

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年2月17日 (17.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/015660 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 2/16, 4/38, 4/58, 10/40** 県長浜市三ツ矢町5番8号三菱樹脂株式会社内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001466
- (22) 国際出願日: 2004年2月12日 (12.02.2004)
- (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2003-287903 2003年8月6日 (06.08.2003) JP
特願2003-287904 2003年8月6日 (06.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP). 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島聡 (NAKASHIMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 宇佐見康 (USAMI, Yasushi) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社内 Shiga (JP). 榊一任 (SAKAKI, Kazutaka) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀
- (74) 代理人: 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水系電解液二次電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) Abstract: It is intended to enhance the battery performance, such as load characteristics, of nonaqueous electrolyte secondary battery wherein use is made of a separator constituted of a thermoplastic resin porous membrane containing a filler. In particular, a separator for nonaqueous electrolyte secondary battery, comprised of a porous membrane having a filler contained in a thermoplastic resin, wherein the ratio of average pore diameter (μm) to maximum pore diameter (μm) as determined in accordance with ASTM F316-86 is 0.6 or greater; and a nonaqueous electrolyte secondary battery including the separator.

(57) 要約: 本発明の課題は、充填剤を含有する熱可塑性樹脂製多孔質膜で構成されたセパレータを用いた非水系電解液二次電池の負荷特性等の電池性能を改善する。本発明は、熱可塑性樹脂中に、充填剤を含有する多孔質膜よりなり、ASTMF316-86より定められる平均孔径(μm)と最大孔径(μm)との比が0.6以上である非水系電解液二次電池用セパレータ。このセパレータを用いた非水系電解液二次電池に関する。

WO 2005/015660 A1

明 細 書

非水系電解液二次電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電解液二次電池

<技術分野>

本発明は、非水系電解液二次電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

詳しくは、本発明は、高負荷放電時も放電効率が極めて低下しにくく、電池性能に優れた二次電池を実現する非水系電解液二次電池用セパレータと、このセパレータを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

更に、本発明は、無機フィラーを含有するセパレータ中に含有される特定の不純物を減らすことにより、これらの不純物が原因で生じる微小短絡の形成や集電体の腐食などを抑制し、更に、サイクル特性等の電池性能にも優れた二次電池を実現する非水系電解液二次電池用セパレータと、このセパレータを用いた非水系電解液二次電池を提供するものである。

<背景技術>

電気製品の軽量化、小型化に伴ない高いエネルギー密度を持ち且つ軽量の非水系電解液二次電池であるリチウム二次電池が広い分野で使用されている。リチウム二次電池は、コバルト酸リチウムに代表されるリチウム化合物などの正極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた正極と、黒鉛などに代表されるリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの負極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた負極と、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩等の電解質を通常非プロトン性の非水系溶媒に溶解した非水系電解液と、多孔質膜からなるセパレータとから主として構成される。

リチウム二次電池で使用されるセパレータには、両極間のイオン伝導を妨げないこと、電解液を保持できること、電解液に対して耐性を有すること、などの要件を満たすことが求められ、主としてポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑

性樹脂からなる多孔質膜が用いられている。

従来、これらの多孔質膜を製造する方法としては、例えば以下の手法が公知技術として知られている。

(1) 高分子材料に後工程で容易に抽出除去可能な可塑剤を加えて成形を行い、その後可塑剤を適当な溶媒で除去して多孔化する抽出法。

(2) 結晶性高分子材料を成形した後、構造的に弱い非晶部分を選択的に延伸して微細孔を形成する延伸法。

(3) 高分子材料に充填剤を加えて成形を行い、その後の延伸操作により高分子材料と充填剤との界面を剥離させて微細孔を形成する界面剥離法。

熱可塑性樹脂製多孔質膜を得る方法として上述の(1)の抽出法は、大量の廃液を処理する必要がある、環境・経済性の両面において問題がある。また抽出工程で発生する膜の収縮のために均等な膜を得ることが難しく、歩留まりなど生産性においても問題がある。(2)の延伸法は、延伸前の結晶相・非晶相の構造制御により孔径分布を制御するために、長時間の熱処理が必要であり、生産性の面で問題がある。

なお、(1)の改良技術として特開平6-240036号公報には、超高分子量成分を含有し、分子量分布の大きいポリオレフィンの溶液を調製し、これを押出加工してシート状に成形し、急冷して得られたゲル状シートに、特定温度で延伸及び溶媒除去操作を施すことにより、最大孔径/平均貫通孔径の値が1.5以下のシャープな孔径分布を有するポリオレフィン多孔質膜を得ることが開示されている。

しかしながら、この方法は均一な孔の形成とそれを実用上の適当な大きさに拡大するために、温度が異なる2度の延伸操作を施すことが必須であることにより工程数が多く、通常抽出法と比較して工程が煩雑で生産性の面で問題がある。また、延伸工程が2回あるために、それぞれの工程での延伸ムラの発生などの問題も考えられる。更には、本法は本質的には抽出法であるため、上述したように大量の廃液を処理する必要がある、環境・経済性の面で問題がある。また、抽出工程で発生するフィルムの収縮により均等なフィルムを得ることが難しく、歩留

まりなど生産性においても問題がある。

これに対して、(3)の界面剥離法は、廃液の発生などはなく、環境・経済性の両面において優れた方法である。また、高分子材料と充填剤との界面は延伸操作により容易に剥離することができるため、熱処理などの前処理を必要とせず多孔質膜を得ることができ、生産性の面でも優れた手法である。界面剥離法による多孔質膜として、例えば、特開2002-201298号公報には、熱可塑性樹脂と充填剤とで構成された多孔質膜であって、その厚さを Y (μm)、ガーレ値(ガーレ透気度)を T_{GUR} (秒/100cc)、平均孔径を d (μm) とするとき、 $X_R = 25 \times T_{\text{GUR}} \times d^2 \div Y$ により定義される X_R を5未満とする多孔質膜が開示されている。

〔特許文献1〕 特開平6-240036号公報

〔特許文献2〕 特開2002-201298号公報

<発明の開示>

しかしながら、従来の界面剥離法による多孔質膜では、上記特開2002-201298号公報にも記載されているように、多孔化のために配合される充填剤の平均粒径には注意を払っていても、その粒度分布にまで関心を向けた例はなく、結果として大粒径粒子の比率の大きな充填剤を使用することによって、後述するような理由で孔の連通性を低下させ、望ましい性能を持つセパレータを得ることができなかつた。例えば、特開2002-201298号公報の実施例1に示すように、電池の負荷特性として、放電速度 $C/3$ における放電容量に対して、約 $4C$ の放電容量で、高々40%程度のものしか得られなかつた。

また、界面剥離法によって得られる多孔質膜を二次電池のセパレータとして適用した場合、電池性能、特に高温でのサイクル特性が低下しやすかつた。

従って、本発明は、環境・経済性及び生産性に優れた界面剥離法によって得られた充填剤含有熱可塑性樹脂製多孔質膜で構成されたセパレータを非水系電解液二次電池に適用した場合であっても、負荷特性等の電池性能に優れた非水系電解液二次電池を実現することを目的とする。また、本発明は、更に、サイクル特性

にも優れた非水系電解液二次電池を実現することを目的とする。

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、熱可塑性樹脂中に、充填剤を含有する多孔質膜よりなる非水系電解液二次電池用セパレータであって、ASTM F 316-86より定められる平均孔径 d_{ave} (μm)と最大孔径 d_{max} (μm)との比 d_{ave}/d_{max} が、0.6以上であることを特徴とする。

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、電解質を非水溶媒中に含有する電解液、及びセパレータを有する非水系電解液二次電池において、セパレータとして、このような本発明のセパレータを用いたことを特徴とする。

本発明者らは、充填剤の性状と、これを含む熱可塑性樹脂製多孔質膜の膜物性の制御について鋭意検討を行なった結果、これまで、充填剤として工業的に用いられることがなかった特定な粒径分布の充填剤を用いることにより、界面剥離法によって得られる熱可塑性樹脂製多孔質膜は、著しく孔径が均一で、非水系電解液二次電池用セパレータとして極めて優れた電池性能、特に負荷特性の改善を図ることができることを見出して本発明を完成した。

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータを用いることで、負荷特性に優れた非水系電解液二次電池を得ることができる理由は次のように考えられる。

即ち、界面剥離法においては、基材樹脂と充填剤の界面を延伸操作によって剥離して多孔構造を形成する関係上、充填剤の粒径分布が膜構造に極めて大きな影響を持つ。例えば、同じ平均粒径を持つ充填剤を用いても、粒径分布が広いものは、大粒径の粒子が混ざるため、粒子の総個数は粒径分布の狭いものに比べて減少する。これは、延伸操作における開孔の起点数が減ることを意味しており、孔の連通性の低下によるイオン通過抵抗の増加をもたらすと考えられる。充填剤の粒径分布の制御は、界面剥離法においては、充填剤の形状選択による管理が可能となるため、電池性能にとって非常に微妙な多孔状態の制御を当業者がしやすくなる点で、工業的に非常に有利となる。

本発明では、例えば、充填剤の粒径分布を制御することにより均一孔径のセパレータを実現し、これにより、開孔起点数の不足によるイオン通過抵抗の増大を

防止すると共に、イオン通過抵抗の不均一性を改善し、放電速度C/3における放電容量に対して、放電速度6Cにおける放電容量が60%以上であるような、負荷特性に優れた非水系電解液二次電池を実現する。

また、本発明者等は、界面剥離法によって得られる高分子多孔質膜では、無機フィラーがそのままフィルム中に残ることから、主に無機フィラー中に同伴されてフィルム中に混入する不純物の影響に着目して鋭意検討した結果、セパレータに含まれる特定の不純物を所定量以下に抑えることにより、高温でのサイクル特性の低下を更に抑制できることを見出し、本発明に至った。

即ち、後述する実施例8及び9に示すように、従来の界面剥離法で用いられる無機フィラーとして工業的に製造されているものの多くが、自然採石を原料として調製されることから、ハロゲン元素、鉄元素といった不純物を含み、この結果、従来の界面剥離法で製造された高分子多孔質膜は不純物としてハロゲン元素や鉄元素を含むものとなる。本発明者らは、このような、主に無機フィラーに同伴されて不可避免的に持ち込まれていたセパレータ中の不純物元素に着目し、これらがセパレータに含有されることによって引き起こされる影響を検討し、不純物のうち、特にハロゲン元素と鉄元素を所定量以下におさえることにより、高温でのサイクル特性の低下を更に抑制できることを見出した。

セパレータ中に含有されるハロゲン元素と鉄元素がもたらす影響のメカニズムの詳細は明らかではないが、鉄元素については、セパレータから電解液中にFeが溶出すると、これが負極表面で析出して微少な短絡が形成される結果、充放電効率の低下やサイクル特性劣化が起りやすくなることが考えられる。また、ハロゲン元素については、セパレータから電解液中にハロゲン元素が溶出すると、電池の外缶や、集電体の腐食が促進され、電池性能が低下しやすくなることが考えられる。

後述の実施例及び比較例の結果からも明らかなように、本発明によれば、充填剤を含有する熱可塑性樹脂製多孔質膜よりなる、孔径が均一な非水系電解液二次電池用セパレータにより、電池性能、特に負荷特性に優れ、性能の安定した非水

系電解液二次電池が提供される。また、本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、ハロゲン元素と鉄元素含有量が低減されることにより、更に、電池性能、特に高温でのサイクル特性を向上した非水系電解液二次電池を提供することができる。

<発明を実施するための最良の形態>

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[本発明のセパレータの孔径]

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、熱可塑性樹脂中に充填剤を含有する多孔質膜よりなり、ASTM F316-86より定められる平均孔径 d_{ave} (μm)と最大孔径 d_{max} (μm)との比 d_{ave}/d_{max} が、0.6以上であるものである。本発明に係る平均孔径及び最大孔径は、ASTM F316-86に規定されるものである。

本発明のセパレータの平均孔径、即ち、セパレータを構成する多孔質膜の平均孔径 d_{ave} の下限は、通常 $0.03 \mu m$ 以上、好ましくは $0.05 \mu m$ 以上、更に好ましくは $0.1 \mu m$ 以上、特に好ましくは $0.5 \mu m$ 以上であり、上限は、通常 $5 \mu m$ 以下、好ましくは $3 \mu m$ 以下、更に好ましくは $2 \mu m$ 以下である。この平均孔径 d_{ave} が $0.03 \mu m$ 未満では、界面剥離によって形成される孔同士の連結が得られにくくなったり、電池内部の反応の副生成物による目詰まりが起りやすくなり、その結果として電気抵抗が増加して、得られる二次電池の負荷特性が低下する傾向にある。平均孔径 d_{ave} が $5 \mu m$ を超えると電池内部の反応の副生成物の移動が起りやすくなり電極活物質の劣化を促進して、得られる二次電池のサイクル特性などが低下する傾向にある。

本発明のセパレータの平均孔径と最大孔径との比、即ち、本発明のセパレータを構成する多孔質膜の平均孔径 $d_{ave}/$ 最大孔径 d_{max} の値は、0.6以上である。この比 d_{ave}/d_{max} は、好ましくは0.65以上、更に好ましくは0.7以上である。 d_{ave}/d_{max} が0.6未満では、セパレータの孔径のばらつきが

大きくなり、負荷特性等の電池性能の低下の問題がある。

d_{ave}/d_{max} は、高ければ高いほどセパレータの孔径のばらつきが小さく、特に大きい側へのばらつきが小さいので望ましいが、 d_{ave}/d_{max} の上限としては、0.95程度であれば十分である。

[本発明のセパレータの構成成分及び物性等]

本発明のセパレータを構成する多孔質膜の基材樹脂である熱可塑性樹脂としては、充填剤が均等に分散されうるものであれば特に限定されることはないが、例えば、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、耐溶剤性、可撓性のバランスに優れていることから、特に好ましいのはポリオレフィン樹脂である。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン又は1-デセン等のモノオレフィン重合体や、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン又は1-デセンと4-メチル-1-ペンテン又は酢酸ビニル等の他のモノマーとの共重合体等を主成分とするものが挙げられ、具体的には、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。本発明においては、上記ポリオレフィン樹脂の中でも高密度ポリエチレン又はポリプロピレンを用いるのが好ましい。上記ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂は1種を単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

このような熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、下限が通常5万以上、中でも10万以上、上限が通常50万以下、好ましくは40万以下、更に好ましくは30万以下、中でも20万以下程度であれば良い。この上限を超えると、充填剤添加による流動性の低下に加えて、樹脂の熔融粘度が高くなるため熔融成形が困難となる。また、成形物が得られた場合であっても、充填剤が樹脂中に均等に分散さ

れず、界面剥離による孔形成が不均一となるため好ましくない。この下限を下回ると、機械的強度が低下するため好ましくない。

本発明に係る多孔質膜に含まれる充填剤は、本発明のセパレータの孔径分布を左右する因子として、後述するようにその粒度分布を管理することが重要であるが、本発明においては、上記条件に適合する充填剤であれば良く、充填剤は1種を単独で用いることもでき又は2種以上を混合して用いることもできる。

充填剤の種類としては特に制限はないが、電解液と反応しにくくかつ酸化還元を受けにくいという点で、無機充填剤を用いることが好ましい。中でもリチウム二次電池で用いられるカーボネート系有機電解液を分解しない性質を有するものが好ましい。そのような充填剤としては、難水溶性の硫酸塩、アルミナ等が挙げられるが、硫酸バリウムやアルミナが好適に用いられ、特に硫酸バリウムが好適に用いられる。ここに云う難水溶性とは、25℃の水に対する溶解度が5mg/1以下であることを指す。

一般に充填剤として用いられることの多い炭酸カルシウムなどの炭酸塩や酸化チタン、シリカなどは、後述するようにリチウム二次電池の非水電解液成分の分解を招くため好ましくない。ここで有機電解液成分の分解とは、1M LiPF₆のEC/EMC=3:7(体積比)の混合非水溶媒溶液よりなる電解液に、電解液1ml当たり充填剤を0.5gの比率で添加して85℃、72時間保持した後の電解液中のリチウムイオンの濃度が0.75mmol/g以下に減少することと定義する。リチウムイオンの量はイオンクロマト法により測定される。なお、72時間の保持中に電解液は外気に接しないように密閉容器に入れる必要がある。これは空気中の水分と反応して電解液成分の分解が進むためである。

下表に電解液(1M LiPF₆/(EC+EMC)(3:7,容量比))に各種充填剤を上述の条件下で添加して保持した結果を示す。充填剤を添加しなかった電解液のイオン組成と比較して硫酸バリウムやアルミナは殆ど組成の変化が見られず、本発明における充填剤として好適なことが分かる。これに対して炭酸カルシウムや炭酸リチウムなどの炭酸塩、或いはシリカや酸化チタンはリチウムイオンの著しい減少やフッ酸生成によるフッ素イオンの増加が見られ、本発明にお

ける充填剤として好ましくないことが分かる。

表 1

		成分分析値				
		Li (mmol/g)	PF ₆ (mmol/g)	F (mmol/g)	PO ₂ F ₂ (mmol/g)	
ブランク(無機充填剤 無添加の電解液)		0.82	0.82	0.01	<0.01	
無機 充填剤を 添加した 電解液	無機 充填剤の 種類	BaSO ₄	0.81	0.81	0.03	0.03
		Al ₂ O ₃	0.82	0.82	0.01	<0.01
		CaCO ₃	0.48	0.01	1.6	0.59
		Li ₂ CO ₃	0.24	0.00	0.01	0.35
		SiO ₂	0.30	0.01	0.15	0.49
		TiO ₂	0.68	0.66	0.45	0.07

充填剤の粒径としては、数基準平均粒径の下限が、通常0.01 μm以上、好ましくは0.1 μm以上、中でも0.2 μm以上であり、上限が、通常2 μm以下、好ましくは1.5 μm以下、中でも1 μm以下であることが好ましい。充填剤の数基準平均粒径が2 μmを超えると、延伸で形成される孔の径が大きくなりすぎ、延伸破断やフィルム強度の低下を招きやすい。また、数基準平均粒径が0.01 μmより小さいと充填剤が凝集し易くなるため、基材樹脂に均等に充填剤を分散させることが難しくなりやすい。

本発明においては、上記条件に適合する無機充填剤であれば、1種を単独で用いることもでき、2種以上を混合して用いることもできる。

本発明に係る多孔質膜中の上記充填剤の配合量は、下限が熱可塑性樹脂100重量部に対して通常40重量部以上、好ましくは50重量部以上、中でも60重量部以上、より好ましくは100重量部以上であり、上限が熱可塑性樹脂100重量部に対して通常300重量部以下、好ましくは200重量部以下、より好ましくは150重量部以下である。多孔質膜中の熱可塑性樹脂100重量部に対する充填剤の配合量が40重量部未満であると連通孔を形成することが難しく、セパレータとしての機能を発現することが困難となる。また、300重量部を超えるとフィルム成形時の粘度が高くなり加工性に劣るばかりでなく、多孔化のための延伸時にフィルム破断を生じるため好ましくない。なお、本発明においては、多孔質膜の作製の際に配合した充填剤は、実質的に成形された多孔質膜中に残るため、上記充填剤の配合量範囲は、多孔質膜中の充填剤含有量範囲となる。

また、充填剤の配合個数は、多孔質膜に形成される孔数を左右するものであり、その配合個数は樹脂容積1 cm³当たりの充填剤の個数として、下限が、通常1 × 10¹¹個以上、好ましくは3 × 10¹¹個以上、更に好ましくは5 × 10¹¹個以上であり、上限は、通常1 × 10¹⁴個以下、好ましくは7 × 10¹³個以下である。この配合個数が上記上限を超えると形成される空孔が多くなりすぎて電池内部の反応の副生成物の移動が起こりやすくなり電極活物質の劣化を促進して、得られる二次電池のサイクル特性などが低下する傾向にある。また、下限を下回ると、形成される孔同士の連結が得られにくくなり、その結果として電気抵抗が増加して、得られる二次電池の負荷特性が低下する傾向にある。

なお、充填剤としては、熱可塑性樹脂への分散性を高めるために表面処理剤により表面処理されているものを用いることもできる。この表面処理としては、熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂の場合、例えばステアリン酸等の脂肪酸又はその金属塩、或いはポリシロキサンやシランカップリング剤による処理が挙げられる。

本発明に係る多孔質膜の成形時には、前記熱可塑性樹脂との相溶性を有する低分子量化合物を添加しても良い。この低分子量化合物は熱可塑性樹脂の分子間に入り込み、分子間の相互作用を低下させると共に結晶化を阻害し、その結果、シ

シート成形時の樹脂組成物の延伸性を向上させる。また、低分子量化合物は熱可塑性樹脂と充填剤との界面接着力を適度に高めて、延伸による孔の粗大化を防止する作用を奏すると共に、熱可塑性樹脂と充填剤との界面接着力を高めることでフィルムからの充填剤の脱落を防止する作用を奏する。

この低分子量化合物としては分子量200～3000のものが好適に用いられ、より好ましくは200～1000のものが用いられる。この低分子量化合物の分子量が3000を超えると低分子量化合物が熱可塑性樹脂の分子間に入りにくくなるため、延伸性の向上効果が不十分となる。また、分子量が200未満では、相溶性は上がるが、低分子量化合物が多孔質膜表面に析出する、いわゆるブルーミングが起りやすくなり、膜性状の悪化やブロッキングを起こしやすくなり好ましくない。

低分子量化合物としては、熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂の場合、脂肪族炭化水素又はグリセライドなどが好ましく使われる。特に、ポリオレフィン樹脂がポリエチレンの場合は、流動パラフィンや低融点ワックスが好ましく用いられる。

本発明に係る多孔質膜の成膜材料としての樹脂組成物における、上記低分子量化合物の配合量は、下限が熱可塑性樹脂100重量部に対し通常1重量部以上、好ましくは5重量部以上であり、上限が熱可塑性樹脂100重量部に対し通常20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。低分子量化合物の配合量が熱可塑性樹脂100重量部に対して1重量部未満であると、低分子量化合物を配合することによる上記効果が十分に得られず、また20重量部を超えると熱可塑性樹脂の分子間の相互作用を低下させ過ぎて、十分な強度が得られなくなる。また、シート成形時に発煙が生じたり、スクリー部分での滑りが生じて、安定なシート成形が難しくなる。

本発明に係る多孔質膜の成膜材料としての樹脂組成物には、更に必要に応じて熱安定剤等の他の添加剤を添加することができる。上記添加剤としては、公知のものであれば特に制限されず用いられる。これらの添加剤の配合量は、樹脂組成物の全量に対して、通常0.05～1重量%である。

本発明に係る多孔質膜の多孔度は、多孔質膜の空孔率の下限として通常30%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上であり、上限として通常80%以下、好ましくは70%以下、更に好ましくは65%以下、特に好ましくは60%以下である。空孔率が30%未満であるとイオンの透過性が充分でなく、セパレータとしての機能を果たすことができず、好ましくない。また、空孔率が80%を超えると、フィルムの実強度が低くなるため、電池作成時の破断や活物質による突き抜けと短絡が生じ、好ましくない。

なお、多孔質膜の空孔率とは、以下の計算式によって算出される値である。

$$\text{空孔率 } P_v (\%) = 100 \times (1 - w / [\rho \cdot S \cdot t])$$

S : 多孔質膜の面積

t : 多孔質膜の厚み

w : 多孔質膜の重さ

ρ : 多孔質膜の真比重

なお、高分子多孔質膜を構成する成分 i (樹脂や充填剤など) のブレンド重量を W_i 、比重を ρ_i とすると真比重 ρ は以下の式で求められる。式中、 Σ は全ての成分の和を表す。

$$\text{多孔質膜の真比重 } \rho = \Sigma W_i / \Sigma (W_i / \rho_i)$$

本発明に係る多孔質膜の厚みの上限値は、通常、100 μm 以下、中でも50 μm 以下、好ましくは40 μm 以下であり、下限値は、通常5 μm 以上、好ましくは10 μm 以上である。厚みが5 μm 未満であると、実強度が低いため、電池の作成時の破断や活物質による突き抜けと短絡が生じ、好ましくない。また、厚みが100 μm を超えるとセパレータの電気抵抗が高くなるため、電池の容量が低下し、好ましくない。厚みを5~100 μm の範囲とすることにより、良好なイオン透過性を有するセパレータとすることができる。

また、本発明に係る多孔質膜は、ガーレー透気度の下限値が20秒/100cc以上、特に100秒/100cc以上で、上限値が500秒/100cc以下、特に300秒/100cc以下であることが好ましい。ガーレー透気度がこの下限値を下回る場合は、空孔率が高すぎるか厚みが薄すぎることで多く、前述の通りフィルムの実強度が低くなって電池作成時の破断や活物質による突き抜けと短絡が生じて好ましくない。上限値を超える場合は、イオンの透過性が充分でなく、セパレータとしての機能を果たすことができず、好ましくない。なお、ガーレー透気度はJIS P8117に準拠して測定され、1.22kPa圧で100ccの空気が膜を透過する秒数を示す。

[セパレータの製造方法]

次に、本発明のセパレータの製造方法を説明するが、それに先立ち、充填剤を含有する熱可塑性樹脂製多孔質膜よりなるセパレータの一般的な製造方法について説明する。

<一般的なセパレータの製造方法>

充填剤を含有する熱可塑性樹脂製多孔質膜の製造方法としては特に制限はなく、下記の抽出法(1)、延伸法(2)、及び界面剥離法(3)が挙げられるが、特に好ましいのは界面剥離法である。

(1) 抽出法：高分子材料と、充填剤と、後工程で溶媒抽出除去が可能な可塑剤とを混合してなる樹脂組成物を熔融し、これを押出成形などの成形法により膜状に成形した後、これを溶媒で処理して可塑剤を除去することにより、多孔化する。

(2) 延伸法：結晶性高分子材料に充填剤を混合してなる樹脂組成物を熔融し、これを押出成形などの成形法により膜状に成形した後、延伸することにより、構造的に弱い非晶部分を切断することにより微細孔を形成する。

(3) 界面剥離法：高分子材料に充填剤を混合してなる樹脂組成物を熔融し、これを押出成形などの成形法により膜状に成形した後、延伸することにより、高

分子材料と充填剤との界面を剥離させて微細孔を形成する。

上記製造方法のうち、抽出法では、成形の際に充填剤を高分子材料側に選択的に含有させることは難しく、可塑剤部分に含有された充填剤が抽出時に可塑剤と共に除去されてしまうため、界面剥離法に比較すると効率的でない。また、延伸法においては、高分子材料に充填剤を含有させると、非晶部分以外に高分子材料と充填剤界面でも延伸による開孔が生じるため、本質的に界面剥離法と異ならなくなる。従って、本発明では界面剥離法を採用することが好ましい。

なお、多孔質膜の製造は、より具体的には、次のような方法で行われる。

まず、充填剤と熱可塑性樹脂、及び必要に応じて添加される低分子量化合物や酸化防止剤等の添加剤の所定量を配合し、熔融混練することにより樹脂組成物を調製する。ここで上記樹脂組成物はヘンシェルミキサー等によって予備混合を行い、しかる後に通常用いられる一軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、ミキシングロール又は二軸混練機等を用いて調製しても良く、或いは予備混練を省略して直接上記押出機等で樹脂組成物を調製しても良い。

次いで、上記樹脂組成物をシート成形する。シート成形は通常用いられるTダイによるTダイ法や円形ダイによるインフレーション法により行うことができる。

次いで、成形されたシートの延伸を行う。該延伸には、シートの引き取り方向（MD）に延伸する縦一軸延伸、テンター延伸機等により横方向（TD）に延伸する横一軸延伸、MDへの一軸延伸後引き続きテンター延伸機等によりTDに延伸する逐次二軸延伸法、又は縦方向及び横方向を同時に延伸する同時二軸延伸法がある。上記一軸延伸はロール延伸により行うことができる。上記延伸は、シートを構成する樹脂組成物が所定の延伸倍率に容易に延伸でき、かつ樹脂組成物が融解して孔を閉塞させ連通性を失わせることのない任意の温度で行うことができるが、好ましくは樹脂の融点 -70°C ～樹脂の融点 -5°C の温度範囲で延伸される。延伸倍率は必要とされる孔径や強度に応じて任意に設定されるが、好ましくは少なくとも一軸方向に1.2倍以上の延伸を行う。

<本発明のセパレータの製造方法>

次に、ASTM F 316-86より定められる平均孔径 d_{ave} (μm)と最大孔径 d_{max} (μm)との比 d_{ave}/d_{max} が、0.6以上の本発明のセパレータを製造する方法について説明する。

本発明のセパレータを構成する多孔質膜の製造方法は、 d_{ave}/d_{max} が0.6以上の多孔質膜が得られる方法であれば良く、その成形材料や製造方法には特に制限はない。本発明のセパレータは、上述した従来一般的なセパレータの製造方法と同様な方法で製造されるが、本発明においては、製造されるセパレータの d_{ave}/d_{max} を0.6以上とするために、[1] 充填剤の粒度分布管理を厳しく行う、[2] 樹脂と充填剤との混合、延伸の条件を制御する、或いはこれらの双方を採用するなどの工夫を行う。

[1] 充填剤の粒度分布管理：充填剤の数基準粒径分布の歪度の制御

本発明において、多孔質膜に配合される充填剤は、その数基準粒径分布において歪度が0.5以上であることが好ましい。粒径分布はレーザー回折・散乱法で評価される。充填剤の粒径分布は樹脂に混練する前の状態の充填剤で測定しても良く、多孔質膜を焼いて採取される灰分を粉碎して測定しても良い。充填剤の粒径分布の歪度は例えば東京工業大学統計工学研究会編「統計工学ハンドブック」194-195頁などに記載される公式を用いて、粒径分布から導き出される。粒径分布の歪度が0以上の時、粒径分布は低粒径側に偏っていることを示しているが、歪度が0近傍では粒径分布の低粒径側への偏りが充分ではないため、 d_{ave}/d_{max} が0.6以上の多孔質膜を得ることは難しく、歪度が0.5以上であることが、得られる多孔質膜の開孔に対する大粒径粒子の寄与を減少させ、 d_{ave}/d_{max} が0.6以上の多孔質膜を得るために好ましい。また、歪度が0より小さくなると、粒径分布が大粒径側に偏り、大粒径粒子の寄与が大きくなるため、 d_{ave}/d_{max} が0.6以上の多孔質膜を得ることが難しい。

従って、本発明に用いられる充填剤は、その数基準粒径分布より導かれる歪度が0.5以上であることが好ましく、更に好ましくは歪度2以上であり、より好

ましくは歪度 2.5 以上である。

このような粒度分布の充填剤を調製するには、篩等の分級装置を用いて、粒径調整を行うことが挙げられる。この粒度調整は、必要に応じて複数回繰り返し行うことができる。

[2] 樹脂と充填剤との混合、延伸条件の制御

充填剤が熱可塑性樹脂中に十分に均一分散するような混合攪拌条件を設定する。例えば、用いる溶融混練条件の温度、時間等を厳密に制御する。

また、延伸操作においては、フィルム全体が均一に延伸されるように温度や延伸速度を適切に設定することが必要である。条件を適切に設定しないと延伸ムラが生じて形成される孔の孔径分布が広くなり、本発明の企図する d_{ave}/d_{max} が 0.6 以上の多孔質膜を得ることが難しくなる。

<本発明のセパレータの態様 — 不純物含有量>

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、セパレータ中に含有されるハロゲン元素或いは塩素元素を 10 ppm 以下で、且つ、鉄元素が 100 ppm 以下とすることにより、更に、サイクル特性、特に、高温でのサイクル特性を向上させることができる。

このセパレータ中のハロゲン元素及び鉄元素の含有濃度は次のような方法で定量することができ、後述の実施例及び比較例では、下記 (i)、(ii) の方法で、セパレータを構成する高分子多孔質膜中のハロゲン元素と鉄元素を定量した。

(i) セパレータ中のハロゲン元素の定量

試料（セパレータを構成する高分子多孔質膜）2 g に純水 25 ml を添加して 15 分間超音波抽出する。超音波抽出には、例えば、シャープ（株）製超音波洗浄機「UT-104 SILENT SONIC」（出力は中程度）を用いることができる。その後、抽出液を濾過し、濾液を測定溶液としてイオンクロマトグラフィーにてハロゲン元素を定量する。

(ii) セパレータ中の鉄元素の定量

試料（セパレータを構成する高分子多孔質膜）5 gに三菱化学（株）製36% E L用塩酸10 mlと純水20 mlを添加して30分間煮沸抽出を行う。その後、抽出液を濾過し、濾液を測定溶液としてICP発光分析装置にてFeを定量する。

本発明のセパレータは、このようにして測定されるセパレータ中のハロゲン元素、特に塩素元素の含有量の上限を、10 ppm以下、中でも8 ppm以下、更に中でも5 ppm以下とすることが好ましい。ハロゲン元素、特に塩素元素の含有量がこの上限値を超えると、電解液中に溶出したCl等のハロゲン元素により電池缶や集電体の腐食が促進されやすくなる傾向がある。

また、本発明のセパレータは、このようにして測定されるセパレータ中の鉄元素の含有量の上限を、100 ppm以下、中でも80 ppm以下、更に中でも70 ppm以下とすることが好ましい。鉄元素の含有量が、この上限値を超えると、電解液中に溶出したFeが負極表面に析出して微少短絡が形成されやすくなり、充放電効率の低下やサイクル特性劣化の原因に繋がりやすくなる傾向がある。

セパレータ中のハロゲン元素及び鉄元素の含有量の下限として、ハロゲン元素及び鉄元素の含有量を過度に低くすることは、後述の如く、セパレータ中のハロゲン元素及び鉄元素の含有量を低減するための無機フィラーの精製等の工程数が徒に多くなり、また、高分子多孔質膜の製造も困難となる一方で、ハロゲン元素及び鉄元素の含有量は、上記上限値を下回っていれば、電池性能を確保することができることから、セパレータ中のハロゲン元素、特に塩素元素の含有量については、下限は5 ppm程度、鉄元素の含有量については下限は50 ppm程度でよい。

<本発明のセパレータの態様－不純物含有量調整>

次に、ハロゲン元素含有量又は塩素元素含有量が10 ppm以下で、鉄元素含有量が100 ppm以下とする場合の本発明のセパレータを製造する方法について説明する。

本発明のセパレータを構成する高分子多孔質膜は、具体的には、上述した従来

の一般的な高分子多孔質膜と同様な方法で製造されるが、このようにして製造されるセパレータ中のハロゲン元素又は塩素元素含有量を10 ppm以下とすると共に鉄元素含有量を100 ppm以下とするには、高分子多孔質膜の製造原料中に含まれて高分子多孔質膜中に持ち込まれる不純物や、高分子多孔質膜の製造工程で高分子多孔質膜中に混入する不純物を次のような方法で低減することが挙げられる。

[1] ハロゲン元素及び鉄元素含有量が低減された無機フィラーを用いて高分子多孔質膜を製造する。

前述の如く、通常、無機フィラーは自然鉱石を原料として製造されるため、必然的に鉄やハロゲン元素などの不純物が、例えば鉄であれば数百 ppm、ハロゲン元素であれば数十 ppm程度不可避免的に混入してくる。このため、製造された無機フィラーについて、精製、水洗などの工程を経て上述の不純物を低減させることが挙げられる。或いは、無機フィラーの製造工程に化学合成を組み入れることにより、無機フィラーの不純物量を低減することが挙げられる。なお、化学合成を組み込まれる場合、合成途中でハロゲン化合物が生成するような工程は最終製品にハロゲン元素が多量に残存するため、好ましくない。

自然鉱石を原料として製造された無機フィラーを水洗する場合、例えば20～100℃程度の高い水中に投入して攪拌するなどの方法を採用することができる。この場合、洗浄水中には硫酸や硝酸などのハロゲン元素及び鉄を含まない薬剤を添加して洗浄効果を高めるようにしても良い。洗浄水の酸の濃度は1～20重量%が好ましい。薬剤を添加した水で洗浄する場合は、最後に更に純水で仕上げ洗浄することが好ましい。

また、自然鉱石を原料として製造される無機フィラーを精製する方法としては、例えば、粉碎した鉱石を空気中や水中で比重の違いによって分離する方法を採用することができる。

また、化学合成工程を組み入れる場合には、例えば、硫酸バリウムフィラーの場合であれば、原料鉱石である重晶石を還元培焼して得られる硫化バリウムを硫

酸ナトリウム又は硫酸と反応させることにより製造することができる。また、アルミナフィラーであれば原料鉱石であるボーキサイトに水酸化ナトリウムを加えてアルミン酸ナトリウムとし、これを加水分解して水酸化アルミニウムを沈殿させ、これを高温焼成して製造することもできる。

無機フィラーは、このように、水洗又は精製、或いは化学合成工程を組み込むことにより、これを配合して製造された高分子多孔質膜よりなるセパレータ中のハロゲン元素又は塩素元素含有量と鉄元素含有量が、前述の規定する上限値以下となるように、不純物含有量を低減することができる。

この無機フィラーの不純物含有量は、従って、高分子多孔質膜への無機フィラー配合量によっても異なり、無機フィラー配合量が少ない場合には、無機フィラーの不純物含有量は比較的多くても良く、また、無機フィラー配合量が多い場合には、無機フィラーの不純物含有量は極力少なくするのがよい。

本発明では、前述した無機フィラー配合量、即ち、熱可塑性樹脂100重量部に対して通常40重量部以上、好ましくは50重量部以上、中でも60重量部以上、より好ましくは100重量部以上であり、上限が、熱可塑性樹脂100重量部に対して通常300重量部以下、好ましくは200重量部以下、より好ましくは150重量部以下の無機フィラー配合量において、無機フィラーのハロゲン元素又は塩素元素含有量の上限が通常30ppm以下、好ましくは20ppm以下、より好ましくは15ppm以下で、鉄元素含有量の上限が通常300ppm以下、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下となるように不純物含有量を低減することが好ましい。無機フィラーの不純物含有量の下限は、前述のセパレータ中の不純物含有量の下限と同様の理由から、ハロゲン元素又は塩素元素含有量7ppm程度、鉄元素含有量70ppm程度である。

なお、無機フィラー中のハロゲン元素及び鉄元素の含有濃度は、前述のセパレータ（高分子多孔質膜）中の不純物含有濃度と同様に次のような方法で定量することができ、後述の実施例及び比較例では、下記(iii)、(iv)の方法で無機フィラー中のハロゲン元素と鉄元素を定量した。

(iii) 無機フィラー中のハロゲン元素の定量

試料（無機フィラー）2 g に、純水 25 ml を添加して 15 分間超音波抽出する。超音波抽出には、例えば、シャープ（株）製超音波洗浄機「UT-104 SILENT SONIC」（出力は中程度）を用いることができる。その後、抽出液を濾過し、濾液を測定溶液としてイオンクロマトグラフィーにてハロゲン元素を定量する。

(iv) 無機フィラー中の鉄元素の定量

試料（無機フィラー）5 g に、三菱化学（株）製 36% E L 用塩酸 10 ml と純水 20 ml を添加して 30 分間煮沸抽出を行う。その後、抽出液を濾過し、濾液を測定溶液として ICP 発光分析装置にて Fe を定量する。

なお、セパレータに含まれる無機フィラー中の不純物含有量も、上記と同様の方法で測定することができる。この場合には、セパレータを構成する高分子多孔質膜のマトリックス樹脂を高温で焼き、採取される灰分より無機フィラーを分取し、上記と同様の定量を行えば良い。

[2] 高分子多孔質膜の基材樹脂として、ハロゲン元素及び鉄元素含有量が低減された樹脂を用いる。

高分子多孔質膜の基材樹脂として用いる熱可塑性樹脂には、その重合反応工程において、触媒由来の塩素元素が 4 ~ 5 ppm 程度混入する恐れがある。

従って、熱可塑性樹脂の製造時に例えば触媒活性を上げる、反応時間を長くする、或いは反応温度を上げるなどの方法で、少ない触媒使用量で重合を行い、熱可塑性樹脂中に残存する触媒量を低減して触媒由来の不純物を低減することができる。

本発明のセパレータにおいて、不純物含有量を低減する場合には、上記 [1] 及び [2] の不純物低減方法のいずれの方法を採用しても良く、これらを共に採用して高分子多孔質膜を製造することもできるが、セパレータ中のハロゲン元素及び鉄元素は、主として無機フィラーに由来することから、少なくとも上記 [1]

の不純物低減方法を採用することが好ましい。

[非水系電解液二次電池]

次に、上述のような本発明の非水系電解液二次電池用セパレータを用いる本発明の非水系電解液二次電池について説明する。本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、電解質を非水溶媒中に含有する電解液、及びセパレータを有する。

本発明の非水系電解液二次電池に使用される電解液の非水系溶媒としては、非水系電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート（ジアルキルカーボネートのアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましい）；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種類以上を併用しても良い。

非水系電解液の溶質であるリチウム塩としては、任意のものを用いることができる。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 及び LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、特に LiPF_6 又は LiBF_4 が好ましい。なお、リチウム塩についても1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度の下限値としては、通常0.5 mol/l以上、中でも0.75 mol/l以上、上限値としては、通常2 mol/l以下、中でも1.5 mol/l以下である。リチウム塩の濃度がこの上限値を超えると非水系電解液の粘度が高くなり、電気伝導率も低下する。また、下限値を下回ると電気伝導率が低くなるので、上記濃度範囲内で非水系電解液を調製することが好ましい。

なお、本発明に係る非水系電解液には、必要に応じて他の有用な成分、例えば従来公知の過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤等の各種の添加剤を含有させても良い。

高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などが挙げられる。非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、その濃度は、通常0.1～5重量%である。

正極は、通常、正極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものが用いられる。

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵及び放出可能な材料が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を

併用しても良い。

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM (エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR (スチレン-ブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

正極活物質層中のバインダーの割合は、下限値が通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、上限値が通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので、正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容量や導電性を下げることになる。

正極活物質層は、通常、導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等々の炭素質材料を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。正極活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限値が通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が少ないと導電性が不十分になることがあり、逆に多すぎると電池容量が低下することがある。

正極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。

増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキ

シルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

正極の集電体には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

正極は、前述の正極活物質とバインダーと導電剤、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。スラリー化のために用いる溶媒としては、通常はバインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

このようにして形成される正極活物質層の厚さは、通常10～200 μ m程度である。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

負極は、通常、負極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものが用いられる。

負極活物質としては様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質は、1種を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエ

ンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

負極活物質層中の上述のバインダーの割合は、下限値が通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、上限値が通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので負極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容量や導電性を下げることになる。

負極活物質層は、通常、導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等々の炭素質材料を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。負極活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限値が通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が少ないと導電性が不十分になることがあり、逆に多すぎると電池容量が低下することがある。

負極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。

増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

負極の集電体には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

負極は、前述の負極活物質とバインダーと導電剤、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することに

より形成することができる。

スラリー化する溶媒としては、通常はバインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

このようにして形成される負極活物質層の厚さは、通常、10～200 μ m程度である。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

本発明のリチウム二次電池は、上述した正極と、負極と、非水系電解液と、本発明のセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

その電池形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ、シート電極及びセパレータを積層したラミネートタイプなどが挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

本発明のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピ

一、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等の小型機器、及び、電気自動車、ハイブリッド自動車等の大型機器を挙げることができる。

<実施例>

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下において、セパレータの透気度と孔径は以下の方法で評価した。

透気度：J I S P 8 1 1 7 に準じてB型ガーレーデンソームーター（東洋精機製作所製）を使用して測定を行った。

孔径：コールター社製ポロメーターを使用してA S T M F 3 1 6 - 8 6 に準拠して測定を行った。

[実施例1]

<多孔質膜の製造>

市販のポリプロピレン1（ホモタイプ、日本ポリケム社製「FY6C」（MFR：2.4g/10min）25.9重量部とポリプロピレン2（コポリマー、ダウケミカル社製「INSPIRE」（MFR：0.5g/10min）6.5重量部、硬化ひまし油〔豊国製油社製「HY-CASTOR OIL」分子量938〕2.6重量部、充填剤として市販の硫酸バリウム〔数基準平均粒径0.17 μ m、歪度2.91〕65重量部を配合して得られた樹脂組成物を、温度250℃で熔融成形して原反シートを得た。この原反シートの厚みは平均50 μ mであり、充填剤配合個数は表2に示す通りであった。次に、得られた原反シートを80℃でシート長手方向（MD）に4.5倍の延伸を行い、表2に示す膜厚、空孔率、ガーレー透気度、及び孔径の多孔質膜を得た。

得られた多孔質膜と無機充填剤として用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン(C1)とFeを前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果を表2に示す。

<電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)に、十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

<正極の作製>

正極活物質として LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 85重量部にカーボンブラック6重量部及びポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製商品名「KF-1000」)9重量部を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状とした。これを、正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により正極活物質層の密度が $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにプレスして正極とした。

<負極の作製>

負極活物質として天然黒鉛粉末を用い、天然黒鉛粉末94重量部にポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状とした。これを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により負極活物質層の密度が $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにプレスして負極とした。

<電池の組立>

上記多孔質膜をセパレータとして、上記電解液、正極及び負極と共に用いて2032型コインセルを作製した。即ち、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて電解液を含浸させた正極を収容し、

その上に電解液を含浸させた直径18.8mmのセパレータを介して直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電解液を含浸させた負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封することによりコイン型電池を作製した。ここで電池部材への電解液の含浸は、各部材を電解液に2分間浸漬することより行った。

<電池の評価1>

作製したコイン型電池の初期充放電を行った後、C/3（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下同様）及び4C、6Cの各放電速度で放電容量の測定を行い、C/3の放電容量を基準とした放電容量の割合を求め、結果を表2に示した。

<電池の評価2>

25℃において0.2C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下同様）に相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V一定電流定電圧充電（CCCV充電）（0.05Cカット）後、0.2Cに相当する定電流値で3V放電を行った。さらに、60℃で充放電電流値が2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を100サイクル行い、各サイクル時の放電容量の変化を調べた。結果を表2に示した。

[実施例2]

ポリプロピレン1を30.8重量部と、ポリプロピレン2を1.6重量部と、硬化ひまし油を2.6重量部と、硫酸バリウム〔数基準平均粒径0.17 μ m、歪度2.91〕を65重量部用い、原反シートの長手方向（MD）の延伸を3.5倍としたこと以外は、実施例1と同様にして表2に示す物性の多孔質膜を得た。

この多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表 2 に示した。

得られた多孔質膜と無機充填剤として用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン (C 1) と F e を前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果を表 2 に示す。

[実施例 3]

実施例 1 で用いた市販のポリプロピレン 1 を 46.3 重量部と、実施例 1 で用いた硬化ひまし油を 3.7 重量部と、充填剤として市販の硫酸バリウム [数基準平均粒径 0.18 μm 、歪度 3.57] を 50 重量部用いて、樹脂組成物を配合し、この樹脂組成物を温度 250°C で溶融成形して厚み平均 180 μm で、表 2 に示す充填剤配合個数の原反シートを得た。得られた原反シートを 70°C でシート長手方向 (MD) に 4.5 倍の延伸を行い、次いで 120°C でシート幅方向 (TD) に 4.4 倍の延伸を行って、表 2 に示す物性の多孔質膜を得た。

得られた多孔質膜と無機充填剤として用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン (C 1) と F e を前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果を表 2 に示す。

この多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表 2 に示した。

[実施例 4]

実施例 1 で用いた市販のポリプロピレン 1 を 46.3 重量部と、実施例 1 で用いた硬化ひまし油 3.7 重量部と、充填剤として市販の硫酸バリウム [数基準平均粒径 0.46 μm 、歪度 1.15] を 50 重量部用いて樹脂組成物を配合し、この樹脂組成物を温度 250°C で溶融成形して厚み平均 170 μm で、表 2 に示す充填剤配合個数の原反シートを得た。得られた原反シートを 70°C でシート長手方向 (MD) に 4.0 倍の延伸を行い、次いで 120°C でシート幅方向 (TD) に 3.5 倍の延伸を行って、表 2 に示す物性の多孔質膜を得た。

得られた多孔質膜と無機充填剤として用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果を表2に示す。

この多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表2に示した。

〔比較例1〕

実施例1で用いた市販のポリプロピレン1を46.3重量部と、実施例1で用いた硬化ひまし油を3.7重量部と、充填剤として市販の硫酸バリウム〔数基準平均粒径 $1.07\mu\text{m}$ 、歪度 -0.67 〕を50重量部用いて樹脂組成物を配合し、この樹脂組成物を温度 250°C で熔融成形して厚み平均 $180\mu\text{m}$ で、表2に示す充填剤配合個数の原反シートを得た。得られた原反シートを 70°C でシート長手方向（MD）に3.5倍の延伸を行い、次いで 120°C でシート幅方向（TD）に3.0倍の延伸を行って表2に示す物性の多孔質膜を得た。

得られた多孔質膜と無機充填剤として用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果を表2に示す。

この多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表2に示した。

表 2

例	充填剤		原反シート	セパレータ(多孔質膜)						C3の場合に 対する放電 容量の割合 (%)		多孔質膜中 フィルムに 対する濃度 (ppm)		無機ファイラ 中の濃度 (ppm)		放電容量比(%)		
	数基準 平均 粒径 (μm)	歪度		厚み (μm)	空孔 率 (%)	透気度 (秒/100cc)	平均 孔径 d_{ave} (μm)	最大 孔径 d_{max} (μm)	d_{ave}/d_{max}	4C	6C	Fe	Cl	Fe	Cl	1	50	100
実施例 1	0.17	2.91	5×10^{13}	22	53	220	0.134	0.178	0.75	75	65	1.3	1	2	2	100	83	74
実施例 2	0.17	2.91	5×10^{13}	26	47	390	0.111	0.167	0.66	68	60	1.3	1	2	2	100	81	70
実施例 3	0.18	3.57	2×10^{13}	27	67	170	0.101	0.150	0.67	84	70	2.1	1	2	2	100	86	75
実施例 4	0.46	1.15	8×10^{11}	29	61	210	0.212	0.341	0.62	76	65	<0.5	34	<0.5	55	100	77	61
比較例 1	1.07	-0.67	3×10^{11}	30	41	620	0.626	1.182	0.53	48	37	<0.5	32	<0.5	52	100	75	58
実施例 5	0.40	1.8	6×10^{12}	25	60	110	0.185	0.291	0.64	79	68	1.3	0.6	2.4	1	100	89	82
実施例 6	0.48	14.1	5×10^{11}	30	68	50	0.241	0.332	0.73	83	72	7.3	2	12	3	100	84	76
実施例 7	0.46	15.1	5×10^{11}	34	67	40	0.238	0.325	0.73	83	72	1.5	0.6	3	1	100	90	82
実施例 8	0.42	3.2	5×10^{13}	22	62	100	0.188	0.266	0.71	84	71	<0.5	34	<0.5	54	100	78	60
実施例 9	0.46	15.1	5×10^{11}	33	66	40	0.240	0.322	0.75	83	72	370	26	580	40	100	73	50

表2より明らかなように、実施例1～4で得られた多孔質膜をセパレータとして用いたコイン型電池の放電容量は、4C、6C何れの放電速度においてもC/3の場合の60%以上で良好であった。これに対して、比較例1の多孔質膜をセパレータとして用いたコイン型電池の放電容量は、4C、6C何れの放電速度においてもC/3の場合の50%を下回り、電池性能の低下が認められた。

即ち、市販の硫酸バリウムにも、その物性において、様々なものが提供されており、単に充填剤として硫酸バリウムを用いても、本発明で特定する d_{ave}/d_{max} を達成し得ないが、この物性を管理することにより、電池性能の改善を図ることができる。

また、実施例1～3と実施例4とを対比すると、ハロゲン元素、特に塩素元素と鉄元素という、特定の不純物含有量を制限することにより、更に高温でのサイクル特性を改善できることがわかる。

〔実施例5〕

<高分子多孔質膜の製造>

高密度ポリエチレン〔三井化学社製「HI-ZEX7000FP」、重量平均分子量：20万、密度；0.956g/cm³、メルトフローレート；0.04g/10min〕100重量部、軟質ポリプロピレン〔出光石油化学社製「PER R110E」、重量平均分子量：33万〕15.6重量部、硬化ひまし油〔豊国製油社製「HY-CASTOR OIL」、分子量938〕9.4重量部、無機フィラーとして硫酸バリウム〔堺化学社製「B-55」体積基準平均粒径0.66μm、数基準平均粒径0.40μm、歪度1.8〕187.5重量部を配合して熔融混練し、得られた樹脂組成物を温度210℃でインフレーション成形を行い原反シートを得た。原反シートの厚みは平均105μmであり、充填剤配合個数は表2に示す通りであった。次に、得られた原反シートを70℃でシート長手方向（MD）に1.31倍、次いで110℃で幅方向（TD）に2.95倍の逐次延伸を行い、膜厚25μm、空孔率60%、ガーレー透気度110秒/100ccの高分子多孔質膜を得た。得られた高分子多孔質膜と無機フィラーとして用いた硫酸

バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを前述の定量方法に従って、それぞれ定量した結果、並びに充填剤の配合個数、膜厚、空孔率、ガーレー透気度及び孔径は、表2に示す通りであった。

<電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：7）に、十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

<正極の作製>

正極活物質としてLiCoO₂を用い、LiCoO₂85重量部にカーボンブラック6重量部及びポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製商品名「KF-1000」）9重量部を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状とした。これを、正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により正極活物質層の密度が3.0g/cm³になるようにプレスして正極とした。

<負極の作製>

負極活物質として天然黒鉛粉末を用い、天然黒鉛粉末94重量部にポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状とした。これを負極集電体である厚さ18μmの銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により負極活物質層の密度が1.5g/cm³になるようにプレスして負極とした。

<電池の組立>

上記高分子多孔質膜をセパレータとして、上記電解液、正極及び負極と共に用いて2032型コインセルを作製した。即ち、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電解液を含浸させた正極を取

容し、その上に電解液を含浸させた直径18.8mmのセパレータを介して直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電解液を含浸させた負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封することによりコイン型電池を作製した。ここで電池部材への電解液の含浸は、各部材を電解液に2分間浸漬することより行った。

<電池の評価1>

作製したコイン型電池の初期充放電を行った後、C/3（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下同様）及び4C、6Cの各放電速度で放電容量の測定を行い、C/3の放電容量を基準とした放電容量の割合を求め、結果を表2に示した。

<電池の評価2>

25℃において0.2C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下同様）に相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V一定電流定電圧充電（CCCV充電）（0.05Cカット）後、0.2Cに相当する定電流値で3V放電を行った。さらに、60℃で充放電電流値が2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を100サイクル行い、各サイクル時の放電容量の変化を調べた。結果を表2に示した。

〔実施例6〕

無機フィラーとして硫酸バリウム〔堺化学社製「BA」体積基準平均粒径8 μ m、数基準平均粒径0.48 μ m、歪度14.1〕を使用したこと以外は実施例1と同様にして、膜厚30 μ m、空孔率68%、ガーレー透気度50秒/100ccの高分子多孔質膜を得た。得られた高分子多孔質膜と無機フィラーとして用

いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを、前述の定量方法に従ってそれぞれ定量した結果、並びに充填剤の配合個数、膜厚、空孔率、ガーレー透気度及び孔径は、表2に示す通りであった。

この高分子多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例5と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表3に示した。

〔実施例7〕

硫酸バリウム〔堺化学社製「BC」体積基準平均粒径10 μ m、数基準平均粒径0.46 μ m、歪度15.1〕を5重量%硫酸で1時間抽出後濾過して純水で洗浄し、更に、純水中で30分間の超音波抽出後濾過して純水で洗浄した。この洗浄後の硫酸バリウムを120 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥した後、更に、120 $^{\circ}$ Cで真空乾燥を12時間行った。以上の処理を行った硫酸バリウムを無機フィラーとして使用したこと以外は実施例1と同様にして膜厚34 μ m、空孔率67%、ガーレー透気度40秒/100ccの高分子多孔質膜を得た。得られた高分子多孔質膜と無機フィラーとして用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを、前述の定量方法に従ってそれぞれ定量した結果、並びに充填剤の配合個数、膜厚、空孔率、ガーレー透気度及び孔径は、表2に示す通りであった。

この高分子多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例5と同様にしてコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表2に示した。

〔実施例8〕

無機フィラーとして硫酸バリウム〔堺化学社製「B-1」体積基準平均粒径0.8 μ m、数基準平均粒径0.42 μ m、歪度3.2〕を使用したこと以外は実施例1と同様にして、膜厚22 μ m、空孔率62%、ガーレー透気度100秒/100ccの高分子多孔質膜を得た。得られた高分子多孔質膜と無機フィラーとして用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン（C1）とFeを、前述の定量方法に従ってそれぞれ定量した結果、並びに充填剤の配合個数、膜厚、空孔率、ガーレー透気度及び孔径は、表2に示す通りであった。

この高分子多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例 5 と同様に
してコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表 2 に示した。

〔実施例 9〕

無機フィラーとして硫酸バリウム〔堺化学社製「BC」体積基準平均粒径 10
 μm 、数基準平均粒径 0.46 μm 、歪度 15.1〕を使用したこと以外は実施
例 1 と同様にして、膜厚 33 μm 、空孔率 66%、ガーレー透気度 40 秒/10
0 cc の高分子多孔質膜を得た。得られた高分子多孔質膜と無機フィラーとして
用いた硫酸バリウムに含有されるハロゲン (Cl) と Fe を、前述の定量方法に
従ってそれぞれ定量した結果、並びに充填剤の配合個数、膜厚、空孔率、ガー
レー透気度及び孔径は、表 2 に示す通りであった。

この高分子多孔質膜をセパレータとして用いたこと以外は、実施例 5 と同様に
してコイン型電池を組み立て、同様に評価を行って、結果を表 2 に示した。

表 2 より明らかなように、実施例 5 ~ 9 で得られた多孔質膜をセパレータとし
て用いたコイン型電池の放電容量は、4 C、6 C いずれの放電速度においても、
C/3 の場合の 68% 以上で、前記実施例 1 ~ 4 と同様に、良好であった。

また、実施例 5 ~ 7 と実施例 8 及び 9 とを対比すると、ハロゲン元素、特に塩
素元素と鉄元素という、特定の不純物含有量を制限することにより、更に高温で
のサイクル特性を改善できることがわかる。

一般に、ハロゲンイオンは金属表面の不動態を溶解して金属酸化物を金属ハロ
ゲン化物へ変える。金属ハロゲン化物は溶解し易いため腐食が進行する。よって
塩化物イオンの結果に代表されるように、ハロゲン濃度が高いと缶や集電体の腐
食が進行してサイクル特性などの電池特性が低下するものと考えられる。

従って、実施例 1 ~ 3 の結果、及び実施例 5 ~ 7 の結果より、ハロゲン元素全
般について制限することにより、同様の発明の効果が奏されることが考えられる。

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2003年8月6日付けで出願された日本特許出願（特願2003-287903）、2003年8月6日付けで出願された日本特許出願（特願2003-287904）に基づいており、その全体が引用により援用される。

<産業上の利用可能性>

本発明は、非水系電解液二次電池の性能、特に、負荷特性及びその安定性の向上に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂中に、充填剤を含有する多孔質膜よりなる非水系電解液二次電池用セパレータであって、ASTM F316-86より定められる平均孔径 d_{ave} (μm) と最大孔径 d_{max} (μm) との比 d_{ave}/d_{max} が、0.6以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

2. 請求の範囲第1項に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、平均孔径 d_{ave} が $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

3. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、空孔率が $30 \sim 70\%$ であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、充填剤の配合量が、熱可塑性樹脂100重量部に対して、40重量部以上、300重量部以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、スチレン系樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群からえられたものであることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、熱可塑性樹脂が、高密度ポリエチレン及びポリプロピレ

ンなる群からえられたものであることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、熱可塑性樹脂が、重量平均分子量50万以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、充填剤の数基準平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であって、歪度が0.5以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、充填剤が、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの3:7(体積比)の混合非水溶媒に1Mの濃度で LiPF_6 を含む混合非水溶媒溶液よりなる電解液に、該電解液1ml当たり0.5gの比率で前記充填剤を添加して、 85°C 、72時間保持した後の電解液中のリチウムイオンの濃度が 0.75 mmol/g 以下となる充填剤であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

10. 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、充填剤が、硫酸バリウム及びアルミナからなる群から選ばれるものであることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

11. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、充填剤の配合個数が、 $1 \times 10^{11} \text{ 個/cm}^3$ 以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

12. 請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の非水系電解液二次

電池用セパレータにおいて、充填剤が、脂肪酸又はその金属塩、ポロシロキサン及びシランカップリング剤からなる群から選ばれるもので表面処理されていることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

13. 請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、熱可塑性樹脂中に、分子量200以上、3000以下の低分子量化合物を熱可塑性樹脂100重量部に対して20重量部以下で含有することを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

14. 請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、セパレータのガーレー透気度が、20秒/100cc以上、500秒/100cc以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

15. 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、セパレータ中に含有されるハロゲン元素が10ppm以下で、且つ、鉄元素が100ppm以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

16. 請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、セパレータ中に含有される塩素元素が10ppm以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

17. リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、電解質を非水溶媒中に含有する電解液、及びセパレータを有する非水系電解液二次電池において、セパレータとして、請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載のセパレータを用いたことを特徴とする非水系電解液二次電池。

18. 請求の範囲第17項に記載の非水系電解液二次電池において、電解液の非水系溶媒が、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれるものを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

19. 請求の範囲第17項又は第18項に記載の非水系電解液二次電池において、正極の活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることを特徴とする非水系電解液二次電池。

20. 請求の範囲第17項～第19項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池において、負極の活物質として、炭素質材料、金属酸化物材料、リチウム金属及びリチウム合金からなる群から選ばれるものを用いることを特徴とする非水系電解液二次電池。

21. 請求の範囲第17項～第20項のいずれかに記載の非水系電解液二次電池において、放電速度C/3における放電容量に対して、放電速度6Cにおける放電容量が、60%以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 4/38, 4/58, 10/40

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)

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 4/38, 4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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.
X Y	JP 2002-88188 A (Asahi Kasei Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0016], [0022] to [0028] (Family: none)	1-11, 13-21 12, 13
X Y	JP 10-316795 A (Nitto Denko Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0022] to [0037] (Family: none)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13
X Y	JP 3-241660 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 October, 1991 (28.10.91), Page 2, upper right column; lower right column; page 3, upper right column; table 1 (Family: none)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-212265 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1992 (03.08.92), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0014]; table 1 (Family: none)	1-9,11,14-21 10,12,13
X Y	JP 4-212264 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1992 (03.08.92), Claim 1; Par. Nos. [0008] to [0010]; table 1 (Family: none)	1-9,11,14-21 10,12,13
Y	JP 2002-128928 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 May, 2002 (09.05.02), Par. No. [0015] (Family: none)	10,12,13
Y	EP 1168469 A2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 January, 2002 (02.01.02) Par. Nos. [0019] to [0023] & JP 2002-69221 A & US 2002/34689 A1	10,12,13
Y	JP 2000-195485 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Par. No. [0018] (Family: none)	10,12,13
Y	WO 98/59384 A1 (ELF ATOCHEM S.A.), 30 December, 1998 (30.12.98) Page 3, line 17 to page 4, line 5 & JP 11-16561 A	10,12,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001466

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001466

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. In this connection, the matter specified in the invention of the sole independent claim, claim 1, is publicly known as described in the references 1-5 listed below. Thus, the technical matter cannot be special technical features.

Consequently, there exist no special technical features for linking the group of inventions claimed in claims 1-21 so as to form a single general inventive concept. Therefore, it is apparent that the group of inventions claimed in claims 1-21 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Now, the number of inventions, i.e., number of inventions linked with each other so as to form a general inventive concept, claimed in the claims of this international application will be studied.

In the claims of this application, claims 2-17 quote claim 1. Since among the inventions of these claims 2-17 there cannot be found claims linked with each other through any special technical features (although claims 5 and 6 are seemingly linked with each other in the meaning of specifying the thermoplastic resin, the material species per se are publicly known as described in the references listed below), it is found after all that the inventions of claims 2-17 establish separate invention groups. Therefore, without the need to make precise study on other dependent claims, it is found that there exist at least 16 invention groups:

- A: group of claim 2 quoting claim 1,
- B: group of claim 3 quoting claim 1,
- (omitted)
- P: group of claim 17 quoting claim 1.

[List of references]

1. JP 2002-88188 A, (Asahi Kasei Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02)
2. JP 10-316795 A, (Nitto Denko Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98)
3. JP 3-241660 A, (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 October, 1991 (28.10.91)
4. JP 4-212265 A, (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1992 (03.08.92)
5. JP 4-212264 A, (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1992 (03.08.92)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷. H01M 2/16, 4/38, 4/58, 10/40

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.⁷. H01M 2/16, 4/38, 4/58, 10/40

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-88188 A, (旭化成株式会社), 2002. 03. 27 請求項1, 2、段落0016, 0022-0028 (ファミリーなし)	1-11, 13-21 12, 13
X Y	JP 10-316795 A, (日東電工株式会社), 1998. 12. 02 請求項1-5、段落0022-0037 (ファミリーなし)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13
X Y	JP 3-241660 A, (旭化成工業株式会社), 1991. 10. 28 第2頁右上欄、右下欄、第3頁右上欄、第1表 (ファミリーなし)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13

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

02. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

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)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-212265 A, (旭化成工業株式会社), 1992. 08. 03 請求項 1、段落0013-0014、表 1 (ファミリーなし)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13
X Y	JP 4-212264 A, (旭化成工業株式会社), 1992. 08. 03 請求項 1、段落0008-0010、表 1 (ファミリーなし)	1-9, 11, 14-21 10, 12, 13
Y	JP 2002-128928 A, (三井化学株式会社), 2002. 05. 09 段落0015 (ファミリーなし)	10, 12, 13
Y	EP 1168469 A2, (住友化学工業株式会社), 2002. 01. 02 段落0019-0023 & JP 2002-69221 A & US 2002/34689 A1	10, 12, 13
Y	JP 2000-195485 A, (東芝電池株式会社), 2000. 07. 14 段落0018 (ファミリーなし)	10, 12, 13
Y	WO 98/59384 A1, (ELF ATOCHEM S. A.), 1998. 12. 30 p. 3, line17-p. 4, line5 & JP 11-16561 A	10, 12, 13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

別紙参照のこと

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、唯一の独立請求項である、請求項1に係る発明において特定されている事項は、下記の文献1-5に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項-第21項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項-第21項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

本出願の請求の範囲には、請求項1を引用する請求項として、請求項2-17があるが、これら請求項2-17に係る発明の間において、何らかの特別の技術的特徴により連関する請求項は特に認められないから（請求項5, 6が熱可塑性樹脂を特定するという意味では一見連関するよう見えるものの、その材料種自体も下記の文献にあるように公知である）、結局のところ、請求項2-17に係る発明は各々別個の発明群を形成するものと認められる。してみれば、他の従属請求項について詳細な検討をするまでもなく、

A：請求項1を引用する請求項2の群

B：請求項1を引用する請求項3の群

(略)

P：請求項1を引用する請求項17の群

の、少なくとも16の発明群が存在するものと認められる。

[文献一覧]

1. JP 2002-88188 A, (旭化成株式会社), 2002. 03. 27
2. JP 10-316795 A, (日東電工株式会社), 1998. 12. 02
3. JP 3-241660 A, (旭化成工業株式会社), 1991. 10. 28
4. JP 4-212265 A, (旭化成工業株式会社), 1992. 08. 03
5. JP 4-212264 A, (旭化成工業株式会社), 1992. 08. 03