

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/126079 A1

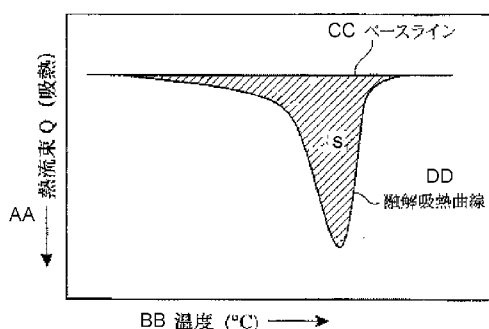
- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 5/32 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053125
- (22) 国際出願日: 2014年2月12日(12.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-025478 2013年2月13日(13.02.2013) JP
- (71) 出願人: 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 Tochigi (JP).
- (72) 発明者: 水野直樹(MIZUNO, Naoki); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 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1190番13 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR BATTERIES AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR FOR BATTERIES

(54) 発明の名称: 電池用セパレータ及びその電池用セパレータの製造方法

【図1】



AA Heat flux Q (endotherm)
 BB Temperature (°C)
 CC Base line
 DD Melting endothermic curve

(57) Abstract: A separator for batteries, which is obtained by laminating a modified porous layer that contains a fluorine-based resin and inorganic particles or crosslinked polymer particles on one surface of a polyolefin microporous membrane having a thickness of 16 μm or less. This separator for batteries satisfies formula (1) and formula (2) described below, and the polyolefin microporous membrane is characterized in that (a) the shutdown temperature thereof is 135°C or less and (b) the air resistance change ratio thereof is 1×10^4 sec/100 cc/°C or more. A method for producing this separator for batteries. $0.01 \leq \text{absT}(1200) \leq 0.30$ (1) absT(1200): the absorbance per a thickness of 10 μm of the polyolefin microporous membrane of the absorption having a peak at around 1,200 cm⁻¹ as determined by infrared spectrometry (a transmission method) in cases where the modified porous layer is separated from the polyolefin microporous membrane $0.001 \leq \text{absR}(1200) \leq 0.030$ (2) absR(1200): the absorbance at the maximum peak at around 1,200 cm⁻¹ as determined by infrared spectrometry (a reflection method)

of a surface of the polyolefin microporous membrane, said surface being on the reverse side of the modified porous layer. Consequently, the present invention provides: a separator for batteries, which has good adhesion to an electrode, excellent shutdown performance and excellent electrolyte solution permeability, and which is suitable for high-capacity batteries; and a method for producing this separator for batteries.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/126079 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

厚さ 16 μm 以下のポリオレフィン微多孔膜にフッ素系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む改質多孔層が片面に積層された電池用セパレータであって、前記ポリオレフィン微多孔膜の (a) シャットダウン温度が 135 $^{\circ}\text{C}$ 以下、(b) 透気抵抗度変化率が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^{\circ}\text{C}$ 以上、且つ、式 1 および式 2 を満足する電池用セパレータ、およびその電池用セパレータの製造方法。
 $0.01 \leq \text{absT}(1200) \leq 0.30$ ・・・式 1 $\text{absT}(1200)$: 改質多孔層をポリオレフィン微多孔膜から剥離した時の赤外線分光測定 (透過法) による 1,200 cm^{-1} 付近にピークを有する吸収のポリオレフィン微多孔膜の厚さ 10 μm 当たりの吸光度
 $0.001 \leq \text{absR}(1200) \leq 0.030$ ・・・式 2 $\text{absR}(1200)$: ポリオレフィン微多孔膜の反改質多孔層面側の赤外線分光測定 (反射法) による 1,200 cm^{-1} 付近最大ピークの吸光度 電極に対する接着性を有し、且つ、シャットダウン性能、電解液浸透性に優れ、高容量電池に適した電池用セパレータ及びその電池用セパレータの製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

電池用セパレータ及びその電池用セパレータの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極に対する接着性を有し、且つ、シャットダウン性能に優れ、高容量電池に適した電池用セパレータ及びその電池用セパレータの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電池用セパレータには様々な要求特性がある。特にリチウムイオン電池用セパレータには、優れた機械的特性や透過性だけでなく、電池の発熱により細孔が閉塞して電池反応を停止する性質（シャットダウン特性）や、シャットダウン温度を超える温度で破膜を防止する性質（メルトダウン特性）等も要求される。さらに、前記セパレータには、電池のサイクル特性向上のために電極材料との接着性向上、生産性向上のための電解液浸透性の向上などが要求される。そのため、これまでに電池用セパレータにさまざまな改質多孔層を積層する検討がなされている。改質多孔層としては耐熱性、電解液浸透性を併せ持つポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、及び電極接着性に優れたフッ素系樹脂などが好適に用いられている。尚、本発明でいう改質多孔層とは、耐熱性、電極材料との接着性、電解液浸透性などの機能を少なくとも一つを付与、または向上させる樹脂を含む層をいう。

[0003] また、電池容量を向上させるために、容器内に充填できるセパレータの面積を増加させることを目的として、よりいっそうの薄膜化が進むことが予測されている。しかしながら、薄膜化が進むと平面方向に変形しやすくなるため、特に、改質多孔層が積層された電池用セパレータは加工中やスリット工程、あるいは電池組み立て工程において改質多孔層が剥離することがあり、安全性の確保がより困難となる。

[0004] さらに、低コスト化に対応するため、電池組み立て工程においては高速化

が進むことが予想されることから、改質多孔層が積層された電池用セパレータには改質多孔層の剥離等のトラブルが少ない、高速加工に耐えうる、よりいっそうの高い改質多孔層との接着性が求められる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] これらの要求特性を満足させるために、これまでに様々な検討がなされている。例えば、特許文献1の実施例6では、膜厚16 μ mのポリエチレン多孔膜にポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部、ポリエチレングリコール10重量部、ジメチルアセトアミド80重量部の樹脂溶液を両面に塗布し、水浴中に浸漬、エタノールに浸漬後、乾燥して多層多孔膜を得ている。
- [0006] 特許文献2では、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を2wt%になるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させ、PVDF/NMP溶液中にアルミナ粒子を体積比でPVDF:アルミナ粒子=5:95(体積分率95.0vol%)となるよう投入して得た樹脂溶液を厚さ16 μ mのポリエチレン微多孔性膜に両面に塗布し、水浴にて相分離させた後、乾燥させることにより水浴中に浸漬、エタノールに浸漬後、乾燥してセパレータを得ている。
- [0007] 特許文献3では、ジメチルアセトアミド/トリプロピレングリコール=7/3の重量比である混合溶媒にポリフッ化ビニリデン系樹脂を8重量%になるように溶解した塗工液を膜厚9 μ mのポリオレフィン多孔質膜の両面に等量塗工し、凝固液に浸漬することで固化させて、水洗、乾燥することによって非水系二次電池用セパレータを得ている。
- [0008] 特許文献4では、ポリフッ化ビニリデンを主成分とするドーブに膜厚25.6 μ mのポリプロピレン微多孔膜を浸漬し、凝固槽、水洗、乾燥工程を経由して得た複合多孔膜が例示されている。
- [0009] 特許文献5では、ポリフッ化ビニリデン(12% N-メチルピロリドン溶液)、N-メチル-2-ピロリドン、エチレングリコールからなるワニス(固形分濃度5.8重量%)をポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムに

塗布し、温度 25℃、絶対湿度 1.8 g/m³ の低湿度ゾーンを 8 秒間、引き続き温度 25℃、絶対湿度 12 g/m³ の高湿度ゾーンを 5 秒間で通過させて半ゲル状のフッ素系樹脂膜を形成させ、ポリエチレン製多孔質膜（厚み 9 μm）にフッ素系樹脂膜を転写させることによって電池用セパレータを得ている。

- [0010] 特許文献1：特開2006-027024号公報
特許文献2：特開2011-138761号公報
特許文献3：特許第4988973号公報
特許文献4：特開2003-171495号公報
特許文献5：特開2012-043762号公報
特許文献6：国際公開WO2007/60991

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、これらの電池用セパレータの電解液浸透性、シャットダウン特性は十分満足できるものではなかった。
- [0012] すなわち、特許文献1～5では、電極接着性を併せ持つフッ素系樹脂を含む改質多孔層がポリオレフィン多孔質膜に積層されているが、ポリオレフィン多孔質膜に漠然とこれらの改質多孔層を積層しただけでは、改質多孔層に含まれる樹脂成分がポリオレフィン多孔質膜の細孔へ浸透してしまい、シャットダウン特性の低下が避けられない。さらに、比較的厚みが小さいポリオレフィン微多孔膜では細孔を閉塞させるためのポリオレフィン樹脂の絶対量が少ないため、シャットダウン機能が悪くなる傾向にあり、該微多孔膜に改質多孔層を積層した場合、特に耐熱性のある改質多孔層を積層した場合には、よりいっそうシャットダウン機能が低下してしまう。
- [0013] 尚、本願でいう比較的厚みが小さいポリオレフィン多孔質膜とは厚さ16 μm以下のポリオレフィン多孔質膜を意味する。
- [0014] 特許文献6では、ポリエチレン系樹脂を含み、(a) シャットダウン温度が135℃以下で、(b) 透気抵抗度変化率が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$

／℃以上で、（c）130℃における横方向の収縮率が20%以下であるポリオレフィン多孔質膜が開示されている。特許文献6のポリオレフィン多孔質膜は優れたシャットダウン性能を有するがポリオレフィン多孔質膜単独では電解液浸透性、電極接着性向上には限界がある。そして、電極接着性向上を目的として特許文献1～5のフッ素系樹脂を含む改質多孔層を特許文献6のポリオレフィン多孔質膜に漠然と積層しただけでは、前述したとおり、シャットダウン特性の低下が避けられない。

[0015] すなわち、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン特性を生かしつつ、電解液浸透性と電極接着性を満足する積層ポリオレフィン微多孔膜はこれまで得られていなかった。

[0016] 従って、本発明の課題は、ポリオレフィン微多孔膜がシャットダウン性能を大幅に低下させることなく、電極接着性を有する改質多孔層と密着性を有しつつ積層されることで、電解液浸透性に優れた高容量電池に適した電池用セパレータ、及びその電池用セパレータの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータは以下の構成を有する。すなわち、

厚さ16μm以下のポリオレフィン微多孔膜にフッ素系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む改質多孔層が片面に積層された電池用セパレータであって、前記ポリオレフィン微多孔膜の（a）シャットダウン温度（5℃/minの昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ に達する温度）が135℃以下であり、（b）透気抵抗度変化率（前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配）が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / \text{℃}$ 以上であり、且つ、式1および式2を満足する電池用セパレータ、である。

$$0.01 \leq a b s T (1200) \leq 0.30 \dots \text{式1}$$

$a b s T (1200)$: 改質多孔層をポリオレフィン微多孔膜から剥離した時の赤外線分光測定（透過法）による $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有

する吸収のポリオレフィン微多孔膜の厚さ $10 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度

$$0.001 \leq \text{absR}(1200) \leq 0.030 \dots \text{式2}$$

$\text{absR}(1200)$: ポリオレフィン微多孔膜の改質多孔層面側の赤外線分光測定 (反射法) による $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近最大ピークの吸光度

[0018] 本発明の電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜が 130°C における横方向の収縮率 (2 gf の荷重及び $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熱機械分析により測定) が 20% 以下であることが好ましい。

[0019] 本発明の電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜と改質多孔層の剥離強度が $1.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。

[0020] 本発明の電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜がポリエチレンからなることが好ましい。

[0021] 本発明の電池用セパレータは、無機粒子または架橋高分子粒子の含有量は改質多孔層の 80 重量%以上、 97 重量%以下であることが好ましい。

[0022] 本発明の電池用セパレータは、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。

[0023] 本発明の電池用セパレータは、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から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0024] 上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータの製造方法は、以下の構成を有する。すなわち、

前記電池用セパレータの製造方法であって、以下の工程を含む電池用セパレータの製造方法、である。

(1) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量が 20% 以下で、吸熱量が結晶融解熱量の 50% に達した時の温度が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリュ回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が $0.1 \sim 0.55 \text{ kg}/\text{h}/\text{rpm}$ となるように溶融混練してポリオ

レフィン樹脂溶液を調製する工程

(2) 前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成する工程

(3) 前記ゲル状シートを延伸前の長さ100%当たり1~80%/秒の速度で延伸する工程

(4) 延伸したゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去する工程

(5) 前記成膜用溶剤が除去されたゲル状シートを乾燥しポリオレフィン微多孔膜を得る工程

(6) 前記ポリオレフィン微多孔膜上にフッ素系樹脂と無機粒子又は架橋高分子粒子を含み、且つ前記無機粒子又は架橋高分子を除いた時の溶液成分中のフッ素系樹脂濃度が0.5重量%以上、2.5重量%以下であるワニス塗布する工程

(7) ワニスを塗布したポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が 6 g/m^3 未満の低湿度ゾーンに通過させる工程

(8) 前記低湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が 6 g/m^3 以上の高湿度ゾーンに通過させる工程

(9) 前記高湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、凝固浴に浸漬させてフッ素系樹脂を含む塗布層を改質多孔層に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程

発明の効果

[0025] 本発明によれば、優れたシャットダウン性能と電極接着性を有し、且つ、優れた電解液浸透性を有する高容量電池に適した電池用セパレータが得られる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]典型的な融解吸熱曲線の例を示す。

[図2]図1と同じ融解吸熱曲線において125℃までの吸熱量を示す。

[図3]図1と同じ融解吸熱曲線において、吸熱量が結晶融解熱量の50%に達した時の温度T(50%)を示す。

[図4]シャットダウン開始温度を求めるための温度 $T - (\text{透気抵抗度 } p)^{-1}$ 曲線の典型的な例を示す。

[図5]シャットダウン温度、透気抵抗度変化率及びメルトダウン温度を求めるための温度 $T - \text{透気抵抗度 } p$ 曲線の典型的な例を示す。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明は、特定の特性を有するポリオレフィン樹脂の配合、および高度に制御された製膜技術により得られる優れたシャットダウン特性、耐熱性および透過抵抗度変化率が高いポリオレフィン微多孔膜の細孔内に、電解液浸透性、耐熱性および電極接着性を有する改質多孔層を形成する樹脂成分を高度な塗工技術をもって細孔深部まで薄く浸透させることによって、改質多孔層中の樹脂成分の微多孔膜への浸透によるシャットダウン温度上昇を小さく抑えられ、電解液浸透性に優れた電池用セパレータが得られる。さらに、ポリオレフィン微多孔膜の優れた耐熱性と改質多孔層の耐熱性の相乗効果によって極めて優れた耐熱性を有し、かつ電極接着性も改善された電池用セパレータが得られる。

[0028] 本発明の電池用セパレータについて以下に説明するが、当然これらに限定されるものではない。

[0029] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜において、(i) 所定の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち125℃までの吸熱量が20%以下で、吸熱量が結晶融解熱量の50%に達した時の温度が135℃以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂から、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱収縮性に優れ、シャットダウン温度が低いポリオレフィン微多孔膜が得られること、及び(ii) 上記ポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリュ回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が0.1~0.55 kg/h/rpmとなるように融融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製し、得られたポリオレフィン樹脂

溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状シートとし、得られたゲル状シートから成膜用溶剤を除去することにより、シャットダウン開始までの物性安定性、及びシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率が高く、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱収縮性に優れ、低いシャットダウン温度を有するポリオレフィン微多孔膜が得られることに着目し、前記ポリオレフィン微多孔膜を用いることによって、耐熱性および電極接着性に優れた改質多孔層を積層してもシャットダウン特性の低下が小さく、優れた電池用セパレータが得られることを見いだした。

[0030] すなわち、本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン系樹脂を含み、(a) シャットダウン温度 ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ に達する温度) が 135°C 以下で、(b) 透気抵抗度変化率 (前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配) が $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}/^{\circ}\text{C}$ 以上で、(c) 130°C における横方向の収縮率 (2 gf の荷重及び $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熱機械分析により測定) が 20% 以下であることを特徴とする。

[0031] また、本発明におけるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(1) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量が 20% 以下で、吸熱量が結晶融解熱量の 50% に達した時の温度が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押し出し機中でスクリュ回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が $0.1 \sim 0.55 \text{ kg/h}/\text{rpm}$ となるように溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製し、(2) 前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成し、(3) 前記ゲル状シートを延伸した後、(4) 前記成膜用溶剤を除去することを特徴とする。

[0032] 本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜について詳述する。

[0033] [1] ポリオレフィン樹脂

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜を形成するポリオレフィン樹脂は、以下に述べるポリエチレン系樹脂を含む。

[0034] (1) ポリエチレン系樹脂の結晶融解熱量

ポリエチレン系樹脂は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での示差走査熱量 (DSC) 分析により測定した結晶融解熱量 ΔH_m のうち 125°C までの吸熱量の割合 (以下、「 $\Delta H_m (\leq 125^{\circ}\text{C})$ 」と表記する) が 20% 以下で、吸熱量が結晶融解熱量 ΔH_m の 50% に達した時の温度 (以下、「 $T (50\%)$ 」と表記する) が 135°C 以下である。

[0035] $T (50\%)$ はポリエチレン [単独重合体又はエチレン・ α -オレフィン共重合体 (以下同じ)] の分子量、分子量分布、分岐度、分岐鎖の分子量、分岐点の分布、コポリマーの分率等の一次構造、並びに結晶の大きさ及びその分布、結晶格子の規則性等の高次構造の形態に影響するパラメータであり、シャットダウン温度及びシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率の指標である。 $T (50\%)$ が 135°C 超であると、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた時にシャットダウン特性が悪く、過熱時の遮断応答性が低い。

[0036] $\Delta H_m (\leq 125^{\circ}\text{C})$ はポリエチレンの分子量、分岐度及び分子の絡み合い度が影響するパラメータである。 $\Delta H_m (\leq 125^{\circ}\text{C})$ が 20% 以下であり、かつ $T (50\%)$ が 135°C 以下であると、シャットダウン温度が低く、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱収縮性に優れた微多孔膜が得られる。 $\Delta H_m (\leq 125^{\circ}\text{C})$ は 17% 以下であるのが好ましい。

[0037] ポリエチレン系樹脂の結晶融解熱量 ΔH_m (単位: J/g) は J I S K 7 1 2 2 に準じて以下の手順で求める。まずポリエチレン系樹脂サンプル (210°C で溶融プレスした成型品 (厚さ: 0.5mm)] を走査型示差熱量計 (Perkin Elmer, Inc. 製、Pyris Diamond DSC) のサンプルホルダー内に静置し、窒素雰囲気中で 230°C で1分間熱処理し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 30°C まで冷却し、 30°C に1分間保持し

、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 230°C まで加熱する。図1に示すように、昇温過程で得られたDSC曲線（融解吸熱曲線）とベースラインとで囲まれた領域（ハッチングで示す）の面積 S_1 から吸熱量（単位：J）を算出し、吸熱量をサンプルの重量（単位：g）で割ることにより、結晶融解熱量 ΔH_m を求める。 ΔH_m （ $\leq 125^{\circ}\text{C}$ ）（単位：J/g）は、図2に示すように、ベースラインに直交する直線 L_1 （ 125°C ）から低温側の領域（ハッチングで示す）の面積 S_2 の面積 S_1 に対する割合（面積%）である。T（50%）は、図3に示すように、面積 S_3 （ベースラインに直交する直線 L_2 から低温側の領域（ハッチングで示す）の面積）が面積 S_1 の50%となるときの温度である。

[0038] (2) ポリエチレン系樹脂の成分

ポリエチレン系樹脂は、 ΔH_m （ $\leq 125^{\circ}\text{C}$ ）及びT（50%）が各々上記範囲にある限り、単一物であってもよいし、二種以上のポリエチレンからなる組成物であってもよい。ポリエチレン系樹脂は、(a) 超高分子量ポリエチレン、(b) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は(c) 超高分子量ポリエチレンとそれ以外のポリエチレンとの混合物（ポリエチレン組成物）であるのが好ましい。いずれの場合も、ポリエチレン系樹脂の質量平均分子量（Mw）は特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、より好ましくは $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ である。

[0039] (a) 超高分子量ポリエチレン

超高分子量ポリエチレンは 7×10^5 以上のMwを有する。超高分子量ポリエチレンは、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エチレン・ α -オレフィン共重合体でもよい。エチレン以外の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル及びスチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンのMwは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ が好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ がより好ましい。

[0040] (b) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン

超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満のMwを有し、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン及び鎖状低密度ポリエチレンが好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましい。Mwが $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満のポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンを少量含有する共重合体でも良い。このような共重合体としてシングルサイト触媒により製造されたものが好ましい。超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは単独物に限定されず、超高分子量ポリエチレン以外の二種以上のポリエチレンの混合物であってもよい。

[0041] (c) ポリエチレン組成物

ポリエチレン組成物は、Mwが 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと、それ以外のMwが $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満のポリエチレン（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン、及び鎖状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種）とからなる混合物である。超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンは上記と同じで良い。このポリエチレン組成物は、用途に応じて分子量分布（質量平均分子量／数平均分子量（Mw／Mn））を容易に制御することができる。ポリエチレン組成物としては、上記超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの組成物が好ましい。ポリエチレン組成物に用いる高密度ポリエチレンのMwは $1 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$ 未満が好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ がより好ましく、 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ が最も好ましい。ポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を100質量%として、1質量%以上が好ましく、2～50質量%がより好ましい。

[0042] (d) 分子量分布Mw／Mn

Mw／Mnは分子量分布の尺度であり、この値が大きいほど分子量分布の幅は大きい。

ポリエチレン系樹脂のMw／Mnは特に限定されないが、ポリエチレン系

樹脂が上記 (a) ~ (c) のいずれからなる場合でも、5 ~ 300 が好ましく、10 ~ 100 がより好ましい。Mw/Mn が 5 未満だと高分子量成分が多過ぎて溶融押出が困難であり、また Mw/Mn が 300 超だと低分子量成分が多過ぎて微多孔膜の強度低下を招く。ポリエチレン (単独重合体又はエチレン・ α -オレフィン共重合体) の Mw/Mn は、多段重合により適宜調整することができる。多段重合法としては、一段目で高分子量ポリマー成分を生成し、二段目で低分子量ポリマー成分を生成する二段重合が好ましい。ポリエチレン組成物の場合、Mw/Mn が大きいほど超高分子量ポリエチレンとそれ以外のポリエチレンとの Mw の差が大きく、またその逆も真である。ポリエチレン組成物の Mw/Mn は、各成分の分子量及び混合割合により適宜調整することができる。

[0043] 以上のようなポリエチレン系樹脂として市販品を用いてもよい。市販品として、例えば “ニロンハード” (登録商標) 6100A、同 7300A、同 5110A (以上、東ソー (株) 製)、“ハイゼックス” (登録商標) 640UF、同 780UF (以上、(株) プライムポリマー製) 等が挙げられる。

[0044] (3) 添加可能なその他の樹脂

ポリオレフィン樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲で、ポリエチレン系樹脂とともに、ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィンや、ポリオレフィン以外の樹脂も含む組成物であってもよい。従って、用語「ポリオレフィン樹脂」は、ポリオレフィンのみならず、ポリオレフィン以外の樹脂も含むものと理解すべきである。ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィンとしては、各々の Mw が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ α -オレフィン共重合体、並びに Mw が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることができる。ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘ

キセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンは単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを含有する共重合体であってもよい。

[0045] ポリオレフィン以外の樹脂としては、融点又はガラス転移温度（ T_g ）が 150°C 以上の耐熱性樹脂が挙げられる。耐熱性樹脂としては、融点が 150°C 以上の結晶性樹脂（部分的に結晶性である樹脂を含む）、及び T_g が 150°C 以上の非晶性樹脂が好ましい。ここで融点及び T_g はJIS K 7121により測定することができる（以下同じ）。

[0046] [2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、（1）上記ポリオレフィン樹脂及び成膜用溶剤を溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程、（2）得られたポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出す工程、（3）得られた押し出し成形体を冷却してゲル状シートを形成する工程、（4）延伸工程、（5）成膜用溶剤除去工程、及び（6）乾燥工程を含む。すなわち、所謂湿式法とよばれる製造方法である。必要に応じて、工程（5）と（6）との間に（7）熱ロール処理工程、（8）熱溶剤処理工程及び（9）熱固定処理工程のいずれかを設けてもよい。また、工程（6）の後、（10）微多孔膜を延伸する工程、（11）熱処理工程、（12）電離放射による架橋処理工程、（13）親水化処理工程、（14）表面被覆処理工程等を設けることができる。

[0047] （1）ポリオレフィン樹脂溶液の調製工程

ポリオレフィン樹脂溶液は、前述したポリオレフィン樹脂に適当な成膜用溶剤を添加した後、溶融混練することにより調製する。ポリオレフィン樹脂溶液には必要に応じて上記無機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。例えば、孔形成剤として微粉珪酸を添加できる。

[0048] 成膜用溶剤としては液体溶剤及び固体溶剤のいずれも使用できる。液体溶

剤としてはノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分が挙げられる。溶剤含有量が安定したゲル状シートを得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。固体溶剤は融点が80℃以下のものが好ましく、このような固体溶剤としてパラフィンワックス、セリルアルコール、ステアリルアルコール、ジシクロヘキシルフタレート等が挙げられる。液体溶剤と固体溶剤を併用してもよい。

[0049] 液体溶剤の粘度は25℃において30～500cStであるのが好ましく、30～200cStであるのがより好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では発泡し易く、混練が困難である。一方500cSt超では液体溶剤の除去が困難である。

[0050] 溶融混練方法に特に限定はないが、押出機中で均一に混練する方法が好ましい。この方法はポリオレフィン樹脂の高濃度溶液を調製するのに適する。溶融混練温度は、ポリオレフィン樹脂の成分により適宜設定すればよいが、一般的にポリオレフィン樹脂の融点 $T_m + 10^\circ\text{C} \sim T_m + 110^\circ\text{C}$ とする。ポリオレフィン樹脂の融点 T_m は、ポリオレフィン樹脂が(a)超高分子量ポリエチレン、(b)それ以外のポリエチレン、又は(c)ポリエチレン組成物の場合、これらの融点であり、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン以外のポリオレフィン又は耐熱性樹脂を含む組成物の場合、超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物のうち上記組成物が含むものの融点である(以下同じ)。超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、及びポリエチレン組成物は約130～140℃の融点を有する。よって溶融混練温度は140～250℃であるのが好ましく、170～240℃であるのがより好ましい。成膜用溶剤は混練開始前に添加してもよいし、混練中に二軸押出機の途中から添加してもよいが、後者が好ましい。溶融混練に当たってポリオレフィン樹脂の酸化を防止するために、酸化防止剤を添加するのが好ましい。

[0051] 押出機としては二軸押出機が好ましい。二軸押出機は、かみ合い型同方向回転二軸押出機、かみ合い型異方向回転二軸押出機、非かみ合い型同方向回転二軸押出機及び非かみ合い型異方向回転二軸押出機のいずれでもよい。セルフクリーニング作用を有する点、及び異方向回転型に比べて負荷が小さく回転数を高くできる点で、かみ合い型同方向回転二軸押出機が好ましい。

[0052] ポリオレフィン樹脂を二軸押出機に入れる際、スクリュ回転数 N_s (rpm) に対するポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s を $0.1 \sim 0.55$ kg/h/rpmにするのが好ましい。 Q/N_s を 0.1 kg/h/rpm未満にすると、ポリオレフィン樹脂が過度にせん断破壊されてしまうので、メルトダウン温度が低下し、シャットダウン後の温度上昇時の破膜防止性が悪化する。一方、 Q/N_s を 0.55 kg/h/rpm超にすると、均一に混練できない。 Q/N_s は $0.2 \sim 0.5$ kg/h/rpmであるのがより好ましい。スクリュ回転数 N_s は 250 rpm以上にするのがより好ましい。スクリュ回転数 N_s の上限は特に制限されないが、 500 rpmが好ましい。

[0053] ポリオレフィン樹脂の濃度は、ポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤の合計を 100 質量%として、 $10 \sim 50$ 質量%であり、好ましくは $20 \sim 45$ 質量%である。ポリオレフィン樹脂の濃度を 10 質量%未満にすると、生産性が低下するので好ましくない。しかもポリオレフィン樹脂溶液を押し出す際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、押し出し成形体の成形性及び自己支持性が低下する。一方ポリオレフィン樹脂の濃度が 50 質量%を超えると押し出し成形体の成形性が低下する。

[0054] (2) 押出工程

溶融混練したポリオレフィン樹脂溶液を直接に又は一旦ペレット化した後、ダイを介して押出機から押し出す。長方形の口金を有するシート用ダイを用いる場合、ダイのギャップは通常 $0.1 \sim 5$ mmであり、押し出し時には $140 \sim 250$ °Cに加熱する。加熱溶液の押し出し速度は $0.2 \sim 15$ m/minであるのが好ましい。

[0055] (3) ゲル状シートの形成工程

ダイから押し出した成形体を冷却することによりゲル状シートを形成する。冷却は少なくともゲル化温度まで $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の速度で行うのが好ましい。このような冷却を行うことによりポリオレフィン樹脂が成膜用溶剤によりミクロに相分離された構造（ポリオレフィン樹脂相と成膜用溶剤相とからなるゲル構造）を固定化できる。冷却は 25°C 以下まで行うのが好ましい。一般に冷却速度を遅くすると擬似細胞単位が大きくなり、得られるゲル状シートの高次構造が粗くなるが、冷却速度を速くすると密な細胞単位となる。冷却速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 未満にすると結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状シートとなりにくい。冷却方法としては冷風、冷却水等の冷媒に接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法等を用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

[0056] 冷却ロールの温度はポリオレフィン樹脂の結晶化温度 $T_c - 120^{\circ}\text{C} \sim T_c - 5^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $T_c - 115^{\circ}\text{C} \sim T_c - 15^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。冷却ロールの温度を $T_c - 5^{\circ}\text{C}$ 超にすると、十分な急冷ができない。ポリオレフィン樹脂の結晶化温度 T_c は、ポリオレフィン樹脂が上記の（a）超高分子量ポリエチレン、（b）超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は（c）ポリエチレン組成物の場合、これらの結晶化温度である。ポリオレフィン樹脂がポリエチレン以外のポリオレフィン又は耐熱性樹脂を含む組成物の場合は、前記組成物に含まれる超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物の結晶化温度である（以下同じ）。ここで結晶化温度とは、JIS K 7121により求められる値をいう。超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物の結晶化温度は一般的に $110 \sim 115^{\circ}\text{C}$ である。よって冷却ロールの温度を $-10^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ の範囲にし、好ましくは $-5^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲にする。冷却ロールとシートとの接触時間は $1 \sim 30$ 秒であるのが好ましく、 $2 \sim 15$ 秒であるのがより好ましい。

[0057] (4) 延伸工程

洗浄前のゲル状シートを少なくとも一軸方向に延伸するのが好ましい。ゲル状シートは、加熱後、テンター法又はロール法により所定の倍率で延伸するのが好ましい。ゲル状シートは成膜用溶剤を含むので、均一に延伸できる。延伸により機械的強度が向上するとともに、細孔が拡大するので、電池用セパレータとして用いる場合に特に好ましい。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸又は多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

[0058] 延伸倍率は、一軸延伸の場合、2倍以上が好ましく、3～30倍がより好ましい。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも3倍とし、面積倍率で9倍以上とするのが好ましい。面積倍率が9倍未満では延伸が不十分であり、高弾性及び高強度の微多孔膜が得られない。一方面積倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。面積倍率の上限は50倍が好ましい。

[0059] 延伸温度は、ポリオレフィン樹脂の融点 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以下にするのが好ましく、上記結晶分散温度 T_{cd} ～上記融点 T_m 未満の範囲内にするのがより好ましい。この延伸温度が $T_m + 10^\circ\text{C}$ を超えるとポリエチレン系樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。一方 T_{cd} 未満ではポリエチレン系樹脂の軟化が不十分で、延伸により破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。上記のようにポリエチレン系樹脂は、約 $90\sim 100^\circ\text{C}$ の結晶分散温度を有する。よって延伸温度を通常 $90\sim 140^\circ\text{C}$ の範囲内にし、好ましくは $100\sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内にする。

[0060] ゲル状シートの延伸速度は $1\sim 80\%$ /秒とするものである。一軸延伸の場合、長手方向（MD方向）又は横方向（TD方向）において $1\sim 80\%$ /秒にする。二軸延伸の場合、MD方向及びTD方向に各々 $1\sim 80\%$ /秒にする。ゲル状シートの延伸速度（%/秒）は延伸前の長さ100%当たりの割合で表す。ゲル状シートの延伸速度を 1% /秒未満にすると、安定的に延伸できない。一方延伸速度を 80% /秒超にすると、耐熱収縮性が低下する

。ゲル状シートの延伸速度は2～70%/秒が好ましい。二軸延伸の場合、MD方向及びTD方向の各延伸速度は1～80%/秒である限り、MD方向とTD方向で同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0061] 以上のような延伸によりポリエチレン結晶ラメラ層間の開裂が起こり、ポリエチレン相（超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン又はポリエチレン組成物）が微細化し、多数のフィブリルが形成される。得られるフィブリルは三次元網目構造（三次元的に不規則に連結したネットワーク構造）を形成する。

[0062] 所望の物性に応じて、膜厚方向に温度分布を設けて延伸してもよく、これにより一層機械的強度に優れた微多孔膜が得られる。その方法は、具体的には、特許第3347854号に記載されている。

[0063] (5) 成膜用溶剤除去工程

成膜用溶剤の除去（洗浄）には洗浄溶媒を用いる。ゲル状シート中のポリオレフィン樹脂相は成膜用溶剤相と分離しているので、成膜用溶剤を除去すると微多孔の膜が得られる。成膜用溶剤の除去（洗浄）は公知の洗浄溶媒を用いて行うことができる。洗浄溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、三フッ化エタン、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等の鎖状フルオロカーボン、 $C_5H_3F_7$ 等の環状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等のハイドロフルオロエーテル、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等のパーフルオロエーテル等の易揮発性溶媒が挙げられる。これらの洗浄溶媒は低い表面張力（例えば25℃で24 mN/m以下）を有する。低表面張力の洗浄溶媒を用いることにより、微多孔を形成する網状組織が洗浄後の乾燥時に気-液界面の表面張力により収縮するのが抑制され、もって高い空孔率及び透過性を有する微多孔膜が得られる。

[0064] 膜の洗浄は、洗浄溶媒に浸漬する方法、洗浄溶媒をシャワーする方法、又はこれらの組合せにより行うことができる。洗浄溶媒は、洗浄前の膜100

質量部に対し、300～30,000質量部使用するのが好ましい。洗浄溶媒による洗浄は、成膜用溶剤の残留量が当初の添加量の1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

[0065] (6) 膜の乾燥工程

成膜用溶剤除去により得られたポリオレフィン微多孔膜を、加熱乾燥法、風乾法等により乾燥する。乾燥温度は、ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd} 以下であるのが好ましく、特に T_{cd} より 5°C 以上低いのが好ましい。

[0066] ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd} は、ポリオレフィン樹脂が上記の (a) 超高分子量ポリエチレン、(b) 超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は (c) ポリエチレン組成物の場合、これらの結晶分散温度である。ポリオレフィン樹脂がポリエチレン以外のポリオレフィン又は耐熱性樹脂を含む組成物の場合は、前記組成物に含まれる超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物の結晶分散温度である (以下同じ)。ここで結晶分散温度とは、ASTM D 4065 に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値をいう。上記の超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物は約 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ の結晶分散温度を有する。

[0067] 乾燥は、微多孔膜を100質量% (乾燥重量) として、残存洗浄溶媒が5質量%以下になるまで行うのが好ましく、残存洗浄溶媒が3質量%以下になるまで行うのがより好ましい。残存洗浄溶媒が上記好ましい範囲であると、後段で熱処理を行った場合に微多孔膜の空孔率が低下することなく、透過性に優れる。

[0068] (7) 熱ロール処理工程

ゲル状シートの少なくとも一面に熱ロールを接触させる処理を施してもよく、これにより微多孔膜の耐圧縮性が向上する。その具体的な方法は、例えば特開2006-248582号公報に記載されている。

[0069] (8) 熱溶剤処理工程

ゲル状シートを熱溶剤に接触させる処理を施してもよく、これにより一層機械的強度及び透過性に優れた微多孔膜が得られる。その方法は、具体的には、WO 2000/20493に記載されている。

[0070] (9) 熱固定処理

延伸したゲル状シートを熱固定処理してもよい。その具体的な方法は、例えば特開2002-256099号公報に記載されている。

[0071] (10) 微多孔膜の延伸工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜を、本発明の効果を損なわない範囲で、少なくとも一軸方向に延伸してもよい。この延伸は、膜を加熱しながら、上記と同様にテンター法等により行うことができる。

[0072] 微多孔膜を延伸する温度は、ポリオレフィン樹脂の融点 T_m 以下にするのが好ましく、上記 $T_c d \sim T_m$ の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、 $90 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲内にし、好ましくは $95 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内にする。二軸延伸する場合、少なくとも一軸方向に1.1～2.5倍にするのが好ましく、1.1～2.0倍にするのがより好ましい。倍率をこの好ましい範囲とすると、シャットダウン温度を良好にすることができる。

[0073] (11) 熱処理工程

乾燥後の膜を公知の方法により熱固定処理及び／又は熱緩和処理するのが好ましい。これらはポリオレフィン微多孔膜に要求される物性に応じて適宜選択すればよい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。特に一度微多孔膜を延伸した後に熱緩和処理するのが好ましい。

[0074] (12) 膜の架橋処理工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜に対して、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施してもよい。電子線の照射の場合、 $0.1 \sim 100 \text{ Mrad}$ の電子線量が好ましく、 $100 \sim 300 \text{ kV}$ の加速電圧が好ましい。架橋処理により微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。

[0075] (13) 親水化処理工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜を、公知の方法でモノマーグラフト処理

、界面活性剤処理、コロナ放電処理、プラズマ処理等を行うことにより親水化してもよい。

[0076] 本製法によれば、シャットダウン開始までの物性安定性、及びシャットダウン速度の指標の一つであるシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率が高く、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱収縮性に優れ、低いシャットダウン温度を有し、さらに優れた電極接着性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[0077] (14) 表面被覆処理工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜は、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂多孔質体、又はポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等の多孔質体を表面に被覆することにより、電池用セパレータとして用いた場合のメルトダウン特性が向上する。乾燥後のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面にポリプロピレンを含む被覆層を形成してもよい。被覆用ポリプロピレンとして、例えばWO2005/054350に開示のものが挙げられる。

[0078] [3] 改質多孔層

次に、本発明に用いる改質多孔層について説明する。本発明における改質多孔層は、耐熱性、電極材料との接着性、電解液浸透性などの機能を少なくとも一つ付与、または向上させる樹脂を含む層であれば特に限定されないが、改質多孔層には機能性樹脂の他に無機粒子または架橋高分子粒子を含有させることが好ましい。

[0079] 機能性樹脂は、例えば耐熱性向上の観点から、ガラス転移温度又は融点が好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上、もっとも好ましくは210℃以上である耐熱性樹脂を用いるのが好ましい。ガラス転移温度又は融点に上限は特に設ける必要はない。ガラス転移温度が分解温度よりも高い場合には、分解温度が上記範囲内であれば良い。ガラス転移温度がかかる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。

[0080] 具体的には耐熱性および電極接着性の観点からはフッ化ビニリデン単重合体、フッ化ビニリデン／フッ化オレフィン共重合体、フッ化ビニル単重合体、及びフッ化ビニル／フッ化オレフィン共重合体からなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましい。特に好ましいものはポリフッ化ビニリデン系樹脂である。これらの重合体は、電極接着性を有し、非水電解液とも親和性が高く、しかも耐熱性が適切で、非水電解液に対する化学的、物理的な安定性が高いため、高温下での使用にも電解液との親和性を十分維持できる。

[0081] ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては市販されている樹脂を用いることができる。例えば、“KFポリマー”（登録商標）#1100、“KFポリマー”（登録商標）#1120、“KFポリマー”（登録商標）W#1700、“KFポリマー”（登録商標）#8500等（以上、呉羽化学工業（株）社製）、“Hylar”（登録商標）301F PVDF、“Hylar”（登録商標）460、“Hylar”（登録商標）5000PVDF等（以上、ソルベイスペシャルティーパーポリマーズジャパン（株）製）、“KYNAR”（登録商標）761、“KYNAR FLEX”（登録商標）2800、“KYNAR FLEX”（登録商標）2850、“KYNAR FLEX”（登録商標）2851等（以上、ARKEMA（株）製）が挙げられる。

[0082] 細孔の形成、耐熱性の向上、カールの低減の観点から、本発明の改質多孔層に無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加することが好ましい。さらに、無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加することによって、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）、滑り性付与などの効果も得ることができる。これら粒子の添加量の上限としては改質多孔層全体に対して98重量%が好ましく、さらに好ましくは95重量%である。下限は30重量%が好ましく、さらに好ましくは40重量%である。これら粒子の添加量がこの好ましい範囲であると、カール低減効果やデンドライト防止効果が十分であり、一方、改質多孔層の総

体積に対して機能性樹脂の割合が十分で、電極に対する接着性が十分である。

- [0083] 無機粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、非晶性シリカ、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。
- [0084] 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はポリオレフィン微多孔膜の平均細孔径の1.5倍以上、50倍以下であることが好ましい。さらに好ましくは2.0倍以上、20倍以下である。粒子の平均粒径がかかる好ましい範囲であると、耐熱性樹脂と粒子が混在した状態でもポリオレフィン微多孔膜の細孔を塞ぎにくく、透気抵抗度の大幅な上昇をまねくおそれはなく、一方、電池組み立て工程において粒子が脱落し電池の重大な欠陥を招くこともない。
- [0085] 粒子の形状は真球形状、略球形状、板状、針状が挙げられるが特に限定されない。
- [0086] 改質多孔層の膜厚については好ましくは1~5 μm 、さらに好ましくは1~4 μm 、もっとも好ましくは1~3 μm である。膜厚がこの好ましい範囲であると、電極に対する接着性が十分で、ポリオレフィン微多孔膜が融点以上で熔融収縮した際の破膜強度と絶縁性を確保できる一方、ポリオレフィン微多孔膜の占める割合が適度で十分な孔閉塞機能が得られ異常反応を抑制できる。また、巻き嵩が大きくなり過ぎず、今後、進むであろう電池の高容量化に対応できる。さらに、カールが大きくなりにくく、電池組み立て工程での生産性を高めることができる。
- [0087] 改質多孔層の空孔率は30~90%が好ましく、更に好ましくは40~70%である。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過ぎず、大電流を流しやすく、一方、膜強度を高く保つことができる。
- [0088] 尚、改質多孔層を積層して得られた電池用セパレータの全体の膜厚の上限

は25 μm が好ましく、さらに好ましくは20 μm である。下限は7 μm 以上が好ましく、さらに好ましくは8 μm 以上である。電池用セパレータの全体の膜厚がこの好ましい範囲であると、十分な機械強度と絶縁性を確保することができ、一方、容器内に充填できる電極面積が減少し過ぎることがないので容量の低下を回避することができる。

[0089] [4] 改質多孔層の積層方法

次に本発明の電池用セパレータの改質多孔層の積層方法について説明する。本発明において、改質多孔層を積層する方法として、製造工程は工程(i)から(iv)を含む。

(i) 前述で得られたポリオレフィン微多孔膜上にフッ素系樹脂と無機粒子又は架橋高分子粒子を含み、且つ前記無機粒子又は架橋高分子粒子を除いた時の溶液成分中のフッ素系樹脂濃度が0.5重量%以上、2.5重量%以下であるワニス塗布する工程

(ii) ワニスを塗布したポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が6 g/m^3 未満の低湿度ゾーンに通過させる工程

(iii) 前記低湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が6 g/m^3 以上の高湿度ゾーンに通過させる工程

(iv) 前記高湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、凝固浴に浸漬させてフッ素系樹脂を含む膜を改質多孔層に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程

なお、工程(ii)においては、ワニスを塗布したポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が6 g/m^3 未満の低湿度ゾーンに通過させることにより、フッ素系樹脂がポリオレフィン微多孔膜の細孔内に浸透する。また、工程(iii)においては、前記低湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が6 g/m^3 以上の高湿度ゾーンに通過させることにより、フッ素系樹脂とこのフッ素系樹脂を溶解させているワニス溶剤とを相分離させながらゲル化(非流動状化)が起こる。

[0090] さらに詳細に説明する。フッ素系樹脂に対して可溶で且つ水と混和する溶

剤で溶解したフッ素系樹脂溶液と無機粒子又は架橋高分子粒子を主成分とするワニスを前述で得られたポリオレフィン微多孔膜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、フッ素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）に投入してフッ素系樹脂を凝固させることによって、改質多孔層は得られる。

[0091] ワニス中の無機粒子又は架橋高分子粒子を除いた時の溶液成分中の樹脂濃度の上限は2.5重量%とするものであり、好ましくは2.0重量%であり、さらに好ましくは1.5重量%である。下限は0.5重量%とするものであり、好ましくは1.0重量%である。溶液成分中の樹脂濃度が0.5重量%未満では、ポリオレフィン微多孔膜の細孔内に浸透する樹脂量が少ないため、 $absT(1200)$ が0.01未満となる場合があり、十分な密着性が得られない。また、ウエット塗工量が多くなり塗工が困難になる場合がある。さらに、樹脂が改質多孔層積層面と反対側のポリオレフィン微多孔膜表面近傍にまで到達しにくいいため、 $absR(1200)$ が0.001未満となる場合があり、十分な電解液浸透性が得られない。

[0092] 2.5重量%を超えると、ポリオレフィン微多孔膜の細孔内に浸透する樹脂量が多いため、 $absT(1200)$ が0.30及び $absR(1200)$ が0.030をそれぞれ超える場合があり、改質多孔層の細孔内に浸透するフッ素系樹脂量が多くなり、結果として透気抵抗度上昇率が大きくなる場合がある。

[0093] 本発明でいう低湿度ゾーンとは絶対湿度が 6 g/m^3 未満であり、好ましくは 4 g/m^3 未満、さらに好ましくは 3 g/m^3 未満である。低湿度ゾーンの絶対湿度が 6 g/m^3 以上では相分離と併行して改質多孔層を構成するフッ素系樹脂のゲル化が始まり、ポリオレフィン微多孔膜の細孔内への改質多孔層を構成するフッ素系樹脂成分の浸透が十分行われずに改質多孔層の十分な密着性が得られない。絶対湿度の下限は特に定めないが 0.5 g/m^3 以上であれば十分である。また、低湿度ゾーンの通過時間はフッ素系樹脂成分を浸透させる観点から3秒以上が好ましい。低湿度ゾーンの通過時間上限は特に定

めないが20秒もあれば十分である。

- [0094] 次いで、低湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を高湿度ゾーンに通過させる。高湿度ゾーンの通過時間は3秒以上が好ましい。高湿度ゾーンの通過時間上限は特に定めないが10秒もあれば十分である。本発明でいう高湿度ゾーンとは絶対湿度の下限は 6 g/m^3 であり、好ましくは 7 g/m^3 以上、さらに好ましくは 8 g/m^3 以上であり、上限は特に定めないが 25 g/m^3 以下であれば十分である。高湿度ゾーンの絶対湿度が 6 g/m^3 未満では相分離が十分行われないうために、改質多孔層表面に薄い無孔層が形成され透気度上昇幅が大幅に上昇するおそれがある。尚、低湿度ゾーン、高湿度ゾーンともに温度条件は絶対湿度が上記範囲内であれば特に限定されないが、省エネルギーの観点から 20°C 以上、 50°C 以下が好ましい。
- [0095] 本発明において、ポリオレフィン微多孔膜と改質多孔層とが十分な接着性を有する観点から、ポリオレフィン微多孔膜と改質多孔層の剥離強度は $1.0\text{ N}/25\text{ mm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.5\text{ N}/25\text{ mm}$ 以上、さらに好ましくは $2.0\text{ N}/25\text{ mm}$ 以上である。かかる好ましい範囲であると前記電池組み立て工程での高速加工時に改質多孔層が剥離することがない。
- [0096] 凝固浴内では、フッ素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。かかる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。上限は制限されないが、10秒もあれば十分である。さらに、改質多孔層を構成するフッ素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上記の未洗浄微多孔膜を浸漬させ、純水を用いた洗浄工程、 100°C 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。
- [0097] 上記方法によれば、ポリオレフィン微多孔膜の細孔深部にまで樹脂が薄く入り込み、ポリオレフィン微多孔膜に対するシャットダウン温度の上昇を抑制でき、さらに十分な電解液浸透性も得ることができる。すなわち、特定の

特性を有するポリオレフィン微多孔膜に無機粒子又は架橋高分子粒子を除いた時の溶液成分中の樹脂濃度を前記の特定の範囲としたワニスを用いて塗工し、前述の湿度環境下で処理することによって、改質多孔層の密着性とシャットダウン温度上昇の抑制が可能となるのである。

[0098] 溶剤を除去するための洗浄については、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、浴間で微多孔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。

[0099] 前記ワニスを塗布する方法としては、例えば、リバースロール・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。また、ワニスは塗工時まで極力外気に触れないように密閉保管することが重要である。

[0100] 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。

[0101] また、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。

[0102] [5] ポリオレフィン微多孔膜の物性

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は次の物性を有する。

[0103] (1) シャットダウン温度

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度は135℃

以下とするものである。135℃超であると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に、過熱時の遮断応答性が低くなる場合がある。

[0104] (2) 透気抵抗度変化率 (シャットダウン速度の指標)

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率は、 $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上であることとするものである。透気抵抗度変化率が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 未満であると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に、シャットダウン温度が高くなる。透気抵抗度変化率は $1.2 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましい。

[0105] (3) 130℃における収縮率

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜の130℃における横方向の収縮率(2gfの荷重及び $5^\circ\text{C} / \text{min}$ の昇温速度で熱機械分析により測定)は20%以下であることが好ましい。20%を超えると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に電池用セパレータの耐熱性が大幅に低下する。この熱収縮率は17%以下であるのが好ましい。

[0106] 本発明の好ましい実施態様は次の物性も有する。

[0107] (4) ポリオレフィン微多孔膜の厚さ

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の厚さは $16 \mu\text{m}$ 以下である。好ましい上限は $12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ である。下限は $5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $6 \mu\text{m}$ である。 $5 \mu\text{m}$ よりも薄い場合は実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることが出来ないことがある。 $16 \mu\text{m}$ を越える場合、電池ケースの単位容積当たりの面積が大きく制約され、今後、進むであろう電池の高容量化には適さない。

[0108] (5) 透気抵抗度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の上限は好ましくは $300 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 、より好ましくは $200 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 、さらに好ましくは $150 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ であり、下限は $50 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 、好ましくは $70 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$

r、より好ましくは100sec/100ccAirである。

[0109] (6) 空孔率

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の空孔率については、上限は好ましくは70%、より好ましくは60%、さらに好ましくは55%である。下限は好ましくは30%、さらに好ましくは35%、もっと好ましくは40%である。透気抵抗度が300sec/100ccAirより高くても、空孔率が30%よりも低くても、十分な電池の充放電特性、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）において十分ではなく、これらの範囲を超えた場合、電池としての機能を十分に発揮することが出来なくなる可能性がある。一方で、50sec/100ccAirよりも透気抵抗度が低くても、空孔率が70%よりも高くても、十分な機械的強度と絶縁性が得られず充放電時に短絡が起こる可能性が高くなる。

[0110] (7) 突刺強度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は4,000mN/20μm以上であることが好ましい。突刺強度がこの好ましい範囲であると、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして電池に組み込んだ場合に、電極の短絡が発生する恐れが無い。突刺強度は4,500mN/20μm以上であるのがさらに好ましい。

[0111] (8) 引張破断強度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の引張破断強度はMD方向及びTD方向のいずれにおいても80,000kPa以上であることが好ましい。80,000kPa以上であると、電池用セパレータとして用いたときに破膜の心配がない。引張破断強度は100,000kPa以上であるのがさらに好ましい。

[0112] (9) 引張破断伸度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の引張破断伸度はMD方向及びTD方向のいずれにおいても100%以上であることが好ましい。引張破断伸

度が100%以上であると、電池用セパレータとして用いたときに破膜の心配がない。

[0113] (10) シャットダウン開始温度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン開始温度は130℃以下が好ましい。130℃超であると、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた場合に、過熱時の遮断応答性が低い。

[0114] (11) メルトダウン温度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度は150℃以上であることが好ましい。また、電池用セパレータは200℃以上であることが好ましい。この好ましい範囲であると、シャットダウン後の温度上昇時の破膜防止性に優れる。

[0115] (12) 平均孔径

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、シャットダウン性能等に大きく影響を与えるため、0.05~0.30μmが好ましく、より好ましくは0.07~0.50μm、さらに好ましくは0.08~0.13μmである。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径が上記好ましい範囲であると、フッ素系樹脂がポリオレフィン微多孔膜の細孔内に浸透しやすくなるため十分な多孔質改質層の密着性が得られ、電解液浸透性も高くすることができる一方、シャットダウン性能を高くすることができる。

[0116] 本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン特性と、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱収縮性と、メルトダウン特性とのバランスに優れ、さらに透過性及び機械的特性にも優れている。

実施例

[0117] 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。尚、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

[0118] (1) 平均膜厚

ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータについてランダムに10点、接触厚み計により膜厚を測定し、その平均値を平均膜厚 (μm) とした。

[0119] (2) 透気抵抗度

王研式透気抵抗度計 (旭精工 (株) 製、EGO-1T) を使用してポリオレフィン微多孔膜と電池用セパレータそれぞれの試料についてシワが入らないように固定し、JIS P 8117に従って測定した。試料は10cm角とし、測定点は試料の中央部と4隅の計5点として、その平均値を透気抵抗度 p ($\text{sec}/100\text{ccAir}$) として用いた。

尚、試料の1辺の長さが10cmに満たない場合は5cm間隔で5点測定した値を用いてもよい。透気抵抗度上昇率は電池用セパレータの透気抵抗度をポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度で除して%として求めた。

[0120] (3) ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度

先端が球面 (曲率半径 $R: 0.5\text{mm}$) の直径1mmの針で、膜厚 T_1 (μm) の微多孔膜を $2\text{mm}/\text{秒}$ の速度で突刺したときの最大荷重を測定した。最大荷重の測定値 L_a を、式: $L_b = (L_a \times 20) / T_1$ により、膜厚を $20\mu\text{m}$ としたときの最大荷重 L_b に換算し、突刺強度 ($\text{mN}/20\mu\text{m}$) とした。

[0121] (4) ポリオレフィン微多孔膜の引張破断強度及び引張破断伸度

幅10mmの短冊状試験片を用いてASTM D 882により測定した。

[0122] (5) ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータのシャットダウン温度 T_{SD}

シャットダウン温度 T_{SD} ($^{\circ}\text{C}$) は、ポリオレフィン微多孔膜を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しながら、王研式透気抵抗度計 (旭精工 (株) 製、EGO-1T) により透気抵抗度を測定し、透気抵抗度が検出限界である $1 \times 10^5 \text{sec}/100\text{cc}$ に到達した温度を求め、シャットダウン温度 T ($^{\circ}\text{C}$) とした。ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度と電池用セパレータ

のシャットダウン温度の差は2.5℃以下が好ましく、2.0℃以下がさらに好ましく、1.0℃以下が最も好ましい。

[0123] (6) シャットダウン開始温度 T_s

上記シャットダウン温度の測定において得られた温度 T (°C) に対する透気抵抗度 p ($\text{sec}/100\text{cc Air}$) のデータから、図4に示すような温度に対する透気抵抗度 p の逆数の関係を示す曲線を作成し、昇温開始(室温)からシャットダウン開始前までの直線部の延長線 L_3 と、シャットダウン開始後からシャットダウン温度 T_{SD} (°C) に到達するまでの直線部の延長線 L_4 との交点をシャットダウン開始温度 T_s (°C) とした。

[0124] (7) 透気抵抗度変化率(シャットダウン速度)

上記シャットダウン温度の測定において得られた温度 T に対する透気抵抗度 p のデータから、図5に示すような温度-透気抵抗度曲線を作成し、透気抵抗度が $1 \times 10^4 \text{ sec}/100\text{cc}$ となった温度での曲線の勾配(図5に示す接線 L_5 の傾き $\Delta p/\Delta T$) を求め、透気抵抗度変化率(シャットダウン速度)とした。

[0125] (8) 130℃における収縮率

熱機械的分析装置(セイコーインスツル(株)製、TMA/SS6000)を用い、10mm(TD)×3mm(MD)の試験片を、荷重2gで試験片の長手方向に引っ張りながら、5℃/minの速度で室温から昇温し、23℃における寸法に対する寸法変化率を130℃で3回測定し、平均することにより収縮率を求めた。

[0126] (9) ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータのメルトダウン温度 T_{MD}

上記シャットダウン温度 T_{SD} に到達後、さらに5℃/minの昇温速度で加熱を継続し、透気抵抗度が再び $1 \times 10^5 \text{ sec}/100\text{cc}$ となった温度を求め、メルトダウン温度 T_{MD} (°C) とした(図5参照)。

[0127] (10) abs T(1200)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、改質多孔層を

粘着テープで完全に剥がし取り、試料に供した。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ポリオレフィン微多孔膜についても前記と同様にして測定した。フッ素系樹脂成分由来の 1200 cm^{-1} 付近の吸光度 ($\text{abs T}(1200)$) は $1,200 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収極大をもつ吸収ピーク高さの値を求め、ポリオレフィン微多孔膜 $10\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの吸光度に換算した。尚、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（未塗工のポリオレフィン微多孔膜）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

[0128] (11) $\text{abs R}(1200)$ 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、非塗工面側を反射法を用いて赤外吸収スペクトルを得た以外は前記(1) $\text{abs T}(1200)$ 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、フッ素系樹脂成分由来の $1,200\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度 ($\text{abs R}(1200)$) は $1,200 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ 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。

[0129] (12) 電池用セパレータの耐熱性

ポリオレフィン微多孔膜及び電池用セパレータの耐熱性は 130°C のオーブンでの60分間保管したときのMDとTDの初期寸法に対する変化率の平均値から求めた。

[0130] (13) 電極接着性

負極および電池用セパレータをそれぞれ $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の大きさに切り出し、負極の活物質面と電池用セパレータの改質多孔層面を合わせ、貼り合わ

せ面の温度を50℃に保持しながら2MPaの圧力で3分間プレスした。その後、負極と電池用セパレータを剥がし、剥離面を観察して以下の基準より判定した。尚、負極電極としてパイオトレック（株）製、コート電極A100（1.6mAh/cm²）を用いた。

良好：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で50%以上付着

不良：負極の活物質が電池用セパレータの改質多孔層に面積比で50%未満付着

[0131] (14) 改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の接着性

実施例及び比較例で得られたセパレータの改質多孔層面に粘着テープ（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”（登録商標）RTM-100）を用いて、ピール法（剥離速度500mm/min、T型剥離）にて改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜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。尚、前記剥離界面において、ポリオレフィン微多孔膜側に改質多孔層面が残存する場合があるがこの場合も改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の剥離強度として算出した。

[0132] (15) 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ータの微多孔膜Bの面を下にして重ね合わせた。次いで、上から（微多孔膜A側から）ポリカーボネート試薬100μLの液滴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（BL）を求めた。微多孔膜

Aのみについても同様に測定した（AL）。BL－AL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し、次の基準により判定した。

判定基準

- L \geq 5 mm 極めて良好
 5 mm > L \geq 3 mm 良好
 3 mm > L \geq 0 mm 不良

[0133]（実施例1）

質量平均分子量（Mw）が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）30質量%と、Mwが 2.8×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）70質量%とからなるポリエチレン（PE）組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEからなるPE組成物について測定した ΔH_m （ $\leq 125^\circ\text{C}$ ）は11%であり、T（50%）は134.7 $^\circ\text{C}$ であり、結晶分散温度は100 $^\circ\text{C}$ であった。

[0134] UHMWPE及びHDPEのMwは以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により求めた（以下同じ）。

- ・測定装置：Waters Corporation製GPC-150C
- ・カラム：昭和電工（株）製“Shodex”（登録商標）UT806M
- ・カラム温度：135 $^\circ\text{C}$
- ・溶媒（移動相）：o-ジクロロベンゼン
- ・溶媒流速：1.0 mL/min
- ・試料濃度：0.1質量%（溶解条件：135 $^\circ\text{C}$ /1h）
- ・インジェクション量：500 μL
- ・検出器：Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター

・検量線：単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、所定の換算定数を用いて作成した。

[0135] 得られた混合物 25 質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量 $Q : 54 \text{ kg/h}$ ）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 75 質量部を供給し、スクリュ回転数 N_s を 180 rpm に保持しながら、 210°C の温度で溶融混練して（ $Q/N_s : 0.3 \text{ kg/h/rpm}$ ）、ポリエチレン溶液を調製した。

[0136] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機から T ダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、 50°C に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により 116°C で MD 方向及び TD 方向ともに 5 倍となるように、両方向ともに $20\%/秒$ の速度で同時二軸延伸した。続いて、TD 方向に 127°C 、延伸倍率 1.4 倍で再延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板（サイズ： $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 、アルミニウム製）に固定し、 25°C に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、 100 rpm で 3 分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して 127°C で 10 分間熱固定処理することにより厚さ $9 \mu\text{m}$ ポリオレフィン微多孔膜（a）を作製した。

[0137] [ワニスの調整]

フッ素系樹脂溶液として、“KF ポリマー”（登録商標）# 1120（（株）クレハ製ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液（融点 175°C 、 12% N-メチルピロリドン溶液））を用いた。ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液及び平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドンをそれぞれ $14 : 19 : 67$ の重量比率で配合し、酸化ジルコニウムビーズ（東レ（株）製、“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 $5 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ワニス（a）を調合した。溶液成分中のフッ素樹脂濃度は 2.1% であり、フッ

素樹脂（固形分）と粒子の重量比は8：92であった。また、ワニスは塗工時まで極力外気に触れないように密閉保管した。

[0138] 〔改質多孔層の積層〕

前記ワニス（a）をグラビアコート法にてポリオレフィン微多孔膜（a）の片面に塗布し、温度25℃、絶対湿度1.8g/m³の低湿度ゾーンを8秒間、引き続き温度25℃、絶対湿度12g/m³の高湿度ゾーンを5秒間で通過させた。次いで、N-メチル-2-ピロリドンを含む5重量%の水溶液中（凝固槽）に進入させ、純水で洗浄した後、70℃の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥して最終厚み11μmの電池用セパレータを得た。

[0139] （実施例2）

質量平均分子量（Mw）が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）30質量%と、Mwが 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）70質量%とからなるポリエチレン（PE）組成物100質量部に、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEからなるPE組成物について測定した ΔH_m （ $\leq 125^\circ\text{C}$ ）は14%であり、T（50%）は132.5℃であった。

[0140] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量Q：120kg/h）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリュ回転数Nsを400rpmに保持しながら、210℃の温度で溶融混練して（Q/Ns：0.3kg/h/rpm）、ポリエチレン溶液を調製した。

[0141] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機からTダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、50℃に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により114℃でMD方向及びTD方向ともに5倍となるように、両方向ともに20%/秒の速度で同時二軸延伸し、ゲル

状シートを得た。このゲル状シートを枠板（サイズ：30cm×30cm、アルミニウム製）に固定し、25℃に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、100rpmで3分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して126℃で10分間熱固定処理することにより厚さ16μmのポリオレフィン微多孔膜（b）を作製した。ポリオレフィン微多孔膜（b）の片面に実施例1と同様の方法で改質多孔層を積層させ、最終厚み18μmの電池用セパレータを得た。

[0142]（実施例3）

質量平均分子量（Mw）が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）20質量%と、Mwが 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）80質量%とからなるポリエチレン（PE）組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEからなるPE組成物について測定した ΔH_m （ $\leq 125^\circ\text{C}$ ）は16%であり、T（50%）は132.9℃であった。

[0143] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量Q：72kg/h）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリュ回転数Nsを240rpmに保持しながら、210℃の温度で溶融混練して（Q/Ns：0.3kg/h/rpm）、ポリエチレン溶液を調製した。

[0144] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機からTダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、50℃に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により118℃でMD方向及びTD方向ともに5倍となるように、両方向ともに20%/秒の速度で同時二軸延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板（サイズ：30cm×30cm、アルミニウム製）に固定し、25℃に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸

漬し、100rpmで3分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して119℃で10分間熱固定処理することにより厚さ12 μ mのポリオレフィン微多孔膜(c)を作製した。ポリオレフィン微多孔膜(c)の片面に改質多孔層を積層させた以外は実施例1と同様の方法で最終厚み14 μ mの電池用セパレータを得た。

[0145] (実施例4)

フッ素樹脂溶液とアルミナ粒子とN-メチル-2-ピロリドンの配合比を16:19:65(ワニス(b))とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。溶液成分中のフッ素系樹脂の濃度は2.4%であり、フッ素系樹脂(固形分)と粒子の重量比は9:91であった。

[0146] (実施例5)

フッ素樹脂溶液とアルミナ粒子とN-メチル-2-ピロリドンの配合比を10:14:76(ワニス(c))とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。溶液成分中のフッ素系樹脂の濃度は1.4%であり、フッ素系樹脂(固形分)と粒子の重量比は8:92であった。

[0147] (実施例6)

低湿度ゾーンの絶対湿度を4.0g/m³とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0148] (実施例7)

低湿度ゾーンの絶対湿度を5.5g/m³とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0149] (実施例8)

高湿度ゾーンの絶対湿度を7.0g/m³とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0150] (実施例9)

高湿度ゾーンの絶対湿度を16.0g/m³とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0151] (実施例10)

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 のUHMWPE20質量%と、 M_w が 3.0×10^5 のHDPE80質量%からなり、 ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$)が16%で、 $T(50\%)$ が 132.9°C のポリエチレン組成物を用い、ゲル状シートを 114°C で延伸し、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜(d)を作製した。ポリオレフィン微多孔膜(d)の片面に改質多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。

[0152] (実施例11)

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.0×10^6 のUHMWPE30質量%、及び M_w が 2.8×10^5 のHDPE70質量%からなり、 ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$)が11%で、 $T(50\%)$ が 134.7°C のポリエチレン組成物を用い、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜(e)を作製した。ポリオレフィン微多孔膜(e)の片面に改質多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。

[0153] (実施例12)

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 のUHMWPE20質量%、及び M_w が 3.0×10^5 のHDPE80質量%からなり、 ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$)が24%で、 $T(50\%)$ が 133.5°C のポリエチレン組成物を用い、延伸速度を100%にし、再延伸せず、かつ熱固定処理温度を 120°C とし、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜(f)を作製した。ポリオレフィン微多孔膜(f)の片面に改質多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。

[0154] (実施例13)

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、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0155] (比較例1)

改質多孔層を積層させず、実施例1で得られたポリオレフィン微多孔膜を

電池用セパレータとした。

[0156] (比較例2)

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において M_w が 2.2×10^6 のUHMWPE 30質量%、及び M_w が 3.0×10^5 のHDPE 70質量%とからなるポリエチレン(PE)組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEからなるPE組成物について測定した ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$)は9%で、 $T(50\%)$ が 135.9°C であった。

[0157] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し(ポリエチレン組成物の投入量 $Q: 54\text{ kg/h}$)、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリュ回転数 N_s を 180 rpm に保持しながら、 210°C の温度で溶融混練して($Q/N_s: 0.3\text{ kg/h/rpm}$)、ポリエチレン溶液を調製した。

[0158] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機からTダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、 50°C に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により 114°C でMD方向及びTD方向ともに5倍となるように、両方向ともに $20\%/秒$ の速度で同時二軸延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板(サイズ: $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 、アルミニウム製)に固定し、 25°C に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、 100 rpm で3分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して 126°C で10分間熱固定処理することにより厚さ $9\text{ }\mu\text{m}$ のポリオレフィン微多孔膜(g)を作製した。ポリオレフィン微多孔膜(g)の片面に改質多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。

[0159] (比較例3)

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.2×10^6 のUHMW

PE 30質量%、Mwが 3.0×10^5 のHDPE 40質量%、及びMwが 2.0×10^3 の低分子量ポリエチレン30質量%とからなるポリエチレン (PE) 組成物100質量部に、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート] メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEおよび低分子量ポリエチレンからなるPE組成物について測定した ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$) は26%で、T (50%) が133.6 $^\circ\text{C}$ であった。

[0160] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し (ポリエチレン組成物の投入量 $Q: 54 \text{ kg/h}$)、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリュ回転数 N_s を180 rpmに保持しながら、210 $^\circ\text{C}$ の温度で溶融混練して ($Q/N_s: 0.3 \text{ kg/h/rpm}$)、ポリエチレン溶液を調製した。

[0161] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機からTダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、50 $^\circ\text{C}$ に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により114 $^\circ\text{C}$ でMD方向及びTD方向ともに5倍となるように、両方向ともに20%/秒の速度で同時二軸延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板 (サイズ: 30 cm \times 30 cm、アルミニウム製) に固定し、25 $^\circ\text{C}$ に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、100 rpmで3分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して118 $^\circ\text{C}$ で10分間熱固定処理することにより厚さ9 μm のポリオレフィン微多孔膜 (h) を作製した。ポリオレフィン微多孔膜 (h) の片面に改質多孔層を積層し、電池用セパレータを得た。

[0162] (比較例4)

低湿度ゾーンの絶対湿度を12.0 g/m^3 とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0163] (比較例5)

フッ素樹脂溶液、アルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドンの配合比を26:31:43（ワニス（e））とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。溶液成分中のフッ素樹脂の濃度は4.5%であり、フッ素樹脂（固形分）と粒子の重量比は9:91であった。

[0164]（比較例6）

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 のUHMWPE20質量%、 M_w が 3.0×10^5 のHDPE80質量%とからなるポリエチレン（PE）組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。PE組成物について測定した ΔH_m ($\leq 125^\circ\text{C}$)は21%で、 T_c (50%)が132.2 $^\circ\text{C}$ であった。

[0165] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量 $Q: 54 \text{ kg/h}$ ）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリュ回転数 N_s を720rpmに保持しながら、210 $^\circ\text{C}$ の温度で溶融混練して（ $Q/N_s: 0.075 \text{ kg/h/rpm}$ ）、ポリエチレン溶液を調製し、ゲル状シートを114 $^\circ\text{C}$ で延伸し、熱固定処理温度を120 $^\circ\text{C}$ とし、それ以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを得た。

[0166]（比較例7）

比較例6と同じポリエチレン混合物をスクリュ回転数 N_s に対するポリエチレン組成物の押出機への投入量 Q の比を0.6、ポリエチレン樹脂濃度を30質量%とし、ポリエチレン溶液を調製したが、均一な混練物が得られなかった。

[0167] 実施例1～13及び比較例1～7で得られた電池用セパレータの物性を表1および2に示す。表1および表2中の注（1）～（5）の意味については以下の通りである。

注：（1） M_w は質量平均分子量を表す。

(2) DSC分析により測定した結晶融解熱量 ΔH_m のうち125°Cまでの吸熱量の割合を表す。昇温速度：10°C/min。

(3) DSC分析により得られた吸熱量(J/g)が結晶融解熱量 ΔH_m の50%に達した時の温度を表す。昇温速度：10°C/min。

(4) Qは、二軸押出機へのポリエチレン組成物の投入量を表し、Nsはスクリュ回転数を表す。

(5) ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度と電池用セパレータのシャットダウン温度の差を表す。

[0168] [表1]

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
樹脂組成	UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.5×10 ⁹ 30	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 20	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 30
	HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.8×10 ⁵ 70	3.0×10 ⁵ 70	3.0×10 ⁵ 80	2.8×10 ⁵ 70	2.8×10 ⁵ 70
	低分子量PE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	— —	— —	— —	— —	— —
	$\Delta H_m(\leq 125^\circ\text{C})$ ⁽²⁾	%	11	14	16	11	11
	T(50%) ⁽³⁾	°C	134.7	132.5	132.9	134.7	134.7
	PE溶液濃度	質量%	28	25	28	28	28
製膜条件	混練条件Q ⁽⁴⁾ /Ns ⁽⁴⁾	kg/h/rpm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	延伸温度	°C	116	114	118	116	116
	延伸倍率(MD×TD)		5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
	変形速度	%/sec	20	20	20	20	20
	再延伸温度	°C	127	—	—	127	127
	再延伸方向		TD	—	—	TD	TD
	再延伸倍率		1.4	—	—	1.4	1.4
	熱固定処理温度	°C	127	126	119	127	127
	熱固定処理時間	min	10	10	10	10	10
	ポリオレフィン微多孔膜の物性	平均膜厚	μm	9	16	12	9
平均孔径		μm	0.13	0.10	0.12	0.13	0.13
透気抵抗度		sec/100ccAir	70	380	170	70	70
突刺強度		mN/20μm	2255	4951	2255	2255	2255
引張破断強度(MD)		kPa	118660	132500	111796	118660	118660
引張破断強度(TD)		kPa	147100	115840	78453	147100	147100
引張破断伸度(MD)		%	130	210	170	130	130
引張破断伸度(TD)		%	105	290	200	105	105
シャットダウン開始温度		°C	124.5	124.4	124.5	124.5	124.5
シャットダウン速度		sec/100cc/°C	14100	14000	14100	14100	14100
シャットダウン温度		°C	134.7	133.9	133.7	134.7	134.7
収縮率(TD)		%	5	14	11	5	5
塗工方法	メルトダウン温度	°C	161.9	162.3	162.1	161.9	161.9
	ワニス		a	a	a	b	c
	加温条件(低加湿ゾーン)	g/m ³	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
電池用セパレータの物性	加温条件(高加湿ゾーン)	g/m ³	12	12	12	12	12
	塗工厚	μm	2	2	2	2	2
	平均膜厚	μm	11	18	14	11	11
	absT(1200)		0.016	0.031	0.024	0.023	0.012
	absR(1200)		0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
	シャットダウン温度	°C	136.1	134.5	134.9	136.4	136.5
	シャットダウン温度差 ⁽⁶⁾	°C	1.4	0.6	1.2	1.7	1.8
	メルトダウン温度	°C	>200	>200	>200	>200	>200
	耐熱性(収縮率)	%	1.5	1.7	1.6	1.4	1.7
	電極密着性		良好	良好	良好	良好	良好
改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の接着性	N/25mm		1.5	1.7	1.6	1.7	1.2
	電解液浸透性	%	極めて良好	極めて良好	極めて良好	極めて良好	極めて良好

[0169] [表2]

【表 2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	
樹脂組成	UIMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁵
		質量%	30	30	30	30	20
	HDPE	Mw ⁽¹⁾	2.8×10 ⁵	2.8×10 ⁵	2.8×10 ⁵	2.8×10 ⁵	3.0×10 ⁵
		質量%	70	70	70	70	80
	低分子量PE	Mw ⁽¹⁾	—	—	—	—	—
	質量%	—	—	—	—	—	
	ΔHm(≤125℃) ⁽²⁾	%	11	11	11	11	16
	T(50%) ⁽³⁾	℃	134.7	134.7	134.7	134.7	132.9
製膜条件	PE溶液濃度	質量%	28	28	28	28	25
	混練条件Q ⁽⁴⁾ /Ns ⁽⁴⁾	kg/h/rpm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	延伸温度	℃	116	116	116	116	114
	延伸倍率(MD×TD)		5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
	変形速度	%/sec	20	20	20	20	20
	再延伸温度	℃	127	127	127	127	127
	再延伸方向		TD	TD	TD	TD	TD
	再延伸倍率		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	熱固定処理温度	℃	127	127	127	127	127
	熱固定処理時間	min	10	10	10	10	10
ポリオレフィン微多孔膜の物性	平均膜厚	μm	9	9	9	9	9
	平均孔径	μm	0.13	0.13	0.13	0.13	0.10
	透気抵抗度	sec/100ccAir	70	70	70	70	350
	突刺強度	mN/20μm	2255	2255	2255	2255	4658
	引張破断強度(MD)	kPa	118660	118660	118660	118660	123680
	引張破断強度(TD)	kPa	147100	147100	147100	147100	108000
	引張破断伸度(MD)	%	130	130	130	130	230
	引張破断伸度(TD)	%	105	105	105	105	310
	シャットダウン開始温度	℃	124.5	124.5	124.5	124.5	124.3
	シャットダウン速度	sec/100cc/℃	14100	14100	14100	14100	14700
シャットダウン温度	℃	134.7	134.7	134.7	134.7	133.8	
取縮率(TD)	%	5	5	5	5	12	
メルトダウン温度	℃	161.9	161.9	161.9	161.9	160.7	
塗工方法	ワニス	a	a	a	a	a	
	加湿条件(低加湿ゾーン)	g/m ³	4	5.5	1.8	1.8	1.8
	加湿条件(高加湿ゾーン)	g/m ³	12	12	7	16	12
	塗工厚	μm	2	2	2	2	2
電池用セパレータの物性	平均膜厚	μm	11	11	11	11	11
	absT(1200)		0.015	0.014	0.016	0.017	0.017
	absR(1200)		0.001	0.001	0.002	0.002	0.005
	シャットダウン温度	℃	135.7	135.3	136.1	136.1	135.2
	シャットダウン温度差 ⁽⁵⁾	℃	1.0	0.6	1.4	1.4	1.4
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200	>200
	耐熱性(取縮率)	%	2.3	2.5	1.5	1.5	1.9
	電極密着性		良好	良好	良好	良好	良好
改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の接着性	N/25mm	1.1	1.0	1.8	1.5	1.5	
電解液浸透性	%	極めて良好	良好	極めて良好	極めて良好	極めて良好	

[0170]

[表3]

[表3]

		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 1	比較例 2	
樹脂組成	UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.0×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 20	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 30	2.2×10 ⁶ 30
	HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.8×10 ⁵ 70	3.0×10 ⁵ 80	2.8×10 ⁵ 70	2.8×10 ⁵ 70	3.0×10 ⁵ 70
		低分子量PE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	— —	— —	— —	— —
	ΔHm(≤125℃) ⁽²⁾	%	11	24	11	11	9
	T(50%) ⁽³⁾	℃	134.7	133.5	134.7	134.7	135.9
	製膜条件	PE溶液濃度	質量%	28	28	28	28
混練条件Q ⁽⁴⁾ /Ns ⁽⁴⁾		kg/h/rpm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
延伸温度		℃	116	116	116	116	114
延伸倍率(MD×TD)			5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
変形速度		%/sec	20	100	20	20	20
再延伸温度		℃	127	—	127	127	—
再延伸方向			TD	—	TD	TD	—
再延伸倍率			1.4	—	1.4	1.4	—
熱固定処理温度		℃	127	120	127	127	126
熱固定処理時間		min	10	10	10	10	10
ポリオレフィン微多孔膜の物性	平均膜厚	μm	9	9	9	9	9
	平均孔径	μm	0.1	0.09	0.13	0.13	0.1
	透気抵抗度	sec/100ccAir	345	400	70	70	380
	突刺強度	mN/20μm	5000	5020	2255	2255	4708
	引張破断強度(MD)	kPa	131520	127600	118660	118660	127600
	引張破断強度(TD)	kPa	117800	117800	147100	147100	113880
	引張破断伸度(MD)	%	210	180	130	130	190
	引張破断伸度(TD)	%	280	250	105	105	230
	シャットダウン開始温度	℃	125.2	123.9	124.5	124.5	126.8
	シャットダウン速度	sec/100cc/℃	19800	14000	14100	14100	7900
シャットダウン温度	℃	134.9	133.6	134.7	134.7	136.6	
収縮率(TD)	%	15	27	5	5	19	
メルトダウン温度	℃	159.6	160.4	161.9	161.9	157.5	
塗工方法	ワニス		a	a	d	—	a
	加湿条件(低加湿ゾーン)	g/m ³	1.8	1.8	1.8	—	1.8
	加湿条件(高加湿ゾーン)	g/m ³	12	12	12	—	12
	塗工厚	μm	2	2	2	—	2
電池用セパレータの物性	平均膜厚	μm	11	11	11	9	11
	absT(1200)		0.020	0.021	0.015	0.000	0.021
	absR(1200)		0.004	0.005	0.001	0.000	0.005
	シャットダウン温度	℃	135.2	135.0	135.5	134.7	142.3
	シャットダウン温度差 ⁽⁵⁾	℃	0.3	1.4	0.8	0	5.7
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200	>200
	耐熱性(収縮率)	%	2.4	6.3	2.0	5	4.0
	電極密着性		良好	良好	良好	不良	良好
改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の接着性	N/25mm	1.5	1.5	1.2	—	1.5	
電解液浸透性	%	極めて良好	極めて良好	極めて良好	不良	極めて良好	

[0171]

[表4]

【表4】

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7		
樹脂組成	UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.2×10 ⁹ 30	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 30	2.5×10 ⁶ 20	2.5×10 ⁶ 20	
	HDPE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	3.0×10 ⁹ 40	2.8×10 ⁵ 70	2.8×10 ⁵ 70	3.0×10 ⁵ 80	3.0×10 ⁵ 80	
		低分子量PE	Mw ⁽¹⁾ 質量%	2.0×10 ³ 30	— —	— —	— —	— —
	ΔHm(≤125℃) ⁽²⁾		%	26	11	11	21	21
	T(50%) ⁽³⁾		℃	133.6	134.7	134.7	132.2	132.2
	PE溶液濃度		質量%	25	28	28	25	30
製膜条件	混練条件Q ⁽⁴⁾ /Ns ⁽⁴⁾	kg/h/rpm	0.3	0.3	0.3	0.075	0.6	
	延伸温度	℃	114	116	116	114	114	
	延伸倍率(MD×TD)		5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	
	変形速度	%/sec	20	20	20	20	20	
	再延伸温度	℃	—	127	127	127	127	
	再延伸方向		—	TD	TD	TD	TD	
	再延伸倍率		—	1.4	1.4	1.4	1.4	
	熱固定処理温度	℃	118	127	127	120	120	
	熱固定処理時間	min	10	10	10	10	10	
	ポリオレフィン微多孔膜の物性	平均膜厚	μm	9	9	9	21	—
平均孔径		μm	0.08	0.13	0.13	0.08	—	
透気抵抗度		sec/100ccAir	490	70	70	498	—	
突刺強度		mN/20μm	4196	2255	2255	3254	—	
引張破断強度(MD)		kPa	112900	118660	118660	80360	—	
引張破断強度(TD)		kPa	95250	147100	147100	64680	—	
引張破断伸度(MD)		%	190	130	130	70	—	
引張破断伸度(TD)		%	270	105	105	110	—	
シャットダウン開始温度		℃	122.8	124.5	124.5	121.5	—	
シャットダウン速度		sec/100cc/℃	7800	14100	14100	9700	—	
シャットダウン温度		℃	134.2	134.7	134.7	132.8	—	
収縮率(TD)		%	29	5	5	10	—	
メルトダウン温度		℃	148.4	161.9	161.9	144.4	—	
塗工方法	ワニス		a	a	e	a	—	
	加湿条件(低加湿ゾーン)	g/m ³	1.8	12	1.8	1.8	—	
	加湿条件(高加湿ゾーン)	g/m ³	12	12	12	12	—	
	塗工厚	μm	2	2	2	2	—	
電池用セパレータの物性	平均膜厚	μm	11	11	11	23	—	
	absT(1200)		0.025	0.008	0.034	0.035	—	
	absR(1200)		0.008	0.000	0.032	0.002	—	
	シャットダウン温度	℃	140.3	136	139.5	137.7	—	
	シャットダウン温度差 ⁽⁶⁾	℃	6.1	1.3	4.8	4.9	—	
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200	—	
	耐熱性(収縮率)	%	5.8	1.4	1.4	1.9	—	
	電極密着性		良好	良好	良好	良好	—	
改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の接着性	N/25mm	1.5	0.6	2.2	2	—		
電解液浸透性	%	極めて良好	不良	極めて良好	極めて良好	—		

[0172] 表1、2から、実施例1～13のポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン開始温度が130℃以下であり、シャットダウン速度が10,000sec/100cc/℃以上であり、シャットダウン温度が135℃以下であり、シャットダウン特性及びメルトダウン特性を有することが分かる。さらに透過性及び機械的強度にも優れている。このポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した電池用セパレータはポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度と電池用セパレータのシャットダウン温度の差が小さく、耐熱性も極めて優れていることが分かる。

[0173] これに対して、比較例1の電池用セパレータは改質多孔層を積層していないため、電極接着性に劣り、比較例2、3のポリオレフィン微多孔膜はシャットダウン速度が8,000sec/100cc/°C以下と劣っており、このポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した電池用セパレータはポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度にくらべ、大幅に高くなっている。

[0174] 本発明による電池用セパレータは、優れた電極接着性を有し、且つ、優れたシャットダウン特性を有する電池用セパレータであり、特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 厚さ $16 \mu\text{m}$ 以下のポリオレフィン微多孔膜にフッ素系樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む改質多孔層が片面に積層された電池用セパレータであって、前記ポリオレフィン微多孔膜の (a) シャットダウン温度 ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ に達する温度) が 135°C 以下であり、(b) 透気抵抗度変化率 (前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配) が $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}/^\circ\text{C}$ 以上であり、且つ、式1および式2を満足する電池用セパレータ。

$$0.01 \leq \text{abs}T(1200) \leq 0.30 \dots \text{式1}$$

$\text{abs}T(1200)$: 改質多孔層をポリオレフィン微多孔膜から剥離した時の赤外線分光測定 (透過法) による $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを有する吸収のポリオレフィン微多孔膜の厚さ $10 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度

$$0.001 \leq \text{abs}R(1200) \leq 0.030 \dots \text{式2}$$

$\text{abs}R(1200)$: ポリオレフィン微多孔膜の反改質多孔層面側の赤外線分光測定 (反射法) による $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近最大ピークの吸光度

[請求項2] ポリオレフィン微多孔膜が 130°C における横方向の収縮率 (2 gf の荷重及び $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熱機械分析により測定) が 20% 以下である請求項1に記載の電池用セパレータ。

[請求項3] ポリオレフィン微多孔膜と改質多孔層の剥離強度が $1.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$ 以上である請求項1または2の電池用セパレータ。

[請求項4] ポリオレフィン微多孔膜がポリエチレンからなる請求項1から3のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。

[請求項5] 無機粒子または架橋高分子粒子の含有量は改質多孔層の 80 重量%以

上、97重量%以下である請求項1から4のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。

[請求項6] 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1～5いずれか1つに記載の電池用セパレータ。

[請求項7] 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から選ばれる少なくとも一種である請求項1～5のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1つの電池用セパレータの製造方法であって、以下の工程を含む電池用セパレータの製造方法。

(1) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量が20%以下で、吸熱量が結晶融解熱量の50%に達した時の温度が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリュ回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が $0.1\sim 0.55\text{ kg/h}/\text{rpm}$ となるように溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

(2) 前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成する工程

(3) 前記ゲル状シートを延伸前の長さ100%当たり $1\sim 80\%/$ 秒の速度で延伸する工程

(4) 延伸したゲル状シートから前記成膜用溶剤を除去する工程

(5) 前記成膜用溶剤が除去されたゲル状シートを乾燥し、ポリオレフィン微多孔膜を得る工程

(6) 前記ポリオレフィン微多孔膜上にフッ素系樹脂と無機粒子又は架橋高分子粒子を含み、且つ前記無機粒子又は架橋高分子粒子を除いた時の溶液成分中のフッ素系樹脂濃度が0.5重量%以上、2.5重量%以下であるワニス塗布する工程

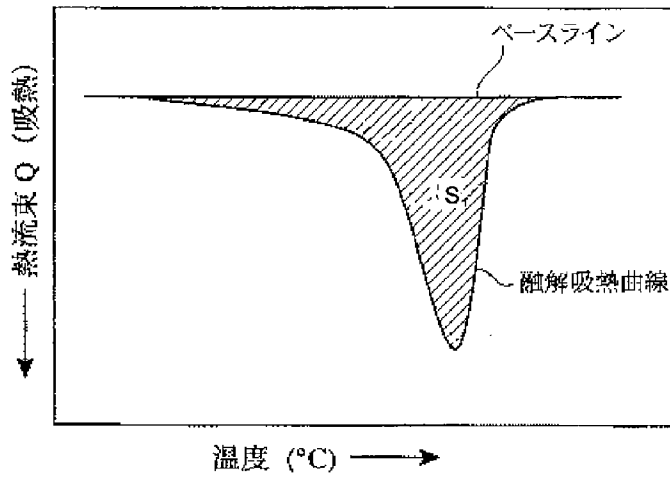
(7) ワニスを塗布したポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が $6 \text{ g} / \text{m}^3$ 未満の低湿度ゾーンに通過させる工程

(8) 前記低湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、絶対湿度が $6 \text{ g} / \text{m}^3$ 以上の高湿度ゾーンに通過させる工程

(9) 前記高湿度ゾーンに通過させたポリオレフィン微多孔膜を、凝固浴に浸漬させてフッ素系樹脂を含む塗布層を改質多孔層に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程

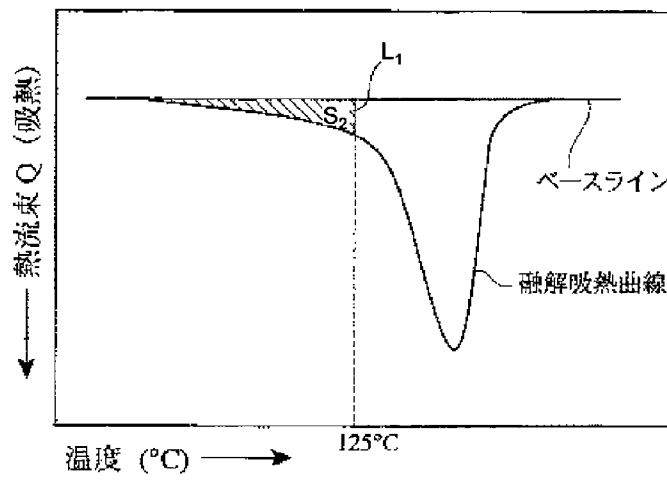
[図1]

【図1】



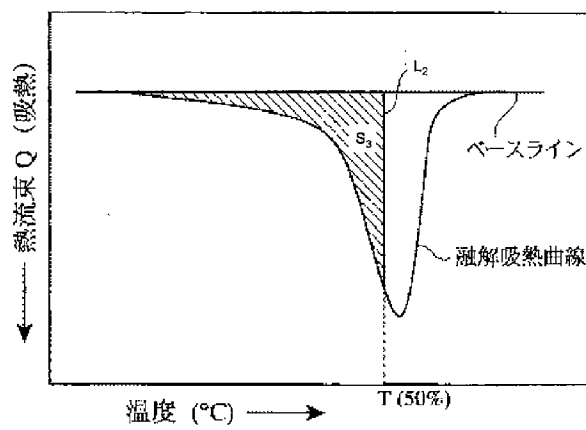
[図2]

【図2】



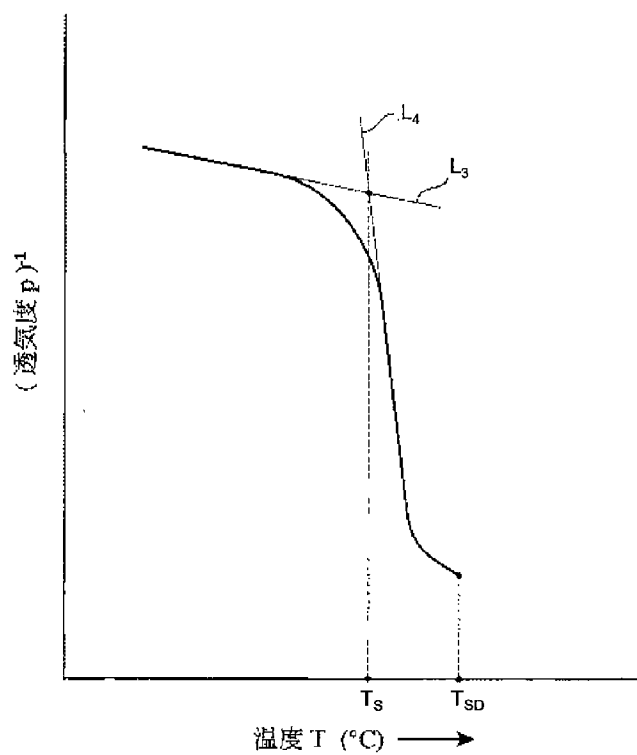
[図3]

【図3】



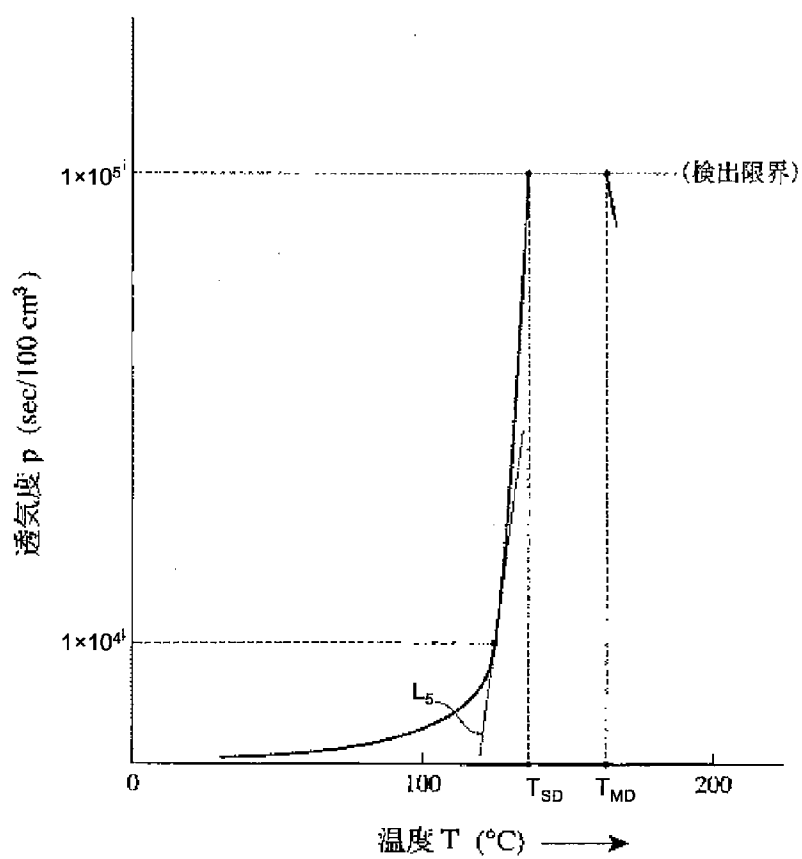
[図4]

[図4]



[図5]

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(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, B32B5/32, B32B27/30, B32B27/32

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2012-61791 A (Toray Industries, Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-43762 A (Toray Industries, Inc.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2011/161837 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 December 2011 (29.12.2011), entire text & US 2013/0101889 A1 & EP 2586611 A1 & CN 102958694 A	1-8

 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

18 March, 2014 (18.03.14)

Date of mailing of the international search report

01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053125

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 2007/060991 A1 (Tonen Chemical Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text & JP 5250263 B & US 2009/0042008 A1 & EP 1956040 A1 & CN 101313016 A & KR 10-2008-0077972 A	1-8
P,A	WO 2013/153954 A1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 5387871 B1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 15 January 2014 (15.01.2014), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 5296917 B1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 25 September 2013 (25.09.2013), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16, B32B5/32, B32B27/30, B32B27/32		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	JP 2012-61791 A (東レ株式会社) 2012.03.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-43762 A (東レ株式会社) 2012.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/161837 A1 (東レ株式会社) 2011.12.29, 全文 & US 2013/0101889 A1 & EP 2586611 A1 & CN 102958694 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 18.03.2014	国際調査報告の発送日 01.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大久保 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 4 4 6

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 2007/060991 A1 (東燃化学株式会社) 2007.05.31, 全文 & JP 5250263 B & US 2009/0042008 A1 & EP 1956040 A1 & CN 101313016 A & KR 10-2008-0077972 A	1-8
P, A	WO 2013/153954 A1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 2013.10.17, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 5387871 B1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 2014.01.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 5296917 B1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 2013.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-8