

(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
2011 年 9 月 29 日(29.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/118735 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057247
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)
- (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 2010-068119 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010) JP
特願 2010-068118 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010) JP
特願 2010-068117 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社(Teijin Limited) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐野 弘樹 (SANO, Hiroki) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 西川 聡(NISHIKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 吉富 孝 (YOSHITOMI, Takashi) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS SECONDARY 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、非水系二次電池用セパレータ、並びに非水系二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a polyolefin microporous membrane that has crystallinity of 60 - 85% and a tie molecule volume fraction of 0.7 - 1.7%.

(57) 要約: 本発明は、結晶化度が 60 ~ 85% であり、タイ分子体積分率が 0.7 ~ 1.7% であるポリオレフィン微多孔膜を提供する。



WO 2011/118735 A1

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、非水系二次電池用セパレータ、並びに非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン微多孔膜に関わるものであり、特に非水系二次電池の安全性及び電池特性を向上させる技術に関するものである。

背景技術

[0002] 正極にコバルト酸リチウムに代表されるリチウム含有遷移金属酸化物、負極にリチウムをドーピング・脱ドーピング可能な炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池を代表とする非水系二次電池は、高エネルギー密度を有するという特徴がある。この特徴から携帯電話に代表される携帯電子機器の電源として重要なものである。これら携帯電子機器の急速な普及に伴い、その需要は高まる一方である。

[0003] また、ハイブリッド自動車など、環境対応を意識した自動車が数多く開発されている。自動車に搭載される電源の一つとして、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が大きく注目されている。

[0004] リチウムイオン二次電池の多くは、正極、電解液を含むセパレータ、負極の積層体から構成されている。セパレータは、主たる機能として正極と負極の短絡防止を担っているが、要求特性として、リチウムイオンの透過性、強度、耐久性などがある。

[0005] 現在、リチウムイオン二次電池セパレータ用途に適するフィルムとして各種のポリオレフィン微多孔膜が数多く提案されている。ポリオレフィン微多孔膜は、上述にある要求特性を満たし、かつ高温時の安全機能として、高温による孔の閉塞から電流を遮断することによる熱暴走防止機能、いわゆるシャットダウン機能を有している。そのため、ポリオレフィン微多孔膜は、リチウムイオン二次電池のセパレータとして幅広く使用されている。

[0006] しかしながら、温度上昇によりシャットダウン機能が作動し、ポリエチレン微多孔膜の孔が閉塞されて電流が一旦遮断されても、電池温度が微多孔膜を構成するポリエチレンの融点を超える場合がある。ポリエチレンの耐熱性の限界を超えると、微多孔膜自体が熔融して、シャットダウン機能が失われる。その結果、電極間の短絡をきっかけとして電池の熱暴走が起こる。このとき、リチウムイオン二次電池を組み込んだ装置の破壊や、発火による事故発生などを招くおそれがある。このため、さらなる安全性確保のために、高温時でもシャットダウン機能を維持できるセパレータが求められている。

[0007] そこで、特許文献1には、ポリエチレン微多孔膜の表面に、全芳香族ポリアミド等の耐熱性ポリマーからなる耐熱性多孔質層を被覆した非水系二次電池用セパレータが提案されている。また、特許文献2には、耐熱性多孔質層中にアルミナ等の無機微粒子を含ませて、シャットダウン機能に加えて耐熱性の向上を図った構成が示されている。また、特許文献3には、耐熱性多孔質層中に水酸化アルミニウム等の金属水酸化物粒子を含ませて、シャットダウン機能及び耐熱性に加えて難燃性の向上を図った構成が示されている。これらの構成はいずれも、シャットダウン機能と耐熱性を両立させた点において、電池の安全性という観点において優れた効果が期待できる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-209570号公報

特許文献2：国際公開第2008/062727号パンフレット

特許文献3：国際公開第2008/156033号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、非水系二次電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜が耐熱性多孔質層にコーティングされた構造を有する。そのため、ポリオレフィン微多孔膜の有するシャットダウン機能が抑制される傾向にある。した

がって、ポリオレフィン微多孔膜には、高いシャットダウン機能を有することが求められてきた。ところが、シャットダウン機能を向上させるため、ポリオレフィンの流動性を高めるような組成にすると、ポリオレフィン微多孔膜の機械強度が低下する。その結果として、非水系二次電池用セパレータの機械強度が低下する課題があった。

[0010] リチウムイオン電池の高容量化という点では、近年、様々な高容量タイプの正極材料や負極材料の開発が行われている。このような高容量タイプの正・負極材料には、充放電時における体積変化が大きなものが多く存在する。そのため、電極に大きな体積変化が生じると、電池特性が低下してしまう問題が生じてくる。

すなわち、セパレータは、電池内においては正極と負極の間に配置されている。電池の充放電が行われた場合、電極の膨張・収縮によってセパレータの厚み方向に圧縮力や回復力が作用する。従来のコバルト酸リチウムやハードカーボンなどの低容量タイプの正負極材料の場合は、電極の体積変化が小さい。そのため、セパレータの厚み方向への変形も小さく、電池特性への影響も特にはない。ところが、高容量タイプの正・負極活物質など、充放電時における体積変化率が大きい電極材料を用いた場合、電極からセパレータに与えられる作用力も大きくなる。そして、電極の体積変化にセパレータが追従できない場合がある。セパレータの多孔質構造が圧縮された状態から回復できなくなると、セパレータの空孔内に十分な量の電解液が保持されなくなる、いわゆる液枯れ現象が発生するおそれがある。この液枯れ現象は、結果として電池の繰り返し充放電特性（サイクル特性）を低下させてしまうおそれがある。

[0011] この液枯れ現象を解決するために、ポリオレフィン微多孔膜の弾性等の物性を制御することが考えられる。上述したように、ポリオレフィン微多孔膜には、良好なシャットダウン特性と機械強度も求められており、ポリオレフィン微多孔膜の一方の物性を制御すれば必然的に他の物性にも影響が生じてくる。よって、これらの諸特性をバランス良く向上できる技術が望まれている。

る。

- [0012] 本発明は、上記状況に鑑みたものである。上記した状況の下、耐熱性多孔質層と複合化した場合にも、優れた機械強度及びシャットダウン特性が得られ、かつ、電解液の液枯れが防止されたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、非水系二次電池用セパレータ、並びに非水系二次電池の提供が必要とされている。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下の構成により解決可能であることを見出した。すなわち、
- [0014] 本発明は、結晶化度が60～85%であり、タイ分子体積分率が0.7～1.7%であるポリオレフィン微多孔膜である。
- [0015] また、本発明は、前記ポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層とを備えた非水系二次電池用セパレータである。また、本発明は、前記ポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、フッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層とを備えた非水系二次電池用セパレータである。
- [0016] また、本発明は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された前記ポリオレフィン微多孔膜又は前記非水系二次電池用セパレータとを備え、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池である。
- [0017] さらに、本発明は、ポリオレフィン1～35質量部と、揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒65～99質量部とを、190～220℃で熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製する工程と、前記ポリオレフィン溶液を前記ポリオレフィンの融点以上かつ融点+60℃以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程と、前記ゲル状組成物から前記揮発性溶媒を除去する工程と、前記ゲル状組成物を延伸する工程と、前記ゲル状組成物中から前記不揮発性溶媒を除去する工程と、を有するポリオレ

フィン微多孔膜の製造方法である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐熱性多孔質層と複合化した場合にも、優れた機械強度及びシャットダウン特性が得られ、かつ、電解液の液枯れが防止されたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに非水系二次電池用セパレータを提供することができる。また、

本発明によれば、安全性及び電池特性を向上させた非水系二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の実施の形態について順次説明する。なお、これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

[0020] [ポリオレフィン微多孔膜]

本発明のポリオレフィン微多孔膜における「微多孔膜」とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜をいう。

[0021] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、原料として、ポリオレフィン、すなわち例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン及びその共重合体等を挙げることができる。前記原料としては、中でもポリエチレンが好ましく、高密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンの混合物が、強度、耐熱性等の観点からより好ましい。

[0022] ポリエチレンの場合、分子量は、重量平均分子量で50万～500万が好適であり、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを1質量%以上含むポリエチレンの組成物が特に好ましい。さらに、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを10～90質量%含むポリエチレン組成物が好適である。

[0023] また、前記高密度ポリエチレンの密度（JIS K 6748-1981）は、 0.942 g/cm^3 以上であることが好ましい。

高密度ポリエチレンや、高密度ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンの混合物に対して、低密度ポリエチレンを加えてもよい。

[0024] なお、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、90質量%以上がポリオレフィンからなるものであればよく、10質量%以下の電池特性に影響を与えない他の成分を含んでいてもよい。

[0025] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、結晶化度が60～85%であり、タイ分子体積分率が0.7～1.7%である。

結晶化度及びタイ分子体積分率が上記範囲にあるとき、ポリオレフィン微多孔膜を耐熱性多孔質層と複合化した場合にも、優れた機械強度及びシャットダウン特性が得られる。また、このポリオレフィン微多孔膜は、適度な結晶化度及びタイ分子体積分率を有することにより、充放電の電極の体積変化によって生じる繰り返し変形に対して孔形状が良好に回復するため、電解液の液枯れが防止される。

[0026] ここで、ポリオレフィンを結晶の観点から分類すると、伸びた高分子鎖が配向することによって形成され、引張強度に影響する延び切り鎖結晶と、高分子鎖が折り畳まれ分子内もしくは分子間で配向することによって形成されるラメラ晶と、フリーに動く非晶部と、に大きく分けられる。また、非晶部の中には、ラメラ晶間を架橋し突刺強度に影響するタイ分子部分と、結晶部と非晶部の間で平衡状態にあり自由に動くことのできる部分とがある。

[0027] 本発明において、ポリオレフィンの結晶化度は、下式(1)に示すように、DSCにより測定された融解エネルギーと、結晶の理論融解エネルギーの比から求めることができる。なお、本発明では理論融解エネルギーとして、 $289 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ を用いた。

$$\text{結晶化度} [\%] = \{ (\text{測定された融解エネルギー}) / (\text{理論融解エネルギー}) \} \times 100$$

...

(1)

[0028] 上記式(1)において、測定された融解エネルギーは、延び切り鎖とラメ

ラ晶の融解エネルギーの和をいう。結晶化度が高くなると、ポリオレフィン微多孔膜の融点、引張強度、突刺強度が向上する。結晶化度が高くなるということは、すなわち非晶部が減少することを意味する。

高分子は、非晶部にあるタイ分子により絡み合う部分がある。結晶化度が高くなることで、非晶部が減少し、結果として非晶部でのタイ分子密度が高くなる。この非晶部は、結晶部の末端や側鎖に形成されることが多いが、非晶部での絡み合いは結晶同士を拘束することになる。その結果、機械強度の面では突刺強度の向上につながる。しかし、結晶同士の拘束は融点の向上も同時に引き起こし、シャットダウン特性の低下を引き起こす。そのため、結晶化度が60～85%の範囲にあることが有効である。

また、上記の結晶化度の好ましい範囲は、60～80%である。

[0029] タイ分子体積分率は、下式(2)のように、ポリオレフィンの理論的な引張弾性率に対するサンプルの引張弾性率から求めることができる。なお、理論的な引張弾性率を41GPaとした。また、サンプルの引張弾性率は、測定値を(100-空孔率)/100で割ることで、ポリオレフィンの空孔率0%の状態を仮定して得た値である。

$$\begin{aligned} \text{タイ分子体積分率} [\%] = & \{ (1 - 0.01 \times \text{結晶化度}) \times \text{サンプル弾性率} \\ & \} / (\text{理論弾性率} - 0.01 \times \text{結晶化度} \times \text{サンプル弾性率}) \times 100 \\ & \dots (2) \end{aligned}$$

[0030] タイ分子は、非晶部分の絡み合いによる結晶同士の拘束を意味するため、タイ分子が多いほど突刺強度の向上に繋がる。しかしながら、結晶同士の拘束は、融点の向上も同時に引き起こし、シャットダウン特性の低下を引き起こす。そのため、シャットダウン特性と突刺強度を両立させるには、タイ分子体積分率のバランスをとる必要があり、この点からタイ分子体積分率は0.7～1.7%の範囲にあることが有効である。

前記タイ分子体積分率は、0.7～1.5%の範囲が好ましく、1.0～1.5%の範囲が好ましい。

[0031] なお、本発明において、結晶化度及びタイ分子体積分率を制御する方法に

は、特に限定はないが、具体的には、例えば、ポリオレフィン微多孔膜の延伸条件や熱固定条件、原料に用いるポリオレフィンの分子量分布や分岐構造の制御、原料の混練温度の制御などが挙げられる。基本的には、分子量が上がるほど、分岐構造が減るほど、延伸条件を強くするほど、熱固定温度を下げるほど、結晶化度は向上する傾向にある。また、分子量が上がるほど、分岐構造が増えるほど、延伸条件を強くするほど、タイ分子体積分率は向上する傾向にある。

本発明においては、特に、前記結晶化度及び前記タイ分子体積分率が上記した範囲を満たすためには、ポリオレフィンの溶融押出の際の樹脂温度（すなわち混練温度）を190～220℃の範囲に制御する方法が好適である。

[0032] 本発明のポリオレフィン微多孔膜においては、微多孔膜を構成するポリオレフィンの個数平均分子量が3万～8万であることが好ましい。ポリオレフィンの個数平均分子量が前記範囲にあるとき、セパレータのシャットダウン特性及び機械強度がより優れたものとなる。このとき、タイ分子体積分率が1.0～1.7%の範囲にあることが好ましい。

[0033] ポリオレフィンの個数平均分子量は、その値が大きくなると、高分子鎖の絡み合いの確率が高くなる。個数平均分子量が8万以下であると、ポリオレフィンの流動性が良好であり、シャットダウン特性を良好に維持することができる。また、個数平均分子量が3万以上であると、機械強度を保つことができる。

中でも、ポリオレフィンの個数平均分子量は、3万～5万がより好ましい。

なお、2種以上のポリオレフィンを混合して用いる場合は、その混合した状態で測定される個数平均分子量を、本発明における個数平均分子量とする。

[0034] 本発明のポリオレフィン微多孔膜において、微多孔膜を構成するポリオレフィンの主鎖の炭素原子1000個中に含まれる短鎖分岐数は、1～5個であることが好ましい。ポリオレフィンの短鎖分岐数が上記範囲にあるとき、

セパレータのシャットダウン特性及び機械強度が優れたものとなる。このとき、タイ分子体積分率が0.7～1.5%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは1.0～1.5%である。

[0035] ポリオレフィンの短鎖分岐数が大きくなると、高分子鎖の絡み合いの確率が高くなる。主鎖における炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数が5個以下であると、ポリオレフィンの流動性が良好であり、シャットダウン特性を良好に維持することができる。また、短鎖分岐数が1以上であると、機械強度を保つことができる。

上記の中でも、ポリオレフィンの短鎖分岐数は、1～2がより好ましい。

[0036] なお、ポリオレフィンの短鎖分岐数は、「高分子分析ハンドブック」（日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編）590～594ページに記載の方法に従い、赤外線分光光度計を用い、分岐特有の特性吸収と「高分子分析ハンドブック」に記載の換算係数を用いて求め、主鎖における炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数として求められる。

[0037] ポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンの分子量や、タイ分子体積分率、短鎖分岐数が適度な範囲に制御されていることにより、充放電の電極の体積変化によって生じる繰り返し変形に対して孔形状の回復が良好になるため、電解液の液枯れを防止することができる。

[0038] 以下に、本発明のポリオレフィン微多孔膜の好ましい物性を示す。

本発明のポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、非水系二次電池のエネルギー密度、負荷特性、機械強度及びハンドリング性の観点から、5～25 μm であることが好ましい。

[0039] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、透過性、機械強度及びハンドリング性の観点から、30～60%であることが好ましい。更に好ましくは、40%～60%である。

[0040] 本発明のポリオレフィン微多孔膜のガーレ値（JIS P 8117）は、機械強度と膜抵抗をバランスよく得るという観点から、50～500 $\text{sec}/100\text{cc}$ であることが好ましい。

- [0041] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の膜抵抗は、非水系二次電池の負荷特性の観点から、 $0.5 \sim 50 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましい。
- [0042] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は 250 g 以上であることが好ましい。突刺強度が 250 g 以上であると、非水系二次電池を作製した場合に、電極の凹凸や衝撃等でセパレータに発生するピンホール等が防止され、非水系二次電池の短絡のおそれを回避することができる。
- [0043] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の引張強度は 10 N 以上であることが好ましい。引張強度が 10 N 以上であると、非水系二次電池を作製するときにセパレータを捲回する際に、セパレータの破損を防止することができる。
- [0044] 本発明のポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度は、 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましい。シャットダウン温度は、抵抗値が $10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ となった温度をさす。シャットダウン温度が 130°C 以上である場合、シャットダウン現象が低温で発現を防ぐのと同じく、ポリオレフィン微多孔膜が完全熔融し短絡現象が発生するメルトダウンと呼ばれる現象が低温で発生するのを効果的に防ぐことができる。また、シャットダウン温度が 150°C 以下であると、高温時における安全機能が期待できる。好ましいシャットダウン温度は、 $135 \sim 145^\circ\text{C}$ である。
- [0045] 本発明のポリオレフィン微多孔膜の 105°C における熱収縮率は、 $5 \sim 40\%$ 以下であることが好ましい。熱収縮率がこの範囲にあるとき、ポリオレフィン微多孔膜を加工して得た非水系二次電池用セパレータの形状安定性とシャットダウン特性のバランスがとれたものとなる。
- [0046] [ポリオレフィン微多孔膜の製造法]
- 本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造法に、特に制限はないが、具体的には下記（１）～（６）の工程を経て製造することが好ましい。なお、原料に用いるポリオレフィンについては上述のとおりである。
- [0047] （１）ポリオレフィン溶液の調製
- ポリオレフィンを溶剤に溶解させた溶液を調製する（延伸工程）。このとき、溶剤を混合して溶液を調製してもよい。溶剤としては、例えばパラフィ

ン、流動パラフィン、パラフィン油、鉱油、ひまし油、テトラリン、エチレングリコール、グリセリン、デカリン、トルエン、キシレン、ジエチルトリアミン、エチルジアミン、ジメチルスルホキシド、ヘキサン等が挙げられる。結晶化度を制御する観点から、揮発性溶媒と不揮発性溶媒とを含む混合溶媒が好ましい。揮発性溶媒としては、例えば大気圧下における沸点が300℃未満の溶媒、例えば、デカリン、トルエン、キシレン、ジエチルトリアミン、エチルジアミン、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、テトラリン、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。不揮発性溶媒としては、例えば大気圧下における沸点が300℃以上の溶媒、例えばパラフィン、流動パラフィン、パラフィン油、鉱油、ひまし油等が挙げられる。混合溶媒としては、デカリンとパラフィンとの組合せが好ましい。

[0048] 揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒を用いる場合、ポリオレフィンと混合溶媒の合計量100部に対して、混合溶媒は65～99質量部の範囲で加えられるのが好ましい。

[0049] ポリオレフィン溶液中のポリオレフィンの濃度は、1～35質量%が好ましく、より好ましくは10～30質量%である。ポリオレフィンの濃度が1質量%以上であると、冷却ゲル化して得られるゲル状組成物が溶媒で高度に膨潤しないように維持できるため変形しにくく、取扱い性が良好である。他方、ポリオレフィン濃度が35質量%以下であると、押し出しの際の圧力が抑えられるため吐出量を維持することが可能で生産性に優れる。また、押し出し工程での配向が進み難く、延伸性や均一性を確保するのに有利である。

このとき、ポリオレフィンとしては、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと、密度0.942 g/cm³以上の高密度ポリエチレンとを含む。

[0050] ここで、原料であるポリオレフィン溶液を調製する際の混練温度は、本発明のような結晶物性を得る上では、190～220℃であることが好ましい。この混練温度は、195～208℃の範囲が更に好ましい。

[0051] (2) ポリオレフィン溶液の押出

調製した溶液を一軸押出機、もしくは二軸押出機で混練し、融点以上かつ融点+60℃以下の温度でTダイもしくはIダイで押し出す（押出工程）。好ましくは二軸押出機を用いる。そして、押し出した溶液をチルロール又は冷却浴に通過させて冷却し、ゲル状組成物を形成する。この際、ゲル化温度以下に急冷しゲル化することが好ましい。

[0052] （３）脱溶媒処理

次いで、ゲル状組成物から揮発性溶媒を除去する（第１の溶媒除去工程）。揮発性溶剤を使用する場合、予熱工程も兼ねて加熱等により蒸発させゲル状組成物から溶媒を除くこともできる。また、不揮発性溶媒の場合は、圧力をかけて絞り出すなどして溶媒を除くことができる。なお、溶媒は、必ずしも完全に除く必要はない。

[0053] （４）ゲル状組成物の延伸

脱溶媒処理に次いで、ゲル状組成物を延伸する（延伸工程）。ここで、延伸処理の前に弛緩処理を行っても良い。延伸処理は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で２軸延伸する。２軸延伸は、同時又は逐次のどちらであってもよい。また縦多段延伸や３、４段延伸とすることもできる。

延伸温度は、90℃～ポリオレフィンの融点未満であることが好ましく、さらに好ましくは100～120℃である。加熱温度が融点を越える場合は、ゲル状成形物が溶解するために延伸できない。又、加熱温度が90℃未満の場合は、ゲル状成形物の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸が困難となる場合がある。

また、延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、１軸方向で少なくとも２倍以上、好ましくは４～２０倍で行うことが好ましい。特に、結晶パラメータを制御するという観点では、延伸倍率が機械方向に４～１０倍、また機械垂直方向に６～１５倍であることが好ましい。

延伸後、必要に応じて熱固定を行い、熱寸法安定性を持たせる。

[0054] （５）溶剤の抽出・除去

延伸後のゲル状組成物を抽出溶剤に浸漬して、不揮発性溶媒を抽出、除去する（第2の溶媒除去工程）。抽出溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン、テトラリンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、メチレンクロライドなどの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類など易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤は、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いることができる。溶媒の抽出は、微多孔膜中の溶媒を1質量%未満に迄除去する。

[0055] （6）微多孔膜のアニール

微多孔膜をアニールにより熱セットする。アニールは80～150℃で実施する。本発明においては、所定の熱収縮率を有するという観点から、アニール温度が115～135℃であることが好ましい。

[0056] [非水系二次電池用セパレータ]

（第1の態様に係る非水系二次電池用セパレータ）

第1の態様に係る本発明の非水系二次電池用セパレータは、既述のポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に積層された耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層とを備えた非水系二次電池用セパレータである。

かかる非水系二次電池用セパレータによれば、ポリオレフィン微多孔膜によりシャットダウン機能が得られると共に、耐熱性多孔質層によりシャットダウン温度以上の温度においてもポリオレフィンが保持されるため、メルトダウンが生じ難く、高温時の安全性を確保できる。したがって、前記非水系二次電池用セパレータによれば、安全性に優れた非水系二次電池を得ることができる。

[0057] 前記非水系二次電池用セパレータは、非水系二次電池のエネルギー密度の観点から、全体の膜厚が30 μm 以下であることが好ましい。

前記非水系二次電池用セパレータの空孔率は、透過性、機械強度およびハ

ンドリング性の観点から、30～70%であることが好ましい。前記空孔率は、より好ましくは40～60%である。

- [0058] 前記非水系二次電池用セパレータのガーレ値（JIS P8117）は、機械強度と膜抵抗のバランスがよくなる観点から、100～500 sec/100 ccであることが好ましい。

前記非水系二次電池用セパレータの膜抵抗は、非水系二次電池の負荷特性の観点から、1.5～10 ohm・cm²であることが好ましい。

- [0059] 前記非水系二次電池用セパレータの突刺強度は、250～1000 gであることが好ましい。突刺強度が250 g以上であると、非水系二次電池を作製したとき、電極の凹凸や衝撃等によるピンホール等がセパレータに発生しにくく、非水系二次電池の短絡発生を抑制できる。

前記非水系二次電池用セパレータの引張強度は、非水系二次電池の作製時、セパレータを捲回する際の破損しにくさの観点から、10 N以上であることが好ましい。

- [0060] 前記非水系二次電池用セパレータのシャットダウン温度は、130～155℃であることが好ましい。シャットダウン温度が130℃以上であると、低温でメルトダウンすることがなく安全性が高い。他方、シャットダウン温度が155℃以下であると、高温時の安全性が期待できる。前記シャットダウン温度は、より好ましくは135～150℃である。

- [0061] 前記非水系二次電池用セパレータの105℃における熱収縮率は、0.5～10%であることが好ましい。熱収縮率がこの範囲にあると、非水系二次電池用セパレータの形状安定性とシャットダウン特性のバランスがよい。前記熱収縮率は、より好ましくは0.5～5%である。

- [0062] （耐熱性多孔質層）

前記非水系二次電池用セパレータにおいて、耐熱性多孔質層としては、微多孔膜状、不織布状、紙状、その他三次元ネットワーク状の多孔質構造を有した層を挙げることができる。耐熱性多孔質層としては、より優れた耐熱性が得られる観点から、微多孔膜状の層であることが好ましい。ここで、微

多孔膜状の層とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層をいう。

耐熱性とは、200℃未満の温度領域で溶融ないし分解等を起こさない性状をいう。

[0063] 前記耐熱性多孔質層は、ポリオレフィン微多孔膜の両面または片面にあればよい。前記耐熱性多孔質層は、セパレータのハンドリング性、耐久性および熱収縮の抑制効果の観点から、ポリオレフィン微多孔膜の表裏両面にあることが好ましい。

なお、耐熱性多孔質層を基材上に固定するためには、耐熱性多孔質層を塗工法により基材上に直接形成する手法が好ましい。但し、これに限らず、別途製造した耐熱性多孔質層のシートを基材上に接着剤等を用いて接着する手法や、熱融着や圧着などの手法も採用することができる。

[0064] 前記耐熱性多孔質層がポリオレフィン微多孔膜の両面に形成されている場合は、耐熱性多孔質層の厚みの合計は3 μ m～12 μ mであることが好ましい。前記耐熱性多孔質層がポリオレフィン微多孔膜の片面にのみ形成されている場合は、耐熱性多孔質層の厚みは3 μ m～12 μ mであることが好ましい。このような膜厚の範囲は、液枯れの防止効果の観点からも好ましい。

前記耐熱性多孔質層の空孔率は、液枯れの防止効果の観点から、30～90%の範囲が好ましい。前記空孔率は、より好ましくは30～70%である。

[0065] ー耐熱性樹脂ー

本発明で用いられる耐熱性樹脂は、融点200℃以上のポリマー、あるいは融点を有しないが分解温度が200℃以上のポリマーが適当である。このような耐熱性樹脂の好ましい例としては、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、及びセルロースからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂が好適に挙げられる。特に、耐久性の観点から、全芳香族ポリアミド

が好適であり、また、多孔質層を形成しやすく耐酸化還元性に優れるという観点から、メタ型全芳香族ポリアミドであるポリメタフェニレンイソフタルアミドがさらに好適である。

[0066] ー無機フィラーー

本発明において、耐熱性多孔質層には無機フィラーが含まれていることが好ましい。無機フィラーとしては、特に限定はないが、具体的にはアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、リン酸カルシウム等の金属リン酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等が好適に用いられる。このような無機フィラーは、不純物の溶出や耐久性の観点から、結晶性の高いものが好ましい。

[0067] 無機フィラーとしては、200～400℃において吸熱反応を生じるものが好ましい。非水系二次電池では、正極の分解に伴う発熱が最も危険と考えられており、この分解は300℃近傍で起こる。このため、吸熱反応の発生温度が200～400℃の範囲であれば、非水系二次電池の発熱を防ぐ上で有効である。

200～400℃において吸熱反応を生じる無機フィラーとして、金属水酸化物、硼素塩化合物又は粘土鉱物等からなる無機フィラーが挙げられる。具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミン酸カルシウム、ドーソナイト、硼酸亜鉛等が挙げられる。水酸化アルミニウム、ドーソナイト、アルミン酸カルシウムは200～300℃の範囲において脱水反応が起こり、また、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛は300～400℃の範囲において脱水反応が起こるため、これらの無機フィラーのうち少なくともいずれか一種を用いることが好ましい。中でも、難燃性の向上効果、ハンドリング性、除電効果、電池の耐久性改善効果の観点から、金属水酸化物が好ましく、特に、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムが好ましい。

上記無機フィラーは単独若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの難燃性の無機フィラーには、アルミナ、ジルコニア、シリカ、マグネシア、チタニア等の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金

属炭酸塩等の他の無機フィラーを適宜混合して用いることもできる。

[0068] 本発明において、無機フィラーの平均粒子径は、高温時の耐短絡性や成形性等の観点から、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明において、耐熱性多孔質層における無機フィラーの含有量は、耐熱性向上効果、透過性およびハンドリング性の観点から、 $50 \sim 95$ 質量%であることが好ましい。

なお、耐熱性多孔質層中の無機フィラーは、耐熱性多孔質層が微多孔膜状である場合は耐熱性樹脂に捕捉された状態で存在し、耐熱性多孔質層が不織布等の場合は構成繊維中に存在するか、樹脂等のバインダーにより不織布表面等に固定されていればよい。

[0069] [耐熱性多孔質層の製造法]

本発明において、耐熱性多孔質層の形成方法に特に制限はないが、例えば下記(1)～(5)の工程を経て形成することが可能である。

耐熱性多孔質層をポリオレフィン微多孔膜に固定するためには、耐熱性多孔質層を塗工法によりポリオレフィン微多孔膜上に直接形成する手法が好ましい。ほかに、別途製造した耐熱性多孔質層のシートをポリオレフィン微多孔膜に、接着剤等を用いて接着する手法、熱融着や圧着する手法も採用することができる。

[0070] (1) 塗工用スラリーの作製

耐熱性樹脂を溶剤に溶かし、塗工用スラリーを作製する。溶剤は耐熱性樹脂を溶解するものであればよく、特に限定はないが、具体的には極性溶剤が好ましく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。また、当該溶剤はこれらの極性溶剤に加えて耐熱性樹脂に対して貧溶剤となる溶剤も加えることができる。このような貧溶剤を適用することでミクロ相分離構造が誘発され、耐熱性多孔質層を形成する上で多孔化が容易となる。貧溶剤としては、アルコールの類が好適であり、特にグリコールのような多価アルコールが好適である。

塗工用スラリー中の耐熱性樹脂の濃度は4～9質量%が好ましい。また必要に応じ、これに無機フィラーを分散させて塗工用スラリーとする。塗工用スラリー中に無機フィラーを分散させるに当たって、無機フィラーの分散性が好ましくないときは、無機フィラーをシランカップリング剤などで表面処理し、分散性を改善する手法も適用可能である。

[0071] (2) スラリーの塗工

スラリーをポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に塗工する。ポリオレフィン微多孔膜の両面に耐熱性多孔質層を形成する場合は、基材の両面に同時に塗工することが、工程の短縮という観点で好ましい。塗工用スラリーを塗工する方法としては、ナイフコーター法、グラビアコーター法、マイヤーバー法、ダイコーター法、リバーロールコーター法、ロールコーター法、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレー法等が挙げられる。この中でも、塗工層を均一に形成するという観点において、リバーロールコーター法が好適である。ポリオレフィン微多孔膜の両面に同時に塗工する場合は、例えば、ポリオレフィン微多孔膜を一对のマイヤーバーの間に通すことで両面に過剰な塗工用スラリーを塗布し、これを一对のリバーロールコーターの間に通して過剰なスラリーを掻き落すことで精密計量するという方法を採用できる。

[0072] (3) スラリーの凝固

ポリオレフィン微多孔膜に塗工用スラリーを塗工したものを、耐熱性樹脂を凝固させることが可能な凝固液で処理することにより、耐熱性樹脂を凝固させて、耐熱性多孔質層を形成する。

凝固液で処理する方法としては、塗工用スラリーを塗工した面に凝固液をスプレーで吹き付ける方法や、塗工用スラリーを塗工したポリオレフィン微多孔膜を凝固液の入った浴（凝固浴）中に浸漬する方法等が挙げられる。ここで、凝固浴を設置する場合は、塗工装置の下方に設置することが好ましい。

凝固液としては、耐熱性樹脂を凝固できるものであれば特に限定されない

が、水、または、スラリーに用いた溶剤に水を適当量混合させたものが好ましい。ここで、水の混合量は、凝固液に対して40～80質量%が好ましい。水の量が40質量%以上であると、耐熱性樹脂を凝固するのに要する時間が長くなり過ぎない。また、凝固が不十分な部分が発生することもない。他方、水の量が80質量%以下であると、凝固液と接触する耐熱性樹脂層の表面の凝固が適度な速度で進行し、表面が十分に多孔化され、結晶化の程度が適度である。さらに溶剤回収のコストが低く抑えられる。

[0073] (4) 凝固液の除去

スラリーの凝固に用いた凝固液を、水洗することによって、除去する。

[0074] (5) 乾燥

ポリオレフィン微多孔膜に耐熱性樹脂の塗工層を形成したシートから、水を乾燥により除去する。乾燥方法は特に限定はないが、乾燥温度は50～80℃が好適である。高い乾燥温度を適用する場合は、熱収縮による寸法変化が起こらないようにするために、ロールに接触させる方法を適用することが好ましい。

[0075] (第2の態様に係る非水系二次電池用セパレータ)

第2の態様に係る本発明の非水系二次電池用セパレータは、既述のポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に積層されたフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層とを備えた非水系二次電池用セパレータである。

かかる非水系二次電池用セパレータによれば、ポリオレフィン微多孔膜の片面または両面にフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層が積層されていることにより、セパレータと電極との密着性が高まる。そのため、ポリオレフィン微多孔膜が有する機械強度、シャットダウン特性および液枯れ防止効果に加えて、接着性多孔質層が優れたイオン透過性と電解液保持性を発揮する。これにより、電池のサイクル特性が著しく向上する。

[0076] (接着性多孔質層)

前記接着性多孔質層は、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が互い

に連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となっている。

前記接着性多孔質層は、ポリオレフィン微多孔膜の両面または片面にあればよい。前記接着性多孔質層は、ポリオレフィン微多孔膜の片面のみにあるよりも両面にある方が、セパレータのカールを防止できる観点、及びセパレータの両面が正負極それぞれに密着することで電池のサイクル特性がより向上する観点から好ましい。

[0077] 前記接着性多孔質層の膜厚は、電極との接着性および電池の高容量化の観点から、片面につき $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記接着性多孔質層の空孔率は、イオン透過性および電解液保持性の観点から、 $60 \sim 80\%$ であることが好ましい。

[0078] <フッ化ビニリデン系樹脂>

前記接着性多孔質層含まれるフッ化ビニリデン系樹脂は、下記 (i) 及び (ii) の少なくとも一方であることが好ましい。

(i) ポリフッ化ビニリデン

(ii) フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、及びエチレンの少なくとも1種とからなる共重合体

特に、フッ化ビニリデン系樹脂としては、電極との接着性の観点から、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

[0079] [接着性多孔質層の製造法]

本発明において、接着性多孔質層の形成方法に特に制限はないが、例えば下記の湿式製膜法によって形成することができる。この湿式製膜法は、フッ化ビニリデン系樹脂と、これを溶解し且つ水に相溶する有機溶剤と、相分離剤（ゲル化剤もしくは開孔剤）とを混合溶解したドープをポリオレフィン微多孔膜に塗布し、次いで水系の凝固浴に浸漬しフッ化ビニリデン系樹脂を凝固後、水洗と乾燥を行ない多孔層を形成する製膜法である。この湿式製膜法は、ドープの組成及び凝固浴の組成により、接着性多孔質層の空隙率や孔径

を容易に制御できるため好適である。

[0080] 前記有機溶剤は、フッ化ビニリデン系樹脂を溶解可能であり水と相溶化するものであれば好適に用いることができる。具体的には例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトニトリル等が好適に選ばれ、これらを混合して用いてもよい。前記ドープ中のフッ化ビニリデン系樹脂の濃度は5～25質量%が好ましい。

[0081] 前記相分離剤は、フッ化ビニリデン系樹脂に対して貧溶媒であり水と相溶化するものであれば用いることが可能である。具体的には例えば、水やアルコール類が好適に選ばれ、特に重合体を含むプロピレングリコールの類、エチレングリコール、トリプロピレングリコール（TPG）、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、メタノール、エタノール、グリセリン等の多価アルコール等が好適に選ばれる。前記ドープ中の相分離剤の濃度は、有機溶剤と相分離剤の混合溶媒中0～60質量%が好ましい。

[0082] 前記凝固浴は、水と、前記ドープに使用する有機溶剤及び相分離剤との混合液が好適に用いられる。水の割合は30～90質量%が好ましい。有機溶剤と相分離剤の量比は前記ドープにおけるこれらの量比と合わせることが生産上好ましい。

[0083] 本発明において、接着性多孔質層は、下記の乾式製膜法によって形成することもできる。この乾式製膜法は、フッ化ビニリデン系樹脂と、これを溶解する揮発性溶媒と、可塑剤とを混合溶解し、この溶液状態のドープをポリオレフィン微多孔膜に塗布し、次いで乾燥により揮発性溶媒を除去後、可塑剤を溶解するがフッ化ビニリデン系樹脂を溶解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出し、乾燥を行い、多孔層を形成する製膜法である。

[0084] [非水系二次電池]

本発明の非水系二次電池は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置され、上述した構成を有する本発明の非水電解質電池用セパレータとを備え、

リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力が得られるように構成されたものである。非水系二次電池は、負極と正極がセパレータを介して対向している電池要素に電解液が含浸され、これが外装に封入された構造となっている。

[0085] 負極は、負極活物質、導電助剤及びバインダーからなる負極合剤が、集電体上に成形された構造となっている。負極活物質としては、リチウムを電気化学的にドーピングすることが可能な材料が挙げられ、例えば炭素材料、シリコン、アルミニウム、スズ、ウッド合金などが挙げられる。特に本発明のセパレータによる液枯れ防止効果を活かすという観点では、負極活物質としてはリチウムを脱ドーピングする過程における体積変化率が3%以上となるものを用いることが好ましい。かかる負極活物質としては、例えば Sn 、 SnSb 、 Ag_3Sn 、人造黒鉛、グラファイト、 Si 、 SiO 、 V_5O_4 等が挙げられる。導電助剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラックといった炭素材料が挙げられる。バインダーは有機高分子からなり、例えばポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。集電体には銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などを用いることが可能である。

[0086] 正極は、正極活物質、導電助剤及びバインダーからなる正極合剤が、集電体上に成形された構造となっている。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 等が挙げられる。特に、本発明のセパレータによる液枯れ防止効果を活かすという観点では、正極活物質としては、リチウムを脱ドーピングする過程における体積変化率が1%以上となるものを用いることが好ましい。かかる正極活物質としては、例えば LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 等が挙げられる。導電助剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラックといった炭素材料が挙げられる。また、バインダーは、有機高分子からなり、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。集電体にはアルミ箔、ステンレス箔、チタン箔などを用いることが可能

である。集電体には、アルミ箔、ステンレス箔、チタン箔などを用いることが可能である。

[0087] 電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した構成である。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネートなどが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

[0088] 外装材は、金属缶又はアルミラミネートパック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型などがあるが、本発明のセパレータはいずれの形状においても好適に適用することが可能である。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] [測定方法]

本実施例における各値は、以下の方法に従って求めた。

(1) 膜厚

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの膜厚は、接触式の膜厚計（ミットヨ社製）にて20点測定し、これを平均することで求めた。ここで、接触端子は底面が直径0.5cmの円柱状のものを用了。

[0091] (2) 目付

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの目付は、サンプルを10cm×10cmに切り出し重量を測定する。この重量を面積で割ることで1m²当たりの重量である目付を求めた。

[0092] (3) 空孔率

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの空孔率は、下記式から求めた。

$$\varepsilon = \{ 1 - W_s / (d_s \cdot t) \} \times 100$$

ここで、 ε : 空隙率 (%)、 W_s : 目付 (g/m^2)、 d_s : 真密度 (g/cm^3)、 t : 膜厚 (μm) である。

[0093] (4) ガーレ値 (透気度)

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータのガーレ値を、JIS P 8117に従って求めた。

[0094] (5) 膜抵抗

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの膜抵抗を以下の方法で求めた。

まず、サンプルを $2.6\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ のサイズに切り出す。非イオン性界面活性剤 (花王社製、エマルゲン 210P) を 3 質量% 溶解したメタノール溶液 (メタノール : 和光純薬社製) に切り出したサンプルを浸漬し、風乾する。厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔を $2.0\text{ cm} \times 1.4\text{ cm}$ に切り出し、リードタブを付ける。このアルミ箔を 2 枚用意して、アルミ箔間に切り出したサンプルをアルミ箔が短絡しないように挟む。サンプルに電解液である 1 M の $LiBF_4$ プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート (1/1 質量比) を含浸させる。これをアルミラミネートパック中にタブがアルミパックの外に出るようにして減圧封入する。このようなセルをアルミ箔中にセパレータが 1 枚、2 枚、3 枚となるようにそれぞれ作製する。該セルを 20°C の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅 10 mV 、周波数 100 kHz にて該セルの抵抗を測定する。測定されたセルの抵抗値をセパレータの枚数に対してプロットし、このプロットを線形近似し傾きを求める。この傾きに電極面積である $2.0\text{ cm} \times 1.4\text{ cm}$ を乗じてセパレータ 1 枚当たりの膜抵抗 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) を求めた。

[0095] (6) 突刺強度

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの突刺強度は、カトーテック社製 KES-G5 ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径 0.5 mm 、突刺速度 2 mm/sec の条件で突刺試験を行い、最大突刺荷重を突刺強度とした。ここで、サンプルは $\phi 11.3\text{ mm}$ の穴があい

た金枠（試料ホルダー）にシリコンゴム製のパッキンも一緒に挟み固定した。

[0096] (7) タイ分子体積分率・引張強度

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの引張強度及び引張弾性率を、 $10 \times 100 \text{ mm}$ のサイズにカットしたサンプルを引張試験機（A & D社製、RTC-1225A）を用い、ロードセル荷重 5 kg f 、チャック間距離 50 mm の条件で測定した。ここで得られた引張弾性率から、下記の式を用いてタイ分子体積分率を算出した。また、サンプルの引張弾性率は、測定値を $(100 - \text{空孔率}) / 100$ で割ることで、ポリオレフィンの空孔率 0% の状態を仮定して得た値である。

なお、理論的な引張弾性率として 41 GPa を用いた。また、空孔率は上記(3)での値を用い、結晶化度は下記(8)での値を用いた。

$$\text{タイ分子体積分率} = \{ (1 - 0.01 \times \text{結晶化度}) \times \text{サンプル弾性率} \} / (\text{理論弾性率} - 0.01 \times \text{結晶化度} \times \text{サンプル弾性率}) \times 100$$

[0097] (8) 結晶化度

ポリオレフィン微多孔膜を $5 \pm 1 \text{ mg}$ になるように切り出し、DSC（TAインスツルメント社製TA-2920）を用いて融解エネルギーを測定した。なお、昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ に設定してDSCを行なった。

次に、ポリオレフィンの結晶化度を、下記式のように、DSCにより測定された融解エネルギーと、結晶の理論融解エネルギーの比から求めた。なお、理論融解エネルギーとして、 $289 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ を用いた。

$$\text{結晶化度} [\%] = (\text{測定された融解エネルギー}) / (\text{理論融解エネルギー}) \times 100$$

[0098] (9) 個数平均分子量

ポリオレフィン微多孔膜の作製に用いたポリオレフィンの個数平均分子量は、GPC（Waters製、ALC/GPC 150-C plus型）で測定した。なお、2種以上のポリオレフィンを混合して用いた場合は、混合により得た混合物の個数平均分子量について測定した。

[0099] (10) 短鎖分岐数

ポリオレフィン微多孔膜の短鎖分岐数は、赤外分光計（ニコレー社製、Magna-750）を用いて測定した。

[0100] (11) シャットダウン温度（SD温度）

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータのシャットダウン温度は、以下の方法で求めた。

まず、サンプルを直径19mmに打ち抜き、非イオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン210P）を3質量%溶解したメタノール溶液（メタノール：和光純薬社製）に切り出したサンプルを浸漬し、風乾した。サンプルを直径15.5mmのSUS板に挟んだ。サンプルに電解液である1MのLiBF₄プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート（1／1質量比）（キシダ化学社製）を含浸させた。これを2032型コインセルに封入した。コインセルからリード線を取り、熱電対を付けてオーブンの中に入れた。昇温速度1.6℃／分でコインセル内部の温度を昇温させ、同時に交流インピーダンス法で振幅10mV、周波数100kHzにて該セルの抵抗を測定した。抵抗値が10³ohm・cm²以上となったときをシャットダウンとみなし、その時点の温度をシャットダウン温度とした。

[0101] (12) 耐熱性

非水系二次電池用セパレータの耐熱性は、上記（11）のシャットダウン温度を測定した際に、シャットダウンが発現してからセル温度が200℃になるまでに、抵抗値が10³ohm・cm²以上を維持し続けるかどうかにより評価した。抵抗値が10³ohm・cm²以上を維持し続ければ耐熱性が良好（○）と判断し、抵抗値が10³ohm・cm²を下回れば耐熱性が不良（×）と判断した。

[0102] (13) 熱収縮率

ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの熱収縮率は、サンプル105℃で1時間加熱することによって測定した。なお、測定方向は機械方向である。

[0103] (14) 加圧回復率

加圧回復率の測定により、ポリオレフィン微多孔膜及び非水系二次電池用セパレータの液枯れ防止効果を評価した。

まず、サンプル2.6 cm × 2.0 cmのサイズに切り出した。非イオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン210P）を3質量%溶解したメタノール溶液に、切り出したサンプルを浸漬し、風乾した。厚さ20 μmのアルミ箔を、2.0 cm × 1.4 cmに切り出しリードタブを付けた。このアルミ箔を2枚用意して、アルミ箔間に切り出したセパレータを、アルミ箔が短絡しないように挟んだ。電解液には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが1対1の質量比で混合された溶媒中にLiBF₄を1M溶解させたものを用い、この電解液を上記サンプルに含浸させた。これをアルミラミネートパック中に、タブがアルミパックの外に出るようにして減圧封入した。このセルの抵抗を交流インピーダンス法で、振幅10 mV、周波数100 kHzにて測定し、加圧前の抵抗値（A）（ohm・cm²）を求めた。次にこのセルを平板プレス機で40 MPaとなるように5分間加圧し、続いて圧力を開放した。この操作を5回繰り返し、加圧後圧力を開放したセルの抵抗値（B）（ohm・cm²）を測定した。そして、下式により加圧回復率を求めた。なお、加圧回復率が高いほど、液枯れ防止効果に優れているといえる。

$$\text{加圧回復率 (\%)} = \text{抵抗値 (B)} / \text{抵抗値 (A)} \times 100$$

[0104] (15) ポリオレフィンの重量平均分子量

ポリオレフィンの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）にて測定した。

試料15 mgにGPC測定用移動相20 mlを加え、145℃で完全に溶解し、ステンレス製焼結フィルター（孔径1.0 μm）で濾過した。濾液400 μlを装置に注入して測定に供し、試料の重量平均分子量を求めた。

・装置：ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC2000型（Waters社製）

- ・カラム：東ソー（株）製、T S K g e l G M H 6 - H T × 2 + T S K g e l G M H 6 - H T × 2
- ・カラム温度：140℃、
- ・移動相：o - ジクロロベンゼン
- ・検出器：示差屈折計（R I）
- ・分子量校正：東ソー（株）製、単分散ポリスチレン

[0105] [実施例1]

ポリエチレンパウダーとして超高分子量ポリエチレンであるGUR2126（重量平均分子量415万、個数平均分子量80万、融点141℃；T i c o n a社製）と、高密度ポリエチレンであるGURX143（重量平均分子量56万、個数平均分子量5万、融点135℃；T i c o n a社製）とを用いた。GUR2126とGURX143を20：80（質量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30質量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製、スモイルP-350：沸点480℃）とデカリン（和光純薬工業社製、沸点193℃）の混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成は、ポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：67.5：2.5（質量比）である。この際、ポリエチレン溶液は197℃で混練した。

[0106] このポリエチレン溶液を148℃でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。得られたベーステープを60℃で8分、95℃で15分乾燥し、このベーステープを縦延伸、横延伸を逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸6倍、延伸温度は90℃、横延伸は延伸倍率9倍、延伸温度は105℃とした。横延伸の後に125℃で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50℃で乾燥し、120℃でアニール処理することで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は、フィブリル状ポリオレフィンが網目状に交絡し、細孔を構成する構造を有するものであった。

[0107] 得られたポリオレフィン微多孔膜の特性（膜厚、目付、空孔率、ガーレ値、膜抵抗、突刺強度、引張強度、各種結晶物性、シャットダウン（SD）温度、熱収縮率、加圧回復率）の測定結果を下記表 1 に示す。なお、以下の実施例及び比較例のポリオレフィン微多孔膜についても同様に表 1 又は表 2 に示す。

[0108] [実施例 2]

実施例 1 において、ポリエチレン溶液を 208℃で混練し、熱固定温度を 130℃にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0109] [実施例 3]

実施例 1 において、ポリエチレン溶液を 201℃で混練し、熱固定温度を 120℃にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0110] [実施例 4]

実施例 1 において、GUR2126 : GURX143 = 30 : 70（質量比）に調整し、ポリエチレン溶液を 195℃で混練し、熱固定温度を 132℃にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0111] [実施例 5]

実施例 4 において、GUR2126 と GURX143 との比を 40 : 60（質量比）に調整し、ポリエチレン溶液を 205℃で混練した以外は、実施例 4 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0112] [実施例 6]

実施例 4 において、GUR2126 と GURX143 との比を 20 : 80（質量比）に調整し、ポリエチレン溶液を 205℃で混練した以外は、実施例 4 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0113] [実施例 7]

実施例 1 において、ポリエチレンパウダーとして更に低密度ポリエチレンである SK-PE-20L（融点 106℃、セイシン企業製）を用い、GU

R 2 1 2 6 : G U R X 1 4 3 : S K - P E - 2 0 L = 3 0 : 6 0 : 1 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 1 9 9 °C で混練し、熱固定温度を 1 2 3 °C にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0114] [実施例 8]

実施例 7 において、G U R 2 1 2 6 : G U R X 1 4 3 : S K - P E - 2 0 L = 3 0 : 7 0 : 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 2 0 2 °C で混練し、熱固定温度を 1 2 2 °C にした以外は、実施例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0115] [実施例 9]

実施例 7 において、G U R 2 1 2 6 : G U R X 1 4 3 : S K - P E - 2 0 L = 3 0 : 1 0 : 6 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 2 0 0 °C で混練し、熱固定温度を 1 2 4 °C にした以外は、実施例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0116] [比較例 1]

実施例 1 において、ポリエチレン溶液を 1 8 1 °C で混練し、熱固定温度を 1 1 0 °C にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0117] [比較例 2]

実施例 1 において、ポリエチレン溶液を 2 3 1 °C で混練し、熱固定温度を 1 3 8 °C にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0118] [比較例 3]

実施例 4 において、熱固定温度を 1 3 8 °C にし、ポリエチレン溶液を 1 8 0 °C で混練した以外は、実施例 4 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0119] [比較例 4]

実施例 4 において、G U R 2 1 2 6 と G U R X 1 4 3 との比を 7 0 : 3 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 2 3 0 °C で混練した以外は、実施

例 4 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0120] [比較例 5]

実施例 7 において、GUR 2 1 2 6 : GUR X 1 4 3 : SK-PE-2 0 L = 2 5 : 7 5 : 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 1 8 5 °C で混練し、熱固定温度を 1 3 5 °C にした以外は、実施例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0121] [比較例 6]

実施例 7 において、GUR 2 1 2 6 : GUR X 1 4 3 : SK-PE-2 0 L = 3 0 : 0 : 7 0 (質量比) に調整し、ポリエチレン溶液を 2 2 8 °C で混練した以外は、実施例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0122] [比較例 7]

実施例 1 において、GUR 2 1 2 6 と GUR X 1 4 3 の混合比を 1 0 : 9 0 (質量比) とし、ポリエチレン溶液の組成をポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 3 0 : 4 5 : 2 5 (質量比) とし、ポリエチレン溶液を 1 8 0 °C で混練し、縦延伸倍率を 5 . 5 倍、横延伸倍率を 1 1 倍にし、横延伸の後に 1 2 5 °C で熱固定を行った以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0123] [比較例 8]

比較例 7 において、GUR 2 1 2 6 と GUR X 1 4 3 の混合比を 3 0 : 7 0 (質量比) とし、ポリエチレンの濃度を 2 5 質量% とし、ポリエチレン溶液の組成をポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 2 5 : 3 7 . 5 : 3 7 . 5 (質量比) とした以外は、比較例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0124] [比較例 9]

比較例 7 において、GUR 2 1 2 6 と GUR X 1 4 3 の混合比を 5 0 : 5 0 (質量比) とし、ポリエチレンの濃度を 2 1 質量% とし、ポリエチレン溶液の組成をポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 2 1 : 3 1 . 5 : 4 7 . 5 (質量比) とした以外は、比較例 7 と同様にしてポリオレフィン微多

孔膜を得た。

[0125] [比較例 1 0]

比較例 7 において、GUR 2 1 2 6 と GUR X 1 4 3 の混合比を 7 0 : 3 0 (質量比) とし、ポリエチレンの濃度を 1 7 質量% とし、ポリエチレン溶液の組成をポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 1 7 : 5 1 : 3 2 (質量比) とした以外は、比較例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0126] [比較例 1 1]

比較例 7 において、GUR 2 1 2 6 と GUR X 1 4 3 の混合比を 3 0 : 7 0 (質量比) とし、ポリエチレンの濃度を 2 5 質量% とし、ポリエチレン溶液の組成をポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 2 1 : 3 1 . 5 : 4 7 . 5 (質量比) とした以外は、比較例 7 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

[0127] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
膜厚	[μm]	12	12	12	12	12	12	11	11	11
目付け	[g/m^2]	6.3	6.4	6.3	6.2	6.0	6.2	5.5	5.6	5.6
空孔率	[%]	42	41	42	43	44	43	44	43	43
結晶化度	[%]	80	85	60	72	79	62	72	82	60
タイ分子 体積分率	[%]	1.4	1.5	0.7	1.4	1.5	0.7	1.2	1.5	1
個数平均 分子量	$\times 10^3$ [-]	30	30	30	50	80	30	50	50	50
短鎖分岐数	[-]	1	1	1	1	1	1	2	1	5
ガーレ値	[秒/100cc]	176	172	176	181	185	181	169	166	166
膜抵抗	[$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$]	1.5	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.4	1.4	1.3
突刺強度	[g]	343	351	343	335	327	335	300	307	307
引張強度	[N]	22	23	22	22	23	22	21	22	22
SD温度	[$^{\circ}\text{C}$]	142	140	141	139	138	139	140	139	140
熱収縮率	[%]	27	26	25	31	30	32	33	32	34
加圧回復率	[%]	85	83	79	85	84	83	85	82	84

[0128]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
膜厚	[μm]	12	12	12	12	11	11	11.5	10.5	12	14.7	10.9
目付け	[g/m^2]	6.0	6.4	6.0	6.3	5.5	5.6	6.9	6.3	7.1	7.3	6.0
空隙率	[%]	44	41	44	42	44	43	36	36	37	47	41
結晶化度	[%]	75	70	70	64	86	59	86	87	64	63	86
タイ分子 体積分率	[%]	1.8	0.5	1.8	0.6	0.8	1.8	0.6	1.1	2.1	2.2	1.2
個数平均 分子量	$\times 10^3$ [-]	30	30	50	180	40	50	20	50	115	180	50
短鎖分岐数	[-]	1	1	1	1	0.8	6	1	1	1	1	1
カーレ値	[秒/100cc]	185	172	185	176	169	166	301	306	351	199	250
膜抵抗	[$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$]	1.6	1.4	1.6	1.5	1.6	1.4	2.641	2.501	2.58	1.960	2.190
突刺強度	[g]	327	351	327	343	300	307	380	393	475	511	344
引張強度	[N]	19	23	19	23	19	23	21	25	24	26	22
SD温度	[$^{\circ}\text{C}$]	143	148	147	148	145	148	143	144	144	146	144
熱収縮率	[%]	33	27	27	30	28	33	30	31	27	28	28
加圧回復率	[%]	40	42	43	4	43	46	55	60	68	65	69

[0129] [実施例 10]

実施例 1 で得られたポリオレフィン微多孔膜を用い、これに耐熱性樹脂と無機フィラーからなる耐熱性多孔質層を積層させて、本発明の非水系二次電池用セパレータを製造した。

具体的に、耐熱性樹脂として、ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人テクノプロダクツ社製、コーネックス）を用いた。この耐熱性樹脂を、ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）が質量比で 50 : 50 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとしての水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマー 5P、平均粒子径 1.0 μm ）を分散させて、塗工用スラリーを作製した。なお、塗工用スラリーにおけるポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度は 5.5 質量%となるようにし、かつ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドと無機フィラーの質量比は 25 : 75 となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。この後、ポリオレフィン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリオレフィン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 20 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも #6 を用いた。これを質量比で水 : DMAc : TPG = 50 : 25 : 25 で 4

0℃となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリオレフィン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。

得られた非水系二次電池用セパレータの特性（膜厚、目付、空孔率、ガーレ値、膜抵抗、突刺強度、引張強度、シャットダウン温度、耐熱性、熱収縮率、加圧回復率）の測定結果を表3に示す。なお、以下の実施例および比較例の非水系二次電池用セパレータについても同様に表3～表6に示す。

[0130] [実施例11]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例2で作製したものを使用した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0131] [実施例12]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例3で作製したものを使用した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0132] [実施例13]

実施例10において、マイヤーバー間のクリアランスを7μmに設定した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0133] [実施例14]

実施例10において、DMAcとTPGの混合比を40：60（質量比）にし、マイヤーバー間のクリアランスを60μmに設定し、凝固液の組成を水：DMAc：TPG＝50：30：20に調整した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0134] [実施例15]

実施例10において、DMAcとTPGの混合比を40：60（質量比）にし、マイヤーバー間のクリアランスを75μmに設定し、凝固液の組成を水：DMAc：TPG＝50：30：20に調整した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0135] [実施例16]

実施例10において、DMAcとTPGの混合比を35：65（質量比）

にし、マイヤーバー間のクリアランスを $60\ \mu\text{m}$ に設定し、凝固液の組成を水 : DMA c : TPG = 50 : 32 : 18 に調整した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0136] [実施例 17]

実施例 10 において、DMA c と TPG の混合比を 70 : 30 (質量比) にし、凝固液の組成を水 : DMA c : TPG = 50 : 15 : 35 に調整した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0137] [実施例 18]

実施例 10 において、ポリオレフィン微多孔膜として実施例 4 で作製したものを使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0138] [実施例 19]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例 5 で作製したものを使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0139] [実施例 20]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例 6 で作製したものを使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0140] [実施例 21]

実施例 18 において、マイヤーバー間のクリアランスを $7\ \mu\text{m}$ に設定した以外は、実施例 18 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0141] [実施例 22]

実施例 18 において、DMA c と TPG の混合比を 40 : 60 (質量比) にし、マイヤーバー間のクリアランスを $60\ \mu\text{m}$ に設定し、凝固液の組成を水 : DMA c : TPG = 50 : 30 : 20 に調整した以外は、実施例 18 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0142] [実施例 23]

実施例 18 において、DMA c と TPG の混合比を 40 : 60 (質量比) にし、マイヤーバー間のクリアランスを $75\ \mu\text{m}$ に設定し、凝固液の組成を

水：DMA c：TPG＝50：30：20に調整した以外は、実施例18と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0143] [実施例24]

実施例18において、DMA cとTPGの混合比を35：65（質量比）にし、マイヤーバー間のクリアランスを60 μ mに設定し、凝固液の組成を水：DMA c：TPG＝50：32：18に調整した以外は、実施例18と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0144] [実施例25]

実施例18において、DMA cとTPGの混合比を70：30（質量比）にし、凝固液の組成を水：DMA c：TPG＝50：15：35に調整した以外は、実施例18と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0145] [実施例26]

実施例10において、ポリオレフィン微多孔膜として実施例7で作製したものを使用した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0146] [実施例27]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例8で作製したものを使用した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0147] [実施例28]

ポリオレフィン微多孔膜として実施例9で作製したものを使用した以外は、実施例10と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0148] [実施例29]

実施例26において、マイヤーバー間のクリアランスを7 μ mに設定した以外は、実施例26と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0149] [実施例30]

実施例26において、DMA cとTPGの混合比を40：60（質量比）にし、マイヤーバー間のクリアランスを60 μ mに設定し、凝固液の組成を水：DMA c：TPG＝50：30：20に調整した以外は、実施例26と

同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0150] [実施例 3 1]

実施例 2 6 において、DMA c と T P G の混合比を 4 0 : 6 0 (質量比) にし、マイヤーバー間のクリアランスを 7 5 μ m に設定し、凝固液の組成を 水 : DMA c : T P G = 5 0 : 3 0 : 2 0 に調整した以外は、実施例 2 6 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0151] [実施例 3 2]

実施例 2 6 において、DMA c と T P G の混合比を 3 5 : 6 5 (質量比) にし、マイヤーバー間のクリアランスを 6 0 μ m に設定し、凝固液の組成を 水 : DMA c : T P G = 5 0 : 3 2 : 1 8 に調整した以外は、実施例 2 6 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0152] [実施例 3 3]

実施例 2 6 において、DMA c と T P G の混合比を 7 0 : 3 0 (質量比) にし、凝固液の組成を 水 : DMA c : T P G = 5 0 : 1 5 : 3 5 に調整した以外は、実施例 2 6 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0153] [比較例 1 2]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 1 で作製したものを使用した以外は、実施例 1 0 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0154] [比較例 1 3]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 2 で作製したものを使用した以外は、実施例 1 0 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0155] [比較例 1 4]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 3 で作製したものを使用した以外は、実施例 1 0 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0156] [比較例 1 5]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 4 で作製したものを使用した以外は、実施例 1 0 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0157] [比較例 1 6]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 5 で作製したものを使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0158] [比較例 17]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 6 で作製したものを使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0159] [比較例 18～22]

ポリオレフィン微多孔膜として比較例 7～比較例 11 で作製したものをそれぞれ使用した以外は、実施例 10 と同様にして非水系二次電池用セパレータを得た。

[0160] [表3]

			実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
使用微多孔膜			実施例1	実施例2	実施例3	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1
耐熱層	膜厚	[μm]	6	6	6	2	20	25	20	6
	目付け	[g/m^2]	5.1	5.1	5.1	2.7	12.2	13.2	8.4	8.9
	空孔率	[%]	60	60	60	35	71	75	80	30
複合膜	膜厚	[μm]	18	18	18	14	32	37	32	18
	目付け	[g/m^2]	11.3	11.4	11.3	8.8	18.3	19.2	14.5	14.9
	空孔率	[%]	48	47	48	41	60	64	66	38
	ガーレ値	[秒/100cc]	296	292	296	280	310	315	320	310
	膜抵抗	[$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$]	2.6	2.5	2.6	2.3	3	3.2	3.2	2.9
	突刺強度	[g]	350	358	350	345	360	360	360	352
	引張強度	[N]	22	23	22	22	23	23	23	22
	SD温度	[$^{\circ}\text{C}$]	143	141	142	143	143	143	143	143
	耐熱性	[$^{\circ}$]	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱収縮率	[%]	12	11	10	14	10	9	10	11
	加圧回復率	[%]	99	97	93	82	89	75	79	85

[0161] [表4]

			実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
使用微多孔膜			実施例4	実施例6	実施例6	実施例4	実施例4	実施例4	実施例4	実施例4
耐熱層	膜厚	[μm]	6	6	6	2	20	25	20	6
	目付け	[g/m^2]	5.1	5.1	5.1	2.7	12.2	13.2	8.4	8.9
	空孔率	[%]	60	60	60	35	71	75	80	30
複合膜	膜厚	[μm]	18	18	18	14	32	37	32	18
	目付け	[g/m^2]	11.2	11.1	11.2	8.8	18.3	19.2	14.5	14.9
	空孔率	[%]	49	49	49	42	61	65	66	39
	ガーレ値	[秒/100cc]	301	305	301	290	311	321	315	307
	膜抵抗	[$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$]	2.7	2.7	2.7	2.4	3	3.1	3.1	2.9
	突刺強度	[g]	342	334	342	340	350	355	352	345
	引張強度	[N]	22	23	22	22	23	23	23	22
	SD温度	[$^{\circ}\text{C}$]	140	139	140	140	140	140	140	140
	耐熱性	[$^{\circ}$]	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱収縮率	[%]	16	15	17	18	14	12	12	15
	加圧回復率	[%]	99	98	97	82	89	75	79	85

[0162] [表5]

			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
使用微多孔膜			実施例7	実施例8	実施例9	実施例7	実施例7	実施例7	実施例7	実施例7
耐熱層	膜厚	[μm]	6	6	6	2	20	25	20	6
	目付け	[g/m ²]	5.1	5.1	5.1	2.7	12.2	13.2	8.4	8.9
	空孔率	[%]	60	60	60	35	71	75	80	30
複合膜	膜厚	[μm]	17	17	17	14	32	37	32	18
	目付け	[g/m ²]	10.6	10.7	10.7	8.8	18.3	19.2	14.5	14.9
	空孔率	[%]	50	49	49	40	60	64	65	37
	ガーレ値	[秒/100cc]	289	286	286	275	310	315	319	304
	膜抵抗	[ohm $\cdot\text{cm}^2$]	2.5	2.5	2.4	2.3	2.6	2.8	2.8	2.6
	突刺強度	[g]	306	313	313	301	310	315	315	310
	引張強度	[N]	21	22	22	21	22	22	22	21
	SD温度	[°C]	141	140	141	141	141	141	141	141
	耐熱性	[-]	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱収縮率	[%]	18	17	19	19	16	15	15	17
	加圧回復率	[%]	99	96	98	82	89	75	79	85

[0163] [表6]

			比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22
使用微多孔膜			比較例1	比較例2	実施例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
耐熱層	膜厚	[μm]	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	目付け	[g/m ²]	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	空孔率	[%]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
複合膜	膜厚	[μm]	18	18	18	18	17	17	17.5	16.5	19	20.7	18.9
	目付け	[g/m ²]	11.1	11.4	11.1	11.3	10.6	10.7	12.0	11.4	12.2	12.4	11.1
	空孔率	[%]	49	47	49	49	50	49	44	45	45	51	48
	ガーレ値	[秒/100cc]	305	292	305	296	289	286	381	393	445	303	380
	膜抵抗	[ohm $\cdot\text{cm}^2$]	2.7	2.5	2.7	2.6	2.7	2.5	3.7	3.6	3.7	3.1	3.3
	突刺強度	[g]	334	358	334	350	306	313	381	406	487	526	356
	引張強度	[N]	19	23	19	23	19	23	22	26	25	27	23
	SD温度	[°C]	144	149	148	149	146	148	144	145	145	147	145
	耐熱性	[-]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱収縮率	[%]	18	12	12	15	13	18	14	15	19	19	14
	加圧回復率	[%]	63	58	61	65	70	75	66	79	73	67	78

[0164] [実施例34～66、比較例23～44]

実施例1～33及び比較例1～22で作製したポリオレフィン微多孔膜あるいは非水系二次電池用セパレータを用いて非水系二次電池用を製造し、サイクル特性を評価した。

[0165] ー試験用電池の作製ー

～正極の作製～

コバルト酸リチウム (LiCoO_2 : 日本化学工業社製) 89.5質量部、

アセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）4.5質量部、ポリフッ化ビニリデン（クレハ化学社製）6質量部となるように、N-メチル-2-ピロリドンを用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の正極を得た。

～負極の作製～

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB：大阪瓦斯化学社製）87質量部、アセチレンブラック（電気化学工業社製商品名デンカブラック）3質量部、ポリフッ化ビニリデン（クレハ化学社製）10質量部となるようにN-メチル-2-ピロリドンを用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥後プレスし、 $90\text{ }\mu\text{m}$ の負極を得た。

[0166] ～電池の作製～

上記の正極及び負極の間に、実施例1～33及び比較例1～22で作製したポリオレフィン微多孔膜あるいは非水系二次電池用セパレータをそれぞれ挟んだ。これに電解液を含浸させてアルミラミネートフィルムからなる外装に封入し、実施例12～22及び比較例5～8の非水系二次電池を作製した。ここで、電解液には 1M LiPF_6 。エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（3／7質量比）（キンダ化学社製）を用いた。

ここで、この試作電池は正極面積が $2\times 1.4\text{ cm}^2$ 、負極面積は $2.2\times 1.6\text{ cm}^2$ で、設定容量は 8 mAh （ $4.2\text{ V}-2.75\text{ V}$ の範囲）とした。

[0167] ーサイクル特性の評価ー

得られた各非水系二次電池について、 4.0 V の定電流・定電圧充電と、 2.75 V の定電流放電を100サイクル繰り返した後に、その放電容量を測定した。そして、100サイクル後の放電容量を3サイクル後の放電容量で割り、得られた放電容量保持率（%）をサイクル特性の指標とした。測定結果を表7～表8にまとめて示す。

[0168] [表7]

電池	セパレータ	サイクル特性 [%]
実施例34	実施例1	96
実施例35	実施例2	91
実施例36	実施例3	92
実施例37	実施例10	77
実施例38	実施例11	63
実施例39	実施例12	95
実施例40	実施例13	90
実施例41	実施例14	91
実施例42	実施例15	86
実施例43	実施例16	85
実施例44	実施例17	81
実施例45	実施例4	98
実施例46	実施例5	95
実施例47	実施例6	93
実施例48	実施例18	75
実施例49	実施例19	60
実施例50	実施例20	97
実施例51	実施例21	94
実施例52	実施例22	92
実施例53	実施例23	86
実施例54	実施例24	85
実施例55	実施例25	81
実施例56	実施例7	92
実施例57	実施例8	94
実施例58	実施例9	93
実施例59	実施例26	65
実施例60	実施例27	83
実施例61	実施例28	91
実施例62	実施例29	93
実施例63	実施例30	92
実施例64	実施例31	86
実施例65	実施例32	85
実施例66	実施例33	81

[0169]

[表8]

電池	セパレータ	サイクル特性 [%]
比較例23	比較例1	80
比較例24	比較例2	83
比較例25	比較例12	76
比較例26	比較例13	62
比較例27	比較例3	80
比較例28	比較例4	83
比較例29	比較例14	74
比較例30	比較例15	59
比較例31	比較例5	80
比較例32	比較例6	83
比較例33	比較例16	64
比較例34	比較例17	82
比較例35	比較例7	60
比較例36	比較例8	62
比較例37	比較例9	65
比較例38	比較例10	68
比較例39	比較例11	78
比較例40	比較例18	75
比較例41	比較例19	76
比較例42	比較例20	74
比較例43	比較例21	75
比較例44	比較例22	74

[0170] [実施例67、比較例45]

下記の方法により、実施例1及び比較例1で得られたポリオレフィン微多孔膜にフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を積層させて、非水系二次電池用セパレータを製造した。

共重合組成がVdF/HFP/CTFE=92.0/4.5/3.5（質量比）で、重量平均分子量が41万であるフッ化ビニリデン系樹脂を、DMAc（有機溶剤）：TPG（相分離剤）=60：40（質量比）である混合溶媒に12質量%となるように溶解しドープを調製した。

このドープをポリエチレン微多孔膜の表裏両面に塗工した。次いで、ドープを塗工したポリエチレン微多孔膜を凝固浴へ浸漬し、塗工層を凝固させた。ここで、凝固浴の組成は、水：DMAc：TPG=50：30：20（質量比）とした。次いで、水洗と乾燥を行なった。これにより、ポリオレフィン微多孔膜の表裏両面に接着性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。

[0171] 得られた非水系二次電池用セパレータについて、下記の方法により密着性を評価した。

実施例38と同様にして正極及び負極を作製した。この正極及び負極の間に非水系二次電池用セパレータを挟み、正極／セパレータ／負極の順で積層した。この積層体を70℃、1MPaで60秒熱圧着し、テンシロン（RTC-1210A、ORIENTEC社製）を用い150mm／分でT字剥離した。剥離面の面積を100とし、負極活物質がセパレータ側に移行した面積の割合が90%以上であるものを「A」とし、90%未満のものを「B」とした。測定結果を表9に示す。

[0172] [表9]

			実施例67	比較例45
使用微多孔膜			実施例1	比較例1
接着性 多孔質層	膜厚	μm	3.4	3.4
	目付け	g/m^2	2.5	2.5
	空孔率	%	59	58
複合膜	膜厚	μm	15.4	15.4
	目付け	g/m^2	9.7	9.8
	空孔率	%	46	45
	ガーレ値	秒/100cc	300	380
	膜抵抗	$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$	2.4	3.8
	加圧回復率	%	99	80
	密着性	—	A	B

産業上の利用可能性

[0173] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、結晶化度とタイ分子体積分率を制御することで、耐熱性多孔質層と複合化した場合にも、優れた機械強度及びシャットダウン特性が得られ、かつ、電解液の液枯れを防止することができる。これにより、該ポリオレフィン微多孔膜あるいはこれを含む非水系二次電池用セパレータを用いた非水系二次電池の安全性を確かなものとする。

[0174] 以下、本発明のポリオレフィン微多孔膜の好ましい態様について示す。

<1> 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、結晶化度が60～85%であ

り、タイ分子体積分率が0.7～1.7%である構成としたものである。

<2> 前記タイ分子体積分率が0.7～1.5%である前記<1>に記載のポリオレフィン微多孔膜である。

<3> ポリオレフィンの個数平均分子量が3万～8万である前記<1>又は前記<2>に記載のポリオレフィン微多孔膜である。

<4> ポリオレフィンの主鎖の炭素原子1000個中に含まれる短鎖分岐数が1～5個である前記<1>～前記<3>のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜である。

<5> 重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンと、密度0.942 g/cm³以上の高密度ポリエチレンとを含むポリオレフィンからなる前記<1>～前記<4>のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜である。

<6> ポリオレフィン1～35質量部と、揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒65～99質量部とを、190～220℃で熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製する工程と、前記ポリオレフィン溶液を前記ポリオレフィンの融点以上かつ融点+60℃以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程と、前記ゲル状組成物から前記揮発性溶媒を除去する工程と、前記ゲル状組成物を延伸する工程と、前記ゲル状組成物中から前記不揮発性溶媒を除去する工程とを経て製造された前記<1>～前記<5>のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜である。

[0175] <7> 前記<1>～前記<6>のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータである。

<8> 前記耐熱性樹脂が、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、及びセルロースからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である前記<7>に記載の非水系二次電池用セパレータである。

< 9 > 前記耐熱性多孔質層は、更に、無機フィラーを含む前記< 7 >又は前記< 8 >に記載の非水系二次電池用セパレータである。

< 10 > 前記無機フィラーは、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくとも一方である前記< 9 >に記載の非水系二次電池用セパレータである。

[0176] < 11 > 前記< 1 >～前記< 6 >のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、フッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータである。

< 12 > 前記フッ化ビニリデン系樹脂は、(i) ポリフッ化ビニリデン、及び、(ii) フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、及びエチレンの少なくとも1種と、からなる群より選ばれる前記< 11 >に記載の非水系二次電池用セパレータである。

< 13 > 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された、前記< 1 >～前記< 6 >のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜又は請求項7～請求項12のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータとを備え、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池である。

< 14 > 前記< 1 >～前記< 6 >のいずれか1つに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法であって、ポリオレフィン1～35質量部と、揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒65～99質量部とを、190～220℃で溶融混練して、ポリオレフィン溶液を調製する工程（延伸工程）と、

前記ポリオレフィン溶液を前記ポリオレフィンの融点以上かつ融点+60℃以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程（押出工程）と、

前記ゲル状組成物から揮発性溶媒を除去する工程（第1の溶媒除去工程）と、

前記ゲル状組成物を延伸する工程（延伸工程）と、

前記ゲル状組成物中から前記不揮発性溶媒を除去する工程（第2の溶媒除去工程）と、を有するポリオレフィン微多孔膜の製造方法である。

[0177] 日本出願2010-068117、日本出願2010-068118、及び日本出願2010-068119の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶化度が60～85%であり、
タイ分子体積分率が0.7～1.7%であるポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項2] 前記タイ分子体積分率が0.7～1.5%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] ポリオレフィンの個数平均分子量が3万～8万である請求項1又は請求項2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項4] ポリオレフィンの主鎖の炭素原子1000個中に含まれる短鎖分岐数が1～5個である請求項1～請求項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] 重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンと、密度0.942 g/cm³以上の高密度ポリエチレンとを含むポリオレフィンからなる請求項1～請求項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] ポリオレフィン1～35質量部と、揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒65～99質量部とを、190～220℃で熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製する工程と、前記ポリオレフィン溶液を前記ポリオレフィンの融点以上かつ融点+60℃以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程と、前記ゲル状組成物から前記揮発性溶媒を除去する工程と、前記ゲル状組成物を延伸する工程と、前記ゲル状組成物中から前記不揮発性溶媒を除去する工程とを経て製造された請求項1～請求項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] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜と、
前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層と、

を備えた非水系二次電池用セパレータ。

[請求項8] 前記耐熱性樹脂が、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、及びセルロースからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項7に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項9] 前記耐熱性多孔質層は、更に、無機フィラーを含む請求項7又は請求項8に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項10] 前記無機フィラーは、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくとも一方である請求項9に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項11] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜と、

前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ、フッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、

を備えた非水系二次電池用セパレータ。

[請求項12] 前記フッ化ビニリデン系樹脂は、(i) ポリフッ化ビニリデン、及び、(ii) フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、及びエチレンの少なくとも1種と、を少なくとも共重合させた共重合体からなる群より選ばれる請求項11に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項13] 正極と、

負極と、

前記正極及び前記負極の間に配置された、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜又は請求項7～請求項12のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータと、

を備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水系二次電池。

[請求項14] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔

膜の製造方法であって、

ポリオレフィン 1 ～ 35 質量部と、揮発性溶媒及び不揮発性溶媒からなる混合溶媒 65 ～ 99 質量部とを、190 ～ 220℃で熔融混練して、ポリオレフィン溶液を調製する工程と、

前記ポリオレフィン溶液を前記ポリオレフィンの融点以上かつ融点 + 60℃以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程と、

前記ゲル状組成物から前記揮発性溶媒を除去する工程と、

前記ゲル状組成物を延伸する工程と、

前記ゲル状組成物中から前記不揮発性溶媒を除去する工程と、
を有するポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/26(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B27/30(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)

C08J9/00-9/42, H01M2/14-2/18

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-024463 A (Teijin Solufill Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0001], [0036] to [0047] (Family: none)	1-6, 13, 14 7-12
X Y	JP 2006-111712 A (Teijin Solufill Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; paragraphs [0001], [0042] to [0047] (Family: none)	1-6, 13, 14 7-12
X Y	JP 2004-051772 A (Teijin Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; paragraphs [0002], [0016], [0024] to [0034] (Family: none)	1-6, 13, 14 7-12

☒ 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
11 April, 2011 (11.04.11)Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-072383 A (Teijin Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0022] to [0033] (Family: none)	1, 2, 14
Y	WO 2008/156033 A1 (Teijin Ltd.), 24 December 2008 (24.12.2008), claims & JP 4364940 B & US 2010/0173187 A & EP 2169743 A1 & CN 101689624 A & KR 10-2010-0038196 A	7-10
Y	JP 2006-019082 A (Nitto Denko Corp.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims (Family: none)	11, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/26(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B27/30(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（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, H01M2/14-2/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-024463 A（帝人ソルフィル株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲, [0001], [0036]-[0047]（ファミリーなし）	1-6, 13, 14 7-12
X Y	JP 2006-111712 A（帝人ソルフィル株式会社）2006.04.27, 特許請求の範囲, [0001], [0042]-[0047]（ファミリーなし）	1-6, 13, 14 7-12
X Y	JP 2004-051772 A（帝人株式会社）2004.02.19, 特許請求の範囲, [0002], [0016], [0024]-[0034]（ファミリーなし）	1-6, 13, 14 7-12

☒ 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

1 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

一宮 里枝

4 J

3 4 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-072383 A (帝人株式会社) 2007.03.22, 特許請求の範囲, [0022]-[0033] (ファミリーなし)	1, 2, 14
Y	WO 2008/156033 A1 (帝人株式会社) 2008.12.24, 請求の範囲 & JP 4364940 B & US 2010/0173187 A & EP 2169743 A1 & CN 101689624 A & KR 10-2010-0038196 A	7-10
Y	JP 2006-019082 A (日東電工株式会社) 2006.01.19, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	11, 12