

(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
2012年4月5日(05.04.2012)

PCT

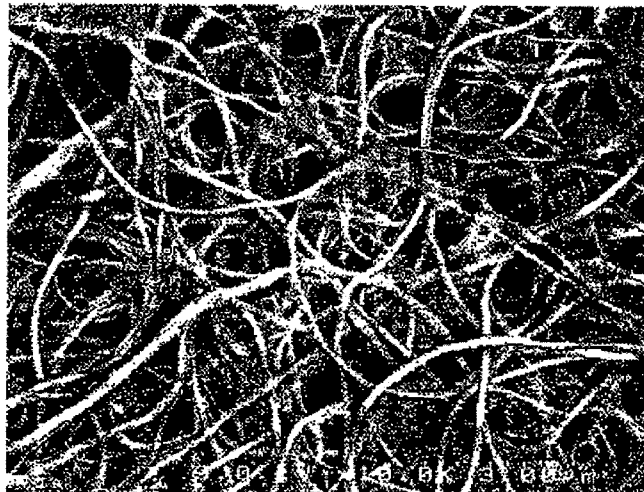
(10) 国際公開番号
WO 2012/043718 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/24 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072367
- (22) 国際出願日: 2011年9月29日(29.09.2011)
- (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 2010-223764 2010年10月1日(01.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社(MITSUBISHI PLASTICS, INC.)
[JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 根本友幸(NEMOTO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 大和田和美(OWADA, Kazumi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満1丁目11番20号 イトーピア西天満ソアーズタワー1102号 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

(54) Title: LAMINATED POROUS FILM, SEPARATOR FOR BATTERY, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 積層多孔性フィルム、電池用セパレータ及び電池

[図3]



(57) Abstract: The purpose is to provide a laminated porous film having shutdown characteristics, which are important in terms of ensuring safety, while also having excellent air permeation performance, which contributes to electrical performance, when used as a separator for a battery. The present invention is a laminated porous film characterized by comprising: a porous film layer having a thickness of 10 μm or more, the main component thereof being a thermoplastic resin composition having a crystal-melting peak temperature of 150–250°C; and a nonwoven fiber layer having a fiber diameter of 1 μm or less, the main component thereof being a thermoplastic resin composition having a crystal-melting peak temperature of 100°C to less than 150°C; the air permeability of the laminated porous film being 10–10,000 s/100 mL.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/043718 A1



電池用セパレータとして使用した際に、電気性能に寄与する優れた透気性能を有しながら、安全性の確保の点で重要なシャットダウン特性を具備した積層多孔性フィルムを提供することを目的とする。本発明は、結晶融解ピーク温度が150°C以上250°C以下である熱可塑性樹脂組成物を主成分とし、厚みが10 μ m以上である多孔膜層と、結晶融解ピーク温度が100°C以上~150°C未満である熱可塑性樹脂組成物を主成分とし、繊維径が1 μ m以下である不織布層とを有し、透気度が10~10000秒/100mlであることを特徴とする積層多孔性フィルムである。

明 細 書

発明の名称：積層多孔性フィルム、電池用セパレータ及び電池 技術分野

[0001] 本発明は積層多孔性フィルムに関し、包装用品、衛生用品、畜産用品、農業用品、建築用品、医療用品、分離膜、電池用セパレータとして利用でき、特に非水電解液電池用セパレータとして好適に利用できるものである。

背景技術

[0002] 多数の微細連通孔を有する高分子多孔性フィルムは、超純水の製造、薬液の精製、水処理などに使用する分離膜、衣類・衛生材料などに使用する防水透湿性フィルム、あるいは電池などに使用する電池セパレータなど各種の分野で利用されている。

[0003] 二次電池はO A、F A、家庭用電器または通信機器等のポータブル機器用電源として幅広く使用されている。特に機器に装備した場合に容積効率が良く、機器の小型化及び軽量化につながることからリチウムイオン二次電池を使用したポータブル機器が増加している。

一方、大型の二次電池はロードレベリング、UPS、電気自動車をはじめ、エネルギー／環境問題に関連する多くの分野において研究開発が進められ、大容量、高出力、高電圧及び長期保存性に優れている点より非水電解液二次電池の一種であるリチウムイオン電池の用途が広がっている。

[0004] リチウムイオン二次電池の使用電圧は、通常4.1Vから4.2Vを上限として設計されている。このような高電圧では水溶液は電気分解を起こすので電解液として使用することが出来ないためである。そのため高電圧でも耐えられる電解液として有機溶媒を使用したいわゆる非水電解液が用いられている。

非水電解液用の溶媒としては、より多くのリチウムイオンを存在させることができる高誘電率有機溶媒が用いられ、該高誘電率有機溶媒としてポリプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の有機炭酸エステルが主に

しようされている。溶媒中でリチウムイオン源となる支持電解質として、6フッ化リン酸リチウム等の反応性の高い電解質を溶媒に溶かして使用している。

[0005] リチウムイオン二次電池には内部短絡の防止の点からセパレータが正極と負極の間に介在されている。当該セパレータにはその役割から当然絶縁性が要求される。また、リチウムイオンの通路となる通気性と電解液の拡散・保持機能を付与するために微細孔構造である必要がある。これらの要求を満たすためのセパレータとしては多孔性フィルムが使用されている。

[0006] さらに、最近では適度なシャットダウン特性を持たせたセパレータが使われ始めている。シャットダウン特性とは高温状態（一般的には100～140℃程度）になると電池用セパレータの微細孔が閉塞される機能であり、また微細孔が閉塞される温度のうち最も低い温度をシャットダウン温度という。シャットダウン特性は電池用セパレータをリチウムイオン二次電池に組み込んで使用した場合に安全に寄与する重要な特性である。例えば電池が異常を起こし高温状態になった際にシャットダウン特性を有する電池用セパレータではその微細孔が閉塞され、電池内部のイオン伝導を遮断することにより、その後の電池内部の温度上昇を防止できる。特に最近の電池の高容量化に伴い電池の安全性に対する重要度が増している中で、本特性の必要性は更に増している。

[0007] この種の微細孔を有するフィルムを製膜する技術としては下記に示すような種々の技術が提案されており、例えば特許文献1ではポリエチレンとポリプロピレンの積層フィルムを一軸方向に温度を変えて2段階で延伸することにより多孔膜化せしめることを特徴とする電池用セパレータの製造方法が提案されている。

[0008] また、特許文献2には、融点が200℃以上の熱可塑性ポリマー多孔膜シートと実質的に安定融点を有しない不織状シートを2層以上積層してなる複合体シートが提案されている。

[0009] また、特許文献3には、電界紡糸法により紡糸した繊維をコレクタ上に累

積ませて製造した微細繊維状高分子ウェブ（不織布）を、リチウム2次電池用セパレータとして使用することが開示されている。そして、その強度を改良するという観点から、特許文献4には、ポリイミド樹脂製で繊維径が1 μ m以下の電界紡糸法によって製造された不織布を電池用セパレータとして使用することが提案されている。

また、特許文献5には、電界紡糸法による不織布が、網目状シート表面の両面に積層されたりチウムイオン2次電池用セパレータが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許2883726号公報
特許文献2：特開2006-264029号公報
特許文献3：特開2002-249966号公報
特許文献4：特開2005-019026号公報
特許文献5：特開2006-092829号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 最近の電池の高容量化に伴い、電池の安全性に対する重要度が増してきている。電池用セパレータの安全に寄与する機能としてシャットダウン特性（以下、「SD特性」ともいう。）が挙げられる。このSD特性は、高温（130～150℃）状態になると、セパレータの微細孔が閉塞し、その結果電池内部のイオン伝導を遮断し、その後の電池内部の温度上昇を防止するという特性である。多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用する場合は、このSD特性を具備した多孔性フィルムである必要がある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、結晶融解ピーク温度が150℃以上250℃以下である熱可塑性樹脂組成物（a）を主成分とし、厚みが10 μ m以上である多孔膜層（A層）と、結晶融解ピーク温度が100℃以上150℃未満である熱可塑性樹脂

脂組成物（b）を主成分とし、繊維径が1 μm以下である不織布層（B層）とを有し、透気度が10～10000秒/100mlであることを特徴とする積層多孔性フィルムである。

[0013] また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物（b）が、ポリエチレン系樹脂であることが好ましい。

[0014] また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物（a）が、ポリプロピレン系樹脂組成物であることが好ましい。

[0015] また、本発明は、β活性を有することが好ましい。

[0016] また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物（a）にβ晶核剤が配合されていることが好ましい。

[0017] また、本発明は、前記不織布層（B層）の厚さは10 μm未満、シャットダウン温度が100℃以上150℃以下であることが好ましい。

[0018] また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物（b）を溶媒に溶解させて高分子溶液とし、当該高分子溶液に電圧を印加して紡糸させることで不織布を作成する方法（電界紡糸法）により、前記多孔膜層（A層）上に前記不織布層（B層）を形成させることが好ましい。

[0019] さらに、本発明は前記積層多孔性フィルムを用いてなる電池用セパレータを提供している。

さらにまた、本発明は前記電池用セパレータを組み込んでなる電池を提供している。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、良好な透気特性を有しながら、シャットダウン特性を具備した積層多孔性フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして収容している非水電解液電池の一部破断斜視図である。

[図2]シャットダウン温度の測定および広角X線回折測定における積層多孔性フィルムの固定方法を説明する図である。

[図3]不織布層（B層）の表面のSEM観察像である。

発明を実施するための形態

[0022] [用語の説明]

本発明において、「不織布」とは、繊維状構造物で、機械的、化学的または溶剤又はそれらを組み合わせて、繊維間を接着させたり絡合させたり、あるいは両方で作られたものを指す。

「多孔膜」とは、延伸等を行うことにより該シートを多孔化させた多孔膜フィルムや物理発泡や化学発泡などを用いた発泡体からなるシートを指す。

[0023] 一般的に、「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚みが極めて小さく、最大厚みが任意に限定される薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されているものをいい（日本工業規格JIS K6900）、一般的に、「シート」とは、JISにおける定義上、薄く、一般にその厚みが長さとの幅の割には小さく平らな製品をいう。しかし、シートとフィルムの境界は定かではなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

[0024] また、本発明において「主成分」と表現した場合には、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容する意を包含し、特に当該主成分の含有割合を特定するものではないが、主成分（2成分以上が主成分である場合には、これらの合計量）が50質量%以上、好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上（100質量%含む）を占める意を包含するものである。

[0025] また、「X～Y」（X、Yは任意の数字）と記載した場合、とくにことわらない限り「X以上Y以下」を意図し、「Xより大きくYよりも小さいことが好ましい」旨の意図も包含する。

さらにまた、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と記載した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Yより小さいことが好ましい」旨の意図を包含する。

[0026] 以下に、本発明の積層多孔性フィルムを構成する各層の成分の詳細について説明する。

[0027] [多孔膜層 (A層)]

最初に多孔膜層 (A層) について説明する。

[0028] <熱可塑性樹脂組成物 (a)>

多孔膜層 (A層) は、熱可塑性樹脂組成物 (a) を主成分として含有する層である。言い方を変えると、熱可塑性樹脂組成物 (a) を主成分とする樹脂組成物から多孔膜層 (A層) を形成することができる。

[0029] 多孔膜層 (A層) の主成分である熱可塑性樹脂組成物 (a) は、その熱的性質が重要である。具体的には、結晶融解温度のピーク値 (「結晶融解ピーク温度」ともいう) を 150℃以上 250℃以下の温度範囲内に有することが重要であり、当該ピーク値が 160~250℃の温度範囲内であることが好ましく、その中でも 165~250℃の温度範囲内であることがより好ましい。

前記結晶融解温度のピーク値は、JIS K7121 (ISO3146) に準拠してパーキンエルマー社製の示差走査型熱量計 (DSC-7) を用いて、昇温速度 10℃/分で採取した DSC 結晶融解温度のピーク値である。

[0030] 多孔膜層 (A層) の主成分である熱可塑性樹脂組成物 (a) は、前記の結晶融解温度のピーク値の条件を満たすものであれば、特に樹脂の種類を限定するものではない。但し、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用することを考えた場合、A層の耐薬品性などの観点から、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアリレート、セルロース、ポリアゾメチン、ポリアセチレン、ポリピロール等のうちの 1 種或いは 2 種以上の組み合わせからなる混合樹脂が好ましく、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用することを考えた場合、多孔膜層 (A層) の耐薬品性の観点からポリプロピレン系樹脂が特に好ましく、耐熱性の観点からポリメチルペンテンが特

に好ましい。

[0031] ポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、又はプロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α オレフィンとのブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、電池用セパレータに用いる場合には機械的強度の観点からホモポリプロピレンがより好適に使用される。

[0032] またポリプロピレン系樹脂としては、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率が80～99%であることが好ましく、より好ましくは83～98%、更に好ましくは85～97%であるものを使用するのが好ましい。アイソタクチックペンタッド分率が低すぎると、積層多孔性フィルムの機械強度が低下する恐れがある。一方、アイソタクチックペンタッド分率の上限については現時点において工業的に得られる上限値で規定しているが、将来的に工業レベルで更に規則性の高い樹脂が開発された場合においてはこの限りではない。

アイソタクチックペンタッド分率としては、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して側鎖である5つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造或いはその割合を意味する。メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al. (Macromol. 8, 687 (1975)) に準拠している。

[0033] また、ポリプロピレン系樹脂は、分子量分布を示すパラメータである M_w/M_n が1.5～10.0であることが好ましい。より好ましくは2.0～8.0、更に好ましくは2.0～6.0であるものが使用される。 M_w/M_n が1.5未満であると押出成形性が低下する等の問題が生じるほか、工業的に生産すると困難となる場合が多い。一方 M_w/M_n が10.0を越えた場合には、低分子量成分が多くなり、得られる積層多孔性フィルムの機械強度が低下しやすい。 M_w/M_n はGPC（ゲルパーエミションクロマトグラフィー）法によって得られる。

[0034] また、ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は、通常0.5～15g/10分であることが好ましく、1.0～10g/10分であることがより好ましい。MFRが0.5g/10分未満では、成形加工時の樹脂の熔融粘度が高く生産性が低下する場合がある。一方15g/10分を超えると得られる積層多孔性フィルムの強度が不足するなどの実用上の問題が生じやすい。なお、MFRはJIS K7210に準拠して温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定している。

[0035] ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、商品名「ノバテックPP」、「WINTEC」（日本ポリプロ社製）、「ノティオ」、「タフマーXR」（三井化学社製）、「ゼラス」「サーモラン」（三菱化学社製）、「住友ノーブレン」、「タフセレン」（住友化学社製）、「プライムTPO」（プライムポリマー社製）、「Adflex」、「Adsy1」、「HMS-PP（PF814）」（サンアロマー社製）、「バーシファイ」、「インスパイア」（ダウケミカル社製）など市販されている商品を使用できる。

[0036] (β 活性)

本発明の積層多孔性フィルムは β 活性を有することが好ましい。

β 活性は、延伸前の膜状物に β 晶を生成したことを示す1指標として捉えることができる。延伸前の膜状物中のポリプロピレン系樹脂が β 晶を生成していれば、その後延伸を施すことで微細孔が形成されるため、透気特性を有する積層多孔性フィルムを得ることができる。

[0037] 前記 β 活性の有無は、示差走査型熱量計を用いて、積層多孔性フィルムの示差熱分析を行い、ポリプロピレン系樹脂の β 晶に由来する結晶融解ピーク温度が検出されるか否かで判断している。

具体的には、示差走査型熱量計で積層多孔性シートを25℃から240℃まで走査速度10℃/分で昇温後1分間保持し、次に240℃から25℃まで走査速度10℃/分で降温後1分間保持し、更に25℃から240℃まで走査速度10℃/分で再昇温させた際に、ポリプロピレン系樹脂の β 晶に由来する結晶融解ピーク温度（ $T_m\beta$ ）が検出された場合、 β 活性を有すると

判断している。

[0038] また、前記の β 活性度は、検出されるポリプロピレン系樹脂の α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \alpha$) と β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \beta$) を用いて下記式で算出している。

$$\beta \text{ 活性度 (\%)} = [\Delta H m \beta / (\Delta H m \beta + \Delta H m \alpha)] \times 100$$

例えば、ホモポリプロピレンの場合は、主に145以上160℃未満の範囲で検出される β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \beta$) と、主に160℃以上175℃以下に検出される α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \alpha$) から計算することができる。また、例えばエチレンが1~4モル%共重合されているランダムポリプロピレンの場合には、主に120℃以上140℃未満で検出されている β 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \beta$) と、主に140℃以上165℃以下の範囲に検出される α 晶由来の結晶融解熱量 ($\Delta H m \alpha$) から計算することができる。

[0039] 前記の β 活性度は大きい方が好ましく、具体的には β 活性度は20%以上であることが好ましく、40%以上であることが更に好ましく、特に好ましいのは60%以上である。 β 活性度が20%以上であれば、延伸前の膜状物中においてもポリプロピレン系樹脂組成物の β 晶が多く生成させることができることを示し、延伸により微細且つ均一な孔が多く形成され、結果として機械的強度が高く、透気性能に優れた積層多孔性フィルムを得ることができる。

β 活性度の上限値は特に限定されないが、 β 活性度が高いほど前記効果より有効に得られるので100%に近いほど好ましい。

[0040] 前述の β 活性を得る方法としては、溶融状態のポリプロピレン系樹脂を高ドラフトで成形する方法や、ポリプロピレン系樹脂の α 晶の生成を促進される物質を添加しない方法や、特許3739481号公報に記載されているように過酸化ラジカルを発生させる処理を施したポリプロピレン系樹脂を添加する方法、及び樹脂組成物中に β 晶核剤を添加する方法などが挙げられる。中でも、前記樹脂組成物中に β 晶核剤を添加して β 活性を得ることが好まし

い。β晶核剤を添加することで、より均質に効率的にポリプロピレン系樹脂のβ晶の生成を促進することができ、β活性を有する層を備えた積層多孔性フィルムを得ることができる。

[0041] (β晶核剤)

次に本発明で用いるβ晶核剤について説明する。β晶核剤はポリプロピレン系樹脂のβ晶の生成・成長を増加させるものであれば特に制限される訳ではなく、また2種類以上を混合して用いることもできる。

β晶核剤としては、例えば、アミド化合物；テトラオキサスピロ化合物；キナクリドン類；ナノスケールのサイズを有する酸化鉄；1，2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウムもしくはコハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどに代表されるカルボン酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウムもしくはナフラレンスルホン酸ナトリウムなどに代表される芳香族スルホン酸化合物；二もしくは三塩基カルボン酸のジエステル類もしくはトリエステル類；フタロシアニブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料；有機二塩基酸である成分aと周期律表第IIA族金属の酸化物、水酸化物もしくは塩である成分bとからなる二成分化合物；環状リン化合物とマグネシウム化合物からなる組成物などが挙げられる。

[0042] 好ましいβ晶核剤の具体例としては、新日本理化社製β晶核剤「エヌジェスターNU-100」、β晶核剤の添加されたポリプロピレン系樹脂の具体例としては、Aristech社製ポリプロピレン「Bepol B-022SP」、Borealis社製ポリプロピレン「Beta(β)-PP BE60-7032」、mayzo社製ポリプロピレン「BNX BETA PP-LN」などが挙げられる。そのほかの核剤の具体的な種類については、特開2003-306585号公報、特開平06-289566号公報、特開平09-194650号公報に記載されている。

[0043] 本発明において、β晶核剤は、ポリプロピレン系樹脂に配合していることが好ましい。前記ポリプロピレン系樹脂に添加するβ晶核剤の割合は、β晶

核剤の種類またはポリプロピレン系樹脂の組成などにより適宜調整することが必要であるが、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、 β 晶核剤は0.0001~5.0質量部が好ましく、より好ましくは0.01~3質量部であり、更に好ましくは0.1~3質量部である。0.0001質量部以上であれば、製造時において十分にポリプロピレン系樹脂の β 晶を生成・成長させることができ、延伸により所望の透気性能が得られる。また5.0質量部以下であれば、経済的にも有利になるほか、 β 晶核剤のブリードアウトによるトラブルが発生しにくいため好ましい。

[0044] 本実施形態に用いられるポリプロピレン系樹脂組成物には、本発明の主旨を超えない範囲で帯電防止性、耐熱性、滑り性、力学特性等の諸物性を更に調整、向上させる目的で必要に応じて各種添加剤を適宜配合することができる。

[0045] ここで、各種添加剤としては、例えば通常のポリオレフィンに使用される酸化防止剤、中和剤、紫外線吸収剤、防曇剤や帯電防止等の界面活性剤、滑剤、アンチブロッキング剤、抗菌剤、顔料等が挙げられ、本発明の主旨を越えなければ特に限定されるものではない。

[0046] また多孔膜層（A層）は、結晶融解ピーク温度が150~250℃である熱可塑性樹脂組成物（a）を主成分とした層を少なくとも1層存在すれば、特に限定されるものではない。また、本発明の多孔膜層（A層）の機能を妨げない範囲で他の層を積層することもできる。具体例として、強度保持層、耐熱層（高融解温度樹脂層）などを積層させた構成が挙げられる。

[0047] [不織布層（B層）]

次に不織布層（B層）について説明する。

[0048] <繊維径>

不織布層（B層）は、繊維径が1 μ m以下の不織布層である。繊維径が1 μ m以下であることにより、不織布層（B層）の厚みを薄くすることができ、更に非常に目の細かくて緻密な不織布を作製することができるので好ましい。それに伴い、本積層多孔性フィルムとしては均質性を確保することができ

き、外観良好となり、物性値のばらつきを小さくすることができる。

かかる観点から、不織布層（B層）の繊維径は、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、特に $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。

[0049] <熱可塑性樹脂組成物（b）>

不織布層（B層）は、熱可塑性樹脂組成物（b）を主成分として含有するものである。言い方を変えると、熱可塑性樹脂組成物（b）を主成分とする樹脂組成物から不織布層（B層）を形成することができる。

[0050] 不織布層（B層）の主成分である熱可塑性樹脂組成物（b）は、熱的特性が重要である。具体的には、結晶融解温度のピーク値（「結晶融解ピーク温度」ともいう）を 100°C 以上 150°C 未満の温度範囲内であることが重要であり、当該ピーク値が $100\sim 145^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、その中でも $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内であるものがより好ましい。

本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物（b）の結晶融解温度のピーク値が前記温度範囲内であることによって、電池用セパレータとして使用する場合に、高温状態において、不織布層（B層）が形成する微細孔が閉塞され、適度なシャットダウン特性を付与させることができる。

前記結晶融解温度のピーク値はJIS K7121（ISO3146）に準拠して、パーキエルマー社製の示差走査型熱量計（DSC-7）を用いて、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で採取したDSC結晶融解温度のピーク値である。

[0051] 不織布層（B層）の主成分である熱可塑性樹脂（b）は、前記結晶融解温度のピーク値の条件を満たすものであれば特に樹脂の種類を制限するものではない。但し、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用することを考えた場合、不織布層（B層）の耐薬品性などの観点から、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンのようなポリエチレン系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂のうち1種或いは2種以上の組み合わせからなる混合樹脂が好ましい。

この中でも得られる積層多孔性フィルムの耐薬品性の観点からポリエチレ

ン系樹脂が好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましく、機械物性の観点では分子量の高い高密度ポリエチレン（超分子量ポリエチレン）が更に好ましい。

[0052] <空孔率>

多孔膜層（A層）の空孔率は、10%以上、特に20%以上、その中でも特に30%以上であるのが好ましい。空孔率が10%以上であれば、ある程度連通性を確保することで透気性が確保できるため（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるため）、例えば、電池用セパレータとして使用する場合に電気抵抗を小さくすることができ、セパレータとして使用することにより好適となる。一方上限値に関しては、90%以下、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下である。空孔率が90%以下であれば、得られる積層多孔性フィルムの強度がある程度確保できるため、例えば電池用セパレータとして使用する場合に、実使用上問題とならない。

[0053] <平均孔径>

多孔膜層（A層）の平均孔径については、0.001 μm 以上、特に、0.05 μm 以上、その中でも特に、0.01 μm 以上であるのが好ましい。多孔膜層（A層）の平均孔径が0.001 μm 以上であれば、ある程度の連通性を確保することで透気度が確保できるため（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるため）、例えば電池用セパレータとして使用する場合に電気抵抗を小さくすることができ、セパレータとして好適に使用できる。一方、上限に関しては、1 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以下である。平均孔径が1 μm 以下であれば、強度がある程度確保できると同時に、例えば電池用セパレータとして好適に使用することができる。なお、多孔膜層（A層）の平均孔径は、例えばコールター社製ポリメータの装置を用いて測定することができる。

[0054] <透気度>

多孔膜層（A層）の透気度について、上限に関しては5000秒/100ml以下が好ましく、1000秒/100ml以下がより好ましく、500

秒／100m以下が更に好ましい。多孔膜層（A層）の透気度が、5000秒／100m以下であれば、ある程度の連通性を確保することで透気度が確保できるため（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるため）、例えば電池用セパレータとして使用する場合には、透気度が1000秒／100m以下であれば電気抵抗を小さくすることができ好適に使用することができる。

一方、下限に関しては10秒／100m以上が好ましく、15秒／100m以上がより好ましく、20秒／100m以上が更に好ましい。多孔膜層（A層）の透気度が、10秒／100m以上であれば、電気絶縁性を確保することが可能となる。

[0055] [積層多孔性フィルムの層構成]

本積層多孔性フィルムの層構成については、基本的な構成となる前記A層および前記B層が存在すれば特に限定されるものではない。また、A層及びB層は、各層に求められる機能を備えていれば単層でも積層でも構わない。

[0056] 層構成としてはA層／B層の2種2層が最も単純な構成である。2種3層の構成の場合は、A層／B層／A層、B層／A層／B層があり、好ましくは不織布層（B層）が外層である方が製造の観点から好ましい。しかし、各層がその機能を果たし、他の特性に影響を及ぼさなければ、どの層構成でも構わない。更に層数としては必要に応じて4層、5層、6層、7層などと増やしても構わない。

[0057] また、その接着性の向上の観点から、接着層が存在するような構成でも構わない。例えば、A層／接着層／B層、B層／接着層／A層／接着層／B層という構成を挙げることができる。

[0058] [厚み]

本積層多孔性フィルム全体の厚みは、11 μ m以上であるのが好ましく、より好ましくは12 μ m以上、更に好ましくは15 μ m以上である。また上限としては、100 μ m以下が好ましく、より好ましくは80 μ m以下、更に好ましくは50 μ m以下である。

特に電池用セパレータとして使用する場合は、 $11\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ が好ましい。 $11\ \mu\text{m}$ 以上でSD特性を十分に付与することができ、また $50\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、電池のエネルギー密度を向上させることが可能となる。

[0059] 各層の厚みに関しては、多孔膜層（A層）の厚みは $10\ \mu\text{m}$ 以上である。多孔膜層（A層）の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、十分な成形加工性を得ることができ、十分な機械的強度を得ることができる。また、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用する場合は、多孔膜層（A層）の厚みは $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $15\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また上限としては、多孔膜層（A層）の厚みは $50\ \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 未満がより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 未満が更に好ましい。多孔膜層（A層）の厚みが $50\ \mu\text{m}$ 未満であれば、本積層多孔性フィルム全体の厚みも小さくできるので、電池のエネルギー密度を向上させることが可能である。

[0060] 他方、不織布層（B層）の厚み（B層を2層以上含有する場合は、各B層の厚み）は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以下である。本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用する場合、不織布層（B層）は特にSD特性の向上に寄与することができる。前記不織布層（B層）の厚みが小さければ、本積層多孔性フィルム全体の厚みを小さくでき、電池のエネルギー密度を向上させることが可能である。一方で、前記不織布層（B層）の厚みの下限としては、SD特性を発揮すれば制限はないが、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上である。前記不織布層（B層）の厚みを $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、SD特性をより向上させることが可能である。

[0061] [製造方法]

次に、本積層多孔性フィルムの製造方法の一例について説明する。但し、本積層多孔性フィルムの製造方法を、次に説明する製造方法のみに限定するものではない。

[0062] ここでは、最も単純である多孔膜層（A層）と不織布層（B層）の2種2層からなる本積層多孔性フィルムの製造方法について説明する。

この際、多孔膜層（A層）と不織布層（B層）を積層する方法としては、各層を構成するフィルムをラミネートするか或いは接着剤等で接着して積層する方法のほか、多孔膜層（A層）の上に不織布層（B層）を直接形成して積層する方法などが挙げられる。これらの中で製造工程の簡便さや生産性の観点から、多孔膜層（A層）の上に不織布層（B層）を直接形成して積層する方法が好ましい。よって以下では、多孔膜層（A層）の上に不織布層（B層）を直接形成して積層する方法について説明する。

[0063] <多孔膜層（A層）の製造方法>

多孔膜層（A層）を形成するためのフィルム、すなわち多孔膜層（A層）を形成する前のフィルムの形態としては、平面状、チューブ状のいずれであってもよい。但し、生産性（例えば原反シートの幅方向に製品を数丁取ることが可能である特性）や、内面にコートなどの処理が可能であるという点などから、平面状であるのが好ましい。

[0064] 平面状フィルムの製造方法としては、例えば押出機を用いて原料樹脂を溶融し、Tダイから押し出し、キャストロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸、横方向にテンター延伸をし、その後、アニール、冷却等の工程を経て、二軸方向に延伸されたフィルムを製造する方法を例示できる。またチューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状フィルムを製造する方法も採用可能である。

[0065] ここで、多孔膜層（A層）を形成するためのフィルム、すなわち多孔構造を備えたフィルムを製造する方法としては、例えば（1）樹脂と流動パラフィン等の可塑剤と混合溶融して原反シート化し、原反シートを溶媒に浸漬して前記可塑剤をフィルム中から溶出させる湿式方、（2）製膜時にフィルムに大きな変形を与えることにより（高ドラフト率）フィルム内に結晶部分を形成し、これを低温～高温で多段延伸することにより、結晶部分と非晶部分との間に界面剥離を生じさせて多孔膜を作製する方法、（3）フィラーと樹脂との混合物を溶融して原反シート化し、その後延伸することによりフィラーと樹脂との間に界面剥離を生じさせて多孔膜を作製するフィラー法、（4

) β 晶核剤等を添加したポリプロピレン樹脂組成物に β 活性を有するように原反シート化し、その後延伸することにより β 晶から α 晶への転移により多孔膜を作製する方法、その他の方法を挙げることができ、いずれの方法でも多孔構造を備えたフィルムを製造してもよい。

ここでは、多孔膜層 (A 層) の製造方法の好ましい例として、 β 晶核剤等を添加したポリプロピレン樹脂組成物を T ダイ押出法によって押出して β 活性を有するように原反シートを作製し、次いで原反シートを延伸して多孔膜化する方法について説明する。但し、この方法に限定する趣旨ではない。

[0066] 先ず、多孔膜層 (A 層) を構成する熱可塑性樹脂組成物 (a) をヘンシェルミキサー、スーパーヘンシェルミキサー、又はタンブラー型ミキサーなどを用いて混合した後、単軸押出機あるいは二軸押出機、ニーダー等で熔融混練後ペレット化する。

[0067] 次に、得られた熱可塑性樹脂組成物 (a) のペレットを押出機に投入し、T ダイから熔融押出しする。使用する T ダイの種類としては単層が挙げられるが、多孔膜層 (A 層) が積層構成とする場合には 2 種 3 層マルチタイプや 2 種 3 層フィードブロックタイプが挙げられる。

使用する T ダイのギャップは、最終的に必要な積層多孔性シートの厚み、延伸条件、ドラフト率などの各種条件等から決定されるが、一般的には 0.1 ~ 3.0 mm 程度が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 1.0 mm である。ギャップが 0.1 mm 以上とすることで、より十分な生産速度を確保することができる。一方、3.0 mm 以下とすることで、より十分な生産安定性を確保することができる。

[0068] 押出成形において、押出加工温度は樹脂組成物の結晶融解ピーク温度や流動特性や成形性等によって適宜調製されるが、概ね樹脂組成物の結晶融解ピーク温度から 10°C 以上 150°C 以下が好ましく、樹脂組成物の結晶融解ピーク温度から 10°C 以上 100°C 以下がより好ましい。押出加工温度が結晶融解ピーク温度よりも 10°C 以上の場合、熔融樹脂の粘度が十分に低く熔融押出時の背圧が高くなることなく、成形性に優れるため好ましい。一方、

樹脂組成物の結晶融解ピーク温度から150℃以下にすることにより、樹脂組成物の劣化ひいては積層多孔フィルムの機械強度の低下を抑制できるため好ましい。

キャストロールによる冷却固化温度は、多孔膜層（A層）がポリプロピレン系樹脂組成物にβ晶核剤を配合して、前記β活性を有している場合においては重要であり、冷却固化温度によりポリプロピレン系樹脂のβ晶を生成・成長させ、A層中にβ晶比率を調整することができる。

多孔膜層（A層）がポリプロピレン系樹脂組成物にβ晶核剤を配合して、前記β活性を有している場合におけるキャストロールの冷却固化温度は、好ましくは80～150℃、より好ましくは90～140℃、更に好ましくは100～130℃である。冷却固化温度を80℃以上とすることで冷却固化させたA層中のβ晶の比率を十分に増加させることができるため好ましい。また、150℃以下とすることで押し出された溶融樹脂がキャストロールへ粘着し巻きついてしまうなどのトラブルが起こり難く、効率よく製膜することが可能であるため好ましい。

[0069] 前記温度範囲にキャストロールを設定することで、延伸前のA層のβ晶比率は30～100%に調節することが好ましく、40～100%がより好ましく、60～100%が特に好ましい。延伸前のA層のポリプロピレン系樹脂のβ晶比率を30%以上とすることで、その後の延伸操作により多孔化が行われやすく、透気特性の良いシートを得ることができる。

延伸前のA層中のβ晶比率は、示差走査型熱量計を用いて、当該A層を25℃～240℃まで加熱速度10℃/分で昇温させた際に、検出されるポリプロピレン系樹脂のα晶由来の結晶融解熱量（ $\Delta H m \alpha$ ）とβ晶由来の結晶融解熱量（ $\Delta H m \beta$ ）を用いて下記式により算出される。

$$\beta \text{ 晶比率 (\%)} = [\Delta H m \beta / (\Delta H m \beta + \Delta H m \alpha)] \times 100$$

[0070] 続いて、得られた延伸前のA層を一軸延伸あるいは二軸延伸を行う。一軸延伸法は縦一軸であってもよいし、横一軸延伸であってもよい。二軸延伸は同時二軸延伸であってもよいし、逐次二軸延伸であってもよい。なかでも、

各延伸工程で延伸条件を選択でき、多孔構造を制御しやすい逐次二軸延伸がより好ましい。なお、シートの引き取り（流れ）方向への延伸を「縦延伸」といい、その直角方向への延伸を「横延伸」という。

[0071] 逐次二軸延伸法を用いる場合、延伸温度は用いる樹脂の組成、結晶融解ピーク温度、結晶化温度等によって適宜選択する必要があるが、多孔構造の制御が比較的容易なことや、機械強度や収縮率などのほかの物性とのバランスをとることが可能となるため好ましい。

縦延伸での延伸温度は概ね10～130℃が好ましく、より好ましくは15～125℃である。また、縦延伸温度は好ましくは2～10倍、より好ましくは3～8倍である。前記範囲内で縦延伸を行うことで、延伸時の破断を制御しつつ、適度な空孔起点を発現させることができる。

横延伸での延伸温度は概ね80～150℃が好ましく、より好ましくは85～140℃、更に好ましくは90～130℃である。また、横延伸倍率は好ましくは1.5～10倍、より好ましくは1.8～8倍、さらに好ましくは2倍～8倍である。前記範囲内で横延伸を行うことで、縦延伸により形成された空孔起点を適度に拡大させ、微細な多孔構造を発現させることができる。

また、延伸工程の延伸速度としては、500～12000%/分が好ましく、750～10000%がより好ましく、1000～10000%/分が更に好ましい。前記範囲内の延伸速度で延伸することによって、大きな欠陥構造のような空孔が形成させることなく、微細な多孔構造を発現させることができる。

[0072] <不織布層（B層）の製造方法>

不織布層（B層）の好ましい作製方法の例として、電解紡糸法を用いて不織布層（B層）を作製する方法について説明する。

[0073] 電解紡糸法を用いて不織布層（B層）を作製する方法の一例として、（1）熱可塑性樹脂組成物（b）を溶媒に溶解させて高分子溶液を用いた電解紡糸法によって紡糸することにより不織布層（B層）を形成する工程を備えた

方法を挙げることができる。

[0074] 次に電解紡糸法を用いた不織布層（B層）の作製方法について、より詳細に説明する。

[0075] （工程（1））

電解紡糸法により不織布層（B層）を作製するには、先ず、熱可塑性樹脂組成物（b）を溶媒に溶解させて高分子溶液を作製するのが好ましい。

この高分子溶液を作製するために必要な溶媒としては、前記の熱可塑性樹脂組成物（b）を十分に溶解し、且つ電解紡糸法によって防止する段階で蒸発し、補集電極上で不織布を直接形成させることが可能である溶媒であるのが好ましい。この点から、熱可塑性樹脂組成物（b）への溶解性及び取り扱い性の観点から当該溶媒を適宜選択するのが好ましい。

[0076] 熱可塑性樹脂組成物（b）を溶解させるための溶媒の例としては、アセトン、クロロホルム、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキソラン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、塩化メチレン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、蟻酸、酢酸、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、1,3-ジメチル-2-イミダジリジノン、ジオキソラン、エチルメチルカーボネート、メチルホルマート、3-メチルオキサジリジン-2-オン、メチルピロピオネート、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、パラキシレン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

これらの溶媒は単独で用いてもよく、また、複数の溶媒を組み合わせた混合溶媒として用いても良い。特に、電解紡糸法においては、溶媒の溶液粘度及び溶媒蒸発速度を調整することによって繊維径を制御することができるため、溶媒の溶液粘度及び溶媒蒸発速度の調整のために複数の溶媒を組み合わせるのが好ましい。

[0077] 高分子溶液中の熱可塑性樹脂組成物（b）の樹脂濃度は0.01～10質量%であることが好ましい。該濃度が0.01質量%より小さいと、濃度が低すぎるため紡糸が困難となる場合があり、不織布を形成することが困難となることがある。また10質量%より大きいと、得られる繊維の平均径が大きくなったり、高分子溶液の粘度が高くなり電解紡糸をすることが困難となったりする場合がある。該濃度は好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.025～3質量%である。

[0078] このようにして得られた高分子溶液を電場中に引き出す方法は、任意の方法が採用可能である。一例としては、高分子溶液をノズルに供給して、当該ノズルと補集電極間に電場を発生させ、当該ノズルから高分子溶液を電解によって引き出して紡糸すればよい。この際、前記ノズルの直径は0.1～2mm程度が好ましい。また、前記ノズルは金属製であっても非金属製であってもよい。金属の場合はノズルを一方の電極として使用することができる。

[0079] 電極間に電解を発生する方法としては、例えば、一方の電極（補集電極）をアースし、もう一方の1つ以上の電極との間に高電圧を印加すればよい。印加する電圧の目安としては、電極間距離あたり、0.2～5kV/cmであるのが好ましい。前記範囲内で行うことにより、良好に紡糸することができる。

[0080] 紡糸する際の溶液温度は、0℃から熱可塑性樹脂組成物（b）の熱分解温度の温度範囲内とするのが好ましく、高分子溶液が相分離しない温度範囲で適宜調整すれば良い。紡糸する際の相対湿度は特に限定するものではないが、例えば10～70%であれば、電解紡糸が可能となるために好ましい。より好ましくは相対湿度を20～60%、中でも相対湿度を30%以下とするのが更に好ましい。また、紡糸する際の吐出時間を制御することにより、得られる不織布の目付け及び厚みを制御することが可能である。

[0081] (工程(2))

補集基板上に多孔膜層（A層）をセットし、工程（1）で得られた高分子溶液を捕集基板に向けて紡糸すると、溶媒が蒸発しながら繊維状物質を形成

する。この際、前記捕集基板上の多孔膜層（A層）に捕集された時点では繊維径が少なくとも1 μm 以下である不織布が形成される。

多孔膜層（A層）に捕集されるまでの間に溶媒の蒸発が不十分な場合、減圧条件下での紡糸や雰囲気温度を溶媒の沸点以上とすることで紡糸しても良い。

紡糸する温度は、溶媒の蒸発挙動や該溶液の粘度に依存するが、通常は0 $^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは5 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更に好ましくは10 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。一方上限としては160 $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは150 $^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは130 $^{\circ}\text{C}$ 以下である。

[0082] このようにして紡糸する際の電極間距離、帯電量、電場の強度、ノズル寸法、溶液のノズルからの噴出量、溶液濃度、雰囲気温度、雰囲気湿度などを調整することにより、不織布層（B層）の厚みや坪量を制御することができる。

[0083] このようにして紡糸する際の電極間距離、帯電量、電場の強度、ノズル寸法、溶液のノズルからの噴出量、溶液濃度、雰囲気温度、雰囲気湿度などを調整することにより、不織布層（B層）の厚みや坪量を制御することができる。

[0084] なお、工程（1）で得られた高分子溶液をバスの中に入れ、その中に電極となるロールを設置し、それ以外は前記の方法と同様にしても、前記と同様に不織布を得ることができる。この方法のメリットは、ロールを電極として用いるため、幅の広い不織布を効率的に作製できる点にある。

[0085] なお、前記A層に前記B層を直接形成させる場合、両者間の固定の度合いが不足している場合は、必要に応じて、前記A層と前記B層との間に接着を担う層を介在させても構わない。また、前記A層に予めコロナ処理等の事前処理をしても構わない。

さらに、接着性の向上及び平坦性向上の観点から、ロールプレス等を行うこともできる。たとえば金属製ロール使用の場合、線圧30～400 kg/cm の範囲内を例示することができるが、多孔構造、特に透気性に影響を与

えない範囲で、加熱しても問題ない。なお、前記ロールプレスは多孔構造が損なわれない限り、数回行って構わない。

[0086] [積層多孔性フィルムの物性]

次に、積層多孔性フィルムの各種物性について説明する。

[0087] <透気度>

透気度は、フィルム厚み方向の空気の通り抜け難さを表し、100mlの空気が該積層多孔性フィルムを通過するのに必要な秒数で表現することができる。そのため、透気度の数値が小さい方は空気が通り抜け易く、数値が大きい方は通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚み方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルムの厚み方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とはフィルム厚み方向の孔のつながり度合いである。

[0088] 本積層多孔性フィルムの透気度が低ければ、本積層多孔性フィルムを様々な用途に使用することができる。例えばリチウムイオン2次電池用セパレータとして使用した場合、透気度が低いということは、リチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電気性能に優れるため好ましい。

かかる観点から、本積層多孔性フィルムの透気度は、10~10000秒/100mlであるのが重要である。好ましくは10~3000秒/100mlであり、より好ましくは10~1000秒/100mlであり、更に好ましくは100~500秒/100mlである。

透気度が10秒/100ml以上であれば、フィルムに微細孔が均一に形成されていると評価することができる。一方、10000秒/100ml以下であれば連通性がよく、通気性が優れていることを示している。電池用セパレータとして使用する場合、透気度は10~1000秒/100mlであるのが好ましい。

[0089] <SD特性>

本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用する場合、本積層多孔性フィルムは100℃以上でSD特性を発現するのが好ましい。言い換え

れば100℃以上で微細孔が閉塞するのが好ましく、より好ましくは110℃以上、更に好ましくは120℃以上で微細孔が閉塞するのが好ましい。この際、SD特性を発現する上限温度としては、150℃以下が好ましく、より好ましくは145℃以下、更に好ましくは140℃以下である。SD特性を発現する温度が100℃以上であれば、例えば、本積層多孔性フィルムをセパレータに使用した電池を、夏場に自動車車内に放置した場合には、場所によっては100℃近くまでなる可能性があるため、このような状態でも電池としての機能低下を抑制することができる点で好ましい。その一方、150℃以下であれば、電池として安全性を確保することができる。

[0090] なお、SD特性の発現の有無を判断する方法として、特定の温度で加熱を行い、3分間加熱を行った後の透気度（AP1）と加熱前の透気度（AP2）の比の値が（AP1/AP2）を検討する方法を挙げることができる。その際、AP1/AP2の値が10以上である時、SD特性が発現したとみなすことができるために好ましい。AP1/AP2の値については、より好ましくは20以上、更に好ましくは30以上、その中でも特に好ましくは100以上である。AP1/AP2が10以上であれば、AP1の値が大きくなっている。すなわち加熱によって微細孔が閉塞して連通性が悪くなっていることを示し、SD特性が十分に発現していると考えられる。

[0091] また、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用する場合には、SD特性が発現する温度以上の高温域までSD特性を維持するのが好ましい。SD特性が発現した温度以上においてSD特性を維持することにより、電池内の温度が上昇しても、正負極を隔離して正負極の直接接触を防止することができるから、電池の安全面で有効である。

[0092] また、本積層多孔性フィルムが、前記のようなSD特性を得るためには、組成に関しては、前述したように、不織層（B層）の主成分である熱可塑性樹脂組成物（b）の結晶融解温度のピーク値が100℃以上150℃未満であることが重要である。前記温度範囲内にあることによって、電池用セパレータとして使用する場合に、高温状態において、不織層（B層）が形成する

微細孔が閉塞され、適度なシャットダウン特性を付与させることができる。

また、多孔膜層（A層）の主成分である熱可塑性樹脂組成物（a）として、結晶融解温度のピーク値が150℃以上250℃以下の温度範囲内である樹脂、特に当該ピーク値160～250℃の温度範囲内に有する樹脂、その中でも特に160～240℃の温度範囲内である樹脂を用いることが好ましい。多孔膜層（A層）の主成分である熱可塑性樹脂組成物（a）として、結晶融解温度のピーク値が前記温度範囲内であることによって、高温状態において、積層多孔性フィルムの形状を十分に保持させることができるために好ましい。

また、多孔構造に関しては、多孔膜層（A層）の最大孔径は小さい方が好ましい。上限としては、1μm以下が好ましく、0.5μm以下がより好ましい。

[0093] <空孔率>

本積層多孔性フィルムの空孔率は、好ましくは5～80%であり、より好ましくは20～70%である。空孔率が5%以上であれば、連通性のある多孔性フィルムとなり、また80%以下であれば、十分な機械的強度を有する多孔性フィルムを得ることができる。

[0094] なお、空孔率は、フィルムの実質量W1を測定し、樹脂組成物の密度と厚みから空孔率0%の場合の質量W0を計算し、それらの値から下記式に基づき算出することができる値である。

$$\text{空孔率 } P_b (\%) = \{ (W_0 - W_1) / W_0 \} \times 100$$

[0095] （電池用セパレータの説明）

次に、本多孔性フィルムを非水電解液電池用セパレータとして収容している非水電解液電池について、図1に参照して説明する。

正極板21、負極板22の両極は電池用セパレータ10を介して互いに重なるようにして渦巻き状に捲回し、巻き止めテープで外側を止めて捲回体としている。この渦巻き状に捲回する際、電池用セパレータ10は厚みが3～100μmであることがなかでも好ましく、5～80μmであることが特に

好ましい。厚みを $3\mu\text{m}$ 以上にすることにより電池用セパレータが破れにくくなり、 $100\mu\text{m}$ 以下にすることにより所定の電池缶に捲回して収納する際電池面積を大きくとることができ、ひいては電池容量を大きくすることができる。

[0096] 前記正極板21、電池用セパレータ10および負極板22を一体的に巻き付けた捲回体を有底円筒状の電池ケース内に收容し、正極および負極のリード体24、25と溶接する。ついで、前記電解質を電池缶内に注入し、電池用セパレータ10などに十分に電解質が浸透した後、電池缶の開口周縁にガasket26を介して正極蓋27を封口し、予備充電、エージングを行い、筒型の非水電解液電池を作製している。

[0097] 電解液としては、リチウム塩を電解液とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート、プロピオン酸メチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシメタン、ジメトキシプロパン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランもしくは4-メチル-1,3-ジオキソランなどのエーテル類、またはスルホランなどが挙げられ、これらを単独でまたは二種類以上を混合して用いることができる。なかでも、エチレンカーボネート1質量部に対してメチルエチルカーボネートを2質量部混合した溶媒中に6フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を 1.0mol/L の割合で溶解した電解質が好ましい。

[0098] 負極としてはアルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物をステンレス鋼製網などの集電材料と一体化させたものが用いられる。前記アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどが挙げられる。前記アルカリ金属を含む化合物としては、例えばアルカリ金属とアルミニウム、鉛、インジウム、カリウム、カドミウム、スズもしくはマグネシウムな

どとの合金、さらにはアルカリ金属と炭素材料との化合物、低電位のアルカリ金属と金属酸化物もしくは硫化物との化合物などが挙げられる。

負極に炭素材料を用いる場合、炭素材料としてはリチウムイオンをドーピング、脱ドーピングできるものであればよく、例えば黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロピーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

[0099] 本実施形態では、負極として、フッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に平均粒径10 μ mの炭素材料を混合してスラリーとし、この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み18 μ mの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の負極板としたものを用いている。

[0100] 正極としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウムもしくはクロム酸化物などの金属酸化物、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが活物質として用いられ、これらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。

[0101] 本実施形態では、正極としては、下記のようにして作製される帯状の正極板を用いている。すなわち、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)に導電助剤としてリン状黒鉛を(リチウムコバルト酸化物:リン状黒鉛)の質量比90:5で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにする。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み20 μ mのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の正極板としている。

実施例

[0102] 以下に実施例および比較例を示し、本発明の積層多孔性フィルムについてさらに詳しく説明するが、本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中に表示される積層多孔性フィルムについての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、積層多孔性フィルムの押出機からの引き取り（流れ）方向を縦方向、その直交方向を横方向とよぶ。

[0103] (1) 繊維径

走査型電子顕微鏡（S-4500、日立製作所社製）にて、不織布層（B層）において、無作為に30点観察して繊維径をそれぞれ測定し、そのうちの最大繊維径を不織布層（B層）の繊維径として示した。

[0104] (2) 積層多孔性フィルム全体の厚み

1/1000mmのダイヤルゲージにて、フィルム面内において不特定に30箇所厚みを測定し、その平均値を全体の厚みとして示した。

[0105] (3) 透気度（ガーレ値）

JIS P8117（ISO 5636/5）に準拠して透気度（秒/100ml）を測定した。

[0106] (4) シャットダウン温度（SD温度）

得られたフィルムを縦60mm×横60mm角に切り出し、切り出したフィルムの加熱前の透気度を測定した。

次に切り出したフィルムを、中央部に40mmφの孔が空いたアルミ板の間に挟み、周囲をクリップで固定し、アルミ板2枚で拘束した状態のフィルムを100℃、105℃、110℃・・・というように、100℃～150℃の範囲で5℃刻みの各温度に設定したオーブン（タバイエスペック社製、タバイギヤオーブン「GPH200」、ダンパー閉状態）に入れ、オーブン内部温度が各温度に達してから3分間保持した後、直ちに取り出し、拘束状態のまま25℃の雰囲気下で30分間冷却した。

その後、アルミ板からフィルムを取り出し、中央部の40mmφの円状の部分の加熱後の透気度をJIS P8117（ISO 5636/5）に準拠して測定した。

高熱熱処理後の透気度が加熱前の透気度の10倍以上になった温度のうち、最も低い温度をシャットダウン温度とした。

[0107] (5) 均一性 (外観ムラ)

実施例及び比較例で得られた積層多孔性フィルム (サンプル) について、白色の濃淡の有無を目視で確認した。

積層多孔性フィルムに濃淡が無く均一な場合は「○」と評価し、濃淡が合って不均一の場合は「×」と評価した。

[0108] 更に、得られた積層多孔性フィルムについて、以下のようにして β 活性の評価を行った。

[0109] (6) 示差走査型熱量測定 (DSC)

積層多孔性フィルムをパーキンエルマー社製の示差走査型熱量計 (DSC-7) を用いて、25℃から240℃まで加熱速度10℃/分で昇温後1分間保持し、次に240℃から25℃まで冷却速度10℃/分で降温後1分間保持し、更に25℃から240℃まで加熱速度10℃/分で再昇温した。再昇温時にポリプロピレンの β 晶に由来する結晶融解ピーク温度 ($T_m\beta$) である145℃~160℃にピークが検出されるか否かにより、以下のように β 活性の有無を評価した。

○ : $T_m\beta$ が145℃~160℃の範囲内に検出された場合 (β 活性あり)

× : $T_m\beta$ が145℃~160℃の範囲内に検出されなかった場合 (β 活性なし)

なお、 β 活性の測定は、試料量10mgで、窒素雰囲気下にて行った。

[0110] (11) 広角X線回折測定 (XRD)

積層多孔性フィルムを縦60mm×横60mm角に切り出し、切り出したフィルムを中央部が40mmφの円状に穴の空いたテフロン (登録商標) 膜とアルミ板にはさみ、周囲をクリップで固定した。

アルミ板2枚に拘束した状態のフィルムを設定温度180℃、表示温度180℃である送風定温恒温器 (ヤマト科学株式会社製、型式DKN602)

に入れ3分間保持した後、設定温度を100℃に変更し、10分以上の時間をかけて100℃まで徐冷を行った。表示温度が100℃になった時点でフィルムを取り出し、アルミ板2枚に拘束した状態のまま25℃の雰囲気下で5分間冷却して得られたフィルムについて、以下の測定条件で、中央部がφ40mmの円状の部分について広角X線回折測定を行った。

・広角X線測定装置：マックサイエンス社製

型番XMP18A

・X線源：CuK α 線、出力：40kV、200mA

・走査方法：2 θ / θ スキャン、2 θ 範囲：5°～25°、走査間隔：0.05°、走査速度：5°/min

得られた回折プロファイルについて、ポリプロピレンの β 晶の(300)面に由来するピークより、 β 活性の有無を以下のように評価した。

○：ピークが2 θ =16.0～16.5°の範囲に検出された場合（ β 活性あり）

×：ピークが2 θ =16.0～16.5°の範囲に検出されなかった場合（ β 活性なし）

なお、フィルム片が60mm×60mm角に切り出せない場合は、中央部にφ40mmの円状の穴にフィルムが設置されるように調整し、試料を作成しても構わない。

[0111]（実施例1）

A層を構成する熱可塑性樹脂組成物（a）として、ポリプロピレン系樹脂（プライムポリマー社製、プライムポリプロ F300SV、MFR：3g/10分）100質量部に対し、 β 晶核剤として、3,9-ビス[4-(N-シクロヘキシルカルバモイル)フェニル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン0.2質量部を加え、東芝機械株式会社製の同方向二軸押出機（口径φ40mm、L/D：32）を用いて280℃にて溶融混練してペレット状に加工した樹脂組成物A1を得た。

前記樹脂組成物A1を押出機にて200℃で押出し、単層Tダイより押出

し、123℃のキャストイングロールで冷却固化させて、厚み180 μ mの積層無孔膜状物を得た。

前記積層無孔膜状物をロール延伸機にて10℃～85℃で縦方向に4.0倍となるように延伸した後、テンター延伸機にて横方向に140℃で5.0倍に逐次二軸延伸をして厚みが20 μ mとなる多孔膜層（A層）を得た。

不織布層（B層）を作製する熱可塑性樹脂組成物（b）として、超高分子量ポリエチレン（三井化学製 ハイゼックスミリオン630M）を選択し、溶媒としてパラキシレンとシクロヘキサノンを用いパラキシレン：シクロヘキサノン＝50：50質量%となるように調液した混合溶媒を用いて、0.025質量%の超高分子量ポリエチレン溶液となるように150℃で攪拌して電界紡糸溶液を作製した。

次に前記多孔膜層（A層）を捕集電極にセットし、前記電界紡糸溶液を150℃に温調したノズル（ノズルの内径： ϕ 1mm、容積：50cc）に供給し、ノズルに印加電圧が40kV、ノズルと捕集電極間距離が7cmの条件で電界紡糸を実施し、多孔膜層（A層）上に不織布層（B層）を直接形成し、室温にて真空乾燥させ、残溶媒を揮発させることで積層多孔性フィルムを作製した。得られた不織布層（B層）の表面のSEM観察像を図3に示す。

[0112]（実施例2）

不織布層（B層）を構成する熱可塑性樹脂組成物（b）について、超高分子量ポリエチレン溶液の濃度を0.001質量%として以外は実施例1と同様の方法で積層多孔性フィルムを作製した。

[0113]（実施例3）

不織布層（B層）を構成する熱可塑性樹脂組成物（b）について、高密度ポリエチレン（三井化学製 ハイゼックス3300F）を選択した以外は実施例1と同様の方法で積層多孔性フィルムを作製した。

[0114]（実施例4）

A層を構成する熱可塑性樹脂組成物（a）として、実施例1と同様の方法

にて樹脂組成物 A 1 を得た。また、ポリ 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (TPX) (三井化学社製、TPX RT18、MFR: 21 g/10分 [260°C、5 kg 荷重]) 70 質量部に、軟質成分として、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物 (SEBS) (クラレ社製、SEPTON 8006、数平均分子量 200,000、スチレン含有量 33%、水素添加率 95%以上) 30 質量部、及びマイクロクリスタリンワックス (日本精蠟社製、Hi-Mic1080) 10 質量部を加え、同型の同方向二軸押出機を用いて 270°C にて溶融混練してペレット状に加工した樹脂組成物 A 2 を得た。

前記樹脂組成物 A 1 の押出温度は 200°C、前記樹脂組成物 A 2 の押出温度は 255°C で、別々の押出機にて押出を行い、2 種 3 層のフィードブロックを通じて多層成型用の T ダイより 255°C で押出して、延伸後の厚み比率が A 1 / A 2 / A 1 = 3 / 1 / 3 となるように積層させた後、125°C のキャストイングロールで冷却固化させて、厚み 110 μm の積層無孔膜状物を得た。

前記積層無孔膜状物をロール延伸機にて 10°C ~ 120°C で縦方向に 3.8 倍となるように延伸した後、テンター延伸機にて横方向に 100°C で 2.0 倍に逐次二軸延伸をして厚みが 47 μm となる多孔膜層 (A 層) を得た。次に実施例 1 と同様の方法で積層多孔性フィルムを作製した。

[0115] (比較例 1)

実施例 1 と同様の方法にて、厚みが 20 μm となる多孔膜層 (A 層) を得たのみで、不織布層 (B 層) を多孔膜層 (A 層) 上に形成せずに多孔性フィルムを作製した。

[0116] (比較例 2)

実施例 4 と同様の方法にて、厚みが 47 μm となる多孔膜層 (A 層) を得たのみで、不織布層 (B 層) を多孔膜層 (A 層) 上に形成せずに多孔性フィルムを作製した。

[0117]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
A層	結晶融解ピーク温度	°C	171	171	171	171/241	171	171/241
	厚み	μm	20	20	20	47	20	47
	透気度	秒/100ml	520	520	520	382	520	382
	空孔率	%	52	52	52	52	52	52
B層	結晶融解ピーク温度	°C	136	136	133	136	-	-
	繊維径	μm	0.33	0.26	0.35	0.33	-	-
積層多孔性フィルム	全体の厚み	μm	22	22	22	49	20	47
	透気度	秒/100ml	567	553	573	433	520	382
	SD温度	°C	135	135	135	135	165	235
	均一性	-	○	○	○	○	-	-
	DSC	-	○	○	○	○	○	○
	XRD	-	○	○	○	○	○	○

[0118] 表1より、本発明で規定する積層多孔性フィルムは、透気特性が良好な多孔性フィルムであることがわかり、シャットダウン温度は135°Cであることから、優れたシャットダウン特性を有することがわかった。これに対して、比較例1、2のように不織布層（B層）を付与しなかった場合には、シャットダウン温度は165°Cであることから、フィルムに実用的なシャットダウン特性を付与できなかった。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の積層多孔性フィルムは、優れた透気性能を有し、かつシャットダウン特性を具備しているため、電池用セパレータとして好適に利用することができる。

符号の説明

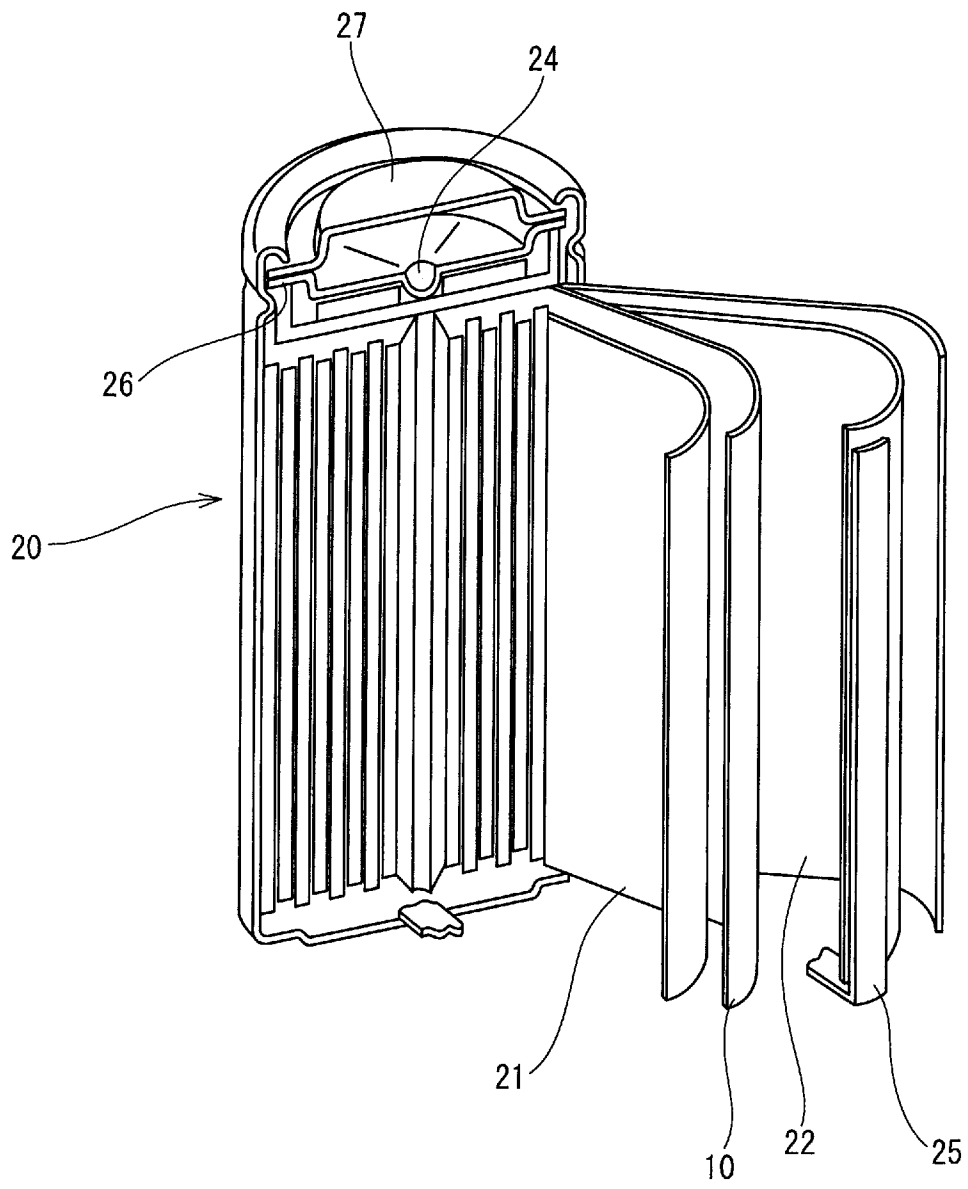
- [0120] 10 電池用セパレータ
 20 非水電解液電池
 21 正極板
 22 負極板
 24 正極リード体
 25 負極リード体
 26 ガスケット

- 27 正極蓋
- 31 アルミ板
- 32 フィルム
- 33 クリップ
- 34 フィルム縦方向
- 35 フィルム横方向

請求の範囲

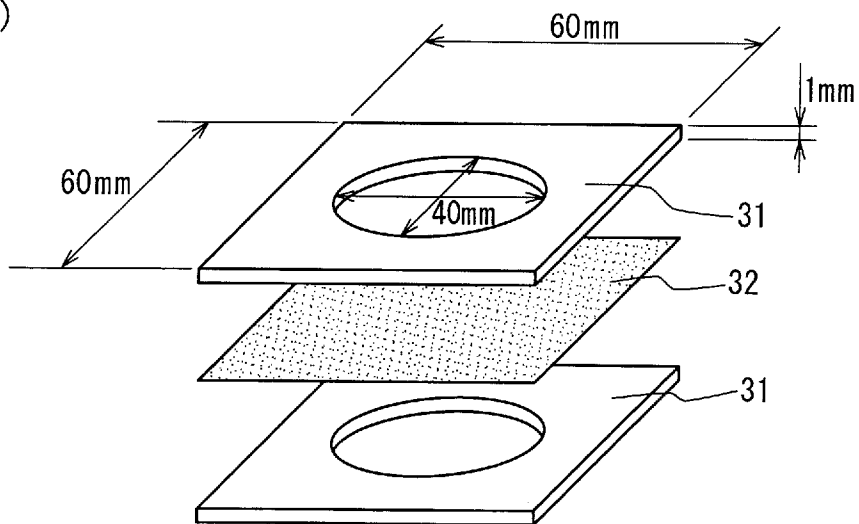
- [請求項1] 結晶融解ピーク温度が150℃以上250℃以下である熱可塑性樹脂組成物(a)を主成分とし、厚みが10μm以上である多孔膜層(A層)と、結晶融解ピーク温度が100℃以上150℃未満である熱可塑性樹脂組成物(b)を主成分とし、繊維径が1μm以下である不織布層(B層)とを有し、透気度が10~10000秒/100mlであることを特徴とする積層多孔性フィルム。
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂組成物(b)が、ポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の積層多孔性フィルム。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂組成物(a)が、ポリプロピレン系樹脂組成物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層多孔性フィルム。
- [請求項4] β活性を有することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂組成物(a)にβ晶核剤が配合されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [請求項6] 前記不織布層(B層)の厚さは10μm未満、シャットダウン温度が100℃以上150℃以下である請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂組成物(b)を溶媒に溶解させて高分子溶液とし、当該高分子溶液に電圧を印加して紡糸させることで不織布を作成する方法(電界紡糸法)により、前記多孔膜層(A層)上に前記不織布層(B層)を形成させることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルムの製造方法。
- [請求項8] 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルムを用いてなる電池用セパレータ。
- [請求項9] 請求項8に記載の電池用セパレータを組み込んでなる電池。

[図1]

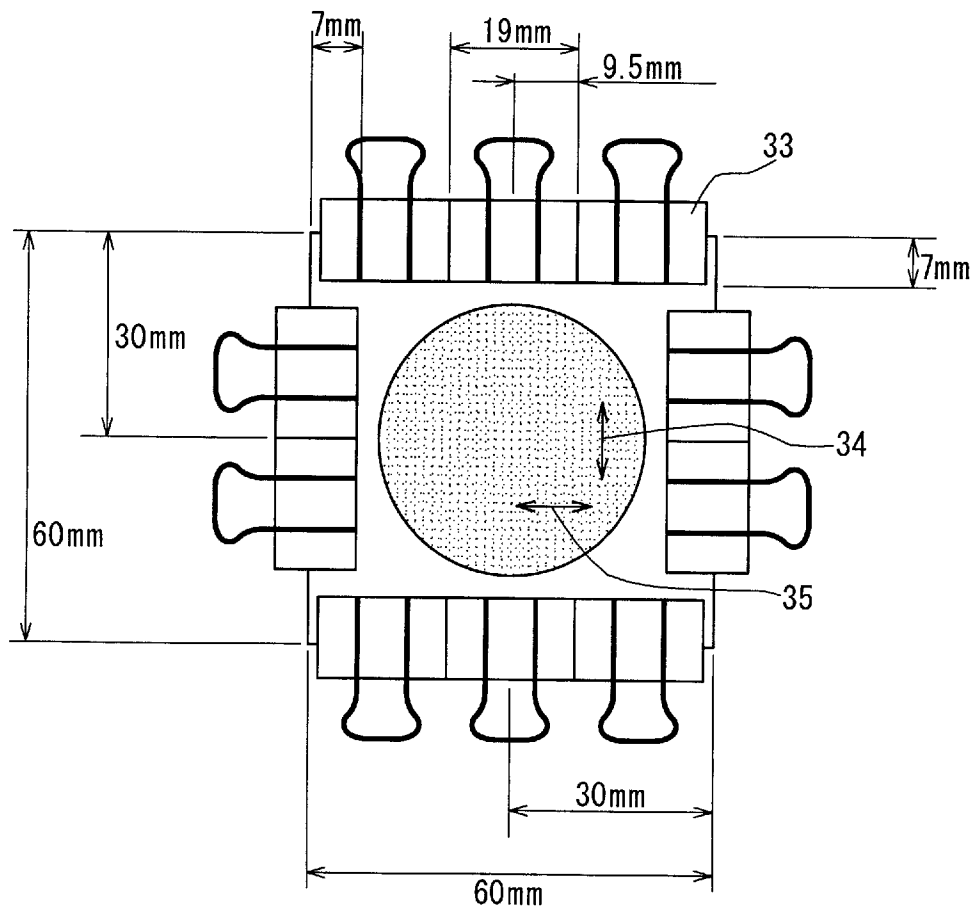


[図2]

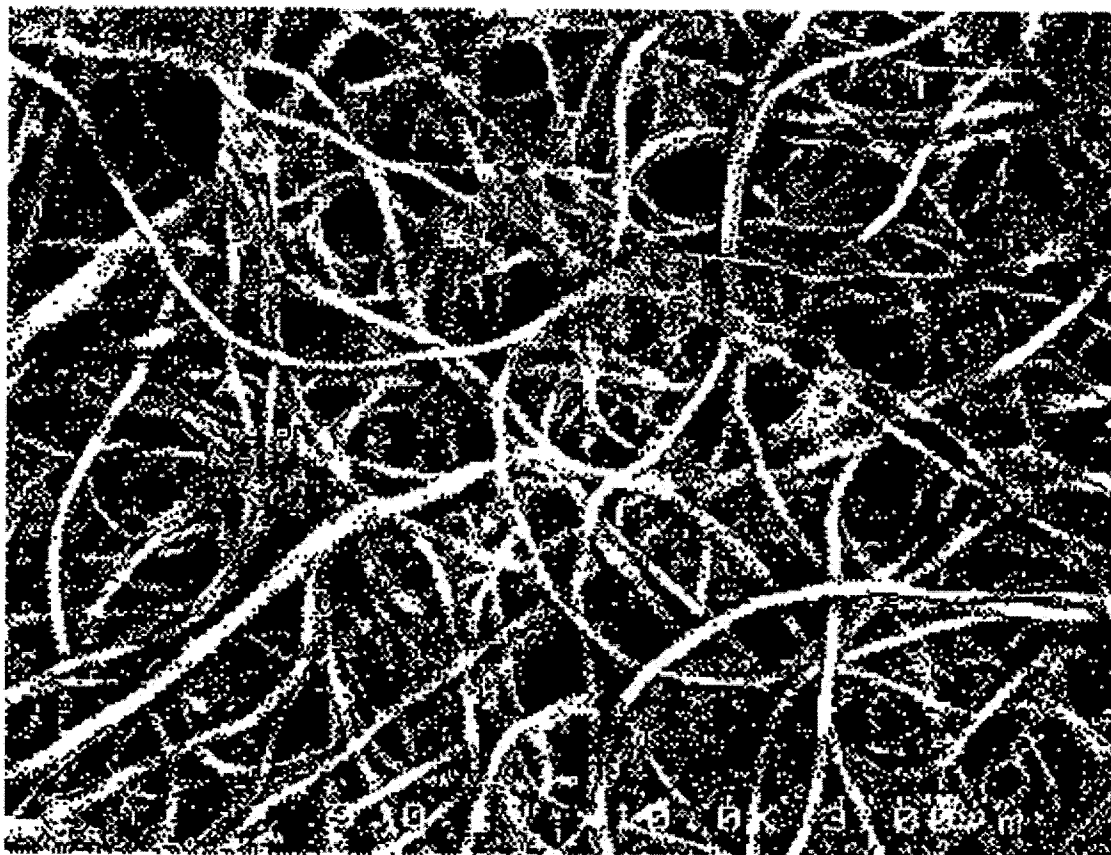
(A)



(B)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/24(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i, H01M2/16(2006.01) i

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)

B32B5/24, B32B27/32, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2008-311220 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraph [0070]; examples 9, 10 (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-170540 A (Tonen Tapyrus Co., Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), claims & US 2002/0045091 A1 claims	1-9
Y	JP 2005-019026 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), claims (Family: none)	1-9

 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
28 October, 2011 (28.10.11)Date of mailing of the international search report
08 November, 2011 (08.11.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B5/24(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

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))
 Int.Cl. B32B5/24, B32B27/32, H01M2/16

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
Y	JP 2008-311220 A (三菱樹脂株式会社) 2008. 12. 25, 特許請求の範囲, 【0070】, 実施例 9, 10 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-170540 A (東燃タピルス株式会社) 2002. 06. 14, 特許請求の範囲 & US 2002/0045091 A1, claims	1-9
Y	JP 2005-019026 A (日本バイリーン株式会社) 2005. 01. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

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
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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日の後に公表された文献
 「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矛盾するものではなく、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

国際調査を完了した日
 28. 10. 2011

国際調査報告の発送日
 08. 11. 2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 横田 晃一
 電話番号 03-3581-1101 内線 3474