(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
2015 年 7 月 16 日(16.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/104964 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083302

(22) 国際出願日: 2014 年 12 月 16 日(16.12.2014)

(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 2014-003320 2014 年 1 月 10 日(10.01.2014) 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内 Tochigi (JP). 又野　孝一 (MATANO, Koichi); 〒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内 Tochigi (JP).

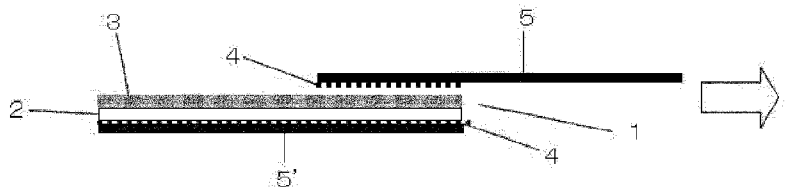
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, ST, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

(54) 発明の名称 : 電池用セパレータ及びその製造方法



(57) **Abstract**: [Problem] To provide: a multilayer porous membrane which has an extremely high peel strength between a polyolefin porous membrane and a modified porous layer and is suitable for high-speed processing; and a separator for batteries, which exhibits extremely excellent adhesion to an electrode. [Solution] A separator for batteries, which is characterized by comprising at least: a polyolefin porous membrane wherein projections formed of a polyolefin and satisfying 5 μm ≤ W ≤ 50 μm (W is the size of each projection) and 0.5 μm ≤ H (H is the height of each projection) are randomly scattered about on one surface at a density of from 3 projections/cm^2 to 200 projections/cm^2 (inclusive); and a modified porous layer which is laminated on the surface having the projection of the polyolefin porous membrane and contains a fluorine-based resin and inorganic particles. This separator for batteries is also characterized in that the content of the inorganic particles relative to the total amount of the fluorine-based resin and the inorganic particles in the modified porous layer is 40% by weight or more but less than 80% by weight.

(57) 要約: 【課題】本発明は、ポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との剥離強度が極めて高く、高速加工に適した積層多孔質膜、及び電極との密着性に極めて優れた電池用セパレータを提供する。【解決手段】ポリオレフィンからなる５μｍ≦Ｗ≦５０μｍ（Ｗは突起の大きさ）および０．５μｍ≦Ｈ（Ｈは突起の高さ）をみたす突起が、３個／ｃｍ^{2}以上、２００個／ｃｍ^{2}以下で片面に不規則に点在するポリオレフィン多孔質膜と該ポリオレフィン多孔質膜の前記突起を有する面に積層されたフッ素系樹脂と無機粒子を含む改質多孔層とを少なくとも有し、前記改質多孔層のフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量が４０重量%以上、８０重量%未満であることを特徴とする電池用セパレータ。

WO 2015/104964 A1

明　細　書

発明の名称 ： 電池用セパレータ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、改質多孔層の積層に適したポリオレフィン多孔質膜と電極密着性に優れた改質多孔層とを少なくとも有する電池用セパレータに関する。特に、リチウムイオン電池用セパレータとして有用な電池用セパレータである。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂からなる微多孔膜は、物質の分離膜や選択透過膜及び隔離膜等として広く用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル－水素電池、ニッケル－カドミウム電池やポリマー電池に用いる電池用セパレータ、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等などである。特にリチウムイオン二次電池用セパレータとしては、電解液含浸によりイオン透過性を有し、電気絶縁性、電池異常昇温時に１２０～１５０℃程度の温度において電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を備えているポリエチレン製多孔質膜が好適に使用されている。しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、膜の収縮により破膜を生じることがある。この現象はポリエチレン製多孔質膜に限定された現象ではなく、他の熱可塑性樹脂を用いた多孔質膜の場合においても、その多孔質膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。

[0003] 特にリチウムイオン電池用セパレータは電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、溶融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。さらに、電池のサイクル特性向上のためにセパレータと電極材料との密着性向上や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、これまでに多孔質膜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。改質多孔層を構成する樹脂としては耐熱性及び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、電極密着性に優れるフッ素系樹脂などが好適に用いられている。なお、本発明でいう改質多孔層とは、耐酸化性、電極材料との密着性、電解液浸透性などの機能を少なくとも一つ以上付与または向上させる樹脂を含む層をいう。

[0004] 特許文献１では、厚み９μｍのポリエチレン製多孔質膜にポリフッ化ビニリデンと無機粒子（質量比１５：８５）のワニスを塗布し、ポリフッ化ビニリデンの一部がポリエチレン製多孔膜の細孔に適度に食い込みアンカー効果を発現させることによって、ポリエチレン製多孔膜と塗布層界面での剥離強度（Ｔ型剥離強度）が１．０～５．３Ｎ／２５ｍｍの複合多孔質膜を開示している。

[0005] 特許文献２では、厚みが１６μｍのコロナ放電処理されたポリエチレン製多孔質膜に自己架橋性のアクリル樹脂と板状ベーマイトを含む耐熱多孔層を設け、ポリエチレン製多孔質膜と耐熱多孔層の１８０°での剥離強度（Ｔ型剥離強度）が１．１～３．０Ｎ／１０ｍｍのセパレータを開示している。

[0006] 特許文献３の実施例１では、粘度平均分子量（Ｍｖ）２０万のポリエチレン４７．５質量部とＭｖ４０万のポリプロピレン２．５質量部と酸化防止剤からなる組成物５０質量部、及び流動パラフィン５０質量部からなるポリエチレン樹脂溶液を押出機から２００℃で押出し、２５℃に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状成形物を得て、次いで７×６．４倍になるように二軸延伸を行い、ポリオレフィン樹脂多孔膜を得る。次いでこのポリオレフィン樹脂多孔質膜の表面にポリビニルアルコール、アルミナ粒子からなる塗布層を積層して得た多層多孔質膜が開示されている。

[0007] 特許文献４の実施例６では、重量平均分子量（Ｍｗ）４１５万とＭｗ５６万、重量比１：９のポリエチレン組成物３０重量％と流動パラフィンとデカリンの混合溶媒７０重量％のポリエチレン樹脂溶液を押出機から１４８℃で押出し、水浴中で冷却し、ゲル状成形物を得て、次いで５．５×１１．０倍になるように二軸延伸を行い、ポリエチレン多孔質膜を得る。次いでさらに

このポリエチレン多孔質膜表面にメタ型全芳香族ポリアミドとアルミナ粒子からなる塗布層を積層して得た非水系二次電池用セパレータを開示している。

[0008] 特許文献５の実施例１では、粘度平均分子量（Ｍｖ）７０万のホモポリマーのポリエチレン４７質量部とＭｖ２５万のホモポリマーのポリエチレン４６質量部とＭｖ４０万のホモポリマーのポリプロピレン７質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物９９重量％に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を１重量％添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドしたポリエチレン組成物を溶融混練し、表面温度２５℃に制御された冷却ロール上に押出しキャストすることにより、厚さ２０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得て、次いで７×７倍になるように二軸延伸を行なって得たポリエチレン多孔質膜に焼成カオリンとラテックスの水分散液を塗工することによって得られる多層多孔膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１２－０４３７６２号公報

特許文献2：再公表２０１０－１０４１２７号公報

特許文献3：特許第４９３１０８３号公報

特許文献4：特許第４４６００２８号公報

特許文献5：特開２０１１－０００８３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 今後、電池容量の向上のため、電極シートのみならず、セパレータにおいても容器内に充填できる面積を増加させる必要があり、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、多孔質膜の薄膜化が進むと

平面方向に変形しやすくなるため、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、薄膜の多孔質膜に改質多孔質層を積層した電池用セパレータは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。

[0011] また、低コスト化に対応するため、電池組み立て工程を高速化することが予想される。このような高速加工においても改質多孔層の剥離等のトラブルが少ないセパレータを得るために、ポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との間に高速加工に耐えうる高い密着性が求められる。一方で、密着性の向上を図るために基材となるポリオレフィン多孔質膜に改質多孔層に含まれる樹脂を十分に浸透させると、透気抵抗度の上昇幅が大きくなってしまうという問題がある。

[0012] 今後急速に進むであろう低コスト化や高容量化に伴う、高速加工化、セパレータの薄膜化の要求に対して、上記従来の技術ではスリット加工や電池組み立て加工中に局所的に改質多孔層が剥離しやすいため、安全性を確保することはますます困難となることが予想される。特に、基材となるポリオレフィン樹脂多孔質膜が薄くなれば改質多孔層のポリオレフィン樹脂多孔質膜に対する十分なアンカー効果が得にくくなるため、いっそう安全性の確保は困難となる。

[0013] 本発明者らは電池用セパレータが今後ますます薄膜化と低コスト化が進んだ場合を想定し、ポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との剥離強度が極めて高いためスリット工程や電池組み立て工程における高速加工においても改質多孔層が剥離しにくく、さらに電極との密着性が極めて優れる電池用セパレータの提供を目指したものである。

本明細書でいう、ポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との剥離強度とは、以下の方法により測定される値である（以下、０°剥離強度という場合がある。）。

図１に、引張試験機（図示しない）によって引っ張った状態のポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層の積層試料の側面の様子を模式的に示している。１が積層試料、２がポリオレフィン多孔質膜、３が改質多孔層、４が両面粘

着テープ、５及び５’がアルミニウム板であり、図中の矢印が引張方向である。大きさ５０ｍｍ×２５ｍｍ、厚さ０．５ｍｍのアルミニウム板（５）に同じ大きさの両面粘着テープ（４）を貼り付け、その上に幅５０ｍｍ×長さ１００ｍｍに切り出した試料（１）（積層多孔質膜）のポリオレフィン多孔質膜（２）の面を前記アルミニウム板（５）の２５ｍｍ長さの片辺の端から４０ｍｍが重なるように貼り付け、はみ出た部分を切り取る。次いで、長さ１００ｍｍ、幅１５ｍｍ、厚さ０．５ｍｍのアルミニウム板（５’）の片面に両面粘着テープを貼り付け、前記アルミニウム板（５）の２５ｍｍ長さの試料側の片辺の端から２０ｍｍが重なるように貼り付ける。その後、アルミニウム板（５）とアルミニウム板（５’）を平行に反対方向に引張試験機を用いて、引張速度１０ｍｍ／ｍｉｎで引っ張り、改質多孔層が剥離したときの強度を測定する。本評価方法で剥離強度が１３０Ｎ／１５ｍｍ以上であれば、ポリオレフィン多孔質膜の厚さが１０μｍ以下のような場合であっても、積層された改質多孔層が搬送中、あるいは加工中に剥がれ現象はほとんど生じない。

剥離強度の測定法として従来から用いられているＴ型剥離強度または１８０°での剥離強度は、ポリエチレン製多孔膜から塗布層をポリエチレン製多孔膜表面に対して垂直または垂直から斜め後方に引きはがす時の剥離力である。本評価方法によれば、これら従来の評価方法に比べてスリット工程や電池組み立て工程における擦れ耐性をより実際に即して評価することができる。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するために本発明は以下の構成を有する。

（１）ポリオレフィンからなる５μｍ≦Ｗ≦５０μｍ（Ｗは突起の大きさ）および０．５μｍ≦Ｈ（Ｈは突起の高さ）をみたす突起が、３個／ｃｍ^{2}以上、２００個／ｃｍ^{2}以下で少なくとも片面に不規則に点在するポリオレフィン多孔質膜と該ポリオレフィン多孔質膜の前記突起を有する面に積層されたフッ素系樹脂と無機粒子を含む改質多孔層とを少なくとも有し、前記改質多孔

層のフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量が４０重量％以上、８０重量％未満である電池用セパレータ。

（２）前記ポリオレフィン多孔質膜の厚さが２５μｍ以下である（１）に記載の電池用セパレータ。

（３）前記無機粒子が炭酸カルシウム、アルミナ、チタニア、硫酸バリウム及びベーマイトからなる群から選ばれる少なくとも１種を含む（１）または（２）に記載の電池用セパレータ。

（４）リチウムイオン二次電池用セパレータとして用いる（１）～（３）のいずれかに記載の電池用セパレータ。

（５）（ａ）ポリエチレン樹脂に成形用溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製する工程

（ｂ）前記ポリエチレン樹脂溶液をダイより押出し、成形用溶剤が除去された表面を有する冷却ロールにて冷却し、ゲル状成形物を形成する工程

（ｃ）前記ゲル状成形物を機械方向および幅方向に延伸し、延伸成形物を得る工程

（ｄ）延伸成形物から前記成形用溶剤を抽出除去し、乾燥し、多孔質成形物を得る工程

（ｅ）多孔質成形物を熱処理し、ポリオレフィン多孔質膜を得る工程

（ｆ）前記冷却ロールが接していた面に、フッ素系樹脂と無機粒子、及び前記フッ素系樹脂を溶解または分散しうる溶媒を含む塗布液を用いて積層膜を形成し、乾燥する工程を含む（１）～（４）のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

（６）前記（ｂ）工程における成形用溶剤の除去手段がドクターブレードである（５）に記載の電池用セパレータの製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、改質多孔層との密着性が極めて優れたポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層とを少なくとも有する積層多孔質膜及、及び、当該積層多孔質膜を用いた、高速搬送時においても剥離が生じにくく、さらに電極と

の密着性が極めて優れた電池用セパレータが得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]０°剥離強度の測定方法を示す概略図。

[図2]ポリエチレン多孔質膜におけるポリエチレンの球晶構造および結晶核を示す概略図。

[図3]ポリエチレン多孔質膜におけるポリエチレンの球晶に由来するリング状痕の顕微鏡写真。

[図4]ポリエチレン樹脂溶液を押出機の先端に設置されたダイから押出し、冷却ロールで冷却しながらゲル状成形物を形成する工程を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に用いるポリオレフィン多孔質膜は、特定のポリオレフィン樹脂溶液を調整し、押出機からダイを経由して押出されたポリオレフィン樹脂溶液の冷却速度を高度に制御することで得られる、表面に適度な形状と数の突起を有するポリオレフィン多孔質膜である。さらにフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量が４０重量％以上、８０重量％未満である改質多孔層を該ポリオレフィン多孔質膜に積層することにより、ポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との間で極めて優れた剥離強度を得ることができ、さらに優れた電極密着性を具備した電池用セタレータを得ることができる。

[0018] 本発明でいう突起とは、ポリオレフィン多孔質膜に、例えば無機粒子等を添加して得られる突起とは本質的に異なる。ポリオレフィン多孔質膜に無機粒子を添加して得られる突起は通常、極めて高さが小さいものであり、同手段で高さ０．５μｍ以上の突起を形成しようとすればポリオレフィン多孔質膜の厚さと同等かそれ以上の粒径を有する粒子の添加が必要となる。しかしこのような粒子を添加するとポリオレフィン多孔質膜の強度が低下してしまい、現実的ではない。

[0019] 本発明でいう突起とは、ポリオレフィン多孔質膜の一部を適度な形状の隆起に成長させたものであり、ポリオレフィン多孔質膜の基本的な特性を低下させるものではない。

[0020] また、本発明でいう不規則に点在するとは、ポリオレフィン多孔質膜の製造に際して、延伸工程の前、あるいは後にエンボス加工ロールを通過させて得られる規則性、あるいは周期性のある配置とは明確に異なる。エンボス加工等のプレス加工は基本的に突起以外の部分を圧縮することによって突起を形成するものであり、透気抵抗度、電解液浸透性の低下を生じやすいため好ましくない。

[0021] 本発明でいう適度な形状の突起とは、大きさ５μｍ以上、５０μｍ以下で且つ、高さ０．５μｍ以上の突起を意味する。すなわち、５μｍ≦Ｗ≦５０μｍ（Ｗは突起の大きさ）、且つ０．５μｍ≦Ｈ（Ｈは突起の高さ）である。このような突起は多孔質膜に改質多孔層を積層した際、アンカーとして機能し、その結果、前記０°剥離強度の大きい積層多孔質膜が得られる。一方、高さの上限は特に限定されないが、３．０μｍもあれば十分である。十分な高さの突起が数多くあるほど前述の０°剥離強度は高くなる傾向にある。すなわち、０°剥離強度は高さ０．５μｍ以上の突起の数とその平均高さに影響される。突起の数の下限は３個／ｃｍ^2、好ましくは５個／ｃｍ^2、より好ましくは１０個／ｃｍ^{2}である。突起の数の上限は２００個／ｃｍ^2、好ましくは１５０個／ｃｍ^{2}である。突起の高さの下限は０．５μｍ、好ましくは０．８μｍ、より好ましくは１．０μｍである。

なお、本発明における突起の大きさ及び高さは、後述する測定方法で測定した値をいう。

[0022] 本発明でいう透気抵抗度の上昇幅とは、基材となるポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗度と改質多孔層が積層された積層多孔質膜との透気抵抗度の差を意味し、１００秒／１００ｃｃＡｉｒ以下が好ましい。

[0023] 本発明のポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層とを少なくとも有する積層多孔質膜及び電池用セパレータとして用いる前記積層多孔質膜について概要を説明するが、当然この代表例に限定されるものではない。

[0024] １．ポリオレフィン多孔質膜

まず、本発明のポリオレフィン多孔質膜について説明する。

本発明のポリオレフィン多孔質膜の厚さは２５μｍ以下が好ましく、上限は２０μｍが好ましく、より好ましくは１６μｍである。下限は７μｍが好ましく、より好ましくは９μｍである。ポリオレフィン多孔質膜の厚さが上記好ましい範囲であると、実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることが出来き、電池ケースの単位容積当たりの面積が制約されず、今後、進むであろう電池の高容量化には適する。

[0025] ポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗度について、上限は３００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒが好ましく、より好ましくは２００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒ、さらに好ましくは１５０ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒであり、下限は５０ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒが好ましく、より好ましくは７０ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒ、さらに好ましくは１００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒである。

[0026] ポリオレフィン多孔質膜の空孔率については、上限は７０％が好ましく、より好ましくは６０％、さらに好ましくは５５％である。下限は３０％が好ましく、より好ましくは３５％、さらに好ましくは４０％である。

[0027] 透気抵抗度および空孔率が上記好ましい範囲であると、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）および電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、電池としての機能を十分に発揮することができ、十分な機械的強度と絶縁性が得られることで充放電時に短絡が起こる可能性が低くなる。

[0028] ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径については、孔閉塞性能に大きく影響を与えるため、０．０１～１．０μｍが好ましく、より好ましくは０．０５～０．５μｍ、さらに好ましくは０．１～０．３μｍである。ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径が上記好ましい範囲であると、機能性樹脂のアンカー効果により十分な改質多孔層の前記０°の剥離強度が得られ、改質多孔層を積層した際に透気抵抗度が大幅に悪化せず、かつ、孔閉塞現象の温度に対する応答が緩慢になることもなく、昇温速度による孔閉塞温度がより高温側にシフトすることもない。

[0029] ポリオレフィン多孔質膜は、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能を有

することが必要である。従って、構成する樹脂の融点（軟化点）は、７０～１５０℃、より好ましくは８０～１４０℃、さらに好ましくは１００～１３０℃である。構成する樹脂の融点が上記好ましい範囲であると、正常使用時に孔閉塞機能が発現してしまって電池が使用不可になることがなく、また、異常反応時に孔閉塞機能が発現することで安全性を確保できる。

[0030] ポリオレフィン多孔質膜を構成するポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。また、単一物又は２種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、例えばポリエチレンとポリプロピレンの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体でもよい。電気絶縁性、イオン透過性などの基本特性に加え、電池異常昇温時において、電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を具備しているからである。なかでもポリエチレンが優れた孔閉塞性能の観点から特に好ましい。

[0031] 以下、本発明で用いるポリオレフィン樹脂としてポリエチレンを例に詳述する。

ポリエチレンは、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンなどが挙げられる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラー・ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。これらのポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他のα－オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外のα－オレフィンとしてはプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のエステル、スチレン等が好適である。

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

リエチレンの混合物を用いてもよい。

[0033] ポリエチレン混合物としては、重量平均分子量（Ｍｗ）が５×１０^{5}以上の超高分子量ポリエチレンとＭｗが１×１０^{4}以上～５×１０^{5}未満のポリエチレンからなる混合物が好ましい。超高分子量ポリエチレンのＭｗは５×１０^5～１×１０^{7}が好ましく、より好ましくは１×１０^6～１５×１０^6、さらに好ましくは１×１０^6～５×１０^{6}である。Ｍｗが１×１０^{4}以上～５×１０^{5}未満のポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンのいずれも使用することが出来るが、特に高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。Ｍｗが１×１０^{4}以上～５×１０^{5}未満のポリエチレンとしてはＭｗが異なるものを２種以上使用してもよいし、密度の異なるものを２種以上使用してもよい。ポリエチレン混合物のＭｗの上限を１５×１０^{6}以下にすることにより、溶融押出を容易にすることが出来る。

[0034] 超高分子量ポリエチレンの含有量について、上限は４０重量％が好ましく、より好ましくは３０重量％、さらに好ましくは１０重量％であり、下限は１重量％が好ましく、より好ましくは２重量％、さらに好ましくは５重量％である。超高分子量ポリエチレンの含有量が好ましい範囲内であると、十分な高さの突起が得られる。この突起によって改質多孔層を積層した場合に突起がアンカーとして機能し、ポリエチレン多孔質膜の面方向に平行に加わる力に対し極めて強い剥離耐性を得ることができるのである。また、ポリエチレン多孔質膜の厚さを薄膜化させた場合であっても、十分な引っ張り強度が得られる。引っ張り強度は１００ＭＰａ以上が好ましい。上限は特に定めない。

[0035] 本発明でいう突起が形成されるメカニズムについて、本発明者らは以下のように考えている。溶融したポリエチレン樹脂と成形用溶剤との樹脂溶液がダイから押し出されると同時にポリエチレンの結晶化が開始され、冷却ロールに接触し急冷されることで結晶化速度は増大する。この時、結晶核を有する対称構造の球晶が形成される（図２）。冷却ロール表面と前記溶融したポリエチレン樹脂間の熱伝達速度が比較的小さい場合は結晶化速度が小さく、

その結果、比較的小さい結晶核を有する球晶となる。熱伝達速度が大きい場合は比較的大きい結晶核を有する球晶となる。これら球晶の結晶核は後工程であるＴＤ（幅方向）及び／又はＭＤ（機械方向）延伸時に突起となる。また、球晶はポリエチレン多孔質膜表面にリング状痕となって現れる（図３）。

[0036] ポリエチレン樹脂の分子量分布（重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））は５～２００の範囲内であることが好ましく、１０～１００であることがより好ましい。Ｍｗ／Ｍｎの範囲が上記好ましい範囲であると、ポリエチレン樹脂溶液の押出が容易であり、また十分な数の突起が得られる。さらに、ポリエチレン多孔質膜の厚さを薄膜化させた場合、十分な機械的強度が得られる。Ｍｗ／Ｍｎは分子量分布の尺度として用いられるものであり、すなわち単一物からなるポリエチレンの場合、この値が大きい程分子量分布の幅が大きい。単一物からなるポリエチレンのＭｗ／Ｍｎはポリエチレンの多段重合により適宜調整することができる。またポリエチレンの混合物のＭｗ／Ｍｎは各成分の分子量や混合割合を調整することにより適宜調整することができる。

[0037] ポリエチレン多孔質膜は単層膜であってもよいし、分子量あるいは平均細孔径の異なる二層以上からなる層構成であってもよい。二層以上からなる層構成の場合、少なくとも一つの最外層のポリエチレン樹脂の分子量、および分子量分布が前記を満足することが好ましい。

[0038] ２．ポリオレフィン多孔質膜の製造方法

ポリオレフィン多孔質膜は、上記の各種特徴を満足する範囲内ならば、目的に応じた製造方法を自由に選択することができる。多孔質膜の製造方法としては、発泡法、相分離法、溶解再結晶法、延伸開孔法、粉末焼結法などがあり、これらの中では微細孔の均一化、コストの点で相分離法が好ましい。

[0039] 相分離法による製造方法としては、例えばポリエチレンと成形用溶剤とを加熱溶融混練し、得られた溶融混合物をダイより押出し、冷却することによりゲル状成形物を形成し、得られたゲル状成形物に対して少なくとも一軸方

向に延伸を実施し、前記成形用溶剤を除去することによって多孔質膜を得る方法などが挙げられる。

[0040] 二層以上からなる多層膜の製造方法としては、例えばａ層及びｂ層を構成するポリエチレンのそれぞれを成形用溶剤と溶融混練し、得られた溶融混合物をそれぞれの押出機から１つのダイに供給し各成分を構成するゲルシートを一体化させて共押出する方法、各層を構成するゲルシートを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。共押出法の方が、高い層間接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいために高い透過性を維持しやすく、生産性にも優れているためにより好ましい。

[0041] 本発明に用いるポリオレフィン多孔質膜の製造方法について詳述する。本発明に用いるポリオレフィン多孔質膜の製造方法は以下の（ａ）～（ｅ）の工程を含むものである。

（ａ）ポリオレフィン樹脂に成形用溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

（ｂ）前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押出し、成形用溶剤除去手段により、成形用溶剤を除去した表面を有する冷却ロールにて冷却し、ゲル状成形物を形成する工程

（ｃ）前記ゲル状成形物を機械方向（ＭＤ）および幅方向（ＴＤ）に延伸し、延伸成形物を得る工程

（ｄ）前記延伸成形物から前記成形用溶剤を除去し、乾燥し、多孔質成形物を得る工程

（ｅ）前記多孔質成形物を熱処理し、ポリオレフィン多孔質膜を得る工程。

更に（ａ）～（ｅ）の工程の後、必要に応じてコロナ処理工程等を設けてもよい。

[0042] 各工程については、ポリオレフィン樹脂としてポリエチレン樹脂を使用した例で以下に説明する。

（ａ）ポリエチレン樹脂に成形用溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製する工程

成形用溶剤としては、ポリエチレンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶剤含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶剤が好ましい。加熱溶解は、ポリエチレン組成物が完全に溶解する温度で攪拌または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。その温度は、押出機中又は溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば１４０～２５０℃の範囲が好ましい。

[0043] ポリエチレン樹脂の濃度は、ポリエチレン樹脂と成形用溶剤の合計を１００重量部として、２５～４０重量部が好ましく、より好ましくは２８～３５重量部である。ポリエチレン樹脂の濃度が上記の好ましい範囲であると、突起を形成するための結晶核の数が十分形成され、十分な数の突起が形成される。また、ポリエチレン樹脂溶液を押し出す際のダイス出口でスウェルやネックインを抑え、押出し成形体の成形性及び自己支持性が維持される。

[0044] 溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリエチレンの高濃度溶液を調製するのに適する。溶融温度はポリエチレンの融点＋１０℃～＋１００℃の範囲内であるのが好ましい。一般的に溶融温度は１６０～２３０℃の範囲内であるのが好ましく、１７０～２００℃の範囲内であるのがより好ましい。ここで融点とはＪＩＳ　Ｋ７１２１に基づいて示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により求められる値をいう。成形用溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加しさらに溶融混練してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。溶融混練にあたってはポリエチレン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。

[0045] （ｂ）ポリエチレン樹脂溶液をダイより押出し、成形用溶剤除去手段により、成形用溶剤を除去した表面を有する冷却ロールにて冷却し、ゲル状成形物を形成する工程

溶融混練したポリエチレン樹脂溶液を押出機から直接的に又は別の押出機を介してダイから押し出す。ダイとしては、通常は長方形の口金形状をしたシート用ダイを用いる。

[0046] ダイから押し出されたポリエチレン樹脂溶液を冷媒で表面温度２０℃から４０℃に設定した回転する冷却ロールに接触させることによりゲル状成形物を形成する。押出されたポリエチレン樹脂溶液は２５℃以下まで冷却するのが好ましい。ここで、実質的に結晶化が行われる温度域での冷却速度が重要となる。例えば、実質的に結晶化が行われる温度域での冷却速度が１０℃／秒以上で押し出されたポリエチレン樹脂溶液を冷却し、ゲル状成形物を得る。好ましい冷却速度は２０℃／秒以上、より好ましくは３０℃／秒以上、さらに好ましくは５０℃／秒以上である。このような冷却を行うことによりポリエチレン相が溶剤によりミクロ相分離された構造を固定化し、冷却ロールと接していたゲル状成形物の表面に比較的大きな核を有する球晶が形成され、延伸後に適度な形状の突起を形成することができる。冷却速度は、ゲル状成形物の押出し温度、ゲル状成形物の熱伝導度、ゲル状成形物の厚み、成形用溶剤、冷却ロール、空気の熱伝達率よりシミュレーションすることによって推定できる。

[0047] また、本発明ではダイから押出したポリエチレン樹脂溶液と接する部分の冷却ロール表面に付着している成形用溶剤を極力除去しておくことが重要である。すなわち、図４に示すように、ポリエチレン樹脂溶液は回転する冷却ロールに巻きつくことにより冷却されゲル状成形物となるが、ゲル状成形物となって引き離された後の冷却ロール表面には成形用溶剤が付着しており、通常はそのままの状態で再びポリエチレン樹脂溶液と接触することになる。しかし、成形用溶剤が冷却ロール表面に多く付着しているとその断熱効果により、冷却速度が緩慢になり、突起が形成されにくくなる。そのため、冷却ロールが再びポリエチレン樹脂溶液と接触するまでに成形用溶剤を極力除去しておくことが重要となる。

[0048] 成形用溶剤除去手段、すなわち成形用溶剤を冷却ロールから除去する方法

は特に限定されないが、冷却ロール上にドクターブレードをゲル状成形物の幅方向と平行になるようにあてて、ドクターブレードを通過した直後からゲル状成形物が接するまでの冷却ロール表面に成形用溶剤が視認できない程度に掻き落とす方法が好ましく採用される。あるいは圧縮空気で吹き飛ばす、吸引する、またはこれらの方法を組み合わせる等の手段で除去することもできる。なかでもドクターブレードを用いて掻き落とす方法は比較的容易に実施できるため好ましく、ドクターブレードは１枚より複数枚用いるのが成形用溶剤の除去効率を向上させる上でさらに好ましい。

[0049] ドクターブレードの材質は成形用溶剤に耐性を有するものであれば特に限定されないが金属製より樹脂製、あるいはゴム製のものが好ましい。金属製の場合、冷却ロールをキズつけてしまう恐れがあるためである。樹脂製ドクターブレードとしてはポリエステル製、ポリアセタール製、ポリエチレン製などが挙げられる。

[0050] 冷却ロールの温度を２０℃未満に設定しても、これだけでは成形用溶剤の断熱効果により、十分な冷却速度が得られないだけでなく、冷却ロールへの結露の付着によって、ゲル状成形物に表面荒れを引き起こす場合がある。押出し時のポリエチレン樹脂溶液の厚みは１５００μｍ以下が好ましく、より好ましくは１０００μｍ以下、さらに好ましくは８００μｍ以下である。押出し時のポリエチレン樹脂溶液の厚みが上記範囲内であると、冷却ロール側の面の冷却速度が緩慢にならず好ましい。

[0051] （ｃ）ゲル状成形物を機械方向（ＭＤ）および幅方向（ＴＤ）に延伸し、延伸成形物を得る工程

次に、このゲル状成形物を延伸し、延伸成形物とする。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、もしくはこれらの方法の組み合わせによってＭＤ及びＴＤの二方向に所定の倍率で行う。延伸は機械方向と幅方向の同時延伸（同時二軸延伸）または逐次延伸のいずれでもよい。逐次延伸はＭＤとＴＤの順序は問わず、ＭＤ及びＴＤの少なくとも一方を多段で延伸してもよい。延伸温度はポリオレフィン組成物の融点＋１０℃以下で

ある。また延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが面倍率で９倍以上が好ましく、より好ましくは１６～４００倍である。同時二軸延伸であれば３×３、５×５及び７×７などのＭＤ及びＴＤ同倍率での延伸が好ましい。面倍率が上記好ましい範囲であると、延伸が十分であり高弾性、高強度の多孔質膜が得られる。また延伸温度を調整することによって所望の透気抵抗度を得ることができる。

[0052] （ｄ）延伸成形物から成形用溶剤を抽出除去し、乾燥し、多孔質成形物を得る工程

次に、延伸された延伸成形物を洗浄溶剤で処理して残留する成形用溶剤を除去し、多孔質成形物を得る。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの洗浄溶剤はポリエチレンの溶解に用いた成形用溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、洗浄溶剤をシャワーする方法、洗浄溶剤を延伸成形物の反対側から吸引する方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶剤が１重量％未満になるまで行う。その後、洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

[0053] （ｅ）多孔質成形物を熱処理し、ポリエチレン多孔質膜を得る工程

乾燥して得られた多孔質成形物は、さらに熱処理を行い、ポリエチレン多孔質膜を得る。熱処理温度は９０～１５０℃にて行うのが好ましい。熱処理温度が上記好ましい範囲であると、得られたポリオレフィン多孔質膜の熱収縮率低減および透気抵抗度が十分確保される。かかる熱処理工程の滞留時間は、特に限定されることはないが、通常は１秒以上１０分以下、好ましくは３秒から２分以下で行われる。熱処理は、テンター方式、ロール方式、圧延方式、フリー方式のいずれも採用できる。

[0054] さらに熱処理工程では、ＭＤ（機械方向）、ＴＤ（幅方向）の両方向の固定を行いながら、ＭＤ、ＴＤの少なくとも一方向に収縮させるのが好ましい。ＭＤ、ＴＤの両方向の固定を行いながら、ＭＤ、ＴＤの少なくとも一方向に収縮させないと熱収縮率低減が悪化する。ＭＤ、ＴＤの少なくとも一方向に収縮させる収縮率は、０．０１～５０％、好ましくは３～２０％である。収縮率が上記好ましい範囲であると、１０５℃、８ｈｒにおける熱収縮率が改善され、透気抵抗度が維持される。

なお、（ａ）～（ｅ）の工程の後、必要に応じてコロナ処理工程や親水化工程等の機能付与工程を設けてもよい。

[0055] 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。

改質多孔層はポリオレフィン多孔質膜の突起を有する面側に積層するのが好ましい形態である。ポリオレフィン多孔質膜の両面に改質多孔層を設ける場合は、スリット工程や搬送工程などの後工程において、ロールやバーなどの接触によって平行な応力がより強くかかる側の改質多孔層をポリエチレン多孔質膜の突起を有する面側に積層するのが、本発明による効果が発揮されるため好ましい。

[0056] 本発明における改質多孔層は少なくともフッ素系樹脂と無機粒子を有する。改質多孔層のフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量が４０重量％以上、８０重量％未満である。この範囲にすることによって、電極密着性、耐熱性、電解液浸透性がバランスよく得られる。

[0057] 本発明に用いるフッ素系樹脂は電極密着性、耐熱性、電解液浸透性を向上させるものであれば特に制限されないが、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独重合体、フッ化ビニリデン／フッ化オレフィン共重合体、フッ化ビニル単独重合体、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。

[0058] 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、呉羽化学工業（株）製“ＫＦポリマー”（登録商標）＃１１００、“ＫＦポリマー”（登録商標）Ｗ＃７２００、“ＫＦポリマー”（登録商標）Ｗ＃７３００、ＫＦポリマー”（登録商標）Ｗ＃８５００、ＫＦポリマー”（登録商標）Ｗ＃９３００、ソルベイスペシャリティーポリマーズジャパン（株）製“Ｈｙｌａｒ”（登録商標）３０１Ｆ ＰＶＤＦ、“Ｈｙｌａｒ”（登録商標）４６０、“Ｈｙｌａｒ”（登録商標）５０００ＰＶＤＦ、ＡＲＫＥＭ（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等が挙げられる。特にポリオレフィン多孔質膜と改質多孔層との剥離強度及び電極密着性の観点から、分子量６０万以上のものが好ましい。

[0059] 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。

[0060] 無機粒子の平均粒径は、ポリオレフィン多孔質膜の平均細孔径の１．５倍以上、５０倍以下が好ましく、より好ましくは２．０倍以上、２０倍以下である。粒子の平均粒径が上記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ポリオレフィン多孔質膜の細孔を塞ぐことなく透気抵抗度を維持し、さらに電池組み立て工程において前記粒子が脱落し、電池の重大な欠陥を招くのを防ぐ。

[0061] 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。

[0062] 本発明では、改質多孔層のフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量は４０重量％以上、８０重量％未満が好ましい。これら無機粒子

の含有量の上限として７５重量％がより好ましく、さらに好ましくは７０重量％である。下限は４０重量％が好ましく、より好ましくは４５重量％である。無機粒子の含有量を上記好ましい下限値以上とすることでカール低減効果やデンドライト防止効果が得られる。また、上記好ましい上限値以下とすることで、改質多孔層の総体積に対して機能性樹脂の割合が最適化され、電極の対する接着性が確保される。

[0063] 改質多孔層の膜厚については好ましくは１～５μｍ、さらに好ましくは１～４μｍ、もっとも好ましくは１～３μｍである。膜厚が１μｍ以上では、電極に対する接着性が確保される他、ポリオレフィン微多孔膜が融点以上で溶融収縮することを防ぎ、破膜強度と絶縁性を確保できる。５μｍ以下では、ポリオレフィン微多孔膜の占める割合を最適化すること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、巻き嵩を抑えることができ、今後、進むであろう電池の高容量化に適している。さらに、カールが大きくなるのを防ぎ、電池組み立て工程での生産性の向上に繋がる。

[0064] 改質多孔層の空孔率は３０～９０％が好ましく、より好ましくは４０～７０％である。空孔率が３０％以上では、膜の電気抵抗の上昇を防ぎ、大電流を流すことができる。一方、空孔率が９０％以下では膜強度を維持できる。所望の空孔率にするには、無機粒子の濃度、バインダー濃度などを適宜調整することにより得られる。改質多孔層の空孔率が上記好ましい範囲であると、改質多孔層を積層して得られた積層多孔質膜は膜の電気抵抗が低く、大電流が流れやすく、また膜強度が維持される。

[0065] 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３０μｍが好ましく、さらに好ましくは２５μｍである。下限は５μｍが好ましく、さらに好ましくは７μｍである。電池用セパレータの全体の膜厚を上記好ましい下限値以上とすることで十分な機械強度と絶縁性を確保できる。また、上記好ましい上限値以下とすることで容器内に充填できる電極面積を確保できるため容量の低下を回避することができる。

[0066] ４．改質多孔層の積層方法

改質多孔層の積層方法について説明する。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、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。

[0067] 前記ワニスを塗布する方法としては、例えば、ディップ・コート法、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。

[0068] 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。３秒未満では十分に樹脂成分の凝固が行われない場合がある。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℃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。

[0069] 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。

[0070] ５．電池用セパレータ

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

乾状態での保存が困難な場合は、使用の直前に１００℃以下の減圧乾燥処理を行うことが好ましい。

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。

[0071] 電池用セパレータの透気抵抗度は、もっとも重要な特性のひとつであり、好ましくは５０～６００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒ、より好ましくは１００～５００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒ、さらに好ましくは１００～４００ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒである。所望の透気抵抗度にするには、改質多孔層の空孔率を調整し、バインダーのポリオレフィン多孔質膜への浸み込み程度を調整することにより得られる。電池用セパレータの透気抵抗度が上記好ましい範囲であると、十分な絶縁性が得られ、異物詰まり、短絡および破膜を防ぐ。また、膜抵抗を抑えることで実使用可能な範囲の充放電特性、寿命特性が得られる。

実施例

[0072] 以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

[0073] １．電極接着性

負極および電池用セパレータをそれぞれ２ｃｍ×５ｃｍ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／ｃｍ^2）を用いた。

極めて良好：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７０

％以上付着

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６０％以上、７０％未満付着

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６０％未満付着

[0074] ２．突起の数

突起の数と大きさは免震台上に設置したコンフォーカル（共焦点）顕微鏡（Ｌａｓｅｒｔｅｃ社製　ＨＤ１００）を用いて、光源を安定化させた後に測定した。

（手順）

（１）実施例および比較例で得られたポリエチレン多孔質膜を製膜時に冷却ロールに接していた面に１ｃｍ×１ｃｍの正方形の枠を極細油性ペンで描いた。

（２）上記正方形の枠を描いた面を上にしてサンプルステージに載せ、コンフォーカル顕微鏡付属の静電気密着装置を用いてサンプルステージに密着固定させた。

（３）倍率５倍の対物レンズを用いて、図３のようなポリエチレンの球晶に由来するリング状痕をモニターに二次元画像（本装置ではＲＥＡＬ画面と称す）として表示させ、リング状痕の最も色の濃い部分がモニター画面のほぼ中央に位置するようにサンプルステージ位置を調整した。リング状痕が２つ連なっている場合はその接点に合わせた。突起高さ測定の対象は前記ポリエチレンの球晶に由来するリング状痕の長径が０．２ｍｍ以上のものとした。リング状痕の長径は前記二次元画像にて長径方向にリングの両端にカーソルを合わせ、その長さを読み取った。

（４）対物レンズを２０倍レンズに替え、モニター画面の中央部にフォーカスを合わせて（本装置ではモニター画面の中央部が最も明るく表示されようにする）、この高さ位置を基準高さとした（本装置ではＲＥＦ　ＳＥＴと称す）。

（５）高さ方向の測定範囲は前記基準高さを０μｍとして上下１５μｍに設定した。また、スキャン時間１２０秒、ＳＴＥＰ移動距離０．１μｍ／Ｓｔｅｐとし、三次元データを取り込んだ。

（６）三次元データ取り込み後、データ処理用画像（本装置ではＺ画像と称す）を表示させ、スムージング処理を行った（スムージング条件：フィルタサイズ３ｘ３、マトリックスタイプ　SMOOTH3－0、回数1回）。また、必要に応じて水平補正画面にて水平補正を行った。

（７）データ処理用画像にて最も高い突起を通る位置（最も明るい部分）に水平方向にカーソルを置き、前記カーソルに対応した断面プロファイルを、断面プロファイル画像に表示させた。

（８）断面プロファイル画像にて垂直方向に２本のカーソルを突起の両袖の変曲点に合わせ両カーソル間の距離を突起の大きさとした。

（９）断面プロファイル画像にて水平方向に２本のカーソルを突起の頂点と突起の両袖の変曲点に合わせ（突起の両袖の変曲点の高さが異なる場合は低い方）両カーソル間の距離を突起の高さとした。

（１０）前記操作を前記１ｃｍ×１ｃｍの正方形の枠内で繰り返し、大きさ５μｍ以上、５０μｍ以下、高さ０．５μｍ以上、３．０μm以下の突起の数を数え１ｃｍ^{2}当たりの突起数を求め、さらにその突起の高さ平均値を求めた。

[0075] ３．改質多孔層の０°剥離強度（Ｎ／１５ｍｍ）

図１に、評価方法を模式的に示す。１が積層試料、２がポリオレフィン多孔質膜、３が改質多孔層、４が両面粘着テープ、５及び５’がアルミニウム板であり、図中の矢印が引張方向である。大きさ５０ｍｍ×２５ｍｍ、厚さ０．５ｍｍのアルミニウム板５に同じ大きさの両面粘着テープ（ニチバン（株）製ＮＷ－Ｋ５０）４を貼り付けた。その上に幅５０ｍｍ×長さ１００ｍｍに切り出した試料１（積層多孔質膜）のポリオレフィン多孔質膜２の面を前記アルミニウム板５の２５ｍｍ長さの片辺の端から４０ｍｍが重なるように貼り付け、はみ出た部分を切り取った。次いで、長さ１００ｍｍ、幅１５ｍ

ｍ、厚さ０．５ｍｍのアルミニウム板５’の片面に両面粘着テープを貼り付け、前記アルミニウム板５の２５ｍｍ長さの試料側の片辺の端から２０ｍｍが重なるように貼り付けた。その後、試料を挟持したアルミニウム板５とアルミニウム板５’を引張試験機（（株）島津製作所製Ａｕｔｏｇｒａｐｈ　ＡＧＳ-Ｊ　ロードセル容量１ｋＮ）に取り付け、アルミニウム板５とアルミニウム板５’のそれぞれを平行に反対方向に引張速度１０ｍｍ／ｍｉｎで引っ張り、改質多孔層が剥離したときの強度を測定した。この測定を長手方向に３０ｃｍ以上の間隔を空けた任意の３点について行い、その平均値を改質多孔層の０°剥離強度とした。

[0076] ４．膜厚

接触式膜厚計（（株）ミツトヨ製ライトマチックｓｅｒｉｅｓ３１８）を使用して２０点の測定値を平均することによって求めた。超硬球面測定子φ９．５ｍｍを用い、加重０．０１Ｎの条件で測定した。

[0077] ５．耐擦れ性

実施例及び比較例で得られたロール状積層多孔質膜を巻きだしながら、両端をスリット加工した。スリット加工はスリッター（（株）西村製作所製ＷＡ１７７Ａ型）を用いて速度２０ｍ／分、張力６０Ｎ／１００ｍｍの条件で行った。加工中、塗工面に接触するロールはハードクロムメッキロール２本（いずれもフリーロール）とした。次いで、スリット加工済のロール状積層多孔質膜を巻き戻しながら目視、および拡大率１０倍のスケール付きルーペ（ＰＥＡＫ社ＳＣＡＬＥ　ＬＵＰＥ×１０）を用いて、長径０．５ｍｍ以上の改質多孔層の剥離欠点を数え、以下の判定基準で評価した。評価面積は幅１００ｍｍ×長さ５００ｍとした。（幅が１００ｍｍに満たない場合は長さを調整し、同様の評価面積になるようにした。）

判定基準

○（極めて良好）：５箇所以下

△（良好）：６～１５箇所

×（不良）：１６箇所以上

[0078] 実施例１

重量平均分子量が２００万の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）２重量％及び重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）９８重量％からなる組成物（Ｍｗ／Ｍｎ＝１６．０）１００重量部に、酸化防止剤０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物（融点１３５℃）を得た。このポリエチレン組成物３０重量部を二軸押出機に投入した。この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン７０重量部を供給し、溶融混練して、押出機中にてポリエチレン樹脂溶液を調製した。続いて、この押出機の先端に設置されたダイから１９０℃で押出し、内部冷却水温度を２５℃に保った直径８００ｍｍの冷却ロールで引き取りながらゲル状成形物を形成した。この時、ゲル状成形物が冷却ロールから離れる点からダイから押し出されたポリエチレン樹脂溶液と冷却ロールとが接する点までの間に１枚のポリエステル製ドクターブレードをゲル状成形物の幅方向と平行に冷却ロールに接するようにあてて、冷却ロール上に付着している流動パラフィンを掻き落とした。続いてこのゲル状成形物を、所望の透気抵抗度になるように温度を調節しながら５×５倍に同時二軸延伸を行い、延伸成形物を得た。得られた延伸成形物を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去し、乾燥して多孔質成形物を得た。その後、テンターに多孔質成形物を保持し、ＴＤ（幅方向）方向にのみ１０％縮幅し、９０℃、３秒間熱処理し、厚さ９μｍ、空孔率４５％、平均孔径０．１５μｍ、透気抵抗度２４０ｓｅｃ／１００ｃｃＡｉｒのポリエチレン多孔質膜を得た。

[0079] （ワニスの調整）

フッ素系樹脂として、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶｄＦ／ＨＦＰ＝９２／８（重量比））、重量平均分子量が１００万であるＰＶＤＦ共重合体を用いた。

前記フッ素系樹脂及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ５：１２：８３の重量比率で配合し、樹脂成分を溶解させた後、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０．５ｍｍ）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５μｍのフィルターで濾過し、ワニス（ａ）を調合した。フッ素系樹脂（固形分）と粒子の重量比は２９：７１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。

[0080]（改質多孔層の積層）

前記ワニス（ａ）をマイヤーバーコート法にてポリオレフィン微多孔膜の冷却ロールに接していた面に塗布し、引き続き温度２５℃、絶対湿度１２ｇ／ｍ^{3}の調湿ゾーンを５秒間で通過させた。次いで、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを５重量％含有する水溶液中（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。

[0081] 実施例２

重量平均分子量が２００万の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）と重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の配合比を１０：９０（重量％比）に変更した以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0082] 実施例３

重量平均分子量が２００万の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）と重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の配合比を２０：８０（重量％比）に変更した以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0083] 実施例４

重量平均分子量が２００万の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）と重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の配合比を３０：７０（重量％比）に変更した以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0084] 実施例５

重量平均分子量が２００万の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）と重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の配合比を４０：６０（重量%比）に変更した以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0085] 実施例６

２枚のポリエステル製ドクターブレードを２０ｍｍの間隔で冷却ロールにあてた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0086] 実施例７

３枚のポリエステル製ドクターブレードをそれぞれ２０ｍｍの間隔で冷却ロールにあてた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0087] 実施例８

フッ素系樹脂及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ１０：７：８３の重量比率で配合したワニス（ｂ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。フッ素系樹脂（固形分）と粒子の重量比は５９：４１であった。

[0088] 実施例９

フッ素系樹脂及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ４：１３：８３の重量比率で配合したワニス（ｃ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。フッ素系樹脂（固形分）と粒子の重量比は２４：７６であった。

[0089] 実施例１０

フッ素系樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（重量平均分子量が６３万）に替えたワニス（ｄ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0090] 実施例１１

フッ素系樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（重量平均分子量が１００万）に替えたワニス（ｅ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0091] 実施例１２

マイヤーバーコート法をディップコート法に替え、ポリオレフィン微多孔膜の両面に乾燥後の厚みで２μｍづつ積層し、最終厚み１３μｍの電池用セパレータを得た。

[0092] 実施例１３

冷却ロールの内部冷却水温度を３５℃に保った以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。

[0093] 実施例１４

ポリエチレン樹脂溶液の押出し量を調整し、厚さ２０μｍのポリエチレン多孔質膜を得た以外は実施例１と同様にして、最終厚み２２μｍの電池用セパレータを得た。

[0094] 実施例１５

ポリエチレン組成物２６重量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン７４重量部を供給し、溶融混練した以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0095] 実施例１６

ポリエチレン組成物３５重量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン６５重量部を供給し、溶融混練した以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0096] 実施例１７

アルミナ粒子を酸化チタン粒子（平均粒子径０．３８μｍ）に替えた塗布液（ｆ）を用いた以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0097] 実施例１８

アルミナ粒子を板状ベーマイト微粒子（平均粒子径１．０μｍ）替えた塗布液（ｇ）を用いた以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0098] 比較例１

ダイから押し出されたポリエチレン樹脂溶液を冷却ロールで冷却し、ゲル

状成形物を得る際にドクターブレードを用いず、冷却ロール上に付着している流動パラフィンを掻き落とさなかった以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0099] 比較例２

ポリエチレン組成物を重量平均分子量が３５万の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）１００重量％からなる組成物（Ｍｗ／Ｍｎ＝１６．０）１００重量部に、酸化防止剤０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物（融点１３５℃）を用いた以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0100] 比較例３

冷却ロールの内部冷却水温度を０℃に保ち、ドクターブレードを用いなかった以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0101] 比較例４

ダイから押し出されたポリエチレン樹脂溶液を冷却ロールで冷却する替わりに、２５℃に保った水中に１分間浸漬した以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0102] 比較例５

実施例１で用いたポリエチレン組成物５０重量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン５０重量部を供給し、溶融混練して、押出機中にてポリエチレン樹脂溶液を調製しダイからの押出しを試みたが、均一な膜状に押し出せなかった。

[0103] 比較例６

冷却ロールの内部冷却水温度を５０℃に保った以外は実施例１と同様にして、電池用セパレータを得た。

[0104] 比較例７

フッ素系樹脂及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ２：１５：８３の重量比率で配合したワニス（ｈ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。フッ素系樹脂（固形分）と粒子の重量比は１２：８８であった。

[0105] 比較例８

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた４ツ口フラスコにトリメリット酸無水物（ＴＭＡ）１モル、ｏ－トリジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）０．８モル、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）０．２モル、フッ化カリウム０．０１モルを固形分濃度が１４％となるようにＮ－メチル－２－ピロリドンと共に仕込み、１００℃で５時間攪拌した後、固形分濃度が１４％となるようにＮ－メチル－２－ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液を合成した。

ポリアミドイミド樹脂溶液及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ３４：１２：５４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０．５ｍｍ）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５μｍのフィルターで濾過し、塗布液（ｉ）を得た。塗布液（ｉ）を実施例１と同様にして得られたポリオレフィン多孔質膜に実施例１と同様に塗布し、最終厚み１１μｍの電池用セパレータを得た。ポリアミドイミド樹脂（固形分）と粒子の重量比は２６：７４であった。

[0106] 比較例９

フッ素系樹脂及び平均粒径０．５μｍのアルミナ粒子、Ｎ－メチル－２－ピロリドンをそれぞれ１１：６：８３の重量比率で配合したワニス（ｊ）を用いた以外は実施例１と同様にして電池用セパレータを得た。フッ素系樹脂（固形分）と粒子の重量比は６５：３５であった。耐熱性は劣るものであった。

[0107] 実施例１～１８、比較例１～９で得られた電池用セパレータの特性を表１～２に示す。

[0108]

[表1]

	諸条件								
	UHMWPE（wt%）	HDPE（wt%）	樹脂濃度（重量部）	冷却ロール温度（℃）	成形用溶剤掻き落とし（ブレード数）	塗布液	無機粒子	フッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量（w%）	フッ素系樹脂の重量平均分子量分子量（×10000）
実施例1	2	98	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例2	10	90	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例3	20	80	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例4	30	70	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例5	40	60	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例6	2	98	30	25	2	a	アルミナ	71	100
実施例7	2	98	30	25	3	a	アルミナ	71	100
実施例8	2	98	30	25	1	b	アルミナ	41	100
実施例9	2	98	30	25	1	c	アルミナ	76	100
実施例10	2	98	30	25	1	d	アルミナ	71	63
実施例11	2	98	30	25	1	e	アルミナ	71	100
実施例12	2	98	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例13	2	98	30	35	1	a	アルミナ	71	100
実施例14	2	98	30	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例15	2	98	26	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例16	2	98	35	25	1	a	アルミナ	71	100
実施例17	2	98	30	25	1	f	酸化チタン	71	100
実施例18	2	98	30	25	1	g	板状ベーマイト	71	100
比較例1	2	98	30	25	0	a	アルミナ	71	100
比較例2	0	100	30	25	1	a	アルミナ	71	100
比較例3	2	98	30	0	0	a	アルミナ	71	100
比較例4	2	98	30	25℃(水浴)	–	a	アルミナ	71	100
比較例5	2	98	50	–	–	–	–	–	–
比較例6	2	98	30	50	1	a	アルミナ	71	100
比較例7	2	98	30	25	1	h	アルミナ	88	100
比較例8	2	98	30	25	1	i	アルミナ	74	100
比較例9	2	98	30	25	1	j	アルミナ	35	100

[0109]

[表2]

	諸　特　性					
	ポリオレフィン多孔質膜の厚さ（μm）	突起の数（個/cm^2）	平均突起高さ（μm）	0°剥離強度（N/15mm）	電極密着性	耐擦れ性
実施例1	9	14	2.8	185	極めて良好	○
実施例2	9	17	1.1	182	極めて良好	○
実施例3	9	19	0.8	178	極めて良好	○
実施例4	9	42	0.6	182	極めて良好	○
実施例5	9	126	0.5	161	極めて良好	○
実施例6	9	16	2.9	194	極めて良好	○
実施例7	9	17	2.9	199	極めて良好	○
実施例8	9	14	2.8	191	極めて良好	○
実施例9	9	14	2.8	155	良好	○
実施例10	9	14	2.8	140	良好	○
実施例11	9	14	2.8	175	良好	○
実施例12	9	14	2.8	180	極めて良好	○
実施例13	9	12	2.8	182	極めて良好	○
実施例14	20	12	2.9	182	極めて良好	○
実施例15	9	11	2.5	182	極めて良好	○
実施例16	9	19	2.9	188	極めて良好	○
実施例17	9	14	2.8	170	極めて良好	○
実施例18	9	14	2.8	192	極めて良好	○
比較例1	9	0	−	103	極めて良好	×
比較例2	9	0	−	102	極めて良好	×
比較例3	9	0	−	100	極めて良好	×
比較例4	9	2	0.6	104	極めて良好	△
比較例5	−	−	−	−	不良	−
比較例6	9	0	−	110	極めて良好	×
比較例7	9	14	2.8	15	不良	○
比較例8	9	14	2.8	190	不良	○
比較例9	9	14	2.8	190	極めて良好	○

符号の説明

[0110] １．　積層多孔質膜

２．　ポリオレフィン多孔質膜

３．　改質多孔層

４．　両面粘着テープ

５．　アルミニウム板

５’．　アルミニウム板

６．　ポリエチレン球晶の結晶核

７．　ダイ

８．　ポリオレフィン樹脂溶液

９．　冷却ロール

１０．ドクターブレード

１１．ゲル状成形物

請求の範囲

[請求項1] ポリオレフィンからなる５μｍ≦Ｗ≦５０μｍ（Ｗは突起の大きさ）および０．５μｍ≦Ｈ（Ｈは突起の高さ）をみたす突起が、３個／ｃｍ^{2}以上、２００個／ｃｍ^{2}以下で少なくとも片面に不規則に点在するポリオレフィン多孔質膜と該ポリオレフィン多孔質膜の前記突起を有する面に積層されたフッ素系樹脂と無機粒子を含む改質多孔層とを少なくとも有し、前記改質多孔層のフッ素系樹脂と無機粒子の合計に対する無機粒子の含有量が４０重量％以上、８０重量％未満である電池用セパレータ。

[請求項2] 前記ポリオレフィン多孔質膜の厚さが２５μｍ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] 前記無機粒子が炭酸カルシウム、アルミナ、チタニア、硫酸バリウム及びベーマイトからなる群から選ばれる少なくとも１種を含む請求項１または２に記載の電池用セパレータ。

[請求項4] リチウムイオン二次電池用セパレータとして用いる請求項１～３のいずれかに記載の電池用セパレータ。

[請求項5] （ａ）ポリエチレン樹脂に成形用溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製する工程

（ｂ）前記ポリエチレン樹脂溶液をダイより押出し、成形用溶剤が除去された表面を有する冷却ロールにて冷却し、ゲル状成形物を形成する工程

（ｃ）前記ゲル状成形物を機械方向および幅方向に延伸し、延伸成形物を得る工程

（ｄ）延伸成形物から前記成形用溶剤を抽出除去し、乾燥し、多孔質成形物を得る工程

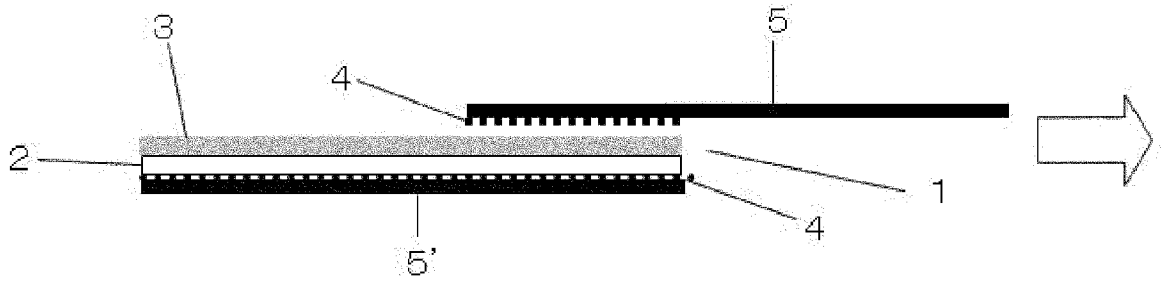
（ｅ）多孔質成形物を熱処理し、ポリオレフィン多孔質膜を得る工程

（ｆ）前記冷却ロールが接していた面に、フッ素系樹脂と無機粒子

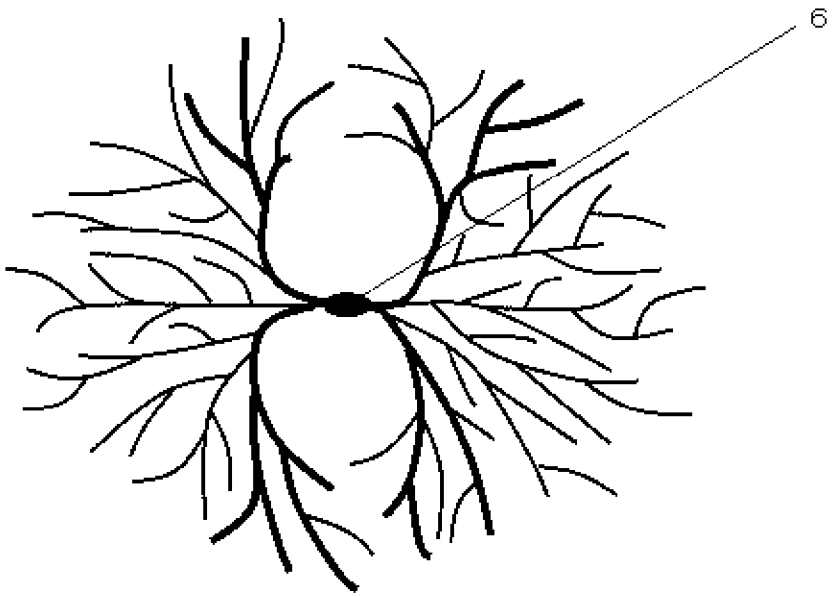
、及び前記フッ素系樹脂を溶解または分散しうる溶媒を含む塗布液を用いて積層膜を形成し、乾燥する工程を含む請求項１～４のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

[請求項6] 前記（ｂ）工程における成形用溶剤の除去手段がドクターブレードである請求項５に記載の電池用セパレータの製造方法。

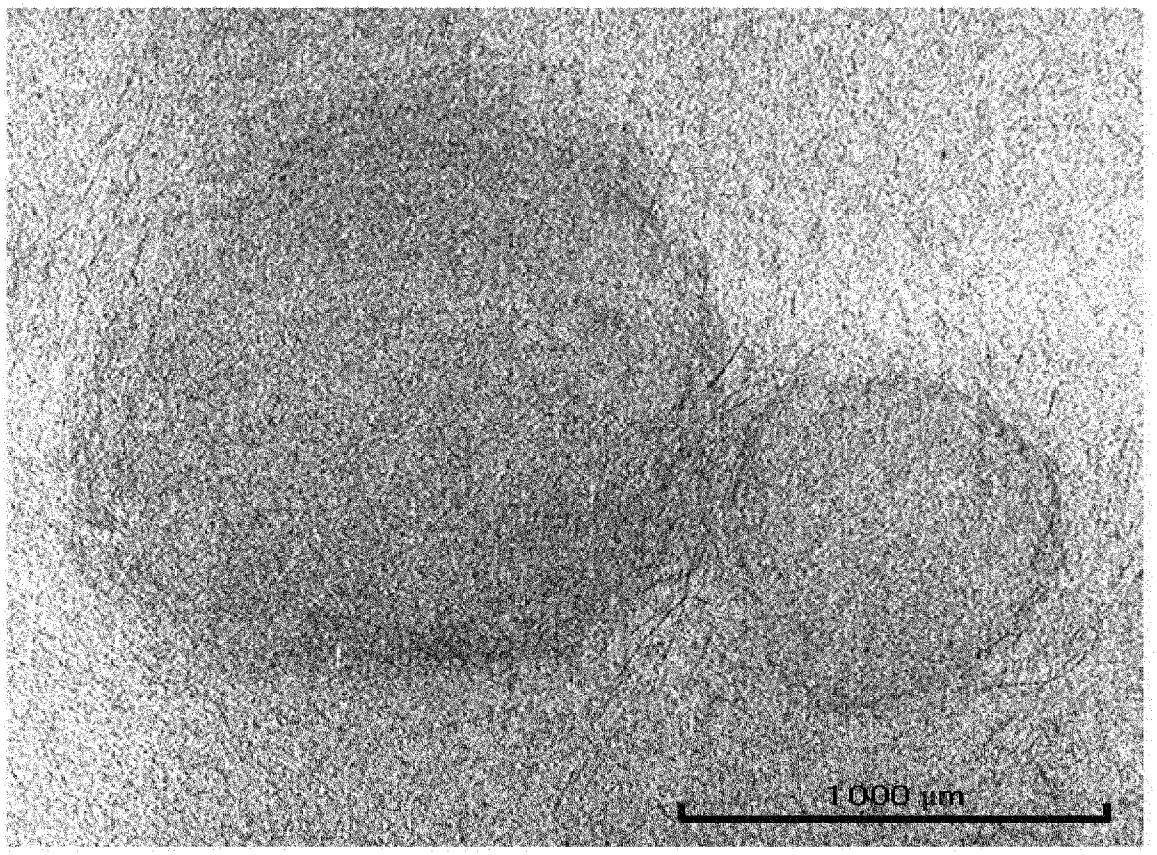
[図1]



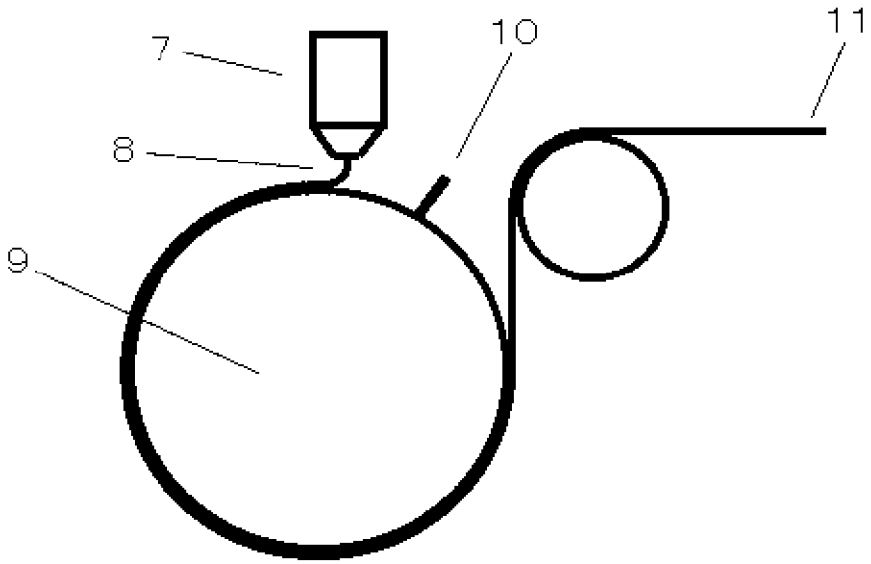
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, *B32B5/24*(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, B32B5/24, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5296917 B1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 25 September 2013 (25.09.2013), claims 1, 4, 5; paragraphs [0053], [0054], [0119] to [0127], [0140], [0148] & JP 2014-102882 A & US 2014/0315065 A1 & EP 2750216 A1 & WO 2014/076994 A1 & KR 10-1378051 B1	1-6
Y	JP 56-069120 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 June 1981 (10.06.1981), page 1, left column, line 14 to right column, line 7 (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 January 2015 (26.01.15)	03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083302

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 49-075666 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 22 July 1974 (22.07.1974), claims; page 1, left column, line 17 to right column, line 1; fig. 3 (Family: none)	1-6
Y	JP 3-065775 B2 (Teijin Ltd.), 15 October 1991 (15.10.1991), claims; page 1, left column, lines 10 to 24; fig. 1 (Family: none)	1-6
P,A	WO 2014/132791 A1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; paragraphs [0102], [0119], [0120], [0136]; table 1 (Family: none)	1-6
P,A	WO 2014/175050 A1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claims; paragraph [0003] (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８３３０２

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, B32B5/24(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, B32B5/24, 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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
Y	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, 【請求項1】、【請求項4】、【請求項5】、【0053】、【0054】、【0119】-【0127】、【0140】、【0148】 & JP 2014-102882 A & US 2014/0315065 A1 & EP 2750216 A1 & WO 2014/076994 A1 & KR 10-1378051 B1	1-6
Y	JP 56-069120 A (三菱樹脂株式会社) 1981.06.10, 第1頁左欄第14行-同右欄第7行 (ファミリーなし)	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０１．２０１５	０３．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３３４８
山内　達人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Y	JP 49-075666 A（三菱樹脂株式会社）1974.07.22，特許請求の範囲、第１頁左欄第17行-同右欄第１行、第３図（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 3-065775 B2（帝人株式会社）1991.10.15，特許請求の範囲、第１頁左欄第10-24行、第１図（ファミリーなし）	1-6
P，A	WO 2014/132791 A1（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）2014.09.04，請求の範囲、[0102]、[0119]、[0120]、[0136]、[表１]（ファミリーなし）	1-6
P，A	WO 2014/175050 A1（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）2014.10.30，請求の範囲、[0003]（ファミリーなし）	1-6