(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
2023年1月26日(26.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/002818 A1

(51) 国際特許分類:
*B32B 5/18* (2006.01) *H01M 50/489* (2021.01)
*B32B 27/32* (2006.01) *H01M 50/491* (2021.01)
*H01M 50/417* (2021.01) *H01M 50/494* (2021.01)
*H01M 50/449* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/025911

(22) 国際出願日： 2022年6月29日(29.06.2022)

(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 2021-118448 2021年7月19日(19.07.2021) 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: 陳燕仔 (**CHEN, Yanzi**); 〒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). 金子慧 (**KANEKO, Kei**); 〒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). 中嶋木乃美 (**NAKAJIMA, Konomi**); 〒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).

(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, IQ, 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,

(54) **Title:** POLYOLEFIN MULTILAYER MICROPOROUS MEMBRANE, LAMINATED POLYOLEFIN MULTILAYER MICROPOROUS MEMBRANE, AND BATTERY SEPARATOR

(54) 発明の名称： ポリオレフィン多層微多孔膜、積層ポリオレフィン多層微多孔膜、電池用セパレータ

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a polyolefin microporous membrane having excellent balance among ionic permeability, compression resistance, withstand voltage characteristics, and deformation adaptability to an electrode volume change. The present invention is a polyolefin multilayer microporous membrane obtained by laminating a first microporous layer containing polypropylene and polyethylene and a second microporous layer containing polyethylene, wherein: in a temperature-melting endothermic amount curve obtained through measurement with a differential scanning calorimeter (DSC), $(\Delta H1-\Delta H2)/\Delta H2 \times 100 \geq 20$, where $\Delta H1$ is the melting endothermic amount of polyethylene during first melting in the temperature range of 0-157°C, and $\Delta H2$ is the melting endothermic amount of polyethylene during second melting; when the content of the polyolefin in the first microporous layer is 100 mass% in the AFM-IR measurement of the cross section of the polyolefin multilayer microporous membrane, the content ratio of the polypropylene in the first microporous layer is 10-50 mass% (exclusive of 50); and the porosity is 35-70%.

(57) 要約：本発明の目的は、イオン透過性、耐圧縮性、耐電圧特性および電極の体積変化に対する変形適応性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を提供することである。本発明は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含む第１の微多孔層と、ポリエチレンを含む第２の微多孔層とを積層してなるポリオレフィン多層微多孔膜であって、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定より得られる温度－融解吸熱量曲線における、０～１５７℃の温度域のポリエチレンの１回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ１、２回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ２としたとき、（ΔＨ１－ΔＨ２）/ΔＨ２×１００≧２０であり、ポリオレフィン多層微多孔膜の断面のＡＦＭ－ＩＲ測定における前記第１の微多孔層のポリプロピレンの含有率が前記第１の微多孔層のポリオレフィン含有量を１００質量％としたときに１０質量％以上５０質量％未満であり、空孔率が３５％以上７０％以下であるポリオレフィン多層微多孔膜である。

WO 2023/002818 A1

［続葉有］

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, 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 ：

# ポリオレフィン多層微多孔膜、積層ポリオレフィン多層微多孔膜、電池用セパレータ

## 技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン多層微多孔膜、積層ポリオレフィン多層微多孔膜、電池用セパレータに関する。

## 背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、ろ過膜、透析膜などのフィルター、電池用セパレータや電解コンデンサー用のセパレータなどの種々の分野に用いられる。これらの中でも、ポリオレフィン微多孔膜は、二次電池用セパレータとして広く用いられ、正極と負極の間に介在することで両極活物質の接触による短絡を防ぐと共に、空孔内に保持した電解液を通じてイオン伝導の通路を形成することができる。

[0003] ポリオレフィン微多孔膜を特にリチウムイオン電池用セパレータとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性および電池安全性に深く関わる。そのためポリオレフィン微多孔膜は優れた透過性、機械的特性、耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。

[0004] 近年、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化に伴い、充放電による体積変化率が３００％以上となる膨張／収縮を繰り返すシリコン系負極が開発されている。また、近年の携帯電話や電気自動車の長寿命化に伴って、二次電池は多数回に亘って充放電が繰り返されても電池使用初期と同レベルの容量を維持するサイクル特性が求められており、そこで、負極の体積変化に対する適応性の高いセパレータが要求されている。

[0005] また、二次電池の製造工程において熱プレス工程がある。特に、近年の二次電池の高密度化に伴う電極の体積の増加により、電池作製時におけるセパレータに加わる圧力は大きくなる傾向がある。圧縮されたセパレータは、膜

厚が低下することで工程異物による短絡耐性が低下したり、透気度が低下することで電池レート特性が低下したりすることがある。よって、セパレータには、耐圧縮性の向上が求められている。

[0006] さらに、リチウムイオン透過には十分な貫通孔を持つ必要がある。近年は１０Ｃを越えるようなハイレートの充放電も要求され、より高いリチウムイオン透過性が要求される。

[0007] 安全性として、セパレータの耐電圧特性も重要な性能として位置付けられる。耐電圧特性とは、セパレータに一定電圧を印加した場合に、セパレータがショートせずに耐えられるか否かを表す指標である。セパレータの耐電圧が低いと、電池に使用した場合に、自己放電を有効に防止することが困難となる傾向があり、電池の長期保存性に劣る場合がある。また、セパレータの耐電圧が低いと、電池のショート率が増大するために歩留まりが低くなり、工程適性が悪化する場合がある。

[0008] 特許文献１には、第一の層がポリプロピレン（ＰＰ）、又は５０質量％以上のＰＰ及びポリエチレン（ＰＥ）系樹脂の混合物を含む第一のポリオレフィン（ＰＯ）からなり、第二の層が７質量％以下のＭｗが１×１０$^{6}$以上の超高分子量ＰＥ及び５０質量％以下のＰＰを含む第二のＰＯからなり、前記第一の層の平均細孔径より前記第二の層の平均細孔径の方が大きい、透過性、機械的強度、メルトダウン特性、電解液吸収性及び電解液保持性のバランスに優れたポリオレフィン多層微多孔膜が開示されている。

[0009] 特許文献２には、ポリプロピレンおよびポリエチレンを含み、膜厚を２０μｍに換算した透気度が７００秒／１００ｃｍ$^{3}$以下であり、膜厚を２０μｍに換算した突刺強度が２，０００ｍＮ以上の透過性および耐圧縮性を向上のセパレータが開示されている。

[0010] 特許文献３には、水銀圧入法にて測定される孔緻密度が４以上、耐電圧が１．４ｋＶ／１１．５μｍ以上の緻密な細孔構造を有するポリオレフィン多層微多孔膜が開示されている。

[0011] 特許文献４には、樹脂組成物（Ｉ）にて形成される第一の層と、樹脂組成

物（ＩＩ）にて形成される第二の層とが積層された多層膜が開示されており、融点ｍｐ（Ｉ）とｍｐ（ＩＩ）とのｍｐ差を１０℃未満、Ｍｖ（Ｉ）とＭｖ（ＩＩ）とのＭｖ差を５０万以下、Ｍｖ（Ｉ）とＭｖ（ＩＩ）とのＭｖ比を５未満とすることにより、層間乱れを抑制し得、孔構造を好適に保全し得て、耐電圧特性を向上させている。

[0012] 特許文献５においても、Ａ層に含まれるポリプロピレンを０質量％以上３質量％未満、Ｂ層に含まれるポリプロピレンを１質量％以上３０質量％未満とすることにより、突刺強度が１７０ｇｆ／１０μｍ以上の多層セパレータが得られることが開示されている。

[0013] 特許文献６には、透気度は３０～４００秒／１００ｃｍ$^3$／２０μｍであり、空孔率は２５～８０％であり、平均細孔径は０．０１～１．０μｍであり、２．２ＭＰａの圧力下９０℃で５分間加熱圧縮した後の膜厚変化率は１５％以上であり、前記加熱圧縮後の透気度は７００秒／１００ｃｍ$^3$／２０μｍ以下を特徴とするポリオレフィン微多孔膜が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0014] 特許文献1：特開２００８－２５５３０７号公報

特許文献2：国際公開２０１４／１９２８６２号公報

特許文献3：国際公開２０１３／１４６４０３号公報

特許文献4：特開２０１０－０３６３５５号公報

特許文献5：特開２０１９－０７２９０１号公報

特許文献6：国際公開２００６／１０６７８３号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0015] 電池のサイクル特性、工程異物耐性、レート特性、自己放電特性のために、セパレータには電極の体積変化に対する適応性、耐圧縮性、イオン透過性と耐電圧性が求められる。しかしながら、リチウムイオン透過性を目的とし

てセパレータの貫通孔の数や容積を増やすと、単位面積当たりの樹脂量が減少しセパレータの圧縮性と耐電圧特性の低下につながる。つまり、高いイオン透過性、耐圧縮性及び耐電圧特性を同時に満たすことは困難であった。このような種々の特性をバランス良く微多孔膜に付与することがセパレータ用の微多孔膜において重要な技術課題である。

[0016] ここでセパレータに求められる耐圧縮性とは、電池製造工程における熱プレス時にセパレータの膜厚変化が小さい特性のことである。一方で近年の電池高容量化に伴う充放電時における電極の体積膨張の増加によって生じる電池の膨張を、セパレータの変形率を増加させること（変形適応性）で抑制することが考えられる。しかしながら、従来技術ではこれら特性を両立することが困難である。

[0017] 上述した特許文献１～６に記載のセパレータは、イオン透過性、耐圧縮性、耐電圧特性および電極の体積変化に対する変形適応性のバランスを得ることができない。本発明の目的は、イオン透過性、耐圧縮性、耐電圧特性および電極の体積変化に対する変形適応性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0018] 本発明者等は上記事情に鑑み鋭意検討の結果、ポリオレフィン多層微多孔膜の融解吸熱量比と孔構造を一定範囲にすることで、高いタフネスを付与することができ、負極の膨張、収縮による体積変化に対して、高い適応性を示し、かつ熱プレス時膜厚変化率が小さく、耐電圧特性と透過性を高いレベルで維持する機能が発現することを見出した。

[0019] 即ち、本発明は以下の通りである。

［１］ポリプロピレン及びポリエチレンを含む第１の微多孔層と、ポリエチレンを含む第２の微多孔層とを積層してなるポリオレフィン多層微多孔膜であって、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定により得られる温度－融解吸熱量曲線における、０～１５７℃の温度域の１回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ１、２回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ２としたとき、（ΔＨ１－ΔＨ２）/Δ

Ｈ２×１００≧２０であり、ポリオレフィン多層微多孔膜の断面のＡＦＭ－ＩＲ測定における前記第１の微多孔層のポリプロピレンの含有率が前記第１の微多孔層のポリオレフィン含有量を１００質量％としたときに１０質量％以上５０質量％未満であり、空孔率が３５％以上７０％以下であるポリオレフィン多層微多孔膜。

［２］下記式１で算出したタフネスが４１０００（ＭＰａ・％）以上１０００００（ＭＰａ・％）以下、ＭＤの引張破断強度とＴＤの引張破断強度の和が２８０ＭＰａ以上である［１］に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

タフネス＝ＭＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＭＤ引張破断伸度（％）＋ＴＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＴＤ引張破断伸度（％）　・・・式１

［３］パームポロメータを用いて求められる平均流量孔径が１０ｎｍ以上且つ３０ｎｍ未満であり、最大流量孔径から平均流量孔径を差し引いて得られる孔径分布の値が２０ｎｍ未満である［１］または［２］に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

［４］耐電圧が１．５ｋＶ／１２μｍ以上である［１］または［２］に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

［５］耐電圧が１．５ｋＶ／１２μｍ以上である［３］に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

［６］［１］～［５］のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜の少なくとも一方の表面に、さらに１層以上の多孔質層を備える、積層ポリオレフィン多層微多孔膜。

［７］［１］～［６］のいずれかに記載のポリオレフィン多層微多孔膜を備えた電池用セパレータ。

## 発明の効果

[0020] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、特定の融解吸熱量比、ポリプロピレンの含有率及び孔径分布を持つことにより、イオン透過性、耐圧縮性、耐電圧特性および電極の体積変化に対する変形適応性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。このことから、本発明のポ

リオレフィン多層微多孔膜を電池セパレータとして使用した場合に、電池の高容量化する場合、電池のサイクル特性、工程異物耐性、レート特性、自己放電特性を向上する。

## 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の本実施形態について説明する。なお、本発明は以下説明する実施形態に限定されるものではない。

[0022] １．ポリオレフィン多層微多孔膜（以下、単に「微多孔膜」とも言う）

［融解吸熱量比］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、示差走査熱量計（ＤＳＣ：Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ）により融解吸熱量を測定して得られるＤＳＣ曲線（縦軸を融解吸熱量、横軸を温度とする。）において０～１５７℃の温度域の１回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ１、２回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ２としたとき、下記式を満たす。

微多孔膜の融解吸熱量比＝（ΔＨ１－ΔＨ２）/ΔＨ２×１００≧２０

微多孔膜の融解吸熱量比が上記範囲内であると、微多孔膜の主成分であるポリエチレン樹脂の１回目の融解吸熱量が２回目の融解吸熱量よりも大きく、微多孔膜は熱的、力学的に安定であり、加熱しても軟化や機械変形が起こりにくいといえる。即ち、微多孔膜を融解させ、その後冷却して固体化した樹脂を更にもう一度融解させることによって、微多孔膜の原料に由来する吸熱量（２回目の融解）と、その微多孔膜の原料に由来する吸熱量及び微多孔膜を製膜する際に行った延伸などの加工に基づいて微多孔膜内に残存している応力を緩和するために必要な吸熱量（１回目の融解）と、を測定することができる。そのため、熱プレス等の外力により微多孔膜が圧縮されても変形しにくいことに繋がる。また、微多孔膜中のポリエチレンの結晶化が大きく進んでいることを表し、そのため、高強度且つ良好に伸びることができ、負極の体積変化に対する適応性が向上する。または、電池に電圧が印加された際に加速電子が樹脂に衝突しても、微多孔膜の構造を破壊しにくくなるので

、微多孔膜は耐電圧特性が向上する。

[0023] 微多孔膜の融解吸熱量比を上記範囲内とするためには、例えば、後述の超高分子量ポリエチレンと共に使用する超高分子量ポリプロピレンの含有率、延伸温度や延伸倍率などの製造条件を設定する手法がある。超高分子量ポリエチレンが高結晶状態を保つことにより、当該ポリエチレンがフィブリル強度に寄与するので、電池に対して圧縮が加わっても、あるいは電極の膨張によって微多孔膜に対して圧縮応力が加わっても、膜厚が減少しにくくなり、従って良好なサイクル特性が得られるまでの高い空孔率を確保できる。微多孔膜の融解吸熱量比は２０未満の場合、微多孔膜の構造が熱的に不安定であり、破壊しやすくなるので、微多孔膜は耐圧縮性や耐電圧特性が低下してしまう。一方、微多孔膜の融解吸熱量比は５０以下であることがより好ましい。融解吸熱量比が前記好ましい範囲内であると微多孔膜が熱的に安定しつつシャットダウン機能も良好である。微多孔膜の融解吸熱量比は具体的には実施例に記載の測定方法から求めることができる。

[0024] ［ポリプロピレンの含有率］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含む第１の微多孔層と、ポリエチレンを含む第２の微多孔層とを積層してなる。本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、後述のＡＦＭ－ＩＲ測定によって、微多孔膜の断面における第１の微多孔層のポリプロピレンの含有率を測定したとき、第１の微多孔層のポリオレフィンを１００質量％としたときのポリプロピレンの含有率は１０質量％以上であり、１５質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましい。ポリプロピレンの含有率が、１０質量％未満であると微多孔膜の耐熱性が低下することがある。ポリプロピレンの含有率は５０質量％未満であり、４５質量％未満であることがより好ましく、４０質量％未満であることがさらに好ましい。ポリプロピレンの含有率が高くなるほど、第１の微多孔層のポリオレフィンを１００質量％としたときのポリエチレンの含有率が減少して強度が低下することがあるので、ポリプロピレンの含有率は５０質量％未満であること

が好ましい。

[0025] 微多孔膜のポリプロピレンの含有率が上記範囲内であると、ポリエチレンのみを用いた場合と比べてメルトダウン温度を高くすることができ、耐熱性が要求される用途に微多孔膜を用いることができる。また、ポリプロピレンはポリエチレンのネットワーク構造の隙間を埋めるように島状に点在して広がるので、得られる微多孔膜の細孔構造がより緻密になり、耐電圧特性が向上する。なお、ポリプロピレンの含有率（質量%）は実施例に記載の方法で求めることができる。

[0026] ［空孔率］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、空孔率は、３５％以上であり、好ましくは４０％以上であり、さらに好ましくは４５％以上である。空孔率は、７０％以下であり、６０％以下であることが好ましく、５０％以下であることがさらに好ましい。空孔率が上記範囲であると、電解液の保持量を高め、高いイオン透過性を確保することができ、レート特性が向上する。空孔率は、製造過程において、ポリオレフィン樹脂の構成成分の配合割合や延伸倍率、熱固定条件などを調節することにより、上記範囲とできる。

［孔径分布の値（最大流量孔径－平均流量孔径）］。

[0027] 以下に述べる本発明の最大流量孔径、及び平均流量孔径は、ＰＭＩ社のパームポロメータ（商品名、型式：ＣＦＰ－１５００Ａ）を用いて後述する方法により求められる値である。

[0028] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、孔径分布の値が、２０ｎｍ未満であり、１８ｎｍ以下であることが好ましく、１５ｎｍ以下であることがより好ましい。ここで、孔径分布の値とは最大流量孔径から平均流量孔径を引いて得られる値をいう。孔径分布の値が上記範囲内であると、微多孔膜の構造が均一となるため、耐電圧特性に優れた微多孔膜を得ることができる。例えば、電子が加速するにあたって、電解液が満たされている領域、即ち電極とセパレータ表面との間の領域およびセパレータの貫通孔の領域で行われるため、上記のような孔径分布の均一性に優れた微多孔膜をセパレータとして

用いた場合、耐電圧特性に優れると共にセパレータの面内における耐電圧特性のバラツキが抑制される。また、この微多孔膜を組み込んだ電池において充放電を繰り返した時のサイクル性能が向上する。微多孔膜の孔径分布の値を上記範囲内とするためには、後述の超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリプロピレン混合物の結晶化速度を制御し、ポリオレフィン樹脂の結晶を微細化する共に、構造を均一化するように、延伸温度や延伸倍率などの製造条件を設定する手法がある。

[0029] ［平均流量孔径］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、平均流量孔径が、３０ｎｍ未満であることが好ましく、２８ｎｍ以下であることがより好ましく、２５ｎｍ以下であることがさらに好ましい。平均流量孔径は、１０ｎｍ以上であることが好ましく、１５ｎｍ以上であることがより好ましく、２０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。平均流量孔径が上記好ましい範囲内であると、微多孔膜の構造が緻密となるため、耐電圧特性に優れると共に、コート層を塗工した後の透気抵抗度の悪化が抑制される。即ち、平均流量孔径が３０ｎｍよりも小さい場合、微多孔膜内部の構造が複雑となり、電子が加速されにくくなるので、良好な耐電圧特性が得られる。また、電極との密着性向上などを目的として微多孔膜の表面にコーティングする時、平均流量孔径が小さい方が微多孔膜の表面積が大きくなり、コート層塗工時においてコート層の接着剤などが細孔深部まで入りやすく、微多孔膜とコート層との間の界面に蓄積しないので微多孔膜表面の開口部が閉塞しにくく、結果としてコート後の透気抵抗度の悪化が抑制される。このような特性を示す微多孔膜を得るためには、後述の超高密度ポリエチレン及び超高密度ポリプロピレンの混合物の結晶化速度を制御し、ポリオレフィン樹脂の結晶を微細化する共に、構造が複雑化するように、延伸温度や延伸倍率などの製造条件を設定する手法がある。

[0030] ［タフネス］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜のタフネスは下記式により求める。

タフネス＝ＭＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＭＤ引張破断伸度（％）＋ＴＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＴＤ引張破断伸度（％）　・・・式１

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜のタフネスは４１０００（ＭＰａ・％）以上であることが好ましく、４５０００（ＭＰａ・％）以上であることがより好ましく、４９０００（ＭＰａ・％）以上であることがさらに好ましい。タフネスの１００００００（ＭＰａ・％）以下であることが好ましく、９００００（ＭＰａ・％）以下であることがより好ましく、８００００（ＭＰａ・％）以下であることがさらに好ましい。タフネスが前記好ましい範囲内であると、電池に対して落下や圧縮などの衝撃が加わった時、ポリオレフィン微多孔膜は電極の変形に追随することで電池の短絡を抑制することができる。この微多孔膜は、高強度且つ良好に伸びることができ、負極の体積変化に対する高い適応性があり、電極膨張時に圧迫されても耐電圧特性と透過性を高いレベルで維持できる。また、微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電極の凹凸、電池の変形、電池発熱による内部応力発生等に応じて、セパレータが追随できる。

[0031] 上記好ましい範囲のタフネスを有する微多孔膜を得るためには、後述の超高分子量ポリエチレンを原料として使用すると共に、この樹脂ができるだけ高結晶化（高強度且つ高伸度）するように、この超高分子量ポリエチレンのポリオレフィンを１００質量％としたときの含有率５０質量％以上、超高分子量ポリエチレンと共に使用する超高分子量ポリプロピレンのポリオレフィンを１００質量％としたときの含有率、延伸温度や延伸倍率（第一の延伸倍率４０倍以下、第二の延伸倍率４倍以下）などの製造条件を設定する手法がある。

[0032] ［引張破断強度］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜のＭＤの引張破断強度は１３０ＭＰａ以上であることが好ましく、１４０ＭＰａ以上であることがより好ましく、１５０ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。微多孔膜のＭＤの引張破断強度は、４００ＭＰａ以下であることが好ましく、３００ＭＰａ以下であ

ることがより好ましい。微多孔膜のＴＤの引張破断強度は、好ましくは１３０ＭＰａ以上であり、より好ましくは１５０ＭＰａ以上である。微多孔膜のＴＤの引張破断強度は、好ましくは３００ＭＰａ以下である。

微多孔膜のＭＤの引張破断強度とＴＤの引張破断強度の和は、２８０ＭＰａ以上であることが好ましく、２９０ＭＰａ以上であることがより好ましく、３００ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。微多孔膜のＭＤの引張破断強度とＴＤの引張破断強度の和は、８００ＭＰａ以下であることが好ましく、７００ＭＰａ以下であることがより好ましい。

[0033] 微多孔膜の引張破断強度が上記好ましい範囲である場合、微多孔膜に高い張力が加えられた場合においても破断しにくく、高い耐久性が要求される用途に用いることができる。例えば、上記のような強度に優れた微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電池作製時や電池使用時における短絡を抑制するとともに、高い張力を加えながらセパレータを捲回可能となるので、負極、セパレータ及び陽極からなる３層膜の捲回密度を高めることができ、従って電池の高容量化を図ることができる。また、微多孔膜の少なくとも一方の表面に多孔質層を形成する場合、微多孔膜にはより高い引張破断強度が要求される。よって、多孔質層用塗工分散液の塗工性を向上させるという観点から、引張破断強度が上記範囲である場合、塗工用の基材として微多孔膜を好適に用いることができる。

[0034] 上記好ましい範囲の引張破断強度を有する微多孔膜を得るためには、後述の超高分子量ポリオレフィン組成及び超高分子量ポリプロピレンを原料として使用すると共に、延伸温度や延伸倍率などの製造条件を設定する手法がある。

[0035] ［引張破断伸度］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜のＭＤの引張破断伸度は１００％以上が好ましく、１２０％以上であることがより好ましく、１５０％以上であることがさらに好ましい。微多孔膜のＭＤの引張破断伸度は、２５０％以下であることが好ましく、２００％以下であることがより好ましい。微多孔膜

のＴＤの引張破断伸度は、１００％以上が好ましく、１２０％以上であることがより好ましく、１５０％以上であることがさらに好ましい。微多孔膜のＴＤの引張破断伸度は、２５０％以下であることが好ましく、２００％以下であることがより好ましい。微多孔膜の引張破断伸度が上記好ましい範囲である場合、電池に衝撃が加わった時、微多孔膜の十分な伸びがあると、衝撃に伴って電極膜が変形しても、その変形に微多孔膜が追随できるので、電池の幅方向両端部において電極が露出しなくなり、短絡が防止される。引張破断伸度が上記好ましい範囲を有する微多孔膜を得るためには、後述の超高分子量ポリオレフィン組成を原料として使用すると共に、延伸温度や延伸倍率（第一の延伸４０倍以下、第二の延伸４倍以下）などの製造条件を設定する手法がある。

[0036] ［破膜温度（落球試験）］

落球試験による破膜温度は、１６０℃以上であることが好ましく、１７０℃以上であることがより好ましく、１８０℃以上であることがさらに好ましい。破膜温度は、２００℃以下であることが好ましく、１９０℃以下であることがより好ましい。微多孔膜の破膜温度が上記好ましい範囲内である場合、微多孔膜に対して高温において落下や圧縮などの衝撃が加えられた場合においても破断しにくく、耐熱性且つ高い耐久性が要求される用途に用いることができる。

[0037] 破膜温度が上記好ましい範囲内にある微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電池使用時に外部から衝撃が加えられた場合、電池に短絡が発生して高温になっても、セパレータが破れにくいので、電池の温度が一気に上昇しないため電池爆発などを抑制でき、従って電池の高安全化を図ることができる。上記好ましい範囲内にある破膜温度を有する微多孔膜を得るためには、後述の超高分子量ポリプロピレンを原料として使用すると共に、超高分子量プロピレンを含有する層における超高分子量ポリプロピレンのポリオレフィンを１００質量％としたときの含有率を１５質量％以上、ポリプロピレンを含有する層の厚みは１μｍ以上とすることが好ましい。またポリプロピレン

を含有する層は、中間層及びスキン層のうち、後述の実施例及び比較例から分かるように、中間層として設けることが好ましい。

[0038] ［耐電圧］

微多孔膜の耐電圧は、膜厚が１２μｍの微多孔膜として換算したときに１．５ｋＶ／１２μｍ以上であることが好ましく、１．６ｋＶ／１２μｍ以上であることがより好ましく、１．７ｋＶ／１２μｍ以上であることがさらに好ましい。このような範囲の耐電圧を調整することで、電池に使用した場合に、自己放電を有効に防止することができ、電池の長期保存性が向上できる。また、電池作製工程において、異物の付着によりそのまま電池内部に取り込まれた場合、電池内部で膜の表面と裏面に電圧が印加された状態においてもショート発生確率が抑制されるため、工程適性も向上できる。このような耐電圧性能を微多孔膜に持たせるためには、孔径を既述の範囲とすると共に、融解吸熱量（ΔＨ１、ΔＨ２）の関係を既述のように設定し、更に孔径分布の値を調整することによって達成される。

[0039] ２．ポリオレフィン多層微多孔膜の層構成及び樹脂組成

（Ａ）［層構成］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、第１の微多孔層と第２の微多孔層を積層してなるが、一例として以下説明するＡ層を中間層（コア層）としてその両側にＢ層がスキン層として配置された積層膜の形態好ましい。Ａ層は以下説明する第１の微多孔層により構成され、Ｂ層は第２の微多孔層により構成される。なお、後述の実施例にて説明するように、中間層をＢ層、スキン層をＡ層としても良い。また、更にＡ層やＢ層を積層しても良い。

[0040] （Ｂ）［ポリオレフィン樹脂］

ポリオレフィン多層微多孔膜を構成する、後述する第１および第２のポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィンを主成分とする。「主成分」とは、各々の層におけるポリオレフィン樹脂全量に対してポリオレフィンを５０質量％以上含むことであり、好ましくは８０質量％以上含むことであり、更に好ましくは９０質量％以上含むことである。第１および第２のポリオレフィン樹

脂は、必要に応じて、ポリオレフィン以外のその他の樹脂成分を含むことができる。その他の樹脂成分としては、例えば、耐熱性樹脂等を用いることができる。また、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、帯電防止剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤や充填剤、結晶造核剤、結晶化遅延剤等の各種添加剤を含有させてもよい。以下、本実施形態のポリオレフィン多層微多孔膜について説明する。

[0041] （１）［第１のポリオレフィン樹脂］

本発明のポリオレフィン多層微多孔膜において、第１の微多孔層は第１のポリオレフィン樹脂から構成される。第１のポリオレフィン樹脂はポリエチレンとポリプロピレンを含む。以下に各成分について詳細を示す。

[0042] ポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭｗＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、中密度ポリエチレン、分岐ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が用いられる。ポリエチレンは、エチレンの単独重合体であってもよく、エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体であってもよい。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、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。

[0043] ここで、第１のポリオレフィン樹脂は超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭｗＰＥ）を含むことが好ましい。原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、重量平均分子量（Ｍｗ）が１×１０$^{6}$以上であり、好ましくは１×１０$^{6}$以上８×１０$^{6}$以下である。Ｍｗが上記範囲である場合、成形性が良好となる。ポリエチレンは１種を単独で、または２種以上を併用して用いることができ、Ｍｗの異なる二種以上のポリエチレン同士を混合して用いてもよい。

[0044] 超高分子量ポリエチレンは、第１のポリオレフィン樹脂全体１００質量％に対して、４０質量％以上９０質量％以下含むことができる。超高分子量ポリエチレンの含有量が４０質量％以上９０質量％以下である場合、得られる微多孔膜のＭｗを特定の範囲に容易に制御しやすく、かつ押出し混練性などの生産性に優れる傾向がある。また、超高分子量ポリエチレンを含有した場

合、微多孔膜を薄膜化した際にも高い機械的強度且つ高いタフネスを得ることができる。

[0045] ポリプロピレンは、Ｍｗが５．０×１０$^{5}$より大きく４．０×１０$^{6}$未満であることが好ましく、１．０×１０$^{6}$より大きく３．５×１０$^{6}$未満であることがより好ましい。ポリプロピレンの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０１～１００であることが好ましく、１．１～５０であることがより好ましい。ポリプロピレンは単独物でもよいし、２種以上のポリプロピレンを含む組成物であってもよい。

[0046] ポリプロピレンの含有量は、第１のポリオレフィン樹脂全体の質量を１００質量％として１０質量％以上６０質量％以下含むことが好ましい。ポリプロピレンの含有量は好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。ポリプロピレンの含有量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上である。ポリプロピレンの含有量が上記範囲内であると構造均一性、メルトダウン特性、落球温度、小孔径化および強度が向上する。

[0047] ポリプロピレンの融点は１５０～１７５℃であることが好ましく、より好ましくは、１５５～１６５℃である。ポリプロピレンとしては単独重合体のみならず、他のα－オレフィン又はジオレフィンを含むブロック共重合体およびランダム共重合体の少なくとも一方でもよい。

[0048] 他のオレフィンとしてはエチレン又は炭素数が４～８のα－オレフィンが好ましい。炭素数４～８のα－オレフィンとして、例えば１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン等が挙げられる。ジオレフィンの炭素数は４～１４が好ましい。炭素数４～１４のジオレフィンとして、例えばブタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン等が挙げられる。他のオレフィン又はジオレフィンの含有量は、プロピレン共重合体を１００質量％として１０質量％未満であることが好ましい。

[0049] （２）［第２のポリオレフィン樹脂］

第２の微多孔層を構成する第２のポリオレフィン樹脂の態様は以下のとお

りである。

[0050] 第２のポリオレフィン樹脂はポリエチレンを含む。ポリエチレンは、Ｍｗが１．０×１０$^{6}$未満である高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、Ｍｗが１．０×１０$^{6}$以上の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭｗＰＥ）とからなる組成物であることが好ましい。ポリエチレンは、第１のポリオレフィン樹脂に記載のポリエチレンを用いることができる。第２のポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレンを含まないことが好ましい。

[0051] 第２のポリオレフィン樹脂に高密度ポリエチレンが含まれると、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜のシャットダウン温度を低くすることができる。これは、高密度ポリエチレンを含む層において、ポリエチレン成分の運動性が高まり、細孔がより低い温度で閉塞するためと考えられる。

[0052] 高密度ポリエチレンの重量平均分子量は１．０×１０$^{6}$未満であり、好ましくは８．０×１０$^{5}$以下、より好ましくは６．０×１０$^{5}$以下である。高密度ポリエチレンのＭｗは、６．０×１０$^{4}$以上であり、好ましくは８．０×１０$^{4}$以上である。高密度ポリエチレンのＭＷＤは、２～５０であることが好ましく、より好ましくは４～１５である。

[0053] 高密度ポリエチレンの含有量は、第２のポリオレフィン樹脂全体の質量を１００質量％として５０．０質量％以下とすることが好ましい。高密度ポリエチレンの含有量は、特に好ましくは４０．０質量％以下である。この含有量が上記範囲内であると、１４０℃以下のシャットダウン温度を保ちつつ、透過性が良好で物性バランスに優れたポリオレフィン多層微多孔膜を得ることができる。

[0054] 超高分子量ポリエチレンの含有量は、第２のポリオレフィン樹脂全体の質量を１００質量％として１００質量％以下とすることが好ましい。超高分子量ポリエチレンの含有量は、特に好ましくは８０．０質量％以下である。この含有量が上記範囲内であると、成形時も圧力上昇が抑制され、生産性が向上するからである。また、この含有量は特に制限されないが、機械的強度維持および高いタフネス維持の点から５０質量％以上であることがより好まし

く、６０質量％以上であることが特に好ましい。

[0055] ３．ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法

次に、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法を説明する。なお、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法は、これに限定されるものではない。

[0056] 本発明のポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法の一例は、以下の通りである。

（ａ）ポリオレフィン溶液の調製

（ｂ）ゲル状多層シートの成形

（ｃ）第一の延伸

（ｄ）可塑剤の除去

（ｅ）乾燥

（ｆ）第二の延伸

（ｇ）熱処理

（ｈ）多孔質層の形成。

[0057] （ａ）Ａ層およびＢ層の溶液の調整

二軸押出し機中にてポリオレフィン樹脂組成物に可塑剤を添加し、溶融混練し、Ａ層およびＢ層の溶液をそれぞれ調整する。Ａ層は第１のポリオレフィン樹脂組成物、Ｂ層は第２のポリオレフィン樹脂組成物とする。

[0058] 各層ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤との配合割合は、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤との合計を１００質量％として、ポリオレフィン樹脂組成物の含有量を２０質量％以上３０質量％以下とすることが好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物の濃度を上記の範囲内にすることで、ポリオレフィン溶液を押出す際に、ダイ出口でスウェルやネックインが防止でき、押出し成形体の成形性及び自己支持性を良好にできる。

[0059] Ａ層およびＢ層の溶液をそれぞれ押出機から１つのダイに送給し、そこで例えばＡ層がコア層となり、Ｂ層がその両側を挟み込むスキン層となるように両溶液を層状シート状に押し出し押出し成形体を得る。押出方法はフラッ

トダイ法及びインフレーション法のいずれでもよい。いずれの方法でも、溶液を別々のマニホールドに供給して多層用ダイのリップ入口で層状に積層する方法（多数マニホールド法）、又は溶液を予め層状の流れにしてダイに供給する方法（ブロック法）を用いることができる。多数マニホールド法及びブロック法は通常の方法を適用できる。多層用フラットダイのギャップは０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下に設定できる。押出し温度は１４０℃以上２５０℃以下が好ましく、押出速度は０．２～１５ｍ／分が好ましい。各層の溶液の押出量を調節することにより、層の膜厚比を調節することができる。

[0060] （ｂ）ゲル状多層シートの成形

得られた押出し成形体を冷却することによりゲル状多層シートを成形する。冷却により、成膜用溶剤によって分離されたポリオレフィンのミクロ相を固定化することができる。冷却速度が下に記載の範囲内であると結晶化度が適度な範囲に保たれ、延伸に適したゲル状シートとなる。冷却方法としては冷風、冷却水等の冷媒に接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法等を用いることができるが、冷媒で冷却したロールに接触させて冷却させることが好ましい。冷却は少なくともゲル化温度までは５０℃／分以上の速度で行うことが好ましい。冷却は２５℃以下まで行うことが好ましい。

[0061] （ｃ）第一の延伸

次いで、ゲル状シートを延伸する。ゲル状シートの延伸は、湿式延伸ともいう。ゲル状シートは溶剤を含むので、均一に延伸できる。ゲル状シートは、加熱後、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組合せにより所定の倍率で延伸することが好ましい。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸及び多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）のいずれでもよい。

[0062] 延伸倍率（面延伸倍率）は、一軸延伸の場合、２倍以上が好ましく、３倍以上３０倍以下がより好ましい。二軸延伸の場合は、倍率は９倍以上が好ましく、１６倍以上がより好ましく、２５倍以上４０倍以下が特に好ましい。

また、長手方向（機械方向：ＭＤ）及び横手方向（幅方向：ＴＤ）のいずれも延伸倍率は３倍以上が好ましく、ＭＤおよびＴＤでの延伸倍率は互いに同じでも異なってもよい。なお、本工程における延伸倍率とは、本工程直前の微多孔膜を基準として、次工程に供される直前の微多孔膜の面積延伸倍率のことをいう。延伸倍率が上記範囲内であると、得られた微多孔膜が高強度を達成しつつ、高伸度を維持することで高タフネスが向上できる。

[0063] 延伸温度は、好ましくは９０℃以上であり、より好ましくは１１０℃以上である。また、この延伸温度は、好ましくは１２０℃以下である。延伸温度が上記範囲内であると、低融点成分のポリオレフィン樹脂の延伸による破膜が抑制され、高倍率の延伸ができる。

[0064] （ｄ）可塑剤の除去

洗浄溶媒を用いて、可塑剤の除去を行う。洗浄溶媒およびこれを用いた可塑剤の除去方法は公知であるので説明を省略する。例えば日本国特許第２１３２３２７号明細書や特開２００２－２５６０９９号公報に開示の方法を利用することができる。

[0065] （ｅ）乾燥

可塑剤を除去したポリオレフィン多層微多孔膜を、加熱乾燥法又は風乾法により乾燥する。加熱乾燥、風乾（空気を動かすこと）等の従来の方法を含む、洗浄溶媒を除去することが可能ないずれの方法を用いてもよい。洗浄溶媒等の揮発性種を除去するための処理条件は、例えば国際公開ＷＯ２００８／０１６１７４号および国際公開ＷＯ２００７／１３２９４２号に開示されているものと同じであってもよい。

[0066] （ｆ）第二の延伸

次いで、乾燥後のポリオレフィン多層微多孔膜を延伸する。乾燥後の微多孔膜の延伸は、第二の延伸ともいう。具体的には、乾燥後の微多孔膜フィルムを、少なくとも一軸方向に延伸する。ポリオレフィン多層微多孔膜の第二の延伸は、加熱しながら上記と同様にテンター法等により行うことができる。本発明のポリオレフィン多層微多孔膜におけるＡ層は同時にポリエチレン

とポリプロピレンの２種のポリオレフィン樹脂を含有しているため、ラメラ構造の均一性の観点から第二の延伸は一軸延伸が好ましい。

[0067] 延伸倍率は、ＴＤに１．５倍以上であることが好ましく、２．０倍以上であることがより好ましい。第二の延伸のＴＤ延伸を１．５倍以上で行うと、ＴＤに結晶分子鎖が高度に配向する。ただし延伸倍率が高すぎるとシャットダウン温度や熱収縮が上昇するためそのバランスを考慮して、ＴＤ延伸は３．５倍以下であることが好ましい。

[0068] ここで第二の延伸における延伸倍率とは、第二の延伸前のポリオレフィン多層微多孔膜のＴＤの長さを基準として、第二の延伸後のポリオレフィン多層微多孔膜のＴＤの長さの倍率をいう。

[0069] （ｇ）熱処理

第二の延伸後のポリオレフィン多層微多孔膜は熱処理することが好ましい。具体的には、ポリオレフィン多層微多孔膜のＴＤ両端部をクリップで把持した状態で、幅を固定したまま熱処理を施す（ＴＤ熱固定処理工程）。熱処理の温度は１１５℃以上１３５℃以下とすることが好ましい。

[0070] ポリオレフィン樹脂組成物、前記の第一の延伸工程、第二の延伸工程、熱処理工程を上記好ましい範囲で適宜調整することで、ポリオレフィン樹脂の均一なフィブリルネットワークが三次元的に密に形成され、微細な細孔構造を有するポリオレフィン多層微多孔膜を得られる傾向にある。その結果、加熱圧縮後の膜厚変化率の面方向における標準偏差が小さく、加熱圧縮後の膜厚変化率が良好で、低温シャットダウン特性を有するポリオレフィン多層微多孔膜が得られる。

[0071] （ｈ）多孔質層の形成

本発明の積層ポリオレフィン多層微多孔膜は、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜の少なくとも一方の表面に、さらに１層以上の多孔質層を備えるものであることが好ましい。すなわち、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、第１の微多孔層と第２の微多孔層以外の多孔質層を少なくとも一方の表面に積層して積層ポリオレフィン多孔質膜としてもよい。

[0072] 多孔質層としては、特に限定されないが、例えば、バインダー成分と無機粒子とを含むコーティング層を積層して多孔質化してもよい。後述の通り、バインダー成分の溶媒を乾燥させて、抽出することで、バインダー樹脂が収縮し、多孔質化する。バインダー成分としては、特に限定されず、公知の樹脂を用いることができ、例えば、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアルコールなどがあげられる。これらの樹脂を有機溶剤や水等の溶媒により溶解あるいは希釈して用いることができる。無機粒子としては、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、アルミナ、ベーマイト、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ素などを用いることができる。

[0073] 多孔層の形成方法としては、特に限定されず、例えば、以下の工程で得ることができる。

（ｉ）バインダー樹脂、無機粒子、溶媒を用いて多孔質層用塗工分散液を作製する工程。

（ｉｉ）ポリオレフィン多層微多孔膜の少なくとも片面、又は両面に前記多孔質層用塗工分散液をコーティングする工程。

（ｉｉｉ）溶媒を乾燥させ、多孔質層を形成する工程。

[0074] 前記（ｉｉｉ）工程に代えて、（ｉｖ）前記溶媒が溶解すると共にバインダー樹脂が溶解しない有機溶媒により多孔質層を形成し、次いで前記有機溶媒を除去する工程、であっても良い。

[0075] 本発明の電池用セパレータは、本発明のポリオレフィン多層微多孔膜を備えることが好ましい。本発明のポリオレフィン多層微多孔膜は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー

二次電池、ニッケル－水素二次電池、ニッケル－カドミウム二次電池、ニッケル－亜鉛二

次電池、銀－亜鉛二次電池等の二次電池用のセパレータに好ましいが、特にリチウムイオ

ン二次電池用セパレータに好ましい。本発明のポリオレフィン多層微多孔膜からなるセパレータを用いたリチウム二次電池には、公知の電極及び電解液を使用すればよい。また本発明のポリオレフィン多層微多孔膜からなるセパレータを使用するリチウム二次電池の構造も公知のものでよい。

## 実施例

[0076] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。特に断りの無い限り、以下測定は常温且つ結露が生じない湿度環境にて実施している。なお、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[測定方法]

（１）［膜厚（μｍ）］

ポリオレフィン多層微多孔膜の９５ｍｍ×９５ｍｍの範囲内において１０ｃｍずつ離れた５点の膜厚を接触厚み計（株式会社ミツトヨ製ライトマチック、接触圧０．０１Ｎ、１０．５ｍｍφプローブを用いた）により測定し、それら測定値の平均値を膜厚（μｍ）とした。

[0077] （２）［空孔率（％）］

ポリオレフィン多層微多孔膜を９５ｍｍ×９５ｍｍの大きさに切り出し、その体積（ｃｍ$^3$）と質量（ｇ）を求め、それらと膜密度（ｇ／ｃｍ$^3$）より、次式を用いて計算した。

式：空孔率＝（（体積－質量／膜密度）／体積）×１００

ここで、膜密度は０．９９とした。また、体積の算出には、前述の（１）で測定した膜厚を使用した。

[0078] （３）［透気抵抗度（ｓｅｃ／１００ｃｍ$^3$）］

ポリオレフィン多層微多孔膜について、ＪＩＳ　Ｐ－８１１７：２００９に準拠して、透気抵抗度計（旭精工株式会社製、ＥＧＯ－１Ｔ）を用いて透気抵抗度（ｓｅｃ／１００ｃｍ$^3$）を測定した。

[0079] （４）［突刺強度（ｍＮ）］

突刺強度は、ＩＭＡＤＡ製デジタルフォースゲージ（Ｍｏｄｅｌ　ＤＳ２－２０Ｎ）を用い、直径１ｍｍ（先端は０．５ｍｍＲ）の針（カトーテック

製　Ｐ－３０００Ｓ－１０２Ｇ－１０）を用い、速度２ｍｍ／ｓｅｃで把持された膜厚Ｔ１（μｍ）のポリオレフィン製微多孔膜を突刺したときの最大荷重値（Ｐ１）とした。下記の式により、膜厚を１２μｍとして換算したときの１２μｍ換算突刺強度（Ｐ２）を算出した。

式：Ｐ２＝（Ｐ１×１２）／Ｔ１。

[0080] （５）［耐圧縮性/加熱圧縮後の膜厚変化率（％）］

ポリオレフィン多層微多孔膜から４０ｍｍ×４０ｍｍ（ＭＤ×ＴＤ）サイズのサンプルを５枚切り出す。切り出したサンプル片５枚の４辺をそろえて積層したものを測定サンプルとする。その測定サンプルを、水平な板の間に静置し、圧縮装置（新東工業株式会社製、ＣＹＰＴ－２０特）により１０秒間、７０℃で７．８ＭＰａの圧力下で加熱圧縮した。加熱圧縮を解放してから３時間後のポリオレフィン多層微多孔膜について、一枚あたり角部付近４か所及び中央の１か所の合計５点の厚みを測定して平均を算出し、下記式により加熱圧縮後の膜厚変化率を算出した。

式：加熱圧縮後の膜厚変化率＝［（加熱圧縮前の平均厚さ－加熱圧縮解放後の平均厚さ）／（加熱圧縮前の平均厚さ）］×１００

ここで、圧縮前の平均厚さの算出には、前述の（１）で測定した膜厚を使用した。

[0081] （６）［シャットダウン温度（℃）およびメルトダウン温度（℃）］

ポリオレフィン多層微多孔膜を３０℃の雰囲気中にさらして、５℃／分の速度で昇温しながら透気抵抗度を測定する。ポリオレフィン多層微多孔膜の透気抵抗度が１００，０００秒／１００ｃｍ$^3$に到達した時の温度をシャットダウン温度と定義した。メルトダウン温度は、前記シャットダウン温度に到達後さらに昇温を継続し、透気抵抗度が１００，０００秒／１００ｃｍ$^3$未満となる温度と定義した。透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、透気抵抗度計（旭精工株式会社製、ＥＧＯ－１Ｔ）を用いて測定した。

[0082] （７）［引張破断強度（ＭＰａ）、引張破断伸度（％）、タフネス（ＭＰ

ａ・％）］

ＭＤ及びＴＤに対応する引張破断強度（ＭＰａ）及び引張破断伸度（％）については、インストロン製の引張試験機、インストロン５５４３を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠し、下記の条件で測定した。

・サンプル形状：縦１００ｍｍ×横１０ｍｍの矩形

・測定方向：ＭＤ（長さ方向）、ＴＤ（幅方向）

・チャック間距離：２０ｍｍ

・引張速度：１００ｍｍ／ｍｉｎ

・グリップ：インストロン製　２７０２－０１８　Ｊａｗ　Ｆａｃｅｓ　ｆｏｒ　Ｆｌａ

ｔｓ（Ｒｕｂｂｅｒ　Ｃｏａｔｅｄ，５０×３８ｍｍ）

・ロードセル：５００Ｎ

・チャック圧：０．５０ＭＰａ

・温度：２３℃

引張破断強度（ＭＰａ）は、サンプル破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除すことで求めた。引張破断伸度（％）は、サンプル破断に至るまでの伸び量（ｍｍ）をチャック間距離（２０ｍｍ）で除して、１００を乗じることにより求めた。引張破断強度及び引張破断伸度について各方向サンプルを５点測定した値の平均値を算出した。

タフネス（ＭＰａ・％）は、次式を用いて計算した。

タフネス（ＭＰａ・％）＝ＭＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＭＤ引張破断伸度（％）＋ＴＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＴＤ引張破断伸度（％）。

[0083]　（８）［孔径（ｎｍ）］

平均流量孔径（ｎｍ）及び最大流量孔径（ｎｍ）

微多孔膜の平均流量孔径及び最大流量孔径（ｎｍ）は下記のように測定した。ＰＭＩ社のパームポロメータ（商品名、型式：ＣＦＰ－１５００Ａ）を用いて、Ｄｒｙ－ｕｐ、Ｗｅｔ－ｕｐの順で測定した。Ｄｒｙ－ｕｐでは、ポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、貫通した空気流量を測定する。Ｗ

ｅｔ－ｕｐでは表面張力が既知のＧａｌｗｉｃｋ（商品名）で十分に浸したポリオレフィン微多孔質膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大流量孔径とした。Ｄｒｙ－ｕｐ測定で得られる圧力、流量曲線の１／２の傾きを示す曲線と、Ｗｅｔ－ｕｐ測定で得られる曲線が交わる点の圧力から平均流量孔径を換算した。圧力と孔径の換算は下記の数式を用いた。

ｄ＝Ｃ・γ／Ｐ

（式中、ｄ（μｍ）は微多孔質膜の孔径、γ（ｄｙｎｅｓ／ｃｍ）は液体の表面張力、Ｐ（Ｐａ）は圧力、Ｃは圧力定数（２８６０）である。）。

[0084] （９）［融解吸熱量ΔＨ（Ｊ／ｇ）］

ポリオレフィン微多孔膜のＤＳＣで観測される昇温速度の自然対数に対する融解ピーク温度上昇の傾向を示す直線近似式の傾きについては、後述のようにＰｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ社製のＤＳＣ　８５００を用いて求めた。ポリオレフィン微多孔膜の幅方向の中心位置から無作為に５箇所を選び、各昇温速度で後述する所定の試料量となるようにサンプルをカットして重ねて、アルミニウム製標準容器に詰めたものを測定サンプルとした。

[0085] 試料量：約５ｍｇ［５℃／ｍｉｎ］、約２ｍｇ［２０℃／ｍｉｎ］、約０．７ｍｇ［１００℃／ｍｉｎ］、約０．４ｍｇ［３００℃／ｍｉｎ］

第１回目の昇温は窒素雰囲気下（２０ｍＬ／分）で測定温度範囲を０℃～２００℃、昇温速度は１０℃／分とし、２００℃に到達したときの保持時間を１０分とした。その後、窒素雰囲気下（２０ｍＬ／分）、降温速度３０℃／分で降温した。次に、第２回目の昇温（再昇温）を窒素雰囲気下（２０ｍＬ／分）で測定温度範囲を０℃～２００℃、昇温速度は１０℃／ｍｉｎ、２００℃に到達したときの保持時間を５分とした。

各昇温速度で得られたＤＳＣ曲線から０℃と１５７℃を結ぶ直線をベースラインとし、融解吸熱ピーク時の温度を読み取り、微多孔膜の融点をピーク温度とした。（ピークが２山以上観測される場合は、最も吸熱している方のピークから微多孔膜の融点ピーク温度を読み取る。）。０～１５７℃の温度域

のポリエチレンの１回目の融解時の融解吸熱量ΔＨ１と２回目の融解時の融解吸熱量ΔＨ２を求めることができる。

[0086] （１０）［ポリプロピレンの含有率（質量％）］

ＡＦＭ－ＩＲ測定

ポリオレフィン微多孔膜を切り出してミクロトームによりＭＤの断面が得られるよう切削し、断面切片を試料とした。試料をＡＦＭ－ＩＲ用ＺｎＳｅ製プリズムに固定してプリズム側から赤外レーザー光をＡＴＲ条件で第１の層の断面に照射し、光吸収に伴う試料の熱膨張をＡＦＭカンチレバーの変位として検出した。

下記の条件で赤外レーザーを試料に照射し、測定を行った。

・測定装置：ＮａｎｏＩＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ　Ｓｙｓｔｅｍ（Ａｎａｓｙｓ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）

・光源：Ｔｕｎａｂｌｅ　Ｐｕｌｓｅｄ　Ｌａｓｅｒ（１ｋＨｚ）

・ＡＦＭモード：コンタクトモード

・測定波数範囲：１５７５～１２００ｃｍ$^{-1}$

・波数分解能：２ｃｍ$^{-1}$

・Ｃｏａｖｅｒａｇｅｓ：３２

・積算回数：２回以上

・偏光角度：４５度

多層微多孔膜の断面におけるポリプロピレンの分布を可視化するため、ＡＦＭ－ＩＲを用いて以下の条件で測定した。測定範囲は、フィルム幅方向中央部において長手方向（ＭＤ方向）に１０μｍとして、フィルム表層部から厚み方向にポリプロピレンを含有する層がすべて含まれる領域をＡＦＭ－ＩＲ測定した。ＡＦＭ－ＩＲ測定時に試料へ１４６５ｃｍ$^{-1}$のレーザー照射時と１３７６ｃｍ$^{-1}$のレーザー照射時のＡＦＭカンチレバーの変位を測定し、その強度割合からポリピロピレン含有量を求めてマッピングを行った。即ち、１４６５ｃｍ$^{-1}$のレーザー照射でポリエチレンのＣＨ変角、１３７６ｃｍ$^{-1}$レーザー照射でポリプロピレンの$CH_3$変角を測定することでポリエチレンと

ポリプロピレンの含有量を求めることができる。

[0087] （１１）［耐電圧（ｋＶ／１２μｍ）］

微多孔膜の耐電圧については以下の方法にて評価した。一辺１５０ｍｍの正方形のアルミニウム板上に、直径６０ｍｍの円状に切り出した微多孔膜を置き、その上に真鍮製の直径５０ｍｍ、高さ３０ｍｍ、重さ５００ｇの円柱電極を置いて、菊水電子工業製ＴＯＳ９２０１耐絶縁破壊特性試験器を接続した。０．１ｋＶ／秒の昇圧速度で電圧を加え、絶縁破壊したときの電圧値を耐電圧とした。サンプルを交換して１０回繰り返してそれら結果の平均値を（１）で求めた厚みに比例配分すると共に１２μｍ当たりの値に換算して当該微多孔膜の耐電圧とした。例えば１０μｍ厚みの微多孔膜を測定し、帯電圧１kVであった場合、１２μｍ換算値は１．２ｋＶである。

なお、耐電圧の測定に於いては、露点の影響を受けるので露点は０～－１５℃条件下で上記方法により測定を行った。

[0088] （１２）［短絡耐性試験］

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０．２ｍｍ）、リチウムイオン電池用負極（総厚：約１４０μｍ、基材：銅箔（厚み約９μｍ）、活物質：人造黒鉛（粒径約３０μｍ）、両面塗工）、セパレータ、アルミニウム箔（厚み約０．１ｍｍ）をこの順番で積層したサンプル積層体を万能試験機の圧縮治具（下側）に両面テープで固定した。次に、上記サンプル積層体のアルミ箔、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。コンデンサーは約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５００μｍの金属球（材質：クロム（ＳＵＪ－２））を置いた。万能試験機に圧縮治具を取り付け、両圧縮治具の間に金属球含むサンプル積層体を置いて、上記回路に流れる電流値をモニターしながら速度０．３ｍｍ／ｍｉｎ．で圧縮し、荷重が１００Ｎに達した時点で試験終了とした。このとき、圧縮方向の厚み変化において経時的に観測したときに変曲点が現れた点をセパレータの破膜点

とし、さらに金属球を介して上記回路において電流が検知された瞬間をショート発生点とした。圧縮によりセパレータが破膜し圧縮応力に変曲点を生じたときの微多孔膜の厚みの圧縮変位Ａ（ｔ）、および回路に電流が流れた瞬間の微多孔膜の厚みの圧縮変位Ｂ（ｔ）について、Ｂ（ｔ）/Ａ（ｔ）で求める数値が１．１以上の場合、電池内に混入した異物によりセパレータが破膜しても、絶縁が保たれることを意味するため、短絡耐性は優とした。一方、数値が１．０より大きく１．１未満の場合、セパレータの破膜と短絡は同時には起こらないものの、電池部材の捲回時に加わる張力や充放電時の電極の膨張に伴う電池内圧上昇においても短絡が生じないためには、ある一定以上の耐性が必要となるため、短絡耐性は良とした。数値が１．０の場合は、セパレータの破膜と同時に短絡が発生しており、短絡耐性は不良とした。

[0089] （１３）［破膜温度（℃）］

５ｃｍ×５ｃｍの前記多層微多孔膜を直径１２ｍｍの円形開口部を有する１組のブロックで上下から開口部に微多孔膜が露出するように挟み、前記円形開口部における前記多層微多孔膜上に直径１０ｍｍのタングステンカーバイド製の球を載せ、５℃／分の昇温速度で加熱したときに前記多層微多孔膜が溶融して破膜した時の温度を破膜温度とする。

[0090] （１４）［層比］

ポリオレフィン多層微多孔膜の層比は、以下の測定条件で透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて観察した。

測定条件

・試料調整：ポリオレフィン多層微多孔膜を四酸化ルテニウムにより染色し、ウルトラマイクロトームで断面切断する。

・測定装置：透過型電子顕微鏡（日本電子製ＪＥＭ１４００Ｐｌｕｓ型）

・観察条件：加速電圧１００ｋＶ

・観察方向：ＴＤ／ＺＤ。（ＺＤ：膜厚方向）。

[0091] （１５）［重量平均分子量（Ｍｗ）/分子量分布（ＭｗＤ）］

ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）、および分子量分布（Ｍｗ

Ｄ）は以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた。

・測定装置：Ｗａｔｅｒｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製ＧＰＣ－１５０Ｃ

・カラム：昭和電工株式会社製Ｓｈｏｄｅｘ　ＵＴ８０６Ｍ

・カラム温度：１３５℃

・溶媒（移動相）：ｏ－ジクロルベンゼン

・溶媒流速：１．０　ｍｌ／分

・試料濃度：０．１　質量％（溶解条件：１３５℃／１ｈ）

・インジェクション量：５００μｌ

・検出器：Ｗａｔｅｒｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製ディファレンシャルリフラクトメーター（ＲＩ検出器）

・検量線：単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、ポリエチレンか換算係数（０．４６）を用いて作成した。

[0092]　（１６）ポリオレフィン微多孔膜のＭＤまたはＴＤの分析

ポリオレフィン微多孔膜は以下の手法によりＭＤまたはＴＤを見分ける。電池からポリオレフィン微多孔膜を得た場合は、電池捲回方向（長手方向）がＭＤ、スタックタイプでも長手方向がＭＤである。

また、方形のカットフィルムの場合は、熱収縮率を測定し、カットフィルムの４辺のうち互いに平行な２辺が向く方向と、それら２辺に直交する２辺が向く方向のうち、熱収縮率が高い方向がＭＤである。円形のカットフィルムの場合は、円の中心から放射状の延びる径方向のうち熱収縮率が最も高い方向がＭＤである。これはポリオレフィン微多孔膜の製造過程においては、次項に記載のように、ＭＤに張力をかけて製膜を行うため最後の熱処理工程を経てもＭＤにはより大きな残留応力が残るためである。なお、熱収縮率は下記手法により測定した。

[0093]　熱収縮率

ポリオレフィン微多孔膜を９５×９５ｍｍに切り出し、４０℃のオーブンに２４時間投入した。オーブン投入前後のポリオレフィン微多孔膜について

、ＭＤ、ＴＤの２辺の長さをそれぞれ測定し、下記式により算出された値を言う。

式：熱収縮率＝［（オーブン投入前の１辺の長さ－オーブン投入後の１辺の長さ）／（オーブン投入前の１辺の長さ）］×１００。

[0094] （１７）単層または多層ポリオレフィン微多孔膜の分析

ポリオレフィン微多孔膜は、層に含まれている成分に着眼し、その厚み方向での分布を分析することで判断することができる。

例えば、ポリオレフィンの重合においては触媒が使用されるが、多孔質膜中に残存する触媒に着眼することで分析が可能であり、この場合、微多孔膜の厚み方向（ＭＤ／ＺＤまたはＴＤ／ＺＤ）面を二次イオン質量分析法（Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ　Ｉｏｎ　Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ：ＳＩＭＳ）により分析し、触媒に起因する微量金属元素の濃度分布を測定する。ＴＤ／ＺＤ面で金属元素が均一に分布していれば単層と判断し、金属種が異なっていたり、濃度分布が見られたりすれば多層と判断できる。

測定条件

・試料調整：ポリオレフィン微多孔膜をウルトラマイクロトームでＴＤ／ＺＤ面に断面切断する。

・測定装置：ＮａｎｏＳＩＭＳ５０Ｌ（ＣＡＭＥＫＡ製）

・真空度：１．３３×１０$^{-8}$Ｐａ

・一次イオン：Ｏ$^{-}$

・一次イオン加速電圧：２５ｋＶ

・二次イオン極性：正

・二次イオン検出エリア：３００×３００$\mu m^2$

また、他の方法として、ポリオレフィン微多孔膜をエッジングし表層と内層成分に分ける。各箇所の分子量分布や融点、吸収スペクトルを測定し、表層と内層の分析結果が同等であれば単層と判断でき、違いが見られれば多層と判断できる。なお、分子量分布と融点は上記のＧＰＣおよびＤＳＣ分析によって得られ、吸収スペクトルは下記の手法により得られる。

[0095] 吸収スペクトル

ポリオレフィン微多孔膜の吸収スペクトルは赤外吸収分光法（Ｉｎｆｒａｒｅｄ ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ：ＩＲ）分析を用いて求めた。

測定条件

・測定装置：堀場製作所製 ＦＴ－７２０

・測定モード：シングル測定（透過法）

・検出器：ＭＣＴ

・スキャンスピード：５ｋＨｚ

・積算回数：６４回

・分解能：４ｃｍ$^{-1}$

・測定波長：６００～４０００ｃｍ$^{-1}$（１８）積層ポリオレフィン多層微多孔膜の多孔質層の除去

ポリオレフィン多層微多孔膜に多孔質層が積層された電池用セパレータの多孔質層中の樹脂成分が可溶な場合、その樹脂成分を可溶な溶媒で洗浄、乾燥して、多孔質層が除去されたことを確認し、ポリオレフィン多層微多孔膜を得て各物性を測定してもよい。例えば、ポリオレフィン多層微多孔膜の透気抵抗度は、電池用セパレータの断面SEMを撮像して電池用セパレータにおける多孔質層の厚みを測定し、その多孔質層の厚みの分だけ電子線を用いたエッチングなどで物理的に当該多孔質層を除去し、その後洗浄した上でポリオレフィン多層微多孔質膜を得て測定しても良い。

[0096] ［実施例１］

（１）Ａ層の溶液調整

表１に示す重量平均分子量Ｍｗ１．０×１０$^{6}$ｇ／ｍｏｌの超高分子量ポリエチレン７０質量％と、重量平均分子量Ｍｗ２．６×１０$^{6}$ｇ／ｍｏｌ、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ/ＭＤ）６のアイソタクチックポリプロピレン３０質量％からなるポリオレフィン組成物１００質量％に対し、酸化防止剤としてテトラキス（メチレン－３－（３，５－ジターシャリーブチル－４－ヒドロキシ

フェニル）－プロピオネート）メタン０．２質量％をドライブレンドして得られた原料を二軸押出機に投入し、さらに二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィンを供給し、二軸押出機内でポリオレフィン組成物が２０質量％、流動パラフィンが８０質量％となるように混合したものを溶融混練して、Ａ層のポリオレフィン溶液を調製した。

（２）Ｂ層の溶液調整

表１に示す重量平均分子量Ｍｗ１．５×１０$^{6}$ｇ／ｍｏｌの超高分子量ポリエチレン８０質量％と、重量平均分子量１．０×１０$^{5}$ｇ／ｍｏｌ、融点１３２．５℃のポリエチレン２０質量％からなるポリオレフィン組成物１００質量％に対し、酸化防止剤としてテトラキス（メチレン－３－（３，５－ジターシャリーブチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロピオネート）メタン０．２質量％をドライブレンドして得られた原料を二軸押出機に投入し、さらに二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィンを供給し、二軸押出機内でポリオレフィン組成物が２０質量％、流動パラフィンが８０質量％となるように混合したものを溶融混練して、Ｂ層のポリオレフィン溶液を調製した。

（３）ゲル状多層シートの成形

各溶液を二軸押出機から三層用Ｔダイに供給し、Ｂ層の溶液／Ａ層の溶液／Ｂ層の溶液が層厚比３５／３０／３５となるように押し出した。押出し成形体を、２５℃に温調した冷却ロールで引き取り速度４ｍ／分で引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートを形成した。

（４）第一の延伸、成膜用剤の除去、乾燥

ゲル状三層シートを、テンター延伸機により１１５℃でＭＤ及びＴＤともに５倍に同時二軸延伸し、そのままテンター延伸機内でシート幅を固定し、１１０℃の温度で熱固定した。次いで延伸したゲル状三層シートを洗浄槽で塩化メチレン浴中に浸漬し、流動パラフィンを除去し、室温で風乾した。

（５）第二の延伸、熱処理

その後、１２７℃で予熱してからテンター延伸機によりＴＤに１．６倍延

伸をした後、ＴＤに１５％の緩和を施し、テンターに保持しながら１２７℃で熱固定し、ポリオレフィン多層微多孔膜を得た。得られたポリオレフィン多層微多孔膜の各特性を表１に示す。

[0097] ［実施例２］

ゲル状多層シートの層厚比を４２／１６／４２とし、第一の延伸温度を１１６℃、第二の延伸温度を１２４℃、緩和温度を１２８℃とした以外は、実施例１と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0098] ［実施例３］

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗ１．０×$10^6$の超高分子量ポリエチレン８０質量％、アイソタクチックポリプロピレン２０質量％からなるポリオレフィン組成物とし、第一の延伸温度を１１３℃とした以外は、実施例１と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0099] ［実施例４］

ゲル状多層シートの層構成を、Ａ層の溶液／Ｂ層の溶液／Ａ層の溶液とし、層厚比１５／７０／１５となるように押し出した。第一の延伸温度１１２℃とした以外は、実施例３と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0100] ［実施例５］

Ａ層、Ｂ層、全体、製造条件について表１に記載のとおりとし、実施例１と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0101] ［実施例６］

Ｂ層の溶液調整において、超高分子量ポリエチレンの含有量８０質量％、Ｍｗ１．０×$10^5$のポリエチレンの含有量２０質量％からなるポリオレフィン組成物とし、ゲル状多層シートの層構成を、Ａ層の溶液／Ｂ層の溶液／Ａ層の溶液とし、層厚比２０／６０／２０となるように押し出した後、第一の延伸温度を１１５℃、第二の延伸温度と緩和温度を各々１２９℃とした以外は、実施例５と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0102] ［実施例７］

Ｂ層の溶液調整において、超高分子量ポリエチレン１００質量％からなるポリオレフィン組成物とし、溶融混練物の樹脂濃度を１７質量％とすると共に、第二の延伸温度と緩和温度を各々１２７℃とした以外は、実施例６と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0103] ［実施例８］

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗを１．６×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン９０質量％、アイソタクチックポリプロピレンを１０質量％からなるポリオレフィン組成物とし、Ｂ層の溶液調整において、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリエチレンのＭｗを１．６×１０$^{6}$として、第二の延伸温度と緩和温度を各々１２７℃とした以外は、実施例６と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0104] ［実施例９］

ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）高分子を５質量％でアセトンに入れ、５０℃で約１２時間以上溶解してバインダー高分子溶液を製造した。製造したバインダー高分子溶液に$Al_2O_3$粉末をバインダー高分子／$Al_2O_3$＝１０／９０の質量比となるように添加し、１２時間以上ボールミル（ｂａｌｌ　ｍｉｌｌ）を用いて$Al_2O_3$粉末を破砕及び分散させることで、多孔質層の形成のための多孔質層用塗工分散液を製造した。このように製造された多孔質層用塗工分散液の$Al_2O_3$粒径は、約４００ｎｍであった。このように製造された多孔質層用塗工分散液を、ディップ（ｄｉｐ）コーティング法で実施例１にて得られたポリオレフィン多層微多孔膜の両面にコーティングし、コーティング後、溶媒をドライヤーで乾燥させ、多孔質層を形成した。前記多孔質層の厚さは、各々約３μｍとなるようにした。

前記積層ポリオレフィン多層微多孔膜の多孔質層を剥離処理した。水/アセトン＝５０/５０ｗｔ％溶液に入れ、超音波で１時間洗浄、３０分乾燥して、断面ＳＥＭで多孔質層が除去されたことを確認し、ポリオレフィン多層微多孔膜を得て各物性を測定した。

[0105] [比較例１]

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗ２．０×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン８質量%、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン９０質量%とＭｗ５．３×１０$^{5}$のポリプロピレン２質量%からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を３０%とするとし、Ｂ層の溶液調整において、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン９２質量%とＭｗ５．３×１０$^{5}$のポリプロピレン８質量%のポリオレフィン樹脂組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を３５質量%として、各層厚みを３０/４０/３０、第二の延伸温度と緩和温度を各々１２５℃、第二の延伸倍率を１．０倍、緩和率を０%とした以外は実施例８と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0106] [比較例２]

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン８０質量%と、Ｍｗ２．６×１０$^{6}$のポリプロピレン２０質量%からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を２５質量%とすると共に、Ｂ層の溶液調整において、Ｍｗ２．０×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン４０質量%と、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン６０質量%からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を２３質量%として、第二の延伸温度と緩和温度を各々１２８℃、第二の延伸倍率を１．６倍とした以外は、比較例１と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0107] [比較例３]

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗ２．０×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン１５質量%と、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン７５質量%と、Ｍｗ２．６×１０$^{6}$のアイソタクチックポリプロピレン１０質量%からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を２５質量%とし、ゲル状シートの層比構成はＡ層のみとすると共に、第二の延伸倍率をＴＤに１．４１倍、緩和率１４%とした以外は比較例２と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0108] [比較例４]

Ａ層の溶液調整において、Ｍｗ１．０×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン２０質量％と、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン６０質量％と、Ｍｗ８．０×１０$^{5}$のポリプロピレン２０質量％からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を３８％とする。Ｂ層の溶液調整において、Ｍｗ１．０×１０$^{6}$の超高分子量ポリエチレン３５質量％と、Ｍｗ３．５×１０$^{5}$のポリエチレン６０質量％と、Ｍｗ８．０×１０$^{5}$のポリプロピレン５質量％からなるポリオレフィン組成物を用い、溶融混練物の樹脂濃度を４２質量％とした。ゲル状多層シートの層厚比２２／５６／２２となるように押し出した後、第一の延伸温度を１２０℃でＭＤ５倍及びＴＤ９倍に同時に軸延伸し、第二の延伸温度を１２８℃でＴＤ１．５倍延伸し、第二延伸後の緩和温度を１３０℃で緩和率７％とした以外は、比較例１と同様にしてポリオレフィン多層微多孔膜を得た。

[0109]

[表1-1]

【表1－1】

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A層 | UHMWPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 100 | 100 | 100 | 100 | 150 | 150 | 150 | 160 | 100 |
| | | 含有量(質量%) | 70 | 70 | 80 | 80 | 90 | 90 | 90 | 90 | 70 |
| | HDPE | 分子量Mw(×$10^4$) | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | | 含有量(質量%) | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | PP | 分子量Mw(×$10^4$) | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 |
| | | 含有量(質量%) | 30 | 30 | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 | 30 |
| | 溶融混練物の樹脂濃度(質量%) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| B層 | UHMWPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 160 | 150 |
| | | 含有量(質量%) | 80 | 80 | 80 | 80 | 70 | 80 | 100 | 80 | 80 |
| | HDPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | – | 10 | 10 |
| | | 含有量(質量%) | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 20 | – | 20 | 20 |
| | PP | 分子量Mw(×$10^4$) | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | | 含有量(質量%) | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| | 溶融混練物の樹脂濃度(wt%) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 17 | 20 | 20 |
| 全体 | 層構成 | | B/A/B | B/A/B | B/A/B | A/B/A | B/A/B | A/B/A | A/B/A | A/B/A | B/A/B |
| | 各層厚み比 | | 35/30/35 | 42/16/42 | 35/30/35 | 15/70/15 | 30/40/30 | 20/60/20 | 20/60/20 | 20/60/20 | 35/30/35 |
| 製造条件 | 第一の延伸 | 温度(℃) | 115 | 116 | 113 | 112 | 114 | 115 | 115 | 115 | 115 |
| | | 面倍率 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 5×5 |
| | 第二の延伸 | 温度(℃) | 127 | 124 | 127 | 127 | 123 | 129 | 127 | 127 | 127 |
| | | 倍率(TD) | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| | 第二延伸後の緩和温度(℃) | | 127 | 128 | 127 | 127 | 126 | 129 | 127 | 127 | 127 |
| | 緩和率(%) | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |

[0110]

[表1-2]

【表1-2】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 物性 | 膜厚(μm) | 12.0 | 7.0 | 12.0 | 12.0 | 7.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | 透気抵抗度(sec/100cm$^3$) | 180 | 102 | 143 | 120 | 81 | 120 | 105 | 145 | 191 |
| | 空孔率(%) | 43 | 43 | 45 | 46 | 43 | 43 | 48 | 44 | 42 |
| | 突刺強度(mN) | 3695 | 2234 | 3763 | 3724 | 2401 | 3969 | 4067 | 3567 | 3695 |
| | 引張強度(MPa) MD | 158 | 157 | 158 | 162 | 161 | 149 | 160 | 145 | 158 |
| | 引張強度(MPa) TD | 179 | 166 | 188 | 178 | 177 | 174 | 184 | 167 | 179 |
| | 引張強度(MPa) MD+TD | 337 | 323 | 346 | 340 | 338 | 323 | 344 | 312 | 337 |
| | 引張伸度(%) MD | 175 | 157 | 173 | 175 | 149 | 175 | 159 | 202 | 175 |
| | 引張伸度(%) TD | 157 | 156 | 164 | 164 | 147 | 149 | 144 | 174 | 157 |
| | 引張伸度(%) MD+TD | 332 | 313 | 337 | 339 | 296 | 324 | 303 | 376 | 332 |
| | タフネス(MPa%) | 55753 | 50545 | 58166 | 57542 | 50008 | 52001 | 51936 | 58348 | 55753 |
| | 融解吸熱量比 (ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100 | 21 | 23 | 25 | 28 | 26 | 27 | 32 | 22 | 21 |
| | シャットダウン温度(℃) | 139 | 138 | 138 | 138 | 138 | 136 | 142 | 137 | 139 |
| | メルトダウン温度(℃) | 177 | 177 | 178 | 175 | 171 | 171 | 174 | 174 | 177 |
| | 平均流量孔径(nm) | 26 | 32 | 29 | 28 | 33 | 38 | 35 | 29 | 25 |
| | 最大流量径(nm) | 44 | 47 | 45 | 43 | 48 | 55 | 55 | 45 | 43 |
| | 最大流量径−平均流量孔径(nm) | 18 | 15 | 16 | 15 | 15 | 17 | 20 | 16 | 18 |
| | 耐電圧(kV) | 1.81 | 1.79 | 1.83 | 1.79 | 1.84 | 1.74 | 1.63 | 1.72 | 1.81 |
| | 破膜温度(℃) | 191 | 176 | 185 | 180 | 171 | 153 | 153 | 153 | 191 |
| | 加熱圧縮後の膜厚変化率(%) | 11 | 9 | 10 | 12 | 11 | 10 | 12 | 8 | 11 |
| | 短絡耐性 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 |

[0111]

[表2]

【表2】

| | | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A層 | UHMWPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 200 | - | 200 | 100 |
| | | 含有量(質量%) | 8 | - | 15 | 20 |
| | HDPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | | 含有量(質量%) | 90 | 80 | 75 | 60 |
| | PP | 分子量Mw(×$10^4$) | 53 | 260 | 260 | 80 |
| | | 含有量(質量%) | 2 | 20 | 10 | 20 |
| | 溶融混練物の樹脂濃度(質量%) | | 30 | 25 | 25 | 38 |
| B層 | UHMWPE | 分子量Mw(×$10^4$) | - | 200 | - | 100 |
| | | 含有量(質量%) | - | 40 | - | 35 |
| | HDPE | 分子量Mw(×$10^4$) | 35 | 35 | - | 35 |
| | | 含有量(質量%) | 92 | 60 | - | 60 |
| | PP | 分子量Mw(×$10^4$) | 53 | - | - | 80 |
| | | 含有量(質量%) | 8 | - | - | 5 |
| | 溶融混練物の樹脂濃度(wt%) | | 35 | 23 | - | 42 |
| 全体 | 層構成 | | A/B/A | A/B/A | A | A/B/A |
| | 各層厚み比 | | 30/40/30 | 10/80/10 | 100 | 22/56/22 |
| 製造条件 | 第一の延伸 | 温度(℃) | 115 | 115 | 115 | 120 |
| | | 面倍率 | 5×5 | 5×5 | 5×5 | 9×5 |
| | 第二の延伸 | 温度(℃) | 125 | 128 | 128 | 128 |
| | | 倍率(TD) | 1.0 | 1.6 | 1.41 | 1.5 |
| | 第二延伸後の緩和温度(℃) | | 125 | 128 | 129 | 130 |
| | 緩和率(%) | | 0 | 0 | 14 | 7 |
| 物性 | 膜厚(μm) | | 20.0 | 11.5 | 12.0 | 18.0 |
| | 透気抵抗度(sec/100$cm^3$) | | 320 | 145 | 140 | 400 |
| | 空孔率(%) | | 39 | 46 | 39 | 41 |
| | 突刺強度(mN) | | 3361 | 3626 | 2832 | 5194 |
| | 引張強度(MPa) | MD | 134 | 120 | 107 | 214 |
| | | TD | 121 | 175 | 117 | 190 |
| | | MD+TD | 255 | 295 | 224 | 404 |
| | 引張伸度(%) | MD | 140 | 160 | 143 | 90 |
| | | TD | 220 | 100 | 129 | 96 |
| | | MD+TD | 360 | 260 | 272 | 186 |
| | タフネス(MPa%) | | 45380 | 36700 | 30394 | 37500 |
| | 融解吸熱量比 | (ΔH1-ΔH2)/ΔH2×100 | 15 | 17 | 14 | 19 |
| | シャットダウン温度(℃) | | 135 | 135 | 135 | 143 |
| | メルトダウン温度(℃) | | 165 | 168 | 165 | 175 |
| | 平均流量孔径(nm) | | 36 | 32 | 43 | 35 |
| | 最大流量径(nm) | | 60 | 55 | 81 | 48 |
| | 最大流量径-平均流量孔径(nm) | | 24 | 23 | 38 | 13 |
| | 耐電圧(kV) | | 1.54 | 1.55 | 1.43 | 1.40 |
| | 破膜温度(℃) | | 150 | 165 | 150 | 165 |
| | 加熱圧縮後の膜厚変化率(%) | | 15 | 20 | 16 | 13 |
| | 短絡耐性 | | 不良 | 不良 | 不良 | 不良 |

# 請求の範囲

[請求項1] ポリプロピレン及びポリエチレンを含む第１の微多孔層と、ポリエチレンを含む第２の微多孔層とを積層してなるポリオレフィン多層微多孔膜であって、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定により得られる温度－融解吸熱量曲線における、０～１５７℃の温度域の１回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ１、２回目の融解時の融解吸熱量をΔＨ２としたとき、（ΔＨ１－ΔＨ２）/ΔＨ２×１００≧２０であり、ポリオレフィン多層微多孔膜の断面のＡＦＭ－ＩＲ測定における前記第１の微多孔層のポリプロピレンの含有率が前記第１の微多孔層のポリオレフィン含有量を１００質量％としたときに１０質量％以上５０質量％未満であり、空孔率が３５％以上７０％以下であるポリオレフィン多層微多孔膜。

[請求項2] 下記式１で算出したタフネスが４１０００（ＭＰａ・％）以上１００００（ＭＰａ・％）以下、ＭＤの引張破断強度とＴＤの引張破断強度の和が２８０ＭＰａ以上である請求項１に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

タフネス＝ＭＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＭＤ引張破断伸度（％）＋ＴＤ引張破断強度（ＭＰａ）×ＴＤ引張破断伸度（％）　・・・式１

[請求項3] パームポロメータを用いて求められる平均流量孔径が１０ｎｍ以上且つ３０ｎｍ未満であり、最大流量孔径から平均流量孔径を差し引いて得られる孔径分布の値が２０ｎｍ未満である請求項１または２に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

[請求項4] 耐電圧が１．５ｋＶ／１２μｍ以上である請求項１または２に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

[請求項5] 耐電圧が１．５ｋＶ／１２μｍ以上である請求項３に記載のポリオレフィン多層微多孔膜。

[請求項6] 請求項１に記載のポリオレフィン多層微多孔膜の少なくとも一方の表面に、さらに１層以上の多孔質層を備える、積層ポリオレフィン多

層微多孔膜。

[請求項7] 請求項１に記載のポリオレフィン多層微多孔膜を備えた電池用セパレータ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/025911**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***B32B 5/18***(2006.01)i; ***B32B 27/32***(2006.01)i; ***H01M 50/417***(2021.01)i; ***H01M 50/449***(2021.01)i; ***H01M 50/489***(2021.01)i; ***H01M 50/491***(2021.01)i; ***H01M 50/494***(2021.01)i
FI: B32B5/18; B32B27/32 E; H01M50/417; H01M50/449; H01M50/491; H01M50/494; H01M50/489

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)

B32B5/18; B32B27/32; H01M50/417; H01M50/449; H01M50/489; H01M50/491; H01M50/494

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. |
|---|---|---|
| A | WO 2015/194667 A1 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23)<br>claims, paragraph [0120], table 2 | 1-7 |
| A | WO 2007/010878 A1 (TONEN CHEMICAL CORP.) 25 January 2007 (2007-01-25)<br>claims, paragraph [0154], table 1 | 1-7 |
| A | WO 2015/170653 A1 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 12 November 2015 (2015-11-12)<br>claims, paragraph [0170], table 1 | 1-7 |
| A | WO 2019/093184 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 May 2019 (2019-05-16)<br>claims, paragraph [0105], table 2 | 1-7 |
| A | JP 2013-517152 A (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 16 May 2013 (2013-05-16)<br>claims, paragraph [0096], table 1-1 | 1-7 |

☑ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **24 August 2022** | **06 September 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/JP2022/025911**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2013-126765 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 27 June 2013 (2013-06-27) claims, paragraph [0035], table 1 to paragraph [0037], table 3 | 1-7 |
| A | WO 2020/149294 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 July 2020 (2020-07-23) | 1-7 |
| A | WO 2015/182689 A1 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 03 December 2015 (2015-12-03) | 1-7 |
| A | WO 2018/168871 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 September 2018 (2018-09-20) | 1-7 |
| A | WO 2018/168835 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 September 2018 (2018-09-20) | 1-7 |

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

International application No.
**PCT/JP2022/025911**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| WO 2015/194667 A1 | 23 December 2015 | US 2017/0125766 A1<br>claims, table 2<br>EP 3159163 A1<br>KR 10-2017-0019348 A<br>CN 107405902 A | |
| WO 2007/010878 A1 | 25 January 2007 | US 2009/0274955 A1<br>claims, table 1<br>EP 1905586 A1<br>CN 101223031 A<br>KR 10-2008-0028444 A | |
| WO 2015/170653 A1 | 12 November 2015 | US 2017/0282513 A1<br>claims, table 1<br>EP 3141385 A1<br>CN 106457804 A<br>KR 10-2017-0013215 A | |
| WO 2019/093184 A1 | 16 May 2019 | US 2021/0218108 A1<br>claims, table 2<br>EP 3708363 A1<br>CN 111295285 A<br>KR 10-2020-0085746 A | |
| JP 2013-517152 A | 16 May 2013 | US 2013/0045412 A1<br>claims, table 1<br>WO 2011/086823 A1<br>EP 2523747 A1<br>CN 102740956 A<br>KR 10-2012-0116977 A | |
| JP 2013-126765 A | 27 June 2013 | (Family: none) | |
| WO 2020/149294 A1 | 23 July 2020 | US 2021/0339449 A1<br><br>EP 3912813 A1<br>CN 112512807 A<br>KR 10-2021-0114330 A | |
| WO 2015/182689 A1 | 03 December 2015 | US 2017/0149038 A1<br>EP 3085531 A1<br>KR 10-2016-0094448 A<br>CN 106029380 A | |
| WO 2018/168871 A1 | 20 September 2018 | US 2020/0047473 A1<br>CN 110382231 A<br>KR 10-2019-0127690 A | |
| WO 2018/168835 A1 | 20 September 2018 | KR 10-2019-0088567 A<br>CN 110249449 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/025911

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 5/18(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i; H01M 50/491(2021.01)i; H01M 50/494(2021.01)i
FI: B32B5/18; B32B27/32 E; H01M50/417; H01M50/449; H01M50/491; H01M50/494; H01M50/489

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））

B32B5/18; B32B27/32; H01M50/417; H01M50/449; H01M50/489; H01M50/491; H01M50/494

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 |
|---|---|---|
| A | WO 2015/194667 A1（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）23.12.2015 (2015-12-23)<br>特許請求の範囲、［０１２０］表２ | 1-7 |
| A | WO 2007/010878 A1（東燃化学株式会社）25.01.2007 (2007-01-25)<br>特許請求の範囲、［０１５４］表１ | 1-7 |
| A | WO 2015/170653 A1（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）12.11.2015 (2015-11-12)<br>特許請求の範囲、［０１７０］表１ | 1-7 |
| A | WO 2019/093184 A1（東レ株式会社）16.05.2019 (2019-05-16)<br>特許請求の範囲、［０１０５］表２ | 1-7 |
| A | JP 2013-517152 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）16.05.2013 (2013-05-16)<br>特許請求の範囲、［００９６］表１－１ | 1-7 |
| A | JP 2013-126765 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）27.06.2013 (2013-06-27)<br>特許請求の範囲、［００３５］表１－［００３７］表３ | 1-7 |

☑ 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
“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

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 24.08.2022 | 06.09.2022 |

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）
千葉　直紀 4S 3434

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 | WO 2020/149294 A1 (東レ株式会社) 23.07.2020 (2020-07-23) | 1-7 |
| A | WO 2015/182689 A1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 03.12.2015 (2015-12-03) | 1-7 |
| A | WO 2018/168871 A1 (東レ株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) | 1-7 |
| A | WO 2018/168835 A1 (東レ株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) | 1-7 |

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/JP2022/025911

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2015/194667 A1 | 23.12.2015 | US 2017/0125766 A1<br>Claims, TABLE 2<br>EP 3159163 A1<br>KR 10-2017-0019348 A<br>CN 107405902 A | |
| WO 2007/010878 A1 | 25.01.2007 | US 2009/0274955 A1<br>Claims, TABLE 1<br>EP 1905586 A1<br>CN 101223031 A<br>KR 10-2008-0028444 A | |
| WO 2015/170653 A1 | 12.11.2015 | US 2017/0282513 A1<br>Claims, TABLE1<br>EP 3141385 A1<br>CN 106457804 A<br>KR 10-2017-0013215 A | |
| WO 2019/093184 A1 | 16.05.2019 | US 2021/0218108 A1<br>Claims, TABLE2<br>EP 3708363 A1<br>CN 111295285 A<br>KR 10-2020-0085746 A | |
| JP 2013-517152 A | 16.05.2013 | US 2013/0045412 A1<br>Claims, TABLE1<br>WO 2011/086823 A1<br>EP 2523747 A1<br>CN 102740956 A<br>KR 10-2012-0116977 A | |
| JP 2013-126765 A | 27.06.2013 | （ファミリーなし） | |
| WO 2020/149294 A1 | 23.07.2020 | US 2021/0339449 A1<br>EP 3912813 A1<br>CN 112512807 A<br>KR 10-2021-0114330 A | |
| WO 2015/182689 A1 | 03.12.2015 | US 2017/0149038 A1<br>EP 3085531 A1<br>KR 10-2016-0094448 A<br>CN 106029380 A | |
| WO 2018/168871 A1 | 20.09.2018 | US 2020/0047473 A1<br>CN 110382231 A<br>KR 10-2019-0127690 A | |
| WO 2018/168835 A1 | 20.09.2018 | KR 10-2019-0088567 A<br>CN 110249449 A | |