

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/170289 A1**

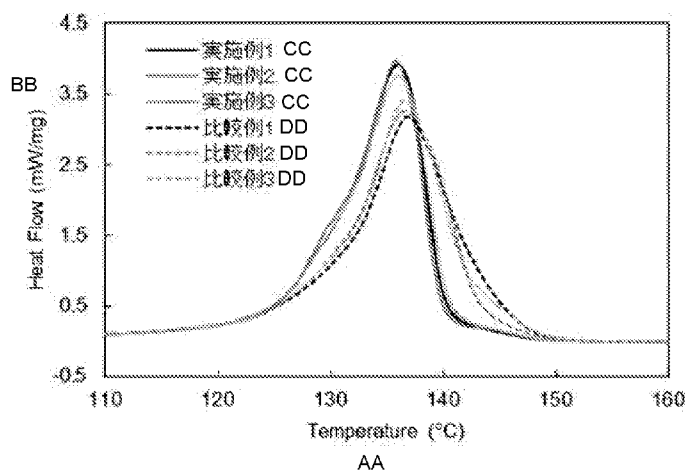
- (51) 国際特許分類:  
*C08J 9/28* (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)  
*C08J 9/00* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012191
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-072633 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY 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: 片田 一喜(KATADA, Ikki); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社内 Tochigi (JP). 金子 賢司(KANEKO, Kenji); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社内 Tochigi (JP). 野村 文保(NOMURA, Fumiyasu); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 西 和哉, 外(NISHI, Kazuya et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋3-9-7 東池袋織本ビル6F 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE, PRODUCTION METHOD FOR POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE, BATTERY SEPARATOR, AND BATTERY

(54) 発明の名称: ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、電池用セパレータ並びに電池

[図2]



AA Temperature (°C)  
BB Heat flow (mW/mg)  
CC Example  
DD Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides a polyolefin microporous membrane and a production method therefor that make it possible to achieve a low shutdown temperature while keeping air resistance sufficiently low. When the temperature of this polyolefin microporous membrane is increased by differential scanning calorimetry (DSC) to 230°C at a rate of 10°C/min., if the total heat of fusion ( $\Delta H_{all}$ ) is 100%, the fraction thereof that is the heat of fusion ( $\Delta H_{<Tm0}$ ) below the equilibrium melting point of polyethylene is 95% or higher.

(57) 要約: 本発明は、透気抵抗度を十分に低く抑えたままに低シャットダウン温度を達成できるポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供する。本発明に係るポリオレフィン微多孔膜は、示差走査熱量分析(DSC)で昇温速度10°C/分で230°Cまで昇温した際に、全融解熱量( $\Delta H_{all}$ )を100%としたとき、ポリエチレンの平衡融点未満の融解熱量( $\Delta H_{<Tm0}$ )の割合が95%以上であるポリオレフィン微多孔膜である。

添付公開書類:

— 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及びその製造方法、電池用セパレータ並びに電池 技術分野

[0001] 本発明はポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、電池用セパレータ並びに電池に関する。

### 背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、物質の分離や選択透過などに用いられる分離膜、アルカリ二次電池、リチウム二次電池、燃料電池及びコンデンサーなど電気化学素子の隔離材等として広く使用されている。特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に使用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池用セパレータは、その多数の孔を通じてイオン伝達制御を行うことで、過剰な反応を制御し、電池としての安全性能を付与している。さらに電池に使用される微多孔膜の重要な機能として、シャットダウン特性がある。これは電池に過剰な負荷がかかり、電池の温度が上昇した際に、樹脂が溶融することにより、微多孔がふさがり、イオン伝達を停止させ、電池としての機能を強制終了させるものである。近年では、電池の安全性を考慮し、異常発熱に敏感に反応させるための低温シャットダウン特性が求められている。このシャットダウン特性はセパレータ材料である樹脂の溶融温度に依存し、低温でシャットダウンを発現させるには、微多孔膜を構成する樹脂の融点を下げる必要があると考えられてきた。そのため、この低温シャットダウン特性を目的として、様々な検討が行われてきた。

[0004] 例えば、特許文献1には、主鎖中に短鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を添加することによりシャットダウン温度を低下させる方法が開示されている。これは、LLDPEの主鎖中に含まれる短鎖分岐が結晶形成を阻害し、最終的に得られる樹脂の融点を低下させるといった効果による。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-126765号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1のような原料の変更は、製膜工程条件を大きく変化させる必要があるだけでなく、特にLLDPEは微多孔膜の引張強度の低下、突刺強度の低下、透気抵抗度の増加（悪化）を引き起こすことが知られている。

[0007] そこで、本発明は、透気抵抗度を十分に低く抑えたままに低シャットダウン温度を達成できるポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供する。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究を行った結果、ポリオレフィン微多孔膜を形成するフィブリルの融解挙動を制御することによって上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明の一実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度10℃/分で230℃まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{all}$ ）を100%としたとき、ポリエチレンの平衡融点（ $T_m^0$ ）未満の融解熱量（ $\Delta H_{<T_m^0}$ ）の割合が95%以上であるポリオレフィン微多孔膜である。

[0010] 本発明の構成により上記課題を解決できる理由は明らかではないが、次のように推測される。結晶性のポリオレフィン樹脂組成物を流動パラフィンのような不揮発性の溶剤と共に混練し、一旦融点以上の温度まで上昇させ、口金を通じてキャストすることで幅方向に広げて調製したポリオレフィン樹脂シート（ゲル状シート）は、結晶形態として主に分子鎖が折りたたまれたラメラ構造を有している。このゲル状シートを延伸することで、より高強度かつ高融点の配向結晶を生成する。本発明に係るポリオレフィン微多孔膜は、

配向結晶と比較して低融点であるラメラ構造をより多く残すことができると考えられる。結果として、本発明に係るポリオレフィン微多孔膜は、温度変化に敏感に反応するラメラ構造を多く有することで、これまでのシャットダウン領域よりも低温で効果を発現できると考えられる。本発明では、ラメラ構造などの低融点の構造が膜全体にどの程度含まれるかの尺度としてDSC測定から求めた融解熱量を使用し、ラメラ構造の平衡融点（ $T_m^0$ 、欠陥の無い結晶体の理論的な融点）以下の温度の融解熱量が全融解熱量の95%以下である場合に低シャットダウン温度と低透気抵抗度を両立できることを見出したものである。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、透気抵抗度を十分に小さく抑えたままに低いシャットダウン温度も有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、電池用セパレータ並びに電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造するための延伸機の一例の概略図である。

[図2]図2は、実施例及び比較例に係るポリエチレン微多孔膜のDSC曲線である。

[図3]図3は、実施例及び比較例に係るポリエチレン微多孔膜の各温度領域における結晶割合である。

[図4]図4は、実施例1のポリオレフィン微多孔膜の表面SEM画像である。

[図5]図5は、実施例及び比較例のポリオレフィン微多孔膜の平均面粗さとシャットダウン温度の関係を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例1のポリオレフィン微多孔膜のSEM断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されない。また、図面は説明の都合上、寸法や比率が、実際とは異なる場合がある。

## 1. ポリオレフィン微多孔膜

[0014] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $30^{\circ}\text{C}$  から  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、前記ポリオレフィン微多孔膜を形成するポリオレフィンの平衡融点未満の融解熱量（ $\Delta H_{<T_m^0}$ ）の割合が  $95\%$  以上である。

[0015] 平衡融点未満で融解熱量が観測されるポリオレフィンは、主にラメラ結晶や非結晶部分に相当し、シャットダウン温度に近い温度で溶融するポリオレフィンである。このようなポリオレフィンがDSC測定での融解熱量で  $95\%$  以上含まれていれば、後述の昇温インピーダンス測定により求めたシャットダウン温度で  $134^{\circ}\text{C}$  未満といった低いシャットダウン温度を達成できる。

[0016] 平衡融点以上で融解熱量が観測されるポリオレフィンは、ラメラ構造などと比べて高融点の伸びきり結晶に由来すると考えられる。このようなポリオレフィンは融点が高く、シャットダウン温度を超えても溶融しないためメルトダウンを抑えるために一定量存在することが好ましい。平衡融点以上の融解熱量は、 $0\%$  より多く、好ましくは  $2\%$  以上である。なお、ポリエチレンの平衡融点（ $T_m^0$ ）は、 $141^{\circ}\text{C}$  である。

### [0017] (1) ポリオレフィン樹脂

本実施形態において、「ポリオレフィン樹脂」の語は1種類のポリオレフィン、又は2種以上のポリオレフィンの混合物を意味し、「ポリエチレン樹脂」はポリエチレンまたはポリエチレンを主成分とする2種類以上のポリオレフィンの混合物を意味する。また、「ポリオレフィン樹脂組成物」の語は、ポリオレフィン樹脂がさらにポリオレフィン以外のポリマーや添加剤を含む場合を意味する。さらに、「ポリオレフィン樹脂（組成物）溶液」は、ポリオレフィン樹脂又はポリオレフィン樹脂組成物を溶剤と混ぜたものを意味する。なお、「ポリエチレンを主成分とする」とは、例えば、ポリエチレンをポリオレフィン微多孔膜全体に対して  $90$  質量%以上含むことをいう。

[0018] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン樹脂組成物を主成分とする。本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜がポリエチレンの他に含みうるポリオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン、ポリ（4-メチル-ペンテン-1）、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリカーボネートが挙げられる。これらのポリオレフィンは単独で用いても二以上のものを混合して用いてもよい。これらのうち好ましくは、強度や溶融温度の観点からポリプロピレンである。

[0019] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の主成分であるポリエチレン樹脂に含まれるポリエチレンは、他の $\alpha$ -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよいが、経済性及び膜強度の観点から、好ましくはホモポリマーである。共重合体中にはエチレン以外の他の $\alpha$ -オレフィンを含んでもよく、このような $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルペンテン、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を使用することができる。エチレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、共重合体100モル%を基準として10.0モル%以下であることが好ましい。かかる共重合体は、チーグラ-ナッタ触媒又はシングルサイト触媒を用いるプロセス等の、いずれかの都合のよい重合プロセスにより製造することができる。

[0020] また、ポリエチレン以外の他のポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテンにあっては $M_w = 1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ であることが好ましく、ポリエチレンワックスにあっては $M_w = 1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることが好ましい。

[0021] 前記ポリエチレン以外のポリオレフィンの含有量は、本実施形態の効果を損なわない範囲で、適宜調節できるが、前記ポリオレフィン樹脂中、10重量部以下が好ましく、5重量部未満がより好ましい。

[0022] 前記ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィン樹脂100重量部

に占めるポリエチレン樹脂の割合は、90重量部以上であることが好ましく、95重量部以上であることがより好ましく、99重量部以上であることが特に好ましい。ポリエチレンの含有量を前記範囲内とすると、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度の向上を図ることができる。

[0023] ポリエチレン樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は特に制限されないが、通常  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$  の範囲内であり、好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$  の範囲内であり、より好ましくは  $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$  の範囲内である。但し  $M_w$  が  $1 \times 10^4$  未満のポリエチレンの含有量は、ポリエチレン樹脂全体を 100重量部として5重量部未満であるのが好ましい。このような低分子量成分の含有量を5重量部未満であれば、微多孔膜の機械的強度の観点から好ましい。なお、上記ポリエチレン樹脂の  $M_w$  は、原料として用いられるポリエチレン樹脂の  $M_w$  を示す。

[0024] ポリエチレン樹脂としては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び線状低密度ポリエチレンなどを用いることができる。ここで、高密度ポリエチレンは、密度が  $0.94 \text{ g/cm}^3$  を超えるポリエチレン、中密度ポリエチレンは、密度が  $0.93 \text{ g/cm}^3$  以上  $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下のポリエチレン、低密度ポリエチレンは、 $0.93 \text{ g/cm}^3$  未満のポリエチレンをいう。

[0025] 超高分子量ポリエチレンを用いる場合、微多孔膜の強度を付与する観点からその  $M_w$  は  $8 \times 10^5$  以上であるのが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^6$  以上である。また、延伸などの加工のし易さなどの観点から  $1.5 \times 10^7$  以下であることが好ましく、より好ましくは、 $5 \times 10^6$  以下である。

[0026] ポリエチレン樹脂組成物としては、超高分子量ポリエチレンを含むものが好ましい。超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン樹脂組成物は、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び線状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種類のポリエチレンをさらに含むことが好ましい。より好ましくは、機械的強度及び成形加工性に優れる観点から超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとを含むポリエ

チレン樹脂組成物であり、透気抵抗度をより低下させる観点から、さらにより好ましくはポリエチレンが超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレン樹脂組成物である。

[0027] 高密度ポリエチレン及び中密度ポリエチレンのMwは、混成型加工性の観点から $1 \times 10^4$ 以上 $8 \times 10^5$ 未満であるのが好ましく、低密度ポリエチレンのMwは $1 \times 10^3$ 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満の範囲内であるのが好ましい。なお、上記超高分子量ポリエチレンのMwは、原料として用いられるポリエチレン樹脂のMwを示す。

[0028] ポリエチレン樹脂組成物が超高分子量ポリエチレンを含む場合、ポリエチレン樹脂の重量を100重量部とすると、微多孔膜の強度向上の効果を得る観点から超高分子量ポリエチレンの含有量の下限は1重量部以上であることが好ましく、10重量部以上であることがより好ましく、30重量部以上であることが特に好ましい。また、押出成形のし易さの観点から、超高分子量ポリエチレンの含有量の上限は、90重量部以下であることが好ましく、80重量部以下であることがより好ましく、70重量部以下であることがさらに好ましい。

[0029] ポリエチレン樹脂の分子量分布（MWD）[Mwと数平均分子量（Mn）の比  $Mw/Mn$ ] は押出成型性、安定した結晶化制御による物性コントロールの観点から、1.0以上であるのが好ましく、より好ましくは3.0以上である。また、十分な強度を得る観点から、 $Mw/Mn$ は300以下であるのが好ましく、より好ましくは100未満であり、さらに好ましくは10未満であり、特に好ましくは8未満である。このようなMWDの範囲に調整するために、ポリエチレン樹脂を多段重合により調製してもよい。

[0030] ポリエチレン樹脂のメルトフローレート（MFR）は、 $2.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下であることが好ましく、 $0.01$ 以上 $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下であることがより好ましい。MFRが前記範囲内であれば、得られるポリオレフィン微多孔膜の突刺強度などの機械強度が低下することを避けることができる。なお、前記MFRは、JIS K6922-2に準拠して、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16$

k g 荷重にて、溶融したポリマーをダイ（長さ 8 mm、外径 9.5 mm、内径 2.095 mm）より押出して測定した値である。

[0031] （２）その他の樹脂成分

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じて、その他の樹脂成分を含んでもよい。その他の樹脂成分としては、耐熱性樹脂であることが好ましく、耐熱性樹脂としては、例えば、融点が 150℃以上の結晶性樹脂（部分的に結晶性である樹脂を含む）、及び／又はガラス点移転（ $T_g$ ）が 150℃以上の非晶性樹脂が挙げられる。ここで  $T_g$  は JIS K 7121 に準拠して測定した値である。

[0032] その他の樹脂成分の具体例としては、ポリエステル、ポリメチルペンテン [PMP 又は TPX（トランスパレントポリマー X）、融点：230～245℃]、ポリアミド（PA、融点：215～265℃）、ポリアリレンスルフィド（PAS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ化ビニリデン単独重合体やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ化オレフィン及びこれらの共重合体などの含フッ素樹脂；ポリスチレン（PS、融点：230℃）、ポリビニルアルコール（PVA、融点：220～240℃）、ポリイミド（PI、 $T_g$ ：280℃以上）、ポリアミドイミド（PAI、 $T_g$ ：280℃）、ポリエーテルサルフォン（PES、 $T_g$ ：223℃）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK、融点：334℃）、ポリカーボネート（PC、融点：220～240℃）、セルロースアセテート（融点：220℃）、セルローストリアセテート（融点：300℃）、ポリスルホン（ $T_g$ ：190℃）、ポリエーテルイミド（融点：216℃）等が挙げられる。その他の樹脂成分は、単一樹脂成分からなるものでもよく、複数の樹脂成分からなるものでもよい。その他の樹脂成分の好ましい Mw は、樹脂の種類により異なるが、一般的に  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、より好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$  である。また、前記ポリオレフィン樹脂組成物中のその他の樹脂成分の含有量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜、調節されるが、前記ポリエチレン樹脂組成物中およそ 10 重量部以下の範囲で含

有される。

[0033] (3) 結晶造核剤

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、結晶造核剤を含んでもよい。用いることができる結晶造核剤としては、特に限定はなく、ポリオレフィン樹脂用に使用されている一般的な化合物系結晶造核剤や微粒子系結晶造核剤を使用できる。結晶造核剤としては、結晶造核剤、あるいは微粒子を予めポリエチレン樹脂に混合、分散したマスターバッチであってもよい。

[0034] 結晶造核剤の配合量は特に限定されないが、ポリエチレン樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下であることが好ましい。

[0035] なお、結晶造核剤が微粒子系結晶造核剤である場合には、その配合量は、ポリエチレン樹脂100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下であることが好ましく、0.01重量部以上5重量部以下であることがより好ましい。微粒子系結晶造核剤の配合量が前記範囲内であると、ポリエチレン樹脂への分散性が良好となったり、製造プロセス上の問題が少なくなり経済性に優れたりするからである。結晶造核剤の配合によりその結晶化速度が促進され、得られるポリオレフィン微多孔膜の細孔構造が、より均一で緻密になり、その機械的強度と耐電圧特性が向上する。

(4) その他添加剤

[0036] なお、上述したようなポリオレフィン樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、などの各種添加剤を本実施形態の目的を損なわない範囲で配合することができる。

[0037] ポリエチレン樹脂に結晶造核剤以外の添加剤を配合する場合、その配合量は、ポリエチレン樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上10重量部未満であることが好ましい。0.01重量部以上であれば、これらの添加剤の効果を十分に得ることができ、また製造時の添加量制御がしやすい。10重量部未満であれば、生産性や経済性確保の観点から好ましい。

[0038] 2. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、例えば、ポリエチレン樹脂

(組成物) 溶液を押出し成形してなるゲル状シートを、予熱及び延伸時にゲル状シート全体の平均温度がポリエチレンの融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以上融点未満になるように加熱しながら延伸処理することにより製造することができる。

[0039] (1) ポリエチレン樹脂組成物の調製

ポリエチレン樹脂(組成物)溶液は、ポリエチレン樹脂組成物にさらに適当な製膜用溶剤を配合した後、溶融混練することにより調製された溶融混練物であってもよい。ポリエチレン樹脂(組成物)溶液が、ポリエチレン樹脂組成物と製膜用溶剤との溶融混練物であれば、微多孔膜としたときに孔径の均一性が高くなる観点から好ましい。溶融混練方法として、例えば日本国特許第2132327号及び日本国特許第3347835号の明細書に記載の二軸押出機を用いる方法を利用することができる。溶融混練方法は公知であるので説明を省略する。

[0040] ポリエチレン樹脂に添加する製膜用溶剤としては、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若しくは環式の炭化水素、又は沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用いることができる。ゲル状シートに含まれる製膜用溶剤の含有量を安定させる観点から、流動パラフィンのような不揮発性の溶剤を用いるのが好ましい。

[0041] ポリエチレン樹脂組成物と製膜用溶剤との配合割合は、特に限定されないが、ポリエチレン樹脂20～30重量部に対して、製膜用溶剤70～80重量部であることが好ましい。

[0042] (2) ゲル状シートの形成

ポリエチレン樹脂(組成物)溶液を押出機からダイに送給し、シート状に押し出す。同一又は異なる組成の複数のポリエチレン樹脂(組成物)溶液を、押出機から一つのダイに送給し、そこで層状に積層し、シート状に押し出してもよい。

[0043] 押出方法はフラットダイ法及びインフレーション法のいずれでもよい。押出し温度は、ポリエチレンの融点～融点 $+120^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。具体的には、 $140\sim 250^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。押出速度は0

、2～15 m／分が好ましい。ポリエチレン樹脂（組成物）溶液の各押出量を調節することにより、ゲル状シートの厚みを調節することができる。

[0044] ゲル状シートの厚みの下限は、延伸前の予熱の際にゲル状シートの全体がポリエチレンの融点以上の温度になることを避けるために、100  $\mu$ m以上であることが好ましく、より好ましくは300  $\mu$ m以上であり、さらに好ましくは500  $\mu$ m以上である。また、ゲル状シートの厚さの上限は、延伸後の膜厚を十分に薄くする観点から2000  $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは1800  $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは1500  $\mu$ m以下である。

[0045] 押出方法としては、例えば日本国特許第2132327号公報及び日本国特許第3347835号公報に開示の方法を利用することができる。

[0046] 押出し成形により得られたポリエチレン樹脂組成物の押出し成形物を冷却してゲル状のゲル状シートを形成する。ゲル状シートの形成方法として、例えば日本国特許第2132327号公報及び日本国特許第3347835号公報に開示の方法を利用することができる。冷却は少なくともゲル化温度までは50℃／分以上の速度で行うのが好ましい。冷却は25℃以下まで行うのが好ましい。

[0047] (3) ゲル状シートの延伸

次に、得られたゲル状シートを少なくとも一軸方向に延伸する。ゲル状シートは、加熱後、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組合せにより所定の倍率で延伸するのが好ましい。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次延伸及び多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）等が挙げられる。これらのうち、ゲル状シートとロールの接触でロールが汚れることによる生産効率の低下や品質不良を避けられる観点から同時二軸延伸が好ましい。

[0048] ゲル状シートを延伸する際の延伸倍率（面積延伸倍率）は、一軸延伸の場合、2倍以上が好ましく、3～30倍がより好ましい。二軸延伸の場合、9

倍以上が好ましく、16倍以上がより好ましく、25倍以上が特に好ましい。また、長手及び横手方向（MD及びTD方向）のいずれでも3倍以上が好ましく、MD方向とTD方向での延伸倍率は、互いに同じでも異なってもよい。延伸倍率を9倍以上とすると、突刺強度の向上が期待できる。なお、延伸倍率とは、延伸直前のゲル状シートを基準として、次工程に供される直前の微多孔膜の面積延伸倍率のことをいう。

[0049] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、ゲル状シート全体の平均温度が、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以上融点未満になるように加熱しながら延伸処理することを特徴とする。ゲル状シートの温度を延伸直前に融点付近まで上昇させ、分子運動性を上げることでラメラ構造などの結晶が外部応力により容易に崩れ易い状態となり、延伸の際に伸びきり結晶が生成することを適度に抑制し、より低融点の構造のポリエチレンを多く残すことができると考えられる。

[0050] ゲル状シートは延伸機の炉により加熱しながら延伸することができる。延伸機の炉としては、図1に示すように、長手方向に等間隔に区切られた複数のゾーンからなる炉を使用することができ、3～6のゾーン数に区切られていることが好ましい。

[0051] 各ゾーンの設定温度の平均（延伸機内の平均温度）は、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点（ $T_m$ ） $-10^{\circ}\text{C}$ 以上融点未満である。延伸機内の平均温度が $T_m-10^{\circ}\text{C}$ 未満であると、得られたポリオレフィン微多孔膜を構成するフィブリルの結晶が十分に低融点化しないため好ましくない。また、延伸機内の平均温度が、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点以上であると延伸処理の間にゲル状シートが溶融し、延伸が困難になるため好ましくない。具体的には、延伸機内の平均温度は $120^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

[0052] 延伸前にゲル状シート加熱のみを行う予熱炉が設けられていることが好ましい。延伸前の加熱際には、ゲル状シートの少なくとも一方の表面部分のみが、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点以上の温度になるように予熱

炉の設定温度や搬送速度を調節し、ゲル状シートの表面部分のみをポリオレフィンの融点以上の温度で予熱することが好ましい。これにより、表面部分にラメラ構造などの配向結晶と比較して低融点を示す構造を多く残すことができる。

[0053] なお、製膜用溶剤を含むゲル状シートは、製膜用溶剤がポリエチレンの結晶形成を阻害し、不完全な（融点の低い）結晶を形成するため、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点は、ポリエチレン樹脂そのものよりも10℃程度低くなる。よって、本明細書においては、ゲル状シート中のポリエチレン樹脂の融点とは、製膜用溶剤を含まない状態のポリエチレン樹脂の融点－10℃をいう。

[0054] 予熱炉の設定温度の下限としては、製膜用溶剤を含まない状態のポリエチレン樹脂の融点－10℃以上が好ましく、より好ましくは融点－7℃以上であり、特に好ましくは融点以上である。予熱炉の設定温度の上限としては、融点＋10℃以下が好ましく、より好ましくは融点＋5℃以下である。

[0055] 延伸前のゲル状シートの加熱は、ゲル状シートの表面部分のみがポリエチレンの融点以上の温度になるように、短時間で行うことが好ましい。延伸直前のゲル状シートの表面温度は、ポリエチレンの融点－10℃以上になっていることが好ましい。具体的には、115℃以上になっていることが好ましい。延伸直前のゲル状シートの表面温度がポリエチレンの融点－10℃以上になっていれば、延伸時に伸びきり結晶の形成をより効果的に抑制できるため好ましい。ゲル状シートの表面温度は放射温度計により非接触で測定することができる。

[0056] 第一炉10における加熱手段としては、特に限定されないが、例えば、所定の温度の液体もしくは気体との接触、赤外線照射、又は、高温のロールもしくはプレートの押しつけが挙げられる。これらのうち好ましくは、ダメージや汚染が生じにくい観点から所定の温度の気体（エア）との接触であり、上記延伸機で採用しているように、予熱炉内で所定の温度のエアをゲル状シート表面に吹き付けることが特に好ましい。なお、この際、上下両面では

なく、ゲル状シートの一方向の面にのみ所定の温度のエアを吹き付けてもよい。

[0057] 延伸温度は、ポリエチレンの結晶分散温度 ( $T_{cd}$ ) 以上、 $T_{cd} + 30^{\circ}\text{C}$  以下が好ましく、 $T_{cd} + 5^{\circ}\text{C}$  以上、 $T_{cd} + 28^{\circ}\text{C}$  以下がより好ましく、 $T_{cd} + 10^{\circ}\text{C}$  以上、 $T_{cd} + 26^{\circ}\text{C}$  以下が特に好ましい。延伸温度が前記範囲内であると、延伸による破膜が抑制され、高倍率の延伸ができる。延伸温度は、延伸炉の設定温度である。

[0058] 結晶分散温度 ( $T_{cd}$ ) は、ASTM D4065 による動的粘弾性の温度特性測定により求められる。超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン及びポリエチレン樹脂は約  $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の結晶分散温度を有するので、延伸温度を  $90 \sim 130^{\circ}\text{C}$  とするのが好ましく、より好ましくは  $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$  であり、さらに好ましくは  $114 \sim 117^{\circ}\text{C}$  である。

[0059] 以上のような延伸によりポリエチレンラメラ間に開裂が起こり、ポリエチレン相が微細化し、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。

[0060] (4) 製膜用溶剤の除去

洗浄溶媒を用いて、製膜用溶剤の除去（洗浄）を行う。ポリオレフィン相は製膜用溶剤相と相分離しているので、製膜用溶剤を除去すると、微細な三次元網目構造を形成するフィブリルからなり、三次元的に不規則に連通する孔（空隙）を有する多孔質の膜が得られる。洗浄溶媒及びこれを用いた製膜用溶剤の除去方法は公知であるので説明を省略する。例えば日本国特許第 2132327 号明細書や特開 2002-256099 号公報に開示の方法を利用することができる。

[0061] (5) 乾燥

製膜用溶剤を除去した微多孔膜を、加熱乾燥法又は風乾法により乾燥する。乾燥温度はポリエチレン樹脂の結晶分散温度 ( $T_{cd}$ ) 以下であるのが好ましく、特に  $T_{cd} - 5^{\circ}\text{C}$  以下が好ましい。乾燥は、微多孔膜を 100 重量部（

乾燥重量)として、残存洗浄溶媒が5重量部以下になるまで行うのが好ましく、3重量部以下になるまで行うのがより好ましい。

[0062] (6) 第二延伸

なお、製膜用溶剤の除去及び乾燥を行った後の微多孔膜を、少なくとも一軸方向にさらに延伸する第二延伸をしてもよい。微多孔膜の延伸は、加熱しながら前記と同様にテンター法等により行うことができる。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸及び逐次二軸延伸のいずれでもよい。

[0063] 第二延伸における延伸温度は、特に限定されないが、通常90～135℃であり、より好ましくは95～130℃である。

[0064] 第二延伸における微多孔膜の延伸の一軸方向への延伸倍率(面積延伸倍率)は、下限が1.0倍以上であるのが好ましく、より好ましくは1.1倍以上、さらに好ましくは1.2倍以上である。また、上限が1.8倍以下とするのが好ましい。一軸延伸の場合、MD方向又はTD方向に1.0～2.0倍とする。二軸延伸の場合、面積延伸倍率は、下限が1.0倍以上であるのが好ましく、より好ましくは1.1倍以上、さらに好ましくは1.2倍以上である。上限は、3.5倍以下が好適であり、MD方向及びTD方向に各々1.0～2.0倍とし、MD方向とTD方向での延伸倍率が互いに同じでも異なってもよい。なお、第二延伸における延伸倍率とは、第二延伸する直前の微多孔膜を基準として、第二延伸の次の工程に供される直前の微多孔膜の延伸倍率のことをいう。

[0065] (7) 熱処理

また、乾燥後の微多孔膜は、熱処理を行うことができる。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ構造の大きさが均一化される。熱処理方法としては、熱固定処理及び／又は熱緩和処理を用いることができる。熱固定処理とは、膜の寸法が変わらないように保持しながら加熱する熱処理である。熱緩和処理とは、膜を加熱中にMD方向やTD方向に熱収縮させる熱処理である。熱固定処理は、テンター方式又はロール方式により行うのが好ましい。熱固

定処理温度は、 $T_{cd} - 20^{\circ}\text{C}$ 以上融点 $T_m$ 未満であることが好ましい。

[0066] (8) 架橋処理、親水化処理

また、接合後又は延伸後の微多孔膜に対して、さらに、架橋処理又は親水化処理を行うこともできる。例えば、微多孔膜に対して、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線等の電離放射線の照射することにより、架橋処理を行うことができる。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。架橋処理により微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。

[0067] また、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。

[0068] 3. 積層微多孔膜（多層多孔膜）

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の他の一実施形態においては、その少なくとも一方の表面に、多孔層を設け、積層多孔膜（多層多孔膜）としてもよい。特に、本発明に係るポリオレフィン微多孔膜の表面が、互いに不規則に結合した多数の湾曲した葉状（花卉状）構造の集合体によって形成されている場合、多孔層とポリオレフィン微多孔膜の密着性を維持しつつ、多孔層を形成するために塗布液を塗布しても透気抵抗度上昇幅を小さく抑えることができる。このため、優れた耐熱性を有しつつ、イオン透過性に優れる。

多孔層としては、例えば、フィラーと樹脂バインダとを含むフィラー含有樹脂溶液や耐熱性樹脂溶液等を用いて形成される多孔層を挙げることができる。

[0069] 前記フィラーとしては、従来公知の無機フィラーや架橋高分子フィラーなどの有機フィラーが使用できる。フィラーは、その耐熱性によりポリオレフィン微多孔膜を支持・補強する役割を担うため、構成する樹脂のガラス転移温度又は融点は、好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $180^{\circ}\text{C}$ 以上、さらにより好ましくは $200^{\circ}\text{C}$ 以上、もっとも好ましくは $210^{\circ}\text{C}$ 以上で

あり、上限は特に設ける必要はない。ガラス転移温度が分解温度よりも高い場合には、分解温度が上記範囲内であれば良い。多孔層を構成する樹脂のガラス転移温度又は融点の下限が上記好ましい範囲であると、十分な耐熱破膜温度が得られ、高い安全性を確保できる。また、フィラーは電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0070] 前記フィラーの平均粒径は特に限定されないが、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上3.0  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0071] 前記フィラーが、前記多孔層中に占める割合（重量分率）としては、耐熱性の点から、好ましくは50%以上99.99%以下である。

[0072] 前記樹脂バインダとしては、前述のポリオレフィン樹脂に含まれるその他の樹脂成分の項で記載したポリオレフィンや耐熱性樹脂が好適に使用できる。

[0073] 前記樹脂バインダが、前記フィラーと前記樹脂バインダとの総量に占める割合としては、両者の結着性の点から、体積分率で0.5%以上8%以下であることが好ましい。

[0074] 前記耐熱性樹脂としては、前述のポリエチレン樹脂組成物に含まれるその他の樹脂成分の項で記載した耐熱性樹脂と同様のものが好適に使用できる。

[0075] 前記フィラー含有樹脂溶液や耐熱性樹脂溶液をポリオレフィン微多孔膜の表面に塗布する方法としては、グラビアコーター法など、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定されない。

[0076] 前記フィラー含有溶液や耐熱性樹脂溶液の溶媒としては、ポリオレフィン微多孔膜に塗布した溶液から除去され得る溶媒であることが好ましく、特に限定されない。具体的には、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、塩化メチレン、ヘキサンが挙げられる。

[0077] 溶媒を除去する方法としては、ポリオレフィン微多孔膜に悪影響を及ぼさ

ない方法であれば特に限定されない。具体的には、例えば、ポリオレフィン微多孔膜を固定しながらその融点以下の温度で乾燥する方法、減圧乾燥する方法、樹脂バインダや耐熱性樹脂の貧溶媒に浸漬して樹脂を凝固させると同時に溶媒を抽出する方法が挙げられる。

前記多孔層の厚さとしては、耐熱性向上の観点から、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。

[0078] 本実施形態の積層多孔膜において、前記多孔層の厚さが、積層多孔膜の厚さに占める割合は、目的に応じて適宜調整して使用できる。具体的には、例えば15%以上80%以下であることが好ましく、20%以上75%以下がより好ましい。

また、前記多孔層は、積層多孔膜の一方の表面に形成されてもよく、両面に形成されてもよい。

本発明の電池用セパレータはポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度 ( $X_{\text{sec}}/100\text{ccAir}$ ) と積層多孔膜の透気抵抗度 ( $Y_{\text{sec}}/100\text{ccAir}$ ) の差 ( $Y-X$ ) が  $20\text{sec}/100\text{ccAir} \leq Y-X \leq 1000\text{sec}/100\text{ccAir}$  の関係を有する。 $Y-X$  が  $20\text{sec}/100\text{ccAir}$  未満では十分な耐熱性樹脂層の密着性が得られない。また、 $1000\text{sec}/100\text{ccAir}$  を超えると透気抵抗度の大幅な上昇を招き、その結果、電池に組み込んだ際に、イオン透過性が低下するため、高性能電池には適さないセパレータとなる。

[0079] さらに電池用セパレータの透気抵抗度は、もっとも重要な特性のひとつであり、好ましくは $50\sim600\text{sec}/100\text{ccAir}$ 、さらに好ましくは $100\sim500\text{sec}/100\text{ccAir}$ 、もっとも好ましくは $100\sim400\text{sec}/100\text{ccAir}$ である。透気抵抗度が上記好ましい範囲であると、十分な絶縁性が得られ、異物詰まりや短絡、破膜を招きにくく、一方、膜抵抗が高過ぎず、実使用可能な範囲の充放電特性、寿命特性が得られる。

[0080] 本発明において、多孔質膜Aと多孔質膜Bの界面での剥離強度  $F$  ( $A/B$

）は、 $F(A/B) \geq 1.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$ であることが必要である。本発明でいう優れた密着性とは、剥離強度  $F(A/B)$  が  $1.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$  以上であることを意味し、好ましくは  $1.5 \text{ N}/25 \text{ mm}$  以上、さらに好ましくは  $2.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$  以上である。上記  $F(A/B)$  は多孔質膜 B の多孔質膜 A に対する密着性を意味し、 $1.0 \text{ N}/25 \text{ mm}$  未満では前記電池組み立て工程での高速加工時に耐熱性樹脂層が剥離してしまう可能性があるためである。

#### [0081] 4. 電池用セパレータ

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、水系電解液を使用する電池、非水系電解質を使用する電池のいずれにも好適に使用できる。具体的には、ニッケル－水素電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、銀－亜鉛電池、リチウム二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池のセパレータとして好ましく用いることができる。中でも、リチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。

[0082] リチウムイオン二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層されており、セパレータが電解液（電解質）を含有している。電極の構造は特に限定されず、従来公知の構造を用いることができ、例えば、円盤状の正極及び負極が対向するように配設された電極構造（コイン型）、平板状の正極及び負極が交互に積層された電極構造（積層型）、積層された帯状の正極及び負極が捲回された電極構造（捲回型）等にすることができる。

[0083] リチウムイオン二次電池に使用される、集電体、正極、正極活物質、負極、負極活物質及び電解液は、特に限定されず、従来公知の材料を適宜組み合わせ用いることができる。

[0084] なお、本発明は、前記の実施の形態に限定されるものでなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

#### [0085] 5. ポリオレフィン微多孔膜の構造と物性

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン微多孔膜の膜厚、空孔率、孔径、シャットダウン温度、透気抵抗度などの物性は、特に制

限されないが、以下の範囲に調整されることが好ましい。

[0086] (1) シャットダウン温度

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン樹脂組成物を主成分とするポリオレフィン微多孔膜であって、示差走査熱量分析(DSC)で昇温速度10℃/分で230℃まで昇温した際に、全融解熱量( $\Delta H_{all}$ )を100%としたとき、ポリエチレンの平衡融点( $T_m^0$ )未満の融解熱量( $\Delta H_{<T_m^0}$ )の割合を95%以上とすることによりシャットダウン温度を従来のポリオレフィン微多孔膜に比べて顕著に低下させることができる。

[0087] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、昇温インピーダンス測定により測定したシャットダウン温度が、134℃未満であり、好ましくは132℃未満である。シャットダウン温度が134℃未満であれば、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた場合に、過熱時の高い遮断応答性が得られる。

[0088] (2) 融解熱量の割合

本発明に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレンの平衡融点( $T_m^0$ )未満の融解熱量( $\Delta H_{<T_m^0}$ )の割合の下限が95%以上であり、好ましくは97%以上である。前記ポリオレフィンの平衡融点( $T_m^0$ )未満の融解熱量( $\Delta H_{<T_m^0}$ )の割合が95%未満であると、ラメラ構造といった低融点のポリオレフィン構造の相対的な量が十分ではなく、シャットダウン温度を十分に下げることができない。なお、本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の主成分であるポリエチレン樹脂の平衡融点としては141℃を使用することができる。

本発明の好ましい一実施形態においては、示差走査熱量分析(DSC)で昇温速度10℃/分で230℃まで昇温した際に、全融解熱量( $\Delta H_{all}$ )を100%としたとき、 $\Delta H_{135-140^\circ\text{C}}$ が $\Delta H_{140-145^\circ\text{C}}$ より25%以上大きいと、高融点結晶体である配向結晶領域が大幅に減少することとなり、分子運動性が上がることで緩和しやすい材料となり、熱収縮を低下させるといった効果がみられる。

本発明の好ましい一実施形態においては、示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、 $130^{\circ}\text{C}$  以上  $135^{\circ}\text{C}$  未満の融解熱量（ $\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}$ ）は  $23\%$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $25\%$  以上であり、さらに好ましくは  $28\%$  以上である。 $\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}$  が  $23\%$  以上であるとシャットダウン温度付近の低融点のポリオレフィン構造の相対的な量が多くなり、低いシャットダウン温度が得られやすい。

[0089] 本発明の好ましい一実施形態においては、 $\Delta H_{\geq T_{m0}}$  の割合は、 $2\%$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $2.5\%$  以上である。 $\Delta H_{\geq T_{m0}}$  の割合が  $2\%$  以上であれば、伸びきり結晶などの高強度なポリオレフィン構造の量が十分となりメルトダウン温度を確保しやすく好ましい。

[0090] （３）透気抵抗度

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、低シャットダウン温度と、低い透気抵抗度とを両立できる。本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の上限は、イオン透過性の観点から、膜厚を  $12\mu\text{m}$  とした場合、 $300\text{sec}/100\text{cc}$  以下であることが好ましく、 $200\text{sec}/100\text{cc}$  以下であることがより好ましく、 $150\text{sec}/100\text{cc}$  以下であることがさらに好ましく、 $140\text{sec}/100\text{cc}$  以下であることがさらに好ましい。透気抵抗度が  $300\text{sec}/100\text{cc}$  以下であれば、イオン透過性を十分に確保でき、電池用セパレータとして用いた際の電気抵抗を抑えることができる。また、透気抵抗度の下限は、 $30\text{sec}/100\text{cc}$  以上であり、 $50\text{sec}/100\text{cc}$  以上であることが好ましく、 $60\text{sec}/100\text{cc}$  以上であることがより好ましい。透気抵抗度が  $30\text{sec}/100\text{cc}$  以上であれば、膜構造が過剰に疎な状態とならず、電池用セパレータとして用いた場合に電池内部の温度が上昇した際に速やかなシャットダウンが確保できる。

[0091] （４）表面状態

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の表面の少なくとも一部は、互

いに不規則に結合した複数の湾曲した葉状（花弁状、シート状）構造の集合体によって形成されていてもよい。表面の少なくとも一部を前記葉状構造とした場合、葉状構造とした側の表面粗さは40nm以上であることが好ましい。上記葉状構造の集合体は、図4に示すように、連続気泡体のように連続した微細孔を有する構造であり、連続気泡体の気泡壁に相当する部分が、葉状構造を形成している。この葉状構造は、不定形の湾曲した葉状、花弁状又はシート状の構造をしており、厚みに対して面積が十分に大きい不定形の湾曲した面を有する。複数の葉状構造は、それぞれが互いに入り組みながら、不規則に結合し、例えば、それぞれの面、辺を共有したり、糸状体によって互いに結合されたりして、集合体を形成している。葉状構造一枚の厚みとしては、10～100nm程度である。

[0092] 本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の厚みに占める葉状（花弁状、シート状）構造の集合体により形成されている表面部分の厚みの下限は、十分なシャットダウン低下効果を得る観点から、好ましくは3%以上であり、より好ましくは5%以上である。また、上限は、十分な強度を確保する観点から好ましくは20%以下であり、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、特に好ましくは9%未満である。葉状（花弁状）構造の集合体により形成されている表面部分の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）による膜の断面画像（30000倍）から測定することができる。

[0093] 前記葉状構造の集合体により形成されている表面部分の平均細孔径は、それ以外の領域の平均細孔径と異なっている。葉状構造の集合体により形成されている表面部分の平均細孔径は、0.1μmより大きいことが好ましく、より好ましくは0.12μm以上であり、さらに好ましくは0.15μm以上である。平均細孔径の上限は特に制限されないが、デンドライトの成長を抑制する観点から2μm以下であることが好ましく、より好ましくは1μm以下であり、さらに好ましくは0.5μm以下である。葉状構造の集合体により形成されている表面部分以外は、繊維状のフィブリルにより形成された

緻密な三次元網目構造を有し、その平均細孔径は十分に低い透気抵抗を確保するために $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。葉状構造の集合体により形成されている表面部分以外の平均細孔径の上限は、特に限定されず、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.085\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0094] 本実施形態の微多孔膜の少なくとも一方の表面は、その一部が葉状構造の集合体で形成されていてもよく、好ましくは少なくとも一方の表面の90%以上が葉状構造の集合体で形成され、より好ましくは少なくとも一方の表面の100%が葉状構造の集合体で形成される。

[0095] 図4のSEM画像より、実施例1のポリエチレン微多孔膜の表面は、ポリエチレンからなる互いに不規則に結合した多数の湾曲した葉状（花弁状、シート状）構造の集合体によって覆われている。図4に示した微多孔膜表面のSEM画像と、図5に示した表面粗さとシャットダウン温度の関係を示すグラフとを参照すると表面粗さの値が大きいほど低いシャットダウン温度を有している。また、図6に示したポリエチレン微多孔膜の断面図を見ると予熱時のゲル状シート表面の再溶融によって膜の表面部分のみが再溶融されていることが見て取れる。この再溶融された表面部分は、上述したように葉状構造の集合体を形成している。

[0096] 本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面が、葉状構造の集合体で形成されている場合、葉状構造で被覆されている表面の表面粗さの下限は、 $40\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ nm}$ 以上であることがより好ましく、 $70\text{ nm}$ 以上であることがさらに好ましい。表面粗さが $40\text{ nm}$ 以上であれば、ポリオレフィン微多孔膜の表面部分にラメラ構造などの平衡融点以下の融点を有する構造が多く含まれることになりシャットダウン温度をさらに低下させることができるため好ましい。また、表面粗さの上限としては、特に限定されないが、 $180\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $160\text{ nm}$ 以下であり、さらに好ましくは $120\text{ nm}$ 以下であり、特に好ましくは $100\text{ nm}$ 以下である。表面粗さが $180\text{ nm}$ 以下で

あれば、十分な膜強度を確保しやすい観点から好ましい。なお、表面粗さは後述する原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0097] (5) 熱収縮率 (105℃、8時間後)

本実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、熱収縮率 (105℃、8時間) は特に限定さないが、機械方向 (MD) 及び横方向 (TD) とともに8%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、3%以下が特に好ましい。熱収縮率 (105℃、8時間) が、8%以下であればリチウム電池用セパレータとして使用した場合に、発熱時に破膜による短絡がより発生しにくくなる。

[0098] (6) 熱収縮 (120℃)

本発明の一実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、熱収縮率 (120℃) の上限が、機械方向 (MD) 及び横方向 (TD) とともに2.0%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0%以下であり、さらに好ましくは0.5%以下であり、特に好ましくは0.1%以下である。熱収縮率 (120℃) の下限として好ましくは-2.0%以上であり、より好ましくは-1.0%以上であり、さらに好ましくは-0.3%以上である。120℃は一般に充電及び放電中にリチウムイオン二次電池が達する温度範囲内であるので上記範囲であることにより、本発明に係るポリオレフィン微多孔膜がリチウムイオン電池のセパレータとして使用された際、当該電池に優れた高温安全性を付与することができる。具体的には、電池が高温状態になった場合に、電池内部でのポリオレフィン微多孔膜の収縮が十分に小さいことにより、電池内部で電極同士が接触して内部短絡することを防ぐことができる。

(7) 空孔率

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の空孔率の上限は、膜強度、耐電圧特性向上の観点から、60%以下であり、好ましくは50%以下である。また、リチウムイオン等のイオン透過性及び電解液含有量の観点から、空孔率の下限は、20%以上であることが好ましく、より好ましくは30%以上であり、特に好ましくは40%以上である。空孔率を前記範囲内とすることにより、イオン透過性、膜強度及び電界液含有量のバランスが好適となり、電

池反応の不均一性が解消され、その結果、デンドライト発生が抑制される。また、膜構造の欠陥が少なくなることから耐電圧特性が向上する。すなわち、本実施形態のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いたりチウムイオン二次電池は良好な安全性、強度、透過性が得られる。空孔率の測定方法は後述する。

[0099] ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、従来公知の方法で調節可能であるが、混合物の結晶化速度を制御し結晶造核剤などによりポリオレフィン樹脂の結晶を微細化することや、温度や延伸条件を制御することで調整することができる。

[0100] (8) 平均流量孔径

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径の上限は、膜強度、耐電圧特性向上の観点から、300 nm以下であることが好ましく、より好ましくは100 nm以下であり、さらにより好ましくは50 nm以下であり、特に好ましくは40 nm以下である。本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径の下限は特に限定されないが、後述する透気抵抗度の関係から5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、特に好ましくは20 nm以上である。本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径が前記範囲であると、微多孔膜の構造が緻密となるため、高強度及び高耐電圧特性を有する微多孔膜を得ることができる。

[0101] (9) 最大孔径

本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の最大孔径の上限は、膜強度、耐電圧特性向上の観点から、500 nm以下であることが好ましく、より好ましくは300 nm以下であり、さらに好ましくは80 nm以下である。本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の最大孔径の下限は特に限定されないが、後述する透気抵抗度の関係から1 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましい。本実施形態のポリオレフィン微多孔膜の最大孔径が前記範囲であると、構造が緻密な膜となり、膜強度に優れ、高耐電圧特性な微多孔膜を得ることができる。

[0102] ポリオレフィン微多孔膜の、最大孔径、平均流量孔径は、例えばパームポロメーター（PMI社製、CFP-1500A）を用いて、Dry-up、Wet-upの順で測定することができる。Wet-upには表面張力が既知のPMI社製Galwick（商品名）で十分に浸した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する。

[0103] 平均流量孔径については、Dry-up測定で圧力、流量曲線の1/2の傾きを示す曲線と、Wet-up測定の曲線が交わる点の圧力から孔径を換算した。圧力と孔径の換算には下記の数式を用いることができる。

$$\text{式： } d = C \cdot \gamma / P$$

[0104] （上記式中、「 $d$ （ $\mu\text{m}$ ）」は微多孔膜の孔径、「 $\gamma$ （ $\text{mN/m}$ ）」は液体の表面張力、「 $P$ （ $\text{Pa}$ ）」は圧力、「 $C$ 」は定数である。

[0105] ポリオレフィン微多孔膜の平均流量孔径や最大孔径は、混合物の結晶化速度を制御し結晶造核剤などによりポリオレフィン樹脂の結晶を微細化することや、温度や延伸条件を制御し、調整することができる。

[0106] （10）突刺強度

ポリオレフィン微多孔膜の膜厚を $20\mu\text{m}$ としたときの突刺強度は、リチウムイオン二次電池として電極に組み込む際にピンホールの発生を抑制する観点から $300\text{gf}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $350\text{gf}$ 以上である。

[0107] ポリオレフィン微多孔膜の膜厚を $20\mu\text{m}$ としたときの突刺強度は、混合物の結晶化速度を制御し結晶造核剤などによりポリオレフィン樹脂の結晶を微細化することや、温度や延伸条件を制御し、調整することができる。

[0108] （11）膜厚

本実施態様の微多孔膜の膜厚は、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。膜厚の測定方法は後述する。

## 実施例

[0109] 本発明が奏する効果を、以下の実施例及び比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲は以下の実施例に限定されない。実施例における試

験方法はつぎの通りである。

[0110] (1) シャットダウン温度

シャットダウン温度は昇温インピーダンス測定により求めた。ソーラトロン (solartron) SI1250 (FREQUENCY RESPONSE ANALYZER) 及び SI1287 (ELECTROCHEMICAL INTERFACE) を使用し、サンプルとしてサイズ 75 (MD) × 100 (TD) mm<sup>2</sup> のポリエチレン微多孔膜を用いてグローブボックス内にて測定を実施した。電解液には LiPF<sub>6</sub> (EC : EMC = 4 : 6 V%) の 1 mol/L 溶液を使用した (LiPF<sub>6</sub> : 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)。測定条件は室温から 200℃ まで 30 分で昇温した。サンプルの昇温には恒温槽を用い、温度記録計を用いて実施した。インピーダンスの値が 10<sup>3</sup> Ω/cm<sup>2</sup> に達した時点での温度をシャットダウン温度と規定し、評価した。

[0111] (2) 示差走査熱量分析 (DSC)

Parking Elmer 製 PYRIS Diamond DSC を用いて、窒素条件下で実施。約 5.5 ~ 6.5 ミリグラムの重量のサンプルをアルミニウム製サンプルパン中に封止する。装置にサンプルをセット後、30℃ で 1 分間維持し、値が一定であることを確認後、10℃/分で 30℃ から 230℃ まで昇温した。40℃ と 200℃ を結ぶ直線をベースラインとし、融解吸熱ピークから微多孔膜の融点 (T<sub>m</sub>) を読み取った。また、ポリエチレンの平衡融点に相当する 141℃ 以上の吸熱量と 141℃ 未満の吸熱量を求めた。

[0112] (3) 透気抵抗度

[0113] ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度と積層多孔膜の透気抵抗度の差から透気抵抗度上昇幅を求めたときの透気抵抗度の測定には、テスター産業 (株) 製のガーレー式デンソメーター B 型を使用した。ポリオレフィン多孔質膜又は積層多孔膜をクランピングプレートとアダプタープレートの上にシワが入らないように固定し、JIS P8117 に従って任意の 5 点を測定し、

その平均値を透気抵抗度 [ $\text{sec}/100\text{ccAir}$ ] として用いた。

透気抵抗度上昇幅は次式より求めた。

$$\text{式：透気抵抗度上昇幅} = Y - X$$

Xはポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗度 ( $\text{sec}/100\text{ccAir}$ )

Yは電池用セパレータ全体の透気抵抗度 ( $\text{sec}/100\text{ccAir}$ )

膜厚を  $12\mu\text{m}$  としたときの透気抵抗度とは、膜厚  $T1(\mu\text{m})$  の微多孔膜において、測定した透気抵抗度が  $P1$  であったとき、式： $P2 = (P1 \times 12) / T1$  によって算出される透気抵抗度  $P2$  のことを指す。なお、以下では、膜厚について特に記載がない限り、「透気抵抗度」という語句を「膜厚を  $12\mu\text{m}$  としたときの透気抵抗度」の意味で用いる。

#### [0114] (4) 表面粗さ

表面粗さは、原子間力顕微鏡 (SII製 AFM SPA500) を用いて算術平均粗さ ( $Ra$ ) を測定した。測定範囲は  $4 \times 4\mu\text{m}^2$  とした。ゲル状シートの段階で再溶融させた表面を測定し、表面粗さとして評価した。ゲル状シートの両面を再溶融した場合には、両面の表面粗さの平均値を使用した。また、ポリオレフィン微多孔膜の再溶融させた面を観察することで、微多孔膜の平均表面粗さを算出した。

#### [0115] (5) 熱収縮率 ( $105^\circ\text{C}$ 、8時間)

熱収縮率 ( $105^\circ\text{C}$ 、8時間) は、TABA製 クリーン炉 PVHC-210 を使用して測定した。ポリオレフィン微多孔膜を  $50\text{mm}$  角の正方形に打ち抜き、 $105^\circ\text{C}$ 、8時間炉内で熱処理を行う前後の試料のMD及びTD方向の寸法を測定し、下記の式よりMD及びTD方向それぞれの熱収縮率を求めた。

$$\text{式：収縮率}(\%) = (\text{元の寸法} - \text{熱収縮後の寸法}) \div \text{元の寸法} \times 100$$

#### [0116] (6) 熱収縮率 ( $120^\circ\text{C}$ )

[0117] 熱収縮率 ( $120^\circ\text{C}$ ) は、・・・を測定して、下記式よりMD及びTD方向それぞれの熱収縮率を求めたセイコーインスツルメンツ製 TMA/SS

6100を用いて測定した。ポリオレフィン微多孔膜を幅3mm、長さ100mmに切り抜きサンプルとした。測定は一定荷重（19.6mN）の下、温度を30～210℃まで上昇させ、120℃に達した時点でのサンプルの伸縮率をポリオレフィン微多孔膜の120℃熱収縮として評価した。

式：収縮率（％）＝（元の寸法－熱収縮後の寸法）÷元の寸法×100

[0118] （7）空孔率

空孔率は、微多孔膜の質量 $w_1$ と、微多孔膜と同じポリエチレン組成物からなる同サイズの空孔のない膜の質量 $w_2$ から、下記の式により算出した。

式：空孔率（％）＝（ $w_2 - w_1$ ）／ $w_2 \times 100$

[0119] （8）突刺試験

膜厚を20 $\mu$ mとしたときの突刺強度は、先端が球面（曲率半径R：0.5mm）の直径1mmの針で、膜厚 $T_1$ （ $\mu$ m）の微多孔膜を2mm／秒の速度で突き刺したときの最大荷重を測定し、その最大荷重の測定値 $L_1$ （gf）を、式： $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ により、膜厚を20 $\mu$ mとしたときの最大荷重 $L_2$ に換算して求めた。下記の指標に従い評価した。

◎（良好）：突刺強度が350gf以上。

○（可）：突刺強度が300gf以上、350gf未満。

×（不可）：突刺強度が300gf未満。

[0120] （9）最大孔径

式：微多孔膜の最大孔径は、ASTM F316－86に準拠した方法（バブルポイント法）によって測定した。なお、測定器としてはPMI社製のパームポロメータ（型番：CFP－1500A）を、測定液としてはGalicを、それぞれ用いた。

[0121] （10）メルトダウン温度

ポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度は、熱機械分析（TMA）により測定した。ポリオレフィン微多孔膜を幅3mm、長さ100mmに切り抜いたサンプルを長辺がTD方向のものとMD方向のものを作製し、30℃から5℃／分で昇温した。サンプルが溶融して破断した温度をメルトダウン

温度と定義した。

[0122] (11) 融点

エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計（DSC）DSC 6220を用い、窒素ガス雰囲気下で樹脂試料5mgを昇温速度10℃/分で昇温したとき観察される融解ピークの頂点温度を融点とした。

[0123] (12) MwとMWD

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

- ・測定装置：Waters Corporation製GPC-150C
- ・カラム：昭和電気株式会社製Shodex UT806M
- ・カラム温度：135℃
- ・溶媒（移動相）：o-ジクロロベンゼン
- ・溶媒流速：1.0 ml/分
- ・試料濃度：0.1 wt%（溶解条件：135℃/1h）
- ・インジェクション量：500μl
- ・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検量線から、所定の換算定数を用いて作成した。

[0124] (13) 膜厚測定

微多孔膜の95mm×95mm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）により測定し、膜厚の平均値を求めた。

[0125] (14) SEM

微多孔膜表面の観察は、電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子 / JSM-6701F）を用いておこなった。微多孔膜には事前にPt蒸着（イオンスパッタリング：スパッタリング電流 20mA、時間 20秒）処理を施し、加速電圧2.00keVの条件でその表面を観察した。また、断面観察に

使用した測定サンプルは、微多孔膜をイオンミリング装置（株式会社 日立ハイテクノロジーズ、IM4000）によりカットして作製した。Pt蒸着等は表面観察と同様の手法で行った。

#### （15）多孔層と多層多孔膜の剥離強度（テープ剥離力）

##### （剥離試験片の作製）

実施例、比較例で作製された積層多孔膜（機械方向120mm×幅方向25mm）をガラス板の上に空気が入らないように設置した。両面テープ（機械方向100mm×幅方向20mm、清和産業株式会社製、透明フィルム両面テープ SFR-2020）の機械方向とセパレータの機械方向が沿うように両面テープを設置し、その上から重量2kgのゴムローラー（テスター産業製SA-1003-B、手動型、ゴム強度 $80 \pm 5$  Hs）で5往復処理し圧着させた。この両面テープと積層多孔膜との積層体のセパレータ側にセロハンテープ（株式会社ニチバン製、セロテープ（登録商標）、植物系、No. 405、機械方向100mm×幅方向15mm）を機械方向90mm程度貼り、残りの10mm程度の部位に機械方向120mm×幅方向25mmにカットした紙を貼った。これを2kgゴムローラーで5往復圧着した。両面テープの剥離ライナーをはがしてSUS板（厚さ3mm、長さ150mm×幅50mm）に、積層多孔膜の機械方向とSUS板長さ方向が平行になるよう貼り付け、2kgゴムローラーで2往復処理し圧着させた。これを剥離試験片とした。

##### （テープ剥離力の測定方法）

万能試験機（株式会社島津製作所製、AGS-J）を用いてセロハンテープについた機械方向120mm×幅方向25mmにカットした紙をロードセル側チャックに挟み込み、さらにSUS板側をその反対の下部チャックに挟み込み、試験速度100mm/分にて180度剥離試験を実施した。剥離試験中のストローク20mmから70mmまでの測定値を平均化した値を剥離試験片の剥離力とした。計3個の剥離試験片を測定し、剥離力の平均値をテープ剥離力とした。

尚、剥離界面において、多層多孔膜側に多孔層面が残存する場合があるが、この場合も多孔層とポリオレフィン多層微多孔膜の剥離強度として算出した。

[0126] [実施例 1 ～ 3]

M<sub>w</sub>が $5.6 \times 10^5$ であり、MWDが4.05である高密度ポリエチレン70重量部と、M<sub>w</sub>が $1.9 \times 10^6$ であり、MWDが5.09である超高分子量ポリエチレン30重量部とからなるポリエチレン樹脂（融点135℃、結晶分散温度90℃）にフェノール系酸化防止剤をポリエチレン樹脂100重量部あたり0.08重量部、リン系酸化防止剤をポリエチレン樹脂100重量部あたり0.08重量部加え、ポリエチレン樹脂組成物を得た。得られたポリエチレン樹脂組成物28.5重量部を二軸押出機（強混練タイプセグメント）に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン71.5重量部を供給し、190℃、300rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン樹脂溶液を調製した。

[0127] このようにして調製したポリエチレン樹脂組成物溶液を押し出し機の先端に設置されたTダイから240℃で押し出し、冷却ロールで引き取りながらゲル状シート（幅330mm）を成形した。このゲル状シートを加熱炉が搭載された図1のような延伸機に導入し、5×5倍に同時二軸延伸を行った。ゲル状シートの表面温度は放射温度計により非接触で測定した。この延伸されたゲル状シートを25℃に調整された塩化メチレンの浴槽に浸し、ゲル状シート中に存在する流動パラフィンの量が、容量により1%以下になるまで流動パラフィンを除去した。その後、室温で24時間自然乾燥させた。乾燥したゲル状シートを炉内で120℃の条件下、10分間熱処理してポリエチレン微多孔膜を作製した。各実施例における延伸機内の平均温度、延伸直前のゲル状シートの温度、予熱温度、ゲル状シートの厚さ、搬送速度、膜厚を表1に、シャットダウン温度、透気度などの各物性を表2にそれぞれ示した。

[実施例 4]

(塗布液の調製)

フッ素系樹脂として、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 ( $VdF/HFP = 92/8$  (重量比)) (重量平均分子量が100万) を用いた。前記フッ素系樹脂及び平均粒径  $0.5 \mu m$  のアルミナ粒子、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンをアルミナ粒子がフッ素系樹脂とアルミナ粒子の合計に対して52体積%、固形分濃度が17重量%となるように配合し、樹脂成分を完全に溶解させた後、酸化ジルコニウムビーズ (東レ (株) 製、“トレセラム” (登録商標) ビーズ、直径  $0.5 mm$ ) と共に、ポリプロピレン製の容器に入れ、ペイントシェーカー ((株) 東洋精機製作所製) で6時間分散させた。次いで、濾過限界  $5 \mu m$  のフィルターで濾過し、塗布液 (a) を調合した。また、塗布液は塗工時まで極力外気に触れないように密閉保管した。

(多孔層の積層)

実施例2と同様の条件で作製したポリオレフィン微多孔膜の両面に前記塗布液 (a) を浸漬コート法にて塗布し、引き続き温度  $25^{\circ}C$ 、微粒化した水滴が充満した湿潤ゾーン中に2秒間通過させ、連続して0.5秒後に水溶液中 (凝固槽) に3秒間進入させ、純水で洗浄した後、 $70^{\circ}C$  の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥して最終厚み  $19.5 \mu m$  の多層多孔膜を得た。

[0128] [比較例1～3]

表1に示すように、延伸機内の平均温度、延伸直前のゲル状シートの温度、予熱温度を実施例1～3に比べて低い温度にしてポリオレフィン微多孔膜を作製した。

[0129] [比較例4]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例3と同様の条件で作製したポリオレフィン微多孔膜を使用した以外は実施例4と同様にして多層多孔膜を作製した。

表2は、各実施例及び比較例に係るポリエチレン微多孔膜の融解熱量 ( $\Delta H_{<141^{\circ}C}$ 、 $\Delta H_{\geq 141^{\circ}C}$ ) である。実施例1～3に係るポリエチレン微多孔膜

は、 $\Delta H_{<141^{\circ}\text{C}}$ がいずれも95%以上である。

[0130] 同表より、実施例1～3に係るポリエチレン微多孔膜は、比較例1～3に比べて同水準かそれ以下の透気抵抗度を有し、かつ、低いシャットダウン温度を有する。

[0131] 表3は、ポリオレフィン微多孔膜である実施例2および比較例3の透気抵抗度と積層多孔膜である実施例4および比較例4の透気抵抗度の差から透気抵抗度上昇幅を求めた結果である。

同表より、実施例4と比較例4とでは剥離強度にはほとんど差がないが、比較例3のポリオレフィン微多孔膜は多孔層を設けると透気抵抗度が10%程度上昇するのに対して、本発明に係るポリオレフィン微多孔膜である実施例2は、多孔層を設けても透気抵抗度が2%しか上昇しておらず透気抵抗度上昇幅が小さく抑えられている。

[表1]

|                            | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 比較例1  | 比較例2  | 比較例3  |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 延伸機内の平均温度(°C)              | 121.5 | 121.2 | 120.6 | 117.9 | 119.3 | 118.2 |
| 延伸直前温度(°C)                 | 118   | 120   | 118   | 111   | 113   | 114   |
| 予熱温度(°C)                   | 135   | 135   | 130   | 123   | 125   | 125   |
| ゲル状シートの厚さ( $\mu\text{m}$ ) | 800   | 1200  | 1200  | 800   | 800   | 800   |
| 搬送速度(m/min)                | 45    | 25    | 25    | 45    | 45    | 25    |
| 膜厚( $\mu\text{m}$ )        | 10.99 | 15.73 | 16.54 | 11.14 | 12.27 | 17.07 |

[0132]

[表2]

|                                                                                                                    | 実施例1  | 実施例2   | 実施例3   | 比較例1   | 比較例2  | 比較例3  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| $(\Delta H_{\geq 141^{\circ}\text{C}} / \Delta H_{\text{all}}) \times 100$                                         | 3.4   | 4.0    | 3.3    | 10.4   | 15.4  | 12.7  |
| $(\Delta H_{< 141^{\circ}\text{C}} / \Delta H_{\text{all}}) \times 100$                                            | 96.6  | 96.0   | 96.7   | 89.6   | 84.6  | 87.3  |
| $\{(\Delta H_{135-140^{\circ}\text{C}} - \Delta H_{140-145^{\circ}\text{C}}) / \Delta H_{\text{all}}\} \times 100$ | 33    | 32     | 33     | 19     | 24    | 24    |
| $(\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}} / \Delta H_{\text{all}}) \times 100$                          | 30    | 30     | 29     | 20     | 22    | 22    |
| シャットダウン温度(°C)<br>Imp測定                                                                                             | 131.7 | 130.75 | 131.15 | 135.15 | 134.6 | 134.9 |
| 透気抵抗度(sec/100ccAir) at 12 $\mu\text{m}$                                                                            | 145.3 | 107.8  | 135.9  | 151.9  | 151.0 | 127.7 |
| 空孔率(%)                                                                                                             | 40.2  | 45.9   | 42.3   | 41.7   | 42.1  | 45.5  |
| 突刺強度(gf/20 $\mu\text{m}$ )                                                                                         | ◎     | ○      | ◎      | ◎      | ◎     | ◎     |
| 熱収縮(%) 105°C/8hr                                                                                                   |       |        |        |        |       |       |
| MD方向                                                                                                               | 5.0   | 5.5    | 5.1    | 5.5    | 6.1   | 6.9   |
| TD方向                                                                                                               | 2.6   | 3.1    | 2.5    | 2.9    | 3.3   | 3.2   |
| 最大孔径(nm)                                                                                                           | 51.8  | 50.5   | 54.6   | 41.5   | 45.2  | 55.3  |
| 熱収縮(%) 120°C                                                                                                       |       |        |        |        |       |       |
| MD方向                                                                                                               | -1.4  | -0.9   | 1.2    | 2.3    | 1.3   | 3.6   |
| TD方向                                                                                                               | -1.6  | -0.9   | -0.2   | -0.4   | 0.4   | 0.9   |
| メルトダウン温度(°C)                                                                                                       |       |        |        |        |       |       |
| MD方向                                                                                                               | 144   | 146.3  | 147.3  | 148.8  | 148.1 | 149   |
| TD方向                                                                                                               | 146.5 | 147.8  | 148.4  | 148.9  | 148.4 | 149.9 |
| 表面粗さ(nm)                                                                                                           | 71.0  | 306.0  | 140.5  | 13.1   | 13.2  | 21.4  |
| 突刺強度                                                                                                               | ◎     | ○      | ◎      | ◎      | ◎     | ◎     |
| 表面積(4 × 4 $\mu\text{m}^2$ ) ( $\mu\text{m}^2$ )                                                                    | 25.56 | 32.67  | 27.80  | 16.73  | 16.80 | 19.44 |
| 融点(°C)                                                                                                             | 136.0 | 135.8  | 136.0  | 136.8  | 136.6 | 136.6 |

[表3]

|                                            |                                              | 実施例4   | 比較例4   |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------|--------|--------|
| 塗布前                                        | 透気抵抗度(sec/100ccAir)                          | 151    | 202    |
|                                            | 厚み( $\mu\text{m}$ )                          | 16.3   | 16.7   |
|                                            | 透気抵抗度(sec/100ccAir) at 12 $\mu\text{m}$      | 111.18 | 145.38 |
| 塗布後                                        | 透気抵抗度(sec/100ccAir)                          | 184    | 253    |
|                                            | 厚み( $\mu\text{m}$ )                          | 19.5   | 19.5   |
|                                            | 透気抵抗度(sec)(sec/100ccAir) at 12 $\mu\text{m}$ | 113.16 | 155.52 |
|                                            | 目付(5 × 5 $\text{cm}^2$ ) (g)                 | 0.0299 | 0.0296 |
|                                            | 剥離強度(mN/mm)                                  | 524    | 506    |
| 透気抵抗度上昇幅(sec/100ccAir) at 12 $\mu\text{m}$ |                                              | 2.0    | 10.1   |

## 符号の説明

|        |     |         |
|--------|-----|---------|
| [0133] | 1 0 | 予熱炉     |
|        | 2 0 | 延伸炉     |
|        | 3 0 | 熱固定炉    |
|        | 4 0 | テンター延伸機 |

### 請求の範囲

- [請求項1]        ポリエチレン樹脂組成物を主成分とするポリオレフィン微多孔膜であって、示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、ポリエチレンの平衡融点未満の融解熱量（ $\Delta H_{<T_{m0}}$ ）の割合が  $95\%$  以上であるポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項2]        示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、 $135^{\circ}\text{C}$  以上  $140^{\circ}\text{C}$  未満の融解熱量（ $\Delta H_{135-140^{\circ}\text{C}}$ ）が  $140^{\circ}\text{C}$  以上  $145^{\circ}\text{C}$  未満の融解熱量（ $\Delta H_{140-145^{\circ}\text{C}}$ ）よりも  $25\%$  以上大きい請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項3]        示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、 $130^{\circ}\text{C}$  以上  $135^{\circ}\text{C}$  未満の融解熱量（ $\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}$ ）が  $23\%$  以上である請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項4]        示差走査熱量分析（DSC）で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $230^{\circ}\text{C}$  まで昇温した際に、全融解熱量（ $\Delta H_{\text{all}}$ ）を  $100\%$  としたとき、ポリエチレンの平衡融点以上の融解熱量（ $\Delta H_{\geq T_{m0}}$ ）の割合が  $2\%$  以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項5]        少なくとも一方の表面の一部又は全部に、互いに不規則に結合した複数の湾曲した葉状構造の集合体が形成されており、前記葉状構造の集合体が形成されている表面部分の表面粗さが  $40\text{nm}$  以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項6]        前記ポリエチレン樹脂組成物が、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項7]        前記ポリエチレン樹脂組成物に含まれるポリエチレン樹脂  $100$  重

量部に対して、超高分子量ポリエチレンの含有量が10%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項8] 前記ポリエチレン樹脂組成物が、エチレンとエチレン以外の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体又は線状低密度ポリエチレンを含まない、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項9] 前記ポリエチレン樹脂組成物に含まれるポリエチレンが、超高分子量ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンである、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に多孔層が積層された多層多孔膜。

[請求項11] 前記多孔層はフッ素系樹脂を含む請求項10に記載の多層多孔膜。

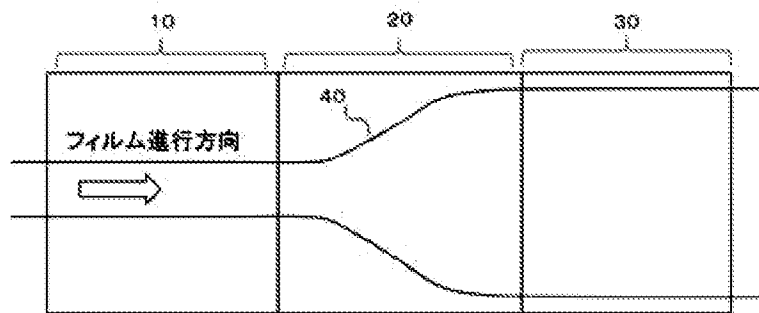
[請求項12] 前記多孔層はさらにフィラーを含む請求項11に記載の多層多孔膜。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項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。

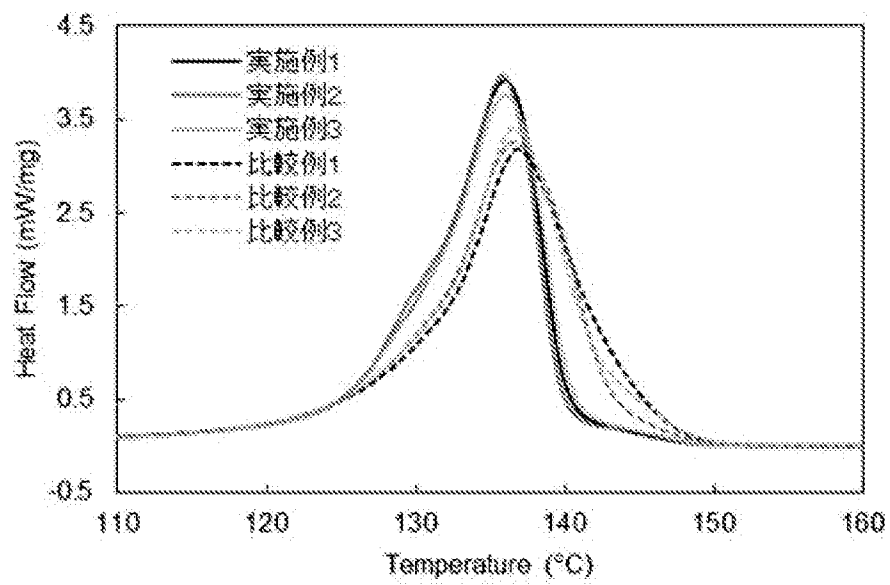
[請求項14] 請求項13に記載の電池用セパレータを用いた電池。

[請求項15] エチレン樹脂組成物を押出し成形してなるゲル状シートを、予熱及び延伸時にゲル状シート全体の平均温度がポリオレフィンの融点-10℃以上融点未満になるように加熱しながら延伸処理するポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

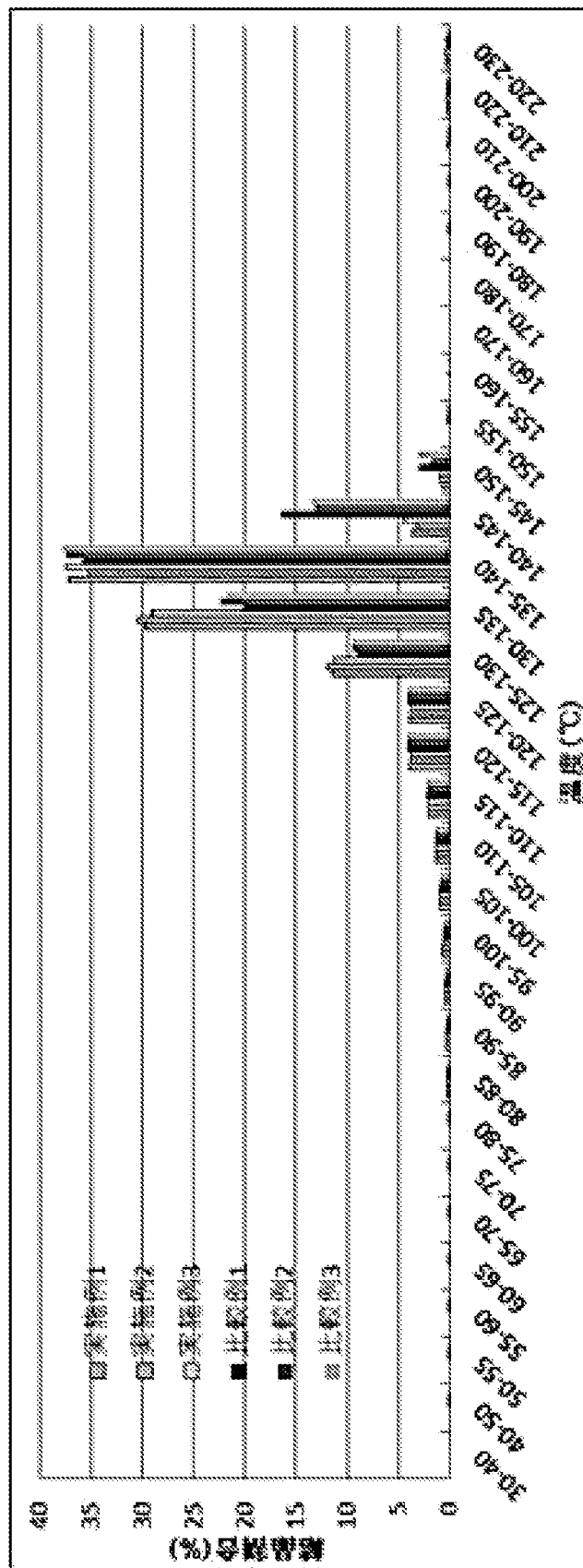
[図1]



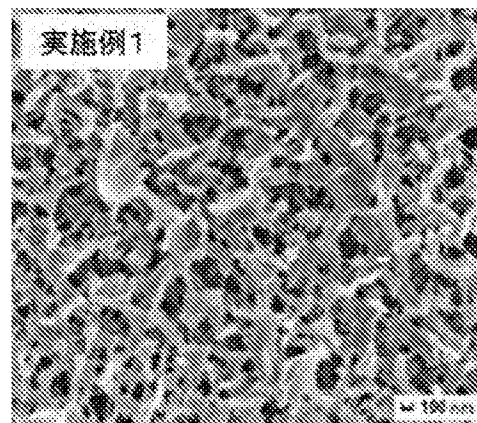
[図2]



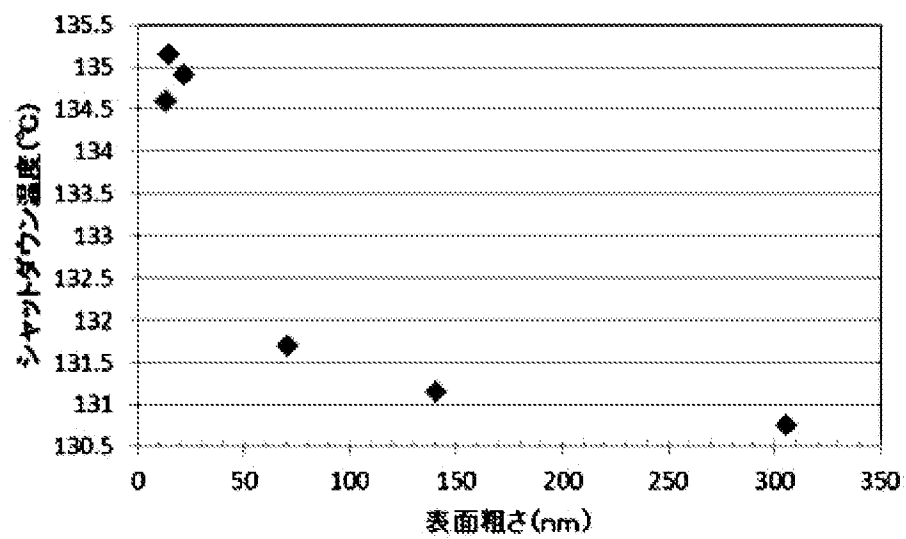
[図3]



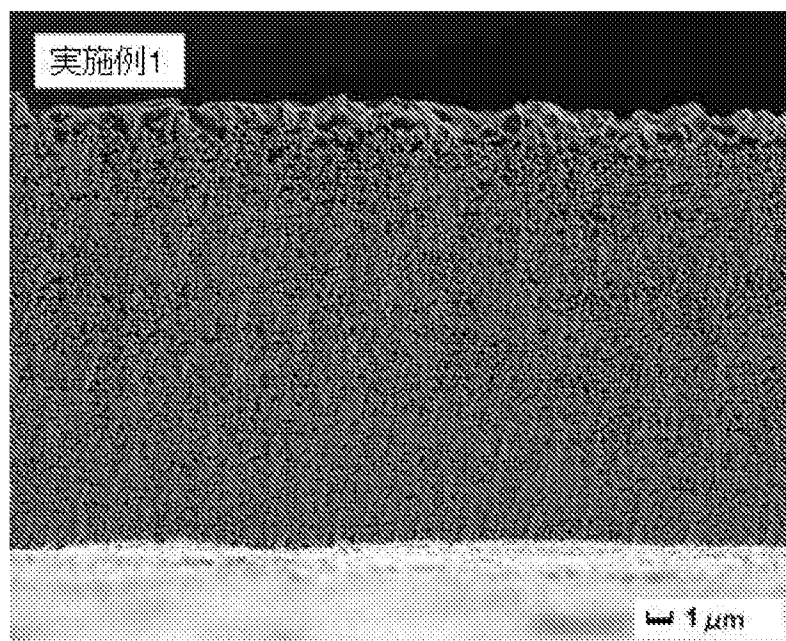
[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012191

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/28(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/28, C08J9/00, C08L23/06, H01M2/16

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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         | JP 2014-196508 A (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.),                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1-3, 5-9, 13, 14      |
| Y         | 16 October 2014 (16.10.2014),                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 10-12                 |
| A         | claims 1, 5, 6; paragraphs [0021], [0024], [0029], [0032], [0085], [0103]; table 1; fig. 1, 2<br>& US 2012/0028131 A1<br>claims 1, 6, 8; paragraphs [0026], [0034], [0037], [0041], [0094], [0112]; table 1; fig. 1, 2<br>& US 2012/0028101 A1 & US 2012/0028102 A1<br>& US 2012/0034518 A1 & US 2012/0034519 A1<br>& US 2012/0040232 A1 | 4, 15                 |

☒ 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  
14 June 2017 (14.06.17)

Date of mailing of the international search report  
27 June 2017 (27.06.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2014/076994 A1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.),<br>22 May 2014 (22.05.2014),<br>claims 1, 4, 5; paragraphs [0073], [0074]<br>& US 2014/0315065 A1<br>claims 1, 4, 5; paragraphs [0087] to [0092]<br>& EP 2750216 A1 & CN 104823304 A<br>& KR 10-1378051 B | 10-12                 |
| X<br>Y    | JP 2012-500130 A (Toray Tonen Specialty Separator Godo Kaisha),<br>05 January 2012 (05.01.2012),<br>claims 1, 3, 4, 6; paragraphs [0040] to [0053],<br>[0089], [0097]<br>& WO 2010/018749 A1<br>claims 1, 3, 4, 6; paragraphs [0040] to [0053],<br>[0089], [0097]     | 1-9, 13-15<br>10-12   |
| A         | JP 2011-526547 A (Toray Tonen Specialty Separator Godo Kaisha),<br>13 October 2011 (13.10.2011),<br>claims 11, 15; paragraphs [0049], [0076]<br>& WO 2010/001722 A2<br>claims 11, 15; paragraphs [0049], [0076]                                                       | 1-15                  |
| A         | WO 2007/060990 A1 (Tonen Chemical Corp.),<br>31 May 2007 (31.05.2007),<br>claims; paragraphs [0113], [0114], [0115];<br>table 1; fig. 1, 2<br>& US 2010/0069596 A1<br>claims; paragraphs [0171], [0172], [0173];<br>table 1; fig. 1, 2                                | 1-15                  |
| A         | WO 2007/060991 A1 (Tonen Chemical Corp.),<br>31 May 2007 (31.05.2007),<br>claims; paragraphs [0111], [0112], [0113];<br>table 1; paragraph [0114]<br>& US 2009/0042008 A1<br>claims; paragraphs [0168], [0169], [0170];<br>table 1                                    | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/28, C08J9/00, C08L23/06, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X               | JP 2014-196508 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）<br>2014.10.16,                                                                                                                                                                    | 1-3, 5-9, 13,<br>14 |
| Y               | 【請求項1】【請求項5】【請求項6】【0021】【0024】<br>【0029】【0032】【0085】【0103】【表1】【図1】                                                                                                                                                       | 10-12               |
| A               | 【図2】<br>& US 2012/0028131 A1, Claims1.6.8. [0026][0034][0037][0041]<br>[0094][0112]TABLE1, Fig. 1, Fig. 2 & US 2012/0028101 A1<br>& US 2012/0028102 A1 & US 2012/0034518 A1 & US 2012/0034519 A1<br>& US 2012/0040232 A1 | 4, 15               |

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

14.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

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）

横島 隆裕

4 F

3974

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                      |                     |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号      |
| Y                     | WO 2014/076994 A1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社)<br>2014. 05. 22,<br>[請求項 1] [請求項 4] [請求項 5] [0 0 7 3] [0 0 7 4]<br>& US 2014/0315065 A1, Claim 1. 4. 5. [0087]-[0092] & EP 2750216 A1<br>& CN 104823304 A & KR 10-1378051 B | 10-12               |
| X<br>Y                | JP 2012-500130 A (東レ東燃機能膜合同会社) 2012. 01. 05,<br>【請求項 1】【請求項 3】【請求項 4】【請求項 6】【0 0 4 0】～<br>【0 0 5 3】【0 0 8 9】【0 0 9 7】<br>& WO 2010/018749 A1, CLAIMS 1. 3. 4. 6. [0040]-[0053] [0089] [0097]                         | 1-9, 13-15<br>10-12 |
| A                     | JP 2011-526547 A (東レ東燃機能膜合同会社) 2011. 10. 13,<br>【請求項 1 1】【請求項 1 5】【0 0 4 9】【0 0 7 6】<br>& WO 2010/001722 A2, CLAIMS 11. 15. [0049] [0076]                                                                            | 1-15                |
| A                     | WO 2007/060990 A1 (東燃化学株式会社) 2007. 05. 31,<br>【特許請求の範囲】【0 1 1 3】【0 1 1 4】【0 1 1 5】【表 1】<br>【図 1】【図 2】<br>& US 2010/0069596 A1, CLAIMS, [0171] [0172] [0173] TABLE 1, Fig. 1,<br>Fig. 2                               | 1-15                |
| A                     | WO 2007/060991 A1 (東燃化学株式会社) 2007. 05. 31,<br>【特許請求の範囲】【0 1 1 1】【0 1 1 2】【0 1 1 3】【表 1】<br>【0 1 1 4】<br>& US 2009/0042008 A1, CLAIMS, [0168] [0169] [0170] TABLE 1                                                   | 1-15                |