

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 25 年 1 月 24 日 (2013.1.24)

【公表番号】特表 2012-522354 (P2012-522354A)

【公表日】平成 24 年 9 月 20 日 (2012.9.20)

【年通号数】公開・登録公報 2012-038

【出願番号】特願 2012-503460 (P2012-503460)

【国際特許分類】

H 0 1 M 2/16 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 9/26 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 2/16 P

B 3 2 B 27/00 B

B 3 2 B 5/18

C 0 8 J 9/26 1 0 2

C 0 8 J 9/26 C E S

H 0 1 M 2/16 L

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 11 月 27 日 (2012.11.27)

【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】

第 1、第 2、および第 3 の層を含む多層微多孔膜であって、少なくとも 1 つの層が、 $115.0 \sim 130.0$ の範囲の T_m および $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の M_w を有する第 1 のポリマーを含み、膜が、 130.5 以下のシャットダウン温度および 170.0 以上の破膜温度を有することを特徴とする多層微多孔膜。

【請求項 2】

第 1 のポリマーが、エチレン / - オレフィンコポリマーであり、少なくとも膜の第 2 の層が、 5.0×10^5 以上の M_w を有するポリプロピレンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の多層微多孔膜。

【請求項 3】

膜が、 $115.0 \sim 130.0$ の範囲の T_m および $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の M_w を有するエチレン / - オレフィンコポリマーを含む第 3 の層をさらに含み、第 2 の層が、第 1 の層と第 3 の層の間に位置することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層微多孔膜。

【請求項 4】

第 1 および第 3 の層が、それぞれ第 1 の層または第 3 の層の重量を基準として、3 重量 % ~ 50 重量 % のエチレン / - オレフィンコポリマーをそれぞれ独立して含み、第 2 の層が、第 2 の層の重量を基準として 40 重量 % 以下のポリプロピレンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多層微多孔膜。

【請求項 5】

700 秒 / 100 cm^3 / $20 \mu\text{m}$ 以下の正規化透気度、 $3000 \text{ mN} / 20 \mu\text{m}$ 以上の

正規化突刺強度および 20 ~ 50 % の空孔率の少なくともいずれか一つを有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層微多孔膜。

【請求項 6】

微多孔膜が、35 / 分の速度の加熱を施した際に 175 以下の温度にて 1.0×10^4 (オーム) (cm^2) の表面インピーダンスを達成することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多層微多孔膜。

【請求項 7】

第 1 および第 3 の層が、それぞれ第 1 の層または第 3 の層の重量を基準として、40 重量% ~ 97 重量%の、 1.0×10^6 以下の Mw を有するポリエチレン、および 0 重量% ~ 25 重量%の、 1.0×10^6 超の Mw を有するポリエチレンをそれぞれ独立して含み、更に第 2 の層が、15 重量% ~ 40 重量%のポリプロピレン、0 重量% ~ 10 重量%の、 1.0×10^6 超の Mw を有するポリエチレン、および 50 重量% ~ 85 重量%の、 1.0×10^6 以下の Mw を有するポリエチレン (重量パーセントは第 2 の層の重量が基準) を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多層微多孔膜。

【請求項 8】

エチレン / - オレフィンコポリマーが、約 1.0 ~ 5.0 モル% の範囲のコモノマー含有量を有し、コモノマーが、ヘキセンまたはオクテンであることを特徴とする請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の微多孔膜。

【請求項 9】

微多孔膜の製造方法であって、

- a. 少なくとも、115.0 ~ 130.0 の範囲の Tm および $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマーを含む第 1 のポリマーと少なくとも 1 種の第 1 の希釈剤とを混合する工程；
- b. 少なくとも、 1.0×10^6 以上の Mw を有するポリプロピレンと少なくとも第 2 の希釈剤とを混合する工程；
- c. 第 3 のポリマーと、少なくとも 1 種の第 3 の希釈剤とを混合する工程；
- d. 混合された第 1 のポリマーと第 1 の希釈剤、混合されたポリプロピレンと第 2 の希釈剤、および混合された第 3 のポリマーと第 3 の希釈剤からなる多層押出物を作る工程であって、押出物が、第 1 のポリマーを含有する第 1 の層、第 3 のポリマーを含有する第 3 の層、および第 1 の層と第 3 の層の間に位置しポリプロピレンを含有する第 2 の層を有する工程；
- e. 多層押出物を冷却する工程；

ならびに

f. 第 1、第 2、および第 3 の希釈剤の少なくとも一部を延伸多層押出物から除去して膜を製造する工程

を含むことを特徴とする微多孔膜の製造方法。

【請求項 10】

第 3 のポリマーが、少なくとも、115.0 ~ 130.0 の範囲の Tm および $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマーを含み、第 2 の層のポリプロピレンが、 5.0×10^5 以上の Mw を有するポリプロピレンを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (f) の前に押出物を延伸する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 9 または 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

第 1 および第 3 の層が、それぞれ第 1 および第 3 の層内のポリオレフィンの全重量を基準として、3 ~ 50 重量%の、115.0 ~ 130.0 の範囲の Tm および $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマー、0 ~ 25 重量%の、 1.0×10^6 超の Mw を有するポリエチレン、40 ~ 97 重量%の、 1.0×10^6 以下の Mw を有するポリエチレンを含有し、

第2の層が、第2の層内のポリオレフィンの全重量を基準として、15～40重量%のポリプロピレン、ならびに0～10重量%の、独立して選択される 1.0×10^6 超のMwを有するポリエチレン、および50～85重量%の、 1.0×10^6 以下のMwを有するポリエチレンを含有することを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

別の態様においては、本発明は、

少なくとも、115.0～130.0の範囲のTmおよび $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ の範囲のMwを有するポリマーを含む第1のポリマーと、少なくとも1種の第1の希釈剤とを混合する工程；

少なくとも、 1.0×10^6 未満のMwを有するポリプロピレンと、少なくとも第2の希釈剤とを混合する工程；

第1のポリエチレンを含有する第1の層、第3のポリエチレンを含有する第3の層、および第1の層と第3の層の間に位置しポリプロピレンを含有する第2の層を有する多層押出物をそこから形成する工程；ならびに

第1、第2、および第3の希釈剤の少なくとも一部を多層押出物から除去して膜を製造する微多孔膜の製造方法に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

本発明は、以下の非限定的な実施形態を含んでいる。

1. 層を含む微多孔膜であって、少なくとも1つの層が、115.0～130.0の範囲のTmおよび $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ のMwを有する第1のポリマーを含み、膜が、130.5以下のシャットダウン温度および170.0以上の破膜温度を有する多層微多孔膜。

2. 第1のポリマーが、エチレン/ - オレフィンコポリマーであり、少なくとも膜の第2の層が、 5.0×10^5 以上のMwを有するポリプロピレンを含む実施形態1の膜。

3. 膜が、115.0～130.0の範囲のTmおよび $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ のMwを有するエチレン/ - オレフィンコポリマーを含む第3の層をさらに含み、第2の層が、第1の層と第3の層の間に位置する実施形態1または2の多層微多孔膜。

4. 第1および第3の層が、それぞれ第1の層または第3の層の重量を基準として、3重量%～50重量%のエチレン/ - オレフィンコポリマーをそれぞれ独立して含み、第2の層が、第2の層の重量を基準として40重量%以下のポリプロピレンを含む実施形態1～3のいずれかの多層微多孔膜。

5. 700秒/100cm³/20μm以下の正規化透気度、3000mN/20μm以上の正規化突刺強度および20～50%の空孔率の少なくともいずれか一つを有する実施形態1～4のいずれかの多層微多孔膜。

6. 微多孔膜が、35/分の速度の加熱を施した際に175以下の温度にて 1.0×10^4 （オーム）（cm²）の表面インピーダンスを達成する実施形態1～5のいずれかの多層微多孔膜。

7. 第1および第3の層が、それぞれ第1の層または第3の層の重量を基準として、40

． 0 重量 % ~ 97 . 0 重量 % の、 $1 . 0 \times 10^6$ 以下の Mw を有するポリエチレン、および 0 重量 % ~ 25 . 0 重量 % の、 $1 . 0 \times 10^6$ 超の Mw を有するポリエチレンをそれぞれ独立してさらに含み、第 2 の層が、ポリエチレンをさらに含む実施形態 1 ~ 6 のいずれかの多層微多孔膜。

8 . 第 2 の層が、 15 . 0 重量 % ~ 40 . 0 重量 % のポリプロピレン、 0 重量 % ~ 10 . 0 重量 % の、 $1 . 0 \times 10^6$ 超の Mw を有するポリエチレン、および 50 . 0 重量 % ~ 85 . 0 重量 % の、 $1 . 0 \times 10^6$ 以下の Mw を有するポリエチレン（重量パーセントは第 2 の層の重量が基準）を含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれかの多層微多孔膜。

9 . エチレン / - オレフィンコポリマーが、約 1 . 0 ~ 5 . 0 モル % の範囲のコモノマー含有量を有し、コモノマーが、ヘキセンまたはオクテンである実施形態 2 ~ 8 のいずれかの微多孔膜。

10 . 微多孔膜が、約 50 . 0 ~ 約 7 . 00 $\times 10^2$ 秒 / 100 cm³ / 20 μ m の範囲の正規化透気度を有する実施形態 3 ~ 9 のいずれかの微多孔膜。

11 . 微多孔膜の製造方法であって、

a. 少なくとも、 115 . 0 ~ 130 . 0 の範囲の Tm および $5 . 0 \times 10^3 \sim 4 . 0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマーを含む第 1 のポリマーと、少なくとも 1 種の第 1 の希釈剤とを混合する工程；

b. 少なくとも、 $1 . 0 \times 10^6$ 以上の Mw を有するポリプロピレンと、少なくとも第 2 の希釈剤とを混合する工程；

c. 第 3 のポリマーと、少なくとも 1 種の第 3 の希釈剤とを混合する工程；

d. 混合された第 1 のポリマーと第 1 の希釈剤、混合されたポリプロピレンと第 2 の希釈剤、および混合された第 3 のポリマーと第 3 の希釈剤からなる多層押出物を形成する工程であって、押出物は第 1 のポリマーを含有する第 1 の層、第 3 のポリマーを含有する第 3 の層、および第 1 の層と第 3 の層の間に位置しポリプロピレンを含有する第 2 の層を有する工程；

e. 多層押出物を冷却する工程；ならびに

f. 第 1、第 2、および第 3 の希釈剤の少なくとも一部を延伸多層押出物から除去して膜を製造する工程

を含む微多孔膜の製造方法。

12 . 第 3 のポリマーが、少なくとも、 115 . 0 ~ 130 . 0 の範囲の Tm および $5 . 0 \times 10^3 \sim 4 . 0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマーを含み、第 2 の層のポリプロピレンが $5 . 0 \times 10^5$ 以上の Mw を有するポリプロピレンを含む実施形態 11 の方法。

13 . 更に工程 (f) の前に押出物を延伸する工程を含む実施形態 11 または 12 の方法。

14 . 工程 (f) の間または後にいずれかの揮発性種の少なくとも一部を膜から除去する工程を含む実施形態 11 ~ 13 のいずれかの方法。

15 . (a) 第 1 の希釈剤と混合する第 1 のポリマーの量が、約 15 ~ 40 重量 % の範囲であり、第 1 の希釈剤の量が、85 ~ 60 重量 % の範囲であり（重量パーセントはともに第 1 のポリマーと第 1 の希釈剤とを混合したものが基準）；

(b) 第 3 の希釈剤と混合する第 3 のポリマーの量が、約 15 ~ 40 重量 % の範囲であり、第 3 の希釈剤の量が、85 ~ 60 重量 % の範囲であり（重量パーセントはともに第 3 のポリマーと第 3 の希釈剤とを混合したものが基準）；かつ

(c) 第 2 の希釈剤と混合するポリプロピレンの量が、約 15 ~ 40 重量 % の範囲であり、第 2 の希釈剤の量が、85 ~ 60 重量 % の範囲である（重量パーセントはともにポリプロピレンと第 2 の希釈剤とを混合したものが基準）

実施形態 11 ~ 14 のいずれかの方法。

16 . 第 1 および第 3 の層が、それぞれ第 1 および第 3 の層内のポリオレフィンの全重量を基準として、3 . 0 ~ 50 . 0 重量 % の、 115 . 0 ~ 130 . 0 の範囲の Tm および $5 . 0 \times 10^3 \sim 4 . 0 \times 10^5$ の範囲の Mw を有するポリマー、 0 ~ 25 . 0 重量 % の、 $1 . 0 \times 10^6$ 超の Mw を有するポリエチレン、ならびに 40 . 0 ~ 97 . 0 重量

%の、 1.0×10^6 以下のMwを有するポリエチレンを含有し、第2の層が、第2の層内のポリオレフィンの全重量を基準として、15.0～40.0重量%のポリプロピレン、ならびに0～10.0重量%の、独立して選択される 1.0×10^6 超のMwを有するポリエチレン、および50.0～85.0重量%の、 1.0×10^6 以下のMwを有するポリエチレンを含有する実施形態11～15の方法。

17. 少なくとも1つの方向に膜を更に延伸する工程を含み、膜の延伸が、膜を90～135の範囲の温度にさらしながら行われる実施形態11～16の方法。

18. 負極と、正極と、電解質と、多層微多孔膜からなる電池であって $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ のMwを有するエチレン/ - オレフィンコポリマーを含む多層微多孔膜とを含む電池であって、膜が、130.5未満のシャットダウン温度および170以上の破膜温度を有する多層微多孔膜によって少なくとも負極と正極が隔てられている電池。

19. 電解質が、リチウムイオンを含有し、電池が、二次電池である実施形態18の電池。

20. 電氣的、電気化学的、かつ/または電気機械的に電池に接続されて電池システムを形成する1つまたは複数の抵抗性の成分および/または反応性成分をさらに含み、これらの成分(1つまたは複数)の電源である実施形態18または19の電池。

21. 少なくとも1つの成分が、電気自動車またはハイブリッド電気自動車を動かすための手段を含む実施形態20の電池システム。

22. 手段が、電動機および/または電動機を含み、かつ電池が電動機に電氣的に接続されている実施形態21の電池システム。

[7] 実施例

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

第2のポリマー組成物(P2)を、(a)68.6重量%の、 5.6×10^5 のMw、4.05のMWD、135の T_m 、および100の T_{cd} を有するポリエチレン樹脂(HDPE)、(b)1.4重量%の、 2.0×10^6 のMwおよび5.1のMWDを有するポリエチレン樹脂(UHMWPE)、ならびに(c)30重量%の、 1.1×10^6 のMw、114J/gの融解熱、および5のMWDを有するポリプロピレン樹脂(パーセンテージは第2のポリマー組成物の重量が基準)をドライブレンドすることにより調製する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

比較例2は、ポリエチレンおよびポリプロピレンを含む、乾式法で作製された市販の多層セパレータである。比較例2のセパレータは、19.1 μ mの厚さ、435の正規化透気度、3.04kPa(310gf)の突刺強度、0%の105における熱収縮率を有し、176の温度にて 1.0×10^4 (オーム)(cm^2)のインピーダンスに達する。

【表 1】

表 1

No.	実施例 1	実施例 2	比較例 1
押出物 層構造 ⁽²⁾ 層厚比	(I)/(II)/(III) 45.3/9.4/45.3	(I)/(II)/(III) 45.3/9.4/45.	(I)/(II)/(I) 45.3/9.4/45.3
ゲル状シートの延伸 温度 (°C) 倍率 (MD x TD) ⁽³⁾	113 5 x 5	115 5 x 5	115.5 5 x 5
乾燥膜の延伸 温度 (°C) 倍率 (TD)	118.7 1.4	118.9 <u>1.6</u>	127.3 1.6
再延伸膜の緩和温度 (°C) 最終倍率 (TD)	118.7 1.2	<u>118.7</u> <u>1.2</u>	127.3 <u>1.3</u>
熱処理温度 (°C) 時間 (min)	118.7 10	<u>118.7</u> 10	127.3 10

【表 2】

表 2

特性	実施例 1	実施例 2	比較例 1
厚さ μm	25.5	20.9	25.0
正規化透気度(s/100cc/20 μ)	472	356	267
空孔率 %	37.9	37.1	46.2
突刺強度 (mN/20 μm)	3903	3776	2323
引張強度 MD, TD	10.1 x 10 ⁴ , 10.4 x 10 ⁴	9.61 x 10 ⁴ , 10.1 x 10 ⁴	10.8 x 10 ⁴ , 13.2 x 10 ⁴
引張伸度 MD, TD (%)	155, 155	150, 145	199, 170
熱収縮率(%) @ 105°C MD, TD	6.5, 2.9	6.7, 3.5	3.6, 1.0
インピーダンス 1.0 x 10 ⁴ (ohm)(cm ²)における温度°C	157	159	164
シャットダウン温度 °C	128	128	134
破膜温度 °C	185	185	188