

(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
2011 年 5 月 12 日(12.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/055596 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/00 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066297
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 21 日(21.09.2010)
- (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 2009-255731 2009 年 11 月 9 日(09.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 生駒啓 (IKOMA, Kei) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 久万琢也 (KUMA, Takuya) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉正寿 (OHKURA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POROUS FILM AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔性フィルムおよび蓄電デバイス

(57) Abstract: A porous film wherein the electrolytic solution absorption height in the lengthwise and/or widthwise direction of the film is 10 to 60mm as determined 30 minutes after the initiation of absorption of the electrolytic solution, and the breaking strength in the lengthwise direction is 65MPa or more. The porous film exhibits high absorptivity for an electrolytic solution. When used as a separator, the porous film ensures excellent cell characteristics and excellent cell fabrication.

(57) 要約: 本発明の多孔性フィルムは、電解液吸液開始 30 分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方方向の電解液吸液高さが 10~60mm であり、長手方向の破断強度が 65MPa 以上である。本発明の多孔性フィルムは、電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた際に優れた電池特性および加工性を示す多孔性フィルムを提供する。



WO 2011/055596 A1

明 細 書

発明の名称：多孔性フィルムおよび蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、多孔性フィルムおよび蓄電デバイスに関する。さらに詳しくは、非水溶媒電池、またはキャパシタに用いられるセパレータに好適に使用できる、電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた際に優れた電池特性および加工性を示す多孔性フィルムおよびそれをセパレータとして用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] リチウム電池やリチウムイオン電池などの非水溶媒電池は、使用する電解液が有機溶媒であり、水系電池の水溶液溶媒と比較して電池の発熱に対して安全性に劣るという問題がある。そのため、従来、非水溶媒電池、中でもエネルギー密度の大きなリチウムイオン電池の安全性を改善するために、ポリエチレンを主とするオレフィン系材料の微孔性多孔膜を用いたセパレータが使用されてきた。

[0003] 近年、ハイブリッド自動車（以下、HEV）用電池、工具用電池等のような大型電池は、高出力化が進んでおり、130℃より高い温度に急激に上昇するため適切な温度（130℃前後）でシャットダウンする機能が必ずしも求められず、高安全性が求められる。さらに、HEV用電池では、10年以上もの長寿命と、さらに厳しい安全性を保障できることも重要となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 例えば特許文献1、2には、ポリエチレンを用いたセパレータをリチウムイオン電池などの非水溶媒電池用セパレータに使用することが提案されている。

[0005] また、例えば特許文献3、4には、ポリエチレンよりも耐熱性が高いポリプロピレンの多孔性膜を用いたセパレータが提案されている。

[0006] 例えば特許文献5には、吸液性、耐熱性に優れ、大型電池のような高出力用途に適しているポリプロピレン不織布をセパレータに用いる提案もされている。

[0007] 例えば特許文献6には、ポリオレフィン系多孔性フィルムと高軟化点の樹脂を用いた多孔性フィルムを積層する提案がなされている。

[0008] また、例えば特許文献7には、多孔質基材の表面に高軟化点の有機粒子または無機粒子層を塗布する提案がなされている。

特許文献1：特開平11-130899号公報

特許文献2：特開平11-130900号公報

特許文献3：特開平01-103634号公報

特許文献4：特開2008-248231号公報

特許文献5：特開昭60-52号公報

特許文献6：特開2006-269359号公報

特許文献7：特開2007-273443号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1、2の技術は、サイクル特性などの長期安定性に優れているが、吸液性が低く、電解質の注液時間が長くなり、電池組立加工性が低下する場合があります。また、空孔率、透気性が低く、HEV用電池のような高出力用電池に適していない。ポリエチレンを用いたセパレータでは電池の高温試験に対しては140℃以下の温度で収縮が生じ易く電極間の短絡による発熱が生じるなど耐熱性に劣ることが問題であった。

[0010] 特許文献3、4の技術は、吸液性が低く、電解質の注液時間が長くなり、電池組立加工性が低下する場合があります。また、吸液性の高い多孔膜は、高空孔率、高透気性のため、長手方向の強度が低く、厚み方向への圧力がかかる高い張力でロールを通過させたり巻いたりするようなプロセスでは工程通過性および電池加工性が低下する場合があります。

[0011] 特許文献5の技術においては、繊維を構成材料とした不織布を基材として

いるために数 μm 程度の大きな平均孔径を有していることから、貫通孔に起因する欠点を有している可能性が非常に高く、微短絡が起こりやすいことが示唆され、電池巻取時の初期不良が起こりやすく、HEV用電池のような長寿命、またさらに厳しい安全性に対しては十分に補償できない。さらに、不織布を用いる限り膜厚が大きくなり体積増加は必至であり、電池の小型軽量化という時代の流れに逆行してしまう問題点もある。

[0012] 特許文献6の技術は、吸液性が低く、電解質の注液時間が長くなり、電池組立加工性が低下する場合があります、また、2種類のフィルムを積層するため、厚みが厚くなる、もしくは加工コストが高くなる場合がある。

[0013] 特許文献7の技術は、有機粒子または無機粒子層によって吸液性が向上するが、空孔率、透気性が低く、HEV用電池のような高出力用電池に適していない。

[0014] 本発明の課題は上記した問題点を解決することにある。すなわち、電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた際に優れた電池特性および加工性を示す多孔性フィルム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

[0015] 本発明の目的は、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが10mm以上であり、長手方向の破断強度が65MPa以上である多孔性フィルムにより達成される。

[0016] 本発明の多孔性フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を含むことが好ましい。

本発明の多孔性フィルムは、電解液吸液開始30分後のフィルム幅方向の吸液高さと長手方向の吸液高さの比率が0.7~1.3であることが好ましい。

[0017] 本発明の多孔性フィルムは、電解液吸液開始1分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが3~60mmであることが好ましい。

[0018] 本発明の多孔性フィルムは、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが15~60mmである吸液層を

表面層に、強度保持層を内層に備えた積層構成を有することが好ましい。

[0019] 本発明の多孔性フィルムは、透気抵抗が10～400秒/100mlであることが好ましい。

[0020] 本発明の多孔性フィルムは、空孔率が50～90%であることが好ましい。

[0021] 本発明の多孔性フィルムにポリオレフィン系樹脂を含む場合に、ポリオレフィン系樹脂の β 晶形成能が50～90%であることが好ましい。

[0022] 本発明の多孔性フィルムは、長手方向の破断強度が70MPa以上であることが好ましい。

[0023] 本発明の多孔性フィルムは蓄電デバイスセパレータに使用されることが好ましい。

[0024] 本発明の蓄電デバイスは上記多孔性フィルムを蓄電デバイスセパレータとして用いることが好ましい。

[0025] 本発明の蓄電デバイスはリチウムイオン電池であることが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明は、電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた際に優れた電池特性および加工性を示す多孔性フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、本発明の多孔性フィルムの特性中、電解液吸液高さの測定方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明における多孔性フィルムとは、フィルムの両表面を貫通し、透気性を有する貫通孔を有しているフィルムをいう。多孔性フィルムに含有される樹脂は、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、フッ素系樹脂などいずれでも構わないが、耐熱性、成形性、生産コストの低減、耐薬品性、耐酸化・還元性などの観点からポリオレフィン系樹脂が望ましい。

[0029] 上記ポリオレフィン系樹脂を構成する単量体成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、

3-メチルー1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルー1-ペンテン、5-エチルー1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルー2-ノルボルネンなどが挙げられる。これらの単独重合体や上記単量体成分から選ばれる少なくとも2種以上の共重合体、およびこれら単独重合体や共重合体のブレンド物などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。上記の単量体成分以外にも、例えば、ビニルアルコール、無水マレイン酸などを共重合、グラフト重合しても構わないが、これらに限定されるわけではない。

[0030] 上記の中では、参考文献（特開2008-106237号公報）に示されるように非水系電解液との吸液性の観点からはポリエチレン樹脂が好ましく、ポリプロピレン樹脂は不十分となる場合がある。しかし、耐熱性、透気性、空孔率の観点からは、ポリプロピレン樹脂が好ましく、ポリエチレン樹脂では不十分となる場合がある。

[0031] 本発明では、ポリプロピレン製セパレータの強みの耐熱性と当該セパレータの課題である非水系電解液の吸液性を両立することができる。ポリプロピレン製セパレータで上記の特性を両立するためには、孔構造が非水系電解液を吸液しやすい構造となっていることが重要であり、具体的には、空孔が3次元方向に連なった構造とすることが好ましく、特にセパレータの長手方向、幅方向に延びた扁平な空孔を含むことが好ましい。

[0032] フィルム中に貫通孔を形成する方法としては、湿式法、乾式法どちらも構わないが、工程を簡略化できることから乾式法が望ましく、中でもフィルムを二軸配向させ、物性均一化や薄膜でありながら高い強度を維持できるという観点から β 晶法を用いることが好ましい。

[0033] 本発明の透気性フィルムを構成する多孔性樹脂フィルムは、優れた電池特性を実現するために、ポリプロピレン樹脂からなることが好ましく、特に β 晶法により製造された多孔フィルムであることが好ましい。

[0034] β 晶法を用いてフィルムに貫通孔を形成するためには、ポリプロピレン樹脂中に β 晶を多量に形成させることが重要となるが、そのためには β 晶核剤と呼ばれる、ポリプロピレン樹脂中に添加することで β 晶を選択的に形成させる結晶化核剤を添加剤として用いることが好ましい。 β 晶核剤としては種々の顔料系化合物やアミド系化合物などを挙げることができるが、特に特開平5-310665号公報に開示されているアミド系化合物を好ましく用いることができる。 β 晶核剤としては種々の顔料系化合物やアミド系化合物を好ましく用いることができる。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トリエステル類もしくはトリエステル類；フタロシアニンブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料；有機二塩基酸と周期律表第IIA族金属の酸化物、水酸化物もしくは塩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。 β 晶核剤の含有量としては、ポリプロピレン樹脂全体を100質量部とした場合、0.05~0.5質量部であることが好ましく、0.1~0.3質量部であればより好ましい。

[0035] 本発明の多孔性フィルムに含有されるポリプロピレン樹脂は、メルトフローレート（以下、MFRと表記する）が2~30g/10分の範囲のアイソタクチックポリプロピレン樹脂を主たる成分とすることが好ましい。MFRが上記した好ましい範囲を外れると二軸延伸フィルムを得ることが困難となる場合がある。より好ましくは、MFRが3~20g/10分である。ここで、MFRはJIS K 7210（1995）で規定されている樹脂の溶融粘度を示す指標であり、ポリオレフィン樹脂の特徴を示す物性値として広く用いられているものである。ポリプロピレン樹脂の場合はJIS K 7210の条件M、すなわち温度230℃、荷重2

. 16kgで測定を行う。

- [0036] また、アイソタクチックポリプロピレン樹脂のアイソタクチックインデックスは90～99.9%であれば好ましい。アイソタクチックインデックスが90%以上であると、樹脂の結晶性が十分に高く、多孔性フィルムの高い強度、加工性を達成できる。アイソタクチックポリプロピレン樹脂は市販されている樹脂を用いることができる。
- [0037] 本発明の多孔性フィルムにはホモポリプロピレン樹脂を用いることができるのはもちろんのこと、製膜工程での安定性や造膜性、物性の均一性の観点から、ポリプロピレンにエチレン成分やブテン、ヘキセン、オクテンなどの α -オレフィン成分を5.0質量%以下の範囲で共重合した樹脂を用いてもよい。なお、ポリプロピレンへのモノマーの導入形態としては、ランダム共重合でもブロック共重合でもいずれでも構わない。
- [0038] また、上記したポリプロピレン樹脂は0.5～5.0質量%の範囲で高溶融張力ポリプロピレンを含有させることが製膜性向上の点で好ましい。高溶融張力ポリプロピレンとは高分子量成分や分岐構造を有する成分をポリプロピレン樹脂中に混合したり、ポリプロピレンに長鎖分岐成分を共重合させたりすることで溶融状態での張力を高めたポリプロピレン樹脂であるが、中でも長鎖分岐成分を共重合させたポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。この高溶融張力ポリプロピレンは市販されており、たとえば、Basell社製ポリプロピレン樹脂PF814、PF633、PF611やBorealis社製ポリプロピレン樹脂WB130HMS、ダウ・ケミカル社製ポリプロピレン樹脂D114、D206を用いることができる。
- [0039] 本発明の多孔性フィルムに含まれるポリプロピレン樹脂は、延伸時の空隙形成効率が向上し、孔径が拡大することで透気性が向上するため、ポリプロピレン80～99.1質量%とエチレン・ α -オレフィン共重合体20～0.1質量%との混合物とすることが好ましい。高透気性、高空孔率を実現する観点から、エチレン・ α -オレフィン共重合体の添加量は0.5～10質量%であるとより好ましく、0.8～5.0質量%であればさらに好ましい。ここで、エチレン・ α -

オレフィン共重合体としては直鎖状低密度ポリエチレンや超低密度ポリエチレンを挙げることができ、中でも、メタロセン系触媒によるエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく、特にオクテンー1を共重合したエチレン・オクテンー1共重合体を好ましく用いることができる。このエチレン・オクテンー1共重合体は市販されている樹脂、たとえば、ダウ・ケミカル製“Engage（エンゲージ）”（登録商標）（タイプ名：8411、8452、8100など）を挙げることができる。

[0040] 本発明の多孔性フィルムは β 晶法により多孔化することが好ましいため、フィルムに含まれるポリプロピレン樹脂の β 晶形成能が50～90%であることが好ましい。 β 晶形成能を50%以上とすることで、フィルム製造時に β 晶量が十分で α 晶への転移を利用してフィルム中に形成される空隙数が多くなり、その結果、透過性の高いフィルムを得ることができる。 β 晶形成能を90%以下とすることで、粗大孔が形成されにくく、蓄電デバイス用のセパレータとして適用できる。 β 晶形成能を50～90%の範囲内にするためには、アイソタクチックインデックスの高いポリプロピレン樹脂を使用するのはもちろんのこと、上述の β 晶核剤を添加することが好ましい。 β 晶形成能としては60～80%であればより好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。

[0041] 本発明の多孔性フィルムは、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが10～60mmであることが重要である。30分後の電解液吸液高さが10mm未満の場合、電池加工性が低下するとともに、セパレータとして用いた際、電解液がセパレータ内部に十分におよび／または均一に浸透せずに出液特性が低下する、初期放電容量が低下する、もしくはサイクル特性が低下する場合がある。電池加工性の観点から12～60mmであることがより好ましく、さらに15～60mmが好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。電解液吸液高さは、得られる多孔性フィルムの空孔率、平均孔径などにより制御でき、空孔率を60～90%の範囲で増加せしめることにより高くなり、減少せ

しめることにより低くなる。30分後の電解液吸液高さとは、図1に示すようにサンプル端部を混合溶媒に付け、30分経過後に、吸い上げられた混合溶媒の液面からの高さによって求められる。30分後の電解液吸液高さにより、セパレータへの均一な吸液性を評価することができる。

[0042] 本発明の多孔性フィルムは電解液吸液開始1分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが3~60mmであることが好ましい。1分後の電解液吸液高さを3mm以上とすることで、注液後の電解液浸透時間が十分に短くなり、電池組立工程にて生産性を低下させる要因である電解液注液後のエージング時間を短縮することができ、生産性を向上することができる。電池加工性の観点から5~60mmであることがより好ましく、特に10~60mmが好ましい。電解液吸液高さは、得られる多孔性フィルムの空孔率、平均孔径などにより制御できる。空孔率を60~90%の範囲で増加させることにより電解液吸液高さは高くなり、空孔率を減少させることにより電解液吸液高さは低くなる。1分後の電解液吸液高さとは、図1に示すようにサンプルの端部を混合溶媒に付け、1分経過後に、吸い上げられた混合溶媒の液面からの高さによって求められる。1分後の電解液吸液高さにより、電解液注入直後のセパレータへの浸透性を評価することができる。

[0043] 本発明の多孔性フィルムの長手方向の破断強度は、65MPa以上であることが重要である。65MPa未満になると、セパレータを用いた蓄電デバイスへの加工工程において、フィルムが伸びたり、シワが入ったり、破断する場合があり、ハンドリング性が悪化する場合がある。長手方向の破断強度を70MPa以上とすることが、電池巻取時の加工性の観点からより好ましく、75MPa以上がさらに好ましい。また、本発明では、長手方向の破断強度は、高ければ高いほど、上記したハンドリング性に優れる傾向にあるが、あまりに高すぎると、蓄電デバイスへの加工工程において、幅方向に過度に縮んだり、透過性能に劣る場合があるため、例えば、150MPa以下であることが好ましい。長手方向の破断強度は、ポリプロピレンの結晶性、得られる多孔性フィルムの空孔率、配向状態（フィルム面内における配向状態）などにより制御できる。空孔率

を50～90%の範囲で減少させることにより長手方向の破断強度は強くなり、空孔率を増加させることにより長手方向の破断強度は弱くなる。ここで、同じ空孔率でも、面配向が高くなるほど長手方向の破断強度を高くすることができるため、その配向状態の制御は重要である。多孔性フィルムの面配向は、例えば、その製膜工程において少なくとも一方向に延伸してフィルムを製造する場合、高倍率もしくは低温度の延伸条件であるほど、高くできる。特に、縦一横逐次二軸延伸法を用いて製造する場合、長手方向の破断強度を高くするためには、縦延伸倍率を好ましくは4～7倍と高くすることが有効である。

[0044] 一般に、吸液性と長手方向の破断強度はトレードオフとなることから、本発明においては以下の工夫を行っている。

[0045] 例えば、吸液性と長手方向の破断強度を両立させるには、吸液性に優れた層（吸液層）とリチウムイオン電池のセパレータとしての長手方向の破断強度に優れた層（強度保持層）とを積層する方法や、リチウムイオン電池のセパレータとしての長手方向の破断強度に優れた層（強度保持層）にカルボキシル基を表面に導入する方法がある。

[0046] 吸液性と長手方向の破断強度を両立させる方法としては吸液性に優れた層（吸液層）と長手方向の破断強度に優れた層（強度保持層）とを積層することが重要であり、さらに、吸液層を表面層とすることが、吸液性を向上する観点から重要である。特に、吸液層／強度保持層／吸液層といった積層構造とすることが、吸液性を向上するとともにサイクル特性を向上する観点から好ましい。吸液層の特性は、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向もしくは幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが15～60mm、空孔率が70～90%、透気抵抗が10～300秒/100mlであることが好ましい。強度保持層の特性は、長手方向の破断強度が75～150MPaであることが好ましい。

[0047] 積層構成を吸液層／強度保持層／吸液層とした場合の積層厚み比は、 $1/2/1 \sim 1/10/1$ の範囲が、サイクル特性を向上する観点から好ましく、 $1/2/1 \sim 1/5/1$ の範囲が、透気抵抗を低減すること、および出力

特性を向上する観点からより好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。

[0048] また、本発明の多孔性フィルムの厚みは15~40 μm が好ましい。厚みを15 μm 以上とすることで、負極からのデンドライトの成長を抑制でき、長期安定性、安全性が十分であるとともに、組立時および電池としての使用時に正極、負極の短絡を起こすこともない。厚みを40 μm 以下とすることで、セパレータ抵抗が高くなりすぎず、十分な出力特性を確保するとともに、正極、負極活物質を十分に電池内に充填することができ、エネルギー密度の減少を抑制できる。

[0049] 本発明の多孔性フィルムにおいて、吸液層は、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向もしくは幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが15~60mmであることが重要である。また、30分後の幅方向の電解液吸液高さが20mm以上であることが電池加工性の観点から好ましい。電池の組立工程において、注液工程はエージング時間を含めて、長期間かかるために、吸液性を向上されることが求められている。注液工程では、電解液の注液を行った際、最初は、電極、セパレータに電解液が完全に吸液されずに、外装缶の底面にたまり、徐々に、電極、セパレータの表面張力によって吸い上げられ、最終的に完全に吸液する。本発明における吸液層は、電解液の吸液が3次元方向に吸液されるためにセパレータの表面張力による吸液だけではなくセパレータ端面からも吸液されるため吸液が早くなる。一方、従来の多孔性フィルムは、3次元方向に吸液されずに、セパレータの表面張力による吸液だけのため、長期間かかってしまう。上記した本発明における吸液層の効果を得るためには、空孔が3次元方向に連なった構造とすることが好ましい。また、空孔率や平均孔径を大きくすることにより上記構造にしやすくなり、具体的には、吸液層を構成するフィルムの β 晶形成能を70~90%の範囲で増加させることや、超低密度ポリエチレンの添加量を0.1~10質量%、好ましくは3.0~7.0質量%の範囲で増加させることにより、空孔率と共に平均孔径も大きくなる。

[0050] また、本発明の多孔性フィルムにおける強度保持層は、長手方向の破断強度が70MPa以上であることが好ましく、85MPa以上がより好ましい。破断強度を高くするためには、平均孔径を小さくし、透気抵抗を高くすることによって達成することができる。ただし、孔径を小さくし、透気抵抗を高くするとセパレータ抵抗が高くなり、電池特性が不十分になったり、吸液性が低下したりする場合があるので注意が必要である。長手方向の破断強度を上記範囲とするためには、強度保持層を構成するフィルムの β 晶形成能を50～70%の間で減少させることや、高熔融張力ポリプロピレンの添加量を0～10質量%、好ましくは0～2.0質量%の範囲で増加させることや、超低密度ポリエチレンの添加量を0～3.0%の範囲で減少させることにより、実現可能である。

[0051] 吸液性と長手方向の破断強度を両立させるために長手方向の破断強度に優れた層にカルボキシル基を表面に導入する方法としては、末端カルボキシル基を変性したポリプロピレン樹脂を含んだ多孔性樹脂フィルムを積層する方法、 β 晶分率が50%以上であるポリプロピレン樹脂を含む多孔性樹脂フィルムを炭酸ガス雰囲気下でコロナ処理を行う方法などがある。カルボキシル基が長期間安定して存在することから、末端カルボキシル基を変性したポリプロピレン樹脂を含んだ多孔性樹脂フィルムを積層する方法が好ましい。ポリプロピレン樹脂に末端カルボキシル基を導入する方法としてはカルボキシル基を有する極性モノマーをグラフト共重合させる方法などがある。カルボキシル基を有する極性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸およびその酸誘導体並びにモノオレフィンジカルボン酸、その無水物およびそのモノエステル類が挙げられる。(メタ)アクリル酸およびそのエステル誘導体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチルなどが挙げられ、モノオレフィンジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、クロロマレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、3-メチル-2-ペンテン・二酸、2

ーメチルー２ーペンテン・二酸、２ーヘキセン・二酸等が挙げられる。

[0052] 本発明の多孔性フィルムは蓄電デバイスのセパレータ用途に好適に用いるため、電解液吸液開始30分後のフィルム幅方向の吸液高さと長手方向の吸液高さの比率（幅方向／長手方向）を0.7～1.3とすることが、電解液をバランスよく吸液でき、電池の内部抵抗を低減でき、さらには出力密度を向上させる観点から好ましい。この比率は吸液性の観点から、0.8～1.2であることがより好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。

[0053] 本発明の多孔性フィルムは蓄電デバイスのセパレータ用途に好適に用いるため、透気抵抗が10～400秒/100mlの範囲内であることが、電池の内部抵抗低減、さらには出力密度向上の観点から好ましい。透気抵抗を10秒/100ml以上とすることで空孔率が高くなりすぎたり、孔径が大きくなりすぎることはなく、強度が十分に保てるとともに、セパレータとして用いたとき電池の長期安定性、安全性が確保できる。一方、透気抵抗を400秒/100ml以下とすることでセパレータとして用いた際の出力特性が十分となる。透気抵抗は、セパレータ特性を優れたものとする観点から、より好ましくは10～300秒/100mlであり、さらに好ましくは10～200秒/100mlである。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。ここで、透気抵抗とは、シートの空気透過率の指標であり、JIS P 8117（1998）に示されるものである。

[0054] 透気抵抗は、延伸工程における延伸条件（延伸方向（縦もしくは横）、延伸方式（縦もしくは横の一軸延伸、縦一横もしくは横一縦逐次二軸延伸、同時二軸延伸、二軸延伸後の再延伸など）、延伸倍率、延伸速度、延伸温度など）などにより制御できる。一軸延伸で行う場合に比べ、二軸延伸で行う場合のほうが、透気抵抗が低くなり、延伸倍率を高くすると透気抵抗が低くなり、低くすると透気抵抗が高くなる。

[0055] また、本発明の多孔性フィルムは、空孔率が50～90%であることが好ましい。透気抵抗が10～300秒/100mlの場合、セパレータ特性を優れたものとする

観点から空孔率を50～80%とするのがより好ましい。空孔率を50%以上とすることで、セパレータとして用いた際の出力特性が十分となり、90%以下とすることで、電池の長期安定性、安全性が確保でき、強度も十分とできる。空孔率は、 β 晶形成能を50～90%の範囲内、超低密度ポリエチレンの添加量を0～7.0%の範囲内で増加させることにより、透気性と共に空孔率も大きくなり、添加量を減少させると空孔率は小さくなる場合がある。

[0056] 以下に本発明の多孔性フィルムの製造方法の例を具体的に説明する。

[0057] まず、多孔性フィルムを構成するポリプロピレン樹脂として、MF R8g/10分の市販のホモポリプロピレン樹脂92質量部、同じく市販のMF R2.5g/10分高溶融張力ポリプロピレン樹脂1質量部、同じく市販のMF R8g/10分ポリエチレン樹脂7質量部にN, N' -ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド0.2～0.3質量部を混合し、二軸押出機を使用して予め所定の割合で混合した原料A、およびMF R8g/10分の市販のホモポリプロピレン樹脂99質量部、同じく市販のMF R2.5g/10分高溶融張力ポリプロピレン樹脂1質量部にN, N' -ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド0.1質量部を混合し、二軸押出機を使用して予め所定の割合で混合した原料Bを準備する。

[0058] 次に、原料A単体もしくは、原料Aを80～90質量部と無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を10～20質量部をドライブレンドし、A層用の単軸押出機に、原料BをB層用の単軸押出機に供給し、200～230℃にて溶融押出を行う。そして、ポリマー管の途中に設置したフィルターにて異物や変性ポリマーなどを除去した後、マルチマニホールド型のA/B/A複合Tダイよりキャストドラム上に吐出し、A層/B層/A層の層構成を有する積層未延伸シートを得る。この際、キャストドラムは表面温度が105～130℃であることが、キャストフィルムの β 晶分率を高く制御する観点から好ましく、115～125℃がより好ましい。この際、特にシートの端部の成形が後の延伸性に影響するため、端部にスポットエアーを吹き付けてドラムに密着させることが好ましい。また、シート全体のドラム上への密着状態に基づ

き、必要に応じて全面にエアナイフを用いて空気を吹き付けてもよい。

- [0059] 次に得られた積層未延伸シートを二軸配向させ、フィルム中に空孔を形成する。二軸配向させる方法としては、フィルム長手方向に延伸後幅方向に延伸、あるいは幅方向に延伸後長手方向に延伸する逐次二軸延伸法、またはフィルムの長手方向と幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸法などを用いることができるが、高透気性フィルムを得やすいという点で逐次二軸延伸法を採用することが好ましく、特に長手方向に延伸後、幅方向に延伸することが好ましい。
- [0060] 具体的な延伸条件としては、まず積層未延伸シートを長手方向に延伸する温度に制御する。温度制御の方法は、温度制御された回転ロールを用いる方法、熱風オーブンを使用する方法などを採用することができる。長手方向の延伸温度としては90～135℃、さらに好ましくは100～120℃の温度を採用することが好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。延伸倍率としては3～10倍、より好ましくは4～7倍であり、さらに4.5～6倍が好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。
- [0061] 長手方向に延伸後、ステンター式延伸機にフィルム端部を把持させて導入する。そして、好ましくは130～155℃に加熱して幅方向に3～12倍、より好ましくは142～155℃に加熱して幅方向に5～10倍延伸を行う。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。なお、このときの横延伸速度としては100～5,000%/分で行うことが好ましく、1,000～4,000%/分であればより好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。ついで、そのままステンター内で熱固定を行うが、その温度は横延伸温度以上163℃以下が好ましい。
- [0062] さらに、熱固定時にはフィルムの長手方向および／または幅方向に弛緩させながら行ってもよく、特に幅方向の弛緩率を7.0～12%とすることが、熱寸法安定性の観点から好ましい。

[0063] 得られた多孔性フィルムを炭酸ガス50%、窒素ガス50%の混合ガス雰囲気下でコロナ処理を行ってもよい。

[0064] 本発明の多孔性フィルムは、有機溶媒を保持することが可能であるために、電解液に有機溶媒を使用する蓄電デバイスのセパレータとして用いることが可能である。また、本発明の多孔性フィルムは、高い透気度を有することからセパレータとしての抵抗が低くなり、上記蓄電デバイスの中でもリチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタに好ましく使用することができる。

[0065] 本発明の蓄電デバイスとしては、有機溶媒を使用する非水電解液二次電池や電気二重層キャパシタなどがある。特に電池容量と出力密度のバランスからリチウムイオン電池が好適である。充放電することにより繰り返し使用できることから、IT機器、生活機器、ハイブリッド自動車、電気自動車などの電源に使用することができる。特に上記の用途には、電池容量と出力密度のバランスからリチウムイオン電池が好適である。本発明の多孔性フィルムを用いた蓄電デバイスは、高空孔率かつ高い透気度を有することからハイブリッド自動車、電気自動車などの電源に好適に使用することができる。

実施例

[0066] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価を行った。

(A) 長手方向の破断強度

JIS K 7127 (1999、試験片タイプ2)に準じて、(株)オリエンテック製フィルム強伸度測定装置 (AMF/RTA-100) を用いて、25℃、65%RHにて破断強度を測定した。具体的には、多孔質フィルムについては、サンプルを長手方向：15cm、幅方向：1cmのサイズに切り出し、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張して、破断強度 (単位：MPa) を測定した。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた破断強度の平均値を当該サンプルの長手方向の強度とした。また、各層については、実施例および比較例記載の積層比分割開し、各層のみにした後、多孔質フィルムと同様の測定を行った。多孔性

フィルムの積層比は、レーザー刃を用いて厚み方向に切断し、切断面を日本電子（株）製JSM-6700Fの電界放射走査電子顕微鏡を用いて10,000倍で表面観察を行い、JEOL PC-SEM 6700のソフトウェア中にある「2点間測長」を用いて各層の厚みを測定する。同じサンプルについて場所を変えて同様の測定を5回行い、得られた厚さの平均値を当該層の厚みとし、これを用いて積層比を算出した。なお、測定条件は下記に示す通りである。

- [0067] 加速電圧：1 kV
対物絞り：4
二次電子検出キー：ON
モード：2
エミッション：10 μ m
オートリセット：OFF
観察モード：LEM
スキャンローテーション：0
ダイナミックフォーカス：0

なお、劈開方法は、長さ20cmの“セロハンテープ”ニチバン製1.5cm幅CT-15を、上記測定を行う層と異なる層に貼り付け、フィルム厚みの測定を行いながら、測定を行う層と異なる層を剥離することによって行った。

- [0068] なお、フィルムの厚みは以下のように測定を行った。フィルム厚みはダイヤルゲージを用い、JIS K 7130 (1992) A-2法に準じて、フィルムを10枚重ねた状態で任意の5ヵ所について厚みを測定した。その5ヵ所の値の平均値を10で割り、1枚あたりのフィルム厚みを算出し、その値をフィルム厚みとした。

- [0069] ただし、長手方向については、フィルムロールおよび捲回式電池は、長さの長い方向を長手方向とし、枚葉品およびスタック式電池などの長手方向および幅方向が不明なものについては、上記測定により各方向の測定を行った破断強度の高い方向を長手方向とした。

(B) 30分後の電解液吸液高さ

エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝３：７（質量比）の混合溶媒を容器内に100ml入れた。幅方向の電解液吸液高さの測定は、長手方向：10mm、幅方向：60mmの大きさにカットした。図１に示すようにサンプルとする多孔性フィルム１の長手方向２の端面を混合溶媒３に漬け、30分経過後に、毛細管現象によって吸い上げられた混合溶媒の液面からの高さ（吸液高さ）５を測定した。評価は１サンプルにつき10回測定を行い、その平均値を電解液吸液高さとした。

[0070] また、各層については、実施例および比較例記載の積層比分劈開し、各層のみにした後、多孔質フィルムと同様の測定を行った。

[0071] なお、長手方向の電解液吸液高さの測定は、幅方向：10mm、長手方向：60mmの大きさにカットした。図１に示すようにサンプルの幅方向２の端面を混合溶媒３に漬けた以外は上記方法と同様の測定を行った。

（Ｃ）１分後の電解液吸液高さ

エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝３：７（質量比）の混合溶媒を容器内に100ml入れた。幅方向の電解液吸液高さの測定は、長手方向：10mm、幅方向：60mmの大きさにカットした。図１に示すようにサンプルとする多孔性フィルム１の長手方向２の端面を混合溶媒３に漬け、１分経過後に、毛細管現象によって吸い上げられた混合溶媒の液面からの高さ（吸液高さ）５を測定した。評価は１サンプルにつき10回測定を行い、その平均値を電解液吸液高さとした。また、各層については、実施例および比較例記載の積層比分劈開し、各層のみにした後、多孔質フィルムと同様の測定を行った。

[0072] なお、長手方向の電解液吸液高さの測定は、幅方向：10mm、長手方向：60mmの大きさにカットした。図１に示すようにサンプルの幅方向２の端面を混合溶媒３に漬けた以外は上記方法と同様の測定を行った。

（Ｄ）透気抵抗（ガーレー透気度）

JIS P 8117（1998）のＢ法に準拠して、23℃、65%RHにて測定した（単位：秒/100ml）。同じサンプルについて同様の測定を、場所を変えて5回行い、得られたガーレー透気度の平均値を当該サンプルの透気抵抗とした。この際

、ガーレー透気度の平均値が7,200秒/100mlを超えるものについては実質的に透気抵抗を有さないものとみなし、無限大 (∞) 秒/100mlとした。

(E) 空孔率

試料フィルムを 3×3 cmの正方形に切り取り、電子天秤（島津製作所製電子上皿天秤、UW220H）を用いて質量 W (g) 測定した。また、ダイヤルゲージ式厚み計（JIS B 7503 (1997)、PEACOCK製UPRIGHT DIAL GAUGE (No. 25) に5 mmφ平型の測定子を取り付け、125g荷重を加えて、厚みを5点測定し、その平均厚みを D (cm) とした。空孔率は、次式より求めた。

[0073]
$$\text{空孔率} = 100 - (100 (W/\rho) / (9 \times D))$$

上記式中の ρ は、延伸前のフィルムの比重を示す。延伸前のフィルムは、試料フィルムの任意の場所から3ヵ所切取り、280℃、5 MPaで熱プレスを行い、その後、25℃の水で急冷して、空孔を完全に消去したシートを作成した。このシートの比重 ρ はJIS K 7112 (1999) のD法に準拠して、23 ± 1℃で勾配管の溶媒はエタノール/水 (2/1) で測定した。

(F) β 晶形成能

樹脂またはフィルム5mgをサンプルとしてアルミパンに採取し、示差走査熱量計（DSC）（セイコー電子工業製RDC220）を用いて測定した。まず、窒素雰囲気下で20℃から20℃/分で250℃まで昇温し、そのまま5分間保持する。次いで、20℃/分で25℃まで降温し、そのまま5分間保持する。そして、再度20℃/分で250℃まで昇温し測定を行った。2回目の昇温の際に観察される145～157℃の温度域のポリプロピレンの β 晶融解ピークと158℃以上に観察されるポリプロピレンの α 晶融解ピークについて、高温側の平坦部を基準に引いたベースラインとピークに囲まれる領域の面積から、各々の融解熱量を算出した。なお、融解熱量の較正はインジウムを用いて行う。

[0074] β 晶形成能は β 晶融解熱量 ($\Delta H \beta$)、 α 晶融解熱量 ($\Delta H \alpha$) から次式で算出する。

[0075]
$$\beta \text{ 晶形成能 (\%)} = [\Delta H \beta / (\Delta H \alpha + \Delta H \beta)] \times 100$$

(G) 電池の加工性

(株) 皆藤製作所製のリチウムイオン電池自動巻取機を用い、本発明の微多孔フィルムと厚み $100\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚み $100\mu\text{m}$ の銅箔を、フィルム／銅箔／フィルム／アルミニウム箔となるように重ねて1m巻き取った。なお、試験回数は、100回行った。

[0076] フィルムの剛性が低いためにフィルムが伸びたり、シワが入ったり、切れたり、巻きズレして捲回体の形状が悪いものをNGとして評価した。

[0077] A : NG 0個

B : NG 1～2個

C : NG 3個以上

(H) 電池特性

[1] 出力特性

宝泉(株)製の厚みが $40\mu\text{m}$ のリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)正極を使用し、直径15.9mmの円形に打ち抜き、また、宝泉(株)製の厚みが $50\mu\text{m}$ の黒鉛負極を使用し、直径16.2mmの円形に打ち抜き、次に、各実施例・比較例のセパレータ用フィルムを直径24.0mmに打ち抜いて、正極活物質と負極活物質面が対向するように、下から負極、セパレータ、正極の順に重ね、蓋付ステンレス金属製小容器に収納した。

[0078] 容器と蓋とは絶縁され、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内に有機溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを質量比で3 : 7の割合にて混合したものをを用い、これに指示塩として LiPF_6 1.0mol/Lを溶解した電解液を注入して密閉して、電解液注液後30分間エージングし、各実施例・比較例につき、電池を作製した。

[0079] 作製した各二次電池について、 25°C の雰囲気下、充電を3mAで4.2Vまで1.5時間、放電を3mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、放電容量を調べた。さらに、充電を3mAで4.2Vまで1.5時間、放電を30mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、 $\left[(30\text{mAの放電容量}) / (3\text{mAの放電容量}) \right] \times 100$ の計算式で得られる値を次の基準で評価した。なお、試験個数は20個測定し、その平均値

で評価した。

[0080] A : 85%以上

B : 80%以上85%未満

C : 75%以上80%未満

D : 75%未満

[2]容量特性

正極は宝泉（株）製のリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）厚みが $40\mu\text{m}$ の正極を使用し、一辺100mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。

[0081] 負極は宝泉（株）製の厚みが $50\mu\text{m}$ の黒鉛負極を使用し、一辺105mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。

[0082] 電解質溶液には、有機溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを質量比で3 : 7の割合にて混合したものをを用い、これに指示塩として LiPF_6 1.0mol/Lを溶解させて使用した。

[0083] セパレータは、正極、負極電極のいずれよりも面積が広くなるように、一辺110mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。ここでセパレータとしては、各実施例・比較例の多孔性ポリプロピレンフィルムを使用した。

[0084] 正極電極と負極電極とを、正極、負極の活物質層どうしが互いに対向するように配置し、両者の間にセパレータを挟み、さらに外装部にラミネートフィルムを配置し、三方シールした。各々のタブの先端がラミネートセルの外側に引き出されるようにし、次いで開放部が上になるようにラミネートセルを立てた状態で電解質溶液を充填した後、真空脱気し、脱気直後にラミネートセルを密閉して、密閉後30分間エージングし、単層ラミネート型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

[0085] 30分間エージング直後の各二次電池について、 25°C の雰囲気下、充電を150mAで4.3Vまで2時間、放電を150mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、充電容量および放電容量を調べた。

[0086] $\left[\left(\text{放電容量} \right) / \left(\text{充電容量} \right) \right] \times 100$ の計算式で得られる値を次の基準で評価した。なお、試験個数は20個測定し、その平均値で評価した。ただし、2

0%未満となる電池が1個以上ある場合は平均値にかかわらずDと評価した。

- [0087] A : 90%以上
 B : 80%以上90%未満
 C : 75%以上80%未満
 D : 75%未満

[3] サイクル特性

上記の容量測定と同様に作製した二次電池を30分間エージングし、25℃の雰囲気下、充電を150mAで4.3Vまで2時間、放電を150mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、放電容量を調べた。さらに、同様の充放電操作を100回行い、100回目の放電容量を調べた。

- [0088] $\left[\left(100\text{回目の放電容量} \right) / \left(1\text{回目の放電容量} \right) \right] \times 100$ の計算式で得られる値を以下の基準で評価した。なお、試験個数は20個測定し、その平均値で評価した。ただし、20%未満となる電池が1個以上ある場合は平均値にかかわらずCと評価した。

- [0089] A : 80%以上
 B : 75%以上80%未満
 C : 75%未満

[4] 電解液の浸透性

正極は宝泉（株）製のリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）厚みが40 μm の正極を使用し、一辺100mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。

- [0090] 負極は宝泉（株）製の厚みが50 μm の黒鉛負極を使用し、一辺105mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。

- [0091] 電解質溶液には、有機溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを質量比で3 : 7の割合にて混合したものをを用い、これに指示塩として LiPF_6 1.0mol/Lを溶解させて使用した。

- [0092] セパレータは、正極、負極電極のいずれよりも面積が広くなるように、一辺110mmの正方形となるように打ち抜き、作製した。ここでセパレータとしては、各実施例・比較例の多孔性ポリプロピレンフィルムを使用した。

[0093] 正極電極と負極電極とを、正極、負極の活物質層どうしが互いに対向するように配置し、両者の間にセパレータを挟み、さらに外装部にラミネートフィルムを配置し、三方シールした。各々のタブの先端がラミネートセルの外側に引き出されるようにし、次いで開放部が上になるようにラミネートセルを立てた状態で電解質溶液を充填した後、真空脱気し、脱気直後にラミネートセルを密閉して、密閉後1分間エージングし、単層ラミネート型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

[0094] 1分間エージング直後の各二次電池を解体し、セパレータのみを取り出した。取り出したセパレータ全体の写真を取り、得られた画像データをプラネトロン社製Image-ProPlusVer. 4.5を用いて画像解析を行った。得られた画像の全面積に対する黒色部（電解液浸透部）の面積割合を算出した。同じ多孔性フィルムにおいて10ヵ所測定し、その平均値を当該サンプルの電解液浸透の面積割合とした。

[0095] A：90%以上

B：80%以上90%未満

C：60%以上80%未満

D：60%未満

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

（実施例1）

まず、下記の組成を二軸押出機により300℃でコンパウンドして、樹脂A、Bのチップを準備した。

<ポリプロピレン樹脂A>

住友化学（株）製ホモポリプロピレンFLX80E4（以下、PP-1）を92質量部、高溶融張力ポリプロピレン樹脂であるBasell製ポリプロピレンPF-814（以下、HMS-PP）を1質量部、エチレン-オクテン-1共重合体であるダウ・ケミカル製“Engage”（登録商標）8411（メルトインデックス：18g/10分、以下、PE）を7質量部に加えて、 β 晶核剤としてN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミド（新日本理化（株）製Nu-100）を0.2質量

部、さらに酸化防止剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製“IRGANOX”（登録商標）1010、“IRGAFOS”（登録商標）168を各々0.15質量部、0.1質量部

＜ポリプロピレン樹脂B＞

ホモポリプロピレンPP-1を99質量部、高溶融張力ポリプロピレンHMS-PPを1質量部、 β 晶核剤としてN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミド（新日本理化（株）製Nu-100）を0.2質量部、さらに酸化防止剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製“IRGANOX”（登録商標）1010、“IRGAFOS”（登録商標）168を各々0.15質量部、0.1質量部

ポリプロピレン樹脂AおよびBのチップを、別々の単軸押出機に供給し、220℃で溶融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、マルチマニホールド型のA/B/A複合Tダイにて1/2/1の厚み比で積層し、120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして、フィルムの非ドラム面側からエアーナイフを用いて120℃に加熱し熱風を吹き付けて密着させながら、シート状に成形し、未延伸シートを得た。

[0096] 得られた未延伸シートを105℃に保ったロール群に通して予熱し、105℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、105℃で縦方向に5倍延伸後、一旦冷却後、両端をクリップで把持しつつテンターに導入して150℃で予熱し、150℃で幅方向に7倍に延伸した。

[0097] 次いで、テンター内で幅方向に5%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定をし、均一に徐冷した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。

[0098] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが18.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は180秒/100ml、空孔率は75%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度70MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは20.0mm、長手方向の破断強度55MPa

、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは8.0mm、長手方向の破断強度85MPaであった。

(実施例2)

積層厚み比を1/5/1に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25 μ mの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0099] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが16.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は220秒/100ml、空孔率は72%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度74MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは19.0mm、長手方向の破断強度52MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは7.5mm、長手方向の破断強度88MPaであった。

(実施例3)

積層厚み比を1/10/1に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25 μ mの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0100] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが14.5mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は250秒/100ml、空孔率は69%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度77MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは18.0mm、長手方向の破断強度50MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは8.0mm、長手方向の破断強度90MPaであった。

(実施例4)

ポリプロピレン樹脂AおよびBのチップを、別々の単軸押出機に供給し、220℃で熔融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、マルチマニホールド型のB/A/B複合Tダイを使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25 μ mの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0101] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが12.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は300秒/100ml、空孔率は74%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度80MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは18.0mm、長手方向の破断強度55MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは8.5mm、長手方向の破断強度89MPaであった。

(実施例5)

ポリプロピレン樹脂Aのチップ90質量部と三洋化成(株)製“ユーメックス”(登録商標)1010(無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂)10質量部をA層の単軸押出機に、ポリプロピレン樹脂BをB層の単軸押出機に供給した以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25 μ mの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0102] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが19.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は350秒/100ml、空孔率は67%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度82MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは24.0mm、長手方向の破断強度60MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは8.0mm、長手方向の破断強度87MPaであった。

(実施例6)

実施例1で得られた多孔性フィルムを炭酸ガス50%、窒素ガス50%の混合ガス雰囲気下で片面40W $\cdot$ min/m²の処理条件で両面コロナ処理を行った以外は実施例1と同様の操作を行った。

[0103] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが20.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は210秒/100ml、空孔率は73%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度65MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、

A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは26.0mm、長手方向の破断強度50MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは9.0mm、長手方向の破断強度90MPaであった。

(実施例7)

まず、下記の組成を二軸押出機により300℃でコンパウンドして、樹脂C、Dのチップを準備した。

[0104] <ポリプロピレン樹脂C>

ホモポリプロピレンPP-1を94質量部、高溶融張力ポリプロピレン樹脂HMS-Pを1質量部、エチレン-オクテン-1共重合体PEを5質量部に加えて、 β 晶核剤として新日本理化(株)製Nu-100を0.1質量部、さらに酸化防止剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製“IRGANOX”(登録商標)1010、“IRGAFOS”(登録商標)168を各々0.15質量部、0.1質量部

<ポリプロピレン樹脂D>

ホモポリプロピレンPP-1を99質量部、高溶融張力ポリプロピレン樹脂HMS-Pを2質量部、 β 晶核剤として新日本理化(株)製Nu-100を0.1質量部、さらに酸化防止剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製“IRGANOX”(登録商標)1010、“IRGAFOS”(登録商標)168を各々0.15質量部、0.1質量部

ポリプロピレン樹脂CおよびDのチップを、別々の単軸押出機に供給し、220℃で溶融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、マルチマニホールド型のC/D/C複合Tダイにて1/2/1の厚み比で積層し、120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして、フィルムの非ドラム面側からエアナイフを用いて120℃に加熱し熱風を吹き付けて密着させながら、シート状に成形し、未延伸シートを得た。

[0105] 得た未延伸シートを105℃に保ったロール群に通して予熱し、105℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、125℃で縦方向に4.5倍延伸後、一旦冷却後、両端をクリップで把持しつつテンターに導入して150℃で予熱し、150℃で幅方向に7倍に延伸した。次いで、テンター内で幅方向

に5%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定をし、均一に徐冷した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。

- [0106] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが10.5mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は380秒/100ml、空孔率は58%であり、出力特性はCと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度90MPaと高い強度を有し、加工性はBと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは16.0mm、長手方向の破断強度65MPa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは6.5mm、長手方向の破断強度95MPaであった。

(実施例8)

ポリプロピレン樹脂AおよびBのチップを、別々の単軸押出機に供給し、220℃で熔融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、マルチマニホールド型のA/B/A複合Tダイにて1/2/1の厚み比で積層し、120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして、フィルムの非ドラム面側からエアナイフを用いて120℃に加熱し熱風を吹き付けて密着させながら、シート状に成形し、未延伸シートを得た。

- [0107] 得た未延伸シートを105℃に保ったロール群に通して予熱し、105℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、110℃で縦方向に4倍延伸後、一旦冷却後、両端をクリップで把持しつつテンターに導入して150℃で予熱し、150℃で幅方向に5倍に延伸した。次いで、テンター内で幅方向に12%の弛緩を与えつつ、163℃で熱固定をし、均一に徐冷した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。

- [0108] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが17.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は250秒/100ml、空孔率は60%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度100MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。なお、A層が吸液層、B層が強度保持層であり、A層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは19.0mm、長手方向の破断強度55M

Pa、B層の幅方向の30分後の電解液吸液高さは8.0mm、長手方向の破断強度110MPaであった。

(実施例9)

ポリプロピレン樹脂Bのチップを、単軸押出機に供給し、220℃で熔融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイにて、120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして、フィルムの非ドラム面側からエアナイフを用いて120℃に加熱し熱風を吹き付けて密着させながら、シート状に成形し、未延伸シートを得た。

[0109] 得られた未延伸シートを105℃に保ったロール群に通して予熱し、105℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、105℃で縦方向に5倍延伸後、一旦冷却後、両端をクリップで把持しつつテンターに導入して150℃で予熱し、150℃で幅方向に7倍に延伸した。

[0110] 次いで、テンター内で幅方向に5%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定をし、均一に徐冷した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。さらに上記で得られた多孔性フィルムを炭酸ガス50%、窒素ガス50%の混合ガス雰囲気下で片面40W $\cdot$ min/m²の処理条件で両面コロナ処理を行った

得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが10.0mmと高い吸液性を有し、透気抵抗は390秒/100ml、空孔率は57%であり、出力特性はCと優れた電池特性を有し、長手方向の破断強度92MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていた。

(比較例1)

ポリプロピレン樹脂Aを単軸押出機に供給して220℃で熔融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイから120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出た以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25 μ mの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0111] 得られた多孔性フィルムは、幅方向の30分後の電解液吸液高さが20.0mmと

高い吸液性を有し、透気抵抗は90秒/100ml、空孔率は80%であり、出力特性はAと優れた電池特性を有するものの、長手方向の破断強度55MPaと強度が不十分であり、また、加工性もCと不十分であった。

(比較例2)

ポリプロピレン樹脂Bを単軸押出機に供給して220℃で熔融押出を行い、25μmカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイから120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出した以外は実施例1と同様の操作を行い、厚み25μmの多孔性フィルムを得た。各物性値を表1および表2に示した。

[0112] 得られた多孔性フィルムは、長手方向の破断強度90MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れていたものの、幅方向の30分後の電解液吸液高さが8.5mmと不十分であり、出力特性はDと不十分であった。

(比較例3)

市販のCelgard製“セルガード”(登録商標)2500を比較例3とした。なお、“セルガード”(登録商標)2500は、ラメラ延伸法を用いた微多孔ポリプロピレンフィルムである。

[0113] この多孔性フィルムは、長手方向の破断強度120MPaと高い強度を有し、加工性はAと優れているものの、幅方向の30分後の電解液吸液高さが5.0mmと吸液性が不十分であり、出力特性はDと不十分であった。

[0114]

[表1]

【表1】

	幅方向の30分後の電解液 吸液高さ (mm)			30分後の電解液吸 液高さの幅方向と 長手方向の比率	幅方向の1分後の電解液 吸液高さ (mm)			1分後の電解液吸 液高さの幅方向と 長手方向の比率	長手方向の破断強度 (MPa)		
	多孔性 フィルム	A層	B層		多孔性 フィルム	A層	B層		多孔性 フィルム	A層	B層
実施例 1	18.0	20.0	8.0	1.0	10.0	15.0	2.0	1.0	70	55	85
実施例 2	16.0	19.0	7.5	0.9	8.5	13.5	1.8	0.9	74	52	88
実施例 3	14.5	18.0	8.0	0.9	6.0	12.5	2.0	0.9	77	50	90
実施例 4	12.0	18.0	8.5	0.9	4.0	12.0	2.3	0.9	80	55	89
実施例 5	19.0	24.0	8.0	0.9	12.0	16.0	2.1	0.9	82	60	87
実施例 6	20.0	26.0	9.0	1.0	13.0	17.0	2.5	1.0	65	50	90
実施例 7	10.5	16.0	6.5	0.9	3.0	10.0	1.5	0.9	90	65	95
実施例 8	17.0	19.0	8.0	1.0	9.0	14.0	2.0	1.0	100	55	110
実施例 9	10.0	-	-	0.9	3.0	-	-	0.9	92	-	-
比較例 1	20.0	-	-	1.0	15.0	-	-	1.0	55	-	-
比較例 2	8.5	-	-	1.0	2.0	-	-	1.0	90	-	-
比較例 3	5.0	-	-	1.7	0.1	-	-	10.0	120	-	-

[0115]

[表2]

【表 2】

	透気抵抗 (sec/100ml)	空孔率 (%)	β 晶形成能 (%)	出力特性	容量特性	サイクル ル特性	加工性	電解液の 浸透性
実施例 1	180	75	68	A	A	A	A	A
実施例 2	220	72	65	A	B	A	A	B
実施例 3	250	69	64	B	B	B	A	B
実施例 4	300	74	67	C	B	B	A	C
実施例 5	350	67	60	B	A	A	A	A
実施例 6	210	73	60	A	A	A	B	A
実施例 7	380	58	52	C	C	B	A	C
実施例 8	250	60	67	A	A	A	A	A
実施例 9	390	56	68	C	C	B	A	C
比較例 1	90	80	70	A	A	A	C	A
比較例 2	500	65	70	D	C	C	A	D
比較例 3	200	40	0	D	D	C	A	D

産業上の利用可能性

[0116] 本発明による多孔性フィルムは、電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた際に優れた電池特性および加工性である多孔性フィルムを提供することができる。

符号の説明

- [0117] 1 : 多孔性フィルム
 2 : 長手方向または幅方向
 3 : 混合溶媒
 4 : 混合溶媒浸透部分
 5 : 電解液吸液高さ

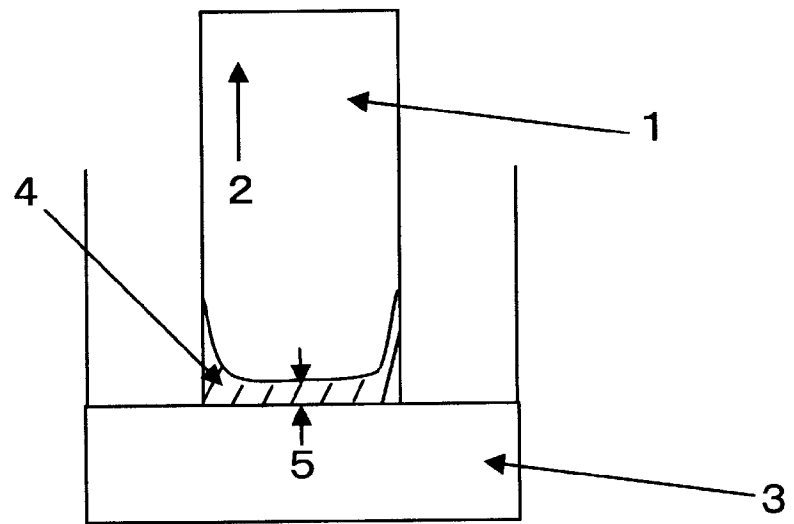
請求の範囲

- [請求項1] 電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが10～60mmであり、長手方向の破断強度が65MPa以上である多孔性フィルム。
- [請求項2] ポリオレフィン系樹脂を含む請求項1記載の多孔性フィルム。
- [請求項3] 電解液吸液開始30分後のフィルム幅方向の吸液高さと長手方向の吸液高さの比率が0.7～1.3である請求項1または2に記載の多孔性フィルム。
- [請求項4] 電解液吸液開始1分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが3～60mmである請求項1～3のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項5] 多孔性フィルムが、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向または幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが15～60mmである吸液層を表面層に、強度保持層を内層に備えた積層構成を有する請求項1～4にいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項6] 透気抵抗が10～400秒/100mlである請求項1～5のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項7] 空孔率が50～90%である請求項1～6のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項8] ポリオレフィン系樹脂の β 晶形成能が50～90%である請求項2～7のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項9] 長手方向の破断強度が70MPa以上である請求項1～8のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項10] 蓄電デバイスセパレータに使用される請求項1～9のいずれかに記載の多孔性フィルム。
- [請求項11] 請求項10に記載の多孔性フィルムを蓄電デバイスセパレータとして用いる蓄電デバイス。
- [請求項12] 蓄電デバイスがリチウムイオン電池である請求項11に記載の蓄電デ

バイス。

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/00(2006.01)i, H01G9/02(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)

C08J9/00, H01G9/02, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/046226 A1 (Toray Industries, Inc.), 26 April 2007 (26.04.2007), claims; paragraphs [0024], [0028], [0032], [0051], [0054], [0059], [0063], [0074], [0076], [0088] to [0094], [0109], [0214] & US 2009/0219672 A1 & EP 1950821 A1	1-12
A	JP 2008-201814 A (Toray Industries, Inc.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 1-221440 A (Toray Industries, Inc.), 04 September 1989 (04.09.1989), entire text (Family: none)	1-12

☒ 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
02 November, 2010 (02.11.10)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066297

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 7-118429 A (Tonen Chemical Corp.), 09 May 1995 (09.05.1995), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 9-255804 A (Tokuyama Corp.), 30 September 1997 (30.09.1997), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 63-199742 A (Toray Industries, Inc.), 18 August 1988 (18.08.1988), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00(2006.01)i, H01G9/02(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（I P C））

Int.Cl. C08J9/00, H01G9/02, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

WPI

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
X	WO 2007/046226 A1（東レ株式会社）2007.04.26, 特許請求の範囲, [0024], [0028], [0032], [0051], [0054], [0059], [0063], [0074], [0076], [0088]-[0094], [0109], [0214] & US 2009/0219672 A1 & EP 1950821 A1	1 - 1 2
A	JP 2008-201814 A（東レ株式会社）2008.09.04, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 2

☒ 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

0 2 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

和田 勇生

4 J

4 1 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	JP 1-221440 A (東レ株式会社) 1989.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 7-118429 A (東燃化学株式会社) 1995.05.09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 9-255804 A (株式会社トクヤマ) 1997.09.30, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 63-199742 A (東レ株式会社) 1988.08.18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2