

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/146402 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057610
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 18 日(18.03.2013)
- (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 2012-078162 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 Tochigi (JP).
- (72) 発明者: 水野直樹(MIZUNO, Naoki); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 入江達彦(IRIE, Michihiko); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 清水健(SHIMIZU, Ken); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 岩見知典(IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レ知的財産センター 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, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BATTERY SEPARATOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電池セパレータ及びその製造方法

(57) Abstract: A battery separator which is obtained by laminating a porous membrane (B) that contains a polyamide-imide resin and inorganic particles or crosslinked polymer particles on a porous membrane (A) that is formed of a polyolefin resin. The particles are contained in an amount of from 80% by weight to 97% by weight (inclusive) of the porous membrane (B), and have an average particle diameter of 1.5 times or more but less than 50 times the average pore diameter of the porous membrane (A). The battery separator satisfies specific formula (1) and specific formula (2). Provided is a battery separator which is characterized by: having excellent heat resistance and processability (electrolyte solution permeability and low curling properties); and having an extremely small increase in the air permeation resistance due to lamination of a heat-resistant resin layer.

(57) 要約: ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜 A にポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜 B が積層された電池用セパレータであって、該粒子の含有量は多孔質膜 B の 80 重量%以上、97 重量%以下、且つ、平均粒径は多孔質膜 A の平均孔径の 1.5 倍以上、50 倍未満であり、特定式 1 および特定式 2 を満足する電池用セパレータ。優れた耐熱性、加工性（電解液浸透性、低カール性）を有し、且つ、耐熱樹脂の積層による透気抵抗度の上昇幅が極めて小さいという特徴を有している電池用セパレータを提供する。

WO 2013/146402 A1

明 細 書

発明の名称：電池セパレータ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜にポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜を積層した電池用セパレータに関する。また、優れた耐熱性を有し、さらに、電池組み立て工程における加工性（電解液浸透性、低カール性）、イオン透過性に優れたリチウムイオン二次電池用セパレータとして有用な電池用セパレータ及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂製多孔質膜は、物質の分離材、選択透過材及び隔離材等として広く用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ポリマー電池に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等などである。特にポリエチレン製多孔質膜は、リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に使用されている。その理由としては、電気絶縁性に優れる、電解液含浸によりイオン透過性を有する、耐電解液性・耐酸化性に優れるという特徴だけでなく、電池の異常昇温時に120～150℃程度の温度において電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果をも備えているためである。しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、膜を構成する融解したポリエチレンの粘度低下及び膜の収縮により、ある温度で破膜を生じることがある。また、一定高温下に放置すると、融解したポリエチレンの粘度低下及び膜の収縮により、ある時間経過後に破膜を生じる可能性がある。この現象は、ポリエチレンに限定された現象ではなく、他の熱可塑性樹脂を用いた場合においても、その多孔質膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。

- [0003] 特にセパレータに深く関わっている特性として、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、熔融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。さらに、リチウムイオン二次電池は近年のコストダウン要求により、電池の生産性向上が強く求められ、このため、リチウムイオン二次電池用セパレータには、今後ますます電池組み立て工程におけるより高い加工性（電解液浸透性、低カール性）が求められることが予想される。
- [0004] 特に電解液浸透性は僅かな性能の向上であっても、電池の生産性に大きく寄与し、その価値は極めて大きなものとなる。
- [0005] 近年、ポリオレフィン系のセパレータ膜に耐熱樹脂層を積層した技術が提案されており、電解液と親和性の高い耐熱性樹脂を積層することによって、電解液浸透性をある程度向上させることができる。
- [0006] しかしながら、ポリオレフィン系多孔質膜に前記のような耐熱性樹脂層を積層する方法としては、ポリオレフィン系多孔質膜に耐熱性樹脂を含む塗工液を塗布する方法や浸漬する方法が一般的であるが、耐熱樹脂の積層によってポリオレフィン系多孔質膜の細孔の詰まりによる透気抵抗度上昇と言う問題があった。細孔の目詰まりを低減させるためにポリオレフィン系多孔質膜の細孔径を大きくすればセパレータの安全性を決定付ける重要な孔閉塞機能が低下する。
- [0007] これらの要求特性を満足させるために、これまでに様々な耐熱性向上の検討がなされている。
- [0008] このように、基材となるポリオレフィン系等の多孔質膜に耐熱性樹脂層を積層した電池用セパレータにおいて、基材であるポリオレフィン系多孔質膜に対しての耐熱樹脂層積層による透気抵抗度の上昇率、電解液浸透性、低カール性などの加工性に関して、すべてに満足できるものは従来技術では存在しない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 例えば、特許文献1では、ポリオレフィン多孔質膜にセラミック粉末を含む耐熱性含窒素芳香族重合体を積層したリチウムイオン二次電池用セパレータが開示されている。
- [0010] 特許文献2および特許文献3には、ポリオレフィン多孔質膜に無機粒子とポリアミドイミドを含む耐熱層が積層された電池用セパレータが開示されている。
- [0011] 特許文献4では、耐熱性樹脂であるポリフッ化ビニリデンと無機粒子を主成分とするドーブにポリオレフィン多孔質膜を浸漬させて得た電池用セパレータが開示されている。
- [0012] 特許文献5では、カルボキシルメチルセルロースと無機粒子を主成分とするドーブにポリオレフィン多孔質膜を浸漬させて得た電池用セパレータが開示されている。

特許文献1：特許第3175730号公報

特許文献2：WO2009/041395パンフレット

特許文献3：WO2009/041394パンフレット

特許文献4：特表2008-524824号公報

特許文献5：特表2008-503049号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 特許文献1のセパレータでは、セラミック粉末と耐熱性含窒素芳香族重合体が基材のポリエチレン多孔質膜の細孔内に入り込んで接着した状態であるため、ポリオレフィン多孔質膜単独の場合に比べて大幅に透気抵抗度が上昇してしまうものであった。また、電解液浸透性も満足のものではなかった。
- [0014] 特許文献2および特許文献3のセパレータでは、ポリオレフィン多孔質膜単独の場合に比べて透気抵抗度が上昇してしまうものであり、また、カール性も満足できるものではなかった。
- [0015] 特許文献4のセパレータでは、ポリオレフィン多孔質膜単独の場合に比べ

て透気抵抗度が上昇してしまうものであり、電解液浸透性は満足のいくものではなかった。また、セパレータの安全性を決定付ける重要な孔閉塞機能が不十分であった。

[0016] 特許文献5のセパレータでは、塗布層の密着性および電解液浸透性も満足のいくものではなかった。

[0017] 本発明は優れた耐熱性と電池組み立て工程における加工性を有し、耐熱樹脂であるポリアミドイミド樹脂をポリオレフィン多孔質膜の細孔内深部にまで微量浸透させることによって前記透気抵抗度の上昇率の抑制と電解液の浸透性向上と言う従来技術では両立し難い特性を両立させたものである。

[0018] ここで言う微量浸透している状態とはポリアミドイミド系樹脂層（多孔質膜B）をポリオレフィン系多孔質膜（多孔質膜A）から剥離した後に赤外線分光測定（透過法）し、ポリアミドイミド系樹脂に帰属する $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する吸収の吸光度（ $\text{absT}_{(1720)}$ ）が多孔質膜Aの膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 当たり 0.005 以上、 0.030 以下の範囲にあることを意味する。

[0019] また、ここで言う“細孔内深部にまで”とはポリオレフィン多孔質膜面側（多孔質膜Bとは反対側の面）から赤外線分光測定（反射法）した時のポリアミドイミド系樹脂に帰属する $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する吸収の吸光度（ $\text{absR}_{(1720)}$ ）が 0.001 以上、 0.005 以下の範囲にあることを意味する。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明の電池セパレータは、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち、

ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜Aにポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜Bが積層された電池用セパレータであって、該粒子の含有量は多孔質膜Bの 80 重量%以上、 97 重量%以下、且つ、平均粒径は多孔質膜Aの平均孔径の 1.5 倍以上、 50 倍未満であり、式1および式2を満足する電池用セパレータ、である。

[0021] $0.005 \leq \text{absT}_{(1720)} \leq 0.030 \cdots$ 式 1

$\text{absT}_{(1720)}$: 多孔質膜 B を多孔質膜 A から剥離した時の赤外線分光測定 (透過法) による $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する吸収の多孔質膜 A の厚さ $10 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度

$0.001 \leq \text{absR}_{(1720)} \leq 0.005 \cdots$ 式 2

$\text{absR}_{(1720)}$: 多孔質膜 A の多孔質膜 B とは反対側の面の赤外線分光測定 (反射法) による $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 付近最大ピークの吸光度

本発明の電池セパレータの製造方法は、以下の構成を有する。すなわち、以下の工程(i)及び(ii)を含む上記の電池用セパレータの製造方法、である。

。

[0022] 工程(i) : ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜 A 上にポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含み、且つポリアミドイミド系樹脂の溶液成分中の濃度が 1 重量%以上、3.5 重量%以下である塗工液 (ワニス) を塗布した後、絶対湿度 5 g/m^3 以上、絶対湿度 10 g/m^3 未満の調湿ゾーンを 3 秒以上、30 秒未満通過させて多孔質膜 A 上にポリアミドイミド系樹脂を含む膜を形成する工程。

[0023] 工程(ii) : 工程(i)で得られたポリアミドイミド系樹脂を含む膜が積層された複合膜を凝固浴に浸漬させてポリアミドイミド系樹脂を含む膜を多孔質膜 B に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程。

[0024] 本発明の電池セパレータは、無機粒子がシリカ、二酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0025] 本発明の電池セパレータは、架橋高分子粒子が架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒子、架橋メタクリル酸メチル系粒子ら選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明の電池用セパレータは、ポリアミドイミド系樹脂を主成分とする樹脂成分がポリオレフィン系多孔質膜 A の細孔内深部にまで微量存在するものであり、優れた耐熱性、加工性、低カール性) を有するのみならず、耐熱樹

脂の積層による透気抵抗度の上昇率が極めて小さく、さらに電解液浸透性に優れるという特徴を有しているので、リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

- [0027] 本発明の電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜Aにポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜Bを積層した構成を有するものである。本発明は、後述する特定のワニスとすること及び高度に制御された塗工技術によって、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜Aの細孔内の深部にまでポリアミドイミド系樹脂が入り込んでいるため、電解液浸透速度が高く、しかしながら、多孔質膜Aの細孔内に入り込んでいるポリアミドイミド系樹脂は微量であるためポリアミドイミド樹脂の積層による透気抵抗度の上昇率が極めて小さい電池用セパレータである。
- [0028] まず、本発明で用いる多孔質膜Aについて説明する。
- [0029] 多孔質膜Aを構成する樹脂は、ポリオレフィン系樹脂であり、単一物又は2種以上の異なるポリオレフィン系樹脂の混合物、例えばポリエチレンとポリプロピレンの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体でもよい。特にポリエチレンおよびポリプロピレンが好ましい。電気絶縁性、イオン透過性などの基本特性に加え、電池の異常昇温時において電流を遮断し過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を具備しているからである。
- [0030] ポリオレフィン系樹脂の質量平均分子量(Mw)は特に制限されないが、通常 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ である。
- [0031] ポリオレフィン系樹脂はポリエチレンを含むことが好ましい。ポリエチレンとしては超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンなどが挙げられる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。これらのポリエチレンはエチレンの単独重合体のみな

らず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、スチレン等が好適である。

[0032] ポリエチレンは単一物でもよいが、2種以上のポリエチレンからなるポリエチレン混合物であることが好ましい。ポリエチレン混合物としてはMwの異なる2種類以上の超高分子量ポリエチレン同士の混合物、同様な高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンの混合物を用いてもよいし、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた2種以上ポリエチレンの混合物を用いてもよい。

[0033] なかでもポリエチレン混合物としては、Mwが 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンとMwが 1×10^4 以上、 5×10^5 未満のポリエチレンからなる混合物が好ましい。超高分子量ポリエチレンのMwは $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ であることが特に好ましい。Mwが 1×10^4 以上、 5×10^5 未満のポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンのいずれも使用することが出来るが、特に高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。Mwが 1×10^4 以上、 5×10^5 未満のポリエチレンとしてはMwが異なるものを2種以上使用してもよいし、密度の異なるものを2種以上使用してもよい。ポリエチレン混合物のMwの上限を 1.5×10^6 以下にすることにより、溶融押出を容易にすることが出来る。ポリエチレン混合物中の高分子量ポリエチレンの含有量は、1重量%以上であることが好ましく、10~80重量%であることが好ましい。

[0034] ポリオレフィン樹脂のMwと数平均分子量(Mn)の比分子量分布(Mw/Mn)は特に制限されないが、5~300の範囲内であることが好ましく、10~100であることがより好ましい。Mw/Mnがこの好ましい範囲であると、ポリオレフィン溶液の押出が容易であり、一方、得られる微多孔

膜の強度にも優れる。 M_w/M_n は分子量分布の尺度として用いられるものであり、すなわち単一物からなるポリオレフィンの場合、この値が大きい程分子量分布の幅が大きい。単一物からなるポリオレフィンの M_w/M_n はポリオレフィンの多段重合により適宜調整することができる。またポリオレフィンの混合物の M_w/M_n は各成分の分子量や混合割合を調整することにより適宜調整することができる。

[0035] 多孔質膜Aの相構造は、製法によって異なる。上記の各種特徴を満足する範囲内ならば、製法により目的に応じた相構造を自由に持たせることができる。多孔質膜の製造方法としては、発泡法、相分離法、溶解再結晶法、延伸開孔法、粉末焼結法などがあり、これらの中では微細孔の均一化、コストの点で相分離法が好ましい。

[0036] 相分離法による製造方法としては、例えばポリオレフィンと成膜用溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混合物をダイより押出し、冷却することによりゲル状成形物を形成し、得られたゲル状成形物に対して少なくとも一軸方向に延伸を実施し、前記成膜用溶剤を除去することによって多孔質膜を得る方法などが挙げられる。

[0037] 多孔質膜Aは単層膜であってもよいし、細孔径、熱特性等の異なる二層以上からなる多層膜であってもよい。2層以上からなる多層膜の製造方法としては、例えばA層及びB層を構成するポリオレフィンのそれぞれを成膜用溶剤と溶融混練し、得られた溶融混合物をそれぞれの押出機から1つのダイに供給し各成分を構成するゲルシートを一体化させて共押出する方法、各層を構成するゲルシートを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。共押出法の方が、高い層間接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいために高透過性を維持しやすく、生産性にも優れているためにより好ましい。

[0038] 多孔質膜Aは、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能を有することが必要である。従って、構成する樹脂の融点（軟化点）は、好ましくは70～150℃、さらに好ましくは80～140℃、最も好ましくは100～130

℃である。構成する樹脂の融点（軟化点）がこの好ましい範囲であると、正常使用時に孔閉塞機能が発現することはないので電池が使用可能で、一方、異常反応が進行すると速やかに孔閉塞機能が発現するため、十分な安全性を確保できる。

[0039] 多孔質膜Aの膜厚は5 μm 以上、50 μm 未満が好ましい。膜厚の上限はより好ましくは40 μm 、最も好ましくは30 μm である。また、膜厚の下限はより好ましくは10 μm であり、最も好ましくは15 μm である。多孔質膜Aの膜厚がこの好ましい範囲であると、実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることができ、一方、電池ケースの単位容積当たりの電極面積が制約されないので電池の高容量化に適する。

[0040] 多孔質膜Aの透気抵抗度（JIS P 8117）の上限は好ましくは500 sec/100 ccAir、さらに好ましくは400 sec/100ccAir、最も好ましくは300 sec/100ccAirである。透気抵抗度の下限は好ましくは50 sec/100ccAir、さらに好ましくは70 sec/100ccAir、最も好ましくは100 sec/100ccAirである。多孔質膜Aの透気抵抗度がこの好ましい範囲であると、十分な電池の充放電特性を有し、特にイオン透過性（充放電作動電圧）、電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、一方、十分な機械的強度と絶縁性が得られ、充放電時に短絡が起こるおそれもない。

[0041] 多孔質膜Aの空孔率の上限は好ましくは70%、さらに好ましくは60%、最も好ましくは55%である。空孔率の下限は好ましくは30%、さらに好ましくは35%、最も好ましくは40%である。多孔質膜Aの空孔率がこの好ましい範囲であると、十分な電池の充放電特性を有し、特にイオン透過性（充放電作動電圧）、電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、一方、十分な機械的強度と絶縁性が得られ、充放電時に短絡が起こるおそれもない。

[0042] 多孔質膜Aの平均孔径は、孔閉塞速度に大きく影響を与えるため、好ましくは0.01~0.5 μm 、さらに好ましくは0.1~0.3 μm である。多孔質膜Aの平均孔径がこの好ましい範囲であると、ポリアミドイミド系樹

脂が多孔質膜Aの細孔深部まで入りやすく、結果として十分な電解液浸透性
が得られる他、複合化の際に透気抵抗度が悪化することもなく、一方、孔閉
塞現象の温度に対する応答が十分に早く、昇温速度による孔閉塞温度が高温
側にシフトすることもない。

[0043] 次に、本発明で用いる多孔質膜Bについて説明する。

[0044] 多孔質膜Bは、ポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子
とを含む。多孔質膜Bは、その耐熱性により多孔質膜Aを支持・補強する役
割を担う。従って、ポリアミドイミド系樹脂のガラス転移温度は、好ましく
は150℃以上、さらに好ましくは180℃以上、最も好ましくは210℃
以上であり、上限は特に限定されない。ガラス転移温度が分解温度よりも高
い場合、分解温度が上記範囲内であればよい。多孔質膜Bを構成するポリ
アミドイミド系樹脂のガラス転移温度がこの好ましい範囲であると、十分な耐
熱破膜温度が得られ、高い安全性を確保できる。

[0045] ポリアミドイミド系樹脂を用いる理由は一般に用いられる電解液（例え
ばポリカーボネート系電解液）より表面エネルギーが大きく濡れ性に優れるた
めである。ポリアミドイミド系樹脂の表面エネルギーは35 mN/m以上、
好ましくは40 mN/m以上である。

[0046] これらの樹脂を単独又は他の材料と組み合わせて用いてもよい。他の樹脂
と組み合わせる場合であっても表面エネルギーが35 mN/m以上であるこ
とが好ましい。

[0047] 以下、本発明に用いるポリアミドイミド系樹脂について説明する。

[0048] 一般に、ポリアミドイミド系樹脂の合成は、トリメリット酸クロリドとジ
アミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネート
を用いるジイソシアネート法等の通常の方法で合成されるが、製造コストの点
からジイソシアネート法が好ましい。

[0049] ポリアミドイミド系樹脂の合成に用いられる酸成分としては、トリメリッ
ト酸無水物（クロリド）が挙げられるが、その一部を他の多塩基酸またはそ
の無水物に置き換えることができる。例えば、ピロメリット酸、ビフェニル

テトラカルボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリルブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンブタジエン）等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中では、耐電解液性の点からは、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく、シャットダウン特性からは、ダイマー酸、分子量が1,000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリルブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンブタジエン）が好ましい。

[0050] また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えてウレタン基を分子内に導入することもできる。グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上記ジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される末端水酸基のポリエステル等が挙げられ、これらの中ではシャットダウン効果からポリエチレングリコール、末端水酸基のポリエステルが好ましい。また、これらの数平均分子量は500以上が好ましく、1,000以上がより好ましい。上限は特に限定されないが8,000未満が好ましい。

[0051] 酸成分の一部をダイマー酸、ポリアルキレンエーテル、ポリエステル並び

に末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうちの少なくとも1種で置き換える場合は、酸成分のうち、1～60モル%を置き換えることが好ましい。

[0052] ポリアミドイミド系樹脂の合成に用いられるジアミン（ジイソシアネート）成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、o-トリジン、トリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では、反応性、コスト、耐電解液性の点からジシクロヘキシルメタンジアミン及びこれのジイソシアネートが最も好ましく、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ナフタレンジアミン及びこれらのジイソシアネートが好ましい。特に、o-トリジンジイソシアネート（TODI）、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）及びこれらをブレンドしたものが好ましい。特に多孔質膜Bの密着性を向上させるためには、剛直性の高いo-トリジンジイソシアネート（TODI）が全イソシアネートに対して好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上である。

[0053] ポリアミドイミド系樹脂はN,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤中、60～200℃に加熱しながら攪拌することで容易に製造することができる。この場合、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等を触媒として用いることもできる。

- [0054] ポリアミドイミド系樹脂の対数粘度は0.5 dL/g以上が好ましい。対数粘度の下限は1.8 dL/g以下が好ましい。ポリアミドイミド系樹脂の対数粘度がこの好ましい範囲であると、十分なメルトダウン特性が得られ、また、多孔質膜が脆くないので、アンカー効果が十分で密着性に優れる一方、ポリオレフィン系多孔質膜Aの細孔深部にまで該樹脂が入りやすく、 $\text{absR}_{(1720)}$ が小さくなりすぎない。
- [0055] ポリアミドイミド系樹脂を溶解しワニスとするために使用できる溶剤としては、樹脂の溶解性とポリオレフィン系多孔質膜Aに対する親和性があれば特に限定されないが例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、リン酸ヘキサメチルトリアミド(HMPA)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、γ-ブチロラクトン、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、3-クロロナフタレン、パラクロロフェノール、テトラリン、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、混合させて用いてもよい。
- [0056] ワニス中の粒子成分を除いた時の溶液成分中の樹脂濃度の上限は3.5重量%が好ましく、さらに好ましくは3.0重量%であり、下限は1.0重量%が好ましく、さらに好ましくは1.5重量%である。溶液成分中の樹脂濃度がこの好ましい範囲であると、 $\text{absR}_{(1720)}$ が小さくなりすぎず、十分な密着性が得られ、ワニスの塗工量が適度で塗工が容易である。一方、 $\text{absT}_{(1720)}$ と $\text{absR}_{(1720)}$ とが大きくなりすぎず、多孔質膜Aの細孔内に浸透するポリアミドイミド系樹脂量が適度でセパレータの透気抵抗度上昇率が大きくなりすぎない。
- [0057] 本発明においてはカールを低減させるために多孔質膜Bに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を存在させることが重要である。さらに、多孔質膜Bに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を存在させることによって電池の内部における電極の樹枝状結晶の成長に起因する内部短絡の防止効果(デンドライト防止効果)、熱収縮率の低減、滑り性付与などの効果も得ることができる。多

孔質膜Bに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を存在させるにはワニスに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加すればよい。これら粒子添加量の上限としては97重量%が好ましく、さらに好ましくは95重量%である。下限は80重量%が好ましく、さらに好ましくは85重量%である。これら粒子添加量がこの好ましい範囲であると、カール低減効果が十分で、一方、多孔質膜Bの総体積に対してポリアミドイミド系樹脂の割合が適度で、多孔質膜Aの細孔内深部にまで樹脂が十分に入り込み、多孔質膜Bの十分な密着性が得られる。

[0058] 無機粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、結晶性のガラスフィラー、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、シリカーアルミナ複合酸化物粒子、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン、マイカなどが挙げられる。アルミナ、二酸化チタン、シリカが入手しやすくコストの面からも好適である。

[0059] また、架橋高分子粒子としては、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒子、架橋メタクリル酸メチル系粒子などが挙げられる。これら粒子の平均粒径の上限は25 μm 、好ましくは5 μm 、さらに好ましくは1 μm であり、下限は0.02 μm 、好ましくは0.10 μm 、さらに好ましくは0.3 μm である。

[0060] 多孔質膜Aの平均孔径とこれら粒子の平均粒径との関係は、粒子の平均粒径がポリオレフィン系多孔質膜Aの平均細孔径の1.5倍以上、50倍以下である。好ましくは1.8倍以上、20倍以下、さらに好ましくは2.0倍以上、5倍以下である。

[0061] 粒子の平均粒径がこの好ましい範囲であると、ポリアミドイミド系樹脂と粒子が混在した状態でポリオレフィン系多孔質膜Aの細孔を塞ぐことはなく、透気抵抗度の大幅な上昇を防ぐことが出来る一方、電池組み立て工程において該粒子が脱落しにくく、電池の重大な欠陥を有効に防ぐことが出来る。

[0062] 多孔質膜Bを形成するにあたってポリアミドイミド系樹脂を相分離によって多孔質化する場合、加工速度を速めるために、相分離助剤を用いてもよい

。本発明では、相分離助剤の添加量はワニスの溶剤成分に対して好ましくは12質量%未満、より好ましくは6質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。相分離助剤をかかると好ましい範囲の量で添加することによって、多孔質膜B積層による電池用セパレータの透気抵抗度上昇幅を小さくする効果が得られ、一方、多孔質膜Aの細孔内深部にまでポリアミドイミド系樹脂を存在させることが容易で、 $\text{absR}_{(1720)}$ が小さくなりすぎない。

[0063] 多孔質膜Bの膜厚は好ましくは1～5 μm 、さらに好ましくは1～4 μm 、最も好ましくは1～3 μm である。多孔質膜Bの膜厚がこの好ましい範囲であると、多孔質膜Aが融点以上で溶融・収縮した際の破膜強度と絶縁性を確保でき、一方、カールが大きくなりにくく、後工程でのハンドリングが容易である。

[0064] 多孔質膜Bの空孔率は30～90%が好ましく、更に好ましくは40～70%である。多孔質膜Bの空孔率がこの好ましい範囲であると、膜の電気抵抗が高くなりすぎず、大電流を流しやすく、一方、膜強度も十分に高い。また、多孔質膜Bの透気抵抗度は、JIS P 8117に準拠した方法により測定した値が1～600 sec/100ccAirであることが好ましい。より好ましくは50～500 sec/100ccAir、さらに好ましくは100～400 sec/100ccAirである。多孔質膜Bの透気抵抗度がこの好ましい範囲であると、膜強度が強く、一方、サイクル特性も良好である。

[0065] 本発明の電池用セパレータの透気抵抗度は、好ましくは50～800 sec/100ccAir、さらに好ましくは100～500 sec/100ccAir、最も好ましくは100～400 sec/100ccAirである。電池用セパレータの透気抵抗度がこの好ましい範囲であると、十分な絶縁性が得られ、異物詰まりや短絡、破膜を招くおそれがない一方、膜抵抗が高くすぎず、実使用可能な範囲の充放電特性、寿命特性が得られる。

[0066] 次に本発明の電池用セパレータの製造方法について説明する。

[0067] 本発明の電池用セパレータの製造工程は工程(i)及び(ii)を含む
工程(i)：ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜A上にポリアミドイミド

系樹脂と無機粒子を含み、且つ粒子成分を除いた時の溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂濃度が1重量%以上、3.5重量%以下であるワニス塗布した後、絶対湿度 5 g/m^3 以上、絶対湿度 10 g/m^3 未満の調湿ゾーンを3秒以上、30秒未満で通過させて多孔質膜A上にポリアミドイミド系樹脂膜を形成する工程。

[0068] 工程(ii)：工程(i)で得られたポリアミドイミド系樹脂膜が積層された複合膜を凝固浴に浸漬させてポリアミドイミド系樹脂膜を多孔質膜Bに変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程。

[0069] さらに詳細に説明する。

[0070] 多孔質膜Bはポリアミドイミド系樹脂に対して可溶で且つ水と混和する溶剤で溶解したポリアミドイミド系樹脂溶液と粒子を主成分とするワニスを、所定のポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜Aに塗布法を用いて積層し、続いて特定の湿度環境下に置き、ポリアミドイミド系樹脂と水と混和する溶剤を相分離させ、さらに水浴（凝固浴）に投入してポリアミドイミド系樹脂を凝固させることによって得られる。

[0071] 多孔質膜Bを積層させる方法として、いったん基材フィルム（例えばポリプロピレンフィルムやポリエステルフィルム）に塗工してから特定の湿度環境下に置いてポリアミドイミド系樹脂成分と溶剤成分を相分離させて多孔質膜Bとした後、多孔質膜Aに多孔質膜Bを転写させて積層する方法（転写法）でも $\text{absT}_{(1720)}$ 及び $\text{absR}_{(1720)}$ を所定の範囲にすることができればよいが、実際には困難である。

[0072] 前記ワニスを塗布する方法としては、例えば、リバーシロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法およびダイコート法などが挙げられ、これらの方法は単独であるいは組み合わせて行うことができる。

[0073] 本発明においては塗工から凝固槽投入までの間は、特定湿度環境に置かれたゾーン（以下、調湿ゾーン）を3秒以上かけて通過させることが好ましい

。

調湿ゾーンの通過時間がこの好ましい範囲であると、透気抵抗度が大幅な上昇を防ぐことが出来る。通過時間の上限は特に制限はないが30秒間あれば十分である。この間にポリアミドイミド系樹脂と溶剤が相分離する。調湿ゾーンとは絶対湿度の上限が 10 g/m^3 、好ましくは 9.5 g/m^3 、さらに好ましくは 9.0 g/m^3 であり、下限は 5 g/m^3 、好ましくは 6 g/m^3 、さらに好ましくは 7.0 g/m^3 で管理されたゾーンである。調湿ゾーンの絶対湿度がこの好ましい範囲であると、ポリアミドイミド系樹脂が吸湿せずゲル化が進行しないため多孔質膜Aの細孔内深部にまでポリアミドイミド系樹脂を浸透させることができ、 $\text{absR}_{(1720)}$ が小さくなりすぎない一方、ポリアミドイミド系樹脂と溶剤の相分離が十分行われ、透気抵抗度の大幅な上昇を防ぐことが出来る。

- [0074] 凝固浴内では、ポリアミドイミド系樹脂成分が三次元網目状に凝固する。凝固浴内での浸漬時間は3秒以上とすることが好ましい。凝固浴内での浸漬時間がこの好ましい範囲であると、十分に樹脂成分の凝固が行われる。浸漬時間の上限は制限されないが、10秒もあれば十分である。
- [0075] さらに、上記の未洗浄の多孔質膜を、多孔質膜Bを構成するポリアミドイミド系樹脂に対する良溶媒を1～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%含有する水溶液中に浸漬させ、純水を用いた洗浄工程、100℃以下の熱風を用いた乾燥工程を経て、最終的な電池用セパレータを得ることができる。上記方法によれば、ポリオレフィン系多孔質膜Aの細孔深部にまで樹脂が薄く入り込み、電解液浸透性が良好で透気度上昇率を小さくできる。
- [0076] 上記の製膜時の洗浄については、加温、超音波照射やバブリングといった一般的な手法を用いることができる。さらに、各浴槽内の濃度を一定に保ち、洗浄効率を上げるためには、浴間で多孔質膜内部の溶液を取り除く手法が有効である。具体的には、空気または不活性ガスで多孔層内部の溶液を押し出す手法、ガイドロールによって物理的に膜内部の溶液を絞り出す手法などが挙げられる。

[0077] 本発明の電池用セパレータは、乾燥状態で保存することが望ましいが、絶乾状態ででの保存が困難な場合は、使用の直前に100℃以下の減圧乾燥処理を行うことが好ましい。

[0078] 本発明の電池用セパレータは、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池などの電池用セパレータとして用いることができるが、特にリチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。

実施例

[0079] 以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。

(1) $\text{absT}_{(1720)}$ の測定

実施例および比較例で得られた電池用セパレータについて、多孔質膜Aから多孔質膜Bを粘着テープで完全に剥がし取り、試料として供した。作製した試料を下記条件の透過法により赤外吸収スペクトルを得た。ブランク試料として未塗工の多孔質膜Aについても前記と同様にして測定した。ポリアミドイミド系樹脂成分由来の $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度($\text{absT}_{(1720)}$)は $1,720 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収極大をもつ吸収ピーク高さの値を求め、多孔質膜Aの膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの吸光度に換算した。

[0080] なお、ベースラインは極大吸収のピークの両側の裾を結ぶ線とした。また、ノイズが大きい場合はスムージングを行った。すべてのブランク試料(未塗工の多孔質膜A)には該当領域に極大をもつ吸収が無いことを予め確認した。

〔測定条件〕

装置：フーリエ変換赤外分光光度計FT-720 (堀場製作所製)

検出器：DLATGS

分解能： 4 cm^{-1}

積算回数：100回

(2) $\text{absR}_{(1720)}$ の測定

実施例および比較例で得られた電池用セパレータについて、非塗工面側（多孔質膜Aの多孔質膜Bが塗工された面とは反対側の面）を反射法を用いて赤外吸収スペクトルを得た。測定する面以外は前記(1) $\text{absT}_{(1720)}$ の測定で用いた装置および測定方法と同様にして赤外吸収スペクトルを得、ポリアミドイミド系樹脂成分由来の $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度 ($\text{absR}_{(1720)}$) は $1,720 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収極大をもつ吸収ピーク高さの値から求めた。

(3) 膜厚

多孔質膜A及び電池用セパレータの膜厚は、接触式膜厚計（ソニーマニユファクチュアリングシステムズ（株）製デジタルマイクロメーターM-30）を使用して測定した。多孔質膜Aの膜厚は、電池用セパレータから多孔質膜Bを剥がし取った試料に基づいて評価した。多孔質膜Bの膜厚は、電池用セパレータの膜厚と多孔質膜Aの膜厚の差から評価した。

(4) 空孔率

10 cm 角の試料を用意し、その試料体積 (cm^3) と質量 (g) を測定し、得られた結果から次式を用いて空孔率 (%) を計算した。

[0081] 空孔率 = $(1 - \text{質量} / (\text{樹脂密度} \times \text{試料体積})) \times 100$

なお、試料体積 (cm^3) は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times \text{厚み} (\text{cm})$ で求める。

(5) 多孔質膜Bの密着性（剥離強度）

実施例及び比較例で得られた電池用セパレータの多孔質膜B面に粘着テープ（ニチバン（株）製、405番；24mm幅）を貼り、幅24mm、長さ150mmに裁断し、試験用サンプルを作製した。23℃、50%RH条件下で引張り試験機〔（株）エー・アンド・デイ製「テンシロンRTM-100」〕を用いて、ピール法（剥離速度500mm/分、T型剥離）にて多孔質膜Aと多孔質膜Bとの界面の剥離強度を測定した。測定開始から測定終了ま

での100mmの間において、経時的に連続的に測定し、測定値の平均値を算出し、巾25mm換算して剥離強度とした。

[0082] なお、前記剥離界面において、多孔質膜Bが完全に剥離せず、多孔質膜Aに多孔質膜Bが残存する場合があるが、この場合も多孔質膜Aと多孔質膜Bとの界面の剥離強度として算出した。

(6) 透気抵抗度上昇率

テスター産業（株）製のガーレー式デンソメーターB型を使用して、電池用セパレータ又は多孔質膜Aをクランピングプレートとアダプタープレートの上にシワが入らないように固定し、JIS P 8117に従って測定した。任意の3カ所を測定しその平均値を透気抵抗度とした。各実施例比較例の多孔質膜Aのみの透気抵抗度および電池用セパレータの透気抵抗度を求め、次式より透気抵抗度上昇率を求めた。

[0083]
$$\text{透気抵抗度上昇率 (\%)} = (\text{電池用セパレータの透気抵抗度} / \text{多孔質膜A単体の透気抵抗度}) \times 100$$

(7) 対数粘度

ポリアミドイミド系樹脂0.5gを100mLのNMPに溶解した溶液を25℃でウベローデ粘度管を用いて測定した。

(8) ガラス転移温度

ポリアミドイミド系樹脂溶液、または電池用セパレータを良溶媒に漬けてポリアミドイミド系樹脂のみを溶解させた樹脂溶液を、アプリケーションによってPETフィルム（東洋紡（株）製E5001）あるいはポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製パイレン（登録商標）-OT）に適当なギャップで塗布し、120℃10分間予備乾燥した後に剥離して、適当な大きさの金枠に耐熱粘着テープで固定した状態で、さらに真空下で200℃12時間乾燥し、乾式フィルムを得た。得られた乾式フィルムから幅4mm×長さ21mmの試験片を切り取り、測定長15mmで動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御（株）製DVA-220）を用いて、110Hz、昇温速度4℃/分の条件下で室温から450℃までの範囲で貯蔵弾性率（E'）を測定し

た。この時の貯蔵弾性率（ E' ）の屈折点において、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と、屈折点以上における最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

（９）平均孔径

試験片を測定用セルに上に両面テープを用いて固定し、プラチナまたは金を数分間真空蒸着させ、倍率 20,000 倍で SEM 観察をおこなった。SEM 測定で得られた画像上で任意の 20 箇所を選択し、それら 20 箇所の孔径の平均値を試験片の平均孔径とした。

（１０）粒子の平均粒径

平均粒径レーザ回折・散乱式粒度分布測定機（マイクロトラック HRA：リーズ&ノースラップ社製）を用いて、イオン交換水中に粒子のエチレングリコールスラリーを適切な濃度になるまで加え、粒度分布を測定する。粒子の手段の全体積を 100% として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが 50% となる点の粒径を平均粒径（ μm ）とした。

（１１）ポリアミドイミド系樹脂の表面エネルギー

実施例および比較例で用いたポリアミドイミド系樹脂をガラス板上に塗り、乾燥個化させた試料について、接触角計（DM-701、協和界面科学（株）製）を用いて蒸留水と沃化メチレンの接触角を求め、次式より各試料の表面エネルギーを求めた。

$$[0084] \quad \text{ポリアミドイミド系樹脂の表面エネルギー} (\gamma_s) = \gamma_{sd} + \gamma_{sh}$$

ここで、 γ_{sd} 、 γ_{sh} は、それぞれ試料の表面エネルギーの分散成分、極性成分であり下記式より求められる。

$$[0085] \quad \gamma_{sd} = [4.04 \times (1 + \cos \theta_2) - 0.92 \times (1 + \cos \theta_1)]^2$$

$$\gamma_{sh} = [5.70 \times (1 + \cos \theta_1) - 2.64 \times (1 + \cos \theta_2)]^2$$

（ θ_1 は蒸留水の接触角、 θ_2 は沃化メチレンの接触角）

（１２）電解液浸透性

水平に置かれた平滑なガラス板上に白色紙（PPC タイプ H（伊藤忠紙パルプ（株）製））を置き、その上に実施例および比較例で得られた電池用セパレ

一タの多孔質膜Bの面を下にして重ね合わせた。次いで、上から（多孔質膜A側から）ポリカーボネート試薬100 μ Lを液がほぼ円形になるように滴下した。滴下後3秒後に前記白色紙から電池用セパレータを剥がし、白色紙に染みこんだポリカーボネート試薬によるシミの大きさ（長径）を読み取った。この操作を3回繰り返して平均値（ B_L ）を求めた。多孔質膜A单体についても同様に測定した（ A_L ）。 $B_L - A_L$ から電解液浸透性（L）を評価した。値が大きいほど電解液浸透性が優れていることを意味する。

〔判定〕

$L \geq 5 \text{ mm}$ excellent

$5 \text{ mm} > L \geq 3 \text{ mm}$ good

$3 \text{ mm} > L \geq 0 \text{ mm}$ bad

（13）カール性（ソリ）の評価

実施例および比較例で得られた電池用セパレータを幅方向100mm×長手方向300mmの大きさに切り取り、除電ブラシで十分除電した後、多孔質膜Bを上にして水平に置かれたガラス板上に置いた。次いで、幅方向の両端10mmを固定し、長手方向端部の浮き上がり高さを両端部についてそれぞれ測定し、平均値を求めた。

（実施例1）

〔ポリアミドイミド系樹脂の合成〕

温度計、冷却管、窒素ガス導入管の付いた4ッロフラスコにトリメリット酸無水物（TMA）1モル、 α -トリジンジイソシアネート（TODI）0.8モル、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）0.2モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20重量%となるようにN-メチルー2-ピロリドンと共に仕込み、100℃で5時間攪拌した後、固形分濃度が14重量%となるようにN-メチルー2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液(A)を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は1.35 dL/g、表面エネルギーは42 mN/m、ガラス転移温度は320℃であった。

[0086] 次いで、ポリアミドイミド樹脂溶液(A)及び平均粒径0.5 μm のアルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドンをそれぞれ16:20:64の重量比率で配合し、酸化ジルコニウムビーズ（東レ（株）製、商品名「トレセラム（登録商標）ビーズ」、直径0.5 mm）と共に、ポリプロピレン製の容器に入れ、ペイントシェーカー（（株）東洋精機製作所製）で6時間分散させた。次いで、濾過限界5 μm のフィルターで濾過し、ワニス(a)を調合した。溶液成分中のポリアミドイミド樹脂濃度は2.8%であり、ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は10:90、水分率は0.2重量%であった。

[0087] ワニス(a)をブレードコート法にて多孔質膜A（ポリエチレン製多孔質フィルム、厚み16 μm 、空孔率38%、平均孔径0.15 μm 、透気抵抗度280 sec/100ccAir）に塗布し、温度25℃、絶対湿度9.2 g/m³の調湿ゾーンを20秒間で通過させた。次に、N-メチル-2-ピロリドンを5重量%含有する水溶液中に10秒間浸漬して多孔質膜Bを形成させ、さらに純水で洗浄した。最後に、70℃の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥して、最終厚み18.5 μm の電池用セパレータを得た。

（実施例2）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)とアルミナ粒子とN-メチル-2-ピロリドンの配合比を19:23:58とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0088] 溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂の濃度は3.5%であり、ポリアミドイミド系樹脂（固形分）と粒子の重量比は10:90であった。

（実施例3）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)とアルミナ粒子とN-メチル-2-ピロリドンの配合比を12:16:72とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0089] 溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂の濃度は2.0%であり、ポリアミドイミド系樹脂（固形分）と粒子の重量比は10:90であった。

(実施例4)

アルミナ粒子を酸化チタン粒子（チタン工業（株）製、商品名「KR-380」、平均粒子径 $0.38\mu\text{m}$ ）に替えた以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

(実施例5)

アルミナ粒子を球状シリカ粒子（堺化学工業（株）製、平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ ）に替えた以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

(実施例6)

アルミナ粒子をポリメタクリル酸メチル系架橋物粒子（“エポスター”（登録商標）MA、タイプ1002、（株）日本触媒製、平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ ）に替えた以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

(実施例7)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管の付いた4ッロフラスコにトリメリット酸無水物（TMA）1モル、 α -トリジンジイソシアネート（TODI）0.60モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）0.40モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチルー2-ピロリドンと共に仕込み、 100°C で5時間攪拌した後、固形分濃度が14%となるようにN-メチルー2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液(B)を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.85 dL/g 、ガラス転移温度は 308°C であり、表面エネルギーは 40 mN/m であった。ポリアミドイミド樹脂溶液(A)をポリアミドイミド樹脂溶液(B)に替えたワニス(b)を用いた以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

(実施例8)

多孔質膜Aとして厚み $20\mu\text{m}$ 、空孔率45%、平均孔径 $0.17\mu\text{m}$ 、平均透気抵抗度 240 sec/100ccAir 、のポリエチレン製多孔質フィルムを用いた以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

(実施例9)

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、アルミナ粒子、N-メチルー2-ピロリドンの配合比を12:38:50とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0090] 溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂の濃度は2.7%であり、ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は4:96であった。

（実施例10）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、アルミナ粒子、N-メチルー2-ピロリドンの配合比を17:11:72とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0091] 溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂の濃度は2.7%であり、ポリアミドイミド系樹脂（固形分）と粒子の重量比は18:82であった。

（実施例11）

調湿ゾーンの絶対湿度を9.2 g/m³から5.2 g/m³に変更した以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

（実施例12）

ワニス(a)の塗布量を調整し、最終厚み19.5 μmとした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

（実施例13）

ワニス(a)の塗布量を調整し、最終厚み14.5 μmとした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

（比較例1）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、アルミナ粒子、N-メチルー2-ピロリドンの配合比を4:5:91とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0092] 溶液成分中のポリアミドイミド樹脂の濃度は0.6%であり、ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は10:90であった。

（比較例2）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、アルミナ粒子、N-メチルー2-ピロリド

ンの配合比を 22 : 27 : 51 とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0093] 溶液成分中のポリアミドイミド樹脂の濃度は 4.2% であり、ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は 10 : 90 であった。

（比較例 3）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、N-メチル-2-ピロリドンの配合比を 20 : 80 とし、アルミナ粒子を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0094] 溶液成分中のポリアミドイミド樹脂の濃度は 2.8% であった。

（比較例 4）

調湿ゾーンの絶対湿度を 9.2 g/m³ から 18.0 g/m³ に変更した以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

（比較例 5）

実施例 1 で用いたアルミナ粒子を平均粒径 13 nm アルミナ微粉末（アエロジル Aluminum Oxide C：日本アエロジル（株）製）に変更した以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

（比較例 6）

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)をポリフッ化ビニリデン（（株）クレハ製、商品名：KF ポリマー # 1120（ポリフッ化ビニリデン 12%、N-メチルピロリドン溶液）に替え、ポリフッ化ビニリデン、アルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドンの配合比を 18 : 20 : 62 とした以外は実施例 1 と同様にして電池用セパレータを得た。

[0095] 溶液成分中のポリアミドイミド樹脂は 2.7% であり、ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は 10 : 90 であり、ポリフッ化ビニリデン樹脂の表面エネルギーは 25 mN/m であった。

（比較例 7）

実施例 1 で用いたワニス(a)を厚み 50 μm のポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムのコロナ処理面にダイコート法にて塗布し、絶対湿度 9.2 g

／ m^3 の調湿ゾーンを13秒間で通過させてポリアミドイミド系樹脂を含む膜を形成させた。その2秒後に実施例1と同様の多孔質膜Aを、上記のポリアミドイミド系樹脂を含む膜に重ね、N-メチル-2-ピロリドンを含む5重量%含有する水溶液中に10秒間浸漬し、さらに純水で洗浄した。その後、70℃の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥し、最後にポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを剥離除去した。最終厚み18.5 μm の電池用セパレータを得た。

(比較例8)

ポリアミドイミド樹脂溶液(A)、アルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドンの配合比を20:4:76とした以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0096] 溶液成分中のポリアミドイミド系樹脂の濃度は2.9%であり、ポリアミドイミド系樹脂(固形分)と粒子の重量比は41:59であった。

[0097] 実施例1～13、比較例1～8の電池用セパレータの製造条件、並びに多孔質膜A及び電池用セパレータの特性を表1に示す。

[0098]

[表1]

【表1】

	樹脂の 種類	耐熱樹脂 の粘度 dL/g	表面エネルギー (mN/m)	樹脂濃度 (%)	粒子種	平均粒 径 (μm)	粒子 比率	加湿条 件 (g/m^3)	absT ⁽¹⁷²⁰⁾	absR ⁽¹⁷²⁰⁾	透気抵 抗度上 昇率	電池用セ パレータ の厚み (μm)	電解液浸 透性 (mm)	剥離強度 (N/25mm)	カー 性 (mm)
実施例1	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.008	0.002	110%	18.5	good	1.3	5
実施例2	PAI	1.35	42	3.5%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.015	0.004	118%	18.5	good	2.4	7
実施例3	PAI	1.35	42	2.0%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.005	0.001	107%	18.5	good	1.0	3
実施例4	PAI	1.35	42	2.8%	チタニア	0.38	90%	9.2	0.007	0.002	113%	18.5	good	1.4	5
実施例5	PAI	1.35	42	2.8%	シリカ	1.00	90%	9.2	0.011	0.002	108%	18.5	good	1.2	5
実施例6	PAI	1.35	42	2.8%	架橋有機粒子	2.50	90%	9.2	0.013	0.003	108%	18.5	good	1.6	5
実施例7	PAI	0.85	40	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.025	0.005	110%	18.5	good	1.1	5
実施例8	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.020	0.004	108%	18.5	good	1.2	5
実施例9	PAI	1.35	42	2.7%	アルミナ	0.50	96%	9.2	0.005	0.001	108%	18.5	good	1.0	2
実施例10	PAI	1.35	42	2.7%	アルミナ	0.50	82%	9.2	0.012	0.004	119%	18.5	good	2.0	8
実施例11	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	5.2	0.009	0.004	110%	18.5	excellent	1.3	5
実施例12	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.011	0.004	110%	19.5	good	1.5	7
実施例13	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.006	0.003	111%	14.5	good	1.3	5
比較例1	PAI	1.35	42	0.6%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.004	0.000	104%	18.5	good	0.3	4
比較例2	PAI	1.35	42	4.2%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.027	0.006	132%	18.5	good	2.8	10
比較例3	PAI	1.35	42	2.8%	—	—	0%	9.2	0.031	0.006	110%	18.5	good	3.2	11
比較例4	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	18.0	0.005	0.000	106%	18.5	bad	0.6	5
比較例5	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.013	90%	9.2	0.005	0.004	127%	18.5	bad	1.6	5
比較例6	PVDF	—	25	2.7%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.000	0.000	111%	18.5	bad	1.3	5
比較例7	PAI	1.35	42	2.8%	アルミナ	0.50	90%	9.2	0.016	0.000	109%	18.5	good	1.2	5
比較例8	PAI	1.35	42	2.9%	アルミナ	0.50	59%	9.2	0.080	0.002	109%	18.5	good	1.2	10

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の電池用セパレータは、優れた耐熱性、加工性（電解液浸透性、低カール性）を有し、且つ、耐熱性樹脂の積層による透気抵抗度の上昇幅が極めて小さいという特徴を有しているので、リチウムイオン二次電池用セパレータとして極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜Aにポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜Bが積層された電池用セパレータであって、該粒子の含有量は多孔質膜Bの80重量%以上、97重量%以下、且つ、平均粒径は多孔質膜Aの平均孔径の1.5倍以上、50倍未満であり、式1および式2を満足する電池用セパレータ。

$$0.005 \leq \text{absT}_{(1720)} \leq 0.030 \cdots \text{式1}$$

$\text{absT}_{(1720)}$: 多孔質膜Bを多孔質膜Aから剥離した時の赤外線分光測定（透過法）による1, 720 cm^{-1} 付近にピークを有する吸収の多孔質膜Aの厚さ10 μm 当たりの吸光度

$$0.001 \leq \text{absR}_{(1720)} \leq 0.005 \cdots \text{式2}$$

$\text{absR}_{(1720)}$: 多孔質膜Aの多孔質膜Bとは反対側の面の赤外線分光測定（反射法）による1, 720 cm^{-1} 付近最大ピークの吸光度

[請求項2] 無機粒子がシリカ、二酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の電池用セパレータ。

[請求項3] 架橋高分子粒子が架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒子、架橋メタクリル酸メチル系粒子ら選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の電池用セパレータ。

[請求項4] 以下の工程(i)及び(ii)を含む請求項1～3のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

工程(i) : ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜A上にポリアミドイミド系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含み、且つポリアミドイミド系樹脂の溶液成分中の濃度が1重量%以上、3.5重量%以下である塗工液（ワニス）を塗布した後、絶対湿度5 g/m^3 以上、絶対湿度10 g/m^3 未満の調湿ゾーンを3秒以上、30秒未満通過させて多孔質膜A上にポリアミドイミド系樹脂膜を形成する工程。

工程(ii) : 工程(i)で得られたポリアミドイミド系樹脂を含む膜が

積層された複合膜を凝固浴に浸漬させてポリアミドイミド系樹脂膜を多孔質膜Bに変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i, B32B27/34(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)

H01M2/16, B32B27/32, B32B27/34

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 Koho 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.
A	WO 2009/041395 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims & US 2010/0255380 A1	1-4
A	WO 2009/041394 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims & JP 2009-87562 A & US 2010/0233547 A1	1-4
A	JP 2009-224097 A (Panasonic Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims (Family: none)	1-4



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 May, 2013 (02.05.13)

Date of mailing of the international search report

14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057610

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 2006/061936 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), example 23 & JP 4933270 B2 & US 2008/0070107 A1	1-4
A	JP 2005-281669 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/34(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. H01M2/16, B32B27/32, B32B27/34

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/041395 A1(三洋電機株式会社) 2009.04.02, 特許請求の範囲 &US 2010/0255380 A1	1-4
A	WO 2009/041394 A1(三洋電機株式会社) 2009.04.02, 特許請求の範囲 &JP 2009-87562 A&US 2010/0233547 A1	1-4
A	JP 2009-224097 A(パナソニック株式会社) 2009.10.01, 特許請求の 範囲(ファミリーなし)	1-4

☒ 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 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

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）

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 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	WO 2006/061936 A1 (松下電器産業株式会社) 2006. 06. 15, 実施例 2 3 など&JP 4933270 B2&US 2008/0070107 A1	1-4
A	JP 2005-281669 A (東洋紡績株式会社) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4