

(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



(10) 国際公開番号

WO 2013/080701 A1

(43) 国際公開日

2013年6月6日(06.06.2013)

W I P O | P C T

- (51) 国際特許分類 :
C08J 9/36 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/077222 (74) 代理人 : 岩瀬 吉和 , 外 (WASE Yoshikazu et al);
〒1066036 東京都港区六本木一丁目6番1号
泉ガーデンタワー アンダーソン・毛利・友常
法律事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日 : 2012年10月22日(22.10.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語 (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, 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, PA, 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.
- (30) 優先権データ :
特願 2011-264768 2011年12月2日(02.12.2011) JP
特願 2012-13065 2012年6月8日(08.06.2012) JP
- (71) 出願人 : 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI
PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田
区丸の内1-1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 寺井 智彦 (ERAJ Tomohiko); 〒4530862
愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地 三菱
樹脂株式会社 産業フィルム開発センター内
Aichi (JP). 桃平 覚 (MOMOHIRA Satoru); 〒
4530862 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番
地 三菱樹脂株式会社 産業フィルム開発セン
ター内 Aichi (JP). 荒井 博孝は RAI Hiroataka); 〒
- (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), ユーロ
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,

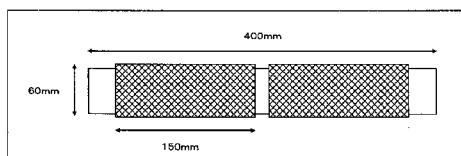
[続葉有]

(54) Title: LAMINATE POROUS FILM ROLL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

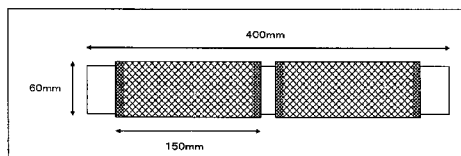
(54) 発明の名称 積層多孔フィルムロール及びその製造方法

[図1]

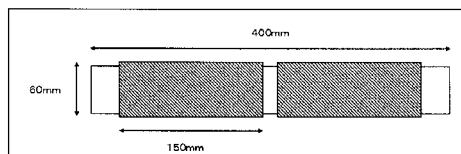
(a)



(b)



(c)



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a laminate porous film roll which is a laminate porous film comprising a covering layer partially laminated on at least one surface of a polyolephin resin porous film, wherein the laminate porous film roll comprises a boundary line formed linearly between the portion where the covering layer is laminated (the covering layer lamination portion) and the portion where the covering layer is not laminated (the no-covering layer portion), can be wound without wrinkles, has uniform quality, and has improved secondary workability for slits, etc.. This laminate porous film roll comprises a covering layer partially laminated on the at least one surface of the polyolephin resin porous film, and comprises at least one covering layer lamination portion X and at least one no-covering layer portion Y, wherein the film thickness T_a at the end portion of the at least one covering layer lamination portion X and the film thickness T_b in the center portion fulfill the relational expression $T_a \leq T_b$, and the winding length of the film is 1000m or greater.

(57) 要約 :

[続葉有]



WO 2013/080701 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NNLL, NNOO, PPLL, PPTT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR, OAPI ((BBFF, BBJJ, CCFE, CCGG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) .

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に被覆層が部分的に積層されてなる積層多孔フィルムにおいて、被覆層を積層した部分(被覆層積層部)と被覆層を積層していない部分とを境線が直線状に形成され、シワなく巻き取られ、均一な品質を有し、かつ、ポリオレフィン系樹脂の少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層され、少なくとも一つの非積層部 Y とが形成されてなる積層多孔フィルムロールであって、少なくとも一つの端部におけるフィルム厚み T a と中央部におけるフィルム厚み T b が、 T a ≧ T b し、フィルムの巻き長さが 1000m 以上である、該積層多孔フィルムロール。

明 細 書

発明の名称 : 積層多孔フィルムロール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを用いた積層多孔フィルムロール及びその製造方法に関する。本発明の積層多孔フィルムロールは、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、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体は、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] 特に、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。その中でも、機器に装備した場合に容積効率がよく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、高電圧およ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二次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うことができない。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プロピレンカーボネ

- トやエチレンカーボネート等の有機炭酸エステル化合物が主に使用されている。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中に溶解させて使用している。

[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。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透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] 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（以後、「SD特性」と称す）がある。このSD特性は、100～150℃程度の高温状態になると微細孔が閉塞され、その結果、電池内部のイオン伝導が遮断されるため、その後の電池内部の温度上昇を防止できるという機能である。この時、積層多孔性フィルムの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（以後、「SD温度」と称す）という。電池用セパレータとして使用する場合は、このSD特性を具備していることが必要である。

[0007] しかしながら、近年、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化、ハイパワー化に伴い、通常シャットダウン機能が十分に機能せず、電池内部の温度が、従来セパレータの原料として使用されるポリエチレンの融点である150℃前後を超え、さらに上昇し、セパレータが破膜する恐れがある。そこで、安全性を確保するため、現在のSD特性と耐熱性を合わせもつセパレータが求められている。

[0008] 前記要望に対し、ポリオレフィン樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、無機ファイラーと樹脂バインダーを含む耐熱層（耐熱性を向上させるための被覆層）を積層した積層多孔フィルム（特許文献1）が提案されている。

[0009] また、セパレータは、適用される電池のサイズによりさまざまなサイズがあり、幅広くコーティングしたセパレータを長手方向に沿って切断（スリツ

ト)して使用することが検討されているが、耐熱性を向上させるための被覆層が非常に硬いため、切断時に、切断刃の磨耗が進行しやすく、磨耗した刃による切断により、基材フィルムの樹脂の細長い削りクズが付着するという問題があり、更には、切断部分近傍の被覆層が剥がれ落ちるといった問題があった。これらの問題を解決するために、切断部分に被覆層を形成させない、いわゆる部分塗布なども検討されている(特許文献2)。

先行技術文献

特許文献

[001 0] 特許文献1 :WO 2 0 1 1 / 0 6 2 2 8 5

特許文献2 :特開 2 0 1 1 — 1 5 9 4 3 4

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] しかしながら、特許文献1のように多孔フィルム上に被覆層を形成する場合は、被覆層とポリオレフィン多孔フィルムとの密着性を確保するため、被覆層を設ける側の表面に対して、通常はコロナ処理などによる表面処理が施される。しかしながら、電池セパレータ用のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、非常に薄く、多孔性であるという特徴により、コロナ処理などの表面処理時及び/又は表面処理後にフィルムにシワが発生し易く、表面処理がされた多孔フィルムをきれいに塗工できないという問題がある。また、非常に薄く、多孔性であるという特徴から、ポリオレフィン多孔フィルムにコーティングなどで被覆層を設ける工程や巻取り工程において該多孔フィルムにシワが入り易く、塗工液をコーティングする前に該多孔フィルムにシワが発生すると、均一な塗工ができず、被覆層の厚みがランダムに不均一となる。結果としてセパレータの耐熱性、透気性等の主性能が不均一になり、更には、巻取り時に厚み差の大きい部分でシワが入りやすいという問題が起こる。巻取り工程でシワが発生すると、巻き取られた製品においてシワの部分に大きな圧力がかかり、同様にセパレータとしての性能が不均一になり、また、

正極、負極等と組み合わせて電池とする際の加工性にも悪影響を与えるため好ましくない。

[00 12] また、特許文献 2 のように部分塗布により被覆層が積層されていない部分を設ける場合、塗工部分と未塗工部分との境界部分の厚みを制御し、かっきれいな境界線を形成することが難しく、結果として、スリット時の問題点を解決するには至っておらず、更には巻取り時のシワの問題を誘発するという問題が起こる。

[00 13] 特にフィルム幅方向の端部以外に被覆層が積層されていない部分（非積層部）を設ける場合は、フィルムにしわが発生したり巻きロールが変形したりする問題がある。更に、フィルムを長く巻くほどに巻きロールが変形して、不均一が大きくなるため、巻きずれやシワのない状態で長さが 1000m 程度以上のフィルムロールや幅が広いフィルムロールを製造することは困難である。

[00 14] そこで、本発明は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に被覆層が部分的に積層されてなる積層多孔フィルムにおいて、被覆層を積層した部分（被覆層積層部）と被覆層を積層していない部分（非積層部）の境界線が直線状に形成され、シワなく巻き取られ、均一な品質を有し、かつ、スリット等の二次加工性を向上させた積層多孔フィルムロールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[00 15] 本発明者等は、部分塗布などで被覆層が積層されていない部分（非積層部）を設ける場合、特にフィルム幅方向における端部以外の場所に非積層部を設ける場合に、非積層部においてしわやたるみが発生する原因を検討したところ、被覆層積層部の端部において高さのずれが生じ、この状態で長尺のフィルムロールを製造すると、端部に耳高と呼ばれる周囲に比べて突出した高さを有する突起部が発生し、これにより非積層部においてシワやたるみが発生することを知見した。そして、被覆層積層部の端部における高さを制御することにより、シワの発生を抑えながらフィルムを巻き取ることができ、 1

000m程度以上の長尺品や幅広品のフィルムロールを製造することが可能となることを見出し、本発明を完成した。

[0016] 即ち、本発明は、

(1) ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも1つの被覆層積層部Xと少なくとも1つの非積層部Yとが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールであって、少なくとも1つの被覆層積層部Xの端部におけるフィルム厚み T_a と中央部におけるフィルム厚み T_b が、 $T_a \leq T_b$ の関係式を満たし、積層多孔フィルムの巻き長さが1000m以上である、該積層多孔フィルムロール、

(2) 前記非積層部Yがフィルム幅方向の端部に設けられた、(1)に記載の積層多孔フィルムロール、

(3) 前記非積層部Yがフィルム幅方向の端部以外の場所に設けられた、(1)又は(2)に記載の積層多孔フィルムロール、

(4) 少なくとも1つの被覆層積層部Xにおける一方の端部でのフィルム厚み T_{a1} と他方の端部でのフィルム厚み T_{a2} が、 $|T_{a1} - T_{a2}| \leq 3 \mu m$ の関係式を満たす、(1)～(3)のいずれか1に記載の積層多孔フィルムロール、

(5) 全ての被覆層積層部Xの端部でのフィルム厚みの最大値 T_{max} と最小値 T_{min} が、 $(T_{max} - T_{min}) \leq 3 mm$ の関係式を満たす、(1)～(4)のいずれか1に記載の積層多孔フィルムロール、

(6) 少なくとも1つの非積層部Yの幅が5mm～100mmである、(1)～(5)のいずれか1に記載の積層多孔フィルムロール、

(7) 少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における被覆層の厚みが $0.5 \mu m \sim 50 \mu m$ である、(1)～(6)のいずれか1に記載の積層多孔フィルムロール、

(8) 少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みに対する被覆層の厚みの比が $1/1 \sim 1/6$ であ

る、(1) ~ (7) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、
(9) 前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みが $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である、(1) ~ (8) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、
(10) 前記積層多孔フィルムの幅が $0.3\ \text{m} \sim 3\ \text{m}$ である、(1) ~ (9) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、
(11) ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの両面に被覆層が積層されてなる、(1) ~ (10) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、
(12) 前記被覆層は、ファイラーと樹脂バインダを含んでなる、(1) ~ (11) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、
(13) 前記被覆層は、コーティングにより積層される、(1) ~ (12) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール、及び
(14) 非水電解液電池用セパレータとして用いること特徴とする (1) ~ (13) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロール
を、提供することを目的とする。

[0017] また、本発明は、

(15) ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも 1 つの被覆層積層部 X と少なくとも 1 つの非積層部 Y とが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールの製造方法であつて、該被覆層はダラビア塗工により形成され、ダラビア塗工に使用するグラビアロールのフィルム幅方向における少なくとも 1 つの被覆層積層部 X に相当する彫刻部 Z の端部のセル深さ T_c と中央部のセル深さ T_d が $T_c \leq T_d$ の関係式を満たしてなる、積層多孔フィルムロールの製造方法、

(16) ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも 1 つの被覆層積層部 X と少なくとも 1 つの非積層部 Y とが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールの製造方法であつて、該被覆層はダラビア塗工により形成され、ダラビア塗工に使用するグラビアロールのセルの形状が左右対称の形

状であることを特徴とする該製造方法、

(17) 前記セルの形状が深さ方向に台形状である (15) 又は (16) に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法、

(18) グラビア塗工の際のグラビアロールの回転方向が、基材へ塗料を転写する位置において、基材の搬送方向と反対向きであることを特徴とする (15) ~ (17) のいずれか 1 に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法、及び

(19) 塗料を転写させる際、バックロールを用いず、グラビアロールの前後に配置したガイドロールを介して、基材をグラビアロールに接触させて塗料を転写させることを特徴とする (18) に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法

を、提供することも目的とする。

発明の効果

[0018] 本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に被覆層が部分的に積層されてなる積層多孔フィルムにおいて、被覆層積層部の端部における高さを制御することにより、シワの発生を抑えながらフィルムを巻き取ることができ、均一な品質を有し、かつ、スリット等の二次加工性を向上させた積層多孔フィルムロールを提供することができる。特に、本発明においては、従来は製造が困難であった、部分塗工品において 1000 m 程度以上の長尺品や幅広品のフィルムロールを製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] 本発明の製造方法の一つの実施態様で使用することができるグラビアロールの模式図

[図2] 格子状の部分塗布用グラビアロールの一例

[図3] 斜線状の部分塗布用グラビアロールの一例

[図4] (小径)キスリバースグラビアコート法の塗工部略図

[図5] リバースグラビアコート法の塗工部略図

[図6] 本発明の積層多孔フィルムを収容している電池の一部破断斜視図
発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の積層多孔フィルムロールの実施形態について詳細に説明する。

[0021] 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、主成分は組成物中の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上（100%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、規定しない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含するものである。

[0022] （ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム）

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムで用いるポリオレフィン系樹脂として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキサンなどを重合した単独重合体または共重合体が挙げられる。この中でも、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂が好ましい。

[0023] （ポリプロピレン系樹脂）

ポリプロピレン系樹脂としては、ホモプロピレン（プロピレン単独重合体）、また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-ノネンもしくは1-デセンなど α -オレフィンとのランダム共重合体またはブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、積層多孔フィルムの機械的強度、耐熱性などを維持する観点から、ホモポリプロピレンがより好適に使用される。

[0024] 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（mmmm分率）が80～99%であることが好ましい。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。アイソタクチックペンタッド分率が低すぎるとフィルムの機械的強

度が低下するおそれがある。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つ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 (mmmm分率) とは、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ある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 (Macromolecules 8, 687, (1975)) に準拠した。

[0025] また、ポリプロピレン系樹脂としては、分子量分布を示すパラメータである M_w/M_n が2.0~10.0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 が小さいほど分子量分布が狭いことを意味するが、 M_w/M_n が2.0以上であれば押出成形性が低下する等の問題が生じることがなく、工業的に生産することが容易となる。一方、 M_w/M_n が10.0以下であれば低分子量成分が少なく、積層多孔フィルムの機械的強度の低下を起こすことがない。 M_w/M_n はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法によって得られる。

[0026] また、ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート (MFR) は特に制限されるものではないが、通常、MFRは0.5~15 g/10分であることが好ましく、1.0~10 g/10分であることがより好ましい。MFRが0.5 g/10分以上とすることで、成形加工時の樹脂の熔融粘度が高く、十分な生産性を確保することができる。一方、15 g/10分以下とすることで、得られる積層多孔フィルムの機械的強度を十分に保持することができる。MFRはJIS K7210に従い、温度230℃、荷重2.16 kgの条件で測定する。

[0027] なお、前記ポリプロピレン系樹脂の製造方法は特に限定されるものではな

く、公知の重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーダラー・ナツタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合方法等が挙げられる。

[0028] ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、商品名「ソバテックPP」WINTEC（日本ポリプロ社製）、バーシフアイ「ソテオ」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）、プライムポリブロ「プライムTPO」（プライムポリマー社製）、Adflex、「AdsyI」、HMS—PP（PF814）」（サンアロマー社製）、「インスパイア」（ダウケミカル）など市販されている商品を使用できる。

[0029] 本発明で使用するポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、 β 活性を有することが好ましい。

本発明のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムにおいて、「 β 活性」の有無は、示差走査型熱量計で積層多孔フィルムを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。

[0030] また、前記多孔フィルムの 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（ $\Delta H_{m\beta}$ ）を用いて下記式で計算している。

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

例えば、ポリプロピレン系樹脂が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170℃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は、主に120℃以

上 140℃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 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。

[0031] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの β 活性度は20%以上が好ましく、さらに、40%以上、60%以上であることが特に好ましい。積層多孔フィルムが20%以上の β 活性度を有すれば、延伸により微細か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、透気性能に優れたリチウムイオン電池用セパレータとすることができる。

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がより有効に得られるので100%に近いほど好ましい。

[0032] また、前記 β 活性の有無は、特定の熱処理を施した積層多孔フィルムの広角X線回折測定により得られる回折プロファイルでも判断できる。

詳細には、ポリプロピレン系樹脂の融点を超える温度である170℃~190℃の熱処理を施し、徐冷して β 晶を生成・成長させた積層多孔フィルムについて広角X線回折測定を行い、ポリプロピレン系樹脂の β 晶の(300)面に由来する回折ピークが $2\theta = 16.0^\circ \sim 16.5^\circ$ の範囲に検出された場合、 β 活性が有ると判断している。

ポリプロピレン系樹脂の β 晶構造と広角X線回折に関する詳細は、MacromoleculesにChem. 187, 643-652 (1986)、Prog. Polym. Sci. Vol. 16, 361-404 (1991)、MacromoleculesにSymp. 89, 499-511 (1995)、MacromoleculesにChem. 75, 134 (1964)、及びこれらの文献中に挙げられた参考文献を参照することができる。

[0033] 前記 β 活性は、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムが単層構造である場合であっても、他の多孔性層と積層される場合のいずれにおいても測定することができる。

また、仮に、ポリプロピレン系樹脂からなる層以外に、ポリプロピレン系樹脂を含有する層などを積層させる場合には、両層ともに β 活性を有するこ

とが好ましい。

[0034] 前述した β 活性を得る方法としては、特許第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を添加する方法、及び組成物に β 晶核剤を添加する方法などが挙げられる。

[0035] (β 晶核剤)

本発明で用いる前記 β 晶核剤としては、以下に示すものが挙げられるが、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限定される訳ではなく、また2種類以上を混合して用いても良い。

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タ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もしくはトリエステル類；フタロシアニンプール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とからなる二成分系化合物；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。そのほか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。

[0036] β 晶核剤の市販品としては新日本理化社製 β 晶核剤「 β ヌジエスター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。

[0037] 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 0.0001~5.0 質量部が好ましい。0.001~3.0 質量部がより好ましく、0.01~1.0 質量部が更に好ましい。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、セパレータとした際にも十分な β 活性が確保でき、所望の透気性能が得られる。また、5.0 質量部以下の添加であれば、経済的にも有利になるほか、積層多孔フィルム表面への β 晶核剤のブリードなどがなく好ましい。

また、仮にポリプロピレン系樹脂からなる層以外に、ポリプロピレン系樹脂を含有する層などを積層させる場合には、各層の β 晶核剤の添加量は同じであっても、異なっても良い。 β 晶核剤の添加量を変更することで各層の多孔構造を適宜調整することができる。

[0038] (他の成分)

ポリプロピレン系樹脂に、前述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜添加できる。前記添加剤としては、成形加工性、生産性および積層多孔フィルムの諸物性を改良・調整する目的で添加される、耳などのトリミンダロス等から発生するリサイクル樹脂やシリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、熔融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチプロッキング剤、スリップ剤または着色剤などの添加剤が挙げられる。

[0039] (ポリエチレン系樹脂)

本実施形態では、前記ポリプロピレン系樹脂からなる多孔フィルムと積層する多孔フィルムとして、ポリエチレン系樹脂多孔フィルムが好適に用いられる。

該ポリエチレン系樹脂としては、具体的に超低密度ポリエチレン、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、また分子量

に特徴のある超高分子量ポリエチレンのようなホモポリマーポリエチレンだけでなく、エチレンプロピレン共重合体、またはポリエチレン系樹脂と他のポリオレフィン系樹脂とのコポリマーポリエチレンが挙げられる。中でも、ホモポリマーポリエチレン、或いは α -オレフィンモノマー含量が2モル%以下のコポリマーポリエチレンが好ましく、ホモポリマーポリエチレンであることが更に好ましい。 α -オレフィンモノマーの種類については特に制限はない。

[0040] 前記ポリエチレン系樹脂の密度は、 $0.910 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.940 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましい。密度が 0.910 g/cm^3 以上であれば適度なSD特性を有することができるため好ましい。一方、 0.970 g/cm^3 以下であれば適度なSD特性を有することができるほか、延伸性が維持される点で好ましい。密度の測定は密度勾配管法を用いてJIS K7112に準じて測定することができる。

[0041] また、前記ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は特に制限されるものではないが、通常MFRは $0.03 \sim 30 \text{ g/10分}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることがより好ましい。MFRが 0.03 g/10分 以上であれば成形加工時の樹脂の熔融粘度が十分に低いため生産性に優れ好ましい。一方、 30 g/10分 以下であれば、十分な機械的強度を得ることができるために好ましい。

MFRはJIS K7210に従い、温度 190°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定している。

[0042] ポリエチレン系樹脂の重合触媒には特に制限はなく、チーダラー型触媒、フィリップス型触媒、カミンスキー型触媒等いずれのものでも良い。ポリエチレン系樹脂の重合方法として、一段重合、二段重合、もしくはそれ以上の多段重合等があり、いずれの方法のポリエチレン系樹脂も使用可能である。

[0043] (多孔化促進化合物)

ポリエチレン系樹脂に、多孔化を促進させる多孔化促進化合物を添加する

ことが好ましい。前記多孔化促進化合物を添加することにより、より効率的に多孔構造を得ることができ、孔の形状や孔径を制御しやすくなる。

前記多孔化促進化合物は限定はしないが、具体的に例示すると、変性ポリオレフィン樹脂、脂環族飽和炭化水素樹脂若しくはその変性体、エチレン系共重合体、またはワックスから選ばれる多孔化促進化合物のうち少なくとも1種が含まれていることがより好ましい。中でも、多孔化でより効果の大きい脂環族飽和炭化水素樹脂若しくはその変性体、エチレン系共重合体、またはワックスがより好ましく、成形性の観点からワックスが更に好ましい。

[0044] 脂環族飽和炭化水素樹脂及びその変性体として、石油樹脂、ロジン樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、クマロン-インデン樹脂、及びそれらの変性体等が挙げられる。

[0045] 本発明における前記石油樹脂とは、ナフサの熱分解などによる副生物から得られるC₄ ~ C₁₀の脂肪族オレフィン類やジオレフィン類、オレフィン性不飽和結合を有するC₈以上の芳香族化合物で、それらの中に含まれる化合物の一種又は二種以上を単独若しくは共重合することにより得られる脂肪族系、芳香族系及び共重合系石油樹脂を言う。

[0046] 石油樹脂としては、例えばC₅留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、C₉留分を主原料とする芳香族系石油樹脂、それらの共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂がある。テルペン樹脂としてはβ-ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂が、またロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジンなどのロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトールで変性したエステル化ロジン樹脂などが例示できる。脂環族飽和炭化水素樹脂及びその変性体はポリエチレン系樹脂に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すが、色調や熱安定性といった面から石油樹脂がより好ましく、水添石油樹脂を用いることが更に好ましい。

[0047] 水添石油樹脂は、石油樹脂を慣用の方法によって水素化することにより得られるものである。例えば、水素化脂肪族系石油樹脂、水素化芳香族系石油樹脂、水素化共重合系石油樹脂及び水素化脂環族系石油樹脂、並びに水素化

テルペン系樹脂が挙げられる。水添石油樹脂の中でも、水素化脂環族系石油樹脂で、シクロペンタジエン系化合物と芳香族ビニル系化合物とを共重合して水素添加したものが特に好ましい。市販されている水添石油樹脂としては、「アルコン」（荒川化学工業社製）などが挙げられる。

[0048] 本発明におけるエチレン系共重合体とは、エチレンと、酢酸ビニル、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、またはカルボン酸エステル等の中から1種類以上とを共重合させることにより得られる化合物である。

[0049] エチレン系共重合体は、エチレン単量体単位の含有率が好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは65質量%以上である。一方、上限については、エチレン単量体単位の含有率が好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下であることが望ましい。エチレン単量体単位の含有率が所定の範囲内であれば、より効率的に多孔構造を形成することができる。

[0050] 前記エチレン系共重合体は、MFR（JIS K7210、温度：190℃、荷重：2.16kg）が0.1g/10分以上10g/10分以下のものが好適に用いられる。MFRが0.1g/10分以上であれば、押出加工性を良好に維持でき、一方、MFRが10g/10分以下であればフィルムの強度低下を起こしにくく、好ましい。

[0051] 前記エチレン系共重合体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体として「EVA FLEX」（三井・デュポンポリケミカル社製）、「ノバテックEVA」（日本ポリエチレン社製）、エチレン-アクリル酸共重合体として「NUCコポリマー」（日本ユニカー社製）、「Eバフレックス-EAA」（三井・デュポンポリケミカル社製）、「REXPEARL EAA」（日本エチレン社製）、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体として「ELVALOY」（三井・デュポンポリケミカル社製）、「REXPEARL EMA」（日本エチレン社製）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体として「REXPEARL EEA」（日本エチレン社製）、エチレン-メチル（メタ）アクリル酸共重合体として「アクリフト」（住友化学社製）、エチレ

ン—酢酸ビニル—無水マレイン酸三元共重合体として「ボンダイン」(住友化学社製)、エチレン—メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン—酢酸ビニル—メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エチレン—アクリル酸エチル—メタクリル酸グリシジル三元共重合体として「ボンドファースト」(住友化学社製)などが商業的に入手できる。

[0052] 本発明におけるワックスとは、以下の (ア) および (イ) の性質を満たす有機化合物のことである。

(ア) 融点が40℃~200℃である。

(イ) 融点より10℃高い温度での溶融粘度が50 Pa·s以下である。

[0053] ワックスについて、極性または非極性ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス及びワックス改質剤を含む。具体的には、極性ワックス、非極性ワックス、フィツシャー トロプシュワックス、酸化フィツシャー トロプシュワックス、ヒドロキシステアロマイドワックス、機能化ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ワックス改質剤、アモルファスワックス、カルナウバワックス、キャスター・オイルワックス、マイクロクリスタリンワックス、蜜ろう、カルナウバろう、キャスターワックス、~~蜜~~ろう、カンデリラろう、日本ろう、ouricuryワックス、ダグラスファーバーク・ワックス、米ぬかワックス、ホホバワックス、ヤマモモワックス、モンタンワックス、オゾケライトワックス、セレシンワックス、石油ろう、パラフィンワックス、化学変性炭化水素ワックス、置換アミドワックス、及びこれらの組み合わせ及び誘導体が挙げられる。中でも多孔構造を効率的に形成できる点から、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスが好ましく、SD特性の観点より孔径をより微小化できるマイクロクリスタリンワックスが更に好ましい。市販されているポリエチレンワックスとしては「FT_115」(日本精蝸社製)、マイクロクリスタリンワックスとしては「Hi-Mic」(日本精蝸社製)などが挙げられる。

[0054] 前記多孔化促進化合物の配合量は、ポリエチレン系樹脂と前記多孔化促進

化合物との界面を剥離させて微細孔を形成させる場合、一層に含まれるポリエチレン系樹脂 100 質量部に対し、下限として 1 質量部以上が好ましく、5 質量部以上がより好ましく、10 質量部以上が更に好ましい。一方、上限として 50 質量部以下が好ましく、40 質量部以下がより好ましく、30 質量部以下が更に好ましい。前記多孔化促進化合物の配合量がポリエチレン系樹脂 100 質量部に対し、1 質量部以上とすることで、目的とする良好な多孔構造が発現する効果が十分に得られる。また、前記多孔化促進化合物の配合量が 50 質量部以下とすることで、より安定した成形性を確保することができる。

[0055] 必要に応じてポリエチレン系樹脂や多孔化促進化合物以外に、多孔フィルムの熱特性、具体的には多孔化を損なわない範囲で熱可塑性樹脂を用いても良い。前述のポリエチレン系樹脂と混合させることができる他の熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、AS樹脂、もしくはABS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、ポリプロピレンテレフタレート、ポリカーボネートもしくは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もしくは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熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0056] また、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添加しても良い。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、アイオノマーなどが挙げられる。

[0057] ポリエチレン系樹脂や多孔化促進化合物以外に、一般に樹脂組成物に配合される添加剤または他の成分を含んでいてもよい。前記添加剤としては、成形加工性、生産性および積層多孔性フィルムの諸物性を改良・調整する目的で添加される、耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂ヤシ

リカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、熔融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリツプ剤または着色剤などの添加剤が挙げられる。

中でも、核剤はポリエチレン系樹脂の結晶構造を制御し、延伸開孔時の多孔構造を細かくするという効果があるため好ましい。市販されているものとして、「ゲルオールD」（新日本理化社製）、「アデカスタブ」（旭電化工業社製）、「Hyperform」（ミリケンケミカル社製）、または「IRGACLEAR D」（チバスペシャルケミカルズ社製）等が挙げられる。また、核剤の添加されたポリエチレン系樹脂の具体例としては、「リケマスター」（理研ビタミン社製）等が商業的に入手できる。

[0058] (ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの層構成)

本発明において、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、単層でも積層でも構わないが、2層以上に積層させることが好ましい。中でも、ポリプロピレン系樹脂を含有する層とポリエチレン系樹脂を含有する層とを積層したものがより好ましい。

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの層構成は、ポリプロピレン系樹脂を含有する層（以降「A層」と称す）が少なくとも1層存在すれば特に限定されるものではない。また、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの機能を妨げない範囲で他の層（以降「B層」と称す）を積層することもできる。強度保持層、耐熱層（高融解温度樹脂層）、シャットダウン層（低融解温度樹脂層）などを積層させた構成が挙げられる。例えば、リチウムイオン電池用セパレータとして用いる際には、特開平04—181651号公報に記載されているような高温雰囲気化で孔閉塞し、電池の安全性を確保する低融点樹脂層を積層させることが好ましい。

具体的にはA層/B層を積層した2層構造、A層/B層/A層、若しくは、B層/A層/B層として積層した3層構造などが例示できる。また、他の

機能を持つ層と組み合わせて3種3層の様な形態も可能である。この場合、他の機能を持つ層との積層順序は特に問わない。更に層数としては4層、5層、6層、7層と必要に応じて増やしても良い。

[0059] 本発明のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの物性は、層構成や積層比、各層の組成、製造方法によって自由に調整できる。

[0060] (ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法)

次に、本発明のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法について説明するが、本発明はかかる製造方法により製造される積層多孔フィルムのみ限定されるものではない。

[0061] 無孔膜状物の作製方法は特に限定されず公知の方法を用いてよいが、例えば押出機を用いて熱可塑性樹脂組成物を熔融し、Tダイから押出し、キャストロールで冷却固化するという方法が挙げられる。また、チューブラー法により製造した膜状物を切り開いて平面状とする方法も適用できる。

無孔膜状物の多孔化方法としては特に限定されることなく、湿式による一軸以上の延伸多孔化、乾式による一軸以上の延伸多孔化など、公知の方法を用いてもよい。延伸方法については、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う。中でも、多孔構造制御の観点から逐次二軸延伸が好ましい。

[0062] また、本発明において、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを積層にする場合、製造方法は、多孔化と積層の順序によって次の4つに大別される。

(a) 各層を多孔化したのち、多孔化された各層をラミネートしたり接着剤等で接着したりして積層する方法。

(b) 各層を積層して積層無孔膜状物を作製し、ついで当該無孔膜状物を多孔化する方法。

(c) 各層のうちいずれか1層を多孔化したのち、もう1層の無孔膜状物と積層し、多孔化する方法。

(d) 多孔層を作製した後、無機・有機粒子などのコーティング塗布や、金

属粒子の蒸着などを行うことにより積層多孔フィルムとする方法。

本発明においては、その工程の簡略さ、生産性の観点から (b) の方法を用いることが好ましく、なかでも2層の層間接着性を確保するために、共押出で積層無孔膜状物を作製した後、多孔化する方法が特に好ましい。

[0063] 以下に、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの製造方法の詳細を説明する。

まず、ポリプロピレン系樹脂と、必要であれば熱可塑性樹脂、添加剤の混合樹脂組成物を作製する。例えば、ポリプロピレン系樹脂、 β 晶核剤、および所望によりその他添加物等の原材料を、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、または袋の中に全成分を入れてハンドブレンドにて混合した後、一軸あるいは二軸押出機、ニーダー等、好ましくは二軸押出機で熔融混練後、カッティングしてペレットを得る。

[0064] 前記のペレットを押出機に投入し、Tダイ押出用口金から押出して膜状物を成形する。Tダイの種類としては特に限定されない。例えば、本発明の当該実施形態の積層多孔フィルムが2種3層の積層構造をとる場合、Tダイは2種3層用マルチマニホールタイプでも構わないし、2種3層用フィードブロックタイプでも構わない。

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厚み、延伸条件、ドラフト率、各種条件等から決定されるが、一般的には0.1~3.0mm程度、好ましくは0.5~1.0mmである。0.1mm以上であれば生産速度という観点から好ましく、また3.0mm以下であれば、ドラフト率が小さくなるので生産安定性の観点から好ましい。

[0065] 押出成形において、押出加工温度は樹脂組成物の流動特性や成形性等によつて適宜調整されるが、概ね180~350℃が好ましく、200~330℃がより好ましく、220~300℃が更に好ましい。180℃以上の場合、熔融樹脂の粘度が十分に低く成形性に優れ生産性が向上することから好ましい。一方、350℃以下にすることにより、樹脂組成物の劣化、ひいては

得られる積層多孔フィルムの機械的強度の低下を抑制できる。

[0066] β 晶核剤を添加する場合には、キャストロールによる冷却固化温度は非常に重要であり、膜状物中のポリプロピレン系樹脂の β 晶の比率を調整することができる。キャストロールの冷却固化温度は好ましくは 80 ~ 150 °C、より好ましくは 90 ~ 140 °C、更に好ましくは 100 ~ 130 °C である。冷却固化温度を 80 °C 以上とすることで、膜状物中の β 晶の比率を十分に増加させることができるために好ましい。また、150 °C 以下とすることで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、効率よく膜状物化することが可能であるので好ましい。前記温度範囲にキャストロールを設定することで、延伸前の膜状物のポリプロピレン系樹脂の β 晶比率は 20 ~ 100 % に調整することができる。

[0067] 延伸工程においては、縦方向又は横方向に一軸延伸してもよいし、二軸延伸であってもよい。また、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。本発明のポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを作製する場合には、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逐次二軸延伸がより好ましい。

なお、膜状物及びフィルムの長手方向を「縦方向」、長手方向に対して垂直方向を「横方向」と称する。また、長手方向への延伸を「縦延伸」、長手方向に対して垂直方向への延伸を「横延伸」と称する。

[0068] 逐次二軸延伸を用いる場合、延伸温度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時変える必要があるが、縦延伸での延伸温度は概ね 0 ~ 130 °C が好ましく、より好ましくは 10 ~ 120 °C、更に好ましくは 20 ~ 110 °C の範囲で制御される。また、縦延伸倍率は 2 ~ 10 倍が好ましく、より好ましくは 3 ~ 8 倍、更に好ましくは 4 ~ 7 倍である。前記範囲内で縦延伸を行うことで、延伸時の破断を抑制しつつ、適度な空孔起点を発現させることができる。

[0069] 一方、横延伸での延伸温度は概ね 100 ~ 160 °C、好ましくは 110 ~ 150 °C、更に好ましくは 120 ~ 140 °C である。また、好ましい横延伸

倍率は2～10倍、より好ましくは3～8倍、更に好ましくは4～7倍である。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としては、500～12000%/分が好ましく、1500～10000%/分がさらに好ましく、2500～8000%/分であることが更に好ましい。

[0070] このようにして得られた多孔フィルムは、寸法安定性の改良を目的として熱処理を施すことが好ましい。この際、温度は好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは140℃以上とすることで、寸法安定性の効果が期待できる。一方、熱処理温度は好ましくは170℃以下、より好ましくは165℃以下、更に好ましくは160℃以下である。熱処理温度が170℃以下であれば、熱処理によってポリプロピレンの融解が起こりにくく、多孔構造を維持できるため好ましい。また、熱処理工程中には、必要に応じて1～20%の弛緩処理を施しても良い。なお、熱処理後、均一に冷却して巻き取ることにより、本発明の多孔フィルムが得られる。

[0071] (表面処理)

本発明における表面処理とは、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面の密着性を向上させることができる物理的及び/又は化学的な表面改質処理を意味する。その例としては、コロナ処理、プラズマ処理、大気圧下のプラズマ処理、フレイムプラズマ処理(火炎処理)、UV処理などがあげられるが、これらに限定されない。本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムにおいて使用できる公知の条件・装置を用いて、表面処理を行なうことができる。

[0072] また、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは、全幅に亘って表面処理されていてもよいし、また、ストライプ(部分的)に表面処理されていてもよい。積層多孔フィルムの製造の際に、非処理部分はコーティング等で塗工することができず、または塗工できても基材の多孔フィルムと密着していないので剥がすことができる。従って、被覆層が部分的に積層

されている本発明の積層多孔フィルムにおいても、多孔フィルムは全幅に亘って表面処理されていてもよい。

[0073] (積層多孔フィルムロール)

本発明は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に被覆層が部分的に積層されており、少なくとも1つの被覆層積層部Xと少なくとも1つの非積層部Yとが形成されてなる積層多孔フィルムを当該フィルムの長さ方向に所定の長さでロール状に巻き取った積層多孔フィルムロールに関する。

[0074] 本発明においては、被覆層積層部Xの端部におけるフィルム厚み T_a と中央部におけるフィルム厚み T_b が、 $T_a \leq T_b$ の関係式を満たすことが好ましい。更には、 $T_a < T_b$ の関係式を満たすことが好ましい。なお、本発明においては、被覆層積層部の端部とは、被覆層積層部と非積層部との境界から5 mm以内の最大値をいう。

本発明においては、被覆層積層部における端部と中央部でのフィルムの厚みを制御することにより、シワの発生が抑えられた1000m程度以上の長さのフィルムロールを提供することが可能となる。本発明の積層多孔フィルムロールを非水電解液電池用セパレータとして用いる場合、最終的にはロール状で正極や負極などと重ねて電池を製造していくため、できるだけ巻き長さは長くできることが望ましい。1000m以上の長さにフィルムを巻くことができれば、電池を製造するための電池用セパレータとして優位に使用でき、また生産性の観点からも効率がよく、さらに品質的にも揃ったものを得ることができる。この点から、巻き長さは1000m以上が好ましく、1200m以上がより好ましく、1500m以上がさらに好ましく、2000m以上が特に好ましい。なお、巻き長さは長ければ長い方が好ましいため特に上限はないが、実質的には100000m以下とすることができる。

[0075] 本発明においては、フィルム幅方向において非積層部Yは少なくとも1つ設けられている。非積層部Yはフィルム幅方向の端部、又は端部以外の場所に設けることができる。本発明における一つの実施態様において、非積層部

Yは、フィルム幅方向における片方の端部、又は端部以外の場所、例えば中央付近に設けることができる。本発明における別の実施態様においては、フィルム幅方向において非積層部Yが2つ以上設けられ、例えば、両端部、或いは、両端部と中央付近に非積層部を設けることができる。

[0076] 本発明においては、少なくとも1つの非積層部Yの幅は、好ましくは5 mm~100 mm、より好ましくは8 mm~90 mm、更に好ましくは10 mm~80 mmの範囲にある。5 mm以上であればスリット等の後加工において問題がなく、100 mm以下であればシワが入りにくくなるため好ましい。

[0077] また、本発明においては、少なくとも1つの被覆層積層部Xにおける一方の端部でのフィルム厚み T_{a1} と他方の端部でのフィルム厚み T_{a2} が $|T_{a1} - T_{a2}| \leq 3 \text{ 从m}$ の関係式を満たすことがより好ましい。更には $|T_{a1} - T_{a2}| \leq 2 \text{ 从m}$ の関係式を満たすことがより好ましい。被覆層積層部Xの両方の端部でのフィルム厚みを制御することにより、被覆層積層部Xの全体に亘って厚みが均一となるため、被覆層端部の高さのずれが発生せずシワの発生を有効に抑えることが可能となる。

更に、本発明においては、全ての被覆層積層部Xの端部でのフィルム厚みの最大値 T_{max} と最小値 T_{min} が $(T_{max} - T_{min}) \leq 3 \mu\text{m}$ の関係式を満たすことがより好ましい。更には $(T_{max} - T_{min}) \leq 2 \mu\text{m}$ の関係式を満たすことがより好ましい。この範囲とすることにより、シワの発生を更に有効に抑えることが可能となる。

[0078] 本発明においては、少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における被覆層の厚みは、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \text{ 从m} \sim 40 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である。 $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であれば非水電解液電池用セパレータとして用いた際の耐熱性を担うことができる。

また、本発明においては、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みは好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $8 \text{ 从m} \sim 40 \text{ 从m}$ 、更に好

ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。非水電解液電池用セパレータとして用いる場合、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムは薄いものが所望されるようになってきており、本発明によれば $30\ \mu\text{m}$ 以下という薄いフィルムであっても、被覆層を部分的に積層したフィルムをシワの発生を抑えて長く巻き取ることができる。

本発明においては、少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みに対する被覆層の厚みの比は、好ましくは $1/1 \sim 1/6$ 、より好ましくは $1/2 \sim 1/5$ 、更に好ましくは $1/2 \sim 1/4$ である。 $1/1$ より小さければ積層フィルムの搬送における問題がなく、シワの発生を抑えることができる。また、 $1/6$ より大きければ被覆層を積層することによる耐熱性向上等の効果を優位に奏することができる。

[0079] 本発明においては、被覆層は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの片面に積層されていてもよいし、両面に積層されていてもよい。

[0080] 本発明においては、フィルムロールの幅は、好ましくは $0.3\ \text{m} \sim 3\ \text{m}$ 、より好ましくは $0.4\ \text{m} \sim 2.5\ \text{m}$ 、更に好ましくは $0.8 \sim 2.5\ \text{m}$ である。本発明によればフィルムロールの幅を広くして非積層部を多くしてもシワの発生を抑えて巻き取ることができるため、幅広品でフィルムロールを製造しておいて、最終的に幅方向にスリットすることによって効率よく生産することができる。

[0081] (積層多孔フィルムロールの製造方法)

本発明における積層多孔フィルムロールは、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に被覆層を部分的に積層する方法であれば任意の方法により製造することができるが、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面処理がされた面にコーティング(塗布)により被覆層を積層することが好ましい。

[0082] コーティングの方法としては、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバーズロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコ

ーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、プレートコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法、等を使用することができるが、本発明においては、ロール上に塗工液を転写するための幾何学模様の凹凸(セル)を設けたグラビアロールを用いる塗工方式(以下「グラビア塗工」とも言う。)を用いることが特に好ましい。

[0083] 本発明の製造方法に使用することができるグラビア塗工の方式としては、ロール径の大きさから、グラビアコート法、小径グラビアコート法に分けられ、それぞれの方式において、基材への塗料転写位置において、グラビアロールを基材進行方向と同方向に回転させる正転塗布方式と逆方向に回転させるリバーズ方式に分けられる。さらには、基材へ塗料を転写させる位置において、基材の反対側からバックロールで基材を支えるバックロール方式(図5参照)と、グラビアロールの前後に配置したガイドロールを介して、基材をグラビアロールに接触させて塗料を転写させるキス方式(図4参照)があり、それぞれ適宜組み合わせることができる。

[0084] 本発明の製造方法に使用することができるグラビアロールのセル形状としては、ピラミット状、台形状、格子状、斜線状(三角形、台形)などがあげられる。このうち、本発明では、ピラミット状や格子状、台形状などの左右対称のセル形状が好ましく用いられる。

[0085] 通常のグラビア塗工においては、塗工液の転写率を上げることができるという理由から、従来から、左右非対称である斜線状のグラビアロールが使用されることが多い。しかしながら、本発明の積層多孔フィルムロールの製造において、左右非対称の斜線状のグラビアロールを使用すると、回転によって塗工液に横方向の流れが発生し、幅方向に厚みが安定せず、塗工時及び巻取り時にシワが発生することがある。また、基材であるポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに対して未塗工部分を設ける部分塗工を実施する場合には、未塗工部分へ塗液がはみ出してしまい正確な幅で未塗工部分を設けることが困難であり、更に、塗工後の巻取りでは未塗工部分と塗工部分でシワ

が入ることがあった。このときシワが発生する理由として、積層部の両端部の厚みに差が生じて高さのずれが生じる場合があり、特に一方の端部の厚みが厚くなって耳高の状態になっていることが多い。本発明においては、例えば、ピラミット状や格子状、台形状などの左右対称のセル形状のグラビアロールを使用することにより、積層部の両端部の厚みに差が生じることを優位に防止することができ、未塗工部分を設ける部分塗工（ストライプ状等）を行なう場合に、シワの発生を有効に抑えることができる。

[0086] また、本発明においては、ピラミット状や格子状、台形状などの左右対称のセル形状のうちでも、特に、深さ方向に台形状のセルを使用することが好ましい（その非限定的例を図2に示す）。左右対称の形状のグラビアセルを使用すると、一般に、斜線状グラビアセル（図3参照）より転写率が低下するところ、深さのある台形状のセルを使用することにより転写率を上げることができるので好ましい。

[0087] 本発明においては、未塗工部分の形成は、グラビアロールの未塗工部分に該当する部分を未彫刻にする方法、グラビアロールを所定幅にカットバック加工する方法、あるいは、未塗工部分をマスキング処理する方法等が挙げられる。

[0088] また、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面に、塗工液を塗布する工程としては、特に限定されることはなく、押出成形の後であってもよいし、縦延伸工程の後であってもよいし、横延伸工程の後であってもよい。

[0089] 本発明の製造方法においては、上述の通り左右対称のセル形状のグラビアロールを用いることが有用であるが、更に、その効果を確実にするために、グラビアロールのフィルム幅方向における少なくとも1つの被覆層積層部Xに相当する彫刻部Zの端部のセル深さ T_c と中央部のセル深さ T_d が、 $T_c \leq T_d$ の関係式、更には $T_c < T_d$ の関係式を満たすようにすることが有効と考えられる。このようなグラビアロールの非限定的な例を図1(b)に示す。図1(b)に示したロールの例は、ロール径60mm、ロール幅400

m m、格子型のセルであって、彫刻部の端部のセル深さ T_c : $240 \mu m$ 、セル容積 $100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 、中央部のセル深さ T_d : $260 \mu m$ 、セル容積 $110 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ である。このようなグラビアロールを使用することにより、被覆層積層部における端部と中央部でのフィルムの厚みを有効に制御することができる と推定される。

[0090] 本発明においては、使用するグラビアロールのフィルム幅方向における少なくとも一つの被覆層積層部 X に相当する彫刻部 Z の端部のセル深さ T_c の好ましい範囲は、後述する塗布液（分散液）濃度や版の型（格子型、斜線型等）によって変わるが、斜線型の場合は、 $30 \sim 180 \mu m$ 、より好ましくは $50 \sim 150 \mu m$ であり、中央部のセル深さ T_d の好ましい範囲は $50 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $70 \sim 220 \mu m$ である。また、端部のセル容積 $T_c V$ の好ましい範囲は、深度と同様、塗布液（分散液）濃度にもよるが、 $15 \sim 80 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 60 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であり、中央部のセル容積 $T_d V$ の好ましい範囲は $30 \sim 100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 、より好ましくは $40 \sim 120 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ である。

格子型の場合は、 $40 \sim 320 \mu m$ 、より好ましくは $80 \sim 300 \mu m$ であり、中央部のセル深さ T_d の好ましい範囲は $60 \sim 430 \mu m$ 、より好ましくは $80 \sim 400 \mu m$ である。また、端部のセル容積 $T_c V$ の好ましい範囲は、深度と同様、塗布液（分散液）濃度にもよるが、 $15 \sim 150 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 、より好ましくは $40 \sim 120 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であり、中央部のセル容積 $T_d V$ の好ましい範囲は $25 \sim 190 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 、より好ましくは $40 \sim 160 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ である。

[0091] （被覆層）

本発明においては、被覆層として、種々の被覆層を使用することができるが、本発明では特に、フィラーと樹脂バインダを含む耐熱層であることが好ましい。耐熱層は、フィラーと樹脂バインダとを溶媒に溶解または分散させたフィラー含有樹脂溶液（分散液）を、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面処理がされた面にコーティング（塗布）することによって、多孔フィ

ルムの表面に形成することができる。以下に耐熱層を構成する成分とその該耐熱層を形成する塗工液を調製する方法を記載する。

[0092] (ファイラー)

本発明に用いることができるファイラーとして無機ファイラー、有機ファイラーなどがあるが特に制約されるものではない。

[0093] 無機ファイラーの例としては、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、クレー、マイカなどのケイ酸塩等が挙げられる。これらの中でも、硫酸バリウム、酸化アルミニウムが好ましい。

[0094] 有機ファイラーの例としては、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、ベンゾグアミンなどの熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの中でも、特に架橋させたポリスチレンなどが好ましい。

[0095] 前記ファイラーの平均粒径としては、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.2 μm 以上、更に好ましくは0.3 μm 以上であり、上限として好ましくは3.0 μm 以下、より好ましくは1.5 μm 以下である。平均粒径を0.1 μm 以上とすることは、積層多孔フィルムの収縮率を低減して破膜しにくくする観点、及び、耐熱性を実現する観点から好ましい。一方、平均粒径を3.0 μm 以下とすることは、積層多孔フィルムの収縮率を低減して破膜しにくくする観点から好ましい。また、平均粒径を1.5 μm 以下とすることは、層厚の小さい多孔層を良好に形成する観点、及び無機ファイラーの多孔層中における分散性の観点から好ましい。

なお、本実施の形態において「無機ファイラーの平均粒径」とは、SEMを用いる方法に準じて測定される値である。

[0096] 耐熱層において、前記ファイラーと前記樹脂バインダとの総量に占めるファイラーの割合（以後、「F%」と称す）が92質量%以上であることが好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上が更に好ましい。前記F%が92質量%以上であれば、連通性がある積層多孔フィルムを作製でき、優れた透気性能を示すことができるために好ましい。

[0097] （樹脂バインダ）

本発明に用いることができる樹脂バインダの例として、前記ファイラー、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを良好に接着でき、電気化学的に安定で、かつ積層多孔フィルムを電池用セパレータとして使用する場合には、有機電解液に対して安定であれば特に制限はない。具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの）、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリル酸共重合体、フッ素樹脂〔ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデン-トリクロロエチレンなど〕、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリル酸（PAA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリビニルアルコール（PVA）、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアラミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの有機バインダは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。これらの中でもポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸が好ましい。

[0098] (塗工液の調製方法)

本発明においては、前記フィラーと前記樹脂/ <インダ>とを溶媒に溶解または分散させたフィラー含有樹脂溶液 (分散液) を、前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面処理がされた面にコーティング (塗布) することによって、多孔フィルムの表面に耐熱層を形成することができる。

[0099] 前記溶媒としては、前記フィラーと前記樹脂バインダとが均一かつ安定に溶解または分散可能な溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドンやN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、ヘキサンなどを挙げることができる。また、無機フィラー含有樹脂溶液を安定化させるため、あるいはポリオレフィン樹脂多孔膜への塗工性を向上させるために、前記分散液には界面活性剤等の分散剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、酸やアルカリを含めたPH調製剤、等の各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、溶媒除去や可塑剤抽出の際に除去できるものが好ましいが、リチウムイオン二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で、電池反応を阻害せず、かつ200℃程度まで安定ならば、電池内 (積層多孔フィルム内) に残存してもよい。

[0100] 前記フィラーと前記樹脂バインダとを溶媒に溶解または分散させる方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラ—分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌法、等が挙げられる。

[0101] 前記溶媒としては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに塗布した分散液から除去され得る溶媒であることが好ましい。溶媒を除去する方法としては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムに悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定することなく採用することが出来る。溶媒を除去する方法としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムを固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、樹脂バインダに対する貧

溶媒に浸漬して樹脂バインダを凝固させると同時に溶媒を抽出する方法などが挙げられる。

[01 02] 本発明においては、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの表面に本発明の表面処理を行なった後、インラインで耐熱層を形成することもできるが、表面処理後に多孔フィルムを巻き取って、別工程によりオフラインで耐熱層を形成することもできる。

[01 03] (積層多孔フィルムの形状及び物性)

本発明の製造方法を用いて得られる積層多孔フィルムの全体の膜厚は、5 ~ 100 μm が好ましい。より好ましくは8 ~ 50 μm 、更に好ましくは10 ~ 30 μm である。電池用セパレータとして使用する場合、5 μm 以上であれば、実質的に必要な電気絶縁性を得ることができ、例えば電極の突起部分に大きな力がかかった場合でも、電池用セパレータを突き破って短絡しにくく安全性に優れる。また、膜厚が100 μm 以下であれば、積層多孔フィルムの電気抵抗を小さくすることができるので、電池の性能を十分に確保することができる。

[01 04] 本発明の積層多孔フィルムにおいて、空孔率は前記のように30% ~ 70% が好ましく、30% 以上であれば、連通性を確保し透気特性に優れた積層多孔フィルムとすることができる。また、70% 以下であれば、積層多孔フィルムの強度が低下しにくく、ハンドリングの観点からも好ましい。

[01 05] 本発明の積層多孔フィルムは、前記のように、JIS P8117に準拠して測定した透気度を2000秒/100m以下としている。

また、電池用セパレータとして使用時において、SD特性を付与するため、135℃で5秒間加熱後の透気度は10000秒/100mは以上とし、異常発熱時において空孔が速やかに閉塞し、電流を遮断して、電池の破裂等のトラブルを回避できるようにしている。

[01 06] (電池)

本発明の前記積層多孔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について、図6を参照して説明する。

正極板 2 1、負極板 2 2 の両極は電池用セパレータ 1 0 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。

[01 07] 前記正極板 2 1、電池用セパレータ 1 0 および負極板 2 2 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 2 4、2 5 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 1 0 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asket 2 6 を介して正極蓋 2 7 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からなる二次電池 2 0 を作製している。

[01 08] 電解液としては、リチウム塩を電解質とし、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、プチレンカーボネート、アープチロラクトン、アバロラクトン、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プ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六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 . 0 m o l / L の割合で溶解した電解質が好ましい。

[01 09] 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ビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

[01 10] 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。

[01 11] 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。

[01 12] 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。

[01 13] [実施例]

以下に実施例および比較例を示し、本発明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。

[0114] (ポリオレフィン系樹脂多孔フィルム)

A層として、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、密度 : 0.90 g/cm³、MFR : 3.0 g/10分) と、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]ウンデカンを準備した。ポリプロピレン系樹脂 100 質量部に対して、β 晶核剤を 0.2 質量部の割合で各原材料をブレンドし、東芝機械株式会社製の同方向二軸押出機 (口径 : 40 mm、L/D : 32) に投入し、設定温度 300 °C で熔融混合後、水槽にてストランドを冷却固化し、ペレタイザーにてストランドをカットし、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを作製した。ポリプロピレン系樹脂組成物の β 活性は 80 % であった。

[0115] 次に B 層を構成する混合樹脂組成物として、高密度ポリエチレン (日本ポリエチ社製、ノバテック HD HF560、密度 : 0.963 g/cm³、MFR : 7.0 g/10分) 100 質量部に、グリセリンモノエステルを 0.04 質量部、及びマイクロクリスタリンワックス (日本精蝸社製、Hi-M1c1080) 10 質量部を加え、同型の同方向二軸押出機を用いて 220 °C にて熔融混練してペレット状に加工した樹脂組成物を得た。

[0116] 前記 2 種類の原料を用いて、外層が A 層、中間層が B 層となるように別々の押出機を用いて、2 種 3 層のフィードブロックを通じて積層成型用の口金より押し出し、124 °C のキャストインゴロールで冷却固化させて、A 層 / B 層 / A 層とした 2 種 3 層の積層膜状物を作製した。

前記積層膜状物を、縦延伸機を用いて縦方向に 4.6 倍延伸し、その後、横延伸機にて 98 °C で横方向に 1.9 倍延伸後、熱固定 / 弛緩処理を行った。その結果、膜厚 20 μm、透気度 450 秒 / 100 ml のポリオレフィン系樹脂製の積層多孔フィルムを得た。

[0117] 得られたポリオレフィン系樹脂製の多孔フィルムは、コロナ処理装置 (春日電機社製、アルミ 5 型電極、2 山 X 6 本、ライン速度 : 50 m/min、

処理出力：1.5 kW) を用いて、以下の各実施例の条件でコロナ表面処理を施した。

[01 18] (耐熱層用の塗工液)

アルミナ (住友化学社製、スミコランダム AA-03、平均粒径：0.3 μm) 39.2 質量部、ポリビニルアルコール (クラレ社製、PVA 120、鹼化度：98.0~99.0、平均重合度：2000) 0.8 質量部を 60.0 質量部の水に分散させた分散液を得た。

[01 19] [実施例 1]

上記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの基材 (350 mm 幅) に、図 1 (a) に示すグラビアロール (ロール径 60 mm、ロール幅 400 mm、格子型、セル深さ 260 μm 、セル容積 110 cm^3/m^2) を用いて、キスリバースグラビアコート法により上記塗工液を連続コートして被覆層を形成し、1000 m のフィルムロールを作成した。

[01 20] (厚み)

得られたフィルムロールの巻き終わり部分を採取し、名産株式会社製卓上厚さ計 RC-1 を用いてフィルムの幅方向の厚みを測定し、厚み Ta、Tb の値を読み取った。測定結果は表 1 に記載した。

(シワ)

端部、及び中央部の被服層非積層部のシワの状態を目視し、以下の基準によりシワの評価を実施した。

- ◎ : シワが全く無い
- : 僅かにシワがある
- △ : 部分的に大きなシワがある
- X : 円周全体に大きなシワが多数ある

[01 21] [比較例 1]

グラビアロールを図 1 (c) に示したロール (ロール径 60 mm、ロール幅 400 mm、斜線型、セル深さ：90 μm 、セル容積 40 cm^3/m^2) に変更した以外は実施例 1 と同様に 1000 m のフィルムロールを作成した。

[0122] [表 1]

表 1

	実施例 1	比較例 1
T a (μ m)	2 4	2 9
T b (μ m)	2 5	2 3
T b - T a (μ m)	1	6
被覆層非積層部シワ	◎	×

[0123] 表 1 の結果により、被覆層積層部の端部におけるフィルム厚み T a と中央部におけるフィルム厚み T b が、 $T a \leq T b$ の関係式を満たす実施例 1 の場合と、当該関係式を満たさず、端部がいわゆる耳高になった比較例 1 とを比較すると、シワの発生において顕著な差が生じることが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも1つの被覆層積層部Xと少なくとも1つの非積層部Yとが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールであって、少なくとも1つの被覆層積層部Xの端部におけるフィルム厚み T_a と中央部におけるフィルム厚み T_b が、

$$T_a \leq T_b$$

の関係式を満たし、積層多孔フィルムの巻き長さが1000m以上である、該積層多孔フィルムロール。

[請求項2] 前記非積層部Yがフィルム幅方向の端部に設けられた、請求項1に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項3] 前記非積層部Yがフィルム幅方向の端部以外の場所に設けられた、請求項1又は2に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項4] 少なくとも1つの被覆層積層部Xにおける一方の端部でのフィルム厚み T_{a1} と他方の端部でのフィルム厚み T_{a2} が、

$$|T_{a1} - T_{a2}| \leq 3 \mu m$$

の関係式を満たす、請求項1~3のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項5] 全ての被覆層積層部Xの端部でのフィルム厚みの最大値 T_{max} と最小値 T_{min} が、

$$(T_{max} - T_{min}) \leq 3 \mu m$$

の関係式を満たす、請求項1~4のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項6] 少なくとも1つの非積層部Yの幅が5mm~100mmである、請求項1~5のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項7] 少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における被覆層の厚みが0.5 μm ~50 μm である、請求項1~6のいずれか1項に記載の

積層多孔フィルムロール。

[請求項8] 少なくとも1つの被覆層積層部Xの中央部における、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みに対する被覆層の厚みの比が $1/1 \sim 1/6$ である、請求項1~7のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項9] 前記ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの厚みが $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である、請求項1~8のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項10] 前記積層多孔フィルムの幅が $0.3 \text{m} \sim 3 \text{m}$ である、請求項1~9のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項11] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの両面に被覆層が積層されてなる、請求項1~10のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項12] 前記被覆層は、フィラーと樹脂バインダを含んでなる、請求項1~11のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項13] 前記被覆層は、コーティングにより積層される、請求項1~12のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項14] 非水電解液電池用セパレータとして用いること特徴とする請求項1~13のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロール。

[請求項15] ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも1つの被覆層積層部Xと少なくとも1つの非積層部Yとが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールの製造方法であつて、

該被覆層はグラビア塗工により形成され、グラビア塗工に使用するグラビアロールのフィルム幅方向における少なくとも1つの被覆層積層部Xに相当する彫刻部Zの端部のセル深さ T_c と中央部のセル深さ T_d が

$$T_c \leq T_d$$

の関係式を満たしてなる、積層多孔フィルムロールの製造方法。

[請求項16]

ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、被覆層が部分的に積層されており、少なくとも1つの被覆層積層部Xと少なくとも1つの非積層部Yとが形成されてなる積層多孔フィルムが巻き取られた積層多孔フィルムロールの製造方法であつて、

該被覆層はグラビア塗工により形成され、グラビア塗工に使用するダラビアロールのセルの形状が左右対称の形状であることを特徴とする積層多孔フィルムロールの製造方法。

[請求項17]

前記セルの形状が深さ方向に台形状である請求項15又は16に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法。

[請求項18]

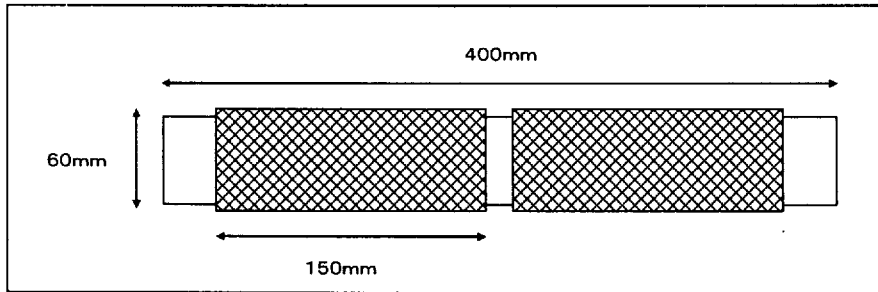
ダラビア塗工の際のダラビアロールの回転方向が、基材へ塗料を転写する位置において、基材の搬送方向と反対向きであることを特徴とする請求項15～17のいずれか1項に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法。

[請求項19]

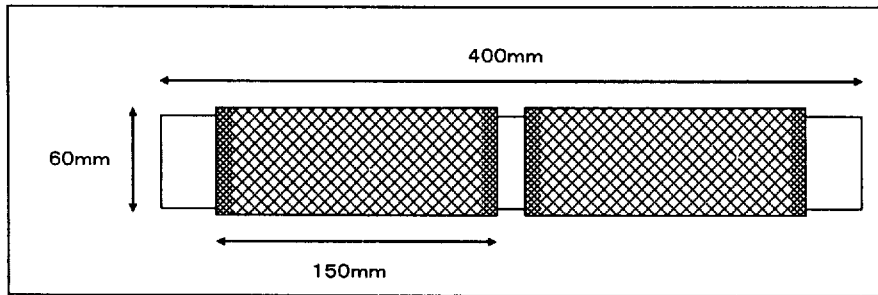
塗料を転写させる際、バックロールを用いず、グラビアロールの前後に配置したガイドロールを介して、基材をグラビアロールに接触させて塗料を転写させることを特徴とする請求項18に記載の積層多孔フィルムロールの製造方法。

[図1]

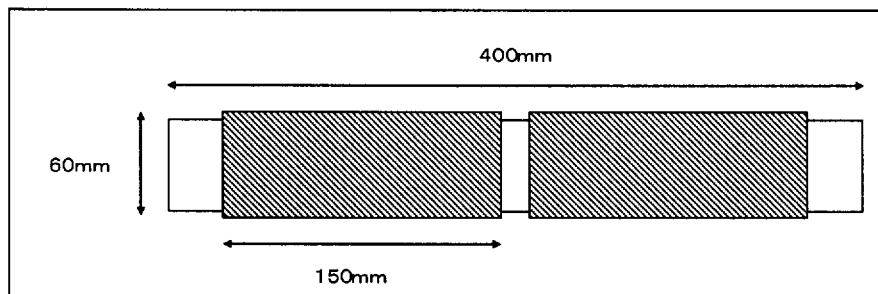
(a)



(b)

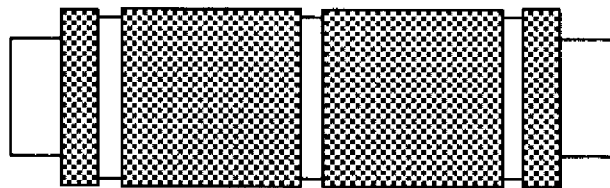
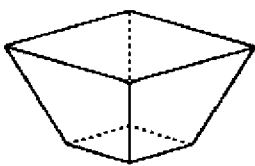


(c)



[図2]

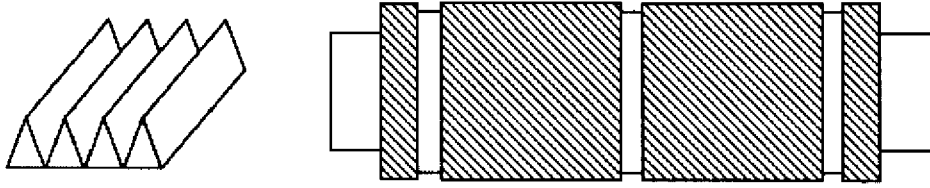
図 2



グラビア彫刻：格子（部分塗布用、未塗布部は凹形状になっていなくても良い）

[図3]

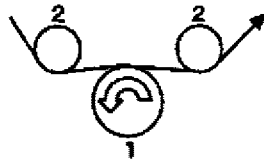
図 3



グラビア彫刻：斜線（部分塗布用、未塗布部は凹形状になっていなくても良い）

[図4]

図 4

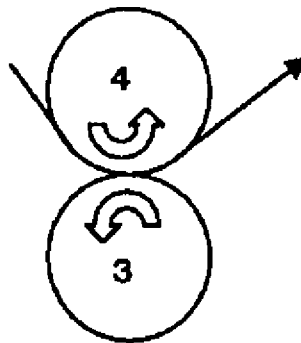


小径キスリバースグラビアコート法の塗工部略図

- 1 (小径) グラビアロール
- 2 ガイドロール
- 3 グラビアロール
- 4 バックロール

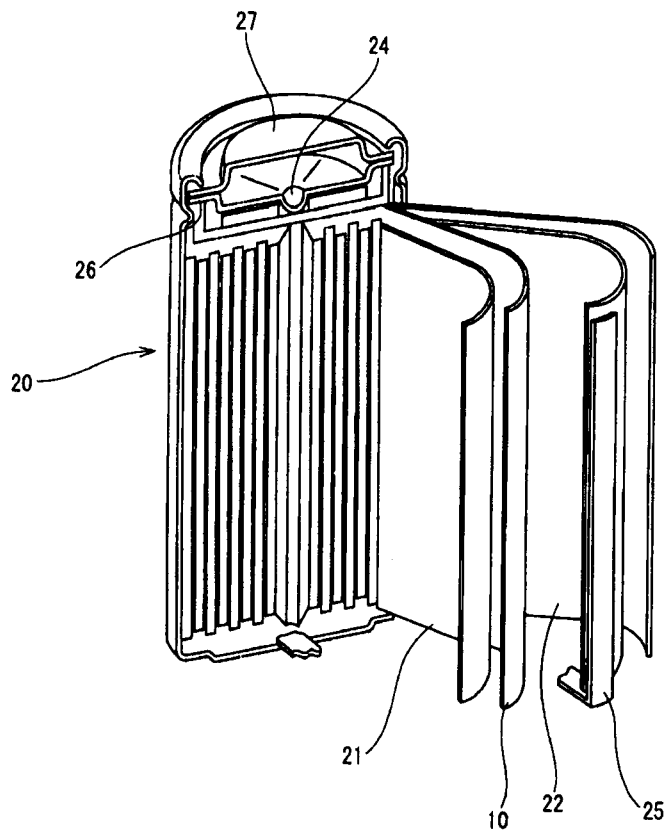
[図5]

図 5



リバースグラビアコート法の塗工部略図

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/36 (2006.01)i, B32B5/18 (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)

C08J9/36, B32B5/18, B32B27/32, H01M2/16, B05C1/00-1/16, B05D1/28, B05D7/04

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	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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 2011-159434 A (Toyota Motor Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims ; paragraphs [0007], [0021] to [0036], [0048], [0052], [0057], [0058]; fig. 1, 2, 4, 10 (Family: none)	1-19
Y	JP 2011-194381 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims ; paragraphs [0001] to [0006], [0011], [0014] to [0027], [0039], [0040]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-19



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

"I" 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
08 January, 2013 (08.01.13)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2013 (22.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077222

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Micro film of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 159485/1984 (Laid-open No. 75870/1986) (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 May 1986 (22.05.1986), claims ; page 4, line 3 to page 6, line 4 ; fig . 1 (Family : none)	1- 15, 18, 19
Y	JP 7-21558 A (Sony Corp.), 24 January 1995 (24.01.1995), claims ; paragraphs [0010], [0011], [0026], [0027], [0036] ; fig . 1, 2, 6, 7 (Family : none)	1- 14, 16, 18, 19
Y	Micro film of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 155815/1987 (Laid-open No. 61968/1989) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 April 1989 (20.04.1989), claims ; page 3, lines 15 to 19 ; page 5, line 7 to page 6, line 5 ; fig. 1 to 4 (Family : none)	1- 14, 16, 18, 19
Y	JP 2009-28719 A (Toyota Motor Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims ; paragraphs [0012], [0013], [0063] to [0067] ; fig . 1, 2, 10 (Family : none)	1- 14, 16, 18, 19 ✕
Y	JP 2002-301411 A (OSG Corp.), 15 October 2002 (15.10.2002), claims ; paragraphs [0007], [0017] to [0020] ; fig . 1, 2 (Family : none)	1-1 ,16-19
A	JP 11-5052 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 January 1999 (12.01.1999), entire text (Family : none)	1-19
A	JP 2007-273126 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text & US 2007/0231464 A1	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077222

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	wo 2011/062285 AI (Mit subishi Plastics, Inc.), 26 May 2011 (26.05.2011), entire text & JP 2011-126275 A & EP 2502743 AI & CN 102712185 A & KR 10-2012-0083532 A & US 2012/0231323 AI	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/36 (2006.01)i, B32B5/18 (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. C08J9/36, B32B5/18, B32B27/32, H01M2/16, B05C1/00-1/16, B05D1/28, B05D7/04

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	1922-19
日本国公開実用新案公報	1971-20
日本国実用新案登録公報	1996-20
日本国登録実用新案公報	1994-20

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)
8年

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 2011-159434 A (トヨタ自動車株式会社) 2011. 08. 18, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0021】 - 【0036】, 【0048】, 【0052】, 【0057】, 【0058】, 図1, 2, 4, 10 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 2011-194381 A (東レフィルム加工株式会社) 2011. 10. 06, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0006】, 【0011】, 【0014】 - 【0027】, 【0039】, 【0040】, 図1-4 (ファミリーなし)	1-19

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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「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

Iτ 「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」
IX 「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」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日
08.01.2013

国際調査報告の発送日
22.01.2013

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)
上坊寺 宏枝
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 カテゴリー水	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	日本国実用新案登録出願 59-159485 号 (日本国実用新案登録出願公開 61-75870 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (凸版印刷株式会社) 1986. 05. 22, 実用新案登録請求の範囲, 第 4 頁第 3 行—第 6 頁第 4 行, 図 1 (ファミリーなし)	1-15, 18, 19
Y	JP 7-21558 A (ソニー株式会社) 1995. 01. 24, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0011】, 【0026】, 【0027】, 【0036】, 図 1, 2, 6, 7 (ファミリーなし)	1-14, 16, 18, 19
Y	日本国実用新案登録出願 62-155815 号 (日本国実用新案登録出願公開 1-61968 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (三洋電機株式会社) 1989. 04. 20, 実用新案登録請求の範囲, 第 3 頁第 15 行—第 19 行, 第 5 頁第 7 行—第 6 頁第 5 行, 図 1—4 (ファミリーなし)	1-14, 16, 18, 19
Y	JP 2009-28719 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 02. 12, 特許請求の範囲, 【0012】, 【0013】, 【0063】—【0067】, 図 1, 2, 10 (ファミリーなし)	1-14, 16, 18, 19
Y	JP 2002-301411 A (オーエスジー株式会社) 2002. 10. 15, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0017】—【0020】, 図 1, 2 (ファミリーなし)	1-14, 16-19
A	JP 11-5052 A (凸版印刷株式会社) 1999. 01. 12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2007-273126 A (松下電器産業株式会社) 2007. 10. 18, 文献全体 & US 2007/0231464 A1	1-19
A	W0 2011/062285 A1 (三菱樹脂株式会社) 2011. 05. 26, 文献全体 & JP 2011-126275 A & EP 2502743 A1 & CN 102712185 A & KR 10-2012-0083532 A & US 2012/0231323 A1	1-19