

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176876 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/26 (2006.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01M 50/431 (2021.01)
H01M 8/0239 (2016.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 8/1062 (2016.01) H01M 50/489 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010054

(22) 国際出願日: 2023年3月15日(15.03.2023)

(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 2022-043406 2022年3月18日(18.03.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下川 床 遼 (SHIMOKAWATOKO Haruka); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
久万 琢也 (KUMA Takuya); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP).
西村 直哉 (NISHIMURA Naoya); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内

Tochigi (JP). 中嶋 龍太 (NAKASHIMA Ryota); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

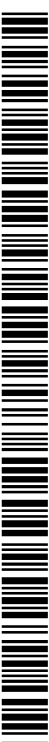
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE, SEPARATOR FOR BATTERIES, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND FILTER

(54) 発明の名称: ポリオレフィン微多孔膜、電池用セパレータ、非水電解液二次電池およびフィルター

(57) Abstract: The present invention provides a polyolefin microporous membrane which has a unit weight-converted puncture strength of 0.8 N/(g/m²) or more, wherein: in the molecular weight distribution of the polyolefin microporous membrane as obtained by a gel permeation chromatography method (GPC method), taking molecular weight on the horizontal axis and detected intensity on the vertical axis, if the total amount of all components is taken as 100%, the amount of components having a molecular weight of 10,000,000 or more is 1.0% or less; and if all detected intensities are normalized, while taking the maximum detected intensity as 1, and if K200 is the detected intensity at the molecular weight of 2,000,000 and K700 is the detected intensity at the molecular weight of 7,000,000, K200 and K700 satisfy the relational expression (K200 - K700) ≥ 0.4. The present invention provides a polyolefin microporous membrane which enables the achievement of excellent battery characteristics and excellent battery safety when used as a separator for a battery.

(57) 要約: 単位目付換算突刺強度が0.8 N/(g/m²)以上であり、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC法)により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100%とした時に分子量1000万以上の成分量が1.0%以下であり、かつ最大検出強度を1として全体の検出強度を規格化し、分子量200万の検出強度をK200、分子量700万の検出強度をK700としたとき、K200-K700 ≥ 0.4であるポリオレフィン微多孔膜。電池用セパレータとして用いたとき、電池特性および電池安全性に優れたポリオレフィン微多孔膜を提供する。



WO 2023/176876 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリオレフィン微多孔膜、電池用セパレータ、非水電解液二次電池およびフィルター

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン微多孔膜、電池用セパレータ、非水電解液二次電池およびフィルターに関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は物質の分離膜、選択透過膜、および隔離膜等として広く用いられている。ポリオレフィン微多孔膜の具体的な用途は、非水電解液二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ポリマー電池等）用セパレータ、電気二重層コンデンサ用セパレータ、各種フィルター（逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等）、透湿防水衣料、医療用材料、燃料電池用支持体などである。

[0003] 特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして、ポリオレフィン微多孔膜が広く採用されている。その特徴として、電池性能に直結するイオン透過性（以下、イオン透過性を単に「透過性」という場合がある）などに優れながら、電池の安全性に優れ、生産性に大きく寄与する機械的強度にも優れることが挙げられる。近年、電池の小型化および高容量化に伴い、セパレータの更なる薄膜化が進み、より高い機械的強度をもつポリオレフィン微多孔膜の需要が高まっている。

[0004] 高強度化の手法として、微多孔膜中の空孔率を低下させ、微多孔膜中の樹脂量を増やす方法もあるが、孔の閉塞や電解液保持量の低下によりイオン透過性が低下するという問題がある。また、分子量100万以上の成分を含む超高分子量ポリエチレンを適用し、微多孔膜構造自体を強化する検討が進められているものの、超高分子量ポリエチレンは加工性の難しさから製膜難度が高く、微多孔膜の高品位化が課題となっている。イオン透過性と膜品位を

維持したまま、高強度化させることがポリオレフィン微多孔膜の課題の一つである。

[0005] さらに、ポリオレフィン微多孔膜は、電池の外部／内部の異常反応時には130～150℃程度の温度において自動的にイオンの透過を遮断し、過度の温度上昇を抑制する孔閉塞機能（シャットダウン特性）を備えている。孔閉塞機能（シャットダウン特性）が発現された後、さらに高温の状態が一定時間保持されると、孔閉塞後のポリオレフィン微多孔膜が熔融により部分的に流動して孔閉塞を維持できなくなりイオンを透過してしまう現象（メルトダウン）が見られる。このメルトダウンが起こる温度を高くする耐メルトダウン特性もポリオレフィン微多孔膜の課題として重要視されている。シャットダウン温度をより低く、メルトダウン温度をより高くすることが電池の安全性を向上させる上で重要とされているが、これらは微多孔膜の機械的強度やイオン透過性とトレードオフの関係である。

[0006] 以上のように、電池用セパレータの更なる薄膜化に対して、ポリオレフィン微多孔膜には、機械的強度を向上させつつも、膜品位、イオン透過性、シャットダウン特性および耐メルトダウン特性において高度なバランスを維持することが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-108323号公報
特許文献2：特開2000-204188号公報
特許文献3：特開2004-196871号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 高強度化の手法として、特許文献1では、高粘度（高分子量）のポリオレフィンを用いているが、機械的強度およびシャットダウン温度のバランスが悪く、高出力・高容量用電池のセパレータとしては使用できない場合があっ

た。また、機械的強度を向上させるために更なる高分子量化および延伸倍率増加をすると、シャットダウン温度がさらに上昇する懸念がある。

[0009] シャットダウン温度を低くする手法として、特許文献2においては、低分子量や低融点の原料を使用して、微多孔膜への閉孔成分の増加等が行われている。しかしながら、低分子量成分が多いため、閉孔温度（シャットダウン温度）には優れているものの、現在の薄膜化したセパレータとして使用するには機械強度が不十分であると推定される。また、空孔率を下げる等の方法で機械的強度を向上させた場合、孔が過度に塞がり、イオン透過性の悪化が懸念される。以上のように、微多孔膜のシャットダウン特性と、機械強度や透過性はトレードオフの関係にあり、両者を高いレベルで両立することは困難であった。

[0010] さらに、特許文献3においては、耐メルトダウン特性を向上させるためにポリプロピレンなどの高耐熱原料を添加する手法がとられているものの、膜品位や機械的強度の維持が難しい。

[0011] 本発明の課題は、膜品位を維持しながら、電池の出力特性に寄与するイオン透過性、安全特性に寄与する機械的強度やシャットダウン特性、耐メルトダウン特性に優れ、電池用セパレータとして用いたとき、優れた出力特性と安全性を有するポリオレフィン微多孔膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上述の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明のポリオレフィン微多孔膜は従来のポリオレフィン微多孔膜と比べて、透過性や膜品位、シャットダウン特性を維持しつつ、機械的強度と耐メルトダウン特性が高いレベルで両立が可能となることを見出した。

[0013] すなわち本発明は、次の構成を有する。

[1] 単位目付換算突刺強度が $0.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、かつゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100質量%とした時に分子量1000万以上の成分量が1.0%

質量以下であり、かつ最大検出強度を1として分子量分布の検出強度を規格化し、分子量200万における検出強度をK200、分子量700万における検出強度をK700としたとき、 $K200 - K700 \geq 0.4$ であるポリオレフィン微多孔膜。

[I I] GPC法より得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度を1として全体の検出強度を規格化した時の分子量200の検出強度：K200が0.6以上である[I]に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[I I I] GPC法より得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度が分子量10万から50万の領域に存在する[I]または[I I]に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[I V] JIS K 3832-1990に基づくパームポロメーター測定により得られる平均孔径と最大孔径の比（平均孔径／最大孔径）が0.65以上である[I]から[I I I]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

[V] 昇温速度5℃/min条件の熱機械分析測定（TMA測定）から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度-応力曲線において、最大応力をPmax、温度150℃における応力をP150とした時、 $P150 / Pmax \geq 0.6$ である[I]から[I V]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

[V I] ハフニウムを0.2ppm以上含む[I]から[V]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

[V I I] [I]から[V I]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜に、さらに多孔質層が積層された積層体。

[V I I I] [I]から[V I]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜、または[V I I]に記載の積層体を用いた、電池用セパレータ。

[I X] [V I I I]に記載の電池用セパレータを有する、非水電解液二次

電池。

[X] [I] から [VI] のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた、フィルター。

[XI] [X] に記載の液体用ろ過フィルターを用いたろ過ユニット。

発明の効果

[0014] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、電池の出力特性に寄与するイオン透過性、安全特性に寄与する機械的強度やシャットダウン特性および耐メルトダウン特性に優れる。したがって、高エネルギー密度化、高容量化および高出力化を必要とする二次電池用のセパレータとして好適に使用することができる。

[0015] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、均一な孔構造を有していることから、フィルター用途としても好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0017] なお、本発明においては、ポリオレフィン微多孔膜の製膜する方向に平行な方向を製膜方向、長手方向あるいはMD方向と称し、ポリオレフィン微多孔膜面内で製膜方向に直交する方向を幅方向あるいはTD方向と称する。

[0018] 本発明のポリオレフィン微多孔膜に用いる原料としては超高分子量ポリエチレン（UHPE）を少なくとも1種類含むことが好ましい。本発明のポリオレフィン微多孔膜の樹脂成分中の超高分子量ポリエチレンの割合は50質量%以上が好ましく、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

[0019] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体でもよいし、後述のように融点を低下させるために、他の α -オレフィンを含む共重合体でもよい。他の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンが挙げられる。 α -オレフィンの存在や種類は、 C^{13} -NMRで測定することで確

認できる。

[0020] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、後述する条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定から得られる重量平均分子量（Mw）が80万以上であることが好ましく、100万以上がより好ましく、120万以上がさらに好ましい。また、Mwは200万以下が好ましく、150万以下がより好ましい。Mwが上記範囲内であると、熔融混練によって分子量が調整された後も延伸応力が効率よく伝わり、ポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。

[0021] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、後述する条件におけるGPC測定から得られる分子量分布において、10万以上100万未満の領域と100万以上1000万以下の領域の二つの領域にピークを持つことが好ましい。低分子量側の範囲は10万以上50万以下がより好ましく、高分子量側の範囲は100万以上500万以下がより好ましい。上記両方の分子量範囲にピークがあることで、高強度化を促進するが、可塑剤と相溶しにくい高分子量成分を低分子量成分がサポートし、可塑剤と相溶しやすくすることが可能であり、ポリオレフィン微多孔膜の品位と高強度化の両立が可能となる。

[0022] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、後述する条件におけるGPC測定から得られる分子量分布において、最大検出強度を1として分子量分布の検出強度を規格化し、分子量300万における検出強度をK300、分子量700万における検出強度をK700としたとき、その比：K300/K700が2.0以上であることが好ましく、3.0以上がより好ましく、4.0以上がさらに好ましい。このK300/K700は高分子量側の分子量均一性を示しており、この値が大きいほどシャープな分布の高分子量成分を有する。この値が範囲内にあることで、熔融混練によって分子量が調整された際もポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。また、高分子量成分の均一性が高くなる

ことで、分子の絡み合いも強固となり、溶融後も形態を維持しやすい。

[0023] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、GPC測定から得られた分子量分布において、分子量1000万以上の成分量は4.0質量%以下が好ましく、より好ましくは2.0質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以下である。この分子量1000万以上の成分を均一に延伸するには、現在の生産条件よりも大幅に高い延伸倍率が必要であり、不均一な延伸の要因となる。そのため、分子量1000万以上の成分は、高強度化への関与は低い一方で熱収縮悪化の要因になると懸念される。よって、この成分量が上記の範囲内にあることで、溶融混練によって分子量が調整された際も、ポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。

[0024] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンはメタロセン触媒を用いて重合されることが好ましい。メタロセン触媒を用いて重合されたポリエチレンは、分子量分布が狭く、上記K300/K700や分子量1000万以上の成分量を上述した範囲に調整しやすい。なお、メタロセン触媒を用いて重合されたポリエチレンはその触媒残渣であるHf（ハフニウム）やCr（クロム）などを含む。

[0025] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる融点が134℃以上であることが好ましく、135℃以上がより好ましく、さらに好ましくは135.5℃以上である。また、融点は、140℃以下が好ましく、137.5℃以下がより好ましく、136.0以下がさらに好ましい。融点が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の悪化やシャットダウン温度の過度な上昇が抑制でき、各種物性の両立が可能となる。

[0026] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレンは、後述する条件における示差走査熱量計（DSC）から得られる ΔH （J/g）が150 J/g以上であることが好ましく、155 J/g以上であることがより好ましい。また、 ΔH は、200 J/g以下が好ましく、190 J/g以下がよ

り好ましく、 180 J/g 以下がさらに好ましい。 ΔH が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の悪化やシャットダウン温度の過度な上昇が抑制でき、各種物性の両立が可能となる。

[0027] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は超高分子量ポリエチレン（UHP E）以外のポリオレフィンを含んでもよい。このポリオレフィンとしては超高分子量ポリエチレンとの相溶性の観点からポリエチレンが好ましい。

[0028] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンについて、後述する条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定から得られる重量平均分子量（Mw）は1万以上が好ましく、5万以上がより好ましい。また、Mwは30万以下が好ましく、20万以下がより好ましい。Mwが上記範囲内であると、高分子量ポリオレフィンが形成する構造を過度に阻害しないため、機械的強度を維持しつつ、シャットダウンや熱収縮特性の更なる向上が可能となる。

[0029] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる融点が 136°C 以下であることが好ましく、 134°C 以下がより好ましく、さらに好ましくは 133°C 以下である。また、融点は 125°C 以上が好ましく、 130°C 以上がより好ましく、 131°C 以上がさらに好ましい。融点が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の過度な悪化を抑制しつつ、シャットダウン特性を向上でき、各種物性の両立が可能となる。

[0030] 本発明において原料として用いる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる ΔH （ J/g ）が 180 J/g 以上であることが好ましく、 200 J/g 以上であることがより好ましく、 220 J/g 以上であることがさらに好ましい。また、 ΔH は、 250 J/g 以下が好ましく、 240 J/g 以下がより好ましい。 ΔH が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の過度な悪化を抑制しつつ、シャットダウン特性を向上でき、各種物性の両立が可能となる。

[0031] 本発明のポリオレフィン微多孔膜には、本発明の効果を損なわない範囲に

において、酸化防止剤、熱安定剤や帯電防止剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤や充填材等の各種添加剤を含有させてもよい。

[0032] 特に、ポリオレフィン樹脂の熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT : 分子量 220.4)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (例えば BASF 社製 “Irganox” (登録商標) 1330 : 分子量 775.2)、テトラキス [メチレン-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] メタン (例えば BASF 社製 “Irganox” (登録商標) 1010 : 分子量 1177.7) 等から選ばれる 1 種類以上を用いることが好ましい。

[0033] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、単位目付換算突刺強度が $0.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、好ましくは $0.85 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上、より好ましくは $0.9 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、さらに好ましくは $1.0 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上である。また、前記単位目付換算突刺強度は $1.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.5 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下である。

[0034] ポリオレフィン微多孔膜の単位目付換算突刺強度を $0.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上とすることで、高空孔率においても、ポリオレフィン微多孔膜としての突刺強度を維持しやすく、イオン透過性と機械的強度の両立が可能となる。また、薄膜化した際もポリオレフィン微多孔膜としての突刺強度を維持しやすく、耐異物性に優れた電池用セパレータとして使用可能である。さらに、フィルターとして用いた際に、前記単位目付換算突刺強度が $0.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であると、高空孔率化および薄膜化がしやすくなり、濾過抵抗を抑えながら、濾過流量を多くすることが可能であり、好ましい。

[0035] ポリオレフィン微多孔膜の単位目付換算突刺強度を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや製膜条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0036] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、後述する条件におけるゲル浸透クロ

マトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100質量%とした時に分子量1000万以上の成分量が1.0質量%以下である。

[0037] この分子量1000万以上の成分量は、好ましくは0.7質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以下、特に好ましくは0質量%である。

[0038] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度を1として全体の検出強度を規格化し、分子量200万における検出強度をK200、分子量700万における検出強度をK700としたとき、 $K200 - K700 \geq 0.4$ である。

[0039] 前記 $K200 - K700$ は、好ましくは0.45以上、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.55以上である。また、前記 $K200 - K700$ は0.9以下であることが好ましく、より好ましくは0.8以下である。

[0040] ポリオレフィン微多孔膜の分子量1000万以上の成分量と $K200 - K700$ を上記範囲内とすることで、微多孔膜全体を延伸初期から均一に延伸することが可能であり、膜品位を維持したまま、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度を向上させることができる。また、ポリオレフィン微多孔膜において未延伸部分が減り、イオン透過性を向上させることができる。また、 $K200 - K700$ を上記範囲内とすることで、高分子量成分がより均一となり、熔融後も形態維持しやすくなるため、耐メルトダウン特性が向上しやすくなる。

[0041] 分子量1000万以上の成分量と $K200 - K700$ を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

- [0042] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、前記K 2 0 0が0. 6以上であることが好ましい。K 2 0 0は、好ましくは0. 65以上、より好ましくは0. 7以上である。また、1. 0以下が好ましく、0. 95以下がより好ましく、0. 9以下が特に好ましい。
- [0043] ポリオレフィン微多孔膜のK 2 0 0を上記範囲内とすることで、延伸時の応力が高くなり、より均一延伸が促進され、膜品位を維持したまま、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度をさらに向上させることが可能である。
- [0044] 前記K 2 0 0を上記範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。
- [0045] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、後述する測定方法におけるゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度が分子量10万以上50万以下の領域に存在することが好ましい。
- [0046] この最大検出強度は、好ましくは分子量20万以上40万以下の領域、より好ましくは分子量20万以上30万以下の領域に存在することが好ましい。
- [0047] ポリオレフィン微多孔膜の分子量の最大検出強度を上記分子量範囲内とすることで、可塑剤との相溶性の高い比較的低分子量の成分が多くなり、微多孔膜構造の骨格を形成する高分子量成分の可塑剤との相溶を促進するため、ポリオレフィン微多孔膜のフィルム外観等の膜品位を維持しつつ、機械的強度を向上させることが可能となる。
- [0048] 前記分子量の最大検出強度を上記の分子量範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。
- [0049] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ハフニウム元素を0. 2 ppm以上含有することが好ましい。
- [0050] このハフニウム元素含有量は、より好ましくは0. 5 ppm以上、さらに

好ましくは0.8 ppm以上であり、特に好ましくは1.0 ppm以上である。また、ハフニウム元素含有量は5.0 ppm以下が好ましく、より好ましくは3.0 ppm以下である。

[0051] ポリオレフィン微多孔膜のハフニウム元素含有量を上記範囲内とすることで、電池性能に悪影響を与えることなく、ポリオレフィン微多孔膜のK200-K700などの分子量分布を適切な状態に調整することができる。

[0052] ポリオレフィン微多孔膜のハフニウム元素含有量を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0053] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、JIS K 3832-1990に基づくパームポロメーターによる測定から得られる平均孔径と最大孔径の比（平均孔径／最大孔径）が0.65以上であることが好ましい。

[0054] この平均孔径／最大孔径は、より好ましくは0.67以上、さらに好ましくは0.69以上であり、特に好ましくは0.71以上である。また、この平均孔径／最大孔径は0.9以下が好ましく、より好ましくは0.8以下である。

[0055] ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径／最大孔径が上記範囲内であることは、より均一な孔構造を有することを示し、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度を向上させることができる上に、孔の曲路率も低減するためイオン透過性も向上させることが可能である。さらに、フィルターとして用いた際に、前記平均孔径／最大孔径が0.65以上であると、フィルム面での孔径の分布が均一であるため、濾過精度の向上が可能であり、好ましい。

[0056] 前記平均孔径／最大孔径を上記の分子量範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成を前記の範囲とすることや製膜条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0057] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が30%以上であることが好ましい。空孔率は、より好ましくは35%以上、さらに好ましくは37%以上であり、さらに好ましくは40%以上である。空孔率が上記範囲内である

ことで、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度とイオン透過性を維持できるため、電池用セパレータとして用いた時に電池の出力特性と安全性の維持が可能である。また空孔率は、60%以下であることがポリオレフィン微多孔膜の機械的強度の点から好ましい。

[0058] 空孔率を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成を前記の範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0059] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、JIS P-8117:2009の王研式試験機法により測定される、100cm³の空気を通過させる際の透気抵抗度が厚み10μmに換算して300秒以下であることが好ましい。厚み10μm換算の透気抵抗度は、より好ましくは250秒以下、さらに好ましくは210秒以下である。透気抵抗度が上記範囲内であることで、ポリオレフィン微多孔膜のイオン透過性を維持でき、電池用セパレータとして用いた際の出力特性が向上する。また、厚み10μm換算の透気抵抗度が50秒以上であることで、強度や耐熱性とのバランスにも優れる。

[0060] 厚み10μm換算の透気抵抗度を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成を前記の範囲とすることや積層構成を後述する範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0061] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚が1μm以上25μm以下であることが好ましい。膜厚が上記範囲内であると、ポリオレフィン微多孔膜のハンドリング性や生産性がよく、また電池にした際の安全性を維持し、出力特性の悪化を抑制できる。膜厚は、12μm以下であることがより好ましく、10μm以下であることがさらに好ましく、7μm以下であることが特に好ましく、5μm以下であることが最も好ましい。

[0062] 膜厚は他の物性を悪化させない範囲内で、押出機のスクリー回転数、未延伸シートの幅、製膜速度、延伸倍率などにより調整可能である。

[0063] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、厚み10μm換算の突刺強度が5.

0 N以上であることが好ましい。前記突刺強度はより好ましくは5.5 N以上、さらに好ましくは6.0 N以上、特に好ましくは6.5 N以上、最も好ましくは7.0 N以上である。突刺強度が上記範囲内であることで、ポリオレフィン微多孔膜を薄膜化したときに捲回時や電池内の異物などによる短絡を抑制でき、電池の安全性が向上する。また、前記突刺強度は10 N以下が、シャットダウン特性の向上の点からは好ましい。さらに、フィルターとして用いた際に、前記突刺強度が5.0 N以上であると、薄膜化がしやすくなり、濾過流量を多くすることが可能であり、好ましい。

[0064] 突刺強度を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成を前記の範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0065] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件の熱機械分析測定（TMA測定）から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度-応力曲線において、最大応力を P_{max} 、温度 150°C における応力を P_{150} とした時、 $P_{150}/P_{\text{max}} \geq 0.6$ であることが好ましい。 P_{150}/P_{max} は、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、最も好ましくは0.8以上である。また、 P_{150}/P_{max} が0.95以下であることが好ましい。 P_{150}/P_{max} が上記範囲内であると、ポリオレフィン微多孔膜が溶融する温度でも分子鎖の絡み合いが保持され、形態を維持することが可能であり、ポリオレフィン微多孔膜上に耐熱層を積層した際に更なる耐メルトダウン特性の向上が可能となる。

[0066] P_{150}/P_{max} を上記の範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成を前記の範囲とすることや混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0067] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、昇温透気度法によるシャットダウン温度が 144°C 以下であることが好ましい。シャットダウン温度はより好ましくは 142°C 以下、さらに好ましくは 140°C 以下、特に好ましくは 138°C 以下である。シャットダウン温度が 144°C 以下であることで、電気自

動車などの高エネルギー密度化・高容量化・高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして用いたときに、安全性が高い電池を提供することができる。また、シャットダウン温度は 100°C 以上が好ましく、より好ましくは 120°C 以上である。ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度が 100°C 以上であることで、通常の使用環境下や電池作成工程においても孔が閉じて出力特性が悪化してしまうのを防ぐことができる。

[0068] シャットダウン温度を上記範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜を構成する原料組成を前記の範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0069] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の膜厚測定によって得られた膜均一性は、 0.20 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.10 以下、さらに好ましくは 0.05 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の膜均一性が 0.20 以下であると、著しい物性のバラつきも少なく、薄膜化した電池用セパレータとして、好適に用いることができる。膜均一性の測定方法は後述する。

[0070] 膜均一性を上記範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜を構成する原料組成を前記の範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0071] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、後述する条件により求められる室温における電気抵抗値が、膜厚 $10\mu\text{m}$ 換算で $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.2\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、特に好ましくは $0.8\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の室温における抵抗値が膜厚 $10\mu\text{m}$ で $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であると、電気自動車などの高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好適に用いることができる。

[0072] 上記換算抵抗値を上記範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜を構成する原料組成を前記の範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0073] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサ用セパレータなど様々な用途で用いることができる。特に、電池用セパレータとして用いたとき安全性および出力特性に優れることから、電気自動車などの高エネルギー密度、高容量、および高出力を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好ましく用いることができる。

[0074] 以下に、上記原料を用いたポリオレフィン微多孔膜の製膜方法について例を説明する。ただし、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、以下に示す製造方法により得られるもののみ限定されるものではない。本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、以下の(a)～(f)の工程からなることが好ましい。

[0075] (a) ポリオレフィン樹脂溶液の調製

ポリオレフィン樹脂および各種添加剤を可塑剤に加熱溶解させて、ポリオレフィン樹脂溶液を調製する。

[0076] 可塑剤としては、ポリオレフィン樹脂を十分に溶解できる溶剤であればよい。延伸ムラを抑え比較的高倍率の延伸を可能とするために、可塑剤として、室温で液体である液体溶剤が好ましい。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、環式脂肪族または芳香族の炭化水素、および沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルが挙げられる。なかでも、液体溶剤の含有量が安定なゲル状シートを得るために、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤が好ましい。

[0077] 液体溶剤の粘度は40℃において20cSt以上200cSt以下であることが好ましい。前記粘度を20cSt以上とすれば、ダイからポリオレフィン樹脂溶液を押し出して得られるシートが不均一になりにくい。一方、前記粘度を200cSt以下とすれば液体溶剤の除去が容易である。

[0078] 液体溶剤の粘度は、ウベローデ粘度計を用いて40℃で測定することができる。

- [0079] 溶融混練状態ではポリオレフィンと混和するが室温では固体の固体溶剤を、液体溶剤に混合して用いてもよい。固体溶剤としては例えば、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。
- [0080] 可塑剤の配合割合は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤との合計を100質量%として50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましい。また、可塑剤の配合割合は、90質量%以下が好ましい。可塑剤を50質量%以上とすることで、ポリオレフィン樹脂溶液をシート状に成形する際の厚み方向の収縮を抑え、成形加工性を向上させることができる。また、可塑剤を90質量%以下とすることで、ポリオレフィン樹脂溶液をシート状に成形する際の口金の出口でのスウエルやネックインが大きくなるのを抑え、シートの成形性、製膜性を向上させることができる。
- [0081] ポリオレフィン樹脂溶液の溶融混練は、二軸押出機中で行うことが、高濃度のポリオレフィン樹脂溶液を調製する上で好ましい。
- [0082] 押出機内のポリオレフィン樹脂へ可塑剤を投入する際に、添加する可塑剤を複数回に分けて押出機へ投入しても良いが、超高分子量ポリエチレンと可塑剤の相溶性を高めるためには、押出機への超高分子量ポリエチレン投入直後に、多くの可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤全量のうち、押出機への超高分子量ポリエチレンの投入直後に添加する可塑剤の割合（以下、初期添加割合と記載することがある）は、添加する可塑剤全量を100質量%として、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、特に好ましくは90質量%以上である。なお、押出機への超高分子量ポリエチレン投入直後とは、二軸押出機における可塑剤の投入口を、超高分子量ポリエチレンの投入口より下流に設ける場合において、超高分子量ポリエチレンの投入口から可塑剤の投入口までの距離が100cm以内にあることを言う。
- [0083] 押出機中では、ポリオレフィン樹脂が完全に溶融する温度で、ポリオレフィン樹脂溶液を均一に混合することが好ましい。
- [0084] 溶融混練温度は、（ポリオレフィン樹脂の融点+10℃）～（ポリオレフィン樹脂の融点+120℃）とするのが好ましい。より好ましくは（ポリオ

レフィン樹脂の融点+20℃)～(ポリオレフィン樹脂の融点+100℃)である。例えば、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である場合、ポリエチレン樹脂は約130～140℃の融点を有するので、溶融混練温度は140～250℃が好ましい。溶融混練温度は、より好ましくは150～210℃、さらに好ましくは160～230℃、特に好ましくは170～200℃である。

[0085] 樹脂の劣化を抑制する観点から溶融混練温度は低い方が好ましいが、上述の温度よりも低いとダイから押出された押出物に未溶融物が発生し、後の延伸工程で破膜等を引き起こす原因となる場合がある。また、上述の温度より高いと、ポリオレフィン樹脂の熱分解が激しくなり、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性、例えば、強度や空孔率等が劣る場合がある。また、分解物がチルロールや延伸工程上のロールなどに析出し、シートに付着することで外観悪化につながる。そのため、上記範囲内で混練することが好ましい。

[0086] 融点は、JIS K7121:2012に基づき、DSCにより測定する。

[0087] 溶融混練の後、フィルターにて異物や変性したポリマーを除去することが好ましい。

[0088] (b) ゲル状シートの形成

溶融混練された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得る。冷却により、可塑剤によって分離されたポリオレフィン樹脂のミクロ相を固定化することができる。冷却工程においてゲル状シートを10～50℃まで冷却するのが好ましい。これは、最終冷却温度をポリオレフィン樹脂の結晶化終了温度以下とするのが、ゲル状シートの高次構造を細かくする上で好ましいためである。高次構造を細かくすることで、その後の延伸においてゲル状シートの均一延伸が行いやすくなる。そのため、冷却は少なくともゲル化温度以下までは30℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が30℃/分未満では、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。一般に冷却速度が遅いと、比較的大きな結晶が形成され

るので、ゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成するゲル構造も大きなものとなる。対して冷却速度が速いと、比較的小さな結晶が形成されるので、ゲル状シートの高次構造が密となり、均一延伸が行いやすくなるのに加え、フィルムの強度および伸度の向上につながる。

[0089] ゲル状シートを冷却する方法としては、例えば、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法、キャストイングドラムを用いる方法等がある。

[0090] (c) 延伸

得られたゲル状シートを二軸延伸する。二軸延伸の方法としては、インフレーション法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法のいずれも用いることができる。その中でも、製膜安定性、厚み均一性ならびにフィルムの剛性および寸法安定性を制御する点において同時二軸延伸法または逐次二軸延伸法を採用することが好ましい。同時二軸延伸法としては例えば、同時二軸テンターによる方法が挙げられる。また、逐次二軸延伸法としては例えば、ロール延伸機によるMD延伸およびテンターによるTD延伸の組み合わせによる方法、またはテンターとテンターとの組み合わせによる方法が挙げられる。

[0091] 延伸倍率は、MD/TDいずれの方向についても5倍以上とすることが好ましい。

[0092] 延伸の面積倍率としては、25倍以上が好ましい。面積倍率を25倍以上、より好ましくは36倍以上、さらに好ましくは49倍以上、特に好ましくは64倍とすることで、膜の均一性も得られ易い上に、未延伸部分も残りなくいため、機械的強度、電気抵抗の観点からも優れたポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。また、面積倍率は150倍以下が好ましく、100倍以下がより好ましい。延伸の面積倍率を150倍以下とすることで、ポリオレフィン微多孔膜の製造中に破れが生じるのを抑え、生産性が向上するとともに、配向が過度に進むのを抑え、ポリオレフィン微多孔膜の融点の上昇によるシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。

[0093] 延伸温度はゲル状シートの融点+10℃以下にするのが好ましく、(ポリ

オレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd}) ~ (ゲル状シートの融点 + 5°C) の範囲にするのがより好ましい。具体的には、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である場合は約 90 ~ 100°C の結晶分散温度を有するので、延伸温度は好ましくは 90 ~ 135°C であり、より好ましくは 90 ~ 130°C である。延伸温度を 90°C 以上とすることで、開孔が十分なものとなり膜厚の均一性が得られやすく、空孔率も高くなる。延伸温度を 135°C 以下とすることで、シートの融解による孔の閉塞を防ぐことができる。結晶分散温度 T_{cd} は ASTM D4065-20 (2020) に従って測定した動的粘弾性の温度特性から求める。

[0094] 以上のような延伸により、ゲル状シートに形成された高次構造に開裂が起こり、結晶相が微細化し、多数のフィブリルが形成される。フィブリルは三次元的に不規則に連結した網目構造を形成する。ゲル状シートの延伸により、得られるポリオレフィン微多孔膜の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好適になる。また、可塑剤を除去する前に延伸することによって、ポリオレフィン樹脂が十分に可塑化し軟化した状態であるために、高次構造の開裂がスムーズになり、結晶相の微細化を均一に行うことができる。また、開裂が容易であるために、延伸時のひずみが残りにくく、可塑剤を除去した後に延伸する場合に比べて得られるポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率を低くすることができる。

[0095] (d) 可塑剤抽出 (洗浄)

ゲル状シート中に残留する可塑剤 (溶剤) を、洗浄溶剤を用いて除去する。ポリオレフィン樹脂相と溶剤相とは分離しているので、溶剤の除去によりポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[0096] 洗浄溶剤としては、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；三フッ化エタン等の鎖状フルオロカーボンなどがあげられる。これらの洗浄溶剤は低い表面張力 (例えば、25°C で 24 mN/m 以下) を有することが好ましい。低

い表面張力の洗浄剤を用いることにより、微多孔を形成する網状構造が洗浄後の乾燥時において、気-液界面で表面張力により収縮することを抑制し、空孔率および透過性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。これらの洗浄剤は可塑剤に応じて適宜選択し、単独でまたは複数を混合して用いる。

[0097] 洗浄方法としては例えば、ゲル状シートを洗浄剤に浸漬する方法、ゲル状シートに洗浄剤をシャワーする方法、またはこれらの組み合わせによる方法を挙げることができる。

[0098] 洗浄剤の使用量は洗浄方法により異なるが、一般にゲル状シート100質量部に対して300質量部以上であるのが好ましい。

[0099] 洗浄温度は15～30℃が好ましく、必要に応じて80℃以下に加熱する。この時、溶剤の洗浄効果を高める観点、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性のTD方向および／またはMD方向の微多孔膜物性が不均一にならないようにする観点、ポリオレフィン微多孔膜の機械的物性および電気的物性を向上させる観点から、ゲル状シートが洗浄剤に接触している時間は長ければ長い方がよい。上述のような洗浄は、洗浄後のゲル状シート、すなわちポリオレフィン微多孔膜中の可塑剤の残存量が1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

[0100] (e) 乾燥

乾燥工程でポリオレフィン微多孔膜を乾燥させ、ポリオレフィン微多孔膜中の溶剤を除去する。乾燥が不十分であると、後の熱処理でポリオレフィン微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。乾燥方法としては、金属加熱ロールを用いる方法や熱風を用いる方法などを選択することができる。

[0101] (f) 熱処理／再延伸工程

乾燥したポリオレフィン微多孔膜を少なくとも一軸方向に延伸（再延伸）してもよい。再延伸は、ポリオレフィン微多孔膜を加熱しながら上述の延伸と同様にテンター法等により行うことができる。再延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。多段延伸の場合は、同時二軸または／および逐次延伸を組み

合わせることにより行う。

- [0102] 再延伸の温度は、ポリオレフィン樹脂の融点以下とすることが好ましく、（ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 $T_{cd} - 20^{\circ}\text{C}$ ）～融点の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、 $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $110 \sim 138^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、さらに好ましくは $120 \sim 135^{\circ}\text{C}$ である。
- [0103] 再延伸の倍率は、一軸延伸の場合、 $1.01 \sim 3.0$ 倍が好ましい。特にTD方向は $1.01 \sim 2.0$ 倍が好ましく、 $1.2 \sim 1.8$ 倍がより好ましく、 $1.3 \sim 1.6$ 倍が特に好ましい。二軸延伸の場合、MD方向およびTD方向にそれぞれ $1.01 \sim 1.6$ 倍とするのが好ましい。再延伸の倍率は、MD方向とTD方向で異なってもよい。上述の範囲内で延伸することで、機械的強度と電気抵抗を向上させることができる。また、結晶配向が進んでポリオレフィン微多孔膜の融点が上昇することによるシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。
- [0104] さらに膜を加熱中にMD方向やTD方向に熱収縮させる緩和処理を施すことも好ましい。緩和処理における緩和率は、緩和処理後の膜の寸法を緩和処理前の膜の寸法で除した値のことであり、MDおよびTD方向への緩和率はいずれも、 1.0 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.9 以下であり、さらに好ましくは 0.85 以下である。緩和率を上記範囲とすることで、熱収縮を抑え、しわやたるみも抑えることができる。また、緩和率は 0.7 以上とすることで、しわの発生や透過性の悪化を抑えることができる。
- [0105] (g) その他の工程
- さらに、その他用途に応じて、ポリオレフィン微多孔膜に架橋処理や親水化処理を施すこともできる。
- [0106] 架橋処理によりポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。架橋処理は、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を照射することにより施すことができる。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。

- [0107] 親水化処理は、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電等により行うことができる。モノマーグラフトは架橋処理後に行うのが好ましい。
- [0108] 界面活性剤処理の場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤および両イオン系界面活性剤から選ばれるいずれも使用できるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を水またはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールに溶解してなる溶液中にポリオレフィン微多孔膜を浸漬するか、ポリオレフィン微多孔膜にドクターブレード法により前記溶液を塗布する方法が好ましい。
- [0109] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、耐メルトダウン特性や耐熱性、接着性などの機能を付与する目的で、ポリオレフィン樹脂以外の他の樹脂を含む多孔質層を積層した積層体としてもよい。多孔質層の積層は、コーティングや蒸着などで行うことができる。
- [0110] 多孔質層としては例えば、バインダーと無機粒子とを含む無機粒子層を積層してもよい。無機粒子層を構成するバインダー成分としては、例えば、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。無機粒子層を構成する無機粒子としては、例えば、アルミナ、ベーマイト、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ素などからなる粒子を用いることができる。
- [0111] 多孔質層としては、前記バインダーとして例示された樹脂が多孔質化したものであってもよい。
- [0112] 以上のようにして得られた本発明のポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサ用セパレータなど様々な用途で用いることができる。
- [0113] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、特に電池用セパレータとして用いたとき電池特性および電池安全性に優れることから、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化、および高出力化を必要とする非水電解液二次電池用セパレータとして好ましく用いることができる。非水電解液二次電池は、

正極、負極、電解液およびセパレータを少なくとも備え、正極と負極の間の絶縁を保つようセパレータが配置され、電解液は有機溶媒と電解質からなり、これらを容器に封入したものである。本発明のポリオレフィン微多孔膜はそのままでも非水電解液二次電池のセパレータとして好適に使用できるが、不織布や耐熱性コーティング層等を積層して用いてもよい。

[0114] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、液体フィルター用途に用いたとき、ろ過精度と高透過性に優れることから、高精度ろ過が求められる半導体レジスト用向けの液体用フィルターとして好ましく用いることができる。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、シート状、管状、プリーツ状などのろ過ユニット用の液体用フィルターとして用いることができる。ろ過面積を大きくできることからプリーツ状ろ過ユニットに用いることが好ましい。プリーツ状ろ過ユニットに組み込む際は、本発明のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に樹脂素材を用いたメッシュや多孔質体からなる補強膜を積層することが好ましい。本発明のポリオレフィン微多孔膜を、補強膜と加熱ロールなどで貼り合わせた後、山谷の折り目をつけてプリーツ状に織り込み、ろ過ユニットに組み込んで使用することができる。

実施例

[0115] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

[0116] 先ず、測定方法と評価方法について説明する。なお、特に記載がない限りは温度：25±2℃（室温）、湿度：50±10%で実施した。

[0117] (1) ポリオレフィン原料の融点および ΔH

原料のポリオレフィン原料の融点は、JIS K7121：2012に基づき、示差走査熱量分析（DSC）法により測定した。アルミパンに6.0mgの試料を封入し、ParkinElmer製PYRIS Diamond DSCを用いて、窒素雰囲気下、温度30℃から230℃まで10℃/minで昇温（1回目の昇温）後、230℃で5分間保持した。続いて、10℃/分の速度で30℃まで冷却し、再度10℃/分の昇温速度で30℃

から230℃まで昇温し（2回目の昇温）、各融解吸熱曲線を得た。2回目の昇温で得られた融解吸熱曲線上のピークトップの温度をポリオレフィン原料の融点（℃）とし、融解曲線とベースラインで囲まれた面積から融解エンタルピーである ΔH （J/g）を算出した。

[0118] （2）ポリオレフィン原料およびポリオレフィン微多孔膜の分子量分布
ポリオレフィン原料やポリオレフィン微多孔膜の分子量分布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。また、分子量分布から得られたパラメーターの算出方法を下記（a）～（d）に示す。

- ・測定装置：Waters Corporation製GPC-150C
- ・カラム：昭和電工株式会社製Shodex UT806M
- ・カラム温度：160℃
- ・溶媒（移動相）：1, 2, 4-トリクロロベンゼン
- ・溶媒流速：1.0ml/分
- ・試料濃度：0.1質量%（溶解条件：160℃/1h）
- ・インジェクション量：500 μ l
- ・検出器：Waters Corporation製ディファレンシャルリフラクトメーター（RI検出器）
- ・検量線：単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた分子量に、ポリエチレン換算係数（0.46）を乗じることにより検量線を作成した。

[0119] （a）分子量1000万以上の成分の割合（質量%）

上記のように得られた分子量分布を用いて下記式により算出した。

分子量1000万以上の成分の割合（質量%）＝（分子量1000万以上の成分量） \div （全分子量の成分量） \times 100

（b）ポリオレフィン原料およびポリオレフィン微多孔膜の分子量の規格化検出強度：K200、K300、K700

上記のように得られた分子量分布について、検出強度の最大値で全体を規格化した際の分子量200万における検出強度をK200、分子量300万

における検出強度をK 300、分子量700万における検出強度をK 700とした。

[0120] (c) ポリオレフィン原料の分子量300万における検出強度と分子量700万における検出強度の検出強度比 (K 300 / K 700)

上記のように得られたポリオレフィン原料のK 300とK 700を用いてK 300 / K 700を算出した。

[0121] (d) ポリオレフィン微多孔膜の分子量200万と700万の検出強度差 : K 200 - K 700

上記のように得られたポリオレフィン微多孔膜のK 200とK 700を用いて、K 200 - K 700を算出した。

[0122] (3) 製膜性

ポリオレフィン微多孔膜を上記の工程に基づいて製膜した際の製膜性について、以下のようにA、B、C評価した。

A : ポリオレフィン樹脂溶液やゲル状シートの外観に問題なく、延伸や熱処理工程を問題なく実施した。

B : ポリオレフィン樹脂溶液やゲル状シートに未溶融物やムラ等が発生したが、後の延伸や熱処理工程を問題なく実施した。

C : ポリオレフィン樹脂溶液やゲル状シートの外観にムラ等が発生し、ゲル状シートの製膜が断続的になったため、製膜可能な部分のみを採取し、後の延伸や熱処理工程を実施した。

[0123] (4) ポリオレフィン微多孔膜中のハフニウム含有量 (ppm)

ポリオレフィン微多孔膜を秤量し、硫酸-硝酸-過塩素酸を用いて分解後、希王水で加温・溶解したものを測定溶液とした。得られた溶液について、四重極型ICP質量分析装置 (パーキンエルマー社製 NexION 2000) を用いて、ICP質量分析法でハフニウム含有量を測定した。

[0124] (5) 平均孔径 / 最大孔径

以下の測定を同じポリオレフィン微多孔膜中の異なる箇所で行い、平均孔径と最大孔径との平均値を求め、平均孔径を最大孔径で除して算出した

。

[0125] J I S K 3 8 3 2 : 1 9 9 0 に 基 づ き、パームポロメーター（P M I 社製、C F P - 1 5 0 0 A）を用いて、D R Y - U P、W E T - U P の 順 で、バブルポイント孔径および平均孔径を測定した。W E T - U P には表面張力が既知のP M I 社製G A L W I C K（商品名）で十分に浸したポリオレフィン微多孔膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径とした。平均孔径については、D R Y - U P 測定で圧力、流量曲線の1 / 2 の傾きを示す曲線と、W E T - U P 測定で曲線が交わる点の圧力から孔径を換算した。圧力と平均孔径の換算は下記の数式を用いた。

$$D = C \cdot \Gamma / P$$

D : ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径 (n m)

Γ : 液体の表面張力 (1 5 . 9 N / m)

P : 圧力 (P a)

C : 定数 (2 . 8 6 × 1 0 ³) 。

[0126] (6) 膜厚

ポリオレフィン微多孔膜の5 0 m m × 5 0 m m の範囲内における5 点の膜厚を接触厚み計（株式会社ミットヨ製“ライトマチック”V L - 5 0、1 0 . 5 m m ϕ 超硬球面測定子）を用いて測定荷重0 . 0 1 N により測定し、平均値を膜厚 (μ m) とした。

[0127] (7) 空孔率

ポリオレフィン微多孔膜から5 c m × 5 c m 角を切り取って試験片とし、室温2 5 ° C におけるその体積 (c m ³) および質量 (g) を測定した。ポリオレフィンの密度0 . 9 9 g / c m ³ として、これらの値から、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率を次式により算出した。

空孔率 (%) = (試験片の体積 - 試験片の質量 / ポリオレフィンの密度) / 試験片の体積 × 1 0 0 … (式) 。

[0128] (8) 1 0 μ m 換算透気抵抗度

J I S P - 8 1 1 7 : 2 0 0 9 の王研式試験機法により測定した。王研

式透気抵抗度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）を用いて測定圧力0.05MPaで、100cm³の空気を通過させる際のポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度P₁（秒）を測定した。そして下記式により、膜厚10μmに換算した透気抵抗度P₂を算出した。

$$P_2 = (P_1 \times 10) / T$$

P₂ : 10μm換算透気抵抗度（秒/10μm）

P₁ : 透気抵抗度（秒）

T : ポリオレフィン微多孔膜の膜厚（μm）。

[0129] (9) 単位目付換算突刺強度

ポリオレフィン微多孔膜から5.0cm×5.0cm角を切り取り、室温25℃での質量（g）を測定した。その値から、ポリオレフィン微多孔膜の目付を次式により算出した。

$$\text{目付 (g/m}^2\text{)} = \text{質量 (g/0.0025m}^2\text{)} \times 400$$

そして、試験速度を2mm/秒としたことを除いて、JIS Z 1707:2019に準拠して測定した。フォースゲージ（株式会社イマダ製 DS2-20N）を用いて、先端が球面（曲率半径R:0.5mm）の直径1.0mmの針で、ポリオレフィン微多孔膜を25℃の雰囲気下で突刺したときの最大荷重（N）を計測し、下記式から単位目付に換算した突刺強度を算出した。

$$\text{単位目付換算突刺強度 (N/(g/m}^2\text{))} = \text{最大荷重 (N) / S (g/m}^2\text{)}$$

S : ポリオレフィン微多孔膜の目付（g/m²）。

[0130] (10) 10μm換算突刺強度

試験速度を2mm/秒としたことを除いて、JIS Z 1707:2019に準拠して測定した。フォースゲージ（株式会社イマダ製 DS2-20N）を用いて、先端が球面（曲率半径R:0.5mm）の直径1.0mmの針で、ポリオレフィン微多孔膜を25℃の雰囲気下で突刺したときの最大荷重（N）を計測し、下記式から膜厚10μmに換算した突刺強度を算出し

た。

$10 \mu\text{m}$ 換算突刺強度 (N / $10 \mu\text{m}$) = 最大荷重 (N) × $10 / T$

T : ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 (μm)。

[0131] (11) $P_{150^\circ\text{C}} / P_{\text{Max}}$ (耐メルトダウン特性評価)

ポリオレフィン微多孔膜を長軸15mm、短軸3mmに切り出して評価用サンプルを作製した。その後、日立ハイテクノロジー社製「TMA7100」を用いて、チャック間距離が10mmになるように評価用サンプルをチャックに固定し、初期荷重9.8mNの定長モードで30℃から200℃まで5℃/分の速度で昇温させた。200℃まで昇温させた際の温度と収縮力を1秒間隔で測定し、得られたチャートから150℃における収縮力と最大収縮力を求めた。そして、150℃における収縮力を最大収縮力で除算して $P_{150^\circ\text{C}} / P_{\text{Max}}$ を求めた。

[0132] (12) シャットダウン温度 (シャットダウン特性評価)

ポリオレフィン微多孔膜を5℃/minの昇温速度で加熱しながら、透気度計 (旭精工株式会社製、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 $1.0 \times 10^5 \text{秒} / 100 \text{cm}^3 \text{Air}$ に到達した温度を求め、昇温透気度法によるシャットダウン温度 (℃) とした。測定セルはアルミブロックで構成され、ポリオレフィン微多孔膜の直下に熱電対を有する構造とし、サンプルを50mm×50mm角に切り取り、周囲をリングで固定しながら昇温測定した。

[0133] (13) 膜均一性

ポリオレフィン微多孔膜の100mm×100mmの範囲内において、間隔が10mm以上離れた、任意の15点の膜厚を接触厚み計 (株式会社ミットヨ製 “ライトマチック” (登録商標) VL-50、10.5mmφ超硬球面測定子) を用いて測定荷重0.01Nの条件で測定した。得られた15点の膜厚の平均値と標準偏差を求め、標準偏差を平均値で除した値を膜均一性とした。

[0134] (14) 室温抵抗値

以下、室温抵抗値評価用セルの作製手順を示す。該作業はいずれも露点温度を -35°C 以下としたドライルーム内にて行った。ポリオレフィン微多孔膜を直径 19mm の円形にカットし、試験片とした。2032型コインセルの部材（上蓋、下蓋、ガスケット（PFA製）、スペーサー（直径 15.5mm 、厚み 1.0mm の円柱状）、ウェーブワッシャー）を用意した。上記2032型コインセルの部材は、いずれも宝泉株式会社から購入した。2032型コインセルの部材の下蓋の内側底部に、下蓋側から順に、試験片、ガスケットを載置した。次にECとEMCとの体積比が4:6の混合溶媒に LiPF_6 の濃度が 1mol/L となるよう溶解させた電解液を前述のコインセルに 0.15mL 注液した。各略称はそれぞれ以下の意味である。

LiPF_6 ：六フッ化リン酸リチウム

EC：炭酸エチレン

EMC：炭酸エチルメチル

次いで、ガスケット中空部の測定用サンプルの上にスペーサーを設置した後、ゲージ圧で -50kPa の環境下、1分間静置する作業を2回行い、ポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸させた。その後、スペーサーの上に、スペーサー側から順に、ウェーブワッシャー、上蓋を載置し、コインセルカシメ機（宝泉株式会社製）で密閉して評価用セルを作製した。

[0135] 作成したコイン電池の電気抵抗値を、 25°C の雰囲気インピーダンスアナライザにより周波数 200kHz にて測定した。

[0136] 上記測定方法により得られた抵抗値には、ケースや電極などポリオレフィン微多孔膜以外の抵抗の寄与も含まれているため、コイン電池に入れるポリオレフィン微多孔膜の試験片の枚数を3枚、4枚、5枚としたコイン電池をそれぞれ作製し、各コイン電池の抵抗値から、ポリオレフィン微多孔膜1枚あたりの抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）を算出した。そして下記式により、膜厚 $10\mu\text{m}$ に換算した抵抗値を算出した。

$$R_2 = R_1 \times 10 / T$$

R_2 ： $10\mu\text{m}$ 換算の抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}^2 / 10\mu\text{m}$ ）

R_1 : ポリオレフィン微多孔膜 1 枚あたりの抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

T : ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 (μm)。

[0137] (15) 耐異物性

負極／ポリオレフィン微多孔膜／直径500 μm のクロム球／アルミ箔の順にセットした簡易電池に、1.5Vキャパシタおよびデータロガーを接続し、引張試験機 (SHIMAZU製“AUTOGRAPH” (登録商標) AGS-X) を用いて0.3mm/minの条件でプレスし、電池がショートするまでの変位量を測定した。高い変位量でもショートしないサンプルほど耐異物性が良好である。電池がショートするまでの変位量と耐異物性の関係は下記4段階で評価した。

A : 変位量 (mm) / セパレータ厚み (μm) が0.07以上であった。

B : 変位量 (mm) / セパレータ厚み (μm) が0.05以上0.07未満であった。

C : 変位量 (mm) / セパレータ厚み (μm) が0.03以上0.05未満であった。

D : 変位量 (mm) / セパレータ厚み (μm) が0.03未満であった。

[0138] 実施例に用いた原料を表1、2に示した。

[0139]

【表1】

	単位	UHPE a	UHPE b	UHPE c	UHPE d	UHPE e
重合触媒	—	メタロセン	チーグララー	チーグララー	メタロセン	メタロセン
重量平均分子量Mw	—	120万	150万	250万	200万	400万
10万-100万成分	個	1	1	1	0	0
	—	34万	82万	84万	—	—
	個	1	0	0	1	1
100万-1000万成分	—	300万	—	—	150万	370万
	—	4.1	2.7	1.4	4.9	1.2
強度比(K300/K700)	質量%	0.5	2.2	4.2	0.5	5.0
1000万以上成分	J/g	160	178	159	180	170
融解エンタルピーΔH	°C	135.5	136.0	133.5	136.1	135.9
融点						

[0140] [表2]

【表2】

	単位	PE a	PE b	PPa
重量平均分子量Mw	—	35万	8万	100万
融解エンタルピーΔH	J/g	200	225	—
融点	°C	135.2	131.5	163

[0141] [実施例1]

(混合物の調製)

超高分子量ポリエチレンとしてUHPE aを100質量%含んでなるポリオレフィン樹脂100質量部に、酸化防止剤テトラキス[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0.5質量部を配合し、混合物を調製した。得られた混合物20質量部を、強混練タイプの二軸押出機(内径58mm、L/D=42)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(40°Cにおける粘度35cSt)80質量部を分割せずに初期添加割合100質量%で供給し、190°Cで溶融混練して、ポリオレフィン樹脂溶液を調製した。

[0142] (ゲル状シートの形成)

前記ポリオレフィン樹脂溶液を、フィルターを通して異物を除去後、ギアポンプにより送り量を調節しながら、二軸押出機から、230°Cに設定したTダイに供給した。一部ポリオレフィン樹脂溶液は排出弁からパージした。Tダイから押し出された成形体を、30°Cに温調した冷却ロールを用いて引き取り速度5m/minで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。

[0143] (延伸)

前記ゲル状シートを、テンター延伸機を用いて115°CでMD方向およびTD方向ともに8倍に同時二軸延伸した。

[0144] (洗浄・乾燥)

延伸されたゲル状シートを30cm×30cmのアルミニウム枠板に固定し、25°Cに温調した塩化メチレン浴中に浸漬した。塩化メチレン浴中で2

分間揺動しながら流動パラフィンを除去した後、室温で風乾し、乾燥膜を得た。

[0145] (熱処理)

前記乾燥膜に130℃で3分、熱固定処理を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。得られたポリオレフィン微多孔膜の厚みは8μmであった。構成する各成分の配合割合、製造条件、評価結果等を表3に示す。

[0146] (実施例2～6)

表3で示した原料配合や工程条件に変更した以外は実施例1と同様に製膜し、ポリオレフィン微多孔膜を得た。なお、実施例5はゲル状シートの時点で外観ムラが発生していたが、後工程の実施は可能であったので製膜性をBとした。

[0147] (比較例1～6)

表4で示した原料配合や工程条件に変更した以外は実施例1と同様に製膜し、ポリオレフィン微多孔膜を得た。なお、比較例4はゲル状シートの時点で外観ムラが発生していたが、後工程の実施は可能であったので製膜性をBとした。また、比較例5では、溶融混練後のポリオレフィン樹脂溶液の時点で、未溶融物が多量に発生し、ゲル状シートの製膜が断続的であり、ポリオレフィン微多孔膜にも未溶融物が存在したため、製膜性をCとした。さらに、比較例6では、溶融混練後のポリオレフィン樹脂溶液の時点で、未溶融物が発生したが、後工程の実施は可能であったので製膜性をBとした。

[0148]

[表3]

【表3】

原料 種類/添加量	UHPE	実施例1-6					
		UHPEa	UHPEa	UHPEa	UHPEa	UHPEa	UHPE b
種類							
質量%	100	100	100	75	100	100	100
種類	—	—	—	PE b	—	—	—
質量%	—	—	—	25	—	—	—
その他のポリオレフィン	—	—	—	—	—	—	—
質量%	—	—	—	—	—	—	—
ポリオレフィン/液体溶剤	20/80	20/80	15/85	20/80	20/80	20/80	20/80
液体溶媒 初期添加割合	100	100	100	100	100	50	75
シリンダー温度	190	190	190	190	190	180	180
延伸温度	115	115	110	115	115	120	115
延伸倍率	8×8	7×7	9×9	9×9	9×9	7×7	7×7
熱固定温度	130	130	130	130	130	130	133
製膜性	A	A	A	A	A	B	A
1000万以上成分割合	0	0	0	0	0	0.5	0.1
K200-K700	0.58	0.56	0.61	0.5	0.5	0.47	0.43
K200	0.67	0.68	0.70	0.55	0.55	0.92	0.55
最大検出強度の分子量	27万	26万	29万	20万	20万	33万	75万
ハフニウム含有量	1.4	1.4	1.3	1.0	1.0	1.3	0.1以下
平均孔径/最大孔径	0.68	0.66	0.77	0.76	0.76	0.68	0.63
膜厚	8	10	4	6	6	8	10
空孔率	43	42	40	36	36	46	35
透気度	秒/100cm ³ /10μm	200	240	290	290	100	270
単位目付換算突刺強度	N/(g/m ²)	1.12	1.01	1.22	1.00	1.02	0.82
膜厚換算突刺強度	N/10μm	6.4	5.7	7.4	6.3	5.3	5.3
P ₁₅₀ /P _{max}	—	0.83	0.75	0.80	0.80	0.90	0.58
シャットダウン温度	°C	142	141	142	137	141	143
室温抵抗値	Ω・cm ² /10μm	0.80	0.90	1.0	1.3	0.95	1.5
膜均一性	—	0.04	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04
耐異物性	A/B/C/D	A	B	A	A	B	B

[表4]

原料 種類/添加量	UHPE	比較例1						種類 質量%	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
		UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c						
PE	種類	PE a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	質量%	70	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	その他のポリオレフィン	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ポリオレフィン/液体溶剤	29/71	20/80	35/65	20/80	15/85	25/75	—	—	—	—	—
		液体溶媒 初期添加割合	75	75	75	75	100	75	—	—	—	—	—
工程条件	シリンダー温度	180	180	180	180	180	180	—	—	—	—	—	
	延伸温度	115	115	115	115	115	115	—	—	—	—	—	
	延伸倍率	7×7	7×7	9×9	7×7	8×8	8×8	—	—	—	—	—	
	熱固定温度	130	120	125	130	130	130	—	—	—	—	—	
	製膜性	A	A	A	A	B	C	—	—	—	—	—	
	1000万以上成分割合	1.3	4	0	0.1	0	0	—	—	—	—	—	
	K200-K700	0.36	0.30	0.30	0.38	0.7	0.03	—	—	—	—	—	
	K200	0.55	0.86	0.33	0.5	0.96	0.88	—	—	—	—	—	
	最大検出強度の分子量	36万	80万	20万	75万	160万	30万	—	—	—	—	—	
	ハフニウム含有量	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	1.0	0.8	—	—	—	—	—	
微多孔膜 特性	平均孔径/最大孔径	0.6	0.57	0.71	0.64	0.62	0.61	—	—	—	—	—	
	膜厚	11	8	7	8	10	11	—	—	—	—	—	
	空孔率	37	47	40	37	40	49	—	—	—	—	—	
	透気度	180	140	150	180	160	120	—	—	—	—	—	
	単位目付換算突刺強度	0.68	0.91	0.84	0.90	0.7	0.79	—	—	—	—	—	
	膜厚換算突刺強度	4.1	4.8	5.1	5.7	4.2	3.9	—	—	—	—	—	
	P ₁₅₀ /P _{max}	0.19	0.78	0.1以下	0.57	0.83	0.32	—	—	—	—	—	
	シャットダウン温度	137	142	145	143	144	141	—	—	—	—	—	
	室温抵抗値	1.2	0.8	1.1	1.6	—	0.8	—	—	—	—	—	
	膜均一性	0.04	0.07	0.06	0.06	0.37	0.07	—	—	—	—	—	
電池用セパレーター 特性	耐異物性	D	C	C	B	D	D	—	—	—	—	—	
	A/B/C/D	D	C	C	B	D	D	—	—	—	—	—	

[0150] 実施例1～4のポリオレフィン微多孔膜は、優れた機械的強度を持ちながら、シャットダウン特性と耐メルトダウン特性との両立を確認でき、電池用

セパレータとしても優れた膜品位やイオン透過性、耐異物性を有していた。また、実施例5はシャットダウン特性を維持しながら、優れた機械的強度と耐メルトダウン特性を確認できたものの、膜均一性が他の実施例と比べ、劣っていた。また、実施例6は優れた機械的強度と膜均一性は有していたものの、耐メルトダウン特性や平均孔径／最大孔径、室温抵抗値が他の実施例と比べ劣っていた。

[0151] 一方、比較例1～4、6のポリオレフィン微多孔膜は必要とされる各特性の少なくとも1つが悪化しており、両立されていないことが示された。比較例5については、ポリオレフィン微多孔膜として製膜したものの、膜均一性が他のものより大きく劣っており、一部の評価を実施しなかった。

[0152] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施することが可能である。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、優れた機械的強度を持ちながら、シャットダウン特性と耐メルトダウン特性とを両立している。電池用セパレータとして優れた膜品位やイオン透過性、耐異物性を有しており、電池特性と電池安全性の高いレベルでの両立が可能となる。したがって、電池高容量化が要求される二次電池用セパレータに好適に用いることができる。また、本発明のポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして有する非水電解液二次電池は、ポリオレフィン微多孔膜の特性を活かして、電池安全性を高いレベルで維持しながら、電池容量を高めることができる。

[0154] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、その特性を活かして、各種フィルター（逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等）に好適に用いることができる。本発明のポリオレフィン微多孔膜を有する各種フィルターは、機械的強度が高く薄膜化が可能であり、かつ均一な孔構造をしていることから、濾過流量を高いレベルで維持しつつ、濾過精度にも優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 単位目付換算突刺強度が $0.8 \text{ N} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上であり、かつゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100質量%とした時に分子量1000万以上の成分量が1.0%質量以下であり、かつ最大検出強度を1として分子量分布の検出強度を規格化し、分子量200万における検出強度をK200、分子量700万における検出強度をK700としたとき、 $K200 - K700 \geq 0.4$ であるポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項2] GPC法より得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度を1として全体の検出強度を規格化した時の分子量200の検出強度：K200が0.6以上である請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項3] GPC法より得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度が分子量10万から50万の領域に存在する請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項4] JIS K 3832-1990に基づくパームポロメーター測定により得られる平均孔径と最大孔径の比（平均孔径／最大孔径）が0.65以上である請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項5] 昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 条件の熱機械分析測定（TMA測定）から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度－応力曲線において、最大応力を P_{max} 、温度 150°C における応力を P_{150} とした時、 $P_{150} / P_{\text{max}} \geq 0.6$ である請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項6] ハフニウムを0.2ppm以上含む請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

- [請求項7] 請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜に、さらに多孔質層が積層された積層体。
- [請求項8] 請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた、電池用セパレータ。
- [請求項9] 請求項7に記載の積層体を用いた、電池用セパレータ。
- [請求項10] 請求項8に記載の電池用セパレータを有する、非水電解液二次電池。
- [請求項11] 請求項9に記載の電池用セパレータを有する、非水電解液二次電池。
- [請求項12] 請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた、フィルター。
- [請求項13] 請求項12に記載のフィルターを用いたろ過ユニット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08J 9/26</i>(2006.01)i; <i>H01G 11/52</i>(2013.01)i; <i>H01M 8/0239</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/1062</i>(2016.01)i; <i>H01M 50/417</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/431</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/449</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/489</i>(2021.01)i FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CES; H01G11/52; H01M8/0239; H01M8/1062; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/449; H01M50/489</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J9/00-9/42; H01M50/40-50/497; H01M8/0239; H01M8/1062; H01G 11/52; B01D53/22;61/00-71/82; C02F1/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/256138 A1 (ASAHI KASEI KK) 24 December 2020 (2020-12-24) whole document, particularly, claims, paragraph [0032], examples	1-13
A	JP 2018-162438 A (ASAHI KASEI KK) 18 October 2018 (2018-10-18) whole document, particularly, claims, paragraph [0086], examples	1-13
A	WO 2018/164056 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 September 2018 (2018-09-13) whole document, particularly, claims, examples	1-13
A	WO 2018/164057 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 September 2018 (2018-09-13) whole document, particularly, claims, examples	1-13
A	WO 2018/173904 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 September 2018 (2018-09-27) whole document, particularly, claims, examples	1-13
A	WO 2010/079784 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 15 July 2010 (2010-07-15) whole document	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 02 June 2023		Date of mailing of the international search report 13 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010054

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/256138	A1	24 December 2020	US 2022/0411600 A1 whole document, particularly, claims, paragraph [0046], examples EP 3988612 A1 KR 10-2021-0148239 A CN 113891912 A	
JP	2018-162438	A	18 October 2018	CN 108623876 A KR 10-2018-0108509 A	
WO	2018/164056	A1	13 September 2018	US 2021/0005860 A1 whole document, particularly, claims, examples EP 3594278 A1 CN 110114397 A KR 10-2019-0124199 A CN 115149204 A TW 201836852 A	
WO	2018/164057	A1	13 September 2018	US 2020/0030754 A1 whole document, particularly, claims, examples CN 110382606 A KR 10-2019-0124207 A TW 201841679 A	
WO	2018/173904	A1	27 September 2018	US 2020/0006735 A1 whole document, particularly, claims, examples EP 3604414 A1 CN 110382605 A KR 10-2019-0125982 A TW 201840666 A	
WO	2010/079784	A1	15 July 2010	US 2011/0294016 A1 whole document EP 2374839 A1 CN 102272207 A KR 10-2011-0107814 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 9/26(2006.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 8/0239(2016.01)i; H01M 8/1062(2016.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CES; H01G11/52; H01M8/0239; H01M8/1062; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/449; H01M50/489</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J9/00-9/42; H01M50/40-50/497; H01M8/0239; H01M8/1062; H01G 11/52; B01D53/22;61/00-71/82; C02F1/44</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/256138 A1（旭化成株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 文献全体、特に請求の範囲、段落[0032]、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-162438 A（旭化成株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0086、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/164056 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/164057 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/173904 A1（東レ株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 文献全体、特に請求の範囲、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/079784 A1（三井化学株式会社）15.07.2010（2010-07-15） 文献全体</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2020/256138 A1（旭化成株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 文献全体、特に請求の範囲、段落[0032]、実施例	1-13	A	JP 2018-162438 A（旭化成株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0086、実施例	1-13	A	WO 2018/164056 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13	A	WO 2018/164057 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13	A	WO 2018/173904 A1（東レ株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13	A	WO 2010/079784 A1（三井化学株式会社）15.07.2010（2010-07-15） 文献全体	1-13
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 2020/256138 A1（旭化成株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 文献全体、特に請求の範囲、段落[0032]、実施例	1-13																					
A	JP 2018-162438 A（旭化成株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0086、実施例	1-13																					
A	WO 2018/164056 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13																					
A	WO 2018/164057 A1（東レ株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13																					
A	WO 2018/173904 A1（東レ株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 文献全体、特に請求の範囲、実施例	1-13																					
A	WO 2010/079784 A1（三井化学株式会社）15.07.2010（2010-07-15） 文献全体	1-13																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.06.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>大村 博一 4F 3973</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010054

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/256138	A1	24.12.2020	US	2022/0411600	A1	
				文献全体、特に特許請求の範囲、段落[0046]、実施例			
				EP	3988612	A1	
				KR	10-2021-0148239	A	
				CN	113891912	A	
JP	2018-162438	A	18.10.2018	CN	108623876	A	
				KR	10-2018-0108509	A	
WO	2018/164056	A1	13.09.2018	US	2021/0005860	A1	
				文献全体、特に特許請求の範囲、実施例			
				EP	3594278	A1	
				CN	110114397	A	
				KR	10-2019-0124199	A	
				CN	115149204	A	
				TW	201836852	A	
WO	2018/164057	A1	13.09.2018	US	2020/0030754	A1	
				文献全体、特に特許請求の範囲、実施例			
				CN	110382606	A	
				KR	10-2019-0124207	A	
				TW	201841679	A	
WO	2018/173904	A1	27.09.2018	US	2020/0006735	A1	
				文献全体、特に特許請求の範囲、実施例			
				EP	3604414	A1	
				CN	110382605	A	
				KR	10-2019-0125982	A	
				TW	201840666	A	
WO	2010/079784	A1	15.07.2010	US	2011/0294016	A1	
				文献全体			
				EP	2374839	A1	
				CN	102272207	A	
				KR	10-2011-0107814	A	