

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121630 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01G 11/52 (2013.01)
H01G 9/02 (2006.01) H01G 11/84 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051786
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 22 日(22.01.2016)
- (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 2015-016348 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP). J N C 石油化学株式会社(JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂本 和之(SAKAMOTO Kazuyuki); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 福田 浩一(FUKUDA Hirokazu); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 榎本 信雄(ENOKI Nobuo); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 伊藤 慎吾(ITUO Shingo); 〒

2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MULTILAYERED HEAT-RESISTANT SEPARATOR ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 多層耐熱セパレータ材およびその製造方法

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a multilayered heat-resistant separator element having minimized warpage and curling. The present invention is a multilayered heat-resistant separator element obtained by laminating an inorganic heat-resistant layer on at least one surface of a substrate film comprising a polyolefin porous membrane having an elongation of 2% or less when tensioned at 10N/mm² at 100°C, the curl height of the multilayered heat-resistant separator element not exceeding 10 mm. During manufacturing of the multilayered heat-resistant separator element, the inorganic heat-resistant layer is dried and solidified at a temperature of 80-120°C and a tensile force of 4-10 N/mm².

(57) 要約: 反りやカール発生が抑制された多層耐熱セパレータ材を提供することを目的とする。本発明は、100°Cにおいて10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下であるポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルムの少なくとも片面に無機耐熱層を積層してなる、カール高さが10mm未満である、多層耐熱セパレータ材である。上記多層耐熱セパレータ材の製造において、80~120°Cの温度下、かつ、4~10N/mm²の引張力下で無機耐熱層を乾燥・固化する。



WO 2016/121630 A1

明 細 書

発明の名称：多層耐熱セパレータ材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は多層耐熱セパレータ材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン製の微多孔膜は、分離膜、電池セパレータ、キャパシタなどに用いられている。中でも電池セパレータ用途は、近年のリチウムイオン電池の盛んな開発に伴い、注目されている。電池セパレータは、電解質の隔壁として機能する部材であると同時に、そのイオン透過性は電池の充放電能力に直結する機能である。

[0003] 近年、車輦や携帯端末に適した、リチウムイオン電池やニッケル水素電池などの、小型でエネルギー密度が高く、高出力で、耐久性や安全性の高い電池が求められている。このような電池では、電解質層を介してポリオレフィン製微多孔膜からなる電池セパレータとシート状電極とが、電池本体内部に積層または捲回された状態で、本体内部に配置される。

[0004] 電池内部の温度がポリオレフィンの溶融温度以上に高くなると、セパレータを構成するポリオレフィンが溶融してセパレータの孔が閉塞し、電極間のイオン移動が停止して電池機能は失われる。このシャットダウン動作は電池の発火や発煙を防ぐ重要な機能であり、イオン伝導性と並ぶセパレータの重要な機能である。ところが、このシャットダウン機能が十分でなく電池内部温度が150℃を超えて発火した事故例が報告されている。

[0005] そこで最近では、電池の耐熱性をさらに高めるために、セパレータに無機粒子層を被覆した多層耐熱セパレータ材の開発が進んでいる。多層耐熱セパレータ材は、ポリオレフィン製微多孔膜などの基材フィルムに無機粒子とバインダーを含む耐熱層材を塗布乾燥することにより製造される。

[0006] しかし、異種材料を積層して得られるセパレータ材に特有の問題が指摘されている。このような多層セパレータ材には日常的に、基材フィルムと耐熱

材層との収縮率の差によって「反り」や「カール」といったゆがみが生じることが問題となっている。

[0007] 特許文献1, 2には、無機物質を主成分とする耐熱層と、樹脂からなる基材を積層した場合のカールを防止する方法について記載されている。特許文献1には、基材フィルムと耐熱層の厚みを調節することによってカールを防止することが記載されている。特許文献2には、多層耐熱セパレータ材の特定部位に低空孔領域を設けることによってカールを防止することが記載されている。しかしながら、特許文献1, 2に記載された多層セパレータ材の基材は実質的にポリエチレン製微多孔膜であるため、特許文献1, 2に記載されたカール防止方法が適用できる多層セパレータ材は限られている。

[0008] 特許文献3に記載されているように、本発明の出願人は既にポリオレフィン製微多孔膜商品に無機フィラーを含む塗工液を塗布して耐熱層を形成して多層耐熱セパレータ材を製造することに成功している。しかし、特許文献3に記載された多層耐熱セパレータ材では、カール防止について検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2012/176669号パンフレット

特許文献2：国際公開第2013/031012号パンフレット

特許文献3：国際公開第2014/030507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

[0010] このように、ポリオレフィン製基材フィルムに耐熱層を設けた多層耐熱セパレータ材のカールの発生を抑える方法は、未だ十分に検討されていない。そこで本発明の発明者は、ポリオレフィン製基材フィルムを用い、確実に反りやカール発生が抑制された多層耐熱セパレータ材について、鋭意検討した。

課題を解決するための手段

[0011] その結果、基材として特定のポリオレフィン製微多孔膜を選択し、かつ、特定の条件下で耐熱層を形成させることによって、多層耐熱セパレータ材の反りやカールが顕著に抑制されることを見出した。

[0012] すなわち本発明は以下のものである。

(発明1) 100℃において10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下であるポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルムの少なくとも片面に無機耐熱層を積層してなり、上記基材フィルムの厚みが10～30μm、上記無機耐熱層の1層の厚みが1～5μmであって、以下の方法(a)により測定したカール高さが10mm未満である、多層耐熱セパレータ材。

カール高さの測定方法(a)：多層耐熱セパレータ材から切り出した長さ方向30cm×幅方向20cmの長方形のサンプルを25℃雰囲気下に24時間静置した後、収縮した表面側が上面になるように水平な台に置き、サンプルの四隅の台からの高さ(mm)を測定し、4つの高さ(mm)の平均値(mm)をカール高さ(mm)として算出する。

(発明2) ポリオレフィン製微多孔膜が、ポリオレフィンを冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法により微多孔化して得られるポリオレフィン製微多孔膜である、発明1の多層耐熱セパレータ材。

(発明3) ポリオレフィン製微多孔膜が、MFR(JIS K 6758、230℃、荷重21.18N)が0.1～1.0g/10分、融点が150～170℃の、エチレン、炭素数4～8のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含んでよいプロピレン重合体である、発明1または2の多層耐熱セパレータ材。

(発明4) 無機耐熱層がアルミナとバインダーを含む、発明1～3のいずれかの多層耐熱セパレータ材。

(発明5) 以下の工程を含む、多層耐熱セパレータ材の製造方法。

(工程1) 100℃において10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下である、厚みが10～30μmのポリオレフィン製微多孔膜を製造する工

程。

(工程2) 工程1で得られたポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルムの少なくとも片面に、無機耐熱粒子とバインダーとを含む無機耐熱層剤を塗工する工程。

(工程3) 工程2で得られたフィルムを、80～120℃の温度下、かつ、4～10N/mm²の引張力下で乾燥させて、無機耐熱層剤を乾燥する工程。

(発明6) 工程1で、冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法によってポリオレフィンを微多孔膜化する、発明5の多層耐熱セパレータ材の製造方法。

(発明7) 工程1で、冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法によってMFR(JIS K 6758、230℃、荷重21.18N)が0.1～1.0g/10分、融点が150～170℃の、任意にエチレン、炭素数4～8の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含んでよいプロピレン重合体を微多孔膜化する、発明5または6の多層耐熱セパレータ材の製造方法。

(発明8) 工程2でアルミナとバインダーを含む無機耐熱層剤を使用する、発明5～7のいずれかの多層耐熱セパレータ材の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明の多層耐熱セパレータのカールは実用上問題のない範囲に抑えられている。上記工程3を終了した多層耐熱セパレータ材を平台上で25℃で平台上に24時間保管した場合、カール発生によって上記セパレータ材の端部が台の表面から持ち上がったとしても、長さ方向30cm×幅方向20cmの長方形のサンプルにおいて、持ち上がり分(台表面から端部までの高さ)は10mm以下に抑えられている。このようなカール発生が抑えられた多層耐熱セパレータ材は、電池セパレータ材に加工する際に実質的に問題がなく、電池性能に支障を与えない。

発明を実施するための形態

[0014] [多層耐熱セパレータ材]

本発明の多層耐熱セパレータ材は、100℃において10N/mm²で引張

したときの伸びが2%以下であるポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルム of の少なくとも片面に無機耐熱層を積層してなり、上記基材フィルムの厚みが10～30 μm 、上記無機耐熱層の1層の厚みが1～5 μm であって、以下の方法（a）により測定したカール高さが10 mm未満である。

カール高さの測定方法（a）：多層耐熱セパレータ材から切り出した長さ方向30 cm×幅方向20 cmの長方形のサンプルを25℃雰囲気下に24時間静置した後、収縮した表面側が上面になるように水平な台に置き、サンプルの四隅の台からの高さ（mm）を測定し、4つの高さ（mm）の平均値（mm）をカール高さ（mm）として算出する。

[0015] [基材フィルム]

本発明で用いる基材フィルムはポリオレフィン製微多孔膜である。ポリオレフィン is オレフィン類を主体とするモノマーを重合して得られる重合体である。オレフィン類としては、炭素数2～10の直鎖状オレフィン類が代表的である。これらと共に、2-メチルプロペン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数4～8の分岐状オレフィン類、スチレン類、ジエン類を併用することができる。代表的なポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレンと称される重合体である。ポリエチレンはエチレン単独重合体かあるいはエチレンと炭素数3～8の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含むモノマーとを共重合して得られる重合体である。ポリプロピレンは、プロピレン単独重合体か、あるいは、プロピレンと、エチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含むモノマーとを共重合して得られる重合体である。

[0016] 本発明で用いる基材フィルムの原料としては、高結晶性で高融点のポリプロピレンが好ましい。特に好ましいポリプロピレンは、メルトマスフローレイト（MFR、JIS K6758（230℃、21.18 N）に準拠した条件で測定）が0.1～1.0 g/10分で、融点が150～170℃の、エチレンおよび炭素数4～8の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含んでよい、プロピレンの重合体である。上記モノマーの含有量は、基

材フィルムが所定の伸び条件を満足する限り、いかなる範囲にあってもよい。

[0017] 本発明で用いる基材フィルムは、特定の伸び条件を満たす。すなわち、基材フィルムからなる試験片を100℃において引張試験機を用いて10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下の範囲にある。伸び(%)は以下の式で求められる。

[0018] 伸び(%) = [(引張後の試験片の長さ(mm)) - (初期の試験片の長さ(mm))] / (初期の試験片の長さ(mm)) × 100

[0019] 本発明の微多孔膜の原料には、結晶核剤や充填剤などの添加剤を配合することができる。添加剤の種類や量は、上記伸びの条件を満たし、セパレータ材の基材に必要な多孔性を損なわない範囲であれば、制限はない。

[0020] [基材フィルムの製造]

本発明で用いる基材フィルムは、上述の伸び条件を満たすポリオレフィン製微多孔膜であれば、いかなるものでもよい。このような基材フィルムとしては、有機溶媒を用いないためコスト面で有利な、いわゆる乾式法によって製造されたポリオレフィン製微多孔膜が好ましい。そのようなポリオレフィン製微多孔膜としては、以下の製膜工程、熱処理工程、冷延伸工程、温延伸工程、弛緩工程を含む乾式法で製造された、空孔率が45%以上の微多孔膜が特に好ましい。

[0021] (製膜工程)

原料を押出成形して原反フィルムを製膜する工程である。原料ポリオレフィンを押出機に供給し、原料ポリオレフィンをその融点以上の温度で熔融混練し、押出機の先端に取り付けたダイスから原料のポリオレフィンからなるフィルムを押出す。使用される押出機は限定されない。押出機としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機のいずれもが使用可能である。使用されるダイスはフィルム成形に用いられるものであれば、いずれも使用できる。ダイスとしては、例えば、各種T型ダイス使用することができる。原反フィルムの厚みや形状は特に限定されない。好ましくは、ダイス

リップクリアランスと原反フィルム厚さの比（ドラフト比）は100以上、さらに好ましくは150以上である。好ましくは、原反フィルムの厚みは10～200 μ m、さらに好ましくは15～100 μ mである。

[0022] （熱処理工程）

製膜工程を終えた原反フィルムを熱処理する工程である。原料ポリオレフィンの融点よりも5～65℃、好ましくは10～25℃低い温度で、原反フィルムに長さ方向の一定の張力を加える。好ましい張力は、原反フィルムの長さが1.0倍を超え1.1倍以下となる大きさである。

[0023] （冷延伸工程）

熱処理工程を終えた原反フィルムを比較的低い温度で延伸する工程である。延伸温度は-5℃～45℃、好ましくは5℃～30℃である。延伸倍率は、長さ方向に1.0～1.1、好ましくは1.00～1.08、さらに好ましくは1.02以上1.05未満である。ただし、延伸倍率は1.0倍より大きい。延伸手段は制限されない。ロール延伸法、テンター延伸法などの公知の手段が使用できる。延伸の段数は任意に設定できる。1段延伸でもよく、複数のロールを経て2段以上の延伸を行ってもよい。冷延伸工程で、原反フィルムを構成するポリプロピレン系重合体の分子が配向する。その結果、分子鎖が密なラメラ部と、ラメラ間の分子鎖が疎な領域（クレーズ）とを有する延伸フィルムが得られる。

[0024] （温延伸工程）

冷延伸工程を終えた延伸フィルムを比較的高い温度で延伸する工程である。延伸温度はポリプロピレン系重合体の融点よりも5～65℃低い温度、好ましくは原料ポリオレフィンの融点よりも10～45℃低い温度である。延伸倍率は、長さ方向に1.5～4.5倍、好ましくは2.0～4.0倍である。延伸手段は制限されない。ロール延伸法、テンター延伸法などの公知の手段が使用できる。延伸の段数は任意に設定できる。1段延伸でもよく、複数のロールを経て2段以上の延伸を行ってもよい。温延伸工程で冷延伸工程で生じたクレーズが引き延ばされ、空孔が発生する。

[0025] (弛緩工程)

温延伸工程を終えた延伸フィルムの収縮を防ぐためにフィルムを弛緩させる工程である。弛緩温度は、温延伸の温度よりもやや高い温度であり、0～20℃高い温度が一般的である。弛緩の度合いは、弛緩工程を終えた延伸フィルムの長さが最終的に0.7～1.0倍になるように調整される。こうして本発明で用いる基材フィルムが完成する。最終的な基材フィルムの厚みは15～30μm、好ましくは15～25μmである。

[0026] [基材フィルムの伸び]

本発明で用いる基材フィルムは、特定の伸び条件を満たす。すなわち、基材フィルムからなる試験片を100℃において引張試験機を用いて10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下の範囲にある。伸び(%)は以下の式で求められる。

[0027]
$$\text{伸び}(\%) = \left[(\text{引張後の試験片の長さ}(\text{mm})) - (\text{初期の試験片の長さ}(\text{mm})) \right] / (\text{初期の試験片の長さ}(\text{mm})) \times 100$$

[0028] [無機耐熱層]

上記基材フィルムの少なくとも片面に無機耐熱層が形成される。無機耐熱層は、無機耐熱粒子、バインダー、溶媒を含む無機耐熱層剤を基材フィルムに塗布し、塗工液を乾燥・固化させることによって形成される。

[0029] 無機耐熱粒子としては、一次粒子径が5～100nmの、融点が200℃以上であり、絶縁性が高く、電気化学的に安定な無機物を用いる。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、チタン酸バリウムなどの金属酸化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物類、ベーマイト、タルク、カオリン、ゼオライト、アパタイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウムなどの粘土系鉱物類が用いられる。複数の無機耐熱粒子からなる混合物も用いることができる。好ましい無機耐熱粒子はアルミナ、シリカ、チタニア、ベーマイトである。

[0030] バインダーは基材と無機耐熱粒子との結着剤として機能する。バインダーとしては、ポリオレフィン、フッ素含有樹脂、ゴムあるいはエラストマー、セルロース類、水溶性樹脂など、様々な樹脂を使用することができる。好ましいバインダーは、ポリテトラフルオロエチレン類（PTFE）、ポリフッ化ビニル類（PVDF）である。

[0031] 無機耐熱粒子とバインダーの量割合（無機耐熱粒子：バインダー、重量比）は、一般的には40：60～98：2の範囲にあり、好ましくは50：50～95：5、より好ましくは60：40～90：10の範囲にある。

[0032] 無機耐熱層剤には、通常、溶媒を添加する。溶媒としては、水またはアセトン、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などの極性有機溶媒を使用することができる。

[0033] 上記無機耐熱層剤には、無機耐熱粒子とバインダーの他に、必要に応じて分散剤、抗菌剤、防かび剤などの添加剤も配合することができる。

[0034] 上述のような無機耐熱粒子、バインダー、溶剤、添加剤などの原料を、混合、攪拌して無機耐熱層剤を調整する。無機耐熱粒子が無機耐熱層剤中に均一に分散する限り、混合、攪拌の手段は制限されない。通常はホモジナイザーやビーズミル、及びジェットミルを用いる。

[0035] [多層耐熱セパレータ材の製造方法]

本発明の多層耐熱セパレータ材の製造方法は、以下の工程1～3を含む。

(工程1)

100℃において10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下である、厚みが10～30μmのポリオレフィン製微多孔膜を製造する工程である。ポリオレフィン製微多孔膜の原料とその製造方法は、上述の通りである。

[0036] (工程2)

工程1で得られたポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルムの少なくとも片面に、無機耐熱粒子とバインダーとを含む無機耐熱層剤を塗工する工程である。塗工手段は限定されない。例えば、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター、ナイフコーターなど、液状物を平面フ

ィルム状に塗布する手段であればいずれも用いることができる。工程2では、基材フィルムの一つの面に設けられた無機耐熱層剤の厚みが1～5 μm 、好ましくは1.5～4.0 μm になるように、無機耐熱層剤を塗工する。

[0037] (工程3)

工程2で得られたフィルムを、80～120℃の温度下、かつ、4～10 N/ mm^2 の引張力下で乾燥させて、無機耐熱層剤を乾燥する工程である。乾燥に伴い、無機耐熱層剤が固化して無機耐熱層を形成する。工程3を終了すると、1層の厚みが1～5 μm 、好ましくは1.5～4 μm の無機耐熱層が形成される。こうして本発明の多層耐熱セパレータ材が完成する。

[0038] (工程4)

完成した多層耐熱セパレータ材の巻取り工程である。通常、工程3の後に行う。工程3で得られた本発明の多層耐熱セパレータ材はロールに巻き取られて、包装、出荷まで保管される。通常、数十mから数百mの長さのフィルムが1つのロール芯に巻き取られる。

実施例

[0039] (基材フィルムAの製造)

原料として、JIS K6758 (230℃、21.18N) に従い測定したメルトマスフローレイト (MFR) が0.5 g/10分、融点が165℃のプロピレン重合体を使用した。

(1) 単軸押出機で溶融混練した原料をドラフト比206でTダイから押し出し、厚さ17 μm の原反フィルムを製造した。

(2) 次に、原反フィルムを150℃で熱処理した。

(3) 原反フィルムを30℃で長さ方向に1.03倍に冷延伸した。

(4) 延伸ヒータ温度を230℃に維持し、工程3で得られた延伸フィルムを長さ方向に2.8倍に温延伸した。

(5) 得られた延伸フィルムの長さが0.88倍になるように弛緩させた。こうして空孔率が45%を超える微多孔膜が得られた。得られた微多孔フィルムを、基材フィルムAとして後述の実施例、比較例に用いた。

[0040] (基材フィルムAの伸び)

得られた微多孔フィルムから、(フィルム長さ(MD)方向 120 mm) × (フィルム幅(TD)方向 10 mm) の帯状試験片を5枚切り出した。100℃恒温槽中で島津製作所製引張試験機(オートグラフ AGS-X)を用いて、試験片1枚に引張力を負荷した。引張条件は、初期チャック間距離: 50 mm、引張速度: 50 mm/分、引張方向: 試験片MD方向、最大引張力: 10 N/mm² (フィルム断面積あたりの引張力) とした。引張力が10 N/mm²になった時点での試験片のMD方向の長さ(MD-max) (mm) と引張前の試験片のMD方向の長さ(120 mm)を用いて、以下の式により試験片の伸び(%)を算出した。

$$\text{伸び}(\%) = ((\text{MD-max}) - 120) \div 120 \times 100$$

5枚の試験片について上と同じ手順で伸び(%)を求めた。5つの試験片の伸び(%)の平均値を基材フィルムAの伸び(%)として算出した。基材フィルムAの伸びは1.7%であった。

[0041] (基材フィルムBの製造)

原料として、JIS K6758 (230℃、21.18 N) に従い測定したメルトマスフローレイト(MFR)が1.5 g/10分、融点が158℃のプロピレン重合体を使用した。

(1) 単軸押出機で熔融混練した原料をドラフト比205でTダイから押出し、厚さ22 μmの原反フィルムを製造した。

(2) 次いで、原反フィルムを150℃で熱処理した。

(3) 原反フィルムを30℃で長さ方向に1.07倍に冷延伸した。

(4) 延伸ヒータ温度を175℃に維持し、得られた延伸フィルムを長さ方向に3.2倍に温延伸した。

(5) 得られた延伸フィルムの長さが0.88倍になるように弛緩させた。こうして空孔率が45%を超える微多孔膜が得られた。得られた微多孔フィルムを、比較用基材フィルムBとして後述の比較例に用いた。

[0042] (基材フィルムBの伸び)

基材フィルムAと同じ手順で基材フィルムBの伸びを求めたところ、2.4%であった。

[0043] (無機耐熱層剤Cの製造)

無機耐熱粒子として Al_2O_3 (日本アエロジル (株) 社製 AEROXIDE AluC)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (アルケマ (株) 社製 Kyners HSV 500) を用いた。まず溶媒であるN-メチルピロリドン (NMP) に無機耐熱粒子 (重量濃度9%) とバインダー (重量濃度3%) を加え、ディスパーを用いて回転数500rpmにて1時間攪拌を実施した。更に、得られたスラリーを高圧処理装置 (吉田機械興業 (株) 製 Nanovater) を用いて200MPaの処理圧にて1回処理を行い混合、無機耐熱粒子とバインダーが均一に分散した無機耐熱層剤Cを得た。

[0044] (実施例1)

(工程1) 上述の通り、基材フィルムAを製造した。

(工程2) 基材フィルムAの片面に無機耐熱層剤Cをグラビアコーターで塗工した。塗工された無機耐熱層剤の厚みは4 μm であった。

(工程3) 無機耐熱層剤が塗工された基材フィルムに張力4.4N/mm²を与えて温度95℃の乾燥炉中で搬送し、無機耐熱層剤を乾燥・固化した。こうして本発明の方法の多層耐熱セパレータ材が得られた。以下の方法でこの多層耐熱セパレータ材のカール発生を評価した。

工程1～3の条件、カール発生の評価結果を、表1に示す。

[0045] (カール発生の評価方法)

多層耐熱セパレータ材から (長さ (MD) 方向30cm) × (幅 (TD) 方向20cm) の長方形の試験片を切り出した。試験片を25℃雰囲気にて24時間静置した。その後、試験片のいずれの面が収縮してカールが発生しているかを目視判定した。収縮した面が上面になるように試験片を水平な台に置き、サンプルの四隅を台から離れた。すなわち横から見て試験片が台の上で谷型にカールしている状態とした。4隅それぞれの台からの高さ (mm) を測定した。高さ (mm) は、小数点以下を四捨五入した整数値とした。(例

えば一つの隅の台からの高さが0.1 mmの場合には、0 mmを高さの値とする。)最後に、4つの高さ(mm)の平均値(mm)をカール高さ(mm)として算出した。カール高さが10 mm以上の場合には不合格品と判定する。

[0046] (実施例2～9)

実施例1の工程1～3の条件を変更して本発明の多層耐熱セパレータ材を製造した。それぞれの工程1～3の条件、カール発生の評価結果を、表1に示す。

[0047] (比較例1～9)

実施例1の工程1～3の条件を変更して比較用の多層耐熱セパレータ材を製造した。それぞれの工程1～3の条件、カール発生の評価結果を、表1に示す。

[0048]

[表1]

		工程1		工程2		工程3		カール高さ (mm)
		基材 フィルム	基材 フィルム 厚み (μm)	無機 耐熱層剤	無機 耐熱層剤 層厚み (μm)	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	張力 (N/mm^2)	
実施例	1	A	16.0	C	4.0	95	4.4	2
実施例	2	A	16.0	C	2.7	95	7.3	2
実施例	3	A	20.6	C	3.4	90	5.3	4
実施例	4	A	20.0	C	2.8	90	6.0	9
実施例	5	A	20.0	C	2.5	90	7.3	9
実施例	6	A	20.0	C	3.5	95	5.0	2
実施例	7	A	21.0	C	2.8	95	5.4	0
実施例	8	A	20.0	C	3.0	100	5.5	9
実施例	9	A	20.0	C	3.0	100	6.5	4
比較例	1	A	15.0	C	2.5	80	14.8	不合格
比較例	2	A	20.0	C	4.0	90	12.7	不合格
比較例	3	B	18.0	C	2.6	80	8.3	不合格
比較例	4	B	18.0	C	2.7	80	13.9	不合格
比較例	5	B	18.0	C	5.0	90	6.1	不合格
比較例	6	B	18.0	C	4.8	90	6.7	不合格
比較例	7	B	18.0	C	2.8	100	4.4	不合格
比較例	8	B	18.0	C	2.5	100	5.6	不合格
比較例	9	B	18.0	C	2.6	100	6.4	不合格

[0049] 工程1で基材フィルムAを用い、かつ、工程2で、80～120 $^{\circ}\text{C}$ の温度下、4～10 N/mm^2 の引張力下で乾燥した実施例1～9では、カール発生が実質的にないか、あっても実用上問題がない10mm未満に抑えられている。これに対して工程1で基材フィルムBを用いるか、あるいは工程2の乾燥条件が規定外であった比較例1～9では、10mm以上のカール高さが発

生し、実用的に問題がある。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明によって、多層耐熱セパレータ材のカール発生を防止することができる。本発明のカール発生が抑えられた多層耐熱セパレータ材は、電池組立工程や電池性能に有利である。本発明の多層耐熱セパレータ材は、優れた電池セパレータ材として期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] 100℃において10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下であるポリオレフィン製微多孔膜からなる基材フィルムの少なくとも片面に無機耐熱層を積層してなり、上記基材フィルムの厚みが10～30μm、上記無機耐熱層の1層の厚みが1～5μmであって、以下の方法（a）により測定したカール高さが10mm未満である、多層耐熱セパレータ材。
- カール高さの測定方法（a）：
- 多層耐熱セパレータ材から切り出した長さ方向30cm×幅方向20cmの長方形のサンプルを25℃雰囲気下に24時間静置した後、収縮した表面側が上面になるように水平な台に置き、サンプルの四隅の台からの高さ（mm）を測定し、4つの高さ（mm）の平均値（mm）をカール高さ（mm）として算出する。
- [請求項2] ポリオレフィン製微多孔膜が、ポリオレフィンを冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法により微多孔化して得られるポリオレフィン製微多孔膜である、請求項1に記載の多層耐熱セパレータ材。
- [請求項3] ポリオレフィン製微多孔膜が、MFR（JIS K 6758、230℃、荷重21.18N）が0.1～1.0g/10分、融点が150～170℃の、エチレン、炭素数4～8のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含んでよいプロピレン重合体である、請求項1または2に記載の多層耐熱セパレータ材。
- [請求項4] 無機耐熱層がアルミナとバインダーを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層耐熱セパレータ材。
- [請求項5] 以下の工程を含む、多層耐熱セパレータ材の製造方法。
- （工程1）100℃において10N/mm²で引張したときの伸びが2%以下である、厚みが10～30μmのポリオレフィン製微多孔膜を製造する工程。
- （工程2）工程1で得られたポリオレフィン製微多孔膜からなる基材

フィルムの少なくとも片面に、無機耐熱粒子とバインダーとを含む無機耐熱層剤を塗工する工程。

(工程3) 工程2で得られたフィルムを、80～120℃の温度下、かつ、4～10N/mm²の引張力下で乾燥させて、無機耐熱層剤を乾燥する工程。

[請求項6] 工程1で、冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法によってポリオレフィンを微多孔膜化する、請求項5に記載の多層耐熱セパレータ材の製造方法。

[請求項7] 工程1で、冷延伸工程と温延伸工程を含む乾式法によってMFR (JIS K 6758、230℃、荷重21.18N) が0.1～1.0g/10分、融点が150～170℃の、任意にエチレン、炭素数4～8の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種を含んでよいプロピレン重合体を微多孔膜化する、請求項5または6に記載の多層耐熱セパレータ材の製造方法。

[請求項8] 工程2でアルミナとバインダーを含む無機耐熱層剤を使用する、請求項5～7のいずれか1項に記載の多層耐熱セパレータ材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16, H01G9/02, H01G11/52, H01G11/84

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	WO 2013/031012 A1 (Toyota Motor Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; examples (Family: none)	1-2, 4 3, 5-8
A	JP 2014-222563 A (JNC Corp.), 27 November 2014 (27.11.2014), claims; examples & WO 2013/035381 A1	1-8
A	JP 11-238497 A (Viskase Corp.), 31 August 1999 (31.08.1999), claims; examples & US 5942354 A claims; examples & CA 2252143 A1	1-8

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/051786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-182084 A (Toyota Motor Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)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. H01M2/16, H01G9/02, H01G11/52, H01G11/84

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 A	WO 2013/031012 A1（トヨタ自動車株式会社）2013.03.07, 特許請求の範囲、実施例等 （ファミリーなし）	1-2, 4 3, 5-8
A	JP 2014-222563 A（JNC株式会社）2014.11.27, 特許請求の範囲、実施例等 & WO 2013/035381 A1	1-8

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 6

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）

神野 将志

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

4 X

3 3 4 5

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
A	JP 11-238497 A (ビスケイス・コーポレイション) 1999.08.31, 特許請求の範囲、実施例等 & US 5942354 A, claims, examples & CA 2252143 A1	1-8
A	JP 2012-182084 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.09.20, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-8