

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-540744

(P2010-540744A)

(43) 公表日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 9/26 (2006.01)	C 0 8 J 9/26 1 0 2	4 F 0 7 4
B 3 2 B 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 9/26 C E S	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 5/18	5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z	
	H 0 1 M 2/16 P	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-527555 (P2010-527555)	(71) 出願人	000221627
(86) (22) 出願日	平成19年10月5日 (2007.10.5)		東燃化学株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成22年5月27日 (2010.5.27)		東京都港区港南一丁目8番15号
(86) 国際出願番号	PCT/IB2007/004454	(74) 代理人	100071010
(87) 国際公開番号	W02009/044227		弁理士 山崎 行造
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009.4.9)	(74) 代理人	100121762
			弁理士 杉山 直人
		(74) 代理人	100126767
			弁理士 白銀 博
		(74) 代理人	100118647
			弁理士 赤松 利昭
		(74) 代理人	100138519
			弁理士 奥谷 雅子
		(74) 代理人	100138438
			弁理士 尾首 亘聰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリマー微多孔膜

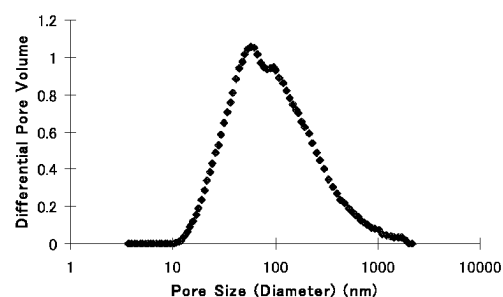
(57) 【要約】

【課題】改良された透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性を有する微多孔膜から電池セパレータを形成すること。

【解決手段】ポリエチレンを含んでいる微多孔膜であって、約100nm～約1,000nmの細孔直径の範囲にわたる曲線の下の面積が、約10nm～約1,000nmの細孔直径の範囲にわたる曲線の下に総面積の25%以上である微分細孔容積曲線を有する微多孔膜。

【選択図】なし

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンを含んでいる微多孔膜であって、 $100\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下の面積が、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下で総面積の25%以上である微分細孔容積曲線を有する微多孔膜。

【請求項 2】

ポリエチレンが、(a) $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン、および (b) 0質量%～7質量%の、 5×10^5 より大きい重量平均分子量を有する第二のポリエチレンを含んでおり、該質量パーセントが微多孔膜の質量基準である、請求項 1 に記載された微多孔膜。

10

【請求項 3】

ポリプロピレンをさらに含んでいる、請求項 1 または 2 に記載された微多孔膜。

【請求項 4】

微多孔膜中のポリプロピレンの量が、微多孔膜の質量基準で0質量%～25質量%の範囲にある、請求項 3 に記載された微多孔膜。

【請求項 5】

$3 \times 10^2\text{ nm}$ 以上の表面粗さを有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 6】

第一のポリエチレンが5～100の分子量分布を有する高密度ポリエチレンであり、かつ、第二のポリエチレンが 1×10^6 より大きい重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレンである、請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

20

【請求項 7】

ポリプロピレンが $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の重量平均分子量を有する、請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 8】

ポリプロピレンが、以下の

(i) 80 J/g 以上の融解熱、

(ii) 1～100の分子量分布、

(iii) アイソタクチックの立体規則性、

(iv) 少なくとも 160°C の融解ピーク（第二回目の融解）、

(v) 230°C の温度で測定されたときに15以上のトルートン比、または

(vi) 230°C の温度および 25 秒^{-1} のひずみ速度において50,000 Pa・秒

30

以上の伸長粘度

のうちの1以上によって特性付けられてなる、請求項 3～7 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 9】

負極、正極、該負極および該正極と接触している電解質、ならびに該負極と該正極との間に置かれた少なくとも1のセパレータを含んでいる電池であって、該セパレータが請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる電池。

40

【請求項 10】

請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる第一の層、および少なくとも1の第二の層を有する、多層微多孔膜。

【請求項 11】

(a) 請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる、第一の層および第三の層であって、該第一および第三の層が多層微多孔膜の表面層であるもの、ならびに (b) 該第一および第三の層の間に置かれた少なくとも1の第二の層を有する、多層微多孔膜。

【請求項 12】

(a) 第一の層および第三の層であって、該第一および第三の層が多層微多孔膜の表面層であるもの、ならびに (b) 請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる少なくとも1

50

の第二の層であって、該第二の層が該第一および第三の層の間に置かれているものを有する、多層微多孔膜。

【請求項 13】

負極、正極、該負極および該正極と接触している電解質、ならびに該負極と該正極との間に置かれた少なくとも 1 のセパレータを含んでいる電池であって、該セパレータが請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜を含んでいる電池。

【請求項 14】

- (1) (a) 希釈剤、および
- (b) ポリエチレン

を一緒にして、ポリオレフィン溶液を形成する段階、

10

- (2) 該ポリオレフィン溶液をダイを通して押出して、押出成形物を形成する段階、

- (3) 該押出成形物を冷却して、冷却された押出成形物を形成する段階、

- (4) 該冷却された押出成形物の総ポリエチレンのおよその $T_{cd} \sim T_{cd} + 30^{\circ}\text{C}$ の延伸温度において、該冷却された押出成形物を少なくとも 1 軸方向に延伸して、延伸されたシートを形成する段階、

- (5) 該延伸されたシートから該希釈剤の少なくとも一部を除いて、膜を形成する段階、

- (6) 該膜を少なくとも 1 軸方向に約 1.1～1.8 倍の倍率まで延伸して、延伸された膜を形成する段階、および

20

- (7) 該延伸された膜を熱固定して、微多孔膜を形成する段階
- を含む微多孔膜をつくる方法であって、該微多孔膜が、 $100\text{nm} \sim 1,000\text{nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下の面積が $10\text{nm} \sim 1,000\text{nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下に総面積の 25% 以上である微分細孔容積曲線を有する方法。

【請求項 15】

ポリオレフィン溶液中のポリエチレンが、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン、0 質量%～7 質量%の、 5×10^5 より大きい重量平均分子量を有する第二のポリエチレンを含み、該質量パーセントが該ポリオレフィン溶液中の該ポリエチレンの質量基準である、請求項 14 に記載された方法。

【請求項 16】

ポリオレフィン溶液が、該ポリオレフィン溶液中のポリエチレンとポリプロピレンとの総質量基準で、0 質量%～25 質量%のポリプロピレンをさらに含む、請求項 14 または 15 に記載された方法。

30

【請求項 17】

段階 (4) と (5) との間に、延伸されたシートが $T_{cd} \sim T_m$ の範囲の温度で熱固定される熱固定処理段階 (4i)、段階 (4i) の後および段階 (5) の前に、延伸されたシートがポリオレフィンの結晶分散温度～ポリオレフィンの融点 $+10^{\circ}\text{C}$ の温度で、加熱されたロールと接触する熱ロール処理段階 (4ii)、ならびに段階 (4ii) の後および段階 (5) の前に、延伸されたシートが熱溶媒と接触される熱溶媒処理段階 (4iii) をさらに含む、請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載された方法。

【請求項 18】

40

段階 (5) と (6) との間に実施される、膜が $T_{cd} \sim T_m$ の範囲の温度で熱固定される熱固定処理段階 (5i)、ならびに段階 (5i) の後および段階 (6) の前に、熱固定された膜が α 線、 β 線、 γ 線および電子線のうちの 1 以上から選択された電離放射線によって架橋される架橋段階 (5ii) をさらに含む、請求項 14～17 のいずれか 1 項に記載された方法。

【請求項 19】

段階 (7) の後に、熱固定された微多孔膜が、モノマーグラフト処理、界面活性剤処理およびコロナ放電処理のうちの 1 以上によってより親水性にされる親水化処理段階 (7i) をさらに含む、請求項 14～18 のいずれか 1 項に記載された方法。

【請求項 20】

50

段階（７）の後に、熱固定された微多孔膜が、多孔性ポリプロピレン、多孔性フッ素樹脂、多孔性ポリイミドおよび多孔性ポリフェニレンスルフィドのうちの１以上でコーティングされる表面コーティング処理段階（８）をさらに含む、請求項１４～１９のいずれか１項に記載された方法。

【請求項２１】

ポリオレフィン溶液中のポリオレフィンの濃度が該ポリオレフィン溶液の質量基準で２５～５０％である、請求項１４～２０のいずれか１項に記載された方法。

【請求項２２】

少なくとも３．８の正規化された電解質溶液吸収速度によって特性付けられてなる微多孔膜。

【請求項２３】

１０～１００マイクロメートルの平均厚さ、１３０℃～１４０℃の範囲のシャットダウン温度、１４５℃～約１９０℃の範囲のメルトダウン温度、９０，０００ｋＰａ以上の引張破断強度および４０％以上の空孔率を有する、請求項２２に記載された微多孔膜。

【請求項２４】

負極、正極、該負極および該正極と接触している電解質、ならびに該負極と該正極との間に置かれた少なくとも１のセパレータを含んでいる電池であって、該セパレータが請求項２２または２３に記載された微多孔膜を含んでいる電池。

【請求項２５】

電荷の供給源または吸収源として使用されるものである、請求項２４に記載された電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、１以上のポリマーを含んでいる微多孔膜であって、好適な透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性を有する微多孔膜に関する。本発明は、このような微多孔膜を製造する方法、このような膜を電池セパレータとして使用する電池を製造する方法、およびこのような電池を電荷の供給源または吸収源として使用する方法にも関する。

【背景技術】

【０００２】

微多孔膜は、たとえば燃料電池およびバッテリーのような電気化学電池の中の電極の接触を防ぐためのセパレータとして有用である。たとえば、一次電池および二次電池、たとえばリチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル亜鉛二次電池、銀亜鉛二次電池等の中のセパレータとして、微多孔膜は使用されることができる。ポリオレフィン微多孔膜が電池セパレータとして、特にリチウムイオン電池セパレータとして使用されるときは、膜の性能が電池の特性、生産性、および安全性に有意な影響を与える。したがって、ポリオレフィン微多孔膜は適切な透過性、機械的特性、耐熱性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等を備えなければならない。周知のように、電池の改良された安全性のために、特に使用条件下にある間、高温度にさらされる電池では、電池は比較的低いシャットダウン温度および比較的高いメルトダウン温度を有することが望ましい。高い電池容量のためには、高いセパレータ透過性が望ましい。高い機械的強度を有するセパレータは耐久性がより高く、また電池の改良された組立て・作製特性のためにも望ましい。

【０００３】

電池セパレータとして使用されるポリオレフィン微多孔膜の特性を改良するために、材料の組成、延伸条件、熱処理条件等の最適化が提案されている。たとえば、特許文献１は、改良された細孔径および単一の細孔径分布を有するポリオレフィン微多孔膜を開示している。該膜は、 7×10^5 以上の重量平均分子量（「 M_w 」）を有する超高分子量ポリエチレン１質量％以上を含有するポリエチレン樹脂からつくられ、該ポリエチレン樹脂は１

10

20

30

40

50

0～300の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）を有し、また該ポリオレフィン微多孔膜は35～95%の空孔率、0.05～0.2μmの平均貫通細孔径、0.2kg以上の破断強度（15mm幅）および1.5以下の細孔径分布（最大細孔径／平均貫通細孔径）を有する。上記のポリエチレン樹脂と成膜用溶媒との溶融ブレンド体をダイを通して押出し、冷却することによって得られたゲル状シートを上記のポリエチレン樹脂の結晶分散温度（「Tcd」）～融点＋10℃の温度において延伸し、ゲル状シートから成膜用溶媒を除き、得られた膜を上記のポリエチレン樹脂の融点－10℃以下の温度において面積倍率で1.5～3倍まで再び延伸し、そしてこれを上記のポリエチレン樹脂の結晶分散温度～融点の温度において熱固定することによって、この微多孔膜は製造される。

【0004】

特許文献2は、好適な強度および透過性ならびに局所的な透過性変動のない均一な多孔性表面を有するポリオレフィン微多孔膜を開示している。該膜は、ポリオレフィン樹脂から、たとえば50,000以上および5,000,000未満のMw、ならびに1以上～30未満の分子量分布を有する高密度ポリエチレンからつくられており、これは、20～100nmの平均マイクロフィブリルサイズおよび40～400nmの平均マイクロフィブリル間隔を有する均一に分散されたマイクロフィブリルによって形成された微細な空隙を持つ網状組織構造を有する。上記のポリオレフィン樹脂と成膜用溶媒との溶融ブレンド体をダイを通して押出し、冷却することによって得られたゲル状シートを上記のポリオレフィン樹脂の融点－50℃以上および融点未満の温度において延伸し、ゲル状シートから成膜用溶媒を除き、これを上記のポリオレフィン樹脂の融点－50℃～融点の範囲の温度において1.1～5倍まで再び延伸し、そしてこれを上記のポリオレフィン樹脂の結晶分散温度～融点の温度において熱固定することによって、この微多孔膜は製造される。

【0005】

特許文献3は、改良された透過性のポリオレフィン微多孔膜を開示しており、これは、 5×10^5 以上のMwを有する微細なポリエチレンフィブリル、またはこのようなポリエチレンを含んでいる組成物によって特性付けられる。該ポリオレフィン微多孔膜は0.05～5μmの平均細孔径を有し、膜表面に対して80～100°の角度θにあるラメラの割合は、長手方向および横手方向の断面において40%以上である。このポリエチレン組成物は、 7×10^5 以上の重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレン1～69重量%、高密度ポリエチレン98～1重量%、および低密度ポリエチレン1～30重量%を含んでいる。上記のポリエチレンまたはその組成物と成膜用溶媒との溶融ブレンド体をダイを通して押出し、冷却によって得られたゲル状シートを延伸し、これを上記のポリエチレンまたはその組成物の結晶分散温度～（融点＋30℃）の温度において熱固定し、そして成膜用溶媒を除くことによって、この微多孔膜は製造される。

【0006】

特許文献4は、改良された透過性、微粒子阻止性能および強度を有する微多孔膜を開示している。該膜は、380,000未満のMwを有するポリエチレン樹脂を用いてつくられる。該膜は50～95%の空孔率、0.01～1μmの範囲の平均細孔径を有する。この微多孔膜は、微多孔膜全体にわたって互いに結合された0.2～1μmの平均直径を有するマイクロフィブリルによって形成された3次元網状組織骨格、および該骨格によって規定された開口部を有し、その結果、該開口部は0.1μm以上および3μm未満の平均直径を有している。上記のポリエチレン樹脂と成膜用溶媒との溶融ブレンド体をダイを通して押出し、冷却によって得られたゲル状シートから成膜用溶媒を除き、これを20～140℃の温度において2～4倍まで延伸し、そして延伸された膜を80～140℃の温度において熱処理することによって、この微多孔膜は製造される。

【0007】

膜の内部構造を変更することは、所望の膜特性の少なくとも一部に好ましい影響を潜在的に与え得ることが示唆されている。この点に関し、無機酸化物、たとえばケイ素酸化物を含む組成物から膜を製造することが提案されており、該ケイ素酸化物はその後、仕上げられた膜から無機塩基を用いて浸出されることができる。このような方法は膜内にケイ素

10

20

30

40

50

酸化物の望ましくない残留物を不可避免的に残すだろうから、好ましくない。

【0008】

特許文献5は、好適なシャットダウン特性、メルトダウン特性、寸法安定性および高温強度を備えたポリオレフィン微多孔膜を開示している。(a) ポリエチレン樹脂であって、8～60質量%の10,000以下の分子量を有する成分、11～100の M_w/M_n (この式中、 M_n は該ポリエチレン樹脂の数平均分子量である。)および100,000～1,000,000の粘度平均分子量(「 M_v 」)を有するもの、ならびに(b) ポリプロピレンを含んでいるポリオレフィン組成物を用いて、該膜はつくられる。該膜は20～95%の空孔率、および100℃において10%以下の熱収縮率を有する。上記のポリオレフィンと成膜用溶媒との溶融ブレンド体をダイを通して押出し、冷却によって得られたゲル状シートを延伸し、成膜用溶媒を除き、そして該シートをアニールすることによって、このポリオレフィン微多孔膜は製造される。

10

【0009】

電池セパレータ特性、たとえば透過性、機械的強度、寸法安定性、熱膨張率、シャットダウン特性およびメルトダウン特性は一般的に重要と考えられる。これらの特性に加えて、電池の生産性に関連したセパレータ特性、たとえば電解質溶液吸収性、および電池サイクル特性、たとえば電解質溶液保持性も重要であると考えられる。これらの特性のうちの2以上、たとえば熱膨張率および電解質保持性を同時にバランスさせまたは最適化することは重要であり得る。たとえば、リチウムイオン電池の電極はリチウムの侵入および離脱に応じて膨張および収縮し、したがって電池容量の増加はより大きい膨張比をもたらす。電極が膨張するとセパレータは圧縮されるので、圧縮されたときにセパレータは電解質溶液保持性のできる限り小さい減少を被ることが望まれる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平6-240036号公報

【特許文献2】国際公開第1999/48959号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2000/20492号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2002/072248号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2005/113657号パンフレット

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

改良された微多孔膜が特許文献1～5に開示されているけれども、その上、さらなる改良が、特に膜透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性の諸特性において依然として必要とされている。したがって、改良された透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性を有する微多孔膜から電池セパレータを形成することが望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

1の実施態様では、本発明は、改良された透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性を有する微多孔膜の発見に関する。約100nm～約1000nmの範囲の細孔サイズを有する十分な数の細孔を有して、所望の量の電解質溶液吸収性を達成し、かつ約1nm～約100nmの範囲の細孔サイズを有する十分な数の細孔を有して、微多孔膜の強度が有意には低下しない微多孔膜が発見された。

40

【0013】

1の実施態様では、本発明は、微分細孔容積曲線の下の面積の少なくとも約25%が、約100nm～約1,000nmの範囲の直径を有する細孔に関連付けられるような細孔サイズ分布によって特性付けられる細孔を含んでいるポリオレフィン微多孔膜に関する。

【0014】

50

この文脈では、微分細孔容積は $dV_p / d \log(r)$ として表され、ここで V_p は細孔容積であり、 r は細孔半径である。 $\log r$ は 10 を底とする半径 r の対数である。細孔直径の対数の関数として該曲線をプロットするのが便利である。

【発明の効果】

【0015】

関連した実施態様では、細孔サイズ（たとえば、細孔が近似的に円筒状であるときは細孔直径）の関数としての微分細孔容積の曲線は多モード性（多峰性）である、すなわちこれは少なくとも 2 のピークによって特性付けられる。このような膜は、改良された透過性、機械的強度、耐熱収縮性、耐圧縮性および電解質溶液吸収性の特徴を有することが発見された。ポリオレフィン溶液を 1 以上のダイを通して押出すことによって、この微多孔膜は得られることができる。

10

【0016】

1 以上の希釈剤およびポリオレフィン樹脂から、ポリオレフィン溶液は製造されることができる。ポリオレフィン溶液はポリエチレン樹脂から製造されることができる。

【0017】

1 の実施態様では、ポリエチレン樹脂は、

(a) 約 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン樹脂、および

(b) 7 質量%以下の第二のポリエチレン樹脂であって、 1×10^6 以上の重量平均分子量を有するもの

20

を含んでおり、質量パーセントは樹脂 (a) および (b) の合計質量基準である。

【0018】

他の実施態様では、ポリオレフィン溶液はポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂から製造される。たとえば、ポリオレフィン溶液は (c) 25 質量%以下のポリプロピレン樹脂から製造されることができ、質量パーセントはポリオレフィン溶液中の (a) 第一および (b) 第二のポリエチレンの質量ならびに (c) ポリプロピレンの質量の合計質量基準である。1 の実施態様では、ポリオレフィン樹脂はポリエチレン（たとえば、第一のポリエチレン）から本質的になり、他の実施態様では、ポリエチレン樹脂はポリエチレンから本質的になる。ポリオレフィン溶液のポリオレフィンではない部分は、希釈剤および/または添加剤であることができ、そのいくつかは以下に記載される。

30

【0019】

ポリオレフィン溶液は押出された後冷却されて、冷却された押出成形物になることができ、これは、たとえばゲル状の成型物またはシートの形態をすることができる。押出成形物または冷却された押出成形物は、多孔性シートを形成するために、少なくとも 1 軸方向に延伸され、かつ希釈剤の少なくとも一部が除かれることができる。多孔性シートは高められた温度で 1.1 ~ 1.8 倍の範囲の倍率まで少なくとも 1 軸方向に延伸されて、延伸された多孔性シートを形成することができる。多孔性シートを延伸するこの段階は、「第二」の延伸段階と呼ばれて、押出成形物または冷却された押出成形物を延伸する段階と区別されることができる。したがって、第二の延伸段階の間の高められた温度は、第二の延伸温度と呼ばれることができる。第二の延伸に引き続いて、延伸された多孔性シートは、微多孔膜を形成するために、第二の延伸温度 $\pm 6^\circ\text{C}$ の範囲の熱固定温度で熱固定されることができる。1 の実施態様では、熱固定温度は第二の延伸温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 、または $\pm 3^\circ\text{C}$ 、または $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲にある。

40

【0020】

1 の実施態様では、ポリオレフィン微多孔膜は、少なくとも 2 のモードを有する微分細孔容積曲線（時には、慣用的に細孔サイズ分布曲線と呼ばれる。）によって特性付けられる。1 のモードまたはピークは一般に、約 $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の細孔サイズを有する膜中の緻密なドメインに関連付けられる。少なくとも 1 の第二のモードは、約 $0.08 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔サイズを有する、より粗大なドメインに対応する。たとえば、図 1 および 2 を参照せよ。モードは微分細孔容積曲線中のはっきりと識別できるど

50

ークとして存在してもよいが、それは必須ではない。というのは、たとえば細孔サイズ測定のために選択された分解能のレベル、水銀圧入速度、加圧量等々に応じて、モードは曲線上のショルダーまたは変曲点として現われることがあるからである。1の実施態様では、緻密なドメイン（相対的に小さい細孔）と粗大なドメイン（相対的に大きい細孔）との細孔容積比は0.5～49である。1の実施態様では、ポリオレフィン微多孔膜は、約 $3 \times 10^2 \text{ nm}$ ～約 $3 \times 10^3 \text{ nm}$ の範囲の表面粗さを有する。この範囲内の表面粗さを有する膜は、電池セパレータとして使用されたときに電解質溶液との十分に大きい接触面積を有しており、好適な電解質溶液吸収特性を示すと考えられる。

【0021】

1の実施態様では、(1)ポリオレフィン溶液を形成するために、(a)ポリエチレン樹脂の質量基準で7質量%以下の、 1×10^6 以上の重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレンを含有するポリエチレン樹脂、および(b)成膜用溶媒を溶融ブレンドして、好ましくはこのポリオレフィン溶液がその質量基準で25～50質量%の溶媒濃度を有する段階、(2)ポリオレフィン溶液をダイを通して押出して押出成形物を形成する段階、(3)押出成形物を冷却してゲル状シートを形成する段階、(4)ポリエチレン樹脂の結晶分散温度(「 T_{cd} 」)～ $T_{cd} + 30^\circ\text{C}$ の範囲の第一の延伸温度において、ゲル状シートを延伸する段階、(5)延伸されたゲル状シートから成膜用溶媒を除いて膜を形成する段階、(6)該膜を第二の延伸温度において少なくとも1軸方向に1.1～1.8倍の倍率まで延伸して、延伸された膜を形成する段階、そして(7)ポリオレフィン微多孔膜を形成するために、延伸された膜を $T_{cd} \sim T_m$ の範囲の熱固定温度において熱固定する段階を含む方法によって、ポリオレフィン微多孔膜はつくられる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】実施例3のサンプルについて微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ を示すグラフである。約1nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下の総面積は1.0である。約100nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下面積は0.43である。したがって、曲線の下面積の約43%は約100nm～約1000nmの範囲の細孔サイズを有する細孔に関連付けられる。

【図2】実施例7のサンプルについて微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ を示すグラフである。約1nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下総面積は1.07である。約100nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下面積は0.502である。したがって、曲線の下面積の約47%は約100nm～約1000nmの範囲の細孔サイズを有する細孔に関連付けられる。

【図3】比較例2のサンプルについて微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ を示すグラフである。約1nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下総面積は0.48である。約100nm～約1000nmの細孔サイズの範囲にわたる曲線の下面積は0.075である。したがって、曲線の下面積の約16%は約100nm～約1000nmの範囲の細孔サイズを有する細孔に関連付けられる。

【図4】水銀圧入細孔サイズ測定法の図解を示す図である。

【図5】(実施例7の)ハイブリッド構造を有する微多孔膜についての V_p (細孔容積)を示すグラフである。

【図6】ハイブリッド構造を有さない微多孔膜についての微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ を示すグラフである。該膜はポリエチレンを含有するが、ポリプロピレンを含有しない。

【図7】ハイブリッド構造を有する微多孔膜についての微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

[1] 融解物の製造

【0024】

10

20

30

40

50

本発明は、高められた特性、とりわけ電解質注入および圧縮の高められた特性を有する微多孔膜をつくる方法に関する。1の実施態様では、ある特定のポリエチレン樹脂および任意的なある特定のポリプロピレン樹脂が、たとえば溶融ブレンドすることによって一緒にされて、ポリオレフィン組成物を形成することができる。

【0025】

1の実施態様では、ポリオレフィン組成物は、ポリエチレン、たとえば(a)約 2.5×10^5 ～約 5×10^5 の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン樹脂を含んでいる。他の実施態様では、ポリオレフィン組成物はポリエチレンおよびポリプロピレンを含んでいる。さらに他の実施態様では、ポリオレフィン組成物は(a)第一のポリエチレン樹脂、(b)約0%～約7%の、約 5×10^5 ～約 1×10^6 の重量平均分子量を有する第二のポリエチレン樹脂、および(c)0%～約25%の、約 3×10^5 ～約 1.5×10^6 の重量平均分子量を有するポリプロピレン樹脂から製造される。

10

【0026】

さらに他の実施態様では、ポリオレフィン組成物は、ポリエチレン樹脂、および該ポリオレフィン組成物の質量基準で25質量%～65質量%の、または30質量%～55質量%のポリプロピレン樹脂から製造される。

【0027】

(a) ポリエチレン樹脂

【0028】

微多孔膜は、希釈剤およびポリオレフィンを含んでいるポリオレフィン溶液から製造される。ポリオレフィンは、ポリエチレン、または任意的にポリエチレンおよびポリプロピレンを含んでいることができる。好適なポリエチレンおよびポリプロピレンの非限定的な実施例が、これから記載される。

20

【0029】

(i) 組成物

【0030】

第一のポリエチレンは約 1×10^4 ～約 5×10^5 の範囲の重量平均分子量Mwを有する。第一のポリエチレンは、高密度ポリエチレン(「HDPE」)、中密度ポリエチレン(「MDPE」)、分枝状低密度ポリエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレンのうちの少なくとも1を含んでいることができる。第一のポリエチレンがHDPEであるときは、HDPEのMwは、たとえば約 1×10^5 ～約 5×10^5 の、または約 2×10^5 ～約 4×10^5 の範囲にあることができる。

30

【0031】

第一のポリエチレン樹脂は、たとえば 2.5×10^5 ～ 5×10^5 の重量平均分子量および約5～約100の分子量分布を有する高密度ポリエチレン(HDPE)樹脂であることができる。本発明に用いられる第一のポリエチレン樹脂の非限定的な実施例は、約 2.5×10^5 ～約 4×10^5 の重量平均分子量および約7～約50の分子量分布を有するものである。第一のポリエチレン樹脂は、エチレンホモポリマー、またはエチレン/α-オレフィンコポリマー、たとえば少量の、例を挙げれば約5モル%の第三のα-オレフィンを含むものであることができる。第三のα-オレフィンは、エチレンではなく、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレートもしくはスチレン、またはこれらの組み合わせである。このようなコポリマーは、好ましくはシングルサイト触媒を用いて製造される。

40

【0032】

第二のポリエチレン樹脂、たとえば超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)樹脂は、 5×10^5 より大きい重量平均分子量を有する。第二のポリエチレンのMwは、たとえば約 1×10^6 ～ 1.5×10^6 、または約 1×10^6 ～ 5×10^6 、または約 1×10^6 ～ 3×10^6 の範囲にあることができる。第二のポリエチレン樹脂は、エチレンホモポリマー、またはエチレン/α-オレフィンコポリマー、たとえば少量の、例を挙げれば約5モ

50

ル%の第三の α -オレフィンを含有するものであることができる。第三の α -オレフィンは、エチレンではなく、たとえばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレートもしくはスチレン、またはこれらの組み合わせであることができる。このようなコポリマーは、好ましくはシングルサイト触媒を用いて製造される。

【0033】

(ii) 分子量分布 M_w/M_n

【0034】

M_w/M_n は分子量分布の尺度である。この値が大きければ大きいほど、分子量分布はそれだけ広くなる。本発明に用いられるポリエチレン組成物全体の M_w/M_n は、好ましくは約5～約100、たとえば約7～約50である。 M_w/M_n が5より小さいと、より高分子量の成分の割合が高すぎて、溶融押出を容易に実施することができない。他方、 M_w/M_n が100より大きいと、より低分子量の成分の割合が高すぎて、得られた微多孔膜の強度の減少をもたらす。ポリエチレン（ホモポリマーまたはエチレン/ α -オレフィンコポリマー）の M_w/M_n は、多段階重合によって適切に調節されることができる。多段階重合方法は、好ましくは第一段階で高分子量ポリマー成分を形成し、そして第二段階で低分子量ポリマー成分を形成することを含む2段階重合方法である。本発明に用いられるポリエチレン組成物では、 M_w/M_n が大きければ大きいほど、より高分子量のポリエチレンとより低分子量のポリエチレンとの間にそれだけ大きい M_w の差が存在することになり、逆の場合も同様である。ポリエチレン組成物の M_w/M_n は、成分の分子量および混合割合によって適切に調節されることができる。

【0035】

(b) ポリプロピレン樹脂

【0036】

ポリオレフィン溶液は任意的にポリプロピレン樹脂を含有することができる。たとえば、本発明に任意的に用いられるポリプロピレン樹脂は、約 3×10^5 ～約 1.5×10^6 、たとえば約 6×10^5 ～約 1.5×10^6 の重量平均分子量、80 J/g以上の、非限定的な実施例については約80～約120 J/gの融解熱、および約1～約100の、たとえば約1.1～約50の分子量分布を有することができ、かつプロピレンホモポリマーまたはプロピレンと他の、すなわち第四のオレフィンとのコポリマーであることができる。もっとも、ホモポリマーが好ましい。任意的に、ポリプロピレンは、少なくとも約160℃の融解ピーク（第二回目の融解）を有するアイソタクチックポリプロピレンであってもよい。任意的に、ポリプロピレンは、230℃の温度および25秒⁻¹のひずみ速度で測定されたときに15以上のトルートン比（Trouton's ratio）を有していてもよい。任意的に、ポリプロピレンは、230℃の温度および25秒⁻¹のひずみ速度において50,000 Pa・秒以上の伸長粘度を有していてもよい。ポリプロピレンがコポリマーであるときは、該コポリマーはランダムまたはブロックコポリマーであることができる。第四のオレフィンは、プロピレン以外のオレフィンであり、 α -オレフィン、たとえばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、スチレン等、およびジオレフィン、たとえばブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を包含する。プロピレンコポリマー中の第四のオレフィンの割合は、好ましくは微多孔膜の特性、たとえば耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等を悪化させない範囲にあり、好ましくは約10モル%未満、たとえば約0～約10モル%未満である。

【0037】

1の実施態様では、ポリオレフィン組成物中のポリプロピレン樹脂の量は、該ポリオレフィン組成物の質量の100%基準で55質量%以下、または40質量%以下、または25質量%以下である。この実施態様では、ポリプロピレン樹脂の割合は、ポリオレフィン組成物の、たとえば約5～約20質量%、さらなる実施例としては約7～約15質量%であることができる。

【0038】

(2) 他の成分

【0039】

上記の成分に加えて、ポリオレフィン溶液は、(a) 付加的なポリオレフィンおよび／または (b) 約 170℃ 以上の融点もしくはガラス転移温度 (T_g) を有する耐熱性ポリマー樹脂を、微多孔膜の特性を悪化させない量、たとえばポリオレフィン組成物基準で 10 質量% 以下の量において含有することができる。ポリオレフィン溶液に無機酸化物、たとえばケイ素酸化物を添加することは必ずしも必要ではなく、したがって 1 の実施態様では、ポリオレフィン溶液は、添加された無機酸化物を含有していない。関連した実施態様では、ポリオレフィン溶液は有意の量の無機酸化物、たとえばケイ素酸化物を含有していない。この文脈では、「有意の量の無機酸化物を含有していない」の語句は、このような酸化物の含有量がポリオレフィン溶液の重量基準で 0.1 重量% 未満、または 0.01 重量% 未満、0.001 重量% 未満、または 100 重量 ppm 未満であることを意味する。

10

【0040】

(a) 付加的なポリオレフィン

【0041】

付加的なポリオレフィンは、(a) ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびエチレン／ α -オレフィンコポリマーであって、これらのそれぞれが $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ の Mw を有することができるもの、ならびに (b) $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ の Mw を有するポリエチレンワックス、のうちの少なくとも 1 であることができる。ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレートおよびポリスチレンはホモポリマーに限定されないで、さらに他の α -オレフィンを有するコポリマーであってもよい。

20

【0042】

(b) 耐熱性樹脂

【0043】

耐熱性樹脂は、たとえば (a) 約 170℃ 以上の融点を有する非晶質樹脂であって、部分的に結晶質であってもよいもの、および (b) 約 170℃ 以上の T_g を有する完全に非晶質の樹脂、ならびにこれらの混合物であることができる。融点および T_g は、JIS K 7121 法に準拠して示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定される。耐熱性樹脂の具体的な例は、ポリエステル、たとえばポリブチレンテレフタレート (融点: 約 160 ~ 230℃)、ポリエチレンテレフタレート (融点: 約 250 ~ 270℃) 等、フッ素樹脂、ポリアミド (融点: 約 215 ~ 265℃)、ポリアリーレンスルフィド、ポリイミド (T_g: 280℃ 以上)、ポリアミドイミド (T_g: 280℃)、ポリエーテルスルホン (T_g: 223℃)、ポリエーテルエーテルケトン (融点: 334℃)、ポリカーボネート (融点: 220 ~ 240℃)、酢酸セルロース (融点: 220℃)、三酢酸セルロース (融点: 300℃)、ポリスルホン (T_g: 190℃)、ポリエーテルイミド (融点: 216℃) 等を含む。

30

40

【0044】

含有量

【0045】

付加的なポリオレフィンおよび耐熱性樹脂の総量は、ポリオレフィン溶液の 100 質量% 当たり、好ましくは 20 質量% 以下、たとえば約 0 ~ 約 20 質量% である。

【0046】

〔2〕微多孔膜の製造方法

【0047】

本発明は、(1) ある特定のポリオレフィン (一般にポリオレフィン樹脂の形態をしているもの) および少なくとも 1 の溶媒または希釈剤と一緒にしてポリオレフィン溶液を形

50

成する段階、(2) 該ポリオレフィン溶液をダイを通して押出して押出成形物を形成する段階、(3) 該押出成形物を冷却して冷却された押出成形物を形成する段階、(4) 該冷却された押出成形物をある特定の温度において延伸して延伸されたシートを形成する段階、(5) 該延伸されたシートから該溶媒または希釈剤を除いて溶媒／希釈剤の除かれた膜を形成する段階、(6) 該溶媒／希釈剤の除かれた膜をある特定の温度においてある特定の倍率まで延伸して延伸された膜を形成する段階、そして(7) 該延伸された膜を熱固定して微多孔膜を形成する段階を含む微多孔膜を製造する方法に関する。所望により、熱固定処理段階(4i)、熱ロール処理段階(4ii) および／または熱溶媒処理段階(4iii) が、段階(4)と(5)との間で実施されてもよい。熱固定処理段階(5i)は段階(5)と(6)との間で実施されてもよい。所望により、段階(5i)の後、段階(6)の前に電離放射線による架橋段階(5ii)、ならびに段階(7)の後に親水化処理段階(7i) および表面コーティング処理段階(7ii) が実施されてもよい。

10

【0048】

(1) ポリオレフィン溶液の調製

【0049】

ポリオレフィン樹脂は少なくとも1の溶媒または希釈剤と一緒にされて、ポリオレフィン溶液を調製することができる。あるいは、ポリオレフィン樹脂は、たとえば溶融ブレンド、ドライミックス等によって一緒にされて、ポリオレフィン組成物をつくり、これは次に少なくとも1の溶媒または希釈剤と一緒にされて、ポリオレフィン溶液を調製することができる。ポリオレフィン溶液は所望により、種々の添加剤、たとえば酸化防止剤、微細なシリケート粉体(細孔形成物質)等を本発明の特性を悪化させない量で含有することができる。

20

【0050】

相対的により高い倍率で延伸することを可能にするために、溶媒または希釈剤、たとえば成膜用溶媒は室温で好ましくは液状である。液状溶媒は、たとえば脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素、たとえばノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、液状パラフィン、上記の炭化水素の沸点と同等の沸点を有する鉱油留分、および室温で液状のフタレート、たとえばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等であることができる。安定な溶媒含有量を有する押出成形物を最も有効に得るために、不揮発性液状溶媒、たとえば液状パラフィンを使用することが好ましい。1の実施態様では、たとえば溶融ブレンドをする間はポリオレフィン組成物と混和性であるが、室温では固形である1以上の固形溶媒が、液状溶媒に添加されることができる。このような固形溶媒は、好ましくはステアリルアルコール、セチルアルコール、パラフィンワックス等である。他の実施態様では、固形溶媒は液状溶媒なしに使用されることができる。しかし、固形溶媒のみが使用されると、不均一な延伸等が起きることがある。

30

【0051】

液状溶媒の粘度は25℃の温度で測定されたときに、好ましくは約30～約500cSt、より好ましくは約30～約200cStである。25℃における粘度が30cSt未満であると、ポリオレフィン溶液は泡を生じることがあり、ブレンドすることが困難になる。他方、粘度が500cStを超えると、液状溶媒の除去が困難になることがある。

40

【0052】

特に必須ではないけれども、ポリオレフィン溶液の均一な溶融ブレンドは、好ましくは二軸押出機中で実施されて、高濃度ポリオレフィン溶液が調製される。希釈剤もしくは溶媒、たとえば成膜用溶媒は、溶融ブレンドを開始する前に添加され、またはブレンドをしている間に二軸押出機に中間部分において供給されることができる。もっとも、後者が好ましい。

【0053】

ポリオレフィン溶液の溶融ブレンド温度は、好ましくはポリエチレン樹脂の融点(「 T_m 」)+10℃～ T_m +120℃の範囲にある。JIS K7121に準拠する示差走査熱量測定法(DSC)によって、融点は測定されることができる。1の実施態様では、特

50

にポリエチレン樹脂が約 130℃～約 140℃の融点を有する場合は、溶融ブレンド温度は約 140℃～約 250℃、より好ましくは約 170℃～約 240℃である。

【0054】

良好なハイブリッド構造を得るためには、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の濃度はポリオレフィン溶液の質量基準で、好ましくは約 25～約 50 質量%、より好ましくは約 25～約 45 質量%である。

【0055】

二軸押出機中のスクリュ長 L とスクリュ直径 D との比 L/D は、好ましくは約 20～約 100 の範囲に、より好ましくは約 35～約 70 の範囲にある。 L/D が 20 より小さいと、溶融ブレンドが非効率になることがある。 L/D が 100 より大きいと、二軸押出機中のポリオレフィン溶液の滞留時間が長くなりすぎることがある。この場合、過度のせん断および加熱の結果として膜の分子量が低下し、これは望ましくない。二軸押出機のシリンダーは、好ましくは約 40～約 100 mm の内径を有する。

【0056】

二軸押出機中の、投入されるポリオレフィン溶液の量 Q (kg/時) とスクリュの回転数 N_s (rpm) との比 Q/N_s は、好ましくは約 0.1～約 0.55 kg/時/rpm である。 Q/N_s が 0.1 kg/時/rpm より小さいと、ポリオレフィンはせん断によって損傷を受けて、強度およびメルトダウン温度の低下をもたらすことがある。 Q/N_s が 0.55 kg/時/rpm より大きいと、均一なブレンドが達成されることができない。 Q/N_s は、より好ましくは約 0.2～約 0.5 kg/時/rpm である。スクリュの回転数 N_s は、好ましくは 180 rpm 以上である。特に必須ではないけれども、スクリュの回転数 N_s の上限は好ましくは約 500 rpm である。

【0057】

(2) 押出

【0058】

ポリオレフィン溶液の成分は押出機中で溶融ブレンドされ、そしてダイから押出されることができる。他の実施態様では、ポリオレフィン溶液の成分は押出され、そしてそれからペレット化されることができる。この実施態様では、ペレットは第二の押出機中で溶融ブレンドされそして押出されて、ゲル状成型物またはシートがつくられることができる。いずれの実施態様でも、ダイは、長方形の口金を有するシート形成ダイ、二重円筒型中空ダイ、インフレーションダイ等であることができる。ダイギャップは決定的に重要というわけではないけれども、シート形成ダイの場合、ダイギャップは好ましくは約 0.1～約 5 mm である。押出温度は好ましくは約 140～約 250℃であり、押出速度は好ましくは約 0.2～約 15 m/分である。

【0059】

(3) 冷却された押出成形物の形成

【0060】

ダイからの押出成形物は冷却されて、一般にゲル状成型物またはシートの形態をしている冷却された押出成形物を形成する。好ましくは、押出成形物は高いポリオレフィン含有量を有する。冷却は、好ましくは少なくともゲル化温度まで約 50℃/分以上の冷却速度で実施される。冷却は、好ましくは約 25℃以下まで実施される。このような冷却は、成膜用溶媒によって分離されたポリオレフィンのミクロ相を形成する。一般的に、冷却速度が遅ければ遅いほど、それだけ大きい擬似セル単位がゲル状シートに付与されて、それだけ粗大な高次構造がもたらされる。他方、冷却速度が高ければ高いほど、それだけ緻密なセル単位がもたらされる。50℃/分より小さい冷却速度は結晶化度の増加をもたらす、ゲル状シートに好適な延伸性を付与することをより困難にすることがある。使用可能な冷却方法は、押出成形物を冷却媒体、たとえば冷却空気、冷却水等と接触させること、押出成形物を冷却ロールと接触させること等を包含する。

【0061】

高いポリオレフィン含有量とは、冷却された押出成形物が、冷却された押出成形物の質

量基準で少なくとも約 25 % の、たとえば約 25 % ～ 約 50 % の、ポリオレフィン組成物の樹脂から誘導されたポリオレフィンを含んでいることを意味する。冷却された押出成形物のポリオレフィン含有量が約 25 % 未満であると、小さい細孔および大きい細孔の双方を有するハブリッド微多孔膜構造を形成することがより困難になると考えられる。約 50 % 超のポリオレフィン含有量は、より高い粘度をもたらし、これは所望のハブリッド構造を形成することをより困難にする。冷却された押出成形物は、ポリオレフィン溶液のポリオレフィン含有量と好ましくは少なくとも同じ程度の高さのポリオレフィン含有量を有する。

【0062】

(4) 冷却された押出成形物の延伸

10

【0063】

冷却された押出成形物は、一般に高ポリオレフィン含有量のゲル状成型物またはシートの形態をしており、次に少なくとも 1 軸方向に延伸される。何らかの理論またはモデルに拘束されることを望むわけではないが、ゲル状シートは成膜用溶媒を含有しているので均一に延伸されることができると考えられる。ゲル状シートは好ましくは、たとえばテンター法、ロール法、インフレーション法またはこれらの組み合わせによって加熱された後、所定の倍率まで延伸される。延伸は一軸方向にまたは二軸方向に実施されることができる。もっとも、二軸延伸が好ましい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸または多段階延伸（たとえば、同時二軸延伸と逐次延伸との組み合わせ）のいずれも用いられることができる。もっとも、同時二軸延伸が好ましい。各方向への延伸量は同じである必要はない。

20

【0064】

この第一の延伸段階の延伸倍率は、一軸延伸の場合、たとえば 2 倍以上、好ましくは 3 ～ 30 倍であることができる。二軸延伸の場合、延伸倍率は、たとえばいずれの方向にも 3 倍以上、すなわち面積倍率で 9 倍以上、好ましくは 16 倍以上、より好ましくは 25 倍以上、たとえば 49 倍以上であることができる。この第一の延伸段階の例は、約 9 ～ 約 400 倍の延伸を含む。さらなる例は、約 16 ～ 約 49 倍の延伸である。この場合も先と同様に、各方向への延伸量は同じである必要はない。9 倍以上の面積倍率では、微多孔膜の突刺強度が改良される。面積倍率が 400 倍より大きいと、延伸機、延伸操作等が大型延伸装置を必要とし、これは操作するのが困難であることがある。

30

【0065】

1 の実施態様では、この第一の延伸段階では比較的高い延伸温度が使用され、好ましくは冷却された押出成形物の総ポリエチレン含有物のおよその結晶分散温度（「 T_{cd} 」）～ およその $T_{cd} + 30^{\circ}\text{C}$ 、たとえば総ポリエチレン含有物の $T_{cd} \sim T_{cd} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲、より具体的には $T_{cd} + 10^{\circ}\text{C} \sim T_{cd} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲、最も具体的には $T_{cd} + 15^{\circ}\text{C} \sim T_{cd} + 25^{\circ}\text{C}$ の範囲である。延伸温度が T_{cd} より低いと、総ポリエチレン含有物の軟化が極めて不十分であるので、ゲル状シートは延伸によって容易に破断され、高倍率延伸を達成することができないと考えられる。

【0066】

ASTM D4065 に準拠する動的粘弾性の温度特性を測定することによって、結晶分散温度は測定される。本発明の総ポリエチレン含有物は約 90 ～ 100 $^{\circ}\text{C}$ の結晶分散温度を有するので、延伸温度は約 90 ～ 125 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 100 ～ 125 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは 105 ～ 125 $^{\circ}\text{C}$ である。

40

【0067】

上記の延伸はポリオレフィン、たとえばポリエチレンのラメラ間の開裂を引き起こし、ポリエチレン相をより微細にし、多数のフィブリルを形成する。フィブリルは三次元の網状組織構造を形成する。延伸は、微多孔膜の機械的強度を改良すると考えられ、かつその細孔を拡張し、微多孔膜を電池セパレータとして使用するのに適したものとする。

【0068】

所望の特性に応じて、延伸は、厚さ方向に温度分布を伴って実施されて、さらに改良さ

50

れた機械的強度を微多孔膜に付与することができる。この方法の詳細な記載は、特許第 3 3 4 7 8 5 4 号に示される。

【0069】

(5) 溶媒または希釈剤の除去

【0070】

溶媒または希釈剤の少なくとも一部の除去（洗い出し、置き換えまたは溶解）の目的のために、「洗浄溶媒」とも呼ばれる第二の溶媒が使用される。ポリオレフィン組成物相は成膜用溶媒相から相分離されているので、溶媒または希釈剤の除去は微多孔膜をもたらす。1 以上の適当な洗浄溶媒、すなわち液状溶媒を膜から移動させる能力がある洗浄溶媒を使用することによって、溶媒または希釈剤の除去は実施されることができる。洗浄溶媒の例は揮発性溶媒、例を挙げれば飽和炭化水素、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等、塩素化炭化水素、たとえば塩化メチレン、四塩化炭素等、エーテル、たとえばジエチルエーテル、ジオキサン等、ケトン、たとえばメチルエチルケトン等、直鎖状フッ化炭素、たとえばトリフルオロエタン、 C_6F_{14} 等、環式ヒドロフルオロカーボン、たとえば $C_5H_3F_7$ 等、ヒドロフルオロエーテル、たとえば $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等、パーフルオロエーテル、たとえば $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等、およびこれらの混合物を含む。

10

【0071】

洗浄溶媒中への浸漬および／または洗浄溶媒によるシャワー掛けによって、延伸された膜の洗浄は実施されることができる。使用される洗浄溶媒は、延伸された膜の 100 質量部当たり、好ましくは約 300～約 30,000 質量部である。洗浄温度は普通、約 15～約 30℃であり、また所望により洗浄の間、加熱が実施されてもよい。洗浄の間の加熱温度は、好ましくは約 80℃以下である。残留液状溶媒の量が、押出前のポリオレフィン溶液中に存在していた液状溶媒の量の 1 質量%より少なくなるまで、洗浄は好ましくは実施される。

20

【0072】

希釈剤または溶媒、たとえば成膜用溶媒を除かれた微多孔膜は、熱乾燥法、風乾（たとえば、空気流を用いる空気乾燥）法等によって乾燥されて、膜から残留揮発性成分、たとえば洗浄溶媒が除かれることができる。有意の量の洗浄溶媒を除く能力がある任意の乾燥方法が使用されることができる。好ましくは、乾燥の間に実質的にすべての洗浄溶媒が除かれる。乾燥温度は、好ましくは T_{cd} 以下であり、より好ましくは T_{cd} よりも 5℃以上低い。残留洗浄溶媒が、微多孔膜の（乾燥基準で）100 質量%当たり、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下になるまで乾燥は実施される。不十分な乾燥は、好ましくないことに後続の熱処理によって微多孔膜の空孔率の減少を引き起こして、不満足な透過性をもたらすことがある。

30

【0073】

(6) 乾燥された膜の延伸

【0074】

乾燥された膜は、第二の延伸段階において少なくとも一軸方向に高倍率で延伸（再び延伸）される。膜の再度の延伸は、第一の延伸段階におけるのと同じように、たとえば加熱下にテンター法等によって実施されることができる。再度の延伸は一軸でも二軸でもよい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸または逐次延伸のいずれか一つが用いられることができる。もっとも、同時二軸延伸が好ましい。再度の延伸は普通、延伸されたゲル状シートから得られた長尺のシート形状の膜について実施されるので、再度の延伸における MD および TD の方向（ここで、MD とは「機械方向」、すなわち処理の間、膜が移動する方向を意味し、TD とは「横断方向」、すなわち MD および膜の水平表面の双方に直交する方向を意味する。）は、通常、冷却された押出成形物の延伸における方向と同じである。しかし本発明では、再度の延伸は実際には、冷却された押出成形物の延伸に用いられたものよりもいくぶん大きい。この段階における延伸倍率は、少なくとも 1 軸方向において約 1.1～約 1.8 倍、たとえば約 1.2～約 1.6 倍である。延伸は各方向に同じ倍率である

40

50

必要はない。本発明の方法の段階（４）における延伸が約９～約４００の範囲内の比較的低い方にあるならば、本発明の方法の段階（６）における延伸は約１．１～約１．８の範囲内の比較的高い方になければならない。同様に、本発明の方法の段階（４）における延伸が約９～約４００の範囲内の比較的高い方にあるならば、本発明の方法の段階（６）における延伸は約１．１～約１．８の範囲内の比較的低い方になければならない。

【００７５】

第二の延伸すなわち再度の延伸は、好ましくは T_m 以下の第二の温度、より好ましくは $T_{cd} \sim T_m$ の範囲の第二の温度で実施される。第二の延伸温度が T_m よりも高いと、一般的に溶融粘度が低すぎて良好な延伸を実施することができなくなり、低い透過性をもたらすと考えられる。第二の延伸温度が T_{cd} よりも低いと、ポリオレフィンの軟化が不十分であり、その結果、膜が延伸によって破断される可能性がある、すなわち均一な延伸を達成することができないと考えられる。１の実施態様では、第二の延伸温度は普通、約９０～約１３５℃、好ましくは約９５～約１３０℃である。

【００７６】

この段階における膜の一軸延伸倍率は上述の通り、好ましくは約１．１～約１．８倍である。１．１～１．８倍の倍率は一般に、本発明の膜に大きい平均細孔サイズを有するハイブリッド構造を付与する。一軸延伸の場合、倍率は長手または横手方向に１．１～１．８倍であることができる。二軸延伸の場合、膜は各延伸方向に同じまたは異なった倍率で延伸されることができる。もっとも、両方向への延伸倍率が１．１～１．８倍以内である限り、同じであることが好ましい。

【００７７】

膜の第二の延伸倍率が１．１倍よりも小さいと、ハイブリッド構造が形成されないで、膜に不十分な透過性、電解質溶液吸収性および耐圧縮性をもたらすと考えられる。第二の延伸倍率が１．８倍よりも大きいと、形成されるフィブリルが微細すぎ、膜の耐熱収縮性および電解質溶液吸収特性が低下すると考えられる。この第二の延伸倍率は、より好ましくは１．２～１．６倍である。

【００７８】

延伸速度は、延伸方向に好ましくは３％／秒以上である。一軸延伸の場合、延伸速度は長手または横手方向に３％／秒以上である。二軸延伸の場合、延伸速度は長手および横手方向の双方に３％／秒以上である。３％／秒未満の延伸速度は、膜の透過性を減少させ、かつ横手方向に延伸されたときに幅方向における特性（特に、透気度）の大きい不均一を膜に与える。延伸速度は、好ましくは５％／秒以上、より好ましくは１０％／秒以上である。特に必須ではないけれども、膜の破断を防ぐために、延伸速度の上限は好ましくは５０％／秒である。

【００７９】

（７）熱処理

【００８０】

再度の延伸をされた膜は熱処理（熱固定）されて、結晶が安定化され、膜中に均一なラメラがつくられる。熱固定は、好ましくはテンター法またはロール法によって実施される。熱固定温度は、たとえば膜の第二の延伸温度±５℃の範囲、または膜の第二の延伸温度±３℃の範囲であることができる。低すぎる熱固定温度は、膜の突刺強度、引張破断強度、引張破断伸びおよび耐熱収縮性を悪化させ、他方、高すぎる熱固定温度は膜の透過性を悪化させると考えられる。

【００８１】

熱固定段階後に、アニール（焼きなまし）処理が実施されることができる。アニール処理とは微多孔膜に負荷をかけない熱処理であり、たとえばベルトコンベア付きの加熱室または空気浮上型加熱室を用いて実施されることができる。アニール処理は熱固定後に、緩められたテンターを用いて連続的に実施されてもよい。アニール処理温度は好ましくは T_m 以下、より好ましくは約６０℃～約 $T_m - 5^\circ\text{C}$ の範囲である。アニール処理は微多孔膜に高い透過性および強度を付与すると考えられる。任意的に、膜は事前の熱固定なしにア

ニールされてもよい。1の実施態様では、段階（7）の熱固定は任意である。

【0082】

（8）延伸されたシートの熱固定処理

【0083】

段階（4）と（5）との間に、延伸されたシートは熱固定されてもよい。ただし、この熱固定が微多孔膜の特性を悪化させない限りにおいてである。熱固定方法は、段階（7）について上記されたのと同じ様式で実施されることができる。

【0084】

（9）熱ロール処理

【0085】

段階（4）からの延伸されたシートの少なくとも1の表面は、段階（4）～（7）のいずれかに引き続いて1以上の熱ロールと接触されることができる。ロール温度は、好ましくは $T_{cd} + 10^{\circ}\text{C} \sim T_m$ の範囲である。延伸されたシートと熱ロールとの接触時間は、好ましくは約0.5秒間～約1分間である。熱ロールは平滑なまたは粗な表面を有することができる。熱ロールは溶媒を除くための吸引機能を有していてもよい。特に必須ではないけれども、熱ロール処理装置の1の例は、ロール表面に接触して加熱油を保持している装置を含むことができる。

【0086】

（10）熱溶媒処理

【0087】

延伸されたシートは、段階（4）と（5）との間に熱溶媒と接触されることができる。熱溶媒処理は、延伸によって形成されたフィブリルを比較的太い繊維幹を有する葉脈形態に変え、微多孔膜に大きい細孔サイズならびに好適な強度および透過性を付与する。「葉脈形態」の語は、フィブリルが太い繊維幹を有し、該幹から細い繊維が複雑な網状組織構造に広がっていることを意味する。熱溶媒処理方法の詳細は、国際公開第2000/20493号に記載されている。

【0088】

（11）洗浄溶媒を含有している膜の熱固定

【0089】

段階（5）と（6）との間の、洗浄溶媒を含有している微多孔膜は、微多孔膜の特性を悪化させない程度まで熱固定されることができる。熱固定方法は段階（7）で上記されたのと同じであることができる。

【0090】

（12）架橋

【0091】

熱固定された微多孔膜は、電離放射線、たとえば α 線、 β 線、 γ 線、電子線等によって架橋されることができる。電子線を照射する場合には、電子線の量は好ましくは約0.1～約100 Mradであり、加速電圧は好ましくは約100～約300 kVである。架橋処理は微多孔膜のメルトダウン温度を高める。

【0092】

（13）親水化処理

【0093】

熱固定された微多孔膜は、親水化処理（微多孔膜をより親水性にする処理）に付されることができる。親水化処理はモノマーグラフト処理、界面活性剤処理、コロナ放電処理等であることができる。モノマーグラフト処理は好ましくは架橋処理後に実施される。

【0094】

熱固定された微多孔膜を親水化する界面活性剤処理の場合、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれも使用されることができるが、非イオン界面活性剤が好まれる。微多孔膜は、界面活性剤の、水もしくは低級アルコール、たとえばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の溶液中に浸

10

20

30

40

50

漬され、またはドクターブレード法によって該溶液をコーティングされることができる。

【0095】

(14) 表面コーティング処理

【0096】

必須ではないけれども、段階(7)から得られた熱固定された微多孔膜は、多孔性ポリプロピレン、多孔性フッ素樹脂、たとえばポリフッ化ビニリデンおよびポリテトラフルオロエチレン、多孔性ポリイミド、多孔性ポリフェニレンスルフィド等をコーティングされて、膜が電池セパレータとして使用されたときにメルトダウン特性が改良されることができる。コーティングに使用されるポリプロピレンは、好ましくは約5,000~約500,000のMw、および25℃においてトルエン100グラム中約0.5グラム以上の溶解度を有する。このようなポリプロピレンは、より好ましくは約0.12~約0.88のラセミダイアド分率を有する。ラセミダイアドとは2の隣接するモノマー単位が互いに鏡像異性体である構造単位である。表面コーティング層はたとえば、良溶媒中の上記のコーティング樹脂の溶液を微多孔膜に施与し、溶媒の一部を除いて樹脂濃度を増加し、それによって樹脂相および溶媒相が分離している構造を形成し、そして溶媒の残部を除くことによって、施与されることができる。この目的のための良溶媒の例は、芳香族化合物、たとえばトルエンまたはキシレンを含む。

10

【0097】

[3] ポリオレフィン微多孔膜の構造、特性および組成

【0098】

20

(1) 構造

【0099】

上記の方法によって製造された微多孔膜は、微分細孔容積曲線としてプロットされたときに、比較的広い細孔サイズ分布を有する。細孔サイズ分布は、たとえば水銀圧入細孔サイズ測定法のような慣用の方法によって測定されることができる。

【0100】

膜中の細孔サイズ分布および細孔容積を測定するために水銀圧入細孔サイズ測定法が使用されるときは、膜の細孔直径、細孔容積および比表面積を測定することが慣行である。該測定法は、 $dV_p/d\log(r)$ で表される微分細孔容積を測定するために使用されることができる。該式中、 V_p は細孔容積であり、 r は円筒状細孔と仮定した細孔半径である。細孔直径をx軸にしてy軸上にプロットされたときの微分細孔容積は、慣習的に「細孔サイズ分布」と呼ばれる。ハイブリッド構造を示す膜については、微分細孔容積の少なくとも約25%、または少なくとも約30%、または少なくとも約40%、または少なくとも約50%、または少なくとも約60%は、サイズ(直径)が約100ナノメートル以上である細孔に関連付けられる。言い換えれば、細孔直径対 $dV_p/d\log(r)$ の曲線について、約100ナノメートル~約1,000ナノメートルの細孔直径の曲線の下での面積の割合は、約10ナノメートル~約1,000ナノメートルの細孔サイズ(または円筒状細孔と仮定して直径)についての曲線の下での総面積の少なくとも約25%、または少なくとも約30%、または少なくとも約40%、または少なくとも約50%、または少なくとも約60%である。1の実施態様では、約100ナノメートル~約1,000ナノメートルの細孔直径についての曲線の下での面積は、約10ナノメートル~約1,000ナノメートルの細孔直径についての曲線の下での総面積の約25%~約60%、または約30%~約55%、または約35%~約50%の範囲にある。

30

40

【0101】

決定的に重要というわけではないけれども、緻密なドメイン(比較的小さい細孔)および粗大なドメイン(比較的大きい細孔)は不規則に絡み合っており、長手方向および横手方向に見たポリオレフィン微多孔膜の任意の断面においてハイブリッド構造を形成する。透過型電子顕微鏡(TEM)等によって、ハイブリッド構造は観察されることができる。

【0102】

本発明の微多孔膜は、粗大なドメインによる比較的大きい内部空間および開口部を有す

50

るので、好適な透過性および電解質溶液吸収性を有し、圧縮されたときに透気度の変化がほとんどない。電池セパレータとして使用されたときの膜の安全特性、たとえばシャットダウン温度およびシャットダウン速度に影響する比較的小さい内部空間および開口部も、この微多孔膜は有する。したがって、このような微多孔膜によって形成されたセパレータを含んでいるリチウムイオン電池、たとえばリチウムイオン二次電池は、その高い安全性能を保持しながら、好適な生産性およびサイクル特性を有する。

【0103】

微多孔膜構造を測定するために用いられる水銀圧入細孔サイズ測定法は、Pore Sizer 9320 (Micromeritics社)、3.6kPa~207MPaの圧力範囲および 15 cm^3 のセル容積の使用がかかわる。測定のために、141.3度の水銀接触角および484ダイン/cmの水銀表面張力が用いられた。これによって得られるパラメータは、細孔容積、表面積比、細孔サイズのピーク頂、平均細孔サイズおよび空孔率を含んでいた。この方法を教示する参考文献はRaymond P. MayerおよびRobert A. Stowe、J. Phys. Chem.、1966年、第70巻、12ページ；L. C. Drake、Ind. Eng. Chem.、1949年、第41巻、780ページ；H. L. RitterおよびL. C. Drake、Ind. Eng. Chem. Anal.、1945年、第17巻、782ページおよびE. W. Washburn、Proc. Nat. Acad. Sci.、1921年、第7巻、115ページを含む。

【0104】

水銀圧入細孔サイズ測定法は、以下のように簡潔にまとめられることができる。加圧された水銀が微多孔膜の平面上に圧力Pで加えられる。この圧力は水銀に仕事W1をし、これは微多孔膜の孔中に平衡に達するまで水銀を圧入させる。平衡においては、圧力Pによってかけられた水銀の表面上の力F1は、大きさがF1に等しいが逆方向に作用する力F2によってバランスされる。図4を参照せよ。伝統的なWashburnモデルによると、水銀の表面を細孔中に移動させるのに必要とされる仕事量 $W1 = 2\pi r L \gamma \cos \theta$ は、拮抗する力によってなされる仕事によってバランスされ、該仕事は $W2 = P \pi r^2 L$ と表されることができる。これらの式において、細孔が円筒状であると仮定してLは深さであり、rは細孔の半径である。水銀の接触角は θ で表される。水銀の表面張力は γ で表され、これは一般に 0.48 Nm^{-1} と認められている。その結果、Washburnモデルによると、細孔半径rは式 $r = 2 L \gamma \cos \theta / P$ に従って圧力Pの関数として表されることができる。微分細孔容積の測定は、したがって以下のように進められることができる。まず、細孔中に圧入された水銀の体積Vが圧力Pの関数として測定される。上記のようにPの測定値が用いられて、細孔半径rが計算される。Pが徐々に増加され、水銀の体積がPの各値において測定される。このようにして、特定のrの細孔に関連付けられた細孔容積を示す表が、測定のために選択されたPの範囲によって決定されるrの範囲全体にわたって集計されて、作成されることができる。表中のrの値は便宜上 $\text{Log}(r)$ に変換されることができる。細孔容積 V_p は、一般に微多孔膜1グラム当たりの cm^3 として表される。 $dV_p / d\text{Log}(r)$ として表される微分細孔容積は、 V_p およびrの集計された値から計算されることができ、ここで dV_p は表中の V_p の隣り合う値間の差によって近似され、また $d\text{Log}(r)$ は表中の $\text{Log}(r)$ の隣り合う値間の差によって近似されることができる。図5は、ハイブリッド構造を有するMPF（実施例7）についての V_p （細孔容積）曲線の代表例である。

【0105】

ポリオレフィン微多孔膜は、粗大なドメインによる比較的大きい内部空間および開口部を有するので、好適な透過性および電解質溶液吸収性を有し、圧縮されたときに透気度の変化がほとんどない。したがって、このようなポリオレフィン微多孔膜によって形成されたセパレータを含んでいるリチウムイオン電池、たとえばリチウムイオン二次電池は、好適な生産性およびサイクル特性を有する。

【0106】

1の実施態様では、ポリオレフィン微多孔膜は単一層の膜である。他の実施態様では、ポリオレフィン微多孔膜は多層の膜である。たとえば、1の実施態様では、多層のポリオレフィン微多孔膜は2の層を含んでおり、この場合、第一の層（たとえば、上層）は第一の微多孔層材料を含んでおり、および第二の層（たとえば、底層）は独立に選択された第二の微多孔層材料を含んでいる。第一または第二の微多孔層材料のうちの少なくとも1は、ハイブリッド構造によって特性付けられる、すなわち該微多孔層材料は、約100nm～約1,000nmの細孔直径の範囲にわたる曲線の下の面積が約10nm～約1,000nmの細孔直径の範囲にわたる曲線の下の総面積の約25%以上である微分細孔容積曲線によって特性付けられる。別の実施態様では、微多孔膜は3以上の層を含んでいる多層微多孔膜であり、この場合、外層（「表面」層または「スキン」層とも呼ばれる。）は第一の微多孔層材料を含んでおり、および中間（または内）に位置する少なくとも1の中間（または内）層は独立に選択された第二の微多孔層材料を含んでいる。多層のポリオレフィン微多孔膜の1または複数の内層は表面層の間に置かれ、および少なくとも1の内層は少なくとも1の表面層と任意的に平面接触している。2層膜における場合と同様に、多層微多孔膜の少なくとも1の層はハイブリッド構造によって特性付けられる。多層微多孔膜が3以上の層を有するときは、該多層微多孔膜は、第一の微多孔層材料を含んでいる少なくとも1の層および独立に選択された第二の微多孔層材料を含んでいる少なくとも1の層を有する。当業者によって正しく理解されるように、このような多層微多孔膜は、積層、共押出等のような方法によってつくることができる。上の[2]の節に記載された方法は、押出成形物または微多孔膜をつくるのに適しており、これらは積層されて多層微多孔膜を形成することができる。あるいは、節[2]の方法は、該方法の段階(2)において共押出ダイとともに使用されて、多層押出成形物をつくり、これが次に該方法の段階3～7に従って処理されて多層膜をつくることができる。この節[2]に記載された任意的な段階も、所望により使用されることができる。先に述べたように、多層微多孔膜の少なくとも1の層は、ハイブリッド構造によって特性付けられる。ハイブリッド構造の1または複数の層を製造するために使用されるポリオレフィン溶液は、上記の節[2]に記載された通りである。多層膜の各層の厚さは独立に選択される。層の厚さは少なくとも1の他の層と同じであることができるが、これは必須ではない。

【0107】

(2) 特性

【0108】

本発明の微多孔膜は、一般に約130℃～約140℃の範囲のシャットダウン温度および約145℃～200℃の範囲のメルトダウン温度を有する。微多孔膜がポリエチレンおよびポリプロピレンを含有する1の実施態様では、メルトダウン温度は一般に約160℃～約200℃の範囲にある。

【0109】

好まれる実施態様では、ポリオレフィン微多孔膜は以下の特性のうちの少なくとも1を有する。

【0110】

(a) $20 \sim 400 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ の透気度 (20 μm 厚さにおける値に換算されたもの)

【0111】

JIS P8117に準拠して測定された膜の透気度が $20 \sim 400 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ であるときに、微多孔膜によって形成されたセパレータを備えた電池は、適度に大きい容量および良好なサイクル特性を有する。透気度が $20 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ より小さいと、シャットダウンが十分に起きない。何故ならば、細孔が大きすぎて、電池内部の温度が140℃以上に上昇したときに、完全に閉じることができないからである。JIS P8117に準拠して厚さ T_1 を有する微多孔膜について測定された透気度 P_1 は、 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ の式によって20 μm の厚さにおける透気度 P_2 に換算される。

【0112】

(b) 25～80%の空孔率

【0113】

空孔率が25%より小さいと、微多孔膜は良好な透気度を有しないと考えられる。空孔率が80%を超えると、微多孔膜によって形成された電池セパレータは不十分な強度を有すると考えられ、これは電池電極の短絡をもたらすことがある。

【0114】

(c) 2,000mN以上の突刺強度(20μm厚さにおける値に換算されたもの)

【0115】

膜の突刺強度(20μmの膜厚さにおける値に換算されたもの)は、球状の端面(曲率半径R:0.5mm)を有する直径1mmの針を用いて2mm/秒の速度で微多孔膜が突き刺されたときに測定された最大荷重によって表される。突刺強度が2,000mN/20μmより小さいと、微多孔膜によって形成されたセパレータを備えた電池内で短絡が起きることがある。

【0116】

(d) 49,000kP以上の引張破断強度

【0117】

長手および横手方向の双方に49,000kP以上の引張破断強度(ASTM D-882に準拠して測定されたもの)は、とりわけ電池セパレータとして使用されたときの好適な耐久性の微多孔膜の特性を示している。引張破断強度は好ましくは80,000kPa以上である。

【0118】

(e) 100%以上の引張破断伸び

【0119】

長手および横手方向の双方に100%以上の引張破断伸び(ASTM D-882に準拠して測定されたもの)は、とりわけ電池セパレータとして使用されたときの好適な耐久性の微多孔膜の特性を示している。

【0120】

(f) 12%以下の熱収縮率

【0121】

105℃に8時間曝露された後の熱収縮率が、長手および横手方向の双方に12%を超えると、微多孔膜セパレータを備えた電池内で発生した熱がセパレータの収縮を引き起こして、セパレータの端部において短絡がより起きやすくなることがある。

【0122】

(g) 20%以下の熱圧縮後厚さ変化率

【0123】

2.2MPaの圧力下90℃で5分間の熱圧縮後の厚さ変化率は、圧縮前の厚さ100%当たり、一般に20%以下である。20%以下の厚さ変化率を有する微多孔膜セパレータを含んでいる電池は、好適に大きい容量および良好なサイクル特性を有する。

【0124】

(h) 700秒間以下の熱圧縮後透気度

【0125】

上記の条件下に熱圧縮されたときのポリオレフィン微多孔膜は、一般に700秒/100cm³以下の透気度(ガーレー値)を有する。このような膜を使用する電池は、好適に大きい容量およびサイクル特性を有する。透気度は好ましくは650秒/100cm³以下である。

【0126】

(i) 3×10²nm以上の表面粗さ

【0127】

原子間力顕微鏡(AFM)によってダイナミックフォースモードで測定された膜の表面粗さは、一般に3×10²nm以上(最大高低差として測定されたもの)である。膜の表

10

20

30

40

50

面粗さは好ましくは $3.5 \times 10^2 \text{ nm}$ 以上である。慣用の装置、たとえばエスアイアイ・ナノテクノロジー社から入手可能なモデル S P A 5 0 0 を用いて測定は行われることができる。最大高低差とは、検査される膜の全領域にわたっての（表面上の最高点の高さ）－（最低点の高さ）と定義される。

【0128】

（j）正規化された電解質溶液吸収速度

【0129】

動的表面張力測定装置（英弘精機社から入手可能な精密電子天秤付き D C A T 2 1）を用いて、 18°C に保たれた電解質溶液（電解質：1 モル/L の LiPF_6 、溶媒：3/7 の体積比のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート）中に微多孔膜サンプルが浸漬されて、 $[\text{微多孔膜の重量増加分 (g)} / \text{吸収前の微多孔膜の重量 (g)}]$ の式によって電解質溶液吸収速度が測定された。この文脈において、「正規化された」電解質溶液吸収速度とは、比較例 1 の微多孔膜における電解質溶液吸収速度の測定値との相対値として電解質溶液吸収速度が表されることを意味する。ハイブリッド構造を有する微多孔膜について測定された電解質溶液吸収速度が、比較例 1 の膜について測定された電解質溶液吸収速度で除されると、商、すなわち正規化された電解質溶液吸収速度は 1 よりも大きい。

【0130】

（3）ポリオレフィン微多孔膜の組成

【0131】

（1）ポリオレフィン

【0132】

ポリオレフィン微多孔膜は一般に、ポリオレフィン溶液を形成するために使用されたポリオレフィンを含んでいる。少量の洗浄溶媒および/または成膜用溶媒が、ポリオレフィン微多孔膜の重量当たり、一般に 1 重量%未満の量で存在することもできる。ポリオレフィン分子量の少量の分解が処理の間に起こり得るが、これは許容される。1 の実施態様では、処理の間の分子量の分解は、たとえあったとしても、膜中のポリオレフィンの M_w / M_n の値をポリオレフィン溶液の M_w / M_n から、約 50% 以下だけ、または約 10% 以下だけ、または約 1% 以下だけ、または約 0.1% 以下だけ異なったものにする。

【0133】

したがって、1 の実施態様では、本発明の微多孔膜は（a）約 $2.5 \times 10^5 \sim$ 約 5×10^5 の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン、ならびに任意的なポリオレフィン（b）および（c）を含んでおり、ここで（b）は約 0～約 7% の、約 $5 \times 10^5 \sim$ 約 1×10^6 の重量平均分子量を有する第二のポリエチレンであり、および（c）は約 0～約 25% の、約 1.5×10^6 を超えない重量平均分子量を有するポリプロピレンである。

【0134】

（a）ポリエチレン

【0135】

（i）組成

【0136】

第一のポリエチレンは、たとえば約 $2.5 \times 10^5 \sim$ 約 5×10^5 の重量平均分子量および約 5～約 100 の分子量分布を有する高密度ポリエチレンであることができる。膜の第一のポリエチレンの非限定的な実施例は、約 $2.5 \times 10^5 \sim$ 約 4×10^5 の重量平均分子量および約 7～約 50 の分子量分布を有するものである。膜の第一のポリエチレンはエチレンホモポリマー、またはエチレン/ α -オレフィンコポリマー、たとえば少量の、たとえば約 5 モル%の第三の α -オレフィンを有するものであることができる。第三の α -オレフィンは、エチレンではなく、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレートもしくはスチレン、またはこれらの組み合わせである。

【0137】

膜中の第二のポリエチレン、たとえば超高分子量ポリエチレンは、約 5×10^5 より大

きい重量平均分子量を有する。1の実施態様では、第二のポリエチレンは約5～約100の分子量分布を有する。第二のポリエチレンのMwは、たとえば約 1×10^6 ～ 1.5×10^6 、または約 1×10^6 ～ 5×10^6 、または約 1×10^6 ～ 3×10^6 の範囲にあることができる。膜の第二のポリエチレンの非限定的な実施例は、約 5×10^5 ～約 8×10^5 の重量平均分子量および約5～約50の分子量分布を有するものである。膜の第二のポリエチレンはエチレンホモポリマー、またはエチレン/ α -オレフィンコポリマー、たとえば少量の、たとえば約5モル%の第三の α -オレフィンを有するものであることができる。第三の α -オレフィンは、エチレンではなく、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレートもしくはスチレン、またはこれらの組み合わせである。

10

【0138】

(ii) 微多孔膜中のポリエチレンの分子量分布Mw/Mn

【0139】

必須ではないけれども、膜中のポリエチレンのMw/Mnは、好ましくは約5～約100、たとえば約7～約50である。Mw/Mnが5より小さいと、より高分子量の成分の割合が高すぎて、溶融押出を容易に実施することができない。他方において、Mw/Mnが100より大きいと、より低分子量の成分の割合が高すぎて、得られた微多孔膜の強度の低下をもたらす。本発明の方法による膜の製造の間に、出発樹脂のMwからMwがいくらか分解することがあることが指摘される。たとえば、膜製品中の第一のポリエチレンのMwは、本発明の方法の段階(1)のポリオレフィン溶液のポリオレフィン組成物部分中の第一のポリエチレン樹脂のそれよりも低いことがある。

20

【0140】

(b) ポリプロピレン

【0141】

膜中の任意的なポリプロピレンは、約 3×10^5 ～約 1.5×10^6 の、たとえば約 6×10^5 ～約 1.5×10^6 の重量平均分子量、80 J/g以上の、非限定的な実施例では約80～約120 J/gの融解熱、および約1～約100の、たとえば約1.1～約50の分子量分布を有し、かつプロピレンホモポリマーまたはプロピレンと他の、すなわち第四のオレフィンとのコポリマーであることができる。もっとも、ホモポリマーが好ましい。コポリマーは、ランダムまたはブロックコポリマーであることができる。第四のオレフィンは、プロピレン以外のオレフィンであり、 α -オレフィン、たとえばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、スチレン等、およびジオレフィン、たとえばブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を包含する。プロピレンコポリマー中の第四のオレフィンの割合は、好ましくはポリオレフィン微多孔膜の特性、たとえば耐熱性、耐圧縮性、耐熱収縮性等を悪化させない範囲にあり、好ましくは約10モル%未満、たとえば約0～約10モル%未満である。この場合もやはり、本発明の方法による膜の製造の間に、出発樹脂からMwがいくらか分解することがあることが指摘され、たとえば膜製品中のポリプロピレンのMwは、本発明の方法の段階(1)のポリオレフィン溶液のポリオレフィン組成物部分中のポリプロピレン樹脂のそれよりも低いことがある。

30

40

【0142】

融解熱は、示差走査熱量測定法(DSC)によって測定される。DSCは、TA Instruments社製MDSC 2920またはQ1000 Tzero-DSCを用いて実施され、標準分析ソフトウェアを用いてデータ分析される。典型的には、3～10 mgのポリマーがアルミニウムパン内に封入され、室温で測定器中に装着される。サンプルは-130℃か、あるいは-70℃まで冷却され、そして10℃/分の加熱速度で210℃まで加熱されて、サンプルのガラス転移挙動および融解挙動が評価される。サンプルは210℃に5分間保持されて、その熱履歴が消去される。10℃/分の冷却速度で融解から環境温度未満までサンプルを冷却することによって、結晶化挙動が評価される。サン

50

プルはその低い温度に10分間保持されて、固相において完全に平衡化され定常状態に達する。この融解結晶化されたサンプルを10℃/分で加熱することによって、第二回目の加熱データが測定される。したがって、第二回目の加熱データは、制御された熱履歴条件下に結晶化されたサンプルの相挙動を提供する。吸熱融解転移（第一回目および第二回目の融解）および発熱結晶化転移が分析されて、転移開始温度およびピーク温度が求められる。曲線の下の面積を用いて、融解熱（ ΔH_f ）が計算される。

【0143】

1の実施態様では、膜中のポリプロピレンの量は、膜中のポリオレフィンの総質量基準で、55質量%以下、または40質量%以下、または25質量%以下である。膜中のポリプロピレンの割合が大きすぎると、より低い強度を有する微多孔膜が得られることがある。ポリプロピレンの割合は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

10

【0144】

(2) 他の成分

【0145】

上記の成分に加えて、膜は付加的なポリオレフィンおよび／または約170℃以上の融点もしくはガラス転移温度（ T_g ）を有する耐熱性ポリマーを含有することができる。

【0146】

(a) 付加的なポリオレフィン

【0147】

付加的なポリオレフィンは、(a) ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびエチレン/ α -オレフィンコポリマーであって、これらのそれぞれが $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のMwを有することができるもの、ならびに(b) $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のMwを有するポリエチレンワックス、のうちの1以上であることができる。ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレートおよびポリスチレンはホモポリマーに限定されることはなくて、他の α -オレフィンを含有するコポリマーであってもよい。

20

【0148】

(b) 耐熱性ポリマー

【0149】

耐熱性ポリマーは好ましくは、(i) 約170℃以上の融点を有する非晶質ポリマーであって、部分的に結晶質であってもよいもの、および／または(ii) 約170℃以上の T_g を有する非晶質ポリマーである。JIS K7121に準拠して示差走査熱量測定法（DSC）によって、融点および T_g は測定される。耐熱性ポリマーの例は、ポリエステル、たとえばポリブチレンテレフタレート（融点：約160～230℃）、ポリエチレンテレフタレート（融点：約250～270℃）等、フッ素樹脂、ポリアミド（融点：215～265℃）、ポリアリーレンスルフィド、ポリイミド（ T_g ：280℃以上）、ポリアミドイミド（ T_g ：280℃）、ポリエーテルスルホン（ T_g ：223℃）、ポリエーテルエーテルケトン（融点：334℃）、ポリカーボネート（融点：220～240℃）、酢酸セルロース（融点：220℃）、三酢酸セルロース（融点：300℃）、ポリスルホン（ T_g ：190℃）、ポリエーテルイミド（融点：216℃）等を含む。

30

40

【0150】

(c) 含有量

【0151】

膜中の付加的なポリオレフィンと耐熱性ポリマーとの総量は、膜の100質量%当たり、好ましくは20質量%以下である。

【0152】

[4] 電池セパレータ

50

【0153】

1の実施態様では、上記の微多孔膜のいずれかから形成された電池セパレータは、3～200 μm、または5～50 μm、または10～35 μmの厚さを有する。もっとも、最も好適な厚さは、製造される電池のタイプに応じて容易に選択されることができる。

【0154】

〔5〕電池

【0155】

特に必須ではないけれども、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、一次および二次電池用の、特にたとえばリチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル亜鉛二次電池、銀亜鉛二次電池用の、とりわけリチウムイオン二次電池用のセパレータとして使用されることができる。

10

【0156】

リチウムイオン二次電池は、セパレータを介して積層された正極および負極を含んでおり、セパレータは、普通には電解質溶液の形態をした電解質（「電解液」）を含有している。電極構造は決定的に重要というわけではない。慣用の構造体が適している。電極構造は、たとえばディスク形状の正極および負極が対抗しているコイン型、平板状の正極および負極が交互に積層されている積層型、リボン状の正極および負極が捲回されている捲回型等であることができる。

【0157】

正極は通常、集電体、および該集電体の上に形成された、リチウムイオンを吸蔵し放出する能力がある正極活物質層を含んでいる。正極活物質は無機化合物、たとえば遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物（リチウム複合酸化物）、遷移金属硫化物等であることができる。遷移金属はV、Mn、Fe、Co、Ni等であることができる。リチウム複合酸化物の好まれる例は、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 α -NaFeO₂に基づいた層状リチウム複合酸化物等である。負極は、集電体、および該集電体の上に形成された負極活物質層を含んでいる。負極活物質は炭素質材料、たとえば天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック等であることができる。

20

【0158】

電解質溶液はリチウム塩を有機溶媒中に溶解することによって得られた溶液であることができる。リチウム塩は、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄等であることができる。これらのリチウム塩は単独でまたは組み合わされて使用されてもよい。有機溶媒は、高沸点および高誘電率を有する有機溶媒、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等；ならびに／または低沸点および低粘度を有する有機溶媒、たとえばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等であることができる。これらの有機溶媒は単独でまたは組み合わされて使用されてもよい。高誘電率を有する有機溶媒は一般に高粘度を有し、他方、低粘度を有する有機溶媒は一般に低誘電率を有するので、これらの混合物が好ましくは使用される。

30

40

【0159】

電池が組み立てられるときに、セパレータは電解質溶液を含侵されて、それによってセパレータ（ポリオレフィン微多孔膜）はイオン透過性を付与される。微多孔膜を室温で電解質溶液中に浸漬することによって、含侵処理は普通実施される。円筒型電池が組み立てられるときは、たとえば正極シート、微多孔膜セパレータおよび負極シートがこの順に積層され、そして得られた積層体が捲回されて捲回型電極素子にされる。得られた電極素子は電池缶中に挿入され／電池缶へと形成され、次に上記の電解質溶液を含侵され、そして安全弁を備えた、正極端子として機能する電池蓋がガasketを介して電池缶にかしめら

50

れて、電池が出来上がる。

【0160】

本発明は、以下の実施例を参照してより詳細に説明されるが、該実施例には本発明の範囲を限定する意図はない。

【実施例1】

【0161】

(i) 1.5×10^6 の重量平均分子量 (M_w) および 8 の分子量分布 (M_w/M_n) を有する超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 5 質量%、および (ii) 3.0×10^5 の M_w および 8.6 の M_w/M_n を有する高密度ポリエチレン (HDPE) 95 質量% を含んでいるポリエチレン (PE) 組成物 100 質量部、ならびに酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン 0.2 質量部がドライブレンドされた。混合物中のポリエチレンは 135℃ の融点、100℃ の結晶分散温度、および 10.0 の M_w/M_n を有していた。

10

【0162】

UHMWPE および HDPE それぞれの M_w および M_w/M_n が、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によって以下の条件下に測定された。

測定装置: Waters 社から入手可能な GPC-150C、

カラム: 昭和電工社から入手可能な Shodex UT806M、

カラム温度: 135℃、

溶媒 (移動相): α -ジクロロベンゼン、

溶媒流量: 1.0 ml/分、

サンプル濃度: 0.1 重量% (135℃ で 1 時間溶解されたもの)、

注入量: 500 μ l、

検出器: Waters 社から入手可能な示差屈折形、および

検量線: 単分散の標準ポリスチレンサンプルの検量線から所定の換算定数を用いて作成された。

20

【0163】

40 質量部の得られた混合物が、58 mm の内径および 42 の L/D を有する強混練型二軸押出機中に投入され、そして 60 質量部の液状パラフィン [50 cst (40℃)] がサイドフィーダーを通して該二軸押出機に供給された。熔融ブレンドが 210℃ および 200 rpm で実施されて、ポリエチレン溶液が調製された。このポリエチレン溶液が二軸押出機に取り付けられた T ダイから押出された。40℃ に温調された冷却ロールを通す間に押出成形物が冷却されて、ゲル状シートが形成された。

30

【0164】

テンター延伸機を用いて、ゲル状シートが、118.5℃ において 1.0 メートル/分の延伸速度で長手および横手方向の双方に 5 倍まで同時二軸延伸された。延伸されたゲル状シートが 20 cm $\times$ 20 cm のアルミニウム枠に固定され、25℃ に温調された塩化メチレン浴中に浸漬されて 3 分間 100 rpm の振動で液状パラフィンが除かれ、そして室温の空気流によって乾燥された。乾燥された膜はバッチ式延伸機によって 129℃ において横手方向に 1.5 倍の倍率まで再び延伸された。該再び延伸された膜は、バッチ式延伸機に固定されたまま 129℃ で 30 秒間熱固定されて、ポリエチレン微多孔膜が作製された。

40

【実施例2】

【0165】

2.0×10^6 の M_w および 8 の M_w/M_n を有する UHMWPE 2 質量% ならびに 2.5×10^5 の M_w および 8.9 の M_w/M_n を有する HDPE 98 質量% を含んでいる、135℃ の融点、100℃ の結晶分散温度および 10.0 の M_w/M_n を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。また、ゲル状シートの延伸温度は 119℃ であり、微多孔膜の延伸倍率

50

は 1.4 倍であり、微多孔膜の延伸および熱固定温度は双方とも 129.5℃であった。

【実施例 3】

【0166】

2.0×10⁶の Mw および 8.0の Mw/Mn を有する UHMWPE 2 質量%ならびに 3.0×10⁵の Mw および 8.6の Mw/Mn を有する HDPE 98 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および 10.0の Mw/Mn を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。また、微多孔膜の延伸倍率は 1.4 倍であり、微多孔膜の延伸および熱固定温度は双方とも 126℃であった。

【実施例 4】

【0167】

2.0×10⁶の Mw および 8.0の Mw/Mn を有する UHMWPE 3 質量%ならびに 3.0×10⁵の Mw および 8.6の Mw/Mn を有する HDPE 97 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および 10.5の Mw/Mn を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。また、ゲル状シートの延伸温度は 117℃であり、延伸されたゲル状シートは 122℃で 10 秒間熱固定され、微多孔膜の延伸および熱固定温度は双方とも 130℃であった。

【実施例 5】

【0168】

3.0×10⁵の Mw、8.6の Mw/Mn、135℃の融点および 100℃の結晶分散温度を有する HDPE のみがポリオレフィンとして使用され、ゲル状シートの延伸温度が 118℃であり、ならびに微多孔膜の延伸倍率が 1.4 倍であったことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。

【実施例 6】

【0169】

実施例 4 におけるのと同じポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。また、ポリエチレン溶液中のポリエチレンの濃度はポリエチレン溶液の質量基準で 30 質量%であった。また、ゲル状シートの延伸温度は 118℃であり、微多孔膜の延伸倍率は 1.4 倍であった。

【実施例 7】

【0170】

2.0×10⁶の Mw および 8.0の Mw/Mn を有する UHMWPE 3 質量%、3.0×10⁵の Mw および 8.6の Mw/Mn を有する HDPE 92 質量%、ならびに 5.3×10⁵の Mw を有するプロピレンホモポリマー (PP) 5 質量%を含んでいるポリオレフィン組成物が使用されたことを除いて、ポリオレフィン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。ポリエチレンは 135℃の融点、100℃の結晶分散温度、および 10.0の Mw/Mn を有していた。ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の濃度はポリオレフィン溶液の質量基準で 35 質量%であり、ゲル状シートの延伸温度は 116℃であり、微多孔膜の延伸倍率は 1.4 倍であり、微多孔膜の延伸および熱固定温度は双方とも 127℃であった。PP の Mw は上記の GPC 法によって測定された。

【0171】

比較例 1

【0172】

2.0×10⁶の Mw および 8.0の Mw/Mn を有する UHMWPE 20 質量%、ならびに 3.5×10⁵の Mw および 8.6の Mw/Mn を有する HDPE 80 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および 14.4の Mw/Mn を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例 1 におけるのと同じように作製された。ポリエチレン溶液中のポリエチレンの濃度は 30 質量%であり、ゲル状シートの延伸温度は 115℃であり、洗浄溶媒を含有している微多孔膜が 126.8

10

20

30

40

50

℃で10秒間熱固定され、そして該微多孔膜は延伸も熱固定もされなかった。

【0173】

比較例2

【0174】

2. 0×10^6 の Mw および 8 の Mw/Mn を有する UHMWPE 2 質量%、ならびに 3. 5×10^5 の Mw および 8. 6 の Mw/Mn を有する HDPE 98 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および10. 0 の Mw/Mn を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例1におけるのと同じように作製された。また、ポリエチレン溶液の濃度は30質量%であり、ゲル状シートの延伸温度は118℃であり、そして微多孔膜は延伸されることなく、128℃で10秒間熱固定された。

10

【0175】

比較例3

【0176】

2. 0×10^6 の Mw および 8 の Mw/Mn を有する UHMWPE 3 質量%、ならびに 3. 5×10^5 の Mw および 8. 6 の Mw/Mn を有する HDPE 97 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および10. 5 の Mw/Mn を有するポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例1におけるのと同じように作製された。また、ポリエチレン溶液の濃度は30質量%であり、ゲル状シートの延伸温度は115℃であり、微多孔膜は130℃で2倍まで延伸され、熱固定温度は126℃であった。

20

【0177】

比較例4

【0178】

比較例1におけるのと同じポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例1におけるのと同じように作製された。また、ポリエチレン溶液の濃度は30質量%であり、ゲル状シートの延伸温度は118℃であり、微多孔膜は130℃で1. 4倍まで延伸され、熱固定温度は130℃であった。

【0179】

比較例5

【0180】

2. 0×10^6 の Mw および 8 の Mw/Mn を有する UHMWPE 2 質量%、ならびに 2. 0×10^5 の Mw および 8. 9 の Mw/Mn を有する HDPE 98 質量%を含んでいる、135℃の融点、100℃の結晶分散温度および10. 1 の Mw/Mn を有するポリエチレンを使用することを除いて、ゲル状シートが実施例1におけるのと同じように形成された。このゲル状シートは、125℃において長手および横手方向の双方に同時に5倍まで延伸された時に破断した。

30

【0181】

比較例6

【0182】

比較例5におけるのと同じポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例1におけるのと同じように作製された。また、ゲル状シートの延伸温度は119℃であり、微多孔膜は129. 5℃で1. 4倍まで延伸され、熱固定温度は120℃であった。

40

【0183】

比較例7

【0184】

実施例2におけるのと同じポリエチレンが使用されたことを除いて、ポリエチレン微多孔膜が実施例1におけるのと同じように作製された。また、ゲル状シートの延伸温度は119℃であり、微多孔膜は115℃で1. 4倍まで延伸され、熱固定温度は134℃であ

50

った。

【0185】

実施例1～7および比較例1～7で得られた微多孔膜の特性が、以下の方法によって測定された。結果が表1に示される。実施例3および7ならびに比較例1の微多孔膜について、水銀圧入細孔サイズ測定法によって得られたこれらの細孔サイズ分布曲線が、図2～4に示される。

【0186】

(1) 平均厚さ (μm)

【0187】

各微多孔膜の厚さが、接触厚さ計によって30cmの幅にわたって長手方向に5cmの間隔で測定され、そして平均された。

【0188】

(2) 透気度 (秒/ $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)

【0189】

厚さ T_1 を有する各微多孔膜についてJIS P8117に準拠して測定された透気度 P_1 は、 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ の式によって20 μm の厚さにおける透気度 P_2 に換算された。

【0190】

(3) 空孔率 (%)

【0191】

重量法によって測定された。

【0192】

(4) 突刺強度 (mN/ $20\mu\text{m}$)

【0193】

厚さ T_1 を有する各微多孔膜が、球状の端面(曲率半径 $R: 0.5\text{mm}$)を有する直径1mmの針によって2mm/秒の速度で突き刺されたときの最大荷重が測定された。測定された最大荷重 L_1 は $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ の式によって20 μm の厚さにおける最大荷重 L_2 に換算され、突刺強度として用いられた。

【0194】

(5) 引張破断強度および引張破断伸び

【0195】

ASTM D882に準拠して10mm幅の長方形の試験片について、これらの特性が測定された。

【0196】

(6) 熱収縮率 (%)

【0197】

105℃に8時間曝露されたときの各微多孔膜の長手および横手方向の双方の熱収縮率が3回測定され、平均されて熱収縮率が決定された。

【0198】

(7) 熱圧縮後の厚さ変化率 (%)

【0199】

微多孔膜サンプルが一对の高度に平坦な板の間に置かれ、プレス機によって90℃で5分間2.2MPa(22kgf/cm²)の圧力下に熱圧縮されて、上記と同じように平均厚さが測定された。(圧縮後の平均厚さ-圧縮前の平均厚さ)/(圧縮前の平均厚さ) $\times 100$ の式によって、厚さ変化率が計算された。

【0200】

(8) 熱圧縮後の透気度 (秒/ $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)

【0201】

厚さ T_1 を有する各微多孔膜が上記の条件下に熱圧縮され、JIS P8117に準拠して透気度 P_1 について測定された。測定された透気度 P_1 は、 $P_2 = (P_1 \times 20) /$

10

20

30

40

50

T_1 の式によって $20\ \mu\text{m}$ の厚さにおける透気度 P_2 に換算された。

【0202】

(8) 電解質溶液吸収速度

【0203】

動的表面張力測定装置（英弘精機社から入手可能な精密電子天秤付き DCAT 21）を用いて、 18°C に保たれた電解質溶液（電解質：1 モル/L の LiPF_6 、溶媒：3/7 の体積比のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート）中に微多孔膜サンプルが浸漬されて、 $[\text{微多孔膜の重量増加分 (g)} / \text{吸収前の微多孔膜の重量 (g)}]$ の式によって電解質溶液吸収速度が測定された。比較例 1 の微多孔膜中への電解質溶液吸収速度が 1 であると仮定して、電解質溶液吸収速度は相対値によって表される。

10

【0204】

(9) 細孔サイズ分布

【0205】

微多孔膜の細孔サイズ分布は、上の節 [3] に記載された方法を用いて水銀圧入細孔サイズ測定法によって測定された。細孔サイズの関数としての微分細孔容積 $dV_p / d\log(r)$ が、実施例 3 の膜について図 1 に、実施例 7 の膜について図 2 に、および比較例 2 の膜について図 3 に示される。

【0206】

(11) 表面粗さ

【0207】

AFM によってダイナミックフォースモード (DFM) で測定された最大高低差が、表面粗さとして用いられた。

20

【表 1】

表 1

番号	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
ポリオレフィン							
UHMWPE	Mw ^(a) /MWD ^(a) /質量%	2.0 x 10 ⁶ /8/2	2.0 x 10 ⁶ /8/2	2.0 x 10 ⁶ /8/3	-/-	2.0 x 10 ⁶ /8/3	2.0 x 10 ⁶ /8/3
HDPE	Mw/MWD/質量%	3.0 x 10 ⁶ /8.6/95	3.0 x 10 ⁶ /8.6/98	3.0 x 10 ⁶ /8.6/97	3.0 x 10 ⁶ /8.6/100	3.0 x 10 ⁶ /8.6/97	3.0 x 10 ⁶ /8.6/92
PP	Mw/質量%	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	5.3 x 10 ⁵ /5
PE (総称物)							
Tm(°C) ^(b) /Td(°C) ^(a) /MWD	135/100/10.0	135/100/10.0	135/100/10.0	135/100/10.5	135/100/8.6	135/100/10.5	135/100/10.5
製造条件							
ポリオレフィンの濃度(質量%)	40	40	40	40	40	30	35
ゲル状シートの延伸							
温度(°C)	118.5	119	118.5	117	118	118	116
伸率(MD x TD)	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
延伸されたゲル状シートの熱固定-温度(°C)/時間(秒)	-/-	-/-	-/-	122/10	-/-	-/-	-/-
洗淨処理を含むゲル状シートの熱固定-温度(°C)/時間(秒)	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
微多孔膜の延伸							
温度(°C)/方向/伸率(倍)	129/TD/1.5	129.5/TD/1.4	126/TD/1.4	130/TD/1.5	129/TD/1.4	129/TD/1.4	127/TD/1.4
微多孔膜の熱固定-温度(°C)/時間(秒)	129/30	129.5/30	126/30	130/30	129/30	129/30	127/30
微多孔膜の特性							
平均厚さ(μm)	20.1	20.4	19.9	20.4	20.2	19.5	20.5
透気度(秒/100 cm ² /20 μm)	245	221	123	245	220	205	180
空孔率(%)	41.1	40.6	48.5	40.2	41	41.5	45.2
突刺強度(mN/20 μm)	4,802	4,733.4	4,263	4,214	4,998	3,920	4,165
引張破断強度(kPa)	112,700	113,860	98,000	117,110	118,090	106,820	113,680
TD	148,960	152,880	133,770	139,160	157,780	133,280	125,440
引張破断伸び(%)	165	160	165	170	155	180	190
TD	125	110	120	115	100	140	175
MD	1.9	2.5	5.5	2.0	3.1	2.0	2.5
TD	2.5	2.8	5.6	2.6	3.6	2.6	2.2
熱収縮率(%)							
第一のピーク(μm)	0.05	0.04	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06
第二のピーク(μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1
第三のピーク(μm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-
第四のピーク(μm)	1	1	1.1	1	1	1	-
細孔容積比	1.10	1.36	0.76	0.80	1.40	1.25	0.73
表面粗さ(μm)	5.8 x 10 ⁻⁴	4.4 x 10 ⁻²	6.1 x 10 ⁻³	5.3 x 10 ⁻²	6.2 x 10 ⁻²	5.5 x 10 ⁻²	6.4 x 10 ⁻²
電解質溶液吸収速度	3.9	3.8	4.1	4	4.2	4.1	4.1
熱圧縮後の厚さ変化率(%)	-15	-11	-19	-16	-10	-18	-17
熱圧縮後の透気度(秒/100 cm ²)	542	515	465	495	515	532	485

10

20

30

40

表 1 (続き)

番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリオレフィン							
UDMWPE Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ /質量%	2.0 × 10 ⁶ /8/20	2.0 × 10 ⁶ /8/2	2.0 × 10 ⁶ /8/3	2.0 × 10 ⁶ /8/20	2.0 × 10 ⁶ /8/2	2.0 × 10 ⁶ /8/2	2.0 × 10 ⁶ /8/2
HDPE Mw/MWD/質量%	3.5 × 10 ⁶ /8.6/80	3.5 × 10 ⁶ /8.6/98	3.5 × 10 ⁶ /8.6/97	3.5 × 10 ⁶ /8.6/80	2.0 × 10 ⁶ /8.9/98	2.0 × 10 ⁶ /8.9/98	2.5 × 10 ⁶ /8.9/98
PP Mw/質量%	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
PE(組成物) Tm(°C) ⁽³⁾ /Td(°C) ⁽⁴⁾ /MWD	135/100/14.4	135/100/10.0	135/100/10.5	135/100/14.4	135/100/10.1	135/100/10.1	135/100/10.0
製造条件							
ポリオレフィン濃度(質量%)	30	30	30	30	40	40	40
ゲル状シート							
温度(°C)	115	118	115	118	125 ⁽⁶⁾	119	119
倍率(MD × TD)	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5
延伸されたゲル状シートの熱固定-温度(°C)/時間(秒)	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
洗浄溶媒を含有する微多孔膜の熱固定 温度(°C)/時間(秒)	126.8/10	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
微多孔膜の延伸 温度(°C)/方向/倍率(倍)	-/-	-/-	130/TD/2.0	130/TD/1.4	-/-	129.5/TD/1.4	115/TD/1.4
微多孔膜の熱固定 温度(°C)/時間(秒)	-/-	128/10	126/30	130/30	-/-	120/30	134/30
微多孔膜の特性							
平均厚さ(μm)	20.1	20.8	16.8	20.3	-	20.4	20.4
透気度(秒/100 cm ² /20 μm)	425	181	115	255	-	60	10
空孔率(%)	38	41	48.7	38.8	-	63	-
突刺強度(mN/20 μm)	4,900	2,891	4,998	4,753	-	2,646	-
引張破断強度(MPa)	148,960	90,160	99,960	119,560	-	50,960	-
TD	124,460	77,420	181,300	140,140	-	79,772	-
引張破断伸び(%)	145	160	175	160	-	190	-
TD	220	280	90	110	-	135	-
熱収縮率(%)	5.0	3.0	2.8	1.5	12	12	-
TD	4.5	3.2	5.5	2.2	-	11	-
高次構造							
第一のピーク(μm)	0.04	0.05	0.1	0.05	-	0.1	-
第二のピーク(μm)	-	-	-	-	-	-	-
第三のピーク(μm)	-	-	-	-	-	-	-
第四のピーク(μm)	-	-	-	-	-	-	-
細孔容積比	-	-	-	-	-	-	-
表面粗さ R _a (μm)	2.1 × 10 ⁻¹	1.9 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻²	2.5 × 10 ⁻²	-	6.4 × 10 ⁻²	-
電解質溶液吸収速度	1	1.5	1.8	1.2	-	3.5	-
熱圧縮後の厚さ変化率(%)	-20	-22	-20	-15	-	-30	-
熱圧縮後の透気度(秒/100 cm ²)	962	720	485	688	-	450	-

注: (1) Mwは重量平均分子量を表す。(2) MWDは分子量分布を表す。(3) Tmはポリエチレン(組成物)の融点を表す。(4) T_{cd}はポリエチレン(組成物)の結晶分散温度を表す。(5) AEMによってダイナミックフラスモート(DFM)で測定された表面粗さ(最大高値差)。(6) ゲル状シートが破断した。および(7) 微多孔膜が透気度を示さなかった。

表 1 に示されたように、実施例 1 ～ 7 の各微多孔膜はハイブリッド構造によって特性付けられる、すなわち微分細孔容積曲線において $dV_p/d\log(r)$ が、 $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の間の細孔サイズを備えた有意の数の細孔の存在を示す。その上、図 1 および 2 からわかるように、約 $100\text{ ナノメートル} \sim 1,000\text{ ナノメートル}$ の細孔直径の曲線の下の面積の割合は、約 $10\text{ ナノメートル} \sim 1,000\text{ ナノメートル}$ の細孔直径についての曲線の下総面積の 25% 以上である。比較例 2 の膜はハイブリッド構造を有さず、図 3 によって示されるように約 $100\text{ ナノメートル} \sim 1,000\text{ ナノメートル}$ の細孔直径の曲線の下面積の割合は、約 $10\text{ ナノメートル} \sim 1,000\text{ ナノメートル}$ の細孔直径についての曲線の下総面積の有意に 20% 未満である。

【0209】

実施例 1 ～ 7 の微多孔膜は、好適な透気度、突刺強度、引張破断強度、引張破断伸びおよび耐熱収縮性、ならびに好適な電解質溶液吸収性を有し、熱圧縮後の厚さおよび透気度の変化もほとんどない。

【0210】

比較例 1 は、透気度、熱圧縮後の透気度および電解質溶液吸収性において、実施例 1 ～ 7 のこれらの特性と同様な性能を示さなかった。比較例 1 の微多孔膜は、7 質量% より多い UHMWPE を含有するポリエチレン組成物から得られたので、そうであると考えられる。

【0211】

比較例 2 は、突刺強度、熱圧縮後の透気度および電解質溶液吸収性において、実施例 1 ～ 7 のこれらの特性と同様な性能を示さなかった。微多孔膜が延伸されなかったので、そうであると考えられる。

【0212】

比較例 3 および 4 の膜は、電解質溶液吸収性において、実施例 1 ～ 7 の膜と同様な性能を示さなかった。比較例 3 では、微多孔膜の延伸倍率が 1.8 倍より大きかったので、また比較例 4 では、7 質量% より多い UHMWPE を含有するポリエチレン組成物が使用されたので、そうであると考えられる。

【0213】

比較例 6 の微多孔膜は、突刺強度、引張破断強度、引張破断伸びおよび耐熱収縮性において、実施例 1 ～ 7 の微多孔膜と同様な性能を示さなかった。ゲル状シートの延伸温度が高すぎたので、および熱固定温度が微多孔膜の延伸温度 -5°C よりも低かったので、そうであると考えられる。

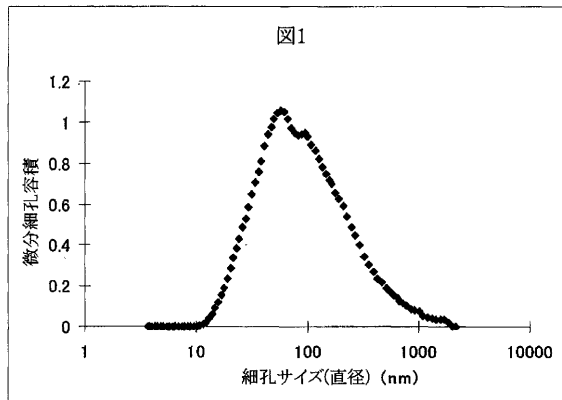
【0214】

図 6 は、ハイブリッド構造を有さない微多孔膜（比較例）についての微分細孔容積曲線を示す。該膜は、30 質量% の超高分子量ポリエチレンおよび 70 質量% の高密度ポリエチレンを含有している。この膜を製造する際に、冷却された押出成形物が 95°C の温度で二軸延伸されたが、この膜は第二の延伸段階には付されなかった。 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の微分細孔容積曲線 $dV_p/d\log(r)$ の下の総面積は 0.56 である。 $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の曲線の下面積は 0.13 である。これらの面積の比は約 0.23 であり、したがって曲線の下面積の約 23% が $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ のサイズ範囲の細孔に関連付けられる。

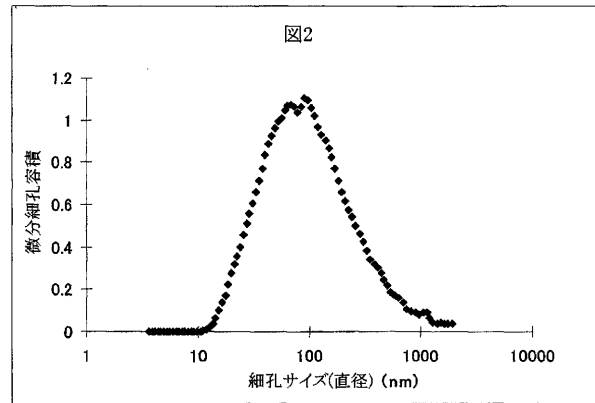
【0215】

図 7 は、ハイブリッド構造を有する微多孔膜についての微分細孔容積曲線を示す。該膜は、2 質量% の超高分子量ポリエチレンおよび 93 質量% の高密度ポリエチレンならびに 5% のポリプロピレンを含有している。この膜を製造する際に、冷却された押出成形物が 95°C の温度で二軸延伸され、そしてその膜は 1.4 の延伸倍率において第二の延伸段階に付された。熱固定温度は 127.5°C であった。

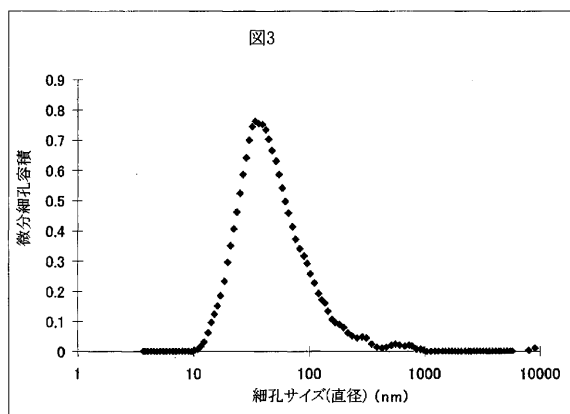
【図 1】



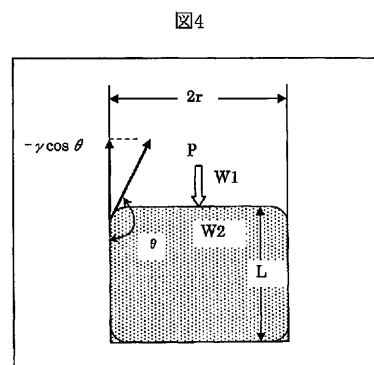
【図 2】



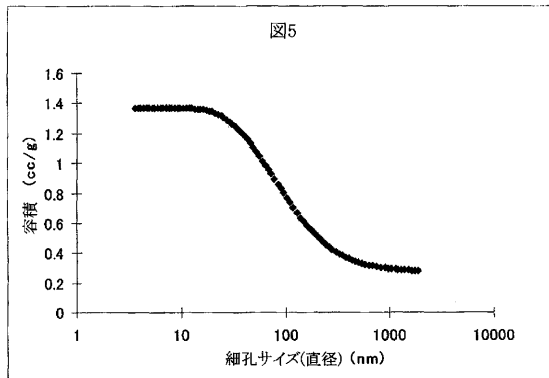
【図 3】



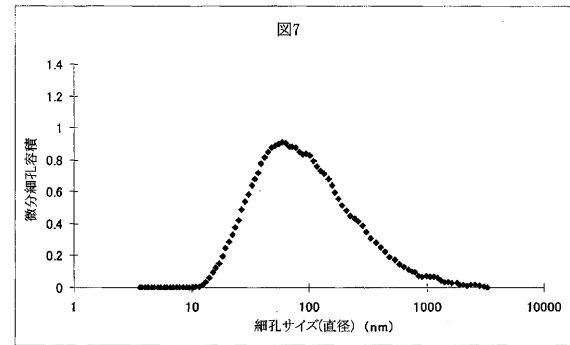
【図 4】



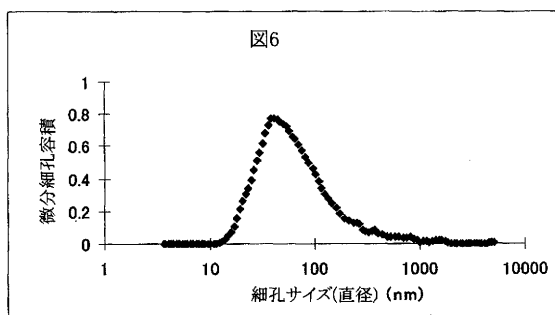
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成22年5月27日(2010.5.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンを含んでいる微多孔膜であって、 $100\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下の面積が、 $10\text{ nm} \sim 10,000\text{ nm}$ の細孔サイズの範囲にわたる曲線の下に総面積の25%以上である微分細孔容積曲線を有する微多孔膜。

【請求項 2】

ポリエチレンが、(a) $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する第一のポリエチレン、および(b) 0質量%～7質量%の、 5×10^5 より大きい重量平均分子量を有する第二のポリエチレンを含んでおり、該質量パーセントが微多孔膜の質量基準である、請求項1に記載された微多孔膜。

【請求項 3】

ポリプロピレンをさらに含んでいる、請求項1または2に記載された微多孔膜。

【請求項 4】

微多孔膜中のポリプロピレンの量が、微多孔膜の質量基準で0質量%～25質量%の範囲にある、請求項3に記載された微多孔膜。

【請求項 5】

$3 \times 10^2\text{ nm}$ 以上の表面粗さを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載された微多孔膜。

【請求項 6】

第一のポリエチレンが $5 \sim 100$ の分子量分布を有する高密度ポリエチレンであり、かつ、第二のポリエチレンが 1×10^6 より大きい重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレンである、請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 7】

ポリプロピレンが $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の重量平均分子量を有する、請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 8】

ポリプロピレンが、以下の

(i) 80 J/g 以上の融解熱、

(ii) $1 \sim 100$ の分子量分布、

(iii) アイソタクチックの立体規則性、

(iv) 少なくとも 160°C の融解ピーク（第二回目の融解）、

(v) 230°C の温度で測定されたときに 15 以上のトルートン比、または

(vi) 230°C の温度および 25 秒^{-1} のひずみ速度において $50,000 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$

以上の伸長粘度

のうちの 1 以上によって特性付けられてなる、請求項 3～7 のいずれか 1 項に記載された微多孔膜。

【請求項 9】

負極、正極、該負極および該正極と接触している電解質、ならびに該負極と該正極との間に置かれた少なくとも 1 のセパレータを含んでいる電池であって、該セパレータが請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる電池。

【請求項 10】

請求項 1 に記載された微多孔膜を含んでいる第一の層、および少なくとも 1 の第二の層を有する、多層微多孔膜。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2007/004454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D69/02 B01D71/26 B01D67/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06 240036 A (TONEN CORP) 30 August 1994 (1994-08-30) cited in the application	1-8, 14-23
Y	paragraphs [0011] - [0042], [0086]; examples 11,3,4; tables 1,2 examples 1,(comparative)	9-13,24, 25
X	US 2006/103055 A1 (HOSHUYAMA IZUMI [JP] ET AL) 18 May 2006 (2006-05-18) cited in the application	1-8, 14-23
Y	paragraphs [0041], [0045] - [0053], [0058] - [0079], [0135]; examples 3,4 ----- -/-	24,25
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2008		Date of mailing of the international search report 30/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Veríssimo, Sónia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2007/004454

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/037047 A1 (OHASHI MASAHIRO [JP] ET AL) 15 February 2007 (2007-02-15)	1-13
Y	paragraphs [0001], [0005], [0037], [0042], [0110]; figure 3; examples 1,2	9-13, 24, 25
E	WO 2008/016174 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK [JP]; TAKITA KOTARO [JP]; KIKUCHI SHINTARO [JP]) 7 February 2008 (2008-02-07) the whole document	1-25
E	WO 2007/117042 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK [JP]; TAKITA KOTARO [JP]; KIKUCHI SHINTARO [JP]) 18 October 2007 (2007-10-18) the whole document	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2007/004454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6240036	A	30-08-1994	JP 2657430 B2	24-09-1997
US 2006103055	A1	18-05-2006	AU 2855599 A	18-10-1999
			CN 1294610 A	09-05-2001
			DE 19983047 T0	26-04-2001
			WO 9948959 A1	30-09-1999
US 2007037047	A1	15-02-2007	CN 1767948 A	03-05-2006
			WO 2004089627 A1	21-10-2004
			KR 20050120689 A	22-12-2005
			KR 20070088815 A	29-08-2007
			TW 246790 B	01-01-2006
WO 2008016174	A	07-02-2008	NONE	
WO 2007117042	A	18-10-2007	JP 2008081513 A	10-04-2008
			WO 2007117005 A1	18-10-2007
			WO 2007117006 A1	18-10-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 2/16

L

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100123892

弁理士 内藤 忠雄

(74)代理人 100131543

弁理士 常光 克明

(74)代理人 100159020

弁理士 安藤 麻子

(74)代理人 100097744

弁理士 東野 博文

(74)代理人 100161539

弁理士 武山 美子

(72)発明者 滝田 耕太郎

3 2 9 - 2 7 3 5 栃木県那須塩原市太夫塚 2 0 0 - 8 ラフィネ中里 3 - 2 0 2

(72)発明者 菊地 慎太郎

3 3 7 - 0 0 1 7 埼玉県さいたま市見沼区風渡野 1 0 9

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA18 AA24 AB01 AB03 AD01 AG02 CB03 CB16 CB34

CB43 CC02X CC02Z CE43 CE50 CE65 CE98 DA02 DA08 DA10

DA13 DA22 DA23 DA49

4F100 AK04A AK04C AK05A AK05C AK07A AK07C AT00B BA10A BA10C DJ00A

DJ00C JA04A JA04C JA06A JA06C JA07A JA07C JK15A JK15C YY00A

YY00C

5H021 BB01 BB04 BB05 BB09 BB12 BB15 CC04 EE02 EE04 EE10

HH00 HH01 HH03 HH04 HH06 HH07