

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202095 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01M 50/489 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007847

(22) 国際出願日: 2022年2月25日(25.02.2022)

(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 2021-048316 2021年3月23日(23.03.2021) 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: 中嶋龍太 (NAKASHIMA, Ryota); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 豊田直樹 (TOYOTA, Naoki); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 坂本光隆 (SAKAMOTO, Mitsutaka); 〒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). 久万琢也 (KUMA, Takuya);

〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 大倉正寿 (OHKURA, Masatoshi); 〒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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) Title: MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM, SEPARATOR FOR BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ポリオレフィン微多孔膜、電池用セパレータ及び二次電池

(57) Abstract: A microporous polyolefin film in which an orientation parameter value (fMH) of the MD direction and an orientation parameter value (fTH) of the TD direction, measured at 130°C calculated by formulas (1) and (2) using a microscopic Raman spectroscopy, are both 1.70 or less. $fMH = I_a(MD, 130^\circ C) / I_b(MD, 130^\circ C) \leq 1.70$... formula (1) $fTH = I_a(TD, 130^\circ C) / I_b(TD, 130^\circ C) \leq 1.70$... formula (2) Where, I_a is the maximum intensity of the Raman band in a Raman shift band range of 1100-1170 cm^{-1} , I_b is the maximum intensity of the Raman band in a Raman shift band range of 1040-1090 cm^{-1} , $I_a(MD, 130^\circ C)$ and $I_b(MD, 130^\circ C)$ are the maximum intensity of the MD direction measured at 130°C, and $I_a(TD, 130^\circ C)$ and $I_b(TD, 130^\circ C)$ are the maximum intensity of the TD direction measured at 130°C. Provided is a microporous polyolefin film having better strength and shrinkage rate than in the prior art.

(57) 要約: 顕微ラマン分光装置を用いて下記(1)、(2)式により算出される130°Cで測定したMD方向の配向パラメータ値(fMH)とTD方向の配向パラメータ値(fTH)がいずれも1.70以下であるポリオレフィン微多孔膜。 $fMH = I_a(MD, 130^\circ C) / I_b(MD, 130^\circ C) \leq 1.70$... (1) 式 $fTH = I_a(TD, 130^\circ C) / I_b(TD, 130^\circ C) \leq 1.70$... (2) 式なお、 I_a はラマンシフトの帯域1100~1170 cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_b はラマンシフトの帯域1040~1090 cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 $I_a(MD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(MD, 130^\circ C)$ は130°Cで測定したMD方向の最大強度、 $I_a(TD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(TD, 130^\circ C)$ は130°Cで測定したTD方向の最大強度である。従来よりも優れた強度、収縮率を有するポリオレフィン微多孔膜を提供する。

LT, LU, LV, MC, 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).

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：

ポリオレフィン微多孔膜、電池用セパレータ及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、物質の分離、選択透過等に用いられる分離膜、及びアルカリ電池、リチウム二次電池、燃料電池、コンデンサ等電気化学反応装置の隔離材等として広く使用されているポリオレフィン微多孔膜（多孔性ポリオレフィンフィルムともいう）に関する。特に本発明は、リチウムイオン電池等の非水電解液二次電池用セパレータとして好適に使用されるポリオレフィン微多孔膜であり、従来のポリオレフィン微多孔膜に比べ高い安全性を有するセパレータとして用いられる。

背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサ用セパレータとして用いられる。特にノート型パーソナルコンピュータや携帯電話等に広く使用されるリチウムイオン電池等の非水電解液二次電池用のセパレータとして好適に使用されている。その理由は、ポリオレフィン微多孔膜が優れた機械強度やシャットダウン特性、イオン透過性能を有していることが挙げられる。

[0003] 近年リチウムイオン二次電池は電子機器の小型化や車載用途への展開を中心に電池の高容量化が進んでいる。それに伴い、セパレータの薄膜化が一層求められている。しかし、セパレータを薄膜化すると強度が低下するため、電極や異物による短絡（耐異物性）や電池が衝撃を受けた際に破膜（耐衝撃性の低下）が起こりやすく、電池の安全性が低下する。そのため、従来よりもさらなる高強度が求められる。加えて、高いエネルギーを有する電池においては、セパレータが有するシャットダウン機能により電気化学反応の進行をストップさせても電池内の温度が上昇し続け、その結果、セパレータが熱収縮して破膜し、両極が短絡（ショート）するという問題がある。そのため

、セパレータには高強度、高温下での低収縮率が求められる。

[0004] 例えば特許文献1には強度と収縮率、シャットダウン温度を改善する手法としてMD方向(機械方向)に乾式再延伸を行い、MD方向のラマン配向パラメータ値を制御することで膜厚が $12\mu\text{m}$ 以下、突刺強度が 230gf 以上、 105°C 、8時間におけるTD方向(幅方向)の熱収縮率が 15% の微多孔膜を得る手法が開示されている。

[0005] 特許文献2にはシャットダウン温度と突刺強度を改善する手法として、重量分子量が50万以上であるポリオレフィンを主成分とし、X線解析により求めたMD方向とTD方向の配向割合を制御し、 $0.24\sim 0.75\text{ N/(g/m}^2\text{)}$ の突刺強度、シャットダウン温度が $139^{\circ}\text{C}\sim 146^{\circ}\text{C}$ の微多孔膜を得る手法が開示されている。

[0006] 特許文献3には機械的強度と透過性を改善する手法として、赤外スペクトル測定により求めた配向度を制御し $25\mu\text{m}$ に換算した突刺強度が $300\sim 500\text{ gf}$ の微多孔膜を得る手法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2020-95950号公報

特許文献2：特許第6671255号公報

特許文献3：特開2013-199545号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] セパレータには高強度、高温下での低収縮率が求められるが、セパレータの強度を高めると高温下での収縮特性が悪化するという問題があり、特許文献1～3に記載される微多孔膜は電池の高容量化に伴うセパレータの薄膜、高強度かつ高温下での低収縮率を両立するという観点において十分ではなかった。

[0009] 上記事情に鑑み、本発明は、従来よりも高強度かつ高温下での低収縮率を

両立したポリオレフィン微多孔膜及び、それを用いたセパレータ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

[0010] 本発明者らは上述の目的を達成する為に鋭意研究を重ねた結果、顕微ラマン分光により算出したMD方向およびTD方向の高温下における配向パラメータが特定の範囲を有する微多孔膜が上記課題を解決し、高強度かつ高温下での低収縮率を両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記の通りの構成を有する。

[0011] 顕微ラマン分光装置を用いて下記（１）、（２）式により算出される１３０℃で測定したMD方向の配向パラメータ値（ f_{MH} ）とTD方向の配向パラメータ値（ f_{TH} ）がいずれも０．００以上、１．７０以下であることを特徴とする。

$$f_{MH} = I_a(MD, 130^\circ C) / I_b(MD, 130^\circ C) \quad \cdots (1)$$

式

$$f_{TH} = I_a(TD, 130^\circ C) / I_b(TD, 130^\circ C) \quad \cdots (2)$$

式

なお、 I_a はラマンシフトの帯域１１００～１１７０ cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_b はラマンシフトの帯域１０４０～１０９０ cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 $I_a(MD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(MD, 130^\circ C)$ は１３０℃で測定したMD方向の最大強度、 $I_a(TD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(TD, 130^\circ C)$ は１３０℃で測定したTD方向の最大強度である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば高強度かつ高温下での低収縮率を両立した、高い安全性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、強度及び収縮率に優れているため電池用のセパレータとして有用であり、優れた安全性を有し

ている。本発明は後述する範囲の顕微ラマン分光により算出したMD方向とTD方向の高温下での配向パラメータを満足させることにより実現でき、従来トレードオフの関係にあった強度と収縮率の両立につながることを見出したものである。なお、本発明は以下に説明する実施態様に限定されるものではなく、ポリオレフィン微多孔膜の製膜する方向に平行な方向を製膜方向、長手方向あるいはMD方向と称し、製膜方向に直交する方向を幅方向あるいはTD方向と称する。

[0014] 以下、本発明についてさらに詳述する。

[0015] [1] ポリオレフィン微多孔膜

本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、後述する手法により測定される130℃で測定したMD方向の配向パラメータ値（fMH）とTD方向の配向パラメータ値（fTH）がいずれも1.70以下であることを特徴とする。なお、配向パラメータとは、結晶分子鎖の配向度合いをラマン分光測定によって算出した値で示す指標であり、この値が高いほど結晶分子鎖がより高度に配向していること表す。fMHとfTHが0.00以上であると、MD方向とTD方向ともに高温下においても配向状態を維持した強い構造を有していることを意味しており、優れた強度が得られる。強度の観点からfMHとfTHは0.00以上であり、0.50以上が好ましく、0.90以上がより好ましく、1.00以上がさらに好ましく、1.10以上が特に好ましい。しかし、fMHとfTHが高すぎると、高温下で結晶構造の緩和により収縮率の悪化につながる。そのため、fMHとfTHは1.70以下であり、好ましくは1.50以下であり、より好ましくは1.20以下である。強度と収縮率のバランスの観点から、fMHとfTHはともに1.70以下であることが重要であり、上記範囲を満たすことで高強度かつ高温下での低収縮率が両立できる。なお、上記範囲は後述する原料設計や製法により制御でき、高温下における配向状態を維持した強い構造を形成するために、緩和時間が長い重量平均分子量が 0.8×10^6 以上のポリオレフィン樹脂を主原料とし、湿式逐次延伸で高度に配向した構造を形成し、洗浄乾燥

後の乾式再延伸を高温で行う製膜が好ましい。上記観点から、ポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、緩和時間が長い分子量 0.9×10^6 以上の成分がポリオレフィン微多孔膜中に 30 質量%以上含まれ、緩和時間が短い分子量 0.3×10^6 以下の成分は 50 質量%未満の範囲で含まれていることがさらに好ましい。これにより、高温下においても配向変化が少なく高度に配向した構造が得られ、高強度かつ高温下での低収縮率を両立した、高い安全性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[0016] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、後述する手法により測定される 25℃で測定したMD方向の配向パラメータ値 (fML) とTD方向の配向パラメータ値 (fTL) がいずれも 1.70 以下が好ましい。強度の観点から fML と fTL は高いほど好ましいが、25℃測定において高度に配向した構造が増加すると高温下で分子配向が緩和されることにより収縮率が増加する。収縮率抑制の観点から、fML と fTL は好ましくは 1.50 以下であり、より好ましくは 1.30 以下である。なお、上記 fML と fTL は下記、(3)、(4) 式により算出される配向パラメータであり、 I_a はラマンシフトの帯域 $1100 \sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大強度、 I_b はラマンシフトの帯域 $1040 \sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_a (MD、25℃) および I_b (MD、25℃) はポリオレフィン微多孔膜のMD方向を25℃で測定し、 I_a (TD、25℃) および I_b (TD、25℃) はポリオレフィン微多孔膜のTD方向を25℃で測定した値である。なお、上記範囲は後述する範囲の原料や分子量、製法を適用することにより達成できる。

$$fML = I_a (\text{MD}, 25^\circ\text{C}) / I_b (\text{MD}, 25^\circ\text{C}) \quad \cdots (3) \text{ 式}$$

$$fTL = I_a (\text{TD}, 25^\circ\text{C}) / I_b (\text{TD}, 25^\circ\text{C}) \quad \cdots (4) \text{ 式。}$$

[0017] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、後述する手法により測定される I_a (MD、25℃) と D_a (MD、130℃) の比 (fMLH) および D_a (TD、25℃) と D_a (TD、130℃) の比 (fTLH) が共に 4.00 以下であることが好ましく、3.00 以下がより好ましく、2

、 50以下がさらに好ましく、 2.00以下がよりさらに好ましく、 1.50以下がとくに好ましい。 4.00以下であると、 130℃における結晶相中ポリエチレン分子鎖のC-C伸縮振動を維持、すなわち、 130℃においても結晶の分子鎖構造が高度に保持された構造を意味し、高い強度が得られる。なお、 D_a はラマンシフトの帯域 1100~1170 cm^{-1} の範囲における最大強度と 1200 cm^{-1} の強度の差、 D_a (MD、 130℃)はポリオレフィン微多孔膜のMD方向を 130℃で測定、 D_a (TD、 130℃)はポリオレフィン微多孔膜のTD方向を 130℃で測定、 D_a (MD、 25℃)はポリオレフィン微多孔膜のMD方向を 25℃で測定、 D_a (TD、 25℃)はポリオレフィン微多孔膜のTD方向の 25℃で測定した値である。 1130 cm^{-1} は結晶相中ポリエチレン分子鎖のC-C伸縮振動に帰属されるバンドであり、振動のラマンテンソルの方向が分子鎖軸である。なお、上記範囲は後述する範囲の原料や分子量、製法を適用することにより達成できる。

$$fMLH = D_a(\text{MD}, 25^\circ\text{C}) / D_a(\text{MD}, 130^\circ\text{C}) \cdots (5) \text{式}$$

$$fTLH = D_a(\text{TD}, 25^\circ\text{C}) / D_a(\text{TD}, 130^\circ\text{C}) \cdots (6) \text{式。}$$

[0018] 高温下では結晶構造が緩和・溶融する場合、 130℃で測定した配向パラメータは 25℃で測定した配向パラメータよりも減少する（25℃で測定した配向パラメータ > 130℃で測定した配向パラメータ）。また、フィルムの融点が高いサンプルにおいては 130℃にて再結晶化が起こり、 130℃で測定した配向パラメータは 25℃で測定した配向パラメータよりも増加する場合がある。そのため、 25℃と 130℃の配向パラメータの差が小さく、変化量が 0に近いほど高温下での結晶構造の保持性に優れ、収縮率の低減が可能となる。顕微ラマン分光により算出した 25℃と 130℃における配向パラメータの変化が小さい事が特に好ましく、 fML と fMH の差（ $fML - fMH \cdots (7) \text{式}$ ）と fTL と fTH の差（ $fTL - fTH \cdots (8) \text{式}$ ）がいずれも 0.50以下であることが好ましい。より好ましくは 0.40であり、 0.20以下がさらに好ましい。 fML と fMH の差（ $fML - fMH$ ）と fTL と fTH の差（ $fTL - fTH$ ）の下限は -0.5

0以上であり、 -0.20 以上が好ましく、 -0.10 以上がより好ましく、 0.00 以上がさらに好ましい。 f_{ML} と f_{MH} の差($f_{ML} - f_{MH}$)と f_{TL} と f_{TH} の差($f_{TL} - f_{TH}$)がいずれも 0.50 以下であると、 130°C における結晶構造の緩和が抑制され良好な収縮特性が得られる。 -0.50 以上であると、高温下における結晶構造の溶融が抑制され優れた強度が得られる。なお、上記範囲は後述する範囲の原料や分子量、製法を適用することにより達成できる。

[0019] 配向パラメータ f_{MH} 、 f_{TH} 、 f_{ML} 、 f_{TL} が上記範囲を満たすことで、特に優れた強度と収縮特性が得られ、上記範囲は後述する原料設計や製法により制御が可能である。高温下における配向状態を維持した強い構造を形成するために、緩和時間が長い重量平均分子量が 0.8×10^6 以上のポリオレフィン樹脂を主原料とし、湿式逐次延伸で高度に配向した構造を形成し、洗浄乾燥後の乾式再延伸工程を高温で行う製膜が好ましい。上記観点から、ポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、緩和時間が長い分子量 0.9×10^6 以上の成分がポリオレフィン微多孔膜中に 30 質量%以上含まれ、緩和時間が短い分子量 0.3×10^6 以下の成分は 50 質量%未満の範囲で含まれていることが好ましい。これにより、高温下においても配向変化が少なく高度に配向した構造が得られ、高強度かつ高温下での低収縮率を両立した、高い安全性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[0020] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、透過性能および電解液含有量の観点から 30% 以上であることが好ましく、より好ましくは 35% 以上であり、さらに好ましくは 40% 以上である。空孔率が 30% 以上であると透過性、強度および電界液含有量のバランスが良くなり、電池反応の不均一性が解消される。その結果、デンドライトの発生が抑制され従来の電池性能を損ねることなく使用でき、二次電池用セパレータとして好適に用いることができる。また、空孔率を増加することで良好な出力特性が得られるが、突刺強度の低下や収縮率の増加等、電池の安全性が低下する。そのため空孔率は 50% 以下が好ましく、 48% 以下がより好ましい。

[0021] ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は電池内の異物による短絡抑制などの安全性に影響するため高いほど好ましい。膜厚を $10\ \mu\text{m}$ に換算したポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は、 $2.5\ \text{N}$ 以上が好ましく、 $3.0\ \text{N}$ 以上がより好ましく、 $4.0\ \text{N}$ 以上がさらに好ましく、 $4.3\ \text{N}$ 以上がよりさらに好ましく、 $5.0\ \text{N}$ 以上が特に好ましい。また、突刺強度を樹脂量で規格化した、フィルムの強さを示す指標である単位目付当たりの突刺強度（目付換算突刺強度）は $0.7\ \text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上が好ましく、 $0.8\ \text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上がより好ましく、 $0.9\ \text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上が特に好ましい。突刺強度が上記範囲であると、異物等による短絡を抑制し良好な電池の安全性が得られる。突刺強度改善は結晶の配向制御に加えて、原料処方として超高分子量ポリオレフィンを主成分として用い、ラメラ晶をつなぐタイ分子数増加による高強度化の組み合わせが好ましい。また、熱固定工程等における溶融による空孔率低下抑制の観点から低分子量成分が少なく分子量分布がシャープである超高分子量ポリオレフィンをを用いることが好ましい。突刺強度は前記 f M H、f T H、f M L、f T L を特定の範囲とし、後述する範囲の原料や分子量、樹脂濃度、延伸方式を採用することで達成できる。

[0022] なお、膜厚を $10\ \mu\text{m}$ と換算したときの突刺強度とは、膜厚 $T_1\ (\mu\text{m})$ のポリオレフィン微多孔膜において突刺強度が $L_1\ (\text{N})$ であったとき、式： $L_2 = (L_1 \times 10) / T_1$ によって算出される突刺強度 $L_2\ (\text{N})$ のことを指し、目付換算突刺強度とは実測の突刺強度 (L_1) を目付 $G\ (\text{g}/\text{m}^2)$ で割った値であり、式： L_1 / G により算出される。

[0023] 異常発熱による電池の短絡抑制の観点から $130^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ における MD 方向と TD 方向の収縮率の合計は 30% 以下が好ましく、 29% 以下がより好ましく、 28% 以下がさらに好ましく、 27% 以下がよりさらに好ましく、 25% 以下が特に好ましい。また、アラミドやポリイミドなどの高耐熱コート層を付与する場合における $130^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ における MD 方向と TD 方向の収縮率の合計は、 33% 以下が好ましく、 31% 以下がより好ましく、 30% 以下がさらに好ましく、 29% 以下よりさらに好ましく、 28% 以下が特に好

ましい。収縮率がこの範囲にある場合、電池内部温度の上昇時に寸法変化が少なく絶縁性を保つことができるため、内部短絡の拡大を防止して影響を最小限に抑えることができ高い安全性が得られる。なお、上記範囲は後述する範囲の原料や分子量、製法を適用することにより達成できる。

[0024] 電池ではMD方向にテンションがかかっているため、MD方向の収縮率が高いと破膜し短絡につながる。そのため、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、130℃/1hにおけるMD方向の収縮率が15%以下であることが好ましく、12%以下がより好ましく、11%以下がさらに好ましく、10%以下がよりさらに好ましい。MD方向の収縮率がこの範囲にある場合、電池内部温度上昇時に寸法変化が少なく絶縁性を保つことができ高い安全性が得られる。なお、上記範囲は後述する範囲の原料や分子量、製法を適用することにより達成できる。

[0025] また、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、130℃/1hにおけるTD方向の収縮率が30%以下であることが好ましく、25%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。収縮率がこの範囲にある場合、高温時の形状安定性の悪化を抑制でき局所的に異常発熱した際に内部短絡を抑制し安全性を維持できる。上記熱収縮率は前記fMH、fTH、fML、fTLを特定の範囲とし、後述する原料や樹脂濃度、延伸方式を採用することで達成できる。なお、130℃/1hにおけるMD方向及びTD方向の収縮率は、実施例に記載の方法で測定できる。

[0026] 本発明のポリオレフィン微多孔膜において、MD方向の引張破断強度（MD方向における引張破断強度。以下、単に「MD引張強度」とも記す。）は、電池捲回工程における破膜抑制や電池内の異物等による短絡防止の観点から、MD引張強度200MPa以上が好ましく、250MPa以上がより好ましく、280MPa以上がさらに好ましい。

[0027] MD引張強度とのバランスの観点から、TD方向の引張破断強度（TD方向における引張破断強度。以下、単に「TD引張強度」とも記す）は、TD引張強度が100MPa以上であり、好ましくは160MPa以上、より好

ましくは190MPa以上、さらに好ましくは200MPa以上である。TD引張強度が上記範囲内であると、MD引張強度とTD引張強度のバランスが良好となりフィルムの皺やたるみが抑制されるとともに、電池内の異物等によりフィルムが裂けることで生じる短絡を防ぎ安全性が改善される。上記引張強度は後述する原料や樹脂濃度、延伸方式を採用することで達成できる。

[0028] また、MD方向およびTD方向の引張（破断）伸度（以下、単に「MD伸度」「TD伸度」とも記す）は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましく、120%以上がよりさらに好ましく、150%以上が特に好ましい。MD伸度またはTD伸度が50%以上であると、捲回時や電池内の異物などによる短絡を抑制し良好な安全性が得られるため好ましい。また、MD伸度およびTD伸度はいずれも200%以下が好ましく、170%以下がより好ましい。MD伸度およびTD伸度が200%以下であると強度と伸度を両立できる。なお、MD方向およびTD方向の引張強度及び引張伸度は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0029] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜において、透気度はJIS P 8117（2009）に準拠して測定した値をいう。本明細書では膜厚について特に記載がない限り、「透気度」という語句を「膜厚を10 μ mとしたときの透気度」の意味で用いる。膜厚T1（ μ m）のポリオレフィン微多孔膜において測定した透気度（ガーレー値）がp1（sec/100cm³）であったとき、式： $p2 = (p1 \times 10) / T1$ によって算出される透気度p2（sec/100cm³）を、膜厚を10 μ mとしたときの透気度とする。

[0030] 透気度は200sec/100cm³以下であることが好ましく、130sec/100cm³以下であることがより好ましく、110sec/100cm³以下であることがさらに好ましい。透気度が200sec/100cm³以下であると良好なイオン透過性が得られ、電気抵抗を低下させることができる。

[0031] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、膜厚の増加に伴い抵抗が増加し、電池の出力特性が低下する。電池の出力特性の観点から、膜厚が $12\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。膜厚が薄くなればなるほど強度が低下し安全性が低下するため、安全性の観点から、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0032] シャットダウン温度はポリオレフィン微多孔膜を昇温加熱した際に、樹脂部が収縮、融解し孔が閉鎖することで放電、充電を停止する温度であり、後述の方法にて測定される温度である。高エネルギー密度設計のリチウムイオン二次電池に使用される電極は熱安定性が低下する傾向にあるため、電池の短絡後、速やかにシャットダウン（孔閉塞）することが好ましい。本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度は 143°C 以下である。好ましくは 141°C 以下であり、より好ましくは 140°C 以下であり、さらに好ましくは 139°C 以下である。本発明により得られる微多孔膜は耐短絡性に優れるとともに、上記シャットダウン温度を有することから、優れた電池安全性が得られる。シャットダウン温度を上記範囲とするには、微多孔膜の原料組成を後述する範囲とすることが好ましい。

[0033] [2] ポリオレフィン樹脂

本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜における樹脂原料は単一組成であってよく、主原料と副原料を組み合わせた組成物であってよく、2種以上のポリオレフィン樹脂からなるポリオレフィン樹脂混合物（ポリオレフィン樹脂組成物）であってもよい。ポリオレフィン微多孔膜における原料形態は、ポリオレフィン樹脂であることが好ましく、ポリオレフィン樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、単一組成であることがより好ましい。

[0034] ポリオレフィン樹脂はエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体が好ましく、エチレンの単独重合体（ポリエチレン）が特に好ましい。ポリエチレンはエチレンの単独重合

体と他の α -オレフィンを含有する共重合体であってもよい。

- [0035] 他の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、またはそれ以上の炭素数を有するアルケン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が挙げられる。
- [0036] 用いるポリオレフィン樹脂の種類としてはポリエチレンが好ましく、密度が 0.94 g/cm^3 を越えるような高密度ポリエチレン、密度が $0.93\sim 0.94\text{ g/cm}^3$ の範囲の中密度ポリエチレン、密度が 0.93 g/cm^3 より低い低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられる。
- [0037] また、ポリオレフィン樹脂は膜強度と収縮バランスの観点から、超高分子量のポリオレフィンを単独または主成分として使用することが好ましく、超高分子量ポリオレフィンは重量平均分子量が 8.0×10^5 以上であり、 9.0×10^5 以上が好ましく、 1.0×10^6 以上がより好ましく、 1.5×10^6 以上が特に好ましく、成型加工性の観点から 1.0×10^6 以下が好ましい。なお、副原料は主原料により形成されるフィブリル構造や成型加工性を損ねない範囲で添加することが重要である。
- [0038] 重量平均分子量が 8.0×10^5 以上であれば、緩和時間が長いため高温下での結晶構造の保持性が改善され、溶融・収縮を抑制するとともに、高温下においても配向状態を維持した強い構造を有し、強度と収縮の両立が可能となり電池の安全性が向上する。また、重量平均分子量が 9.0×10^5 以上のポリオレフィン樹脂を用いることでタイ分子数が増加し高強度が得られやすい事に加え、延伸や熱固定工程におけるフィブリルの溶融を抑制し良好な出力特性が得られるとともに、樹脂の緩和速度を下げることで熱固定温度を上げることができ良好な収縮特性が得られ、トレードオフの関係にあるイオン抵抗、強度、収縮が改善される。
- [0039] 上記観点からポリオレフィン微多孔膜の重量平均分子量 (M_w) は 8.0×10^5 以上が好ましく、 9.0×10^5 以上がより好ましく、 1.0×10^6 以上がさらに好ましく、原料の分子量を維持していることが特に好ましい。高

温下にける配向状態を維持した強い構造を形成するために、ポリオレフィン微多孔膜の分子量分布における緩和時間が長い 9.0×10^5 以上の成分がポリオレフィン微多孔膜中に30質量%以上含まれていることが好ましく、33質量%以上含まれていることがより好ましく、35質量%以上含まれていることさらに好ましく、38質量%以上がさらにより好ましく、40質量%以上がもっと好ましい。高温下での結晶構造の保持性や、延伸や熱固定工程における溶融抑制の観点から、分子量 3.0×10^5 以下の成分の含有量は50質量%未満が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましく、35質量%以下がよりさらに好ましい。シャットダウン温度の低温下のためには、分子量 3.0×10^5 以下の成分の含有量は30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、45質量%以上が特に好ましい。上記ポリオレフィン微多孔膜の分子量を得るために、前述の原料処方を後述する酸化防止剤の添加や窒素雰囲気下での混錬、および、酸化防止剤の添加と窒素雰囲気下での混錬の組み合わせで製膜を行う事が好ましい。

[0040] 超高分子量ポリオレフィンの分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））は $3.0 \sim 100$ の範囲内であることが好ましい。分子量分布が狭いほど系が単一化され均一な微細孔が得られやすいため、分子量分布が狭いほど好ましいが、分布が狭くなるほど成形加工性が低下する。そのため、分子量分布の下限は好ましくは4.0以上、より好ましくは5.0以上、さらに好ましくは6.0以上である。分子量分布が増加すると低分子量成分が増加するため強度の低下や延伸・熱固定における微細なフィブリルの溶融・融着が起こりやすくなるため、上限は好ましくは80以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは20以下、特に好ましくは10以下である。上記範囲とすることで、良好な成形加工性が得られるとともに、系が単一化されるため均一な微細孔が得られる。

[0041] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜の製造工程においては、成形加工性を向上させる目的で可塑剤を添加することが好ましい。ポリオ

レフィン樹脂と可塑剤との配合割合は成形加工性を損ねない範囲で適宜調整してよいが、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の合計を100質量%として、ポリオレフィン樹脂の割合が10～50質量%であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂の割合が10質量%以上（可塑剤の割合が90質量%以下）であると、シート状に成形する際に、口金の出口でスウエルやネックインを抑制でき、シートの成形性および製膜性が向上し、ポリオレフィン樹脂の割合が50質量%以下（可塑剤の割合が50質量%以上）では製膜工程の圧力上昇を抑制でき良好な成形加工性が得られる。ポリオレフィン樹脂と可塑剤との合計を100質量%としたときのポリオレフィン樹脂の割合は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。

[0042] 重量平均分子量（ M_w ）が90万以上のポリオレフィン樹脂を主成分または単独で用いる場合、製膜工程の圧力や延伸応力の観点からポリオレフィン樹脂の割合は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤との合計を100質量%として、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、28.5質量%未満がさらに好ましく、25質量%未満がもっと好ましい。

[0043] 超高分子量ポリエチレンとは別に本発明の実施形態に用いられる高密度ポリエチレンの、高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定などで得られる重量平均分子量（ M_w ）は 1×10^5 以下が好ましい。 M_w が上記範囲内であると、超高分子量ポリエチレンが形成する構造を阻害しにくく、低融点の結晶形成や溶融時収縮力の低減が可能となりやすい。これにより、機械強度や収縮、シャットダウン特性の両立が可能となる。

[0044] 本発明の実施形態に用いられる高密度ポリエチレンの、示差走査熱量計（DSC）から得られる融点（℃）は132℃以下が好ましい。また、高密度ポリエチレンの融点は127℃以上がより好ましく、130℃以上がさらに好ましく、131℃以上が特に好ましい。高密度ポリエチレンの融点が上記範囲内であると、延伸前構造の融点を適切な範囲で低融点化可能であり、ポリオレフィン微多孔膜にした際、超高分子量ポリエチレンが形成する構造を阻害しにくく、低融点の結晶形成が可能となりやすい。これにより、ポリオ

レフィン微多孔膜のシャットダウン特性の向上が可能となる。

[0045] 本発明の実施形態に用いられる低分子量ポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる融解熱量 ΔH （J/g）が200 J/g以上であることが好ましく、210 J/g以上がより好ましく、220 J/g以上がさらに好ましい。 ΔH の上限は特に限定されないが、ポリエチレンの特性上、典型的には260 J/g以下である。 ΔH が上記範囲内であると、ポリオレフィン微多孔膜中の結晶量を過剰に低下させることなく、低融点の結晶形成が可能となりやすい。これにより、シャットダウン特性と透過性の両立が可能となる。

[0046] その他、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜には、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、熱安定剤や帯電防止剤、紫外線吸収剤、さらにはブロッキング防止剤や充填材等の各種添加剤を含有させてもよい。特に、ポリオレフィン樹脂の熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0047] 酸化防止剤としては、例えば、2，6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT：分子量220.4）、1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（例えば、BASF社製“Irganox”（登録商標）1330：分子量775.2）、テトラキス[メチレン-3（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン（例えば、BASF社製“Irganox”（登録商標）1010：分子量1177.7）等から選ばれる1種類以上を用いることが好ましい。

[0048] 酸化防止剤や熱安定剤の種類および添加量を適宜選択することでポリオレフィン微多孔膜の特性の調整又は増強ができる。JIS K7210-1（2014）に記載される手法により測定される後述するゲル状シートのMFRが増加しない添加量とすることが好ましく、酸化防止剤の添加量は樹脂量に対して0.5質量%以上が好ましく、0.7質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上がさらに好ましく、1.2質量%以上がよりさらに好まし

く、1.5質量%以上がもっと好ましい。

目ヤニやスジなどの製膜性の観点から、上限としては3.0質量%以下であり、酸化防止剤の添加と窒素雰囲気下における混練の組み合わせにより酸化劣化を抑制することが特に好ましい。

[0049] また、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜の層構成は単層でも積層でもよく、物性バランスの観点から積層が好ましい。上述したポリオレフィン樹脂からなる処方層を積層して用いる場合、上記層をトータル膜厚中に50質量%以上含有していることが好ましい。

[0050] [3] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

次に、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜の製造方法を具体的に説明する。本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、以下の(a)～(e)の工程を有することが好ましい。

[0051] (a) 1種又は2種以上のポリオレフィン樹脂と、必要に応じて溶媒とを含むポリマー材料を溶融混練し、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

(b) 得られた溶融混合物を押出し、シート状に成型して冷却固化する工程

(c) 得られたシートを、ロール方式またはテンター方式を含む逐次延伸方法により延伸する工程

(d) その後、得られた延伸フィルムから可塑剤を抽出しフィルムを乾燥する工程

(e) ロール方式またはテンター方式を含む延伸方式により熱処理／再延伸を行う工程。

[0052] 特に、(a)工程では分子量の低下を防止する目的で後述する添加量の酸化防止剤の添加や窒素雰囲気下にて混練し、(c)縦方向と横方向の湿式逐次延伸を行い、(e)工程はテンター方式により130℃以上の温度で熱処理／再延伸を実施することが特に好ましい。

[0053] 以下、各工程について説明する。

[0054] (a) ポリオレフィン樹脂溶液の調製工程

上記ポリマー材料を、可塑剤に加熱溶解させ、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する。可塑剤としては、ポリオレフィン樹脂を十分に溶解できる溶剤であれば特に限定されないが、比較的高倍率の延伸を可能とするため、溶剤は室温で液体であることが好ましい。

[0055] 溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、および沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルが挙げられる。

[0056] 液体溶剤としては、安定なゲル状シートを得るために、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。

[0057] 溶融混練状態では、ポリオレフィン樹脂と混和するが、室温では固体の溶剤を液体溶剤に混合してもよい。このような固体溶剤として、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。ただし、固体溶剤のみを使用すると、延伸ムラ等が発生する恐れがある。

[0058] 液体溶剤の粘度は40℃において20～200cStであることが好ましい。40℃における粘度を20cSt以上とすれば、ダイからポリオレフィン樹脂溶液を押し出したシートが不均一になりにくい。一方、40℃における粘度を200cSt以下とすれば液体溶剤の除去が容易である。なお、液体溶剤の粘度は、ウベローデ粘度計を用いて40℃で測定した粘度である。

[0059] (b) 押出物の形成およびゲル状シートの形成

ポリオレフィン樹脂溶液の均一な溶融混練方法は、特に限定されないが、高濃度のポリオレフィン樹脂溶液を調製したい場合、二軸押出機中で行うことが好ましい。必要に応じて、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤など公知の添加剤も、製膜性を損なうことなく、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。特にポリオレフィン樹脂の酸化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0060] 押出機中では、ポリオレフィン樹脂が完全に溶融する温度で、ポリオレフィン樹脂溶液を均一に混合する。溶融混練温度は、使用するポリオレフィン

樹脂によってことなるが、（ポリオレフィン樹脂の融点+10℃）～（ポリオレフィン樹脂の融点+120℃）とするのが好ましい。さらに好ましくは（ポリオレフィン樹脂の融点+20℃）～（ポリオレフィン樹脂の融点+100℃）である。

[0061] ここで、融点とは、JIS K7121（1987）に基づき、DSC（Differential scanning calorimetry）により測定した値をいう（以下、同じ）。例えば、ポリオレフィン系樹脂がポリエチレンの場合、ポリエチレン系樹脂の溶融混練温度は140～250℃の範囲が好ましい。より好ましくは150～230℃であり、特に好ましくは150～200℃である。具体的には、ポリエチレン組成物は約130～140℃の融点を有するため溶融混練温度は140～250℃が好ましい。

[0062] ポリオレフィン樹脂の劣化を抑制する観点から溶融混練温度は低い方が好ましいが、上述の温度よりも低いとダイから押出された押出物に未溶融物が発生し、後の延伸工程で破膜等を引き起こす原因となる場合がある。また、上述の温度より高いと、ポリオレフィン樹脂の熱分解が激しくなり、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性、例えば、強度や空孔率等が悪化する場合がある。また、分解物がチルロールや延伸工程上のロール等に析出し、シートに付着することで外観悪化につながる。そのため、溶融混練温度は上記範囲内で混練することが好ましい。また、二軸押出機のスクリー回転数 N_s （rpm）に対するポリオレフィン溶液の押出量 Q （kg/h）の比である Q/N_s の値が小さいほど樹脂の混練性が増すため均一な溶液が得られる。しかし、 Q/N_s の低下は、せん断発熱が大きく樹脂の劣化が促進され、上述した範囲のフィルム中の分子量成分が得られない。ブリードアウトした可塑剤に低分子量成分が蓄積され、シートに付着することで外観が悪化する。 Q/N_s の値が大きいと樹脂の劣化が抑制されるが混練性が足りず、均一な溶液が得られなくなる。そのため Q/N_s は使用する樹脂の分子量や溶解性に合わせて適宜変更するとともに、酸化防止剤の添加や窒素雰囲気下における

る混練の組み合わせにより酸化劣化を抑制することが特に好ましい。

[0063] 次に、得られた押出物を冷却することによりゲル状シートが得られ、冷却により、溶剤によって分離されたポリオレフィン樹脂のミクロ相を固定化することができる。冷却工程においてゲル状シートを10～50℃まで冷却するのが好ましい。これは、最終冷却温度を結晶化終了温度以下とするためで、高次構造を細かくすることで、その後の延伸において均一延伸が行いやすくなる。そのため、冷却は少なくともゲル化温度以下までは30℃/分以上の速度で行うのが好ましい。

[0064] 一般に冷却速度が遅いと、比較的大きな結晶が形成されるためゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成するゲル構造も大きなものとなる。対して冷却速度が速いと、小さく均一な結晶が形成されるため、ゲル状シートの高次構造が密となり均一な延伸が可能となる。

[0065] 冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法、キャスティングドラム等を用いる方法等がある。

[0066] これまでポリオレフィン微多孔膜が単層の場合を説明してきたが、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、単層に限定されるものではなく、積層体にしてもよい。積層数は特に限定は無く、2層積層であっても3層以上の積層であってもよい。積層部分は、上述したポリオレフィン樹脂の他に、本発明の効果を損なわない程度にそれぞれ所望の樹脂を含んでもよい。

[0067] ポリオレフィン微多孔膜を積層体とする方法としては、従来の方法を用いることができる。例えば、所望の樹脂を必要に応じて調製し、これらの樹脂を別々に押出機に供給して所望の温度で熔融させ、ポリマー管あるいはダイ内で合流させて、目的とするそれぞれの積層の厚みでスリット状ダイから押出しを行う等して、積層体を形成する方法がある。

[0068] (c) 延伸工程

得られたゲル状（積層シートを含む）シートを延伸する。用いられる延伸

方法としては、圧延やロール延伸機によるシート搬送方向（MD方向）への一軸延伸、テンターによるシート幅方向（TD方向）への一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸や同時二軸テンターによる同時二軸延伸等が挙げられるが、MD方向とTD方向の配向制御の観点から逐次二軸延伸工程が好ましい。

[0069] f M L H、f T L Hの観点からロール延伸機によるシート搬送方向（MD方向）への一軸延伸は、延伸ロールとニップロール間で0.1 MPa以上の圧力をかけることが好ましい。上記範囲で製膜することにより、結晶分子鎖をより配向させることができる。延伸ロールとニップロール間の圧力が0.1 MPa未満で製膜すると、ロール上での滑りが発生し、延伸応力がかかりにくくなってしまい十分に結晶分子鎖の配向をすることができない場合がある。

[0070] ゲル状シートの延伸倍率はMD方向とTD方向の配向パラメータを損ねない範囲で適宜調整してよいが、いずれの方向でも5倍以上に延伸することが好ましく、配向制御の観点からMD方向とTD方向ともに6倍以上がより好ましく、高温下での結晶構造保持性の観点からMD方向の延伸倍率は7倍以上が好ましく、面積倍率は40倍以上が好ましく、より好ましくは45倍以上、さらに好ましくは50倍以上である。

[0071] 延伸温度はゲル状シートの融点+10℃以下にすることが好ましく、（ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd} ）～（ゲル状シートの融点+5℃）の範囲にするのがより好ましい。具体的には、ポリエチレン組成物の場合は約90～110℃の結晶分散温度を有するので、延伸温度は好ましくは100～130℃であり、より好ましくは110～120℃である。結晶分散温度 T_{cd} はASTM D 4065（2012）に従って測定した動的粘弾性の温度特性から求める。前記上限を超えると分子の緩和が促進されるため延伸によって十分に分子鎖を配向させることができない。延伸温度が上記範囲内である場合、ポリオレフィン樹脂の延伸による破膜が抑制され、高倍率の延伸を可能にしながら、結晶分子鎖をより配向させることができる。

[0072] 以上のような延伸によりゲルシートの高次構造の開裂が起こり、結晶相が微細化し延伸方向に配向したフィブリル構造が形成されることで、高温下においても結晶構造の保持性に優れ、配向状態を維持した構造を形成し優れた強度と高温収縮耐性を両立した微多孔膜が得られる。そのため本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜が電池用セパレータに好適となり、本願のポリオレフィン微多孔膜は従来技術に比べ高い電池の安全性改善が可能となる。

[0073] (d) 可塑剤抽出（洗浄）・乾燥工程

次に、ゲル状シート中に残留する可塑剤（溶剤）を、洗浄溶剤を用いて除去する。ポリオレフィン樹脂相と溶媒相とは分離しているため、溶剤を除去することによりポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[0074] 洗浄溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、三フッ化エタン等の鎖状フルオロカーボン等が挙げられる。

[0075] これらの洗浄溶剤は低い表面張力（例えば、25℃で24 mN/m以下）を有する。低い表面張力の洗浄溶剤を用いることにより、微多孔を形成する網状構造が洗浄後の乾燥時に気-液界面の表面張力による収縮が抑制され、空孔率および透過性に優れたポリオレフィン微多孔膜が得られる。これらの洗浄溶剤は可塑剤に応じて適宜選択し、単独または混合して用いる。

[0076] 洗浄方法は、ゲル状シートを洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、ゲル状シートに洗浄溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組み合わせによる方法等が挙げられる。洗浄溶剤の使用量は洗浄方法により異なるが、一般にゲル状シート100質量部に対して300質量部以上であるのが好ましい。

[0077] 洗浄温度は15～30℃でよく、必要に応じて80℃以下に加熱する。この時、洗浄溶剤の洗浄効果を高める観点、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性（例えば、TD方向および／またはMD方向の物性）が不均一にならないようにする観点、ポリオレフィン微多孔膜の機械的物性および電氣的物

性を向上させる観点から、ゲル状シートが洗浄溶剤に浸漬している時間は長ければ長いほど良い。

[0078] 上述のような洗浄は、洗浄後のゲル状シート、すなわちポリオレフィン微多孔膜中の残留溶剤が1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

[0079] その後、乾燥工程でポリオレフィン微多孔膜中の溶剤を乾燥させ除去する。乾燥方法としては、特に限定は無く、金属加熱ロールを用いる方法や熱風を用いる方法等を選択することができる。乾燥温度は40～100℃であることが好ましく、40～80℃がより好ましい。乾燥が不十分であると、後の熱処理でポリオレフィン微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。

[0080] (e) 熱処理／再延伸工程

乾燥したポリオレフィン微多孔膜を少なくとも一軸方向に延伸（再延伸）してもよい。再延伸は、ポリオレフィン微多孔膜を加熱しながら上述の延伸と同様にテンター法等により行うことができる。再延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。多段延伸の場合は、同時二軸または逐次延伸を組み合わせることにより行う。

[0081] 再延伸の温度は、ポリオレフィン樹脂組成物の融点以下にすることが好ましく、（ポリオレフィン樹脂組成物の T_c - 20℃）～ポリオレフィン樹脂組成物の融点の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、ポリエチレン組成物の場合、再延伸の温度は、70～140℃が好ましく、110～140℃がより好ましく、120～140℃がさらに好ましく、130～140℃がよりさらに好ましい。135～140℃がよりさらに好ましい。

[0082] 特に、本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は緩和時間が長い重量平均分子量が 0.9×10^6 以上のポリエチレンを主原料とすることで、130℃以上の高い温度において延伸・熱固定が可能であることを見出し、上記温度範囲で後述する倍率で延伸を行う事により、ポリオレフィン分子鎖の配向緩和を抑制し高度に配向した構造が得られ、熱的に安定な構造を形成できる。これにより得られる微多孔膜は、130℃における配向パラメータが高く、25℃と130℃での配向パラメータの差が小さい、目付換算突

刺強度と熱収縮率特性を両立した微多孔膜が得られる。

[0083] 重量平均分子量が 0.9×10^6 未満であると、緩和時間が短いため 130°C 以上で熱処理をおこなうと空孔率の低下につながる。対して、重量平均分子量が 0.9×10^6 以上のポリエチレンは緩和時間が長いため 130°C 以上の温度において延伸・熱固定を実施しても空孔率の低下を抑制でき、高い温度で熱固定が行えるため、高温下における配向緩和を抑制し高度に配向した構造が得られる。そのため、重量平均分子量が 0.9×10^6 以上のポリエチレンを用い 130°C より高い温度で熱固定する事が好ましい。

[0084] 再延伸の倍率は、一軸延伸の場合、 $1.01 \sim 3.0$ 倍が好ましく、特にTD方向の倍率は $1.1 \sim 1.2$ 倍が好ましく、 $1.2 \sim 1.7$ 倍がより好ましい。二軸延伸を行う場合、MD方向およびTD方向にそれぞれ $1.01 \sim 2.0$ 倍延伸するのが好ましい。なお、再延伸の倍率は、MD方向とTD方向で異なってもよく、逐次延伸を組み合わせた多段延伸が好ましい。乾式延伸工程はラマン分光を用いて 25°C で測定した分子鎖の配向制御に有効であり、上記延伸倍率で乾式延伸を行うことで高い突刺強度が得られる。

[0085] 収縮率及びしわやたるみの観点より、再延伸最大倍率からの緩和率は 30% 以下が好ましく、 25% 以下であることがより好ましく、 20% 以下が更に好ましい。当該緩和率が 20% 以下であると、均一なフィブリル構造が得られる。

[0086] (f) その他の工程

さらに、その他用途に応じて、ポリオレフィン微多孔膜に親水化処理を施すこともできる。親水化処理は、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電等により行うことができる。モノマーグラフトは架橋処理後に行うのが好ましい。

[0087] ポリオレフィン微多孔膜に対して、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施すのが好ましい。電子線の照射の場合、 $0.1 \sim 100 \text{ Mrad}$ の電子線量が好ましく、 $100 \sim 300 \text{ kV}$ の加速電圧が好ましい。架橋処理によりポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度が

上昇する。

[0088] 界面活性剤処理の場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤又は両イオン系界面活性剤のいずれも使用できるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を水又はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールに溶解してなる溶液中にポリオレフィン微多孔膜を浸漬するか、ポリオレフィン微多孔膜にドクターブレード法により溶液を塗布する。

[0089] 本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータとして用いた場合のメルトダウン特性や耐熱性を向上する目的で、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂多孔質体やポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等の多孔質体等の表面コーティングやセラミック等の無機コーティング等を行ってもよい。特に本発明により得られるポリオレフィン多孔膜は強度が高く低熱収縮であることから、塗工時の張力制御が容易となり、乾燥工程における収縮が抑制されコート適性に優れる。

[0090] 以上のようにして得られたポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ等様々な用途で用いることができるが、特に電池用セパレータとして用いたとき安全性に優れる。よって、当該セパレータは、電気自動車等の高エネルギー密度化、高容量化、および高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好ましく用いることができる。

実施例

[0091] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本願における評価は、特別な記載が無い限り温度23℃、湿度65%の環境下で評価した。実施例で用いた評価方法、分析方法は、以下の通りである。

[0092] (1) 重量平均分子量 (M_w)

高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリオレ

フィンの分子量分布測定（重量平均分子量、分子量分布、所定成分の含有量などの測定）を行った。なお、フィルムの分子量分布は延伸後のポリオレフィン微多孔膜を用い、ポリオレフィン原料の分子量分布はポリオレフィン原料を用い、以下の条件で測定を行った。

装置：高温GPC装置（機器No. HT-GPC、Polymer Laboratories製、PL-220）

検出器：示差屈折率検出器RI

ガードカラム：Shodex G-HT

カラム：Shodex HT806M（2本）（ $\phi 7.8\text{ mm} \times 30\text{ cm}$ 、昭和電工製）

溶媒：1，2，4-トリクロロベンゼン（TCB、和光純薬製）（0.1% BHT添加）

流速：1.0 mL/min

カラム温度：145℃

試料調製：試料5 mgに測定溶媒5 mLを添加し、160～170℃で約30分加熱攪拌した後、得られた溶液を金属フィルター（孔径0.5 μm ）にてろ過した。

注入量：0.200 mL

標準試料：単分散ポリスチレン（東ソー製）（PS）

データ処理：TRC製GPCデータ処理システム。

[0093] （2）膜厚（ μm ）

ポリオレフィン微多孔膜の50 mm $\times$ 50 mmの範囲内における5点の膜厚を接触厚み計、株式会社ミットヨ製ライトマチックVL-50（10.5 mm ϕ 超硬球面測定子、測定荷重0.01 N）により測定し、平均値を膜厚（ μm ）とした。

[0094] （3）透気度（sec/100 cm³）

膜厚 T_1 （ μm ）のポリオレフィン微多孔膜に対して、JIS P8117：2009に準拠して、王研式透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T

）で25℃の雰囲気下、透気度（秒／100cm³）を測定した。また、下記の式により、膜厚を10μmとしたときの透気度（10μm換算）（秒／100cm³）を算出した。

[0095] 式：透気度（10μm換算）（秒／100cm³）＝透気度（秒／100cm³）×10（μm）／ポリオレフィン微多孔膜の膜厚（μm）。

[0096] （4）空孔率（％）

ポリオレフィン微多孔膜から50mm×50mm角の正方形にサンプルを切り取り、室温25℃におけるその体積（cm³）と質量（g）とを測定した。それらの値と膜密度（g／cm³）から、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率を次式により算出した。

[0097] 空孔率（％）＝（体積－質量／膜密度）／体積×100

なお、膜密度は0.99g／cm³の一定値と仮定して計算した。

[0098] （5）10μm換算突刺強度（N）及び、目付換算突刺強度（N／（g／m²））

突刺強度は、試験速度を2mm／秒としたことを除いて、JIS Z 1707（2019）に準拠して測定した。フォースゲージ（株式会社イマダ製 DS2-20N）を用いて、先端が球面（曲率半径R：0.5mm）の直径1.0mmの針で、ポリオレフィン微多孔膜を25℃の雰囲気下で突刺したときの最大荷重（N）を計測（L1）し、下記式から膜厚10μm換算の突刺強度（L2）を算出した。

式：L2＝L1×10（μm）／ポリオレフィン微多孔膜の膜厚（μm）。

[0099] 目付換算強度はポリオレフィン微多孔膜を25℃の雰囲気下で突刺したときの最大荷重（N）を計測（L1）し、下記式から目付換算突刺強度（L3）を算出した。

式：L3＝L1／ポリオレフィン微多孔膜の目付。

[0100] なお、ポリオレフィン微多孔膜の目付は、ポリオレフィン微多孔膜から50mm×50mm角の正方形にサンプルを切り取り、室温25℃における質量（g）を測定し、次式により算出した。

式：目付（ g/m^2 ）＝質量（ g ）／（ $50\text{ (mm)} \times 50\text{ (mm)}$ ） $\times 10^6$ 。

[0101] （６）引張破断強度（ MPa ）

JIS K 7127：1999に準拠し引張試験機（島津オートグラフAGS-J型）を用いて引張試験を行い、サンプル破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除し、引張破断強度（ MPa ）とした。測定条件は、温度； $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、サンプル形状；幅 10 mm ×長さ 50 mm 、チャック間距離； 20 mm 、引張速度； $100\text{ mm}/\text{min}$ である。なお、幅 $40 \times 60\text{ mm}$ サイズの紙枠中央を $20 \times 20\text{ mm}$ でくりぬいた紙枠をサンプルホルダーとして使用し、幅 10 mm ×長さ 50 mm のサンプルをサンプルホルダーで挟み 0.4 MPa の圧力でチャックした後、サンプルホルダーの両端を切断し測定を行った。以上の測定をMD方向とTD方向について同じフィルム中の異なる箇所、各3点ずつ測定を実施し、その3点ずつの平均値を各方向の引張破断強度（MD引張破断強度、TD引張破断強度）とした。

[0102] （７）引張破断伸度（％）

引張試験機（島津オートグラフAGS-J型）を用いて引張試験を行い、引張破断伸度は、試験前の試験片の標点間距離 $L_0\text{ (mm)}$ 、破断時の標点間距離 $L\text{ (mm)}$ から以下の式より算出した。測定条件は、温度； $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、サンプル形状；幅 10 mm ×長さ 50 mm 、チャック間距離； 20 mm 、引張速度； $100\text{ mm}/\text{min}$ である。なお、幅 $40 \times 60\text{ mm}$ サイズの紙枠中央を $20 \times 20\text{ mm}$ でくりぬいた紙枠をサンプルホルダーとして使用し、幅 10 mm ×長さ 50 mm のサンプルをサンプルホルダーで挟み 0.4 MPa の圧力でチャックした後、サンプルホルダーの両端を切断し測定を行った。以上の測定をMD方向とTD方向について同じフィルム中の異なる箇所、各3点ずつ測定を実施し、その3点ずつの平均値を各方向の引張破断伸度（MD引張破断伸度、TD引張破断伸度）とした。

引張破断伸度（％）＝（ $(L - L_0) / L_0$ ） $\times 100$ 。

[0103] （８） $130^\circ\text{C}/1\text{ h}$ の収縮率（％）

ポリオレフィン微多孔膜を2辺がMD方向に平行となるような5 cm×5 cmの正方形のサンプルを切り出した。切り出したサンプルのTD方向の中央部でMD方向のサンプル長さを計測し、これをMD収縮前長さ (L_{1MD}) とした。また、MD方向の中央部でTD方向のサンプル長さを計測しこれをTD収縮前長さ (L_{1TD}) とした。次に、槽内温度を130℃としたオープン内へサンプルを投入して加熱し、投入から1時間後にこれを取り出した。前述のMD収縮前長さを測定した箇所のMD方向長さを測定し、これをMD収縮後長さ (L_{2MD}) とした。また、前述のTD収縮前長さを測定した箇所のTD方向長さを測定し、これをTD収縮後長さ (L_{2TD}) とした。これらの値を用いて、130℃、1時間後の熱収縮率を下記式により算出した。また本測定はサンプル面内の任意の3箇所で行い、その平均値を130℃、1時間後の熱収縮率(%)として算出した。

式 MD方向の130℃、1時間後の熱収縮率(%) = $100 \times (L_{1MD} - L_{2MD}) / L_{1MD}$

式 TD方向の130℃、1時間後の熱収縮率(%) = $100 \times (L_{1TD} - L_{2TD}) / L_{1TD}$ 。

[0104] (9) ラマン分光法

ポリオレフィン微多孔膜を、2辺がMD方向に平行となるように、2 cm×2 cmの正方形のサンプルを切り出した。ポリオレフィン微多孔膜の偏光ラマンスペクトルを顕微ラマン分光装置JASCO NRS-5100を用いて次のように測定し、結晶分子鎖の配向パラメータを算出した。

[0105] 〈ラマン測定条件〉

- ・レーザー： 532 nm
- ・グレーティング： 2400 Line/mm
- ・レンズ： 20×
- ・スリット： 200×1000 μm
- ・アパーチャ： φ4000 μm

1. 偏光子を用いてポリオレフィン微多孔膜の機械方向に偏光させたレーザー

一を試験片に入射させ、散乱光を機械方向に向いた検光子を通して集光した。

2. 得られたラマンスペクトルの 1130 cm^{-1} と 1060 cm^{-1} のラマンバンドの比 I_{1130}/I_{1060} をラマン配向パラメータと定義し値を算出した。

[0106] なお、偏光子がフィルムの長手方向と平行 ($0^\circ/0^\circ$) 方向をMD方向、垂直方向 ($90^\circ/90^\circ$) をTD方向としラマンスペクトルを得た。 1130 cm^{-1} は結晶相中ポリエチレン分子鎖のC-C伸縮振動に帰属するバンドであり、振動のラマンテンソルの方向が分子鎖軸と一致しているため分子鎖の配向状態を知ることができる。配向パラメータの値が大きいほど結晶分子鎖が高度に配向していることを意味する。

[0107] 〈ピークおよび配向パラメータの算出〉

I_a : ラマンシフトの帯域 $1100\sim1170\text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンバンドの最大強度

I_b : ラマンシフトの帯域 $1040\sim1090\text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンバンドの最大強度

I_a (MD、 25°C) : 25°C で測定したMD方向の値

I_a (TD、 25°C) : 25°C で測定したTD方向の値

I_b (MD、 25°C) : 25°C で測定したTD方向の値

I_b (TD、 25°C) : 25°C で測定したTD方向の値

I_a (MD、 130°C) : 加熱ステージを用いて 130°C で 60 min 加熱後のMD方向の値

I_a (TD、 130°C) : 加熱ステージを用いて 130°C で 60 min 加熱後のTD方向の値

I_b (MD、 130°C) : 加熱ステージを用いて 130°C で 60 min 加熱後のMD方向の値

I_b (TD、 130°C) : 加熱ステージを用いて 130°C で 60 min 加熱後のTD方向の値

$$f_{MH} = I_a(\text{MD}, 130^\circ\text{C}) / I_b(\text{MD}, 130^\circ\text{C}) \quad \dots (1)$$

式

$$f_{TH} = I_a(\text{TD}, 130^\circ\text{C}) / I_b(\text{TD}, 130^\circ\text{C}) \quad \dots (2)$$

式

$$f_{ML} = I_a(\text{MD}, 25^\circ\text{C}) / I_b(\text{MD}, 25^\circ\text{C}) \quad \dots (3) \text{ 式}$$

$$f_{TL} = I_a(\text{TD}, 25^\circ\text{C}) / I_b(\text{TD}, 25^\circ\text{C}) \quad \dots (4) \text{ 式}$$

$$f_{MLH} = I_a(\text{MD}, 25^\circ\text{C}) / I_a(\text{MD}, 130^\circ\text{C}) \quad \dots (5) \text{ 式}$$

$$f_{TLH} = I_a(\text{TD}, 25^\circ\text{C}) / I_a(\text{TD}, 130^\circ\text{C}) \quad \dots (6) \text{ 式}$$

$$f_{ML} - f_{MH} \quad \dots (7) \text{ 式}$$

$$f_{TL} - f_{TH} \quad \dots (8) \text{ 式。}$$

[0108] なお、(5)、(6)式の I_a はラマンシフトの帯域 $1100 \sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大強度と 1200 cm^{-1} の強度の差であり、 $I_a(\text{MD}, 130^\circ\text{C})$ はMD方向の 130°C で測定、 $I_a(\text{TD}, 130^\circ\text{C})$ はTD方向の 130°C で測定、 $I_a(\text{MD}, 25^\circ\text{C})$ はTD方向の 25°C で測定、 $I_a(\text{TD}, 25^\circ\text{C})$ はTD方向の 25°C で測定した値である。

[0109] また、加熱ステージを用いて 130°C にて測定する際には、ポリオレフィン微多孔膜のMD、TD4辺をカプトンテープにて固定して測定した。

[0110] (10) シャットダウン温度

ポリオレフィン微多孔膜を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しながら、王研式透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）により透気抵抗度を測定し、透気抵抗度が検出限界である $99999 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3 \text{ Air}$ に到達した温度をシャットダウン温度（ $^\circ\text{C}$ ）とした。

[0111] 測定セルはアルミブロックで構成され、ポリオレフィン微多孔膜の直下に熱電対を有する構造とし、サンプルを $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 角に切り取り、周囲をリングで固定しながら昇温測定した。

[0112] (11) 短絡試験

短絡耐性の評価は、卓上型精密万能試験機オートグラフAGS-X（株式会社 島津製作所製）を用いて実施した。ポリプロピレン製絶縁体（厚み0

、 $2\mu\text{m}$ ）／負極（リチウムイオン電池用（銅箔（厚み約 $0.9\mu\text{m}$ ）、活物質：人造黒鉛（粒径約 $13\mu\text{m}$ ））／セパレータ／ $500\mu\text{m}$ 径のクロム球（材質：クロム（SUJ-2））／アルミ箔の積層体を作製した。サンプル積層体のアルミニウム箔と負極をコンデンサーとクラッド抵抗器からなる回路にケーブルでつないだ。コンデンサーを約 1.5V に充電し、サンプル積層体中のセパレータ、アルミニウム箔の間に直径約 $500\mu\text{m}$ の金属球（材質：クロム（SUJ-2））を置いた。その後、 $0.3\text{mm}/\text{min}$ の条件でプレスし、電池がショートするまでの変移量で耐異物性評価を行った。圧縮荷重変化において、もれ電流値があがりだした点を開始点、金属球を介して上記回路が形成され電流が検知された瞬間を短絡点し変位を測定した。高い変移量でもショートしないサンプルほど耐異物性が良好であり、変移量と耐異物性の関係は下記４段階とした。B以上であれば実用上問題ないが、電池の高エネルギー密度化・高容量化が進むためA以上が好ましい。

S： 変移（mm）／セパレータ厚み（ μm ）が 0.025 より大きい

A： 変移（mm）／セパレータ厚み（ μm ）が 0.024 より大きく、 0.025 以下

B： 変移（mm）／セパレータ厚み（ μm ）が 0.020 より大きく、 0.024 以下

C： 変移（mm）／セパレータ厚み（ μm ）が 0.020 以下。

[0113] [ポリオレフィン系樹脂原料の融点]

原料のポリオレフィン系樹脂の融点はJIS K7121：1987に基づき、示差走査熱量分析（DSC）法により測定した。アルミパンに 6.0mg の試料を封入し、Parking Elmer製 PYRIS Diamond DSCを用いて、窒素雰囲気下、 30°C から 230°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 30°C から 230°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温（1回目の昇温）後、 230°C で5分間保持し、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、再度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 30°C から 230°C まで昇温し（2回目の昇温）、各融解吸熱曲線を得た。2回目の昇温で得られた融解吸熱曲線上のピークトッ

プの温度をポリオレフィン系樹脂原料の融点とした。

[0114] [ポリオレフィン系樹脂原料の融解熱量 (ΔH)]

原料のポリオレフィン系樹脂の融解熱量は J I S K 7 1 2 1 : 1 9 8 7 に基づき、示差走査熱量分析 (D S C) 法により測定した。アルミパンに 6 . 0 m g の試料を封入し、P a r k i n g E l m e r 製 P Y R I S D i a m o n d D S C を用いて、窒素雰囲気下、3 0 ° C から 2 3 0 ° C まで 1 0 ° C / m i n で昇温し、3 0 ° C から 2 3 0 ° C まで 1 0 ° C / m i n で昇温 (1 回目の昇温) 後、2 3 0 ° C で 5 分間保持し、1 0 ° C / 分の速度で冷却し、再度 1 0 ° C / 分の昇温速度で 3 0 ° C から 2 3 0 ° C まで昇温し (2 回目の昇温) 、各融解吸熱曲線を得た。2 回目の昇温で得られた融解吸熱曲線上の融解熱量を 6 0 ° C ~ 1 6 0 ° C まで積分し、ポリオレフィン系樹脂原料の ΔH (J / g) を得た。

[0115] 以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

[0116] [実施例 1]

原料として M_w が 1.5×10^5 の超高分子量ポリエチレンを用い、超高分子量ポリエチレン 2 0 質量部に流動パラフィン 8 0 質量部を加え、さらに超高分子量ポリエチレン 2 0 質量部の質量に対して 0 . 5 質量部の 2 , 6 - ジー t - ブチルー p - クレゾールと 0 . 7 質量部のテトラキス [メチレン- 3 - (3 , 5 - ジー t - ブチルー 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート] メタンを酸化防止剤として加えて混合し、ポリエチレン樹脂溶液を調製した。得られたポリエチレン樹脂溶液を二軸押出機に投入し 1 8 0 ° C で混練しポリエチレン溶液を調製した。得られたポリエチレン溶液を T ダイに供給し、押出物を 3 5 ° C に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを延伸温度 1 1 5 ° C で延伸倍率 7 . 0 倍になるようにロール方式で縦延伸を行った。この際、延伸ロールとニップロール間の圧力は 0 . 3 M p a にて行った。引き続いてテンターに導き、延伸温度 1 2 0 ° C で延伸倍率 7 . 0 倍になるように横延伸を実施した。延伸後の膜を塩化メ

チレンの洗浄槽内にて洗浄し流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を乾燥し、テンター方式で135℃の温度で延伸倍率1.4倍に再横延伸を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0117] [実施例2～4]

原料処方及び製膜条件を表1のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリオレフィン微多孔膜を作製した。

[0118] [実施例5]

原料としてM_wが 1.5×10^5 の超高分子量ポリエチレン70質量部とM_wが 1×10^5 、融点が131.5℃、 ΔH が225 (J/g)の高密度ポリエチレン30質量部とからなるポリエチレン(PE)混合物の、超高分子量ポリエチレン70質量部に対して0.5質量部の2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールと0.7質量部のテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンを酸化防止剤として加えポリエチレン混合物を得た。得られた混合物25質量部に流動パラフィン75質量部を加えて二軸押出機に投入し180℃で混練しポリエチレン溶液を調製した。得られたポリエチレン溶液をTダイに供給し、押出物を35℃に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを延伸温度105℃の条件でテンター方式で5×5倍に同時二軸延伸を行った。延伸後の膜を塩化メチレンの洗浄槽内にて洗浄し流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を乾燥し、ロール延伸方式で100℃の温度で1.7倍に再縦延伸した後、テンター方式で137℃の温度で延伸倍率1.7倍に再横延伸を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0119] [実施例6～8]

原料処方及び製膜条件を表1のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリオレフィン微多孔膜を作製した。なお、実施例6、7で用いた高密度ポリエチレンは実施例5で用いたものと同じ高密度ポリエチレンを使用した。

[0120] [比較例1～2]

原料処方及び製膜条件を表2のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリオレフィン微多孔膜を作製した。

[0121] 得られたポリオレフィン微多孔膜の評価結果は表3、表4に記載のとおりである。なお、表1及び表2中、「U H P E」は超高分子量ポリエチレンを意味し、「H D P E」は高密度ポリエチレンを意味する。

[0122] [表1]

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
U H P E	Mw	$\times 10^5$	15	15	15	10	15	15	15	15
	含有量	質量部	100	100	100	100	70	60	60	100
H D P E	Mw	$\times 10^5$	-	-	-	-	1	1	1	-
	含有量	質量部	-	-	-	-	30	40	40	-
樹脂濃度			20	20	20	25	25	27	27	20
MD延伸			7	7	9	7	5	6.7	6.7	9
			115	115	115	110	105	113	113	115
延伸ロール、 ニップロール間圧力			0.3	0.4	0.1	0.2	-	0.3	0.3	-
TD延伸			7	6.5	8.5	6.5	5	7.5	6.3	8.5
			120	120	120	117	105	125	125	120
再縦延伸			-	-	-	-	1.7	-	-	-
			-	-	-	-	100	-	-	-
再横延伸			1.4	1.2	1.3	1.4	1.7	1.6	1.9	1.3
			135	135	135	135	137	132	132	135

[0123]

[表2]

【表2】

			比較例	
			1	2
U H P E	Mw	$\times 10^5$	20	20
	含有量	質量部	30	30
H D P E	Mw	$\times 10^5$	5	5
	含有量	質量部	70	70
樹脂濃度		質量%	28.5	28.5
MD延伸		(倍)	7.5	5
		(°C)	120	115
延伸ロール、 ニップロール間圧力		(Mpa)	—	0.2
TD延伸		(倍)	9	7.5
		(°C)	120	120
再縦延伸		(倍)	—	—
		(°C)	—	—
再横延伸		(倍)	1.6	1.5
		(°C)	130	130

[0124]

[表3]

【表3】		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
フィルム重量平均分子量	Mw	120万	120万	120万	90万	115万	112万	112万	120万
分子量90万以上の成分量	%	38	38	38	33	35	33	33	38
分子量30万以下の成分量	%	32	32	32	37	45	48	48	32
25℃におけるMD方向の配向パラメータ (fML)	-	1.20	1.32	1.50	1.70	1.34	1.49	1.42	1.70
25℃におけるTD方向の配向パラメータ (fTL)	-	1.29	1.28	1.27	1.40	1.37	1.58	1.63	1.47
130℃/60minにおけるMD方向の配向パラメータ (fMH)	-	1.04	1.14	1.14	1.24	1.64	1.48	1.41	1.16
130℃/60minにおけるTD方向の配向パラメータ (fTH)	-	1.05	1.06	1.13	1.13	1.30	1.45	1.51	1.07
fMLとfMHの差	-	0.16	0.18	0.36	0.46	-0.30	0.01	0.01	0.54
fTLとfTHの差	-	0.24	0.22	0.14	0.27	0.07	0.13	0.12	0.40
MD方向の25℃と130℃/60minのラマンバンド1130cm ⁻¹ の比	-	2.5	1.2	2.6	1.2	2.9	1.2	1.6	1.9
TD方向の25℃と130℃/60minのラマンバンド1130cm ⁻¹ の比	-	2.3	1.4	1.3	1.4	5.5	1.3	1.6	1.1
膜厚	μm	9.0	10	11.0	9.5	4.5	9.6	8.8	10.3
目付	g/m ²	5.4	5.6	5.9	5.6	3.0	6.1	5.7	5.9
透気度	sec/100cm ³	145	110	100	120	115	190	220	100
10μ換算透気度	sec/100cm ³	161	110	91	126	256	198	250	97
空孔率	%	38.0	43	47	42	35	37	35	42
MD破断強度	MPa	294	260	314	343	490	249	250	290
TD破断強度	MPa	226	181	157	226	324	260	297	165
MD破断伸び	%	160	90	60	160	45	83	86	66
TD破断伸び	%	155	140	140	170	100	74	62	129
突刺強度	N	5.0	5.1	5.6	4.9	2.7	5.4	5.3	5.0
10μ換算突刺強度	N	5.6	5.1	5.1	5.2	6.0	5.6	6.0	4.9
目付換算突刺強度	N/(g/m ²)	0.92	0.90	0.95	0.88	0.90	0.89	0.93	0.85
MD130℃/1h収縮	%	8	11	8	10	12	15	16	11
TD130℃/1h収縮	%	17	18	24	24	18	15	14	23
MD+TD130℃/1h収縮	%	25	29	32	34	30	30	30	34
シャットダウン温度	℃	144	144	145	144	140	139	139	145
短絡試験	-	S	A	S	B	S	A	S	B

[0125]

[表4]

【表4】

		比較例	
		1	2
フィルム重量平均分子量	Mw	100万	100万
分子量90万以上の成分量	%	28	28
分子量30万以下の成分量	%	45	45
25℃におけるMD方向の配向パラメータ(fML)	-	2.00	1.80
25℃におけるTD方向の配向パラメータ(fTL)	-	1.60	1.60
130℃/60minにおけるMD方向の配向パラメータ(fMH)	-	1.60	1.60
130℃/60minにおけるTD方向の配向パラメータ(fTH)	-	1.80	1.80
fMLとfMHの差	-	0.40	0.20
fTLとfTHの差	-	-0.20	-0.20
MD方向の25℃と130/60min℃のラマンバンド1130cm ⁻¹ の比	-	5.0	4.2
TD方向の25℃と130℃/60minのラマンバンド1130cm ⁻¹ の比	-	1.3	5.0
膜厚	μm	12.0	10.0
目付	g/m ²	6.8	5.4
透気度	sec/100cm ³	165	110
10μ換算透気度	sec/100cm ³	138	110
空孔率	%	45	45
MD破断強度	MPa	235	191
TD破断強度	MPa	226	167
MD破断伸度	%	110	70
TD破断伸度	%	100	100
突刺強度	N	5.2	4.0
10μ換算突刺強度	N	4.3	4.0
目付換算突刺強度	N/(g/m ²)	0.76	0.74
MD130℃/1h収縮	%	18	19
TD130℃/1h収縮	%	30	30
MD+TD130℃/1h収縮	%	48	49
シャットダウン温度	℃	138	139
短絡試験	-	C	C

[0126] 実施例 1 ～ 8 は、いずれも顕微ラマン分光により算出した高温下での配向パラメータが小さい微多孔膜が得られ優れた強度と低収縮率を両立しており、実施例 1 ～ 3 および 5 ～ 7 は特に良好な強度と低収縮率を達成し、短絡試験に優れた微多孔膜が得られている。対して、高密度ポリエチレンを主成分として用いた比較例 1 ～ 2 は高温下での配向パラメータが大きく強度と低収縮率が劣る。

請求の範囲

[請求項1] 顕微ラマン分光装置を用いて下記（１）、（２）式により算出される１３０℃で測定したMD方向の配向パラメータ値（fMH）とTD方向の配向パラメータ値（fTH）がいずれも０．００以上、１．７０以下であるポリオレフィン微多孔膜。

$$fMH = I_a(MD, 130^\circ C) / I_b(MD, 130^\circ C) \quad \dots$$

（１）式

$$fTH = I_a(TD, 130^\circ C) / I_b(TD, 130^\circ C) \quad \dots$$

（２）式

なお、 I_a はラマンシフトの帯域１１００～１１７０ cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_b はラマンシフトの帯域１０４０～１０９０ cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 $I_a(MD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(MD, 130^\circ C)$ は１３０℃で測定したMD方向の最大強度、 $I_a(TD, 130^\circ C)$ 、 $I_b(TD, 130^\circ C)$ は１３０℃で測定したTD方向の最大強度である。

[請求項2] 顕微ラマン分光装置を用いて算出される値が下記（５）、（６）式を満たす請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜。

$$fMLH = D_a(MD, 25^\circ C) / D_a(MD, 130^\circ C) \leq 4$$

・・・（５）式

$$fTLH = D_a(TD, 25^\circ C) / D_a(TD, 130^\circ C) \leq 4$$

・・・（６）式

D_a はラマンシフトの帯域１１００～１１７０ cm^{-1} の範囲における最大強度と１２００ cm^{-1} の強度の差、 $D_a(MD, 130^\circ C)$ はMD方向の１３０℃で測定、 $D_a(TD, 130^\circ C)$ はTD方向の１３０℃で測定、 $D_a(MD, 25^\circ C)$ はTD方向の２５℃で測定、 $D_a(TD, 25^\circ C)$ はTD方向の２５℃で測定した値である。

[請求項3] 顕微ラマン分光装置を用いて算出される値が下記（７）、（８）式を満たす請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

$$0.00 \leq f_{ML} - f_{MH} \leq 0.50 \quad \cdots (7) \text{ 式}$$

$$0.00 \leq f_{TL} - f_{TH} \leq 0.50 \quad \cdots (8) \text{ 式}$$

なお、 f_{ML} 、 f_{TL} は下記(3)、(4)式により算出される25℃で測定したMD方向の配向パラメータ値(f_{ML})とTD方向の配向パラメータ値(f_{TL})であり、 I_a はラマンシフトの帯域1100～1170 cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_b はラマンシフトの帯域1040～1090 cm^{-1} の範囲におけるラマンバンドの最大強度、 I_a (MD、25℃)、 I_b (MD、25℃)は25℃で測定したMD方向の最大強度、 I_a (TD、25℃)、 I_b (TD、25℃)は25℃で測定したTD方向の最大強度である。

$$f_{ML} = I_a(\text{MD、25℃}) / I_b(\text{MD、25℃}) \quad \cdots (3) \text{ 式}$$

$$f_{TL} = I_a(\text{TD、25℃}) / I_b(\text{TD、25℃}) \quad \cdots (4) \text{ 式}$$

[請求項4] MD方向の引張破断強度が200MPa以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項5] 目付換算突刺強度が0.7N/(g/m²)以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項6] MD方向とTD方向の130℃/1hの収縮率の合計が30%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項7] MD方向の130℃/1hの収縮率が15%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項8] シャットダウン温度が143℃以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項9] ポリオレフィン微多孔膜の重量平均分子量が80万以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項10] ポリオレフィン微多孔膜中の分子量3.0×10⁵以下のポリエチ

レンの含有量が50重量%以下であり、分子量 9.0×10^5 以上のポリエチレンの含有量が30%以上である、請求項1～9いずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項11] ポリオレフィン微多孔膜の主成分がポリエチレンである、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項12] 少なくとも湿式逐次二軸延伸を含む延伸により得られる、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

[請求項14] 請求項13に記載の電池用セパレータを用いた二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 9/26**(2006.01)i; **H01G 11/52**(2013.01)i; **H01M 50/417**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i

FI: C08J9/26 CES; H01M50/417; H01M50/489; H01G11/52

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)

C08J9/00 - 9/42, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, H01G11/00 - 11/86, H01M50/40 - 50/497

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-038379 A (TORAY INDUSTRIES, INCORPORATED) 11 March 2021 (2021-03-11) claims, paragraphs [0033], [0047], [0066], examples	1-14
X	JP 2012-052085 A (NITTO DENKO CORPORATION) 15 March 2012 (2012-03-15) claims, paragraphs [0011], [0013], [0017], [0019], [0023], [0033]-[0034], examples	1-14
A	JP 2005-112905 A (NITTO DENKO CORPORATION) 28 April 2005 (2005-04-28) entire text	1-14
A	JP 2005-343957 A (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 15 December 2005 (2005-12-15) entire text	1-14
A	JP 2012-144650 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 02 August 2012 (2012-08-02) entire text	1-14
A	JP 2006-190507 A (NITTO DENKO CORPORATION) 20 July 2006 (2006-07-20) entire text	1-14

☒ 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 application or patent 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2022

Date of mailing of the international search report

26 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007847

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/015268 A1 (TORAY INDUSTRIES, INCORPORATED) 28 January 2021 (2021-01-28) entire text	1-14
A	JP 2001-002812 A (NITTO DENKO CORPORATION) 09 January 2001 (2001-01-09) entire text	1-14
A	JP 09-302120 A (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 25 November 1997 (1997-11-25) entire text	1-14
A	WO 2009/078477 A1 (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 25 June 2009 (2009-06-25) whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007847

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-038379	A	11 March 2021	(Family: none)	
JP	2012-052085	A	15 March 2012	US 2012/0035285 A1 claims, paragraphs [0032], [0034], [0038], [0040], [0044], [0054]-[0055], examples	
JP	2005-112905	A	28 April 2005	(Family: none)	
JP	2005-343957	A	15 December 2005	(Family: none)	
JP	2012-144650	A	02 August 2012	(Family: none)	
JP	2006-190507	A	20 July 2006	(Family: none)	
WO	2021/015268	A1	28 January 2021	JP 2021-21065 A entire text	
JP	2001-002812	A	09 January 2001	(Family: none)	
JP	09-302120	A	25 November 1997	(Family: none)	
WO	2009/078477	A1	25 June 2009	US 2010/0273032 A1 whole document	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/26(2006.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: C08J9/26 CES; H01M50/417; H01M50/489; H01G11/52		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J9/00 - 9/42, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, H01G11/00 - 11/86, H01M50/40 - 50/497		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
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）		
C. 関連すると認められる文献		
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 2021-038379 A（東レ株式会社）11.03.2021（2021-03-11） 特許請求の範囲，段落 [0033]，[0047]，[0066]，実施例	1-14
X	JP 2012-052085 A（日東電工株式会社）15.03.2012（2012-03-15） 特許請求の範囲，段落 [0011]，[0013]，[0017]，[0019]，[0023]，[0033] - [0034]，実施例	1-14
A	JP 2005-112905 A（日東電工株式会社）28.04.2005（2005-04-28） 全文	1-14
A	JP 2005-343957 A（東燃化学株式会社）15.12.2005（2005-12-15） 全文	1-14
A	JP 2012-144650 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）02.08.2012（2012-08-02） 全文	1-14
A	JP 2006-190507 A（日東電工株式会社）20.07.2006（2006-07-20） 全文	1-14
A	WO 2021/015268 A1（東レ株式会社）28.01.2021（2021-01-28） 全文	1-14
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
“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		
“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		
国際調査を完了した日 14.04.2022	国際調査報告の発送日 26.04.2022	
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 松浦 裕介 4F 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
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
A	JP 2001-002812 A (日東電工株式会社) 09.01.2001 (2001 - 01 - 09) 全文	1-14
A	JP 09-302120 A (東燃化学株式会社) 25.11.1997 (1997 - 11 - 25) 全文	1-14
A	WO 2009/078477 A1 (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 25.06.2009 (2009 - 06 - 25) Whole Document	1-14

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/JP2022/007847

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-038379	A	11.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2012-052085	A	15.03.2012	US 2012/0035285 A1 C l a i m s, P a r a g r a p h [0 0 3 2], [0 0 3 4], [0 0 3 8], [0 0 4 0], [0 0 4 4], [0 0 5 4] – [0 0 5 5], E x a m p l e s	
JP	2005-112905	A	28.04.2005	(ファミリーなし)	
JP	2005-343957	A	15.12.2005	(ファミリーなし)	
JP	2012-144650	A	02.08.2012	(ファミリーなし)	
JP	2006-190507	A	20.07.2006	(ファミリーなし)	
WO	2021/015268	A1	28.01.2021	JP 2021-21065	A
				全文	
JP	2001-002812	A	09.01.2001	(ファミリーなし)	
JP	09-302120	A	25.11.1997	(ファミリーなし)	
WO	2009/078477	A1	25.06.2009	US 2010/0273032	A1
				Whole Document	