

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176880 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) H01M 50/414 (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01M 8/0239 (2016.01) H01M 50/431 (2021.01)
H01M 8/0245 (2016.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 8/106 (2016.01) H01M 50/489 (2021.01)
H01M 8/1062 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010063
- (22) 国際出願日: 2023年3月15日(15.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-043407 2022年3月18日(18.03.2022) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久万 琢也 (KUMA Takuya); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 下川床 遼 (SHIMOKAWATOKO Haruka); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 西村 直哉 (NISHIMURA Naoya); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP). 中嶋 龍太 (NAKASHIMA Ryota); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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: POLYOLEFIN MICROPOROUS FILM, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND FILTER

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

(57) Abstract: This polyolefin microporous film was analyzed using polarized Raman spectroscopy to measure orientation parameters in the MD direction and the TD direction. The measurements were performed at a spacing of 15 μm , with 10 points each, for a total of 100 locations in both the MD and TD directions. When the standard deviation of the orientation parameter measurement values at the 100 locations in the MD direction is Lms, and the standard deviation of the orientation parameter measurement values at the 100 locations in the TD direction is Lts, at least one among Lms and Lts is 0.02 to 0.15, and the polyolefin microporous film has a puncture strength of at least 0.4 N/ μm . Provided is a polyolefin microporous film having excellent safety and heat resistance when used as a battery separator.

(57) 要約: 偏光ラマン分光法を用いてMD方向、TD方向にそれぞれ15 μm 間隔で10点ずつ合計100カ所のMD方向およびTD方向の配向パラメータを測定し、MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLms、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLtsとした際、LmsとLtsの少なくとも一方が0.02以上0.15以下であり、突刺強度が0.4 N/ μm 以上であるポリオレフィン微多孔膜。電池用セパレータとして用いたとき安全性、耐熱性に優れたポリオレフィン微多孔膜を提供する。

WO 2023/176880 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリオレフィン微多孔膜、非水電解液二次電池およびフィルター

技術分野

[0001] 本発明は、物質の分離、選択透過等に用いられる分離膜、およびアルカリ電池、リチウム二次電池、燃料電池、コンデンサー等電気化学反応装置の隔離材等として広く使用されているポリオレフィン微多孔膜に関する。また、本発明は、非水電解液二次電池、フィルターおよびろ過ユニットに関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータなどとして用いられている。特にノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどに広く使用されるリチウムイオン電池用のセパレータとして好適に使用されている。その理由は、ポリオレフィン微多孔膜が優れた膜の機械強度やシャットダウン特性を有していることが挙げられる。特に、リチウムイオン二次電池において、近年は車載用途を中心に高エネルギー密度化、高容量化および高出力化を目指して開発が進められており、それに伴いセパレータへの安全性に対する要求特性も一層高いものとなってきている。

[0003] また、セパレータには電池が異常発熱した際の安全性を確保する機能も求められる。上述したシャットダウン温度はポリオレフィン微多孔膜が熔融して孔を目詰まりさせることで、電流を遮断する機能であり、シャットダウン温度は低い方が好ましい。一方で、シャットダウン後も電池内部の温度は一定時間上昇し続ける。シャットダウン温度よりも高温ではセパレータが穿孔し絶縁が保てなくなるメルトダウン現象が生じる場合があり、このメルトダウンが発生する温度（メルトダウン温度）は高いほど好ましい。

[0004] 近年リチウムイオン二次電池は電子機器の小型化や車載用途への展開を中心に電池の高容量化が進んでいる。電池の高容量化に伴い使用される電極材

料の熱安定性は低下する傾向にある。高容量電池に使用されるセパレータとしては、耐熱性を高めるために無機粒子とバインダーなどから成る耐熱多孔層をポリオレフィン微多孔膜上に設けた積層膜が現在広く用いられている。一方で積層膜はセパレータの熱収縮を防ぎ、電池端部で電極が露出してしまうようなケースに対しては抑止効果があるものの、セパレータの局所部分にピンホールが空くことでメルトダウンが生じる場合があり、積層膜においても更なるメルトダウン温度の向上が求められている。

[0005] 例えば特許文献1にはポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜と、ポリエチレン微多孔膜を積層することで、ポリエチレン微多孔膜の有するシャットダウン特性とポリプロピレン含有層の有する耐熱性を両立した二次電池用セパレータが記載されている。

[0006] また、特許文献2には、耐熱多孔層をコートする際の塗工性や巻き取り性に優れたポリオレフィン微多孔膜について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-321323号公報

特許文献2：特許第6879217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1記載の微多孔膜は、ポリエチレンよりも融点の高いポリプロピレンをブレンドすることで耐熱性は向上するものの、ポリエチレンとポリプロピレンの相分離構造により膜強度などセパレータとしての他の基本特性が損なわれる可能性がある。また、耐熱多孔層を微多孔膜上に設けた場合の耐熱性については言及されていない。

[0009] 特許文献2に記載の微多孔膜は、耐熱多孔層の塗工性は向上するものの、塗工後の積層膜の耐熱性については改善の余地があった。

[0010] 本発明の課題は、上記を解決することにある。すなわち耐熱多孔層を設け

て積層膜として電池用セパレータとして用いた場合、電池の異常発熱に対し高い安全性を付与することが可能であり、膜強度に優れることで電池の低抵抗化、高容量化が可能なポリオレフィン微多孔膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、次の構成を有する。

[I] 偏光ラマン分光法を用いてMD方向、TD方向にそれぞれ15 μ m間隔で10点ずつ合計100カ所のMD方向およびTD方向の配向パラメータを測定し、MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をL_{ms}、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をL_{ts}とした際、L_{ms}とL_{ts}の少なくとも一方が0.02以上0.15以下であり、突刺強度が0.4N/ μ m以上であるポリオレフィン微多孔膜。

[II] MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値をL_{ma}、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値をL_{ta}とした際、L_{ma}とL_{ta}が共に4.0以下である、[I]に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[III] 昇温速度5 $^{\circ}$ C/minの条件の熱機械分析測定(TMA測定)から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度-応力曲線において、MD方向の最大応力をP_{max}、150 $^{\circ}$ Cの応力をP₁₅₀とした時、P₁₅₀/P_{max} \geq 0.6である[I]または[II]に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[IV] ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC法)により測定されるポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、分子量100万以上1000万未満の成分の含有量が25質量%以上であり、かつ分子量1000万以上の成分の含有量が1.0質量%以下である、[I]~[III]のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

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

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

[V I I] [I] ~ [V] のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜、または [V I] に記載の積層体を用いた、非水電解液二次電池。

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

[I X] [V I I I] に記載のフィルターを用いたろ過ユニット。

発明の効果

[0012] 本発明によれば耐熱多孔層を設けて電池用セパレータとして用いた場合、電池の異常発熱に対し高い安全性を付与することが可能であり、透過性や膜強度に優れることで、電池の低抵抗化および高容量化が可能なポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、偏光ラマン分光法を用いてMD方向、TD方向にそれぞれ15 μ m間隔で10点ずつ合計100カ所のMD方向およびTD方向の配向パラメータを測定し、MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLms、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLtsとした際、LmsとLtsの少なくとも一方が0.02以上0.15以下であり、より好ましくは0.02以上0.13以下、さらに好ましくは0.02以上0.10以下である。配向パラメータとは、後述する測定方法により、結晶分子鎖の配向度合いをラマン分光測定によって算出した値で示す指標であり、この値が高いほど結晶分子鎖がより高度に配向していることを表している。また、パウチ型電池など、電池内でMD方向およびTD方向に張力がかかりにくい電池用のセパレータとして用いる場合は、LmsとLtsがいずれも0.02以上0.15以下であることが好ましく、より好ましくは0.02以上0.13以下、さらに好ましくは0.02以上0.12以下である。

[0014] LmsおよびLtsを0.15以下とすることにより、高温下におけるフ

ィルムの局所ムラが抑制され、耐熱多孔層を塗工後の耐熱性が向上するため好ましい。ムラ低減の観点からは、 Lms および Lts は小さいほど好ましいが、 0.02 未満とするためには、フィルムの延伸速度を低速にする必要があり生産性が低下する場合や、延伸温度を高温にする必要があり強度や透過性が低下し電池用セパレータとして使用できない場合があるため、 Lms および Lts は 0.02 以上である必要がある。さらに、フィルターとして用いた際に、 Lms および Lts が 0.15 以下であると、ろ過精度の局所ムラが解消され、ろ過抵抗を抑えながら、ろ過流量を多くすることが可能であり、好ましい。 Lms および Lts を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0015] なお、本発明においては、フィルムの製膜する方向に平行な方向を、製膜方向あるいは長手方向あるいはMD方向と称し、フィルム面内で製膜方向に直交する方向を幅方向あるいはTD方向と称する。また、製膜方向が不明なサンプルについては、偏光ラマン分光法を用いて面内方向の配向パラメータを 15° 刻みで 360° 分測定したとき、最も配向の高い方向をMD方向、その直交方向をTD方向とする。

[0016] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、単位厚みで換算した突刺強度が $0.4\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上である。より好ましくは $0.45\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.55\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上である。突刺強度が 0.4 N 以上であると、薄膜のセパレータとして使用しても捲回時や電池内の異物等による短絡が生じにくくなり、電池の安全性が向上できる。さらに、フィルターとして用いた際に、前記単位厚み換算突刺強度が $0.4\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上であると、高空孔率化および薄膜化がしやすくなり、ろ過抵抗を抑えながら、ろ過流量を多くすることが可能であり、好ましい。しかし、突刺強度の高強度化とシャットダウン温度の低温化がトレードオフとなる場合が多く、 $1\text{ N}/\mu\text{m}$ が好ましい。突刺強度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後

述する範囲内とすることが好ましい。

[0017] 近年、ポリオレフィン微多孔膜の片面または両面に無機粒子等を含有してなる耐熱層を設けた積層膜を電池用セパレータとして用いる場合があるが、耐熱層を設けても積層膜の耐熱性やメルトダウン温度が十分でない場合があった。発明者らは鋭意検討の結果、ポリオレフィン微多孔膜に微少な配向ムラが存在すると、高温下でムラが増幅され、微短絡が発生することによってメルトダウン温度が低下する場合があることを見出した。一方、耐異物性の向上には、ポリオレフィン微多孔膜の高強度化が必要であるが、高強度化のために大幅に高い延伸倍率で延伸すると配向パラメータのムラが大きくなるため、耐異物性と耐熱性の両立は困難であった。本発明のポリオレフィン微多孔膜では、原料組成や製膜条件を後述する範囲とすることにより、高突刺強度を有しながら配向パラメータのバラツキを低減させ、電池用セパレータとして用いた際に耐異物性と耐熱性を両立したものである。

[0018] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値を L_{ma} 、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値を L_{ta} とした際、 L_{ma} と L_{ta} が共に4.0以下であることが好ましい。 L_{ma} と L_{ta} は、より好ましくは3.8以下、さらに好ましくは3.6以下、最も好ましくは3.5以下である。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、原料組成や製膜条件を後述する範囲とすることにより、フィブリルをムラ無く均一に開孔させ、配向パラメータが小さくても高強度のポリオレフィン微多孔フィルムを得ることが可能となり、配向パラメータのムラも低減させることができる。 L_{ma} と L_{ta} を共に4.0以下とすることにより、高温下におけるフィルムの局所ムラが抑制され、耐熱多孔層を塗工後の耐熱性が向上するため好ましい。 L_{ma} および L_{ta} を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0019] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、JIS K 3832-1990に基づくパームポロメーターによる測定から得られる平均孔径と最大孔径の比

(平均孔径／最大孔径)が0.65以上であることが好ましい。より好ましくは0.67以上、さらに好ましくは0.69以上であり、特に好ましくは0.71以上である。また、(平均孔径／最大孔径)は0.9以下が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の(平均孔径／最大孔径)を上記範囲内とすることで、より均一な孔構造を有することを示し、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度を向上させることができる上に、孔の曲路率も低減するためイオン透過性も向上させることが可能である。さらに、フィルターとして用いた際に、(平均孔径／最大孔径)が0.75以上であると、フィルム面での孔径の分布が均一であるため、ろ過精度の向上が可能であり、好ましい。前記(平均孔径／最大孔径)を上記の分子量範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成や製膜条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0020] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が50nm以下であることが好ましい。平均孔径は、より好ましくは40nm以下、さらに好ましくは30nm以下、最も好ましくは25nm以下である。平均孔径が50nmを超えると、薄膜の高出力電池用セパレータとして使用した際にデンドライトによる微短絡が生じやすくなる場合がある。さらに、フィルターとして用いた際に、平均孔径が20nm以下であると、高精細なろ過が可能となるため好ましい。より好ましくは19nm以下、さらに好ましくは18nm以下である。上記観点からは平均孔径は小さいほど好ましいが、小さすぎるとイオンの透過性が不十分となり、電池の出力特性が低下する場合や、ろ過流量が低下する場合があるため、平均孔径の下限は10nm程度が好ましい。平均孔径を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0021] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が30%以上であることが好ましい。空孔率は、より好ましくは35%以上、さらに好ましくは37%以上であり、さらに好ましくは40%以上である。空孔率は、より好ましくは48%以上、さらに好ましくは50%以上である。空孔率を30%以上とすることでポリオレフィン微多孔膜の機械的強度とイオン透過性を維持できる

ため、電池用セパレータとして用いた時に電池の出力特性と安全性の維持が可能である。さらに、本発明のポリオレフィン微多孔膜をフィルターとして用いた際に、空孔率が45%以上であると、ろ過流量が向上するため好ましい。また空孔率は、60%以下であることがポリオレフィン微多孔膜の機械的強度の点から好ましい。空孔率を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜の原料組成を後述する範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0022] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、JIS P-8117:2009の王研式試験機法により測定される、 100 cm^3 の空気を通過させる際の透気抵抗度が厚み $1\ \mu\text{m}$ に換算して30秒以下であることが好ましい。透気抵抗度は、より好ましくは25秒以下、さらに好ましくは21秒以下である。透気抵抗度が30秒以下であると、イオン透過性を維持でき、電池用セパレータとして用いた際の出力特性が向上する。また、厚み $1\ \mu\text{m}$ 換算の透気抵抗度が5秒以上であることで、強度や耐熱性とのバランスにも優れる。厚み $1\ \mu\text{m}$ 換算の透気抵抗度を上記範囲とするには、微多孔膜の原料組成や積層構成を後述する範囲とし、また、ポリオレフィン微多孔膜製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

[0023] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みは、より好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以下である。厚みが $10\ \mu\text{m}$ を超えると、将来の高容量電池向けセパレータとして用いた際に十分な出力特性やエネルギー密度を得られない場合がある。上記観点から厚みは薄いほど好ましいが、安全性が低下したり、ハンドリングが困難になる場合があるため厚みの下限は $2\ \mu\text{m}$ 程度が好ましい。厚みは他の物性を悪化させない範囲内で、押出機の吐出量、製膜速度、延伸倍率、延伸温度などにより調整可能である。

[0024] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、昇温速度 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件の熱機械分析測定（TMA測定）から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度-応力曲線において、最大応力を P_{max} 、温度15

0°Cにおける応力を P_{150} とした時、 $P_{150}/P_{max} \geq 0.6$ であることが好ましい。より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、最も好ましくは0.8以上である。また、 P_{150}/P_{max} が0.95以下であることが好ましい。 P_{150}/P_{max} が上記範囲内であると、ポリオレフィン微多孔膜が熔融する温度でも分子鎖の絡み合いが保持され、形態を維持することが可能であり、ポリオレフィン微多孔膜上に耐熱層を積層した際に更なる耐メルトダウン特性の向上が可能となる。 P_{150}/P_{max} を上記の範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成および混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0025] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100質量%とした時に分子量1000万以上の成分量が1.0質量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.7質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.3質量%以下である。

[0026] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、全体の成分量を100質量%とした時に分子量100万以上1000万未満の成分量が25質量%以上であることが好ましい。より好ましくは27質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、最も好ましくは32質量%以上である。上限としては80質量%以下が好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。

[0027] ポリオレフィン微多孔膜の分子量1000万以上の成分量と分子量100万以上1000万未満の成分量を上記範囲内とすることで、微多孔膜全体を延伸初期から均一に延伸することが可能となる。これによって、 Lms や Lts を小さく制御可能となり、膜品位を維持したまま、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度を向上させ、また、未延伸部分が減りイオン透過性を向上させることができる。また、分子量100万以上1000万未満の成分量を

上記範囲内とすることで、高分子量成分がより均一となり、溶融後も形態維持しやすくなるため、耐メルトダウン耐性が向上しやすくなる。

[0028] 分子量1000万以上の成分量と分子量100万以上1000万未満の成分量を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成および混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0029] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により得られる、横軸を分子量、縦軸を検出強度としたポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、最大検出強度が分子量10万以上50万以下の領域に存在することが好ましい。

[0030] この最大検出強度は好ましくは分子量10万以上50万以下の領域、より好ましくは20万以上40万以下の領域、さらに好ましくは20万以上30万以下の領域に存在することが好ましい。

[0031] ポリオレフィン微多孔膜の分子量の最大検出強度を上記分子量範囲内とすることで、可塑剤との相溶性の高い比較的分子量の成分が多くなり、微多孔膜構造の骨格を形成する高分子量成分の可塑剤との相溶を促進するため、ポリオレフィン微多孔膜のフィルム外観等の膜品位を維持しつつ、機械的強度を向上させることが可能となる。

[0032] 前記分子量の最大検出強度を上記の分子量範囲内とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成および混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。

[0033] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ハフニウム元素を0.2ppm以上含有することが好ましい。ハフニウム元素含有量はより好ましくは0.5ppm以上、さらに好ましくは0.8ppm以上、最も好ましくは1.0ppm以上である。また、ハフニウム元素含有量は50ppm以下が好ましく、より好ましくは40ppm以下である。

[0034] ポリオレフィン微多孔膜のハフニウム元素含有量が上記範囲内であることで、電池性能に悪影響を与えることなく、ポリオレフィン微多孔膜の分子量分布を上述した範囲に調整しやすい。

- [0035] ポリオレフィン微多孔膜のハフニウム元素含有量を上記範囲とするには、ポリオレフィン微多孔膜に使用する原料やその組成および混練条件を後述する範囲とすることが好ましい。
- [0036] 本発明では、後述する特定のポリエチレンを原料に用いて、原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることで、電池用セパレータとして用いたとき安全性、耐熱性に優れたポリオレフィン微多孔膜を達成した。
- [0037] 次に本発明のポリオレフィン微多孔膜の原料について説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。
- [0038] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンを主成分とするフィルムである。ここで、本発明において「主成分」とは、特定の成分が全成分中に占める割合が50質量%以上であることを意味し、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは99質量%以上である。
- [0039] 本発明において原料として用いられるポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィンであることが好ましく、ポリオレフィン組成物であってもよい。ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられ、これらを2種類以上ブレンドして用いても良い。
- [0040] 本発明のポリオレフィン微多孔膜に用いる原料としては超高分子量ポリエチレン（UHPE）を少なくとも1種類含むことが好ましい。本発明のポリオレフィン微多孔膜の樹脂成分中の超高分子量ポリエチレンの割合は50質量%以上が好ましく、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。
- [0041] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体でもよいし、後述のように融点を低下させるために、他の α -オレフィンを含有する共重合体でもよい。他の α -オレフィンとしては例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンが挙

げられる。 α -オレフィンの存在や種類は、 C^{13} -NMRで測定することで確認できる。

[0042] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定から得られる重量平均分子量（ M_w ）が80万以上であることが好ましく、100万以上がより好ましく、120万以上がさらに好ましい。また、 M_w は200万以下が好ましく、150万以下がより好ましい。 M_w が上記範囲内であると、溶融混練によって分子量が調整された後も延伸応力が効率よく伝わり、ポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。

[0043] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、GPC測定から得られた分子量分布において、10万以上100万未満の領域と100万以上1000万以下の領域の二つの領域にピークを持つことが好ましい。低分子量側の範囲は10万以上50万以下がより好ましく、高分子量側の範囲は100万以上500万以下がより好ましい。上記両方の分子量範囲にピークがあることで、高強度化を促進するが、可塑剤と相溶しにくい高分子量成分を低分子量成分がサポートし、可塑剤と相溶しやすくすることが可能であり、品位と高強度化の両立が可能となる。

[0044] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、GPC測定から得られた分子量分布において、分子量300万における検出強度をK300、分子量700万における検出強度をK700としたとき、その比： $K300/K700$ が2.0以上であることが好ましく、3.0以上がより好ましく、4.0以上がさらに好ましい。上限としては15.0以下が好ましく、10.0以下がより好ましく、6.0以下がさらに好ましい。この $K300/K700$ は高分子量側の分子量均一性を示しており、この値が大きいほどシャープな分布の高分子量成分を有する。この値が範囲内にあることで、溶融混練によって分子量が調整された際もポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。また、高分子量成分の均一性が高くなることで Lms や Lts を小さく制御可能となり、か

つ、分子の絡み合いも強固となり、溶融後も形態を維持しやすい。

[0045] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、GPC測定から得られた分子量分布において、分子量1000万以上の成分量が4.0%質量以下が好ましく、より好ましくは2.0%質量%以下、さらに好ましくは1.0%質量%以下である。分子量1000万以上の成分を均一に延伸するには、現在の生産条件よりも大幅に高い延伸倍率が必要であり、不均一な延伸の要因となる。そのため、分子量1000万以上の成分は、高強度化の関与は低い一方で熱収縮悪化の要因となると懸念される。よって、この成分量が上記の範囲内にあることで、溶融混練によって分子量が調整された際も、ポリオレフィン微多孔膜に高強度化に必要な分子量成分を維持することが可能である。

[0046] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、メタロセン触媒を用いて重合されたものであることが好ましい。メタロセン触媒を用いて重合されたポリエチレンは、分子量分布が狭く、上記K300/K700や分子量1000万以上の成分量を上述した範囲に調整しやすい。なお、メタロセン触媒を用いて重合されたポリエチレンはその触媒残渣であるHf（ハフニウム）やCr（クロム）などを含む。

[0047] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる融点が134℃以上であることが好ましく、135℃以上がより好ましく、さらに好ましくは135.5℃以上である。また、融点は、140℃以下が好ましく、137.5℃以下がより好ましく、136.0以下がさらに好ましい。融点が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の悪化やシャットダウン温度の過度な上昇が抑制でき、各種物性の両立が可能となる。

[0048] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる ΔH （J/g）が150 J/g以上であることが好ましく、155 J/g以上であることがより好ましい。また、 ΔH は、200 J/g以下が好ましく、190 J/g以下がより好ましく、18

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

[0049] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は超高分子量ポリエチレン（UHP E）以外のポリオレフィンを含んでもよい。このポリオレフィンとしては超高分子量ポリエチレンとの相溶性の観点からポリエチレンが好ましい。

[0050] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定から得られる重量平均分子量（Mw）が1万以上が好ましく、5万以上がより好ましい。また、Mwは30万以下が好ましく、20万以下がより好ましい。Mwが上記範囲内であると、高分子量ポリオレフィンが形成する構造を過度に阻害しないため、機械的強度を維持しつつ、シャットダウンや熱収縮特性の更なる向上が可能となる。

[0051] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られる融点が136℃以下であることが好ましく、134℃以下がより好ましく、さらに好ましくは133℃以下である。また、融点は125℃以上が好ましく、130℃以上がより好ましく、131℃以上がさらに好ましい。融点が上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の過度な悪化を抑制しつつ、シャットダウン特性を向上でき、各種物性の両立が可能となる。

[0052] 本発明において原料として用いられる超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、示差走査熱量計（DSC）から得られるΔH（J / g）が180 J / g 以上であることが好ましく、200 J / g であることがより好ましく、220 J / g であることがさらに好ましい。また、ΔHは、250 J / g 以下が好ましく、240 J / g 以下がより好ましい。ΔHが上記範囲内であると、熱固定工程での透過性の過度な悪化を抑制しつつ、シャットダウン特性を向上でき、各種物性の両立が可能となる。

[0053] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜はメルトダウン特性を向上させる

目的でポリエチレン以外のポリオレフィンを含有しても良い。ポリエチレン以外のポリオレフィンとしては、特に限定されず、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリアセタール、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテルなどを用いることができる。中でも混練性やセパレータとして用いた時の電氣的安定性の観点から、ポリプロピレンが好ましい。ポリプロピレンの種類は、単独重合体のほかに、ブロック共重合体、ランダム共重合体も使用することができる。ブロック共重合体、ランダム共重合体には、プロピレン以外の他の α -エチレンとの共重合体成分を含有することができる。当該他の α -エチレンとしては、エチレンが好ましい。ポリプロピレンの添加量の上限值としては、ポリオレフィン樹脂全体を100質量%として、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下がより好ましい。またポリプロピレンの添加量の下限值としては5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが最も好ましい。ポリプロピレンが上記範囲よりも多い場合は、微多孔膜の孔径が小さくなり透過性が悪化したり、強度が低下したり、シャットダウン温度が上昇したりする場合がある。また上記範囲よりも少ない場合は、主成分であるポリオレフィン樹脂と共連続構造を有さないため、ポリプロピレン添加によるメルトダウン温度向上の効果が発現しにくくなる。

[0054] また添加するポリプロピレンの融点は150℃以上であることが好ましく、より好ましくは155℃以上であり、さらに好ましくは160℃以上である。

[0055] さらにポリプロピレンの分子量は、重量平均分子量 5.0×10^5 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.0×10^5 以上であり、さらに好ましくは 1.5×10^5 以上である。また重量平均分子量の上限值としては 1.0×10^6 以下であることが好ましく、より好ましくは 8.0×10^6 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5.0×10^6 以下であり、最も好ましくは 3.0×10^6 以下である。ポリプロピレンが上記範囲よりも低分子量である場

合は、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度が低下する場合がある。ポリプロピレンが上記範囲よりも高分子量である場合は、後述するポリオレフィン微多孔膜の製造工程における溶融混練の際に、粘度が高くなるため、均一に混練する観点において好ましくない。

[0056] その他、本発明のポリオレフィン微多孔膜には、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、熱安定剤や帯電防止剤、紫外線吸収剤、さらにはブロッキング防止剤や充填材等の各種添加剤を含有させてもよい。特に、ポリオレフィン樹脂の熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT: 分子量220.4)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (例えばBASF社製 “Irganox” (登録商標) 1330: 分子量775.2)、テトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (例えばBASF社製 “Irganox” (登録商標) 1010: 分子量1177.7) 等から選ばれる1種類以上を用いることが好ましい。

[0057] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上述した原料を用い、二軸延伸されることによって得られる。二軸延伸の方法としては、インフレーション法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法のいずれによっても得られるが、その中でも、製膜安定性、厚み均一性、フィルムの高剛性と寸法安定性を制御する点において同時二軸延伸法または逐次二軸延伸法を採用することが好ましい。

[0058] 次に本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

[0059] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、以下の(a)～(f)の工程からなることが好ましい。

[0060] (a) ポリオレフィン樹脂溶液の調製

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

- [0061] 可塑剤としては、ポリオレフィン樹脂を十分に溶解できる溶剤であればよい。延伸ムラを抑え比較的高倍率の延伸を可能とするために、可塑剤としては、室温で液体である液体溶剤が好ましい。液体溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族、環式脂肪族または芳香族の炭化水素、および沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルが挙げられる。なかでも、液体溶剤の含有量が安定なゲル状シートを得るために、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤が好ましい。
- [0062] 液体溶剤の粘度は40℃において20cSt以上200cSt以下であることが好ましい。前記粘度を20cSt以上とすれば、ダイからポリオレフィン樹脂溶液を押し出して得られるシートが不均一になりにくい。一方、前記粘度を200cSt以下とすれば液体溶剤の除去が容易である。
- [0063] 液体溶剤の粘度は、ウベローデ粘度計を用いて40℃で測定することができる。
- [0064] 溶融混練状態ではポリオレフィンと混和するが室温では固体の固体溶剤を、液体溶剤に混合して用いてもよい。固体溶剤としては例えば、ステアリアルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。
- [0065] 可塑剤の配合割合は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤との合計を100質量%として50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましい。また、可塑剤の配合割合は、90質量%以下が好ましい。可塑剤を50質量%以上とすることで、ポリオレフィン樹脂溶液をシート状に成形する際の厚み方向の収縮を抑え、成形加工性を向上させることができる。また、可塑剤を90質量%以下とすることで、ポリオレフィン樹脂溶液をシート状に成形する際の口金の出口でのスウエルやネックインが大きくなるのを抑え、シートの成形性、製膜性を向上させることができる。
- [0066] ポリオレフィン樹脂溶液の溶融混練は、二軸押出機中で行うことが、高濃度のポリオレフィン樹脂溶液を調製する上で好ましい。

- [0067] また、本発明に使用する超高分子量ポリエチレンと可塑剤の相溶性を高めるために、ポリオレフィン樹脂を溶融混練に投入した直後に、可塑剤を多く添加することが好ましい。可塑剤全量のうち、押出機への超高分子量ポリエチレンの投入直後に添加する可塑剤の割合を初期添加割合とする。初期添加割合は添加する可塑剤全量を100質量%として、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、特に好ましくは90質量%以上である。なお、押出機への超高分子量ポリエチレン投入直後、とは、二軸押出機における可塑剤の投入口を、超高分子量ポリエチレンの投入口より下流に設ける場合において、超高分子量ポリエチレンの投入口から可塑剤の投入口までの距離が50cm以内にあることを言う。
- [0068] 押出機中では、ポリオレフィン樹脂が完全に溶融する温度で、ポリオレフィン樹脂溶液を均一に混合することが好ましい。
- [0069] 溶融混練温度は、(ポリオレフィン樹脂の融点+10℃)～(ポリオレフィン樹脂の融点+120℃)とするのが好ましい。より好ましくは(ポリオレフィン樹脂の融点+20℃)～(ポリオレフィン樹脂の融点+100℃)である。例えば、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である場合、ポリエチレン系樹脂は約130～140℃の融点を有するので、溶融混練温度は140～250℃が好ましい。溶融混練温度は、より好ましくは150～210℃、さらに好ましくは160～230℃、特に好ましくは170～200℃である。
- [0070] 樹脂の劣化を抑制する観点から溶融混練温度は低い方が好ましいが、上述の温度よりも低いとダイから押出された押出物に未溶融物が発生し、後の延伸工程で破膜等を引き起こす原因となる場合がある。また、上述の温度より高いと、ポリオレフィン樹脂の熱分解が激しくなり、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性、例えば、強度や空孔率等が劣る場合がある。また、分解物がチルロールや延伸工程上のロールなどに析出し、シートに付着することで外観悪化につながる。そのため、上記範囲内で混練することが好ましい。
- [0071] 融点は、JIS K7121:2012に基づき、DSCにより測定する

。

[0072] 溶融混練の後、フィルターにて異物や変性したポリマーを除去することが好ましい。

[0073] (b) ゲル状シートの形成

溶融混練された樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを得る。冷却により、可塑剤によって分離されたポリオレフィン樹脂のミクロ相を固定化することができる。冷却工程においてゲル状シートを10～50℃まで冷却するのが好ましい。これは、最終冷却温度をポリオレフィン樹脂の結晶化終了温度以下とするのが、ゲル状シートの高次構造を細かくする上で好ましいためである。高次構造を細かくすることで、その後の延伸においてゲル状シートの均一延伸が行いやすくなる。そのため、冷却は少なくともゲル化温度以下までは30℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が30℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状シートとなりにくい。一般に冷却速度が遅いと、比較的大きな結晶が形成されるので、ゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成するゲル構造も大きなものとなる。対して冷却速度が速いと、比較的小さな結晶が形成されるので、ゲル状シートの高次構造が密となり、均一延伸が行いやすくなるのに加え、フィルムの強度および伸度の向上につながる。

[0074] ゲル状シートを冷却する方法としては例えば、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法、キャストイングドラムを用いる方法等がある。

[0075] (c) 延伸

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

伸機によるMD延伸およびテンターによるTD延伸の組み合わせによる方法、またはテンターとテンターとの組み合わせによる方法が挙げられる。

[0076] 延伸倍率は、MD/TDいずれの方向についても5倍以上とすることが好ましい。

[0077] 延伸の面積倍率としては、25倍以上が好ましい。面積倍率を25倍以上、より好ましくは36倍以上、さらに好ましくは49倍以上、特に好ましくは64倍とすることで、膜の均一性も得られ易い上に、未延伸部分も残りなくいため、強度、抵抗の観点からも優れたポリオレフィン微多孔膜が得ることができる。また、面積倍率は150倍以下が好ましく、100倍以下がより好ましい。延伸の面積倍率を150倍以下とすることで、ポリオレフィン微多孔膜の製造中に破れが生じるのを抑え、生産性が向上するとともに、配向が過度に進むのを抑え、ポリオレフィン微多孔膜の融点の上昇によるシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。

[0078] 延伸温度はゲル状シートの融点+10℃以下にするのが好ましく、(ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd})～(ゲル状シートの融点+5℃)の範囲にするのがより好ましい。具体的には、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である場合は約90～100℃の結晶分散温度を有するので、延伸温度は好ましくは90～135℃であり、より好ましくは90～130℃である。延伸温度を90℃以上とすることで、開孔が十分なものとなり膜厚の均一性が得られやすく、空孔率も高くなる。延伸温度を135℃以下とすることで、シートの融解による孔の閉塞を防ぐことができる。結晶分散温度 T_{cd} はASTM D 4065に従って測定した動的粘弾性の温度特性から求める。

[0079] 以上のような延伸によりゲル状シートに形成された高次構造に開裂が起こり、結晶相が微細化し、多数のフィブリルが形成される。フィブリルは三次元的に不規則に連結した網目構造を形成する。ゲル状シートの延伸により、得られるポリオレフィン微多孔膜の機械的強度が向上するとともに、細孔が拡大するので、電池用セパレータとして好適になる。また、可塑剤を除去す

る前に延伸することによって、ポリオレフィン樹脂が十分に可塑化し軟化した状態であるために、高次構造の開裂がスムーズになり、結晶相の微細化を均一に行うことができる。また、開裂が容易であるために、延伸時のひずみが残りにくく、可塑剤を除去した後に延伸する場合に比べて得られるポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率を低くすることができる。

[0080] (d) 可塑剤抽出 (洗浄)

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

[0081] 洗浄溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素；塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；メチルエチルケトン等のケトン類；三フッ化エタン等の鎖状フルオロカーボンなどがあげられる。これらの洗浄溶剤は低い表面張力 (例えば、25℃で24 mN/m以下) を有することが好ましい。低い表面張力の洗浄溶剤を用いることにより、微多孔を形成する網状構造が洗浄後に乾燥時に気-液界面の表面張力により収縮が抑制され、空孔率および透過性を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。これらの洗浄溶剤は可塑剤に応じて適宜選択し、単独でまたは複数を混合して用いる。

[0082] 洗浄方法としては例えば、ゲル状シートを洗浄溶剤に浸漬する方法、ゲル状シートに洗浄溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組み合わせによる方法を挙げることができる。

[0083] 洗浄溶剤の使用量は洗浄方法により異なるが、一般にゲル状シート100質量部に対して300質量部以上であるのが好ましい。

[0084] 洗浄温度は15~30℃が好ましく、必要に応じて80℃以下に加熱する。この時、溶剤の洗浄効果を高める観点、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性のTD方向および/またはMD方向の微多孔膜物性が不均一にならないようにする観点、ポリオレフィン微多孔膜の機械的物性および電気的物性を向上させる観点から、ゲル状シートが洗浄溶剤に接触している時間は長け

れば長い方がよい。上述のような洗浄は、洗浄後のゲル状シート、すなわちポリオレフィン微多孔膜中の可塑剤の残存量が1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

[0085] (e) 乾燥

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

[0086] (f) 熱処理／再延伸工程

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

[0087] 再延伸の温度は、ポリオレフィン樹脂の融点以下とすることが好ましく、（ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 $T_{cd} - 20^{\circ}\text{C}$ ）～融点の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、 $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $110 \sim 138^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、さらに好ましくは $120 \sim 135^{\circ}\text{C}$ である。

[0088] 再延伸の倍率は、一軸延伸の場合、 $1.01 \sim 3.0$ 倍が好ましい。特にTD方向は $1.01 \sim 2.0$ 倍が好ましく、 $1.2 \sim 1.8$ 倍がより好ましく、 $1.3 \sim 1.6$ 倍が特に好ましい。二軸延伸の場合、MD方向およびTD方向にそれぞれ $1.01 \sim 1.6$ 倍とするのが好ましい。再延伸の倍率は、MD方向とTD方向で異なってもよい。上述の範囲内で延伸することで、機械強度と抵抗を向上させることができる。また、結晶配向が進んでポリオレフィン微多孔膜の融点が上昇することによるシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。

[0089] さらに膜を加熱中にMD方向やTD方向に熱収縮させる緩和処理を施すことも好ましい。緩和処理における緩和率は、緩和処理後の膜の寸法を緩和処

理前の膜の寸法で除した値のことである。MDおよびTD方向への緩和率はいずれも、1.0以下であることが好ましく、0.9以下がより好ましく、さらに好ましくは0.85以下である。緩和率を上記範囲とすることで、熱収縮を抑え、しわやたるみも抑えることができる。また、緩和率は0.7以上とすることで、しわの発生や透過性の悪化を抑えることができる。

[0090] (g) その他の工程

さらに、その他用途に応じて、ポリオレフィン微多孔膜に架橋処理や親水化処理を施すこともできる。

[0091] 架橋処理によりポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。架橋処理は、ポリオレフィン微多孔膜に対して、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等の電離放射線を照射することにより施すことができる。電子線の照射の場合、0.1~100Mradの電子線量が好ましく、100~300kVの加速電圧が好ましい。

[0092] 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。

[0093] 界面活性剤処理の場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤および両イオン系界面活性剤から選ばれるいずれも使用できるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を水またはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールに溶解してなる溶液中にポリオレフィン微多孔膜を浸漬するか、ポリオレフィン微多孔膜にドクターブレード法により前記溶液を塗布する方法が好ましい。

[0094] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、メルトダウン特性や耐熱性、接着性などの機能を付与する目的で、ポリオレフィン樹脂以外の他の樹脂を含む多孔質層をコーティングや蒸着などにより積層して、多層ポリオレフィン多孔質膜としてもよい。

[0095] 多孔質層としては例えば、バインダーと無機粒子とを含む耐熱層を積層してもよい。耐熱層を構成するバインダー成分としては、例えば、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、

芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。耐熱層を構成する無機粒子としては例えば、アルミナ、ベーマイト、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ素などからなる粒子を用いることができる。

[0096] 多孔質層としては、前記バインダーとして例示された樹脂が多孔質化したものであってもよい。

[0097] 以上のようにして得られた本発明のポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータなど様々な用途で用いることができる。

[0098] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、特に電池用セパレータとして用いたとき、低シャットダウン特性および高メルトダウン特性を有するだけでなく、薄膜にもかかわらず高強度であるという、高安全性機能と出力特性を両立することから、電気自動車などの高エネルギー密度、高容量および高出力を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好ましく用いることができる。非水電解液二次電池は、正極、負極、電解液およびセパレータを少なくとも備え、正極と負極の間の絶縁を保つようセパレータが配置され、電解液は有機溶媒と電解質からなり、これらを容器に封入したものである。

[0099] また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、液体フィルター用途に用いたとき、ろ過精度と高透過性に優れることから、高精度ろ過が求められる半導体レジスト用向けの液体用フィルターとして好ましく用いることができる。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、シート状、管状、プリーツ状などのろ過ユニット用の液体用フィルターとして用いることができる。ろ過面積を大きくできることからプリーツ状ろ過ユニットに用いることが好ましい。プリーツ状ろ過ユニットに組み込む際は、本発明のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に樹脂素材を用いたメッシュや多孔質体からなる補強膜を積層することが好ましい。本発明のポリオレフィン微多孔膜を、補強膜と加熱ロールなどで貼り合わせた後、山谷の折り目をつけてプリーツ状に織り込み、ろ過ユニットに組み込んで使用することができる。

実施例

[0100] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

[0101] 先ず、測定方法と評価方法について説明する。なお、特に記載がない限りは温度：25±2℃（室温）、湿度：50±10%で実施した。

[0102] (1) ポリオレフィン原料の融点および ΔH

原料のポリオレフィン原料の融点は、JIS K7121:2012に基づき、示差走査熱量分析(DSC)法により測定した。アルミパンに6.0mgの試料を封入し、ParkinElmer製PYRIS Diamond DSCを用いて、窒素雰囲気下、温度30℃から230℃まで10℃/minで昇温(1回目の昇温)後、230℃で5分間保持した。続いて、10℃/分の速度で30℃まで冷却し、再度10℃/分の昇温速度で30℃から230℃まで昇温し(2回目の昇温)、各融解吸熱曲線を得た。2回目の昇温で得られた融解吸熱曲線上のピークトップの温度をポリオレフィン原料の融点(℃)とし、融解曲線とベースラインで囲まれた面積から融解エンタルピーである ΔH (J/g)を算出した。

[0103] (2) ポリオレフィン原料およびポリオレフィン微多孔膜の分子量分布

ポリオレフィン原料やポリオレフィン微多孔膜の分子量分布は以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた。また、分子量分布から得られたパラメーターの算出方法を下記に示す。

- ・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：160℃
- ・溶媒(移動相)：1, 2, 4-トリクロロベンゼン
- ・溶媒流速：1.0ml/分
- ・試料濃度：0.1質量%(溶解条件：160℃/1h)
- ・インジェクション量：500 μ l
- ・検出器：Waters Corporation製ディファレンシャルリ

フラクトメーター（RI検出器）

・検量線：単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた分子量に、ポリエチレン換算係数（0.46）を乗じることにより検量線を作成した。

[0104] （a）分子量1000万以上の成分の割合（質量%）

上記のように得られた分子量分布を用いて下記式により算出した。具体的には、以下の式の通りである。

分子量1000万以上の成分割合（質量%）＝（分子量1000万以上の成分量）÷（全分子量の成分量）×100。

[0105] （b）分子量100万以上1000万未満の成分割合（質量%）

上記得られた分子量分布を用いて下記式により算出した。具体的には、以下の式の通りである。

分子量100万以上1000万未満の成分割合（質量%）＝（分子量100万以上1000万未満の成分量）÷（全分子量の成分量）×100

（c）ポリオレフィン原料の分子量の規格化検出強度：K300、K700

上記のように得られた分子量分布について、検出強度の最大値で全体を規格化した際の分子量300万における検出強度をK300、分子量700万における検出強度をK700とした。

[0106] （3）偏光ラマン分光法

ポリオレフィン微多孔膜の偏光ラマンスペクトルを顕微ラマン分光装置JASCO NRS-5100を用いて次のように測定し、結晶分子鎖の配向パラメータを算出した。

[0107] 〈ラマン測定条件〉

- ・180° 後方散乱配置
- ・レーザー： 532nm
- ・回折格子： 2400本/mm
- ・レンズ： 20倍対物レンズ
- ・スリット： 100×1000μm

・アパーチャ： $\phi 4000\ \mu\text{m}$

・スポット径： $4\ \mu\text{m}$

1. 空孔散乱の影響をなくすため、ポリオレフィン微多孔膜に流動パラフィンを滴下し、含浸させた後、余分な流動パラフィンを除去した。

2. 偏光子を用いて、ポリオレフィン微多孔膜のMD方向に偏光させたレーザーを試験片に入射させ、散乱光をMD方向に向いた検光子を通して集光した。

3. 得られたラマンスペクトルにおける $1130\ \text{cm}^{-1}$ のラマンバンドのピーク強度 I_{1130} と $1060\ \text{cm}^{-1}$ のラマンバンドのピーク強度 I_{1060} の比 I_{1130}/I_{1060} をMD方向の配向パラメータと定義し値を算出した。

[0108] また、偏光子を用いて、ポリオレフィン微多孔膜のTD方向に偏光させたレーザーを試験片に入射させた以外は上記と同様の測定を行い、TD方向の配向パラメータを算出した。なお、偏光子がフィルムの長手方向と平行な方向($0^\circ/0^\circ$)をMD方向、垂直な方向($90^\circ/90^\circ$)をTD方向とし、ラマンスペクトルを得た。 $1130\ \text{cm}^{-1}$ のラマンバンドは結晶相中ポリエチレン分子鎖のC-C伸縮振動に帰属するバンドであり、振動のラマンテンソルの方向が分子鎖軸と一致しているため分子鎖の配向状態を知ることができる。配向パラメータの値が大きいほど結晶分子鎖が高度に配向していることを意味する。なお、各ピーク強度は、ラマンスペクトルにおける $1020\ \text{cm}^{-1}$ 以上 $1160\ \text{cm}^{-1}$ 以下の領域で直線近似によりベースラインを取得し、ガウス、ローレンツ混合関数近似によるピークフィットを行って算出した。

[0109] <配向パラメータ測定値の標準偏差 Lms 、 Lts >

上述した配向パラメータの測定をポリオレフィン微多孔膜のMD方向、TD方向にそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ 間隔で10点ずつ合計100カ所についてマッピング測定を実施した。MD方向の配向パラメータの100カ所の測定値の標準偏差を Lms 、TD方向の配向パラメータの100カ所の測定値の標準偏差を Lts とした。

[0110] <配向パラメータ測定値の平均値 L_{ma} 、 L_{ta} >

上述した配向パラメータの測定をポリオレフィン微多孔膜のMD方向、TD方向にそれぞれ15 μm 間隔で10点ずつ合計100カ所についてマッピング測定を実施した。MD方向の配向パラメータの100カ所の測定値の平均値を L_{ma} 、TD方向の配向パラメータの100カ所の測定値の平均値を L_{ta} とした。

[0111] (4) ポリオレフィン微多孔膜中のハフニウム含有量 (ppm)

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

[0112] (5) 平均孔径/最大孔径

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

[0113] JIS K 3832:1990に基づき、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、バブルポイント孔径および平均孔径を測定した。WET-UPには表面張力が既知のPMI社製GALWICK(商品名)で十分に浸したポリオレフィン微多孔膜に圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径とした。平均孔径については、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。圧力と平均孔径の換算は下記の数式を用いた。

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

ここに、

D: ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径 (nm)

Γ : 液体の表面張力 (15.9 N/m)

P: 圧力 (Pa)

C : 定数 (2.86×10^3)。

[0114] (6) 膜厚

ポリオレフィン微多孔膜の50mm×50mm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”VL-50、10.5mmφ超硬球面測定子)を用いて測定荷重0.01Nにより測定し、平均値を膜厚(μm)とした。

[0115] (7) 空孔率

ポリオレフィン微多孔膜から5cm×5cm角を切り取って試験片とし、室温25℃におけるその体積(cm^3)および質量(g)を測定した。ポリオレフィンの密度 0.99 g/cm^3 として、これらの値から、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率を次式により算出した。

空孔率(%) = (試験片の体積 - 試験片の質量 / ポリオレフィンの密度) / 試験片の体積 × 100 … (式)。

[0116] (8) 単位換算透気抵抗度

JIS P-8117:2009の王研式試験機法により測定した。王研式透気抵抗度計(旭精工株式会社製、EGO-1T)を用いて測定圧力0.05MPaで、 100 cm^3 の空気を通させる際のポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度 P_1 (秒)を測定した。そして下記式により、単位厚みに換算した透気抵抗度 P_2 を算出した。

$$P_2 = P_1 / T$$

ここに、

P_2 : 単位換算透気抵抗度 (秒 / μm)

P_1 : 透気抵抗度 (秒)

T : ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 (μm)。

[0117] (9) 単位厚み換算突刺強度

試験速度を2mm/秒としたことを除いて、JIS Z 1707:2019に準拠して測定した。フォースゲージ(株式会社イマダ製 DS2-20N)を用いて、先端が球面(曲率半径R:0.5mm)の直径1.0mm

の針で、ポリオレフィン微多孔膜を25℃の雰囲気下で突刺したときの最大荷重(N)を計測し、下記式から単位厚みに換算した突刺強度を算出した。

単位厚み換算突刺強度(N/μm) = 最大荷重(N) / T

T : ポリオレフィン微多孔膜の膜厚(μm)。

[0118] (10) P_{150} / P_{Max}

ポリオレフィン微多孔膜をMD方向に15mm、TD方向に3mmに切り出して評価用サンプルを作製した。その後、日立ハイテクノロジー社製「TMA7100」を用いて、チャック間距離が10mmになるように評価用サンプルをチャックに固定し、定長モードで初期加重を9.8mNとして30℃から250℃まで5℃/分の速度で昇温させた。200℃まで昇温させた際の温度と収縮力を1秒間隔で測定し、得られたチャートから150℃におけるMD方向の収縮力と最大収縮力を求めた。そして、150℃における収縮力を最大収縮力で除算して P_{150} / P_{Max} を求めた。

[0119] (11) 耐異物特性

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

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

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

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

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

[0120] (12) メルトダウン特性

アクリルエマルジョン（昭和電工（株）製、“ポリゾール”（登録商標）A T - 7 3 1、不揮発分47%）、平均粒径0.5 μm のアルミナ粒子、およびイオン交換水をそれぞれ2 : 5 5 : 4 3の質量比率で配合し、酸化ジルコニウムビーズ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12時間分散させた。次いで、ろ過限界5 μm のフィルターでろ過し、塗布液を得た。塗布液をポリオレフィン微多孔膜上にワイヤーバーを用いて塗布し、50°Cに設定した熱風オーブンで1分間乾燥させることでポリオレフィン微多孔膜上に耐熱層が設けられた積層膜を得た。なお、耐熱層の乾燥後の厚みは3 μm となるよう、ワイヤーバーを選定し塗工した。

[0121] 上記手順で得られた積層膜から切り出した、直径19 mmの円形状の測定用サンプルと、2032型コインセルの部材（上蓋、下蓋、ガスケット（PFA製）、スペーサー（直径15.5 mm、厚み1.0 mmの円柱状）およびウェーブワッシャー）を用意した。上記2032型コインセルの部材は、いずれも宝泉株式会社から購入した。以下、評価用セルの作製手順を示すが、該作業はいずれも露点温度を-35°C以下としたドライルーム内にて行った。

[0122] 2032型コインセルの部材の下蓋の内側底部に、下蓋側から順に、測定用サンプル、ガスケットを載置した。次にエチレンカーボネート（EC）およびプロピレンカーボネート（PC）の混合溶媒（EC/PC=50/50 [質量比]）に LiBF_4 を濃度1 mol/Lとなるよう溶解させた電解液（キシダ化学株式会社製）に、界面活性剤F-444（DIC社製）を0.3質量%添加した溶液を調製し、前述のコインセル内に該溶液を0.1 mL注液した。次いで、ガスケット中空部の測定用サンプルの上にスペーサーを設置した後、ゲージ圧で-50 kPaの環境下、1分間静置する作業を2回行い、ポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸させた。その後、スペーサーの上に、スペーサー側から順に、ウェーブワッシャー、上蓋を載置し、コインセルカシメ機（宝泉株式会社製）で2032型コインセルを密閉して評価用

セルを作製した。

[0123] 上記評価用セルはオープン内に設置した同軸コンタクトプローブで挟み、LCRメータ（日置電機製）を用いて、振幅50mV、周波数1kHzにて該セルの抵抗を測定した。コインセル温度は該セルの上蓋に測温抵抗体を密着させてモニタリングした。コインセル温度を室温から50℃に昇温して10分静置した後、5℃/分の速度で180℃まで昇温しながら抵抗を測定した。評価用セルの抵抗が最初に $1\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ を超える時の温度をポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度とし、前記シャットダウン温度から昇温を継続し、抵抗が再び $1\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ となる温度をメルトダウン温度とした。本測定は積層膜の任意の2箇所を切り出してそれぞれ上記測定を行い、その平均値を算出した。また、測定されたメルトダウン温度と180℃での抵抗値から、下記判定基準で電池用セパレータとして使用した際の安全性を判定し、AまたはBまたはCを合格とした。

A：メルトダウン温度180℃以上、かつ180℃での抵抗値が $5\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ 以上

B：メルトダウン温度180℃以上、かつ180℃での抵抗値が $2\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ 以上 $5\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ 未満

C：メルトダウン温度180℃以上、かつ180℃での抵抗値が $2\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ 未満

D：メルトダウン温度180℃未満

実施例に用いた原料を表1、2に示した。

[0124]

[表1]

【表1】

	単位	UHPE a	UHPE b	UHPE c	UHPE d	UHPE e
重合触媒	—	メタロセン	チーグララー	チーグララー	メタロセン	メタロセン
Mw	—	120万	150万	250万	200万	400万
10万-100万成分	ピーク数	1	1	1	0	0
	ピーク分子量	34万	82万	84万	—	—
100万-1000万成分	ピーク数	1	0	0	1	1
	ピーク分子量	300万	—	—	150万	370万
1000万以上成分	強度比(K300/K700)	4.1	2.7	1.4	4.9	1.2
	成分量	wt%	0.5	2.2	4.2	0.5
融点	ΔH	J/g	160	178	159	180
	融点	°C	135.5	136.0	133.5	136.1

[0125] [表2]

【表2】

	単位	PE a	PE b	PPa
Mw	—	35万	8万	100万
ΔH	J/g	200	225	—
融点	°C	135.2	131.5	163

[0126] [実施例1]

(混合物の調製)

超高分子量ポリエチレンとしてUHPE aを100質量%含んでなるポリオレフィン樹脂100質量部に、酸化防止剤テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.5質量部を配合し、混合物を調製した。得られた混合物20質量部を、強混練タイプの二軸押出機(内径58mm、L/D=42)に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン(40°Cにおける粘度35cSt)80質量部を分割せずに初期添加割合100質量%で供給し、190°Cで溶融混練して、ポリオレフィン樹脂溶液を調製した。

[0127] (ゲル状シートの形成)

前記ポリオレフィン樹脂溶液を、フィルターを通して異物を除去後、二軸押出機から230°Cに設定したTダイに供給し、Tダイから押し出される成形体を、30°Cに温調した冷却ロールを用いて引き取り速度5m/minで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。

[0128] (延伸)

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

[0129] (洗浄・乾燥)

延伸されたゲル状シートを30cm×30cmのアルミニウム枠板に固定し、25°Cに温調した塩化メチレン浴中に浸漬した。塩化メチレン浴中で2分間揺動しながら流動パラフィンを除去した後、室温で風乾し乾燥膜を得た。

。

[0130] (熱処理)

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

[0131] (実施例2～8)

表3で示した原料配合や工程条件に変更した以外は実施例1と同様に製膜し、ポリオレフィン微多孔膜を得た。なお、実施例6はゲル状シートの時点で若干の外観ムラが発生していた。

[0132] (比較例1～8)

表4で示した原料配合や工程条件に変更した以外は実施例1と同様に製膜し、ポリオレフィン微多孔膜を得た。なお、比較例5はゲル状シートの時点で外観ムラが発生しており、後工程の実施は可能であったが製膜性はやや悪化した。また、比較例6では、溶融混練後のポリオレフィン樹脂溶液の時点で、未溶融物が多量に発生し、ゲル状シートの製膜が断続的であり、ポリオレフィン微多孔膜にも未溶融物が存在し、製膜性は悪化した。さらに、比較例7では、溶融混練後のポリオレフィン樹脂溶液の時点で、未溶融物が発生しており、後工程の実施は可能であったが製膜性はやや悪化した。

[0133] なお、実施例および比較例においてポリオレフィン微多孔膜の厚みの制御は、表に記載の厚みとなるように適宜ギアポンプの回転数を変更して吐出量を調節した。

[0134]

[表3]

原料 種類/添加量	UHPPE	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							
		UHPPE a	UHPPE a	UHPPE a	UHPPE a	UHPPE a	UHPPE a	UHPPE b	UHPPE a
種類/添加量	種類	100	100	100	100	75	100	90	100
	質量%	-	-	-	-	PEb	-	PEb	-
	種類	-	-	-	-	25	-	10	-
	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
工程条件	その他のポリオレフィン	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオレフィン/可塑剤	20/80	20/80	15/85	15/85	20/80	20/80	20/80	15/85
	シリンダー温度	190	190	190	190	190	180	180	190
	延伸温度	115	115	110	110	115	120	118	105
	延伸倍率(MD×TD)	8×8	7×7	9×9	7×7	9×9	7×7	7×7	7×7
	熱固定温度	130	130	130	130	130	130	130	110
	1000万以上成分割合	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.1	0.0
	100万以上1000万未満成分割合	26	26	28	28	20	50	18	28
	最大抽出強度の分子量	27万	27万	29万	29万	20万	33万	70万	29万
	ハフニウム含有量	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0	1.4	0.1以下	1.4
微多孔膜 特性	膜厚	8	10	6	4	6	8	6	6
	空孔率	43	42	40	37	36	46	37	48
	膜厚換算透気抵抗度	20	20	24	23	29	10	16	28
	膜厚換算突刺強度	0.64	0.57	0.74	0.55	0.63	0.53	0.46	0.57
	Lms	0.15	0.14	0.13	0.11	0.14	0.17	0.15	0.10
	Lts	0.14	0.14	0.09	0.09	0.14	0.15	0.15	0.09
	Lma	3.8	3.5	3.5	3.4	3.2	3.9	3.4	3.6
	Lta	3.2	3.0	3.1	3.0	2.8	2.9	3.3	3.1
	平均孔径	19.5	19.0	18.5	18.2	19.4	24.2	35.4	17.2
	平均孔径/最大孔径	0.68	0.66	0.77	0.75	0.76	0.68	0.62	0.76
電池用セパレータ 特性	P ₁₅₀ /P _{max}	0.83	0.75	0.81	0.75	0.80	0.90	0.46	0.75
	耐異物性	A	B	A	B	A	B	C	B
	耐熱多孔層積層膜のマルチダウン特性	B	C	A	A	C	C	C	A

[表4]

【表4】	原料 種類/添加量	UHPE	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		
			UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c	UHPE c
	種類																		
	質量%	30	30	30	30	30	100	100	—	—	90	100	100	—	30	—	—	—	
	種類	PEa	PEa	PEa	PEa	—	—	—	PEa	—	—	—	—	—	PEa	—	—	PEa	
	質量%	70	70	70	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	70	—	—	100	
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	PPa	—	—	—	—	—	—	—	
	質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	
	ポリオレフィン/可塑剤	29/71	29/71	29/71	29/71	20/80	20/80	20/80	35/65	35/65	20/80	15/85	15/85	25/75	25/75	35/65	35/65	35/65	
工程条件	シリンダー温度	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	
	延伸温度	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	
	延伸倍率	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	9×9	9×9	8×8	7×7	7×7	8×8	8×8	8×8	8×8	6×6	
	熱固定温度	130	130	130	130	130	120	120	125	125	130	130	130	125	125	125	125	125	
微多孔膜 特性	1000万以上成分割合	1.3	1.3	1.3	23	23	32	32	14	14	21	62	62	37	37	14	14	14	
	100万以上1000万未満成分割合	36万	36万	36万	36万	36万	80万	80万	20万	20万	75万	160万	160万	30万	30万	20万	20万	20万	
	最大抽出強度の分子量	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	
	ハフニウム含有量	11	11	9	39	39	47	47	15	15	18	16	16	12	12	14	14	14	
電池用セパレータ 特性	膜厚	37	37	37	18	18	0.48	0.48	0.51	0.51	0.57	0.42	0.42	0.39	0.39	0.35	0.35	0.35	
	空孔率	0.41	0.41	0.21	0.18	0.18	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18	0.20	0.18	0.18	0.15	0.15	0.15	
	膜厚換算透気抵抗	0.19	0.19	0.17	0.18	0.18	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18	0.20	0.18	0.17	0.15	0.15	0.15	
	膜厚換算突刺強度	4.20	4.20	4.50	4.50	4.50	4.80	4.80	4.10	4.10	3.80	4.30	4.30	4.30	4.30	3.20	3.20	3.20	
	Lms	4.00	4.00	4.20	4.20	4.20	4.60	4.60	3.90	3.90	3.60	4.10	4.10	4.30	3.80	3.10	3.10	3.10	
	Lts	36.5	36.5	33.7	33.7	33.7	22.3	22.3	40.5	40.5	36.0	22.0	22.0	24.0	24.0	39.0	39.0	39.0	
	Lma	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.57	0.57	0.71	0.71	0.64	0.62	0.62	0.61	0.61	0.51	0.51	0.51	
	Lta	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.78	0.78	0.01	0.01	0.57	0.83	0.83	0.32	0.32	0.01	0.01	0.01	
	平均孔径	D	D	C	C	C	C	C	D	D	B	D	D	D	D	D	D	D	D
	平均孔径/最大孔径	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
P ₁₀₀ /P _{max}	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	
耐異物性	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	
耐熱多孔膜積層膜のメルトダウン特性	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	

[0136] 実施例1～5のポリオレフィン微多孔膜は、優れた機械的強度と耐メルトダウン耐性との両立を確認でき、電池用セパレータとしても優れた膜品位や

イオン透過性、耐異物性、耐熱性を有していた。また、実施例6は優れた機械的強度とメルトダウン耐性を確認できたものの、膜均一性が他の実施例と比べ、劣っていた。また、実施例7は他の実施例と比べ、機械的強度とメルトダウン耐性共に若干劣っていた。

[0137] 一方、比較例1～8のポリオレフィン微多孔膜は必要とされる各特性の少なくとも1つが悪化しており、両立されていないことが示された。比較例6については、ポリオレフィン微多孔膜として製膜したものの、膜均一性が他のものより大きく劣っていた。

[0138] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の思想と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明のポリオレフィン微多孔膜は、優れた機械的強度とメルトダウン特性を両立している。電池用セパレータとしても優れた膜品位やイオン透過性、耐異物性を有しており、電池特性と電池安全性の高いレベルでの両立が可能となる。したがって、電池高容量化が要求される二次電池用セパレータに好適に用いることができる。また、本発明のポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして有する非水電解液二次電池は、ポリオレフィン微多孔膜の特性を活かして、電池高容量化を高めることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 偏光ラマン分光法を用いてMD方向、TD方向にそれぞれ15 μ m間隔で10点ずつ合計100カ所のMD方向およびTD方向の配向パラメータを測定し、MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLms、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の標準偏差をLtsとした際、LmsとLtsの少なくとも一方が0.02以上0.15以下であり、突刺強度が0.4N/ μ m以上であるポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項2] MD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値をLma、TD方向の100カ所の配向パラメータ測定値の平均値をLtaとした際、LmaとLtaが共に4.0以下である、請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項3] 昇温速度5 $^{\circ}$ C/minの条件の熱機械分析測定（TMA測定）から得られる横軸を温度、縦軸を応力としたポリオレフィン微多孔膜の温度-応力曲線において、MD方向の最大応力を P_{max} 、150 $^{\circ}$ Cの応力を P_{150} とした時、 $P_{150}/P_{max} \geq 0.6$ 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] ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により測定されるポリオレフィン微多孔膜の分子量分布において、分子量100万以上1000万未満の成分の含有量が25質量%以上であり、かつ分子量1000万以上の成分の含有量が1.0質量%以下である、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5] ハフニウム元素を0.2ppm以上含む請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜。
- [請求項6] 請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜に、さらに耐熱層が積層された積層体。
- [請求項7] 請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた、非水電解液二次電池。

- [請求項8] 請求項6に記載の積層体を用いた、非水電解液二次電池。
- [請求項9] 請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた、フィルター。
- [請求項10] 請求項9に記載のフィルターを用いたろ過ユニット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C08J 9/26(2006.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 8/0239(2016.01)i; H01M 8/0245(2016.01)i; H01M 8/106(2016.01)i; H01M 8/1062(2016.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i</p> <p>FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CES; H01G11/52; H01M8/0239; H01M8/0245; H01M8/106; H01M8/1062; H01M50/414; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/449; H01M50/489</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08J9/00 - 9/42, H01G11/00 - 11/86, H01M8/00 - 8/0297, H01M8/08 - 8/2495, H01M50/40 - 50/497		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
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	WO 2020/195380 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) claims, paragraphs [0002], [0028], [0039], examples	1-4, 6-10
Y		5
Y	JP 2017-165938 A (TOSOH CORP.) 21 September 2017 (2017-09-21) claims, paragraphs [0002], [0029]-[0032], [0056], examples	5
A		1-4, 6-10
A	JP 2009-242779 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 22 October 2009 (2009-10-22) entire text	1-10
A	WO 2021/033735 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 February 2021 (2021-02-25) entire text	1-10
A	JP 2015-199828 A (TOSOH CORP.) 12 November 2015 (2015-11-12) entire text	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
30 May 2023		06 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010063

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-076476 A (KEE KK) 17 May 2018 (2018-05-17) entire text	1-10
A	JP 2012-522108 A (TORAY BATTERY SEPERATOR FILM CO., LTD.) 20 September 2012 (2012-09-20) entire text	1-10
A	JP 2021-193177 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 23 December 2021 (2021-12-23) entire text	1-10
A	JP 2014-235855 A (SONY CORP.) 15 December 2014 (2014-12-15) entire text	1-10
A	JP 2011-124177 A (TEIJIN LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23) entire text	1-10
A	US 2021/0036292 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 04 February 2021 (2021-02-04) entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010063

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/195380	A1	01 October 2020	CN 113614993 A claims, paragraphs [0002]- [0004], [0073], [0104], examples	
JP	2017-165938	A	21 September 2017	(Family: none)	
JP	2009-242779	A	22 October 2009	(Family: none)	
WO	2021/033735	A1	25 February 2021	US 2022/0298314 A1 entire document	
JP	2015-199828	A	12 November 2015	(Family: none)	
JP	2018-076476	A	17 May 2018	(Family: none)	
JP	2012-522108	A	20 September 2012	WO 2010/114671 A1 entire document US 2012/0028101 A1 entire document	
JP	2021-193177	A	23 December 2021	US 2021/0074983 A1 entire document WO 2020/067161 A1 entire document EP 3859822 A1 entire document	
JP	2014-235855	A	15 December 2014	US 2014/0356695 A1 entire document	
JP	2011-124177	A	23 June 2011	(Family: none)	
US	2021/0036292	A1	04 February 2021	WO 2021/017452 A1 entire document EP 4008040 A1 entire document	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 9/26(2006.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 8/0239(2016.01)i; H01M 8/0245(2016.01)i; H01M 8/106(2016.01)i; H01M 8/1062(2016.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CES; H01G11/52; H01M8/0239; H01M8/0245; H01M8/106; H01M8/1062; H01M50/414; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/449; H01M50/489</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J9/00 - 9/42, H01G11/00 - 11/86, H01M8/00 - 8/0297, H01M8/08 - 8/2495, H01M50/40 - 50/497</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/195380 A1 (東レ株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求の範囲, 段落 [0002], [0028], [0039], 実施例</td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-165938 A (東ソー株式会社) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21) 特許請求の範囲, 段落 [0002], [0029] - [0032], [0056], 実施例</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-242779 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/033735 A1 (東レ株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-199828 A (東ソー株式会社) 12.11.2015 (2015 - 11 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2020/195380 A1 (東レ株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求の範囲, 段落 [0002], [0028], [0039], 実施例	1-4, 6-10	Y		5	Y	JP 2017-165938 A (東ソー株式会社) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21) 特許請求の範囲, 段落 [0002], [0029] - [0032], [0056], 実施例	5	A		1-4, 6-10	A	JP 2009-242779 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 全文	1-10	A	WO 2021/033735 A1 (東レ株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 全文	1-10	A	JP 2015-199828 A (東ソー株式会社) 12.11.2015 (2015 - 11 - 12) 全文	1-10
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	WO 2020/195380 A1 (東レ株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求の範囲, 段落 [0002], [0028], [0039], 実施例	1-4, 6-10																								
Y		5																								
Y	JP 2017-165938 A (東ソー株式会社) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21) 特許請求の範囲, 段落 [0002], [0029] - [0032], [0056], 実施例	5																								
A		1-4, 6-10																								
A	JP 2009-242779 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 全文	1-10																								
A	WO 2021/033735 A1 (東レ株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 全文	1-10																								
A	JP 2015-199828 A (東ソー株式会社) 12.11.2015 (2015 - 11 - 12) 全文	1-10																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.05.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.06.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松浦 裕介 4F 5579</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2018-076476 A (有限会社ケー・イー・イー) 17.05.2018 (2018 - 05 - 17) 全文	1-10
A	JP 2012-522108 A (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 20.09.2012 (2012 - 09 - 20) 全文	1-10
A	JP 2021-193177 A (旭化成株式会社) 23.12.2021 (2021 - 12 - 23) 全文	1-10
A	JP 2014-235855 A (ソニー株式会社) 15.12.2014 (2014 - 12 - 15) 全文	1-10
A	JP 2011-124177 A (帝人株式会社) 23.06.2011 (2011 - 06 - 23) 全文	1-10
A	US 2021/0036292 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 04.02.2021 (2021 - 02 - 04) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010063

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/195380 A1	01.10.2020	CN 113614993 A Claims, Paragraphs [0002] - [0004], [0073], [0104], Examples	
JP 2017-165938 A	21.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 2009-242779 A	22.10.2009	(ファミリーなし)	
WO 2021/033735 A1	25.02.2021	US 2022/0298314 A1 Whole Document	
JP 2015-199828 A	12.11.2015	(ファミリーなし)	
JP 2018-076476 A	17.05.2018	(ファミリーなし)	
JP 2012-522108 A	20.09.2012	WO 2010/114671 A1 Whole Document US 2012/0028101 A1 Whole Document	
JP 2021-193177 A	23.12.2021	US 2021/0074983 A1 Whole Document WO 2020/067161 A1 Whole Document EP 3859822 A1 Whole Document	
JP 2014-235855 A	15.12.2014	US 2014/0356695 A1 Whole Document	
JP 2011-124177 A	23.06.2011	(ファミリーなし)	
US 2021/0036292 A1	04.02.2021	WO 2021/017452 A1 Whole Document EP 4008040 A1 Whole Document	