

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535642

(P2017-535642A)

(43) 公表日 平成29年11月30日 (2017. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/28 (2006.01)	C08J 9/28	4 F 0 7 4
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16	4 F 2 0 7
B29C 47/00 (2006.01)	B29C 47/00	5 H 0 2 1
C08J 9/00 (2006.01)	C08J 9/00	C E S A
B29K 23/00 (2006.01)	B29K 23:00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-523419 (P2017-523419)	(71) 出願人	508009987
(86) (22) 出願日	平成27年11月4日 (2015. 11. 4)		イエン, ウィリアム・ウインチン
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月23日 (2017. 6. 23)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州 O 1 7 2
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/058960		O アクトン・アーリントンストリート 2 1
(87) 国際公開番号	W02016/073558		1
(87) 国際公開日	平成28年5月12日 (2016. 5. 12)	(74) 代理人	110000659
(31) 優先権主張番号	62/075, 501		特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(32) 優先日	平成26年11月5日 (2014. 11. 5)	(72) 発明者	イエン, ウィリアム・ウインチン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
			1 7 2 O, アクトン, アーリントン スト
			リート 2 1 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微孔性シート製品、ならびに、その製造方法及び使用方法

(57) 【要約】

微孔性シート製品ならびにその製造方法及び使用方法に関する。ある実施形態では、(i) 環状オレフィン共重合体と、(i i) 電解質膨潤性熱可塑性物質と、(i i i) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質との混合を促進し、135-300℃の範囲の沸点を有する相溶化剤を含む押出混合物を用いた、シート材料の溶融押出を含む工程によって製造される。例として、環状オレフィン共重合体はエチレン-ノルボルネン共重合体でもよい。電解質膨潤性熱可塑性物質はポリエチレンオキシドでもよい。相溶化剤はミネラルスピリットでもよい。押出の後、シート材料が冷却され、相溶化剤が除去されてもよく、結果としてイオン伝導力を有する微孔性シート製品を形成する。微孔性シート製品は高温安定性及び液体電解質に暴露された際のゲルを有し、電池セパレータをして使用される場合、高いイオン伝導力を発揮する。

【選択図】 図2

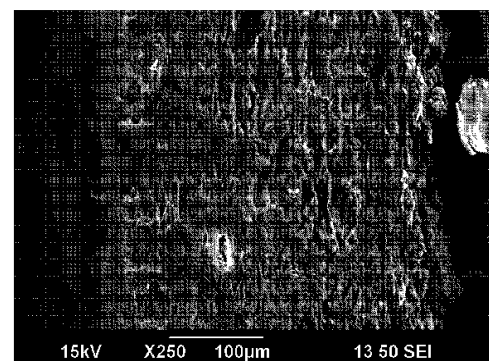


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) 環状オレフィン共重合体と、(ii) 電解質膨潤性熱可塑性物質と、(iii) 前記環状オレフィン共重合体及び前記電解質膨潤性熱可塑性物質の混合を促進し、135から135℃の範囲の沸点を有する相溶化剤と、の混合物を形成する工程と、
(b) 混合物をシート材料を形成するように成形する工程と、
(c) シート材料を冷却する工程と、を含む方法によって製造されることを特徴とする微孔性シート製品。

【請求項 2】

前記環状オレフィン共重合体はエチレンーノルボルネン環状オレフィン共重合体を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

10

【請求項 3】

前記環状オレフィン共重合体は約70から180℃のガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 4】

前記環状オレフィン共重合体は90℃を超えるガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 3 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 5】

前記環状オレフィン共重合体は110℃を超えるガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 4 に記載の微孔性シート製品。

20

【請求項 6】

前記環状オレフィン共重合体は130℃を超えるガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 5 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 7】

前記環状オレフィン共重合体は、180℃のガラス転移温度、170℃の熱たわみ温度、270から320℃の熔融温度、ならびに、260℃及び2.16Kgの負荷での試験時、1.5ml/10秒の体積流量指数を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 8】

前記環状オレフィン共重合体は100,000Da未満の分子量を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

30

【請求項 9】

前記環状オレフィン共重合体は60,000Da未満の分子量を有することを特徴とする請求項 8 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 10】

前記環状オレフィン共重合体は30,000Da未満の分子量を有することを特徴とする請求項 9 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 11】

前記環状オレフィン共重合体は前記混合物の約10ー70容量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

40

【請求項 12】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は、適切な電解質に暴露された際に膨潤を促進させる少なくとも1つの電気陰性原子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 13】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は、ポリオキシエチレン、ポリプロピレンオキシド、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、塩化三フッ化エチレン、及び、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンからなる群か

50

ら選択されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 1 4】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は、ポリオキシエチレン及びポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 1 5】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は 3 0, 0 0 0 D a を上回る分子量を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 1 6】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は 6 0, 0 0 0 D a を上回る分子量を有することを特徴とする請求項 1 5 に記載の微孔性シート製品。

10

【請求項 1 7】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は 1 0 0, 0 0 0 D a を上回る分子量を有することを特徴とする請求項 1 6 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 1 8】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は、前記環状オレフィン共重合体よりも高い分子量及びより高い溶融粘度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 1 9】

前記電解質膨潤性熱可塑性物質は、前記混合物の約 5 - 7 0 容量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

20

【請求項 2 0】

前記相溶化剤は低分子量、高蒸気圧液体炭化水素であることを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 1】

前記相溶化剤は約 1 7 0 - 2 5 0 °C の範囲の沸点を有することを特徴とする請求項 2 0 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 2】

前記相溶化剤は約 3 0 - 1 7 0 °C の範囲内の引火点特性を有することを特徴とする請求項 2 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 3】

30

前記相溶化剤は個々の成分が少なくとも 1 0 °C の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 4】

前記相溶化剤は個々の成分が少なくとも 1 5 °C の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 5】

前記相溶化剤は個々の成分が少なくとも 2 0 °C の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であることを特徴とする請求項 2 4 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 6】

前記相溶化剤はミネラルスピリットを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

40

【請求項 2 7】

前記相溶化剤は混合物の約 1 0 - 9 0 容量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 8】

前記混合物はポリオレフィンをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 2 9】

前記ポリオレフィンは、ポリエチレン及びポリプロピレンの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 2 8 に記載の微孔性シート製品。

50

【請求項 30】

前記ポリオレフィン、約 20,000 Da-8,000,000 Da の重量平均分子量を有する高密度ポリエチレン及びポリプロピレン重合体からなる群から選択される少なくとも 1 つの要素であることを特徴とする請求項 29 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 31】

前記ポリオレフィン、前記混合物の 30 容量%未満を構成することを特徴とする請求項 28 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 32】

前記環状オレフィン重合体は混合物の約 10-70 容量%を構成し、前記電解質膨潤性熱可塑性物質は混合物の約 5-70 容量%を構成し、前記相溶化剤は混合物の 10-90 容量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

10

【請求項 33】

前記混合物は、無機充填剤及び架橋ポリアクリレート重合体の少なくとも 1 つをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 34】

前記方法は、前記シート材料から前記相溶化剤を除去することをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 35】

前記相溶化剤を除去する工程は、前記シート材料を延伸する工程を含むことを特徴とする請求項 24 に記載の微孔性シート製品。

20

【請求項 36】

前記方法は、前記シート材料を延伸することをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 37】

前記微孔性シート製品は、 $LiPF_6$ 電解質で試験した場合に 10,000 $\Omega \cdot cm$ 未満の抵抗率を有し、30% KOH 溶液で試験した場合に 300 $\Omega \cdot cm$ 未満の抵抗率を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 38】

前記微孔性シート製品は、 $LiPF_6$ 電解質で試験したときに約 3000 $\Omega \cdot cm$ 未満の抵抗率を有することを特徴とする請求項 37 に記載の微孔性シート製品。

30

【請求項 39】

前記微孔性シート製品は、5 μm 未満の平均細孔径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 40】

前記混合物は押出混合物であり、成形工程は前記押出混合物を押し出して前記シート材料を形成することを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 41】

前記混合物は均質な溶液であり、成形工程は溶媒キャスト法を用いて基材上に前記シート材料を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の微孔性シート製品。

【請求項 42】

前記基材はポリオレフィンフィルムであり、前記シート材料の少なくとも一部はポリオレフィンフィルムを少なくとも部分的に貫通することを特徴とする請求項 41 に記載の微孔性シート製品。

40

【請求項 43】

前記多層シート製品は、複数の積層を含み、前記積層の少なくとも 1 つは、請求項 1 の前記微孔性シート製品であることを特徴とする微孔性シート製品。

【請求項 44】

微孔性シート製品を製造する方法であって、前記方法は、
(a) 押出混合物を溶融押出ししてシート材料を製造する工程であって、前記押出混合物は、(i) 環状オレフィン共重合体、(ii) 電解質膨潤性熱可塑性物質、及び (iii)

50

）前記環状オレフィン共重合体と前記電解質膨潤性熱可塑性物質との混合を促進し、135－300℃の範囲の沸点を有する相溶化剤を含む、工程と、

（b）次いで、前記シート材料を冷却し、それにより前記シート材料に細孔が形成される工程と、

（c）次いで、前記シート材料を延伸／気化工程に供し、それにより前記相溶化剤の少なくとも一部が前記シート材料から除去される工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項45】

電池の電極を分離する方法であって、前記方法は前記電極間に請求項1に記載の前記微孔性シート製品を配置することを含むことを特徴とする方法。

【請求項46】

食品を包装する方法であって、前記方法は食品を請求項1に記載の前記微孔性シート製品と接触させることを含むことを特徴とする方法。

【請求項47】

（a）環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質とを相溶化剤に溶解させて均一溶液を形成する工程であって、前記相溶化剤は135－300℃の範囲の沸点を有する工程と、（b）溶媒成形技術を用いて前記均質溶液によりシート材料を形成する工程とを含む方法によって製造される微孔性シート製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（関連出願の相互参照）

本出願は、35 U. S. C. 119（e）に基づき、2014年11月5日に出願された米国特許仮出願62／075, 501の利益を請求するものであり、その開示は参照によりここに組み込まれる。

【0002】

本発明は、全般に微孔性シート製品に関し、より具体的には、新規の微孔性シート製品ならびにその製造方法及び使用方法に関する。

【背景技術】

【0003】

微孔性シート製品はよく知られており、例えば、電気化学的電池、食品包装用材料、及び、限外濾過装置など、多様な製品の品目において一般的に使用されている。例えば、電気化学的電池では、微孔性シート製品は電池セパレータとして一般に使用されている。電気化学的電池は典型的に、少なくとも1つの一対の異極性電極を含み、多くの場合、一連の交互電極（alternating polarity）の一対の電極を含む。各一対の電極の間の電流は、電解質によって維持される。電池システムの性質に応じて、電解質は酸性、アルカリ性、又は実質的に中性でもよい。また、電池は一次系又は二次系（充電式又は蓄電）であってよい。例えば、一次電池、二次電池、ニッケル電池、亜鉛電池及び銀電池を含むがこれに限定されないアルカリ蓄電池の場合、一般に電解質は水溶液である。対照的に、鉛酸蓄電池の場合、一般に電解質は硫酸溶液であり、リチウム蓄電池の場合、一般に電解質はリチウムトリフルオロメチルスルホネート、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオリン酸リチウム、又は他のリチウム塩といったリチウム塩の有機溶液である。

【0004】

かかる直接的接触は電池の短絡を引き起こしうるため、一般に電池セパレータは、逆帯電した電極板の間の直接的接触を防ぐために、隣接する異極性電極の間の電池に設けられる。一般的に、セパレータは以下の1つ又は複数の品質を有することが非常に望ましい。

（i）高エネルギー密度電池及び高比エネルギー電池を提供するのに役立つ薄くて軽量である。（ii）電極板の間の樹状突起形成を防ぐ構造を有している。（iii）電極板上の電解質組成物の吸収を促進し、それによって電極板上に電解質組成物をほぼ均一に分布

10

20

30

40

50

することを促進する能力を有する（ウィッキングと一般に称される効果）。（i v）電解伝導を制限なく可能にする特性を提供する。及び、（v）熱サイクル（内部又は外部加熱）中であっても寸法安定性のある構造を有する。さらに、セパレータは、小さな穴などの欠陥が実質的に存在しない一方で、経済的で環境を破壊しない方法で製造されることが非常に望ましい。

【0005】

電池システムに従来使用されているタイプのセパレータは、電解質又は電解質系に配置される場合、電池システムによって提示される環境に対して安定している一方で、高い伝導性を示すことができる。紡糸重合体及びガラス繊維で製造された不織構造の場合などには、セパレータはマクロ多孔性構造であってよい。あるいは、充填材の有無にかかわらず、重合体薄膜の場合などには、セパレータは微孔性構造であってよい。

10

【0006】

より具体的には、ある公知の種類のセパレータは不織繊維材料であり、当該不織繊維材料は一般に高い多孔率、少なくとも $10\mu\text{m}$ の平均細孔径、及び低抵抗率を有する。かかるセパレータの例は、1981年7月21日に発行された、発明者Benson及びその他による米国特許4,279,979で開示されており、参照によりここに組み込まれる。とりわけ、前述の特許では、電池セパレータ用の不織繊維基材を開示している。前述の基材は、アルカリ電池セパレータと呼ばれており、約35gs未満の基本単位及び約 $200\mu\text{m}$ 未満の厚さを有する、軽量、多孔性、熱溶着性の合成有機シート材料でできている。主要な繊維要素はウッドパルプと同様の、プレフューズされた（予め溶融された、pre-fused）微小繊維構造を有する熱可塑性ポリオレフィンを含む合成パルプである。少量の繊維成分は、約6mmよりも大きな長さの繊維を有する強力ポリアミド繊維である。微小繊維ポリオレフィンの部分的溶融による熱溶着は、約 $100\text{L}/\text{分}$ 及びそれ以上の透気度の保持力を可能にしつつ、シート材料に少なくとも $400\text{g}/\text{インチ幅}$ の濡れ抗張力（wet tensile strength）を与えるのに充分である。基材はニッケル亜鉛電池の使用にとりわけ適していると言われている。

20

【0007】

別の公知の種類のセパレータが、1981年8月11日に発行された、発明者Machi及びその他による米国特許4,283,442で開示されており、参照によりここに組み込まれる。特に、上記の特許は、寸法安定性のある電池セパレータを製造する方法を開示している。この方法は、ポリエチレン薄膜上にアクリル酸及び／又はメタクリル酸を移植（graft）し、得られた膜を水性アルカリ溶液で処理し、処理された膜を、張力を付加した状態で乾燥させることを特徴としている。

30

【0008】

さらに別の公知の種類のセパレータはポリオレフィン及び液体可塑剤を含む組成物を押出し加工し、その後、微孔性構造のシートの製造のために可塑剤を除去して形成される微孔性シート製品を含む。従来、かかる可塑剤は相分離を含むシート形成の初期工程中、重合体材料との相溶性に基づき選択され、形成過程に容易に抽出可能な高分子量オイル（すなわち、炭素原子数10から70個の炭素鎖）である。具体的には、リチウム電池セパレータの可塑剤として、鉱油が一般に使用されている。従来、可塑剤の抽出は、相溶性のある低分子量液体溶媒（例えばヘキサン）を使用した、冷却された初期形成シートから可塑剤を洗い落とすことによって実施されている。可塑剤の除去による空間は、結果として生成されるセパレータシート製品全体に、実質的に均等な多孔性を付与する。

40

【0009】

さらに別の例のセパレータが、2013年1月31日に発行された、発明者Yenによる米国特許出願公開2013/0029126 A1で開示されており、参照によりここに組み込まれる。具体的には、上記の公表文献では、電池セパレータとしての使用に適したシート製品及び当該シート製品の形成方法が開示されている。この方法は、ポリオレフィンと高蒸気圧を有する流体の混合物を形成する工程、当該混合物をシート材料に形成する工程、及び、0.15と1の間の流体パーセントと重合体結晶化度パーセントの割合の

50

中間材料を形成するように、当該シート材料を高温で延伸／流体気化にさらし、次いで、シートから流体の残余部分を除去する一方で、低温で第2の伸長／流体気化を行う工程とを含む。結果として製造されたシートはアニールされ、流体の残余物は除去され、その厚さ全体にわたる大小の細孔が付された層をなした構造の層状構造を含む厚さを有するシート製品を形成する。

【0010】

さらに別の例のセパレータが、2002年10月8日に発行された、発明者Radovanovic及びその他による米国特許6,461,724 B1で開示されており、参照によりここに組み込まれる。この特許では、少なくとも20パーセントの結晶化度のポリプロピレン重合体、及び、相溶性の非結晶質のガラス質重合体を含む微孔性材料が開示されており、上記重合体はポリプロピレン重合体の融解温度よりも高い温度で加熱される場合、組成物と混和でき、ポリプロピレン重合体の結晶化温度よりも低い温度で冷却される場合、組成物から相分離することの特徴とする。ポリプロピレンと相溶性のある好適な非結晶質のガラス質重合体は、エチレンノルボルネン共重合体を含む環状オレフィン共重合体であるとされている。ポリプロピレン重合体と非結晶質のガラス質重合体の溶解混合に適しているとされる組成物は、鉱油及びミネラルスピリットを含む。

【0011】

興味をひくであろう追加文献は以下を含み、参照によりすべてここに組み込まれる。2014年6月10日発行、発明者Takita及びその他による米国特許8,748,028 B2、2014年5月20日発行、発明者Benenati及びその他による米国特許8,728,617 B2、2014年4月22日発行、発明者Goerlitz及びその他による米国特許8,703,283 B2、2012年9月11日発行、発明者Lee及びその他による米国特許8,262,973 B2、2012年1月10日発行、発明者Jester及びその他による米国特許8,092,877 B2、2011年11月1日発行、発明者Hayers及びその他による米国特許8,048,520 B2、2007年10月30日発行、発明者Jester及びその他による米国特許7,288,316 B2、2004年2月24日発行、発明者Hausmannによる米国特許6,696,524 B2、2001年6月5日発行、発明者Paik及びその他による米国特許6,242,127 B1、2000年1月11日発行、発明者Wu及びその他による米国特許6,013,151、1999年8月17日発行、発明者Kumano及びその他による米国特許5,939,181、1994年8月9日発行、発明者Zuckerbrod及びその他による米国特許5,336,573、1987年10月13日発行、発明者Giovannoni及びその他による米国特許4,699,857、1985年9月3日発行、発明者Shipmanによる米国特許4,539,256、1981年8月25日発行、発明者Feinberg及びその他による米国特許4,285,751、1980年7月1日発行、発明者Doi及びその他による米国特許4,210,709、1977年5月17日発行、発明者Versteegh及びその他による米国特許4,024,323、1975年11月18日発行、発明者Traeubel及びその他による米国特許3,920,588、1972年7月25日発行、発明者Zimmerman及びその他による米国特許3,679,540、1967年11月7日発行、発明者Larsen及びその他による米国特許3,351,495、2015年8月13日発行、発明者Maruyama及びその他による米国特許出願US 2015/0228948 A1、2014年5月29日発行、発明者Toyodaによる米国特許出願US 2014/0147726 A1、2013年10月24日発行、発明者Matsumuraによる米国特許出願US 2013/0280584 A1、2013年2月28日発行、発明者DeRosa及びその他による米国特許出願US 2013/0052735 A1、2006年3月9日発行、発明者Schwarz及びその他による米国特許出願US 2006/0051530 A1、2003年7月3日発行、発明者Langley及びその他による米国特許出願US 2003/0124324 A1、2013年5月10日発行、PCT国際出願WO 2013/065738 A2、2011年1月26

10

20

30

40

50

日発行、欧州特許出願公開EP 1 157 653 B1、2009年9月23日発行、中国特許出願CN 101541534 A、及び、NASA/TM-2009-215590(2009年)、Baldwin著、「A Review of State-of-the-Art Separator Materials for Advanced Lithium-Based Batteries for Future Aerospace Missions(将来の航空宇宙分野の任務における高度リチウムベース電池の最先端セパレータ材料の概説)」を参照のこと。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

新規の微孔性シート製品を提供することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明のある態様によると、微孔性シート製品が提供され、当該微孔性シート製品は、
(a) (i) 環状オレフィン共重合体、(ii) 電解質膨潤性熱可塑性物質、及び(ii i) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質の混合を促進する、135から135℃の範囲の沸点を有する相溶化剤の混合物を形成する工程と、
(b) 混合物を、シート材料を形成するように成形する工程と、
(c) シート材料を冷却する工程を含む方法で製造される。

【0014】

20

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体はエチレンーノルボルネン環状オレフィン共重合体を含んでよい。

【0015】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は約70から180℃のガラス転移温度を有してよい。

【0016】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は90℃を超えるガラス転移温度を有してよい。

【0017】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は110℃を超えるガラス転移温度を有してよい。

30

【0018】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は130℃を超えるガラス転移温度を有してよい。

【0019】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は180℃のガラス転移温度、170℃の熱たわみ(熱変形)温度、270から320℃の溶融温度、ならびに、260℃及び2.16Kgの負荷での試験時、1.5ml/10秒の体積流量指数を有してよい。

【0020】

40

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は100,000Da未満の分子量を有してよい。

【0021】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は60,000Da未満の分子量を有してよい。

【0022】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は30,000Da未満の分子量を有してよい。

【0023】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン共重合体は混合物の約10-70容

50

量%を構成してよい。

【0024】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は、適切な電解質に暴露された際に膨潤を促進させる、酸素原子やフッ素原子などの少なくとも1つの電気陰性原子を含んでよい。

【0025】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は、ポリオキシエチレン、ポリプロピレンオキシド、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、塩化三フッ化エチレン、及び、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレンからなる群から選択されうる。

10

【0026】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は、ポリオキシエチレン及びポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレンからなる群から選択されうる。

【0027】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は30,000Daを上回る分子量を有してよい。

【0028】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は60,000Daを上回る分子量を有してよい。

20

【0029】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は100,000Daを上回る分子量を有してよい。

【0030】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は、環状オレフィン共重合体よりも高い分子量及びより高い溶融粘度を有してよい。

【0031】

本発明のより詳細な特徴において、電解質膨潤性熱可塑性物質は、混合物の約5－70容量%を構成してよい。

30

【0032】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は低分子量、高蒸気圧液体炭化水素であってよい。

【0033】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は約170－250℃の範囲の沸点を有してよい。

【0034】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は約30－170℃の範囲内の引火点特性を有してよい。

40

【0035】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は個々の成分が少なくとも10℃の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であってよい。

【0036】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は個々の成分が少なくとも15℃の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であってよい。

【0037】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は個々の成分が少なくとも20℃の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であってよい。

【0038】

50

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤はミネラルスピリットを含んでもよい。

【0039】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤は混合物の約10－90容量%を構成してよい。

【0040】

本発明のより詳細な特徴において、混合物はポリオレフィンをさらに含んでよい。

【0041】

本発明のより詳細な特徴において、ポリオレフィンは、ポリエチレン及びポリプロピレンの少なくとも1つを含んでよい。

【0042】

10

本発明のより詳細な特徴において、ポリオレフィンは、約20,000Da－8,000,000Daの重量平均分子量を有する高密度ポリエチレン及びポリプロピレン重合体からなる群から選択される少なくとも1つの要素であってよい。

【0043】

本発明のより詳細な特徴において、ポリオレフィンは、混合物の30容量%未満を構成してよい。

【0044】

本発明のより詳細な特徴において、環状オレフィン重合体は混合物の約10－70容量%を構成してよく、電解質膨潤性熱可塑性物質は混合物の約5－70容量%を構成してよく、相溶化剤は混合物の10－90容量%を構成してよい。

20

【0045】

本発明のより詳細な特徴において、混合物は、無機充填剤及び架橋ポリアクリレート重合体の少なくとも1つをさらに含んでよい。

【0046】

本発明のより詳細な特徴において、本方法は、シート材料から相溶化剤を除去することをさらに含んでよい。

【0047】

本発明のより詳細な特徴において、相溶化剤を除去する工程は、シート材料を延伸する工程を含んでよい。

【0048】

30

本発明のより詳細な特徴において、本方法は、シート材料を延伸することをさらに含んでよい。

【0049】

本発明のより詳細な特徴において、微孔性シート製品は、LiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）電解質で試験した場合に10,000Ω－cm未満の抵抗率を有し、30%KOH溶液で試験した場合に300Ω－cm未満の抵抗率を有する。

【0050】

本発明のより詳細な特徴において、微孔性シート製品は、LiPF₆電解質で試験したときに約3000Ω－cm未満の抵抗率を有することができる。

【0051】

40

本発明のより詳細な特徴において、微孔性シート製品は、5μm未満の平均細孔径を有することができる。

【0052】

本発明のより詳細な特徴において、混合物は押出混合物であってよく、成形工程は押出混合物を押し出してシート材料を形成することを含んでよい。

【0053】

本発明のより詳細な特徴において、混合物は均質な溶液であってよく、成形工程は溶媒キャスト法を用いて基材上にシート材料を形成する工程を含んでよい。

【0054】

本発明のより詳細な特徴において、基材はポリオレフィンフィルムであってよく、シー

50

ト材料の少なくとも一部はポリオレフィンフィルムを少なくとも部分的に貫通してよい。

【0055】

本発明のさらに別の態様によれば、多層シート製品が提供され、前記多層シート製品は、複数の積層を含み、前記積層の少なくとも1つは、上述の任意の微孔性シート製品である。

【0056】

また、本発明は微孔性シート製品の製造方法に関し、方法は、

(a) 押出混合物を溶融押出してシート材料を製造する工程であって、押出混合物は、

(i) 環状オレフィン共重合体と、(ii) 電解質膨潤性熱可塑性物質と、(iii) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質との混合を促進する相溶化剤であって、135-300℃の範囲の沸点を有する相溶化剤を含む工程と、

(b) 次いで、シート材料を冷却し、それによりシート材料に細孔が形成される工程と、

(c) 次いで、シート材料を延伸／気化工程に供し、それにより相溶化剤の少なくとも一部がシート材料から除去される工程を含む。

【0057】

また、本発明は微孔性シート製品の製造方法に関し、方法は、

(a) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質とを相溶化剤に溶解させて均一溶液を形成する工程であって、相溶化剤は沸点が135-300℃の範囲にある工程と、

(b) 溶媒成形技術を用いて均質溶液によりシート材料を形成する工程を含む。

【0058】

本発明はさらに、電池の電極を分離する方法に関し、方法は、電極間に上記の微孔性シート製品のいずれかを配置することを含む。

【0059】

本発明はさらに、食品を包装する方法に関し、方法は食品を上記の微孔性シート製品のいずれかと接触させることを含む。

【0060】

本発明の追加の目的、本発明の態様、特徴及び優位性は、以下の説明に部分的に記載され、その説明から部分的に明らかであり、又は本発明の実施によって習得されうる。この説明では、その一部を形成する添付の図面を参照し、本発明を実施するための様々な実施形態を例示として示す。実施形態は、当業者が本発明を実施できるように十分に詳細に記載されており、本発明の範囲から逸脱することなく他の実施形態が利用され、構造的変更を行うことができることを理解されたい。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではなく、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によって最もよく定められる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

ここに組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付図面は、本発明の様々な実施形態を図示し、詳細な説明と共に本発明の趣旨を説明する役割を果たす。図面の中で、類似の参照番号は類似の部分を示す。

【図1】図1は本発明に従って製造された多層微孔性シート製品の概略的な側面図である。

【図2】図2は例2の中で試料2AMTとして論じられる微孔性シート製品の断面図の走査電子顕微鏡(SEM)画像である。

【発明を実施するための形態】

【0062】

本発明は、微孔性シート製品に関するとともに、新規微孔性シート製品ならびにその製造方法及び使用方法に関する。本発明の第1の実施形態によると、例えば高温安定性などの望ましい特性を持つ微孔性シート製品は、

(a) 押出混合物を溶融押出してシート材料を形成する工程であって、押出混合物は、

(i) 環状オレフィン共重合体と、

(ii) 電解質膨潤性熱可塑性物質 (electrolyte swellable thermoplastic) と、

(iii) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質との混合を促進し、135-300℃の範囲の沸点を有する相溶化剤を含む工程と、

(b) 次いで、シート材料を冷却し、それにより相分離でシート材料に細孔が形成される工程であって、相溶化剤はシート材料の細孔を実質的に充填し、「湿潤」多孔質構造を作る工程によって作ることができる。ある例では、微孔性シート材料は食品包装材料として使用される場合、斯様に製造された微孔性シート材料は、それ以上の加工を必要とせず使用されうる。別の例では、微孔性シート材料が電池セパレータとして使用される場合、微孔性シート材料は、その後でシート材料から相溶化剤を抽出して「乾燥」多孔質構造を作るように加工されうる。

【0063】

上記に見られるように、本発明は環状オレフィン共重合体と、電解質膨潤性熱可塑性物質と、ミネラルスピリットのような揮発性相溶化剤を含む膜に関する。かかる膜はイオン伝導性電池セパレータとして使用されてよく、及び、多孔質担体ポリオレフィンフィルムと共に使用されてもよい。ミネラルスピリット又は他の適切な相溶化剤が環状オレフィン共重合体を溶媒和するのに使用され、電解質膨潤性熱可塑性物質が環状オレフィン共重合体と分子的に混合され、シート製品を形成するのに使用されうる安定した押出溶融物を創出する。ミネラルスピリット又は類似の相溶化剤は、環状オレフィン共重合体の加工を、溶解温度 (T_m) よりも低い温度、さらにはガラス転移温度 (T_g) よりも低い温度で可能にする。電解質膨潤性熱可塑性物質は、好適には原位置で電解質に暴露される場合に膨張し、電気化学的毛細管を形成する。この品目は、環状オレフィン共重合体のガラス転移温度よりも低い温度で任意に配向し、延伸されうる。全体に多孔性のフィルムは、一般的に高温で均一であり、化学的及び機械的に安定であり、リチウムイオン電解質で高い伝導性を提供できる。電解質膨潤性熱可塑性物質は、好適には固体高分子電解質として作用し、電解質を有するゲルを形成する。シート製品は多層的であってよく、また、すべての層を、例えばミネラルスピリットのような同一の蒸発溶剤で加工してよい。それにより、環状オレフィン共重合体分子を部分的に移動させ、隣接する層に含浸させ、伝導性及び寸法的安定性を有する一体的な製品を形成する。

【0064】

本発明の背後にある、いかなる特定の理論に限定するものではないが、環状オレフィン共重合体は高温での優れた安定性を示すが、従来のプラスチック加工装置を介して加工することは難しいことに留意されたい。環状オレフィン共重合体の非晶質性により、環状オレフィン共重合体は多孔性膜を形成するために相分離しない。その代わりに、環状オレフィン共重合体はそれ自体が、低弾性及び低多孔性のフィルムを創出する傾向にある。一般的な環状オレフィン共重合体フィルムは環状オレフィン共重合体のガラス転移温度より低い場合に延伸又は配向することができない。本発明では、ミネラルスピリット又は同様の相溶化剤が、環状オレフィン共重合体を溶媒和し、環状オレフィン共重合体を、その T_g よりも低い温度で押出及び延伸させるために使用される。

【0065】

さらに、電解質膨潤性熱可塑性物質を環状オレフィン共重合体と共に使用することにより、電解質膨潤性熱可塑性物質は、電池に使用されるとともに電解質と接触した際、膨張及びゲル化する可能性があり、それによって原位置に孔を生成する。このことは、電解質への暴露の後、セパレータの厚さが膨張することで実証される。結果としてできる多孔性フィルムは、電気化学的セルでのイオン伝導性を有し、一方で、高温に暴露された場合に、極めて低い収縮を示す。電解質膨潤性熱可塑性物質は電解質で、特に高温において膨張する。ゆえに、電解質膨潤性熱可塑性物質は、隣接するコーティングされた、又はラミネート加工された、又は同時押出された多孔性ポリオレフィンフィルムの収縮に耐えるとともに、全体としてフィルムの寸法的安定性を改善する。好適には、セパレータは、70℃での保管

の後、電解質において少なくとも１％の厚さの膨張が見られ、より好適には、７０℃での保管の後、電解質において少なくとも２％の厚さの膨張が見られ、もっとも好適には、７０℃での保管の後、電解質において少なくとも５％の厚さの膨張が見られる。

【００６６】

また、ゲル化した電解質膨潤性熱可塑物質は、セル温度の上昇が発生した場合のセパレータ外部への移動によるさらなる利点を有する。上記は全体的な電解質の粘度を向上し、電解質を非流動化し、熱暴走における電解質の酸化を制限する。セル内の安定性及び電極分離をさらに向上するために、無機充填材が組み込まれてもよい。温度逸脱（熱暴走）が発生した場合、セパレータはその構造を維持し、短絡又は逆帯電した電極の直接接触を防止する。セパレータのいずれかの方向への収縮は、１２０℃で５％未満、又は１８０℃で３０％未満であることが好ましい。

10

【００６７】

本発明の第２の実施形態によると、望ましい特性を持つ微孔性シート製品は、環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑物質を適切な溶剤で溶解して均一溶液を形成し、次いで、均一溶液を成形して、例えば多孔性フィルム又は電池電極といった、適切な基材上に単数のフィルム又はコーティングを形成することによって作ることができる。

【００６８】

本発明の膜が多層構造の一部として提供される場合、環状オレフィン共重合体は加工中に隣接する層に含浸してよい。それによって層同士の結合を向上させる。好適には、かかる含浸は少なくとも１％であり、より好適には少なくとも５％である。加えて、電解質膨潤性熱可塑物質は１つ又は複数の隣接する層に移動し、連続するゲル状電解質を形成してよい。これにより多層構造の細孔径を減少する。さらに、表面をコーティングされていない膜担体が、電池の熱暴走が発生した際のサーマルシャットダウンを可能にするために使用されてもよい。シャットダウンは、セパレータの抵抗率が少なくとも１００倍上昇した場合に発生し、電池を不活性状態にする。シャットダウン温度は１７０℃未満が好ましく、さらに好ましくは１４０℃未満である。

20

【００６９】

明瞭化のために、本発明を記述するための、明細書及び添付の請求項に使用されるいくつかの用語が以下に説明される。

【００７０】

用語「シート材料」は、長さ寸法及び幅寸法に対して２つの大きな面を有し、先述の面と面の間に厚さを有する一体の品目を表す。一般にこの用語は、材料をシート形状にする初期の押出又は形成の際に実現される構造、及び、シート材料の後続の加工の際に製造される構造を記述するのに使用される。

30

【００７１】

用語「シート製品」は、単一のシート材料から成る、又は、堆積された、又はラミネート加工された複数のシート材料を含む、単一層構造、又は多層構造を包含する。

【００７２】

用語「熱可塑性物質」は、特定の温度よりも上昇すると柔軟又は成形可能となり、冷却によって固体の状態に戻る重合体を表す。一般に、熱可塑性重合体の分子鎖は加熱時に分離し、冷却時には分子間力を介して結合し、バルク特性を回復する。一般に、熱可塑性物質は特徴的な溶融温度及びガラス転移温度を有する。熱可塑性物質の物理的特性は相転移において大幅に変化する。

40

【００７３】

置き換え可能に使用される用語「流体」「液体」又は「溶剤」は、シート材料を形成するための、初期の重合体／流体混合物の形成に使用される液体成分を表す。これらの用語は、形成されたシート材料の初期冷却のための冷却槽で使用される液体、他の加工工程で使用される流体、延伸／流体蒸発工程中に除去される流体に関連して使用されてもよい。

【００７４】

用語「セパレータ」は電池、特に蓄電池の構成要素を表し、それによって当該構成要素

50

は、隣接する電極版の間、又は酸塩基電解質又は勇氣電解質の異極性要素の間の分離を保持する。セパレータは、隣接する電極の分離を保持することができる膜又は外皮の形状をしうる平坦、リブ状、波状のシートなどの様々な形態であってよい。

【0075】

用語「樹枝状結晶」は、電極要素の表面上で発達し、外側方向に延伸する成長、及び、電池の循環 (cycling of the battery) 中の電極材料の再めっきによる成長を表す。セパレータを介して、片方の電極から異極のもう片方の電極に横断する樹枝状結晶形成は、電池の短絡の原因となりうる。

【0076】

用語「流動性」は組成物の高分子の、互いに滑りあう物理的能力によって引き起こされる流動特性を示す重合体組成を表す。この能力は、特に重合体に接触した場合に、流体材料を含むことによって強化され、結果として少なくとも部分的な溶解性を示す。

【0077】

用語「結晶性」は、高分子物質内での、高分子の互いに規則的又は構造化された配向を表し、非晶質を提供するための、高分子物質内の無作為で不規則な高分子の配向とは区別される。高分子物質の結晶性は、例えば従来のX線回析解析によって判別されうる。

【0078】

上記のとおり、ある実施形態によると、本発明の微孔性シート製品は少なくとも部分的に、押出混合物を溶融押出することによって形成されてよい。当該押出混合物は、

(a) 環状オレフィン共重合体と、

(b) 電解質膨潤性熱可塑性物質と、

(c) 環状オレフィン共重合体と電解質膨潤性熱可塑性物質との混合を促進するとともに結果として生成されるシート材料に細孔を生成する相溶化剤を含む。

【0079】

上記押出混合物の環状オレフィン共重合体 (COC) は、単一の環状オレフィン共重合体、又は2種以上の環状オレフィン共重合体、ノルボルネン重合体又は環状オレフィン重合体の混合物を含んでよい。各環状オレフィン共重合体は、環状オレフィン及び直鎖状オレフィンをベースとする非晶質共重合体であってよい。環状オレフィンはモノマーノルボルネンから得られ、直鎖状オレフィンはモノマーエチレンから得られてよい。本発明の環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度 T_g が高いものが好ましい。環状オレフィン共重合体のグレードに応じて、環状オレフィン共重合体の T_g は約 $70-180^{\circ}\text{C}$ 、溶融温度は約 $190-320^{\circ}\text{C}$ であってよい。好ましくは、環状オレフィン共重合体の T_g は 90°C より高く、より好ましくは 110°C より高く、最も好ましくは 130°C より高い。

本発明の目的に適した環状オレフィン共重合体の例には、Topas Advanced Polymers, Inc. 社 (ケンタッキー州フローレンス) から入手可能な TOPAS 8007、6013、6015 及び 6017 環状オレフィン共重合体が含まれる。これらの環状オレフィン共重合体の中でも、TOPAS 6017 が特に好ましく、TOPAS 6017 は、 180°C の T_g 、 170°C の熱たわみ温度、 $270-320^{\circ}\text{C}$ の溶融温度、及び $1.5\text{ ml}/10\text{ 分}$ の体積流量指数 (VFI) を有する。上記は 260°C 及び 2.16 kg の荷重で試験された。溶媒和された環状オレフィン共重合体は、環状オレフィン共重合体の加工温度又は溶融温度において、電解質膨潤性熱可塑性物質よりも高い VFI を有するであろう。

【0080】

同等の T_g を有する環状オレフィン (エチレンを除く) の他の重合体が使用されてもよい。

【0081】

上記のように、本発明の環状オレフィン共重合体は1つ又は複数の環状オレフィン共重合体を含んでよい。複数の環状オレフィン共重合体が使用される場合、2つ以上の環状オレフィン共重合体は、化学的に異なるタイプの環状オレフィン共重合体であってよく、又は同じタイプの環状オレフィン共重合体の異なる分子量グレードの混合であってよい。

【0082】

環状オレフィン共重合体は、好ましくは押出混合物の約10－70容量%を構成する。

【0083】

上記の押出混合物の電解質膨潤性熱可塑性物質（EST）は、単一の電解質膨潤性熱可塑性重合体、又は2つ以上の電解質膨潤性熱可塑性重合体の混合物を含んでよい。各電解質膨潤性熱可塑性重合体は、典型的には、酸素原子又はフッ素原子などの電気陰性原子、又は、リチウム又は他の適切な電解質に暴露された場合に膨潤を促進するためのヒドロキシル基を含む。本発明の目的に適した電解質膨潤性熱可塑性物質の例は、ポリオキシエチレン（すなわち、ポリエチレンオキシド）、ポリプロピレンオキシド、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン（hexafluoral propylene）、テトラフルオロエチレン（tetrafluoral ethylene）、塩化三フッ化エチレン（chloro-trifluoral ethylene）（例えば、Solvay社のSOLEF（登録商標）グレード）、及び、PVPDF-HFP-TFEポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンのフルオロカーボン三元共重合体である（例えば、ミネソタ州セントポール、3M社、DYNAMAR FX5911）。特に好ましい電解質膨潤性熱可塑性重合体は、The Dow Chemical社（ミシガン州ミッドランド）のPOLYOXポリエチレンオキシド及び前述のフルオロ重合体を含む。共重合体が好ましく、例えば3M社のFX591などの110℃の溶融温度を有する三元共重合体がより好ましい。

【0084】

電解質膨潤性熱可塑性物質は、加工温度で溶媒和環状オレフィン共重合体よりも高い溶融粘度を有することが好ましい。さらに、電解質膨潤性熱可塑性物質は、環状オレフィン共重合体よりも高い分子量を有することが好ましい。例えば、電解質膨潤性熱可塑性物質の分子量は、好ましくは30,000Daを上回り、より好ましくは60,000Daを上回り、最も好ましくは100,000Daを上回る。比較すると、環状オレフィン共重合体は、好ましくは、100,000Da未満、より好ましくは60,000Da未満、最も好ましくは30,000Da未満の分子量を有する。電解質膨潤性熱可塑性物質に、環状オレフィン共重合体よりも高い分子量及びより高い溶融粘度を持たせることにより、環状オレフィン共重合体は膜の連続相を形成するとともに、電解質膨潤性熱可塑性物質は膜の不連続相を形成する。より高い高分子量の膨潤性熱可塑性物質は、環状オレフィン共重合体ネットワーク内に閉じ込められ、全体的な膨潤性多孔質膜を形成する傾向がある。環状オレフィン共重合体及び電解質膨潤性熱可塑性物質が相溶化剤に溶融和する場合、この粘度効果はさらに顕著になる。

【0085】

電解質膨潤性熱可塑性物質は、好ましくは押出混合物の約5－70容量%を構成する。

【0086】

上記押出混合物の相溶化剤は、可溶化させて、環状オレフィン重合体の融点温度を低下させることができるとともに、電解質膨潤性熱可塑性重合体を可塑化することが可能な有機液体であることが好ましく、3つの材料（すなわち、環状オレフィン共重合体、電解質膨潤性熱可塑性物質、及び相溶化剤）の均一的溶解の形成を可能にする。さらに、相溶化剤はシート材料中に微細孔を（すなわち、相分離によって）生成することもできる。

【0087】

したがって、相溶化剤は環状オレフィン重合体に対する溶媒として作用し、重合体及びそれ自体が、高温（例えば、100－250℃）で流動性を有する均一な重合体混合物を形成することを可能にし、初期シート材料を提供する。本発明による相溶化剤は、好ましくは、脂肪族、脂環式、芳香族、デカリン、パラフィン系液体（例えばミネラルスピリット）及び、その個々の成分より低分子量のアルカン、C₉－C₂₀炭化水素（ノナン、デカン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、オクタデカンからイコサンなど）、及びこ

これらの混合物の群から選択される低分子量、高蒸気圧の有機液体である。適切な相溶化剤は、70℃で約1-50mmHg（例えば、1-5、5-10、10-20、20-40）の蒸気圧を有するべきであり、好ましくは20℃で約0.1-5mmHgの蒸気圧を有するべきである。また、適切な相溶化剤は約135-300℃（すなわち、275-572°F）の沸点を有し、約170-250℃（すなわち、338-482°F）の沸点が好ましい。最後に、相溶化剤は、約30-170℃（すなわち、86-338°F）の範囲内の引火点特性を有するべきである。好ましい相溶化剤は、個々の成分が少なくとも10℃、より好ましくは15℃、最も好ましくは20℃の幅に及ぶ沸点を有する流体の混合物であり、これにより、制御された複数の温度、及び、複数の工程による溶媒蒸発を提供する能力を拡張する。ミネラルスピリットは、付加的な入熱を必要とせずに室温で環状オレフィン重合体を溶解する能力を有する、特に好ましい相溶化剤である。対照的に、鉱油は、室温では環状オレフィン共重合体の貧溶媒であることが認められ、200℃以上の熱でも環状オレフィン共重合体を完全には溶媒和しなかった。その結果、鉱油は、本発明の目的に適切な相溶化剤と見なされないであろう。

【0088】

上述したように、相溶化剤は種々の重合体から相分離し、その際に上記で形成されたシート材料に微細孔を生成する。例えば、微孔性シート材料が食品包装材料として使用される場合には、微孔性シート材料のさらなる加工が必要とされないことがある。一方、例えば微孔性シート材料が、例えば電池セパレータとして使用される場合には、微孔性シート材料は、その後相溶化剤が微孔質シート材料から除去されるように処理されてもよい。後述するように、かかる相溶化剤の除去は、例えば、従来の溶媒抽出技術及び／又は米国特許出願公開第2013/0029126 A1の延伸／蒸発技術によって達成することができる。上述の方法で相溶化剤を除去することにより、完成したシート製品中に電解質導電性のための開いた（利用可能な）毛管が作られる。

【0089】

相溶化剤は、好ましくは混合物の約10-90容量%を構成する。

【0090】

上記の押出混合物は、少量の充填剤、着色剤、酸化防止剤、安定剤などをさらに含んでもよい。例えば、混合物は、シート製品の多孔性及び膨潤率を改善することができる1つ又は複数の無機充填剤を含んでもよい。シート製品が電池セパレータとして使用される場合、かかる膨潤は有益な電池スタック圧力を生成する。適切な無機充填剤としては、ケイ素（例えばケイ酸塩）、アルミニウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム及びバリウムの炭酸塩及び酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。このような無機充填剤は、好ましくは直径約0.01-10μmの微粒子の形態であってもよい。かかる粒子は、少なくとも5m²/g、好ましくは約5-200m²/gの表面積を有し、約0.01-1ml/gの細孔容積（BET）を有し、好ましくは液体及び可塑剤を吸収することができる。粒子は、製粉、濃縮、沈殿、ヒューム凝縮、又は任意の他の適切な方法など、微粒子を生成する任意の方法によって調整することができるが、これらの方法に限定されない。これらの化合物は、押出混合物に添加されると、特に重合体シート材料の延伸後の多孔性を増加させる。好ましくは、充填材材料は対象とする媒体、例えばアルカリ化適用のための塩基性溶液に本質的に不溶性であり、500℃を超える高い溶融温度を有する。適切な充填剤の他の例は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許8,388,878に開示されている。

【0091】

充填材が押出混合物の一部として使用される場合、充填材は好ましくは混合物の約0-20容量%を構成する。

【0092】

上記押出混合物は、熱可塑性ポリオレフィン重合体をさらに含んでもよい。かかる熱可塑性ポリオレフィン重合体は、例えば、シート材料を形成する際の押出助剤として使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0093】

熱可塑性ポリオレフィン重合体は、1種以上の熱可塑性ポリオレフィン重合体を含んでもよく、特に、1種又は複数の熱可塑性ポリオレフィン単独重合体又は共重合体を含んでもよい。好ましい熱可塑性ポリオレフィン重合体は、例えば、低密度又は鎖状低密度、高密度、超高分子量のエチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、及び類似のもの、及びそれらの混合物のような、単独重合体又は共重合体のいずれかの形態のポリエチレン及びポリプロピレンを含む。熱可塑性ポリオレフィン重合体の好ましいクラスは、約20,000Daー約8,000,000Da、より好ましくは約200,000Daー約1,000,000Daの重量平均分子量を有する高密度ポリエチレン及びポリプロピレンである。

10

【0094】

メルト・フロー・インデックス又はMFIは、熱可塑性重合体の溶融物の流れやすさの基準である。所定の代替温度(alternative temperature)に対する所定の代替重量計量(alternative gravimetric weights)で加えられる圧力によって、特定の直径及び長さの毛管を通して10分で流れる重合体の質量が、単位をg(グラム)として定義される。MFIを決定する方法は、ASTM D1238及びISO1133に記載されている。メルト・フロー・レートは、重合体の分子量の間接的な基準である。本発明の熱可塑性ポリオレフィン重合体として使用するのに好ましい熱可塑性ポリオレフィン重合体は、約10未満、好ましくは0.001ー2の範囲のメルト・フロー・インデックス(MFI)を有する。

20

【0095】

上記のように、熱可塑性ポリオレフィン重合体は、複数の重合体を含むことができる。例えば、ポリエチレンをポリプロピレンと様々な割合で混合することができる。あるいは、同じ重合体(例えば、ポリエチレン)の異なる分子量レベルの混合を使用してもよい。

【0096】

好ましくは、上記の熱可塑性ポリオレフィン重合体は、環状オレフィン共重合体ネットワークの安定性を妨害しないようにできるだけ低い割合で存在する。好ましくは、熱可塑性ポリオレフィン重合体は、30容量%未満の押出混合物を構成する。

【0097】

上記押出混合物は、電解質の導電性を改善するために、ポリアクリル酸リチウムなどの架橋されたポリアクリル酸塩カチオンをさらに含んでもよい。

30

【0098】

上述のように、上記のタイプの押出混合物は、微孔性シート材料を製造するために溶融押出されることがあり、微孔性シート材料が配置される用途に応じて、微孔性シート材料に追加的な処理が施される。適切な溶融押出加工、及び押出されたシート材料を加工して電池セパレータとして使用するのに適した微孔性シート製品を製造するための好適な方法の詳細を以下に示す。

【0099】

第1に、押出混合物は、例えば、重合体と相溶化剤を高温で混合することによって調製することができる。この混合物の調製の間、重合体物質(polymer mass)は実質的にその結晶化度を失う。重合体及び相溶化剤は、典型的には、それらが実質的に均一な組成物、すなわち単一相を形成するまで一緒に混合される。かかる混合は、重合体及び相溶化剤を押出機の一軸又は二軸スクリュウの供給チャンバに供給することなどによって、押出工程の前又は最中に行うことができる。適切な押出機の一例が、2009年4月23日に公開されたPCT国際公開WO2005/051278A2に開示されており、参照により本明細書に組み込まれる。特に限定されないが、均質な溶融混合は、好ましくは二軸スクリュウ押出機で行われる。相溶化剤は、溶融混合を開始する前に添加してもよく、又は混合工程の途中で押出機に供給してもよい。次いで、溶融材料を加熱された金属製の溝付き金型に送り込み、これを用いて押出物をシート材料の成形フィルムに成形することができる。

40

50

【0100】

このようにして形成されたシート材料は冷却することができる。これは、例えばシート材料を冷却ロール上に流し込むことによって、又はシート材料を凝固させるのに十分な時間、冷却槽にシート材料を浸漬することによって達成されうる。冷却ロール又は冷却槽は、シート材料が熱可塑性重合体の溶融温度よりも低く冷却されるように、好ましくは100℃未満の温度に維持される。

【0101】

冷却すると、環状オレフィン共重合体(COC)、電解質膨潤性熱可塑性物質(EST)及び相溶化剤の混合物が相分離し、COCリッチ相、ESTリッチ相、及び隙間に分散された相溶化剤を形成する。COC及び相溶化剤は、膜の連続相を形成し、結晶化可能EST重合体は非晶質COC重合体によってカプセル化される。

10

【0102】

場合によっては、例えば、シート材料を食品包装材料として使用する場合、相溶化剤をそのまま保持することが許容されてもよい。他の例では、例えばシート材料が電池セパレータとして使用される場合、冷却されたシート材料は、相溶化剤の少なくともいくつかをシート材料から除去する何らかの形態の処理を施されてもよい。かかる処理は、第1の工程において、シートを少なくとも1つの方向に延伸することを含みうる延伸／流体気化技術を含んでよい。この第1の伸長方向は、シート材料が押出金型ヘッド及び冷却槽から出る縦方向であってもよい。延伸は、例えばシート材料を、設定された回転表面速度のニップローラを通過させ、次いで巻き取りローラの前に第2の組の高速ニップローラを通過させることによって容易に達成することができる。あるいは、テンター法、インフレーション法、又はそれらの組み合わせのような、他の従来の延伸手段を使用することができる。第1の方向への伸長は、シート材料を高温に維持しながらシート材料を延伸することを含んでもよい。第1の方向への伸長は、シート材料の所望の伸長度を達成するように、シングルステップ操作又は一連の伸長操作で達成されうる。

20

【0103】

第1の方向への延伸に続いて、又はそれと同時に、シート材料は、第2の方向に延伸されてもよい。第2の方向は、第1の延伸方向に対して横方向であってもよい。第2の伸長は、第1の伸長が縦方向であった場合、縦方向に対して横方向であってもよく、その逆であってもよい。第2の延伸は、好ましくは、第1の伸長に採用される程度の高温でシートを維持しながら行われる。組み合わせられた伸長部は、元の二軸性領域の約2 - 100倍の全体比率を有しうる。配合や機械の設定によっては、延伸は、一軸延伸が好ましいが、逐次一軸工程又は同時二軸延伸(縦方向及び横方向)で行われてもよい。逐次的に行われる場合、第1及び第2の延伸はどちらが先に実施されてもよい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸、多段延伸(例えば、同時二軸延伸と逐次一軸延伸の組み合わせ)のいずれを用いてもよい。1つ又は複数のフィルム延伸工程が米国特許出願公開2013/0029126 A1に記載されているように行うことができ、参照により本明細書に組み込まれる。上記の延伸は、シート中の開放気孔率をさらに高めるだけでなく、シートの厚さを減少させ、分子構造を整列させて機械的強度を最大にするのに役立つ。

30

【0104】

延伸と同時に、相溶化剤の一部又は全部を気化によってシート材料から除去することができる。所与の相溶化剤が気化する容易さは、相溶化剤の揮発性による。ある種の相溶化剤、例えばミネラルスピリットは、非常に揮発性が高く、高温での延伸によって容易に蒸発することができる。延伸は、ミネラルスピリットのような相溶化剤の残留量を包含し、それによって環状オレフィン共重合体のガラス転移温度未満で延伸するのを可能にする。ミネラルスピリット又は他の相溶化剤の残留量は5%より多く、より好ましくは10%より多いことが好ましい。初期組成物及び成形材料を形成するために使用される制御された量の相溶化剤は、第1及び第2の延伸工程のそれぞれの間に、シート材料から同時に蒸発及び除去されてもよい。

40

【0105】

50

延伸されたシート材料が少なくとも一方又は両方の延伸方向に引っ張られた状態で、シート材料をアニーリング（焼鈍し）又は高温によるシート安定化に供してもよい。アニーリング温度は、シート材料を形成する熱可塑性物質の最低 T_m に対して $(T_m - 50) - (T_m - 5)^\circ\text{C}$ の間であってもよい。同時押出されたフィルムは同様の方法で処理してもよい。

【0106】

相溶化剤を除去するために延伸／流体気化を使用する代わりに、相溶化剤を、ヘキサンなどの炭化水素のような適当な溶媒、及び、業界で周知された1種以上の塩素系溶媒で抽出してもよい。

【0107】

10

本発明の別の実施形態によると、上記の溶融押出プロセスの代替物として、環状オレフィン共重合体を、ミネラルスピリットのような相溶化剤に、攪拌によって溶解させ、その後、電解質膨潤性熱可塑性物質を混合物に混合する。次いで、溶媒溶出膜キャスト技術（*solvent dissolution membrane cast technique*）を用いて、得られた混合物をポリオレフィンセパレータ基材などの予め形成されたセパレータ基材上に被覆し、膨潤性及び寸法安定性の多層セパレータを製造するように、環状オレフィン共重合体をポリオレフィンセパレータ基材に部分的に含浸させ、ポリオレフィン基材に結合させる。かかる構造は延伸する必要がない。

【0108】

20

本発明による「乾燥した」微孔性シート製品（すなわち、相溶化剤が除去された微孔性シート製品）の厚さは、任意の液体が吸収される前は約 $0.1 - 2.0\text{ mil}$ （約 $0.0025 - 0.50\text{ mm}$ ）であるが、厚さはシート製品の意図される特定の用途に基づいて変化する。例えば、リチウム電池のセパレータとして使用される場合、対象となるシート製品の厚さは、約 $0.4 - 2\text{ mil}$ （約 $0.01 - 0.05\text{ mm}$ ）であることが好ましい。

【0109】

かかる「乾燥」微孔性シート製品の孔（すなわち、隙間）は、約 $0.001 - 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有する。微孔性適用に関して、孔の好ましい範囲は約 $0.001 - 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $0.01 - 1\text{ }\mu\text{m}$ である。濾過適用に関して、孔の好ましい範囲は約 $5 - 100\text{ }\mu\text{m}$ である。

30

【0110】

電池セパレータとして有用なシート製品の特性には、浸透性、機械的強度及び寸法安定性だけでなく、電解液ウィッキング、吸収、及びバッテリーのサイクル性に関する特性も含まれる。本発明は、高い電解質保持能力を有する薄くて軽量のシート製品を提供し、それによって、電極表面上に電解質を維持する性能を有する電池を提供し、該当する場合に、逆極性の電極要素間の樹状突起の形成及び成長を強力に阻害し、機械的強度を提供しながら、高い電解伝導性を実現する。同時に、本発明のシート製品は、高い温度安定性及び電解質に曝露されたゲルを有し、それにより電池において良好なイオン伝導性を提供する。抵抗率の測定値（すなわち、導電率の逆）は、 LiPF_6 有機電解質で試験した場合、 $10,000\text{ }\Omega\text{-cm}$ 未満、より好ましくは約 $3000\text{ }\Omega\text{-cm}$ 未満、又は30%の KOH 電解質で試験した場合、約 $300\text{ }\Omega\text{-cm}$ 未満であることが好ましい。抵抗率は、有機リチウム電解質で $10,000\text{ }\Omega\text{-cm}$ 以下を目標とする。

40

【0111】

本発明の微孔性シート製品は、上記の種類のいずれかの単一層で構成されてもよく、又は、複数の積層を含んでもよく、そのうちの1つ又は複数の上記の種類のいずれかであってもよい。ラミネート構造は、従来のマルチシート押出ヘッド装置（例えば、同時押出し）を用いて、又は熱、接着剤、又は他の手段を用いて、2つ以上の先に形成された層を用いて一緒にラミネートすることによって容易に形成できる。あるいは、上述したタイプの混合物を適切な基材上に押し出し、被覆又は積層することによって多層構造を製造することもできる。多層構造の例は2008年4月16日に公開された欧州特許出願公開EP1

50

1 9 1 1 3 5 2 A 1 に記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。多層構造の 1 つ又は複数の層は、水分、酸素、病原体又は他の有害な微生物の透過性を制限し、フィルムの耐久性及び最終製品の保存可能期間を改善するために、非多孔性でありうる保護層でもよい。多層構造は一对の外層の間に挟まれた中間層を含むことができ、外層の組成物は内層の組成物と同じであっても、異なってもよい。いずれにしても、種々の層に使用される材料は、層間の押出及び並置における接着を可能にするのに十分は相溶性及び混和性を有していなければならない。多層構成は、対象物品への層の被覆及び積層を妨害するものではない。

【0112】

本発明のセパレータは、単体のフィルムであってもよいが、少なくとも層 A と層 B の少なくとも 2 層からなり、少なくとも 1 層が微孔性である多層構造であることが好ましい。層 A は、例えばポリオレフィン層であってもよく、層 B は、環状オレフィン共重合体、電解質膨潤性熱可塑性物質、及びミネラルスピリットのような適切な相溶化剤の混合物を含んでもよい。無機充填剤などの添加剤、ポリアクリレート重合体などの超吸収性重合体、又は高分子量熱可塑性物質を層 A 及び層 B の 1 つ又は複数に組み込むことができる。先述のポリアクリレート重合体は、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、及び／又はポリアクリル酸カリウムなどの塩形態であってもよく、様々な程度で架橋しているか、又は架橋していない。より好ましくは、層 A 及び層 B は A B A で配置され、層 B は 2 つの微孔質層 A の間に挟まれている。あるいは、層 A 及び B は、B A B の配置であってもよい。層 A は、製品にプロセス安定性及び物理的強度を付与することができ、一方で層 B は、膨潤能、導電率及び寸法安定性を製品に付与することができ、追加的な機能層を含めることができ、かかる層は接着層、膨潤性拡散層、及びセラミック層を含むが、それらに限定されない。多層構造では、少なくとも 1 つの、170℃を超えるガラス転移温度を有する安定な環状オレフィン共重合体層と、150℃未満の溶融温度を有する、少なくとも第 2 のシャットダウン (shut down) 層とが存在することが好ましい。

【0113】

ここで図 1 を参照すると、本発明に従って構成された多層微孔性シート製品の概略的側面図が示されており、多層微孔性シート製品は全体的に参照番号 101 で表されている。

【0114】

多層微孔性シート製品 101 は、内層 103 と、一对の外層 105 及び 107 とを含み、内層 103 は、外層 105 及び 107 の間に挟まれている。内層 103 は、上述の微孔性シート製品の実施形態のいずれかと組成が同一であり、好ましくは、外層 105 及び 107 の主表面と実質的に同じ方向に延びる。外層 105 及び 107 は、互いに同一であってもよく、外層 105 及び 107 は、外層 105 及び 107 が環状オレフィン共重合体を含まない場合にのみ、内層 103 と異なってもよい。1 つ又は複数の層 103、105、及び 107 は、微孔性であってもよく、約 0.001 - 5 μm の孔径を有してもよい。

【0115】

層 103、105 及び 107 は、例えば同時押出によって共に積層することができる。積層全体を 1 つの単位として取り扱い、延伸してもよい。

【0116】

理解されるように、多層微孔性シート製品 101 は、B A B の配置の形態（環状オレフィン共重合体を含む層 A 及び環状オレフィン共重合体を含まない層 B）を有しているが、多層微孔性シート製品 101 は、A B A、A B、A B C（層 A 及び B の両方と組成が異なる層 C）、A B C D（層 D が層 A、B 及び C と組成が異なる）の配置の形態、又は他の配列を有してもよい。

【0117】

上記微多孔膜は、電池用セパレータとしての用途に加えて、他の用途に用いてもよい。いくつかのかかる用途では、膜はそれ以上の改変なしに使用されてもよく、一方、他の用途のためには、膜は好ましくは何らかの方法で改変される。膜を改変する 1 つの方法は、

膜に特定の機能を付与する物質を吸収させることである。吸収材料は液体又は固体の分散であってもよい。ある適用では、微孔性シート構造内の反応成分の反応を可能にするために、2種又は複数の反応成分を吸収材料として必要とすることがある。吸収材料の例には、医薬、香料、香味料、着色料、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、殺虫剤、及び活性炭及び色素などの固体粒状材料が含まれる。

【0118】

本発明の微孔性シート製品は複合構造を提供するために、不織布、多孔質シート及び非多孔質シート材料のような、様々な他の構造のいずれかに積層又は同時押出されてもよい。不織材料にはガラス、セルロース、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及び他の重合体が含まれうるが、これらに限定されない。積層は押出コーティング、溶液流涎法、含浸、接着結合、スポット溶接、同時押出、又は気孔を破壊しないか、さもなければ妨害しない、又は望ましくない気孔又は穿孔を生じない他の技術によって実現されうる。

10

【0119】

本発明の微孔性シート製品は、微孔性構造が利用されうる多様な状況のいずれかで使用することができる。例えば微孔性シート製品は、コロイド状物質の限外濾過を例えば拡散障壁として使用することができる。あるいは、膜は電気化学セルのセパレータ、ペーパーコンデンサ、ジオメンブレン、不織保護スクリーン、使い捨て衣類又はおむつ、又は使い捨て手袋として使用することができる。

【0120】

風味を移し、付着を促進するための、未調理の肉の包装、調理済みの肉及びソーセージのケーシング（皮）、及びチーズの包装などの食品包装の分野に、微孔性膜の別の用途があってもよい。他の用途は、余分な加工液体を吸収するために、鶏肉の密封袋、及び合挽き肉のディスプレイ用トレイのライナーのような、新鮮な肉の包装材であってもよい。多くの場合、パッケージングされた食品は、時間の経過とともにその固体構造から水分又は血液を排出する傾向がある。本明細書に記載の膜は、超吸収体又は水分を保持するための他の機構を含みうるため、食品包装内に溜まる液体の発生を最小限に抑えることができる。他の用途には生鮮食品とパンの包装が含まれる。この場合、より長い保存可能期間、これらの食品を新鮮に保つために、湿気、酸素、及び二酸化炭素レベルの平衡が得られなければならない。

20

【0121】

以下の実施例は、例示のためだけに提供されるものであり、本明細書に記載された発明又は添付の特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。明細書、実施例及び特許請求の範囲に記載された全ての対象及び百分率は、別段の定めがない限り、体積を意味する。さらに、上記で提供された全ての数の範囲は、それぞれの所与の範囲内のすべてのサブセット（小集団）の範囲の数を具体的に開示するものとみなされる。

30

【0122】

対象となる膜が電気化学セルのセパレータとして使用される場合、最適な組成を決定するための従うべき原則は、望ましい物理的及び機械的特性を示しながら、アルカリ電解液中で最も高い導電率を実現することである。以下の全ての試料を同様に処理し、その際、材料混合物が、同時回転二軸スクリーン押出機を介して、上記の方法で処理された。押出機は供給ゾーンで100℃、溶融ゾーンで200℃の温度に設定され、押出機は揚送部（pumping section）より前にベント（vent）され、押出機の揚送部及び金型は180℃に設定された。溶融押出物は40℃に設定された鑄造ローラに4 kg/hの総押出速度で流し込まれ、鑄造ローラは4 ft（1.22 m）/minの引き取り速度を有した。

40

【0123】

材料：

シート製品の形成に使用される材料は以下を含む。

環状オレフィン共重合体（COC）：Topas 8007、6013又は6017、Topas Advanced Polymers, Inc. 社製

50

PEGポリエチレンオキシド（ポリオックス）重合体WSR 308：Dow Chemical社製

フルオロ重合体FX5911：3M社

高密度ポリエチレン（HDPE）Alathon L5906：Lyondell Basell社製（MFI 0.06）

鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）GA601：Lyondell Basell社製

ポリプロピレン（PP）F006EC2：Braskem社製

ミネラルスピリット溶剤142：Sunnyside Corp. 社販売

Silica-Sipernat 50：Evonics社製

エチレンビニルアセテートPetrothene NA362-005：Lyondell Basell社製

【0124】

装置：

定量供給機、モデルK2MVS60：K-Tron Corp. 社製

流体ポンプ：Neptune、モデル515AN3

二軸押出機（ZSK-30）：Krupp Werner & Pfleiderer Corporation社製（ニュージャージー州、ラムジー）

Killion Extruders、鑄造フィルム引き取り機：Davis Standard Company社製（コネチカット州、パーカタック）

2方向テンターフレーム：Marshall and Williams社製（ロードアイランド州、ウーンソケット）

ヒートガン、モデル69343：Chicago Electric社製

【0125】

以下の手順を使用して、以下の表1、2、3及び4に記載されたシート製品のそれぞれを形成した（比較シート製品を以下の表5に要約する）。重合体の特定部分を、定量供給機を介して二軸溶融押出機に供給した。重合体を押出機内で溶融させた後、流体の特定部分を、定量ポンプを介して押出機に取り込んだ。重合体及び流体を均一な流体混合物に溶融混合した。総押出速度は4 kg/hrに設定した。この混合物をスリットダイを介してシート状に成形した。このシートを30℃に維持された鉄製ローラ上に流し込んだ。シート材料を冷却して液相から固相のシート材料に変換した。

【0126】

次いで、このシートを鑄造取り出しローラから毎分3 ft（0.91m）で取り出して、延伸に適したシート厚さを得た。このシートを、引張試験機の一式のバイス型掴み具を用いて未延伸又は横延伸のいずれかで試験した。ミネラルスピリットが、試料が未延伸の場合にアセトンで抽出されたか、又は試料の延伸中に熱蒸発された。抵抗率は特に明記しない限り、リチウム電解液中で試験された。

【0127】

実施例1

以下の表1を参照すると、組成及び性能により、ポリエチレンオキサイド重合体、フルオロ重合体FX5911、又はそれらの組み合わせの形態の、電解質膨潤性熱可塑性物質を含む、多数の単層及び多層セパレータ試料が示されている。表1の試料1A及び1Bは、電解質膨潤性熱可塑性物質の導電性を示すために使用された単層膜を指す。表からわかるように、試料1A及び1Bは、最初は室温で非常に高い抵抗率を有していた。しかし、高温（70℃、1時間）でリチウム電解質に暴露した後、電解質膨潤性熱可塑性物質は膨潤して電解質の導電性キャピラリーが形成され、電気化学的活性が可能になり、膜の厚さと重量が増加し、膜の抵抗率が低下した。要するに、試料1A及び1Bは、電解質膨潤性熱可塑性物質の溶媒和の結果として、非多孔質セパレータから多孔質セパレータに移行した。

10

20

30

40

【表 1】

試料	1A	1B	1C		1D		1E	
ABA構造の層	単層	単層	A	B	A	B	A	B
COC	42%	32%	0%	11%	0%	19%	0%	31%
HDPE2908又はPP	0%	0%	5%	0%	5%	0%	0%	0%
HDPE L5906	0%	0%	40%	0%	40%	0%	45%	0%
LLDPE、GA601	0%	0%	0%	32%	0%	23%	0%	0%
FX5911	0%	0%	0%	17%	0%	10%	0%	20%
シリカ	0%	6%	1%	3%	1%	3%	1%	3%
ポリオックス(Polyox)	42%	32%	0%	0%	0%	8%	0%	11%
ミネラルスピリット	16%	30%	54%	38%	54%	37%	54%	35%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
延伸処理:MDO、%	無し	無し	0%		0%		0%	
延伸処理:TDO、%	無し	無し	300%		0%		0%	
70℃での平均厚さ増加、%	81%	35%	NA		NA		NA	
室温で6日間保管時の平均重量増加、%	23%	16%	9%		29%		15%	
70℃、1時間、の保管後の平均重量増	42%	43%	14%		40%		26%	
140℃での保管時の収縮領域、%	0%	0%	NA		NA		NA	
ウェットアウト(IPA)の時間、秒	ウェットアウト無し	ウェットアウト無し	>60		>60		>60	
リチウム抵抗率、16時間、室温、含浸、 ρ 、 Ω -cm	66990	48780	2405		4756		4199	
リチウム抵抗率、70℃、1時間含浸後、 ρ 、 Ω -cm	1964	975	3118		5053		3123	

N/A=利用不可

【0128】

厚さはMitutoyo 1D-C112 EXB厚さ計を用いて測定した。試料の厚さ増加率は、電解液中に浸漬する前後の厚さを測定することにより算出した。同様に、試料の重量増加率は、電解液中に（一定時間）含浸する前後の試料の重量を測定することによって算出した。

【0129】

膜の抵抗率を、電解質に浸した一对の電極の間に、膜を置くことによって測定した。電極はHP 4338B Milli ohm Meterに接続した。膜がある場合とない場合にHP Meterで抵抗値を測定した際、この差が抵抗であり、 Ω -cm-sqで記録された。抵抗をセパレータの厚さで割ることによって、測定値を標準化するか、又はセパレータの抵抗率として Ω -cmで記録された。

【0130】

実施例 2

以下の表2を参照すると、重量及び厚さ増加、ならびに抵抗率の差が調べられた多数の試料が、強度処理の関数として組成及び性能ごとに示されている。PIBはポリイソブレンを意味する。

【表 2】

試料ID	2A		2A M		2A T		2A MT		2B		2B M		2B T		2B MT		2B MT2	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
ABA構造のAおよびB																		
COC		20%		20%		20%		20%		16%		16%		16%		16%		16%
FX5911		11%		11%		11%		11%		8%		8%		8%		8%		8%
PIB		5%		5%		5%		5%		7%		7%		7%		7%		7%
LLDPE, GA601										19%		19%		19%		19%		19%
PP F006EC2	68%	19%	68%	19%	68%	19%	68%	19%	68%		68%		68%		68%		68%	
シリカ		6%		6%		6%		6%		7%		7%		7%		7%		7%
ミネラルスピリット	32%	39%	32%	39%	32%	39%	32%	39%	32%	44%	32%	44%	32%	44%	32%	44%	32%	44%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

延伸処理: MDO		0%		150%		0%		150%		0%		150%		0%		150%		150%
延伸処理: TDO		0%		0%		300%		300%		0%		0%		300%		300%		150%
初期重量(平均)、g		0.452		0.31		0.08		0.09		0.45		0.33		0.07		0.08		0.34
初期厚さ(平均)、 μm		518		283		282		269		537		420		240		230		474
室温、24時間の平均重量増加、%		4%		27%		216%		220%		7%		30%		219%		193%		32%
室温、24時間の平均厚さ増加、%		-5%		52%		-3%		-1%		-2%		2%		0%		12%		2%
70℃後の平均重量増		2%		33%		304%		284%		5%		31%		259%		230%		35%
70℃後の平均厚さ増		5%		53%		8%		5%		-2%		1%		7%		8%		2%
延伸、%		NA		NA		200%		140%		NA		NA		300%		300%		150%
引っ張り強度、 kg/cm^2		NA		NA		32.6		15.1		NA		NA		31.3		30.1		25.3
ウェットアウト(IPA)延伸の時間、秒		>60		10		2		2		>60		>60		2		10		>60
ρ 、室温含浸後の抵抗率、 $\Omega\text{-cm}$		4848		1027		776		912		1461		974		789		1253		767
ρ 、70℃含浸後の抵抗率、 $\Omega\text{-cm}$		11834		1467		823		882		10082		3542		1499		3831		1843

以下の表 3 を参照すると、上記の試料 2 A M T に対応する様々な試料を、ヒートガンを用いて 430 ° F で様々な時間、アニーリングする効果が示されている。表からわかるように、3 層サンプルの熱安定性は 140 ° C での保管で 5 % 程度の低い収縮率を示した。

【表 3】

アニーリング条件	3A	3B	3C	3D
実施ID、アニーリング温度、F°	430	430	430	430
実施ID、アニーリング時間、秒	15	30	60	120
溶媒 ウェットアウト、秒	~1	~1	~1	~1
収縮、初期寸法、mm	50X50	50X50	50X50	50X50
収縮%、MD、3,100°C、%	1%	-1%	-1%	0%
収縮%、TD、3,100°C、%	2%	0%	0%	0%
収縮%、MD、3,120°C、%	1%	-1%	0%	0%
収縮%、TD、3,120°C、%	3%	1%	1%	1%
収縮%、MD、3,140°C、%	3%	2%	0%	1%
収縮%、TD、3,140°C、%	11%	8%	3%	2%
収縮%、MD、3,160°C、%	4%	3%	3%	3%
収縮%、TD、3,160°C、%	19%	17%	11%	7%
収縮%、MD、3,180°C、%	7%	5%	4%	4%
収縮%、TD、3,180°C、%	29%	23%	16%	15%
収縮%、MD、3,200°C、%	8%	5%	5%	5%
収縮%、TD、3,200°C、%	30%	24%	19%	17%
観察結果(アニーリング工程後)				2試料 穴付与
ρ、室温、Ω-cm	1074	1231	1687	2617
ρ、70°C、Ω-cm	1298	1347	1857	2509
ρ、105°C、Ω-cm	1297	1183	1431	2032

【0132】

実施例 4

以下の表 4 を参照すると、上記の試料 2 A M T に対応する様々な試料を、ヒートガンを用いて 550 ° F 又は 570 ° F で様々な時間、アニーリングする効果が示されている。表からわかるように、140 ° C での保管で 3 % の収縮が達成されることが判明したが、過度なアニーリングはセパレータの抵抗率を増加させ、それにより、サーマルシャットダウ

ンの可能性が想定される。

【表 4】

アニーリング条件	4A	4B	4C	4D	4E	4F
実施ID、アニーリング温度、F°	550	550	550	550	570	570
実施ID、アニーリング時間、秒	15	30	60	120	15	30
溶媒 ウェットアウト、秒	~1	~1	~1	>60	~1	>60
収縮、初期寸法、mm	50X50	50X50	50X50	50X50	50X50	50X50
収縮%、MD、3,100°C、%	1%	0%	0%	0%	0%	0%
収縮%、TD、3,100°C、%	1%	0%	0%	1%	0%	0%
収縮%、MD、3,120°C、%	1%	1%	1%	0%	1%	0%
収縮%、TD、3,120°C、%	1%	2%	0%	1%	1%	1%
収縮%、MD、3,140°C、%	1%	2%	2%	0%	1%	1%
収縮%、TD、3,140°C、%	4%	3%	1%	1%	3%	1%
収縮%、MD、3,160°C、%	3%	2%	2%	2%	2%	2%
収縮%、TD、3,160°C、%	9%	5%	3%	2%	8%	3%
収縮%、MD、3,180°C、%	6%	5%	5%	4%	4%	3%
収縮%、TD、3,180°C、%	21%	16%	12%	8%	17%	9%
収縮%、MD、3,200°C、%	8%	9%	6%	5%	7%	5%
収縮%、TD、3,200°C、%	26%	25%	17%	11%	19%	15%
観察結果(アニーリング工程後)				穴付与		
ρ 、室温、 Ω -cm	1178	3067	34545	43835	2323	46970
ρ 、70°C、 Ω -cm	1057	6065	16902	23730	1910	13578
ρ 、105°C、 Ω -cm	943	4686	9214	14710	1270	13445

【0133】

実施例 5

以下の表 5 を参照すると、電解質膨潤性熱可塑性物質を含まない多数の比較試料が組成及び性能ごとに示されている。表からわかるように、試料 5 A 及び 5 C は非常に高い抵抗率を示した。相当量の割合のシリカを含む試料 5 B は、より許容できる抵抗率を示した。しかし、この試料は脆く、フィルムの完全性が欠けていた。その結果、試料 5 B は単層セパレータとしては最適ではないかもしれないが、おそらく、構造強度を提供するキャリア層としてのポリオレフィン層を有する、多層セパレータの一部としてより適切でありうる

【表 5】

試料	5A	5B	5C
組成(容積%)			
COC	33%	29%	68%
FX5911	0%	0%	0%
ポリオックス(Polyox)	0%	0%	0%
ミネラルスピリット	67%	57%	27%
シリカ	0%	14%	5%
合計	100%	100%	100%
処理方法	溶媒キャスト法	溶媒キャスト法	押出キャスト法
試料外観	均質だが非多孔性	粒状	均質
強度および弾性	ミネラルスピリットを供すと弾性を持つが、ミネラルスピリットを除去した後は非弾性	脆弱、かつ非弾性	割れやすく、かつ非弾性
物理試験			
IPAウェットアウト浸透	無し	有り	無し
—初期試料重量(gm)	0.299	0.415	0.034
—室温、5日間、電解質重量変化、%	17%	38%	53%
—70℃、2時間、電解質重量変化、%	11%	6%	88%
室温で保管後の試料抵抗率、Ω-cm	39,600	9,500	342,100
70℃で保管後の試料抵抗率、Ω-cm	23,500	7,000	199,800

【0134】

上述した本発明の実施形態は単なる例示であり、当業者は本発明の趣旨から逸脱することなく、多くの変更及び改変を行うことができるものとする。そのような変更及び改変は全て、添付の特許請求の範囲に規定される本発明の範囲内にあるものとする。

10

20

30

40

50

【図 1】

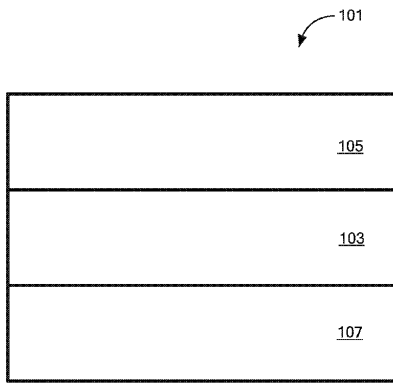


FIG. 1

【図 2】

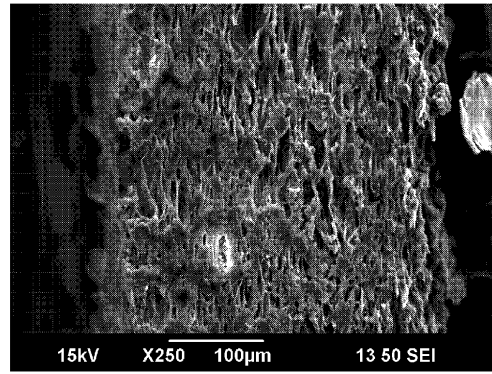


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2015/058960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 2/16 (2015.01) CPC - H01M 2/16 (2015.12) 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) IPC(8) - B01D 67/00, 69/02, 71/00, 71/06; B32B 27/32; C08J 9/00; H01M 2/14, 2/16 (2015.01) CPC - B01D 67/00, 69/02, 71/00, 71/06; B32B 27/32; C08J 9/00; H01M 2/14, 2/16 (2015.12) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 428/304.4, 523; 429/246, 247, 249, 254; 521/134; IPC(8) - B01D 67/00, 69/02, 71/00, 71/06; B32B 27/32; C08J 9/00; H01M 2/14, 2/16; CPC - B01D 67/00, 69/02, 71/00, 71/06; B32B 27/32; C08J 9/00; H01M 2/14, 2/16 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar. Search terms used: cyclic, olefin, thermoplastic, swell, microporous, sheet.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0052735 A1 (DEROSA et al) 28 February 2013 (28.02.2013) entire document	1-47
A	US 2013/0029126 A1 (YEN) 31 January 2013 (31.01.2013) entire document	1-47
A	US 6,558,840 B1 (HIKMET) 06 May 2003 (06.05.2003) entire document	1-47
A	US 3,967,978 A (HONDA et al) 06 July 1976 (08.07.1976) entire document	1-47
A	US 6,461,724 B1 (RADOVANOVIC et al) 08 October 2002 (08.10.2002) entire document	1-47
☐ 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 21 December 2015		Date of mailing of the international search report 19 JAN 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 2 9 K 105/04	(2006.01)	B 2 9 K 105:04	
B 2 9 L 7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4F074 AA02 AA17 AA24 AA38 AA39 AA42 AA48 AA49 AA54 AA76
 AB01 AB02 AB03 AB05 AD01 AG01 AG02 AG20 CA01 CC02
 DA20 DA24 DA33 DA49 DA54
 4F207 AA12 AB02C AG01 AG20 AH33 KA01 KA17 KK64 KL84 KW26
 5H021 AA02 BB01 BB19 CC02 EE02 EE04 EE15 HH04 HH05 HH06