温度：室温 ( 2 1 ° C )

試料回転数：1 5 H z。

[0198] 1. ハンセン溶解度パラメータ

本発明のポリエステルフィルムが含有するポリエステル樹脂またはエーテル結合を主鎖に有する化合物に関して、ハンセン溶解度パラメータ解析ソフト H S P i P ( H a n s e n S o l u b i l i t y P a r a m e t e r s i n P r a c t i c e ) の付属計算ソフトウェアを用いて算出する。同ソフトの P o l y m e r モードを用い、目的とするポリマー分子鎖の4回繰り返し構造を入力し算出されるハンセン溶解度パラメータ (分散力成分 (  $dD : \text{M P a}^{1/2}$  )、極性成分 (  $dP : \text{M P a}^{1/2}$  )、水素結合成分 (  $dH : \text{M P a}^{1/2}$  ) ) をそのポリエステル樹脂またはエーテル結合を主鎖に有する化合物の有する値として用いる。

[0199] 各ポリエステル樹脂またはエーテル結合を主鎖に有する化合物とカーボン

材との相溶性は、ハンセン溶解度パラメータにおける、分散力成分（ $dD : MP a^{1/2}$ ）、極性成分（ $dP : MP a^{1/2}$ ）、水素結合成分（ $dH : MP a^{1/2}$ ）を次の式（４）を用いて求まる $\Delta HSP$ 値（ $MP a^{1/2}$ ）を算出することで、ポリエステル樹脂またはエーテル結合を主鎖に有する化合物のカーボン材との相溶性として用いる。

$$\Delta HSP (MP a^{1/2}) = \{4 \cdot (dD_c - dD_p)^2 + (dP_c - dP_p)^2 + (dH_c - dH_p)^2\}^{1/2} \dots \text{式 (4)}$$

ここで、 $dD_p$ 、 $dP_p$ 、 $dH_p$ はポリエステル樹脂またはエーテル結合を主鎖に有する化合物のハンセン溶解度パラメータ値であり、 $dD_c$ 、 $dP_c$ 、 $dH_c$ はカーボン材のハンセン溶解度パラメータ値であり、 $\Delta HSP$ 値を算出するにあたり、以下の数値を用いる。

（カーボン材のハンセン溶解度パラメータ）

- ・分散力成分（ $dD : MP a^{1/2}$ ）：18.8
- ・極性成分（ $dP : MP a^{1/2}$ ）：4.6
- ・水素結合成分（ $dH : MP a^{1/2}$ ）：4.3。

[0200] J. ポリエステルフィルムの機械特性評価

ポリエステルフィルムの破断伸度および破断強度を測定する。ポリエステルフィルムから、ロール巻き出し方向をポリエステルフィルムの長手方向とし、長手方向が長辺になるように長さ150mm、幅10mmの矩形状に切り出しサンプルとした。ASTM-D882に規定された次の方法に従って、インストロンタイプの引張試験機（オリエンテック社製AMF/RTA-100）を用いて、幅10mmのサンプルフィルムをチャック間長さ50mmとなるようにセットし、引張速度300mm/分で引張試験を行い、サンプル破断時の伸度（破断伸度）および強度（破断強度）を読み取る。5回で測定を行いそれらの平均値をポリエステルフィルム長手方向の破断伸度および破断強度とする。

[0201] 前記長手方向の測定と同様にして、ポリエステルフィルムの前記長手方向とは面内に90°回転させた方向を幅方向とし、幅方向が長辺になるように

長さ150mm、幅10mmの矩形状に切り出しサンプルの破断伸度および破断強度を測定する。5回で測定を行いそれらの平均値をポリエステルフィルム幅方向の破断伸度および破断強度とする。

[0202] ポリエステルフィルムの長手方向および幅方向が不明な場合、特定の方向と前記特定の方向から面内方向に45°、90°、135°に回転した方向の計4方向に関して、破断伸度および破断強度の測定を行う。得られた4方向の破断伸度および破断強度の最大値を前記長手方向および長手方向が不明なポリエステルフィルムの破断伸度および破断強度とする。

[0203] K. M層とポリエステルフィルムとの密着力

M層を両側表面に有する積層ポリエステルフィルムを15cm角にサンプリングを行う。前記M層の表面上に以下に示す粘着塗材を塗工し厚み2μmの粘着剤層を設ける。

(粘着塗材)

・粘着樹脂：“ディックドライ”（登録商標）LX500（DIC株式会社製）固形分濃度60質量%

・硬化剤：“ディックドライ”（登録商標）KW-75（DIC株式会社製）、固形分濃度75質量%

・溶剤：酢酸エチル

前記LX500およびKW-75を質量比が10：1になるよう混合した後固形分が16質量%になるように酢酸エチルで希釈を行う。その後メタバー（#10）で塗工を行い、85℃に加熱されたオーブンで30秒乾燥を行う。

[0204] 粘着剤層が形成された本発明の積層ポリエステルフィルムを粘着剤層が露出する方向に厚み2mmの金属板に固定する。続いて、前記粘着剤層のM層と接するのとは反対面に、150mm×300mmのサイズに切り出した厚み38μmのPETフィルム（東レ株式会社製、T60）を剥離用フィルムとして短辺が前記粘着剤層を有するサンプルの1辺と重ね以下の条件にてラミネートを行う。ラミネート時に気泡やラミネートシワ入った部分後述の密

着性評価サンプルとしては用いない。

(ラミネート条件)

- ・ラミネートロール温度：常温
- ・ラミネートロール圧力：0.35 MPa
- ・搬送速度：0.5 m/分

前記ラミネートサンプルを40℃に加熱されたオーブンに投入し48時間エージングを行う。その後、ラミネートサンプルを15mm×300mmに切り出し、前記剥離用フィルムとは反対の表面を金属板に両面テープ固定し、前記サンプルを張り付けた金属板のサンプルの乗っていない部分を試験装置”テンシロン”（登録商標）RTG-1210の片側チャックに固定する。続いて剥離用フィルムを前記装置のもう一方のチャックに固定した後、試験速度50mm/分にて180°剥離試験を行う。異なる3サンプルにて剥離試験を行い得られた応力の平均値をM層とポリエステルフィルムとの密着力とした。

[0205] L. 貫通抵抗率

M層を両面表面に有する本発明の積層ポリエステルフィルムを20mm角にサンプリングを行い評価サンプルとする。両側から、電極タブを備えた直径20mm、厚み10mmの円型銅電極で挟み、前記サンプルの厚み方向に0.38MPaの圧力をかける。前記電極タブをテクシオ社製ミリオームメータGOM-805につなぎ、直流+6.25Vの条件下で抵抗値が表示されてから1分後の数値を読み取る。得られた抵抗値に電極面積(3.14cm<sup>2</sup>)を掛け、サンプルの厚み(cm)で除することで、貫通抵抗率(Ωcm)を求める。3つの異なるサンプルに関して同様の測定を行い、貫通抵抗率を求め、それら平均値をサンプルの有する貫通抵抗率とした。

[0206] [用途特性の評価方法]

M. 吐出安定性

本発明のポリエステルフィルムを製造工程において、口金から溶融押出を行いキャストドラムにて静電印加法を用いて冷却しシート状に成形すること

で得られた未延伸フィルムに関して、10mの未延伸フィルムロールを採取する。

[0207] 得られた未延伸フィルムロールに関して、巻取り方向に50cm毎に未延伸フィルムの厚みを測定する。全測定値の平均値を未延伸フィルムの平均厚み、全測定値の標準偏差を未延伸フィルムの厚み標準偏差とし、厚み標準偏差を平均厚みで除して求まる値の百分率を未延伸フィルムの厚みムラ値（％）として、以下の通り吐出安定性の評価を行う。

A：未延伸フィルムの厚みムラ値（％）が10以下。

B：未延伸フィルムの厚みムラ値（％）が10より大きく15以下。

C：未延伸フィルムの厚みムラ値（％）が15より大きく20以下。

D：未延伸フィルムの厚みムラ値（％）が20より大きい。

吐出安定性の評価としてはA～Cが好ましく、その中で最もAが優れている。

[0208] N. フィルム製膜性

本発明のポリエステルフィルムを巻取り速度20m/分以上の速度で1000m巻取りを行う。フィルムロールを採取する間に発生した、フィルムが破断した回数から以下の通り、フィルム製膜性を評価する。

A：フィルムの破断回数が2回以下。

B：フィルムの破断回数が3回以上4回以下。

C：フィルムの破断回数が5回以上6回以下。

D：フィルムの破断回数が7回以上。

フィルム製膜性の評価としてはA～Cが好ましく、その中で最もAが優れている。

[0209] O. 電気特性および加工適性評価

(i) 導電性評価

本発明のポリエステルフィルムを前記『E. 体積抵抗率測定』に従い、ポリエステルフィルムの評価を実施し以下の通り評価を行う。

AA：体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 未満であ

る

A：体積抵抗率が $1.0 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 未満である

B：体積抵抗率が $1.0 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 未満である

C：体積抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満である

D：体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以上である。

導電性評価としてはA A～Cが好ましく、その中で最もA Aが優れている。

[0210] (i i) 引っ張り後導電性評価

本発明のポリエステルフィルムを $10 \text{cm} \times 10 \text{cm}$ に10枚切り出す。切り出したサンプルの両端を、ゴムを張り合わせた金属板2枚で挟みこみサンプルを固定する。この際両端を固定する金属板間の距離、すなわちポリエステルフィルムの露出部分が $50 \text{mm}$ になるようする。その後、インストロンタイプの引張試験機（オリエンテック社製AMF/RTA-100）を切り出したサンプルを固定した金属板を装置チャック部分に固定し、ポリエステルフィルムを2%変形させる引張試験を行う。ゴムを張り合わせた金属板具体的には初期サンプル長を $50 \text{mm}$ とし、引張速度 $300 \text{mm}/\text{分}$ にて引張試験でサンプル長が $1 \text{mm}$ 伸びるまでの引張試験を行う。その後、延伸された部分の体積抵抗率を前記『E. 体積抵抗率測定』と同様に測定する。得られた体積抵抗率 $R_1 (\Omega \text{cm})$ および、前記(i)項で得られた体積抵抗率 $R_0 (\Omega \text{cm})$ を用いて、下記式(5)にて得られる体積抵抗率の増加率を用いて以下の通り評価を行う。

体積抵抗率の増加率(%) =  $100 \times (R_1 - R_0) / R_0$ ・・・式(5)

A：体積抵抗率の増加率が30%以下である

B：体積抵抗率の増加率が30%を超え50%以下である。

C：体積抵抗率の増加率が50%を超え100%以下である。

D：体積抵抗率の増加率が100%を超える。

引っ張り後導電性評価としてはA～Cが好ましく、その中で最もAが優れている。

[0211] (i i i) 折り曲げ後導電性評価

本発明のポリエステルフィルムを10cm×10cmに10枚切り出す。10cm×10cmのサンプルを両端方向から300gの荷重をかけた状態で、直径3cm、長さ15cmのSUS製の円筒に抱き着かせる。前記円筒に抱き着かせたサンプルを50℃に加熱されたオーブンにいれ1時間の熱処理を行う。

[0212] 熱処理後のサンプルを円筒から取り外し、サンプル中央部分の体積抵抗率を前記『E. 体積抵抗率測定』と同様に測定する。得られた体積抵抗率R2(Ωcm)および、前記(i)項で得られた体積抵抗率R0(Ωcm)を用いて、下記式(6)にて得られる体積抵抗率の増加率を用いて以下の通り評価を行う。

体積抵抗率の増加率(%) = 100 × (R2 - R0) / R0 . . . 式(6)

A : 体積抵抗率の増加率が30%以下である

B : 体積抵抗率の増加率が30%を超え50%以下である。

C : 体積抵抗率の増加率が50%を超え100%以下である。

D : 体積抵抗率の増加率が100%を超える。

折り曲げ後導電性評価としてはA~Cが好ましく、その中で最もAが優れている。

[0213] P. 双極型電池評価

(i) 双極型電池用樹脂集電体の作製

本発明のポリエステルフィルムの両面に真空蒸着加工により、片面に銅層およびそれとは反対の面にアルミニウム層を設けたフィルムを作製することで、双極型電池用樹脂集電体を作製する。

[0214] 具体的には、本発明のポリエステルフィルムのロール原反をロール式真空蒸着装置(アルバック製EWC-060)内に設置し、カーボンルツボを採用した誘導加熱蒸着法にてアルミニウムインゴットを加熱することで真空蒸着法によってアルミニウム金属層を設ける。この際、アルミニウム金属層が所定の厚さになるように搬送速度、出力条件を調整し真空蒸着を行う。次いで、アルミニウム金属層を片面側に設けたポリエステルフィルムのロールを

再度ロール式真空蒸着装置（アルバック製EWC-060）内に設置し、前記アルミニウム金属層を設けたのとは反対側のポリエステルフィルム表面に、カーボンルツボを採用した誘導加熱蒸着法にて銅インゴットを加熱することで真空蒸着法によって銅金属層を設ける。この際、銅金属層が所定の厚さになるように搬送速度、出力条件を調整し真空蒸着を行う。

[0215] (ii) 正極用活物質、負極用活物質

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  85質量%、導電助剤としてアセチレンブラック5質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10質量%、およびスラリー粘度調整溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）適量を混合し、正極活物質スラリーを調製する。

[0216] また、双極型電池の末端に配置される正極として、厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に前記正極活物質スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、アルミニウム上に正極が形成された末端正極を作製する。

[0217] 負極活物質としてハードカーボン90質量部、導電助剤としてアセチレンブラック5質量部、バインダーとしてPVDF10質量部、およびスラリー粘度調整溶媒としてNMP適量を混合し、負極活物質スラリーを調製する。

[0218] また、双極型電池の末端に配置される負極として、 $30\mu\text{m}$ の銅箔上に負極スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、銅箔上に負極が形成された末端負極を作製する。

[0219] (iii) 電池評価セルの作製

<正極-樹脂集電体接合体>

前記金属層を有する積層ポリエステルフィルムにおけるアルミニウム層表面上に、ドクターブレードにより前記正極活物質スラリーを塗布した後、正極活物質スラリーの塗膜にプレスをかけて集電体の膜厚を $30\mu\text{m}$ とする。

[0220] <電解層の作製>

イオン伝導性高分子としてPEO（ポリエチレンオキシド）（64.5質量%）、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （35.5質量%）を準備し、粘度調整溶媒としてアセトニトリルを用い、電解質スラリーを調製する。



[0221] 50  $\mu\text{m}$ のギャップを挟んだガラス板の間に電解質スラリーを流し込み、乾燥させることで40  $\mu\text{m}$ の電解質層を作製する。

[0222] <双極型電池評価用セルの作製>

作製した末端正極、負極、末端負極、電解質層、および正極－集電体接合体を120 mm×70 mmに切断する。末端正極および負極、正極－集電体接合体、電解質層を、順次2回積層させ、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製する。

[0223] 末端正極と末端負極にそれぞれA1タブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に高減圧密封することで双極型電池評価用セルを完成させる。

[0224] (iv) 充放電時の電流値測定

前記双極型電池評価用セルを10 mV ( $L_{i+}/L_i$ )まで充電操作および放電操作を行い、その際発生する電流値を測定する。

[0225] (v) 電流値安定性

金属層を両面に有する積層ポリエステルフィルムの異なる10箇所からサンプリングを行い、前記(i)～(iii)項に従い10個の双極型電池評価用セルを作製する。

[0226] 次いで、前記(iv)項に従い充放電操作を行い、10個の双極型電池評価用セルそれぞれに流れる電流値を記録する。得られた電流値の平均値に対して、充放電操作を通じて電流値が平均値に対しする変動値から電流値安定性を以下の通り評価する。

AA：電流値が平均値に対し半減しない。

A：電流値が平均値に対し半減することが1回以下。

B：電流値が平均値に対し半減することが2回以上3回以下。

C：電流値が平均値に対し半減することが4回以上5回以下。

D：電流値が平均値に対し半減することが6回以上、もしくは電流値がゼロなることが1回以上ある。

電流値安定性としてはAA～Cが良好であり、その中で最もAAが優れている。

る。

[0227] (v i) 電池特性バラツキ

前記 (v) にて実施した充放電時の電流値に関して、得られた 10 個の電流値の平均値と、10 個の電流値の最大値と最小値の差を用いて、下記式 (7) により求まるバラツキを電池特性バラツキとし、以下の通り評価を行う。

$$\text{(電池特性バラツキ)} = 100 \times (\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{平均値}) \cdots \text{式 (7)}$$

AA : 電池特性バラツキが 8 % 以下。

A : 電池特性バラツキが 8 % より大きく 10 % 以下。

B : 電池特性バラツキが 10 % より大きく 20 % 以下。

C : 電池特性バラツキが 20 % より大きく 30 % 以下。

D : 電池特性バラツキが 30 % より大きい。

電池特性バラツキとしては AA ~ C が良好であり、その中で最も AA が優れている。

[0228] (v i i i) 電池高温安定性

金属層を両面に有する積層ポリエステルフィルムの異なる 10 箇所からサンプリングを行い、前記 (i) ~ (i i i) 項に従い 10 個の双極型電池評価用セルを作製する。

[0229] 次いで、前記 (i v) 項に従い充放電操作を行い、10 個の双極型電池評価用セルそれぞれに流れる電流値を記録する。その後、前記 10 個の双極型電池評価用セルを、風循環型の恒温槽内にて、25 °C から 5 °C / 分の昇温速度にて 70 °C まで昇温を行う。その後 30 分加熱を継続した後、前記 (i v) 項に従い充放電操作を行い、10 個の双極型電池評価用セルそれぞれに流れる電流値を記録する。

加熱処理前後の電流値の減少量 (%) から以下の通り評価を行った。

A : 加熱処理後の電流値の減少量が 20 % 以下。

B : 加熱処理後の電流値の減少量が 20 % より大きく 40 % 以下。

C：加熱処理後の電流値の減少量が40%より大きく50%以下。

D：加熱処理後の電流値の減少量が50%より大きい。

電池高温安定性としてはA～Cが良好であり、その中で最もAが優れている。

[0230] (ix) 電池加熱変形耐久性

金属層を両面に有する積層ポリエステルフィルムの異なる10箇所からサンプリングを行い、前記(i)～(iii)項に従い10個の双極型電池評価用セルを作製する。

[0231] 次いで、JIS 8715-2 (2019年)に記載の加熱試験に従い、10個の双極型電池評価用セルを満充電した状態にて、風循環型の恒温槽内にて、25℃から5℃/分の昇温速度にて85℃まで昇温を行う。双極型電池評価用セルを85℃にて3時間保持した後、恒温槽から取り出し、10個の双極型電池評価用セル以下の状態から通り評価を行った。

A：発火、破裂したセルが10個中1個以下。

B：発火、破裂したセルが10個中2個以上3個以下。

C：発火、破裂したセルが10個中4個以上5個以下。

D：発火、破裂したセルが10個中6個以上。

電池加熱変形耐久性としてはA～Cが良好であり、その中で最もAが優れている。

[0232] (x) 電池衝撃耐久性

金属層を両面に有する積層ポリエステルフィルムの異なる10箇所からサンプリングを行い、前記(i)～(iii)項に従い10個の双極型電池評価用セルを作製する。

[0233] 次いで、JIS 8715-2 (2019年)に記載の衝突試験に従い、10個の双極型電池評価用セルを定格容量の50%になるまで放電した状態にて、平坦なコンクリート床上に設置する。直径15.8mmで、双極型電池評価用セルの最大寸法より長いSUS 316製の丸棒を双極型電池評価用セルの中央をまたぐように設置し、高さ610mmから質量9.1kgのおも

りをその丸棒上へ落下させる。10個の双極型電池評価用セル以下の状態から通り評価を行う。

A：発火、破裂したセルが10個中1個以下。

B：発火、破裂したセルが10個中2個以上3個以下。

C：発火、破裂したセルが10個中4個以上5個以下。

D：発火、破裂したセルが10個中6個以上。

電池衝撃耐久性としてはA～Cが良好であり、その中で最もAが優れている。

## 実施例

[0234] 以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0235] (ポリエステル樹脂の製造方法)

[ポリエステル-1の製造]

ジメチルテレフタレート1モルに対し1.9モルのエチレングリコールを加えると同時に、ジメチルテレフタレート100質量部に対し酢酸マグネシウム・4水和物を0.05質量部、リン酸を0.015質量部加え加熱エステル交換を行った。引き続き三酸化アンチモンを0.025質量部加え、加熱昇温し高減圧状態で重縮合を行い、実質的に粒子を含有しないポリエチレンテレフタレート（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：5.7MPa<sup>1/2</sup>）であるポリエステル-1のペレットを得た。得られた溶融重合したポリエステル-1のガラス転移温度は81℃、融点は255℃、固有粘度は0.70dl/gであった。

[0236] [ポリエステル-2の製造]

ジメチルテレフタレート（DMT）0.90モル、とジメチルイソフタレート0.10モルから構成されるジカルボン酸成分1モルに対し、1.9モルの1,4-ブタンジオールを加えると同時に、前記ジカルボン酸成分100質量部に対し酢酸マグネシウム・4水和物を0.05質量部、リン酸を0.015質量部加え加熱エステル交換を行った。引き続き三酸化アンチモン

を0.025質量部加え、加熱昇温し高減圧状態で重縮合を行い、実質的に粒子を含有しない10モル%のイソフタル酸成分が共重合されたポリブチレンテレフタレート（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：4.9 MPa<sup>1/2</sup>）であるポリエステル-2のペレットを得た。得られた溶融重合したポリエステル-2の融点は208℃、固有粘度は0.80 dl/gであった。

[0237] [ポリエステル-3の製造]

ジメチルテレフタレート（DMT）0.95モル、とジメチルイソフタレート0.05モルから構成されるジカルボン酸成分1モルに対し、1.9モルのシクロヘキサンジメタノールとを加えるとともに、酢酸マグネシウム・4水和物を前記ジカルボン酸成分100質量部に対し0.05質量部、リン酸を0.015質量部加え加熱エステル交換を行った。引き続き三酸化アンチモンを0.025質量部加え、加熱昇温し高減圧状態で重縮合を行い、実質的に粒子を含有しない5モル%のイソフタル酸成分が共重合されたポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：4.8 MPa<sup>1/2</sup>）であるポリエステル-3のペレットを得た。得られた溶融重合したポリエステル-3のガラス転移温度は92℃、融点は280℃、固有粘度は0.95 dl/gであった。

[0238] [ポリエステル-4の製造]

前記 [ポリエステル-3の製造] の重合時間を調整することで、実質的に粒子を含有しない5モル%のイソフタル酸成分が共重合されたポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：4.8 MPa<sup>1/2</sup>）であるポリエステル-4のペレットを得た。得られた溶融重合したポリエステル-4のガラス転移温度は88℃、融点は280℃、固有粘度は0.75 dl/gであった。

[0239] [ポリエステル-5の製造]

ジメチル2,6-ナフタレート1モルに対し1.9モルのエチレングリコールを加えるとともに、ジメチルテレフタレート100質量部に対し酢酸マグネシウム・4水和物を0.05質量部、リン酸を0.015質量部加え加

熱エステル交換を行った。引き続き三酸化アンチモンを0.025質量部に加え、加熱昇温し高減圧状態で重縮合を行い、実質的に粒子を含有しないポリエチレンナフタレート（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：5.2MPa<sup>1/2</sup>）であるポリエステル-5のペレットを得た。ポリエステル-5のガラス転移温度は118℃、融点は265℃、固有粘度は0.70dl/gであった。

（エーテル結合を主鎖に有する化合物）

[ポリエーテル化合物-1]

分子量4000のポリエチレングリコール（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：2.6MPa<sup>1/2</sup>）をポリエーテル化合物-1として用いた。

[0240] [ポリエーテル化合物-2]

ポリブチレンテレフタレート（PBT、カーボン材との $\Delta HSP$ 値：4.9MPa<sup>1/2</sup>）のグリコール成分の70モル%をポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG、カーボン材との $\Delta HSP$ 値：3.8MPa<sup>1/2</sup>）に置き換えた構造を有する融点が180℃のPBT/PTMG共重合エラストマーをポリエーテル化合物-2（カーボン材との $\Delta HSP$ 値：4.1MPa<sup>1/2</sup>）として用いた。

[0241] （カーボン材のマスタペレットの製造方法）

[カーボン-1の製造]

前記ポリエステル-2とケッチェンブラック（アスペクト比1.2）を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、ケッチェンブラックを10質量%含有するマスタペレットであるカーボン-1を得た。

[0242] [カーボン-2の製造]

前記ポリエステル-2とカーボンナノチューブ（アスペクト比250）を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、カーボンナノチューブを10質量%含有するマスタペレットであるカーボン-2を得た。

[0243] [カーボン-3の製造]

前記ポリエステル-1とケッチェンブラック（アスペクト比1.2）を、270～285℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、ケッチェンブラックを50質量%含有するマスタペレットであるカーボン-3を得た。

[0244] [カーボン-4の製造]

前記ポリエステル-2とカーボンナノチューブ（アスペクト比250）とポリエーテル化合物-1を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、カーボンナノチューブを10質量%、ポリエーテル化合物-1を1.0質量%含有するマスタペレットであるカーボン-4を得た。

[0245] [カーボン-5の製造]

前記ポリエステル-3とカーボンナノチューブ（アスペクト比250）を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、カーボンナノチューブを10質量%含有するマスタペレットであるカーボン-5を得た。

[0246] [カーボン-6の製造]

前記ポリエステル-2とカーボンナノチューブ（アスペクト比250）とポリエーテル化合物-1を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、カーボンナノチューブを10質量%、ポリエーテル化合物-1を2.0質量%含有するマスタペレットであるカーボン-6を得た。

[0247] [カーボン-7の製造]

前記ポリエステル-5とカーボンナノチューブ（アスペクト比250）を、230～270℃で段階的に昇温する様に設定した二軸混練機を用いて混練押出を行い、カーボンナノチューブを10質量%含有するマスタペレットであるカーボン-7を得た。

[0248] （実施例1）

ポリエステル-1を180℃で、ポリエステル-2およびカーボン-1を

150℃で、それぞれ2時間30分減圧乾燥した後、最終的な含有比率が表に記載の通りになるように各樹脂を混合、押出機に供給し、熔融押出してフィルタで濾過した後、Tダイを介し50℃に保った冷却キャストロール上に静電印加キャスト法を用いて巻き付け冷却固化して表に記載の厚みが300μmであるポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性は表に示す通りであった。

[0249] 得られたポリエステルフィルムの両側表面に金属層の厚みが表に記載の通りとなるように真空蒸着法による金属層M層およびM'層を設けることで金属層を有する積層ポリエステルフィルムを得た。金属種を表に記載の通りとすることで、双極型電池用樹脂集電体を作製した。前記記載の〔双極型電池評価〕項に記載の通り、金属層を有する積層ポリエステルフィルムを樹脂集電体として双極型電池評価用セルに組み込み、双極型電池評価を行った。

[0250] (実施例2～4)

含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステル-2の含有濃度を表に記載の通り変更した以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。実施例3ではカーボンナノチューブのカーボン材マスタペレットとしてカーボン-2を用いた。評価結果を表に示す。

[0251] (実施例5)

マスタペレットとしてカーボン-3を用い、表に記載の通り低融点ポリエステル成分としてポリエステル-2を含有させないよう変更した以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表に示す。

[0252] (実施例6)

押出機からの吐出量を調整し、また表に記載の延伸条件に従い、二軸延伸製膜を行った以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。具体的にはまず長手方向に60℃～120℃に加熱された延伸ロール群へと導き延伸操作により3.0倍に延伸を行う。その後、一軸延伸したフィルムをテンターへと導き90℃の予熱を加えた後、100℃～130℃に温度にて、幅方向に3.5倍の延伸を施し、定長下230℃で熱処理を施し幅方向に



弛緩処理を4%施すことで、厚み3 $\mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。評価結果を表に示す。

[0253] (実施例7、15)

押出機からの吐出量を調整し、また表に記載の通りのP1層に加え、表に記載の組成・構成にてP2層を積層した構成とした以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。ここでポリエステル-3は180°C、2時間半減圧乾燥した後に用いた。またP1層形成にはカーボン-2を用い、P2層形成にはカーボン-5を用いた。評価結果を表に示す。

[0254] (実施例8~10)

押出機からの吐出量を調整し、また含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステル-2の含有濃度を表に記載の通り変更し、延伸倍率を表に記載の通り変更した以外は実施例6と同様にして厚さ50 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。なお、カーボン-1とカーボン-2を用いた。評価結果を表に示す。

[0255] (実施例11)

押出機からの吐出量を調整し、またカーボン材マスタペレットとして、カーボン-1と、カーボンナノチューブと分散剤としてポリエーテル化合物-1を含有するマスタペレットとしてカーボン-4を用い、含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステル-2の含有濃度を表に記載の通り変更し、延伸倍率を表に記載の通り変更した以外は実施例6と同様にして厚さ50 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。評価結果を表に示す。

[0256] (実施例12~14)

実施例12、14では含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステル-1、ポリエステル-2、ポリエステル-4の含有濃度を表に記載の通り変更した以外は実施例1と同様にして厚さ300 $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。なお、カーボン-1とカーボン-2を用いた。実施例13では含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエーテル化合物-2の含有量が表に記載の濃度となるようポリエステル-4や、ポリエステル-2、

カーボン材のマスタペレット（カーボンー１、カーボンー２）、ポリエーテル化合物ー２を混合し押出機に供給するようした以外は実施例１と同様にして厚さ３００μmのポリエステルフィルムを得た。評価結果を表に示す。

[0257] （実施例１６）

実施例１６では押出機からの吐出量を調整し、また表に記載の通りのP１層に加え、表に記載の組成・構成にてP２層を積層した構成とし表に記載の延伸条件に従い、二軸延伸製膜を行った以外は実施例６と同様にして、二軸延伸された厚さ３５μmのポリエステルフィルムを得た。なお、P１層形成にはカーボンー１とカーボンー６を用い、P２層形成にはカーボンー５を用いた。評価結果を表に示す。

[0258] （実施例１７、１８）

実施例１７、１８ではP２層の主成分となる樹脂として、ポリエステルー１よりΔHSP値の小さく、またポリエステルー４よりΔHSP値の大きい炭素数が１２のジカルボン酸成分を有するポリエステルー５をP２層の主成分として用いた。実施例１７では実施例１６同様のP１層／P２層の２層構成、実施例１８ではP２層／P１層／P２層の３層構成とした以外は実施例１６と同様に二軸延伸された厚さ３５μmのポリエステルフィルムを得た。なお、P１層形成にはカーボンー１とカーボンー６を用い、P２層形成にはカーボンー７を用いた。評価結果を表に示す。

[0259] （比較例１、２）

含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステルー２の含有濃度原料を表に記載の通り変更した以外は実施例１と同様にしてポリエステルフィルムを得た。評価結果を表に示す。なお、比較例１ではカーボンー１を用い、比較例２ではカーボンー３を用いた。

[0260] （比較例３）

押出機からの吐出量を調整し、また含有するカーボン材の種類および含有濃度、ポリエステルー２、ポリエーテル化合物ー１の含有濃度を表に記載の通り変更し、カーボン材を含むP１層およびカーボン材を含まないP２層の

原料を249層数のマルチマニフォールドタイプのフィードブロックにて合流させて、積層比1.0で交互に積層し、その後得られた溶融交互積層体を、Tダイを介して50℃に保った冷却キャストロール上に静電印加キャスト法を用いて巻き付け冷却固化して表に記載の厚みが800 $\mu$ mである積層ポリエステルフィルムを得た。なお、P1層へはカーボン-1、2、5を用いた。評価結果を表に示す。

[0261]

[表1]

ポリエステルフィルムの組成									
(導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層) P1層									
実施例	構成樹脂	樹脂含有量 (質量部)	低融点 樹脂成分	低融点樹脂 成分含有量 (質量部)	主成分となる ジオール成分の 炭素数	主成分となる 樹脂の ジカルボン酸成分の 炭素数	エステル結合を 主鎖に含む 樹脂成分	エステル結合を 主鎖に含む樹脂成分 含有量 (質量部)	
実施例1	ポリエステル-1	73.0	ポリエステル-2	25.0	2	8	-	-	
実施例2	ポリエステル-1	51.0	ポリエステル-2	45.0	2	8	-	-	
実施例3	ポリエステル-1	51.0	ポリエステル-2	45.0	2	8	-	-	
実施例4	ポリエステル-1	86.5	ポリエステル-2	12.5	2	8	-	-	
実施例5	ポリエステル-1	98.0	-	-	2	8	-	-	
実施例6	ポリエステル-1	73.0	ポリエステル-2	25.0	2	8	-	-	
実施例7	ポリエステル-1	51.0	ポリエステル-2	45.0	2	8	-	-	
実施例8	ポリエステル-1	62.0	ポリエステル-2	35.0	2	8	-	-	
実施例9	ポリエステル-1	62.0	ポリエステル-2	35.0	2	8	-	-	
実施例10	ポリエステル-1	62.0	ポリエステル-2	35.0	2	8	-	-	
実施例11	ポリエステル-1	61.9	ポリエステル-2	35.0	2	8	ポリエステル化合物-1	0.1	
実施例12	ポリエステル-1	62.0	ポリエステル-2	35.0	2	8	-	-	
実施例13	ポリエステル-1	52.0	ポリエステル-2	35.0	2	8	ポリエステル化合物-2	10	
実施例14	ポリエステル-4	62.0	ポリエステル-2	35.0	8	8	-	-	
実施例15	ポリエステル-1	51.0	ポリエステル-2	45.0	2	8	-	-	
実施例16	ポリエステル-1	50.6	ポリエステル-2	45.0	2	8	ポリエステル化合物-1	0.4	
実施例17	ポリエステル-1	50.6	ポリエステル-2	45.0	2	8	ポリエステル化合物-1	0.4	
実施例18	ポリエステル-1	50.6	ポリエステル-2	45.0	2	8	ポリエステル化合物-1	0.4	
比較例1	ポリエステル-1	93.2	ポリエステル-2	6.3	2	8	-	-	
比較例2	ポリエステル-1	65.0	-	-	2	8	-	-	
比較例3	ポリエステル-1	61.9	ポリエステル-2	35.0	2	8	ポリエステル化合物-1	0.1	

[0262]

[表2]

【表2】

ポリエステルフィルムの組成				
P1層 (導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層)				
	カーボン材(i)種類	カーボン材 (i) 含有濃度 (質量部)	カーボン材(ii)種類	カーボン材 (ii) 含有濃度 (質量部)
実施例1	ケッチエンブラック	2.0	—	—
実施例2	ケッチエンブラック	4.0	—	—
実施例3	カーボンナノチューブ	4.0	—	—
実施例4	ケッチエンブラック	1.0	—	—
実施例5	ケッチエンブラック	2.0	—	—
実施例6	ケッチエンブラック	2.0	—	—
実施例7	カーボンナノチューブ	4.0	—	—
実施例8	ケッチエンブラック	1.0	カーボンナノチューブ	2.0
実施例9	ケッチエンブラック	1.5	カーボンナノチューブ	1.5
実施例10	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	1.0
実施例11	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	1.0
実施例12	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	1.0
実施例13	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	1.0
実施例14	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	1.0
実施例15	カーボンナノチューブ	4.0	—	—
実施例16	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	2.0
実施例17	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	2.0
実施例18	ケッチエンブラック	2.0	カーボンナノチューブ	2.0
比較例1	ケッチエンブラック	0.5	—	—
比較例2	ケッチエンブラック	35	—	—
比較例3	ケッチエンブラック	1.5	カーボンナノチューブ	1.5

[0263]

[表3]

	ポリエステルフィルムの組成						
	P2層				(P1層よりカーボン材の含有量が少ない樹脂層)		
	構成樹脂	樹脂含有量 (質量部)	主成分となる 樹脂の ジオール成分の 炭素数	主成分となる 樹脂の ジカルボン酸成分の 炭素数	カーボン材種	カーボン材 含有濃度 (質量部)	
実施例1	—	—	—	—	—	—	
実施例2	—	—	—	—	—	—	
実施例3	—	—	—	—	—	—	
実施例4	—	—	—	—	—	—	
実施例5	—	—	—	—	—	—	
実施例6	—	—	—	—	—	—	
実施例7	ポリエステル-3	99.3	8	—	カーボンナノチューブ	0.7	
実施例8	—	—	—	—	—	—	
実施例9	—	—	—	—	—	—	
実施例10	—	—	—	—	—	—	
実施例11	—	—	—	—	—	—	
実施例12	—	—	—	—	—	—	
実施例13	—	—	—	—	—	—	
実施例14	—	—	—	—	—	—	
実施例15	ポリエステル-3	99.3	8	8	カーボンナノチューブ	0.7	
実施例16	ポリエステル-3	98.5	8	8	カーボンナノチューブ	1.5	
実施例17	ポリエステル-5	98.5	2	12	カーボンナノチューブ	1.5	
実施例18	ポリエステル-5	98.5	2	12	カーボンナノチューブ	1.5	
比較例1	—	—	—	—	—	—	
比較例2	—	—	—	—	—	—	
比較例3	ポリエステル-1	100	2	8	—	—	

【表3】

[0264]

[表4-1]

実施例	長手方向延伸		幅方向延伸		積層構成	ポリエステルフィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )		
	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)		全層T ( $\mu\text{m}$ )	P1層 T <sub>P1</sub> ( $\mu\text{m}$ )	P2層 T <sub>P2</sub> ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例2	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例3	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例4	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例5	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例6	3.0	3.0	3.5	3.5	単層	3	3	—
実施例7	1.0	1.0	1.0	1.0	2層 (P1層/P2層)	150	140	10
実施例8	2.5	2.5	2.5	2.5	単層	50	50	—
実施例9	2.5	2.5	2.5	2.5	単層	50	50	—
実施例10	2.5	2.5	2.5	2.5	単層	50	50	—

[0265]

[表4-2]

【表4-2】	長手方向延伸		幅方向延伸		積層構成	ポリエステルフィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )		
	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)	延伸 倍率 (倍)		全層T ( $\mu\text{m}$ )	P1層 T <sub>P1</sub> ( $\mu\text{m}$ )	P2層 T <sub>P2</sub> ( $\mu\text{m}$ )
実施例11	2.5	2.5	2.5	1.0	単層	50	50	—
実施例12	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例13	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例14	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
実施例15	1.0	1.0	1.0	1.0	3層 (P2層/P1層/P2層)	150	140	5
実施例16	3.5	3.5	3.5	1.0	2層 (P1層/P2層)	35	29	6
実施例17	3.5	3.5	3.5	1.0	2層 (P1層/P2層)	35	29	6
実施例18	3.5	3.5	3.5	1.0	3層 (P2層/P1層/P2層)	35	29	3
比較例1	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
比較例2	1.0	1.0	1.0	1.0	単層	300	300	—
比較例3	1.0	1.0	1.0	1.0	249層のP1層/P2層交互積層 (P2層/P1層/P2層/.../P1層/P2層)	800	各層 3.2	各層 3.2

[0266]



[表5-1]

	フィルム特性					P1層 カーボン材分散	
	固有粘度 IV <sub>F</sub> (dl/g)	融点 (°C)	体積基準 平均粒子径 (μm)	分散個数 (個/μm <sup>2</sup> )	アスペクト比	カーボン材C1の占める面積(SC1) /カーボン材C2の占める面積(SC2)	
実施例1	0.65	230 / 255	0.18	3.4	1.3	—	
実施例2	0.65	203 / 255	0.21	4.0	1.3	—	
実施例3	0.65	203 / 255	0.23	4.2	220	—	
実施例4	0.65	235 / 255	0.16	1.8	1.3	—	
実施例5	0.65	255	0.17	2.5	1.3	—	
実施例6	0.65	230 / 255	0.25	1.3	1.3	—	
実施例7	0.72	210 / 255 / 280	0.18	3.4	220	—	
実施例8	0.69	203 / 255	0.17	3.0	1.3/120	0.5	
実施例9	0.69	203 / 255	0.19	3.2	1.3/120	1.0	

[0267]

[表5-2]

	フィルム特性					
	固有粘度 IV <sub>F</sub> (dl/g)	融点 (°C)	体積基準 平均粒子径 (μm)	分散個数 (個/μm <sup>2</sup> )	P1層 カーボン材分散 アスペクト比	カーボン材C1の占める面積(SC1) /カーボン材C2の占める面積(SC2)
実施例10	0.69	203 / 255	0.16	1.7	1.3/120	2.0
実施例11	0.69	203 / 255	0.18	2.8	1.3/120	2.0
実施例12	0.69	203 / 255	0.21	3.8	1.3/120	2.0
実施例13	0.69	203 / 250	0.21	3.9	1.3/120	2.0
実施例14	0.75	203 / 275	0.21	4.0	1.3/120	2.0
実施例15	0.72	210 / 255 / 280	0.18	3.4	220	—
実施例16	0.72	210 / 255 / 280	0.19	3.3	1.3/120	1.0
実施例17	0.72	210 / 255 / 265	0.18	3.2	1.3/120	1.0
実施例18	0.72	210 / 255 / 265	0.18	3.2	1.3/120	1.0
比較例1	0.65	255	0.08	1.1	1.3	—
比較例2	0.65	255	0.95	1.3	1.3	—
比較例3	0.69	203 / 255	0.19	3.2	1.3/120	1.0

【表5-2】

[0268]

[表6-1]

	フィルム特性					
	導電性		長手方向 機械強度		幅方向 機械強度	
	体積抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )	体積抵抗率の 面内バラツキ (%)	破断伸度 (%)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	破断強度 (MPa)
実施例1	$1.0 \times 10^4$	100	5	30	5	30
実施例2	$1.0 \times 10^1$	100	5	25	5	25
実施例3	$1.0 \times 10^0$	100	5	20	5	20
実施例4	$2.0 \times 10^7$	100	10	45	10	45
実施例5	$1.0 \times 10^6$	350	5	25	5	25
実施例6	$8.0 \times 10^7$	80	80	100	80	100
実施例7	$1.0 \times 10^4$	100	6	30	6	30
実施例8	$5.0 \times 10^4$	80	30	80	30	80
実施例9	$1.0 \times 10^4$	80	35	75	35	75

【表6-1】

[0269]

[表6-2]

	フィルム特性						
	導電性		体積抵抗率の 面内バラツキ (%)	長手方向 機械強度		幅方向 機械強度	
	体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	破断強度 (%)		破断強度 (MPa)	破断強度 (%)	破断強度 (MPa)	
実施例10	$8.0 \times 10^6$	45	80	75	45	75	
実施例11	$7.0 \times 10^4$	75	80	80	75	80	
実施例12	$1.0 \times 10^2$	5	100	25	5	25	
実施例13	$2.5 \times 10^1$	7	100	30	7	30	
実施例14	$1.5 \times 10^1$	8	100	50	8	50	
実施例15	$1.0 \times 10^4$	6	100	30	6	30	
実施例16	$1.3 \times 10^4$	90	80	130	90	130	
実施例17	$5.5 \times 10^4$	95	80	120	95	120	
実施例18	$5.2 \times 10^4$	95	80	120	95	120	
比較例1	$1.0 \times 10^{10}$	10	600	55	10	55	
比較例2	$1.0 \times 10^{-1}$	3	100	15	3	15	
比較例3	$1.0 \times 10^{16}$	10	520	50	8	50	

[0270]

[表7-1]

双極型電池用樹脂集電体構成

実施例	M層積層方法	積層構成	金属および/または金属化合物からなる層 (M層、M'層)						貫通抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )
			M層			M'層			
			構成金属種	厚み $T_M$ ( $\mu\text{m}$ )	基材密着力 (N/15mm)	構成金属種	厚み $T_{M'}$ ( $\mu\text{m}$ )	基材密着力 (N/15mm)	
実施例1	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	3.5	銅	1	8.0	$1.4 \times 10^5$
実施例2	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	2.5	銅	1	2.5	$4.7 \times 10^3$
実施例3	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	2.5	銅	1	2.5	$3.2 \times 10^2$
実施例4	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	8.0	銅	1	8.0	$2.3 \times 10^9$
実施例5	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	4.0	銅	1	4.0	$1.3 \times 10^8$
実施例6	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	4.0	銅	1	4.0	$9.6 \times 10^9$
実施例7	真空蒸着	M層/P1層/P2層/M'層	アルミニウム	1	3.5	銅	1	3.5	$1.3 \times 10^6$
実施例8	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	3.5	銅	1	3.5	$6.2 \times 10^6$
実施例9	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	3.0	銅	1	4.0	$1.4 \times 10^6$

[表7-1]

[表7-2]

双極型電池用樹脂集電体構成

実施例	M層積層方法	積層構成	金属および/または金属化合物からなる層 (M層、M'層)						貫通抵抗率 (Ω cm)
			M層			M'層			
			構成金属種	厚みT <sub>M</sub> (μm)	基材密着力 (N/15mm)	構成金属種	厚みT <sub>M'</sub> (μm)	基材密着力 (N/15mm)	
実施例10	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	2.5	銅	1	4.0	9.2×10 <sup>8</sup>
実施例11	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	3.5	銅	1	4.5	8.0×10 <sup>6</sup>
実施例12	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	5.5	銅	1	7.0	4.0×10 <sup>4</sup>
実施例13	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	4.0	銅	1	4.0	8.5×10 <sup>3</sup>
実施例14	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	4.0	銅	1	4.0	6.5×10 <sup>3</sup>
実施例15	真空蒸着	M層/P2層/P1層/P2層/M'層	アルミニウム	1	3.5	銅	1	3.5	1.3×10 <sup>6</sup>
実施例16	真空蒸着	M層/P1層/P2層/M'層	アルミニウム	1	4.0	銅	1	4.0	2.1×10 <sup>6</sup>
実施例17	真空蒸着	M層/P1層/P2層/M'層	アルミニウム	1	5.0	銅	1	5.0	7.2×10 <sup>6</sup>
実施例18	真空蒸着	M層/P2層/P1層/P2層/M'層	アルミニウム	1	5.0	銅	1	5.0	6.8×10 <sup>6</sup>
比較例1	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	7.0	銅	1	7.0	>10 <sup>10</sup>
比較例2	真空蒸着	M層/P1層/M'層	アルミニウム	1	0.3	銅	1	0.3	4.0×10 <sup>1</sup>
比較例3	真空蒸着	M層/(P1層/P2層交互積層)/M'層	アルミニウム	1	1.8	銅	1	1.8	>10 <sup>10</sup>

[表7-2]

[表8]

【表8】

	生産適性		電気特性評価	加工適性評価	
	吐出安定性	フィルム製膜性	導電性	引っ張り後導電性	折り曲げ後導電性
実施例1	A	A	A	B	B
実施例2	B	A	AA	B	B
実施例3	B	A	AA	B	B
実施例4	A	A	C	C	B
実施例5	A	A	B	B	B
実施例6	A	C	C	C	A
実施例7	A	A	A	B	B
実施例8	A	B	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	B	A	A
実施例11	A	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A	B
実施例13	A	A	AA	A	B
実施例14	A	A	AA	A	B
実施例15	A	A	A	B	B
実施例16	A	A	A	AA	AA
実施例17	A	A	A	AA	AA
実施例18	A	A	A	AA	AA
比較例1	A	A	D	D	D
比較例2	D	D	AA	D	D
比較例3	A	A	D	D	D

[0273]

[表9]

【表9】

	双極型電池特性				
	電流値安定性	電池特性バラツキ	電池高温安定性	電池加熱変形耐久性	電池衝撃耐久性
実施例1	A	A	B	C	C
実施例2	AA	A	B	C	C
実施例3	AA	A	B	C	C
実施例4	C	A	C	C	C
実施例5	B	C	B	C	C
実施例6	C	AA	C	A	A
実施例7	A	A	B	C	C
実施例8	A	AA	A	B	A
実施例9	A	AA	A	B	B
実施例10	B	AA	A	A	B
実施例11	A	AA	A	A	A
実施例12	A	A	A	C	C
実施例13	AA	A	A	C	C
実施例14	AA	A	A	C	C
実施例15	A	A	B	C	C
実施例16	A	AA	A	AA	AA
実施例17	A	AA	A	AA	AA
実施例18	A	AA	A	AA	AA
比較例1	D	D	D	C	C
比較例2	AA	D	D	D	D
比較例3	D	D	D	C	C



## 請求の範囲

- [請求項1] 以下の(1)～(3)を満たすポリエステルフィルム。
- (1) 23℃65%RHにおける体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満。
- (2) フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。
- (3) 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有し、前記導電粒子がカーボン材である。
- [請求項2] 以下の(1')～(3')を満たす、ポリエステルフィルム。
- (1') フィルム厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満。
- (2') 導電粒子を1.0質量%以上30質量%以下含有するポリエステル樹脂層(P1層)を有する。
- (3') 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'を含有する。
- [請求項3] 前記P1層が次の(4)～(6)を満たす請求項2に記載のポリエステルフィルム。
- (4) 前記P1層に含有される導電粒子がカーボン材である。
- (5) 前記P1層がエーテル結合を主鎖に有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有する。
- (6) 前記P1層が融点の異なる少なくとも2つ以上のポリエステル樹脂を含有する。
- [請求項4] 次の(7)を満たす請求項3に記載のポリエステルフィルム。
- (7) 前記P1層は前記ポリエステルフィルムの少なくとも一方の最表層であり、前記P1層はジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする層からなる。
- [請求項5] 前記導電粒子がカーボン材であり、前記ポリエステルフィルムに含有されるカーボン材の体積基準平均分散径が、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $0.$

90  $\mu\text{m}$ 以下であり、分散個数が1.5個/ $\mu\text{m}^2$ 以上5.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下である請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項6] 前記導電粒子がカーボン材であり、前記カーボン材100質量%中、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびアセチレンブラックより選ばれる1種以上を合計で80質量%以上含有する請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項7] 前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満の導電粒子C1'および、アスペクト比が5以上の導電粒子C2'の少なくとも2種類の導電粒子を含有し、以下の方法で求めた前記P1層における前記導電粒子C2'の占める面積(SC2')に対する前記導電粒子C1'の占める面積(SC1')の割合が0.5倍以上5倍以下である請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

<各導電粒子が占める面積の測定方法>

走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-6700）を用いた観察倍率5000倍の断面像（画像内寸法：縦18.5  $\mu\text{m}$ ×横25  $\mu\text{m}$ ）を、画像解析ソフト（プラネترون（株）製、Image-Pro Plus Version 4.0 for “Windows”（登録商標））を用いて、以下の解析を行う。

（i）画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を25  $\mu\text{m}$ として設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

（二値化処理条件）

- ・『3×3』選択
- ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得

られた値を用いる

- ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示

二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

(粒子検出条件)

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
- ・『オブジェクトを測定』をチェック選択

(オブジェクト抽出オプション条件)

- ・4連結／8連結：4連結を選択
- ・『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択
- ・平滑化：0
- ・境界上を除外：『全ての境界』を選択。

(粒子解析条件)

得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト比 (Aspect 値) および面積 (Area 値) を用いて得られる画像内の各導電粒子のアスペクト比および面積を求める。

5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値 (例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する) をアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子 (導電粒子C1') のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子 (導電粒子C1') のアスペクト比とする。

同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比とする。

5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）、およびアスペクト比5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおける導電粒子C1'および導電粒子C2'のアスペクト比とする。

前記個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在する導電粒子（導電粒子C1'）の面積の総和（SC1'）を求める。続いてアスペクト比が5以上の領域に存在する導電粒子（導電粒子C2'）の面積の総和（SC2'）を求め、前記SC1'を前記SC2'で除した値を、サンプルの有する前記P1層における前記導電粒子C2'の占める面積（SC2'）に対する前記導電粒子C1'の占める面積（SC1'）の割合と見なす。

[請求項8]

前記P1層が、アスペクト比が1以上5未満のカーボン材C1および、アスペクト比が5以上のカーボン材C2の少なくとも2種類のカーボン材を含有し、以下の方法で求めた前記P1層における前記カーボン材C2の占める面積（SC2）に対する前記カーボン材C1の占める面積（SC1）の割合が0.5倍以上5倍以下である請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

<各カーボン材が占める面積の測定方法>

走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-6700）を用いた観察倍率5000倍の断面像（画像内寸法：縦18.5 $\mu$ m×横25

$\mu\text{m}$ ) を、画像解析ソフト (プラネترون (株) 製、Image-Pro Plus Version 4.0 for “Windows” (登録商標)) を用いて、以下の解析を行う。

(i) 画像解析条件

前記断面像をソフトにて取り込んだ後、『変換』メニュー下の『Gray Scale 8』コマンドを実行することで8ビットのグレイスケール処理を施す。続いて『校正』メニュー下の『空間校正』コマンドにて、取り込み画像の横幅を $25\mu\text{m}$ として設定する。その後、『処理』メニュー下の『二値化』コマンドを用いて二値化処理を行う。

(二値化処理条件)

- ・『 $3\times 3$ 』選択
- ・閾値設定：数値入力欄の右に配される自動検出ボタンを1度押し得られた値を用いる
- ・プレビュー条件：下地部分を白色、検出粒子を黒色で表示

二値化処理を施した後、『測定』メニュー下の『カウント／サイズ』コマンド画面を開き、以下の粒子検出条件、粒子解析条件を設定し、『カウント』実行することで検出される粒子の解析を行う。

(粒子検出条件)

- ・輝度レンジ選択：『暗い色のオブジェクトを自動抽出』を選択
- ・『オブジェクトを測定』をチェック選択

(オブジェクト抽出オプション条件)

- ・4連結／8連結：4連結を選択
- ・『予め選択』、『穴を埋める』のみをチェック選択
- ・平滑化：0
- ・境界上を除外：『全ての境界』を選択。

(粒子解析条件)

得られた画像から『カウント／サイズ』コマンド画面内のアスペクト

比 (Aspect 値) および面積 (Area 値) を用いて得られる画像内の各カーボン材のアスペクト比および面積を求める。

5つの異なる視野に関して、得られたアスペクト比を横軸に1以上10以下の区間では0.5毎に、アスペクト比10以上では区間を10毎に設け個数ヒストグラムを作成する。前記個数ヒストグラムにおいてアスペクト比が1以上5未満の領域に極大値が存在する場合は、その極大値を示す区間の最小値(例えば2以上2.5以下の区間が極大値となる場合は、2を極大値として採用する)をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)のアスペクト比とする。アスペクト比が1以上5未満の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)のアスペクト比とする。

同様にアスペクト比が5以上の領域に極大値が存在する場合は、その極大値をアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比とする。アスペクト比が5以上の領域に複数の極大ピークが存在する場合は、それらの縦軸値を用いた加重平均値をアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比とする。

5つの異なる視野それぞれに関して、アスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)、およびアスペクト比5以上の領域に存在するカーボン材(カーボン材C2)のアスペクト比をそれぞれ求め、各領域における5視野の平均値をポリエステルフィルムにおけるカーボン材C1およびカーボン材C2のアスペクト比とする。

前記個数ヒストグラムにて確認されたアスペクト比1以上5未満の領域に存在するカーボン材(カーボン材C1)の面積の総和(SC1)を求める。続いてアスペクト比が5以上の領域に存在するカーボン材

(カーボン材C 2)の面積の総和(S C 2)を求め、前記S C 1を前記S C 2で除した値を、サンプルの有する前記P 1層における前記カーボン材C 2の占める面積(S C 2)に対する前記カーボン材C 1の占める面積(S C 1)の割合と見なす。

[請求項9] 前記P 1層が融点の異なる少なくとも2つのポリエステル樹脂を含有する請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項10] 前記P 1層がジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項11] 前記導電粒子がカーボン材であり、前記P 1層の少なくとも片側にP 1層よりもカーボン材の含有量が低いポリエステル樹脂層(P 2層)をポリエステルフィルムの最外層として有し、前記P 1層におけるカーボン材の含有量を $M_{P1}$ (質量%)、前記P 2層におけるカーボン材の含有量を $M_{P2}$ (質量%)としたとき、 $M_{P1} - M_{P2} \geq 0.1$ を満たす、請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項12] 前記P 2層がジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数が9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする請求項11に記載のポリエステルフィルム。

[請求項13] 前記P 1層がエーテル結合を主鎖に有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有する請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項14] 一軸配向または二軸配向している、請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項15] フィルム面内の長手方向および幅方向の内、少なくとも片方の破断

強度が60MPa以上300MPa以下である請求項1または請求項2に記載のポリエステルフィルム。

[請求項16] 少なくとも、金属および／または金属系化合物からなる層、請求項1に記載のポリエステルフィルム、金属および／または金属系化合物からなる層をこの順で有する積層ポリエステルフィルム。

[請求項17] 次の(8)を満たす積層ポリエステルフィルム。

(8) 少なくとも、金属および／または金属系化合物からなる層、請求項4に記載のポリエステルフィルム、金属および／または金属系化合物からなる層をこの順で有する積層ポリエステルフィルムであり、前記ポリエステルフィルムの両側最表層が前記P1層であり、前記P1層の両側表面上に金属および／または金属系化合物からなる層を有する。

[請求項18] 片側表面における金属および／または金属系化合物からなる層がアルミニウム元素を含み、反対側表面における金属および／または金属系化合物からなる層が銅元素を含む請求項16または請求項17に記載の積層ポリエステルフィルム。

[請求項19] 前記銅元素を含む金属および／または金属系化合物からなる層が、ジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\alpha$ )、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂(樹脂 $\beta$ )を主成分とする層と接する請求項18に記載の積層ポリエステルフィルム。

[請求項20] 請求項1または2に記載のポリエステルフィルムの両側表面に、金属および／または金属系化合物からなる層を有し、前記ポリエステルフィルム表面と金属および／または金属系化合物からなる層との密着力が両面とも2N/15mm以上である積層ポリエステルフィルム。

[請求項21] 請求項1または2に記載のポリエステルフィルムの両側表面に、金属および／または金属系化合物からなる層を有し、積層ポリエステルフィルムの貫通方向の体積抵抗率が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上 $1.0$



× 10<sup>7</sup> Ω cm以下である積層ポリエステルフィルム。

[請求項22] 請求項1または請求項2に記載のポリエステルフィルムからなる樹脂集電体。

[請求項23] 請求項1または2に記載のポリエステルフィルムからなる双極型電池用樹脂集電体。

[請求項24] 請求項1または2に記載のポリエステルフィルムからなる双極型電池用樹脂集電体を有する双極型電池用電極であり、  
前記双極型電池用樹脂集電体はポリエステルフィルムの少なくとも片面側表層として、ジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂α）、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂β）を主成分とする表層を有し、  
前記双極型電池用電極は、前記双極型電池用樹脂集電体の前記表層側に負極活物質層を備え、前記表層とは反対側に正極活物質層を備える双極型電池用電極。

[請求項25] 請求項23に記載の双極型電池用樹脂集電体を備える蓄電素子。

[請求項26] 請求項24に記載の双極型電池用電極を少なくとも2つ有する蓄電素子であり、  
前記蓄電素子は少なくとも前記双極型電池用樹脂集電体、正極活物質層、電解質層、負極活物質層、および前記双極型電池用樹脂集電体をこの順で繰り返し積層された構成を有し、  
前記双極型電池用樹脂集電体はポリエステルフィルムの少なくとも片面側表層としてジカルボン酸成分と炭素数3以上16以下のジオール成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂α）、またはジオール成分と炭素数9以上16以下のジカルボン酸成分とを含むポリエステル樹脂（樹脂β）を主成分とする表層を有し、  
前記表層側に負極活物質層を有する、蓄電素子。

[請求項27] 請求項25に記載の蓄電素子を備える二次電池。

[請求項28] 請求項 2 7 に記載の二次電池を搭載した電動自動車。

[請求項29] 請求項 2 7 に記載の二次電池を搭載した電動飛翔体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006459

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08J 5/18</i>(2006.01)i; <i>B32B 7/025</i>(2019.01)i; <i>B32B 15/09</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/36</i>(2006.01)i; <i>H01G 9/048</i>(2006.01)i; <i>H01G 11/68</i>(2013.01)i; <i>H01M 4/66</i>(2006.01)i  FI: C08J5/18 CFD; H01G11/68; H01G9/048 Z; B32B27/36; B32B15/09 Z; B32B7/025; H01M4/66 A</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  C08J5/18; B32B7/025; B32B15/09; B32B27/36; H01G9/048; H01G11/68; H01M4/66; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B29D7/01; B29C55/00-55/30</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  Published registered utility model applications of Japan 1994-2024</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-137939 A (SHOWA DENKO K.K.) 01 June 2006 (2006-06-01) whole document, particularly, claims, paragraphs [0014], [0015], [0041], [0045]-[0052]	1, 10
X	JP 2007-231089 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 13 September 2007 (2007-09-13) whole document, particularly, claims, paragraphs [0009], [0012]-[0022], [0029], [0035]-[0038]	1, 2
A	JP 2020-157651 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 01 October 2020 (2020-10-01) whole document	1-29
A	JP 10-296889 A (TORAY IND., INC.) 10 November 1998 (1998-11-10) whole document	1-29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 April 2024		14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006459

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-074465 A (HAIPIRION KATARISHISU INTERNATL. INC.) 29 March 1991 (1991-03-29) whole document	1-29
A	JP 2014-114394 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 26 June 2014 (2014-06-26) whole document	1-29
A	JP 2003-082202 A (TORAY IND., INC.) 19 March 2003 (2003-03-19) whole document	1-29
A	JP 9-111135 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 28 April 1997 (1997-04-28) whole document	1-29
A	JP 2012-041561 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 01 March 2012 (2012-03-01) whole document	1-29

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/006459**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-137939 A	01 June 2006	WO 2006/041186 A1 whole document, particularly, claims, specification, page 38, lines 17-28, examples	
JP 2007-231089 A	13 September 2007	(Family: none)	
JP 2020-157651 A	01 October 2020	(Family: none)	
JP 10-296889 A	10 November 1998	US 6723400 B1 whole document	
		WO 1998/026922 A1	
		EP 888880 A1	
		CA 2224948 A	
		CN 1216021 A	
		KR 10-0588588 B1	
		SG 166665 A	
		SG 166666 A	
		TW 375569 B	
		CA 2224948 A1	
JP 3-074465 A	29 March 1991	US 5643990 A	
		WO 1991/003057 A1	
		EP 491728 A1	
		BR 9007593 A	
		AT E150895 T	
		CA 2065039 A	
		KR 10-0164612 B	
		AU 6291190 A	
		CA 2065039 A1	
JP 2014-114394 A	26 June 2014	(Family: none)	
JP 2003-082202 A	19 March 2003	(Family: none)	
JP 9-111135 A	28 April 1997	US 6184280 B1 whole document	
		WO 1997/015934 A1	
		EP 857349 A1	
		AU 7334696 A	
		CA 2235604 A	
		KR 10-1999-0064112 A	
JP 2012-041561 A	01 March 2012	JP 2004-339499 A	
		JP 2010-111876 A	
		JP 2012-82427 A	
		JP 2013-10971 A	
		JP 2014-40615 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08J 5/18(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; B32B 15/09(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i;                  H01G 9/048(2006.01)i; H01G 11/68(2013.01)i; H01M 4/66(2006.01)i                  FI: C08J5/18 CFD; H01G11/68; H01G9/048 Z; B32B27/36; B32B15/09 Z; B32B7/025; H01M4/66 A</p>																																					
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08J5/18; B32B7/025; B32B15/09; B32B27/36; H01G9/048; H01G11/68; H01M4/66; C08K3/00-13/08;                  C08L1/00-101/14; B29D7/01; B29C55/00-55/30</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年																											
日本国実用新案公報	1922-1996年																																				
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																																				
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																																				
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																																				
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-137939 A（昭和電工株式会社）01.06.2006（2006-06-01） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0014-0015、0041、0045-0052</td> <td>1,10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-231089 A（三菱マテリアル株式会社）13.09.2007（2007-09-13） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0009、0012-0022、0029、0035-0038</td> <td>1,2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-157651 A（三菱ケミカル株式会社）01.10.2020（2020-10-01） 文献全体</td> <td>1-29</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-296889 A（東レ株式会社）10.11.1998（1998-11-10） 文献全体</td> <td>1-29</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 3-074465 A（ハイピリオン・カタリシス・インターナショナル・インコーポレイ テツド）29.03.1991（1991-03-29） 文献全体</td> <td>1-29</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-114394 A（帝人デュボンフィルム株式会社）26.06.2014（2014-06-26） 文献全体</td> <td>1-29</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2006-137939 A（昭和電工株式会社）01.06.2006（2006-06-01） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0014-0015、0041、0045-0052	1,10	X	JP 2007-231089 A（三菱マテリアル株式会社）13.09.2007（2007-09-13） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0009、0012-0022、0029、0035-0038	1,2	A	JP 2020-157651 A（三菱ケミカル株式会社）01.10.2020（2020-10-01） 文献全体	1-29	A	JP 10-296889 A（東レ株式会社）10.11.1998（1998-11-10） 文献全体	1-29	A	JP 3-074465 A（ハイピリオン・カタリシス・インターナショナル・インコーポレイ テツド）29.03.1991（1991-03-29） 文献全体	1-29	A	JP 2014-114394 A（帝人デュボンフィルム株式会社）26.06.2014（2014-06-26） 文献全体	1-29	* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2006-137939 A（昭和電工株式会社）01.06.2006（2006-06-01） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0014-0015、0041、0045-0052	1,10																																			
X	JP 2007-231089 A（三菱マテリアル株式会社）13.09.2007（2007-09-13） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0009、0012-0022、0029、0035-0038	1,2																																			
A	JP 2020-157651 A（三菱ケミカル株式会社）01.10.2020（2020-10-01） 文献全体	1-29																																			
A	JP 10-296889 A（東レ株式会社）10.11.1998（1998-11-10） 文献全体	1-29																																			
A	JP 3-074465 A（ハイピリオン・カタリシス・インターナショナル・インコーポレイ テツド）29.03.1991（1991-03-29） 文献全体	1-29																																			
A	JP 2014-114394 A（帝人デュボンフィルム株式会社）26.06.2014（2014-06-26） 文献全体	1-29																																			
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																				
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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																																				
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																																				
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																				
“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																																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.05.2024</p>																																				
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>大村 博一 4F 3973</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																																				

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2003-082202 A (東レ株式会社) 19.03.2003 (2003 - 03 - 19) 文献全体	1-29
A	JP 9-111135 A (三菱マテリアル株式会社) 28.04.1997 (1997 - 04 - 28) 文献全体	1-29
A	JP 2012-041561 A (大阪瓦斯株式会社) 01.03.2012 (2012 - 03 - 01) 文献全体	1-29

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006459

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-137939 A	01.06.2006	WO 2006/041186 A1 文献全体、特に請求の範囲、明細書第38頁第17行-第28行、実施例	
JP 2007-231089 A	13.09.2007	(ファミリーなし)	
JP 2020-157651 A	01.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 10-296889 A	10.11.1998	US 6723400 B1 文献全体	
		WO 1998/026922 A1	
		EP 888880 A1	
		CA 2224948 A	
		CN 1216021 A	
		KR 10-0588588 B1	
		SG 166665 A	
		SG 166666 A	
		TW 375569 B	
		CA 2224948 A1	
JP 3-074465 A	29.03.1991	US 5643990 A	
		WO 1991/003057 A1	
		EP 491728 A1	
		BR 9007593 A	
		AT E150895 T	
		CA 2065039 A	
		KR 10-0164612 B	
		AU 6291190 A	
		CA 2065039 A1	
JP 2014-114394 A	26.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 2003-082202 A	19.03.2003	(ファミリーなし)	
JP 9-111135 A	28.04.1997	US 6184280 B1 文献全体	
		WO 1997/015934 A1	
		EP 857349 A1	
		AU 7334696 A	
		CA 2235604 A	
		KR 10-1999-0064112 A	
JP 2012-041561 A	01.03.2012	JP 2004-339499 A	
		JP 2010-111876 A	
		JP 2012-82427 A	
		JP 2013-10971 A	
		JP 2014-40615 A	