

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年11月20日 (20.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/139727 A1

- (51) 国際特許分類: *B32B 5/24* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/001151
- (22) 国際出願日: 2008年5月7日 (07.05.2008)
- (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2007-122026 2007年5月7日 (07.05.2007) 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): 宇佐見康 (USAMI, Yasushi) [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). 山田剛幹 (YAMADA, Takeyoshi) [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). 高木潤 (TAKAGI, Jun) [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: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6F Tokyo (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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: LAMINATED POROUS FILM AND SEPARATOR FOR CELL

(54) 発明の名称: 積層多孔性フィルム及び電池用セパレータ

(57) Abstract: A laminated porous film which combines shutdown (SD) properties which enable the pores to close without fail with high breakdown (BD) properties. It is characterized by being composed of at least two layers including a porous film layer (layer (A)) which has a thickness of 10 μm or larger and is not a nonwoven fabric and a nonwoven fabric layer (layer (B)) having a fiber diameter of 1 μm or smaller, and by having the following property when examined in a heating test in which the film is heated by being placed for a certain time in an oven heated at a given temperature and is evaluated for air permeability before heating (AP2) and air permeability after the heating (AP1). The ratio of the air permeability of the film as determined after 3-minute heating at a temperature of 150-200°C (AP1) to the air permeability thereof before heating (AP2), AP1/AP2, is 10 or higher when the heating temperature is any of 150 to 200°C.

(57) 要約: 確実に孔が閉塞するシャットダウン (SD) 特性と、高いブレイクダウン (BD) 特性とを併せ持つ積層多孔性フィルムを提案するため、膜厚が10 μm以上である不織布以外の多孔膜層 (A層) と繊維径が1 μm以下である不織布層 (B層) の少なくとも2層から構成され、かつ所定の温度に加熱したオープン内にフィルムを所定時間置いて加熱し、加熱する前のフィルムの透気度 (AP2) と加熱した後のフィルムの透気度 (AP1) とを測定する加熱試験において、150°C~200°Cの加熱温度で3分間加熱した時の透気度 (AP1) と加熱前の透気度 (AP2) との比の値 (AP1/AP2) が150°C~200°Cの何れの加熱温度でも10以上となることを特徴とする積層多孔性フィルムを提案する。

WO 2008/139727 A1

## 明 細 書

### 積層多孔性フィルム及び電池用セパレータ

#### 技術分野

[0001] 本発明は、包装用、衛生用、畜産用、農業用、建築用、医療用、分離膜、光拡散板及び電池用セパレータ等に利用することができる積層多孔性フィルムに関する。特に、非水電解液２次電池用セパレータとして好適に利用することができる積層多孔性フィルムに関する。

#### 背景技術

[0002] ２次電池は、OA（オフィスオートメーション）、FA（ファクトリーオートメーション）、家電、通信機器等のポータブル電子機器用電源として幅広く使用されている。特に、リチウムイオン２次電池を機器に装備すると容積効率が良くなり、機器の小型化および軽量化につながることから、リチウムイオン２次電池を使用したポータブル機器が増加している。

[0003] 一方、大型の２次電池に関しては、ロードレベリング、UPS（無停電電源装置）、電気自動車等をはじめとして、環境問題に関連する多くの分野で、大型の２次電池を利用することが研究開発されている。中でも、非水電解液２次電池の一種であるリチウムイオン２次電池は、大容量、高出力、高電圧および長期保存性等に優れているため、特に多くの分野で研究開発が進められている。

[0004] 非水電解液２次電池、例えばリチウムイオン２次電池に用いられるセパレータは、正極と負極との間に介在して、両極活物質の接触に伴う短絡を防止すると共に、電解液を保持して導電性を確保する役割を担う部材である。そのため、この種の電池に用いられるセパレータは、絶縁性と微細孔構造を備えている必要があるほか、リチウムイオンの通路を確保するための透気性を備えている必要があり、このような必要性から、多孔性フィルムが一般的に使用されている。

[0005] 非水電解液２次電池のセパレータに用いる多孔性フィルムに関しては、例

例えば特許文献1において、ポリエチレンとポリプロピレンの積層フィルムの製造方法が提案されている。この多孔性フィルムの製造方法の特徴は、原反シート作成時に高いドラフト率で高次構造を制御する点と、低温と高温での延伸を小さい倍率で多段延伸する点にある。

[0006] また、特許文献2には、融点が200℃以下の熱可塑性ポリマー多孔質シートと実質的に安定融点を有しない不織布状シートとを2層以上積層してなる複合体シートが提案されている。

[0007] 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さ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1μm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リチウムイオン2次電池用セパレータが提案されている。

[0008] 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

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 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特性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。

[0010] 安全に寄与する他の特性として、ブレイクダウン特性（以下、「BD特性」という）が挙げられる。このBD特性は、SD特性が発現する温度以上において、SD特性を保持しながら（すなわち、セパレータの微細孔が閉塞した状態を保持しながら）、より高温（150℃以上）の状態までセパレータの形状を維持して、正極と負極をセパレートするというセパレータの耐熱性を示す特性である。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、安全性確保の点からこのBD特性を具備することも重要である。

[0011] しかしながら、不織布を用いた従来のセパレータに関しては、このようなSD特性やBD特性についての配慮が十分ではなかった。例えば前記特許文献3-5には、2次電池用セパレータとして多孔性不織布を使用することが記載されているものの、SD特性およびBD特性については何の配慮もなされておらず、電池の安全性を確保するには十分ではなかった。

[0012] そこで本発明の目的は、不織布層を備えた積層多孔性フィルムに関し、電池用セパレータ、特に非水電解液2次電池用セパレータとして使用した場合に、優れたSD特性とBD特性とを共に発揮する積層多孔性フィルムを提案することにある。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、膜厚が10 $\mu$ m以上である多孔膜層（A層）と、繊維径が1 $\mu$ m以下である不織布層（B層）との少なくとも2層を備えた積層多孔性フィルムであって、所定の温度（；加熱温度）に加熱したオープン内にフィルムを所定時間（；加熱時間）置いて加熱し、加熱する前のフィルムの透気度（AP2）と加熱した後のフィルムの透気度（AP1）とを測定する加熱試験において、150℃～200℃の加熱温度で3分間加熱した時の透気度（AP1）と加熱前の透気度（AP2）との比の値（AP1/AP2）が150℃～200℃の何れの加熱温度でも10以上となることを特徴とする積層多孔性フィルムを提案する。

### 発明の効果

[0014] 本発明の積層多孔性フィルムは、例えば包装用、衛生用、畜産用、農業用、建築用、医療用、分離膜、光拡散板及び電池用として利用できる。また、本発明の積層多孔性フィルムは、優れたSD特性とBD特性を備えているため、電池用セパレータ、特に非水電解液2次電池用セパレータとして好適に利用することができる。

ここで、優れたSD特性とは、一度SD特性が発現してセパレータの微細孔を閉塞すると、BD特性を発揮し得る温度（好ましくは200℃）までSD特性を保持し続けるということである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の実施形態の一例（以下、「本実施形態」という）に係る積層多孔性フィルム（以下、「本積層多孔性フィルム」という）について詳細に説明する。但し、本発明が下記に説明する本実施形態に限定されるものではない。

[0016] [積層多孔性フィルム]

本積層多孔性フィルムは、不織布以外からなり、膜厚が10 $\mu$ m以上である多孔膜層（A層）と、繊維径が1 $\mu$ m以下である不織布層（B層）とを積層してなる構成を備えたものである。かかる積層構成においては、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用した場合に、多孔膜層（A層）がSD特性を機能分担し、不織布層（B層）がBD特性を機能分担するものであるのが好ましい。

[0017] [多孔膜層（A層）]

最初に、多孔膜層（A層）について説明する。

[0018] <熱可塑性樹脂（a）>

多孔膜層（A層）は、熱可塑性樹脂（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（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。

[0019] 多孔膜層（A層）の主成分をなす熱可塑性樹脂（a）は、その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100~150°Cの温度範囲内に有するものが好ましく、特に当該ピーク値を100~145°Cの温度範囲内、その中でも100~140°Cの温度範囲内に有するものが好ましい。

この結晶融解温度のピーク値は、JIS K7121 (ISO 3146) 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°C/分で採取したDSC結晶融解温度のピーク値である。

[0020] 多孔膜層 (A層) の主成分である熱可塑性樹脂 (a) は、上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層の耐薬品性等の観点から、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、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の一つ或いは二種以上の組み合わせからなる混合樹脂が好ましい。

[0021] 前記の熱可塑性樹脂 (a) には、SD特性が損なわれない範囲で、必要に応じて別の熱可塑性樹脂を混合してもよい。

前記の熱可塑性樹脂 (a) に混合させる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、PMMA樹脂等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、フッ素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のエステル系樹脂、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド等のエーテル系樹脂、6ナイロン、6-6ナイロン、6-12ナイロン等のポリアミド系樹脂等の中の一つ或いは二種以上の組み合わせからなる混合樹脂を挙げることができる。

[0022] また、SD特性が損なわれない範囲で、必要に応じて、熱可塑性エラストマー等のゴム成分と呼ばれているものを、前記の熱可塑性樹脂 (a) に添加しても構わない。

当該熱可塑性エラストマーとしては、スチレン・ブタジエン系、ポリオレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、1, 2-ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル系、アイオノマーなどのうち的一种或いは二種以上の組み合わせからなる混合物を挙げることができる。

[0023] <フィラー>

多孔膜層（A層）は、熱可塑性樹脂（a）のほかにフィラーを含有するのが好ましい。言い方を変えると、熱可塑性樹脂（a）を主成分とする前記の樹脂組成物は、フィラーを含有するのが好ましい。その理由は、後述するように環境的にも、生産効率的にも、フィラーを用いて多孔膜を形成する方法が好ましいからである。

[0024] フィラーとしては、無機フィラーと有機フィラーが挙げられる。

無機フィラーの例としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの塩化物、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカなどの酸化物のほか、タルク、クレイ、マイカなどのケイ酸塩等のうち的一种或いは二種以上の組み合わせからなる混合物を挙げることができる。

これらの中でも、本積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして使用した時に、電解液に対する溶解性が低いという観点から、硫酸バリウムが好ましい。

[0025] 有機フィラーとしては、延伸温度においてフィラーが熔融しないように、熱可塑性樹脂（a）の結晶融解ピーク温度よりも高い結晶融解ピーク温度をもつ樹脂粒子が好ましい。中でも、ゲル分率が4～10%程度となるように架橋された樹脂粒子がさらに好ましい。

有機フィラーの例としては、超高分子量ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホ

ン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、メラミン、ベンゾグアニミンなどの熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のうち的一种或いは二種以上の組み合わせからなる混合物を挙げることができる。これらの中でも、架橋されたポリスチレンが特に好ましい。

[0026] 前記のフィラー法を採用して多孔膜層（A層）を形成する場合、多孔構造を発現させる効果を損なわなければ、無機フィラー及び有機フィラーのどちらを使用しても構わないが、耐熱性等の観点から無機フィラーの方がより好ましい。

[0027] フィラーの平均粒径としては、0.1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.3  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。上限値としては、50  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィラーの平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上であれば、フィラーが均一に分散されたフィルムを均一に延伸でき、容易に多孔化することができる点で好ましい。その一方、該平均粒径が50  $\mu\text{m}$ 以下であれば、フィラー充填に伴うフィルムの機械的強度低下を抑制することができるために好ましい。

[0028] フィラーの量は、多孔膜層（A層）の主成分である熱可塑性樹脂（a）100質量部に対して、50質量部以上であるのが好ましい。上限値としては、400質量部以下であるのが好ましく、300質量部以下であるのがより好ましい。フィラーの量が前記50質量部以上であれば、目的とする良好な多孔構造を発現させ易くなるため好ましい。また、フィラーの量が前記400質量部以下であれば、成形時に樹脂焼けなど工程上の不具合を起こすことなく安定した成形加工が可能であるため好ましい。

[0029] <可塑剤>

さらに、熱可塑性樹脂（a）中へのフィラーの分散性を向上させる目的で、可塑剤を加えてもよい。但し、可塑剤を加えずに多孔膜層（A層）を形成することも可能である。

[0030] 本実施形態で用いることができる可塑剤としては、エステル化合物、アミ

ド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、鉱油、パラフィンワックス、液状シリコン、フッ素オイル、液状ポリエーテル類、液状ポリブテン類、液状ポリブタジエン類、カルボン酸塩、スルホン酸塩、アミン塩、カルボン酸化合物、フッ素系化合物等を挙げることができる。

[0031] 更に具体的には、アミド化合物としては、エチレンビスステウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等が、エステル化合物としては、テトラグリセリントリステアレート、グリセリントリステアレート、ステアリルステアリレート、エチレンカーボネート、ジステアリルカーボネート、ジオクチルナフタレート等が、アルコール類としては、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ドデシルフェノール等が挙げられる。

また、アミン化合物としてはジヒドロキシエチルステアリルアミン、ラウリルアミン等が挙げられ、アミン塩化合物としてはステアリルジメチルベタイン、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、エポキシ化合物としてはエポキシ大豆油等が挙げられ、エーテル化合物としてはトリエチレングリコール等が挙げられ、鉱油としては灯油、ナフテン油等が挙げられ、合成ワックスとしてはパラフィンワックス等が挙げられ、カルボン酸塩としてはステアリン酸カルシウム、オレイン酸ナトリウム等が挙げられ、カルボン酸としてはステアリン酸、カプロン酸等が挙げられ、スルホン酸塩としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、スルホン結合を有する化合物としてはスルホラン、ジプロピルスルホン等が挙げられる。

[0032] 以上に列挙した可塑剤の中でも、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用途に鑑みると、融点が25℃以上である可塑剤、中でも沸点が140℃以上である可塑剤が好ましい。

ここで、「融点が25℃以上」とは、DSC（示差走査熱量計）により結晶融解ピーク温度を測定した時に、当該結晶融解ピーク温度が明確に25℃以上を示す場合か、もしくは、25℃での動粘度が100000mm<sup>2</sup>/秒以

上である場合であると定義する。

「沸点が140℃以上」とは、沸点が明確に140℃以上ある場合か、もしくは、140℃1時間加熱した後の質量が加熱前の質量に対して10%以上減少しない場合であると定義する。

[0033] 可塑剤の量は、多孔膜層（A層）を形成する全形成原料としての樹脂組成物100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは0.3質量部以上であり、更に好ましくは0.5質量部以上である。一方で、30質量部以下が好ましく、より好ましくは20質量部以下であり、更に好ましくは10質量部以下である。可塑剤の量が0.1質量部以上であれば、目的とする良好な延伸性を発現させることができ、均一な多孔構造になり易くなるため好ましい。また、可塑剤の量が30質量部以下であれば、フィルム成形の際に樹脂焼けや目ヤニなど工程上の不具合が起こり難くなるために好ましい。

[0034] なお、多孔膜層（A層）、言い換えれば多孔膜層（A層）の形成原料としての樹脂組成物には、一般に樹脂組成物に配合される添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤等を配合してもよい。

[0035] <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。10%以上であれば、ある程度連通性を確保することで透気度が確保できるから（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるから）、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低くすることができ、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、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使用する場合に、膜厚が薄くてもシャットダウン機能を確保することができるから、セパレータとして好適に使用することができる。

[0036] <平均孔径>

多孔膜層（A層）の平均孔径については、 $0.001\mu\text{m}$ 以上、特に $0.005\mu\text{m}$ 以上、その中でも特に $0.01\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。多孔膜層（A層）の平均孔径が $0.001\mu\text{m}$ 以上であれば、ある程度連通性を確保することで透気度が確保できるから（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるから）、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低くすることができ、セパレータとして使用することに好適となる。一方、上限に関しては、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。平均孔径が $1\mu\text{m}$ 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使用する場合に、膜厚が薄くてもシャットダウン機能を確保でき、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ロメータの装置を用いて測定することができる。

[0037] <透気度>

多孔膜層（A層）の透気度は、 $5000\text{秒}/100\text{ml}$ 以下、特に $1000\text{秒}/100\text{ml}$ 以下、中でも特に $500\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であるのが好ましい。多孔膜層（A層）の透気度が、 $5000\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であれば、ある程度連通性を確保することで透気度が確保できるから（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるから）、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 $1000\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であれば電気抵抗を低くすることができ、セパレータとして使用することに好適となる。

一方、下限に関しては、 $10\text{秒}/100\text{ml}$ 以上、特に $15\text{秒}/100\text{ml}$ 以上、中でも特に $20\text{秒}/100\text{ml}$ 以上であるのが好ましい。多孔膜層（A層）の透気度が、 $10\text{秒}/100\text{ml}$ 以上であれば、電気絶縁性を確保することが可能となる。

[0038] [不織布層（B層）]

次に、不織布層（B層）について説明する。

## [0039] &lt;繊維径&gt;

不織布層（B層）は、繊維径が1  $\mu\text{m}$ 以下の不織布層である。繊維径が1  $\mu\text{m}$ 以下であることにより、不織布層（B層）の厚さ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一性を確保することができ、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  $\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

## [0040] &lt;熱可塑性樹脂（b）&gt;

不織布層（B層）は、熱可塑性樹脂（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（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。

[0041] 不織布層（B層）の主成分をなす熱可塑性樹脂（b）は、前記熱可塑性樹脂（a）の結晶融解温度のピーク値よりも高い温度領域に結晶融解温度のピーク値を有する熱可塑性樹脂であるのが好ましい。中でもその結晶融解温度のピーク値が、200°C以上の領域、その中でも250°C以上の領域、その中でも特に300°C以上の領域にある熱可塑性樹脂が好ましい。

[0042] 熱可塑性樹脂（b）の種類としては、例えば、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的一种或いは二種以上の組み合わせからなる混合樹脂が好ましい。中でも、耐熱性の観点からアラミド、ポリイミドが特に好ましい。

[0043] なお、不織布層（B層）、言い換えれば不織布層（B層）の形成原料としての樹脂組成物には、一般に樹脂組成物に配合される添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤等を配合してもよい。

## [0044] &lt;透気度&gt;

不織布層（B層）の透気度は、100秒/100ml未満、特に50秒/

100m l 未満、中でも特に15秒／100m l 未満であるのが好ましい。100秒／100m l 未満であれば、ある程度連通性を確保することで透気度が確保できるから（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるから）、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低くすることができ、セパレータとして使用することにより好適となる。

[0045] <空孔率>

不織布層（B層）の空孔率は、50%以上、特に70%以上、中でも特に80%以上であるのが好ましい。50%以上であれば、ある程度連通性を確保することで透気度が確保できるから（すなわち、透気度を数値的に小さくすることができるから）、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低くすることができ、セパレータとして使用することにより好適となる。一方、上限に関しては、特に限定しないが、98%以下が好ましく、より好ましくは95%以下である。空孔率が98%以下であると、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使用する場合に、ブレイクダウン機能を確保でき、セパレータとして好適に使用することができる。

[0046] [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（A層）および（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）および（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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] [厚さ]

本積層多孔性フィルム全体の膜厚は、 $11\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上である。また上限としては、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 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、 $11\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 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。

[0050] 各層の膜厚に関しては、多孔膜層(A層)の膜厚は $10\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。多孔膜層(A層)の膜厚が $10\mu\text{m}$ 未満であると、そのハンドリング性が非常に低下し、また、強度的にも大きく低下するので好ましくない。また、電池用セパレータとして使用する場合は、SD特性を十分に発揮することが困難となる。この理由は、SD特性が、加熱によって多孔膜の孔が樹脂の流動化により閉塞する特性であると考えた場合、 $10\mu\text{m}$ 未満ではその樹脂の絶対量が不足するので、SD特性が十分に発揮できないと考えられるからである。この観点から、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)の膜厚は $10\mu\text{m}$ 以上であることが重要であり、好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上である。また上限としては、多孔膜層(A層)の膜厚は $50\mu\text{m}$ 未満であるのが好ましく、特に $40\mu\text{m}$ 未満、中でも特に $30\mu\text{m}$ 未満であるのが好ましい。多孔膜層(A層)の膜厚が $50\mu\text{m}$ 未満であれば、多孔性フィルム全体の膜厚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。

[0051] 他方、不織布層(B層)の膜厚(B層を2層以上含有する場合は各B層の膜厚)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は、不

織布層（B層）は特にBD特性の向上に寄与することができればよく、不織布層（B層）の膜厚が小さければ本積層多孔性フィルム全体の膜厚を小さくでき、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、膜厚の下限としては、BD特性を発現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3  $\mu\text{m}$ 以上である。不織布層（B層）の膜厚を1  $\mu\text{m}$ 以上とすることで、BD特性をより向上させることが可能である。

[0052] [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。

[0053] 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）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、製造工程の簡略さや生産性の観点等から、多孔膜層（A層）の上に不織布層（B）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）上に不織布層（B）を直接形成して積層する方法について説明する。

[0054] <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、チューブ状の何れであってもよい。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等から、平面状であるのがより好ましい。

[0055] 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解し、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。

[0056] 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（i）樹脂と流動パラフィン等の可塑剤とを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た後、延伸するか、或いは原反シートを延伸した後、溶媒に浸漬して前記可塑剤を溶出させるかする湿式法、（ii）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乾式法、（iii）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、その他の方法を挙げることができ、いずれの方法によって多孔構造を備えたフィルムを製造してもよい。

これらの中で、（i）湿式法は、有機溶媒を大量に使う点等から効率的ではなく、また環境的にも好ましくない。（ii）乾式法は、製膜時の成形性の安定性が難しく、また非常に微妙な制御で多段延伸を行って多孔構造を発現させるため、生産性に劣るという点でも好ましいとは言えない。これに対して、（iii）フィラー法は、大量の有機溶媒を使用する必要がないばかりか、原反シートの作製および延伸を簡単に行うことができることから、他の手法よりも効率的に多孔膜を得ることができる点で好ましい。このように、環境的観点や生産効率の観点などから、フィラー法か、或いは、必要に応じてフィラー法に溶媒抽出法（溶媒抽出法に関しては、日本特許3050021号公報に記載された方法を参照されたい。）を組み合わせた方法を採用するのが好ましい。

よって、ここでは、多孔膜層（A層）の製造方法の好ましい例として、フィラーを配合した樹脂組成物をTダイ押出法によって押出して原反シートを

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。

[0057] 先ず、多孔膜層（A層）を構成する樹脂組成物を作製する。

この場合、熱可塑性樹脂、フィラー、可塑剤等の原材料を、好ましくはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー型ミキサー等を用いて混合するか、或いは袋の中に全組成物を入れてハンドブレンドにて混合するかした後、例えば一軸或いは二軸押出機或いはニーダー等で熔融混練してペレット化すればよい。より好ましくは二軸押出機を用いるのがよい。

[0058] 次に、ペレット原料を熔融し、Tダイから押出してフィルム状に押出成形し、キャストロールで冷却固化する。

[0059] この場合、使用するTダイのギャップは、最終的に必要なフィルムの膜厚、延伸条件、ドラフト率、各種条件等から決定するのがよい。好ましいTダイのギャップの目安としては、0.1mm以上であるのが好ましく、特に好ましくは0.5mm以上である。上限は3.0mm以下であるのが好ましく、特に好ましくは1.0mm以下である。前記範囲内であれば、生産速度や生産安定性といった生産面で好ましい。

[0060] 押出成形における押出温度は、樹脂組成物の流動特性や成形性等によって適宜調整するのが好ましい。好ましい目安としては、150℃以上が好ましく、180℃以上がより好ましい。また上限については、300℃以下が好ましく、280℃以下がより好ましい。150℃以上の場合、熔融樹脂の粘度が十分に低く、成形性に優れているため好ましい。一方、300℃以下では樹脂組成物の劣化を抑制できるため好ましい。

[0061] キャストロールによる冷却温度は120℃以下が好ましい。これは、押出された熔融樹脂がキャストロールへ粘着し、巻き付いてしまうなどのトラブルが起こりにくく、効率よくシート化することが可能であるためである。

[0062] 次に、前記のようにして得られた原反フィルムを延伸する。

[0063] 延伸法については、ロール延伸法、圧延法、テンター延伸法、同時二軸延伸法などの手法があり、これらを単独あるいは2つ以上組み合わせて、一軸

延伸あるいは二軸延伸を行えばよい。

二軸延伸を行う場合は、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。但し、各延伸工程で延伸条件を選択でき、かつ多孔構造を制御し易い点で、逐次二軸延伸がより好ましい。

[0064] 逐次二軸延伸を行う場合、延伸条件（例えば延伸温度や延伸倍率）は、用いる樹脂組成物の組成、結晶融解ピーク温度、結晶化度等によって適宜調整するのが好ましい。但し、好ましい目安は次の通りである。

縦延伸での延伸温度は、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ 以上、更に好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、上限としては、 $130^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $110^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲である。

縦延伸倍率は、2倍以上が好ましく、3倍以上がより好ましく、更に好ましくは4倍以上である。また、上限としては10倍以下が好ましく、より好ましくは8倍以下、更に好ましくは7倍以下である。

前記範囲内で縦延伸を行うことで、延伸時の破断を抑制しつつ、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 $100^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは $110^{\circ}\text{C}$ 以上、更に好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、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 $140^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲である。

横延伸倍率は2倍以上が好ましく、3倍以上がより好ましく、更に好ましくは4倍以上である。また、上限としては10倍以下が好ましく、より好ましくは8倍以下、更に好ましくは7倍以下である。

前記範囲内で横延伸することで、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。

前記延伸工程の延伸速度は、 $500\%$ /分以上が好ましく、より好ましくは $1500\%$ /分、更に好ましくは $2500\%$ /分である。一方で上限値は、 $12000\%$ /分以下が好ましく、より好ましくは $10000\%$ /分以下

、更に好ましくは8000%/分以下である。

[0065] 次に、このようにして得られた二軸延伸フィルムを、寸法安定性の改良等を目的として、130～170℃程度の温度で熱処理（熱固定化ともいう）を行い、その後均一に冷却した後、巻き取るようにするのがよい。熱処理工程中には、必要に応じて3～15%の弛緩処理を施してもよい。

このような熱処理により、積層多孔性フィルムの熱寸法安定性が一層良好になる。

[0066] なお、用いる樹脂の種類、フィラーの種類、可塑剤の種類、およびこれらの量や組成比、延伸条件（延伸倍率、延伸温度等）を調整することにより、多孔膜層（A層）の物性（例えば厚み、透気度、空孔率など）を調整することができる。

[0067] <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、電界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。

[0068] 電界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（b）を溶媒に溶解させて高分子溶液を作製する工程、（2）捕集基板上にセットした多孔膜層（A層）上に、前記工程（1）で作製した高分子溶液を用いた電界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。

[0069] ここで電界紡糸法とは、電極間で電界（電場）を発生させた空間に、樹脂を溶媒に溶解させた高分子溶液を捕集電極に向けて引き出す（紡糸する）ことにより不織布を得る方法である。この方法を使うことにより、繊維径として1μm以下である不織布を簡単に得ることが可能となる。

[0070] 次に、電界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。

[0071] （工程（1））

電界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（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（b）を十分に溶解し、かつ、電界紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、捕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（b）への溶解性およ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。

[0072] 熱可塑性樹脂（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-ジオキサン、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、アセトニトリル、ブチレンカーボネート、ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、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-メチルオキサゾリジン-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よい。特に、電界紡糸法においては、溶液粘度と溶媒蒸発速度が、形成する紡糸の平均の繊維径に大きな影響を与えるので、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可能となる。

[0073] 高分子溶液中の熱可塑性樹脂（b）の樹脂濃度は0.05～20質量%であることが好ましい。該濃度が0.05質量%より小さいと、濃度が低すぎるため紡糸が困難となり、不織布を形成することが困難となる。また、20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、粘度が高くなり電界紡糸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0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

[0074] このようにして得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、そのノズルと捕集電極間に電場を発生させ、そのノズルから高分子溶液を電界によって引き出して紡糸すればよい。この際、ノズルの直径は0.1～2mm程度であることが好ましい。また、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。

[0075] 電極間に電界を発生させる方法としては、例えば、一方の電極（捕集電極）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。

[0076] 紡糸する際の溶液温度は、0℃～溶媒の沸点の温度範囲内とするのが好ましく、室温でも容易に紡糸可能である。

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%であれば電界紡糸可能である。より好ましくは相対湿度20～60%、中でも特に相対湿度を30%以下とするのが好ましい。

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および膜厚を制御することが可能である。

[0077] （工程（2））

捕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、溶媒が蒸発して繊維状物質を形成する。この際、この捕集基板上の多孔膜層（A層）に捕集された時点では少なくとも1μm以下の繊維径をもつ不織布が形成される。

通常室温（20℃前後）であれば、多孔膜層（A層）に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で紡糸してもよい。

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°C以上が好ましく、より好ましくは5°C以上、更に好ましくは10°C以上である。一方で上限としては、80°C以下が好ましく、より好ましくは70°C以下、更に好ましくは50°C以下である。

[0078] 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）の膜厚や坪量を制御することができる。

[0079] 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行うようにしても、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、紡糸をノズルに依存しないので、幅の広い不織布を効率的に作製できる点にある。

[0080] 以上のように電界紡糸法によって作製した不織布は、従来の乾式および湿式法で作製された不織布に比べ、かなり緻密な構造にすることができる。このため、例えば中間層にフィラーを配合した場合に、従来の乾式および湿式法で作製された不織布では当該フィラーが脱落してしまうことがあったが、電解紡糸法によって作製した不織布を用いることにより、その緻密な構造によって、フィラーの脱落を防ぐことができる。この観点からも、電界紡糸法を採用することは有利である。

[0081] なお、（A層）に（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、（A層）と（B層）間に接着を担う層を介在させても構わない。また、予め（A層）にコロナ処理や親水化処理等の事前処理をしても構わない。

さらにまた、接着性の向上およ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。例えば、一对の平板間または金属製ロール間にて加熱状態で圧着することにより、より平坦性の良い積層多孔性フィルムを作成することができる。ロールプレスの条件としては、たとえば金属製ロール使用の場合、線圧30～400kg/cmの範囲内を例示することができるが、多孔構造、特に透気度に影響を与えない範囲で、加熱しても問題ない。前記

のロールプレスは、多孔構造が損なわれない限り、複数回行って構わない。

[0082] [積層多孔性フィルムの物性]

次に、本積層多孔性フィルムの各種物性について説明する。

[0083] <透気度>

透気度は、フィルム膜厚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が空気が通り抜け易く、数値が大きい方が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膜厚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膜厚方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とは、フィルム膜厚方向の孔のつながり度合いである。

[0084] 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、電池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（AP2）は、10秒～10000秒/100mlであるのが好ましい。より好ましくは10～3000秒/100mlであり、更に好ましくは10～1000秒/100mlであり、その中でも特に好ましくは90秒/100ml以上である。

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。その一方、10000秒/100ml以下であれば、連通性が良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は、その透気度は10～1000秒/100mlであるのが好ましい。

[0085] <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は、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°C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°C以上、更に好ましくは120°C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°C以下が好ましく、より好ましくは145°C以下、更に好ましくは140°C以下である。SD特性を発現する温度が100°C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°C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°C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。

[0086] なお、SD特性の発現の有無を判断する方法として、特定の温度に加熱を行い、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（ $AP1/AP2$ ）を検討する方法を挙げることができ、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。 $AP1/AP2$ の値については、好ましくは20以上、より好ましくは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以上の場合には、AP1の値が大きくなっている、すなわち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。

[0087] 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度まで、例えば200°C程度まで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。そのため、150~200°Cの全ての加熱温度範囲において $AP1/AP2$ が10以上であることが重要であり、特に20以上、中でも特に30以上であるのが好ましい。

[0088] 本積層多孔性フィルムが、上記のようなSD特性を得るためには、組成に関しては、前述したように、多孔膜層（A層）の主成分をなす熱可塑性樹脂

(a) として、結晶融解温度のピーク値が100～150℃の温度範囲内に有する樹脂、特に当該ピーク値を100～145℃の温度範囲内に有する樹脂、その中でも特に100～140℃の温度範囲内に有する樹脂を用いることが好ましい。

また、構造に関しては、多孔膜層（A層）の最大孔径が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。

そしてまた、上記のようなSD特性を得るためには、多孔膜層（A層）が延伸されていることが好ましい。

[0089] <BD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には、上記のSD特性に加えて、BD特性を備えることが好ましい。すなわち、SD特性が発現する温度以上の高温まで、例えば150℃以上、好ましくは200℃以上までセパレータの形状を維持し得る耐熱性を備えていることが好ましい。200℃以上（例えば220℃）までセパレータの形状を維持することができれば、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、電池の安全面でより有効となる。

よって、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、優れたSD特性とBD特性を併せもつことにより、電池の安全性により一層寄与することができる。

[0090] 具体的には、本積層多孔性フィルムは、200℃以上、例えば220℃において、セパレータとしての形状を維持することができる耐熱性（すなわちBD特性）を備えているのが好ましい。200℃以上、例えば220℃において、セパレータとしての形状を維持することができれば、十分に安全性を確保された電池を提供することができる。

さらに言えば、250℃以上、例えば250℃において、セパレータとしての形状を維持することができる耐熱性（BD特性）を備えていることがより好ましい。

[0091] 本積層多孔性フィルムが、上記のようなBD特性を得るためには、組成に関して言えば、前述したように、不織布層（B層）の主成分をなす熱可塑性樹脂（b）として、多孔膜層（A層）の主成分をなす熱可塑性樹脂（a）の結晶融解温度のピーク値よりも高い温度領域に結晶融解温度のピーク値を有する熱可塑性樹脂を用いるのが好ましく、中でもその結晶融解温度のピーク値が、200℃以上の領域、その中でも250℃以上の領域、その中でも特に300℃以上の領域にある熱可塑性樹脂を用いるのが好ましい。

また、上記のようなBD特性を得るためには、電界紡糸法により不織布層（B層）を形成し、B層の繊維径を小さくすると共にB層の膜厚を薄くするのが好ましい。

[0092] <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、更に好ましくは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、多孔性フィルムの機械強度の著しい低下を抑制することができる。

[0093] なお、空孔率は、フィルムの実質量 $W_1$ 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 $W_0$ 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。

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

[0094] [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、化学的または溶剤また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。

「不織布以外」とは、不織布以外の方法で造られた多孔体を指す。具体的には、延伸等を行うことにより該シートを多孔化させた多孔質フィルムや物理発泡や化学発泡等を用いた発泡体などを指す。

「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質フィルムや、物理発泡や化学発泡等を用いた発泡体などからなるシートを指す。

す。

[0095] 一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいい（日本工業規格 J I S K 6 9 0 0）、一般的に「シート」とは、J I Sにおける定義上、薄く、一般にその厚さが長さとの幅のわり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。

[0096] 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。

また、「X～Y」（X、Yは任意の数字）と記載した場合、特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より大きくことが好ましい」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。

## 実施例

[0097] 次に実施例及び比較例を示し、本発明の積層多孔性フィルムについて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例に示す測定値および評価は次のように行った。なお、積層多孔性フィルムの引き取り（流れ）方向を「縦」方向、その直角方向を「横」方向と記載する。

[0098] （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。

[0099] (2) 積層多孔性フィルム全体の膜厚

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箇所膜厚を測定し、その平均値を全膜厚として示した。

[0100] (3) 多孔膜層（A層）の膜厚

積層多孔性フィルムの断面を切り出し、走査型電子顕微鏡（S-4500、日立製作所社製）にて多孔膜層（A層）の膜厚を30点観察して測定し、その平均値をA層の膜厚として示した。

[0101] (4) 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。

[0102] (5) SD特性

巻き状態のフィルムを80mm角に切り出し、切り出したフィルムの透気度（AP2）を測定した。

次に、切り出したフィルムを、中央部に40mmφの穴が空いたアルミ板の間にはさみ、周囲をクリップで固定し、所定の加熱温度に設定したオーブン（容積：216L、電力：2.7kW、空気雰囲気下）にフィルムサンプルを入れ、加熱して3分後に取り出し、その透気度（AP1）を測定した。

加熱前の透気度（AP2）と比較して、AP1/AP2の値が10以上になった場合はSD特性が発現したとして「○」と評価し、10未満の場合はその特性が発現していないとして「×」と評価した。

オーブンは、タバイエスペック社製、タバイギヤオーブンGPH200を使用した。

[0103] (6) BD特性

巻き状態のフィルムを80mm角に切り出し、切り出したフィルムを、中央部に穴が空いたテフロン膜とアルミ板との間にはさみ、周囲をクリップで

固定した。220°Cの加熱温度に設定したオーブン（容積：216 L、電力：2.7 kW、空気雰囲気下）にサンプルを入れ、設定温度に再び達してから3分後に取り出し、フィルムの状態を確認して形状維持性能を判断した。

フィルムの形状が維持されている場合は「○」と評価し、形状が維持できずに破膜した場合は「×」と評価した。

オーブンは、タバイエスペック社製、タバイギヤオーブンGPH200を使用した。

[0104] (7) 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なく均一な場合は「○」と評価し、濃淡があって不均一の場合は「×」と評価した。

[0105] [実施例および比較例]

次に、実施例及び比較例での製造方法について説明する。

[0106] <多孔膜層（A層）の原料>

使用した原料は次の通りである。

PE-1：高密度ポリエチレン（プライムポリマー社製「7000FP」、MFR：0.04 g/10分、結晶融解ピーク温度：132°C）

PE-2：高密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製「ノバテックHDHY530」、MFR：0.55 g/10分、結晶融解ピーク温度：134°C）

PE-3：直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製「ノバテックLLFW20G」、MFR：1.0 g/10分、結晶融解ピーク温度：124°C）

PE-4：低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製「ノバテックLDLF441」、MFR：2.0 g/10分、結晶融解ピーク温度：113°C）

PE-5：高密度ポリエチレン（プライムポリマー社製「2200J」、M

FR : 5. 2 g / 10分、結晶融解ピーク温度 : 131°C)

PE-6 : 超高分子量ポリエチレン (Ticona社製「GHR8110」、  
粘度平均分子量 : 50万、結晶融解ピーク温度 : 133°C)

PE-7 : 超高分子量ポリエチレン (三井化学社製「ハイゼックス145M」、  
粘度平均分子量 : 100万、結晶融解ピーク温度 : 135°C)

PP-1 : ホモポリプロピレン (プライムポリマー社製「F300SV」、  
MFR : 3.0 g / 10分、結晶融解ピーク温度 : 163°C)

FL-1 : 硫酸バリウム (堺化学社製「B-55」、平均粒径0.6 μm)

FL-2 : 硫酸バリウム (堺化学社製「B-54」、平均粒径1.2 μm)

FL-3 : 炭酸カルシウム (日東粉化社製「NS#1000」、平均粒径1.2 μm)

PL-1 : 12-ヒドロキシオクタデカン酸 (豊国精油社製「HCOP」、  
融点85°C)

PL-2 : ジペンタエリスリトールヘキサオクタノエート (三菱化学社製「  
D-600」、融点-39°C)

PL-3 : パラフィンワックス (日本精蠟社製「130」、融点58°C)

[0107] <多孔膜層 (A層) の作製方法>

I-1~I-4については、表1に示した原料からなる組成物を、ミキサーを用いて混合した後、40mmφ単軸押出機を用いて熔融混練し、リップギャップ1mmのインフレダイを使用して200°C、押出量20kg/hで押し出し、エアリングで冷却固化して原反シートを作製した。次に、表1に示した条件で縦方向にロール延伸した後、表1に示した条件で横方向にテンター延伸して多孔膜を作製した。

多孔膜層 (A層) に関する詳細条件と各種物性について表1に示す。

[0108] I-5については、PE-3/PE-4/FL-3/PL-2=27/4/5/64の質量割合で、ミキサーを用いて混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練し、これをインフレーション成形して原反シートを作製した。次に、表1に示した条件で縦方向にロール延伸した後、表1に示した条件で横

方向にテンター延伸して多孔膜を作製した。

多孔膜層（A層）に関する詳細条件と各種物性について表1に示す。

[0109] I-6については、表2に示した樹脂をそれぞれ別の二軸押出機を用いて熔融混練し、リップギャップ4mmのTダイを使用して、190°Cの押出温度、押出量10kg/hで、共押出によってPP-1/PE-5/PP-1の2種3層の積層原反シートを作製した。なお、層厚み比は、PP-1/PE-5/PP-1=1/1/1とした。

次に、この2種3層の積層原反シートを、120°Cに加熱された熱風循環オープン中で24時間放置して熱処理した。続いて、熱処理した積層原反シートを、ロール延伸機にて25°Cで1.7倍縦延伸（低温延伸）した後、更に100°Cで2.0倍縦延伸（高温延伸）して多孔膜を作製した。

多孔膜層（A層）に関する詳細条件と各種物性について表2に示す。

[0110] I-7については、PE-6/PE-7/PL-3=8/16/76の質量割合からなる混合物を、ミキサーを用いて混合した後、40mmφ二軸押出機を用いて熔融混練し、リップギャップ2mmのTダイを使用して170°C、押出量10kg/hで押し出し、インフレーション成形して原反シートを作製した。

次に、得られた原反シートを40°Cにて縦方向に2.5倍ロール延伸後、110°Cの温度にて横方向に6倍テンター延伸し、得られたフィルムを65°Cのイソプロパノール中に浸漬してフィルム中からパラフィンワックスを抽出除去することによりフィルム内部に空孔を形成させた。そして、得られたフィルムを、ロール延伸機を用いて115°Cの温度で熱処理（熱固定）を行った後に冷却した。熱固定に際しては、ロール速比を調整し、縦方向の延伸倍率が1.2倍となるようにし、多孔膜を作製した。

多孔膜層（A層）に関する詳細条件と各種物性について表1に示す。

[0111]

[表1]

種類	A層の組成物			縦延伸		横延伸		A層の膜厚 μm	A層の透気度 秒/100ml	A層の空孔率 %
	樹脂	ファイラ-	可塑剤	倍率(倍)	温度(°C)	倍率(倍)	温度(°C)			
I-1 (下段:質量比)	PE-1	FL-1	PL-1	4.0	70	3.0	128	20	74	61
	47.5	50.0	2.5							
I-2 (下段:質量比)	PE-1	FL-1	PL-1	4.0	70	3.0	125	8	31	55
	47.5	50.0	2.5							
I-3 (下段:質量比)	PE-2	FL-1	PL-1	3.0	60	3.5	120	18	59	57
	47.5	50.0	2.5							
I-4 (下段:質量比)	PE-1	FL-2	PL-1	4.0	80	5.0	125	12	48	65
	47.5	50.0	2.5							
I-5 (下段:質量比)	PE-3+PE-4	FL-3	PL-2	3.0	50	-	-	65	120	54
		64.0	5.0							
I-7 (下段:質量比)	PE-6+PE-7	-	PL-3	2.5	40	6.0	110	25	398	41
	8.0/16.0	-	76.0							

[0112] [表2]

種類	A層の組成物		縦延伸(低温延伸)		縦延伸(高温延伸)		A層の膜厚 μm	A層の透気度 秒/100ml	A層の空孔率 %
	樹脂	ファイバー	倍率(倍)	温度(°C)	倍率(倍)	温度(°C)			
I-6 (下段:質量比)	PP-1/PE-5/PP-1	-	1.7	25	2.0	100	20	452	42
	100/100/100	-	-	-	-	-	-	-	-

[0113] <不織布層 (B層) および積層多孔性フィルムの作製>

不織布層（B層）を作製する樹脂として、ポリアミド66（宇部興産社製、UBEナイロン2026）を選択し、溶媒として蟻酸を用いて、10質量%のナイロン溶液II-1を作製した。

同様に、不織布層（B層）を作製する樹脂として、メタ系アラミド樹脂（帝人社製、コーネックスパウダー）を選択し、溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを用いて、10質量%のアラミド溶液II-2を作製した。

[0114] 次に、表1に記載の各種多孔膜層（A層）を捕集電極にセットし、表3に示したB層溶液（電界紡糸溶液）を用いて、表3に示した条件で電界紡糸法を実施し、多孔膜層（A層）上に直接不織布層（B層）を形成し、積層多孔性フィルムを作製した。

電界紡糸法においては、前記溶液をノズル（テルモ製、ノズル径0.8mm）に供給することによって、そのノズルと捕集電極間に電場を発生させ、そのノズルから溶液を電界によって引き出して紡糸を行った。

また、溶液中の樹脂濃度は10質量%、紡糸する際の溶液温度は23℃、紡糸温度は23℃、電極間距離は20cm、電場の強度は2kVであった。

作製したそれぞれの積層多孔性フィルムの物性を表4に示す。

[0115] 比較例2及び3に関しては、不織布層（B層）を作成する樹脂として、ポリアミド66（宇部興産社製、UBEナイロン2026）、ポリエチレンテレフタレート（三菱化学社製、ノバペックス U110）をそれぞれ選択した。また、1μmより大きい繊維径の不織布層（B層）を得るために、メルトブロー法によってナイロン不織布およびPET不織布を作製した。そして、比較例3においては、2種類の不織布を熱融着にて積層し、積層多孔性フィルムを得た。

なお、比較例3についてはそのままでは膜厚が厚く、比較できないので、温度120℃、線圧80kgf/cmの条件にて金属ロールでロールプレスを行った。

作製したそれぞれの積層多孔性フィルムの物性を表4に示す。

[0116]

[表3]

種類	A層	B層溶液	印加電圧	紡糸時間	層構成	全膜厚	透気度	繊維径
			KV	分		$\mu\text{m}$	秒/100ml	$\mu\text{m}$
実施例1	I-1	II-1	12	10	A/B	22	103	0.5
実施例2	I-3	II-1	12	20	B/A/B	22	75	0.5
実施例3	I-4	II-1	12	10	B/A/B	14	62	0.5
実施例4	I-1	II-2	30	10	B/A/B	23	94	0.4
実施例5	I-3	II-2	30	20	B/A/B	24	96	0.4
実施例6	I-5	II-2	30	10	B/A/B	70	135	0.4
実施例7	I-6	II-2	30	20	B/A/B	26	484	0.4
実施例8	I-7	II-2	30	20	B/A/B	31	427	0.4
比較例1	I-2	II-1	12	20	B/A/B	12	45	0.5
比較例2	I-1	ナイロン不織布目付10g/m <sup>2</sup> , 厚み100 $\mu\text{m}$			A/不織布	110	80	2.5
比較例3		PET不織布目付110g/m <sup>2</sup> , 厚み100 $\mu\text{m}$ ナイロン不織布目付10g/m <sup>2</sup> , 厚み80 $\mu\text{m}$			不織布/ 不織布	175	10	2.5
比較例4	I-1	—	—	—	A	20	74	—

[0117]

[表4]

種類	AP2 秒/100ml	SD特性(上段:AP1/AP2、下段:SD特性発現有無)										総合評価	BD特性 220°C	均一性 外觀	
		120°C	130°C	140°C	150°C	160°C	200°C	120°C	130°C	140°C	150°C				160°C
実施例1	103	1.0 x	2.0 x	29.5 ○	481.3 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例2	75	1.0 x	2.7 x	42.9 ○	707.0 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例3	62	1.0 x	2.5 x	46.8 ○	751.7 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例4	94	1.0 x	1.9 x	34.4 ○	578.7 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例5	96	1.0 x	2.1 x	32.5 ○	611.6 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例6	135	1.0 x	3.4 x	38.8 ○	477.2 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例7	484	1.0 x	3.7 x	13.6 ○	134.5 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
実施例8	427	1.0 x	3.5 x	13.0 ○	134.2 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	○
比較例1	45	1.2 x	4.4 x	62.3 ○	1066.7 ○	0.2 x	0.2 x	0.2 x	0.2 x	0.2 x	0.2 x	0.2 x	x	○	○
比較例2	80	1.1 x	2.4 x	37.9 ○	634.5 ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	∞ ○	○	○	x
比較例3	10	1.0 x	0.9 x	1.0 x	0.9 x	0.9 x	0.9 x	0.9 x	0.9 x	0.9 x	0.8 x	0.8 x	x	○	x
比較例4	74	1.0 x	2.1 x	30.5 ○	502.1 ○	0.3 x	0.3 x	0.3 x	0.3 x	0.3 x	0.3 x	0.3 x	x	○	○

[0118] 表4の結果をみると、多孔膜層（A層）の厚さが10μm未満であり、且つ160°C～200°Cの加熱温度でのAP1/AP2が10未満（特に1未

満)である比較例1の積層多孔性フィルムと、多孔膜層(A層)の厚さが10 $\mu$ m以上であり、且つ150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの加熱温度でのAP1/AP2がいずれも10以上(特に100以上)である実施例の積層多孔性フィルムとを比較すると、多孔膜層(A層)の厚さが10 $\mu$ m未満で、且つ160 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの加熱温度でのAP1/AP2が10未満(特に1未満)では、SD特性を150~200 $^{\circ}$ Cで保持することが困難であることが分かった。

また、繊維径が1 $\mu$ mより大きく、且つ160 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの加熱温度でのAP1/AP2が10未満(特に1未満)である比較例2については、不織布層(B層)の膜厚が厚くなり、かつ目視で判断した場合、その繊維の分布ムラが大きかったことから外観的にも問題があった。電池用セパレータとして使用する場合を考えると、比較例2で得た積層多孔性フィルムは、物性の均一性が悪く、電池用セパレータとして使用することができないものであった。

比較例3については、PET不織布とナイロン不織布を積層した構成では、SD特性が発現しなかった。比較例4については、多孔膜層(A層)のみからなる構成では、BD特性が発現しなかった。

[0119] これに対し、実施例1~8で得られた積層多孔性フィルムは、いずれも多孔膜層(A層)の厚さが10 $\mu$ m以上であり、不織布層(B層)の繊維径が1 $\mu$ m以下であり、しかも150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの加熱温度でのAP1/AP2がいずれも10以上(特に100以上)であるという条件を満足するものであり、いずれも140 $^{\circ}$ CではSD特性を発現し、且つ、150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの温度においてもSD特性を維持し、さらには、200 $^{\circ}$ C以上の高温においても(220 $^{\circ}$ C)形状を維持することができる耐熱性を備えていることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0120] 本発明の積層多孔性フィルムは、優れたSD特性とBD特性を併せ持つため、その優れた特性から、特に電池用セパレータとして好適に利用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上である多孔膜層（A層）と、繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下である不織布層（B層）との少なくとも2層を備えた積層多孔性フィルムであつて、
- 所定の温度に加熱したオープン内にフィルムを所定時間置いて加熱し、加熱する前のフィルムの透気度（AP2）と加熱した後のフィルムの透気度（AP1）とを測定する加熱試験において、 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の加熱温度で3分間加熱した時の透気度（AP1）と加熱前の透気度（AP2）との比の値（ $\text{AP1}/\text{AP2}$ ）が $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の何れの加熱温度でも10以上となることを特徴とする積層多孔性フィルム。
- [2] 前記加熱試験において、加熱前の透気度（AP2）が $10\sim 10000$ 秒/ $100\text{ml}$ の範囲内に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。
- [3] 前記多孔膜層（A層）は、主成分である熱可塑性樹脂（a）のほかに、フィラーを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層多孔性フィルム。
- [4] 前記不織布層（B層）の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [5] 前記多孔膜層（A層）の主成分である熱可塑性樹脂（a）は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内に結晶融解温度のピーク値を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [6] 前記不織布層（B層）の主成分である熱可塑性樹脂（b）は、前記熱可塑性樹脂（a）の結晶融解温度のピーク値よりも高い温度領域に結晶融解温度のピーク値を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の積層多孔性フィルム。
- [7] 前記不織布層（B層）の形成原料である樹脂組成物を溶媒に溶解させて高分子溶液とし、この高分子溶液に高電圧を印加し紡糸して不織布を作製する方法により、多孔膜層（A層）上に不織布層（B層）を直接形成することを

特徴とする請求項 1～6 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。

- [8] 請求項 1～6 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。
- [9] 積層多孔性フィルム全体の膜厚が  $11\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$  の範囲内にあり、かつ透気度が  $10\sim 1000$  秒/ $100\text{ml}$  の範囲内にあることを特徴とする請求項 8 に記載の電池用セパレータ。
- [10] 請求項 8 又は 9 に記載の電池用セパレータを組み込んでなる電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/001151

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
B32B5/24(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, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
P, A	JP 2007-238822 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 September, 2007 (20.09.07), Claims; Par. No. [0046]; examples (Family: none)	1-10
P, A	JP 2007-160694 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 June, 2007 (28.06.07), Claims; Par. Nos. [0066], [0068]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2006-264029 A (Teijin Solufill Ltd.), 05 October, 2006 (05.10.06), Claims; Par. No. [0024]; examples & WO 2006/101243 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 July, 2008 (31.07.08)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2008 (12.08.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/001151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-19026 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; Par. No. [0006]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2006-92829 A (Teijin Ltd.), 06 April, 2006 (06.04.06), Claims; Par. Nos. [0009], [0010]; examples (Family: none)	1-10

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, 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, 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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
P, A	JP 2007-238822 A (三菱樹脂株式会社) 2007.09.20, 特許請求の範囲、【0046】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2007-160694 A (三菱樹脂株式会社) 2007.06.28, 特許請求の範囲、【0066】、【0068】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-264029 A (帝人ソルフィル株式会社) 2006.10.05, 特許請求の範囲、【0024】、実施例 & WO 2006/101243 A1	1-10

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

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

31.07.2008

国際調査報告の発送日

12.08.2008

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)

加藤 浩

4S

9050

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-19026 A (日本バイリーン株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲、【0006】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-92829 A (帝人株式会社) 2006.04.06, 特許請求の範囲、【0009】、【0010】、実施例 (ファミリーなし)	1-10